

Федеральное Государственное Бюджетное Образовательное
Учреждение Высшего Образования «Московский Авиационный
Институт (Национальный Исследовательский Университет)»

На правах рукописи

Медведева Елена Александровна

Разработка технологии синтеза тонкопленочных компо-
зитных Pt/C электродов для электрохимических сенсоров
токсичных газов методом магнетронного распыления

Специальность 05.27.06 – Технология и оборудование
для производства полупроводников,
материалов и приборов электронной техники

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук,
профессор Баранов А.М.

Москва – 2017

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. Обзор современного состояния дел в области сенсоров токсичных газов	10
1.1 Классификация химических сенсоров токсичных газов	10
1.2 Физические принципы работы химических датчиков	13
1.3 Принцип работы электрохимического сенсора	15
1.4 Основные материалы, используемые при изготовлении электрохимических сенсоров	18
1.5 Технологические способы синтеза электродов для амперометрических сенсоров	23
1.6 Технологические способы синтеза композитов на основе графита	27
1.7 Области применения электрохимических сенсоров (ЭХС).....	29
Выводы к главе 1.....	33
Глава 2. Разработка технологии нанесения углерод-платиновых катализаторов	34
2.1. Краткий анализ методов вакуумного нанесения тонких пленок...	34
2.2 Разработка установки для магнетронного распыления.....	35
2.3 Выбор подложки для синтеза катализатора.....	38
2.4 Разработка технологических режимов магнетронного распыления Pt/C композита на пористые фторопластовые подложки.....	40
2.5 Анализ структуры поверхности каталитических Pt/C слоев.....	51
Выводы к главе 2.....	55
Глава 3. . Электрохимические исследования углерод-платиновых нанокompозитов.	56
3.1 Способ проведения электрохимических исследований Pt/C рабочего электрода в составе ЭХС.....	57

3.2 Экспериментальные результаты электрохимических исследований рабочего электрода.....	62
Выводы к главе 3	69
Глава 4. Исследования параметров и характеристик электрохимических сенсоров H_2S и CO с тонкопленочными Pt/C электродами.....	71
4.1 Исследование чувствительности ЭХС к H_2S и CO	72
4.2 Исследование перекрёстной чувствительности ЭХС H_2S и CO к основным токсичным газам.....	78
4.3 Исследование времени установления показаний ЭХС.....	80
4.4 Исследование долговременной стабильности ЭХС.....	79
4.5 Исследование температурной зависимости фонового тока и коэффициента чувствительности ЭХС.....	82
4.6 Исследование зависимости чувствительности ЭХС от давления.....	86
4.7 Исследование зависимости фонового тока и коэффициента чувствительности ЭХС от влажности	88
4.8 Исследование воспроизводимости параметров и характеристик ЭХС.....	91
4.9 Определение предела обнаружения ЭХС.....	93
4.10 Исследование дрейфа сигнала ЭХС.....	95
4.11 Сравнительный анализ параметров разработанных ЭХС с основными аналогами, выпускаемыми серийно.....	96
Выводы по главе 4.....	98
Заключение.....	100
Список литературных источников.....	102

Введение

Актуальность темы исследования

Измерения концентрации токсичных газов актуально в технологии производства материалов и приборов электронной техники. Необходимость точного контроля токсичных газов и обнаружения загрязнений окружающей среды в последнее время возросла из-за быстрого развития разнообразных отраслей экономики.

Наибольшему риску воздействия подвергаются работники предприятий по очистке сточных вод, шахтеры, металлурги, работники химических предприятий и др.

Так, например, для предприятий и организаций, деятельность которых связана с бурением, испытанием нефтяных, газовых и газоконденсатных скважин и эксплуатацией объектов добычи, сбора, подготовки, транспорта и хранения нефти, газа и газового конденсата на месторождениях необходим контроль содержания сероводорода в воздухе.

Отравление угарным газом, одним из опаснейших токсичных газов, наиболее часто происходит при вдыхании продуктов горения на пожарах или при создании чрезвычайных ситуаций при авариях на крупных заводах, предприятиях, добычах, связанных с угарным газом. Значительное количество угарного газа выделяется при работе предприятий химической и металлургической промышленности. В крупных городах основная доля выделяемого угарного газа приходится на автомобильный транспорт.

Аналогичные задачи актуальны также и в таких областях как химия, биотехнология и медицина.

В связи с этим, идет постоянная разработка полноценных, недорогих, портативных газовых датчиков.

Достаточной селективностью и точностью определения токсичных газов обладают только электрохимические сенсоры (ЭХС). В ЭХС аналитический сигнал

обеспечивается протеканием электрохимического процесса на чувствительном элементе сенсора - рабочем электроде.

Рабочий электрод ЭХС состоит из каталитически активного слоя, нанесенного на тонкую газопроницаемую подложку, в качестве которой, как правило, используются различные виды пористого фторопласта

Таким образом, необходима разработка технологии, позволяющей изготавливать электроды в промышленных масштабах и обеспечивающей воспроизводимость основных характеристик сенсоров на их основе и экономичность данного производства.

Степень разработанности темы исследования.

В настоящее время синтез электродов для электрохимических сенсоров (ЭХС) производится в основном с помощью метода трафаретной печати.

Одним из основных недостатков трафаретной печати является высокая толщина пленок, что не всегда допустимо при создании каталитических слоев, основным требованием к которым является хорошая газопроницаемость. Кроме того, данный метод не позволяет добиться хорошей воспроизводимости результатов, высокой чистоты катализатора и не является экономичным.

Методы магнетронного распыления позволяют производить электроды по групповой технологии, что позволяет значительно улучшить воспроизводимость результатов, а кроме того обеспечивает чистоту композита.

Однако на данный момент времени работы по нанесению платинографитового композита напрямую на пористую фторопластовую подложку, для использования в качестве электродов в ЭХС, отсутствуют.

Целью работы являлись исследование и разработка технологии изготовления электродов высокоселективных электрохимических газовых сенсоров со структурой и свойствами, обеспечивающими автоматический непрерывный мони-

торинг сероводорода и монооксида углерода в широком диапазоне их концентраций.

Для достижения цели были следующие **задачи**:

1. Разработка технологии формирования тонкопленочных нанокompозитных Pt/C катализаторов.
2. Исследование электрофизических и электрохимических свойств тонкопленочных Pt/C катализаторов в зависимости от параметров технологического процесса и концентрации платины в Pt/C композите.
3. Исследование параметров электрохимических сенсоров H₂S и CO с тонкопленочными нанокompозитными Pt/C электродами.
4. Проведение сравнительного анализа характеристик электрохимических сенсоров с тонкопленочными нанокompозитными Pt/C катализатором с коммерческими прототипами.

Научная новизна

1. Впервые исследован процесс формирования тонкопленочных нанокompозитных каталитически активных Pt/C слоев на пористые фторопластовые подложки и разработана технология изготовления электродов для электрохимических газовых сенсоров методом магнетронного со-распыления.
2. Впервые исследованы электрохимические свойства активной поверхности Pt/C катализатора, напыленного на пористую фторопластовую подложку, с помощью метода циклической вольтамперометрии.
3. Показано, что более высокая селективность к угарному газу разработанного Pt/C рабочего электрода в сравнении с электродом, изготовленным по традиционной технологии, связана с формированием частиц платины с большим разбросом их размеров и более высокими кристаллографическими индексами.
4. Впервые определены параметры и характеристики электрохимических сенсоров H₂S и CO с тонкопленочными нанокompозитными Pt/C электродами.

Практическая значимость работы.

Впервые синтезированы электроды для электрохимических сенсоров методом магнетронного распыления с высокой воспроизводимостью в промышленных масштабах по групповой технологии.

Применение Pt/C катализатора на пористых фторопластовых подложках позволило улучшить основные характеристики газовых сенсоров сероводорода и угарного газа, такие как селективность, чувствительность, порог обнаружения, время срабатывания

Полученные сенсоры позволяют расширить диапазон измерения концентрации токсичных газов, вследствие их высокой селективности, воспроизводимости и стабильности рабочих характеристик.

Методы исследования

Структура и морфология пленочных покрытий была изучена с помощью Pt/C сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-5910LV, энергодисперсионного спектрометра Princeton Gamma-Tech, конфокального рамановского микроскопа с возможностью работы в режиме атомно-силового микроскопа WITec alpha300 RA.

Положения, выносимые на защиту.

1. Технология магнетронного со-распыления мишеней графита и металлической платины позволяет создать тонкопленочный нанокompозитный материал с требуемыми характеристиками.

2. Результаты исследования химического состава приповерхностного слоя, структуры и свойств электрода, процентного содержания платины и толщины напыляемого слоя позволяют сделать заключение о формировании в тонкопленочном нанокompозитном материале при магнетронном со-распылении платины и графита частиц платины различных размеров с высокими кристаллографиче-

скими индексами, что приводит к высокой селективности ЭХС к основным токсичным газам и СО, в частности.

3. Экспериментальные данные по исследованию характеристик ЭХС с жидким сернокислотным электролитом свидетельствуют об эффективности рабочего электрода сенсора с тонкопленочным нанокompозитным Pt/C катализатором.

Реализация результатов работы.

Разработанная технология магнетронного напыления тонкопленочных Pt/C нанокompозитных электродов внедрена в технологический процесс ФГУП «СПО «Аналитприбор» и ООО «ИЗОВАК».

Налажен серийный выпуск электрохимических сенсоров на сероводород и угарный газ с электродами нового типа.

Экономический эффект от внедрения разработанной технологии составил порядка 3,5 млн.руб. в 2016 году.

Апробация работы.

Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на VI международной научно-практической конференции «Энергосберегающие технологии в промышленности. Печные агрегаты. Экология», 12-ом международном совещании «Фундаментальные проблемы ионика твердого тела», 12-ой научно-технической конференции с участием зарубежных специалистов «Вакуумная наука и техника», XXIX Международная выставка «Euroensors 2015», 23-ей научно-технической конференции с международным участием «Вакуумная техника и технологии-2016».

Публикации.

По теме диссертации опубликовано 12 печатных работ, в том числе 5 научных статей опубликованных в рецензируемых журналах и изданиях, рекомендо-

ванных ВАК Минобрнауки России, 7 работ, в том числе 5 тезисов докладов, были опубликованы в прочих изданиях.

Структура и объем работы.

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав и заключения, изложенных на 112 страницах машинописного текста, списка литературы из 105 наименований и содержит 39 рисунков и 18 таблиц.

Глава 1. Обзор современного состояния дел в области сенсоров токсичных газов

1.1 Классификация химических сенсоров токсичных газов

Датчики (сенсоры) позволяют получать, регистрировать, обрабатывать и предавать информацию о состоянии различных систем. Это может быть информация о физическом строении, химическом составе, форме, положении и динамике исследуемой системы. Существуют различные типы датчиков. Принципы их действия базируются на определенных физических или химических явлениях и свойствах. Примерами могут быть широко известные температурные датчики, радары, эхолоты, датчики уровня радиации, датчики давления, гигрометры и др.[1].

Химическая сенсорика представляет собой самостоятельную область современной аналитической химии, которая вполне сложилась и продолжает интенсивно развиваться. Химические сенсоры стали удобным аналитическим инструментом, представляющим интерес для исследователей и практиков.

Постоянное развитие аналитических разработок привело к созданию новых сенсоров, совершенствованию теории их функционирования, расширению области применения, внедрению новых методических решений. Сенсоры привлекают внимание своей низкой стоимостью, небольшими размерами, возможностью в специальных условиях определять различные вещества, как в лабораторном, так и вне лабораторном применении.

Современная аналитическая химия дает следующее определение *химического сенсора*: устройство, избирательно реагирующее на данный аналит за счет проходящей химической реакции. Его можно использовать для качественного и количественного определения аналита [2]. Химический сенсор состоит из чувствительного элемента, находящегося в непосредственном контакте с физическим преобразователем. Чувствительный элемент дает отклик, возникающий в ходе его реакции с определяемым компонентом (аналитом). Данный отклик преобразуется

в электрический сигнал. Сигнал с физического преобразователя поступает в электронную систему регистрации, обрабатывается компьютером и выдается в виде цифровой или графической информации о содержании определяемого компонента.

Общая схема функционирования химического сенсора представлена на рис.1.1

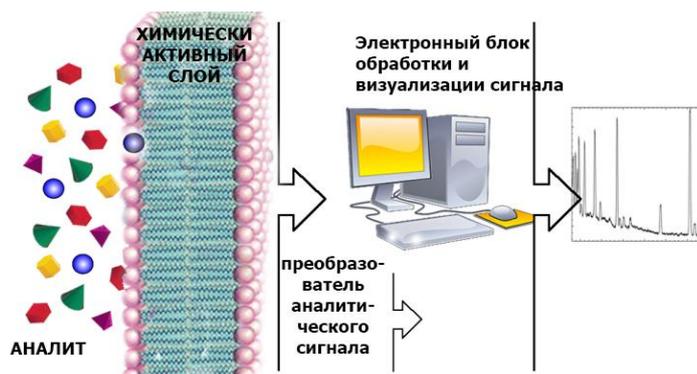


Рисунок 1.1 - Общая схема функционирования химического сенсора

Химические сенсоры могут работать на принципах химических реакций, когда аналитический сигнал возникает вследствие химического взаимодействия определяемого компонента с чувствительным слоем, или на физических принципах, когда измеряется физический параметр (отражение или поглощение света, масса и т.д.).

Классификация химических сенсоров представлена на рисунке 1.2

По видам входных и выходных величин измерительные преобразователи (датчики) можно разделить на 4 больших класса [3]:

- **электрических величин в электрические**, например, непрерывных во времени (аналоговых) в прерывистые (дискретные, цифровые);
- **неэлектрических величин в неэлектрические**, например, давление в перемещение жесткого центра мембраны;

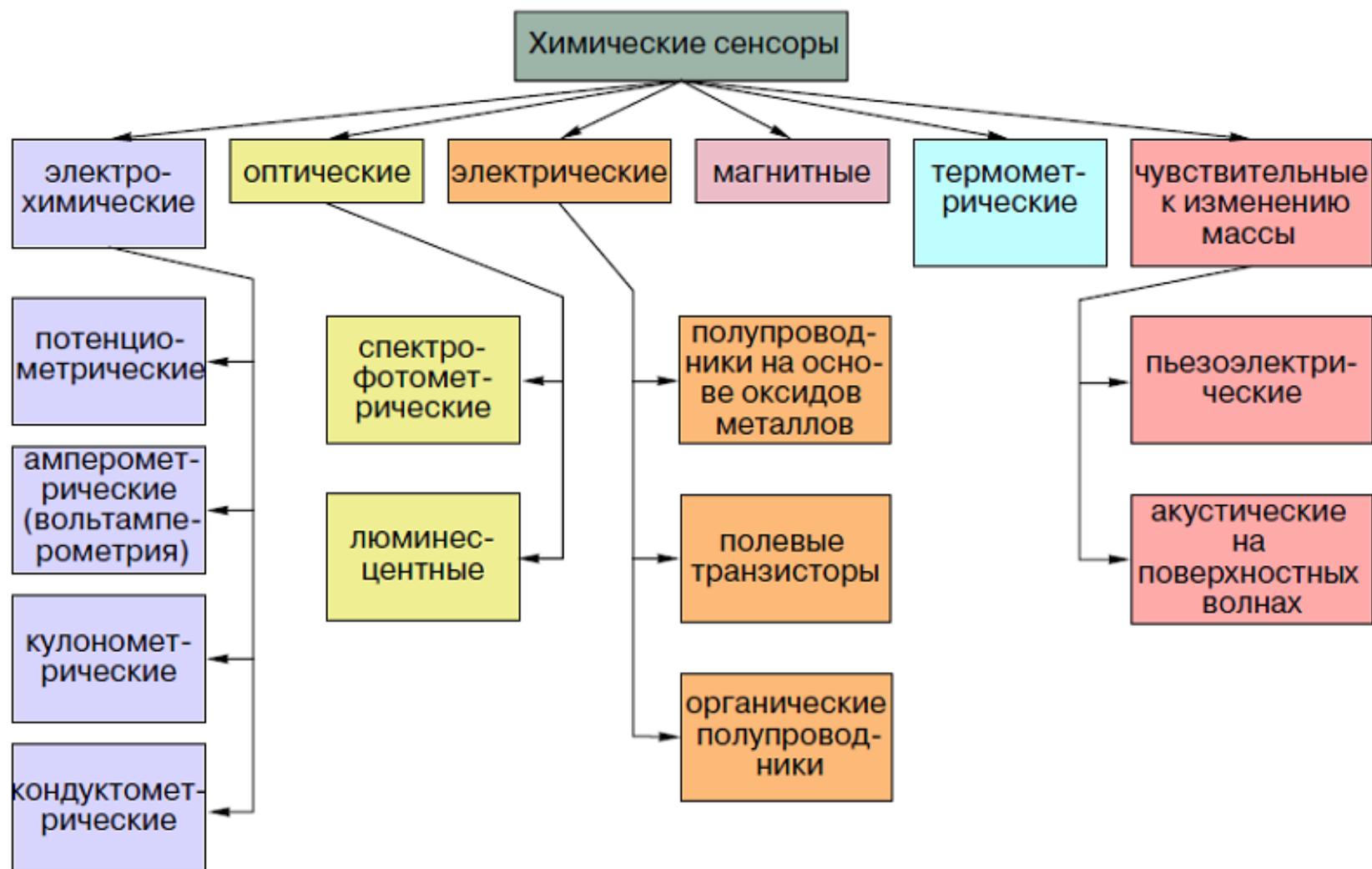


Рисунок 1.2 - Классификация химических сенсоров.

. **электрических величин в неэлектрические**, например, тока в отклонение стрелки прибора;

• **неэлектрических величин в электрические**

По физическому принципу действия датчики (преобразователи) могут быть физическими (электрические, магнитные, тепловые, оптические, акустические и т.п.), химическими и комбинированными (физико-химические, электрохимические, биоэлектрические и т.п.). Принцип действия датчика определяется, прежде всего, тем, какая закономерность используется в нем. Однако существуют датчики, которые не относятся ни к одному из перечисленных классов, например, механоэлектрические. Эти датчики называются комбинированными.

Наиболее подробно все классификации сенсоров раскрыты в работах [4-6].

1.2 Физические принципы работы химических датчиков

Важнейшим классификационным признаком для датчиков является **физический принцип действия** — принцип преобразования физических величин, который основывается на некотором физико-техническом (физическом, электрохимическом, биоэлектронном, химическом и т.д.) эффекте (явлении). Исходя из этого, все химические сенсоры можно разделить на шесть основных групп:

1. Электрохимические
2. Электрические
3. Оптические
4. Масс-чувствительные
5. Магнитные
6. Термометрические

Электрохимические – это потенциометрические (ионоселективные электроды – ИСЭ, ион-селективные полевые транзисторы – ИСПТ) и вольт-амперометрические сенсоры, кулонометрические (амперометрические), кондуктометрические. В электрохимическом сенсоре определяемый компонент реагиру-

ет с чувствительным слоем непосредственно на электроде или в объеме слоя раствора около электрода.

Например, для определения концентрации углекислого газа в воздухе используют кондуктометрические химические сенсоры. Их действие основано на измерении электропроводности водного раствора угольной кислоты, в котором, как правило, вследствие ее диссоциации образуются ионы водорода и HCO_3^- в количествах, зависящих от парциального давления углекислого газа в воздухе

В биосенсорах, которые являются разновидностью амперометрических (редко – потенциометрических) сенсоров, реализуются реакции: антитело – антиген, фермент – субстрат, рецептор – гормон, «узнающим» реагентом обычно является макромолекула, иммобилизованная внутри мембраны либо химически связанная с поверхностью, контактирующей с раствором определяемого вещества. Между реагентом и определяемым веществом проходит специфическая химическая реакция. Это может быть либо прямое взаимодействие реагента с определяемым веществом, как в случае реакции антиген – антитело, либо каталитическое взаимодействие иммобилизованного фермента с определяемым веществом с образованием легко определяемого продукта. В качестве трансдюсеров (трансдюсер — преобразователь сигнала сенсора в электрический сигнал) могут использоваться любые из приведенных выше.

Электрические - полупроводниковые газовые сенсоры на основе оксидов металлов и др.

Оптические сенсоры (оптоды) – в них определение идет по оптическим спектрам. В зависимости от типов оптических сенсоров в них измеряют поглощение, отражение света или люминесценцию. (спектрофотометрические и люминесцентные).

К масс-чувствительным сенсорам относятся такие устройства, которые используют поверхностные акустические волны (ПАВ_сенсоры).

Магнитные – датчики Холла, магниторезистивные полупроводниковые элементы и др.

Термометрические - другое название калориметрическими. Их действие основано на регистрации с помощью преобразователя — например, термистора или платинового термометра — теплового эффекта химической реакции с участием аналита.

Из рассмотренных типов химических сенсоров выделим электрохимические сенсоры. Одним из преимуществ электрохимических сенсоров является их простота, высокая селективность и невысокая стоимость. Учет также возможность измерений в полевых условиях (т.е. возможность измерять различные концентрации веществ - от долей ПДК до концентраций выбросов), быстрый отклик, высокую точность и стабильность измерений.

Кроме того, данные сенсоры не требуют высокой квалификации обслуживающего персонала. Все это делает электрохимические сенсоры самыми востребованными сенсорами для определения уровня токсичных газов [7].

1.3 Принцип работы электрохимического сенсора

Электрохимические явления и процессы с успехом применяют для количественного и качественного анализа различных веществ и сред – как жидких, так газообразных и твердых. Высокая точность электрохимических методов анализа определяется тем, что они основаны на весьма точных закономерностях, например на законах Фарадея. Электрохимический анализ – инструментальный способ. Большим преимуществом является то, что электрохимические методы анализа отличаются хорошей чувствительностью, селективностью, быстротой измерения.

Электрохимические сенсоры – это специальные устройства, в которых аналитический сигнал обеспечивается протеканием электрохимического процесса. В электрохимическом сенсоре определяемый компонент реагирует с чувствительным слоем непосредственно на электроде или в объеме слоя раствора около электрода. Среди электрохимических сенсоров выделяют: потенциометрические, амперометрические, кондуктометрические, кулонометрические [8].

Потенциометрические сенсоры основаны на ионоселективных электродах, которые дают селективный отклик на присутствие определяемых ионов или молекул веществ в растворах. Действие потенциометрических сенсоров основано на измерении разности потенциалов между электродами, один из которых является электродом сравнения, а другой дает селективный отклик на присутствие определяемых ионов или молекул веществ (рис. 1.3, 1.4). При измерении потенциала на электроде практически не нарушается равновесие электрод – раствор, чего нельзя сказать об амперометрических сенсорах, отклик которых определяется электролизом. Однако чувствительность потенциометрических сенсоров, как правило, ниже амперометрических.



Рисунок 1.3 - Ионоселективный электрод (потенциометрический сенсор)

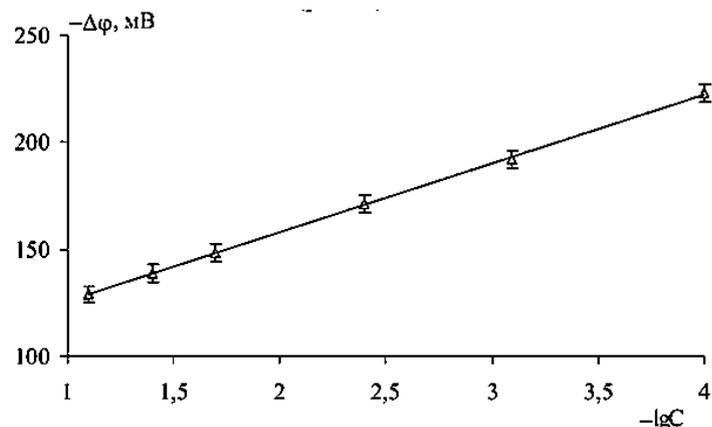


Рисунок 1.4 - Экспериментальный график зависимости отклика сенсора от концентрации вещества в логарифмическом масштабе

Вольтамперометрия. Данный метод заключается в измерении силы тока в электрохимической ячейке как функции приложенного потенциала.

Принцип действия основан на том, что если к ячейке приложить определенный потенциал, соответствующей окислению или восстановлению определяемого вещества, то сила тока в ячейке будет пропорциональна его концентрации.

Для проведения точных амперометрических исследований и измерений в электрохимические сенсоры включают три электрода: рабочий, вспомогательный и сравнения. Последний необходим для точного поддержания неизменным

напряжения между рабочими электродами (рис. 1.5, 1.6). Газ проникает внутрь сенсора через газопроницаемую мембрану. Реакция взаимодействия происходит на трехфазной границе раздела электролит-газ – катализатор.

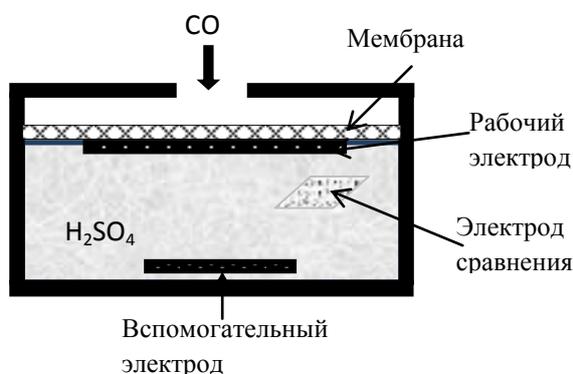


Рисунок 1.5 - Амперометрический газовый сенсор с жидким электролитом

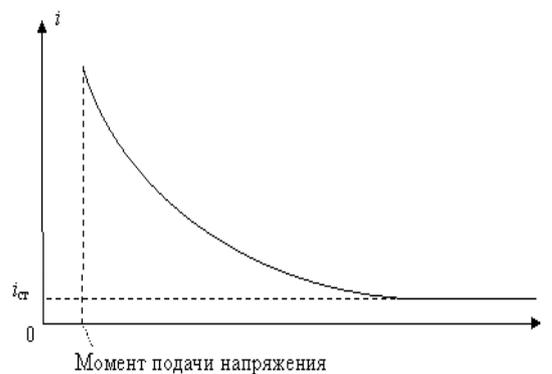


Рисунок 1.6 - Типичная временная зависимость тока через электрохимический элемент после подачи напряжения

Кондуктометрические сенсоры. Их действие основано на измерении электропроводности растворов. Такие электрохимические сенсоры используют, в частности, для определения концентрации CO_2 в воздухе. В этом случае измеряется электропроводность водного раствора угольной кислоты, в котором, как правило, в результате ее диссоциации образуются ионы H^+ в количествах, зависящих от парциального давления CO_2 в воздухе. Различие в электропроводности между «холостым» раствором (без CO_2) и анализируемым (с CO_2) фиксируется как аналитический сигнал.

