

УДК 543.272.2

Портативные сенсоры для анализа водорода

Ю. А. Добровольский, Л. С. Леонова, А. Е. Укше, А. В. Левченко,
А. М. Баранов, А. А. Васильев

ЮРИЙ АНАТОЛЬЕВИЧ ДОБРОВОЛЬСКИЙ — кандидат химических наук, заведующий лабораторией ионники твердого тела Института проблем химической физики РАН (ИПХФ РАН). Область научных интересов: химия и физика суперионных проводников, протонная проводимость в твердом теле, химические сенсоры, материалы для топливных элементов.

ЛЮДМИЛА СЕРГЕЕВНА ЛЕОНОВА — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории ионники твердого тела ИПХФ РАН. Область научных интересов: химия и физика катионных проводников, химические сенсоры.

АЛЕКСАНДР ЕВГЕНЬЕВИЧ УКШЕ — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории ионники твердого тела ИПХФ РАН. Область научных интересов: физика суперионных проводников, релаксационные процессы в твердом теле, фрактальная геометрия, химические сенсоры, материалы для топливных элементов.

АЛЕКСЕЙ ВЛАДИМИРОВИЧ ЛЕВЧЕНКО — кандидат химических наук, младший научный сотрудник лаборатории ионники твердого тела ИПХФ РАН. Область научных интересов: химия и электрохимия суперионных проводников, химия поверхности, химические сенсоры, материалы для топливных элементов.

АЛЕКСАНДР МИХАЙЛОВИЧ БАРАНОВ — доктор технических наук, профессор кафедры Научно-технологии радиоэлектроники «МАТИ»-РГТУ им. К.Э. Циолковского. Область научных интересов: ионно-плазменная технология синтеза катализаторов для топливных элементов и газовых сенсоров, физика и технология тонких пленок.

АЛЕКСЕЙ АНДРЕЕВИЧ ВАСИЛЬЕВ — доктор технических наук, ведущий научный сотрудник РИЦ «Курчатовский институт». Область научных интересов: физика и технология газовых сенсоров.

142432 Черноголовка, Московская обл., просп. Акад. Н.Н. Семенова, 1, ИПХФ РАН, тел. +007(496)522-16-57, факс +007(496)515-54-20, E-mail dobr@icp.ac.ru

Введение

Развитие водородной энергетики предполагает расширение сферы применения водорода. При использовании водорода в различных бытовых устройствах на первый план выходят проблемы пожаро- и взрывобезопасности. Даже столь привычный в быту природный газ является причиной аварий, связанных с его возгоранием и взрывом. Водород, несмотря на экологическую привлекательность, еще более опасен в обращении. Смеси водорода с кислородом взрывоопасны в диапазоне концентраций водорода от 4 до 75%. Водород не имеет запаха и цвета, в него нельзя ввести меркаптаны, как в природный газ, поскольку серосодержащие соединения являются сильными каталитическими ядами для электродных материалов топливных элементов. В этой связи разработка устройств для определения небольших концентраций водорода является актуальной задачей.

Сенсор водорода может использоваться и как датчик возгорания. Водород выделяется уже на стадии тления в процессе пиролиза древесины, бумаги, пластмассы и других углеводородных материалов. При этом его концентрация, даже на значительном расстоянии от места возгорания, может достигать 10—100 ppm (фоновое содержание водорода в воздухе

около 0,5 ppm). Кроме того, вследствие высокой скорости диффузии водород очень быстро распространяется, проникая наружу даже из закрытых помещений, и детектирование низких концентраций водорода может помочь предотвратить пожар задолго до стадии открытого огня.

Выпускаемые сегодня промышленные течискатели водорода не подходят для широкого использования в качестве контролирующих устройств для топливных элементов и в системах пожаробезопасности из-за громоздкости и высокой стоимости. Необходимо разработать новые сенсоры водорода с минимальной потребляемой мощностью, работающие при комнатных температурах. Сенсоры должны быть компактными, дешевыми и легко интегрироваться в микросхемы и печатные платы.

Настоящий обзор посвящен компактным сенсорным системам детектирования водорода [1].

Сенсором называется структура, способная реагировать на изменение измеряемой величины изменением своих электрофизических, оптических, механических и др. свойств. В общем случае сенсор состоит из слоя с селективной чувствительностью к определяемому компоненту, который вырабатывает сигнал, пропорциональный содержанию анализируемого ком-

