

Studies on Hydrogen Catalytic Sensor Based on $H_3PW_{12}O_{40}-H_2O-H_3PO_4$ Composite Electrolyte*

GUO Gui-bao^{1,2}, ZHOU Cong-yu², AN Sheng-li^{1,3*}

1. School of Metallurgical and Ecological Engineering University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;
2. School of Biological and Chemical Engineering, Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou Mongolia 014010, China;
3. School of Material and Metallurgy Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou Mongolia 014010, China

Abstract: A novel electrolyte of phosphotungstic acid (PWA) doped with P_2O_5 was prepared. The effect of relative humidity on the conductivity of the electrolyte was investigated by the impedance at room temperature. The results indicated that the conductivity of $H_3PW_{12}O_{40}-H_2O-H_3PO_4$ (PWAP) electrolyte was 0.045 S/cm at room temperature. The conductivity of the electrolyte changes slightly at a relative humidity range of 20%~80%. The weightlessness of PWAP electrolyte heated to 40°C was less than 2%, which indicated that retained water ability was good. The electrode was prepared from Pt/C powder mixed with Teflon by the mixture-pressing method for H_2 electrochemical sensor prepared with the PWAP electrolyte. The sensor element is composed of the following electrochemical cell: (reference electrode) air, Pt/C | PWAP | Pt/C, H_2 (in N_2) (sensing electrode). The effects of the relative humidity on the sensing potential are presented.

Key words: hydrogen sensor; electrochemistry; phosphotungstic acid; mixture-pressing method
EEACC: 7230

室温全固态电位型氢传感器研究*

郭贵宝^{1,2}, 周从雨², 安胜利^{1,3*}

1. 北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083;
2. 内蒙古科技大学生物与化学工程学院, 内蒙古 包头 014010;
3. 内蒙古科技大学材料与冶金工程学院, 内蒙古 包头 014010

摘要:以磷钨酸(PWA)为基质,加入适量的 P_2O_5 ,制备 $(H_3PW_{12}O_{40}-H_2O-H_3PO_4)$ (PWAP)电解质,并研究了相对湿度对电解质电导率的影响。结果表明:PWAP 电解质,室温电导率达到 0.045 S/cm;相对湿度在 20%~80%范围内,电解质的电导率变化不大;在 40°C下长时间放置,电解质的质量损失小于 2%,表明其常温保水性好。将电解质应用于氢气传感器中,利用混合压膜的方法制作传感催化电极和对电极,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, Pt/C | PWAP | Pt/C, H_2 (在 N_2 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,以及相对湿度对氢气传感性能的影响。

关键词: 氢气传感器; 电化学; 磷钨酸电解质; 混合压膜

中图分类号: TQ056 · 17

文献标识码: A

文章编号: 1004-1699(2008)12-1986-04

氢气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。检测 H_2 气体有很多方法^[1],其中电化学气体
传感器以其测量精度高、范围宽、价格低廉、易于现

场监测等优点而受到人们的重视^[2-3]。这类传感器
基本都采用液态电解质,这就使电解液的蒸发或污
染会导致传感器信号衰降,使用寿命短。因此,人们
自然将注意力转向固体电解质的研究^[4]。目前广泛

基金项目:内蒙古自治区优秀学科带头人基金项目资助(20071103);内蒙古科技计划项目资助(2008)

收稿日期:2008-06-10 修改日期:2008-09-16

应用的质子交换膜—DuPont 公司生产的 Nafion 膜,尽管有较好的质子传导性,但其存在着诸如较差的保水性、昂贵的价格等无法克服的问题^[5],限制了 Nafion 膜在传感器中的发展。为此,国内外学者开发合成了一些新型质子交换膜,包括共混膜^[6]、无机-有机复合膜^[7-8]、接枝膜^[9]等。

本文将吸水性强的 P_2O_5 掺杂到磷钨酸 ($H_3PW_{12}O_{40} \cdot 29H_2O$, PWA) 中,制备了一种新型的保水性 $H_3PW_{12}O_{40} \cdot H_2O \cdot H_3PO_4$ (PWAP) 电解质,并将其应用于电位型 H_2 传感器中进行了性能测试。

1 实验部分

1.1 主要原料

P_2O_5 (分析纯,天津光复精细化工研究所);磷钨酸 ($H_3PW_{12}O_{40} \cdot xH_2O$) (分析纯,天津光复精细化工研究所),分子量 2880.3; Pt/C (Vulcan XC-72R, Cabot 公司)。

1.2 电池的基本结构及固态电解质 PWAP、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:

空气, Pt/C | PWAP | Pt/C, H_2 (在 N_2 中)。

混合磷钨酸和 P_2O_5 , P_2O_5 质量分数为 7%, 将混合物放入玻璃表面皿中放置 24 h 使其充分吸水, 再将充分吸水的混合物放入压片机中粗压成片, 最后将该片放入液压机中, 在 16 MPa 压强下压制成直径约为 10 mm, 厚度为 1~2 mm 的圆片状 PWAP 电解质试样, 然后用带酒精的脱脂棉把圆片表面擦洗干净备用。

称取一定量的 60% Pt/C (Vulcan XC-72) 催化剂, 滴加 Nafion 乳液, 加入乙二醇适量, 进行电动搅拌 4h。搅拌均匀后, 将其均匀地涂抹在碳纸上, 然后将其放入烘箱中, 在 120℃ 下烘干, 反复多次, 制得气体扩散电极, 用 5% Nafion 乳液做粘结剂, 在工作电极、对电极中间夹上 PWAP 电解质, 在室温 4×10^3 Pa 压力下冷压 5min 得到电极和 PWAP 电解质的集合体, 结构如图 1 所示。