Кулонометрические сенсоры. В основе работы этого типа электрохимических сенсоров лежит зависимость тока, протекающего через электрохимическую ячейку при контролируемом расходе анализируемого газа подающегося на катод, от концентрации кислорода (при условии практически полной откачки кислорода из потока). Они менее известны, однако в ряде случаев точность измерения ими выше других видов электрохимических химических сенсоров. [9]

Из рассмотренных разновидностей электрохимических сенсоров, наиболее известными и применяемыми для определения концентраций токсичных газов являются амперометрические. Основными преимуществами амперометрических сенсоров перед другими химическими сенсорами являются небольшие размеры,

низкая потребляемая мощность, быстрый отклик, высокая селективность и точность измеряемых концентраций. В обзоре [10] показаны основные особенности амперометрических сенсоров, их модификации, области применения, приведен обзор новых разрабатываемых методов для изготовления электродов.

Многие научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы связаны с разработкой амперометрических датчиков контроля опасных для жизни людей газов, таких как CO, H₂S, NO₂, O₂, или других электрохимически активных газов. Данные сенсоры активно используются в промышленной гигиене и мониторинга безопасности людей и на рабочих местах. [11-16].

Учитывая, что основой амперометрических сенсоров являются электроды, рассмотрим особенности их формирования.

1.4 Основные материалы, используемые при изготовлении электрохимических сенсоров.

Все электрохимические системы чувствительны к изменению окружающей среды. Смена растворителя, изменение концентрации или добавление в систему дополнительного вещества нарушают равновесие такой системе и приводят к наличию того или иного отклика.

Самый простой газовый электрохимический амперометрический сенсор состоит из двух электродов – чувствительного электрода и противоэлектрода. Электроды помещены в корпус, снабженный выводами-контактами и калиброванным отверстием для входа анализируемого газа.

В качестве электролита – переносчика ионов между электродами, в принципе, могут использоваться как жидкие, так и твердые и даже газообразные вещества.

Твердые электролиты, используемые в твердотельных ячейках (например, RbAg₄I₅, ZrO₂(M₂O₃), используются на газы типа кислорода, водорода, диоксида серы и т.д.). Начало исследованиям возможности применения данного метода было положено исторической работой Киукколы и Вагнера [17]. Разновидностью

твердых электролитов являются полимерные электролиты. Полимерные электролиты, сочетающие в себе механические свойства полимеров и транспортные характеристики, близкие к характеристикам жидких электролитов. Основным недостатком использования твердых полимерных электролитов является их термодинамическая неустойчивость. Даже несмотря на достаточно высокие величины проводимости, такие системы, как правило, недолговечны и пока не находят массового применения [18].

В качестве жидких электролитов довольно часто используется концентрированная серная кислота, но в зависимости от задач может быть применена концентрированная соляная кислота или, в редких случаях, сильное основание. Основным недостатком их использования являются повышенные требования к герметичности ячейки из-за возможности протекания или высыхания электролита.

В качестве газообразных электролитов могут быть использованы некоторые ионизированные пары. Однако газы, обладающие смешанной ионной и электронной проводимостью, являются плохими изоляторами, поэтому их применение не целесообразно.

В аналитической электрохимии, как правило, используют жидкие растворы. Данный факт обоснован тем, что в жидкостях все ионы подвижны и вносят свой вклад в электропроводность, а в твердых подвижен только один из ионов. Кроме того, проводимость твердых электролитов зависит от их внешних и внутренних дефектов. [19].

Дальнейшее развитие конструкции амперометрических сенсоров выражается в использовании дополнительных электродов: электрода сравнения и вспомогательного электрода. Установка стабильного потенциала на электроде сравнения позволяет избежать эффекта поляризации противоэлектрода в зависимости от концентрации ионов. Это достигается благодаря поддержанию постоянной разности потенциалов между чувствительным электродом и электродом сравнения. Вспомогательный электрод позволяет избежать влияния мешающих компонентов на результат измерения. Например, при измерении угарного газа CO в

присутствии водорода H_2 , сигнал от вспомогательного электрода, чувствительного только к водороду, вычитается из полезного сигнала.

Следующими шагом в развитии разработок газочувствительных сенсоров является правильный выбор типа, материала и конструкции электрода [20]. От решения данных задач зависит энергетический баланс ячейки, направление и селективность протекания электродных процессов. Необходимо также учитывать, что продукты коррозии электродов могут загрязнять электролит, вызывать ряд побочных процессов. Кроме того, в зависимости от задачи, для некоторых процессов желательно иметь минимальное значение напряжение на ячейке, а иногда наоборот: свойствами материалов, из которых изготавливаются электроды, определяются не только кинетика электродных процессов и энергетический выход протекающей реакции, но и возможные конструктивные формы электродов.

Рассмотрим основные типы электродов применяемых для электрохимических амперометрических сенсоров.

1. Электроды со стеклянной мембраной. Это селективные по H^+ ионам электроды, широко используемые для измерения рН.

2. Электроды с твердой мембраной. Мембрана изготавливается из кристалла или спрессованного в таблетку твердого вещества. Наиболее распространены фторидные электроды. Такие электроды чувствительны ионов металлических катионов меди, свинца и др.

3. Электроды с жидкой селективной мембраной. Такие электроды селективны к ионам калия и кальция

4. Твердые электроды на основе оксидов металлов. Данные электроды применены в твердотельных датчиках для обнаружения таких газов, как SO_2 , CO , NH_3 и др..

5. Жидкие электроды – ртутный капаящий электрод. Применяется для реакций восстановления, так как при наложении анодных потенциалов ртуть легко окисляется, особенно в присутствии хлоридов [21]

6. Электроды из углеродных материалов.

7. Электроды модифицированные иономерами. Иономер – это полимер содержащий ионы, химически связанные с полимерной матрицей.

Кроме того, электроды электрохимических датчиков могут быть как гладкими, так и пористыми, их поверхность может быть модифицирована различными каталитическими добавками.

Остановимся более подробно на электродах для жидкостной электрохимической ячейки (электрохимической ячейки с жидким электролитом) для измерения концентрации токсичных газов, поскольку данное направление имеет непосредственное отношение к выполненной работе.

Как правило, для данного типа ячеек применимы твердые электроды на основе оксидов металлов, электроды на основе углеродных материалов и электроды модифицированные иономерами. Однако ни один из этих электродов назвать универсальным, т.е. имеющим все необходимые свойства для использования при электрохимическом анализе. В основном электроды специально создаются для выполнения определенной задачи.

На данный момент времени большое внимание уделяется созданию электродов, модифицированных полимером, в котором содержатся металлические частицы. В качестве металлических частиц обычно применяются диспергированные порошки благородных металлов (золота, серебра, платины, палладия и т.д.).

К недостаткам благородных металлов можно отнести их высокую стоимость, а также эффект «отравления» катализатора различными веществами, содержащимися в анализе. Для уменьшения эффекта отравления в качестве электродов используют электроды, покрытые полимером, в которые внедрены частицы переходных металлов [22-23]

В работе [24] изучено влияние различных параметров, таких как толщина пленки полимера, температура среды и стабильность характеристик модифицированного платинового электрода на окисление метанола.

Исследования монокристаллических электродов, нанокластеров с управляемой морфологией, формой и составом дают возможность определить связь меж-

ду структурой их поверхности и каталитическими свойствами [25-27]. В статье [28] кроме того, представлены особенности работы электродов на основе Pt(111) и Pt(111)/Ru в щелочной и кислотной средах.

В работе [29] показано, что напыленный PtCo катализатор на TiO_2 нанотрубки показал бóльшую способность к восстановлению кислорода по сравнению с обычным платиновым электродом.

Как видим, не смотря на развитие различных подходов к изготовлению электродов, основными материалами по-прежнему остаются электроды на основе благородных материалов. Чаще всего - платина и золото. Выбор данных материалов понятен: коррозионная стойкость, стабильность при поляризации делают эти материалы наиболее предпочтительными.

Платина, кроме того, является самым эффективным катализатором для сероводорода и угарного газа.

Добавление углерода в матрицу электродного композита, как высоко инертного материала с хорошей стабильностью во многих кислотах, растворителях и электролитах и обладающего высокой электрической проводимостью, обеспечивает развитие поверхности катализатора и пористости каталитического слоя, увеличивает способность к восстановлению кислорода и т.д. [30]. Кроме того, материалы на основе аморфного углерода обладают уникальными физическими и химическими свойствами, которые, во многом, зависят от соотношения между sp -, sp^2 - и sp^3 -гибридизованными состояниями атомов углерода [31]. Атомы углерода, находящиеся на краях плоскостей кристаллических решеток, имеют свободные валентности. По этим валентностям к ним присоединяются атомы отдельных плоских решеток углерода (одиночные слои, не входящие в кристаллит) и цепи атомов углерода, не ориентированные в кристаллическую систему. Эти цепи заполняют промежутки между кристаллитами, объединяя их. К свободным валентностям атомов углерода присоединяются атомы водорода, кислорода и серы, что немаловажно для данной работы [32]. Кроме того, введение в матрицу аморфного

углерода нанокластеров металлов позволяет управлять электрохимической активностью Pt/C [33].

Необходимо учитывать также, что и платина и углерод являются инертными материалами, преимущество которых состоит в том, что при прохождении электрического тока они не вступают в химические реакции с компонентами электролита, и, следовательно, рабочий диапазон электрохимического сенсора будет зависеть только от состава электролита.

1.5 Технологические способы синтеза электродов для амперометрических сенсоров

Основные технологии, используемые при изготовлении электродов для амперометрических сенсоров, являются [34]:

- трафаретная печать – толсто пленочная технология, при которой материал в виде пасты печатается непосредственно на подложку через маску;
- химическое или электрохимическое осаждение;
- полимеризация; плазменная полимеризация (вакуумное напыление);
- микролитография.

Трафаретная печать — толсто пленочная технология, широко используемая при массовом производстве, при которой материал в виде пасты печатается непосредственно на подложку через маску с необходимым дизайном.

Электроды, синтезированные методом трафаретной печати, претерпели через значительные улучшения за последние несколько десятилетий в отношении как их формата и их печатных материалов. Из-за их выгодных свойств материала, таких как однородности, простоты и быстроты ответных действий, они были успешно использованы для быстрого анализа натуральных загрязняющих веществ в окружающей среде. В обзоре [35] описаны основные принципы изготовления, конфигурации конструкции электродов, изготовленных методом трафаретной пе-

чати, и гибридных аналитических методов на основе данного метода получения электродов.

Одним из основных недостатков трафаретной печати является:

- высокая толщина пленок, что не всегда допустимо при создании каталитических слоев, основным требованием к которым является хорошая газопроницаемость;
- недостаточная чистота пленок, что недопустимо при изготовлении электродов ЭХС.

Химическое или электрохимическое осаждение — традиционный метод, применяемый при создании амперометрических преобразователей для нанесения электропроводящих пленок на подложку. Наносимые пленки могут быть чисто металлическими (например, платиновыми), состоять из каталитического материала (например, TiO) или составлять металлический комплекс с биологическими компонентами.

Метод химического осаждения позволяет с высокой точностью контролировать и регулировать размер получаемых кристаллитов, а также обеспечивает равномерное распределение частиц на поверхности подложки. [36]

В работах [37-39] описано химическое и электрохимическое осаждение многослойных углеродных нанотрубок на поверхность подложек. Нанотрубки обладали заданными свойствами, а процесс осаждения был полностью контролируемым. Данное «покрытие» использовалось для создания химического сенсора на аммиак.

Усовершенствованный метод химического осаждения атомарных слоев был применен для получения однородного покрытия состоящего из углеродных нанотрубок и оксида ванадия [40]. Этот метод позволяет получить высоко конформное покрытие внутренней и внешней поверхности подложки пленкой контролируемой толщины.

Несмотря на указанные преимущества, метод химического осаждения обладает и недостатками: высокая степень агломерации нанопорошков, необходимость химического вымывания матрицы осаждаемой вместе с катализатором в поры носителя. Кроме того, возникает вопрос воспроизводимости характеристик таких электродов.[41]

Полимеризация — метод, при котором происходит конденсация небольших молекул в мономерах или образуются свободные радикалы с дальнейшей перестройкой связей внутри каждого мономера. Свободные радикалы образуются при разрыве двойных связей в результате тепловой, световой или электрохимической активации. Электропроводность может быть увеличена введением металлического порошка в мономер перед полимеризацией[42].

Плазменная полимеризация (вакуумное напыление) — полимеризация в высоком вакууме, при которой на поверхность подложки вводят функциональные группы и затем покрывают полимеризуемой газовой плазмой до образования пленки. Плазменно-полимеризованные пленки, генерируемые в тлеющем электрическом заряде или в паровой газовой фазе, могут быть очень тонкими (< 1 мкм) и обладать великолепной адгезией.

В настоящее время разработкой оборудования для осуществления плазменной полимеризации занимаются десятки фирм по всему миру (Balzers, Leibold-Heraeus, Izovac, ОАО «НИИТМ» и др.). Созданы установки для осаждения и травления слоев различных материалов и композитов, позволяющие не только создавать структуры с определенными характеристиками, но и обеспечивают непрерывный контроль на всех этапах их создания. Используется созданное оборудование и для получения электродов амперометрических сенсоров.

Так, в статье [43], например, описывается применения метода магнетронного распыления для создания каталитического слоя золота на подложке γ - Al_2O_3 . Кроме того, показана активность полученного катализатора в отношении CO и H_2 в зависимости от размеров его частиц. В ходе исследования при помощи скани-

рующей просвечивающей электронной микроскопии показано, что наиболее активны частицы, размер которых равен ~ 2 нм. В качестве преимущества данного метода по сравнению с другими существующими методами авторы отмечают отсутствие загрязнения от растворителей или прекурсоров молекул на поверхности, отсутствие необходимости нагрева для разложения прекурсоров. Процесс является экономичным и экологически чистым, остаток материалов просто извлекается из камеры, отсутствуют жидкие загрязняющие отходы. Наконец, этот метод может быть адаптирован к широкому диапазону материалов катализаторов и легко быть расширенным до масштабов промышленного производства.

В работе [44] авторы представили результаты тестирования электродов полученных с помощью ионно-лучевого распыления платины и золота на пористую тефлоновую мембрану. Оценка чувствительности полученных электродов к CO, H₂S, SO₂ и Cl₂ показала, что их характеристики близки к характеристикам коммерческих образцов. Кроме того показано, что напыление позволяет лучше контролировать структуру электрода, чем более традиционные методы производства.

Микролитография — хорошо известная и широко применяющаяся в полупроводниковой промышленности технология при производстве интегральных схем и структур. Для создания структуры необходимой конфигурации на слой металла наносят фотодеградирующий резист, а поверх него — фотошаблон. В процессе фотолитографии свет проникает через фотошаблон на поверхность фотодеградируемого резиста, формируя, таким образом, нужный рисунок. Затем происходит химическое травление металлического слоя через полученную резистивную маску, а после этого оставшийся резист удаляется.

В работе [45] представлены результаты исследования золотого чувствительного слоя электрода синтезированного с помощью метода микролитографии по отношению к алкеноидам. В книге [46] освещены все области применения этого метода, а также его реализация, основные достоинства и недостатки. Основным достоинством является возможность изготовления структуры любой формы и размера (до 0,1 нм). В качестве недостатков данного метода отмечены трудоем-

кость процесса, зависимость результатов от качества фоторезиста и растворителя, постоянный контроль поверхности подложек, фотослоя, фотомаски и т.д.

Таким образом, несмотря на достаточно большое количество методов получения электродов, исходя из анализа литературных данных, можно заключить, что синтез интересующего нас платино-углеродного электрода актуален с помощью трафаретной печати и методом плазменной полимеризации (вакуумным напылением).

Рассмотрим более подробно способы изготовления и особенности получаемых электродов на основе графита, как наиболее часто применяемых в качестве электродов электрохимических сенсоров для определения концентрации токсичных газов.

1.6 Технологические способы синтеза композитов на основе графита

Углеродные материалы, такие как графит, углеродные нанотрубки, углеродная сажа, активированный углерод и углеродное волокно, обладают высокой химической инертностью и обеспечивают работу сенсора в широком диапазоне потенциалов с низким электрическим сопротивлением. Они имеют, также, беспримесную кристаллическую структуру, что обеспечивает низкие остаточные токи [47]

Впервые углеродные волокна при создании сенсоров использовались Вебером [48]. Волокна располагались параллельно и были отделены друг от друга изоляторами. Испытания данного электрода показали, что обеспечивает минимальный остаточный ток (фон) и высокое соотношение сигнал шум.

В работе [49] представлено исследование Pt / C и Pd / C электродов, полученных из приготовленных каталитических чернил. Электро-окисление этанола на данных электродах в щелочных средах сравнивали с помощью потенциодинамических и потенциостатических методов. Кроме того, было исследовано влияние температуры окисления этанола. На основании исследования был сделан вывод,

что Pd / C электрод имеет меньшую степень отравления этанолом и высокую активность в окислении данного вещества, чем Pt / C.

Авторы работы [50] представили разработку метода угольного электрода легированного наночастицами золота, полученного способом полимеризации пасты посредством отжига. Показано, что полученный электрод имеет отличную электрохимическую реакцию при совместном обнаружении Pb_2^+ и Cu_2^+ , с пределами обнаружения 5.2 нМ и 0,9 нМ ($S / N = 3$), соответственно.

В работе [51] тонкие пленки Ru / C были синтезированы методом импульсного лазерного осаждения Ru в матрицу углерода и использованы в качестве катализаторов для гидролиза борана аммиака. За счет взрыва рутения, происходящего благодаря высокой плотности энергии лазерного излучения, на поверхности углеродных пленок были образованы кристаллиты рутения с размером менее ~ 10 нм. Сочетание морфологических особенностей и высокое содержание sp^2 связей в атомах углерода обеспечивает хорошую дисперсию наночастиц Ru на большой площади поверхности. Обе эти особенности способствуют созданию большого числа активных центров, ведущих к увеличению каталитической эффективности. Авторы, однако, отмечают недолговечность работы подобного катализатора: при проведении шести измерений интенсивность гидролиза падает в 2 раза. Время проведения одного измерения ~ 20 мин.

В работе [52] рассмотрен катализатор в виде Pd и Pd-C тонких пленок, синтезированных методом импульсного лазерного осаждения. Рассматриваются чистые пленки Pd катализатора, которые облучались ионами Ag^+ с целью повышения шероховатости поверхности и Pd-C пленка осаждаемые при различных давлениях Ag в камере. По мнению авторов, ионная бомбардировка не была эффективной для повышения каталитической активности Pd, а напыленные Pd / C пленки показали более высокую каталитическую активность по сравнению с Pd / C полученными из порошка. Однако максимальное, указанное в исследованиях, время непрерывной работы катализатора составило 3 часа, что не позволяет сделать корректных выводов о его долговременной стабильности.

В работах [53-55] приведены результаты исследований электродов полученных методом магнетронного распыления. Во всех работах катализатор наносился на носитель, взятый в виде порошка, а затем полученный композит наносился в виде чернил на подложку. Данный способ, даже при высоких показателях каталитической активности, долговременной и температурной стабильности, не является экономичным.

Отметим, что размер наночастиц платины является одним из факторов, определяющих каталитическую активность материала. На данный момент нет однозначного ответа на вопросы об оптимальном размере частиц платины, так же как и на влияние размера частиц на кинетику реакций. Разные авторы используют различные гипотезы и предположения для объяснения различия каталитической активности наночастиц металла в зависимости от размера частицы [56-58]

Проанализировав выше представленные способы получения композитов на основе графита, можно сделать выводы: не смотря на тот факт, что основная часть электродов для электрохимических сенсоров изготавливается методами осаждения и трафаретной печати, методы распыления могут быть наиболее перспективными благодаря возможности в процессе синтеза изменять размеры нанокристалла и физико-химические свойства его поверхности, а кроме того, обеспечат чистоту поверхности электрода.

Рассмотрим существующие на данный момент времени электрохимические сенсоры, используемые в коммерческих целях.

1.7. Области применения электрохимических сенсоров (ЭХС)

Основной областью применения ЭХС является обнаружение в воздухе и объектах окружающей среды токсичных газов может быть построено с применением сенсоров, основанных на электрохимическом методе измерения. Среди фирм, занимающихся разработкой и изготовлением указанных сенсоров можно выделить следующих основных производителей: Alphasense (Великобритания),

City Technology (Великобритания), Drager (Германия), Nemoto (Япония); MST (Германия), ФГУП СПО «Аналитприбор» Россия, г. Смоленск.

Компания ALPHASENSE (Великобритания) [59]

Alphasense — независимый разработчик и производитель газовых сенсоров и датчиков. Alphasense предлагает широкий ассортимент электрохимических газовых сенсоров кислорода и токсичных газов, а также термokatалитические сенсоры горючих газов под собственной торговой маркой и дизайном. Все сенсоры имеют гарантию от протечки и возможность проверки параметров сенсора по штрих-коду.

Alphasense выпускает электрохимические сенсоры для измерения следующих газов: диоксид углерода (CO_2), угарный газ (CO), хлор (Cl_2), сероводород (H_2S), диоксид азота (NO_2), оксид азота (NO), сернистый газ (SO_2), окись этилена, хлористый водород, цианистый водород, фосфен.

Компания City Technology Ltd (Великобритания) [60]

Компания City Technology, принадлежащая корпорации Honeywell, является мировым лидером в разработке и изготовлении электрохимических газоанализаторов для производителей стационарных и переносных систем жизнеобеспечения и обнаружения газа для защиты оборудования.

Компания Nemoto & Co. Ltd (Япония) [61]

Компания Nemoto & Co. Ltd один из мировых лидеров по производству недорогих термokatалитических и электрохимических сенсоров и датчиков для детектирования и определения концентрации горючих, токсичных газов и газовых примесей в составе воздуха.

Nemoto производит широкую линейку газовых датчиков и сенсоров, которые измеряют концентрацию таких газов как метан CH_4 , кислород O_2 , аммиак NH_3 , сероводород H_2S , двуокись азота NO_2 , угарный газ CO , алкоголь и т.д.

Компания MST (Германия) [62]

Компания MST Intertrade GmbH занимается разработкой, производством и сбытом электрохимических и других видов газовых сенсоров (датчиков газов) на токсичные, взрывоопасные газы, а также карманных (портативных) газоанализаторов, стационарных газоанализаторов и газоаналитических систем для мониторинга этих газов в атмосфере рабочих мест для обеспечения безопасности работ, в технологических процессах для их оптимизации, в жилых зонах для контроля экологической безопасности.

Компания Dräger (Германия)[63]

Компания Dräger производит широкую линейку газовых датчиков и сенсоров, которые измеряют концентрацию таких газов как: оксид углерода, сернистый водород, кислород, диоксид углерода, диоксид серы, хлор, цианистый водород, аммиак, диоксид азота, окись азота, фосфин или органические пары

Применение сменных селективных фильтров позволяет снизить негативное влияние перекрестной чувствительности.

Выпускаемые объединением для этих приборов электрохимические сенсоры (табл.10) позволяют анализировать как высокие, так низкие концентрации различных газов (оксида углерода, оксида азота, диоксида азота, диоксида серы, сероводорода, хлора, хлористого водорода, аммиака, меркаптанов и кислорода) в воздухе рабочей зоны производственных помещений, в жилом секторе коммунального хозяйства, на открытых площадках, а также в шахтах, колодцах, котельных, холодильных установках.

Рассмотрев основных производителей и выпускаемую ими продукцию, становится понятным, что линейка сенсоров в общем одна и та же, как по типу, так и по номенклатуре определяемых газов (табл. 1.1).

Таблица 1.1 – сводная таблица характеристик сенсоров различных производителей

Производитель	Детектируемый газ	Время отклика, T ₀₉ , с	Диапазон рабочих температур, °С	Чувствительность, мкА/млн ⁻¹ (мкА/мг/м ³)	Фоновый ток при 20 °С I _{ф,20 °С} , мкА	Минимальная определяемая концентрация, млн ⁻¹ (мг/м ³)
City Technology (Великобритания)	CO	30	-20...+40	0,07	± 0,21	3,0
	H ₂ S	35	-40...+40	1,2	± 0,6	0,5
	NO ₂	35	-20...+40	0,6	± 0,18	0,3
	SO ₂	20	-20...+40	0,5	0,25	0,5
	Cl ₂	60	-20...+40	0,6	± 0,12	0,2
Alphasense (Великобритания)	CO	50	-20...+50	0,05	0,15	3,0
	H ₂ S	35	-30...+50	1,2	0,13	0,1
	NO ₂	35	-30...+50	0,85	0,06	0,1
	SO ₂	15	-20...+50	0,26	0,25	1,0
	Cl ₂	60	-20...+50	0,6	0,12	0,2
MST (Германия)	CO	30	-20...+40	0,07	0,15	н/д
	H ₂ S	30	-40...+40	0,7	0,2	н/д
	NO ₂	30	-20...+40	0,6	0,02	н/д
	Cl ₂	30	-20...+40	0,6	0,02	н/д
Dräger (Германия)	CO	30	-30...+50	-	-	н/д
	H ₂ S	30	-30...+50	-	-	н/д
	NO ₂	60	-30...+50	-	-	0,5
	SO ₂	20	-30...+50	-	-	0,5
	Cl ₂	30	-30...+50	-	-	0,05
Nemoto (Япония)	CO	30	-20...+40	0,07	-	н/д
	H ₂ S	30	-20...+50	0,7	-	н/д
	NO ₂	25	-20...+50	0,6	-	н/д

Таким образом, изучив информацию, представленную в патентных документах, правообладателями которых являются рассмотренные выше производители [64-66], можно сделать заключение:

1. Основной метод изготовления электродов – метод трафаретной печати или спекание порошков в виде таблетки. Катализатор для чернил или таблеток получен либо высаживанием металла в поры носителя, либо напылением металла на носитель, с последующим нанесением полученного композита на газопроницаемую мембрану.

