

(12) МЕЖДУНАРОДНАЯ ЗАЯВКА, ОПУБЛИКОВАННАЯ В СООТВЕТСТВИИ С
ДОГОВОРом О ПАТЕНТНОЙ КООПЕРАЦИИ (РСТ)

(19) ВСЕМИРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
Международное бюро



(43) Дата международной публикации:
27 февраля 2003 (27.02.2003)

РСТ

(10) Номер международной публикации:
WO 03/016895 A1

(51) Международная патентная классификация⁷:
G01N 27/26

(21) Номер международной заявки: РСТ/RU02/00394

(22) Дата международной подачи:
16 августа 2002 (16.08.2002)

(25) Язык подачи: русский

(26) Язык публикации: русский

(30) Данные о приоритете:
2001123151 20 августа 2001 (20.08.2001) RU

(71) Заявитель и

(72) Изобретатель: **ПОПОВ Андрей Вениаминович**
[RU/RU]; 195027 Санкт-Петербург, ул. Якорная, д.
3, корп. 6, кв. 122 (RU) [**POPOV, Andrey Venia-**
minovich, St.Petersburg (RU)].

(74) Агент: **ПОЛИКАРПОВ Александр Викторович;**
193036 Санкт-Петербург, а/я 24, (RU) [**POLIKAR-**
POV, Alexandr Viktorovich, St.Petersburg (RU)].

(81) Указанные государства (национально): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH,

CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ,
EE, EC, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID,
IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD,
SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Указанные государства (регионально): ARIPO па-
тент (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), евразийский патент (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), европейский патент
(AT, BE, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), патент
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Опубликована

С отчётом о международном поиске.

В отношении двухбуквенных кодов, кодов языков и дру-
гих сокращений см. «Пояснения к кодам и сокращениям»,
публикуемые в начале каждого очередного выпуска Бюл-
летеня РСТ.



WO 03/016895 A1

(54) Title: SENSOR FOR ANALYSING OXIDISING GAS, METHOD FOR PRODUCING SAID GAS AND METHOD FOR DETERMINING THE CONCENTRATION OF THE OXIDISING GAS

(54) Название изобретения: СЕНСОР ДЛЯ АНАЛИЗА ГАЗА-ОКИСЛИТЕЛЯ, СПОСОБ ЕГО ИЗГОТОВЛЕНИЯ И СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ГАЗА-ОКИСЛИТЕЛЯ

(57) Abstract: The inventive electrochemical sensor for determining the concentration of an oxidising gas in the studied gas or liquid comprises a body containing an electrolyte and measuring and counter electrodes contacting said electrolyte. The counter electrode contains carbon material and has a potential equal to or higher than 750 mV when it is measured in relation to a hydrogen reference electrode in the same electrolyte. The inventive method for producing said electrochemical sensor and determining the oxidising gas in the studied gas is also disclosed.

[Продолжение на след. странице]



(57) Реферат: Предложен электрохимический сенсор для определения концентрации газа-окислителя в исследуемом газе или жидкости, включающий корпус, содержащий электролит и находящиеся в контакте с ним измерительный электрод и противоэлектрод, содержащий углеродный материал и имеющий потенциал не менее 750 мВ при измерении его относительно водородного электрода сравнения в том же электролите. Предложен также способ изготовления указанного электрохимического сенсора и способ определения газа-окислителя в исследуемом газе.

СЕНСОР ДЛЯ АНАЛИЗА ГАЗА-ОКИСЛИТЕЛЯ, СПОСОБ ЕГО
ИЗГОТОВЛЕНИЯ И СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ГАЗА-
ОКИСЛИТЕЛЯ

5 Область техники

Изобретение относится к электрохимическим сенсорам для анализа концентрации газа - окислителя, в частности, O₂, O₃, NO₂, в исследуемом газе. Сенсор, или первичный измерительный преобразователь, генерирует токовый сигнал, зависящий от концентрации измеряемого газа-окислителя в
10 исследуемом газе. Сенсор может быть использован также для анализа концентрации газа-окислителя, растворённого в жидкости.

Предшествующий уровень техники

Известен сенсор, описанный в патенте США № 5538620, G01N 27/26, 1996. Сенсор содержит корпус, в котором находятся электролит, измерительный электрод и противоэлектрод. Противоэлектрод содержит
15 углеродный материал с высокой удельной поверхностью (более 40 м²/г), имеющий на поверхности электрохимически активные поверхностные соединения, способные к обратимому восстановлению и окислению, например, соединения типа хинон-гидрохинон. Концентрация
20 электрохимически активных поверхностных соединений может достигать 3 ммоль/г. При наличии газа-окислителя в анализируемом газе происходит его восстановление на измерительном электроде, и между электродами возникает ток, который регистрируют для определения концентрации газа-окислителя. Указанный ток приводит к возрастанию положительного потенциала, т.е. к
25 анодной поляризации противоэлектрода, которая компенсируется с помощью деполяризующей реакции, состоящей при анализе газов-окислителей, электрохимически восстанавливающихся на измерительном электроде, в основном, в окислении электрохимически активных поверхностных соединений.

