

致密扩散障碍层极限电流型氢传感器

郭红霞¹ 吕敬德^{1,2} 王 岭^{*,1} 唐晓微¹

(¹ 河北理工大学化工与生物技术学院, 唐山 063009)

(² 唐山中润煤化工有限公司, 唐山 063611)

摘要: 使用 $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 作为固体电解质, $\text{SrCe}_{0.95}\text{Tm}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ 为致密扩散障碍层, 制备了新型致密扩散障碍层极限电流型氢传感器。采用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜表征了氢传感器上下两层材料的物相和微观结构, 应用 IM6e 型电化学工作站测试了其氢敏性能。结果表明, 1550 °C 烧结 10 h 可以获得单相致密的钙钛矿结构 $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 和 $\text{SrCe}_{0.95}\text{Tm}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ 。氢传感器在 600~800 °C, 氢浓度小于 17700 $\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 具有良好的极限电流平台, 极限电流与氢浓度成线性关系。传感器的灵敏度随测试温度的升高而增大, 800 °C 时其灵敏度达 1.30 $\mu\text{A}\cdot(\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1})^{-1}$ 。

关键词: 氢传感器; 极限电流; 质子导体; 混合导体

中图分类号: O614.33; O614.23; O614.32*2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)10-1631-05

Dense Diffusion Barrier Limiting Current Hydrogen Sensor

GUO Hong-Xia¹ LÜ Jing-De^{1,2} WANG Ling^{*,1} TANG Xiao-Wei¹

(¹ College of Chemical Engineering and Biotechnology, Hebei Polytechnic University, Tangshan, Hebei 063009)

(² Tangshan Zhongrun Coal Chemical Engineering Ltd., Tangshan, Hebei 063611)

Abstract: A dense diffusion barrier limiting current hydrogen sensor was developed, with $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ as proton conduction solid electrolyte and $\text{SrCe}_{0.95}\text{Tm}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ as dense diffusion barrier. The crystalline phase and microstructures of above-below two layers for hydrogen sensor were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). Hydrogen sensing properties of the sensor were investigated by IM6e electrochemical workstation. The results indicate that pure and dense perovskite $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ and $\text{SrCe}_{0.95}\text{Tm}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ are obtained at sintering temperature of 1550 °C for 10 h. Nearly flat limiting currents for hydrogen sensor are observed at a hydrogen concentration less than 17700 $\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ at testing temperature from 600 °C to 800 °C. There is an excellent linear relationship between hydrogen concentration and limiting current. The sensitivity to hydrogen increases with temperature and it is 1.30 $\mu\text{A}\cdot(\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1})^{-1}$ at 800 °C.

Key words: hydrogen sensor; limiting current; proton conductor; mixed conductor

近年来,采用高温质子导体的高温电化学电位型氢传感器在冶金工业生产及实验研究中得到了日益广泛的应用。Yajima 等^[1,2]报道了采用钙钛矿结构的 $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 高温质子导体固体电解质,以 1% 氢分压气体为参比物,构成电化学氢传感器,并在日本 TYK 公司工业化应用。该传感器能原位准

确测量高温铝液中氢含量,响应速度快,EMF 值稳定。Fukatsu 等^[3,4]报道了 $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_3$ 电化学传感器测量铜液中的氢含量的研究,他们认为结合氧传感器就能准确、快速测量铜液中的氢含量。王常珍等^[5,6]采用 $\text{BaCe}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_3$ 管制备了氢传感器,在高纯石墨坩埚中 Ar 气氛下,726~825 °C,测定了铝合金

