

室温全固态氢传感器研究

张麦红 孙鲲鹏 陈霭璐 罗瑞贤

(北京化工大学应用化学系, 北京 100029)

摘 要: 以 $\text{Sb}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O-H}_3\text{PO}_4$ 复合氧化物为固态电解质, 利用混合压膜和蒸发的方法制作传感催化电极和参考电极, 研制了室温全固态电解质氢气传感器。传感器的组成为: 空气, $\text{Pd}(\text{或 Ag})|\text{Sb}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O-H}_3\text{PO}_4|\text{Pd, H}_2$ (在 N_2 或空气中), 考察了传感器的电位响应值与氢气体积分数之间的关系, 以及温度对氢气传感性能的影响; 通过测绘极化曲线来研究其应答机理, 从而分析传感器电位响应值不同于能斯特值的原因——敏感电极上混合电势的形成。

关键词: 氢气传感器; $\text{Sb}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O-H}_3\text{PO}_4$ 复合氧化物固态电解质; 敏感机理

中图分类号: TQ 056. 17

氢是一种易燃易爆的气体, 在化工生产中对其进行快速、准确、定量的原位测量具有重要的意义。电化学氢气传感器将待测组分氢气在电极上的电催化反应转换成电信号, 从而得出氢气体积分数的一种测量装置。据文献报道^[1] 稳定氧化锆传感器能够检测 CO 、 H_2 、丙烷等还原性气体, 但这类传感器必须在高温下 (大于 300 °C) 才能正常工作, 不适用于测量具有一定体积分数的氢气环境, 只适于作定点报警。N. miura^[2] 等人提出的新型氢敏气体传感器虽然能在室温下直接测量大气中的氢气体积分数, 但所测量的质量分数范围很低 ($\mu\text{g/g}$)。本文所采用的复合氧化物固态电解质 $\text{Sb}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O-H}_3\text{PO}_4$ 在室温下就有较高的电导率, 基本上不受湿度的影响^[3]。

1 实验及结果讨论

1.1 电池的基本结构及固态电解质 $\text{Sb}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O-H}_3\text{PO}_4$ 、催化膜电极的制备

该实验的参比气体为空气、研究气体为 H_2 , 所采用的电池基本结构为:

$\text{Pd}(\text{或 Ag})|\text{Sb}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O-H}_3\text{PO}_4|\text{Pd, H}_2$ (在 N_2 或空气中)

大量的研究表明复合氧化物 $\text{Sb}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O-H}_3\text{PO}_4$ 具有较好的热稳定性、化学稳定性和再现性。从 X-射线衍射图可看出: $\text{Sb}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O-H}_3\text{PO}_4$ 的结构与

$\text{Sb}_2\text{O}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的结构相类似, 这说明 H_3PO_4 的加入并没有改变纯净 $\text{Sb}_2\text{O}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的晶体结构。本实验中 H_3PO_4 的质量分数 w 为 10%, 按 $\text{Sb}_2\text{O}_5\cdot\text{H}_3\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{O} = 87\% : 10\% : 3\%$ 的比例, 用电子天平称取一定量的 Sb_2O_5 、 H_3PO_4 和 H_2O , 将混合物置于玛瑙研钵中研碎, 待充分混合后, 在 $p = 300\text{ MPa}$ 的压力下把粉末压成直径为 1.3 cm, 厚度为 0.12 cm 的圆片, 然后用带酒精的脱脂棉把圆片表面擦洗干净备用。

精确称量一定量的钯粉、碳黑, 使二者的质量比为 1:5, 将其与 Teflon 乳液混合后, 利用混合压膜法制作催化膜电极。研究电极、辅助电极的一面均匀涂上一层 Nafion 乳液, 粘压在固体电解质的两侧, 参比电极则用蒸发的方法沉积在固体电解质上。研究电极与辅助电极构成回路, 参比电极是为了稳定工作电极电压。

1.2 不同氢气体积分数的应答曲线

该实验控制混合气的体积流量为 30 mL/min, 并且所有气体均经过润湿系统湿润, 以免复合固态电解质 $\text{Sb}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O-H}_3\text{PO}_4$ 失水, 传感器的电位响应值 V 由多用仪输出。分别研究了惰性气氛 (N_2) 中不同 H_2 体积分数及空气中不同 H_2 体积分数的氢传感器应答, 实验结果如图 1。由图 1 可知, 在一定的 H_2 体积分数范围内传感器的电压响应值与 H_2 体积分数的对数成线性关系, 对于 N_2 中的 H_2 该体积分数的范围为 9% 以内, 而空气中的 H_2 在 7% 以内。当 H_2 的体积分数再增大时, 传感器的电位响应值突然降低。