30 После определенной продолжительности непрерывной работы сенсора на противоэлектроде, согласно патенту, происходит полное окисление электрохимически активных поверхностных соединений, и необходимо

прерывание работы сенсора для его замены или регенерации. Регенерацию сенсора проводят путем подачи на его электроды разности потенциалов, имеющей необходимую для регенерации величину и противоположную по знаку по отношению к разности потенциалов, создаваемой между
5 электродами при работе сенсора. В ходе регенерации на противоэлектроде происходит реакция восстановления окисленных электрохимически активных поверхностных соединений, после чего сенсор опять способен измерять концентрацию газа-окислителя.

Недостатками указанного сенсора является достаточно ограниченный
10 срок непрерывной работы сенсора, что приводит к необходимости прерывать работу для проведения его регенерации. Количество электрохимически активных поверхностных соединений на углеродных материалах, не подвергнутых специальной обработке, невелико и составляет менее 0,1 ммоль/г. Как известно, количество электрохимически активных
15 поверхностных соединений на поверхности углеродных материалов можно увеличить до 0,5-3 ммоль/г путем обработки углеродного материала. Однако это усложняет и удорожает изготовление сенсора, причем даже при максимальном количестве электрохимически активных поверхностных соединений режим работы указанного сенсора является периодическим, и
20 требуется периодическая регенерация для восстановления его работоспособности.

Наиболее близким аналогом заявляемого изобретения является сенсор, упомянутый в качестве прототипа в описании патента США № 5538620. Этот известный сенсор содержит корпус, электролит и находящиеся в контакте с
25 ним измерительный электрод и противоэлектрод (associated electrode), относительно которого поляризуют измерительный электрод. Противоэлектрод содержит химически чистый неокисленный углеродный материал с высокой удельной поверхностью (от 1000 до 1700 м²/г), практически не содержащий электрохимически активных поверхностных
30 соединений. Определяемый газ ионизируется на измерительном электроде. В частности, определяемый газ-окислитель электрохимически восстанавливается на измерительном электроде. Возникающий во внешней

измерительной цепи ток создает при восстановлении газа на измерительном электроде положительный потенциал на противоэлектрод. В качестве деполяризующей реакции (деполяризующего процесса), компенсирующей накопление зарядов на противоэлектрод, используется зарядка ёмкости двойного электрического слоя на границе раздела "противоэлектрод – электролит". Согласно описанию, при анализе на противоэлектрод происходит процесс зарядки двойного электрического слоя, а срок службы сенсора лимитирован временем заряда двойного электрического слоя.

Таким образом, при анализе потенциал противоэлектрода всегда находится в пределах двойнослойной области.

Под двойнослойной имеется в виду область потенциалов, в пределах которой при поляризации внешним током происходит главным образом зарядка двойного электрического слоя на границе раздела "электрод-электролит" и практически не происходят фарадеевские процессы электрохимического окисления или восстановления. Катоднее двойнослойной области потенциалов происходят процессы восстановления, а аноднее двойнослойной области – процессы окисления. (Понятие "двойнослойная область потенциалов" хорошо известно в электрохимии и применяется, в частности, в электрохимии углеродных материалов. См., например, Е.А. Пономаренко, А.Н. Фрумкин, Р.Х. Бурштейн. "Зависимость потенциала угольного электрода от рН раствора в изоэлектрических условиях", Изв. АН СССР, сер. хим. 1963г. №9) /1/. Двойнослойная область потенциалов углеродных материалов в водном электролите находится в пределах 200 – 600 мВ относительно водородного электрода сравнения в том же растворе.

Способ изготовления указанного сенсора включает размещение указанных электродов в корпусе с электролитом.

Способ определения концентрации газов-окислителей, известный, в частности, из US 5538620, путем использования сенсора, имеющего корпус, содержащий электролит, в котором размещены измерительный электрод и противоэлектрод, содержащий углеродный материал, включает подключение сенсора к внешней измерительной цепи, приведение исследуемого газа в контакт с измерительным электродом указанного сенсора и регистрации тока,

протекающего между электродами, с помощью средств измерения.