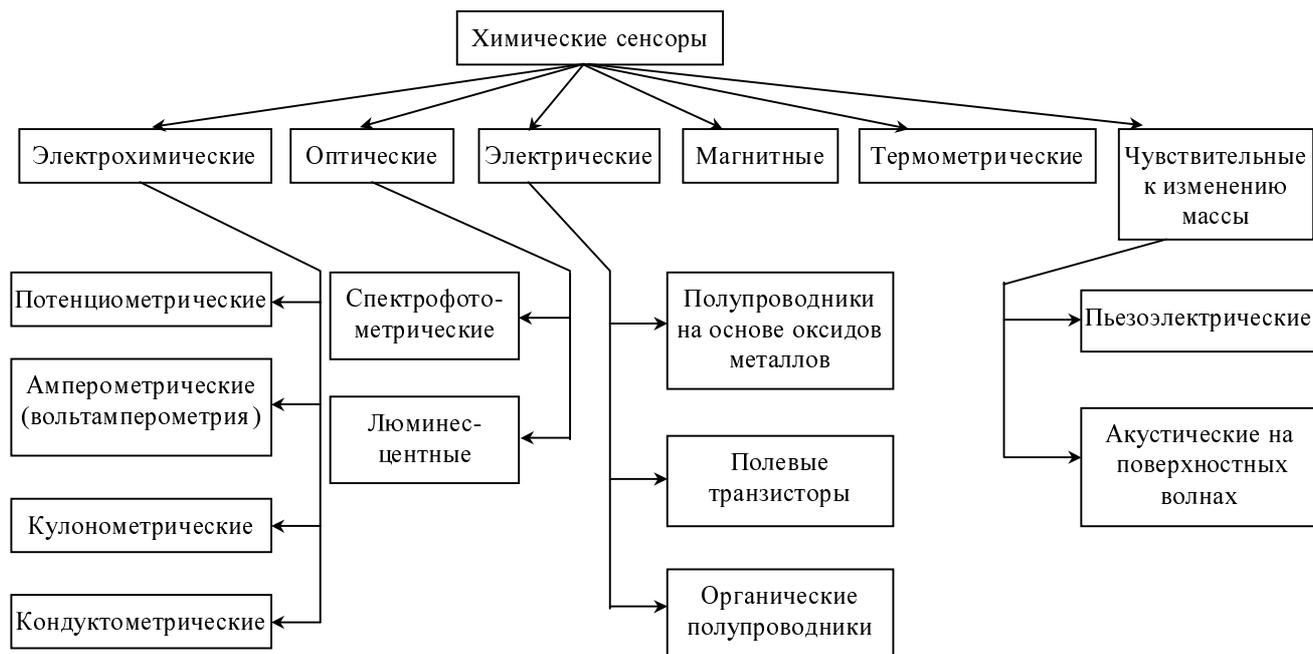


Рис. 1. Классификация газовых сенсоров [2, 3]

понента, и преобразователя сигнала. В зависимости от того, какой параметр сенсора изменяется и принципа работы преобразователя отклика, можно выделить несколько типов газовых сенсоров (рис. 1).

При разработке сенсоров любого типа общими требованиями являются высокая чувствительность, селективность, короткие времена отклика, длительное время стабильной работы и жизни, обратимость, малый размер и низкая стоимость.

В настоящее время для детектирования водорода широкое распространение получили каталитические, полупроводниковые и электрохимические сенсоры.

Термокаталитические сенсоры

Термокаталитические сенсоры широко используются для измерения сравнительно высоких концентраций водорода в воздухе от 0,1 до 10% (об.). Принцип действия этих сенсоров основан на измерении теплового эффекта сгорания определяемого горючего газа, пропорционального его концентрации. В качестве катализатора используют платино-палладиевый катализатор, нанесенный на мелкодисперсный оксид алюминия [4]. Конструкция каталитического сенсора состоит из двух нагревательных элементов, на один из которых нанесен катализатор. Второй нагреватель является сравнительным, не зависит от состава газовой среды и необходим для создания опорного сигнала. Анализируемый газ окисляется на каталитическом слое, в результате выделения энергии изменяется сопротивление нагревателя, что является первичным сигналом для датчика. Минимальная рабочая температура этих сенсоров составляет 450 °С, что снижает селективность определения. Время отклика может составлять до 20 с [5].

До последнего времени в большинстве термокаталитических сенсоров в качестве нагревательного элемента использовались спирали, изготовленные из платины. В лучших сенсорах диаметр платиновой

спирали составляет 10 мкм, потребляемая мощность — 120 мВт.

Главный недостаток термокаталитических сенсоров данного типа — достаточно сложная технология изготовления, что ограничивает область их применения. Изготовление тонкопленочных нагревательных элементов на мембране из оксида (нитрида) кремния, оксида алюминия или их комбинации позволяет преодолеть существующие ограничения.

В многослойной мембране из последовательных слоев оксида и нитрида кремния напряжения в слоях имеют противоположные знаки и могут быть скомпенсированы при соответствующей комбинации. В результате удается получить мембрану площадью в несколько мм² толщиной 1–2 мкм.

При изготовлении сенсоров с низкой потребляемой мощностью используются четыре основных варианта технологии. (1) Чипы на основе кремниевой технологии и тонких диэлектрических мембран из оксида/нитрида кремния. (2) Сенсоры на основе подвешенных миниатюрных кремниевых элементов. (3) Сенсоры с тонкими мембранами из диоксида кремния и подложкой, изготовленные по технологии «кремний на изоляторе». (4) Сенсоры, в которых в качестве несущей и теплоизолирующей конструкции используют мембрану из пористого материала с низкой теплопроводностью (кремний, оксид алюминия).

Основной проблемой при выборе той или иной технологии является минимизация потребляемой мощности при сохранении стоимости и трудоемкости изготовления сенсора на приемлемом уровне.

В качестве примера такого устройства можно привести конструкцию, описанную в работе [6]. Мембрана изготовлена последовательным нанесением методом CVD-слоев оксида кремния, нитрида и еще одного слоя оксида, нагреватель выполнен из поликристаллического кремния, а контакты к нему — из платины. Причем контакты расположены в горячей об-

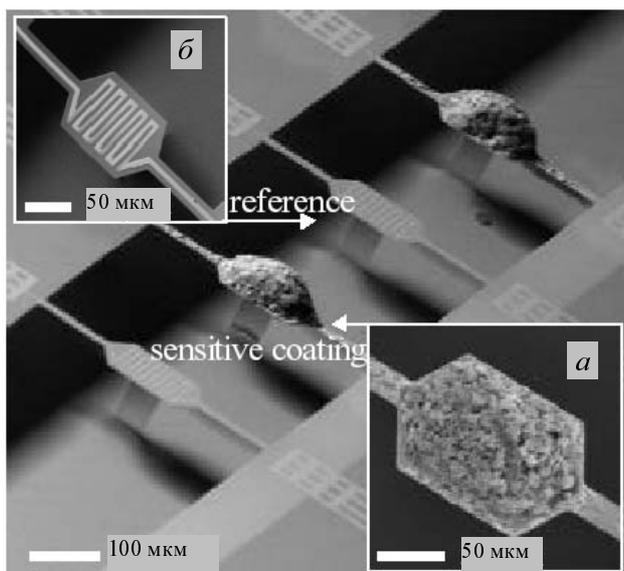


Рис. 2. Термокаталитический сенсор с платиновыми нагревательными элементами на мембранах из оксида кремния

a — рабочий элемент с каталитическим покрытием, *б* — сравнительный элемент

ласти. Недостатком этого чипа является неоптимальное соотношение размеров нагревателя и мембраны, что приводит к неоправданному увеличению мощности — около 60 мВт. Кроме того, поликремниевый нагреватель при высокой рабочей температуре не стабилен. Дрейф его сопротивления составляет примерно 30—50% в год.

