

室温高聚物电解质氢催化传感器

张 隽 陈霏璠 张麦红 孙鲲鹏 罗瑞贤
(北京化工大学应用化学系, 北京 100029)

摘 要: 分别采用混合压膜法和浸渍还原原位化学沉积法, 以 Pd 为催化剂, 高聚物质子导体 Nafion 膜为电解质, 研制复合膜电极构成两种不同的室温固态电解质催化氢传感器。探索出以 Pd 盐自制 Pd 黑和浸渍还原制备膜电极的工艺条件, 考察了一些因素对传感性能的影响, 并进行了讨论。

关键词: 氢传感器; 浸渍还原法; 固态高聚物电解质
中图分类号: O 643.3; TP 721

氢气作为一种基本原料, 在石油化工、冶金工业及航天工业中得到广泛的应用。同时, 氢气作为化石燃料的替代能源具有无可比拟的优点, 氢作为未来能源十分经济, 氢的燃烧热大约是汽油燃烧热的 2.8 倍。氢是一种清洁能源, 可以制成经济、高效、无污染的氢燃料电池。然而氢气易燃易爆, 需要准确、安全、快速、在线地测量氢气浓度。目前以氧化锆等无机盐或半导体为基质的氢传感器操作温度高或只能定点报警。本文所研制的氢传感器可以做到原位测量, 而且响应快, 灵敏度高, 易于微型化, 便于操作, 可与微型计算机联机, 实现自动化控制。笔者在氢催化传感技术方面摸索出了一套简单实用的实验技术和方法, 取得了较好的实验效果。

1 实验部分

1.1 传感器电池基本结构及化学反应式

测量气体采用 H_2 , 载气为 N_2 , 参比气体是空气。电池的基本结构为:

$H_2(g)$; 催化电极 | Nafion 膜 (固体电解质) | 催化电极; 空气。

阳极反应 $2H_2 - 4H^+ + 4e$

阴极反应 $O_2 + 4H^+ + 4e - 2H_2O$

电池反应 $2H_2 + O_2 - 2H_2O$

1.2 浸渍还原法制得膜电极系统的氢催化传感研究

1.2.1 浸渍还原法 (FR) 化学镀膜原理 Takena-

ka-Torikai 化学沉积法获得的还原金属粒子较粗大, 主要分布于膜外表面。大多数催化剂粒子未能与膜紧密接触, 催化剂负载量较大。浸渍还原法 (FR) 是一种较新的复合膜电极制作方法。该法为二步间歇进行, 第一步是浸渍置换, 第二步是金属粒子的原位还原。浸渍还原法的优点在于增加了控制手段, 将浸渍液的浓度、温度、浸渍时间及还原溶液的浓度、温度、还原时间可分别控制。按 Raymond^[1]观点: 金属催化剂粒子还原有前期和随后两种还原机理。前期为化学反应机理, 随后过程为无电子反应机理。在还原液与浸渍化的 Nafion 膜接触后, Nafion 膜内金属催化剂晶核的形成依靠化学反应机理。当粒子逐渐增大并形成一薄层金属粒子膜时, 多金属粒子在 Nafion 内部, 金属膜生长机理转向无电子机理。FR 法镀膜的金属粒子与 Nafion 膜接触紧密, 金属颗粒微细致密地被还原在 Nafion 膜内表面, 减少了金属催化剂粒子负载量。

1.2.2 复合膜电极的制备

浸渍还原法制得复合膜电极用于氢感技术的催化剂在前期用 Pt, 其价格昂贵, 应减少 Pt 的担载量。采用较新的非平衡浸渍还原法制成了 Pd-Nafion 复合膜电极。主要步骤为:

(1) 准备阶段 去除 Nafion 膜表面的黄色杂质, 进行干燥。用 NaCl 溶液进行浸泡, 使 Na^+ 进入 Nafion 膜内, 为以后的离子交换做准备。

(2) 浸渍阶段 将已处理好的 Nafion 膜放入浸渍液中浸泡, 浸渍液采用 $PdCl_2$ 溶液, 氨水为络合剂。

(3) 还原阶段 将 Nafion 膜放入还原剂 $NaBH_4$ 溶液中浸泡, 浓度不宜过高。

收稿日期: 2000-09-01

基金项目: 北京市自然科学基金资助 (No. 2982016)