图1 传感器的电极体结构图

将电解质与电极组件放在有机玻璃夹板之间, 利用钛网收集电流, 部分钛网凸探出以便接线, 用螺栓将电解质与电极和夹板固定在一起, 组装成传感

器。

1.3 仪器与测试

1.3.1 电解质电导率测定

将圆片状电解质试样放置在一定湿度的恒温恒湿箱中 24 h, 取出后在同一温度 (25℃) 下, 采用 2 电极交流阻抗法对该试样进行电导率的测定^[9]。测量过程中, 英国 Solarton 公司生产的 SI 1287 型电化学综合测试仪的相关参数为: 室温, 交流振幅 10 mV, 初始频率 1 MHz, 终止频率 0.1 Hz。电解质试样的电导率可通过式 (1) 计算。

$$\sigma = \frac{L}{AR} \quad (1)$$

式中, σ 为电导率, R 为电解质电阻, L 为电解质的厚度, A 为电极和电解质接触的面积。

1.3.2 电解质保水率的测定

在常温、相对湿度为 30% 的条件下, 将 PWAP 电解质放置 10 h 后, 取出迅速称重, 然后放入恒温烘箱中, 测定不同时间下电解质的质量, 保水率可按下式计算: $B(\%) = m_1/m_2 \times 100\%$

式中: $B(\%)$ —保水率;

m_1 —一定时脱水后电解质的质量/g;

m_2 —充分吸水后电解质的质量/g。

1.3.3 H_2 传感器输出信号测试

将传感器的工作电极、对电极分别与英国 Solarton 公司生产的 SI 1287 型电化学综合测试仪的工作电极、对电极相连接。空气中的氧气自然对流进入对电极; 用 RCS2000-A 型自动配气仪配制氮气稀释一定浓度的 H_2 作为标准气体, 以一定流速流入工作电极。所有测试均在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 相对湿度对电解质电导率的影响

室温下 PWAP 电解质在不同湿度下的电导率如图 2 所示。

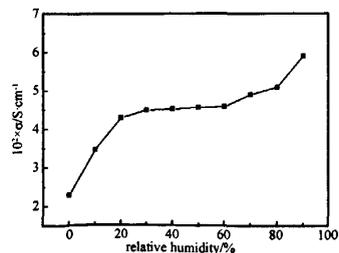


图2 相对湿度对电解质的电导率的影响

由图 2 可知, 电解质的电导率随着相对湿度的增大而增大, 其电导率从 0.02 S/cm 增至 0.059 S/cm, 当相对湿度在 20%~70% 时, 其电导率基本保持

不变。

在电解质中, P_2O_5 吸水形成水合 H_3PO_4 , 是质子导体, 具有较高的电导率。在环境相对湿度为零时, 由于 H_3PO_4 的自解离和自脱水特性, 即使在无水条件下, 电解质仍保持一定的含水量, 具有较高的电导率。另外, 由于磷酸的不易失水, 使得电解质的保水性能有较大的提高。相对湿度在 20%~80% 范围内, 磷酸从环境中吸收的水达到饱和, 使电解质的电导率变化不大。

2.2 $H_3PW_{12}O_{40}-H_2O-H_3PO_4$ 电解质保水率的测定

在相对湿度为 30% 的条件下, PWAP 电解质放置 10h 后, 考察不同温度下该膜保水率与时间的关系, 结果见图 3。从图 3 可知, 经相同时间干燥, 40℃、60℃、80℃ 下该膜的保水率呈递减趋势, 在 40℃ 干燥 15 h 保水率达 98%, 即使在 80℃ 干燥, 保水率仍达 84%。由此可见, PWAP 电解质的常温保水性好。

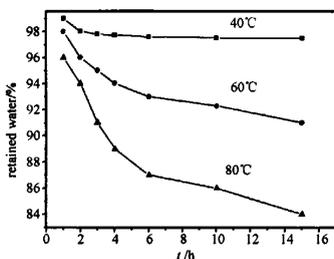
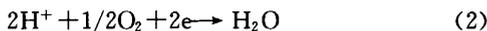


图 3 不同温度下 PWAP 电解质保水率与时间的关系

2.3 传感器的性能检测线性关系

2.3.1 传感器的线性关系

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。E. A. Ticianelli 等^[10]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区域的大小及吸附量。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稳态电势。阴极极化曲线符合塔费尔方程:

$$V_{(A)} = a + b \lg(I_{(A)}) \quad (4)$$

式中, $V_{(A)}$ 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:

$$I_{(B)} = k \varphi_{(H_2)} \quad (k \text{ 为常数}) \quad (5)$$

稳态时 $I_{(A)} = I_{(B)}$, 传感器电位响应值如下式:

$$V_m = a + b \lg(\varphi_{(H_2)}) \quad (6)$$

从式(6)可知传感器的电位响应值与 $\varphi_{(H_2)}$ 的对数值成线性关系。

该实验控制混合气体的体积流量为 40 mL/min, 将纯氮气和待测气体氢配制成具有不同浓度的氢气混合气体, 该传感器的电流响应信号与测量时间关系如图 4, 其响应信号与气体浓度的线性关系如图 5 所示。

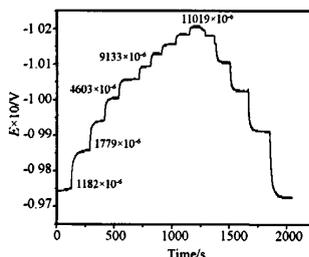


图 4 不同 H_2 浓度下的 E-t 曲线

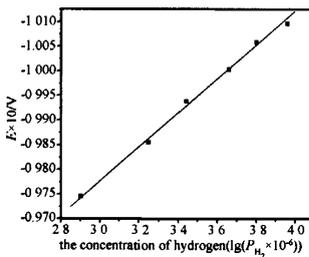


图 5 传感器的电位响应值与氢气中氢气体积分数的关系

由图 5 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 体积分数的对数值成线性关系, 对于 N_2 中的 H_2 该体积分数的范围为 9133×10^{-6} 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。这与原理部分相吻合。

