

УДК 621.3.035

DOI: 10.22213/2413-1172-2024-2-106-113

Разработка и способ изготовления электродов для высокотемпературного сенсора кислорода

А. С. Юрков, аспирант, ИжГТУ имени М. Т. Калашникова, Ижевск, Россия

И. А. Селиванов, ООО «ЭРИС», город Чайковский, Россия

М. А. Плетнев, доктор химических наук, профессор, ИжГТУ имени М. Т. Калашникова, Ижевск, Россия

Рассматривается применение диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, в качестве электролита для формирования высокотемпературного керамического датчика концентрации кислорода. Принципиальная возможность использования такого материала обусловлена высокой электропроводностью за счет подвижности ионов кислорода в вакансиях твердого электролита. Обсужден принцип работы такого датчика как электрохимического концентрационного элемента. Показано, что применение подобных датчиков актуально для различных отраслей промышленности, включая химическую, металлургическую, нефтегазовую, энергетическую и др. Рассмотрены варианты формирования электродов электрохимического датчика с использованием различных материалов и методов нанесения. Опробована методика формирования платинового покрытия химическим способом с использованием изопропилового спирта и последующим пиролизом. Экспериментально показано, что химический метод применим для формирования электродов электрохимического сенсора. Измерены электрические характеристики полученных покрытий. Определен оптимальный состав реакционной смеси и необходимое число слоев для создания устойчиво работающего датчика электрохимического сенсора. Исследована зависимость потенциала сформированного датчика электрохимического сенсора из стабилизированного оксида циркония от концентрации кислорода в широком температурном интервале. Показано, что при использовании схемы последовательных превращений гидролиз тетрахлорида платины – нанесение на подложку – восстановительный пиролиз можно получить качественное проводящее покрытие для формирования электродов газового сенсора. Подобран оптимальный состав реакционной смеси для формирования платиновых электродов. Определено оптимальное количество слоев для обеспечения необходимого уровня электропроводности электродов. Показано, что сформированный по разработанной схеме электрод может быть использован как высокотемпературный сенсор на кислород электрохимический элемент на основе диоксида циркония и платиновых электродов.

Ключевые слова: диоксид циркония, электролит, высокотемпературный керамический датчик, электропроводность, подвижность ионов кислорода, электрохимический концентрационный элемент.

Введение

Допированный диоксид циркония находит широкое применение как твердый кислородпроводящий электролит в высокотемпературных электрохимических устройствах [1–5]. Это позволяет использовать керамику из легированного диоксида циркония в качестве материала для кислородных датчиков, твердооксидных топливных элементов и аккумуляторов, работающих при высокой температуре [6–8]. Химическая стойкость и структурная стабильность этого материала в широком интервале температур позволяет конструировать и применять кислородные датчики для поддержания оптимального соотношения воздух/топливо при сгорании таким образом, чтобы обеспечить процесс достаточным количеством кислорода.

Кроме того, датчики кислорода на основе легированного диоксида циркония применяются в атомной промышленности для контроля ки-

слорода на разных стадиях технологического цикла [9]. Такие датчики нашли применение в медицине [10] для диагностики заболеваний и мониторинга газовой среды [11]. Поэтому разработка стабильно работающих сенсоров кислорода для крупных энергетических установок, котельных и других сфер является актуальной научной задачей для повышения эффективности использования энергии, здравоохранения и снижения токсичных выбросов.

Высокотемпературный сенсор представляет из себя электрохимический гальванический концентрационный элемент, состоящий из твердого электролита на основе стабилизированного диоксида циркония и двух электродов. Электроды должны быть выполнены из химически инертного металла, поверхность которого не изменяется в ходе работы сенсора. Принцип действия датчика контроля кислорода на твердом электролите заключается в формировании электрического потенциала в гальваническом

элементе, включающем электрод сравнения, твердый оксидный электролит и исследуемый материал, являющийся рабочим электродом. Суммарным потенциалообразующим процессом является процесс переноса ионов кислорода от электрода, где его химический потенциал больше (электрод сравнения), к электроду, где его химический потенциал меньше. Измеряя температуру и ЭДС чувствительного элемента при известном химическом потенциале электрода сравнения, можно определить термодинамическую активность (концентрацию) кислорода вблизи поверхности изучаемого электрода [12].

Выбор материалов для электродов осуществляется индивидуально для каждого электролита и назначения электрохимического устройства. Для высокотемпературных топливных элементов с твердым электролитом из стабилизированного диоксида циркония применяются керметы – композиционные материалы, содержащие металл и один или несколько видов керамики [13].

