

## 参比氢分压对固体电解质浓差电池氢传感器 测试准确性的影响

陈建勋, 吴树森, 张亚楠, 毛有武, 吕书林

(华中科技大学 材料成形与模具技术国家重点实验室, 武汉 430074)

**摘 要:** 采用固相反应法合成了  $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$  高温质子导体材料并制备了固体电解质管。通过组装两类浓差电池氢传感器研究了不同参比氢分压对电动势测量误差和待测端氢分压计算误差的影响。结果表明, 在 873~1073 K, 且待测端氢分压在 0.005~0.1 atm (1 atm=1.013×10<sup>5</sup> Pa) 范围内, 参比端氢分压与测试端氢分压相差越大, 所测电动势相对误差越大, 尤其在 873 K 低温下更明显。根据 Nernst 定律计算待测端氢分压的计算误差极大依赖于参比端与待测端氢分压的比值。该误差可通过用电动势为零时的参比氢分压代替测试端氢分压的方法加以消除。利用该方法测定出在 873~1073 K, 氢化锆在  $\beta\text{-ZrH}_x$  和  $\delta\text{-ZrH}_x$  两相共存区的平台氢分压以及两相转变过程中的生成焓和生成熵。

**关 键 词:** 固体电解质; 高温质子导体; Nernst 定律; 氢分压;  $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$

中图分类号: TB321 文献标识码: A

## Reference Hydrogen Partial Pressure on Accuracy of Hydrogen Determination Utilizing Concentration Cell Type Sensor Based on Solid State Electrolyte

CHEN Jian-Xun, WU Shu-Sen, ZHANG Ya-Nan, MAO You-Wu, LÜ Shu-Lin

(State Key Lab of Materials Processing and Die & Mould Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** High temperature proton conductor  $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$  powders were prepared. By using the prepared powders, solid state electrolyte tubes were prepared. After assembling two types of concentration cell type hydrogen sensors, the effects of reference hydrogen partial pressures on electromotive force errors and hydrogen partial pressure calculation errors were investigated. At temperatures ranging from 873-1073 K and in the hydrogen partial pressure range of 0.005-0.1 atm (1 atm=1.013×10<sup>5</sup> Pa), the relative errors of electromotive forces increase when the hydrogen partial pressure difference between reference and measurement sides enlarged. This phenomenon is more obvious at low temperature of 873 K. The calculation error of the hydrogen partial-pressure according to the Nernst law is greatly dependent on hydrogen pressure ratio of the two sides of the cell. This error can be eliminated through reference hydrogen partial pressure at electromotive force of zero instead of hydrogen partial pressure. Hydrogen pressures platforms of  $\beta\text{-ZrH}_x$  and  $\delta\text{-ZrH}_x$  coexistence zone were calculated by this method, as well as the formation enthalpy and formation entropy in the phases conversion process.

**Key words:** solid state electrolyte; high temperature proton conductor; Nernst law; hydrogen partial pressure;  $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$

收稿日期: 2017-01-13; 收到修改稿日期: 2017-03-10

基金项目: 国家自然科学基金(51574129) National Natural Science Foundation of China (51574129)

作者简介: 陈建勋(1991-), 男, 博士研究生. E-mail: jianxun\_chen@hust.edu.cn

通讯作者: 吴树森, 教授. E-mail: ssw636@hust.edu.cn

以铈酸盐和锆酸盐为主的  $ABO_3$  型 ( $A^{2+}$ 、 $B^{4+}$  为阳离子) 三价阳离子 B 位掺杂的高温质子导体在燃料电池<sup>[1-2]</sup>、氢传感器<sup>[3-4]</sup>、氢元素分离<sup>[5]</sup>、铝液脱氢<sup>[6]</sup>等领域得到越来越广泛的研究, 并得到一定的工业应用。与  $ACeO_3$  (A 为 Ba 或 Sr) 型质子导体相比,  $AZrO_3$  (A 为 Ba、Sr 或 Ca) 型质子导体具有更高的化学稳定性<sup>[7]</sup>和优良的力学性能<sup>[8]</sup>, 得到更为广泛的关注。已经报道的基于该材料的氢传感器类型主要有阻抗谱型<sup>[9]</sup>、极限电流型<sup>[10]</sup>和浓差电流型, 其中浓差电池型氢传感器得到最为广泛的研究。10% In 掺杂的  $CaZr_{0.9}In_{0.1}O_{3-\alpha}$  ( $\alpha$  为单位晶胞中氧空位数) 在不同温度和气氛下存在质子、氧空位和电子空位三种载流子导电方式, 可用于构建氢-氧混合型浓差电池<sup>[11]</sup>, 且在 873~1273 K 氢气气氛下, 基本上为纯质子导体<sup>[12]</sup>, 质子迁移数接近于 1, 适合用作氢浓差电池型传感器固体电解质材料。浓差电池型氢传感器可用于测定铜熔体中氢含量<sup>[13]</sup>, 尤其用于测定铝熔体中氢含量<sup>[14]</sup>, 并有希望进行工业化广泛应用。