2. Основной проблемой полученных катализаторов является селективность. С данной проблемой производители борются с помощью установки в электрохимическую ячейку различных фильтров [67-71].

Выводы к главе 1

На основании проведенного анализа можно заключить следующее:

1. Для получения электродов ЭХС в основном используется метод трафаретной печати каталитических чернил, позволяющий производить их в достаточных для коммерческих целей количествах.

2. Полученные электроды имеют ряд недостатков, связанных с недостаточной селективностью, чистотой и воспроизводимости характеристик каталитических слоев.

3. Среди большого количества методов синтеза тонких пленок различного типа, можно выделить метод магнетронного при комнатной температуре, который позволяет варьировать технологические условия осаждения пленок и, следовательно, их структурные особенности

4. Наиболее перспективными в плане формирования катализатора остаются благородные материалы, такие как платина и золото. Однако учитывая, что каталитическая активность данных металлов зависит от размера частиц, необходимо предусмотреть наличие матрицы. Наиболее подходящей матрицей для данного типа металлов является аморфный углерод.

5. С точки зрения создания пленочных катализаторов, из всех химически не взаимодействующих с углеродной матрицей металлов (Au, Cr, Cu, Fe, Nb, Ni, Pt, Si, Sn, Ta, Ti и W), особое место занимает Pt, обладающая каталитическими свойствами во многих химических реакциях довольно широком диапазоне размера частиц (от 5 до 100 нм).

6. В связи со всем вышесказанным целью работы является создание чистого платино-графитового каталитического слоя с заданными параметрами непосредственно на газопроницаемой мембране, обладающего высокой селективностью к неопределяемым компонентам.

Глава 2. Разработка технологии нанесения углерод-платиновых катализаторов

2.1. Краткий анализ методов вакуумного нанесения тонких пленок

Для нанесения тонких пленок в вакууме используются следующие основные методы:

- термический метод (испарение и конденсация вещества в высоком вакууме);
- ионно-плазменные методы осаждения пленок (метод магнетронного распыления, ионно-лучевое распыление);
- плазмохимический метод.

Рассматривая различные методы синтеза тонкопленочных покрытий, можно отметить, что по сравнению с термическими способами осаждения в вакууме (резистивным методом, электронно-лучевым и лазерным испарением) и плазмохимическим способом магнетронное распыление Pt/C имеет ряд преимуществ.

1. При использовании магнетрона постоянного разряда можно распылять различные металлы и их сплавы (ванадий, титан, медь, серебро, золото, платину и др.), а кроме того получать их химические соединения, добавляя в рабочий газ (аргон) соответствующие реактивные газы [72-76] (кислород, азот и др.).

2. Использование составных или композитных мишеней дает возможность получать покрытия, представляющие собой композиционные пленки из двух и более материалов в различных соотношениях [77-79].

3. Средняя кинетическая энергия частиц, падающих на подложку, существенно больше, чем у термических способов. (3-5 эВ) по сравнению с испаренными (0,15 эВ при $T_{исп} \sim 2000$ К). Это оказывает влияние на прочность и адгезию пленок при относительно высокой плотности слоев [80].

4. В магнетроне плазма сосредоточена в области мишени и не достигает подложки, поэтому поверхность подложки слабо подвергается воздействию плазмы. Данное обстоятельство является одним из главных при необходимости созда-

ния тонкопленочной структуры на подложке с относительно низкой температурой плавления.[81]

5. Способ магнетронного распыления позволяет достаточно точно регулировать толщину напыляемого слоя, а значит, его сопротивление, что очень важно при создании структур с определенной проводимостью.

6. Метод магнетронного распыления позволяет получить тонкие пленки высокой чистоты благодаря отсутствию в камере распыления и мишенях посторонних примесей.

Задачей нашей работы являлось создание тонкопленочного Pt/C композита на фторопластовой подложке для использования в качестве сравнительных и рабочих электродов электрохимических ячеек.

Учитывая все преимущества метода магнетронного распыления, было решено применить данный метод для создания необходимого нам платинографитового композита.

2.2 Разработка установки для магнетронного распыления

В качестве технологической установки для магнетронного распыления была использована модифицированная установка вакуумного напыления ВУ-1А.

Вакуумная установка ВУ-1А предназначена для вакуумного резистивного и электронно-лучевого напыления тонких пленок и состоит из вакуумной системы, подколпачного устройства и электрического шкафа управления. Вакуумная система создает и поддерживает вакуум в рабочем объеме установки и содержит: форвакуумный и диффузионный насосы; рабочую вакуумную камеру, систему трубопроводов, клапаны, высоковакуумный затвор, датчики измерения давления, натекагель, систему охлаждения.

Форвакуумный (механический) насос служит для откачки форвакуумной магистрали и магистрали диффузионного насоса (до высоковакуумного затвора) до давления 10^{-3} Торр, а также рабочей камеры установки до давления порядка

$5 \cdot 10^{-2}$ — $1 \cdot 10^{-2}$ Торр. Диффузионный (паромасляный) насос предназначен для создания и поддержания высокого вакуума в рабочем объеме установки (порядка 10^{-6} Торр). Принципиальная схема установки представлена на рисунке 2.1.

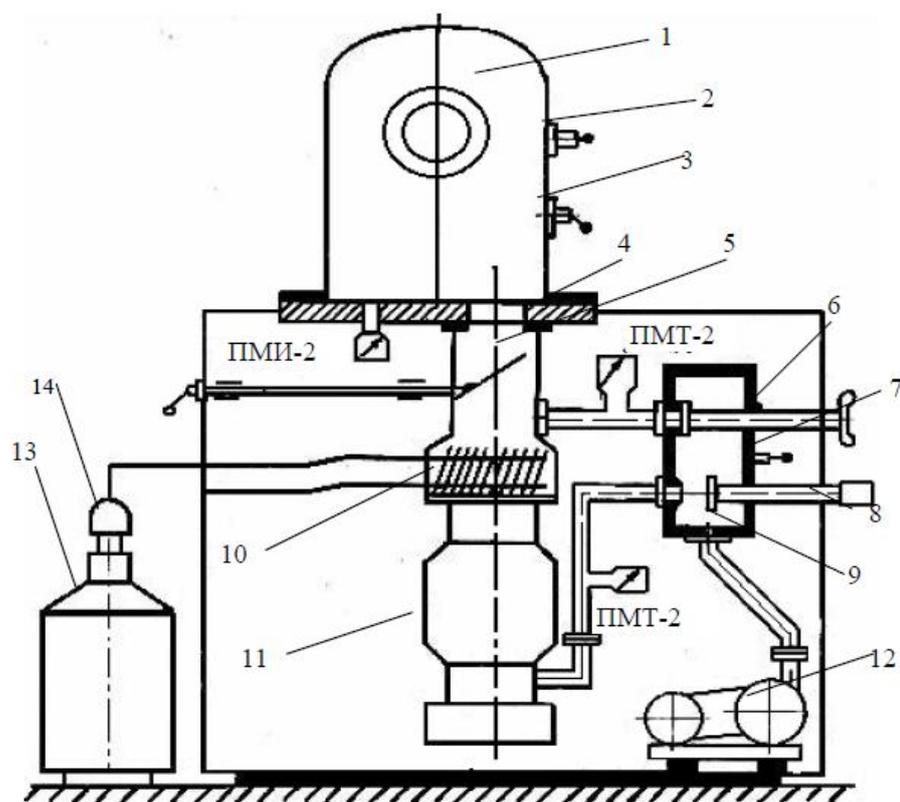


Рисунок 2.1 - Схема установки ВУ-1А: 1 - рабочая камера, 2- вентиль-натекатель, 3- натекатель, 4- базовую плиту, 5 – высоковакуумный затвор, 6 - клапан, 7- вентиль-натекатель, 8 - клапан, 9 - клапанная коробка, 10 - азотная ловушка, 11 - паромасляный диффузионный насос, 12 - форвакуумный насос, 13 - сосуд Дьюара с азотным питателем 14

После доработки данной установки рабочую камеру освободили от ненужных элементов (тиглей, сферы для подложек и т.д.) и дооснастили магнетронным источником постоянного тока и барабанной системой вращения подложек (рис. 2.2).



Рисунок 2.2 – Общий вид доработанной рабочей камеры

Приведем основные характеристики доработанной установки:

1. Предельное остаточное давление в чистой камере без оснастки – не выше 10^{-3} Па;
2. Время выхода на режим по вакууму с момента открытия затвора – не более 2 часов;
3. Размеры держателей подложек – 203x90x0,5 мм
4. Количество одновременно устанавливаемых держателей подложек – 6 шт. с общим числом одновременно напыляемых электродов 350-500 шт.;

Поворот барабанного подложкодержателя осуществлялся в ручном режиме. Контроль за процессом распыления мишени и правильностью установки подложки относительно мишени осуществлялся визуально через предусмотренное смотровое окно.

В качестве оптимальной конфигурации магнетрона был выбран протяженный магнетрон постоянного тока для работы с мишенями непосредственного охлаждения.

Изготовление магнетрона с необходимыми размерами (204×200x262мм) и характеристиками для оптимального режима распыления занималось ООО «ИЗОВАК».

Мишень установки магнетронного напыления (рис.2.3) представляет собой комбинацию платиновых полос(Пл-99,93) размерами 4x10x157 размещенных на графитовой плоской мишени МПГ-7 размером 157x95x6. Для управления концентрацией платины в Pt/C композите на мишень размещалось различное количество полос платины.

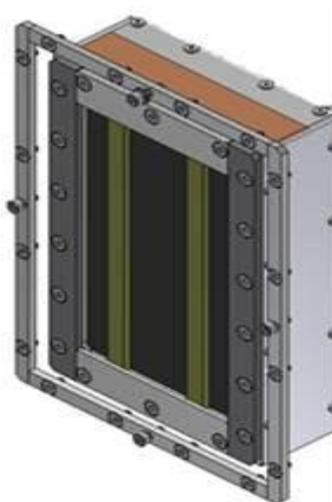


Рисунок 2.3 – Платино-графитовая мишень, установленная на магнетрон

2.3 Выбор подложки для синтеза катализатора

Выбор подложки, для осаждения пленок, является одним из ключевых моментов в процессе создания электродов для электрохимических электродов, поскольку состояние и рельеф поверхности подложки, а также её физико-химические свойства оказывают большое влияние на качество формирования покрытия.

Данным характеристиками обладают различные виды фторопластовых мембран, доступные в огромном количестве модификаций.

Основными требованиями, предъявляемыми к подложкам для нанесения Pt/C каталитического слоя электродов ЭХС, являются [82-83]:

- возможность формировать на поверхности подложки тонкие и равномерные слои с различной степенью развития поверхности, имеющие хорошую адгезию;

- высокая механическая прочность при малых толщинах;
- химическая инертность к осаждаемым веществам, электролиту и определяемым агрессивным газам;
- физическая и химическая стойкость в диапазоне рабочих температур;
- низкое газовыделение в вакууме;
- достаточная пористость для минимального пневмосопротивления газовой фазы с одной стороны и для исключения протекания электролита, с другой.

Исходя из перечисленных требований, было решено исследовать возможность применения следующих фторопластовых мембран, в качестве подложки:

1 - мембрана фторопластовая гидрофобная МФФК-0 с диаметром пор 0,5 и 0,3 мкм и общей пористостью 80-85%;

2 - лента фторопластовая пористая марки УЗ общей пористостью 50% и 40 %;

3 - пористая пленка МФ-ФМ-400 с диаметром пор 0,5 и 1 мкм.

Микрофльтрационная фторопластовая композиционная гидрофобная мембрана марки МФФК представляет собой пористый пленочный материал на основе фторопласта Ф42Л (сополимер тетрафторэтилена и винилиденфторида) армированный различными неткаными материалами (полипропилен, лавсан) с размером пор 0,05; 0,15; 0,25; 0,45; 0,65 мкм. Мембрана устойчива к действию большинства сильных и слабых кислот и отличается высокой механической прочностью и термической стойкостью. Однако при испытаниях оказалось, что мембрана с самым низким рейтингом пор допускает протекание электролита, что по видимому связано с её высокой общей пористостью.

Лента фторопластовая пористая марки УЗ общей пористостью 50% и 40 % не выдержала испытания по механической прочности (общая пористость 50%) и по газопроницаемости (общая пористость 40%).

Материал пленки из политетрафторэтилена марки ФМ-400 представляет собой гидрофобную пористую пленку из российского сырья – порошка суспензионного политетрафторэтилена (ПТФЭ марки Ф-4, ГОСТ 10007-80) без каких-либо

добавок и наполнителей. Характеристики пористой структуры материала регулируются дисперсностью порошка ПТФЭ. При испытаниях материал показал высокие механические свойства, хорошую газопроницаемость, отсутствие протекания электролита. Кроме того, развитая поверхность пленки позволила получать идентичную поверхность катализатора.

Таким образом, в качестве подложки для нанесения катализатора служил фторопласт марки ФМ-400 (ПТФЭ) пористостью 50%, диаметром пор 1 мкм и толщиной 300 мкм без какой-либо дополнительной подготовки. Выбор данной подложки, помимо вышесказанного, обусловлен также её инертностью к агрессивным средам, а характеристики подобраны таким образом, чтобы соответствовать требованиям диапазонов внешнего и внутреннего давления, температуре, пористости.

2.4 Разработка технологических режимов магнетронного распыления Pt/C композита на пористые фторопластовые подложки

Сформулируем, основные требования, предъявляемые к получаемым тонким пленкам:

— высокая пористость для обеспечения газовой диффузии, но не приводящая к невоспроизводимости показаний сенсора (газопроницаемость – 0,2 – 0,6 л/мин);

— высокая проводимость для обеспечения оптимального токосъема, увеличения времени и стабильности работы электрохимического сенсора (сопротивление – не более 100 Ом);

— толщина электрода должна обеспечивать создание оптимального диффузионного слоя, при одновременном образовании эффективного двойного электрического слоя на поверхности электрода (толщина слоя – 0,1 – 1 мкм);

— максимальная чистота композита. Наличие примесей в пленке на уровне 1 % приводит к существенному увеличению фоновых токов, сокращает время ра-

боты сенсора, а также может в ходе эксплуатации привести к ложным срабатываниям датчика.

На свойства получаемого композита оказывают влияние подложка и условия в камере осаждения. С помощью соответствующих параметров подложки (шероховатости, пористости, структуры), регулирования вакуума, создание определенной газовой среды в камере и регулирования режимов горения плазмы, управление процессом распыления идет с хорошей воспроизводимостью.

Режимы магнетронного распыления должны обеспечивать создание Pt/C каталитических слоев, обладающих вышеуказанными характеристиками.

Одним из важных параметров распылительной системы является скорость осаждения пленок, определяемая в основном плотностью ионного тока и энергией ионов (ускоряющим напряжением). Кроме того, на скорость осаждения оказывают влияние и такие факторы, как расстояние мишень - подложка, размеры зоны эрозии, материал мишени и рабочее давление.

Основной параметр, влияющий на скорость распыления – это давление рабочего газа (аргона) в камере. При проведении исследований были получены следующие результаты (рис.2.4).

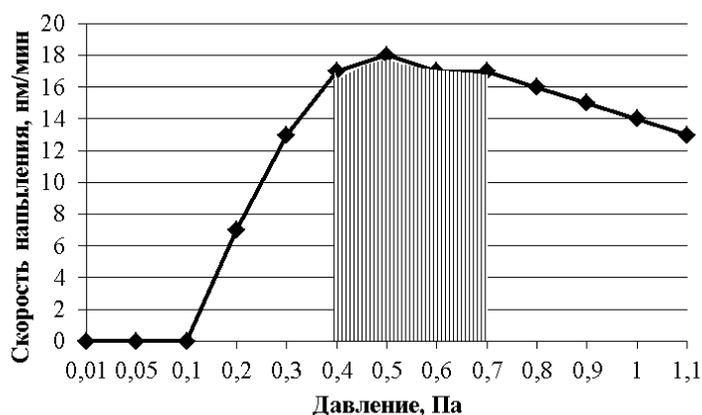


Рисунок 2.4 - Зависимость скорости осаждения от давления рабочего газа в камере.

Рассмотрев полученную зависимость, выделим следующие области значений давления:

- ниже 0,1 Па: процесс напыления невозможен;
- 0,1-0,3 Па: плазма загорается, однако процесс в данной области нестабилен. Наблюдаются периодические скачки напряжения и тока, плазма «мерцает», что приводит к очень низким скоростям распыления;
- 0,4-0,7 Па: область стабильной работы магнетрона. Небольшой скачок тока наблюдается только в начале распыления в течение 3-5 минут. Затем система работает стабильно;
- выше 0,7 Па: магнетрон работает стабильно, но начинается снижение скорости роста пленки. Данный факт связан, возможно, с эффектом перераспыления ионов композита быстрыми ионами: за счет высокой концентрации атомов аргона ионы композита сталкиваясь с ними, отлетают в направлении противоположной подложке[84].

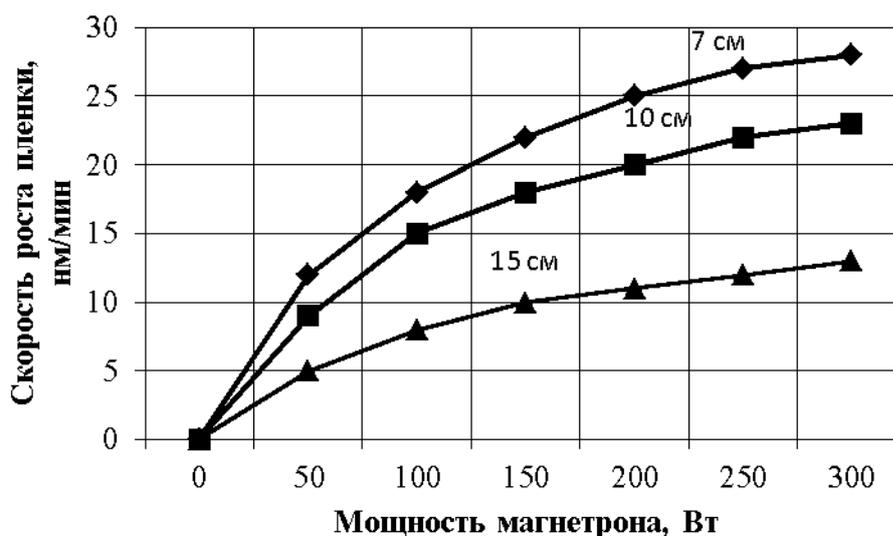


Рисунок 2.5 - Зависимость скорости осаждения от подводимой мощности в зависимости от расстояния мишень-подложка

Для максимальной скорости осаждения подложка должна быть размещена так близко к мишени, как это возможно при сохранении внешних очертаний области плазмы. В нашем случае расстояние мишень-подложка изменялось от 7 до 13 см. График зависимости скорости осаждения при различных мощностях магнетрона представлен на рисунке 2.5.

Особенностью магнетронов является неравномерное распределение плотности ионного тока на мишени, поэтому для выбора оптимального расстояния необходима оценка этого дополнительного параметра.

Приведем данные равномерности сопротивления синтезированных электродов на подложке при мощности магнетрона 150Вт для различных расстояний мишень-подложка (таблица 2.1). Выбор значения мощности магнетрона объясняется наиболее стабильной работой магнетрона в данном режиме, отсутствием пробоя и меньшей температурной нагрузкой на подложку. Кроме того, увеличение мощности выше 200 Вт, приводит к падению дисперсности композита, а, следовательно, к уменьшению его каталитической способности.

Таблица 2.1. – Зависимость однородности покрытия подложки в зависимости от расстояния мишень подложка при времени распыления 30 мин.

	Расстояние мишень подложка, см		
	7	10	15
Равномерность, %	90	95	93

Учтем также что, уменьшение нагрева подложки плазмой, за счет увеличения расстояния катод-подложка, снижает плотность пленки, а, следовательно, увеличивает её пористость[85].

Пористость композита определяется поверхностной диффузией атомов платина/углерод, которая, в свою очередь, зависит от энергии, которую передают поступающие на подложку атомы распыленного металла и соосаждающегося газа.

При увеличении давления атомы платины/графита испытывают между мишенью и подложкой многочисленные столкновения с частицами аргона, передавая, таким образом, атомам поверхностного слоя композита лишь малую долю своей начальной энергии. В результате поверхностная диффузия ослабевает, а образующаяся плёнка оказывается не такой плотной и содержит большое количество пор.

Для выполнения нашей задачи это является немаловажным фактором. Отсутствие достаточной газопроницаемости полученной мембраны приводит к

уменьшению/потере сигнала, слишком пористая мембрана будет приводить к вытеканию электролита.

В нашем случае, основным требованием к пористости являлось отсутствие промокания электрода. Проверка электродов полученных при мощности магнетрона 150Вт на расстояниях указанных в таблице 1 (проверялась выборка из 10 электродов каждого типа), такой проблемы не выявила – электроды являются гидрофильными.

Оценку газопроницаемости полученной мембраны проводили на специализированном стенде (рис.2.6) следующим образом.

Электрод закрепляли в герметичном приспособлении 6 и открывали баллон с воздухом. Давление воздуха повышали до отметки манометра равной 0,066 атм, с помощью вентиля точной регулировки. Газопроницаемость фиксируется с помощью ротаметра и считается приемлемой при значении от 0,2 до 0,6 л/мин

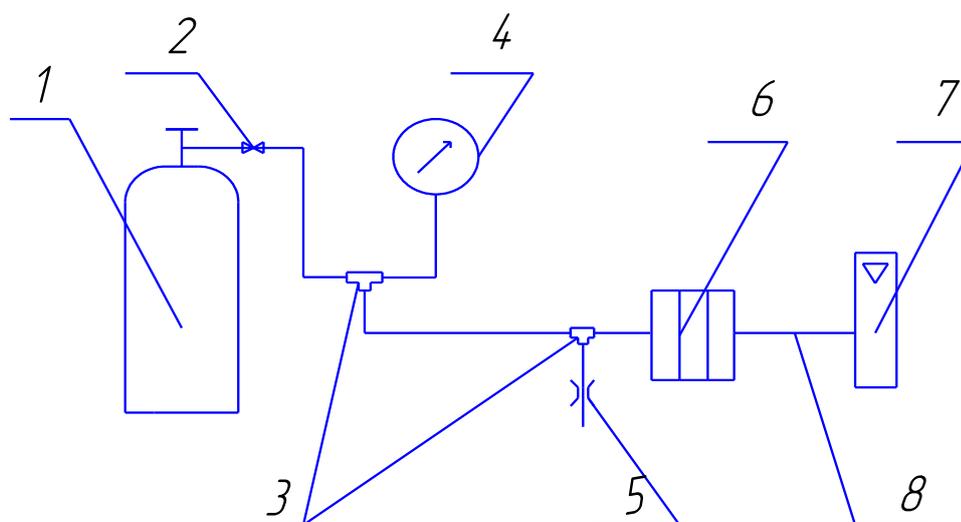


Рисунок 2.6 – Схема стенда для определения газопроницаемости мембраны: 1 - баллон с воздухом; 2 - вентиль точной регулировки; 3 – тройник; 4 – манометр; 5 – зажим; 6 - герметичное приспособление с анализируемым образцом; 7 – ротаметр; 8 - трубка ПВХ

Оценка газопроницаемости образцов площадью 225 мм² приведена в таблице 2.2.

Таблица 2.2. Зависимость средней газопроницаемости электродов (проверка выборки из 10 электродов каждого типа)

	Расстояние мишень подложка, см		
	7	10	15
Газопроницаемость, л/мин	0,2-0,4	0,3-0,5	0,5-0,7

На рисунке 2.7 представлено соотношение равномерности и газопроницаемости электрода в зависимости от расстояния мишень-подложка. Анализируя полученную зависимость, с учетом того, что газопроницаемость всех образцов лежит в пределах интервала 0,2 ÷ 0,6, оговоренного в требованиях, было выбрано оптимальное значение данного параметра – 10 см, как значение отвечающее максимуму значения равномерности.

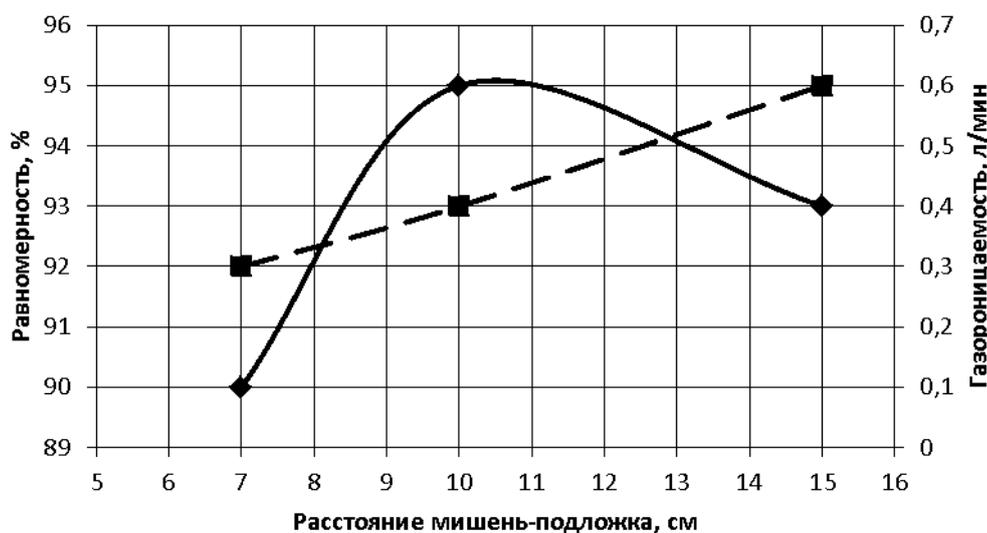


Рисунок 2.7 - Соотношение равномерности напыления подложки и газопроницаемости электрода в зависимости от расстояния мишень-подложка.

Интенсивность эрозии в зоне бомбардировки мишени ионами рабочего газа не равномерна – наибольший размер зоны наблюдается в месте увеличения удельного потока мощности. Как правило, зона эрозии мишени – канавка – образуется между полюсами магнитов.

