

固态电解质氢传感器的研究进展

肖 恺 闫一功 雷良才 杜元龙

(中国科学院金属研究所 金属腐蚀与防护国家重点实验室 沈阳 110016)

摘要 介绍了电化学固态氢传感器的基本原理和优点,重点阐述了氢传感器在测量金属中H的研究现状和存在的问题,并指出了固体电解质氢传感器的发展方向。

关键词 固态电解质传感器 电化学 H

中图分类号 TG174 **文献标识码** A **文章编号** 1002-6495(2001)03-0165-04

A REVIEW ON STUDIES OF SOLID - STATE ELECTROLYTE HYDROGEN SENSORS

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 This paper introduces the theoretical basis of electrochemical solid state electrolyte hydrogen sensors and its advantages. The review is emphasized on the present progress and problems related with sensors in detecting hydrogen of the metals. This review also looks forward to the development direction of the solid state electrolyte hydrogen sensors in the future.

KEY WORDS solid - state electrolyte sensor, electrochemistry, hydrogen

近年来,H已变成最有用的气体之一,在化学、食品、冶金、电子、材料、能源等工业中起着越来越重要的作用^[1,2]。但随着氢气的广泛应用不可避免的带来一些问题,如H的储存,因为H在空气中含量达4.65%就会引起爆炸^[3]。H进入金属设备会引起氢脆,产生极大危害。因此发展灵敏性的H检测器以防止由于H引起的事故是很重要的。这种装置应该能定量、有选择性的、连续监测环境中氢气的浓度。

目前氢传感器主要有压电、热电、光纤、半导体,这几种传感器存在着一些问题,如元件工作温度高,稳定性差,气体分辨率差,寿命低等。电化学传感器的设计和制作相对简单,易选择电解液,操作方法也比较灵活。如电位测量、电流测量、和其它电化学技术。传统的电化学传感器虽能在室温下工作,但由于利用液体电解质溶液往往存在泄漏、蒸发损失和腐蚀等问题。80年代至今,一类固态电解质电化学传感器迅速发展,与其它氢传感器相比有许多优点:

(1)使用寿命长。由于用固体电解质,传感器的

电子导电性很低,在电极活性物质与电解质之间没有严重腐蚀反应,不存在自放电现象。

(2)工作温度范围宽广。一般化学传感器的工作温度范围受液体电解质的沸点和冰点的限制,而固态电解质传感器则不受这种限制,因此其工作温度范围很宽。

(3)固态电解质传感器能耐强烈振动、冲击、旋转以及加速度等特殊要求,并且没有腐蚀液体,不会产生漏液和腐蚀危险。

(4)可满足传感器的微型化。现代电子仪器日趋小型化,而液态电解质的体积因素使传感器的微型化受到限制。固体电解质传感器没有这个限制,可以制作的更小。

本文简述了固态氢传感器的基本原理以及固态氢传感器在腐蚀检测中的应用和发展现状。

1 电化学氢传感器原理

电化学电池是由两个电极浸在离子电解液中组成的电路。每个电极都有自己的电位特性。固态电解质传感器是利用固体电解质这类较为特殊的化合物,在其中存在着开放隧道或开放层,流动的离子可以穿过它们而移动,其电导性强,几乎可以和强的液态电解质相比拟。近年来气体渗透型电极/固态质子

基、Bi 基以及其它多元复合氧化物. 这类电解质在较高的温度范围内具有高的离子电导和较好的稳定性.

Nishimura 和 Yamakawa 研究开发了一种陶瓷传感器^[20], 能检测高温 (823 K) 氢环境下渗透到钢的原子 H, 这种传感器使用一种新的质子导体固体电解质 (5 mol% $\text{Yb}_2\text{O}_3 - \text{SrCeO}_3$). 长期试验表明这种传感器在测 H 时非常稳定并且能提供和其它文献中一致的 H 参数 (氢渗、氢扩散、氢浓度). 所得结果表明陶瓷传感器能用来检测高温下渗透到材料中的 H. 然而, 目前的传感器在可靠性和稳定性方面还需要进一步提高. 可用于精确测量高温下 H 在普通钢和 2.25 Cr-Mo 钢中的扩散系数及其含量, 从而可预测 H 对化工设备的侵蚀.

在 Al 等轻金属冶炼中, 因金属在固体和熔融状态下对 H 的溶解度差异很大, 是导致轻金属材料氢脆性的重要因素. 因此, 现场测定熔融金属中的 H 活度是十分必要的. 北京科技大学的郑敏辉以自制成分为 $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-a}$ 的致密陶瓷管为固态电解质^[21], 用 Ca/CaH₂ 混合物为参比组装氢探头, 插入 Al 液构成氢浓差电化学电池:

$\text{Mo, Ca/CaH}_2 | \text{H}^+ \text{ conductor} | [\text{H}]_{\text{molten Al, Mo}}$
对高 H 含量 Al 液进行测定, 电动势稳定时间长达 1.8 ks, 用六氯乙烷脱氢处理时电动势也有迅速正确的响应. 此氢探头也可检测 Al 液中过饱和 H 含量并反映脱氢处理时 Al 液中 H 含量的变化.

