论文

基于YSZ的钨酸铁氢气传感器气敏特性研究

李月*, 李晓干, 唐祯安

大连理工大学辽宁省集成电路重点实验室, 大连 116024

* E-mail: liyue@dlut.edu.cn

收稿日期: 2017-01-06; 接受日期: 2017-08-04; 网络出版日期: 2017-09-22

国家自然科学基金项目(批准号: 61001054, 61131004, 61176068, 61274076)和海南省科技重点项目(编号: ZDXM2014097)资助

摘要 采用水热法合成了钨酸铁纳米材料, 应用XRD和SEM对钨酸铁纳米材料进行了表征和分析, 研制了一种基于YSZ的混合电位型 $\text{FeWO}_4/\text{YSZ}/\text{Pt}$ 氢气传感器. 在 500°C 时, 氧气浓度为10%条件下, 基于YSZ的钨酸铁传感器对浓度80~960 ppm的 H_2 有着良好的气敏性能, 并对 CO , C_3H_8 , NO_2 这些可能的干扰气体有着优异的选择性, 传感器同时具有良好的重复性和一致性. 与已有的 $\text{MnWO}_4/\text{YSZ}/\text{Pt}$ 和 $\text{CdWO}_4/\text{YSZ}/\text{Pt}$ 氢气传感器对比发现 $\text{FeWO}_4/\text{YSZ}/\text{Pt}$ 氢气传感器性能更佳.

关键词 气体传感器, YSZ, FeWO_4 , 混合电位

1 引言

随着工业化进程的快速发展, 氢气因其清洁环保, 燃烧效率高, 易于运输等特点已在汽车制造、航空航天、石油化工等领域得到广泛的应用. 氢气是一种无色无味的气体, 泄漏于空气中不易被发现, 当空气中的氢气超过4%时非常容易爆炸^[1-4], 因此在氢气的使用和运输过程中需要对其进行实时的监控. 开发一种响应速度快, 选择性能好, 灵敏度高的氢气传感器成为目前国内外研究的热点. 基于氧化钇稳定氧化锆(yttria-stabilized zirconia, YSZ)的混合电位型气体传感器可以工作在高温和恶劣的工作环境下, 已被用于检测氢气的泄漏^[5-7]. Lu等人^[8]报道了以金属氧化物为敏感电极的氢气传感器对ppm级氢气具有很好的选择

性. Martin和Glass^[9]报道了以锡掺杂氧化钨为敏感电极的氢气传感器, 在 500°C 的时候, 响应时间很短且选择性非常好.

钨酸盐是一种重要的无机材料, 具有优异的光学和电学性能, 在光学、闪烁晶体、激光基质和气体传感器等领域有着广阔的应用前景. 本课题组已经报道过 MnWO_4 ^[10]和 CdWO_4 ^[11]为敏感材料的混合电位型氢气传感器, 在 500°C 的时候, 传感器具有良好的选择性和重复性. FeWO_4 作为钨酸盐家族的重要一员^[12], 与 MnWO_4 应有相似的性能, 并且更为活跃.

本文使用 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为前驱体, 采用水热法合成了钨酸铁纳米材料, 并以其作为敏感电极材料制作了基于YSZ的混合电位型 $\text{FeWO}_4/\text{YSZ}/\text{Pt}$ 氢气传感器.

引用格式: 李月, 李晓干, 唐祯安. 基于YSZ的钨酸铁氢气传感器气敏特性研究. 中国科学: 技术科学, 2017, 47: 1207-1213
Li Y, Li X G, Tang Z A. Research on the sensing performance of YSZ-based FeWO_4 hydrogen sensor (in Chinese). Sci Sin Tech, 2017, 47: 1207-1213, doi: 10.1360/N092017-00010