Лучшим материалом для нагревательных элементов в диапазоне температур 400—500 °С является платина, которая не окисляется в этих условиях. Основная проблема состоит в адгезии платины к материалу мембраны. Обычно для улучшения адгезии между слоем платины и мембраной используют промежуточные подслои, например, из титана. Однако платиновая пленка может отслаиваться в результате окисления адгезионного слоя титана. При более высокой температуре формирования газочувствительного слоя (до 900 °С), процесс отслаивания происходит быстрее. Это не позволяет использовать групповые технологии для изготовления термокаталитических сенсоров и сварку для монтажа проволочных выводов сенсора в случае применения адгезионных слоев. Похожие проблемы с адгезией наблюдаются и при использовании танталовых слоев. Эти слои также окисляются при температуре около 500 °С, в результате чего платиновое покрытие отслаивается от поверхности оксида кремния.

Одним из лучших, с точки зрения потребляемой мощности, является термокаталитический сенсор, описанный в работе [7]. Сенсор работает при температуре 500 °С и потребляет около 20 мВт (рис. 2).

В работах [8, 9] предложен модифицированный термокаталитиче-

ский сенсор. Для определения концентрации водорода авторами использовался эффект термоЭДС. Это позволило снизить температуру сенсора до 100 °С, а также повысить селективность катализатора. Для датчика характерна линейная зависимость термоЭДС от концентрации водорода [8].

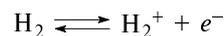
Полупроводниковые сенсоры

Принцип действия полупроводниковых сенсоров основан на изменении электрофизических параметров датчиков при протекании на их поверхности хемосорбции анализируемого газа или окислительно-восстановительных реакций с его участием. Такие сенсоры можно разделить на две большие группы: металлоксидные сенсоры и структуры металл—диэлектрик—полупроводник (МДП-структуры) или металл—полупроводник [10].

Металлоксидные резистивные сенсоры

В общем случае детектор представляет собой чувствительный слой оксидного полупроводника, например SiO_2 , нанесенный на диэлектрическую подложку [11]. Принцип действия металлоксидных полупроводниковых сенсоров основан на изменении проводимости газочувствительного слоя при хемосорбции или окислении газ-доноров (различные горючие газы: водород, метан, пропан, пары бензина; CO, аммиак, сероводород и др.) или акцепторов электронов (озон, оксиды азота, хлор, фтор) [12, 13]. Протекающие процессы приводят к обратимому изменению концентрации носителей тока в полупроводнике и проводимости чувствительного слоя за счет уменьшения потенциального барьера (рис. 3) [14, 15]. Порог чувствительности по водороду металлоксидных полупроводниковых сенсоров составляет порядка 1 ppm.

В случае детектирования водорода первой стадией процесса является хемосорбция с одновременной ионизацией:



Проводимость проводника пропорциональна корню квадратному из концентрации водорода в газовой фазе:

$$\sigma \sim \sqrt{[\text{H}_2]}$$

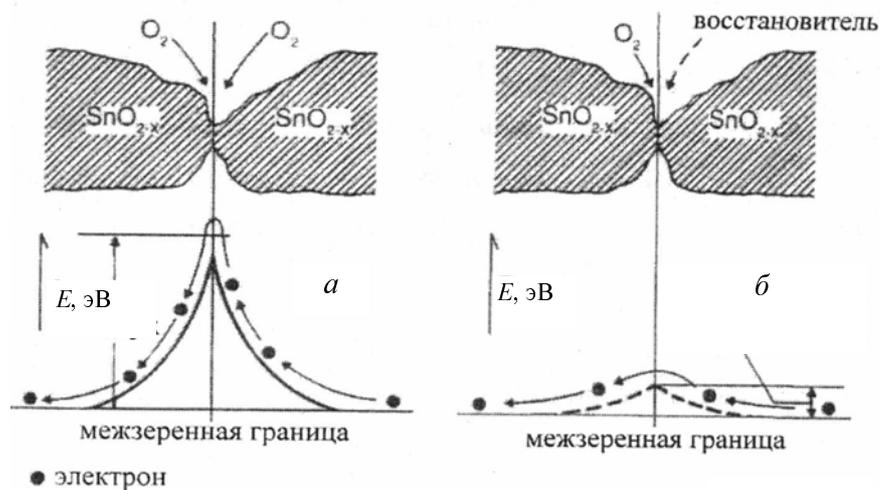


Рис. 3. Возникновение потенциального барьера на межзеренной границе SnO_2 в воздухе при нагревании (*a*) и в присутствии восстановителя (*б*)

В случае детектирования водорода в воздухе следующей стадией обычно является взаимодействие ионов водорода с адсорбированным кислородом с образованием воды. При этом концентрационная зависимость описывается эмпирическим отношением:

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0} \sim p^\alpha$$

где σ_0 — проводимость материала в отсутствии водорода, p — парциальное давление газа, α — коэффициент, изменяющийся в пределах от 0,25 до 1.