收稿日期:2008-03-24。收修改稿日期:2008-06-12。

国家自然科学基金资助项目(No.50772030,50572024)。

*通讯联系人。E-mail: tswling@126.com, lvjingde82@tom.com; Tel: 0315-2597148

第一作者: 郭红霞, 女, 26 岁, 硕士, 助教; 研究方向: 无机功能材料。

的氢含量, 7~10 s 获得稳定电动势值。他们还报道了以 $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 为电解质, 含 H_2 的标准气为参比电极, 构成氢传感器, 测试了铝液中的氢含量, 结果表明 $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 固体电解质在 869~1 300 K 温度范围内稳定, 对铝液不润湿, 传感器响应迅速, 输出电动势值稳定。郑敏辉等^[7,8]采用 $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ 致密陶瓷管为固体电解质, 以 Ca/CaH_2 混合物为参比物组装氢探头, 对高氢含量 Al 液进行了测定, 电动势稳定时间长达 1.8 ks, 准确反映了氢过饱和度。

然而, 采用高温质子导体制成的极限电流型氢传感器很少见报道^[9], 尤其致密扩散层极限电流型氢传感器至今未见报道。根据较成熟的极限电流型氧传感器的测氧原理^[10,11], 致密扩散层极限电流型氢传感器工作原理可以表达为: 在质子导体固体电解质两面加上电压, 使之成为泵氢电池。阳极表面覆盖上一层氢气扩散障碍层, 以限制氢气向阳极补充, 使其成为泵氢速度控制环节。当氢因存在扩散障碍层而来不及到达固体电解质的阳极时, 即使再提高泵氢电压, 向阴极输送的氢量也不会增加, 这时便出现泵氢极限电流。此极限电流与气氛中氢气浓度成线性关系, 由此便可测量氢气的浓度。氢气通过质子-电子混合导体是氢浓差的化学渗透过程, 而非物理扩散作用, 不会产生孔隙堵塞问题, 并且由于混合导体具有较高的电子导电, 在传感器两侧加上电压后, 对其电压降不产生明显影响, 因此采用质子-电子混合导体作为致密扩散层较为合适。考虑到固体电解质和致密扩散层膨胀系数配比问题, 因 BaCeO_3 和 SrCeO_3 的膨胀系数分别为 $1.12 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ 和 $1.11 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ^[12], 其膨胀系数相接近, 故本文采用质子导体 $\text{BaCe}_{0.90}\text{Y}_{0.10}\text{O}_{3-\delta}$ 作为固体电解质, 质子-电子混合导体 $\text{SrCe}_{0.95}\text{Tm}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ ^[13,14] 作为致密扩散障碍层, 制成致密扩散障碍层极限电流型氢传感器, 测试了其氢传感性能。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

碳酸钡 (99.0%, 天津市泰兴试剂厂)、碳酸锶 (99.0%, 天津市四通化工厂)、氧化钇 (99.0%, 中国医药上海化学试剂公司)、氧化铈 (99.99%, 天津市文达稀贵试剂化工厂)、氧化钪 (99.99%, 天津市赢达稀贵化学试剂厂)、Ag 浆料 (有研亿金有限公司)。

IM6e 型电化学工作站 (德国 Zahner 公司)、LDJ100/320-300 型冷等静压力机 (四川航空工业川

西机器厂)、D07-11A/ZM 型质量流量控制器 (北京七星华创电子股份有限公司)、SX16 型硅钼棒电阻炉 (包头灵捷炉业工程有限公司)、QM-ISP04 型行星球磨机 (南京大学仪器厂)、YP-2 型压片机 (上海齐益电子仪器有限公司)。

1.2 材料的制备

按化学计量比称量相应的上述试剂, 将原料、 ZrO_2 球、无水乙醇按质量比 1:2:0.5 的比例混匀后放入聚四氟乙烯球磨罐中, 球磨 10 h, 磨好的浆料自然晾干后放入电阻炉中, $\text{BaCe}_{0.90}\text{Y}_{0.10}\text{O}_{3-\delta}$ 和 $\text{SrCe}_{0.95}\text{Tm}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ 空气气氛分别于 1 250、1 200 °C 预烧 10 h, 降至常温后, 加入 1% 粘结剂 PVB (聚乙烯醇缩丁醛), 再次湿法球磨 10 h 晾干后, 备用。

