

Сравнительная оценка перспективности использования серопроводящих твёрдых электролитов в составе датчиков на сероводород и диоксид серы

© 2022. Е. В. Кошелева, к. х. н., доцент,

Л. А. Калинина, к. х. н., профессор, Ю. Н. Ушакова, к. х. н., доцент,

Б. А. Ананченко, к. х. н., руководитель НОЦ «Нанотехнологии»,

Вятский государственный университет,

610000, Россия, г. Киров, ул. Московская, д. 36,

e-mail: kosheleva_ekv@mail.ru

В работе представлена сравнительная оценка перспективности использования в составе твёрдоэлектролитных датчиков серосодержащих газов (сероводород и диоксид серы) серопроводящих твёрдых электролитов CaY_2S_4 и CaYb_2S_4 , допированных полуторным сульфидом иттербия (Yb_2S_3). Рассмотрена связь величины сигнала датчика с электродными реакциями на рабочем электроде с учётом парциальных давлений над его составными частями и обоснован характер сигналов при детектировании H_2S и SO_2 . Определены интервалы концентраций обоих газов, в которых сохраняется линейная зависимость сигналов датчиков от содержания детектируемого газа. Проведённое кинетическое исследование позволило объяснить различие в чувствительности датчиков сероводорода и диоксида серы и наметить путь дальнейшего улучшения рабочих характеристик датчиков. Определено, что для детектирования сероводорода и диоксида серы более перспективным представляется использование серопроводящего твёрдого электролита $\text{CaY}_2\text{S}_4 - x \text{Yb}_2\text{S}_3$ ($x = 0-16$ мол.%), обеспечивающего чувствительность датчика на порядок большую, чем использование твёрдого электролита $\text{CaYb}_2\text{S}_4 - x \text{Yb}_2\text{S}_3$ ($x = 0-12$ мол.%).

Ключевые слова: твёрдотельный электрохимический датчик, сероводород, диоксид серы, серосодержащие газы, серопроводящие твёрдые электролиты, титрат кальция, титрат иттербия, сульфид иттербия.

Comparative evaluation of the prospects of using sulfide-conducting solid electrolytes in the composition of sensors for hydrogen sulfide and sulfur dioxide

© 2022. E. V. Kosheleva ORCID: 0000-0003-1716-9040, L. A. Kalinina ORCID: 0000-0001-9805-9833

Yu. N. Ushakova ORCID: 0000-0002-8917-5055, B. A. Ananchenko ORCID: 0000-0002-7975-7828

Vyatka State University,

36, Moskovskaya St., Kirov, Russia, 610000,

e-mail: kosheleva_ekv@mail.ru

The article presents a comparative evaluation of the prospects for using sulfur-conducting solid electrolytes CaY_2S_4 and CaYb_2S_4 doped with ytterbium sesquisulfide (Yb_2S_3) as part of solid electrolyte sensors of sulfur-containing gases (hydrogen sulfide and sulfur dioxide). The relationship between the magnitude of the sensor signal and the electrode reactions at the working electrode is considered, taking into account the partial pressures over its components, and the nature of the signals during the detection of H_2S and SO_2 is substantiated. The intervals of gas concentrations that fall into the group of linear signs depending on the content of the detected gas are determined. It has been suggested that the reason for the low sensitivity of the sensors in the range of $P_s < 10^{-10}$ atm is a kinetic nature. As a result of the study, it was found that when detecting a gas containing hydrogen sulfide, the limiting stage is the reaction of adsorption of hydrogen sulfide on the surface of the working electrode (reaction of the first order), and when determining the content of sulfur dioxide, the limiting rate reaction is the desorption reaction of a by-product – oxygen (reaction of the second order). It was carried out a kinetic study of the relationship between the sensitivity of hydrogen sulfide and sulfur dioxide sensors and outlined the sensitivity path of performance sensors. It was found that for the detection of hydrogen sulfide and sulfur dioxide, it is more promising to use the sulfur-conducting solid electrolyte $\text{CaY}_2\text{S}_4 - x \text{mol.}\% \text{Yb}_2\text{S}_3$, where x is 0 to 16 mol.%, the sensor sensitivity is an order of magnitude higher than the use of solid electrolyte $\text{CaYb}_2\text{S}_4 - x \text{mol.}\% \text{Yb}_2\text{S}_3$, where x is 0 to 12 mol.%.

Keywords: solid state electrochemical sensor, hydrogen sulfide, sulfur dioxide, sulfur-containing gases, sulfide-conducting solid electrolytes, calcium thioitrate, calcium thioytterbate, ytterbium sulfide.

Сероводород (H_2S) – бесцветный газ с характерным неприятным запахом. Является одним из наиболее опасных загрязнителей атмосферного воздуха. Токсическое действие сероводорода основано на трёх процессах: угнетении и поражении центральной нервной системы, изменении механизмов окисления, снижении способности крови насыщаться кислородом [1, 2].

Диоксид серы (SO_2) – бесцветный газ с резким запахом. Основная особенность данного газа заключается во взаимодействии с водой, которое приводит к образованию серной и сернистой кислот. Данное явление лежит в основе образования кислотных дождей, приносящих негативные последствия сельскому хозяйству, металлоконструкциям, а также экосистемам различного типа. У человека диоксид серы нарушает углеводный и белковый обмен, вызывает общее отравление организма [3].