Для того чтобы обеспечить быстроедействие сенсора на уровне нескольких секунд, химические реакции на поверхности должны протекать достаточно быстро и сенсор нагревают до температуры выше 250 °С при определении паров спирта, водорода и до 500 °С для метана.

В качестве чувствительных полупроводниковых слоев обычно используют мелкодисперсные оксиды металлов (SnO_2 , ZnO , In_2O_3 и др.) с удельной поверхностью $\sim 50 \text{ м}^2/\text{г}$. Эти материалы достаточно стабильны в воздухе при рабочей температуре сенсора. На поверхность полупроводниковых материалов наносят нанодисперсные катализаторы, которые обеспечивают селективность протекающих на поверхности процессов окисления и улучшают селективность полупроводниковых сенсоров [16]. В кислородной среде (на воздухе) времена отклика и восстановления сенсоров составляют несколько секунд, а в инертной среде увеличиваются до нескольких минут. Детальный анализ времени отклика проведен в работе [17].

Селективность сенсоров может быть повышена путем использования физических фильтров из оксида кремния, нанесенных на поверхность чувствительного металлоксидного слоя [18]. Данный тип сенсоров водорода является одним из самых распространенных, что связано с относительной простотой изготовления. Их выпускают несколько компаний, наиболее известна компания Figaro.

МДП-структуры

Данный тип структур можно разделить на собственно МДП-структуры, МДП-транзисторы и структуры металл—полупроводник (диоды Шоттки). На рис. 4 приведена типичная конструкция сенсора на основе МДП-транзистора.

Принцип регистрации газа МДП-транзистором основан на адсорбции водорода на поверхности затво-

ра (в качестве которого используется платина или палладий), диссоциации молекул и диффузии атомов водорода внутрь затвора на границу раздела металл-диэлектрик. В результате появляется дополнительное электрическое поле, изменяющее зонную диаграмму МДП-транзистора.

При отсутствии потенциала на затворе ($V_G = 0$) ток между истоком и стоком отсутствует ($I_D = 0$), так как один из p-n-переходов всегда заперт. При наложении потенциала, отличного от нуля, на затвор ($V_G \neq 0$) между истоком и стоком возникает проводящий канал и ток I_D в общем случае приблизительно равен $I_D \sim K(V_G - V_T)U_D$, где U_D — разность потенциалов между истоком и стоком, V_T — пороговое напряжение (при $V_G < V_T$, $I_D = 0$). Величина порогового потенциала V_T является линейной функцией работы выхода электрона из металла затвора. Таким образом, затвор является чувствительным элементом, а адсорбция газов на поверхности затвора изменяет поверхностный заряд на границе раздела металл-диэлектрик и соответственно потенциал на затворе (V_G), и это изменение потенциала пропорционально количеству адсорбируемого газа.

В работах [19, 20] показано, что для МДП-транзисторов с палладиевым затвором изменение потенциала (ΔV) за счет формирования двойного электрического слоя в присутствии водорода может быть описано с помощью эмпирического соотношения (3):

$$\frac{\Delta V}{\Delta V_{\max}} = \frac{\sqrt{P_{\text{H}_2} / P_0}}{1 + \sqrt{P_{\text{H}_2} / P_0}} \quad (3)$$

где $V_{\max} \approx 750\text{—}1000 \text{ мВ}$ — максимальное изменение потенциала за счет встроенного заряда (зависит от вида металла и типа диэлектрика), P_0 — максимальная концентрация водорода $\approx 130 \text{ ppm}$; P_{H_2} — концентрация водорода в воздухе.

Важными достоинствами этой группы сенсоров является высокая чувствительность, хорошая воспроизводимость и дешевизна микроэлектронной технологии. Недостатками являются низкая селективность и относительно высокие рабочие температуры ($>100 \text{ °С}$).

В качестве полупроводниковых структур для детектирования малых концентраций водорода применяют диоды Шоттки. В данных структурах используют платину или палладий, нанесенные на монокристаллический кремний или карбид кремния. В диодах Шоттки

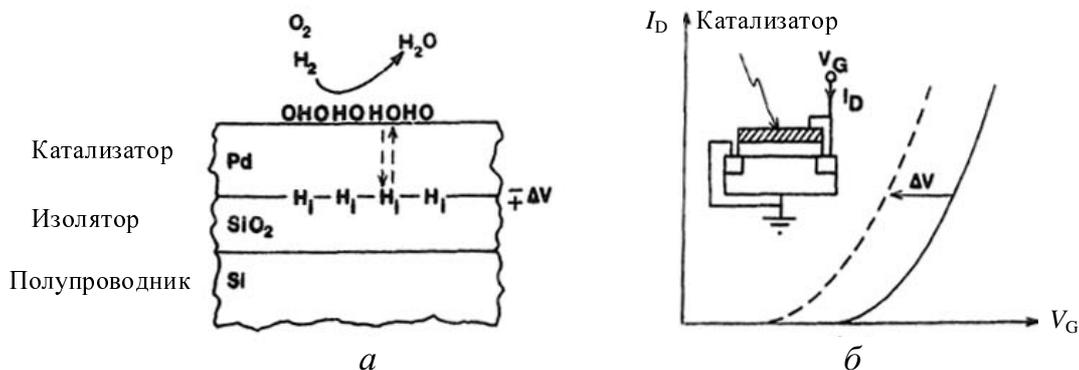


Рис. 4. Структура МДП-транзистора (а) и его вольтамперная характеристика (б) [4]

Сравнительная характеристика амперометрических и потенциометрических сенсоров

Амперометрические	Потенциометрические
Наличие массопереноса и, как следствие, малый срок службы	Отсутствие массопереноса и длительный срок службы
Малый диапазон измеряемых концентраций (в пределах 1 порядка)	Большой диапазон измеряемых концентраций (3—4 порядка)
Высокая точность	Средняя точность
Высокое энергопотребление	Низкое энергопотребление
Сигнал зависит от величины поверхности раздела электрод/электролит	Сигнал не зависит от геометрических размеров

механизм отклика на водород связан с образованием заряда на границе металл/кремний, что приводит к изменению тока диода.