在浓差电池型传感器实际应用过程中, 实测电动势和理论电动势常存在一定的偏差。针对不同氢分压的待测物质, 选择合适大小的参比氢分压才能实现更准确的测定。目前有关参比氢分压对于氢浓差电池传感器测氢误差的影响还缺乏深入的研究。

由于金属氢化物在两相共存区的氢分压(平台压)不受氢相对含量的影响, 仅与温度有关, 因此它可做传感器参比电极。用金属氢化物代替氢气做传感器的参比电极可使传感器结构更为小巧便捷, 同时操作更安全, 但需要准确校核传感器金属氢化物在不同温度下的氢分压。该校核过程可以通过人为设定传感器外部气体的氢分压并利用 Nernst 定律来计算, 实质上是对固态氢化物不同温度下平衡氢分压的测定。目前对  $CaZr_{0.9}In_{0.1}O_{3-\alpha}$  型浓差电池氢传感器的研究主要集中在对含氢气体和金属溶液中氢分压的测定, 而对固态氢化物氢分压的测定则少有报道。虽然有使用钛-氢体系<sup>[15]</sup>和锆-氢体系<sup>[16]</sup>用于测氢传感器参比电极的研究报道, 但实质上还是对含氢气体的测定, 而没有涉及到对固态氢化物自身平衡氢分压的研究。

本研究制备了  $CaZr_{0.9}In_{0.1}O_{3-\alpha}$  电解质粉末, 成型并烧结出“U 型”电解质管, 然后将其组装成两类测氢传感器: A 型传感器用于测定含氢气体氢分压, B 型传感器用于测定氢化锆粉末在  $\beta$  固溶体 ( $\beta$ - $ZrH_x$ ) 和  $\delta$  固溶体 ( $\delta$ - $ZrH_x$ ) 两相共存区(下文简称 ( $\beta+\delta$ )- $ZrH_x$ ) 的平衡氢分压。针对相同的待测氢分压, 通过改变不同参比氢分压, 对比测试结果的差异,

研究了参比氢分压的选择对氢浓差电池传感器用于氢分压测量准确性的影响。

## 1 实验方法

### 1.1 固体电解质管的制备

#### 1.1.1 $CaZr_{0.9}In_{0.1}O_{3-\alpha}$ 粉末的制备

采用高温固相反应法制备  $CaZr_{0.9}In_{0.1}O_{3-\alpha}$  粉末。将市售的 99.95% 纯度的  $CaCO_3$ 、 $ZrO_2$  和  $In_2O_3$  粉末充分烘干后按 1 : 0.9 : 0.05 摩尔比称量混合后, 以无水乙醇为分散剂在聚四氟乙烯球磨罐中球磨 20 h。将球磨后的浆料充分烘干后研细, 并用小型液压机在 15 MPa 下压成多个圆片, 再在空气气氛下 1675 K 煅烧 10 h。将煅烧后的圆片捣碎后以无水乙醇为分散剂再次球磨 20 h, 得到的电解质粉末烘干后过筛备用。取部分粉末进行 X 射线衍射 (XRD, Empyrean, 荷兰帕纳科公司) 分析以确定合成情况, 并对衍射曲线进行全谱拟合以确定物相纯度。

