

УДК 541.138

*Е. В. Кошелева, Л. А. Калинина, Ю. Н. Ушакова,
Т. В. Михайличенко, Е. Г. Фоминых, Т. А. Блинова*

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СТАРЕНИЯ СУЛЬФИДПРОВОДЯЩИХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ СЕНСОРОВ И ВОЗ- МОЖНОСТИ ИХ РЕГЕНЕРАЦИИ

Рассмотрены вопросы старения сульфидпроводящих твердых электролитов (ТЭ) на основе тиосамарата кальция и тioneодимата бария, используемых в качестве мембран в датчиках на сероводород, изучено влияние старения на чувствительность сенсоров на сероводород и возможность регенерации их оптимальных характеристик. Старение изучено методами ЭДС, электропроводности и РФА. Установлено, что старение и частичная потеря электролитных свойств образцов на основе CaSm_2S_4 , использованных в высокотемпературных условиях без контакта с материалами электродов и хранившихся в эксикаторе в течение трех лет, происходит за счет термической диссоциации, которая приводит к увеличению вклада электронной и уменьшению вклада ионной проводимости.

Для регенерации рабочих характеристик сенсоров на сероводород использовали многократные рабочие циклы, приводящие к улучшению контакта трех фаз – сульфидпроводящего ТЭ, графитового электрода и детектируемого газа - за счет адсорбции графитом сероводорода. Полнота адсорбции достигалась многократным насыщением графита сероводородом, что приводило к улучшению рабочих характеристик датчика за счет снижения поляризации перехода. Многократная термическая обработка ТЭ приводила к его гомогенизации и уменьшению диффузионной поляризации. Установлено, что регенерация свойств свежеприготовленных датчиков, в состав которых входит старый ТЭ, происходит быстрее и более полно, чем регенерация датчиков, изготовленных из свежеприготовленного электролита 5 лет назад.

Ключевые слова: сульфидпроводящие электролиты, твердоэлектролитные сенсоры, электронная и ионная проводимость, чувствительность, регенерация

Одним из интенсивно развивающихся направлений прикладной электрохимии твердого тела являются электрохимические твердоэлектролитные сенсоры и системы контроля на их основе. Особое внимание уделяется вопросам старения электролитов и их влиянию на рабочие параметры электрохимических устройств (ЭХУ), так как решение этой проблемы имеет важное практическое значение в плане продления срока работы ЭХУ, в том числе и сенсорных устройств.

В настоящей работе рассматриваются вопросы старения сульфидпроводящих твердых электролитов (ТЭ) на основе тиолантаноидатов щелочноземельных металлов [1], используемых в качестве мембран в датчиках на сероводород, изучение влияния старения на чувствительность сенсоров на сероводород, а также возможность регенерации их оптимальных характеристик. Под старением электролита понимается уменьшение вклада ионной и увеличение вклада электронной проводимости. Старение электролитов может быть вызвано как длительным хранением на воздухе при комнатной температуре, так и длительной работой при высоких температурах в контакте с материалами электродов. В первом случае возможно образование на поверхности окисульфидов, что приводит к химической поляризации и возможной резкой потере селективности мембраны, во втором случае возможно увеличение контактного сопротивления зерен или упорядочение твердых растворов по анионной решетке, что приводит к диффузионной поляризации. В процессе работы рассмотрены вопросы оптимизации электрохимических сенсоров и режимов их работы, используемые для достижения максимальной селективности и чувствительности.

Для изучения старения сульфидпроводящих мембран были использованы образцы ТЭ на основе тиосамарата кальция и тионеодимата бария с разной предысторией. Исследуемые электролиты можно разделить на две группы: ТЭ, побывавшие в работе при высоких температурах без контакта с материалами электродов, и ТЭ, работавшие в высокотемпературном режиме в контакте с материалами электродов. Те и другие хранились в эксикаторе на менее трех лет.

Контроль за изменением свойств электролитов в результате старения проводили кондуктометрическим методом, методами ЭДС и РФА. Исследование электрической проводимости проводили двухэлектродным методом с графитовыми электродами при помощи моста переменного тока типа Е 8-2 от комнатной температуры до 773 К на частоте 10 кГц, для которой не наблюдалась заметная дисперсия проводимости.

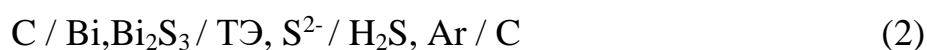
Среднеионные числа переноса измеряли в гальваническом элементе:



с электродами, обратимыми относительно сульфидионов. Газовые пространства разделяли с помощью высокотемпературного компаунда. Среднеионные числа переноса определяли из соотношения измеренной и теоретической ЭДС, рассчитанной с учетом энергии Гиббса токообразующей реакции при условии использования в гальваническом элементе (1) гипотетического ТЭ с $\bar{i}_i = 1$.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН – 3 на Cu-K α излучении.