Yajima 等报道了以 $\text{AlPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O} \text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_3$ 为固态参比电极的氢传感器^[22]. 传感器的电池构成为:

$\text{H}_2 + \text{Ar, Pt/CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-a}/\text{Pt, AlPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{LaCoO}_3$
在 700℃ 下工作相当稳定, 90% 的响应时间为 20 s, 且 EMF 与 H 分压对数值具有良好的线性关系.

Gee 用 Fray 研制的固态氢传感器验证了在硫-水混合物中 H 在钢中的释放和扩散^[23]. 该传感器能原位检测到腐蚀过程中进入钢试样的 H. 传感器用 Nasicon 膜作为固体电解质, 氢气作参比电极, Nasicon 是钠离子超离子导体 (即 Na^+ superionic Conductor) 的简称, 其一般分子式为 $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$. Nasicon 晶体是由 ZrO_6 八面体和 $(\text{P, Si})\text{O}_4$ 四面体共角相连所形成的三维网络结构, Na^+ 离子位于三维结构的隧道里, 因此具有很高的离子电导率. 测量硫化物腐蚀过程中进入的 H 时, 将传感器倒放, 氢气 (参比) 通过圆柱. 腐蚀池用一玻

璃管与试样相联. 用一电位仪测定由于钢中不同的 H 浓度和参比 H 相比产生的不同电位. 此传感器还没有在工业中得到实际应用.

Y Tan 和 T C Tan 把 9% 的 yttria-stabilized zirconia (YSZ) 片夹在两层 Pt 膜中间制成固态氢传感器, 其中一 Pt 膜上覆有一层组分为 $7\text{CuO}10\text{ZnO}3\text{Al}_2\text{O}_3$ 的多孔催化剂, 在高温下能催化氧化氢. 该传感器在 688 ~ 773 K 含氢量为 0 ~ 0.145% 的混合气中都有良好的反应特性和灵敏性. 在含氧气和氢气、氮气的混合气中测定了 H 的灵敏特性^[24].

Miura 和 Harada 研制了一种在室温下检测 H 的固态质子 (锶酸) 电导传感器^[25]. 传感器具有四探头型结构, 里面有两个 Ag 探头, 外面有两个 Pd 电极. 外面两电极短路时里面两探头电位差作为输出信号. 其电池表示:

$\text{Pd}_1 | \text{AAS, Ag}_1, \text{AAD, Ag}_2, \text{AAS} | \text{Pd}_2, \text{AAS, sample gas}$
实验发现输出与 H 浓度成比例而与相对湿度无关.

Lwahara 和 Uchida 等研制了一种基于 $\text{BaCe}_{0.90}\text{Nd}_{0.10}\text{O}_{3-a}$ 高温质子氧化物陶瓷的氢浓度传感器, 这种能斯特氢传感器能随 H 分压的不同产生稳定的电驱动力, 反应速度快^[26]. 由于它的高质子导电性, 传感器有非常高的工作温度范围, 从 200℃ 到 900℃. 在 200℃ 时传感器对 H 有良好的选择性. 主要用于冶金和化工装置中. 可设计出两种类型的传感器, 其一用于 400℃ ~ 1000℃, 其二用于常温小尺寸. 氧化物陶瓷薄片作为固体电解质, 两面覆盖有多孔 Pt 电极. 一端通定量氢气作为参比, 另一面通被测氢气. 传感器的输出电位是 H 分压的函数.

Nobuyoshi Hara 和 Macdonald 研制了一种能原位测量高温水溶液中 H 的浓度的氢传感器^[27]. 这种传感器是用氧化钇作稳定剂, 氧化锆 (9% Y_2O_3) 作为固体电解质, $\text{Ag} - \text{O}_2$ 参比电极, 用一种贵金属 (Pt 或 Pd) 覆盖在聚四氟乙烯薄膜上作为工作电极. 工作电极上覆有一层 PTFE 膜以避免和环境直接接触, 与 YSZ 接触的 Ag 粉末电极在超过 250℃ 时作为可逆氧电极工作. 电池表示为:

$\text{Ag} - \text{O}_2 (\text{in air}) | \text{ZrO}_2 (\text{Y}_2\text{O}_3), \text{H}_{\text{ads}} (\text{Pt or Pd}), \text{H}_2 (\text{in PTFE}) | \text{H}_2$

用该传感器测定了 300℃ 下气体混合物和水溶液中的 H, H 的浓度为 0.001 ~ 100%. 传感器对混合物或水溶液中 H 浓度的变化反应灵敏. 传感器的被测电位和 H 浓度的对数之间成线性关系, O 对传感器

的电位稍有影响,但溶液酸度对传感器输出电位无影响.主要是用于测量热电站中热传输系统和超临界水氧化系统中高温水溶液环境里的金属和合金的腐蚀.