В атомной отрасли для определения кислорода в системах с расплавленными металлами на основе электролитов из стабилизированного диоксида циркония применяются различные электроды сравнения ($\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Bi}$, $\text{In}_2\text{O}_3\text{-In}$) в эвтектическом сплаве Pb-Bi [14].

Формирование электродов на поверхности твердооксидного электролита является важной задачей, как с точки зрения подбора стабильно работающего при высокой температуре материала, так и для обеспечения коммутации электрохимического сенсора с остальными частями датчика, обеспечивающими преобразования электрического сигнала в удобную для использования величину измерения концентрации кислорода в системе.

У кислородных потенциометрических датчиков, как правило, эталонный и измерительный газовые электроды представляют собой пористое платиновое покрытие [15]. Этот материал устойчив к окислению и на нем быстро устанавливается равновесный потенциал кислорода. Датчики с такими электронными электродами характеризуются простотой эксплуатации, высокой стабильностью и долговечностью. Существуют различные способы получения электродов датчиков кислорода на твердоэлектролитном чувствительном элементе из диоксида циркония методами спекания паст, пиролиза сложных соединений, электрохимического осаждения, вакуумного напыления и др. [16].

Поиск методов формирования электродов на керамике из легированного диоксида циркония

продолжается, и в настоящей статье разработан метод, основанный на химическом восстановлении из растворенных в воде химических соединений платины.

Цель исследования – разработка метода формирования платиновых электродов для высокотемпературных керамических датчиков концентрации кислорода на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, и исследование их электрических характеристик.

Методы и материалы

Электродвижущая сила (ЭДС) высокотемпературного гальванического элемента определяется различием парциального давления кислорода в контролируемой газовой смеси и в эталонном газе (при использовании окружающего воздуха с содержанием кислорода 20,94 %) и рассчитывается по уравнению Нернста как

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_1}{P_2}, \quad (1)$$

где E – электродный потенциал; R – универсальная газовая постоянная, равная $8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$; T – абсолютная температура; F – постоянная Фарадея $96485,33 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$; n – число электронов, участвующих в процессе (4 в нашем случае); P_1 и P_2 – парциальные давления эталонного и контролируемого газа соответственно.

В работе применен химический метод для формирования электродов высокотемпературного кислородного сенсора на основе диоксида циркония. Подобные методы используются и для нанесения наночастиц платины на углеродные носители [17]. Для изготовления электродов кислородного сенсора были использованы тетрагидрохлорид платины (ч – чистый; основного вещества в нем не менее 98 %, соответственно, до 2 % могут составлять примеси), изопропиловый спирт (ч), дистиллированная вода, канифоль. Нанесение платинового покрытия было проведено на полый цилиндр из стабилизированного оксидом иттрия диоксида циркония, закрытый тем же материалом с одной стороны (пробирка из диоксида циркония).

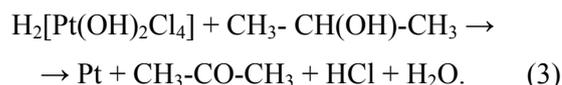
Состав для формирования платиновых электродов готовили следующим образом. При комнатной температуре в стеклянной посуде растворили канифоль в водно-спиртовом растворе, добавили хлорид платины (IV), получившийся состав выпарили до получения осадка и отфильтровали. При этом происходило изменение химического состава реагентов для формирования электродов. Гидролиз тетрагидрохлорида плати-

ны приводит к образованию тетрахлородигидроксоплатината (IV) водорода:



Тетрахлородигидроксоплатинат (IV) водорода легче и удобнее использовать при проведении процесса нанесения платинового покрытия. Он может быть легко дозирован и смешан с другими реагентами, что облегчает его применение в производственных условиях.

Взаимодействие тетрахлородигидроксоплатината (IV) водорода с изопропиловым спиртом приводит к восстановлению платины (IV) до металлической платины [18]:



Раствор после фильтрования наносили на обезжиренную поверхность изделия, выполненного из неорганического материала. Процесс пиролитического восстановления платины проводился в печи с температурой 650 °С в течение 5 мин. В условиях пиролиза водного раствора изопропилового спирта с добавками канифоли на поверхности пористого диоксида циркония было сформировано платиновое покрытие, которое становится темнее (толще) при многократном повторении процесса (рис. 1).