2.3.2 传感器的响应时间

对于电化学气体传感器来说, 传感器的响应时间和恢复时间是最重要的性能指标之一。PWAP 电解质全固态氢气传感器的响应时间曲线如图 6 所示。

从图 6 可以看出, 该传感器有较快的响应。响应时间((90% 示值) 约为 14 s, 回零时间((90% 示值) 约为 24 s。这表明这种传感器的响应时间和恢复时间都要小于文献报道的全液态氢气体传感器和半固态氢气体传感器。这是因为有电解液的存在时, 气体到达电极表面都需要经过液相扩散, 因而响应时间较长。由于离子交换膜(接枝磺化膜)的加

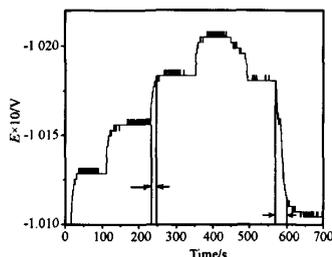


图 6 传感器的响应时间(温度:25℃,湿度:30%)

入,使气体直接在催化剂上反应,而不需经过液相扩散,故响应时间较快。

2.3.3 相对湿度对传感器响应信号的影响

将传感器放在恒温恒湿箱中。无水 CaSO_4 , $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, NaCl , K_2SO_4 和蒸馏水在室温下,可使箱内的湿度维持在 0, 32%, 56%, 75%, 96%, 100% 之间。改变环境湿度,检测传感器对 H_2 响应值的变化。在室温下,通入 H_2 的浓度为 1.779×10^{-6} , 气体的流速为 40 mL/min。传感器响应信号与环境相对湿度的变化如图 7 所示。

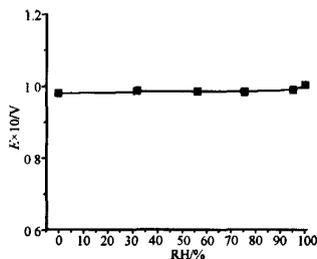


图 7 传感器响应信号与相对湿度的关系

结果说明这种传感器对环境湿度的变化不敏感。

3 结论

(1) 磷钨酸(PWA)中添加 P_2O_5 形成的 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ 固态电解质在室温下具有较高的电导率,相对湿度在 20%~80% 范围内,电

解质的电导率变化不大,因此作为氢传感器的固态电解质是较为理想的。

(2) 在氢气的浓度为 $779 \times 10^{-6} \sim 9.113 \times 10^{-6}$ 的范围内,传感器的电位响应值与氢气浓度的对数成线性关系;传感器的电位响应值随湿度变化较小。

参考文献:

- [1] 李熙, 何秀丽, 李建平, 等. 基于单个 SnO_2 传感器的 CO/H_2 混合气体定量分析[J]. 传感技术学报, 2007, 20(10): 2169-2173.
- [2] 韩弼, 徐静平, 黎沛涛等. N_2O 氧化制备 MgSiC 氢传感器的响应特性分析[J]. 传感技术学报, 2004, (2): 285-288.
- [3] Sakthivel M, Weppner W. Development of a Hydrogen Sensor Based on Solid Polymer Electrolyte Membranes [J]. Sensors & Actuators, B, 2006, 113 (2): 998-1004.
- [4] Yamazoe N. Toward Innovations of Gas Sensor Technology [J]. Sensors and Actuators B, 2005, 108: 2-14.
- [5] Anantaraman A V, Gardner C L. Studies on Ion-Exchange Membranes; I. Effect of Humidity on the Conductivity of Nafion [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1996, 414(2): 115-120.
- [6] Honma I, Nomura S, Nakajima H. Protonic Conducting Organic/Inorganic Nanocomposites for Polymer Electrolyte Membrane [J]. Journal of Membrane Science, 2001, 185: 83-94.
- [7] Honma I, Takeda Y, Bae J M. Protonic Conducting Properties of Sol-Gel Derived Organic/Inorganic Nanocomposite Membranes Doped with Acidic Functional Molecules [J]. Solid State Ionics, 1999, 120: 255-264.
- [8] Shao Zhi-gang, Prabhuram Joghee, I-Ming Hsing. Preparation and Characterization of Hybrid Nafion-Silica Membrane Doped with Phosphotungstic Acid for Proton Exchange Membrane Fuel Cells [J]. Journal of Membrane Science, 2004, 229: 43-51.
- [9] Qiu Xiping, Li Wenqiong, Zhang Shicao, Liang Hongying, Zhu Wentao. The Microstructure and Character of the PVDF-g-PSSA Membrane Prepared by Solution Grafting [J]. Journal of The Electrochemical Society, 2003, 150 (7): 917-921.
- [10] Ticianelli E A. Triple Contact Point of Gas Reaction [J]. Applied Electrochem, 1991, 19: 597-605.



郭贵宝(1970-),男,汉族,山西朔州人,北京科技大学在职博士研究生,副教授职称,现任内蒙古科技大学生物与化学工程学院应用化学系教师,先后发表论文多篇,主要从事固体电解质材料和传感器方面的研究,gg66733@sohu.com



安胜利(1961-),男,汉族,内蒙古察右前旗人,北京科技大学博士生导师,教授职称,现任内蒙古科技大学党委副书记、副校长,从事冶金工程、稀土纳米材料、固体电化学及器件等方面的研究,发表学术论文 80 多篇,其中 SCI、EI 收录 20 余篇,shengli_an@126.com

作者: 郭贵宝, 周从雨, 安胜利, GUO Gui-bao, ZHOU Cong-yu, AN Sheng-li
 作者单位: 郭贵宝, GUO Gui-bao(北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京, 100083; 内蒙古科技大学生物与化学工程学院, 内蒙古, 包头, 014010), 周从雨, ZHOU Cong-yu(内蒙古科技大学生物与化学工程学院, 内蒙古, 包头, 014010), 安胜利, AN Sheng-li(北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京, 100083; 内蒙古科技大学材料与冶金工程学院, 内蒙古, 包头, 014010)
 刊名: 传感技术学报 ISTIC PKU
 英文刊名: CHINESE JOURNAL OF SENSORS AND ACTUATORS
 年, 卷(期): 2008, 21(12)
 引用次数: 0次