2 实验

2.1 材料制备

分别称量 3.14 g $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 2.64 g $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 置于 2 个干燥洁净的烧杯中, 向 2 个烧杯中分别加入 40 mL 去离子水, 磁力搅拌得到均匀溶液. 使用一次性滴管将硫酸亚铁氨溶液缓慢滴入钨酸钠溶液中至充分反应, 调节溶液 pH=9, 磁力搅拌 2 h 后得到褐色溶液放入干净的反应釜内, 置于电热恒温干燥箱中, 180℃ 反应 12 h. 反应结束后用去离子水反复洗涤, 最后得到褐色沉淀, 烘干并加以研磨. 将褐色粉末分为 2 份, 一份留存, 一份在 750℃ 下煅烧 2 h 后再次研磨, 最后得到需要的钨酸铁纳米敏感材料.

2.2 传感器的制作与测试系统

将铂粉与适量的 α -松油醇混合制成铂浆, 铂浆均匀涂于YSZ的一面形成薄膜, 并用铂丝引出形成一个电极. 将传感器置于管式炉中150℃下处理2 h, 再1000℃处理2 h, 此电极作为传感器的参考电极(reference electrode, RE). YSZ的另一面重复以上步骤进行相同的处理. 再将钨酸铁粉末与适量的 α -松油醇混合制成敏感材料浆体, 涂在预先处理好的YSZ的正面, 形成均匀薄膜. 将传感器置于管式炉中150℃下处理2 h, 再700℃处理2 h, 此电极作为传感电极(sensor electrode, SE). 制作完成的传感器结构示意图如图1所示.

传感器的灵敏性能测试系统如图2所示, 主要由气体流量控制器、气瓶、管式炉、数字万用表和电脑组成^[13];

装有氢气、氧气和氮气的3个气瓶分别连接到3路气体流量控制器上,通过电脑中的软件测试程序设置可以控制气体的流速大小,进而控制进入测试腔中气体浓度大小.这样传感器可以工作在不同的气氛环境中,有利于对传感器性能的全面测试分析.将传感器置于管式炉中,正面的传感电极(SE)与数字万用表的正极连接,反面的参考电极(RE)与数字万用表的负极连接,传感器工作过程中的响应电压通过数据采集系统保存于系统中.传感器的响应定义如式(1)所示:

$$R_s = \Delta V_a - \Delta V_b, \quad (1)$$

其中, ΔV_a 和 ΔV_b 分别是传感器工作在以氮气为背景, 氧气为 10% 的条件下, 有目标浓度气体与无目标气体

图 1 (网络版彩图) $\text{FeWO}_4/\text{YSZ}/\text{Pt}$ 传感器结构示意图

图 2 (网络版彩图)传感器测试系统

下两电极间的电势差.

3 结果与讨论

3.1 钨酸铁的特征

本文采用荷兰帕纳科公司的Empyrean型X射线衍射分析仪对钨酸铁纳米粉末进行了XRD物相分析。X射线衍射仪的辐射源为Ni过滤的Cu的K α 线($\lambda=0.15405$ nm)扫描范围为 $20^{\circ}\sim 70^{\circ}$, 扫描速度为 $12^{\circ}/\text{min}$ 。

钨酸铁粉末的X射线衍射谱图如图3所示,谱线的主要衍射峰均与标准卡片JCPDS No. 71-1130相一致,图谱中衍射峰相对强度细且尖锐,而且没有杂峰和错峰,说明该材料是纯相钨酸铁.

本文采用荷兰FEI公司的Navo Nano SEM450型场发射扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)对钨酸铁纳米材料进行了SEM形貌分析. 钨酸

铁粉末在700℃煅烧后的SEM图如图4所示,从图中可以看出水热方法合成的钨酸铁粉末呈粒状或棒状结构,颗粒大小近似50~70 nm,颗粒之间有比较松散的孔洞,这样的结构有利于钨酸铁敏感材料对被测气体的吸附。

3.2 传感器反应机理

基于YSZ的钨酸铁氢气传感器是混合电位型的气体传感器。根据混合电位理论^[10-14],传感器两极的电压由传感器的传感电极(SE)和参考电极(RE)上所发生的电化学反应电势差决定。其反应机理如图5所示。