Недостатком такого известного сенсора является сравнительно малый срок службы сенсора, поскольку деполяризующая способность за счёт заряжения ёмкости двойного электрического слоя даже на углеродном материале с указанной высокой удельной поверхностью 1000–1700 м²/г во много раз меньше деполяризующей способности электрохимических реакций (фарадеевских процессов), обычно используемых в качестве деполяризующей реакции на противоэлектроде электрохимических сенсоров. Кроме того, при заряджении двойного электрического слоя происходит постепенное смещение потенциала противоэлектрода, обусловленное перетеканием с него электронов на измерительный электрод в процессе восстановления определяемого газа-окислителя на измерительном электроде. Смещение потенциала противоэлектрода обратно пропорционально ёмкости двойного электрического слоя и прямо пропорционально количеству электричества, прошедшего за время измерения (см. А.Л. Ротинян и др. "Теоретическая электрохимия", Л., 1981 г., стр. 229). Смещение потенциала противоэлектрода при заряджении ёмкости двойного электрического слоя может достигать 400 мВ. Это приводит к соответствующему изменению потенциала измерительного электрода и к нестабильности выходного сигнала или требует введения дополнительно электрода сравнения и усложнения электрической схемы.

Задачей изобретения является создание сенсора для определения в исследуемом газе концентрации газа-окислителя с длительным сроком службы и возможностью непрерывной эксплуатации, а также способ изготовления указанного сенсора и способ определения в исследуемом газе концентрации газа-окислителя.

Раскрытие изобретения

Указанный технический результат достигается тем, что в сенсоре, включающем корпус, содержащий электролит и находящиеся в контакте с ним измерительный электрод и противоэлектрод, содержащий углеродный материал, противоэлектрод имеет потенциал, составляющий не менее 750 мВ при измерении его относительно водородного электрода сравнения в том же

электролите.

Потенциал противоэлектрода может быть измерен обычными электрохимическими методами. Далее потенциалы противоэлектрода приводятся относительно водородного электрода сравнения в том же электролите без указания на электрод сравнения.

Изобретение основано на том, что при потенциале противоэлектрода не менее 750 мВ в качестве компенсирующей (деполяризующей) реакции протекает не зарядка ёмкости двойного электрического слоя на границе раздела "противоэлектрод-электролит" и не обратимое окисление-восстановление электрохимически активных поверхностных соединений, а прямое электрохимическое окисление углеродного материала противоэлектрода, которое при минимальном количестве углеродного материала обеспечивает практически неограниченный срок непрерывной работы сенсора и стабильный сигнал.

Целесообразно, чтобы электролит сенсора имел рН не менее 9.

Целесообразно, чтобы углеродный материал противоэлектрода имел удельную поверхность от 0,1 до 3000 м²/г. В ряде случаев целесообразно, чтобы углеродный материал противоэлектрода имел удельную поверхность от 0,1 до 3000 м²/г, предпочтительно от 0,1 до 100 м²/г.

Целесообразно, чтобы углеродный материал противоэлектрода был выбран из группы, включающей графит, сажу, активированный уголь, неактивированный уголь, пироуглерод и их смеси.

Целесообразно, чтобы углеродный материал противоэлектрода был выполнен в форме, выбранной из группы, включающей порошок, пасту, коллоидный углерод, ткань, войлок, углеродные волокна, гранулы, таблетки, стержни и их сочетания.

Целесообразно, чтобы измерительный электрод сенсора содержал углерод и/или металл, выбранный из группы, включающей золото, серебро, металл восьмой группы и их смеси.

Целесообразно, чтобы сенсор дополнительно содержал газодиффузионную мембрану, отделяющую электроды и электролит от исследуемого газа или жидкости.

Целесообразно, чтобы сенсор дополнительно содержал пористый сепаратор или ионообменную мембрану между электродами.

Целесообразно, чтобы сенсор дополнительно содержал электрод сравнения.

5 Указанный технический результат достигается также тем, что в способе изготовления электрохимического сенсора для определения в исследуемом газе или жидкости концентрации газов-окислителей, при котором в корпусе, содержащем электролит, размещают измерительный электрод и противоэлектрод, содержащий углеродный материал, на
10 углеродном материале противоэлектрода создают потенциал, составляющий не менее 750 мВ при измерении его относительно водородного электрода сравнения в том же электролите.

Создание указанного потенциала на углеродном материале противоэлектрода можно осуществить посредством использования
15 электролита, имеющего рН не менее 9.

Создание указанного потенциала на углеродном материале противоэлектрода можно также осуществлять посредством подключения сенсора к внешнему источнику напряжения и выдержке в контакте с воздухом до начала проведения анализа.

20 Указанный технический результат достигается также тем, что в способе определения в исследуемом газе или жидкости концентрации газа-окислителя путем использования электрохимического сенсора, имеющего корпус, содержащий электролит, в котором размещены измерительный электрод и противоэлектрод, содержащий углеродный материал,
25 подключения сенсора к внешней измерительной цепи и создания разности потенциалов между измерительным электродом и противоэлектродом, приведения исследуемого газа в контакт с измерительным электродом указанного сенсора и регистрации тока, протекающего между электродами, на углеродном материале противоэлектрода создают потенциал, составляющий
30 не ниже 750 мВ при измерении его относительно водородного электрода сравнения в том же электролите.