В начале исследования результаты были получены для графитовой мишени МПГ-7. На основании полученных результатов было сделано заключение, что толщина платиновой полосы должна быть не более 4 мм, так как изменение глубины эрозии мишени при распылении на бóльшую величину, приводит к уменьшению скорости роста пленок на 35% по отношению к первоначальному значению. Поскольку данный параметр напрямую связан с толщиной получаемого катализатора, пропорционально указанному значению возрастает и время распыления, что приводит к увеличению производственных расходов в связи с увеличением времени работы установки.

На рисунке 2.8 представлен график зависимости скорости роста тонкой пленки от эрозии композитной мишени.

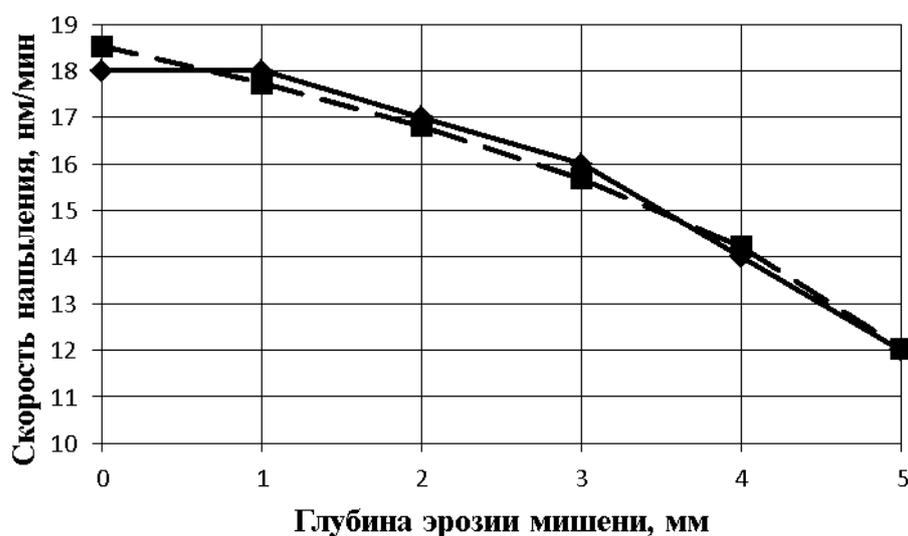


Рисунок 2.8 - Зависимость скорости напыления от глубины эрозии (сплошная линия – экспериментальный результат, пунктир - расчетные данные).

Видно, что глубина эрозии мишени до 1 мм никак не сказывается на скорости распыления, однако последующее увеличение глубины приводит к резкому снижению скорости распыления. Для автоматического управления процессом распыления была выведена зависимость скорости распыления мишени в зависимости от глубины эрозии мишени.

Рациональным решением для определения непосредственных взаимосвязей являлось построение регрессионных зависимостей между исследуемым фактором на основании экспериментов и использование полученных уравнений регрессии в качестве необходимых математических моделей.

Величина эрозии мишени контролировалась в диапазоне от 0 до 5мм с шагом 1 мм. На каждом этапе эксперимента фактические значения эрозии и соответствующие им значения скорости распыления фиксировались тоекратно.

Экспериментальные данные подверглись дальнейшей статистической обработке. Согласно данным эксперимента было получено уравнение регрессии, отражающее зависимость скорости распыления от толщины платиновой полосы, поскольку оценка данного параметра наиболее точна. Кроме того коэффициент распыления платины в 7-8 раз превышает коэффициент распыления углерода, в связи с чем логично оценивать именно уменьшение толщины платиновой полосы.

Результаты представлены на рисунке 2.8 (пунктирная линия).

Уравнение регрессии:

$$v = 12.031 \cdot d^{0.241} \quad (2.1)$$

Таким образом, для каждой толщины полосы платины можно рассчитать свое время распыления в зависимости от требований к толщине пленки.

Исходя из результатов исследования, а также оценив площадь основной области распыления, было решено использовать комбинированную мишень: платиновые полосы размерами 4*10*157 размещенные на графитовой плоской мишени (рис.2.3).

Такая компоновка позволяет использовать дорогостоящую платиновую мишень практически до полной её выработки, без потери эффективности распыления.

Для определения оптимального режима распыления были проведены исследования зависимости толщины полученной тонкой пленки от режимов работы DC магнетрона. Данный показатель напрямую связан с сопротивлением получаемого электрода, что является одним из основных параметров качества распыления.

Отметим, что толщина электрода должна обеспечивать создание оптимального диффузионного слоя, при одновременном образовании эффективного двойного электрического слоя на поверхности электрода.

Для обеспечения диффузии газа, толщина электрода должна быть минимальной. Для создания же эффективного двойного электрического слоя на границе электрод-электролит необходимо обеспечивать максимальную поверхность катализатора, определяемую развитием поверхности, глубиной пор и т.д..

Двойной электрический слой возникает на границе электролит-электрод и состоит из плотного адсорбционного слоя (слоя Гельмгольца) и диффузионного слоя (слоя Гуи-Чепмена). Толщина адсорбционного слоя δ определяется размерами противоионов, обычно она незначительна и не превышает 1 нм.

В диффузионном слое противоионы движутся хаотично, поэтому толщина данного слоя будет величиной зависящей от потенциала электрода и характера движения жидкости вблизи твердой поверхности, определяемой вязкостью среды, и может составлять от нескольких нанометров до сотен микрометров, в зависимости от свойств и состава системы.

При конструировании твердых электродов необходимо добиться постоянства толщины диффузионного слоя, как части двойного электрического слоя, во времени и равнодоступности всех участков поверхности электрода в диффузионном отношении для получения воспроизводимых результатов. При толщине электрода менее 100 нм это практически невозможно.

Электрод толщиной ~ 1 мкм сохраняет постоянство толщины диффузионного слоя во времени, но при такой толщине, скорее всего, будет наблюдаться агломерация частиц платины и снижение каталитической активности поверхности. Величина получаемого аналитического сигнала повышается при увеличении рабочей поверхности электрода [86], что также необходимо учесть при выборе толщин слоя.

Толщина напыленного слоя электрода рассчитывалась по формуле (2.2).

$$l = \frac{\Delta m}{\rho \cdot S} \quad (2.2)$$

где $d = 15\text{мм}$ - диаметр электрода, $S = 225\text{ мм}^2$ - площадь электрода, ρ - плотность напыленного композита (плотность рассчитывалась исходя из данных исследований состава образца с помощью электронной сканирующей микроскопии(ЭСМ)), Δm – разность массы электрода до и после распыления.

Время распыления для всех образцов было фиксировано и составило 26 мин. Сила анодного тока изменялась от 0,2 А до 0,3 А с шагом 0,02 А. Величина рабочего напряжения варьировалась от 400 до 600 В с шагом в 50 В.

Результаты исследования приведены в таблице 2.3

Таблица 2.3 – Расчетные толщины Pt/C пленок, синтезированных при различных значениях анодного тока и рабочего напряжения

		Толщина пленки, нм					
I, мА	U, В	200	220	240	260	280	300
		400	420	440	468	480	488
450	410	426,5	457	468	484		
500	400	415	438	451	465		
550	390	400	410	431	448		
600	380	392	397	426,5	437		

Полученные образцы испытывались кроме того на адгезию, гидрофобность и газопроницаемость.

На рисунке 2.9 представлена зависимость толщины пленок и газопроницаемости полученных тонких пленок от режима распыления.

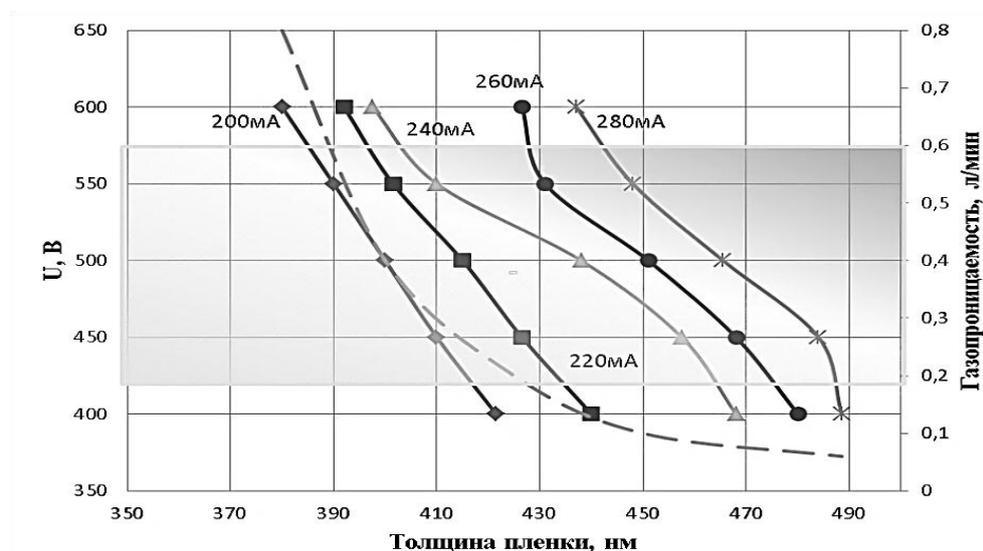


Рисунок 2.9 - Зависимость толщины и газопроницаемости тонких нанокompозитных пленок от режима распыления

Из анализа графика представленного на рисунке 2.9 видно, что при сопоставлении газопроницаемости пленки и её толщины, оптимальным значением разрядной силы тока является $I = 200$ мА, поскольку газопроницаемость пленок полученных при данном режиме соответствует требованиям, предъявляемым к синтезируемым тонким пленкам. Диапазон рабочих напряжений, как видно, варьируется от 420 до 570 В.

Для проведения дальнейших работ было решено выбрать значение напряжения из середины интервала – 500В.

Таким образом, был выбран оптимальный для наших задач режим напыления: $U = 500$ В, $I = 200$ мА. Скорость роста нанокompозитных слоев катализатора при этом составила 15-17 нм/мин.

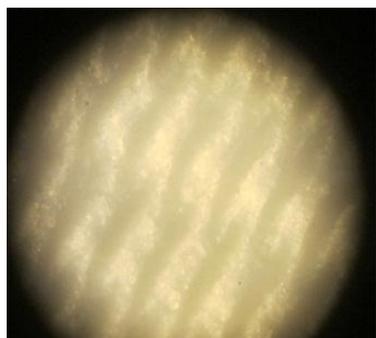
Подводя итогу, укажем экспериментально определённый режим для синтеза платино-графитового композита требуемой чистоты, пористости и газопроницаемости:

Рабочее напряжение, В	500
Сила анодного тока, мА	200
Рабочее давление, Па	0,4-0,7
Расстояние мишень-подложка, см	10

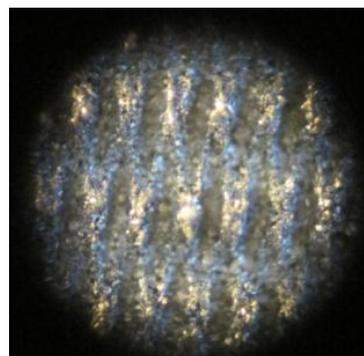
2.5 Анализ структуры поверхности каталитических Pt/C слоев.

Анализ поверхности полученного Pt/C композита синтезированного при выбранных параметрах системы, был проведен с помощью различных видов микроскопии.

На изображениях чистой и напыленной подложки, сделанных с помощью микроскопа универсального Биомед 6 видно, что полученная мелкодисперсная пленка (рис.2.10 (б)) точно повторяет рельеф подложки (рис 2.10(а)). Однако, в узлах «ромбов» подложки частицы платины агломерируют. Данный факт указывает на необходимость максимально возможного сокращения времени распыления, для сохранения дисперсности платины и однородности покрытия.



(a)



(б)

Рисунок 2.10– Внешний вид чистой подложки (а) и напыленного на подложку Pt/C композита.

Более детальное исследование поверхности с помощью конфокального рамановского микроскопа с возможностью работы в режиме атомно-силового микроскопа WITec alpha300 RA (рис.2.11) подтверждает агломерацию платины в узлах решетки

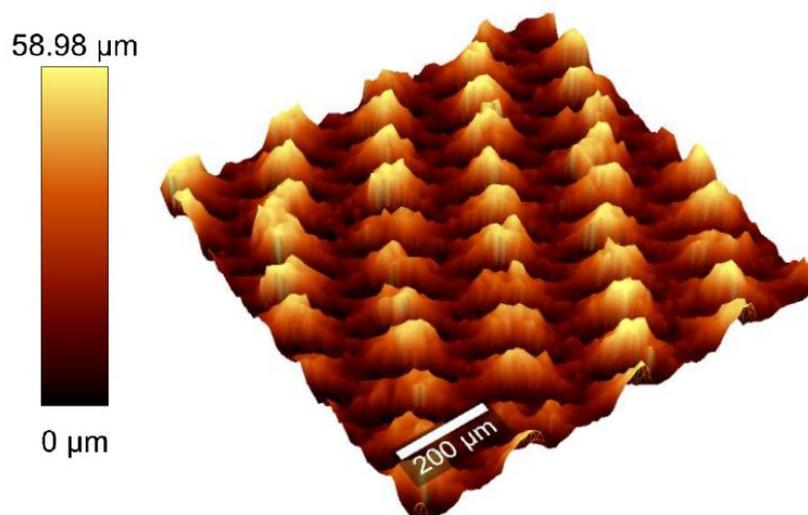


Рисунок 2.11 Топография платино-графитового композита

Кроме того, в ходе данного исследования было доказано, что углерод, присутствующий в композите – аморфной формы (рис.2.12).

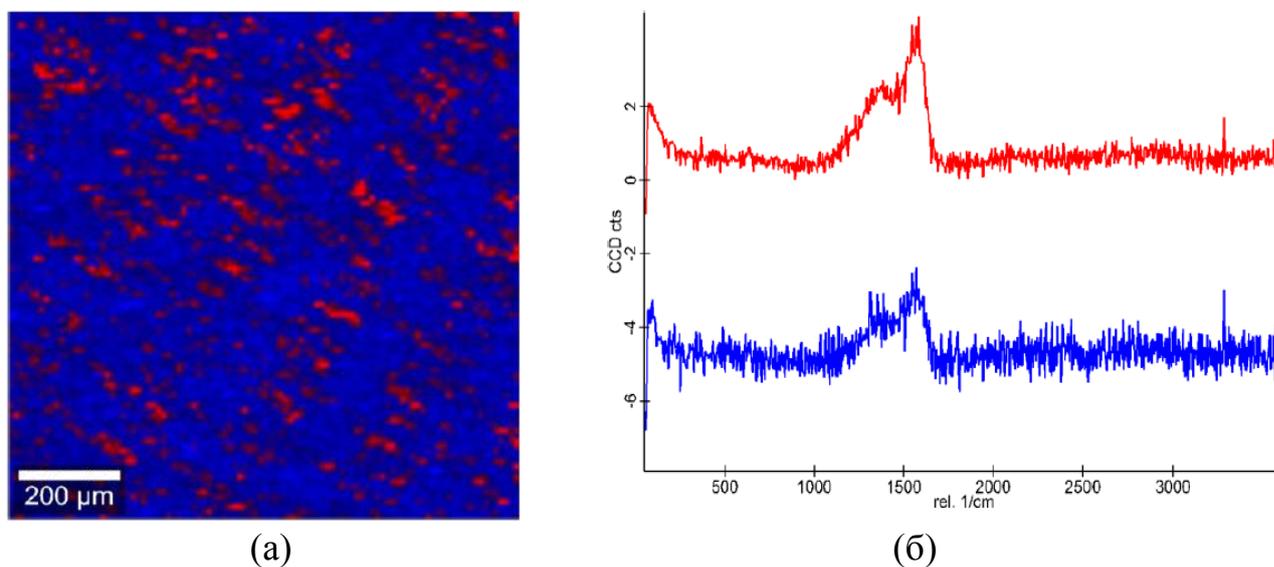
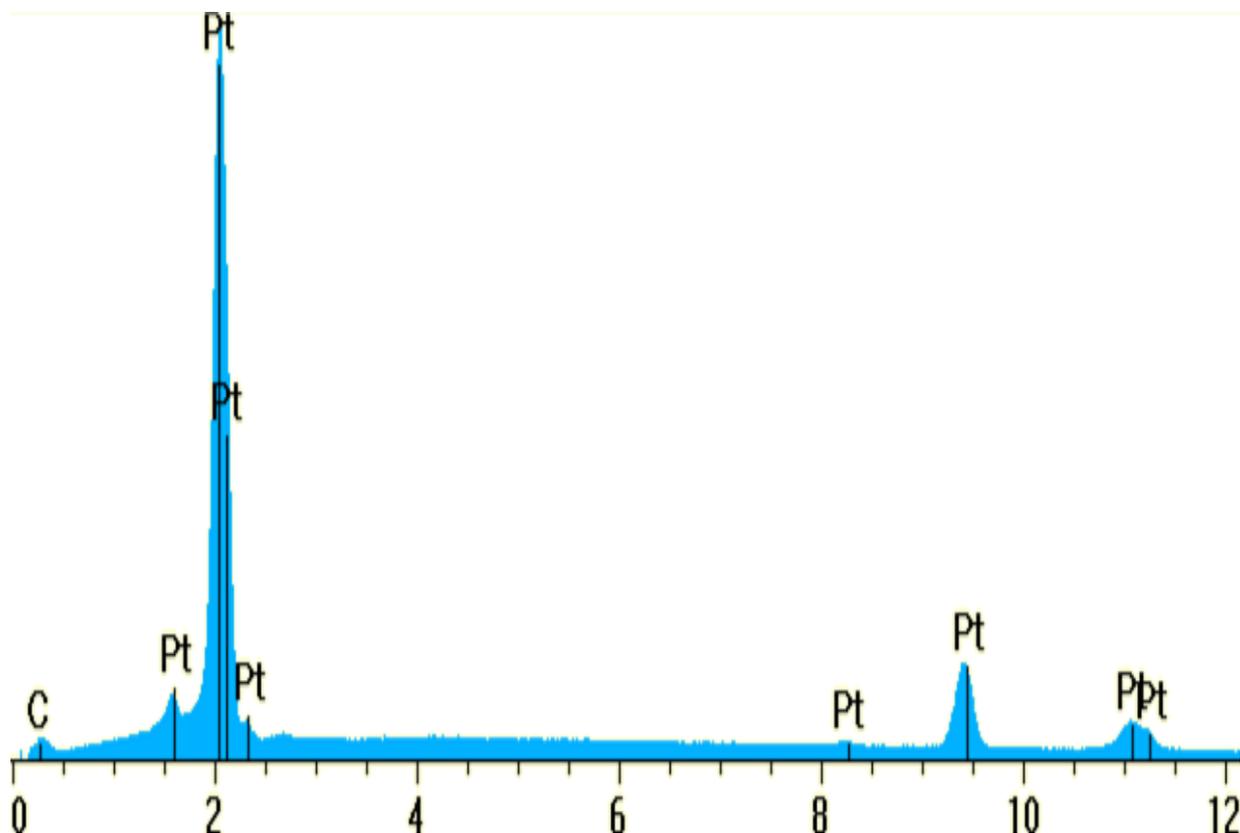


Рисунок 2.12 – а) топография поверхности с цветовым указанием распределения платины (синий цвет) и аморфного углерода (красный цвет) на поверхности электрода; б) усредненные рамановские спектры

Проведя дополнительно исследование поверхности композита с помощью энергодисперсионного спектрометра Princeton Gamma-Tech, была доказана чистота полученной тонкой пленки (рис.2.13)



Element	Wt%	At%
Pt	92.48	43.10
C	7.52	56.90
Total	100.00	100.00

Element	Wt%	At%
Pt	92.75	44.07
C	7.25	55.93
Total	100.00	100.00

Рисунок 2.13 – Результаты исследования полученного Pt/C композита с помощью энергодисперсионного спектрометра Princeton Gamma-Тес с указанием процентного соотношения платины и графита в двух произвольных точках

Структурные особенности полученных тонких пленок, хорошо согласуются со структурами пленок, описанными в литературных источниках[87-89].

В данных работах рассмотрены свойства углеродных тонких пленок, а также свойства а-С:Н пленок синтезированных методом магнетронного распыления на постоянном токе, содержащих Ni, Cu и Pt. Авторами работ, было установлено, что введенные примеси металлов образуют в аморфной матрице а-С:Н нанокластеры различных размеров. Кроме того, результаты просвечивающей электронной микроскопии показали, у пленок с низкой долей металлической фракции металлические кластеры структурно изолированы друг от друга. Выше перколяционного порога (15-20% атм.) металлические кластеры образуют перколяционную сетку из нанокластеров платины и золота, приводящую к металлической проводимости пленок.

Таким образом, разумно предположить, что оптимальным для работы электрода, будет такая толщина катализатора, которая позволит обеспечить стабильность перколяционного механизма проводимости платины в графите.

Выводы к главе 2

1. Обоснованы основные преимущества метода магнетронного распыления в сравнении с термическими и другими способами осаждения в вакууме.

2. Разработана конструкция установки магнетронного распыления, позволяющая решать поставленную в работе задачу синтеза платино-углеродного композита. В качестве макетной установки была использована имеющаяся на предприятии установка вакуумного напыления ВУ-1А, доработанная затем под поставленную задачу, путем удаления ненужных узлов и оснащения протяженным магнетроном постоянного тока для работы с мишенями непосредственного охлаждения.

3. Обоснован выбор подложки для осаждения пленок. В качестве оптимального решения подложки для нанесения катализатора выбран фторопласт марки ФМ-400 (ПТФЭ) пористостью 50%, диаметром пор 1 мкм и толщиной 300 мкм без какой-либо дополнительной подготовки. Выбор данной подложки обусловлен её инертностью к агрессивным средам, высокими механическими свойствами, хорошей газопроницаемостью, отсутствием протекания электролита, а характеристики подобраны таким образом, чтобы соответствовать требованиям диапазонов внешнего и внутреннего давления, температуре, пористости.

4. Определен оптимальный режим распыления платино-графитовой мишени на установке магнетронного распыления постоянного тока с точки зрения требований к электродам ЭХС: рабочее напряжение – 500 В, сила анодного тока – 200 мА, рабочее давление – 0,4-0,7 Па, расстояние мишень-подложка – 10 см.

5. Получены тонкие пленки платино-графитового композита с различными толщинами и процентом содержания платины.

6. Проведено исследование химического состава, чистоты и структуры поверхности напыленного композита. Установлена взаимосвязь между исследуемыми параметрами поверхности и технологическими параметрами распыления.

Глава 3. Электрохимические исследования углерод-платиновых нанокompозитов.

Кроме основных требований, предъявляемых к получаемым тонким Pt/C пленкам сформулированных в главе 2, необходимо получение требование максимально развитой поверхности получаемого композита, так как это является характеристикой каталитической активности композита

Для оценки реальной площади поверхности, напрямую связанной с каталитической активностью сенсора, полученных в нашей работе электродов решено было использовать электрохимический метод – метод циклической вольтамперометрии [90-91].

По вольтамперометрическим кривым можно не только оценить обратимость электродной системы, сделать вывод о характере адсорбционно-десорбционного процесса (фарадеевский и нефарадеевский), определить электроактивные промежуточные соединения и т.д., но и рассчитать реальную площадь активной поверхности электрода. Основной характеристикой пика окисления – восстановления является потенциал на полувысоте пика тока $E_{1/2}$.

Данный метод основан на окислении сорбированного монооксида углерода или на анализе процессов адсорбции и десорбции водорода, кислорода или других химических элементов. Вид циклической вольтамперограммы (ЦВА) зависит от всех особенностей, происходящих в ЭХС.

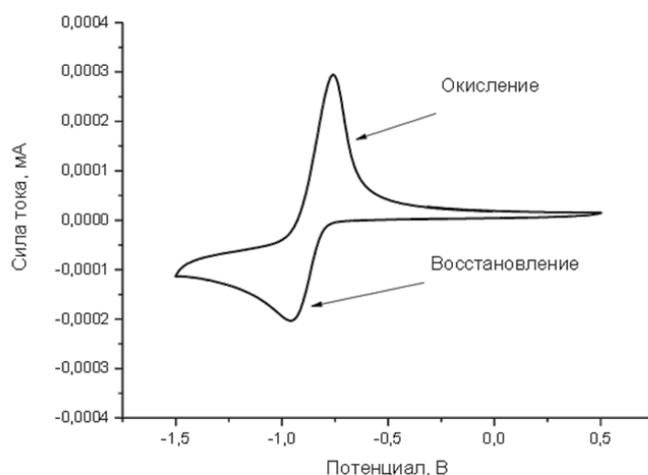


Рисунок 3.1 - Типичный вид кривой циклической вольтамперометрии

3.1 Способ проведения электрохимических исследований Pt/C рабочего электрода в составе ЭХС

Для проведения электрохимических исследований с целью оценки необходимого времени распыления = оптимальной толщины напыленного композита, методом магнетронного распыления были изготовлены различные партии образцов толщина напыленного композита для которых изменялась от 0,2 до 0,4 мкм (в зависимости от времени распыления), концентрация платины от 70 до 90 % вес. (в зависимости от соотношения площадей углеродной и платиновой мишеней).

Разница в соотношении площадей углеродной и платиновой мишени достигалась установкой от 2 до 4 полос платины на углеродную основу.

Сопrotивление электродов измерялось миллиомметром цифровым АМ-6000 (пределы измерений от 200 мОм до 2000 Ом) на расстоянии 1 см между контактами.

Характеристики полученных образцов приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Основные характеристики электродов синтезированных методом магнетронного распыления.

№ образца	Содержание платины, вес. %	Время нанесения, мин	Сопrotивление электрода, Ом	Толщина слоя, нм
1	90	5	170	200
2	90	15	96	320
3	90	26	15	400
4	70	20	150	200
5	70	40	74	430

Для изготовления напыленных электродов необходимой конфигурации на выбранной ленте использовали маску. Фторопластовая лента нарезалась на полоски, взвешивалась и закреплялась на металлическом держателе с помощью маски (рис. 3.2), который затем устанавливался на систему вращения подложек.

Время распыления варьировалось в соответствие с таблицей. Для каждого типа образца было изготовлено 24 электрода. Данные в таблице и далее являются усредненными по полученному количеству образцов.

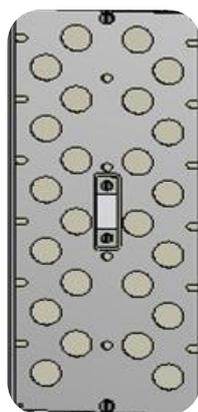


Рисунок 3.2 - Внешний вид маски для напыления рабочих электродов

На рисунке 3.3 изображены электроды синтезированные методом магнетронного распыления.