第一作者: 男, 1973 年生, 工学硕士

(4) 后处理阶段 放入硫酸溶液中浸泡,调整 Nafion 膜的 pH 值,再放入蒸馏水中浸泡,后干燥待用。

1.2.3 室温下以空气为参比气体复合膜电极传感性能的研究 在室温下,以空气为参比气体,对制得的复合膜电极池进行应答实验。从实验数据中可以看出,金属 Pd-Nafion 复合膜电极的响应较大,线性关系良好。浸渍还原法金属复合膜电极的金属粒子与 Nafion 膜的接触紧密,接界电阻较小,电位 V 对氢体积分数 ϕ 响应良好(见图 1)。

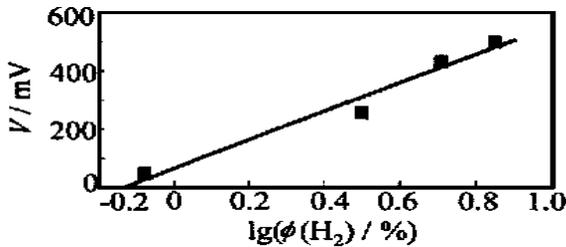


图 1 室温下以空气为参比气体的传感应答

Fig. 1 Hydrogen response of FR membrane electrode at room temperature

1.3 混合压膜法制得的复合膜电极系统的氢催化传感研究

1.3.1 化学还原法制 Pd 黑催化剂 目前,通过化学还原法制备贵金属粒子,例如制 Pd 黑催化剂。一般而言,当颗粒粒径成为 $1 \mu\text{m}$ 以上则形成沉淀物^[2]。沉淀物的粒径大小取决于核的形成与核生长的相对速度^[3]。成核过程越快,导致过饱和溶液中所形成的晶核数越多,最终形成的晶体就越小。化学还原沉淀过程可以认为由化学反应生成金属原子、原子成核、晶核生长成颗粒及微粒聚集组成。通常,化学反应使产物浓度过饱和,才能成核,并使反应朝产物的方向移动。另一方面,产物浓度的过饱和程度越大,晶核生长速度也越大。化学反应速度对沉积过程的影响具有两面性。因此,以化学还原法制 Pd 黑催化剂时,对于化学反应速度的控制最为重要,可以防止产物微粒团聚,获得较为细小的金属催化剂粒子。

1.3.2 制备 Pd 黑的方法 (1) 采用浸渍用过的 PdCl_2 废液或从聚酯厂的废催化剂中回收的 PdCl_2 , 配制成 PdCl_2 溶液,向溶液内加入少量 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 形成氨络离子,控制适宜反应速度,还原得到微细的 Pd 黑。

(2) 还原剂 NaBH_4 的浓度为 1 mmol/L , 反应温

度选择为 15°C , 还原时间为 2 h 。要注意的是,反应时需要适当的搅拌,沉淀的金属颗粒细小。

(3) 静置沉淀 2 h , 反复用蒸馏水进行洗涤后,干燥,备用。

1.3.3 室温下以空气为参比气体, Pd 黑复合膜电极传感性能的研究 在室温下,以空气为参比气体,用自制 Pd 黑为催化剂,采用混合压膜法制成复合膜电极,测量实验应答,以此来检验化学还原法制 Pd 黑的催化性能。从图 2 可以看出,应答变化较大,线性关系良好。

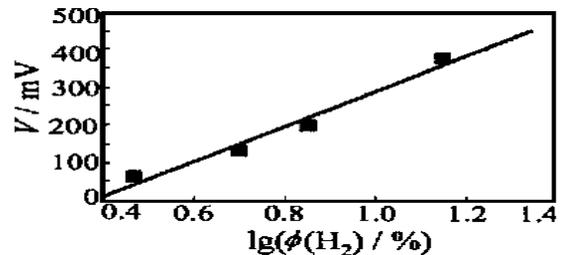


图 2 室温下以空气为参比气体 Pd 黑膜电极对氢的传感应答(E)

Fig. 2 Hydrogen response of Pd black membrane electrode at room temperature

1.3.4 化学还原自制 Pd 黑与商品用 Pd 黑进行比较 为了检验运用化学还原自制 Pd 黑与商品用 Pd 黑的性能差异,在固定其他实验条件情况下,采用混合压膜法制作了复合膜电极进行对比实验。从实验数据中可以看出,化学还原自制 Pd 黑电极的电位响应与商品用 Pd 黑的电位响应相比,存在一定的差距,但相差不大。可见化学还原自制 Pd 黑的催化活性已满足室温氢传感器的要求。图 3 是两种 Pd 黑制成膜电极对氢传感器的比较。

