

УДК 541.6+544.1+544.6

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА МАТЕРИАЛА РАБОЧЕГО ЭЛЕКТРОДА НА ОСНОВЕ Pt/SnO₂(Sb) НА СВОЙСТВА СЕНСОРОВ НА ВОДОРОД И МОНООКСИД УГЛЕРОДА¹

© 2023 г. Л. В. Шмыглева^а, *, А. В. Старков^б, Л. С. Леонова^а

^аФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

^бМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*e-mail: shmygleval@mail.ru

Поступила в редакцию 27.09.2022 г.

После доработки 08.11.2022 г.

Принята к публикации 22.12.2022 г.

Исследовано влияние содержания платины (3–10 мас. %) в материале рабочего электрода на основе Pt/SnO₂(Sb) на свойства (чувствительность, быстродействие, времена восстановления) твердотельных потенциометрических газовых сенсоров на водород и монооксид углерода, в том числе при их одновременном присутствии в воздухе. Наилучшие характеристики показали сенсоры с 5% Pt: эффективность определения монооксида углерода в пределах концентраций от 0.01 до 1 об. %; отсутствие влияния наличия водорода в смеси CO + воздух в концентрациях, сравнимых с концентрациями исследуемого газа; наименьшие времена релаксации (~30 с при 1% CO).

Ключевые слова: потенциометрические газовые сенсоры, водородные сенсоры, CO-сенсоры, платинированный оксид олова, гетерополисоединения, каликсарены

DOI: 10.31857/S0424857023060063, **EDN:** PY1TYE

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время газовые сенсоры занимают важное место в сфере безопасности, энергетики и промышленности. Так как в последние годы вопросы об уменьшении пагубного воздействия человечества на окружающую среду и увеличении эффективности энергетических ресурсов наиболее актуальны, возникает потребность в разработке альтернативных источников энергии. Одним из вариантов альтернативной энергии является использование водородного топлива, например, в топливных элементах. В связи с развитием этой сферы, область применения водорода и других газов значительно расширяется. Для хранения и использования энергии используется большое количество взрывоопасного водорода, а в результате некоторых способов его получения могут выделяться и другие газы, один из которых монооксид углерода – опасный для человеческого организма. Из-за отсутствия цвета и запаха, при работе с такими газами, а также их смесью (синтез-газ) появляется потребность в датчиках, фиксирующих их утечку. Такие сенсоры должны обладать высокой скоростью отклика и чувстви-

тельностью к этим газам. Также, в отличие от промышленных теческателей, которые не подходят для широкого распространения, газовые сенсоры должны обладать компактностью, низкой стоимостью, способностью работать при комнатных температурах и работать с минимальной потребляемой мощностью.

Именно поэтому в настоящее время так важно разработать такие сенсоры, которые бы удовлетворяли всем условиям и могли получить широкое распространение для обеспечения низкотратной работы как в промышленности, так и в жизнедеятельности людей. Наиболее подходящими для такого применения являются твердотельные потенциометрические сенсоры в силу широкого диапазона определяемых концентраций, отсутствия энергопотребления и независимости сигнала от размеров этого сенсора.

Потенциометрические сенсоры состоят из двух электродов (рабочего и сравнения) и электролита. В качестве электрода сравнения из ряда стандартных для таких систем материалов PbO₂, Ag/Ag₂SO₄, Ti/TiH₂, Zr/ZrH₂ был выбран PbO₂ [1–3]. В качестве электролита в таких устройствах могут быть использованы как анионпроводящие полимерные материалы [4–6], так и кристаллические твердые ионные проводники [2, 7, 8]. В силу

¹ По материалам доклада на 16-м Международном Совещании “Фундаментальные проблемы ионники твердого тела”, Черноголовка, 27.06.–03.07.2022.

того, что гетерополисоединения (ГПС) катализируют многие из электрохимических процессов, в том числе окисление CO [9–11], сенсоры на их основе обладают высокими скоростями отклика [2, 8, 12–14]. Для улучшения механических свойств соли вместо непроводящего полимерного связующего (ухудшающее свойства сенсоров [15]) добавляли пластичную каликсаренсульфокислоту с высокими значениями протонной проводимости [16–18]. Подобные материалы на основе гетерополисоединений и каликсаренсульфокислоты показали свою работоспособность в потенциометрических твердотельных сенсорах на водород и монооксид углерода [14, 19].

В качестве материала рабочего электрода обычно используется платиносодержащие системы, поскольку Pt является лучшим электрокатализатором для окисления водорода и монооксида углерода среди благородных металлов (таких как Ag, Au, Ir, Ru, Rh, Pd) [4–6, 20]. В качестве носителя платины, в силу невозможности ее применения в чистом виде из-за отравления CO, предпочтительными являются оксиды (Bi_2O_3 , CeO_2 , In_2O_3 , WO_3 , SnO_2 , TiO_2 или V_2O_5) из-за повышенной коррозионной стойкости по сравнению с катализаторами на основе углерода [4, 21–25]. Для управления электрофизическими свойствами материала в оксидную матрицу вводятся легирующие примеси (например, Ru для TiO_2 [15, 26, 27]). Наилучшую селективность CO по отношению к H_2 демонстрирует Pt/ SnO_2 [4, 25]. В материалах на основе SnO_2 в качестве легирующей добавки наиболее широко применяется Sb^{V} [28–35]. В работе [36] диоксид олова, легированный сурьмой, был предложен в качестве перспективного носителя катализатора в датчике оксида углерода.

Однако остается непонятным оптимальное количество платины, которое необходимо для эффективной работы твердотельных потенциометрических газовых сенсоров. Поэтому целью данной работы было исследование влияния содержания Pt в материале рабочего электрода на основе платинированного оксида олова, допированного сурьмой, на свойства сенсоров на водород и монооксид углерода, в том числе при их взаимном присутствии в атмосфере воздуха.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

Материал рабочего электрода

В качестве носителя платины в материале рабочего электрода использовали оксид олова, допированного сурьмой $\text{SnO}_2(\text{Sb})$. Синтез легированного диоксида олова с содержанием сурьмы $[\text{Sb}]/[\text{Sb} + \text{Sn}] = 1.2\%$ осуществляли по методике, описанной в работе [28]. К раствору SnCl_4 добавляли водный раствор SbCl_3 , и смесь гидратированных оксидов олова и сурьмы осаждали избыт-

ком раствора аммиака. Осадок промывали от примеси ионов хлора, а затем прокаливали в печи при 170°C . Затем осадок измельчали и отжигали при 600°C , эту процедуру проводили дважды (полученный оксид имел удельную площадь поверхности (БЭТ) $30 \text{ м}^2/\text{г}$).