а)



б)

Рисунок 3.3 – Синтезированные электроды: а) сравнительный-вспомогательный б) рабочий электрод синтезированные методом магнетронного распыления.

Помимо указанных пяти образцов исследовался образец №6, синтезированный с помощью «намазной» технологии. Платина для данного типа электродов, полученная методом, описанным в работах [92-93], смешивалась со связующим материалом. Затем наносилась (намазывалась) на подложку и отжигалась в течение часа при температуре 350°C . Сопротивление электрода при этом составило 10 Ом .

Для исследований использовали электрохимический сенсор (ЭХС), представляющий собой стандартную трехэлектродную ячейку с жидким электролитом (рисс. 3.4 - 3.5)[94].

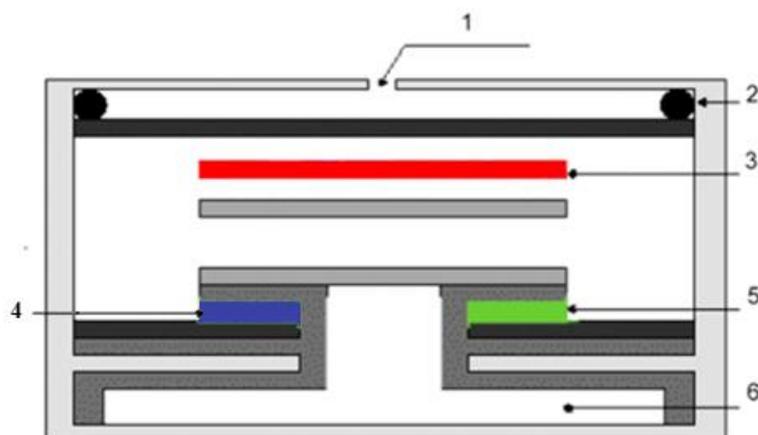


Рисунок 3.4 – Схема устройства ЭХС. 1 - диффузионный барьер; 2 - фиксирующее кольцо; 3 - рабочий электрод; 4 - электрод сравнения; 5 – компенсационный (вспомогательный) электрод; 6 - электролит

В качестве фонового раствора использовали 0,5 молярный водный раствор серной кислоты ($0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$), поскольку данный электролит обладает высокой электропроводностью. Раствору серной кислоты, так же, характерны низкая скорость коррозии электрода и низкая скорость испарения. Кроме того, рабочий диапазон водного раствора серной кислоты вышеуказанной концентрации от -40 до 90°C , а образующиеся в ходе химических реакций продукты полностью в нем растворимы, что обеспечивает полный их отвод от рабочего электрода, исключая загрязнение каталитических центров.

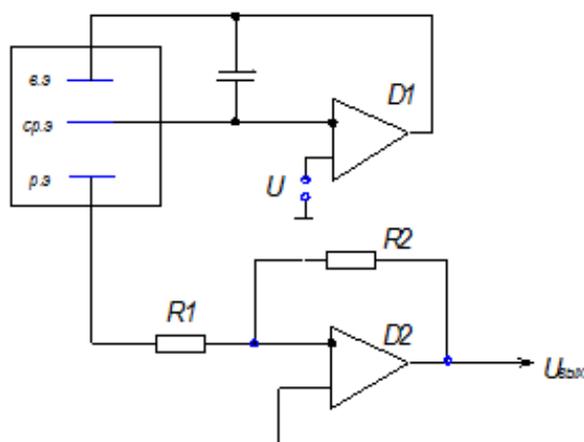
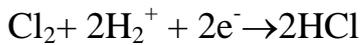
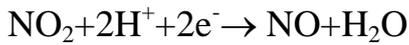
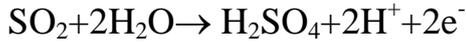
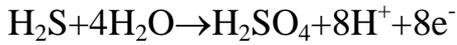


Рисунок 3.5 – Трехэлектродная схема включения ЭХС (р.э. – рабочий электрод, ср.э. – сравнительный электрод, в.э. – вспомогательный электрод)

Рассмотрим более подробно процессы, происходящие на электродах ЭХС:

1) на измерительном или рабочем электроде происходит одна из следующих реакций:



2) на вспомогательном (компенсационном или противоэлектродом) – происходит реакция:



В результате в ЭХС возникает ток между рабочим и вспомогательным электродами, описываемый общей реакцией:



3) на электроде сравнения поддерживается постоянная разность потенциалов относительно рабочего электрода. Через данный электрод ток практически не протекает. Основной задачей электрода сравнения является создание стабильного опорного потенциала.

Величина разности потенциалов между рабочим и сравнительным электродами имеет большое значение для обеспечения чувствительности и селективности ЭХЯ к измеряемому газу и выбирается из условия обеспечения предельного тока, протекающего в ЭХС в результате реакции.

Однако увеличение разности потенциалов между электродами с целью повышения чувствительности ЭХС не может продолжаться неограниченно, поскольку при определенных значениях разности потенциалов происходит растворение активной массы электродов и в ЭХС начинают протекать электролитиче-

ские процессы не связанные с окислением или восстановлением измеряемого газа (электролиз).

Экспериментальные электрохимические исследования осуществлялись с помощью потенциостата “Элинс” *PS – 8 nano*.

Очистка электродов, перед установкой в ЭХС, проводилась в 3 % перекиси водорода в течение 20 мин. Затем электрод несколько раз ополаскивается дистиллированной водой, и высушивается. При проведении очистки оценивается смачиваемость электрода: при контакте поверхности с водой не должно наблюдаться капель или несмачиваемых частей поверхности. При обнаружении несоответствий электрод выбраковывается.

При проведении измерений применялись поверочные газовые смеси (ПГС) (табл.3.2).

Таблица 3.2. Характеристики ПГС

Компонентный состав	Содержание измеряемого компонента, мг/м ³	Пределы допускаемой погрешности аттестации, мг/м ³
Аргон газообразный высший сорт ГОСТ 10157-79		
СО - воздух	100	±3

Для стандартизации поверхности электродов перед проведением измерений ЭХС вначале продували аргоном в течение 15 минут, а затем циклировали (20 циклов) в диапазоне 0...1200 мВ со скоростью развертки 50 мВ/с, затем снимали фоновую ЦВА в атмосфере Ar.

Диапазон изменения потенциала был выбран с учетом электродного потенциала платины – 1,2 В. Развертку начинали и останавливали при нулевом напряжении для снижения поляризации исследуемого образца.

Для определения активной площади поверхности катализатора на электроде, через ЭХС продували СО в течение 10 мин, затем пропуская Ar удаляли монооксид углерода из объема электролита и регистрировались ЦВА при скорости развертки 20мВ/с в диапазоне 0...1200 мВ, где наблюдали пик окисления адсорбированного на частицах платины СО. Вычитая из полученной ЦВА фоно-

вую, рассчитывали количество электричества, соответствующего десорбции CO , и величину удельной поверхности Pt/C композита .

Площадь пиков рассчитывали с помощью программного обеспечения PS_Pack2, предназначено для работы со всеми с потенциостатами “Элинс”.

3.2 Экспериментальные результаты электрохимических исследований рабочего электрода

Результаты электрохимических исследований электродов приведены на рисунках 3.6 – 3.8

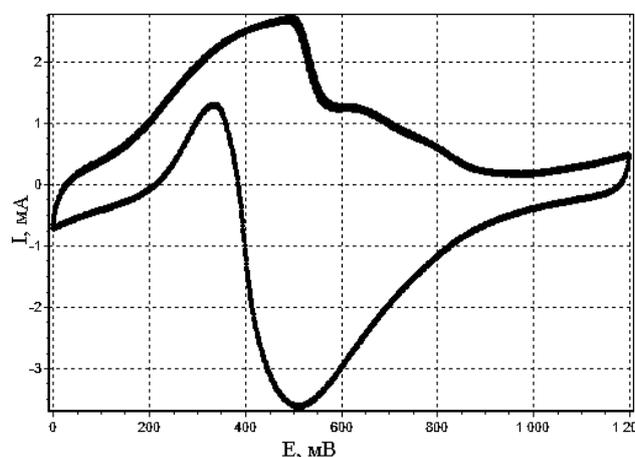


Рисунок 3.6 - Фоновая ЦВА ЭХС с электродом полученным методом магнетронного распыления.

На рисунке 3.6 приведена типичная фоновая ЦВА ЭХС с электродом полученным методом магнетронного распыления платино-графитовой мишени. На ЦВА присутствуют пики в катодной и анодной областях в области ~ 500 мВ. Исходя из анализа взаимного расположения (разность потенциалов между вершинами пиков находится в пределах $0,04 - 0,06$ В)[95] эти пики можно отнести к одной окислительно-восстановительной паре и говорить об обратимости происходящего процесса, а анализируя их положение на оси напряжения, отнести к пикам разложения и восстановления электролита ($0,45$ В).

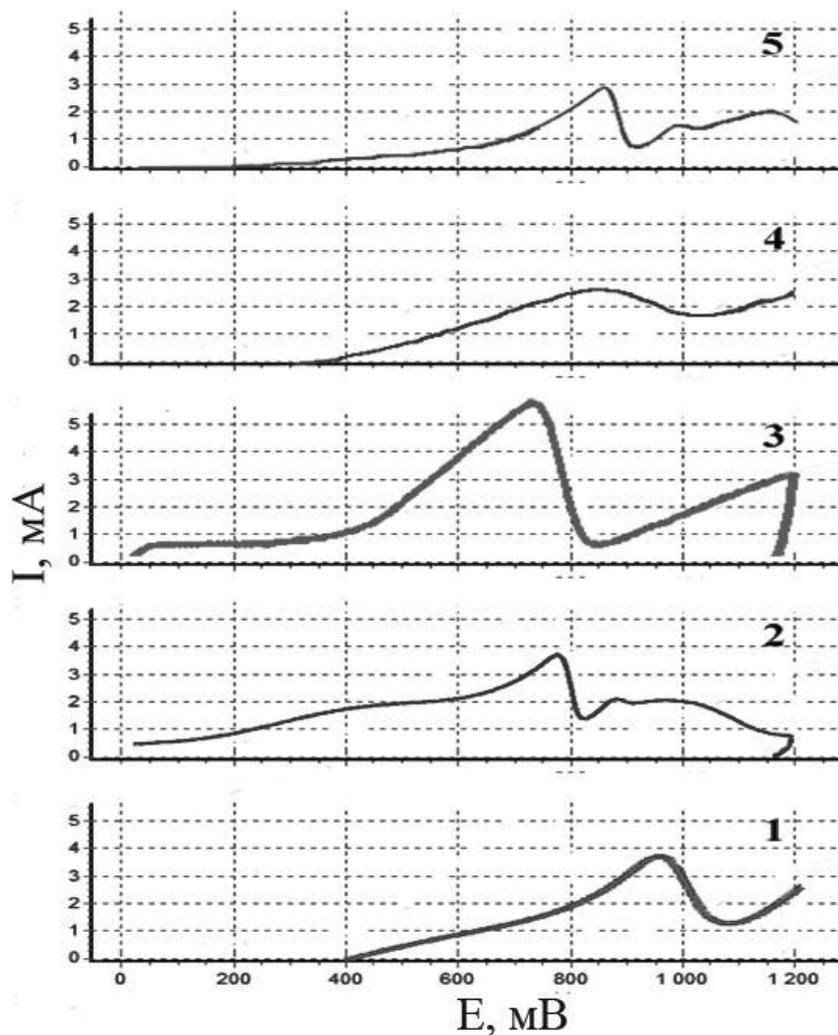


Рисунок 3.7 – Фрагменты ЦВА в области адсорбции монооксида углерода (параметры электродов указаны в таблице 3.1)

На рисунке 3.7 для наглядности вынесены пики адсорбции СО для каждого из электродов, полученных методом магнетронного распыления. Отметим, что максимум пиков смещается и изменяет амплитуду при изменении условий синтеза электрода, что указывает на формирование частиц платины, с различной кристаллографическими индексами.

Кроме того, смещение потенциала в сторону бóльших положительных значений свидетельствует об уменьшении скорости переноса электронов в исследуемых процессах.

Анализ полученных данных позволяет заключить, что для электрода №3 характерно наличие наиболее высоких пиков адсорбции СО и кислорода. Данный факт может указывать на бóльшую каталитическую активность полученного электрода, что вероятно связано с более эффективным протеканием электрохимических процессов на трехфазной границе электрод/электролит/реагент (за счет меньшего омического сопротивления носителя).

Для образцов №1 и №4 наблюдается максимальное смещение пика адсорбции к кислородной области. Смещение пиков практически в кислородную область связано, вероятно, с малой толщиной электрода, что в свою очередь приводит к высокому омическому сопротивлению электрода и к наличию большего количества дефектов, обуславливающих более прочную связь монослоя СО с поверхностью [96].

На ЦВА намазного электрода (рис. 3.8) отчетливо виден пик окисления СО, отсутствующий на всех ЦВА напыленных электродах.

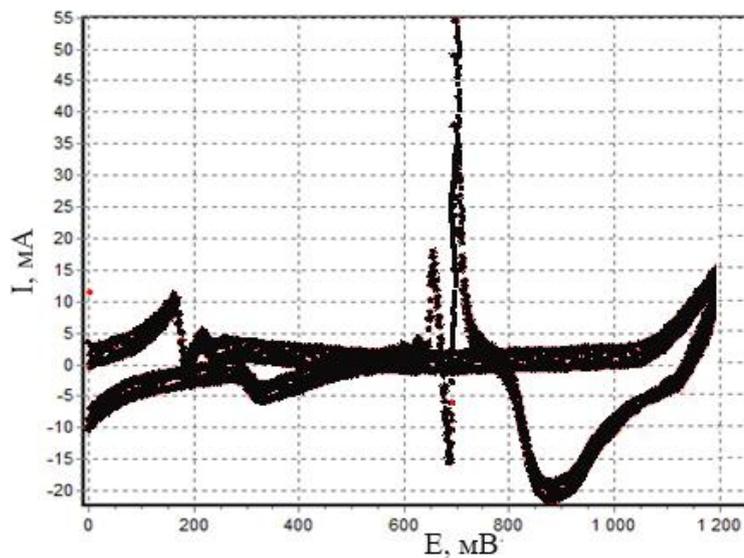


Рисунок 3.8 – Циклическая вольтамперограмма ЭХС с намазным электродом при предварительной продувке СО

Оценим площадь активной поверхности электродов, исходя из полученных ЦВА. Площадь активной поверхности платины рассчитывалась соотношением 3.1 [97,98]:

$$S = \frac{Q}{0.420 \text{ мКл} \cdot \text{см}^{-2}} \quad (3.1)$$

Где Q – количество электричества соответствующее пику адсорбции на ЦВА (мКл), $0.420 \text{ мКл} \cdot \text{см}^{-2}$ – количество электричества, затрачиваемое на адсорбцию монослоя СО.

Для сопоставления результатов исследований была измерена величина фонового сигнала и коэффициента чувствительности, собранных ЭХС с помощью специально разработанного стендового оборудования.

Чувствительность ЭХС ($K_{\text{ч}}$) определяется как зависимость значения выходного сигнала от концентрации определяемого компонента газовой смеси и равна отношению изменения выходного сигнала, к изменению значения концентрации определяемого компонента (3.2):

$$K_{\text{ч}} = \frac{I_K - I_H}{C_K - C_H} \quad (3.2)$$

где I_H, I_K – соответственно начальный и конечный пределы изменения выходного сигнала; а C_H, C_K – начальный и конечный пределы изменения концентрации.

Величина фонового тока (токовый сигнал, снимаемый с выхода ЭХС, подключенного к стенду, без подачи на ЭХС определяемого компонента) определялась при подаче на ЭХС воздуха кл.1 ГОСТ 17433-80

При проведении измерений применялись поверочные газовые смеси (ПГС) (табл.3.3).

Таблица 3.3 - Характеристики ПГС

Компонентный состав	Содержание измеряемого компонента, мг/м ³	Пределы допускаемой погрешности аттестации, мг/м ³
СО - воздух	100	±3
СО - воздух	5533	±100

Основные измеренные и рассчитанные в ходе работы величины представлены в таблице 3.4 (образцы 1-5 – ЭХС с электродами полученными методом магне-

тронного распыления, образец №6 – ЭХС с «намазным» электродом).

Таблица 3.4 - Основные характеристики ЭХС и значения площади электрохимически активной поверхности их электродов, рассчитанной по результатам циклической вольтамперометрии.

№ образца	Фоновый ток, (мкА)	Коэффициент чувствительности, мкА/мг/м ³	Потенциал максимума пика адсорбции СО, мВ	Площадь электрохимически активной поверхности катализатора на электроде ЭХС, 10 ³ см ²
1	1	0,0032	950	0,035
2	0,4	0,0043	780	0,038
3	0,03	0,0064	700	0,06
4	0,82	0,0038	850	0,02
5	0,1	0,0048	850	0,05
6	0,01	0,2	680	2,3

Полагая, что частицы платины сферические, можно утверждать, что размер частиц платины на поверхности электрода обратно пропорционален удельной площади активной поверхности [99,100], представляющей собой сумму наружных поверхностей всех частиц, имеющих в единице его объема или массы и зависящей от размера, формы и микроструктуры частиц:

$$d \sim \frac{1}{S_{уд}}$$

Исходя из результатов расчетов, получаем, что размер частиц платины на намазном электроде в 100 раз меньше, чем на напыленном. Полученные данные хорошо согласуются с результатами ЭСМ исследований поверхности электродов (см. рис 3.9 а, б). Для изучения морфологии поверхности образцов использовали сканирующий электронный микроскоп JEOL JSM-5910LV.

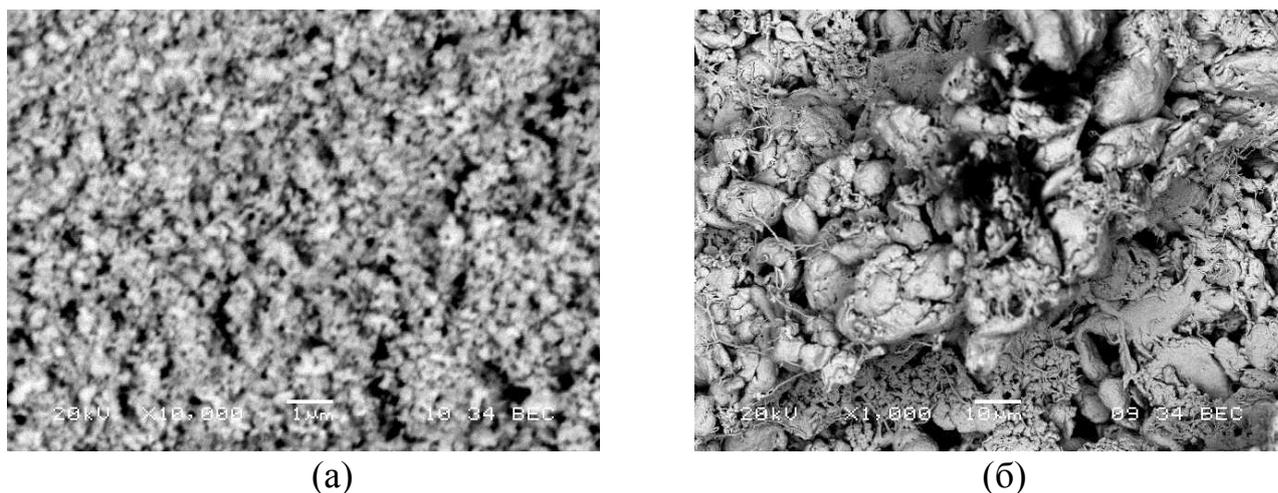


Рисунок 3.9 - Микрофотографии поверхности электродов: а) намазной электрод – разрешение 1 мкм, б) напыленный электрод – разрешение 10 мкм.

Обратим внимание еще на один факт (рис.3.5-3.6) - ширина пика адсорбции СО намазного электрода составляет 20-30 мВ, в то время как, для напыленного ширина пика 100-300мВ. На основе этого можно предположить, что намазной электрод состоит из кластеров платины примерно одного размера с преобладанием грани (100), чего нельзя сказать о напыленном – наличие кластеров различных размеров и граней разной ориентации приводит к уширению пиков на ЦВА [94,101].

Анализируя данные таблицы 3.4, можно сделать вывод, что перспективными для проведения дальнейшего исследования могут быть электроды образцов №3 и №5. Оба образца имеют соразмерный коэффициент чувствительности и площадь электрохимически активной поверхности катализатора на электроде. Однако, заметим, что для образца № 5 наблюдается довольно высокий уровень фонового тока, что закономерно для образца с повышенным содержанием углерода в матрице катализатора. В пользу правильности выбора образцов говорит и тот факт, что для образцов с номерами 1,2,4 коэффициент чувствительности через 7 дней составил 0,5 от первоначального значения, а через 3 недели - 0,3. Для образцов №3,5 в течение первого месяца коэффициент чувствительности практически не изменился.

На основании выбора образцов определим оптимальную толщину получаемой каталитической пленки – 400-450 нм. Данная толщина слоя обеспечивает не только создание эффективного двойного электрического слоя на границе электрод-электролит обусловленный максимальной поверхностью катализатора, но и формирование стабильной во времени сетки платины приводящей к осуществлению перколяционного механизма проводимости.

Кроме того, необходимо также провести исследование работоспособности совместной работы образца №6 в качестве рабочего электрода с напыленными сравнительным и вспомогательным электродами для ЭХС на СО.

Выводы к главе 3

В данной главе приведено краткое описание электрохимического способа оценки каталитической активности напыленных и «намазного» рабочих электродов – метода циклической вольтамперометрии, описано устройство трехэлектродной ячейки с жидким электролитом, используемой для проведения исследований.

Также, дано обоснование выбора электролита для ЭХС, приведено подробное описание методики проведения электрохимических исследований.

В ходе электрохимических исследований платино-графитового композита:

1. Проведены предварительные исследования полученных образцов электродов, установленных непосредственно в трехэлектродную электрохимическую ячейку, методом циклической вольтамперометрии для расчета площади электрохимически активной поверхности катализатора на электроде и определения максимальной каталитической активности образцов. Максимальной площадью активной поверхности катализатора на электроде обладает «намазной» электрод, что является логичным, поскольку на его поверхности нанесена высаженная платиновая чернь. Из напыленных образцов электродов наибольшей площадью поверхности катализатора обладают образцы №3 и №5.

2. Проведен анализ полученных ЦВА. При анализе полученных ЦВА на основании того факта, что ширина пика адсорбции СО намазного электрода составляет 20-30 мВ, а для напыленного – 150-400мВ, сделан вывод, что намазной электрод состоит из кластеров платины примерно одного размера с преобладанием грани (100). В тоже время для напыленного наличие кластеров различных размеров и граней разной ориентации приводит к уширению пиков на ЦВА.

3. Проведена оценка фоновых токов и коэффициентов чувствительности ЭХС к угарному газу. В результате для ЭХС №№3,5,6 определенный фоновый ток имеет минимальное значение $\leq 0,1$ мкА/мг/м³. Коэффициент чувствительности для данных электродов имеет максимальное значение.

4. По результатам исследований выбраны образцы для проведения дальнейших исследований параметров и характеристик ЭХС – электроды №№3,5,6 (табл.3.3).

5. Определена оптимальная толщина напыляемого нанокompозитного Pt/C каталитического слоя – 400 – 450 нм, обеспечивающая создание эффективного двойного электрического слоя на границе электрод-электролит и формирование стабильной во времени сетки платины, приводящей к осуществлению перколяционного механизма проводимости.

Глава 4. Исследования параметров и характеристик электрохимических сенсоров H_2S и CO с тонкопленочными Pt/C электродами.

В главе 3 были определены образцы электродов для проведения исследований параметров в составе разрабатываемых электрохимических сенсоров. Выбор электродов был обусловлен исследованиями их каталитической активности как функции площади активной поверхности катализатора, а также согласно оценке фонового тока и коэффициента чувствительности ЭХС, с установленными в них данными электродами.

Одними из основных параметров ЭХС являются: чувствительность, перекрестная чувствительность, время отклика, предел обнаружения, долговременная стабильность, температурная зависимость фонового тока и коэффициента чувствительности, дрейф сигнала, воспроизводимость [102-105]. Поэтому эти характеристики ЭХС будут исследованы в данной главе, с тем, чтобы установить соответствие разработанной технологии области её применения.

Приведем основные характеристики выбранных образцов рабочих электродов для ЭХС (табл. 4.1):

Таблица 4.1 – Основные характеристики образцов, выбранных для исследований в качестве рабочих электродов ЭХС.

№ образца	Содержание платины, вес. %	Сопротивление электрода, Ом	Толщина слоя, нм	Площадь электрохимически активной поверхности катализатора на электроде ЭХС, 10^3 см^2
3	90	15	400	0,06
5	70	74	430	0,05
6 (намазной)	100%	10	1000	2,3

Сравнительный и вспомогательный электроды, установленные во все ЭХС, синтезированы методом магнетронного напыления и обладают сопротивлением 10-20 Ом.

Полученные пленочные нанокомпозитные электроды были установлены в электрохимические сенсоры, для проведения дальнейших испытаний (рис.4.1)



Рисунок 4.1 – Электрохимические сенсоры CO и H₂S

Для исключения разночтений, здесь и далее обозначим ЭХС №3,5 – ЭХС, где рабочий, сравнительный и вспомогательный электроды, синтезированы методом магнетронного распыления, а ЭХС № 6 - ЭХС в котором, рабочим электродом служил «намазной» платиновый электрод, а сравнительный и вспомогательный синтезированы методом магнетронного распыления.

В качестве электролита использовалась 0,5 М серная кислота.

Далее приведены усредненные данные для 24 исследованных электрохимических сенсоров каждого типа.

4.1. Исследование чувствительности ЭХС к H₂S и CO.

Коэффициент чувствительности ЭХС к определяемому веществу, являющийся количественной характеристикой чувствительности, это мера степени изменения аналитического сигнала сенсора при изменении концентрации определяемого вещества.

Для определения коэффициентов чувствительности был собран стенд, аттестованный метрологической службой предприятия, схема которого приведена на рисунке 4.2.