Изучение влияния старения на рабочие параметры сенсорных устройств проводили в сенсорах с твердоэлектролитными мембранами на основе тионеодимата бария и тиосамарата кальция, принцип действия которых базируется на регистрации измерения ЭДС электрохимического элемента



при динамическом режиме подачи детектируемого газа в измерительную ячейку. Измеряемыми величинами являлись величина сигнала (ΔE) и чувствительность сенсора ($\Delta E / \Delta p C_s$) [2].

Изучалось изменение электролитных свойств ТЭ на основе CaSm_2S_4 и BaNd_2S_4 в зависимости от их предыстории. Изотермические зависимости электропроводности и ее энергии активации от состава (рис 1) старых образцов CaSm_2S_4 имеют тот же характер, что и для свежеприготовленных по методике [3] образцов: низким значениям электропроводности и высоким значениям E_a отвечает стехиометрическое соединение, рост электропроводности и уменьшение энергии активации при легировании тиопразеодимата и тиосамарата каль-

ция бинарными сульфидами характерны для твердых растворов с оптимальным разупорядочением. Однако для всех старых образцов наблюдается увеличение комплексной электропроводности и снижение энергии активации.

Представленная на этом же рисунке зависимость ионных чисел переноса от состава при 673К совпадает с данными [3], хотя для старых образцов \bar{t}_i значительно ниже. Результаты кондуктометрического метода и метода ЭДС позволяют считать, что старение и частичная потеря электролитных свойств образцов на основе CaSm_2S_4 , использованных в высокотемпературных условиях без контакта с материалами электродов и хранившихся в эксикаторе в течение трех лет, происходит за счет термической диссоциации, которую можно записать

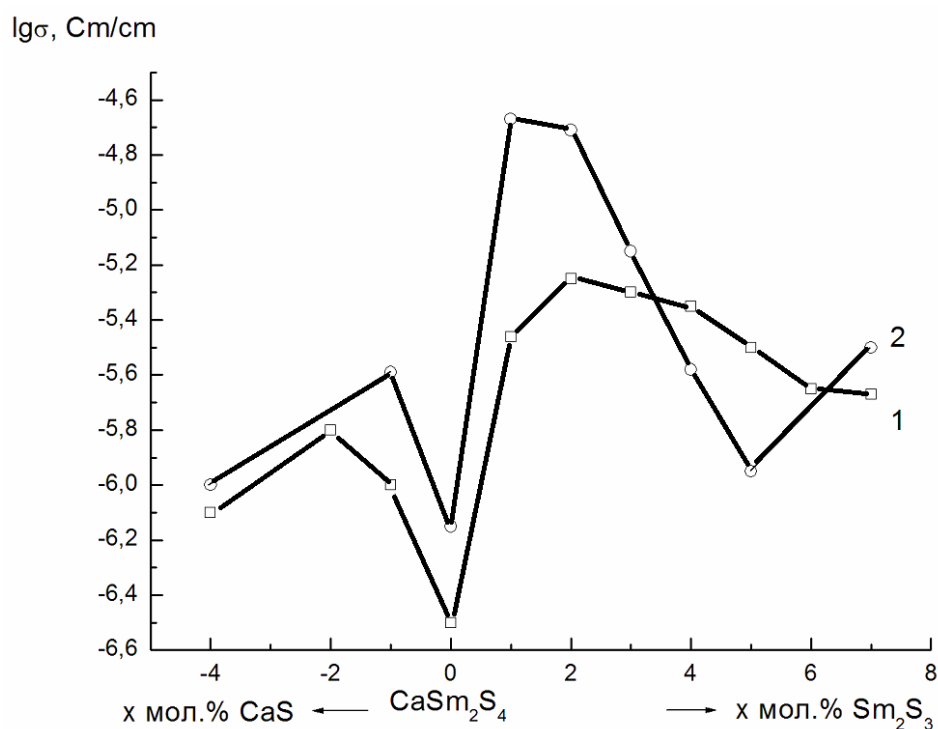
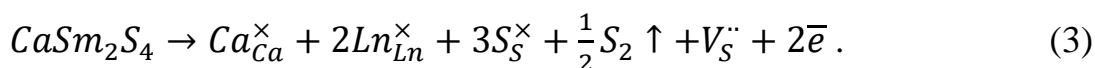


Рис.1 Зависимость состав-свойство системы $\text{CaSm}_2\text{S}_4 - x$ мол.% $\text{Sm}_2\text{S}_3(\text{CaS})$ при $T=673\text{K}$:

- 1 – свежеприготовленный электролит
- 2 – после трех лет выдержки на воздухе

В результате увеличивается вклад электронной и уменьшается вклад ионной проводимости.