收稿日期: 1999-12-08

基金项目: 北京市自然科学基金资助 (1962005)

第一作者: 女, 1973 年生, 硕士生

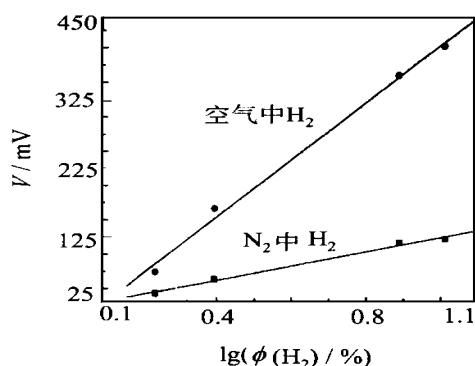


图1 传感器的电位响应值与空气中、氮气中氢气体积分数的关系

Fig. 1 Response of sensor to H_2 concentration in air and in N_2

1.3 温度对氢传感器性能的影响

分别在 18、31、50 下进行惰性气氛中不同 H_2 体积分数、不同温度的传感实验,结果见图 2。由图 2 可见,在 18~31 的范围内,温度对 H_2 传感器的电位输出值影响较小;当温度升高到 50 时,电位输出响应值对温度的响应幅度增大。因为在较高温度下, H_2 和金属催化剂反应活性显著提高,使得 H_2 反应速度加快,反应量增加,从而以响应值与响应幅度增加体现出来。

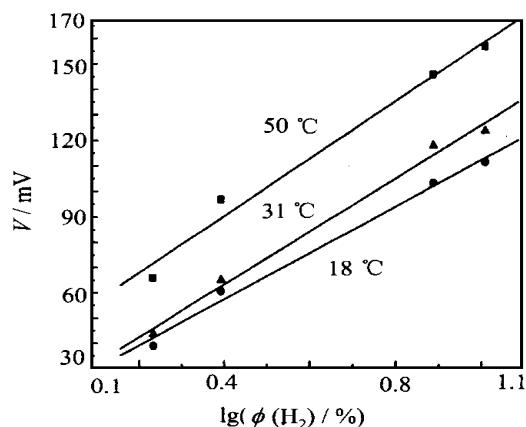
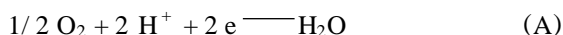


图2 以空气为参比气体温度对传感应答的影响

Fig. 2 Response of sensor with air as reference gas at different temperatures

1.4 传感器的工作机理和实际极化曲线的测绘

1.4.1 传感器的应答机理 当空气和 H_2 的混合气通过传感器电池时,在阳极发生 H_2 的氧化,同时 O_2 在阴极发生还原反应,化学方程式如下:



两反应均在“三相活性区”(金属电极、固态电解质和样气的交界处)进行,如图 3 所示:

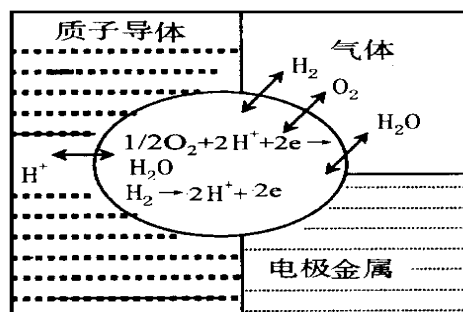


图3 三相反应活性区示意图

Fig. 3 Schematic of three-dimensional reaction zone

E. A. Ticianelli 等^[4]研究表明,电极反应速率与电极电位取决于三相反应活性区的大小及吸附量。三相反应活性区越大,吸附量越多,单位时间内参与电催化反应的电量越多,反应速率越快,达平衡时间越短,应答时间也会缩短。同时在三相反应活性区进行的两电极反应就在敏感电极上产生一混合电势,如图 4 所示。图 4 分别画出了对应于反应(A)、(B)的阴、阳极化曲线,图中两极化曲线的交点 V_m 就是生成的混合电势,并且还可以看出 V_m 是稳态电势,而不是平衡电势。

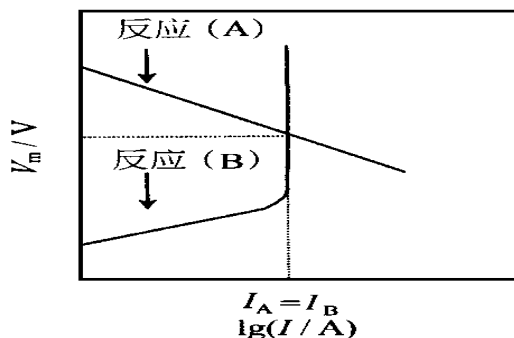


图4 反应(A)和(B)的极化曲线示意图

Fig. 4 Schematic of polarization curves for reactions (A) and (B)