1.3 氢传感器的制备

用电子天平称取 0.7 g、1 200 °C 预烧过的 $\text{SrCe}_{0.95}\text{Tm}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ 质子-电子混合导体粉, 将称量好的粉末放进钢模中, 于 5 MPa 压力下压成圆片, 然后轻轻拔出压杆, 倒入 0.3 g 1 250 °C 预烧过的 $\text{BaCe}_{0.90}\text{Y}_{0.10}\text{O}_{3-\delta}$ 质子导体粉, 将两种原料于 15 MPa 共压成圆形, 圆片直径约为 15 mm。取出圆形片, 于冷等静压力机 300 MPa 油压成密实的圆形片。圆形片于 1 550 °C 烧结 10 h, 为了尽量减少共压片的变形程度, 升降温速率为 $1 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。为了防止氢气在复合片的边缘渗透, 在烧结片的侧面均匀涂敷一层玻璃进行密封。同时, 用 400 目 (38 μm) 砂纸把圆片的两面打磨干净, 涂上银浆, 800 °C 焙烧 1 h。制得的致密扩散障碍层极限电流型氢传感器结构如图 1 所示。

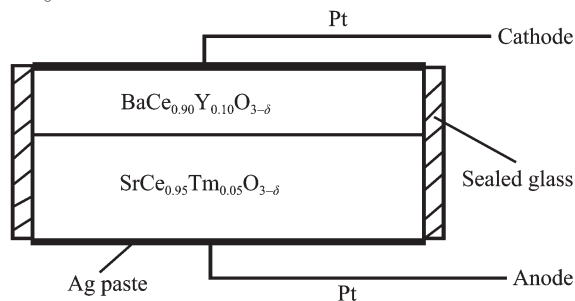


图 1 极限电流型氢传感器示意图

Fig.1 Schematic illustration of the limiting-current hydrogen sensor

1.4 氢传感器结构表征及测试

采用 X'pert Pro 型 X 射线衍射仪测定 1 550 °C 烧结 10 h 后的氢传感器上 (质子导体: $\text{BaCe}_{0.90}\text{Y}_{0.10}\text{O}_{3-\delta}$)、下 (质子-电子混合导体: $\text{SrCe}_{0.95}\text{Tm}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$) 两层材料的 XRD 图谱, X 射线源为 $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0.154\,056 \text{ nm}$),

管电压 45 kV,管电流为 40 mA,扫描范围 $2\theta=10^\circ\sim 90^\circ$ 。运用 KYKY2800 型扫描电镜对氢传感器表面和断面进行微观结构表征。

氢传感器的氢敏性能测试装置主要由三部分组成,包括配气系统、加热系统和测量系统,实验装置如图 2 所示。通过质量流量计控制器调节 H_2/Ar 比例,并在缓冲瓶中使其充分均匀混合,获得不同氢气测试浓度。将氢传感器放入管式炉中,引出 2 条铂丝,与 IM6e 型电化学工作站相连,应用 I/E 模块进行氢敏性能测试。自动控温仪控制炉内温度,测试温度范围为 $600\sim 800^\circ\text{C}$,每 50°C 测 1 次。

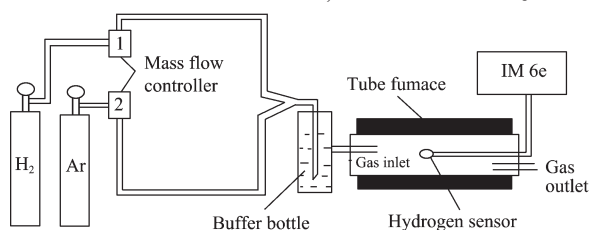


图 2 极限电流型氢传感器氢敏性能测试装置

Fig.2 Schematic illustration of the sensing properties testing for the limiting-current hydrogen sensor