#### 1.1.2 固体电解质管的成型与烧结

采用陶瓷低压注射成型制备固体电解质管。以市售的纯度为 99.5% 的石蜡为粘结剂, 蜂蜡为稳定剂, 油酸为表面活性剂制备成型浆料。将制备的浆料在陶瓷低压注射成型机中成型, 得到 U 型固体电解质管素坯。将素坯在低于 773 K 温度下慢速升温排蜡后, 在 1375 K 预烧结 2 h。排蜡后电解质管在 1875 K 空气气氛下烧结 10 h。用排水法测定烧结后电解质管的致密度, 用环境扫描电镜 (ESEM, Quanta 200, FEI 公司) 观察其断口形貌。

### 1.2 氢传感器的组装

在电解质管端部内外表面涂覆铂浆, 并分别装上 2 根铂丝为电极引线, 然后在 1223 K 煅烧 30 min 制备多孔铂电极, 并使铂丝与铂电极充分接触, 室温冷却后即可用于氢传感器的组装。

图 1 为氢浓差电池原理, 当固体电解质两端存在不同氢分压时, 由于电子得失形成正负极, 电池对外产生电动势, 假设高氢端为参比端, 低氢端为待测端, 则电池电动势符合 Nernst 定律:

$$E_{\text{calc}} = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2}(\text{meas})}{P_{H_2}(\text{ref})} \quad (1)$$

其中  $E_{\text{calc}}$  为理论 Nernst 电动势,  $P_{H_2}(\text{meas})$  为待测端氢分压,  $P_{H_2}(\text{ref})$  为参比氢分压, R 为标准气体常数, T 为热力学温度, F 为法拉第常数。

用于测试高温气体中氢分压的 A 型传感器如图 2(a) 和 2(b) 所示, 传感器工作时电解质管外部为待

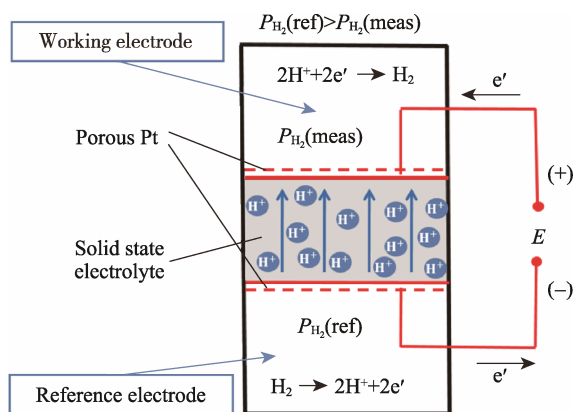


图 1 氢浓差电池原理图

Fig. 1 Schematic drawing of hydrogen concentration cell

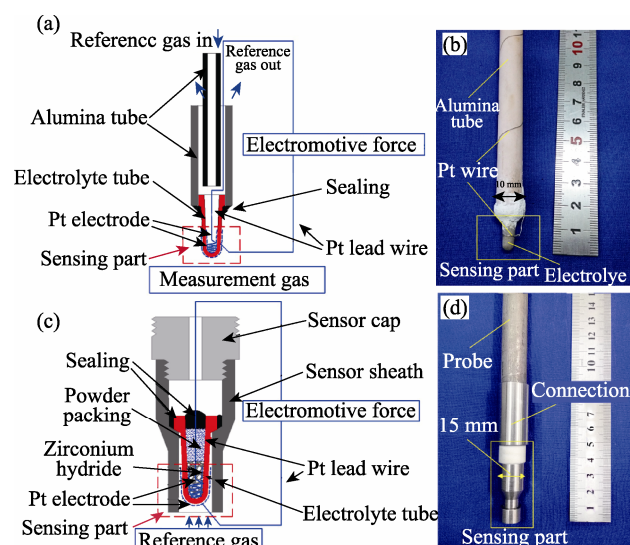
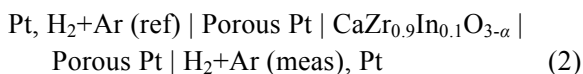


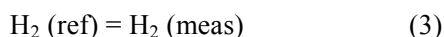
图 2 A 型传感器原理图(a)及其实物照片(b); B 型传感器原理图(c)及其装配后照片(d)

Fig. 2 Schematic (a) and corresponding photo (b) of type A sensor, schematic (c) of type B sensor and assembly photo (d)

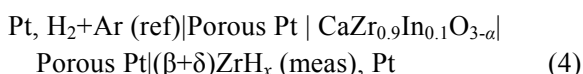
测气氛。该传感器对应的浓差电池形式为:



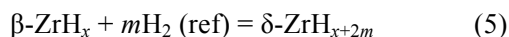
所表示的电池反应为:



用于测定固态氢化物高温氢分压的 B 型传感器如图 2(c)和图 2(d)所示。装配时称取 0.1 g 锆粉放在电解质管内部, 按照文献[16]的方法在高温氢气气氛下使锆粉吸氢制备  $(\beta + \delta)\text{ZrH}_x$  粉末, 然后用玻璃封实电解质管管口。该传感器参比氢分压由电解质管外部气氛提供, 其对应的浓差电池形式为:



电池反应表示  $\beta\text{-ZrH}_x$  和  $\delta\text{-ZrH}_x$  两相固溶体的相互转化:



### 1.3 不同参比氢分压下传感器性能测试

传感器测氢实验装置如图 3 所示。在用 A 型传感器测试过程中, 通过阀 V4 和 V5 的通断使参比氢分压在  $10^4 \text{ Pa}$  和  $5 \times 10^3 \text{ Pa}$  间实现切换。通过质量流量计设置氢氦混合气和氦气流量, 并将两路气体混合, 通过所设置的流量可计算出测试端氢分压。从 873~1073 K 每升高 100 K 直到新的温度恒定后, 依次记录测试端氢分压从  $5 \times 10^2 \text{ Pa}$  切换到  $10^4 \text{ Pa}$  的电动势响应信号。

在用 B 型传感器测定  $(\beta + \delta)\text{ZrH}_x$  平衡氢分压过程中, 关闭阀 V4、V5 和 V8, 仅通过质量流量计调节电解质外部不同参比氢分压, 在 873~1073 K 每隔 50 K 不同温度恒温 30 min, 待(5)式反应平衡后, 依次记录传感器参比氢分压改变过程中的电动势。

## 2 结果与讨论

### 2.1 固体电解质材料的表征

图 4(a)为制备的电解质粉末 XRD 图谱, 原料中 10% 钽掺杂比例超过氧化钡在锆酸钙基体中的溶解极限, 造成少量的第二相  $\text{CaIn}_2\text{O}_4$  析出。通过全谱拟合(图 4(b))计算得到煅烧后电解质粉末中  $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$  基体的纯度为 98.5%。

图 5 为烧结后固体电解质管的断口形貌, 除有少量分散的微孔外无明显孔洞和裂纹, 晶粒分布均匀。用排水法测得电解质管的致密度为 99%, 可用做浓差电池质子传导元件。

### 2.2 参比氢分压对测氢结果的影响

#### 2.2.1 A 型传感器对含氢气体的测试

图 6(a)为不同温度和参比氢分压条件下 A 型传感器电动势响应曲线。传感器对新气氛的响应速度接近于气体置换速度。在相同测试气氛下, 稳定后电动势值随温度的升高而变大, 符合 Nernst 定律。由于与测试端氢分压差距更大, 参比端氢分压为

