

**АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ
ТВЕРДЫХ ПРОТОНПРОВОДЯЩИХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

© *Е. В. Горбова, Г. И. Фадеев, А. С. Калякин, А. К. Демин, А. Н. Волков, 2013*

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
Екатеринбург, Россия, e.gorbova@ihte.uran.ru

В последнее время в России и за рубежом разработчики электрохимических устройств уделяют повышенное внимание твердым электролитам с проводимостью по протонам [1]. Эти материалы могут применяться в различных средне- и высокотемпературных электрохимических устройствах – топливных элементах, электролизерах для получения водорода и в водородных сенсорах. Различают два типа сенсоров – потенциометрические и амперометрические. Серьезным препятствием для создания потенциометрических сенсоров водорода является выбор электрода сравнения, который бы обеспечивал наличие стабильного водородного потенциала при конкретной рабочей температуре сенсора. Для протонпроводящих твердых электролитов рабочая температура лежит в области 500 °С и выше. Поэтому, несмотря на значительный объем проведенных исследований, надежных образцов потенциометрических водородных сенсоров на основе протонпроводящих твердых электролитов еще не создано. В то же время создание амперометрических водородных сенсоров на основе протонпроводящих твердых электролитов имеет реальную перспективу. Основными задачами при создании этого типа сенсоров является:

- выбор материала твердого электролита с высокой проводимостью по водороду;
- высокая химическая и термическая устойчивость в различных атмосферах;
- разработка конструкции сенсора;
- выбор электродных материалов;
- оценка эксплуатационных возможностей сенсора.

Целью данной работы было изготовление амперометрических сенсоров водорода на основе различных протонпроводящих твердых электролитов, а именно $\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{YO}_3$, $\text{CaTi}_{0,95}\text{Sc}_{0,05}\text{O}_3$, $\text{CaZr}_{0,9}\text{Sc}_{0,1}\text{O}_3$, и оценка их характеристик.

Принцип действия амперометрических сенсоров заключается в том, что имеется линейная зависимость предельного тока электрохимической ячейки с диффузионным барьером от парциального давления анализируемого компонента в газовой среде. В любом амперометрическом сенсоре должен присутствовать диффузионный барьер, через который происходит поступление анализируемого компонента во внутреннюю полость сенсора. Специальный капилляр или пористость твердого электролита могут быть использованы в качестве такого барьера.

Для проведения исследований были изготовлены керамические образцы из материалов $\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{YO}_3$, $\text{CaTi}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{O}_3$, $\text{CaZr}_{0,9}\text{Sc}_{0,1}\text{O}_3$, полученных

методом твердофазного синтеза. Рентгенофазовый анализ показал, что полученные материалы однофазны и имеют структуру перовскита.

Для проведения экспериментов было изготовлено четыре типа электрохимических сенсоров, но все они не имели капилляра, а обмен с газовой средой осуществлялся через поры твердого электролита. В общем случае исследуемые амперометрические сенсоры водорода были выполнены из двух дисков одного состава твердого электролита. На дисках были сделаны углубления, а на наружную и внутреннюю поверхности одного из них нанесены платиновые электроды. Диски фиксировали снаружи стеклянным герметиком.

В ходе работы были изготовлены и исследованы:

- сенсор №1 изготовлен из дисков состава $\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{YO}_3$. Диски фиксировали снаружи стеклянным герметиком по всему периметру;
- сенсор №2 изготовлен по аналогичной схеме, только при склеивании дисков герметик наносили не по всему периметру дисков, а в двух точках;
- сенсор №3 выполнен аналогично сенсору №1, но из электролита состава $\text{CaTi}_{0,95}\text{Sc}_{0,05}\text{O}_3$;
- сенсор №4 выполнен из электролита состава $\text{CaZr}_{0,9}\text{Sc}_{0,1}\text{O}_3$, а по конструкции аналогичен сенсору №1.

В результате исследования были получены вольтамперные зависимости сенсоров при различных концентрациях водорода в анализируемом газе в температурном интервале 650–850 °С.

На рис.1 представлены вольтамперные кривые, полученные на сенсоре №1 при 800 °С в газовых смесях состава $\text{N}_2 + \text{H}_2$ с 2 % H_2O . Содержание водорода составляло от 10 до 98 %. Полученные кривые состоят из трех частей: 1) область роста тока с ростом напряжения при низких значениях напряжения; 2) область «плато» (т. е. область «предельного тока»); 3) область роста тока с ростом напряжения при высоком напряжении. На рис.2. представлена зависимость величины предельного тока сенсора от содержания водорода в анализируемой газовой среде для сенсора №1. Как видно из рисунка, эта зависимость близка к линейной, что позволяет с приемлемой точностью определять концентрацию водорода в его смесях с азотом и инертными газами. Подобные характеристики были сняты для всех исследуемых типов сенсоров.