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射分析

图 3 为 1550°C 烧结 10 h 后致密扩散障碍层

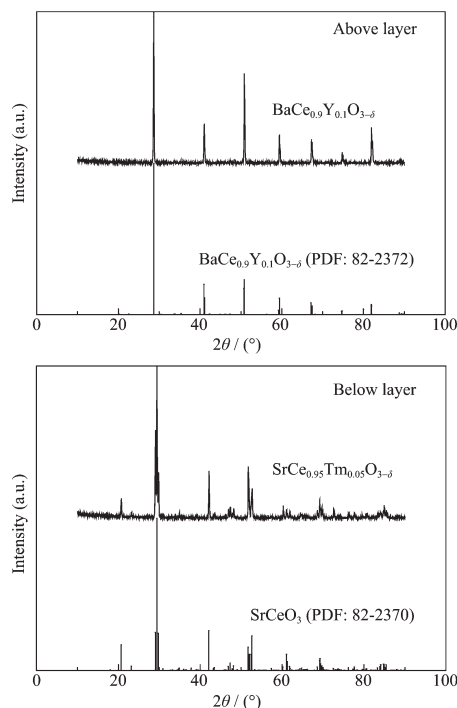


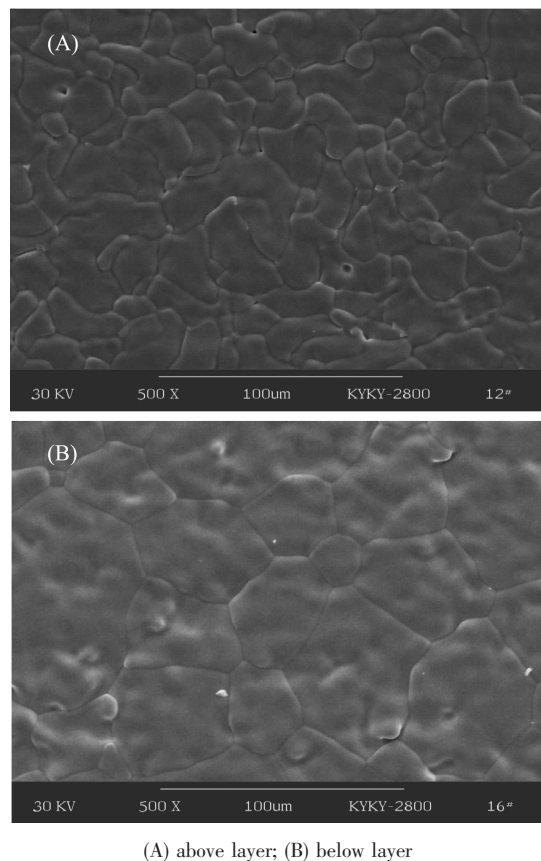
图 3 极限电流型氢传感器上、下层材料 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of above-below two layers for the limiting-current hydrogen sensor

极限电流型氢传感器的上(质子导体: $BaCe_{0.90}Y_{0.10}O_{3-\delta}$)、下(质子-电子混合导体: $SrCe_{0.95}Tm_{0.05}O_{3-\delta}$)两层材料的常温 XRD 图。由图可知,与标准图对比,组成氢传感器的质子导体和质子-电子混合导体在此烧结温度下均能获得单相斜方晶钙钛矿结构。衍射峰形清晰、尖锐,形成完整的晶体结构, Y 和 Tm 均匀分布于所形成的钙钛矿晶格中。

2.2 扫描电镜分析

图 4 显示了极限电流型氢传感器上、下两层材料表面 SEM 照片。从图可以看出,上下两层材料表面致密、无孔隙,保证了氢气的致密扩散作用,质子-电子混合导体起到了障碍层的效果。图 5 为此氢传感器的断面不同放大倍率的 SEM 照片。由图可以看出此传感器总厚度约为 1 mm,其中质子导体层约为 0.4 mm,质子-电子混合导体层厚约为 0.6 mm,上下两层厚度之比约为 2:3。质子导体与质子-电子混合导体两层结合紧密,界线清晰,两相之间无相互扩散反应迹象。从断面图中进一步证明两层材料的致密性,没有氢气的物理扩散发生。