Другим примером может служить полупроводниковый гетероконтакт PbS/Si [21]. В этом случае чувствительность к водороду также обусловлена изменением концентрации носителей заряда в слое PbS при диссоциативном растворении водорода. Селективность данных кристаллических систем по отношению к водороду связана с диффузионными ограничениями при переносе более сложных молекул в область гетероперехода. Интересным примером является диодная структура Pd/TiO₂/n-Si [22] с аномально высокой чувствительностью к водороду при комнатной температуре: сопротивление этой системы изменяется в 50 раз для 4 ppm и в 10⁵ раз для 10000 ppm H₂ относительно атмосферы не содержащей водород. Основной вклад в сигнал приписывается слою TiO₂.

Электрохимические сенсоры

Общая схема электрохимических сенсоров может быть представлена в виде двух электродов, между которыми расположен слой твердого электролита. Сигнал с электродов поступает в преобразователь. В зависимости от способа измерения сигнала электрохимические сенсоры могут быть амперометрическими, в которых измеряется ток, возникающий при наложении заданной разности потенциалов между электродами; и потенциометрическими, в которых измеряется потенциал ячейки при нулевом токе. Сравнение характеристик амперометрических и потенциометрических сенсоров [23] представлено в табл. 1.

Амперометрические сенсоры

Принцип действия основан на том, что если к ячейке приложить определенный потенциал, соответствующий окислению или восстановлению определяемого вещества, то сила тока в ячейке будет пропорциональна его концентрации. В результате такие сенсоры обладают более высокой точностью определения и меньшим диапазоном обнаружения, чем потенциометрические датчики. Амперометрические сенсоры (кондуктометрические, токовые) имеют ограниченное распространение из-за небольшого срока службы.

Селективность амперометрического сенсора определяется природой материала поверхности электрода и величиной потенциала, при котором происходят реакции с участием анализируемого компонента. Оба электрода, как правило, одинаковые, и границы электрод/ионный проводник должны быть обратимы. С

анализируемой атмосферой контактирует только один из электродов.

Потенциометрические сенсоры

Потенциометрические газовые сенсоры откликаются на изменение состава газовой фазы изменением разности электрических потенциалов между рабочим электродом и электродом сравнения. Схематическое изображение твердотельных сенсоров показано на рис. 5.

Функция электрода сравнения здесь, как и в любой другой электрохимической системе, состоит в поддержании стабильного и независимого от состава газовой фазы скачка электрического потенциала на границе с электролитом. Классическим электродом сравнения в жидких и в твердотельных ячейках является водородный, но в сенсорах он не удобен. В химии растворов широкое применение получили ртутно-оксидный, каломельный и хлорсеребряный электроды. Потенциал рабочего электрода, напротив, должен зависеть от концентрации измеряемого электроактивного компонента газовой фазы. Потенциометрические системы привлекают внимание многих исследователей [3] в связи со следующими достоинствами:

1. Потенциометрические сенсоры преобразуют энергию химической реакции в электрический сигнал (разность потенциалов) и поэтому не требуют внешних источников питания.

2. Величина электрического сигнала не зависит от размеров сенсоров, что создает основу для их миниатюризации.

3. Сигнал линейно зависит от логарифма концентрации определяемого газа, что обеспечивает возмож-

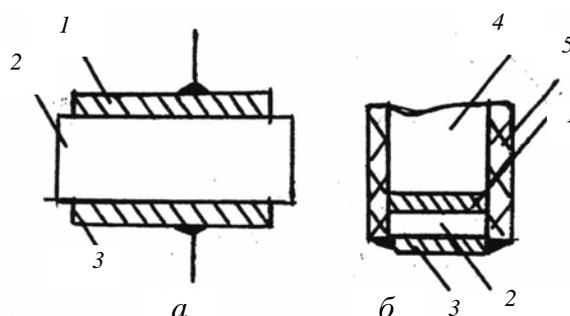


Рис. 5. Схема потенциометрического сенсора с твердым (а) и с газовым (б) электродом сравнения:

1 — электрод сравнения, 2 — твердый электролит, 3 — чувствительный электрод, 4 — газ сравнения, 5 — корпус

ность измерения концентрации в широком диапазоне значений.

4. Потенциометрические сенсоры функционируют обратимо, и при измерении потенциала на электроде не нарушается электрохимическое равновесие в системе электрод—электролит.

Одной из главных проблем этих сенсоров является зависимость величины и скорости установления стационарного потенциала рабочего электрода от состава твердого электролита. Большинство характеристик электрохимических сенсоров определяется составом твердого электролита, его электрокаталитическими свойствами, диапазоном рабочих температур. В табл. 2 приведены встречающиеся в литературе данные по твердым электролитам и некоторым характеристикам сенсоров водорода.

В литературе описаны основные принципы детектирования различных газов с высоким уровнем селективности и надежности [50, 51]. Известным примером является сенсор кислорода на основе оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, широко применяемый в автомобильной промышленности.

Для электрохимического детектирования водорода используют сенсоры на основе протонных и кислородных проводников. Саму проблему детектирования водорода при помощи электрохимических сенсоров можно разделить на две части: детектирование в инертной атмосфере и в присутствии кислорода. В первом случае поведение сенсора в присутствии водорода описывается уравнением Нернста, при этом на рабочем электроде протекает в случае использования протонных проводников процесс образования катионов водорода. При использовании кислородпроводящих соединений образуется вода. Концентрационная зависимость эдс описывается уравнением Нернста:

$$E = E_0 - \frac{RT}{2F} \ln[H_2]$$

где R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура, F — константа Фарадея.