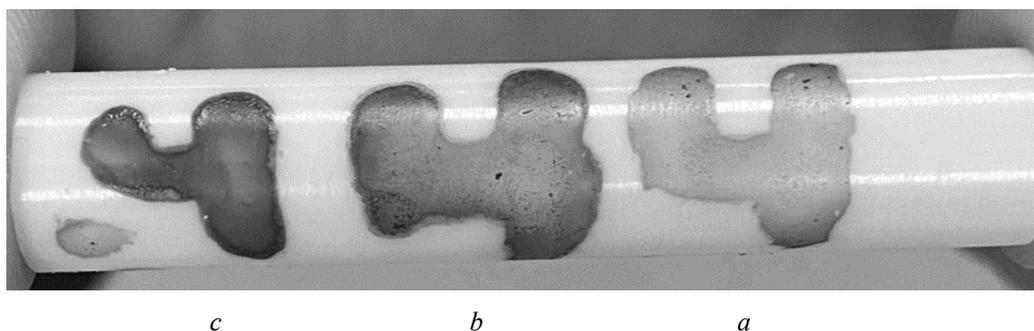


Рис. 1. Вид платинового покрытия на диоксиде циркония при нанесении одного (а), двух (b) и трех (c) слоев

Fig. 1. The type of platinum coating on zirconium dioxide when applying one (a), two (b) and three (c) layers

Экспериментальная часть

Для оценки электропроводности покрытий из платины были проведены испытания полученных покрытий. Опыты проводились при использовании в качестве подложки пластины из керамики диоксида циркония, на которую послойно наносились полоски покрытия размером 10×30 мм. Электросопротивление измерялось на постоянном токе цифровым омметром ЩЗ4 зав. № 00251 (ПГ от ± 0,001 до ± 0,5 % Госреестр № 4274-74), оборудованном щупами в виде пластинок из стали шириной 5 мм.

Для формирования платиновых покрытий использовались несколько различающиеся рецептуры на основе соединений платины, канифоли и изопропилового спирта. Результаты измерений, представленные в таблице, показывают, что при послойном нанесении сопротивление платинового покрытия для рецептуры 1 не зависит от числа нанесенных слоев, а для рецептуры 2 снижается с ростом его толщины. При этом для рецептуры 2 видно, что, начиная с четвертого слоя, проводимость практически не изменяется.

Зависимость сопротивления платинового покрытия от состава и количества нанесенных слоев

The dependence of the resistance of the platinum coating on the composition and number of layers applied

	Содержание компонентов состава мас. %				Кол-во слоев	Сопротивление, Ом · см
	Хлорид платины IV	Канифоль	Изопропанол	Вода		
Рецептура 1	20,6	10,3	60,1	8,8	1	10000...8000
	20,6	10,3	60,1	8,8	2	10000...8000
	20,6	10,3	60,1	8,8	3	10000...8000
	20,6	10,3	60,1	8,8	4	10000...8000
	20,6	10,3	60,1	8,8	5	10000...8000
Рецептура 2	9,9	4,9	83,1	2	1	2000...1000
	9,9	4,9	83,1	2	2	1000...500
	9,9	4,9	83,1	2	3	100...50
	9,9	4,9	83,1	2	4	20
	9,9	4,9	83,1	2	5	19

Таким образом, показано, что для изготовления электрода целесообразно использовать рецептуру 2, так как при пятислойном нанесении покрытия образуется стабильно работающий проводящий металлический электрод. Разброс значений сопротивления связан с получаемыми величинами на разных образцах, следовательно, нет повторяемости.

Из полученных в ходе эксперимента результатов следует, что предложенная методика позволяет сформировать электроды для кислородного сенсора на основе стабилизированного диоксида циркония.

Для проведения экспериментов с использованием изготовленных электродов с платиновым покрытием была осуществлена сборка сенсора (рис. 2).

После сборки сенсора был изготовлен керамический нагреватель для поддержания постоянной температуры, пример представлен на рисунке 3.

Также был собран стенд для регистрации сигнала с ячейки, схематично изображенный на рисунке 4.

После сборки сенсора и стенда были проведены эксперименты. Внешний нагреватель грел сенсор снаружи и был установлен вблизи платиновых электродов. С помощью регулируемого блока питания напряжение нагревателя было подобрано под оптимальные промышленные блоки питания (источник питания постоянного тока GPS, модификация 73030DD, зав. № GEW845065), 24 В и 3,5 А, температура составила 600...850 °С,

что является оптимальной для функционирования сенсора. Затем были измерены значения выходных сигналов (напряжения) сенсора, приведенные на рисунке 5, при подаче ГСО-ПГС с использованием эталона 1-го разряда, генератора разбавителя ГГС-Р зав. № 224 (Госреестр № 62151-15).