(A) above layer; (B) below layer

图 4 极限电流型氢传感器上下两层材料表面 SEM 照片

Fig.4 Surface SEM photographs of above-below two layers for the limiting-current hydrogen sensor

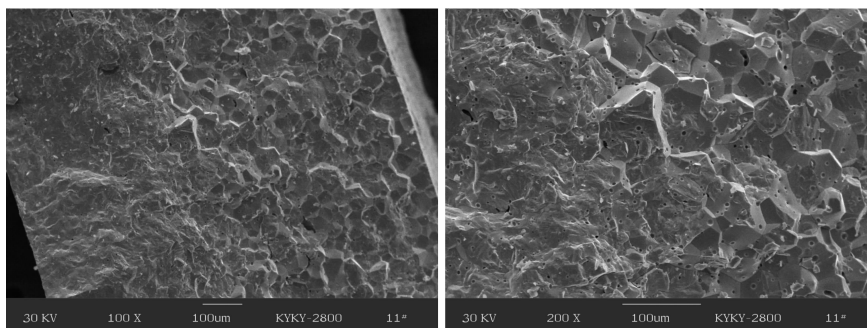


图 5 极限电流型氢传感器断面 SEM 照片

Fig.5 Cross-sectional SEM photographs of the limiting-current hydrogen sensor

2.3 氢敏性能测试

图 6 为此极限电流型氢传感器 700 °C 不同氢浓度下的电流-电位特征曲线。由图可以看出,氢传感器在测试温度范围内,氢浓度小于 $17\,700\,\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,具有明显的、平稳的、较宽的极限电流平台。通过氢传感器的极限电流达到毫安级,而 Taniguchi 等^[9]采用 $\text{BaZr}_{0.4}\text{Ce}_{0.4}\text{In}_{0.2}\text{O}_3$ 固体电解质制成的小孔型氢传感器的极限电流仅为微安级,主要由于在相同条件下 $\text{BaCe}_{0.90}\text{Y}_{0.10}\text{O}_{3-\delta}$ 电导率较高。极限电流及初始出现极限电流的电压随氢浓度的增加而增加,这是由于氢浓度的增加造成通过 $\text{SrCe}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ 致密扩散层的氢通量增加所致。极限电流出现的初始电压较小(一般小于 0.5 V),极限电流平台之间间距较大,说明该传感器的灵敏度较高,响应时间较短。

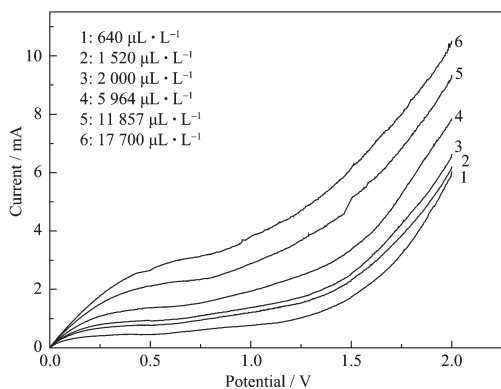
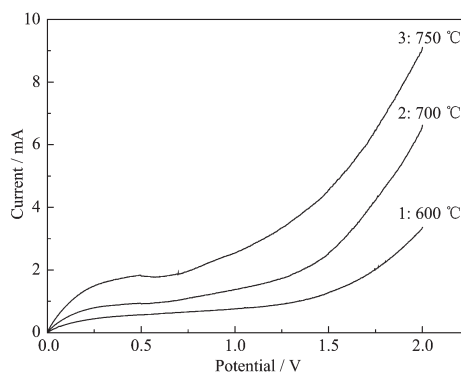