从图 4 可看出阴极极化曲线符合塔费尔方程:

$$V_{(A)} = a + b \lg(I_{(A)}) \quad (1)$$

($V_{(A)}$ 为阴极电势; a 和 b 为常数)

阳极极化曲线则有一极限电流区,并与氢气的浓度成正比:

$$I_{(B)} = k (H_2) \quad (k \text{ 为常数}) \quad (2)$$

稳态时 $I_{(A)} = I_{(B)}$, 传感器电位响应值如下式:

$$V_m = a + b \lg (H_2) \quad (3)$$

从式(3)可知传感器的电位响应值与 (H_2) 的对数成线性关系, 这与图1所示的实验结果相吻合。

1.4.2 实际极化曲线的绘制 利用 HDV-7B 恒电位仪分别测定了对应 H_2 体积分数为 1.71%、2.54%、5.27% 的阴极反应(A)和阳极反应(B)的实际极化曲线, 如图5所示。由于所采用的传感器电极上无扩散层, 而且测量的氢气体积分数偏大, 所以得到的实际极化曲线中并没有出现理论上受扩散控制的极限电流区, 但从图中两极化曲线的交点得到的 V_m 值却与图1所示传感器的电位响应值相接近。因此, 氢传感器的应答机理是利用了电化学中 H_2 的氧化和 O_2 的还原产生的混合电势。

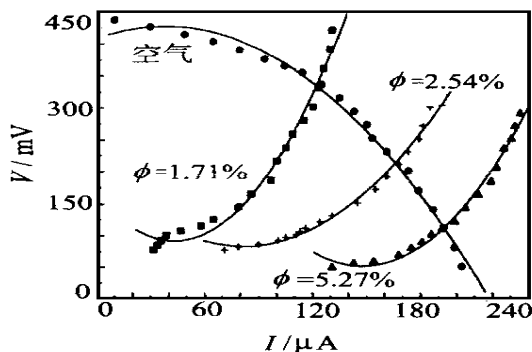


图5 氧气还原和氢气氧化反应的实际极化曲线

Fig.5 Actual polarization curves for oxygen reduction and hydrogen oxidation

2 结 论

(1) Sb_2O_5 中添加 H_3PO_4 、 H_2O 形成的复合氧化物固态电解质在室温下就具有较高的电导率, 与其它质子导体固态电解质相比受湿度影响较小, 因此作为氢传感器的固态电解质是较为理想的。

(2) 在氢气的体积分数为 1.7% ~ 9% 的范围内, 传感器的电位响应值与氢气体积分数的对数成线性关系; 温度在 18 ~ 31 之间时传感器的电位响应值随温度变化较小, 温度高于 31 时, 电位响应值对温度的响应幅度增大。

(3) 通过实际极化曲线的绘制分析了传感器的电位响应值不同于能斯特值的原因——敏感电极上形成了一混合电势。

参 考 文 献

- [1] Shimizu F, Yamazoe N, Seiyama T. Detection of combustible gases with stabilized zirconia sensor. Chem Lett, 1978(12):299 ~ 302
- [2] Mirua N, kato H. Proton conductor sensors for H_2 and CO operative at room temperature. Sensors and Actuators, 1983, A29:233 ~ 238
- [3] Ponomareva V G, Lavrova G V, Hairtdinov E F. Hydrogen sensor based on antimony pentoxide-phosphoric acid solid electrolyte. Sensors and Actuators, 1997, B40: 95 ~ 98
- [4] Ticianelli E A. Triple contact point of gas reaction. J of Appl Electrochem, 1991, 19:597 ~ 605

Studies on hydrogen catalytic sensor based on Sb_2O_5 - H_2O - H_3PO_4 composite electrolyte

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

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

Abstract: A novel hydrogen sensor of the solid composite electrolyte Sb_2O_5 - H_2O - H_3PO_4 workable at low temperature was studied. The electrode was prepared from Pd powder mixed with graphite and Teflon by the mixture pressing and evaporation method. The sensor element is composed of the following electrochemical cell: (reference electrode) air, Pd (or Ag) | Sb_2O_5 - H_2O - H_3PO_4 | Pd, H_2 (in N_2 or in air) (sensing electrode). The effects of H_2 concentration and the temperature on the sensing potential are presented. This paper describes the sensor's working mechanism, presumably the formation of a mixed potential.

Key words: hydrogen sensor; composite oxidate solid electrolyte; sensing mechanism