При детектировании водорода в воздухе в обеих системах возникают посторонние процессы, приводящие к отклонению концентрационной зависимости от нернстовской. Можно выделить основные причины подобных отклонений. К ним относятся одновременное протекание нескольких потенциалопределяющих процессов, накопление продуктов и замедленная адсорбция на трехфазных границах. Наиболее часто такие отклонения связывают с участием кислорода, например разрядом кислорода или окислением водорода на поверхности рабочего электрода. Концентрационная зависимость эдс в таком случае может быть нелинейна, но очень часто описывается логарифмической функцией:

$$E = E_0 + k \ln[H_2]$$

где k — эмпирическая константа.

Типичным примером детектора на основе кислородных проводников может служить потенциометрический сенсор, представляющий собой пробирку из стабилизированного диоксида циркония, стабильность газового электрода сравнения в котором поддерживалась продувкой воздуха через внутреннее пространство пробирки [25, 52]. Рабочим электродом служил ZnO , при этом на трехфазной границе $ZrO_2/ZnO/H_2$ протекает процесс образования воды, осложненный разрядом кислорода. В результате концентрационная зависимость отклоняется от нернстовской, угол наклона составляет 100 мВ при десятикратном изменении концентрации).

Полученный сенсор работает при 600 °С, обладает хорошей чувствительностью к H_2 в смесях с NO , NO_2 ,

Таблица 2

Характеристики сенсоров водорода с твердыми электролитами

Твердый электролит	Диапазон определяемых концентраций, об. %	Рабочие температуры, °С	Ссылка
Сенсоры на основе протонных проводников			
$H_4SiW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ или $Me_xH_{3-x}PW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$	0,01—10	−60—60	24—26
Nafion	0,005—0,15 0,056—1,15	10—90	27—30
ПБИ (полибензимидазолы)		100—250	31, 32
Nasicon с замещением Na^+ на H^+	0,01—100	0—50	33
$Sb_2O_5 \cdot 4H_2O$	0,001—0,5	0—50	34—36
$Zr(HPO_4)_2 \cdot nH_2O$	0,001—0,1	10—200	37, 38
$Na-\beta-Al_2O_3$ с замещением Na^+ на H^+	0,01—1	150—200	39
$Sb_2O_5 \cdot 4H_2O$ + поливиниловый спирт	0,005—1	10—50	40
Поливиниловый спирт— H_3PO_4	0,0005—0,005	0—40	41
$Sb_2O_5-H_3PO_4$	0,001—0,2	0—50	42
$H_2Ti_3O_7$	0,01—1	400—700	43
Стекло $P_2O_5-SiO_2$	0,1—4	−30—50	44
Композиты на основе $CsHSO_4$	0,015—1	100—200	45
Сенсоры на основе кислородных проводников			
YSZ (ZrO_2 , стабилизированный иттрием)	0,002—0,1	400—800	46—48
$BaZr_{0,4}Ce_{0,4}In_{0,2}O_3$	0,02—1	300—700	49

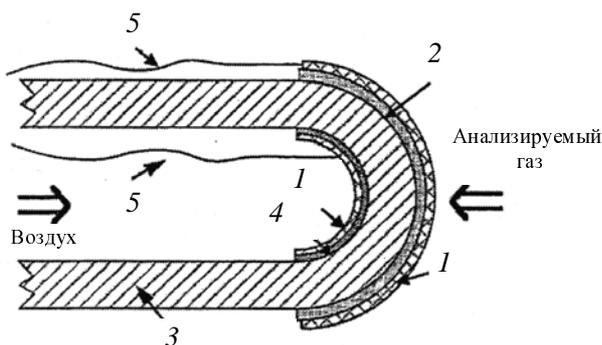


Рис. 6. Схема водородного сенсора на основе YSZ:

1 — Pt сетка; 2 — слой ZnO; 3 — трубка, покрытая ZrO₂; 4 — Pt паста; 5 — Pt проволока

CH₄, CO₂ и H₂O и линейной зависимостью эдс от логарифма концентрации водорода при температурах от 450 до 600 °С (рис. 6).

Основными недостатками сенсоров такого типа являются высокие рабочие температуры и наличие газового электрода сравнения. Первый недостаток исключает применение этого сенсора на воздухе в связи с возможным воспламенением водорода, а второй значительно усложняет конструкцию. В связи с этим, основное внимание исследователей уделяется потенциометрическим сенсорам с твердыми протонными электролитами, использование которых позволяет снизить рабочие температуры до комнатных и избавиться от газового электрода сравнения.

Эффективное функционирование сенсора на основе протонных проводников зависит от оптимального выбора электродов и электролитов. Для водородного сенсора в воздушной среде на чувствительном электроде возможно протекание и кислородного процесса, его потенциал определяется реакциями ионизации водорода и кислорода и зависит также от окисленности поверхности электрода [53].

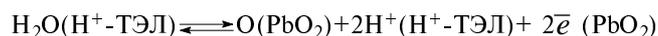
В сенсоре реализуется электрохимическое равновесие с подвижными протонами H⁺ твердого электролита (ТЭЛ), то есть токи обмена на границе ТЭЛ/электрод должны быть достаточно высокими, чтобы равновесие было устойчивым. При этом потенциал границы не должен зависеть от состава окружающей среды. Можно указать 4 типа материалов, более или менее удовлетворяющих этому условию

[54, 55]: гидриды переходных металлов PdH_x, TiH_x или ZrH_x; водородные бронзы H_xMoO₃, H_xWO₃; гидратированные оксиды металлов PbO₂, MnO₂; Ag, AgI и Ag, Ag₂SO₄ электроды.