Таким образом, задача контроля концентрации сероводорода и диоксида серы в воздушной среде при эксплуатации технологических установок в производственных помещениях является очень важной. Перспективным направлением является разработка потенциометрических (электрохимических) систем, обладающих высокой селективностью, быстродействием и большим интервалом измеряемых величин [4].

Целью работы является получение сравнительной оценки перспективности использования двух типов серопроводящих твёрдых электролитов титаниттербиата кальция, содержащего избыток сульфида иттербия и титанитрата кальция, также допированного сульфидом иттербия.

Объекты и методы исследования

Для изготовления серопроводящих мембран использовали оксиды: CaO классификации «ч. д. а», Y_2O_3 классификации «ос. ч.», Yb_2O_3 (99,99% Aldrich). Расчётные количества обезвоженных оксидов тщательно перемешивались в присутствии этанола. Затем оксидную смесь сульфидировали. Данный процесс заключается в том, что через реактор, находящийся в высокотемпературной печи, прокачивают аргон, насыщенный парами сероуглерода. Обязательным условием является максимальная очистка аргона от следов кислорода и паров воды. Для этого использовался стенд очистки и осушки газов «ЭПИШУР-11СЛ». Параметры синтеза и отжига рассматриваемых электролитов представлены в таблице 1.

Полученный материал давлением 680–980 МПа с выдержкой продолжительностью 1 мин прессовали в «таблетки».

Таблица 1 / Table 1

Параметры синтеза и отжига твёрдых электролитов
Synthesis and annealing modes of solid electrolytes

Твёрдый электролит Solid electrolyte	Температура синтеза, °C Temperature of synthesis, °C	Время синтеза, ч The time of synthesis, h	Температура отжига, °C Temperature of annealing, °C	Время отжига, ч The time of annealing, h
$CaY_2S_4-Yb_2S_3$	1136	7	1136	6
$CaYb_2S_4-Yb_2S_3$	1000	10	1000	10

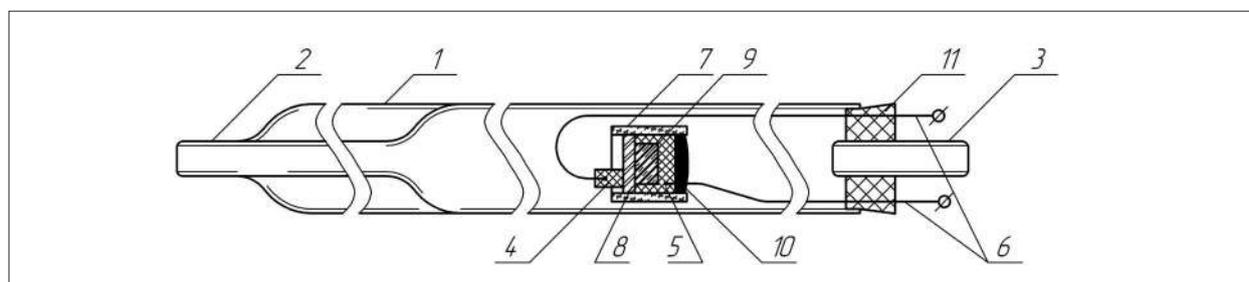


Рис. 1. Конструкция измерительной ячейки: 1 – трубка из кварцевого стекла; 2 – штуцер для подачи газа; 3 – штуцер для отвода газа; 4 – графитовый электрод; 5 – графитовый проводник; 6 – нихромовые проводники; 7 – кварцевый стаканчик; 8 – твёрдоэлектролитная мембрана; 9 – электрод сравнения; 10 – высокотемпературная композиция; 11 – пробка [5]

Fig. 1. Measuring cell design: 1 – quartz glass tube; 2 – fitting for gas supply; 3 – fitting for gas outlet; 4 – graphite electrode; 5 – graphite conductor; 6 – nichrome conductors; 7 – quartz glass; 8 – solid electrolyte membrane; 9 – reference electrode; 10 – high-temperature composition; 11 – stopper [5]

Для газового анализа была создана лабораторная модель датчика: измерительная ячейка представляла собой кварцевую трубу (1) со штуцерами для подачи (2) и отвода (3) газа. Для герметизации ячейки использовали пробки из вакуумированной резины. Конструкция ячейки показана на рисунке 1.

Собранный элемент датчика высушивали в силикагеле 20–24 ч, а затем – в течение 3 ч при температуре 100 °С в атмосфере аргона для удаления паров воды. После этого элемент был готов к проведению газового анализа [6].

Результаты и обсуждение

В качестве объектов сравнительной оценки выбраны системы $\text{CaY}_2\text{S}_4 - x \text{ мол. \% Yb}_2\text{S}_3$ и $\text{CaYb}_2\text{S}_4 - x \text{ мол. \% Yb}_2\text{S}_3$. Обе системы имеют одинаковую орторомбическую структуру Yb_3S_4 , а также способны к образованию широких областей твёрдых растворов (с сохранением сульфидионного типа ионной проводимости в CaY_2S_4 можно ввести до 16 мол. % включительно, а в CaYb_2S_4 – до 12 мол. %) [7, 8]. В качестве мембраны сенсора были апробированы твёрдые электролиты, входящие в электролитический интервал с «шагом» 4 мол. %. Разработку и усовершенствование режима работы датчика проводили путём варьирования величин температуры и скорости потока несущего газа [9].