Лучшие варианты осуществления изобретения

Предложенный сенсор включает корпус, содержащий электролит и находящиеся в контакте с ним измерительный электрод и противоэлектрод. Корпус выполнен из любого химически стойкого материала, например из пластмассы, и обеспечивает размещение в нем электролита и электродов и поступление к измерительному электроду исследуемого газа, например с помощью отверстий в верхней части корпуса. Электролит представляет собой раствор вещества, обладающего ионной проводимостью, такого как соль, кислота или щелочь, или гель, полученный на основе такого раствора, включенного в состав твердой матрицы, например полимера. Примеры электролитов включают растворы K_2CO_3 , KOH или H_2SO_4 или гели этих растворов. Предпочтительно использование водного электролита с высокой буферной ёмкостью. В принципе могут быть использованы водные электролиты различного состава и с различной величиной pH, поскольку окисление углеродного материала противоэлектрода, имеющего потенциал не менее 750 мВ, происходит с той или иной скоростью при любом составе электролита и значении pH.

Под потенциалом противоэлектрода имеется в виду потенциал, измеренный по водородной шкале, то есть относительно водородного электрода сравнения в том же электролите. Для этого в электролите сенсора помещают водородный электрод сравнения и измеряют разность потенциалов между противоэлектродом и водородным электродом.

Предпочтительно электролит имеет pH не менее 9. Данная величина pH электролита может быть получена при наличии в его составе основания, обеспечивающего концентрацию ионов OH^- не менее 10^{-5} моль/л. В качестве примера такого электролита можно привести 0,01 М раствор KOH, имеющий pH=12. При этом потенциал чистого углеродного материала противоэлектрода после смачивания электролитом в присутствии воздуха (потенциал погружения) принимает значение не менее 750 мВ.

Удельная поверхность углеродного материала противоэлектрода может иметь значение от 0,1 до 3000 м²/г. Выбор удельной поверхности углеродного материала противоэлектрода зависит от аналитической задачи. Если углеродный материал имеет высокую удельную поверхность, это

повышает способность к анодному окислению и уменьшает поляризуемость
противоэлектрода, стабилизируя таким образом потенциал противоэлектрода
и, следовательно, потенциал измерительного электрода. Следовательно, такой
материал целесообразно использовать для сенсора с большими значениями
5 токового сигнала, который обычно необходим при анализе газов с высоким
содержанием газа-окислителя. Если углеродный материал имеет
относительно небольшую удельную поверхность, в частности от 0,1 до 1000
 $\text{м}^2/\text{г}$, предпочтительно от 0,1 до 100 $\text{м}^2/\text{г}$, это уменьшает фоновые процессы,
то есть повышает отношение сигнал/шум, и такой углеродный материал
10 целесообразно использовать для сенсора с малыми значениями токового
сигнала, который обычно применяют при анализе газов с низким
содержанием газа-окислителя.

Измерительный электрод предпочтительно выполнен в виде пористой
электропроводящей пленки из материала, каталитически активного по
15 отношению к определяемому газу, например из платины при определении
кислорода. Пленка может быть нанесена на основу. Измерительный электрод
размещают так, чтобы обеспечить его контакт с электролитом и с
исследуемым газом, предпочтительно на границе электролита и газа.

Углеродный материал противоэлектрода до сборки сенсора
20 предпочтительно представляет собой чистый, неокисленный углерод,
который практически не содержит электрохимически активных
поверхностных соединений. Предпочтительно использовать достаточно
чистые углеродные материалы с малой зольностью, так как это уменьшает
фоновые процессы и улучшает стабильность сигнала. Известно, что
25 некоторое малое количество кислорода содержится в углеродном материале
после изготовления, а также самопроизвольно, без всякой обработки,
адсорбируется на поверхности углеродных материалов при контакте с
воздухом, образуя после смачивания электролитом электрохимически
активные поверхностные соединения. Однако количество таких
30 поверхностных соединений мало, и они практически не оказывают влияния
на поведение электрода. Поэтому углеродный материал противоэлектрода
может быть неокисленным и практически не содержать электрохимически

активных поверхностных соединений.