Влияние содержания платины в материале рабочего электрода на основе недопированного оксида олова Pt/ SnO_2 на сенсорные свойства изучалось в работах [37, 38]. Показано, что селективность CO по отношению к H_2 относительно велика в диапазоне содержания платины 0.5–5 мас. %. Поэтому в данной работе для системы Pt/ $\text{SnO}_2(\text{Sb})$ было выбрано содержание платины 3–10 мас. %.

Нанесение платины на носитель осуществляли методом пропитки. Для этого оксид пропитывали водным раствором H_2PtCl_6 для получения образцов с содержанием платины 3–10 мас. %. Полученные образцы обрабатывали ультразвуком в течение 10 мин и сушили при 60°C до сухого состояния с последующим отжигом на воздухе при 600°C в течение 4 ч.

Композитный электролит

Для получения цезиевой соли фосфорновольфрамовой кислоты коммерческую фосфорновольфрамовую гетерополиоксидную кислоту $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (Лаверна, Россия) очищали методом эфирной экстракции по методике, приведенной в работе [39]. Было установлено влияние содержания цезия в солях $\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ на свойства таких материалов [40]. Из данных по составу солей, влажностероустойчивости, удельной поверхности и протонной проводимости наилучшими характеристиками обладают цезиевые соли состава $\text{Cs}_{1.7}\text{H}_{1.3}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$. Поэтому именно такой состав был выбран для приготовления композитного электролита. Синтез соли проводили путем нейтрализации исходной кислоты хлоридом цезия CsCl , полная методика получения описана в работе [40].

В качестве пластичного связующего к $\text{Cs}_{1.7}\text{H}_{1.3}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ для улучшения свойств при пресовании добавляли протонпроводящий 5,11,17,23-тетра-сульфо-25,26,27,28-тетрагидрокаликс [4]арен (каликсарен), который был синтезирован по известной методике, приведенной в [41]. Композитный твердый электролит готовили путем пропитывания водным раствором каликсарена цезиевой соли $\text{Cs}_{1.7}\text{H}_{1.3}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ с последующей криосушкой электролита. Содержание каликсарена составляло 10 мас. %. Полученный композитный электролит выдерживали при относительной влажности 32%.

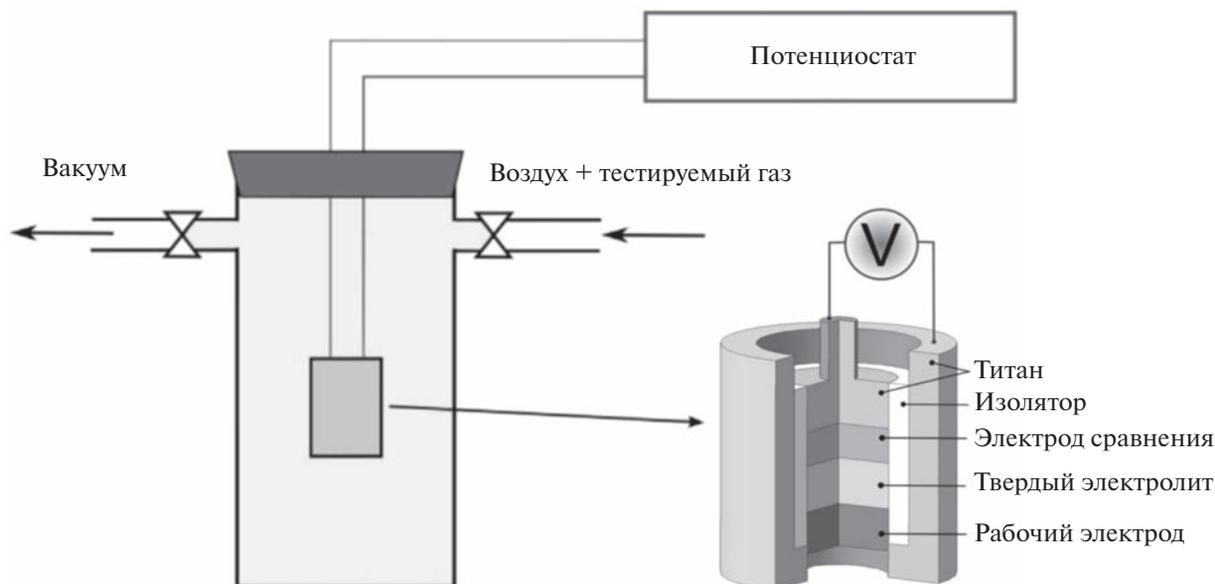
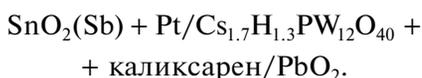


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

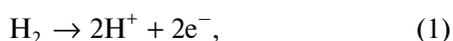
Сенсоры

В качестве сенсорной системы исследовали электрохимическую ячейку (схема представлена на рис. 1) состава:

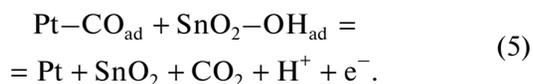


Сенсор формировали путем последовательно прессования в соответствующей пресс-форме слоев электролита, электрода сравнения и чувствительного электрода. Сенсор помещали в герметичный стеклянный сосуд с патрубками для подвода и отвода исследуемых газов (рис. 1). Рассчитанные порции H_2 , CO или их смеси впрыскивали в отводной патрубков частично вакуумированного сосуда и доводили давление воздуха до 1 атм. Перед этим процессом включали прибор, фиксирующий отклик напряжения сенсора на изменение состава газовой среды. Фиксация напряжения происходила до его выхода на постоянную величину. Далее крышку сосуда с сенсором извлекали на воздух, фиксировали возвращение потенциала в исходное состояние на воздухе, ячейку с глухой крышкой вакуумировали и заполняли воздухом. После этого производили следующие измерения. В качестве измерительного прибора использовали потенциостат Р-30SM и Р-8 nano (ООО «Элинс», Россия).