Перед сборкой модели датчика на сероводород и диоксид серы у каждого твёрдого электролита оценивали величину электропроводности, значение ионных чисел переноса, а также верхний предел температурной устойчивости образца (табл. 2).

Как видно из данных таблицы 2, представленные электролитические свойства позволяют считать твёрдые электролиты как на основе титаниттербиата кальция, так и на основе титратра кальция униполярными ионными

проводниками, что делает возможным их использование в качестве мембраны датчика потенциометрического типа.

Выбор рабочих температур для проведения газового анализа обусловлен температурным электролитическим интервалом использованных в датчике мембран. В процессе газового анализа для датчика на основе $\text{CaYb}_2\text{S}_4 - \text{Yb}_2\text{S}_3$ температура составила 270–350 °С, а для датчика на основе $\text{CaY}_2\text{S}_4 - \text{Yb}_2\text{S}_3$ – 415–475 °С.

После аттестации образцов собирали модель датчика, основой которого является электрохимическая ячейка:

$\text{C} | \text{Me}, \text{MeS} | \text{мембрана} | \text{H}_2\text{S} (\text{SO}_2), \text{Ar} | \text{C}$.

В качестве мембраны использовали рассматриваемые серопроводящие системы ($\text{CaYb}_2\text{S}_4 - \text{Yb}_2\text{S}_3$ и $\text{CaY}_2\text{S}_4 - \text{Yb}_2\text{S}_3$).

$\text{C} / \text{Me}, \text{MeS}$ – электрод сравнения. В сравниваемых датчиках электрод сравнения представляет собой сульфид висмута с небольшой добавкой (2 масс. %) металлического висмута. Роль электрода сравнения заключается в создании постоянного парциального давления серы.

$\text{H}_2\text{S} (\text{SO}_2), \text{Ar} / \text{C}$ – рабочий электрод – смесь серосодержащего детектируемого газа с аргоном.

Потенциал рабочего электрода должен возникать на трёхфазной границе: твёрдый электролит – графит – анализируемый газ. Для этого на этапе конструирования датчика следует предусмотреть изоляцию всех боковых поверхностей мембраны, кроме торцевой.

В процессе газового анализа через модель датчика пропускали с постоянной скоростью аргон, в который импульсно вводили анализируемый газ. Установлено, что оптимальная скорость потока аргона составляет 0,03–0,05 л/мин. При данной скорости формируется стабильный ламинарный режим

Таблица 2 / Table 2
Основные электролитические характеристики твёрдых электролитов на основе CaYb_2S_4 и CaY_2S_4
Main electrolytic characteristics of Solid Electrolytes based on CaYb_2S_4 and CaY_2S_4

Твёрдые электролиты Solid electrolytes	Электропроводности при $t = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ Conductivity at $t = 350 \text{ }^\circ\text{C}$	Сульфидионные числа переноса Sulfidion transfer numbers	Верхний предел температурной устойчивости, $^\circ\text{C}$ / Upper limit of temperature stability, $^\circ\text{C}$
CaY_2S_4	$1,1 \cdot 10^{-4}$	0,99	650
$\text{CaY}_2\text{S}_4 - x \text{ мол. \% Yb}_2\text{S}_3$	10^{-4}	1,00	620
CaYb_2S_4	$3 \cdot 10^{-5}$	0,97	450
$\text{CaYb}_2\text{S}_4 - x \text{ мол. \% Yb}_2\text{S}_3$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	0,99	450