Основным недостатком гидридов является постепенное испарение водорода, приводящее к дрейфу потенциала. Исследование водородных бронз типа H_xWO₃ показало, что они при хранении на воздухе окисляются:



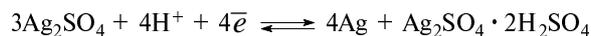
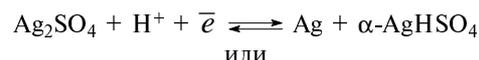
Электродный потенциал PbO₂ в твердых протонных электролитах может быть связан со следующей электродной реакцией:



В скобках указана фаза, в которой находится соответствующая частица, H⁺-ТЭЛ обозначает протонный электролит. Величина электродного потенциала определяется по формуле:

$$E_{PbO_2} = E_{PbO_2}^0 - \frac{RT}{2F} \ln[Pb^{2+}] + \frac{2RT}{F} \ln[H^+] + \frac{RT}{F} \ln[H_2O]$$

На сульфатно-серебряном электроде, по-видимому, устанавливается электрохимическое равновесие:



Так как гидросульфаты серебра образуют отдельные фазы, то потенциал сульфатно-серебряного электрода можно представить в виде:

$$E_{Ag, Ag_2SO_4} = E_{Ag, Ag_2SO_4}^0 + \frac{RT}{F} \ln[H_2]$$

Проводились также исследования детекторов на основе протонных проводников с газовым электродом сравнения [26]. В таких сенсорах использовались мембраны на основе CaZr_{0,9}In_{0,1}O_{3-α}. В диапазоне рабочих температур от 500 до 900 °С для них наблюдается близкая к линейной концентрационная зависимость эдс в логарифмических координатах.

В работе [31] использовали водородзамещенный Nasion в качестве ионной мембраны, а электродом сравнения служило серебро в контакте с серебропроводящим электролитом (Ag⁺-Nasion), что позволило

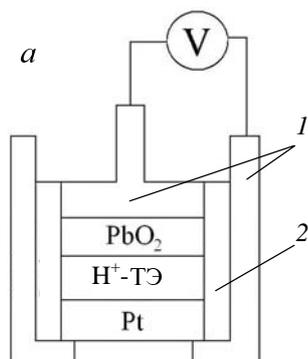
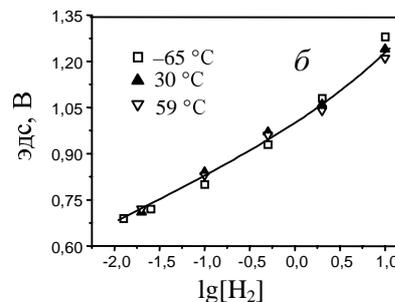


Рис. 7. Схема сенсора на основе гетерополисоединений (а) и его характеристика при разных температурах (б)

1 — титановые пластины; 2 — изолятор.



получить твердотельную селективную ячейку для определения водорода с нернстовской зависимостью эдс от концентрации водорода, работающую при комнатных температурах.

В работе [56] рассмотрены общие принципы работы и характеристики твердотельных электрохимических водородных сенсоров с протонными твердыми электролитами. Показана высокая эффективность сенсоров водорода на основе различных гетерополисоединений (рис. 7) [23]. Для этих сенсоров было обнаружено отсутствие чувствительности к оксиду углерода при комнатных температурах, что делает их достаточно перспективными. Стоит отметить и такую особенность данного сенсора как отсутствие влияния температуры на концентрационную зависимость эдс (рис. 7б).