Рентгенографическое исследование старых образцов ТЭ на основе CaSm_2S_4 показало отсутствие дополнительных дифракционных максимумов соответствующих оксифаз.

Изучение влияния старения ТЭ на рабочие характеристики сенсоров на сероводород проводилось по двум направлениям: влияние старения ТЭ на чувствительность датчиков, изготовленных в настоящей работе, но содержащих мембраны из хранившихся пять лет образцов тиосамарата кальция (тип А) и возможность регенерации сенсоров, содержащих мембраны из образцов на основе тионеодимата бария, изготовленных пять лет назад (тип В).

Чувствительность датчиков типа А в интервале 673-773 К и в области содержания H_2S от 1 до 10 об. % близка к нернстовской, а чувствительность датчиков типа В значительно ниже.

Возможность регенерации рабочих характеристик сенсоров на сероводород изучалась следующим образом. Сенсоры подвергали многократным рабочим циклам. Под циклом подразумевается нагревание датчика в потоке Ar и выдержка его при рабочей температуре, после чего последовательный импульсный ввод порции сероводорода в поток аргона в направлении увеличения, а затем уменьшения его концентрации не менее 8-10 раз с последующим охлаждением и прекращением тока аргона. Использование рабочих циклов вызвано необходимостью улучшения контакта трех фаз – сульфидпроводящего ТЭ, графитового электрода и детектируемого газа – за счет адсорбции графитом сероводорода. Полнота адсорбции достигается многократным насыщением графита сероводородом в процессе анализа, что приводит к улучшению рабочих характеристик датчика за счет снижения поляризации перехода. А многократная термическая обработка твердого электролита при оптимальных температурах приводит к его гомогенизации и уменьшению диффузионной поляризации.

На рис 2 приведена зависимость величины сигнала (ΔE) датчика типа В от числа последовательных измерений. Устойчивая максимальная чувствительность достигалась за три рабочих цикла.

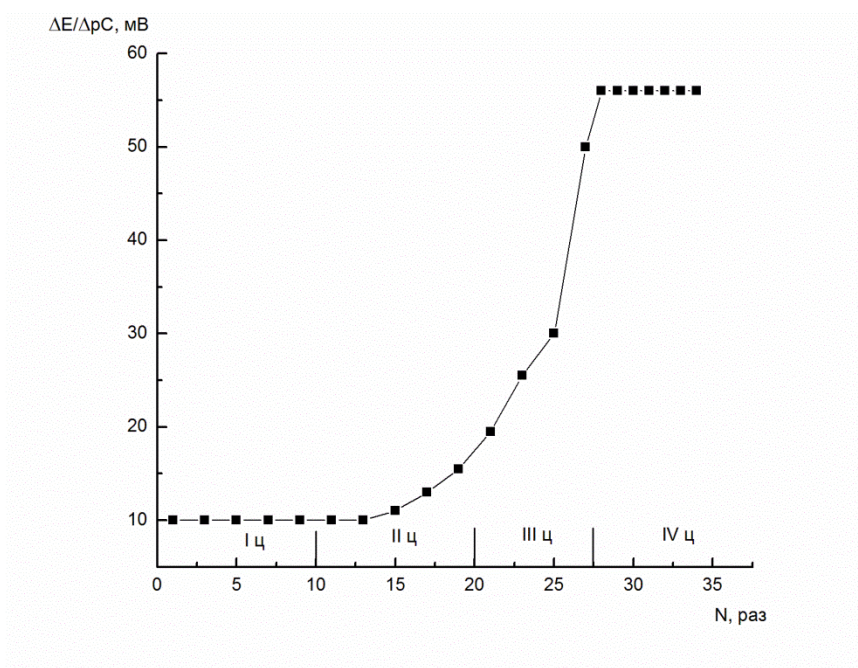


Рис. 2 Зависимость чувствительности от числа последовательных измерений для датчика $\text{C/Bi, Bi}_2\text{S}_3 / \text{BaNd}_2\text{S}_4 - 20 \text{ мол.}\% \text{Nd}_2\text{S}_3 / \text{H}_2\text{S, Ar / C}$
1 – от 1 до 10 об.% H_2S ; 2 – от 0,1 до 1 об.% H_2S

