

Pd - Ag 合金在电化学氢传感器中的应用研究

肖 恺 闫一功 雷良才 杜元龙

(金属腐蚀与防护国家重点实验室 中国科学院金属研究所 沈阳 110016)

摘要 研究了 Pd - Ag 合金电极在 KOH 溶液中的电化学行为,讨论了 H 在 Pd - Ag 合金上的作用原理并推导出传感器响应信号和氢气量的定量关系,指出 Pd - Ag 合金适合于作为氢传感器的选择性催化阳极并研究了以 Pd - Ag 合金为阳极的电化学氢传感器的性能特点.

关键词 Pd - Ag 合金 H 传感器 电化学

中图分类号 TG172.3 **文献标识码** A **文章编号** 1002-6495(2002)03-0125-04

APPLICATION OF Pd - Ag ALLOY DIFFUSION ANODE FOR ELECTROCHEMICAL HYDROGEN SENSOR

XIAO Kai, YAN Yigong, LEI Liangcai, DU Yuanlong

(State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research,
The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016)

ABSTRACT In this article, the electrochemical performance of Pd - Ag alloy electrode in KOH alkaline solution was studied. The reaction mechanism of Pd(Pd - Ag) - H₂ system was discussed and the quantitative relationship between sensor response and hydrogen content was acquired. Pd - Ag alloy electrode is suitable for using as selective catalytic anode of hydrogen sensor. The electrochemical hydrogen sensor based on Pd - Ag alloy anode exhibits high sensitivity and good repetition.

KEY WORDS palladium - silver alloy, hydrogen, sensor, electrochemistry

自从一个世纪以前 Graham 发现 Pd 能吸收大量的 H 以后, Pd - H 体系得到了广泛的研究^[1]. 焦点是 Pd - H 相互作用的动力学以及其表面反应过程. Pd 及其合金与 H 相互作用的特殊性质可在许多领域得到应用, 例如高纯金属的制备、石油工业中氢气的分离纯化、工厂废气中回收氢^[2]以及燃料电池^[3].

在氢传感器中应用最普遍的催化物质是 Pd. H 在 Pd/ 气体界面上被 Pd 吸附并吸收, 进一步在 Pd/ 电解液界面上被氧化. 由于 H 在 Pd 中的溶解度很大(按体积计, 相当于 Pd 本身体积的 700 倍左右) 并且 Pd 对 H 具有很高的选择性, 所以 Pd 不但可以被用作净化氢的滤膜, 还可作为氢选择性膜.

近年研究发现 Pd 在室温下吸氢后有两种固溶体存在, 相和相 H/Pd < 0.008 为相, H/Pd > 0.067 为相). 改变 H 的压力和温度能影响相转

变成相. 因为不同相的晶格参数相差很大(根据 Pd/H 比率分别为 $a = 3.894 \text{ \AA}$, $a = 4.020 \text{ \AA}$), 引起相变的吸附/脱附循环重复能导致金属晶格的位错, 致使 Pd 经受几个吸氢放氢周期便会扭曲以至破损, 所以须抑制转变^[4]. 为了解决以上问题, 材料工作者一直在致力于开发实用 Pd 合金透氢材料, 对 Pd 体系合金透氢能力进行了大量的研究. 结果表明在现在所提出来的合金系列中, 以 Pd - Ag 合金为最好, 目前已实用化的为 Pd - Ag 合金^[5]透氢速率最大, 使用寿命最长. 此外, Pd - Ag 合金容易加工成型, 所以 Pd - Ag 合金比 Pd 得到更广泛的应用. Hartness^[6]利用 Pd - Ag 合金作为高温燃料电池的阳极增加了电流强度. Judan^[7]利用 Pd - Ag 合金制作了熔融电解质燃料电池. Makihara^[8]则利用 Pd - Ag 合金作为电池的离子导体膜.

本文主要研究了 Pd - Ag 电极的催化原理和定量关系, 并利用 Pd - Ag 合金作为阳极研制了一种燃料电池式的氢传感器.