Компромиссный (смешанный) потенциал относительно PbO_2 определяется соотношением скоростей реакций восстановления кислорода и окисления водорода и монооксида углерода:



Скорость окисления CO при комнатной температуре, исходя из выводов работы об успешном применении системы $\text{Pt}/\text{SnO}_2(\text{Sb})$ в спиртовых топливных элементах [31], определяет бифункциональный механизм окисления CO со следующими стадиями:

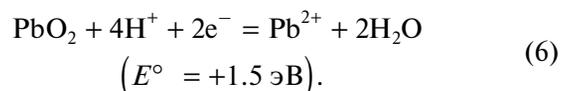


РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе экспериментов были проведены исследования сенсорных способностей потенциометрических сенсоров в атмосфере аргона и воздуха при различных составах рабочих электродов и концентрациях водорода и CO , в которых обнаружена обратимость их реакций на эти газы и их смеси.

Индивидуальные газы

Типичные временные зависимости изменения напряжения разомкнутой цепи (V_{OC}) после импульса H_2 в атмосфере аргона при различных концентрациях показаны на рис. 2. Суммарная потенциалопределяющая реакция в инертной атмосфере (при отсутствии кислорода) может быть записана следующим образом:



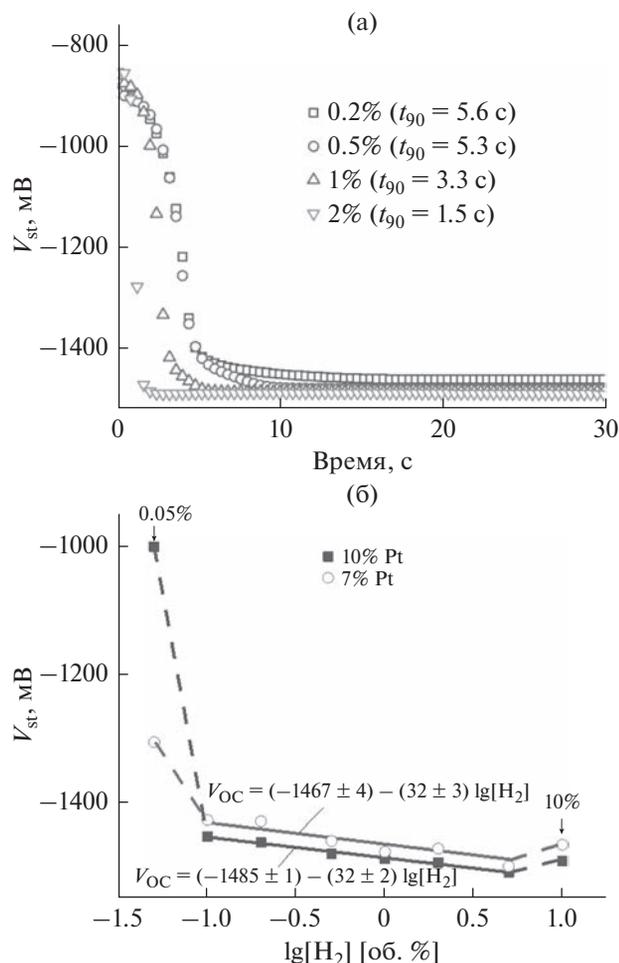


Рис. 2. (а) Кривые зависимости напряжения разомкнутой цепи сенсоров после импульса водорода в атмосфере аргона (содержание платины 10%) и (б) концентрационные зависимости сигнала, стабилизировавшегося после импульса водорода в аргоне.

При этом концентрационная зависимость стационарного (конечного) напряжения разомкнутой цепи (сигнала потенциометрического сенсора, стабилизированного после химического импульса) V_{st} в этом случае должна иметь вид уравнения Нернста:

$$V_{st} = V_0 - \frac{RT}{2F} \ln[H_2], \quad (7)$$

где V_{st} — конечное напряжение разомкнутой цепи сенсора, V_0 в данном случае — это величина V_{st} при концентрации водорода 1 об. %, R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура, F — константа Фарадея.

Чувствительность такого сенсора при 25°C будет равна 30 мВ/дек, что подтверждается данными на рис. 2б. Видно, что линейность наблюдается в области концентрации водорода от 0.1 до 5 об. %. В более низких концентрациях наблюда-

ется резкое снижение величины конечного напряжения разомкнутой цепи, что, по-видимому, связано с присутствием остаточного адсорбированного на поверхности рабочего электрода кислорода, который вносит заметный вклад в установление смешанного потенциала относительно электрода сравнения, участвуя в дополнительной реакции:



Увеличение концентрации водорода в аргоне более 5 об. % может привести к восстановлению диоксида олова. Поэтому измерения сенсоров в таком материалом рабочего электрода проводили до концентрации анализируемого газа не более 2 об. %.

Было исследовано влияние состава рабочего электрода на чувствительность, работоспособность и стабильность газовых сенсоров в воздушной атмосфере (т.е. в присутствии кислорода). Типичные временные зависимости изменения напряжения разомкнутой цепи (V_{OC}) после импульса H_2 или CO при различных концентрациях показаны на рис. 3. Их внешний вид не зависит от типа газа, его концентрации и содержания платины в материале рабочего электрода, меняется только величина конечного напряжения и время его выхода на стационарное значение (время релаксации). Время восстановления (время возврата электрохимической ячейки в исходное состояние) для всех сенсоров составляло порядка 30–40 мин.

Скорость релаксации V_{OC} зависит от концентрации тестируемого газа (время релаксации уменьшается с увеличением концентрации) и состава рабочего электрода. Расчет времени релаксации (время достижения 90% стабилизированного сигнала) t_{90} показал, что оно имеет немонотонную зависимость от содержания платины (рис. 4а, 4б). В целом, анализируемый газ не влияет на вид зависимостей: как при определении H_2 , так и при определении CO наблюдается немонотонные зависимости t_{90} от содержания платины в материале рабочего электрода. Положение минимума зависит от типа анализируемого газа, и при определении водорода находится при содержании платины 7%, а при определении монооксида углерода — 5%. Скорость отклика таких сенсоров после импульса газа с концентрацией 1 об. % составляет 17 с для H_2 и 27 с для CO . При такой большой концентрации CO содержание платины практически не влияет на время отклика. Времена t_{90} при определении монооксида углерода больше, чем при определении водорода для сенсоров с лучшими составами (рис. 4в). Стоит отметить, что скорость восстановления кислорода по реакции (2) ниже по сравнению с процессом протекания реакции окисления водорода, так как