参考文献(10条)

- 李熙. 何秀丽. 李建平. 张阳. 基于单个SnO₂传感器的CO/H₂混合气体定量分析[期刊论文]-[传感技术学报](#) 2007(10)
- 韩弼. 徐静平. 黎沛涛. 李艳萍. N₂O氧化制备MISiC氢传感器的响应特性分析[期刊论文]-[传感技术学报](#) 2004(2)
- Sekthivel M. Weppner W. [Development of a Hydrogen Sensor Based on Solid Polymer Electrolyte Membranes](#) 2006(2)
- Yarnazoe N. [Toward Innovations of Gas Sensor Technology](#) 2005
- Anantaraman A V. Gardner C L. [Studies on Ion-Exchange Membranes:I. Effect of Humidity on the Conductivity of Nafion](#) 1996(2)
- Honma I. Nomura S. Nakajima H. [Protonic Conducting Organic/Inorganic Nanocomposites for Polymer Electrolyte Membrane](#) 2001
- Honma I. Takeda Y. Bae J M. [Protonic Conducting Properties of Sol-Gel Derived Organic/Inorganic Nanocomposite Membranes Doped with Acidic Functional Molecules](#) 1999
- Shao Zhi-gang. Prabhuram Joghee. I-Ming Hsing. [Preparation and Characterization of Hybrid Na⁺-Silica Membrane Doped with Phosphotungstic Acid for Proton Exchange Membrane Fuel Cells](#) 2004
- Qiu Xiping. Li Wenqiong. Zhang Shicao. Liang Hongying. Zhu Wentao. [The Microstructure and Character of the PVDF-g-SSA Membrane Prepared by Solution Grafting](#) 2003(7)
- Ticianelli E A. [Triple Contact Point of Gas Reaction](#) 1991

相似文献(10条)

- 学位论文 孟淑敏. [PVDF聚合物电解质膜电化学氢气传感器的研制](#) 2008
 电化学气体传感器由于具有检测气体种类多、浓度范围宽、体积小、价格低、测量精度高、可用于现场直接检测等优点, 在环境监测与安全生产等领域中得到广泛应用。但这类传感器也存在着一定的问题, 即使使用寿命较短。为了解决这个问题, 同时也为适应一些特殊行业对气体传感器体积的要求, 人们将研究重点集中到固体电解质上, 希望能延长传感器的使用寿命并实现其微型化。目前, 利用固体高聚物电解质(SPE)研制电化学传感器已成为电化学气体传感器研究的国际热点。 本文以具有优良物理化学性质的聚偏氟乙烯(PVDF)为膜材料, 采用流延法制备SPE。为避免加入固体无机物产生颗粒团聚, 采用向PVDF中掺杂液体SiCl₄和H₃PO₄无机保水材料提高膜的保水性和导电性。通过研究掺杂物加入量、制膜烘干温度和保温时间对膜性能的影响, 摸索出性能良好聚合物膜的制备条件: 烘干温度70℃, 保温时间2h。用X-射线衍射、红外光谱分析法、扫描电镜等分析PVDF质子交换膜结构及形貌特征, 结果表明掺杂的无机物在PVDF晶体内部形成均匀贯穿的质子传导通道。制备的聚合物膜保水性和电导率均高于Nafion117, 膜的机械性能良好, 从制膜成本、膜的导电性、膜的机械性能和膜的保水性等综合性能考虑, 这种新型PVDF质子交换膜极有可能成为Nafion膜的优良替代膜。 选取电导率高(SiCl₄掺入量为20%, H₃PO₄掺入量为30%, 室温电导率0.02775·cm⁻¹)、综合性能良好的聚合物膜作为传感器的电解质, 组装室温全固态电化学H₂传感器。通过实验确定工作条件后, 对传感器的性能进行测试。以铂为催化剂, 采用气体扩散电极, 在恒电位0.1V下, 流速为238ml/min, 氢气浓度在14~508ppm的范围内能保持非常好的线性关系, 传感器的响应时间和回复时间分别为42s和65s, 传感器性能稳定, 灵敏度高和重现性良好, 为研制出小型化、长寿命的传感器开拓了一条可行之路。
- 期刊论文 张洪泉. 范茂军. ZHANG Hong-quan. FAN Mao-jun. [微双桥结构氢气传感技术研究 - 仪表技术与传感器](#) 2009(z1)
 基于催化燃烧式气体传感原理, 提出了利用MEMS技术将电化学生成的Al₂O₃膜加工成微双桥结构载体, 采用平面薄膜工艺制作铂薄膜热敏电阻, 涂敷Al₂O₃-ZrO₂-ThO₂-Pd和Al₂O₃-ZrO₂-ThO₂形成催化敏感桥臂和温湿度补偿桥臂, 实现在微双桥上催化桥臂和补偿桥臂的单片集成, 制作出氢气传感器。测试结果表明: 传感器可实现体积分数0~40 000×10⁻⁶氢气检测, 具有线性输出特性, 温度为5~45 ℃的传感器的最大零点输出优于±1.0%。
- 学位论文 黄琰. [基于热电转换技术的薄膜氢气传感器的研究](#) 2008
 氢能具有燃烧放热量高、对环境无污染、来源广泛等优点, 已经被认为是人类未来的主要能源。由于氢气无色无味难以察觉, 并且在很宽浓度范围