5 Может быть использован углеродный материал любого известного типа, например, графит, сажа, различные типы пироуглерода, коллоидный углерод, различные активированные и неактивированные углеродные
10 волокна, активированный уголь, неактивированный уголь, вспененный углерод, и т.д. Применение в составе противоэлектрода углеродного материала любого известного типа обусловлено тем, что углеродный материал любого типа электрохимически окисляется при анодной поляризации положительнее двойнослойной области потенциалов. Как
15 правило, легче всего окисляется при анодной поляризации активированный уголь, труднее всего – графит. Скорость и степень окисления при анодной поляризации зависят от типа углеродного материала, состава электролита, потенциала и других факторов, поэтому тип углеродного материала подбирают исходя из аналитической задачи.

15 Углеродный материал противоэлектрода может быть в любом виде, подходящем для определённой конструкции сенсора, например в виде порошка, пасты, ткани, войлока, углеродных волокон, гранул, таблеток, стержней, или их сочетаний.

Между анализируемым газом и измерительным электродом может
20 быть установлена газодиффузионная мембрана, проницаемая для газов и непроницаемая для жидкостей и твердых частиц, предпочтительно представляющая собой полимерную пленку, например из фторопласта. Газодиффузионная мембрана служит для обеспечения пропорциональности выходного сигнала сенсора содержанию газа-окислителя независимо от
25 небольших и кратковременных колебаний потока анализируемого газа, а также является защитой от высыхания электролита и от загрязнения различными примесями, которые могут содержаться в исследуемом газе. При анализе растворённого в жидкости газа мембрана служит также для отделения электролита сенсора от указанной жидкости. Газодиффузионная мембрана
30 также может служить основой для измерительного электрода, выполненного в виде пленки, нанесённой на газодиффузионную мембрану.

Между электродами сенсора могут быть размещены ионообменная

5 мембрана или сепаратор, выполненный из непроводящей пористой пленки, предпочтительно полимерной, обладающей способностью к пропусканию ионов, или из непроводящей сетки. Сепаратор или ионообменная мембрана предотвращают возможность замыкания между электродами и позволяют

изготавливать сенсоры очень небольших размеров.
В случае необходимости особо высокой точности измерений предпочтительно, чтобы сенсор дополнительно содержал электрод сравнения, потенциал которого остается постоянным при работе сенсора. При таком варианте выполнения сенсора точность анализа повышается благодаря тому, что проведение измерений по трехэлектродной схеме обеспечивает ещё более стабильный потенциал измерительного электрода.

Сенсор изготавливается следующим образом.

В корпусе, содержащем электролит, размещают измерительный электрод и противоэлектрод, содержащий углеродный материал, при этом на углеродном материале противоэлектрода создают потенциал не ниже 750 мВ относительно водородного электрода сравнения в том же электролите.

Необходимый потенциал противоэлектрода не менее 750 мВ может быть создан посредством использования электролита, имеющего рН не менее 9. При погружении в такой электролит углеродный материал противоэлектрода сразу приобретает необходимый потенциал (потенциал погружения). (М.Р.Тарасевич. "Электрохимия углеродных материалов". М., 1984 г.).

Кроме того, необходимый потенциал на противоэлектроде можно создать путем выдержки сенсора в газе, содержащем газ-окислитель, например в воздухе, подключив измерительный электрод и противоэлектрод сенсора к внешнему источнику напряжения так, чтобы на измерительном электроде протекала реакция восстановления газа-окислителя, например кислорода воздуха. Противоэлектрод при этом поляризуется анодно. Одновременно в сенсоре уменьшается фоновый ток и восстанавливается растворенный в электролите кислород, то есть улучшаются его метрологические характеристики. В этом варианте целесообразно, чтобы указанный противоэлектрод имел удельную поверхность менее 1000 м²/г,

предпочтительно менее 100 м²/г. Использование противоэлектрода с относительно небольшой удельной поверхностью углеродного материала позволяет очень быстро создать на нем потенциал не менее 750 мВ благодаря тому, что при малой удельной поверхности противоэлектрода ёмкость двойного электрического слоя на границе раздела "электрод-электролит" мала, и после начала восстановления газа-окислителя на измерительном электроде потенциал противоэлектрода быстро приобретает необходимое значение.

Потенциал противоэлектрода не менее 750 мВ может быть создан и до сборки сенсора, путем подачи на него потенциала от внешнего источника напряжения с последующим отсоединением этого источника и сборкой сенсора с заряженным противоэлектродом.

Сенсор работает следующим образом.