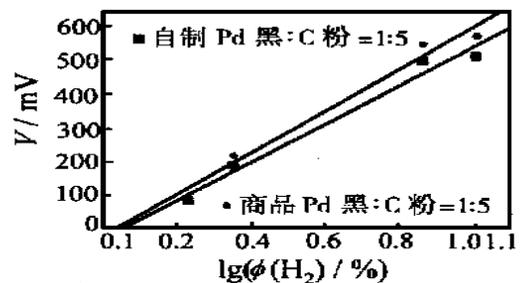


图 3 两种 Pd 黑制成膜电极对氢传感应答的比较

Fig. 3 Hydrogen response of two different Pd black membrane electrodes

1.3.5 浸渍还原法复合膜电极与混合压膜法复合膜电极传感性能的比较 分别选取混合压膜法所制的 Pd 粉-C 粉, Pd 黑-C 粉及浸渍还原法制得的 Pd

复合膜电极在同样的实验条件下进行对比。从实验数据可以看出,以 Pd 粉为催化剂的复合电极响应最低,以 Pd 黑为催化剂的复合电极响应高于前者,在大多数测量点,以浸渍还原法的复合膜电极的电极活性高于混合压膜法所制的电极。由于化学镀膜法在 Nafion 膜表面形成的催化剂 Pd 粒子细密均匀,电化学三相活性区大。混合压膜法在其制作极片的过程中可能导致催化剂粒子分布不均匀,加之粘接剂形成的接界电阻,直接影响到复合膜电极的催化活性和响应。两种制法相比,浸渍还原法是制备复合膜电极比较好的方法。电位对氢体积分数的传感应答见图 4。

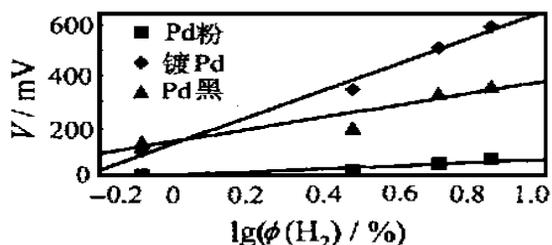


图 4 膜电极制作方法对传感应答的影响

Fig. 4 The effect of different electrode preparation on hydrogen response

1.3.6 加入少量 Nafion 液粘接剂对传感性能的影响 在质量分数 $w = 60\%$ Teflon 乳液中,加入 $w = 5\%$ 的 Nafion 丙醇水溶液,作为粘接剂,由于 Nafion 液与 Nafion 膜的相溶性,可以较好地融合交界处,改善了极片与 Nafion 膜交界处的性质,减少了接界电阻,明显优于 Teflon 作粘接剂的效果。粘接剂中加入 Nafion 液,相当于膜的延伸,增加了金属催化剂粒子、工作气体和 Nafion 膜的三相界面活性区,提高了催化传感性能,Teflon 粘接剂有一定的粘接性,其不导电和覆盖催化剂表面,接界电阻增大,减小了 V 传感应答输出。图 5 是粘接剂对氢传感性能的影响。

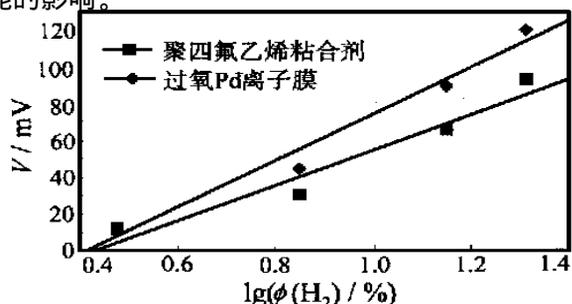


图 5 粘接剂对氢传感性能的影响

Fig. 5 The effect of binder on hydrogen response

2 结果与讨论

(1) 不同复合膜电极制备方法对氢催化传感性能的影响

分别采用了混合压膜法及浸渍还原镀膜方法制备了复合膜电极。采用非平衡浸渍还原法,该方法的特点在于,浸渍是非平衡的,还原浓度很低,保证了浸渍液在膜中的浓度分布为非平衡分布(见图 6)。