内(4.65-93.9vol%)易燃易爆,因此其操作具有很高的危险性。目前市场销售的氢气传感器,多为半导体型和电化学型,结构复杂、成本高、易受气体干扰。并且由于能测量的浓度范围较窄(0-0.1vol%),无法对氢气泄露后在较宽浓度范围内进行监测和安全评估。近年来,由于燃料电池等氢能技术的快速发展和逐步应用,氢能安全技术,尤其是氢气传感器的研究受到了格外的重视。

热电阻型氢气传感器利用氢气的氧化放热反应,在热材料上建立温度差,通过测量产生的电压值计算得到氢气浓度。本文通过对热电阻型氢气传感器的主要部件进行研究和优化,开发出结构简单,能在室温下工作,具有较高灵敏度的氢气传感器。该传感器不仅能满足国家标准GB15322对可燃气体传感器的要求,与市场先进的氢气传感器产品比较,其性能具有较大的优势。组成相关的Labview数据采集和分析软件的开发,形成了多探头氢气在线监测系统,并在涉氢工厂进行了实地测试。结果表明,该热电阻型传感器不仅能准确测试出每一次的氢气泄漏,还可对氢气浓度相对于爆炸极限进行安全评估。

本论文的主要研究工作和获得的结果如下: (1)采用Bi-Te混合粉末直接作为靶材,开发出新的薄膜溅射制备工艺,通过相同溅射功率下薄膜和靶材成分的对比,获得制备特定薄膜成分的工艺。该溅射方法能较好地解决传统溅射工艺中靶材利用率低、成分易偏差等缺点。

(2)制备出不同组分的热电薄膜,并对其热电性能进行测量,采用加热器代替催化部件,组成氢气传感器。在相同测试条件下,通过对传感器输出电压和热电参数的关系分析,获得了热电参数对传感器性能的影响关联度,为热电阻型气体传感器反馈部件提供了选材参考。

(3)采用不同的制备方法研究氢敏催化剂,从工作温度、加工程序、粘结方式等因素综合考虑,最终选取了Pt/Y-A203作为传感器的感应部件。通过对催化剂制备工艺参数的考察,包括:焙烧温度、焙烧时间、活性组分负载量、还原温度、还原时间等,获得具有高灵敏度和高选择性的氢敏催化剂。

(4)借助第一性原理,利用Material Studio软件的CASTEP模块,对Bi-Te及掺杂Sb或Se的理想晶体模型进行计算,通过对计算结果中的能带结构和态密度的分析,结合实验结果,获得了热电阻型传感器的理论指导。

(5)通过将多个热电阻薄膜串联,获得了相同测试条件下的高输出电压信号,提高了传感器的灵敏度。借助ANSYS有限元软件的热分析模块,对催化剂尺寸大小和载体厚度进行了分析和优化,获得的传感器室温下在3vol%的氢气浓度中输出电压信号可达33.7mV,响应时间低于30s,且在0.1-4.65vol%范围内输出电压与氢气浓度呈线性关系。

(6)将本热电阻型氢气传感器按GB15322规定的各项项目进行检验,并与国际知名品牌传感器的性能进行了比较。从工业安全控制角度考虑,开发出一套多探头实时检测软件系统,并在某炼油厂实地测试中获得成功。

4. 学位论文 袁萍 钯修饰PAn/PTFE复合膜材料的制备及氢敏性研究 2007

金属钯对氢气具有独特的选择性,钯膜已成为制备氢气传感器敏感元件的一类重要材料。将钯与聚合物基膜相结合,可以兼得钯膜和聚合物基膜的特点,有利于抑制氢脆现象,延长钯膜的使用寿命,减少钯的用量,降低成本,因而钯/聚合物基复合膜可以广泛用于制作氢气传感器的氢气敏感元件。

聚苯胺具有稳定性好、电导率高、结构多样化、掺杂机制特殊等特点,且制备成本低廉,是最具应用前景的导电高聚合物之一。金属微粒修饰聚苯胺具有优良的导电性能,并对某些电化学反应具有催化作用,同时可节省大量的贵金属材料,因此成为一个新的研究领域。本文将钯、聚苯胺及聚四氟乙烯膜结合进行研究。以膜相渗透化学原位聚合法,采用过硫酸铵((NH₄)₂S₂O₈)作为氧化剂,使苯胺化学聚合于聚四氟乙烯(PTFE)基膜的微孔壁中,得到了结合紧密的PAn/PTFE复合导电膜。同时采用化学沉积法和电化学沉积法分别在PTFE膜及PAn/PTFE膜上沉积钯,制备出了几种钯复合膜。

本文重点考察了电化学沉积过程中的PdCl₂·2H₂O、HCl浓度以及电沉积时间等因素对复合膜I-V特性的影响,确定了在实验室条件下电化学沉积法制备Pd/PAn/PTFE复合膜的优化条件: PdCl₂·2H₂O浓度2 mmol·L⁻¹, HCl浓度0.5 mol·L⁻¹,电沉积时间6 min。通过测量复合膜的I-V特性可知, Pd/PAn/PTFE复合膜上钯与聚苯胺的接触方式为欧姆接触。在氢敏性方面,通过测量在一定电压下钯复合膜吸氢前后电流值的变化情况来考察了几种钯复合膜氢敏性。结果表明,化学沉积法制备的Pd/PAn/PTFE膜及电化学沉积法制备的Pd/PAn/PTFE膜在反复吸放2%的氢气4次后出现起泡、脱落现象;而电化学沉积法制备的Pd/PAn/PTFE复合膜在反复吸放2%的氢气4次后不会脱落和起泡,因此,电化学沉积法制备的Pd/PAn/PTFE复合膜具有更好的稳定性。而且能够对0.5%含量以上的氢气(vt,在氮气中)作出响应。