Измерительный электрод поляризуют относительно противоэлектрода внешним источником напряжения до потенциала, необходимого для реакции восстановления определяемого газа-окислителя; в частности, для кислорода этот потенциал обычно составляет от -500 до -800 мВ. Сенсор устанавливают в среде анализируемого газа или жидкости с растворённым в ней анализируемым газом и подключают измерительный электрод и противоэлектрод к внешней измерительной цепи, в которой имеются средства измерения тока, например амперметр. Газ попадает в сенсор, например, через отверстия в верхней части, путём диффузии или с помощью средств прокачки газа, диффундирует через мембрану и входит в контакт с измерительным электродом. При наличии в анализируемом газе определяемого газа-окислителя происходит его восстановление на измерительном электроде, приобретающем при этом положительный заряд. Этот заряд компенсируется перетеканием электронов с противоэлектрода на измерительный электрод через внешнюю измерительную цепь, в которой при этом возникает токовый сигнал, регистрируемый средствами измерения, например амперметром. Например, при анализе кислорода на измерительном электроде происходит реакция:



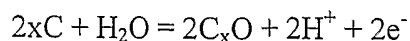
или $O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$ в щелочном или нейтральном электролите.

Сенсор может быть использован для анализа других газов-окислителей так же, как для анализа кислорода, поскольку деполяризующий процесс на
5 противоэлектроде аналогичен – происходит электрохимическое окисление углеродного материала.

Так как электроны, потребляемые в реакции, переходят на измерительный электрод через внешнюю измерительную цепь от
10 противоэлектрода, это приводит к увеличению положительного потенциала противоэлектрода (анодной поляризации). При потенциале противоэлектрода ниже 750 мВ относительно водородного электрода, как в известных сенсорах, происходят деполяризующие (компенсирующие поляризацию) реакции -
зарядка ёмкости двойного электрического слоя в случае чистых углеродных материалов или окисление электрохимически активных
15 поверхностных соединений на углеродном материале, подвергнутом предварительной обработке, однако эти реакции имеют относительно небольшую ёмкость, которая достаточно быстро исчерпывается, поэтому противоэлектрод относительно быстро поляризуется анодно. Смещение
20 потенциала противоэлектрода приводит к смещению потенциала измерительного электрода и к нестабильности сигнала. Малый электрохимический эквивалент (не более 3 ммоль/г, то есть 300 Кл на 1 г углеродного материала) используемых деполяризующих реакций ограничивает срок непрерывной работы сенсора и приводит к необходимости периодического отключения сенсора и его регенерации описанными в аналоге
25 способами.

Однако, если углеродный материал противоэлектрода имеет потенциал не менее 750 мВ относительно водородного электрода, то при проведении анализа в качестве деполяризующих реакций, ограничивающих дальнейшее
30 анодное смещение потенциала противоэлектрода, протекают реакции прямого окисления углерода. Эти реакции имеют высокий электрохимический эквивалент, до 33000 Кл на 1 г углерода, и многократно увеличивают срок непрерывной работы по сравнению с аналогами.

В кислом электролите преимущественно протекают реакции:



(1)

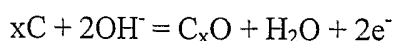


5 (2)

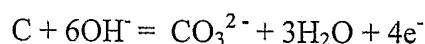


(3)

В щелочном электролите преимущественно протекают реакции:



10 (4)



(5)

В начальный период эксплуатации предложенного сенсора преобладают реакции окисления поверхности углерода (1) или (4), C_xO обозначает окисленную поверхность. При дальнейшем проведении анализа основными являются реакции образования диоксида углерода (2) или (5). Длительный срок службы сенсора в основном обеспечивают реакции (2) или (5), поскольку они имеют высокий электрохимический эквивалент. Расчёт показывает, что при токовом сигнале 20 мкА и массе противоэлектрода 10 г (как в описании аналога) реакция (2) или (5) обеспечит непрерывный, без регенерации срок службы сенсора более 500 лет, что многократно превышает непрерывный срок службы аналога с той же массой противоэлектрода. Увеличение достигнуто за счет использования высокой фарадеевской ёмкости электрохимического окисления углеродного материала вместо фарадеевской ёмкости окисления электрохимически активных поверхностных соединений. Потенциал противоэлектрода, а значит и измерительного электрода, при анализе изменяется медленно, что обеспечивает стабильность сигнала сенсора.

Таким образом, в предлагаемом сенсоре возможно использование как чистого углеродного материала, так и углеродного материала, содержащего электрохимически активные поверхностные соединения, это практически не влияет на срок службы предлагаемого сенсора. Однако предпочтительно

использовать углеродный материал, не содержащий электрохимически активных поверхностных соединений, поскольку при этом не требуется предварительная обработка углеродного материала, а фарадеевская ёмкость окисления углеродного материала, не подвергшегося предварительному окислению, несколько выше. Дешевизна углеродного материала 5 противоэлектрода при отсутствии его предварительной обработки обеспечивают возможность изготовления относительно недорогого сенсора.

Для подтверждения реализуемости были изготовлены сенсоры согласно заявляемому изобретению и измерены их характеристики.

10 Пример 1.