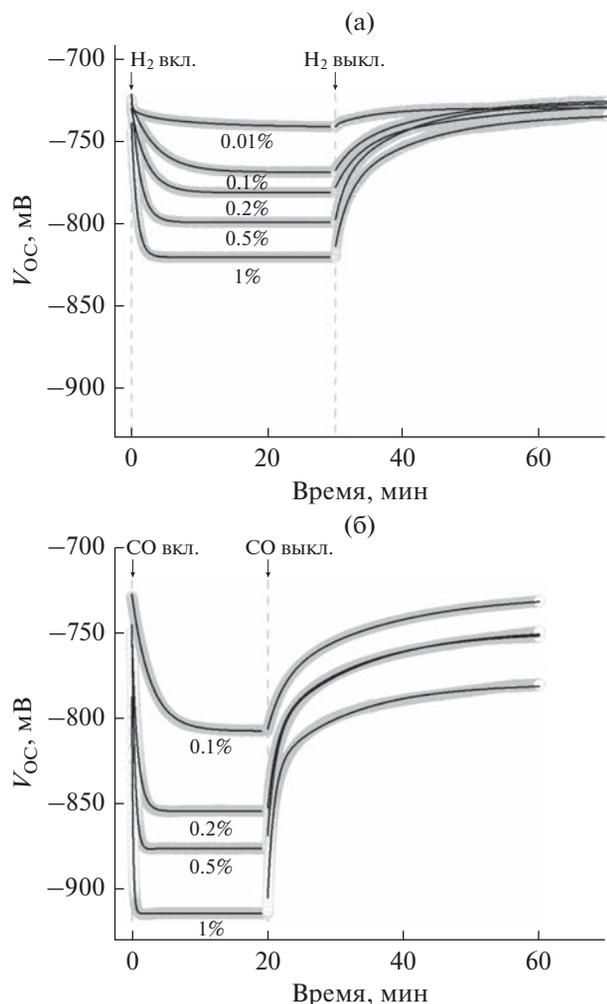


Рис. 3. Кривые зависимости напряжения разомкнутой цепи сенсоров: экспериментальные (серые точки) и расчетные кривые по формулам (9), (10) (черные линии). Содержание платины в случае определения водорода 3%, в случае CO – 7%. Концентрация газа показана на кривых.

времена релаксации сенсоров намного выше в атмосфере воздуха, нежели аргона, где времена отклика составляли 1.5–5.6 с при концентрациях H₂ 0.2–2% (рис. 2а).

Отклик сенсора на импульс концентрации активного компонента в окружающей атмосфере хорошо описывается уравнением

$$V_{OC} = (V_{st} - V_{onset}) \exp(-t/\tau) + V_{st}, \quad (9)$$

где V_{OC} – выходной сигнал потенциметрического датчика за время t с момента химического импульса, V_{st} – сигнал потенциметрического датчика, стабилизированный после химического импульса (отклик сенсора), V_{onset} – сигнал потенциметрического сенсора до химического импульса, τ – постоянная времени. Это говорит о том, что в нашем случае процесс релаксации

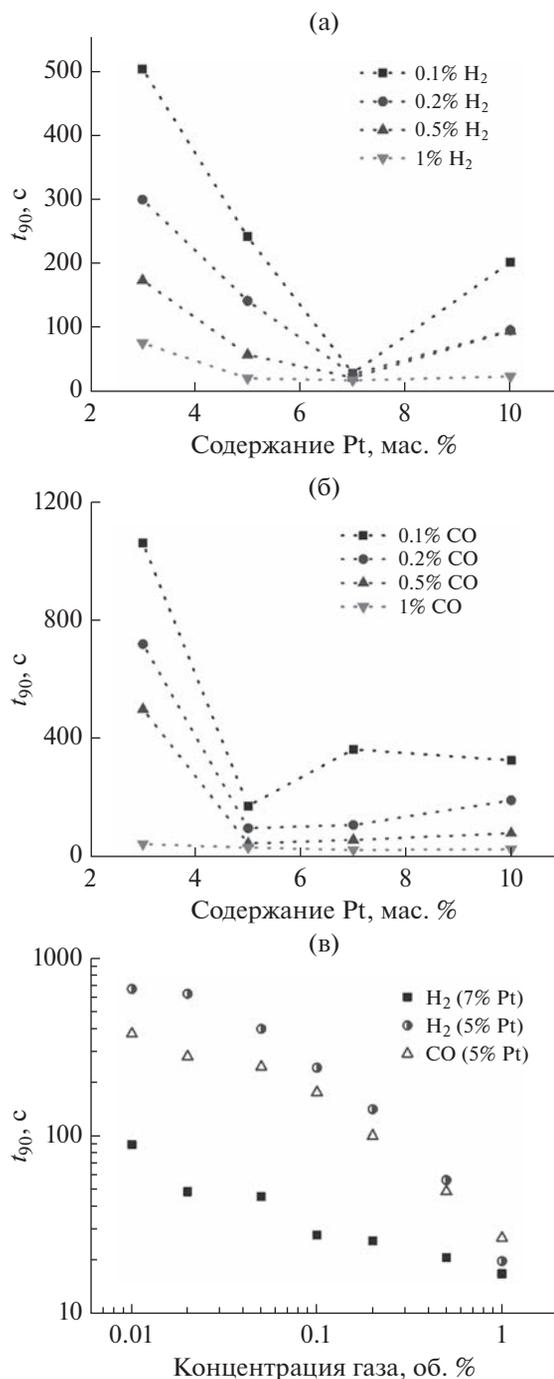


Рис. 4. Зависимости времени отклика сенсоров (время достижения 90% стационарного значения V_{OC}) после импульса H₂ (а) и CO (б) от содержания платины в материале рабочего электрода и от концентрации газов (в).