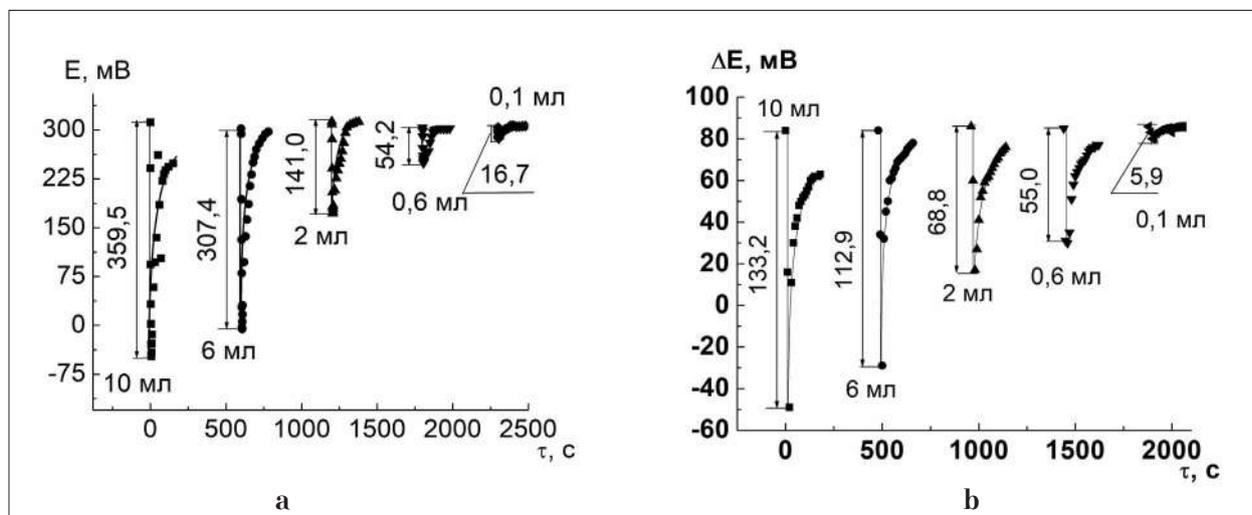


Рис. 2. Сигнал датчика на различные объёмы введённого сероводорода: а) мембрана $\text{CaY}_2\text{S}_4 - 4 \text{ мол.}\% \text{ Yb}_2\text{S}_3$ [2]; б) мембрана $\text{CaYb}_2\text{S}_4 - 4 \text{ мол.}\% \text{ Yb}_2\text{S}_3$
Fig. 2. Sensor responses to the introduction of various volumes of H_2S into the system: а) membrane $\text{CaY}_2\text{S}_4 - 4 \text{ mol.}\% \text{ Yb}_2\text{S}_3$ [2]; б) membrane $\text{CaYb}_2\text{S}_4 - 4 \text{ мол.}\% \text{ Yb}_2\text{S}_3$

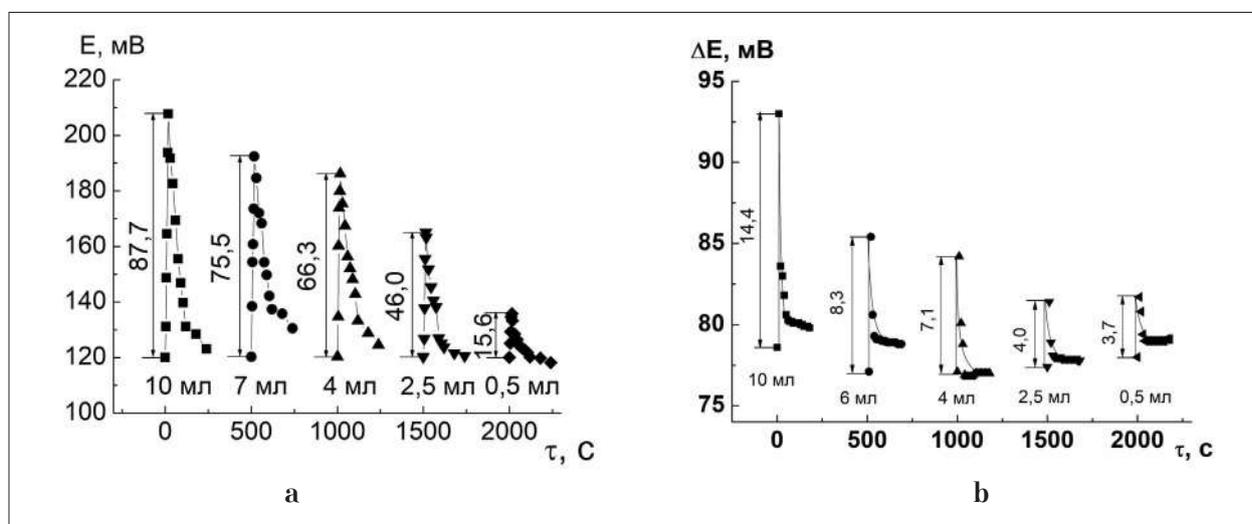


Рис. 3. Сигнал датчика на различные объёмы введённого диоксида серы: а) мембрана $\text{CaY}_2\text{S}_4 - 4 \text{ мол.}\% \text{ Yb}_2\text{S}_3$ [2]; б) мембрана $\text{CaYb}_2\text{S}_4 - 4 \text{ мол.}\% \text{ Yb}_2\text{S}_3$
Fig. 3. Sensor responses to the introduction of various volumes of SO_2 into the system: а) membrane $\text{CaY}_2\text{S}_4 - 4 \text{ мол.}\% \text{ Yb}_2\text{S}_3$ [2]; б) membrane $\text{CaYb}_2\text{S}_4 - 4 \text{ мол.}\% \text{ Yb}_2\text{S}_3$

течения ($Re < 2$). При этом без затруднений удаляются побочные газообразные продукты такие, как кислород и водород. Зависимость ЭДС от времени (сигнал датчика) имеет дифференциальный характер (рис. 2–3).

Очевидно, что у датчика на основе $\text{CaY}_2\text{S}_4 - \text{Yb}_2\text{S}_3$ значительно больше величина отклика (разница между начальным значением ЭДС и потенциалом экстремума). Так, при введении 10 мл H_2S отклик датчика с мембраной $\text{CaY}_2\text{S}_4 - \text{Yb}_2\text{S}_3$ составляет 360 мВ, а с мембраной $\text{CaYb}_2\text{S}_4 - \text{Yb}_2\text{S}_3$ – только 133 мВ.

Для теоретического обоснования работы датчика с помощью констант термической диссоциации рассчитаны парциальные дав-

ления паров серы над всеми составными частями датчика.