通过X射线衍射分析证实了Pd/PAn/PTFE复合膜上钯微粒的存在,但颗粒较小;通过扫描电镜和原子力显微镜观察了电化学沉积法制备的Pd/PAn/PTFE复合膜的表面微观形貌,观察了钯金属在PAn/PTFE膜上分布情况, PAn/PTFE膜的表面呈球状微粒和量子点状。初步探讨聚苯胺与钯作用的机理发现,聚苯胺在钯的沉积过程中具有催化作用;从钯复合膜的氢敏性研究中可推断出, PAn/PTFE复合膜上的钯将氢分子解离为氢原子,氢原子在钯-聚苯胺界面被离子化后进入聚苯胺,形成掺杂,从而使聚苯胺的导电性能增加。

5. 期刊论文 陶长元,唐金晶,杜军,孙才新 氢敏材料及氢气传感器的研究进展 -材料导报2005, 19(2)

对氢气进行快速、准确、原位测量,具有重要的学术意义和广阔的应用前景。氢气传感器发高品质氢敏材料的研制,氢敏材料的敏感响应性、重现性等决定着氢气传感器的工作性能。综述了近年来研究较多的半导体型、热电阻型、光学型、电化学型4类氢气传感器及相应氢敏材料的研究进展,并展望了氢敏材料及氢气传感器的发展方向。

6. 会议论文 王智瑛,乔利杰,宿彦京 电化学固态电解质氢传感器的研究 2007

电化学氢传感器是将待测组分氢气在电极上的电催化反应转换成电信号,从而根据电信号的强弱得出氢气含量的一种测量装置。该装置内部核心部件是膜电极(Membrane Electrode Assembly,简称MEA),MEA类似三明治结构,中间为质子交换膜,膜两面夹两张多孔性的可导电的碳纸,在膜与碳纸的两边界面上夹有引发电化学反应的催化剂,如碳载铂催化剂。本文以经过预处理后的质子交换膜Nafion为固态电解质膜,采用滴涂蒸发表制备催化电极和热压成膜的方法研制了固态电解质燃料电池型氢气传感器。传感器组成为:空气(O₂)|质子交换膜 Nafion|H₂(在空气中)。传感器阳极侧为氢电极,氢气在此被氧化成质子H⁺,阴极侧为氧电极,空气中的氧被还原成OH⁻,然后H⁺通过电解质膜到达阴极与OH⁻结合成水从池中排除,产生的电流测流于负载。考察了传感器电位响应值与氢气浓度之间的关系,通过测绘电位与氢气浓度曲线表征传感器性能,致力于研制稳定性好、灵敏度高、安装操作方便的低成本氢传感器,对氢的及时、定量检测,在氢能利用及安全检测方面起到积极作用。

通过X射线衍射分析证实了Pd/PAn/PTFE复合膜上钯微粒的存在,但颗粒较小;通过扫描电镜和原子力显微镜观察了电化学沉积法制备的Pd/PAn/PTFE复合膜的表面微观形貌,观察了钯金属在PAn/PTFE膜上分布情况, PAn/PTFE膜的表面呈球状微粒和量子点状。初步探讨聚苯胺与钯作用的机理发现,聚苯胺在钯的沉积过程中具有催化作用;从钯复合膜的氢敏性研究中可推断出, PAn/PTFE复合膜上的钯将氢分子解离为氢原子,氢原子在钯-聚苯胺界面被离子化后进入聚苯胺,形成掺杂,从而使聚苯胺的导电性能增加。

通过X射线衍射分析证实了Pd/PAn/PTFE复合膜上钯微粒的存在,但颗粒较小;通过扫描电镜和原子力显微镜观察了电化学沉积法制备的Pd/PAn/PTFE复合膜的表面微观形貌,观察了钯金属在PAn/PTFE膜上分布情况, PAn/PTFE膜的表面呈球状微粒和量子点状。初步探讨聚苯胺与钯作用的机理发现,聚苯胺在钯的沉积过程中具有催化作用;从钯复合膜的氢敏性研究中可推断出, PAn/PTFE复合膜上的钯将氢分子解离为氢原子,氢原子在钯-聚苯胺界面被离子化后进入聚苯胺,形成掺杂,从而使聚苯胺的导电性能增加。

通过X射线衍射分析证实了Pd/PAn/PTFE复合膜上钯微粒的存在,但颗粒较小;通过扫描电镜和原子力显微镜观察了电化学沉积法制备的Pd/PAn/PTFE复合膜的表面微观形貌,观察了钯金属在PAn/PTFE膜上分布情况, PAn/PTFE膜的表面呈球状微粒和量子点状。初步探讨聚苯胺与钯作用的机理发现,聚苯胺在钯的沉积过程中具有催化作用;从钯复合膜的氢敏性研究中可推断出, PAn/PTFE复合膜上的钯将氢分子解离为氢原子,氢原子在钯-聚苯胺界面被离子化后进入聚苯胺,形成掺杂,从而使聚苯胺的导电性能增加。

7. 期刊论文 周保平,余刚,欧阳跃军,司薇薇,乔利杰 碳纤维上电沉积Pd-Ag合金纳米粒子链及其氢传感性能 -物理化学学报2010, 26(1)

在碳纤维上采用三脉冲电沉积的方法制备出钯银合金纳米粒子链。把表面覆盖有Pd-Ag合金纳米粒子链的碳纤维组装成氢气传感器。采用扫描电子显微镜(SEM)和X射线能谱(EDX)表征了合金纳米粒子链的形貌和成分,应用CHI660B电化学工作站测试其氢传感性能。结果表明,在钯、银离子摩尔比为15:1的电解液中,在-1.0~-1.5 V下,成核5-40 ms;在-0.25~-0.35 V,生长200-300 s的条件下,即可获得银的质量分数为16.0%-25.0%的钯银合金纳米粒子链阵列。在室温下,传感器对在0.30%-5.00%(φ,体积分数,下同)范围内的氢气有响应,最快响应时间约为300 s,灵敏度最高可达31.0%;氢在0.30%-1.20%的范围内响应电流与氢气浓度成线性关系,超过4.00%时响应电流不再随浓度的增加而变化;在低于3.50%的浓度下氢传感器的重现性良好。