3 总结与展望

电化学固态氢传感器具有耐高温、选择性好,同时具有装配简单,便于微型化集成化的特点.因此广泛应用于实时原位的现场监测.但它也有明显的缺点,如有机固体电解质的比电导一般都较小,而无机固体电解质使用温度高、响应时间长等.因此,开发高活性、高选择性的高温催化剂是十分必要的.另一方面,就固体电解质而言,(1)建立陶瓷的薄膜化和纳米及孔的多孔膜制备工艺;(2)还需要深入研究电极材料和优化电解质以进一步改善其性能.为使传感器电阻尽可能小,并且增强电解质隔膜的机械强度,需要建立在多孔陶瓷膜表面制备固体电解质膜的工艺.目前,随着第三代固体电解质燃料电池研究的展开,陶瓷的薄膜化和气体电极的制造技术都有了相当迅速的发展,这些技术都可用于固体电解质氢传感器.但是,由于稳定氧化锆和钙钛型复合氧化物要在 700℃ 以上高温下才能适用.因此,必须进一步开发离子导电性更高的固体电解质材料,以提高反应速度、扩大使用温度范围和降低传感器成本.

目前,随着我国石油、天然气的开发,对 H 敏感的各种高强度材料的使用日益广泛.另外,钢铁、Al 等材料的冶炼,锅炉和承压容器的酸洗除锈除垢,加 H 反应器的脆裂等都需要研究发展在线监测的氢传感器.虽然氢传感器已有很大的发展,但目前能应用于工业环境中的还不多.因此,微型、简单、在线、能适用于各种温度环境、实时监测的电化学氢传感器是未来发展的方向.

参考文献:

- [1] Vaz de Campos E F P. *Int. J. Hydrogen Energy*, 1987, 12: 847
 [2] Peschka W. *Int. J. Hydrogen Energy*, 1987, 12: 753

- [3] Weast R C. *Handbook of chemistry and physics* (CRC, Cleveland). 1976. D-107
 [4] Sienko M J, Plane R A. *Chemistry: principle and Properties* New [12] York, 1966. 304.
 [5] Jerus P, Clearfield. *Solid State Ionics*, 1982, 6: 79
 [6] England W A, Cross M, Hammett A, et al. *Solid State Ionics*, 1980, 1: 231
 [7] Howe A T, Shilton M G. J. *Solid State Chem.*, 1979, 28: 345
 [8] Childs P E, Howe A T, Shilton M G. J. *Power Sources*, 1978, 3: 10
 [9] Howe A T, Sheffield S H, Childs P E, et al. *Thin Solid films*, 1980, 67: 365
 [10] Lubdsgaad J S, Malling J, Birchall M L. *Solid State Ionics*, 1982, 7: 53
 [11] Schoonman J, Francedchetti D R, Hanneken J W. *Phys. Chem.* 1982, 86: 701
 [12] Kumar R V, Fray D J. *Sensors and Actuators*, 1988, 15: 185
 [13] Lyon S B, Fray D J. *Solid State Ionics*, 1983, 9-10: 1295
 [14] Eagles K A, Fray D J. in *proceedings of the conference U. K. Corrosion 1984*. 199
 [15] Lyon S B, Fray D J. *J. Brit. Corros.*, 1984, 19: 23
 [16] Hultquist G. *Corrosion Sci.*, 1986, 26: 173
 [17] Liaw B Y, Deublien G, Huggins R A. in *proceedings of the Symposium on Chemical Sensors*, edited by Turner D, 1987. 87-9: 91
 [18] Morris D R, Wan L. *Corrosion*, 1995, 51(4): 301
 [19] Miura N, Harada T, Yamazoe N. in *proceedings of the Symposium on chemical sensors*, edited by turner D, 1987. 87-9: 163
 [20] Nishimura R, Toba K, Yamakawa K. *Corrosion Science*, 1996, 38(4): 611
 [21] 郑敏辉, 陈祥. *金属学报*, 1994, 30(5): B238
 [22] Yajima T, Kazeoka H, Yogo T, et al. *Solid State Ionics* 1991, 47: 101
 [23] Gee R, Fray. *Corrosion Sci.*, 1995, 37(12): 2003
 [24] Tan Y, Tan T C. J. *Electrochem. Soc.*, 1995, 142(6): 1923
 [25] Miura N, Harada T, Yamazoe N. *J. Electrochem. Soc.*, 1989, 136(4): 1215
 [26] Lwahara H, Uchida H, Ogaki K. *J. Electrochem. Soc.* 1991, 138(1): 295
 [27] Nobuyoshi, Hara, Digby, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, 144(12): 4152