Наряду с потенциометрическими сенсорами водорода активно исследуются амперометрические датчики, так в работе [40] сообщается о сенсоре, способном определять очень низкие концентрации водорода, начиная с 5 ppm. Сенсор отличается высокой селективностью и линейной зависимостью тока от концентрации водорода в ppm, что позволяет использовать его для контроля пожароопасных ситуаций.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Knauth P., Tuller H.L.* J. Am. Ceram. Soc., 2002, v. 85, p. 1654–1680.
2. *Будников Г.К.* Соросовский образовательный журнал, 1998, № 3, с. 72–76.
3. *Lundström I.* Sensors and Actuators B, 1996, v. 35, p. 11–19.
4. *Карнов Е.Ф., Басовский Б.И.* Контроль проветривания и дегазации в угольных шахтах. Справочное пособие. М.: Недра, 1994.
5. *Каттлал Р.В.* Химические сенсоры. М.: Научный мир, 2000, 144 с.
6. *Fau P., Sauvan M.* Gas Sensor on Silicon Platform with Nano Sized Tin Oxide Layer. Eurosensors XIV, Copenhagen, 2000, M2P20.
7. *Dücső Cs., Ádám M., Fürjes P. e. a.* Explosion-proof Monitoring of Hydrocarbons by Micropellistor. Eurosensors XVI, 2002, Prague. Book of abstracts. W1B4.
8. *Qiu F., Shin W., Matsumiya M. e. a.* Sensors and actuators: B, 2004, v. 103, p. 252–259.
9. *Qiu F., Shin W., Matsumiya M. e. a.* Jap. J. Appl. Phys., 2003, v. 42, p. 1563–1567.
10. *Васильев Р.Б., Рябова Л.И., Румянцева М.Н., Гаськов А.М.* Успехи химии, 2004, т. 73, с. 1019–1038.
11. *Ryzhikov A., Shatokhin A., Putilin F. e. a.* Sensors and Actuators: B, 2005, v. 107, p. 387–392.
12. *Rantala T., Rantala T., Vaara J., Lantto V.* Surface Sci., 1996, v. 352–354, p. 77–82.
13. *Zemel J.N.* Thin solid film, 1988, v. 163, p. 189–202.
14. *Lundstrom I., Shivaraman S., Svensson C., Lundkvist L.* Appl. Phys. Lett., 1975, v. 26, p. 55–57.
15. *Lundstrom I.* Sensors and Actuators, 1981, p. 403–426.
16. *Sensors. A comprehensive survey.* Ed. W. Goepel, J. Hesse, J.N. Zemel. VCN Verlag, 1991, v. 2, p. 429.
17. *Malyshev V.V., Pislakov A.V.* Sensors and Actuators B, 2003, v. 96, p. 413.
18. *Weh T., Fleischer M., Meixner H.* Ibid., 2000, v. 68, p. 146–150.
19. *Lundstrom I., Shivaraman M.S., Svensson C.M.* J. Appl. Phys., 1975, v. 46, p. 3876–3881.
20. *Lundstrom I.* Sensors and Actuators B, 1996, v. 35–36, p. 11–19.
21. *Zemel J.N., Keramati B., Spivak C.V., D'Amico A.* Ibid., 1981, v. 1. p. 427.
22. *Fonash S.J., Li Z., O'Leary.* J. Appl. Phys., 1985, v. 58, p. 4415.
23. *E. Ukshe, L. Leonova, Yu. Dobrovolsky.* Energetika un Ekologija. Mat. of the conf., Riga, 1991, p. 165–173.
24. *Treglazov I., Leonova L., Dobrovolsky Yu., Ryabov A., Vakulenko A., Vassiliev S.* Sensors and Actuators B, 2005, v. 106, is. 1, p. 164–169.
25. *Miura N., Lu G., Yamazoe N.* Solid State Ionics, 2000, v. 136–137, p. 533–542.
26. *Yajima T., Koide K., Takai H., Fukatsu N., Iwahara H.* Ibid., 1995, v. 79, p. 333–337.
27. *Miura N., Kato H., Yamazoe N., Seiyama T.* In: Proc. Int. Meeting Chem. Sensors, Fukuoka, Japan, Kodansha. Tokyo-Amsterdam: Elsevier, 1983, p. 233.
28. *Opekar F., Langmaier J., Samec Z.* J. Electroanal. Chem., 1994, v. 379, is. 1–2, p. 301–306.
29. *Xianbo Lu, Shouduo Wu, Li Wang, Zhenxi Su* Sensors and Actuators B, 2005, v. 107, is. 2, p. 812–817.
30. *Sakthivel M., Weppner W.* Ibid., 2006, v. 113, is. 2, p. 998–1004.
31. *Bouchet R., Rosini S., Vitter G., Siebert E.* Ibid., 2001, v. 76, is. 1–3, p. 610–616.
32. *Rosini S., Siebert E.* Electrochimica acta, 2004, v. 49, is. 4, p. 525–536.
33. *Maffei N., Kuriakose A.K.* Sensors and Actuators, 2004, v. 98, is. 1, p. 73–76.
34. *Miura N., Yamazoe N.* In: Chemical Sensor Technology. Ed. T. Seiyama. Tokyo: Kodansha Elsevier, 1988, p.123.
35. *Miura N., Harada T., Yamazoe N.* J. Electrochem. Soc., 1989, v. 136, p. 1215.
36. *Miura N., Lu G., Yamazoe N.* Solid State Ionics, 1992, v. 53–56, p. 975.
37. *Alberti G., Palombari R.* Ibid., 1989, v. 35, p. 153.
38. *Hibino T., Iwahara H.* J. Appl. Electrochem., 1994, v. 24, p. 102.
39. *Velasco G., Schnell J.Ph., Croset M.* Sensors and Actuators, 1981–1982, v. 2, p. 371–384.
40. *Miura N., Harada T., Shimizu Y., Yamazoe N.* Ibid., 1990, v. 1, is. 1–6, p. 125–129.
41. *Ramesh C., Velayutham V.G., Murugesan N. e. a.* J. Solid State Electrochem., 2003, v. 7, p. 511–516.
42. *Ponomareva V.G., Lavrova G.V., Hairerdinov E.F.* Sensors and Actuators B, 1997, v. 40, is. 2, p. 95–98.
43. *Hyun-Su Kim, Won-Taek Moon, Youn-Ki Jun, Seong-Hyeon Hong* Ibid., 2006, (in Press).
44. *Nogami M., Matsumura M., Daiko Y.* Ibid., 2006, (in Press).
45. *Iwahara H., Asakura Y., Katahira K., Tanaka M.* Solid State Ionics, 2005, v. 176, is. 39–40, p. 2979–2983.
46. *Lu G., Miura N., Yamazoe N.* J. Electrochem. Soc., 1996, v. 143, p. L154.
47. *Arias de Velasco A.A., Moseley P.T., Peat R., Peláez J.G.* Sensors and Actuators B, 1993, v. 15, is. 1–3, p. 55–62.
48. *Martin L.P., Pham A.Q., Glass R.S.* Corros. sci., 2005, v. 47, is. 5, p. 1197–1210.
49. *Taniguchi N., Kuroha T., Nishimura C., Iijima K.* Sensors and Actuators B, 2005, v. 106, is. 2, p. 784–790.
50. *Kudo T., Fueki K.* Solid State Ionics, 1990.
51. *Sensors: A comprehensive survey. V. 2.* Eds. W. Göpel, T. A. Jones, M. Kleitz, J. Lundström, T. Seiyama. Weinheim: VCH, 1991.
52. *Lu G., Miura N., Yamazoe N.* Sensors and Actuators B, 1996, v. 35–36, p. 130–135.
53. *Добровольский Ю.А., Леонова Л.С., Вакуленко А.М.* Электрохимия, 1996, т. 32, с. 475–481.
54. *Kumar R., Fray D.* Sensors and Actuators B, 1988, v. 15, p. 185–191.
55. *Dubbe A.* Ibid., 2003, v. 88, p. 138–148.
56. *Укие Е.А., Леонова Л.С.* Электрохимия, 1992, т. 28, с. 1427–1437.