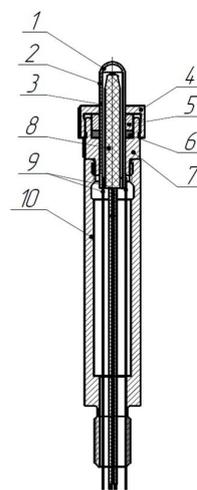
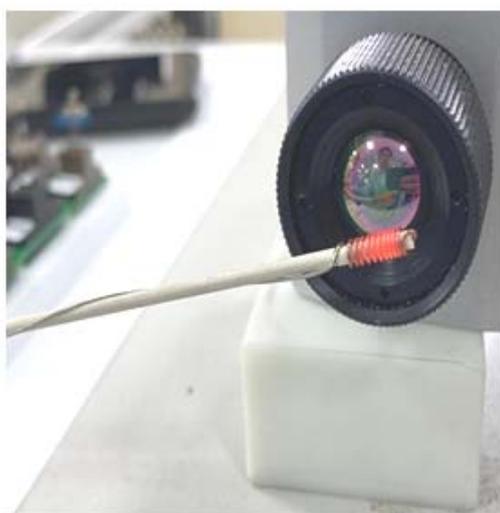
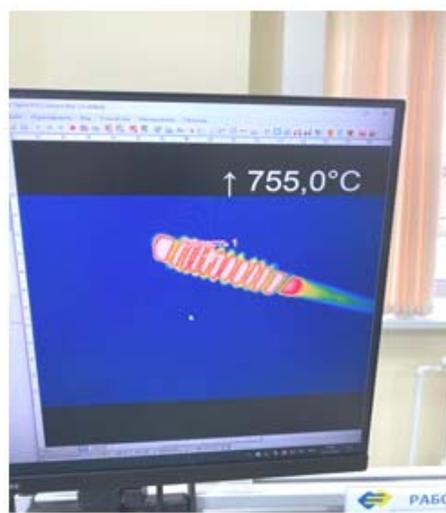


Рис. 2. Схематическое изображение сенсора: 1 – эталонный электрод; 2 – измерительный электрод; 3 – твердоэлектролитная ячейка из диоксида циркония; 4 – штуцер; 5 – уплотнительное кольцо; 6 – циркониевый порошок; 7 – гайка; 8 – термопара; 9 – токосъемники; 10 – переходник для корпуса

Fig. 2. Chematic representation of the sensor: 1 - reference electrode; 2 - measuring electrode; 3 - solid electrolyte cell made of zirconium dioxide; 4 - fitting; 5 - sealing ring; 6 - zirconium powder; 7 - nut; 8 - thermocouple; 9 - current collectors; 10 - adapter for housing



a



b

Рис. 3. Пример нагревателя: a – изготовленный из проволоки фехраль; b – измерение температуры нагревателя с помощью инфракрасной камеры Optris

Fig. 3. Example of a heater: a - made of fechral wire; b - heater temperature measurement using an Optris infrared camera

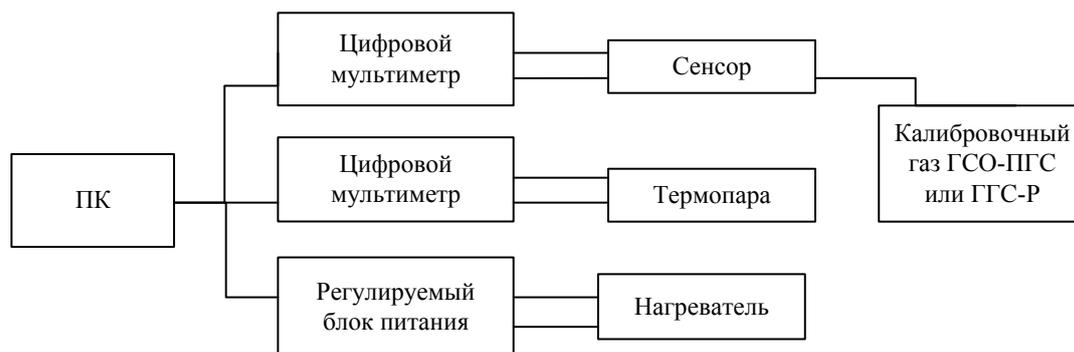


Рис. 4. Функциональная схема для испытаний

Fig. 4. Functional diagram for testing

Для определения возможности использования сформированного электрода и датчика на его основе для определения кислорода в газовой смеси был проведен эксперимент по изучению влияния концентрации кислорода на выходное напряжение электрохимической ячейки газоанализатора. Уравнение Нернста (1) для высокотемпературного электрохимического керамического датчика охватывает очень широкий диапазон парциального давления кислорода, и выходной сигнал датчика связан линейно с ло-

гарифмом изменения парциального давления кислорода при данной температуре. Выходной сигнал датчика пропорционален температуре. Следовательно, для количественного анализа температура ячейки должна быть постоянна или ее следует измерять. Поэтому для проверки сформированного в настоящей работе сенсора были проведены определения зависимости напряжения электрохимической ячейки от концентрации кислорода в газовой смеси при различных температурах (рис. 5).