当环境中没有氢气时,在传感器的两极只发生氧气的还原反应,反应如式(2)所示:

由于Pt电极和FeWO₄传感电极催化能力不同,氧

图3 钨酸铁纳米粉末X射线衍射图

图4 钨酸铁的SEM形貌

图5 (网络版彩图)混合电位型氢气传感器反应机理

气在两极上的还原反应速率不同,从而导致传感器上会有非常微弱的电压。

当传感器被置于一定浓度的氢气环境中时,氢气通过FeWO₄敏感电极材料层向三相反应界面(triple phase boundary, TPB)扩散,在扩散过程中同时发生氧气的还原反应式(2)和氢气的氧化反应式(3):

与此同时氢气还会发生自身的化学反应,如式(4):

由于扩散作用,氢气穿过FeWO₄敏感电极层到达三相界面TPB处与氧离子反应,当反应式(2)和反应式(3)的动力学速率相等时,会在两极产生混合电势 ΔV_{Pt} 和 ΔV_{FeWO_4} 。由于FeWO₄敏感电极和Pt电极对氢气催化能力不同,导致两极上产生的混合电势不等。因此,在一定浓度的氢气环境中,传感器两极间产生的电位差 V 就可以用式(5)表示:

$$V = \Delta V_{\text{FeWO}_4} - \Delta V_{\text{Pt}} \quad (5)$$

当传感器的工作温度过高时,在氢气扩散到TPB界面之前,由于高温下,敏感电极的化学催化作用,大量的氢气和氧气发生了化学反应式(4)。这个时候化学反应占主导作用,而参与氧化反应式(3)的氢气大量减少,导致在高温时,传感器的响应大大减小,甚至逐渐消失。

3.3 气敏特性

3.3.1 温度特性

图6给出了以氮气为背景气,氧气浓度为10%时,FeWO₄/YSZ/Pt型传感器在450, 500, 550℃三个不同温

图6 不同温度下传感器对氢气的响应。(a) 响应曲线; (b) 校正曲线

度下对80~960 ppm浓度氢气的响应。

当传感器的工作温度由450℃升高到550℃时,从图6(a)中看出,传感器的响应先升高后下降。分析其原因是因为温度较低为450℃时,YSZ的活性较差,提供参与反应的氧空位较少,进而导致响应电势差小。随着温度的升高YSZ活性增强,提供的氧空位增多,传感器的响应变大。当温度较高为550℃时,氢气在扩散到TPB之前,发生了自身的化学反应,导致参加氧化反应的氢气大大减少,进而导致响应电势差的减小。

为了更确切地验证传感器的最佳工作温度,分析传感器在不同温度下的灵敏度(校正曲线的斜率)。图6(b)给出了传感器校正曲线,可以看出500℃时传感器的斜率最大,灵敏度最高,所以此传感器的最佳工作温度是500℃。

3.3.2 氧浓度特性

在500℃下,以氮气为背景,测试了不同氧气浓度情况下,传感器对不同浓度氢气的响应曲线。由图7可以看出,氧气浓度为10%的响应要比氧气浓度为20%

的响应高一些。这可能是在氧气浓度较高的情况下,由于催化作用氢气先与氧气结合,扩散到TPB参与氧化反应的氢气浓度减少了,进而导致响应较低。

3.3.3 选择特性

500℃下,以氮气为背景,氧气浓度为10%时,测试了传感器对浓度80~960 ppm的CO, NO₂, C₃H₈和H₂的响应曲线。由图8中的响应曲线可以看出,在CO, NO₂, C₃H₈三种干扰气氛下,传感器对H₂的响应非常大,而对其他气体的响应非常小,这说明此传感器对氢气具有非常好的选择性。