通过X射线衍射分析证实了Pd/PAn/PTFE复合膜上钯微粒的存在,但颗粒较小;通过扫描电镜和原子力显微镜观察了电化学沉积法制备的Pd/PAn/PTFE复合膜的表面微观形貌,观察了钯金属在PAn/PTFE膜上分布情况, PAn/PTFE膜的表面呈球状微粒和量子点状。初步探讨聚苯胺与钯作用的机理发现,聚苯胺在钯的沉积过程中具有催化作用;从钯复合膜的氢敏性研究中可推断出, PAn/PTFE复合膜上的钯将氢分子解离为氢原子,氢原子在钯-聚苯胺界面被离子化后进入聚苯胺,形成掺杂,从而使聚苯胺的导电性能增加。

通过X射线衍射分析证实了Pd/PAn/PTFE复合膜上钯微粒的存在,但颗粒较小;通过扫描电镜和原子力显微镜观察了电化学沉积法制备的Pd/PAn/PTFE复合膜的表面微观形貌,观察了钯金属在PAn/PTFE膜上分布情况, PAn/PTFE膜的表面呈球状微粒和量子点状。初步探讨聚苯胺与钯作用的机理发现,聚苯胺在钯的沉积过程中具有催化作用;从钯复合膜的氢敏性研究中可推断出, PAn/PTFE复合膜上的钯将氢分子解离为氢原子,氢原子在钯-聚苯胺界面被离子化后进入聚苯胺,形成掺杂,从而使聚苯胺的导电性能增加。

通过X射线衍射分析证实了Pd/PAn/PTFE复合膜上钯微粒的存在,但颗粒较小;通过扫描电镜和原子力显微镜观察了电化学沉积法制备的Pd/PAn/PTFE复合膜的表面微观形貌,观察了钯金属在PAn/PTFE膜上分布情况, PAn/PTFE膜的表面呈球状微粒和量子点状。初步探讨聚苯胺与钯作用的机理发现,聚苯胺在钯的沉积过程中具有催化作用;从钯复合膜的氢敏性研究中可推断出, PAn/PTFE复合膜上的钯将氢分子解离为氢原子,氢原子在钯-聚苯胺界面被离子化后进入聚苯胺,形成掺杂,从而使聚苯胺的导电性能增加。

8. 期刊论文 谢子殿,梁柱 基于氢传感器的管道泄漏检测仪电路设计 -中国仪器仪表2009(11)

利用电化学式氢气传感器设计了一款管道泄漏检测仪。详细阐述该检测仪所使用的H2/M-1000传感器结构及工作原理,然后为其设计一种提供恒定电位的供电电路,最终构造出具有灵敏度高、反映迅速的气体变送器电路。该泄漏检测仪检测电路具有响应时间短、抗干扰能力强等特点,具有很好的应用前景。

9. 期刊论文 董汉鹏,张威,郝一龙, DONG Han-peng, ZHANG Wei, HAO Yi-long 原电池型高分子电解质三电极氢传感器的研究 -传感技术学报2007, 20(4)

本文以高分子固体电解质为基础制备了三电极原电池型氢气传感器,详细考察了溅射镀膜法、化学镀膜法、铂黑膜压法等不同的催化电极的制备方法,及相应传感器的性能。溅射法制备的铂催化电极活性最高,性能稳定,灵敏度达到膜压法制备的铂黑膜传感器的16倍,传感器在0~104 ppm范围内输出电流与氢气浓度呈线性关系,灵敏度达到4 μA/100 ppm。化学镀膜法制备的铂电极性能不稳定。

通过X射线衍射分析证实了Pd/PAn/PTFE复合膜上钯微粒的存在,但颗粒较小;通过扫描电镜和原子力显微镜观察了电化学沉积法制备的Pd/PAn/PTFE复合膜的表面微观形貌,观察了钯金属在PAn/PTFE膜上分布情况, PAn/PTFE膜的表面呈球状微粒和量子点状。初步探讨聚苯胺与钯作用的机理发现,聚苯胺在钯的沉积过程中具有催化作用;从钯复合膜的氢敏性研究中可推断出, PAn/PTFE复合膜上的钯将氢分子解离为氢原子,氢原子在钯-聚苯胺界面被离子化后进入聚苯胺,形成掺杂,从而使聚苯胺的导电性能增加。

通过X射线衍射分析证实了Pd/PAn/PTFE复合膜上钯微粒的存在,但颗粒较小;通过扫描电镜和原子力显微镜观察了电化学沉积法制备的Pd/PAn/PTFE复合膜的表面微观形貌,观察了钯金属在PAn/PTFE膜上分布情况, PAn/PTFE膜的表面呈球状微粒和量子点状。初步探讨聚苯胺与钯作用的机理发现,聚苯胺在钯的沉积过程中具有催化作用;从钯复合膜的氢敏性研究中可推断出, PAn/PTFE复合膜上的钯将氢分子解离为氢原子,氢原子在钯-聚苯胺界面被离子化后进入聚苯胺,形成掺杂,从而使聚苯胺的导电性能增加。

通过X射线衍射分析证实了Pd/PAn/PTFE复合膜上钯微粒的存在,但颗粒较小;通过扫描电镜和原子力显微镜观察了电化学沉积法制备的Pd/PAn/PTFE复合膜的表面微观形貌,观察了钯金属在PAn/PTFE膜上分布情况, PAn/PTFE膜的表面呈球状微粒和量子点状。初步探讨聚苯胺与钯作用的机理发现,聚苯胺在钯的沉积过程中具有催化作用;从钯复合膜的氢敏性研究中可推断出, PAn/PTFE复合膜上的钯将氢分子解离为氢原子,氢原子在钯-聚苯胺界面被离子化后进入聚苯胺,形成掺杂,从而使聚苯胺的导电性能增加。