1 实验方法

Pd - Ag 电极的制备. 氢扩散电极是 0.1 mm 厚

的 Pd - Ag 合金箔. 电极经氧化铝磨光, 并且在 50 % 乙醇溶液中进行超声波清洗, 然后用蒸馏水清洗.

电化学试验. 采用传统的三电极测量系统, Pd - Ag 合金电极为工作电极, Pt 电极为辅助电极, 甘汞电极为参比电极, 分别在 0.2 mol/L、7 mol/L 的 KOH 溶液里进行测量. 电解液预先用高纯氮气除去溶液中的氧气. 极化曲线测试采用美国 EG&G 公司的 PAR M 352 电化学测试系统, 扫描速度 0.2 mV/s, 极化曲线数据由 Corrview 软件分析处理, 同时获得自腐蚀电位和电流密度.

传感器的制备. 氢传感器的外壳是由 1Cr18Ni9Ti 不锈钢制成的圆柱形壳体. 传感器采用两电极体系. Pd - Ag 合金箔为传感器阳极窗口, 如图 1 所示, 阴极为氧化物粉末电极, 压缩在聚四氟乙烯套筒中, 用耐碱的石棉隔膜把阴极氧化物与电解液隔离, 中间用镍棒作为阴极导线引出. 电解液采用预电解的 0.2 mol/L 的 KOH 溶液, 以除去其中能自放电的杂质. 采用自行设计的原子氢无损检测系统测量传感器信号输出.

实验气体采用高纯氢气和高纯氮气进行配比.

2 结果与讨论

2.1 Pd - Ag 在 KOH 溶液中的电化学行为

图 2 是 Pd - Ag 合金在 KOH 溶液中的阳极电位扫描 $E - i$ 曲线. 通过比较 Pd - Ag 合金电极在不同浓度的 KOH 溶液中的极化行为可知, 当 KOH 溶液浓度为 0.2 mol/L 时, 在电位范围为 - 0.5 V ~ - 0.3 V 间电极的阳极电流很小, 而且在这个电位区间内, 合金中的 Pd 基本不被氧化, 在大于 - 0.3 V 电位向正方向移动时合金中的 Ag 开始被氧化为氧化银. 在 0.2 mol/L KOH 溶液里 Pd - Ag 合金在 - 0.5 V ~ - 0.3 V 间的维钝电流相当小, 故可认为在这个电位区间内 Pd - Ag 合金电极是稳定的. 当 KOH 溶液浓度为 7 mol/L 时, 在 - 0.5 V ~ - 0.3 V 电位区间内 Pd - Ag 合金电极的维钝电流已经相当

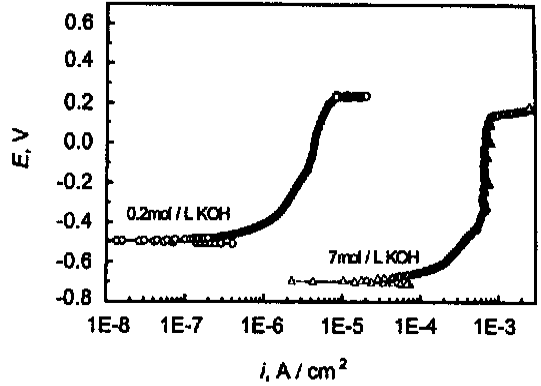


Fig. 2 Anodic polarization curve of Pd - Ag electrode in KOH solution

大, 所以我们认为用低浓度的 0.2 mol/L KOH 溶液作为传感器的电解液更为合适. Pd - Ag 合金电极作为氢传感器阳极时, 有足够宽的钝化电位区间, 以保证传感器输出电流完全是氢气氧化所产生的. 本氢传感器采用 0.2 mol/L KOH 溶液作为传感器电解液控制电位范围在 - 0.5 V ~ - 0.3 V 内, 结果传感器的背景电流很小.

2.2 Pd - Ag 电极对 H 的催化原理

催化效应在气体检测中起着至关重要的作用. 由于催化过程不仅控制着化学反应达到平衡的速度 (在气体检测中决定响应时间), 而且影响着选择性, 因此气体传感器的特性与催化物质有着直接的关系.