Для датчика с мембраной $\text{CaY}_2\text{S}_4 - \text{Yb}_2\text{S}_3$ в исследуемом интервале температур давление над составными частями: парциальное давление серы над рабочим электродом ($P_{\text{ра}}$) (H_2S) $\approx 10^{-1}$, парциальное давление серы над твёрдым электролитом ($P_{\text{тв}}$) $\approx 10^{-22}$, парциальное давление серы над электродом сравнения ($P_{\text{эс}}$) $\approx 10^{-12}$, парциальное давление серы над рабочим электродом ($P_{\text{ра}}$) (SO_2) $\approx 10^{-50}$ атм. Для мембраны $\text{CaYb}_2\text{S}_4 - \text{Yb}_2\text{S}_3$ рабочая электролитическая область ниже, поэтому давление составляет $P_{\text{ра}}(\text{H}_2\text{S}) \approx 10^{-8}$, $P_{\text{ра}}(\text{SO}_2) \approx 10^{-51}$, $P_{\text{тв}} \approx 10^{-22}$, $P_{\text{эс}} \approx 10^{-16}$ атм. Как видно из пред-

ставленных значений, парциальные давления паров серы соотносятся как $P_{\text{тз}} < P_{\text{эс}} < P_{\text{рз}}$.

До введения сероводорода в качестве основного донора паров серы над рабочим электродом выступает твёрдоэлектролитная мембрана за счёт термической диссоциации образующих её сульфидов. В связи с тем, что $P_{\text{тз}} < P_{\text{эс}}$, суммарная реакция потенциалобразующих процессов будет выглядеть так: $\text{Bi}_2\text{S}_3 \leftrightarrow 2\text{Bi} + 3/2\text{S}_2$, а величину ЭДС до введения определяемого газа можно рассчитать по формуле:

$$E_1 = \frac{2,3RT}{6F} \lg \frac{P_{\text{эс}}}{P_{\text{тз}}^{3/2}}, \quad (1)$$

где R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, F – постоянная Фарадея, $P_{\text{эс}}$ – парциальное давление серы над электродом сравнения, $P_{\text{тз}}$ – парциальное давление над твёрдым электродом.

После введения сероводорода за счёт значительного превышения парциального давления серы над рабочим электродом по отношению парциального давления серы над электродом сравнения происходит изменение знака разности потенциалов. Уравнение суммарной реакции в данном случае может быть записано в виде: $3\text{H}_2\text{S} + 2\text{Bi} \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{S}_3 + 3\text{H}_2$.

Значение ЭДС после введения сероводорода:

$$E_2 = \frac{2,3RT}{6F} \lg \frac{P_{\text{рз}}^3}{P_{\text{эс}}}. \quad (2)$$

Тогда величина отклика (сигнала) датчика будет равна:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \frac{RT}{6F} \ln \frac{P_{\text{рз}}^3 \cdot P_{\text{тз}}^{3/2}}{P_{\text{эс}}^2}; \quad (3)$$

$$\Delta E = \frac{RT}{6F} \ln \frac{10^{-24} \cdot 10^{-33}}{10^{-32}} < 0,$$

и датчик реагирует значительным уменьшением ЭДС цепи вне зависимости от природы используемой мембраны.

После введения SO_2 уравнение суммарной реакции: $3\text{S}^{2-} + 3\text{SO}_2 + 2\text{Bi} \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{S}_3 + 3\text{O}_2$. При этом следует резкое увеличение ЭДС. Как видно из представленного уравнения реакции, происходит выделение побочного продукта – кислорода. Однако, благодаря постоянному пропусканию через ячейку инертного газа, кислород из реакционной среды удаляется.

Тогда ЭДС в момент ввода диоксида серы:

$$E_2 = \frac{2,3RT}{6F} \lg \frac{P_{\text{эс}}}{P_{\text{рз}}^3} \quad (4)$$

Величина отклика (сигнала):

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \frac{RT}{6F} \ln \frac{P_{\text{тз}}^{3/2}}{P_{\text{рз}}^3}; \quad (5)$$

$$\Delta E = \frac{2,3RT}{6F} \lg \frac{10^{-23}}{10^{-153}} > 0.$$

Подтверждается факт, что ЭДС в процессе детектирования SO_2 растёт и не зависит от парциального давления паров серы над электродом сравнения.

На основании большого объёма статистических данных о детектировании исследуемых газов в рабочем температурном интервале использованных твёрдых электролитов были построены калибровочные зависимости, которые в соответствии с уравнением Нернста представляют собой прямые в координатах «сигнал датчика (максимальное отклонение от базовой линии) – логарифм концентрации серосодержащего газа» (рис. 4, 5).

Калибровочные зависимости для обоих серосодержащих газов имеют аналогичный характер. При определённых концентрациях серосодержащих газов калибровочные зависимости претерпевают излом. Понижение чувствительности ($\Delta E/\Delta \lg C$) датчика в области низких концентраций связано с наличием в ячейке малого остаточного количества анализируемого газа.

Определение минимальной концентрации, которую возможно детектировать с помощью датчика, проводили путём разбавления газа. В интервале концентраций $3,0 \cdot 10^{-8}$ до $1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л наблюдается воспроизводимая зависимость сигнала датчика. При большем разбавлении сигналы датчика воспроизводятся слабо и не подчиняются теоретической модели. Одной из причин может являться увеличение погрешности при многократном разбавлении газа. В этой связи гетерогенный процесс на границе «рабочий электрод – детектируемый газ» оценивается с точки зрения формальной кинетики.