Проведенные исследования показали, что:

- разработка амперометрических сенсоров водорода для контроля систем ($\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} +$ инертный газ) на основе протонпроводящих твердых электролитов перспективна. Рабочие характеристики данных сенсоров в значительной мере определяются проводимостью твердого электролита, рабочей температурой и конструкцией самого сенсора;
- использование твердого электролита в виде дисков, склеенных по периметру стеклянным герметиком, позволяет исключить использование капилляра в качестве диффузионного барьера, что значительно упрощает конструкцию сенсора;
- сенсор на основе $\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{YO}_3$ является наиболее приемлемыми для анализа газовых сред с содержанием водорода от 10 до 98 %, а для анализа

газовых сред с низким содержанием водорода подходит сенсор на основе $\text{CaZr}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_3$.

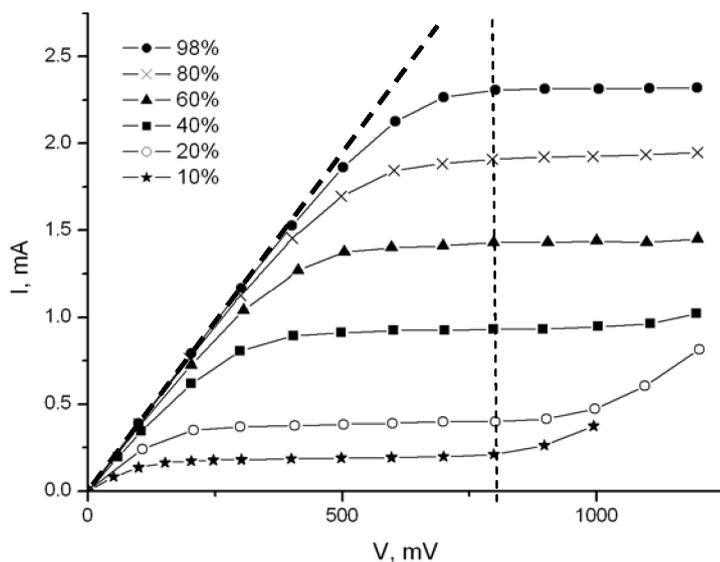


Рис. 1. Вольтамперные кривые сенсора №1, полученные при температуре 800 °С при различных содержаниях водорода в анализируемом газе

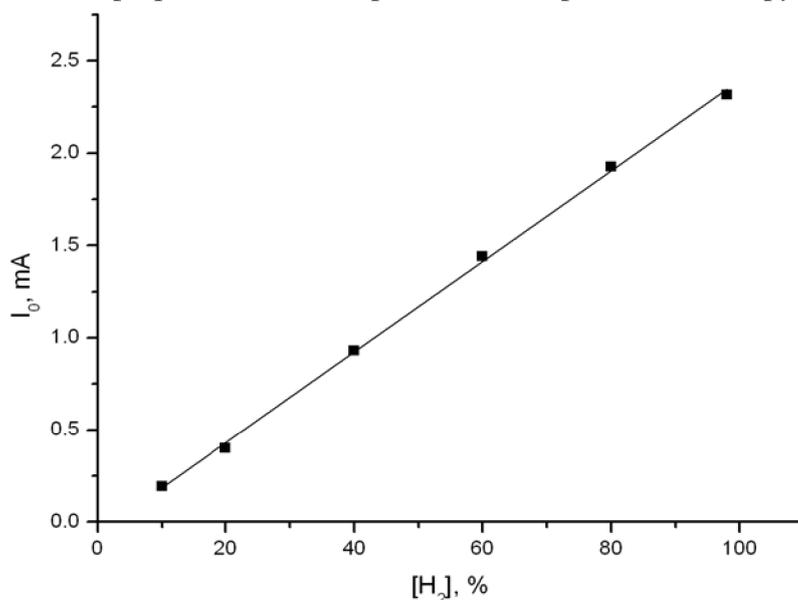


Рис. 2. Зависимость предельного тока от содержания водорода в смеси $\text{N}_2 + 2\% \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$. Сенсор № 1. Температура 800 °С

Список литературы

1. Пальгуйев С.Ф. // Журнал прикладной химии. 1998. Т. 71. С. 7–16.