为定量讨论检测器对氢浓度的反应, 必须了解 Pd - H 体系的表面 - 气体间的作用机理. 因此, 关于气固界面上表面气体反应的能量转换机制的原子尺度的研究, 以及吸附 - 吸收 - 脱附过程的研究, 均具有非常重要的意义.

一般情况下, 氢检测的实验结果都被解释为氢浓度 (或氢分压) 的函数. 在气体浓度比较低且没有其它气体干扰的情况下, 根据气体动力学理论, 在 Pd 合金 - H 体系中某种气体表面碰撞分子的流量 ϕ_0 与气体分压 P_g 、气体分子重量 M_0 、绝对温度 T 具有如下比例关系^[9]:

$$\phi_0 = \frac{N_A P_g}{\sqrt{2 M_0 R T}} \quad 3 \times 10^{22} \frac{P_g}{\sqrt{M_0 T}} \quad (1)$$

式中: N_A 为阿伏加德罗常数; R 为气体常数. 大多数人希望能用一个可控制的实验参数, 例如氢分压 P_{H_2} , 来解释他们的传感器实验结果, 由此可用气相中分子氢分压的函数来表示俘获剂介质中的原子氢压. 为此, 需要在公式 (1) 的基础之上, 进一步引入

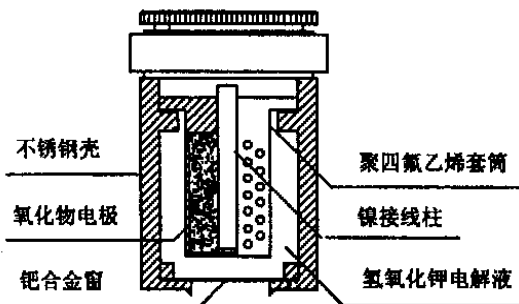


Fig. 1 Scheme of hydrogen sensor

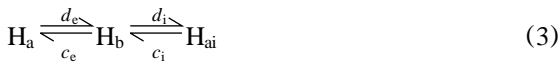
电极 - 基体界面、体内、表面吸收的氢原子数与氢分压 P_{H_2} 间的函数关系。

H 与催化物质 Pd 合金的作用原理为溶解 - 扩散机理。如图 3 所示, 首先, 吸附在催化剂金属表面的 H 分子在电极表面上发生分解; 然后 H 原子被吸收到电极 Pd - Ag 体内; 此后一些被吸收到电极 Pd 合金体内的原子继续扩散, 并最终扩散到金属和基体界面^[10]。

Lundstrom 用定量的方法描述了上述电化学过程, 指出^[11]: 吸附在表面的 H 原子和内界面的 H 原子存在平衡, 在惰性气氛中表面发生的唯一的反应是^[11]:



式中: H_a 表示吸附的 H 原子; c_1 、 d_1 表示反应速率常数。该反应表示了 H 在催化剂上的分解过程, 氢被吸收并扩散通过 Pd - Ag 膜后, 则发生另一反应为^[12]:



式中: H_b 表示 Pd 体内的 H 原子浓度; H_{ai} 表示内表面的 H 原子浓度。假设在 Pd - Ag 表面单位面积吸收 H 的位置的数目为 N_e , 在 Pd - Ag 基体界面上单位面积吸收 H 的位置的数目为 N_i , 可进一步得^[12]:

$$\frac{n_i}{N_i - n_i} = \frac{d_i}{c_i} \frac{n_b}{N_b - n_b} = \frac{c_e d_i}{d_e c_i} \frac{n_e}{N_e - n_e} \quad (4)$$