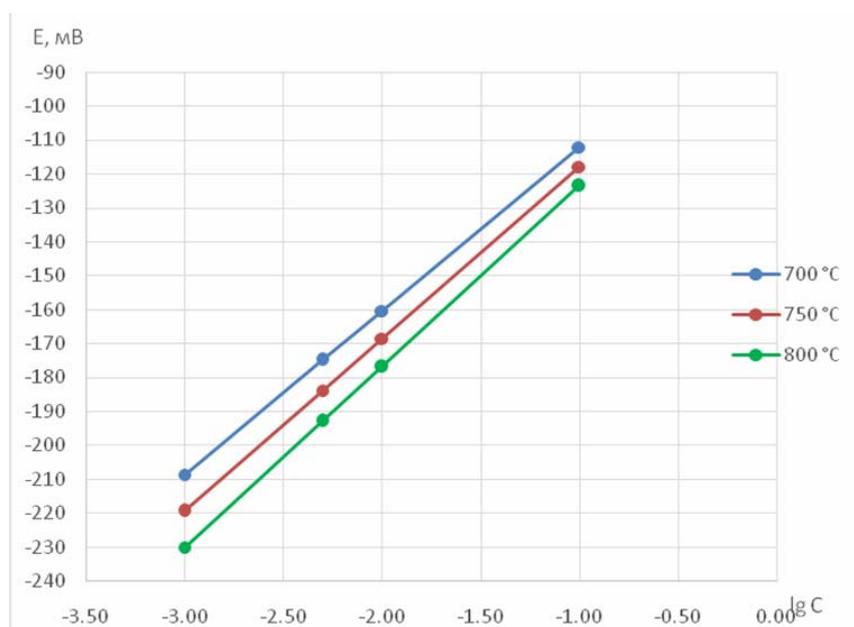


Рис. 5. Зависимость напряжения электрохимической ячейки сенсора от логарифма парциального давления кислорода в газовой смеси при различных температурах

Fig. 5. The dependence of the voltage of the electrochemical cell of the sensor on the logarithm of the partial pressure of oxygen in a gas mixture at different temperatures

Из рисунка 5 видно, что в исследованном интервале температур и концентраций газовой смеси наблюдается линейная зависимость напряжения электрохимической ячейки от логарифма парциального давления кислорода в со-

ответствии с уравнением Нернста. Аналогичные зависимости были получены для широкого интервала температур – от 650 до 850 °C. Таким образом, сформированный электрохимический элемент сенсора на основе стабилизированного

диоксида циркония работает и может быть использован для создания газового сенсора на кислород, работающего при высоких температурах. Разработанный сенсор в настоящее время проходит пилотные испытания на одном из энергетических объектов.

При этом необходимо учесть, что твердый электролит из диоксида циркония, стабилизированный различными редкоземельными оксидами [19], обладает еще и электронной проводимостью [20], поэтому целесообразно исследовать возможность внесения коррективов в работу сенсора, связанных с влиянием электронного переноса на потенциал электродов.

Выводы

1. Показано, что при использовании схемы последовательных превращений гидролиз тетрахлорида платины – нанесение на подложку – восстановительный пиролиз можно получить качественное проводящее покрытие для формирования электродов газового сенсора.

2. Подобран оптимальный состав реакционной смеси для формирования платиновых электродов.

3. Определено оптимальное количество слоев для обеспечения необходимого уровня электропроводности электродов.

4. Показано, что сформированный по разработанной схеме электрод может быть использован как высокотемпературный сенсор на кислород электрохимический элемент на основе диоксида циркония и платиновых электродов.

Библиографические ссылки

1. Структура и транспортные характеристики монокристаллических и керамических твердых электролитов $ZrO_2\text{--}Y_2O_3$ / Е. Е. Ломонова, Д. А. Агарков, М. А. Борик, Г. М. Кораблёва, А. В. Кулебякин, И. Е. Курицына, М. Н. Маякова, Ф. О. Милович, В. А. Мызина, Н. Ю. Табачкова, Е. И. Чернов // *Электрохимия*. 2022. Т. 58, № 2. С. 66–75. DOI: 10.31857/S0424857022020074

2. Влияние стабилизирующих добавок на электропроводность керамики на основе ZrO_2 / Ю. А. Митюшова, С. А. Красиков, А. А. Марков, Э. И. Денисова, В. В. Карташов // *Бутлеровские сообщения*. 2019. № 58 (5). С. 105–109. <https://doi.org/10.37952/ROI-jbc-0119-58-5-105>

3. *Заводинский А. А.* О механизме ионной проводимости в стабилизированном диоксиде циркония // *Физика твердого тела*. 2004. Т. 46, № 3. С. 441–445.