Интегральный порядок процессов на измерительных электродах определяли, изучая зависимость сигнала датчиков (ΔE) от времени при детектировании обоих газов. В случае детектирования сероводорода в области концентраций, отвечающих калибровочной кривой (рис. 4), электродная реакция на измерительном электроде описывается уравнением

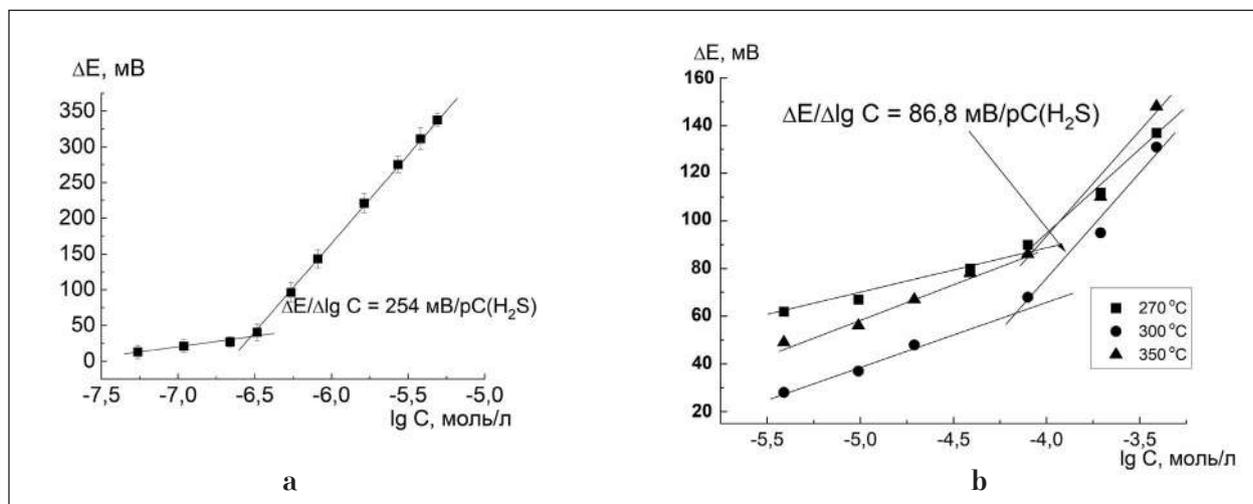


Рис. 4. Калибровочные зависимости на сероводород для: а) датчика с мембраной $\text{CaY}_2\text{S}_4 - 4 \text{ мол. \% Yb}_2\text{S}_3$ при температуре $445 \text{ }^\circ\text{C}$; б) датчика с мембраной $\text{CaYb}_2\text{S}_4 - 4 \text{ мол. \% Yb}_2\text{S}_3$ в области температур $270 - 350 \text{ }^\circ\text{C}$
Fig. 4. Calibration dependences on hydrogen sulfide for: a) sensor with membrane $\text{CaY}_2\text{S}_4 - 4 \text{ mol. \% Yb}_2\text{S}_3$ in temperature $445 \text{ }^\circ\text{C}$; b) sensor with membrane $\text{CaYb}_2\text{S}_4 - 4 \text{ mol. \% Yb}_2\text{S}_3$ in the temperature range $270 - 350 \text{ }^\circ\text{C}$

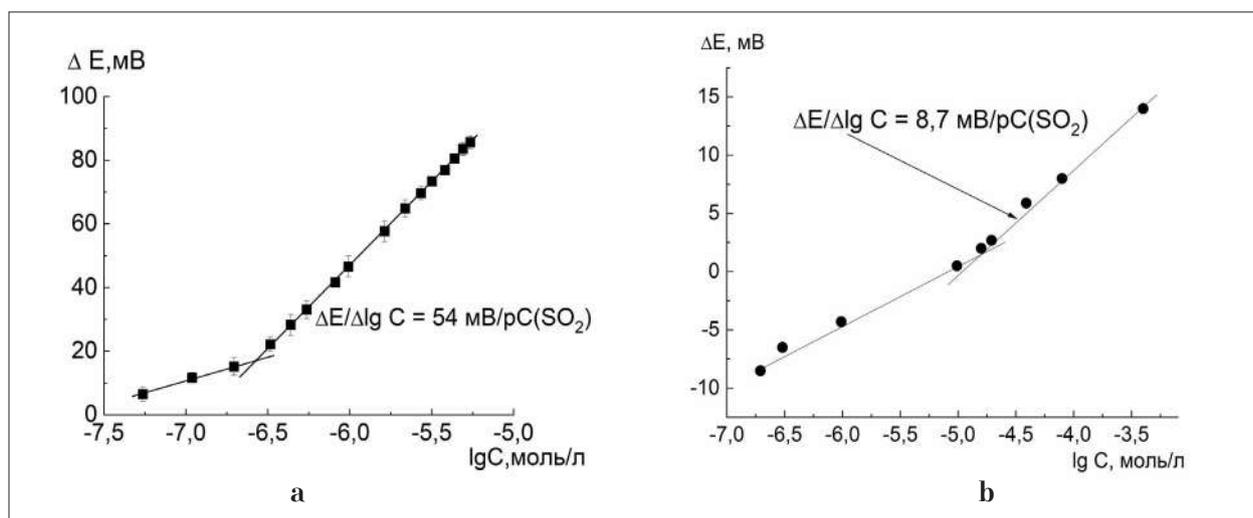


Рис. 5. Калибровочные зависимости на диоксид серы для: а) датчика с мембраной $\text{CaY}_2\text{S}_4 - 4 \text{ мол. \% Yb}_2\text{S}_3$ при температуре $445 \text{ }^\circ\text{C}$; б) датчика с мембраной $\text{CaYb}_2\text{S}_4 - 4 \text{ мол. \% Yb}_2\text{S}_3$ при температуре $300 \text{ }^\circ\text{C}$
Fig. 5. Calibration dependencies on sulfur dioxide for: а) sensor with membrane $\text{CaY}_2\text{S}_4 - 4 \text{ mol. \% Yb}_2\text{S}_3$ in temperature $445 \text{ }^\circ\text{C}$; б) sensor with membrane $\text{CaYb}_2\text{S}_4 - 4 \text{ мол. \% Yb}_2\text{S}_3$ in temperature $300 \text{ }^\circ\text{C}$

реакции первого порядка, константа скорости которой равна $k_{\text{H}_2\text{S}} = 3,35 \cdot 10^{-2} \text{ c}^{-1}$.