определяется скоростью электрохимической реакции (релаксация будет аналогична релаксации RC-цепи: заряд ↔ разряд двойного электрического слоя через параллельный резистор R_F [42]) без диффузионного контроля, который можно

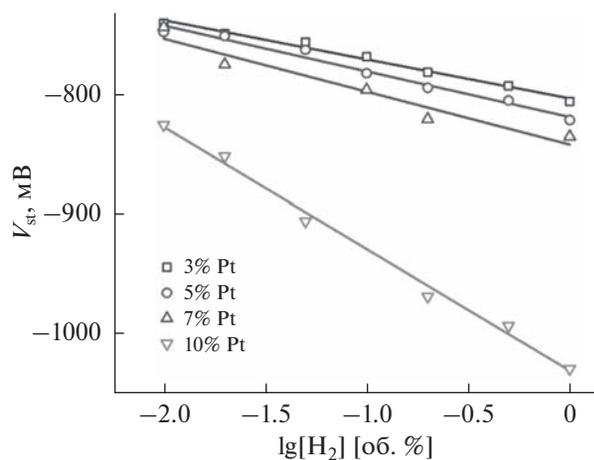


Рис. 5. Концентрационные зависимости сигнала, стабилизировавшегося после импульса водорода в воздухе.

представить в виде так называемой “расширенной экспоненты” [43].

Релаксация V_{OC} описывалась одной экспонентой для всех исследуемых сенсоров (линии на рис. 3). Постоянные времени коррелируют с данными t_{90} : независимо от типа газа и его концентрации $\tau = 0.4t_{90}$, что хорошо согласуется с результатами работ [14, 19]. Все кривые обратной релаксации можно описать функцией, состоящей из двух экспонент с быстрым (τ_1) и медленным (τ_2) показателями степени:

$$V_{OC} = A_1 \exp(-t/\tau) + A_2 \exp(-t/\tau) + V_{st}, \quad (10)$$

где $A_1 + A_2 = V_{st} - V_{onset}$.

Вклад медленного показателя степени не зависит от концентрации и типа тестируемого газа: во всех случаях величина $A_2/(A_1 + A_2)$ лежит в диапазоне 0.4–0.6. При этом увеличение концентрации газа приводит к уменьшению величины как τ_1 , так и τ_2 .

Концентрационные зависимости V_{st} в исследованном диапазоне концентраций для всех исследованных систем имеют прямолинейный вид (рис. 5):

$$V_{st} = V_0 + k \lg[C], \quad (11)$$

где k – чувствительность датчиков (k – величина, на которую изменяется V_{st} при изменении концентрации определяемого газа в 10 раз), V_0 в нашем случае – значение V_{st} при концентрации газа 1%. Параметры уравнения (11) показаны на рис. 6.

В случае определения водорода в воздухе величины как k , так и V_0 экспоненциально увеличиваются с ростом содержания платины до 102 ± 4 мВ/дек и 1031 ± 7 мВ соответственно. При этом чувстви-

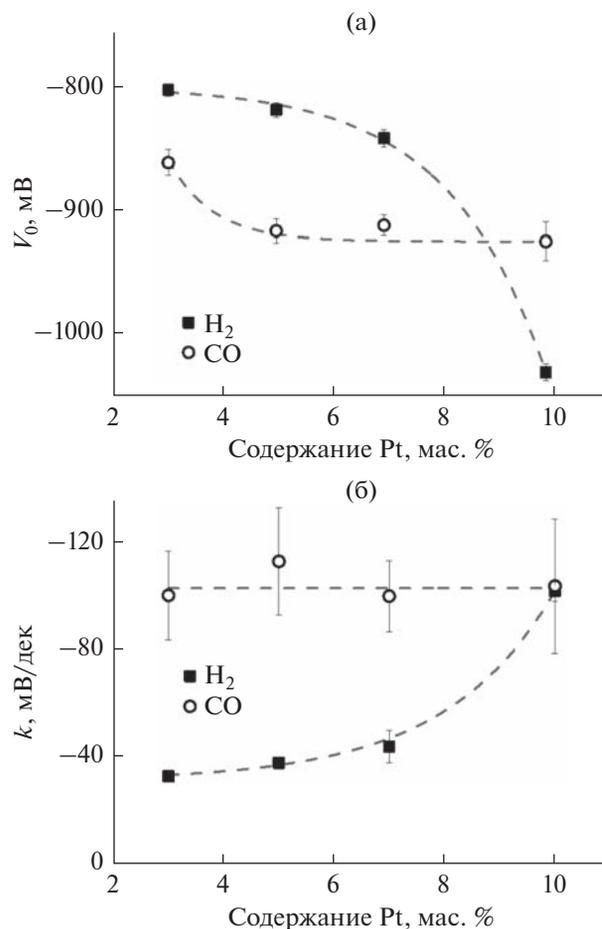


Рис. 6. Зависимости параметров уравнения (3): конечного напряжения разомкнутой цепи при концентрации газа 1% (а) и чувствительности (б) от содержания платины в материале рабочего электрода.

тельность сенсоров с меньшим содержанием Pt в материале рабочего электрода резко снижается до 33–44 мВ/дек. При смене анализируемого газа на монооксид углерода, как и величины V_0 (за исключением самого низкого содержания Pt), чувствительность перестает зависеть от состава рабочего электрода и составляет ~100 мВ/дек для всех исследуемых сенсоров.

Смеси H_2 и CO в воздухе

При реакции сенсоров на смесь водорода и монооксида углерода временные зависимости напряжения разомкнутой цепи имеют вид, сходный с видом при реакции на водород или CO (рис. 3), который не меняется при изменении концентрации этих газов или платины в составе датчиков. Влияние водорода в составе смеси воздух + CO + H_2 на быстродействие сенсора с оптимальным составом (5 мас. % Pt) приведено на рис. 7. За исключением высокой концентрации газов (1 об. %)

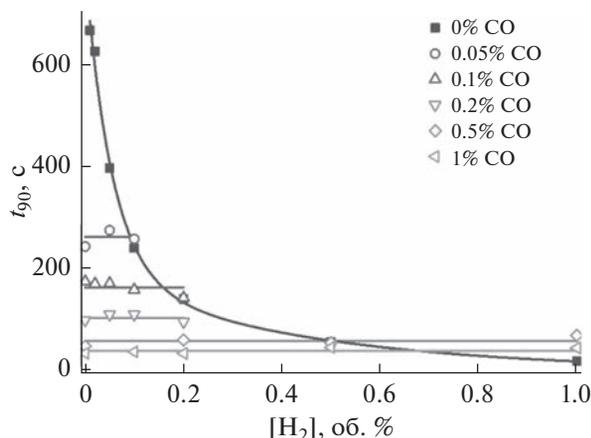


Рис. 7. Зависимость времени реакции сенсоров от концентрации водорода в смеси воздух + CO + H₂ (содержание платины в материале рабочего электрода 5 мас. %).