4. *Belous A.G., V'yunov O.I., Gunes V., Bohnke O.* (2014) Ionic and Electronic Conductivities of Yttria. *Inorganic Materials*, vol. 50, no. 12, pp. 1237–1243. DOI: 10.1134/S0020168514120024

5. *Balkanski M., Takahashi T., Tuller H.L.* (1992) *Solid State Ionics* Amsterdam: Elsevier, 345 p.

6. *Singhal S.C., Kendall K.* (2003) *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*. Elsevier, 429 p.

7. *Chledowska (Ple'sniak) J., Wyrwa J., Rekas M., Brylewski T.* (2002) Effects of Aluminum Oxide Addition on Electrical and Mechanical Properties of 3 mol% Yttria-Stabilized Tetragonal Zirconia Electrolyte for IT-SOFCs. *Materials*, 15, 2101. <https://doi.org/10.3390/ma15062101>

8. *Karuppiah D., Komissarenko D., Yüzbaşı N.S., Liu Y., Sasikumar P.V.W., Hadian A., Graule T., Clemens F., Blugan G.* (2023) A Facile Two-Step Thermal Process for Producing a Dense, Phase-Pure, Cubic Ta-Doped Lithium Lanthanum Zirconium Oxide Electrolyte for Upscaling. *Batteries*, 9, 554. <https://doi.org/10.3390/batteries9110554>

9. Современное состояние разработок и перспективы создания датчиков термодинамической активности кислорода применительно к реакторным установкам с тяжелым жидкометаллическим теплоносителем / Е. И. Чернов, М. Е. Чернов, В. И. Рачков, А. И. Орлов, Ю. М. Сысоев // *Известия РАН. Энергетика*. 2023. № 1. С. 18–34.

10. Разработка технологии получения высокочувствительных сенсоров газов на основе оксида циркония для гибридных сенсорных систем / Д. В. Сергиенко, В. В. Петров, Т. Н. Мясоедова, А. И. Коробкова // *Инженерный вестник Дона*. 2012. № 4/2.

11. *Кравченко Е. И., Петров В. В., Варезников А. С.* Разработка методики распознавания образцов газовых смесей с помощью мультисенсорной системы мониторинга // *Инженерный вестник Дона*. 2021. № 4/2.

12. Капсульные твердоэлектролитные датчики для контроля кислорода в металлических расплавах и горючих газов в атмосфере / П. Н. Мартынов, М. Е. Чернов, В. М. Шелеметьев, А. Н. Стороженко, Р. П. Садовничий // *Известия вузов. Ядерная энергетика*. 2007. № 1. С. 42–47.

13. Магнетронное формирование NIYSZ анодов твердооксидных топливных элементов / А. А. Соловьев, Н. С. Сочугов, И. В. Ионов, А. В. Шипилова, А. Н. Ковальчук // *Электрохимия*. 2014. Т. 50, № 7. С. 724–732. DOI: 10.7868/S0424857014070160

14. Эффекты поляризации и электронной проводимости ионных проводников на основе диоксида циркония / А. А. Осипов, К. Д. Иванов, Р. П. Садовничий, В. М. Шелеметьев // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Ядерно-реакторные константы*. 2014. Вып. 2. С. 48–58.

15. Керамические материалы на основе диоксида циркония / О. А. Жигачев, Ю. И. Головин, А. В. Умпихин, В. В. Коренков, А. И. Тюрин, В. В. Родаев, Т. А. Дьячек. М.: Техносфера, 2018. 358 с.

16. Zirconia Oxygen Probe // *OxyPink*. [Электронный ресурс]. URL: <https://oxypink.com/en/zirconia-oxygen-probe/>

17. *Пенцак Е. О., Анаников В. П.* «Чистый» метод нанесения наночастиц платины на углеродный материал из раствора Pt_2dba_3 // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2014. № 11. С. 20560–2563.

18. Взаимодействие платинохлористоводородной кислоты четыреххлористой платины с изопропиловым спиртом / В. И. Перевалова, Н. Б. Шитова, Л. Я. Альт, В. К. Дуплякин // Журнал общей химии. 1988. Т. 58, № 8. С. 1694–1697.

19. Agarkov D.A., Borik M.A., Chislov A.S., Komarov B.E., Kulebyakin A.V., Kuritsyna I.E., Lomonova E.E., Milovich F.O., Myzina V.A., Tabachkova N.Yu. (2023) Solid electrolytes based on zirconium dioxide partially stabilized with oxides of yttrium, gadolinium and samarium. *J Solid State Electrochem*, <https://doi.org/10.1007/s10008-023-05695-4>

20. Горшков О. Н., Касаткин А. П. Оптические и электронные свойства стабилизированного диоксида циркония с металлическими нанокристаллами. Нижний Новгород: ННГУ, 2010. 41 с.