Механизм гетерогенных электродных реакций достаточно сложен [10]. Кроме собственно электрохимической реакции возможны процессы, протекающие непосредственно в газовой фазе, процессы на границе «электрод – газ», а также диффузия ионов серы через твёрдоэлектролитную мембрану.

В таблице 3 представлены возможные механизмы гетерогенного электродного процесса датчика сероводорода.

В соответствии с механизмом № 1 реакцией первого порядка является реакция термического разложения сероводорода, а в соответствии с механизмом № 2 реакцией первого порядка является адсорбция сероводорода на поверхности электрода. Однако константа скорости термического разложения сероводорода ($k_{\text{разл.}} = 0,117 \text{ c}^{-1}$) больше константы скорости адсорбции сероводорода ($k_{\text{H}_2\text{S}} = 3,35 \cdot 10^{-2} \text{ c}^{-1}$), что позволяет считать лимитирующей стадией адсорбции сероводорода, а наиболее вероятным механизм № 2.

Таблица 3 / Table 3

Возможные механизмы гетерогенного электродного процесса датчика сероводорода
Possible mechanisms of the heterogeneous electrode process of the hydrogen sulfide sensor

Механизм № 1 / Mechanism No. 1	Механизм № 2 / Mechanism No. 2
1) термическое разложение детектируемого газа thermal decomposition of the detected gas: $H_2S \leftrightarrow H_2 + 1/2 S_2$	1) адсорбция сероводорода на поверхности электрода / adsorption of hydrogen sulfide on the electrode surface: $H_2S \leftrightarrow H_2S_{адс.}$
2) адсорбция серы на графитовом электроде adsorption of sulfur on a graphite electrode: $1/2 S_2 \leftrightarrow S_{адс.}$	2) собственно электрохимическая реакция на измерительном электроде / actual electrochemical reaction at the measuring electrode: $H_2S_{адс.} + 2\bar{e} \leftrightarrow S^{2-} + 2H_{адс.}$
3) собственно электрохимическая реакция на измерительном электроде / actual electrochemical reaction at the measuring electrode: $S_{адс.} + 2\bar{e} \leftrightarrow S^{2-}$	3) переход адсорбированного водорода в газовую фазу / transition of adsorbed hydrogen to the gas phase: $2H_{адс.} \leftrightarrow H_2$
4) ионный перенос / ionic transfer: $S^{2-}_{изм.} \leftrightarrow S^{2-}_{срав.}$	

Таблица 4 / Table 4

Возможные механизмы гетерогенного электродного процесса датчика диоксида серы
Possible mechanisms of the heterogeneous electrode process of the hydrogen sulfide sensor

Механизм № 1 / Mechanism No. 1	Механизм № 2 / Mechanism No. 2
1) термическое разложение детектируемого газа thermal decomposition of the detected gas: $SO_2 \leftrightarrow O_2 + 1/2 S_2$	1) адсорбция диоксида серы на поверхности электрода / adsorption of hydrogen sulfide on the electrode surface: $SO_2 \leftrightarrow SO_{2адс.}$
2) адсорбция серы на графитовом электроде adsorption of sulfur on a graphite electrode: $1/2 S_2 \leftrightarrow S_{адс.}$	2) собственно электрохимическая реакция на измерительном электроде / actual electrochemical reaction at the measuring electrode: $SO_{2адс.} + 2\bar{e} \leftrightarrow S^{2-} + 2O_{адс.}$
3) собственно электрохимическая реакция на измерительном электроде / actual electrochemical reaction at the measuring electrode: $S_{адс.} + 2\bar{e} \leftrightarrow S^{2-}$	3) переход адсорбированного водорода в газовую фазу / transition of adsorbed hydrogen to the gas phase: $2O_{адс.} \leftrightarrow O_2$
4) ионный перенос / ionic transfer: $S^{2-}_{изм.} \leftrightarrow S^{2-}_{срав.}$	

Путём определения кинетических параметров для датчика выявлено, что реакция детектирования диоксида серы протекает как реакция второго порядка, константа скорости которой $k_{SO_2} = 5,73 \cdot 10^{-2}$ л/(моль · с).

Возможные механизмы гетерогенного электродного процесса датчика диоксида серы приведены в таблице 4.

При рассмотрении многостадийных механизмов детектирования диоксида серы единственным элементарным актом, отвечающим второму порядку, является реакция десорбции побочного продукта – кислорода – с поверхности электрода. Поэтому при определении содержания SO_2 лимитирующей нужно считать реакцию десорбции кислорода. Проведённое кинетическое исследование позволило объяснить различие в чувствительности датчиков сероводорода и диоксида серы. Большая чувствитель-

ность датчиков сероводорода ($\Delta E/\Delta \lg C = 66,9-90,0$ мВ) присуща реакции первого порядка, меньшая ($\Delta E/\Delta \lg C = 6,8-11,2$ мВ) характерна для датчиков SO_2 , электродный процесс в котором описывается уравнением реакции второго порядка.