Сенсор содержит корпус из нержавеющей стали, платиновый измерительный электрод диаметром 2,5 мм, нанесённый тонким слоем на газодиффузионную мембрану из фторопласта толщиной 30 мкм, сепаратор из пористого полипропилена, электролит – 0,1 М КОН (величина $pH=13$).
15 Противоэлектрод массой 0,25 г изготовлен из промышленно выпускаемой ткани из активированных углеродных волокон с удельной поверхностью 1200 m^2/g и не подвергнутой никакой, в том числе окислительной, обработке. Практически полное отсутствие электрохимически активных поверхностных соединений на использованной углеродной ткани подтверждалось снятием
20 кривой заряжения в области двойного электрического слоя. Полученное значение интегральной ёмкости 115 Ф/г соответствовало интегральной ёмкости углеродных материалов, практически не содержащих электрохимически активных поверхностных соединений. /2/ Начальный потенциал противоэлектрода относительно водородного электрода сравнения
25 в том же электролите составил после погружения 830 мВ. После сборки сенсора на измерительный электрод подали напряжение –550 мВ относительно противоэлектрода и регистрировали во внешней измерительной цепи токовый сигнал. Сигнал был прямо пропорционален содержанию кислорода в газе, при величине сигнала 1,2 мкА в воздухе. За 3 года
30 измерений величина сигнала снизилась на 5%, то есть сенсор работал стабильно. После завершения анализа сенсор был разобран, и измерен потенциал противоэлектрода относительно водородного электрода сравнения

в том же электролите. Потенциал составил 970 мВ, то есть находился положительнее 750 мВ, в области потенциалов анодного окисления углеродных материалов, и сместился незначительно с момента начала анализа.

5 Пример 2.

Сенсор выполнен аналогично примеру 1, но в качестве противоиэлектрода использован порошок активированного угля СКТ-6А массой 8 мг, т.е. в 31 раз меньше. В качестве электролита использовали 3-молярный раствор КОН (величина рН=14,5). Начальный и конечный потенциал углеродного материала были положительнее 750 мВ.

На измерительный электрод подавали напряжение -700 мВ относительно противоиэлектрода. После 25 месяцев измерений масса противоиэлектрода уменьшилась на 2 мг. Потеря массы показывает, что углеродный материал электрохимически окислялся, в условиях щелочного электролита преимущественно до карбонат-иона по реакции (5). Срок непрерывной сенсора с массой противоиэлектрода 0,25 г, как в примере 1, составил бы не менее:

$$25 \text{ мес.} \times 31 = 775 \text{ мес. (около 65 лет).}$$

Пример 3.

20 Сенсор содержит корпус из фторопласта, измерительный электрод - пористая платина диаметром 6 мм, сепаратор - пористый полипропилен, противоиэлектрод - порошок графита массой 0,4 г с удельной поверхностью около 20 м²/г, электролит - 85% ортофосфорная кислота (величина рН примерно равна 0).

25 Потенциал противоиэлектрода после погружения составил +280 мВ, то есть находился в двойнослойной области потенциалов. До начала анализа сенсор выдержали в контакте с воздухом в течение 48 часов при заданном потенциале измерительного электрода -200 мВ относительно противоиэлектрода от внешнего источника напряжения. За 48 часов потенциал противоиэлектрода сместился до 920 мВ, то есть в область анодного окисления. Одновременно в сенсоре наблюдалось снижение фонового тока. Затем задали потенциал измерительного электрода -500 мВ относительно

противоэлектрода и начали проведение анализа. Ток сенсора в воздухе уменьшился на 5,5% за 2 года измерения, при этом потенциал противоэлектрода сместился до 1210 мВ и оставался стабильным.

5 Промышленная применимость

Сенсоры, изготовленные согласно изобретению, просты и недороги в производстве, имеют стабильный сигнал и длительный срок непрерывной работы.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Электрохимический сенсор для определения концентрации газа-окислителя в исследуемом газе или жидкости, включающий корпус, содержащий электролит и находящиеся в контакте с ним измерительный электрод и противозлектрод, содержащий углеродный материал, отличающийся тем, что противозлектрод имеет потенциал, составляющий не менее 750 мВ при измерении его относительно водородного электрода сравнения в том же электролите.
2. Сенсор по п.1, отличающийся тем, что электролит имеет рН не менее 9.
3. Сенсор по п.1 или 2, отличающийся тем, что углеродный материал противозлектрода имеет удельную поверхность от 0,1 до 3000 м²/г.
4. Сенсор по п.3, отличающийся тем, что углеродный материал противозлектрода имеет удельную поверхность от 0,1 до 1000 м²/г, предпочтительно от 0,1 до 100 м²/г.
5. Сенсор по любому из п.п.1-4, отличающийся тем, что углеродный материал противозлектрода выбран из группы, включающей графит, сажу, активированный уголь, неактивированный уголь, пироуглерод и их смеси.
6. Сенсор по любому из п.п.1-5, отличающийся тем, что углеродный материал противозлектрода выполнен в форме, выбранной из группы, включающей порошок, пасту, коллоидный углерод, ткань, войлок, углеродные волокна, гранулы, таблетки, стержни и их сочетания.
7. Сенсор по любому из п.п.1-6, отличающийся тем, что измерительный электрод содержит углерод и/или металл, выбранный из группы, включающей золото, серебро, металл восьмой группы и их смеси.
8. Сенсор по любому из п.п.1-7, отличающийся тем, что он дополнительно содержит газодиффузионную мембрану, отделяющую электроды и электролит от исследуемого газа или жидкости.
9. Сенсор по любому из п.п.1-8, отличающийся тем, что он дополнительно содержит пористый сепаратор или ионообменную мембрану между электродами.