References

1. Lomonova E.E., Agarkov D.A., Borik M.A., Korobkova G.M., Kulebyakin A.V., Kuritsyna I.E., Mayakova M.N., Milovich F.O., Myzina V.A., Tabachkova N.Y., Chernov E.I. (2022) [Structure and transport characteristics of monocrystalline and ceramic solid electrolytes ZrO₂-Y₂O₃]. *Jelektrohimija*, vol. 58, no. 2, pp. 66-75 (in Russ.). DOI: 10.31857/S0424857022020074

2. Mityushova Yu.A., Krasikov S.A., Markov A.A., Denisova E.I., Kartashov V.V. (2019) [The effect of stabilizing additives on the electrical conductivity of ceramics based on ZrO₂]. *Butlerovskie soobshhenija*, no. 58, pp. 105-109 (in Russ.). <https://doi.org/10.37952/ROI-jbc-0119-58-5-105>

3. Zavodinsky A.A. (2004) [On the mechanism of ionic conductivity in stabilized zirconium dioxide]. *Solid State Physics*, vol. 46, no. 3, pp. 441-445 (in Russ.).

4. Belous A.G., V'yunov O.I., Gunes V., Bohnke O. (2014) Ionic and Electronic Conductivities of Yttria. *Inorganic Materials*, vol. 50, no. 12, pp. 1237-1243. DOI: 10.1134/S0020168514120024

5. Balkanski M., Takahashi T., Tuller H.L. (1992) *Solid State Ionics* Amsterdam: Elsevier, 345 p.

6. Singhal S.C., Kendall K. (2023) High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications. *Elsevier*, 429 p.

7. Chłedowska (Ple'śniak), J. Wyrwa, J., Rekas, M., Brylewski T. (2022) Effects of Aluminum Oxide Addition on Electrical and Mechanical Properties of 3 mol% Yttria-Stabilized Tetragonal Zirconia Electrolyte for IT-SOFCs. *Materials*, 15, 2101. <https://doi.org/10.3390/ma15062101>

8. Karuppiah D., Komissarenko D., Yüzbaşı N.S., Liu Y., Sasikumar P.V.W., Hadian A., Graule T., Clemens F., Blugan G. (2023) A Facile Two-Step Thermal Process for Producing a Dense, Phase-Pure, Cubic Ta-Doped Lithium Lanthanum Zirconium Oxide Electrolyte for Upscaling. *Batteries*, 9, 554. <https://doi.org/10.3390/batteries9110554>

9. Chernov E.I., Chernov M.E., Rachkov V.I., Orlov A.I., Sysoev Yu.M. (2023) [The current state of development and prospects for the creation of sensors of thermodynamic oxygen activity in relation to reactor installations with a heavy liquid metal coolant]. *Izvestija RAN. Jenergetika*, no. 1, pp. 18-34 (in Russ.).

10. Sergienko D.V., Petrov V.V., Myasoedova T.N., Korobkova A.I. (2012) [Development of technology for obtaining highly sensitive gas sensors based on zirconium oxide for hybrid sensor systems]. *Inzhenernyj vestnik Dona*, no. 4/2 (in Russ.).

11. Kravchenko E.I., Petrov V.V., Varezchnikov A.S. (2021) [Development of a technique for recognizing samples of gas mixtures using a multisensory monitoring system]. *Inzhenernyj vestnik Dona*, no. 4/2 (in Russ.).

12. Martynov P.N., Chernov M.E., Shelemetyev V.M., Storozhenko A.N., Sadovnichy R.P. (2007) [Capsule solid-electrolyte sensors for monitoring oxygen in metal melts and combustible gases in the atmosphere]. *Izvestija vuzov. Jadernaja jenergetika*, no. 1, pp. 42-47 (in Russ.).

13. Solovyov A.A., Sochugov N.S., Ionov I.V., Shipilova A.V., Kovalchuk A.N. (2014) [Magnetron formation of NIYSZ anodes of solid oxide fuel cells]. *Jelektrohimija*, vol. 50, no. 7, pp. 724-732 (in Russ.). DOI: 10.7868/S0424857014070160

14. Osipov A.A., Ivanov K.D., Sadovnichy R.P., Shelemetyev V.M. (2014) [Effects of polarization and electronic conductivity of ion conductors based on zirconium dioxide]. *Voprosy atomnoj nauki i tehniki. Serija: Jaderno-reaktornye konstanty*, Iss. 2, pp.48-58 (in Russ.).