Заключение

Рассмотрена связь величины сигнала датчика с электродными реакциями на рабочем электроде с учётом парциальных давлений над его составными частями и обоснован характер сигналов при детектировании H_2S и SO_2 . Построены калибровочные зависимости для обеих серопроводящих твёрдоэлектролитных мембран. Выявлено, что калибровочные кривые для обоих газов претерпевают излом. Сделано предположение, что причина низкой чувствительности датчиков в области

парциальных давлений серы $< 10^{-10}$ атм. имеет кинетическую природу.

Кинетический подход к гетерогенному процессу на границе «рабочий газ – твёрдый электролит» показал, что при детектировании газа, содержащего сероводород, лимитирующей стадией является реакция адсорбции сероводорода на поверхности рабочего электрода (реакция 1-го порядка), а при определении содержания диоксида серы скорость определяет реакция десорбции побочного продукта – кислорода (реакция 2-го порядка).

Полученная информация позволяет объяснить большую чувствительность датчика при детектировании сероводорода и на порядок меньшую чувствительность при детектировании диоксида серы.

Таким образом, результаты исследования позволили наметить путь дальнейшего улучшения рабочих характеристик датчиков:

- процесс детектирования сероводорода, лимитированный стадией адсорбции, необходимо проводить при температурах, близких к нижней границе электрохимического интервала;

- для увеличения чувствительности датчика на диоксид серы необходимо предпринимать меры по увеличению скорости десорбционных процессов, например, увеличивать температуру детектирования;

- после каждого измерения промывать ячейку потоком аргона со скоростью, большей скорости протока газа во время детектирования.

Результаты работы показали, что для детектирования H_2S и SO_2 более перспективным представляется использование серопроводящего твёрдого электролита $CaY_2S_4 - x Yb_2S_3$ ($x = 0-16$ мол. %), обеспечивающего чувствительность датчика почти на порядок большую, чем использование твёрдого электролита $CaYb_2S_4 - x Yb_2S_3$ ($x = 0-12$ мол. %).

References

1. Stolberg F.V. Ecology of the city. Kiev: Libra, 2000. 464 p. (in Russian).

2. Tarasova N.P., Zanin A.A., Sobolev P.S., Pavlyuk A.N. "Green" methods for recycling of sulfur-containing waste // Theoretical and Applied Ecology. 2020. No. 4. P. 100–105 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-100-105

3. Ismagilov F.R. Ecology and new technologies of purification hydrogen sulfide-containing gase. Ufa: Ekologiya, 2000. 214 p. (in Russian).

4. Levchenko A.B., Leonova L.S., Dobrovolskiy Yu.A. Solid state electrochemical sensors of active gase // Elektronika: Nauka, Tekhnologiya, Biznes. 2008. No. 1. P. 66–71 (in Russian).

5. Kosheleva E.V., Kalinina L.A., Ananchenko B.A., Ushakova Yu.N., Zobnin R.M. Prospects of using $CaY_2S_4 - Yb_2S_3$ within sensors sensitive towards sulfur-containing gases // Russian Journal of Electrochemistry. 2015. V. 51. No. 6. P. 546–550. doi: 10.1134/S1023193515060129

6. Koshurnikova (Kosheleva) E.V., Kalinina L.A., Korzhova O.V., Pentin M.A. Using of complex sulfide phases $CaY_2S_4 - Yb_2S_3$ as ion-selective membrane for sensor of potentiometric type on hydrogen sulfide // XV Mezhdunar. Soveshchaniye "Technology improvement of galvanic coating: tez. dokl. Kirov: Tet-a-tet, 2012. P. 59–60 (in Russian).

7. Koshurnikova (Kosheleva) E.V., Kalinina L.A., Ushakova Yu.N., P'yankova M.V., Murin I.V. Synthesis, structure, and physico-chemical properties of sulfide ceramics $CaY_2S_4 - Yb_2S_3$ // Russian Journal of Electrochemistry. 2013. V. 49. No. 8. P. 769–775. doi: 10.1134/S1023193513080107

8. Ananchenko B.A., Myakishev A.O., Kalinina L.A., Kosheleva E.V., Murin I.V. Effect of composition on character of defect formation and ion transport in $(1-x)[Ca(1-y)Yb(y)(2+)]Yb(2)(3+)S_4 - \delta - Yb(2)S(3)$ phases // Russian Journal of Electrochemistry. 2017. V. 53. No. 8. P. 799–807.

9. Koshurnikova (Kosheleva) E.V., Kalinina L.A., Ushakova Yu.N. Using of ceramic electrolytes $CaY_2S_4 - Yb_2S_3$ as part of the sensors on sulfur-containing gases (H_2S , SO_2) // The actual problems of solid state physics: Sb. dokl. Mezhdunar. nauch. konf. Minsk: Kovcheg, 2013. V. 3. P. 353–354 (in Russian).

10. Panchenkov G.M., Lebedev V.P. Chemical kinetics and catalysis. Moskva: Himiya, 1985. 592 p. (in Russian).