图 6 700 °C 不同氢分压极限电流型氢传感器典型的电流-电位特征曲线

Fig.6 Typical current-potential characteristics of the limiting-current hydrogen sensor for varying partial pressures of hydrogen at 700 °C

图 7 为氢浓度 $2000\,\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,不同测试温度下的极限电流氢传感器的电流-电位特征曲线。随着温度的增加,极限电流值明显增加,但极限电流平台范围有所减少,主要由于温度提高致密扩散层

氢通量增加和固体电解质分解电压降低双重原因所致。

图 7 氢浓度 $2000\,\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ 不同温度极限电流型氢传感器典型的电流-电位特征曲线Fig.7 Typical current-potential characteristics of the limiting-current hydrogen sensor at hydrogen concentration of $2000\,\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ at different temperatures

典型极限电流型氢传感器的电流-电位特征曲线如图 8 所示。曲线主要可分为三部分:

a. 欧姆区: 输出电流随电压的增加而线性增加。在这一阶段,电压较低,扩散障碍层的透氢能力大于固体电解质的泵氢能力,因而泵电流由固体电解质泵氢能力决定。其斜率可视为氢传感器电阻的倒数。

b. 极限电流平台区: 随着电压增加到一定程度,泵氢能力超过了障碍层的透氢能力时,电流由扩散障碍层的最大透氢能力决定,出现了较稳定的极限电流平台。

c. 过电压区: 电流随电压的增加继续增大,且增大的幅度变快。这是由质子导体固体电解质 $\text{BaCe}_{0.90}\text{Y}_{0.10}\text{O}_{3-\delta}$ 的电化学分解引起的。其反应表示如下:



$O_o^{\times}$: 固体电解质晶格中的氧离子;

$V_o^{\cdot\cdot}$: 固体电解质中的氧空位。

当质子导体产生电化学分解时, 固体电解质中的氧空位浓度增大, 同时产生一定的电子电导, 所以可以测得当电压增大时, 电流值增大很快。质子导体固体电解质的分解与测试温度和外加电压有很大的关系, 温度越高, 电压越大, 质子导体就越容易分解。

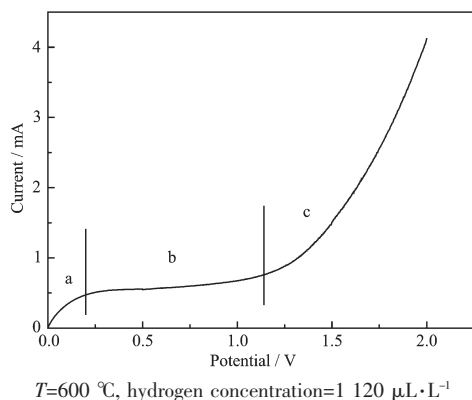


图 8 极限电流型氢传感器典型的电流-电位特征曲线

Fig.8 Typical current-potential characteristics of the limiting-current hydrogen sensor

图 9 为极限电流氢传感器不同测试温度下氢浓度与极限电流的关系。由图可知, 极限电流与氢浓度存在良好的线性关系, 相关系数均大于 0.995, 表明氢浓度小于 $17\,700\ \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 温度 $600\sim 800\ ^\circ\text{C}$ 范围内, 此氢传感器具有较好的氢敏性能。灵敏度是传感器的一个重要指标, 根据图 9 计算得 700 、 750 、 $800\ ^\circ\text{C}$ 此极限电流型氢传感器的灵敏度分别为: 0.147 、 0.365 、 $1.30\ \mu\text{A}\cdot(\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1})^{-1}$, 灵敏度随温度的增加而增加。