15. Zhigachev O.A., Golovin Yu.I., Umpikhin A.V., Korenkov V.V., Tyurin A.I., Rodaev V.V., Dyachek T.A. (2018) [Ceramic materials based on zirconium dioxide]. Moscow: Technosphere Publ., 358 p. (in Russ.).

16. Zirconia Oxygen Probe. URL: <https://oxypink.com/en/zirconia-oxygen-probe> (accessed: 23.05.2024).

17. Penzak E.O., Ananikov V.P. (2014) [A "pure" method of applying platinum nanoparticles to a carbon material from a Pt₂dba₃ solution]. *Izvestija Akademii nauk. Serija himicheskaja*, no.11, pp. 20560-2563 (in Russ.).

18. Perevalova V.I., Shitova N.B., Alt L.Ya., Duplyakin V.K. (1988) [Interaction of platinum hydrochloric acid of platinum tetrachloride with isopropyl alcohol]. *Zhurnal obshhej himii*, vol. 58, no. 8, pp. 1694-1697 (in Russ.).

19. Agarkov D.A., Borik M.A., Chislov A.S., Komarov B.E., Kulebyakin A.V., Kuritsyna I.E., Lomonova E.E. Milovich F.O., Myzina V.A., Tabachkova N.Yu. (2023) Solid electrolytes based on zirconium dioxide partially stabilized with oxides of yttrium, gadolinium and samarium. *J Solid State Electrochem* (in Russ.). <https://doi.org/10.1007/s10008-023-05695-4>

20. Gorshkov O.N., Kasatkin A.P. (2010) [Optical and electronic properties of stabilized zirconium dioxide with metallic nanocrystals]. Nizhny Novgorod: Nizhny Novgorod State University, 41 p. (in Russ.).

Development and Manufacturing Method of Electrodes for a High Temperature Oxygen Sensor

A.S. Yurkov, Post-graduate, Kalashnikov ISTU, Izhevsk, Russia

I.A. Selivanov, ERIS LLC, Tchaikovsky, Russia

M.A. Pletnev, DSc in Chemistry, Professor, Kalashnikov ISTU, Izhevsk, Russia

The article discusses the use of zirconium dioxide stabilized with yttria as an electrolyte for the formation of a high-temperature ceramic oxygen concentration sensor. The fundamental possibility of using such a material is due to the high electrical conductivity caused by the mobility of oxygen ions in the vacancies of the solid electrolyte. The operating principle of such a sensor as an electrochemical concentration element is discussed. It has been shown that the use of such sensors is relevant for various industries (including chemical, metallurgical, oil and gas, energy and others). Options for forming electrodes of an electrochemical sensor using various materials and deposition methods are considered. A method for forming a platinum coating using a chemical method using isopropyl alcohol and subsequent pyrolysis was tested. It has been experimentally shown that the chemical method is applicable for the formation of electrodes of an electrochemical sensor. The electrical characteristics of the resulting coatings were measured. The optimal composition of the reaction mixture and the required number of layers to create a stable operating electrochemical sensor have been determined. The dependence of the potential of the formed electrochemical sensor from stabilized zirconium oxide on oxygen concentration in a wide temperature range has been studied. It has been shown that when using a scheme of sequential transformations, hydrolysis of platinum tetrachloride - deposition on a substrate - reductive pyrolysis, it is possible to obtain a high-quality conductive coating for the formation of gas sensor electrodes. The optimal composition of the reaction mixture for the formation of platinum electrodes has been selected. The optimal number of layers was determined to ensure the required level of electrical conductivity of the electrodes. It has been shown that an electrochemical element based on zirconium dioxide and platinum electrodes, formed according to the scheme developed in this work, can be used as a high-temperature oxygen sensor.

Keywords: zirconium dioxide, electrolyte, high-temperature ceramic sensor, electrical conductivity, mobility of oxygen ions, electrochemical concentration element.

Получено 09.04.2024

Образец цитирования

Юрков А. С., Селиванов И. А., Плетнев М. А. Разработка и способ изготовления электродов для высокотемпературного сенсора кислорода // Вестник ИжГТУ имени М. Т. Калашникова. 2024. Т. 27, № 2. С. 106–113. DOI: 10.22213/2413-1172-2024-2-106-113

For Citation

Yurkov A.S., Selivanov I.A., Pletnev M.A. (2024) [Development and Manufacturing Method of Electrodes for a High Temperature Oxygen Sensor]. *Vestnik IzhGTU imeni M.T. Kalashnikova*, 2024, vol. 27, no. 2, pp. 106-113 (in Russ.). DOI: 10.22213/2413-1172-2024-2-106-113