3.3.4 传感器的一致性特性

氮气为背景,氧气浓度为10%,工作温度为500℃时,对传感器的一致性进行了测试,图9给出2个传感器对不同浓度的氢气从80~960 ppm的响应曲线和校正曲线。可以看出,传感器的一致性基本良好。但由于手工制作的原因,传感器之间必然存在微小的差异。

图7 不同的氧气浓度下传感器对氢气的响应

图8 不同干扰气氛下传感器对氢气的选择性

图9 传感器的一致性. (a) 响应曲线; (b) 校正曲线

3.3.5 传感器的重复特性

氮气为背景, 氧气浓度为10%, 工作温度为500°C时, 测试了传感器的重复性, 图10可以看出, 传感器对960 ppm的氢气响应基本一致, 证明传感器具有良好的重复性.

3.3.6 不同钨酸盐敏感材料的传感器对比

以氮气为背景, 氧气浓度为10%, 工作温度为500°C时, 对3种钨酸盐氢气传感器进行了对比分析.

图11可以看出, MnWO_4 纳米敏感材料制作的混合电位型氢气传感器对不同浓度的氢气从80~960 ppm的响应为正电压, 最大响应电压值为120 mV. FeWO_4 纳米敏感材料制作的混合电位型氢气传感器对不同浓度的氢气从80~960 ppm的响应为负电压, 最大响应电压值为-380 mV. CdWO_4 纳米敏感材料制作的混合电位型氢气传感器对不同浓度的氢气从1.0 vol%~3.0 vol%的响应为负电压, 最大响应电压值为-350 mV. 由图11对比可以知, 在低浓度的氢气环境中, $\text{FeWO}_4/\text{YSZ}/\text{Pt}$ 混合电位型氢气传感器的性能远远优于 $\text{MnWO}_4/\text{YSZ}/\text{Pt}$ 混合电位型氢气传感器. 这可能是由于 FeWO_4 纳米材料对 H_2 的催化性能远远高于 MnWO_4 纳米材料. 而

图10 传感器的重复性

图11 不同钨酸盐敏感材料制作的传感器对比

$\text{CdWO}_4/\text{YSZ}/\text{Pt}$ 氢气传感器虽然响应也很大, 但只适用于大浓度的氢气环境中. 并且在文献[11]中报道过 $\text{CdWO}_4/\text{YSZ}/\text{Pt}$ 氢气传感器的选择性不好, 会受到CO气体的干扰, 而 $\text{FeWO}_4/\text{YSZ}/\text{Pt}$ 传感器对 H_2 有非常好的选择性. 不同的钨酸盐材料制备的传感器响应有正有负, 可能是因为在复杂的电化学反应中, 有些钨酸盐材料制备的传感器呈现为P型, 响应电压为正, 如 MnWO_4 . 而有些钨酸盐材料制备的传感器呈现为N型, 响应电压为负, 如 FeWO_4 和 CdWO_4 .

4 结论

本文提出了一种基于 $\text{FeWO}_4/\text{YSZ}/\text{Pt}$ 型氢气传感器, 在500°C下, 以氮气为背景气, 氧气浓度为10%时, 传感器对浓度从80~960 ppm的氢气有着良好的灵敏度, 并且对一氧化碳、丙烷、二氧化氮这些可能的干扰气体有着优异的选择性. 同时传感器的响应重复性, 以及传感器与传感器间的信号一致性均良好. 与之前

报道过的 $\text{MnWO}_4/\text{YSZ}/\text{Pt}$ 和 $\text{CdWO}_4/\text{YSZ}/\text{Pt}$ 氢气传感器相比 $\text{FeWO}_4/\text{YSZ}/\text{Pt}$ 氢气传感器在低浓度的氢气环境

中响应更高, 选择性能更好, 此传感器在检测氢气方面有着巨大的应用潜力.