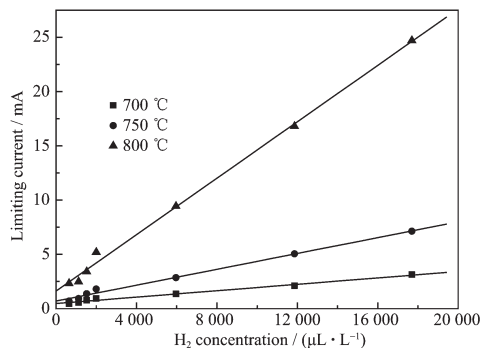


图 9 极限电流型氢传感器不同温度下氢浓度与极限电流的关系

Fig.9 Relationship between limiting current and H_2 concentration at different temperatures for the limiting-current hydrogen sensor

3 结 论

(1) 采用共压共烧法, 以 $\text{BaCe}_{0.90}\text{Y}_{0.10}\text{O}_{3-\delta}$ 为电解质, $\text{SrCe}_{0.95}\text{Tm}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ 为致密扩散层, 制备了致密扩散障碍层极限电流型氢传感器。XRD 和 SEM 结果表明, 此传感器上下两层均为单相致密的钙钛矿结构, 保证了氢气的扩散障碍效果。

(2) 氢传感器在氢浓度小于 $17\,700\ \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内具有较好的极限电流平台, 测量温度范围宽, 极限电流与氢浓度存在良好的线性关系, 相关系数均大于 0.995, 此传感器对氢的敏感性能优良。

(3) 氢传感器的灵敏度随温度的升高而增加, 在 700 、 750 、 $800\ ^\circ\text{C}$ 其灵敏度分别达到 0.147 、 0.365 、 $1.30\ \mu\text{A}\cdot(\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1})^{-1}$ 。

参考文献:

- [1] Yajima T, Koide K, Fukatsu N, et al. *Sensors and Actuators B*, **1993**,14(1~3):697~699
- [2] Yajima T, Koide K, Takai H, et al. *Solid State Ionics*, **1995**, **79**:333~337
- [3] Kurita N, Fukatsu N, Miyamoto S, et al. *Metallurgical and Materials Transactions B*, **1996**,27B:929~935
- [4] Fukatsu N, Kurita N, Koide K, et al. *Solid State Ionics*, **1998**, **113**~115:219~227
- [5] CHEN Wei (陈 威), WANG Chang-Zhen (王常珍), LIU Liang (刘 亮). *Acta Metallurgica Sinica (Jinshu Xuebao)*, **1995**,31(7):B305~B310
- [6] XU Xiu-Guang (徐秀光), WANG Chang-Zhen (王常珍), YU Hua-Long (于化龙), et al. *Journal of Northeastern University: Natural Science (Dongbei Daxue Xuebao: Ziran Kexu)*, **1996**, **17**(4):374~377
- [7] Zheng M H, Zhen X X. *Metallurgical and Materials Transactions B*, **1993**,24B:789~794
- [8] ZHENG Min-Hui (郑敏辉), CHEN Xiang (陈 祥). *Acta Metallurgica Sinica (Jinshu Xuebao)*, **1994**,30(5):238~242
- [9] Taniguchi N, Kuroha T, Nishimura C, et al. *Solid State Ionics*, **2005**,176(39~40):2979~2983
- [10] Garzon F, Raistrick I, Brosha E, et al. *Sensors and Actuators B*, **1998**,50:125~130
- [11] XIA Hui (夏 晖), LI Fu-Shen (李福森), WU Wei-Jiang (吴卫江), et al. *J. Inorganic Materials (Wuji Cailiao Xuebao)*, **2004**,19(2):411~416
- [12] Yamanaka S, Kurosaki K, Maekawa T, et al. *J. Nuclear Materials*, **2005**,344:61~66
- [13] LÜ Jing-De (吕敬德), WANG Ling (王 岭), GUO Hong-Xia (郭红霞), et al. *New Chemical Materials (Huagong Xinxing Cailiao)*, **2008**,36(3):1~4
- [14] Cheng S, Gupta V K, Lin J Y S. *Solid State Ionics*, **2005**, **176**:2653~2662