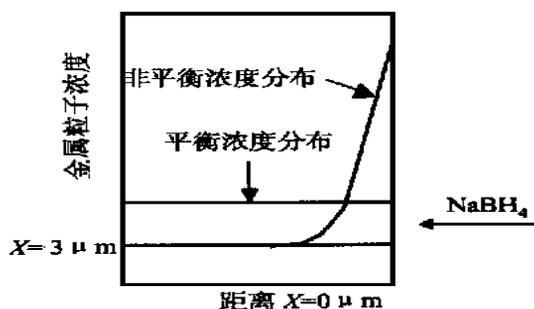


图 6 金属离子在膜中浓度分布图

Fig. 6 Schematic of metal ion concentration distribution in a Nafion membrane

该方法将金属原位沉积在高聚物膜两边,防止了金属粒子形成较大的团聚,获得了金属粒子细小致密,应答较好的复合膜电极,贵金属负载量降低,是具有潜力的制作复合膜电极的方法。其优点在于大大提高催化剂的有效利用率,金属颗粒直接紧密微细地负载于膜上,能量效率高,有广泛的应用前景,目前尚停留在实验室阶段。与混合压膜法复合膜电极相比,浸渍还原法复合膜电极的响应较高。混合压膜法膜电极制作工艺较简单,制作过程中使用粘接剂 Teflon,一方面 Teflon 为疏水物质可在电极内形成防水气体通道,有利于气体扩散,可在实验温度范围内操作。另一方面由于极片中 Teflon 的覆盖作用,使部分金属粒子不能直接与固体电解质 Nafion 膜接触,金属粒子不能完全利用,影响电极的催化传感性能。在催化剂的有效利用上,浸渍还原法具有较大的优点。采用 $PdCl_2 + NH_3 \cdot H_2O$ 为浸渍液取得了较好的结果。

(2) 氢传感器结构和电极结构的讨论

首先,固体电解质在室温必须具备较大的离子导电能力,电极材料必须对氢氧化具有高催化活性和较大的电子导电能力。第二,在操作过程中,在阳极室和阴极室分别输入氧化、还原气体,要求各个组件在氧化、还原的环境中性能稳定。第三,由于氧

化、还原气体扩散到两极,在三相活性区界面进行氧化、还原反应,为防止氧化气体与还原气体的相互渗透,固体电解质必须是一个良好的物理隔离层,电极材料必须具备多孔性以利于气体扩散,科研组下一步实验寻找一种对氢气呈惰性的参考电极,不需要将待测气体与参比气体分开,作成新微型质子导体的氢传感器。第四,固体电解质中的电子导电会减少电流的输出,电解质的电子导电能力要小。第五,固体电解质应与催化剂粒子形成良好的接触。氢传感器具有这些基本条件,才能获得较好的实验结果^[4]。

(3) Nafion 膜作为室温氢传感器的固态电解质较为理想。在湿润状态下,对质子有良好的导通性。

(4) 摸索出了浸渍还原法镀 Pd 的较佳条件。PdCl₂ 的浓度为 0.7 mmol/L,浸渍采用 Pd 盐的氨

络离子,pH 值为 13,浸渍温度为 60,还原剂浓度为 0.1 mmol/L。

参 考 文 献

- [1] Raymond Liu, Wei Hwa Her, Peter S. Fedkiw, in situ electrode formation on a nafion membrane by chemical platinization electrochem. Soc, 1992, 139(1): 15 ~ 23
- [2] 尾崎义治,贺集诚一郎.超微颗粒导论.武汉:武汉工业大学出版社,1988. 125 ~ 126
- [3] 崔梅生,陈霁藩.浸渍还原原位形成膜电极及乙烯催化传感技术的研究.北京化工大学学报,1999, 26(2): 84 ~ 87
- [4] Chen Haifan, Wu Xiaomei. Oxygen and ethylene sensors based on solid state electrolyte. In: Technical digest of the seventh international meeting on chemical sensor. Beijing: 1998. 109

Hydrogen catalytic sensor based on SPE at room temperature

ZHANG Jun CHEN Hai-fan ZHANG Mai-hong SUN Kun-peng LUO Rui-xian

(Department of Applied Chemistry, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A novel catalytic electrochemical hydrogen sensor which consists of solid polymer electrode (SPE) and catalytic active electrode workable at room temperature was studied and fabricated. Nafion is often utilized as polymer proton conductivity membrane to which a catalytic electrode was bonded from Pd black mixed with graphite and Teflon by the mixture -pressing method and in situ impregnation reduction (FR) technique. In this work, the active catalyst of Pd black for hydrogen oxidation was selected and prepared from PdCl₂, the FR deposition procedure were modified to optimize structure parameters for hydrogen sensor and improve the metal utilization so that electrode loading can be reduced without loss of electrochemical performance. The hydrogen sensing characteristic with air as reference gas was examined. The experimental results show that the sensor keeps good sensing character at room temperature.

Key words: hydrogen sensor; impregnation reduction; solid polymer electrolyte (SPE)