参考文献

- 1 Buttner W J, Post M B, Burgess R, et al. An overview of hydrogen safety sensors and requirements. *Int J Hydrogen Energ*, 2011, 36: 2462–2470
- 2 Hübert T, Boon-Brett L, Black G, et al. Hydrogen sensors—A review. *Sensor Actuat B-Chem*, 2011, 157: 329–352
- 3 Schröder V, Emonts B, Janßen H, et al. Explosion limits of hydrogen/oxygen mixtures at initial pressures up to 200 bar. *Chem Eng Technol*, 2004, 27: 847–851
- 4 Sekhar P K, Broscha E L, Mukundan R, et al. Packaging and testing of a hydrogen safety sensor prototype. *Int J Hydrogen Energ*, 2012, 37: 14707–14713
- 5 Breedon M, Miura N. Augmenting H_2 sensing performance of YSZ-based electrochemical gas sensors via the application of Au mesh and YSZ coating. *Sensor Actuat B-Chem*, 2013, 182: 40–44
- 6 Yang F, Taggart D K, Penner R M. Fast, sensitive hydrogen gas detection using single palladium nanowires that resist fracture. *Nano Lett*, 2009, 9: 2177–2182
- 7 Miura N, Lu G Y, Yamazoe N. Progress in mixed-potential type devices based on solid electrolyte for sensing redox gases. *Solid State Ion*, 2000, 136-137: 533–542
- 8 Lu G, Miura N, Yamazoe N. High-temperature hydrogen sensor based on stabilized zirconia and a metal oxide electrode. *Sensor Actuat B-Chem*, 1996, 35: 130–135
- 9 Martin L P, Glass R S. Hydrogen sensor based on YSZ electrolyte and tin-doped indium oxide electrode. *J Electrochem Soc*, 2005, 152: H43
- 10 Li Y, Li X G, Tang Z Y, et al. Hydrogen sensing of the mixed-potential-type $\text{MnWO}_4/\text{YSZ}/\text{Pt}$ sensor. *Sensor Actuat B-Chem*, 2015, 206: 176–180
- 11 Li Y, Li X, Tang Z, et al. Potentiometric hydrogen sensors based on yttria-stabilized zirconia electrolyte (YSZ) and CdWO_4 interface. *Sensor Actuat B-Chem*, 2016, 223: 365–371
- 12 Rajagopal S, Nataraj D, Khyzhun O Y, et al. Hydrothermal synthesis and electronic properties of FeWO_4 and CoWO_4 nanostructures. *J Alloys Compd*, 2010, 493: 340–345
- 13 Sun F, Li X, Liu L, et al. Novel Zn-M-O($\text{M}=\text{Sn}, \text{Co}$) sensing electrodes for selective mixed potential $\text{CO}/\text{C}_3\text{H}_8$ sensors. *Sensor Actuat B-Chem*, 2013, 184: 220–227
- 14 Tang Z, Li X, Yang J, et al. Mixed potential hydrogen sensor using ZnWO_4 sensing electrode. *Sensor Actuat B-Chem*, 2014, 195: 520–525

Research on the sensing performance of YSZ-based FeWO₄ hydrogen sensor

LI Yue, LI XiaoGan & TANG ZhenAn

Key Laboratory of Liaoning for Integrated Circuits Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China

FeWO₄ nano-materials was synthesized by hydrothermal method. XRD and SEM were used to characterize and analyze the FeWO₄ nano-materials, and a kind of YSZ-based mixed potential type FeWO₄/YSZ/Pt hydrogen sensor was developed. The FeWO₄/YSZ/Pt sensor indicated a good sensitivity performance to hydrogen in a concentration range of 80–960 ppm and excellent selectivity to some possible interferences such as CO, C₃H₈ and NO₂ at 500°C in a background of 10 vol% oxygen balanced with nitrogen. The sensor also have favorable repeatability and sensor to sensor consistency. Compared with existing MnWO₄/YSZ/Pt and CdWO₄/YSZ/Pt hydrogen sensor, the sensing performance of FeWO₄/YSZ/Pt hydrogen sensor was better.

gas sensor, YSZ, FeWO₄, mixed-potential

doi: 10.1360/N092017-00010