скорости отклика сенсоров в присутствии обоих газов увеличиваются при появлении CO в смеси и не зависят от концентрации водорода. Так, при 1 об. % монооксида углерода $t_{90} = 35 \pm 7$ с независимо от содержания водорода в воздушной атмосфере.

Величина конечного напряжения (V_{st}) также не зависит от содержания водорода в концентрациях, меньших или сравнимых с концентрацией монооксида углерода (рис. 8). Отличия (увеличение V_{st}) наблюдаются в области двукратного превышения концентрации H₂, особенно это заметно для сенсоров с 5 мас. % платины. Кроме того, для исследуемых ячеек присутствие CO в водородно-воздушной смеси приводит к увеличению конечного напряжения разомкнутой цепи. В случае 5% Pt этот эффект более выражен: величина V_{st} даже при высокой концентрации H₂ в воздухе (1%) меньше, чем для смеси 0.02% H₂ + 0.1% CO.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе было исследовано влияние содержания платины в материале рабочего электрода на основе платинированного оксида олова, допированного сурьмой, на свойства твердотельных потенциометрических сенсоров на водород и монооксид углерода в воздушной атмосфере. Чувствительность сенсоров на CO не зависит от состава материала рабочего электрода и составляет ~100 мВ/дек, в то время как для водорода эта величина достигается лишь при наибольшем содержании платины 10%. Наибольшее быстродействие при определении водорода показали сенсоры с 7% Pt, а при определении монооксида углерода – 5%. Время отклика таких сенсоров после импульса газа с концентрацией 1 об. % со-

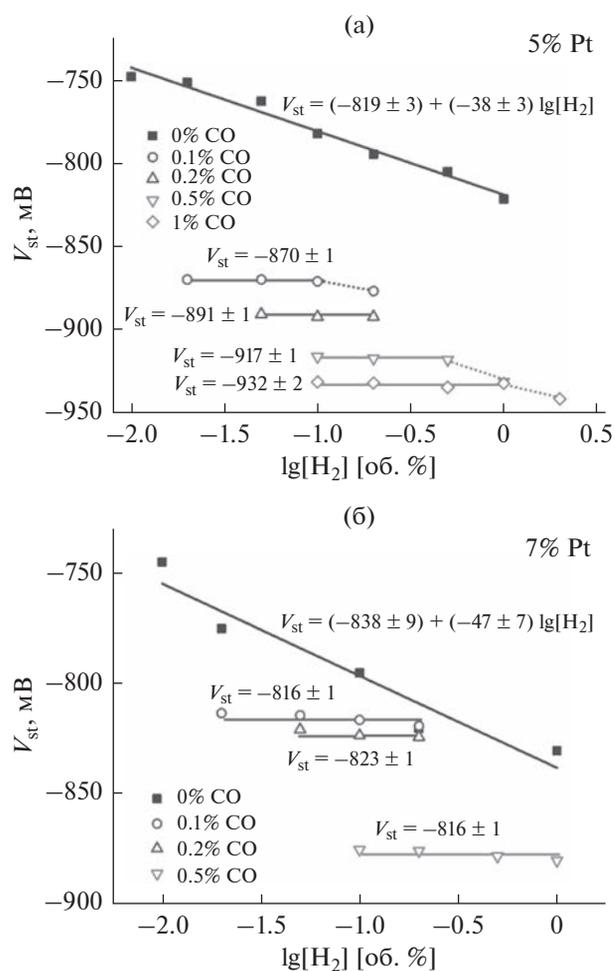


Рис. 8. Зависимость конечного напряжения разомкнутой цепи V_{st} при реакции на смесь исследуемых газов от концентрации водорода для сенсоров с 5 и 7 мас. % платины в составе рабочего электрода.