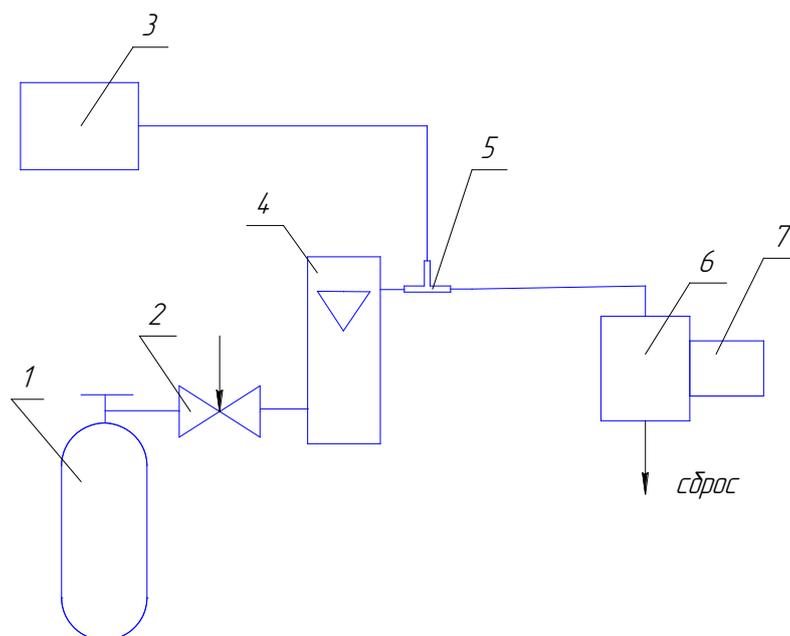


Рисунок 4.2 - Схема проверки чувствительности ЭХС : 1 - баллон с ПГС (для проверки чувствительности к СО); 2 - вентиль точной регулировки; 3 – генератора микропотоков сероводорода ГДП-102; 4 – ротаметр; 5 – тройник (стеклянный или из нержавеющей стали); 6 -приспособление для продувки ПГС; 7 – ячейка.

Принцип действия ГДП-102 основан на смешении потока газа-разбавителя и потока целевого компонента, создаваемого с помощью сменных источников микропотока (ИМ). В качестве газа-разбавителя применяется азот по ГОСТ 9293-74 или поверочный нулевой газ (ПНГ) - «нулевой воздух» по ТУ6-21-5-82 или синтетический воздух - ГСО-ПГС состава O_2/N_2 с номинальным содержанием объемной доли O_2 20,5 %, номер по Госреестру 3732-87.

Технические характеристики генератора газов ГДП-102

Диапазон создаваемых концентраций, мг/м ³ :	0,15-3 0,7-20	Относительная погрешность, % ±10 ±8
Расход газа разбавителя, л/мин	0,3 - 1,5	плавно
Предел допускаемой относительной погрешности расхода, %:	± 2	
Установка температуры термостата, ° С	30 - 120	с дискретностью
Предел допускаемой абсолютной погрешности температуры, ° С	± 0,2	для участка 30-70 ° С

Характеристики поверочных газовых смесей применяемых для определения коэффициентов чувствительности приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 - характеристики ПГС

№ ПГС	Компонентный состав	Содержание измеряемого компонента, мг/м ³	Пределы допускаемой погрешности аттестации, мг/м ³
1.	СО - воздух	100	±3
2.	СО - воздух	5533	±100
3.	H ₂ S - воздух	40	±4
4.	H ₂ S - воздух	210	±21

В ходе работы были определены коэффициенты чувствительности ЭХС к сероводороду и угарному газу. Величина фонового тока (токовый сигнал, снимаемый с выхода ЭХС, подключенного к стенду, без подачи на ЭХС определяемого компонента) определялась при подаче на ЭХС воздуха кл.1 ГОСТ 17433-80. Чувствительность к сероводороду определена для концентрации 40 мг/м³, чувствительность к угарному газу для ячейки №6 определялась при подаче ПГС №1, для ячеек №3,5 – ПГС №2. Расчёт чувствительности к угарному газу и сероводороду производили согласно формуле 3.2

Таблица 4.3 – Характеристики ЭХС, выбранных для проведения испытаний

№ ЭХС	Фоновый ток, мкА	Чувствительность к СО, мкА/мг/м ³	Чувствительность к H ₂ S, мкА/мг/м ³
3	0,01	0,0064	0,45
5	0,1	0,0048	0,3
6	0,05	0,2	0,4

Зависимости сигналов ЭХС относительно концентрации газа (при подаче ПГС № 1,2 и №4) имеют линейный характер. Данные зависимости представлены на рисунках 4.3 и 4.4.

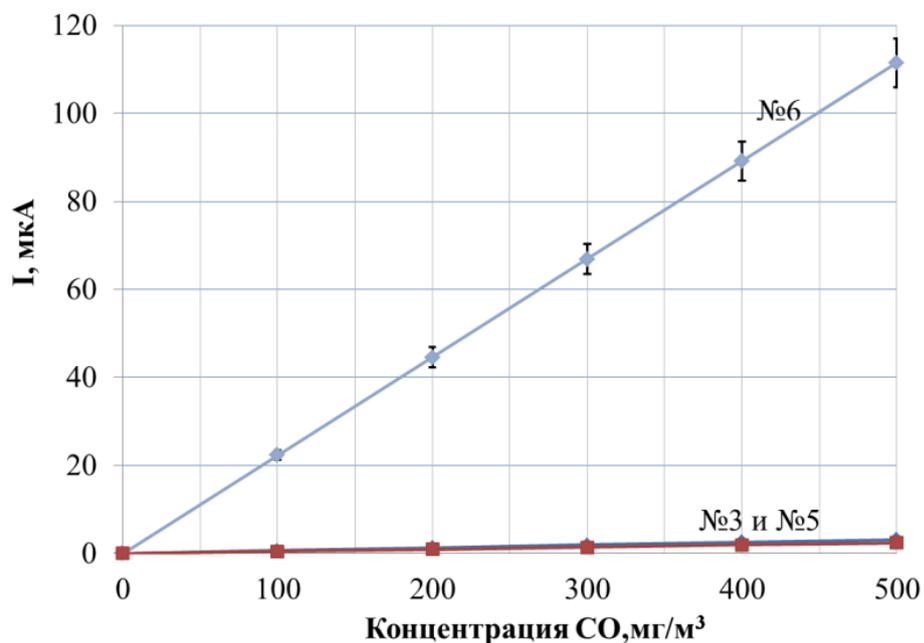


Рисунок 4.3 – зависимости сигналов ЭХС относительно концентрации угарного газа

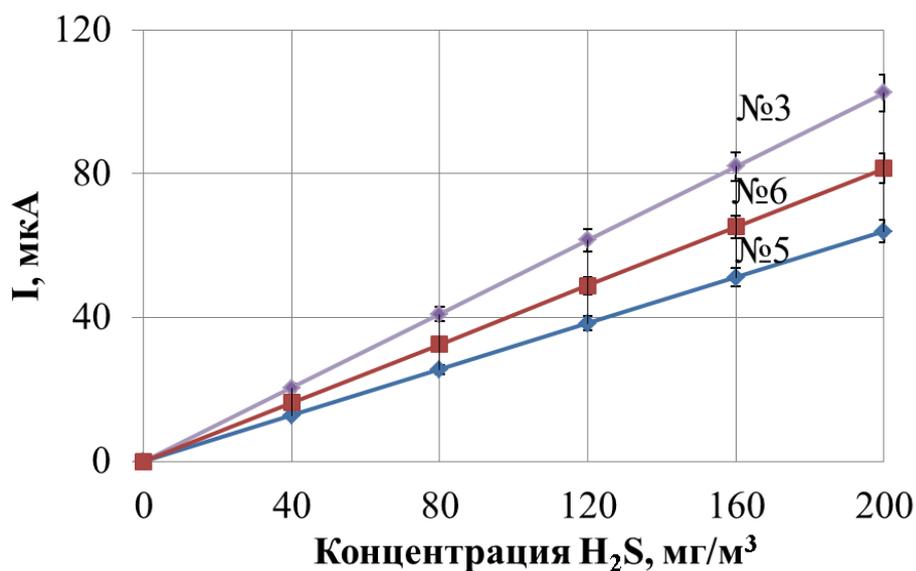


Рисунок 4.4 – зависимости сигналов ЭХС относительно концентрации сероводорода

Анализ полученных зависимостей показывает, что образцы №3 и №5 не обладают какой-либо заметной чувствительностью к угарному газу даже при подаче высоких концентраций газа.

В тоже время образец № 6 обладает чувствительностью к сероводороду в два раза превышающей чувствительность к угарному газу. Подобная зависимость в принципе была предсказуемой, поскольку платиновая чернь, используемая для изготовления «намазного» электрода, обладает высокой каталитической активностью по отношению к данным газам. Для исключения перекрестной чувствительности и увеличения селективности конструкция ЭХС №6 была доработана с учетом установки фильтра с наполнителем в виде химически активного поглотителя кислых газов (рис. 4.5), подобранного таким образом, чтобы не создавать дополнительного пневматического сопротивления.

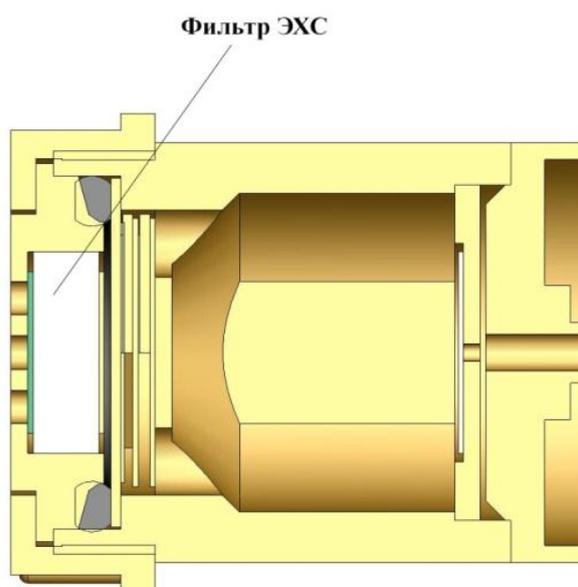


Рисунок 4.5 – ЭХС №6 с фильтром

Зависимости сигналов ЭХС относительно концентрации сероводорода после установки фильтра в ЭХС №6 представлены на рисунке 4.6

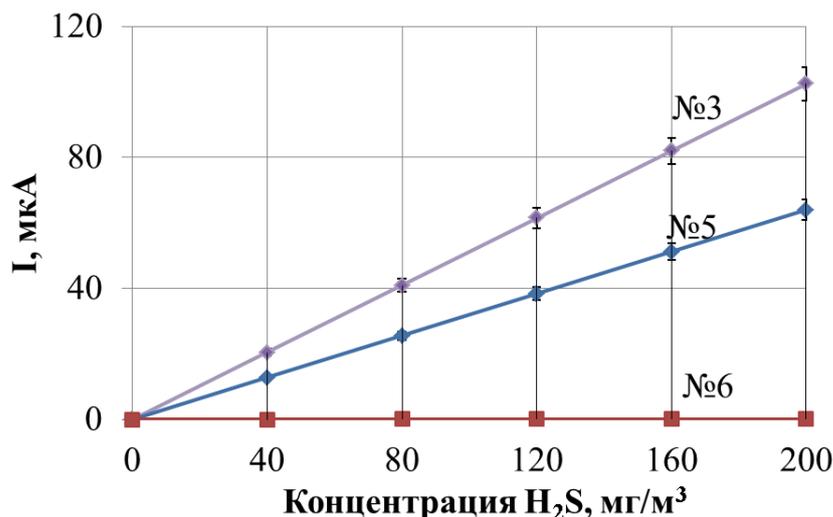


Рисунок 4.6 – зависимости сигналов ЭХС относительно концентрации сероводорода после установки фильтра в ЭХС №6

Значение основной абсолютной погрешности (Δ_d , мг/м³) в точке проверки, приведенное на графиках рассчитывалось по формуле 4.1:

$$\Delta_d = \frac{I_n - I_1}{K_q} - C_n \quad (4.1)$$

где I_n - показание сенсора в проверяемой точке при подаче измеряемого компонента, мкА;

I_1 - показание сенсора, зафиксированное при подаче чистого воздуха, мкА;

C_n - действительное значение концентрации измеряемого компонента в проверяемой точке, мг/м³;

K_q - чувствительность, рассчитанная согласно формуле 3.2

Рассчитанная таким образом погрешность для всех сенсоров не превысила ± 5 мг/м³ для ЭХС № 6, и ± 2 мг/м³ для ЭХС № 3,5 для конечной точки измерений и не более $\pm 0,5$ мг/м³ для ЭХС № 6, и $\pm 0,2$ мг/м³ для ЭХС № 3,5 для начальной (нулевой) точки измерений

Из анализа графика на рисунке 4.5 очевидно, что установкой фильтра достигнута необходимая селективность – отклик данного ЭХС на сероводород находится в пределах фоновых токов.

4.2. Исследование перекрёстной чувствительности ЭХС H_2S и CO к основным токсичным газам

Перекрестная чувствительность - чувствительность сенсора к нескольким компонентам анализируемого газа одновременно. Учет данного параметра необходим для устранения причин возможного ложного срабатывания датчика с установленным в нем сенсором.

Расчет перекрестной чувствительности был проведен на основании экспериментальных данных, полученных при калибровочных измерениях с использованием сенсоров для выбранного набора газов.

Для проведения измерений, в собранную для проверки схему (рис.4.2) вначале в течение 3 минут подавался чистый воздух (фиксируется фоновый ток) затем в течение 3 минут определяемый газ (фиксируется отклик на газ) и на основании формулы 3.2 рассчитывается чувствительность к определенным газам.

После проведения измерений, ячейку вновь продувают чистым воздухом, до достижения значений силы тока равным фоновым.

Перекрестная чувствительность ЭХС оценивалась для веществ указанных в таблице 4.4.

Выбор веществ для исследования перекрестной чувствительности сенсоров обусловлен наибольшей вероятностью нахождения этих веществ в газовой пробе одновременно с определяемым компонентом, а также в соответствии с основными требованиями потребителей на настоящий момент времени.

Таблица 4.4 – неопределяемые компоненты и их концентрации

№ ПГС	Компонентный состав	Содержание измеряемого компонента, мг/м ³	Пределы допускаемой погрешности аттестации, мг/м ³
1.	CO - воздух	100	± 3
2.	H_2S - воздух	40	± 4
3.	SO_2 - воздух	10	10 % отн.

№ ПГС	Компонентный состав	Содержание измеряемого компонента, мг/м ³	Пределы допускаемой погрешности аттестации, мг/м ³
4.	NO ₂ - воздух	10	10 % отн.
5.	HCl - воздух	50	10 % отн.
6.	Cl - воздух	25	10 % отн.
7.	CH ₂ O - воздух	2	10 % отн.
8.	C ₂ H ₄ O - воздух	190	±3
9.	NH ₃ - воздух	150	10 % отн.

Экспериментально оцененное значение перекрестной чувствительности исследуемых электрохимических сенсоров на сероводород и монооксид углерода представлено в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – перекрестная чувствительность ЭХС

Тестируемый газ	Химическая формула	Концентрация, мг/м ³	Показания сенсоров, мг/м ³		
			№6	№3	№5
Хлор	Cl ₂	25	0	0	0
Монооксид углерода	CO	100	100	0	0
Сероводород	H ₂ S	40	0,5	40	40
Двуокись азота	NO ₂	10	0,3	0	0
Водород хлористый	HCl	50	0	0	0
Двуокись серы	SO ₂	10	0	0	0
Формальдегид	CH ₂ O	2	0	0	0
Окись этилена	C ₂ H ₄ O	190	0	0	0
Аммиак	NH ₃	150	0	0	0

Анализируя полученные данные можно заключить, что необходимость учитывать дополнительную погрешность, связанную с недостаточной селективно-

стью, отсутствует. Кроме того, данные полученные относительно ЭХС №6 подтверждают необходимость и правильный выбор установленного фильтра. Отмеченные отклики ЭХС №6 на сероводород и двуокись азота значительно меньше ПДК

4.3. Исследование времени установления показаний ЭХС

Время установления показаний электрохимического датчика задается свойствами материала диффузионной мембраны (коэффициентом проникания газа в этот материал), конструкцией мембраны и ее геометрией внутри корпуса.

Для всех ЭХС собранных на основе напыленных электродов были сняты зависимости времени скачкообразного изменения концентрации измеряемого газа и момента, когда показание газоанализатора достигает заданной доли установившегося значения.

Сероводород и монооксид углерода подавались в течение 3 минут до фиксации установившегося значения. Типичные зависимости при концентрациях газа 40 мг/м^3 и 20 мг/м^3 для сероводорода и 100 мг/м^3 и 200 мг/м^3 для монооксида углерода представлены на рисунках 4.7 и 4.8.

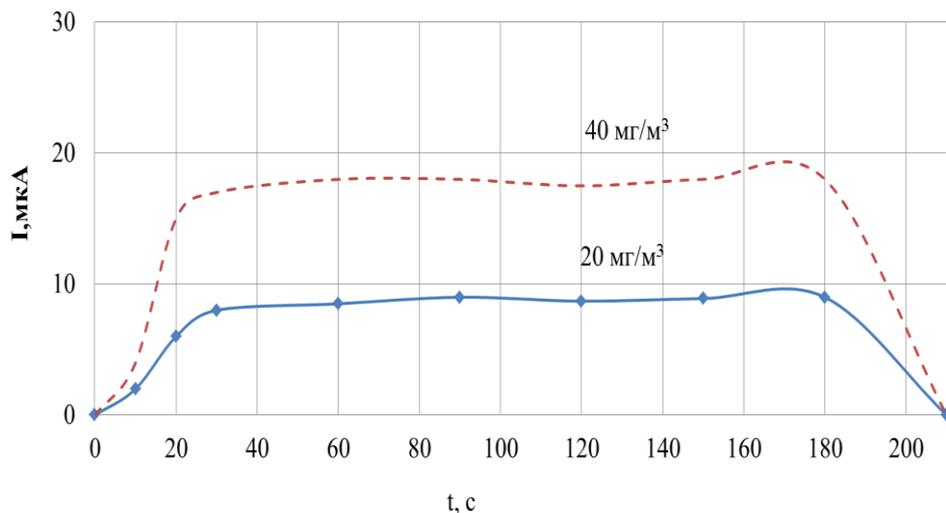


Рисунок 4.7 - ЭХС №3,5. График зависимости силы тока от времени подачи сероводорода.

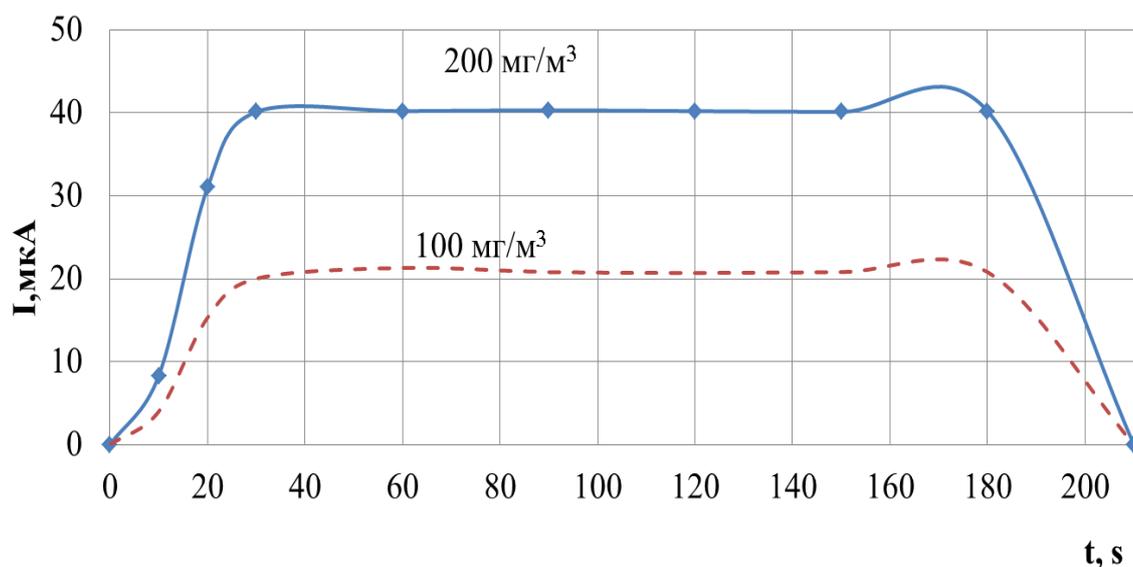


Рисунок 4.8 - ЭХС №6. График зависимости силы тока от времени подачи угарного газа.

Графики зависимости сигнала ЭХС №3 и №5 от концентрации монооксида углерода, а также ЭХС №6 от концентрации сероводорода не приводятся, поскольку перекрестная чувствительность к этим газам у исследуемых ЭХС отсутствует.

Анализируя полученный результат можно отметить, что время $T_{0,9}$ (время достижения уровня сигнала составляющего 90% от максимального) не превышает 30 секунд для ЭХС №3 и №6. Для ЭХС №5 время $T_{0,9}$ - 50 с.

Увеличение времени установления показаний для ЭХС №5 возможно связано с его недостаточной каталитической активностью, связанной с меньшим содержанием платины в композите.

Полученные времена установления показаний позволяют заключить, что исследуемые ЭХС являются вполне конкурентоспособными изделиями, поскольку времена установления показаний ЭХС предлагаемых на рынке сенсоров варьируется от 20 до 60 сек.

4.4. Исследование долговременной стабильности ЭХС.

Выходной сигнал датчика может увеличиваться или уменьшаться с течением времени. Долговременная стабильность зависит от процессов старения, которые изменяют электрические, механические, химические и термические свойства материалов, из которых изготовлен датчик.

При оценке долговременной стабильности ЭХС использовали те же ПГС №1 и №3 (п.4.2).

Оценка проводилась в чистом воздухе непрерывно в течение 200 дней. Один раз в (7 ± 1) дней на сенсоры подавался определяемый компонент в течение 8 часов. Показания снимали перед подачей определяемого компонента, после установления показаний и перед прекращением подачи определяемого компонента.

По результатам оценок (данные усреднены до месяца) была построена экспериментальная зависимость выходного сигнала ЭХС от времени. Оценка изменения выходного сигнала проводилась в течение непрерывной работы сенсоров.

Типовое изменение выходного сигнала ЭХС в течение 6-ти месяцев представлено на рисунке 4.9.

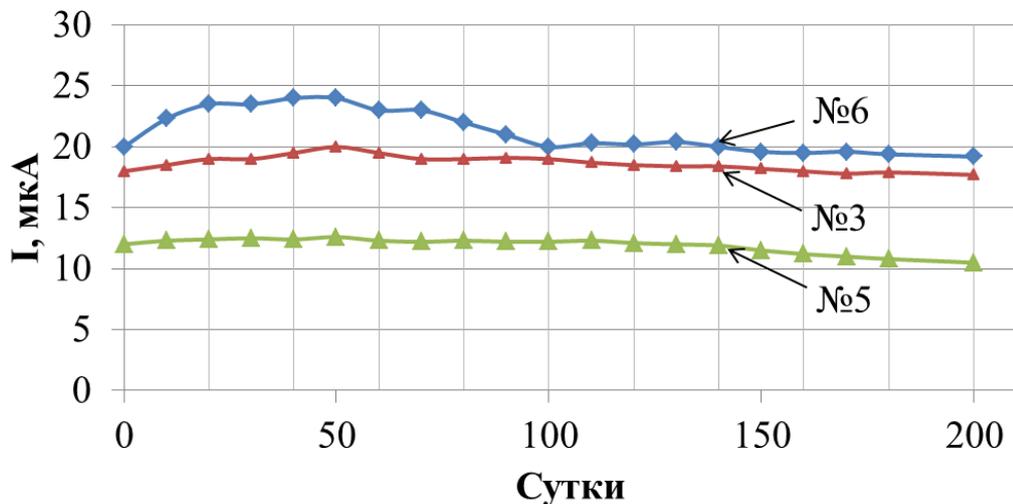


Рисунок 4.9. Изменение чувствительности ЭХС во времени.

Из рис. 4.9. видно, что чувствительность ЭХС остается практически неизменной в течение 6 месяцев.

Наблюдаемое в районе 50 дней увеличение ЭХС, возможно связано с установлением режима трехфазной системы. Далее значение выходного сигнала практически не изменяется.

Падение выходного сигнала за 6 месяцев непрерывной работы составило в среднем для ЭХС №3 – 1,2%, для ЭХС №5 – 12,5%, для ЭХС №6 – 4 %. Таким образом, ЭХС №5 показал наиболее нестабильные во времени результаты.

4.5. Исследование температурной зависимости фонового тока и коэффициента чувствительности ЭХС.

Температура оказывает воздействие на почти все технические характеристики сенсора, такие как скорость реакции - время установления показаний, чувствительность, изнашивание и т.д.

Температурный диапазон, выбранный для проведения исследований, обусловлен в первую очередь максимальной и минимальной температурой существования раствора электролита и старением сенсора. При температурах выше 50⁰С ускорится старение сенсора, при температурах ниже -40⁰С начинается замерзание раствора электролита, замедляется скорость реакции.

Для проведения климатических испытаний электрохимических сенсоров была использована напольная климатическая камера ТС-G -180 (рис. 4.9). Камера предназначена для проведения испытаний в диапазоне от -40⁰С до +150⁰С с возможностью расширения температурного диапазона от -60/-70⁰С до +150⁰С.

Камера имеет систему контроля ВDBC2 и управление через шестидюймовый черно-белый сенсорный экран. Система безопасности контролирует перегрев, перегрузки в электросети, открытую дверь.



Рисунок 4.10 - Климатическая камера TC-G -180

Технические характеристики климатической камеры TC-G -180

Объем, л	180	
Система управления	BDBC ² system (Сбалансированное осушение и управление подогревом)	
Температура	Диапазон	- 40°C to +150°C
	Погрешность	±2.0°C
	Нестабильность	±0.5°C
Время	Нагрев	50 мин (-40°C → 120°C)
	Охлаждение	60 мин (20°C → -40°C)
Датчик	Температура	Платиновый термометр Pt 100

При проведении испытаний баллоны с ПГС находились вне камеры. Для фиксации значений, сенсоры выдерживались не менее 1 часа при заданной температуре.