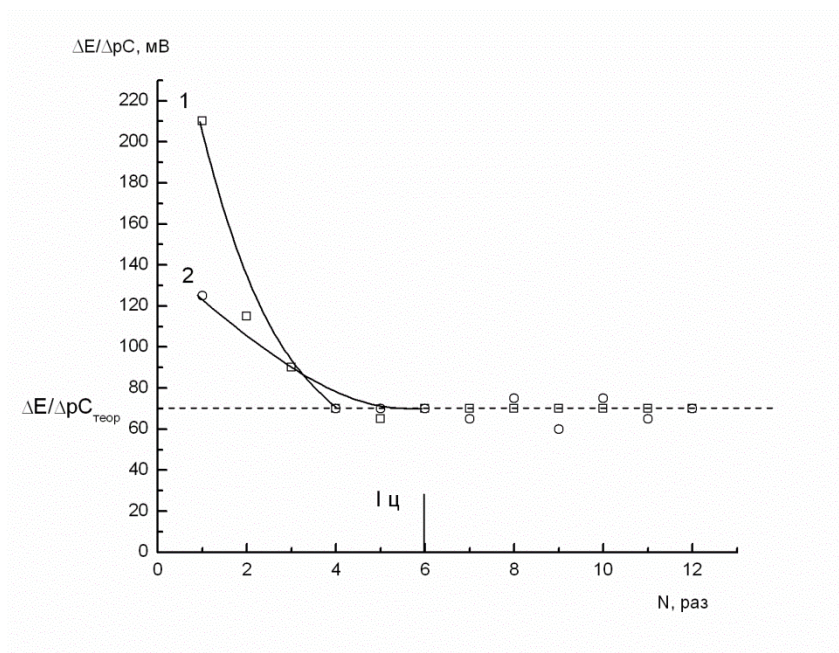


Рис. 3 Зависимость чувствительности от числа от числа последовательных измерений для датчиков на основе $\text{CaSm}_2\text{S}_4 - x \text{ мол.}\% \text{Sm}_2\text{S}_3$
1 – $\text{CaSm}_2\text{S}_4 - 6 \text{ мол.}\% \text{Sm}_2\text{S}_3$; 2 – $\text{CaSm}_2\text{S}_4 - 8 \text{ мол.}\% \text{Sm}_2\text{S}_3$

Для получения устойчивой максимальной чувствительности датчиков, изготовленных из старых электролитов на основе CaSm_2S_4 , требуется всего лишь 1 цикл (рис. 3).

Таким образом, можно сделать вывод, что регенерация свойств свежеприготовленных датчиков, в состав которых входит старый ТЭ, происходит быстрее и более полно, чем регенерация датчиков, изготовленных из свежеприготовленного электролита 5 лет назад.

Список литературы

1. Ушакова Ю. Н., Калинина Л. А., Ананченко Б. А., Юрлов И. С., Широкова Г. И., Фоминых Е. Г. Электролитические свойства сульфидпроводящих фаз на основе BaLn_2S_4 и CaLn_2S_4 различных структурных типов // Физика и химия стекла. – 2009. – Т. 35, № 3. – С. 429–446.
2. Калинина Л. А., Кошелева Е. В., Ананченко Б. А., Ушакова Ю. Н. Электрохимическая ячейка для анализа серосодержащих газов // Патент на изобретение № 2554663, зарегистрирован в Государственном реестре изобретений РФ 01.06.2015.
3. Ушакова Ю. Н., Калинина Л. А., Мурин И. В., Широкова Г. И. Синтез и исследование электролитов на основе CaSm_2S_4 // Вестник С.-Петерб. ун-та. – 1997. – Вып. 1. № 4. – С. 64–70.

КОШЕЛЕВА Екатерина Валентиновна – кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической и физической химии, Вятский государственный университет. 610000, г. Киров, ул. Московская, 36.

E-mail: koshurnikova@vyatsu.ru

КАЛИНИНА Людмила Алексеевна – кандидат химических наук, доцент, профессор кафедры неорганической и физической химии, Вятский государственный университет. 610000, г. Киров, ул. Московская, 36.

E-mail: kalinina@vyatsu.ru

УШАКОВА Юлия Николаевна – кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой неорганической и физической химии, Вятский государственный университет. 610000, г. Киров, ул. Московская, 36.

E-mail: ushakova@vyatsu.ru

МИХАЙЛИЧЕНКО Тамара Викторовна – кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической и физической химии, Вятский государственный университет. 610000, г. Киров, ул. Московская, 36.

E-mail: tv_mihailichenko@vyatsu.ru

ФОМИНЫХ Елена Геннадьевна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры неорганической и физической химии, Вятский государственный университет. 610000, г. Киров, ул. Московская, 36.

E-mail: fominyh@vyatsu.ru

БЛИНОВА Татьяна Алексеевна – студентка группы ХТб-4503-04-00, Вятский государственный университет. 610000, г. Киров, ул. Московская, 36.

E-mail: t_a_blinova@mail.ru