ставляет соответственно 17 с для H₂ и 27 с для CO. При одновременном присутствии исследуемых газов в воздушной атмосфере сенсоры показывают стабильность работы при определении CO даже при содержании водорода, сравнимой с концентрацией определяемого газа. Принимая во внимание наличие минимума на зависимостях времен релаксации сенсоров при определении CO в воздухе, оптимальным содержанием платины в исследуемом материале рабочего электрода является 5 мас. %.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием, № государственной регистрации АААА-А19-119061890019-5. Работа частично выполнена с использованием оборудования Центра компетенций по технологиям новых и мобильных источников энергии при ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Park, C.O., Fergus, J.W., Miura, N., Park, J., and Choi, A., Solid-state electrochemical gas sensors, *Ionics*, 2009, vol. 15, p. 261.
- Укше, Е., Леонова Л. Потенциометрический водородный сенсор с протонным твердым электролитом. *Электрохимия*. 1992. Т. 28. С. 1427. [Ukshe, E. and Leonova, L., Potentiometric hydrogen sensors with proton conducting solid electrolytes, *Sov. Electrochem.*, 1992, vol. 28, p. 1166.]
- Левченко, А.В., Укше А.Е., Федотова, А.А. Кинетика процессов на границе $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{Pt}$, H_2 в зависимости от содержания платины на электроде. *Электрохимия*. 2011. Т. 47. С. 776. [Levchenko, A. V., Ukshe, A. E., and Fedotova, A. A., Kinetics of processes occurring at a $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{Pt}$, H_2 interface depending on the platinum content on the electrode, *Russ. J. Electrochem.*, 2011, vol. 47, p. 726.]
- Goto, T., Hyodo, T., Ueda, T., Kamada, K., Kaneyasu, K., and Shimizu, Y., CO-sensing Properties of potentiometric gas sensors using an anion-conducting polymer electrolyte and au-loaded metal oxide electrodes, *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 166, p. 232.
- Hyodo, T., Goto, T., Ueda, T., Kaneyasu, K., and Shimizu, Y., Potentiometric carbon monoxide sensors using an anion-conducting polymer electrolyte and Au-loaded SnO_2 electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, 2016, vol. 163, p. B300.
- Hyodo, T., Takamori, M., Goto, T., Ueda, T., and Shimizu, Y., Potentiometric CO sensors using anion-conducting polymer electrolyte: Effects of the kinds of noble metal-loaded metal oxides as sensing-electrode materials on CO-sensing properties, *Sensors Actuators, B Chem.*, 2019, vol. 287, p. 42.
- Pasierb, P. and Rekas, M., Solid-state potentiometric gas sensors—current status and future trends, *J. Solid State Electrochem.*, 2009, vol. 13, p. 3.
- Rudnitskaya, A., Gamelas, J.A.F., Evtuguin, D.V., and Legin, A., Studies on the redox turnover of polyoxometalates using potentiometric chemical sensors, *New J. Chem.*, 2012, vol. 36, p. 1036.
- Aricò, A.S., Modica, E., Ferrara, I., and Antonucci, V., CO and CO/H_2 electrooxidation on carbon supported Pt-Ru catalyst in phosphotungstic acid ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) electrolyte, *J. Appl. Electrochem.*, 1998, vol. 28, p. 881.
- Amirinejad, M., Madaeni, S.S., Navarra, M.A., Rafiee, E., and Scrosati, B., Preparation and characterization of phosphotungstic acid-derived salt/Nafion nanocomposite membranes for proton exchange membrane fuel cells, *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, p. 988.
- Treglazov, I., Leonova, L., Dobrovolsky, Y., Ryabov, A., Vakulenko, A., and Vassiliev, S., Electrocatalytic effects in gas sensors based on low-temperature superprotonics, *Sensors Actuators B Chem.*, 2005, vol. 106, p. 164.
- Vakulenko, A., Dobrovolsky, Y., Leonova, L., Karelin, A., Kolesnikova, A., and Bukun, N., Protonic conductivity of neutral and acidic silicotungstates, *Solid State Ionics*, 2000, vol. 136–137, p. 285.
- Добровольский, Ю.А., Левченко, А.В., Леонова, Л.С. Электрохимические сенсоры для анализа водорода в воздухе. *Альтернатив. энергетика и экология*. 2008. № 2. С. 71. [Dobrovolsky, Yu.A., Levchenko, A.V., and Leonova, L.S., Electrochemical sensors for the analysis of hydrogen in air, *Alternativ. Energetika i Ekologiya* (in Russian), 2008, no. 12, p. 71.]
- Shmygleva, L.V., Chub, A.V., and Leonova, L.S., Solid-state potentiometric sensors with platinized $\text{SnO}_2(\text{Sb})$ and calixarene/phosphotungstic acid composite electrolyte selective to CO in hydrogen-air atmosphere, *Sensors Actuators B Chem.*, 2021, vol. 349, p. 130823.
- Бельмесов, А.А., Левченко, А.В., Паланкоев, Т.А., Леонова, Л.С., Укше А.Е., Чикин А.И., Букун Н.Г. Электрохимические сенсоры на основе платинированного $\text{Ti}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_2$. *Электрохимия*. 2013. Т. 49. С. 926. [Bel'mesov, A. A., Levchenko, A. V., Palankoev, T. A., Leonova, L. S., Ukshe, A. E., Chikin, A. I., and Bukun, N. G., Electrochemical sensors based on platinized $\text{Ti}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_2$, *Russ. J. Electrochem.*, 2013, vol. 49, p. 831.]
- Шмыглева, Л.В., Сангинов, Е.А., Каюмов, Р.Р., Укше, А.Е., Добровольский, Ю.А. Влияние строения каликс[4]арен-пара-сульфоокислоты на ее транспортные свойства. *Электрохимия*. 2015. Т. 51. С. 540. [Shmygleva, L. V., Sanginov, E. A., Kayumov, R. R., Ukshe, A. E., and Dobrovolskii, Y. A., Effect of the structure of calix[4]arene-para-sulfonic acid on its transport properties, *Russ. J. Electrochem.*, 2015, vol. 51, p. 468.]
- Шмыглева, Л.В., Писарева, А.В., Писарев, Р.В., Укше, А.Е., Добровольский, Ю.А. Протонная проводимость каликс[4]арен-пара-сульфоокислот. *Электрохимия*. 2013. Т. 49. С. 893. [Shmygleva, L.V., Pisareva, A.V., Pisarev, R.V., Ukshe, A. E., and Dobrovolskii, Y. A., Proton conductivity of calix[4]arene-para-sulfonic acids, *Russ. J. Electrochem.*, 2013, vol. 49, p. 801.]
- Писарева, А.В., Писарев, Р.В., Карелин А.И., Шмыглева, Л.В., Антипин, И.С., Коновалов, А.И., Соловьева, С.Е., Добровольский, Ю.А., Алдошин, С.М. Протонная проводимость каликс[n]арен-пара-сульфоокислот ($n = 4, 8$). *Изв. Академии наук. Сер. хим.* 2012. Т. 61. С. 1877. [Pisareva, A.V., Pisarev, R.V., Karelin, A.I., Shmygleva, L.V., Antipin, I.S., Kononov, A.I., Solovieva, S.E., Dobrovolsky, Y.A., and Aldoshin, S.M., Proton conductivity of calix[n]arene-para-sulfonic acids ($n = 4, 8$), *Russ. Chem. Bull.*, 2012, vol. 61, p. 1892.]
- Leonova, L., Shmygleva, L., Ukshe, A., Levchenko, A., Chub, A., and Dobrovolsky, Y., Solid-state hydrogen sensors based on calixarene—12-phosphotungstic acid composite electrolytes, *Sensors Actuators B Chem.*, 2016, vol. 230, p. 470.
- Formo, E., Peng, Z., Lee, E., Lu, X., Yang, H., and Xia, Y., Direct oxidation of methanol on Pt nanostructures supported on electrospun nanofibers of anatase, *J. Phys. Chem. C*, 2008, vol. 112, p. 9970.
- Liu, X., Chen, J., Liu, G., Zhang, L., Zhang, H., and Yi, B., Enhanced long-term durability of proton ex-