式中: N_b 表示 Pd - Ag 膜体内吸收点数; n_i 、 n_b 、 n_e , 分别代表 Pd - Ag 电极 - 基体界面、体内、表面吸收的 H 原子数。当正逆反应速率相等时有:

$$c_1 [H_2] = d_1 [H_a]^2 \quad (5)$$

联立式(2)、(4)、(5), 可得:

$$\frac{n_e}{N_e - n_e} = \sqrt{\frac{c_1}{d_1} P_{H_2}} \quad (6)$$

公式(6)给出了 Pd - Ag 表面吸收的位置的数目与氢分压间的函数关系。将氢分压被代入方程(6), 便可将实验结果表达为氢分压的函数。为更好地说明实验结果, 可以引入表面的氢覆盖率 $\theta_e = n_e / N_e$ 和在合金基体界面的氢覆盖率 $\theta_i = n_i / N_i$ 的概念。将

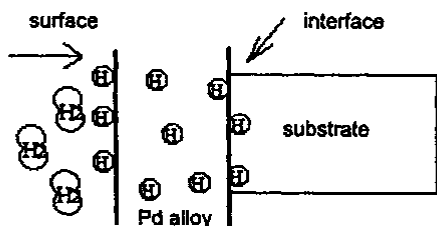


Fig. 3 Schematic digram of hydrogen association - solubility - diffusion on Palladium

θ_e 、 θ_i 代入方程(4)、(6)可得:

$$\frac{\theta_i}{1 - \theta_i} = A_H \frac{\theta_e}{1 - \theta_e} = K \sqrt{P_{H_2}} \quad (7)$$

式中: $A_H = c_e d_i / d_e c_i$; K 是由材料表面和界面上的吸收能决定的材料常数, 其表达式为:

$$K(T) = 2.5 \times 10^{-5} \frac{\sqrt{A_i}}{\sqrt{TM_0}} \exp\left(-\frac{E}{2RT}\right) \quad (8)$$

[Pa^{-1/2}]

式中: A 为温度常数, E_a 为吸附热/分子。如果在 Pd - Ag 电极 - H 体系中这种吸附是可溶解的, 大约 E_a 是 1 eV。由上, 氢覆盖率最终可以看作是氢分压的函数:

$$\theta_i = \frac{K(T) \sqrt{P_{H_2}}}{1 + K(T) \sqrt{P_{H_2}}} \quad (9)$$

在 $P_{H_2} < 20$ kPa 的情况下, 根据 Lundstrom 线性关系式可得测量信号 (电压、电流等) 与 H 原子覆盖率 θ_i 的关系:

$$i = \max i \quad (10)$$

\max 是表面完全覆盖时相对应的氢传感器的最大响应信号, 在饱和时 $\theta_i = \theta_{is}$ 。所以, 方程(10)可以表示为:

$$i_s = \max i_s \quad (11)$$

利用方程(10)和(11)可以得到:

$$i_s = \max \left(\frac{K(T) \sqrt{P_{H_2}}}{1 + K(T) \sqrt{P_{H_2}}} \right) \quad (12)$$

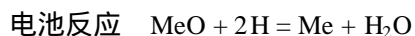
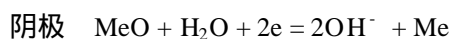
由此可见: 测量的反应信号 (电压、电流等) 与 H 的压力 (浓度) 成一定关系。方程(12)仅适用于清洁 (无氧化) 的 Pd 合金。

2.3 氢传感器

我们利用 Pd - Ag 合金研制了一种燃料电池型电化学氢传感器, 它以金属氧化物粉末为阴极, Pd - Ag 合金箔为阳极, 中间充以 KOH 电解液^[13], 其电池符号为:



氢传感器的电池反应为:



传感器采用两电极结构 (图 1), 外壳用退火的 1Cr18Ni9Ti 不锈钢材料。用 Pd - Ag 箔作为传感器的阳极, 同时用不极化的稳定的金属氧化物粉末电极作为传感器的辅助电极, 取代了复杂的恒电位仪系统。用零阻电流表测量传感器短路稳态电流值。