Типовая температурная зависимость чувствительности ЭХС на сероводород и монооксид углерода и значений фонового тока в диапазоне температур от -20 °С до +50 °С на рис. 4.11 и 4.12 соответственно.

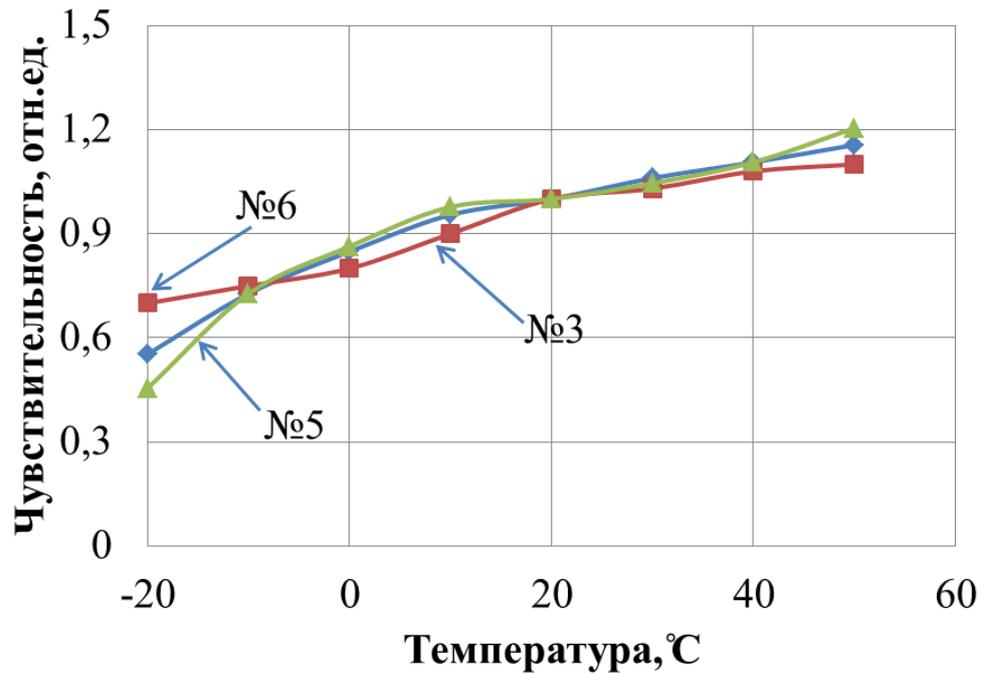


Рисунок 4.11 - Температурная зависимость чувствительности ЭХС в диапазоне температур от -20°C до $+50^{\circ}\text{C}$.

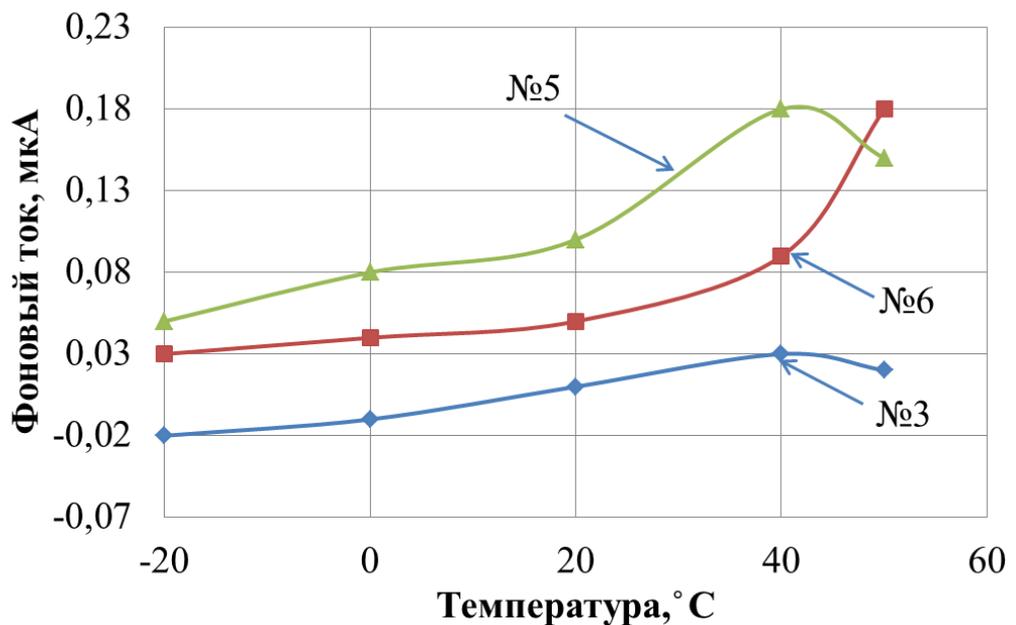


Рисунок 4.12 – Типовая температурная зависимость фонового тока ЭХС

Из рис.4.12 видно, что фоновый ток ЭХС начинает заметно меняться при температуре выше 40°C , что возможно связано с началом протекания дополнительных сторонних реакций в ЭХС и с изменением характеристик электролита.

Анализируя данные графиков представленных на рисунках 4.11 - 4.12 становится очевидной необходимостью учета дополнительной погрешности по температуре.

Исследуем также изменение времени отклика сенсоров при изменении температуры. В таблице 4.6 приведены полученные данные.

Таблиц 4.6 - зависимость времени отклика ЭХС от температуры

Температура, °С	Время отклика, с		
	№3	№5	№6
-20	54	90	63
-10	33	68	32
0	28	50	28
10	26	53	27
20	25	50	25
30	23	49	22
40	21	45	21
50	17	37	15

Видно, что при понижении температуры время отклика уменьшается. Данный факт легко объясним и закономерен, поскольку он обусловлен свойствами электролита. С понижением температуры электролит становится более вязким и, следовательно, электрохимические процессы протекают в нем много медленнее. В связи с данным фактом необходимо также вводить поправки в управление сенсором.

4.6 Исследование зависимости чувствительности ЭХС от давления.

Для изучения зависимости фонового тока и коэффициента чувствительности ЭХС от давления, сенсоры поместили в термобарокамеру MPS-1000U (рис.4.13).

Назначение камеры – испытание сенсоров на устойчивость к воздействию пониженных и повышенных температуры и давления.



Рисунок 4.13 – Термобарокамера MPS-1000U

Технические характеристики термобарокамеры MPS-1000U

Объем, л		1000
Температура	Диапазон	20°C +100°C
	Погрешность	±2.0°C
Давление	Диапазон	605 800 мм.рт.ст
	Погрешность	±5 мм.рт.ст

При проведении исследования баллоны с ПГС находились вне барокамеры, а ротаметр и трубка сброса газа внутри.

Проверку проводили на ПГС №1, 2 а также «нулевого газа» - чистого воздуха для фонового тока. Спустя 5 мин после пропускания ПГС фиксировалось давление и показания сенсора. Давление измеряли от 630 мм рт. ст. до 805 мм рт. ст. с шагом 25 мм.рт.ст..

Зависимость уровня сигнала от изменения давления представлена на рисунке 4.14

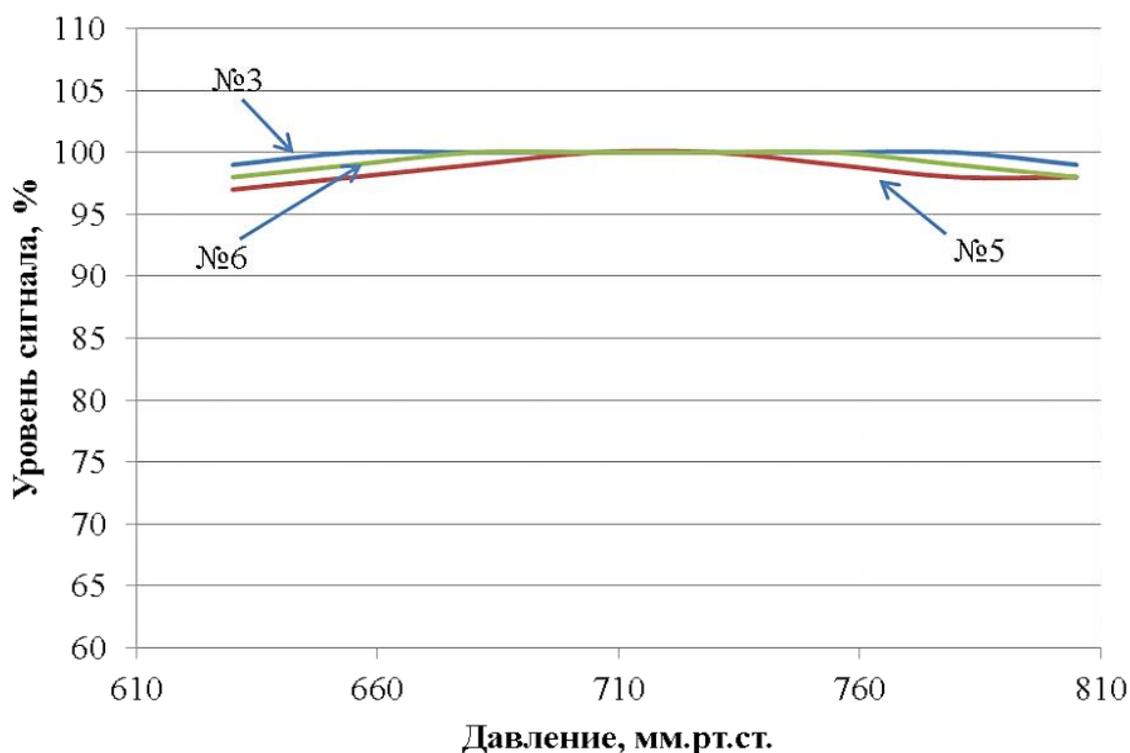


Рисунок 4.14 - Типовая зависимость уровня сигнала ЭХС от давления окружающей среды.

Анализируя полученные данные, можно заключить, что у исследуемых ЭХС отсутствует значимая зависимость от давления.

4.7 Исследование зависимости фонового тока и коэффициента чувствительности ЭХС от влажности.

При изменении влажности, как в большую, так и в меньшую сторону возможно изменение концентрации электролита ЭХС, приводящее к изменению показаний сенсора. Определив, какую погрешность по влажности можно скорректировать датчик на основе разработанного ЭХС, путем введения поправочного коэффициента в программу обработки данных ЭХС.

В ходе испытаний сенсоры поместили в климатермокамеру КРК-200 (рис.4.15).

Назначение камеры – испытание сенсоров на устойчивость к воздействию пониженной и повышенной температуры и влагоустойчивость.



Рисунок 4.15 – Климатермокамера КРК-200

Технические характеристики климатермокамеры КРК-200:

Объем, л		200
Температура	Диапазон	-75°C +100°C
	Погрешность	±2.0°C
Влажность	Диапазон	10...95 %
	Погрешность	±3 %

При проведении исследований баллоны с ПГС находились вне климатермокамеры, а ротаметр и трубка сброса газа внутри.

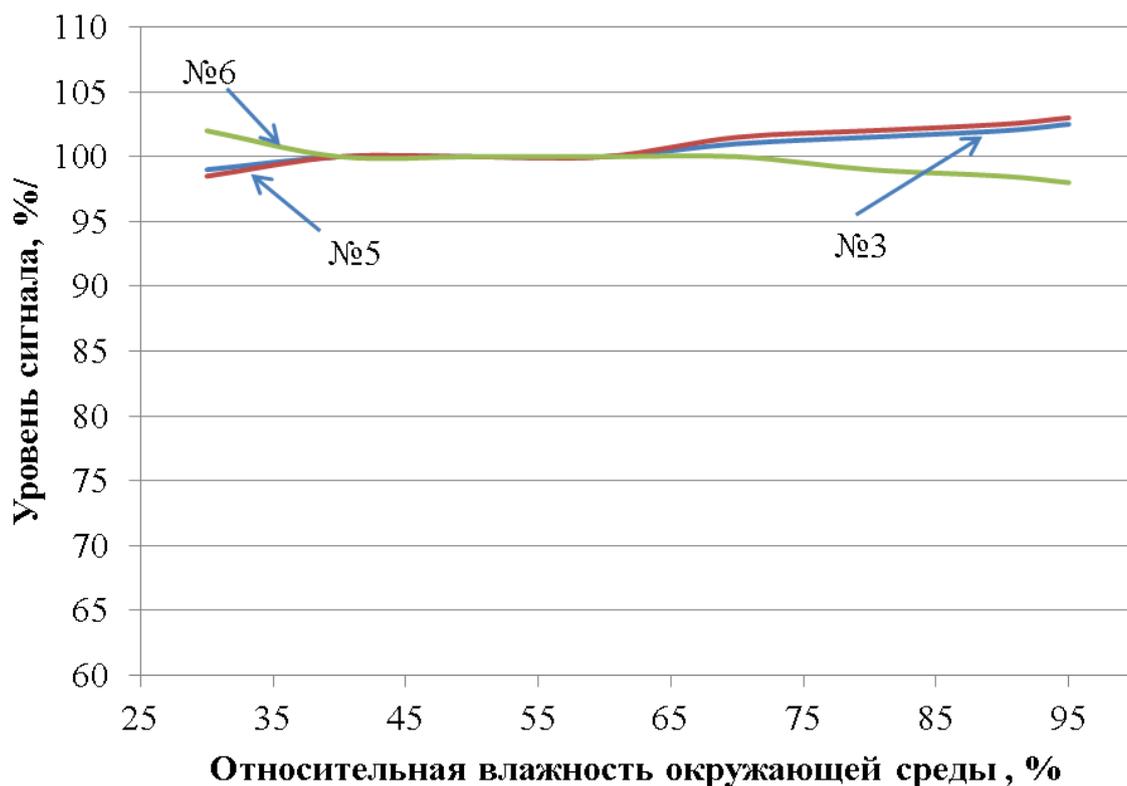


Рисунок 4.16 - типовая зависимость уровня сигнала ЭХС от относительной влажности окружающей среды

Влажность изменяется от 30 до 95 % при температуре 25 °С с шагом в 10%.

Зависимости получены для следующих газовых смесей:

1. 99,7 мг/м³ СО в воздухе – для сенсора №6.
2. 20 мг/м³ Н₂S в воздухе – для сенсоров №3,5

График зависимости отклика сенсоров от влажности приведен на рисунке 4.16.

Анализируя полученную зависимость можно заключить, что погрешность вносимая изменением относительной влажностью окружающей среды несопоставимо мала по сравнению с погрешность вносимой изменением температуры, а, следовательно, данным видом погрешности можно пренебречь.

4.8 Исследование воспроизводимости параметров и характеристик ЭХС

Воспроизводимость – параметр, отражающий случайные ошибки измерения и показывающий степень разброса повторных (параллельных) определений. Это мера того, как повторяются результаты при многократном проведении анализа. Воспроизводимость определяет вероятность того, что результаты последующих измерений окажутся в некотором заданном интервале, в центре которого находится среднее значение. Ее можно оценить с помощью любого доступного образца, тогда как для оценки правильности метода необходимо располагать стандартными образцами

Воспроизводимость характеристик является обязательным требованием к любым сенсорам. Под воспроизводимостью результатов химического анализа понимается степень близости результатов единичных определений друг к другу.

Согласно ГОСТ Р ИСО 5725-6-200, в условиях отсутствия необходимых эталонов, обеспечивающих воспроизведение, хранение и передачу соответствующих значений единиц величин, необходимых для оценки погрешности (точности) результатов измерений, и в отечественной, и в международной практике за действительное значение зачастую принимают общее среднее значение (математическое ожидание) установленной (заданной) совокупности результатов измерений.

Среднестатистической оценкой воспроизводимости можно считать среднеквадратическое отклонение результатов испытаний, а пределом – доверительный интервал.

В таблице 4.7 приведены значения коэффициентов чувствительности всех ЭХС.

Таблица 4.7 - значения коэффициентов чувствительности ЭХС при нормальных климатических условиях.

№ ЭХС	K _ч , мкА/мг/м ³		
	№3	№5	№6
1	0,43	0,29	0,16
2	0,44	0,27	0,18
3	0,42	0,33	0,23

№ ЭХС	K _ч , мкА/мг/м ³		
	№3	№5	№6
4	0,45	0,32	0,21
5	0,47	0,3	0,18
6	0,47	0,29	0,24
7	0,51	0,25	0,16
8	0,4	0,33	0,19
9	0,46	0,31	0,25
10	0,44	0,36	0,23
11	0,5	0,26	0,2
12	0,49	0,23	0,19
13	0,48	0,35	0,24
14	0,41	0,3	0,16
15	0,4	0,28	0,2
16	0,42	0,31	0,19
17	0,48	0,26	0,21
18	0,45	0,35	0,24
19	0,44	0,31	0,18
20	0,46	0,27	0,16
21	0,4	0,29	0,19
22	0,46	0,24	0,18
23	0,43	0,33	0,22
24	0,49	0,35	0,2

На основе данных таблицы 4.7 для оценки воспроизводимости результатов проведенных исследований вычислим доверительный интервал полученных значений. Для этого рассчитаем среднее значение коэффициента чувствительности ЭХС:

$$\bar{K}_ч = \frac{\sum_{i=1}^N K_{чi}}{N}, \quad (4.2)$$

N – количество сенсоров участвующих в испытаниях (N=24)

Оценка стандартного отклонения рассчитывается по формуле (4.3)

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (K_{чi} - \bar{K}_ч)^2}{N - 1}} \quad (4.3)$$

Исходя из полученных данных, можно рассчитать предел погрешности определения коэффициента чувствительности ЭХС.

$$\Delta_{K_{\text{ч}}} = \frac{Z_{\alpha/2}}{\sqrt{N}} \cdot \sigma \quad (4.4)$$

$Z_{\alpha/2}$ - коэффициент доверия (где $\alpha = 0,95$ доверительный уровень)

$Z_{0,95/2} = 1,96$ - согласно таблице нормального закона распределения

Сведем основные расчетные данные в таблицу 4.8

Таблица 4.8

	ЭХС		
	№3	№5	№6
$\bar{K}_{\text{ч}}$, мкА/мг/м ³	0,45	0,30	0,20
σ , мкА/мг/м ³	0,20	0,15	0,10
$\Delta_{K_{\text{ч}}}$, мкА/мг/м ³	0,08	0,06	0,04
Доверительный интервал, мкА/мг/м ³	[0,37;0,53]	[0,24;0,36]	[0,16;0,24]

Анализируя данные таблиц 4.7 и 4.8, отметим, что воспроизводимость сенсоров №3 выше воспроизводимости сенсоров №5 и №6, поскольку у ЭХС №5 и №6 несколько значений лежат на границе доверительного интервала. Однако все показания сенсоров лежат в пределах доверительного интервала.

Таким образом, можно говорить о том, что разработанная технология позволяет создавать ЭХС с высокой воспроизводимостью.

4.9 Определение предела обнаружения ЭХС

Предел обнаружения (ПО) – это минимальная концентрация вещества, которая может быть определена данным методом с какой-то допустимой погрешностью.

В данной работе было принято допущение, что минимальная концентрацию определяемого вещества в образце – это концентрация, при котором величина отношения аналитического сигнала к уровню фонового тока равна 3.

Испытания проводились в составе стенда (рис.4.2).

Для приготовления газовых смесей различной концентраций использовался генератор газовых смесей ГГС-Р (рис.4.17), являющийся рабочим эталоном 1-го разряда в соответствии с ГОСТ 8.578-2014 и предназначенный для воспроизведения единицы объемной (молярной) доли и (или) массовой концентрации определяемых компонентов в бинарных газовых смесях.



Рисунок 4.17 – Генератор газовых смесей ГГС-Р.

Генератор представляет собой динамический газовый смеситель и обеспечивает приготовление бинарных газовых смесей путем разбавлением промежуточной газовой смеси. Регулирование и измерение расходов исходного газа и газа-разбавителя осуществляется при помощи тепловых регуляторов массового расхода.

Технические характеристики ГГС - Р:

Диапазон воспроизведения объемной (молярной) доли целевого компонента	от $1,0 \cdot 10^{-6} \%$ до 99 %
Пределы допускаемой относительной погрешности заданного значения объемной доли (молярной) целевого компонента в смеси на выходе генератора	от 2 % до 5 %
Расход газовой смеси на выходе	от 100 см ³ /мин до 5000 см ³ /мин
Пределы допускаемой относительной погрешности измерения объемного расхода газа	$\pm(1,0 - 1,5) \%$

Данные полученные, при определении предела обнаружения приведены в таблице 4.9.

Таблица 4.9

№ ЭХС	Фоновый ток, мкА	Предел обнаружения СО, мг/м ³	Предел обнаружения Н ₂ S, мг/м ³
3	0,01	-	0,81
5	0,1	-	1
6	0,05	4	-

Учитывая, что ПДК в воздухе рабочей зоны для угарного газа – 20 мг/м³, для сероводорода – 10 мг/м³, то согласно данных таблицы 4.9 предел обнаружения монооксида углерода составил 0,2 ПДК рабочей зоны, для сероводорода – 0,08-0,1 ПДК. Данные показатели являются достаточно высокими и позволяют использовать сенсоры, как для промышленных, так и для бытовых целей.

4.10 Исследование дрейфа сигнала ЭХС

Согласно ГОСТ Р МЭК 61207-1-2009 дрейф сигнала - это изменение показаний (выходного сигнала) газоанализатора для заданного значения концентрации за заявленный период времени при неизменных условиях внешних воздействий (состояния окружающей среды) и без любых регулировок газоанализатора внешними средствами.

В качестве заявленного периода для ЭХС принято принимать 1 час (в качестве короткого промежутка времени) или 6 месяцев (в качестве длительного промежутка времени).

Проверку проводили использованием следующих газовых смесей:

1. 99,7 мг/м³ СО в воздухе – для сенсора №6.
2. 1,27 мг/м³ СО в воздухе - для оценки фонового тока ЭХС №6
3. 40 мг/м³ Н₂S в воздухе – для сенсоров №3,5

4. Воздух кл. 1 ГОСТ 17433-80 – для оценки фонового тока ЭХС №3,5

Приведем данные дрейфа фонового сигнала и уровня сигнала при подаче ПГС с соответствующей концентрацией определяемых веществ (табл.4.10).

Таблица 4.10

№ ЭХС	Фоновый сигнал, мкА			Дрейф сигнала	
	в точке отсчета	Через 1 час	Через 1 год	За час	За год
№3	0,01	0,01	0,02	0	0,01
№5	0,1	0,1	-0,01	0	0,11
№6	0,05	0,05	0,03	0	0,02
	Уровень сигнала при подаче ПГС, мкА			Дрейф сигнала	
	в точке отсчета	Через 1 час	Через 1 год	За час	За год
№3	18	18	17	0	1
№5	12	12	9,5	0	2,5
№6	20	20,4	17,5	0	2,5

Таким образом, дрейф сигналов за год превысил абсолютную погрешность только для ЭХС №5. Для ЭХС №3 и №6 дрейф сигналов составил $0,5\Delta$ (см. п.4.1).

4.11 Сравнительный анализ параметров разработанных ЭХС с основными аналогами, выпускаемыми серийно.

Для оценки полученных характеристик собранных ЭХЯ сведем данные по основным характеристикам, полученные в главе, в сравнительную таблицу (табл. 4.11). Помимо характеристик исследуемых ЭХС, приведем данные основных производителей на рынке электрохимических сенсоров: City Technology, Alphasense, MST, Drager, Nemoto.

Сравнивая основные показатели ЭХС вышеуказанных производителей и разработанных нами можно говорить о высокой конкурентоспособности полученных сенсоров.

Таблица 4.11 – сводная таблица характеристик сенсоров различных производителей

Производитель	Детектируемый газ	Время отклика, T_{09} , с	Диапазон рабочих температур, °С	Чувствительность, $\mu\text{кА}/\text{млн}^{-1}$ ($\mu\text{кА}/\text{мг}/\text{м}^3$)	Фоновый ток при 20 °С I_f , $\mu\text{кА}$	Минимальная определяемая концентрация, млн^{-1} ($\text{мг}/\text{м}^3$)
City Technology (Великобритания)	CO	30	-20...+40	0,07	$\pm 0,21$	3,0
	H ₂ S	35	-40...+40	1,2	$\pm 0,6$	0,5
Alphasense (Великобритания)	CO	50	-20...+50	0,05	0,15	3,0
	H ₂ S	35	-30...+50	1,2	0,13	0,1
MST (Германия)	CO	30	-20...+40	0,07	0,15	н/д
	H ₂ S	30	-40...+40	0,7	0,2	н/д
Dräger (Германия)	CO	30	-30...+50	-	-	н/д
	H ₂ S	30	-30...+50	-	-	н/д
Nemoto (Япония)	CO	30	-20...+40	0,07	-	н/д
	H ₂ S	30	-20...+50	0,7	-	н/д
«Аналит-прибор» (Россия)	CO	45	-20...+50	0,234 (0,2)	0,01	3,4 (4)
	H ₂ S	25	-20...+50	0,64 (0,45)	0,05	0,57 (0,8)

Так, очевидно, что время отклика, фоновый ток и минимальная определяемая концентрация для сенсора определения сероводорода меньше времени отклика сенсоров конкурентов, чувствительность напротив почти в два раза превышает результаты других производителей. Кроме того, явным преимуществом для данного сенсора является отсутствие перекрестной чувствительности к монооксиду углерода. Для сенсора определения монооксида углерода показатели находятся на уровне показателей представленных сенсоров, однако стоит отметить низкий уровень фонового тока.

Выводы по главе 4

В ходе работ исследованы следующие параметры и характеристики ЭХС, с Pt/C электродами, синтезированными методом магнетронного распыления на пористой фторопластовой подложке:

1. Чувствительность.
2. Перекрестная чувствительность.
3. Время отклика (время установления показаний).
4. Долговременная стабильность.
5. Температурная зависимость фонового тока и коэффициента чувствительности.
6. Зависимость чувствительности ЭХС от давления.
7. Зависимость чувствительности ЭХС от влажности.
8. Воспроизводимость ЭХС.
9. Предел обнаружения.
10. Дрейф сигнала.