- change membrane fuel cell cathode by employing Pt/TiO₂/C catalysts, *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, p. 4098.
22. Chhina, H., Campbell, S., and Kesler, O., Ex situ evaluation of tungsten oxide as a catalyst support for PEMFCs, *J. Electrochem. Soc.*, 2007, vol. 154, p. B533.
23. Mahajan, S. and Jagtap, S., Metal-oxide semiconductors for carbon monoxide (CO) gas sensing: A review, *Appl. Mater. Today*, 2020, vol. 18, p. 100483.
24. Lin, R., Cao, C., Zhang, H., Huang, H., and Ma, J., Electro-catalytic activity of enhanced CO tolerant cerium-promoted Pt/C catalyst for PEM fuel cell anode, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2012, vol. 37, p. 4648.
25. Miura, N., Kanamaru, K., Shimizu, Y., and Yamazoe, N., Use of oxide electrodes for proton-conductor gas sensor, *Solid State Ionics*, 1990, vol. 40–41, p. 452.
26. Colomer, M.T. and Jurado, J.R., Structural, microstructural, and electrical transport properties of TiO₂–RuO₂ ceramic materials obtained by polymeric sol–gel route, *Chem. Mater.*, 2000, vol. 12, p. 923.
27. Бельмесов, А.А., Баранов, А.А., Левченко, А.В. Анодные электрокатализаторы для топливных элементов на основе Pt/Ti_{1-x}Ru_xO₂. *Электрохимия*. 2018. Т. 54. С. 570. [Belmesov, A.A., Baranov, A.A., and Levchenko, A.V., Anodic electrocatalysts for fuel cells based on Pt/Ti_{1-x}Ru_xO₂, *Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 54, p. 493.]
28. Ткачева, Н.С., Надхина, С.Е., Левченко, А.В., Леонова, Л.С., Укше, А.Е. Влияние температуры отжига SnO₂/Sb₂O₃ рабочего электрода на чувствительность сенсоров CO₂. *Альтернатив. энергетика и экология*. 2011. Т. 11. С. 16. [Tkacheva, N.S., Nadkhina, S.E., Levchenko, A.V., Leonova, L.S., and Ukshe, A.E., Effect of annealing temperature of SnO₂/Sb₂O₃ working electrode on CO₂ sensors sensitivity, *Альтернатив. Энергетика и Экология* (in Russian), 2011, no. 11, p. 16.]
29. Marikuts, A., Rummyantseva, M., and Gaskov, A., Effect of n-type Doping of SnO₂ and ZnO on Surface Sites and Gas Sensing Behaviour, *Procedia Eng.*, 2016, vol. 168, p. 1082.
30. Ozouf, G. and Beauger, C., Niobium- and antimony-doped tin dioxide aerogels as new catalyst supports for PEM fuel cells, *J. Mater. Sci.*, 2016, vol. 51, p. 5305.
31. Lee, K., Park, I., Cho, Y., Jung, D., Jung, N., Park, H., and Sung, Y., Electrocatalytic activity and stability of Pt supported on Sb-doped SnO₂ nanoparticles for direct alcohol fuel cells, *J. Catal.*, 2008, vol. 258, p. 143.
32. Марикуца, А.В., Воробьева, Н.А., Румянцева, М.Н., Гасков, А.М. Активные центры на поверхности нанокристаллических полупроводниковых оксидов ZnO, SnO₂ и газовая чувствительность. *Изв. Академии наук. Сер. хим.* 2017. № 10. С. 1728. [Marikutsa, A.V., Vorob'eva, N.A., Rummyantseva, M.N., and Gas'kov, A.M., Active sites on the surface of nanocrystalline semiconductor oxides ZnO and SnO₂ and gas sensitivity, *Russ. Chem. Bull.*, 2017, vol. 66, p. 1728.]
33. Maizelis, A. and Bairachniy, B., Electrochemical formation of multilayer SnO₂–Sb_xO_y coating in complex electrolyte, *Nanoscale Res. Lett.*, 2017, vol. 12.
34. Fu, Q., Colmenares Rausseo, L.C., Martinez, U., Dahl, P.I., García Lastra, J.M., Vullum, P.E., Svennum, I.H., and Vegge, T., Effect of Sb segregation on conductance and catalytic activity at Pt/Sb-doped SnO₂ interface: a synergetic computational and experimental study, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, vol. 7, p. 27782.
35. Frolova, L., Lyskov, N., and Dobrovolsky, Y., Nanostructured Pt/SnO₂–SbO_x–RuO₂ electrocatalysts for direct alcohol fuel cells, *Solid State Ionics*, 2012, vol. 225, p. 92.
36. Вакуленко, А.М., Леонова, Л.С., Укше, Е.А. Влияние монооксида углерода на электрический потенциал контакта платина/12-вольфрамфосфат аммония. *Электрохимия*. 1993. Т. 29. С. 1496. [Vakulenko, A.M., Leonova, L.S., and Ukshe, E.A., The influence of carbon–monoxide on the electric–potential of a platinum ammonium 12-phosphotungstate contact, *Russ. Electrochem.*, 1993, vol. 29, p. 1310.]
37. Hyodo, T., Goto, T., Takamori, M., Ueda, T., and Shimizu, Y., Effects of Pt loading onto SnO₂ electrodes on CO-sensing properties and mechanism of potentiometric gas sensors utilizing an anion-conducting polymer electrolyte, *Sensors Actuators, B Chem.*, 2019, vol. 300, p. 127041.
38. Wang, Q., Bao, L., Cao, Z., Li, C., Li, X., Liu, F., Sun, P., and Lu, G., Microwave-assisted hydrothermal synthesis of Pt/SnO₂ gas sensor for CO detection, *Chinese Chem. Lett.*, 2020, vol. 31, p. 2029.
39. Matijević, E. and Kerker, M., Influence of Electrolytes on the Light Scattering of Inorganic Compounds. Light Scattering of Phosphotungstic Acids, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1959, vol. 81, p. 1307.
40. Baranov, A., Leonova, L., Belmesov, A., Domashnev, D., Levchenko, A., Shmygleva, L., Karelin, A., Dremova, N., and Dobrovolsky, Y., Acidic cesium salts of phosphotungstic acid: Morphology, water content and ionic conductivity, *Solid State Ionics*, 2022, vol. 379, p. 115902.
41. Scharff, J.P., Mahjoubi, M., and Perrin, R., Synthesis and acid-base properties of Calix4, Calix6 and Calix8-arene p-sulfonic acids, *New J. Chem.*, 1991, vol. 15, p. 883.
42. Ukshe, A. and Leonova, L., Relaxation of the potential of superionic systems sensible to hydrogen concentration, *Solid State Ionics*, 1996, vol. 86–88, p. 1379.
43. Fouletier, J., Seiner, H., and Kleitz, M., Measurement and regulation of oxygen content in selected gases using solid electrolyte cells. I. Discontinuous use of gauges, *J. Appl. Electrochem.*, 1974, vol. 4, p. 305.