通过X射线衍射分析证实了Pd/PAn/PTFE复合膜上钯微粒的存在,但颗粒较小;通过扫描电镜和原子力显微镜观察了电化学沉积法制备的Pd/PAn/PTFE复合膜的表面微观形貌,观察了钯金属在PAn/PTFE膜上分布情况, PAn/PTFE膜的表面呈球状微粒和量子点状。初步探讨聚苯胺与钯作用的机理发现,聚苯胺在钯的沉积过程中具有催化作用;从钯复合膜的氢敏性研究中可推断出, PAn/PTFE复合膜上的钯将氢分子解离为氢原子,氢原子在钯-聚苯胺界面被离子化后进入聚苯胺,形成掺杂,从而使聚苯胺的导电性能增加。

10. 学位论文 刘宝信 LaYO₃基陶瓷的合成及其电性能研究 2009

自从1981年Iwahara报道了钙钛矿型固体氧化物SrCeO₃基陶瓷具有良好的质子导电性以来,很多高温质子陶瓷相继被发现。这类高温质子导体是一类重要的功能材料,在固体氧化物燃料电池,氢气传感器,水蒸气电解器,氢气的电解制备、分离和提纯,有机物的氢化和脱氢,常压合成氨等电化学装置及薄膜反应器方面有着重要的应用价值和广泛的应用前景。至今,关于掺杂LaYO₃导电性仅有少数报道。1980年, Iwahara报道了在La位掺杂Ca或Ba的LaYO₃陶瓷在含氢气及水蒸气气氛中具有质子导电性。Alcock报道了在La位掺杂Sr的LaYO₃陶瓷,在低氧分压中是纯的氧离子导体,在高氧分压中是P型半导体,但没有质子导电性。Ruiz-Trejo报道了La_{1-x}Sr_xYO_{3-α}在低于5%分压时具有质子导电性。但是,至今对于掺杂Sr的LaYO₃陶瓷在600~1000℃下的质子导电性尚未见报道,而对于其在600℃以下的质子导电性尚未得到充分的证实。本文用高温固相法合成了La_{1-x}Sr_xYO_{3-α}(x=0.00, 0.05, 0.10, 0.15)系列陶瓷样品,同时作为比较采用溶胶-凝胶法合成了电性能最好的La_{0.95}Sr_{0.05}YO_{3-α}样品,采用多种电化学方法研究了各样品导电性能及其变化规律。粉末XRD结果表明两种方法合成的样品均为单一斜单晶钙钛矿相结构。以制备的陶瓷样品为固体电解质,多孔性铂为电

通过X射线衍射分析证实了Pd/PAn/PTFE复合膜上钯微粒的存在,但颗粒较小;通过扫描电镜和原子力显微镜观察了电化学沉积法制备的Pd/PAn/PTFE复合膜的表面微观形貌,观察了钯金属在PAn/PTFE膜上分布情况, PAn/PTFE膜的表面呈球状微粒和量子点状。初步探讨聚苯胺与钯作用的机理发现,聚苯胺在钯的沉积过程中具有催化作用;从钯复合膜的氢敏性研究中可推断出, PAn/PTFE复合膜上的钯将氢分子解离为氢原子,氢原子在钯-聚苯胺界面被离子化后进入聚苯胺,形成掺杂,从而使聚苯胺的导电性能增加。

极, 分别采用交流阻抗谱、气体浓差电池和电化学氢分子透过实验方法测定和研究了样品在400~1000℃下各种气氛中的导电性能; 测定并比较了各样品的氢-空气燃料电池性能; 以溶胶-凝胶法合成的La_{0.95}Sr_{0.05}Y_{03-α}样品为电解质成功地进行了常压条件下氨的合成。主要研究内容及结论如下:

(1) 固相法合成的La_{1-x}Sr_xY_{03-α}系列样品, 随着掺杂量的增大, 电导率先增大后降低, 电导率的大小次序为:

$\sigma_{x=0.05} > \sigma_{x=0.10} > \sigma_{x=0.15} > \sigma_{x=0.00}$ 。1000℃下, $x=0.05$ 的样品电导率为: 0.018 S·cm⁻¹(空气中), 0.0077 S·cm⁻¹(湿润空气中), 0.00455 S·cm⁻¹(氢气中)和0.00464 S·cm⁻¹(湿润氢气中)。(2) 掺杂样品氧分压与电导率关系的测试, 表明各掺杂样品在高氧分压气氛中为离子(质子+氧离子)和空穴的混合导体, 在低氧分压气氛中为离子(质子+氧离子)导体。(3) 掺杂样品的氢浓差电池电动势的测试, 表明各掺杂样品在氢气气氛中为纯离子导体; 氢泵测试结果表明各掺杂样品在氢气气氛中质子导电占主导; 氧浓差电池测试表明各掺杂样品在干燥的氧化性气氛中是氧离子和空穴的混合导体; 结合水蒸气浓差电池及氧浓差电池的测试结果, 表明各掺杂样品在湿润的氧化性气氛中是质子、氧离子和空穴的混合导体。(4) 测试了固相法合成的系列样品的氢-空气燃料电池输出性能。在本研究的样品中, 以La_{0.95}Sr_{0.05}Y_{03-α}样品为电解质、以Ag/Pd为电极材料的燃料电池具有最高的电池输出性能, 1000℃时, 其最大输出电流密度为366 mA·cm⁻², 最大输出功率密度为86mW·cm⁻²。(5) 以溶胶-凝胶法制备的La_{0.95}Sr_{0.05}Y_{03-α}陶瓷样品为固体电解质, 以多孔性铂为电极材料, 由氮气和氢气成功地进行了常压条件下氨的合成, 氨气最高产生速率为9.83×10⁻¹⁰mol·s⁻¹·cm⁻²。

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_cgjsxb200812007.aspx

下载时间: 2010年4月15日