10. Сенсор по любому из п.п.1-9, отличающийся тем, что он дополнительно содержит электрод сравнения.

11. Способ изготовления электрохимического сенсора для определения в исследуемом газе или жидкости концентрации газа-окислителя, при котором в корпусе, содержащем электролит, размещают измерительный электрод и противоэлектрод, содержащий углеродный материал, отличающийся тем, что на углеродном материале противоэлектрода создают потенциал не ниже 750 мВ относительно водородного электрода сравнения в том же электролите.

12. Способ по п.11, отличающийся тем, что создание указанного потенциала на углеродном материале противоэлектрода осуществляют посредством использования электролита, имеющего рН не менее 9.

13. Способ по п.12, отличающийся тем, что создание указанного потенциала на углеродном материале противоэлектрода осуществляют посредством подключения сенсора к внешнему источнику напряжения и выдержке в контакте с воздухом до начала проведения анализа.

14. Способ по п.13, отличающийся тем, что углеродный материал противоэлектрода имеет удельную поверхность от 0,1 до 1000 м²/г, предпочтительно от 0,1 до 100 м²/г.

15. Способ определения в исследуемом газе или жидкости концентрации газа-окислителя путем использования электрохимического сенсора, имеющего корпус, содержащий электролит, в котором размещены измерительный электрод и противоэлектрод, содержащий углеродный материал, подключения сенсора к внешней измерительной цепи и создания разности потенциалов между измерительным электродом и противоэлектродом от внешнего источника напряжения, приведения исследуемого газа в контакт с измерительным электродом указанного сенсора и регистрации тока, протекающего между электродами, отличающийся тем, что на углеродном материале противоэлектрода создают потенциал, составляющий не ниже 750 мВ при измерении его относительно водородного электрода сравнения в том же электролите.

ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ

Международная заявка №
PCT/RU 02/00394

А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ: <p style="text-align: right;">G01N 27/26</p> Согласно международной патентной классификации (МПК-7)		
В. ОБЛАСТИ ПОИСКА: Проверенный минимум документации (система классификации и индексы) МПК-7: <p style="text-align: right;">G01N 27/26,27/403,27/406</p>		
Другая проверенная документация в той мере, в какой она включена в поисковые подборки:		
Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, поисковые термины):		
С. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ:		
Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
А	RU 2106621 C1 (MCT МИКРО-СЕНСОР-ТЕХНОЛОГИ ГМБХ) 10.03.1998	1-15
А	US 5958214 A (MST MICRO-SENSOR-TECHNOLOGIE GMBH) Sep. 28, 1999	1-15
А	GB 2228327 A (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LIMITED) 22.08.1990, реферат, фиг. 1	1-15
А	US 5085760 A (MOHAMMED RAZAQ et.al.) Feb. 4, 1992	1-15
<input type="checkbox"/> последующие документы указаны в продолжении графы С.		<input type="checkbox"/> данные о патентах-аналогах указаны в приложении
* Особые категории ссылочных документов: А документ, определяющий общий уровень техники Е более ранний документ, но опубликованный на дату международной подачи или после нее О документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированно и т.д. Р документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета и т.д.		Т более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения Х документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну и изобретательский уровень У документ, порочащий изобретательский уровень в сочетании с одним или несколькими документами той же категории & документ, являющийся патентом-аналогом
Дата действительного завершения международного поиска: 27 ноября 2002 (27.11.2002)	Дата отправки настоящего отчета о международном поиске: 05 декабря 2002 (05.12.2002)	
Наименование и адрес Международного поискового органа Федеральный институт промышленной собственности РФ, 123995, Москва, Г-59, ГСП-5, Бережковская наб., 30,1 Факс: 243-3337, телетайп: 114818 ПОДАЧА	Уполномоченное лицо: <p style="text-align: center;">Н.И. Литвина</p> Телефон № 240-25-91	