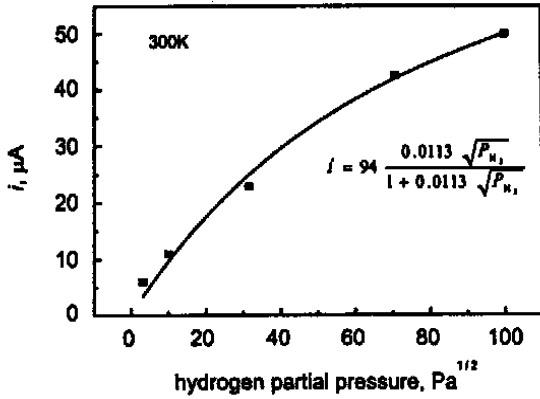


Fig. 4 Relationship of sensor current and square root of hydrogen pressure

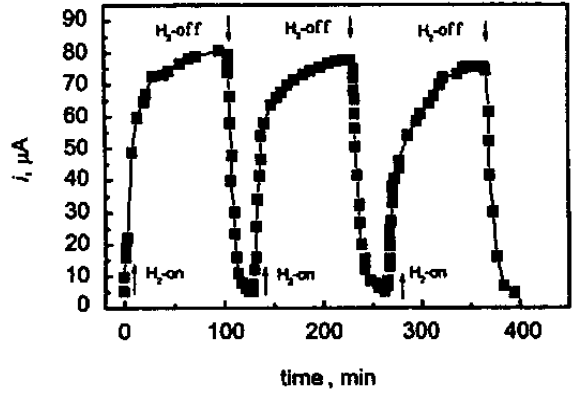


Fig. 5 Repetitiveness of hydrogen sensor

氢传感器在不同浓度氢气中的响应结果如图 4 所示,测量信号的电流值与 H 气分压的关系符合公

式(12), $i = 94 \frac{0.0113 \sqrt{P_{H_2}}}{1 + 0.0113 \sqrt{P_{H_2}}}$,可以看出以 Pd -

Ag 合金箔为选择性阳极的氢传感器有良好的响应性能.用 Pd - Ag 合金作阳极的氢电化学传感器有较好重复性,反复充/断氢数次,发现其稳定性和重复性良好,见图 5.

3 结论

1 Pd - Ag 合金在 0.2 mol/L KOH 溶液中有较大的电位区间作为氢传感器的阳极氧化区间,因此可以用作氢传感器的选择性催化阳极.

2 通过 Pd 合金 - H 体系的表面 - 气体间的作用机理,定量得出传感器测量的响应信号与氢的压力间的关系式:

$$i_s = \max \left(\frac{K(T) \sqrt{P_{H_2}}}{1 + K(T) \sqrt{P_{H_2}}} \right)$$

3 利用 Pd - Ag 合金作为传感器选择性阳极研制出一种新型的电化学氢传感器,有较好的选择

性和灵敏度,传感器信号输出与氢分压的关系符合关系式.

$$i = 94 \frac{0.0113 \sqrt{P_{H_2}}}{1 + 0.0113 \sqrt{P_{H_2}}}$$

参考文献:

- [1] E A Lewis. The Palladium Hydrogen System. New York ,Academic Press ,1967. 156
- [2] 曾立英,李士江. 稀有金属与工程 ,1998 ,27(4) :194
- [3] Cabot P L, Guezala E, Juan Casado. J. of the Electrochemical Society ,2000 ,147(1) :43
- [4] M Armgarth, D Soderberg, I Lundstrom. Appl. Phys. Lett. 1982 ,4- 1 :654
- [5] E Wicke, H Brodowsky, H Zuchner. Hydrogen in Metals II, Herausgeber :Springer - Verlag ,1978. 232
- [6] A J Hartner, M A Vertes. U. S. Pat. 3. 393. 098 ,1968
- [7] W Juda, M S Frant. U. S. Pat. 3497390 ,1970
- [8] H Makihara, T Uchida. Jpn. Pat. Appl. DE19646486 A1 ,1996
- [9] G A Somorjai. Principles of Surface Chemistry. Englewood Cliffs :Prentice - hall ,1972. 252
- [10] 菊地英一. 化学工业(日) ,1989 ,37(11) :51
- [11] K I Lundstrom. Sensors and actuators ,1981 ,403(1) :304
- [12] GJ Macly. IEEE, Electron Dev. 1985 ,ED - 32:1158
- [13] Du YL. Chin. Invent Pat. 99111971.0 ,1995