Исследованы 24 образца ЭХС H_2S и CO . В результате проведенных исследований:

1. При выборе электродов для серийного производства уровня сероводорода был выбран электрод №3 вследствие большей долговременной стабильности (изменение показаний составило всего 1,2 % за полгода), воспроизводимости (все показания лежат в пределах доверительного интервала) и низких фоновых токов ЭХС на его основе.

2. Определены оптимальные параметры синтеза электродов на основе проведенного анализа характеристик ЭХС.

3. Оценка температурной зависимости ЭХС H_2S и CO выявила необходимость введения соответствующих температурных коэффициентов для приборов, использующих данные сенсоры.

4. По результатам испытаний зависимости показаний ЭХС от давления и влажности можно заключить, что коррекции показаний по изменению данных параметров приборах не требуется.

5. При сравнении характеристик ЭХС H_2S и CO с основными ЭХС представленными на рынке (таблица 4.11) можно сделать вывод, что изготовленные на основе разработанных электродов сенсоры обладают большей чувствительностью, более низкими фоновыми токами, сопоставимыми временами отклика и пределами обнаружения газов.

6. Подтверждена возможность использования напыленных сравнительного и вспомогательного электрода совместно с «намазным» в ЭХС для определения уровня концентрации угарного газа. Данное утверждение основано на результатах стабильности показаний ЭХС №6, его воспроизводимости, высоком коэффициенте чувствительности.

Заключение

Основной целью выполненной работы являлась разработка групповой технологии изготовления электродов высокоселективных электрохимических газовых сенсоров с заданными структурой и свойствами для автоматического непрерывного мониторинга сероводорода и монооксида углерода в широком диапазоне концентраций.

В ходе выполнения работы:

1. Разработана технология формирования тонкопленочных нанокompозитных Pt/C катализаторов методом магнетронного распыления на пористой фторопластовой подложке для применения в качестве электродов электрохимических сенсоров. Для реализации данной технологии:

- обоснован выбор материала подложки (фторопласт марки ФМ-400 (ПТФЭ) пористостью 50%, диаметром пор 1 мкм и толщиной 300мкм);
- обоснован выбор конфигурации композитной мишени;
- определен оптимальный режим со-распыления (рабочее напряжение – 500 В, сила анодного тока – 200 мА, рабочее давление – 0,4-0,7 Па, расстояние мишень-подложка – 10 см);
- определено оптимальное соотношение платины-углерода в составе катализатора (90% вес.).

2. В результате разработанной технологии получен рабочий электрод для электрохимических сенсоров кислых газов нового типа. Электрод включает в себя: газопроницаемую пористую фторопластовую мембрану с нанесенным на нее тонкопленочным нанокompозитным Pt /C слоем, параметры которого оптимизированы с точки зрения его функционирования в качестве каталитического слоя в ЭХС угарного газа и сероводорода с сернокислым электролитом.

3. Выбран способ исследования свойств и характеристик наносимых Pt/C нанокompозитных тонких пленок в зависимости от режимов напыления и количества платины в композите. В качестве выбранного способа исследования предложена и обоснована методика оценки циклических-вольтамперограмм сенсоров с

установленными в них исследуемыми электродами. В ходе исследования сделано предположение о возможных причинах увеличения селективности напыленных электродов за счет различия на поверхностях электродов кристаллов платины с различными кристаллографическими индексами.

4. Исследованы основные параметры электрохимических сенсоров H_2S и CO в диапазоне 0,1-20 ПДК и 0,2-25 ПДК соответственно. На основе полученных данных был выбран оптимальный тип электрода, определены основные характеристики его синтеза для внедрения серийного производства электродов для ЭХЯ.

5. Проведен сравнительный анализ характеристик сенсоров с коммерческими прототипами. В ходе анализа показано, что основные характеристики близки, а в некоторых случаях превосходят характеристики конкурентов. Так, сенсоры, изготовленные на основе разработанных электродов, обладают в 3,5 раза большей чувствительностью, на более низкими фоновыми токами, сопоставимыми временами отклика и пределами обнаружения газов.

6. Результаты работы внедрены в ФГУП «СПО «Аналитприбор» и ООО «ИЗОВАК».

Основным результатом данной работы является разработка технологии промышленного группового выпуска электродов для электрохимических сенсоров, реализованных в выпускаемых газоанализаторах автоматического контроля за содержанием сероводорода и монооксида углерода в газовых средах.

Полученные с помощью изготовленных на основе электродов сенсоров данные аналитического контроля предназначены для принятия опережающих мер по снижению или устранению взрыво-, пожароопасных ситуаций и защите обслуживающего персонала от отравления вышеуказанными кислыми газами.

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы.

В дальнейшем предполагается расширить число серийных сенсоров, в которых используется технология вакуумного напыления тонкопленочных катализаторов.

Список литературных источников.

1. Егоров А.А.. Систематика, принципы работы и области применения датчиков. Журнал радиоэлектроники. Электронный журнал. №3, 2009 стр.
2. Каттралл Р. Химические сенсоры// М.: Научный мир, 2000.– 144 с.
3. Электрические измерения неэлектрических величин / Под ред. П.В. Новицкого. — Изд. 5-е перераб. и доп. — Л.: Энергия, 1975. — 576 с.
4. Полищук Е. С., Шарапов Валерий, Ишанин Г. Г., Совлуков А. С., Минаев И. Г., Кошевой Н. Д. Датчики: Справочное пособие / Под общ. ред. В.М. Шарапов, Е.С. Полищук. - (Мир электроники)
5. Виглеб Г. Датчики. Пер. с нем. - М.: Мир, 1989. - 196 с.
6. Taylor R.F., Schultz J.S. Handbook of Chemical and Biological Sensors. Institute of Physics Publishing, Bristol, 1996. — 575 p.
7. Соколков С. В., Загороднюк П. Н.. Портативные электрохимические анализаторы. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2001, т. XLV, No 5-6
8. Медведева Е.А.. Электрохимические сенсоры: Состояние дел и перспективы развития. Научные труды МАТИ, 2014 г. Вып. 23 (95)
9. Гурская А.В., Ермаков С.С. Кулоновский сенсор для определения кислорода. // Научное приборостроение, 2012, т. 22, № 4. – С. 111–114.]
10. J. R. Stetter. Amperometric Gas Sensors A Review// Chem. Rev., 2008, 108 (2), pp 352–366
11. Linhongjia Xionga, Peter Goodrichb, Christopher Hardacreb, Richard G. Compton Evaluation of a simple disposable microband electrode device for amperometric gas sensing / Sensors and Actuators B: Chemical. Volume 188, November 2013, Pages 978–987
12. Achmann, S.; Hermann, M.; Hilbrig, F.; Jérôme, V.; Hämmerle, M.; Freitag, R.; Moos, R. Direct detection of formaldehyde in air by a novel NAD⁺- and glutathione-independent formaldehyde dehydrogenase-based biosensor// Talanta 2008, Volume 75, P. 786–791.

13. Norio Miura, Han Jin, Ryotaro Wama, Shouhei Nakakubo, Perumal Elumalai Vladimir V. Plashnitsa. Novel solid-state manganese oxide-based reference electrode for YSZ-based oxygen sensors// *Sensors and Actuators B: Chemical*. Volume 152, Issue 2, 1 March 2011, P. 261–266.

14. X. Han, F. Zhou, J. X. Bao, X. J. Wang and X. W. Song. A high performance limiting current oxygen sensor with $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ electrolyte and $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ diffusion barrier// *Electrochim. Acta*, 2013, Volume 108, P. 763 – 768

15. Jeffrey W. Fergus. Materials for high temperature electrochemical NO_x gas sensors. // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2007, Volume 121, Issue 2, Pages 652–663

16. Yixin Liu, Joseph Parisi, Xiangcheng Sun, Yu Lei. Solid-State Gas Sensors for High Temperature Application – A Review. // *Journal of Materials Chemistry A* Issue 26(2), 2014 Pages 9919-9943

17. Kiukkola K. and Wagner C. Measurements on galvanic cells involving solid electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* 104, 1957, pp. 379–387.

18. Дружинин К.В., Стельмах Л.С.. Композиционные полимерные материалы на основе фторполимера с наполнителем Li_2SiF_6 . *Международный научно-исследовательский журнал*. Выпуск Декабрь 2015. Химические науки

19. P. J. Gellings, H. J. Bouwmeester. *The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry*. CRC Press, Boca Raton. 1997

20. Якименко Л.М. - Электродные материалы в прикладной электрохимии. Издательство: Химия, 1977г. 264стр.

21. Будников Г.К., Майстренко В.Н., Вяселев М.Р.. *Основы современного электрохимического анализа*// М., Мир, 2003

22. Dao-Jun Guo, Shu-Kun Cui. Highly dispersed Pt nanoparticles immobilized on 3-amino-silane-modified MWNT materials for methanol oxidation.// *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2008, Volume 12, Issue 11, pp 1393-1397,

23. C. Coutanceau¹, S. Brimaud, C. Lamy, J.-M. Léger, L. Dubau, S. Rousseau, F. Vigier. Review of different methods for developing nanoelectrocatalysts for the oxidation of organic compounds// *Electrochimica Acta* 2008V. 53, Is. 23, , P. 6865–6880
24. Дюдюкчи М., Бейтароглу А., Ильмаз Н., Кётели Ф.. Определение характеристик электрода из нержавеющей стали, модифицированного тонкой пленкой полианилина, содержащей частицы Pt и его электрокаталитическая активность в отношении окисления метанола.// *Электрохимия*, 2011, том 47, №8, с. 1026-1032
25. Spendelowa J. S. and Wieckowski A. *. Noble metal decoration of single crystal platinum surfaces to create well-defined bimetallic electrocatalysts// *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004,6, 5094-5118,
26. Ying Chen, Wolfgang Schuhmann, Achim Walter Hassel. Electrocatalysis on gold nanostructures: Is the {1 1 0} facet more active than the {1 1 1} facet. *Electrochemistry Communications* 11 (2009) 2036–2039
27. Fuel cell catalysis: a surface science approach/ Ed. Koper M.T.M. Hoboken: Wiley, 2009
28. Spendelow J.S., G.Q. Lu, P.J.A. Kenis, A. Wieckowski. Electrooxidation of adsorbed CO on Pt(111) and Pt(111)/Ru in alkaline media and comparison with results from acidic media// *Journal of Electroanalytical Chemistry* 568 (2004) 215–224.
29. Soon Hyung Kang, Yung-Eun Sung, and William H. Smyr. The Effectiveness of Sputtered PtCo Catalysts on TiO₂ Nanotube Arrays for the Oxygen Reduction Reaction // *Journal of The Electrochemical Society*. - 2008. – V. 155. – p.1128 - 1135.
30. Šljuki B., Banks C.E. and Compton R.G.. An Overview of the Electrochemical Reduction of Oxygen at Carbon-Based Modified Electrodes *Journal of the Iranian Chemical Society*, Vol. 2, No. 1, March 2005, pp. 1-25.
31. Sleptsov V. V., Kuzin A. A., Ivanovsky G. F., Elinson V. M., Gerasimovich S. S., Kondrashov P. E., Baranov A. M.. Optical properties and phase composition of α -C: H films, *J. Non-Crystalline Solids*. 136 (1991) 53-59.

32. Убеллоде А.Р. Графит и его кристаллические соединения/ А.Р.Убеллоде, Ф.А.Льюис; перевод с англ. Е.С. Головина, О.А. Цуханова. – М. : Мир, 1965. – 257.
33. Pleskov Y. V., Evstefeeva Y. E., Baranov A. M..Threshold effect of admixtures of platinum on the electrochemical activity of amorphous diamond-like carbon thin films.// *Diamond and Related Materials* 11 (2002) 1518–1522.
34. Дзядевич С. В. Амперометрические биосенсоры. Современные технологии и коммерческие варианты анализаторов. *Біополімери і клітина*. 2002. Т. 18. № 5.
35. Meng Li, Yuan-Ting Li, Da-Wei Li, Yi-Tao Long. Recent developments and applications of screen-printed electrodes in environmental assays—A review// *Analytica Chimica Acta*. Volume 734, 13 July 2012, Pages 31–44
36. Якушова Н. Д. Методы синтеза пленок модифицированного диоксида олова и их сенсорные свойства // *Молодой ученый*. — 2013. — №2. — С. 9-14.
37. Saito T., Matsushige K., Tanaka K.. Chemical treatment and modification of multi-walled carbon nanotubes, *Phys. B: Condens. Matter* 323 (2002) 280–283.
38. Matveev A.T., Golberg D., Novikov V.P., Klimkovich L.L., Bando Y.. Synthesis of carbon nanotubes below room temperature// *Carbon* 39 (2001) pp.155–158
39. Tiago Almeida Silva, Hudson Zanin, Eduardo Saito, Roberta Antigo Medeiros, Fernando Campanhã Vicentini, Evaldo José Corat, Orlando Fatibello-Filho. Electrochemical behaviour of vertically aligned carbon nanotubes and graphene oxide nanocomposite as electrode material.// *Electrochimica Acta* 119 (2014) 114– 119
40. Marc-Georg Willinger, Giovanni Neri, Erwan Rauwel, Anna Bonavita, Giuseppe Micali and Nicola Pinna. Vanadium Oxide Sensing Layer Grown on Carbon Nanotubes by a New Atomic Layer Deposition Process. *Nano Lett.*, 2008, 8 (12), Pages 4201–4204

41. Рогачков В. В. Газочувствительные нанокompозиты на основе диоксида олова, полученные методом химического соосаждения // Молодой ученый. — 2013. — №6. — С. 228-230

42. Скутин Е.Д., Буданова Е.М., Олейник Л.Н., Нелин А.Г., Мозговой Е.И. Полимерные газочувствительные материалы в мультисенсорных анализаторах качества автомобильных топлив // Омский научный вестник. №2. 2009. С.185-192.

43. Gabriel M. Veith , Andrew R. Lupini, Stephen J. Pennycook, Gary W. Ownby, Nancy J. Dudney. Nanoparticles of gold on γ -Al₂O₃ produced by dc magnetron sputtering. Journal of Catalysis 231 (2005) 151–158

44. Michael C. Simmondsa, Michael L. Hitchmanb, Hamid Kheyrandisha, John S. Colligona, Nigel J. Cadec, P. Julian Iredalec. Thin sputtered platinum films on porous membranes as working electrodes in gas sensors. // Electrochimica Acta. Volume 43, Issues 21–22, 1 July 1998, с 3285–3291.

45. Lopez G.P., H.A. Biebuyck, R. Harter et al. Fabrication and imaging of two-dimensional patterns of proteins adsorbed on self-assembled mono-layers by scanning electron microscopy // J. Amer. Chem. Soc. — 1993. — 115. — P. 10774—10781.

46. Microlithography: Science and Technology/ editors: Bruce W. Smith, Kazuaki Suzuki 2nd. Microlithography (Corrosion Technology). CRC Press, Inc. Boca Raton, FL, USA ©2007

47. F. Céspedes, E. Martínez-Fàbregas, S. Alegret. New materials for electrochemical sensing I. Rigid conducting composites// TrAC Trends in Analytical Chemistry Volume 15, Issue 7, August 1996, Pages 296–304.

48. Weber S. G. Signal-to-noise in microelectrode-array-based electrochemical detectors // Anal. Chem.—1989 (61).P. 295—302.

49. Liang Ma, Deryn Chu, Rongrong Chen. Comparison of ethanol electrooxidation on Pt/C and Pd/C catalysts in alkaline media// International Journal of Hydrogen Energy, Volume 37, Issue 15, August 2012, Pages 11185–11194

50. Wei Xiong, Lan Zhou, Shantang Liu. Development of gold-doped carbon foams as a sensitive electrochemical sensor for simultaneous determination of Pb (II)

and Cu (II). //Chemical Engineering Journal. Volume 284, 15 January 2016, Pages 650–656.

51. Fernandes R., Patel N., Edla R., Bazzanella N., Kothari D.C, Miotello A.. Ruthenium nanoparticles supported over carbon thin film catalyst synthesized by pulsed laser deposition for hydrogen production from ammonia borane.// Applied Catalysis A: General. Volume 495, 5 April 2015, Pages 23–29

52. Patel N., Patton B., Zanchetta C., Fernandes R., Guella G., Kale A., Miotello A. Pd-C powder and thin film catalysts for hydrogen production by hydrolysis of sodium borohydride// Volume 33, Issue 1, January 2008, Pages 287–292

53. Caillard A., Brault P., Mathias J., Charles C., Boswell R.W., Sauvage T.. Deposition and diffusion of platinum nanoparticles in porous carbon assisted by plasma sputtering. // Surface and Coatings Technology. Volume 200, Issues 1–4, 1 October 2005, Pages 391–394

54. Ryohji Ohnishi, Masao Katayama, Kazuhiro Takanabe, Jun Kubota, Kazunari Domen. Niobium-based catalysts prepared by reactive radio-frequency magnetron sputtering and arc plasma methods as non-noble metal cathode catalysts for polymer electrolyte fuel cells.// Electrochimica Acta. Volume 55, Issue 19, 30 July 2010, Pages 5393–5400

55. Федотов А.А., Григорьев С.А., Глухов А.С., Джусь К.А., Фатеев В.Н. Метод синтеза наноструктурных электрокатализаторов, основанный на магнетронно-ионном распылении/ // Кинетика и катализ, 2012, том 53, № 6, стр. 803–809.

56. Нанотехнология: физика, процессы, диагностика, приборы / под ред.В. В. Лучинина, Ю. М. Таирова. – М. : Физматлит, 2006. – С. 552.

57. Физико-химические основы наноматериалов и нанотехнологий. / В. В. Слепцов. - Москва : Сам полиграфист, 2015-. – 368с.

58. Основы водородной энергетики под ред. В.А. Мошникова и Е.И. Терукова - СПб. : Изд-во СПбГЭТУ "ЛЭТИ", 2011. -288 с.

59. Alphasense Ltd, Alphasense Application Note Available at: <http://www.alphasense.com>
60. City Technology Ltd, Product Data Sheet - <http://www.citytech.com>
61. Nemoto Sensor Engineering Company Ltd - Nemoto gas sensors overview, Available at: <http://www.nemoto.eu/products.html>
62. MST Intertrade Handels GmbH . Catalog - <http://www.mst-it.com>
63. Dräger Safety AG & Co. KGaA. Catalog - <http://www.draeger.com>
64. Patent EP1336840. Carbon monoxide electrochemical sensor. Date of publication 20.08.2003
65. Patent EP1336840. Carbon monoxide electrochemical sensor. Date of publication 20.08.2003
66. Patent US7534333. Electrochemical gas sensor. Date of publication 20.08.2003
67. Patent US 0161367 A1. Apparatus and method for detecting chlorine dioxide. Date of publication 19.08.2004
68. Patent US 7790006 B2. Free chlorine sensor. Date of publication 07.09.2010.
69. Patent US6284545 B1. Filter for gas sensor. Date of publication 04.09.2001
70. Patent US 0257288 A1. Hydrogen sulfide tolerant oxygen gas sensing device. Date of publication 16.11.2006.
71. Patent US 7179355 B2. Electrochemical cell Date of publication 20.02.2007
72. Мартыненко Ю.В., Рогов А.В., Шульга В.И.. Угловое распределение атомов при магнетронном распылении поликристаллических мишеней.// Журнал технической физики, 2012, том 82, вып. 4. стр 13-18
73. Horprathum M., Limwichean K., Wisitsoraat A., Eiamchai P., Aiempanakit K., Limnonthakul P., Nuntawong N., Pattantsetakul V., Tuantranont A., Chindaudom P. NO₂-sensing properties of WO₃ nanorods prepared by glancing angle DC magnetron sputtering // Sensor and Actuators; B. Chemical, 2013, vol. 176, pp. 685–691.
74. Штанский Д.В., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Швейко А.Н. и др. Структура и свойства покрытий Ti-BN, Ti-Cr-B-(N) и Cr-B-(N), полученных магнетрон-

ным распылением мишеней, приготовленных методом.// Физика твердого тела, 2005, том 47, вып.2, стр.242-251.

75. Комлев А. Е., Соколова И. М., Шаповалов В. И.. Релаксация электротно-го состояния в аморфной пленке оксида титана, осажденной на титан. // Известия СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2005, стр. 52-57.

76. Быкова Ю.В, Морозова Н.С, Конищев М.Е.. Исследование поверхностных свойств покрытий на основе оксинитридов титана, осажденных методом реактивного магнетронного распыления // Сборник трудов XVIII международной научно-практической конференции «Современная техника и технологии» , 2012, стр.129-130

77. Kyung-Won Park, Jong-No Choi, Kwang-Soon Ahn, Yung-Eun Sung. PtRu Alloy and PtRu-WO₃ Nanocomposite Electrodes for Methanol Electrooxidation Fabricated by a Sputtering Deposition Method// *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108 (19), pp 5989–5994.

78. Беликов А.И., Коробова Н.В., Никонов И.И., Берстнев М.В. Формирование комбинированных упрочняющих покрытий вакуумными ионными методами // Материалы 8-й Международной конференции «Пленки и покрытия – 2007». – С-Петербург, 2007. – С. 81-87.

79. Scharf T.W., Rajendran A., Banerjee R., Sequeda F.. Growth, structure and friction behavior of titanium doped tungsten disulphide (Ti-WS₂) nanocomposite thin films. // *Thin Solid Films*, №517, 2009. – С.5666–5675.

80. Григорьев Ф.И. Осаждение тонких пленок из низкотемпературной плазмы и ионных пучков в технологии микроэлектроники: Учебное пособие/ Моск. гос. ин-т электроники и математики. М., 2006.

81. Свадковский И.В. Ионно-плазменные методы формирования тонкопленочных покрытий/ Под ред. А.П. Достанко. Минск, 2002

82. Медведева Е.А. Магнетронное распыление как метод создания тонкопленочного катализатора для электрохимических сенсоров// «Вакуумная техника и технологии» №1, 2016. <http://www.vacuum.ru/magazine.html>

83. Medvedeva E. A. Magnetron sputtering as a method of thin-film catalyst development for electrochemical sensors (Магнетронное распыление как метод создания тонкопленочного катализатора для электрохимических сенсоров) // Journal of Physics: Conference Series 729 (2016) 012007 (4 стр.)

84. Дружков С.С. Математическое моделирование процесса магнетронного распыления.// Вестник УГАТУ 2013, т.17 № 8 (61). С. 137–142

85. Katayama K., Kasahara S., Ishikawa S., Fukada S., Nishikawa M. Hydrogen incorporation in tungsten deposits growing by deuterium plasma sputtering // Fusion Engineering and Design. 2011. Vol. 86, is. 9-11.P. 1702-1705

86. Казаринов В.Е. (ред). Двойной слой и электродная кинетика.//М.: Наука. 1981. 376 с.

87. Robertson, J. Mechanical properties and structure of diamond-like carbon / J. Robertson // Diam. Rel. Mat. – 1992.–P. 397 – 406

88. Wang-yu Wu., Jyh-ming Ting., growth and characterization of carbon films with nano-sized metal particles // Thin solid films – 2002- V. 420-421.- P. 166-171

89. Dumpich G., Carl A., Mikitisin P., Electron localization in granular materials // Material science and engineering B- 1996- V. 217/218.- P.253-257.

90. Leontyev I. N., Belenov S. V., Guterman V. E., Haghi-Ashtiani P., Shaganov A. P., Dkhil B.. Catalytic activity of carbon supported Pt/C nano-electrocatalysts.//J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. P. 5429-5434.

91. Parmigiani F., Kay E., PS Bagus. Anomalous oxidation of platinum clusters studied by X-ray photoelectron spectroscopy. // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 1990. V. 50. P. 39-46.

92. Григорьев С.А. Синтез и исследование наноструктурных катализаторов для электрохимических систем с твердым полимерным электролитом. // Электрохимическая энергетика . 2009. Т.9. №1. С.18-24

93. Aika K., Ban L.L., Okura I., Namba S. and Turkevich J.. Chemisorption and catalytic activity of a set of platinum catalysts.//J. Res.Inst. Catal. Hokkaido Univ. 1976.V. 24. P. 54-82

94. Medvedeva E., Baranov A, Somov A. Design and investigation of thin film nanocomposite electrodes for electrochemical sensors// Sensors and Actuators B. 236 (2016) 858–864

95. Основы аналитической химии. Практическое руководство// Под ред. Ю.А. Золотова. М., 2002. С.32

96. Руднев А. В., Вандловски Т.. Влияние условий предобработки на структуру поверхности и реакционную способность Pt(100) в реакции окисления СО // Электрохимия. - 2012. - Т. 48, № 3. - С. 285-298

97. Ременюк А.Д., Звонарева Т.К., Захарова И.Б., Толмачев В.А., Беляков Л.В., Перова Т.С.. Исследование оптических свойств аморфного углерода, модифицированного платиной. // Физика и техника полупроводников. 2009. том 43. вып. 7. с. 947-952

98. Городецкий В.В., Саметова А.А., Матвеев А.В., Булгаков Н.Н.. Установление природы активного кислорода в реакции низкотемпературного окисления СО на гранях платины и палладия. // Химическая физика, 2007, т.26, №4, с.30-38

99. Sonia Domínguez-Domínguez, Joaquín Arias-Pardilla, Ángel Berenguer-Murcia, Emilia Morallón, Diego Cazorla-Amorós. Electrochemical deposition of platinum nanoparticles on different carbon supports and conducting polymers/ Journal of Applied Electrochemistry, February 2008, Volume 38, Issue 2, pp 259-268

100. Joo Ji Bong, Kim Pil, Kim Wooyoung, Kim Younghun, Yi Jongheop, Effect of the preparation conditions of carbon-supported Pt catalyst on PEMFC performance, J Appl. Electrochem. 2009, V.39: 135–140.

101. Frelink T., Visscher W. , J.A.R. van Veen. Particle size effect of carbon-supported platinum catalysts // J. Electroanalytical Chem. 1995. V. 382 P.65-72

102. Аналитическая химия. Проблемы и подходы: в 2 т. / под ред. Р. Кельнера [и др.]. – Москва: Мир: ООО Издательство АСТ, 2004, 608 с. – Т.1.

103. Гармаш А.В. Метрологические основы аналитической химии / А.В. Гармаш, Н.М. Сорокина. - Москва: 2005. –42 с.

104. Medvedeva E., Baranov A, Somov A. Design and investigation of thin film nanocomposite electrodes for electrochemical sensors// Sensors and Actuators B. 236 (2016) 858–864

105. ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002