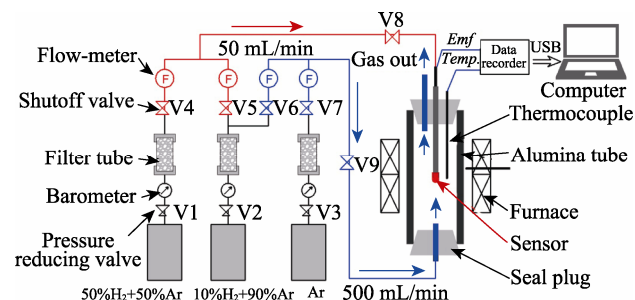


图 3 传感器测氢实验装置图

Fig. 3 Schematic layout of experimental apparatus for hydrogen determination

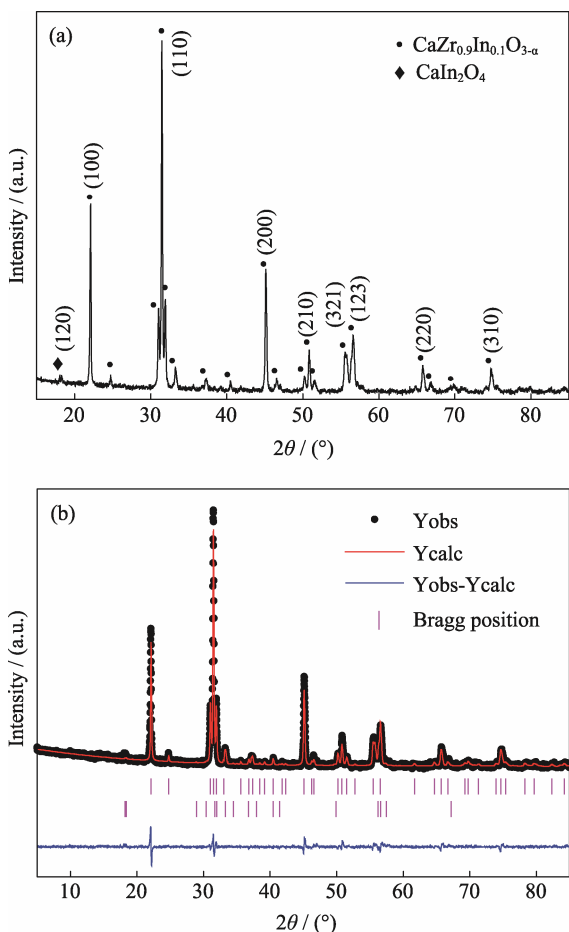


图 4 固体电解质粉末 XRD 物相分析图谱(a)及全谱拟合结果(b)

Fig. 4 XRD phases analysis (a) and rietveld fitted (b) patterns of solid state electrolyte powders

$5 \times 10^4$  Pa 的传感器电动势响应明显强于参比氢分压为  $10^4$  Pa 的传感器。当测试端氢分压最后从  $5 \times 10^2$  Pa 回到  $10^4$  Pa 后电动势能很快回到测试开始值, 表现为测试的可重复性。当两端氢分压都为  $10^4$  Pa 时, 还存在大约 0.002 V 的电动势偏差, 这可能是由于电解质管内外温度不完全一致造成的热电动势, 在后

续数据处理过程中已经补偿了该偏差的影响。

式(1)可表示为  $E_{\text{calc}}$  与  $\lg[P_{\text{H}_2}(\text{meas})]$  的线性关系:

$$E_{\text{calc}} = -\frac{1.1513RT}{F} \lg[P_{\text{H}_2}(\text{meas})] + \frac{RT}{2F} \ln[P_{\text{H}_2}(\text{ref})] \quad (6)$$

由图 6(b)和 6(c)可知, 当外部氢分压较小时将产生更大的绝对误差。与参比氢分压为  $10^4$  Pa 相比, 参比氢分压为  $5 \times 10^4$  Pa 时电动势误差更大, 尤其是在测试端氢分压为  $5 \times 10^2$  Pa 时, 电动势已经脱离线性趋势。传感器实测电动势和理论电动势存在如下关系:

$$E = 1 - \varepsilon E_{\text{calc}}, \quad (0 < \varepsilon < 1) \quad (7)$$

其中  $\varepsilon$  为实测电动势  $E$  与理论电动势  $E_{\text{calc}}$  间的相对误差。 $1 - \varepsilon$  可用于表针实测电动势  $E$  达到理论电动势  $E_{\text{calc}}$  的程度, 或者说“传感效率”。

为了进一步讨论参比氢分压的选择对传感器测试误差的影响, 图 7(a)~(c)直观地展示了 A 型传感器在不同温度和气氛下的电动势相对误差。相对于  $10^4$  Pa, 参比氢分压为  $5 \times 10^4$  Pa 时, 将产生更大的电动势测试误差  $\varepsilon$ 。即使在同一参比氢分压条件下, 测

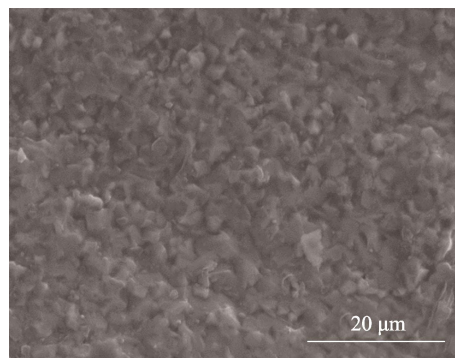


图 5  $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$  电解质管断面形貌

Fig. 5 Fracture surface image of a  $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$  electrolyte tube showing an average grain size of no more than 3 μm

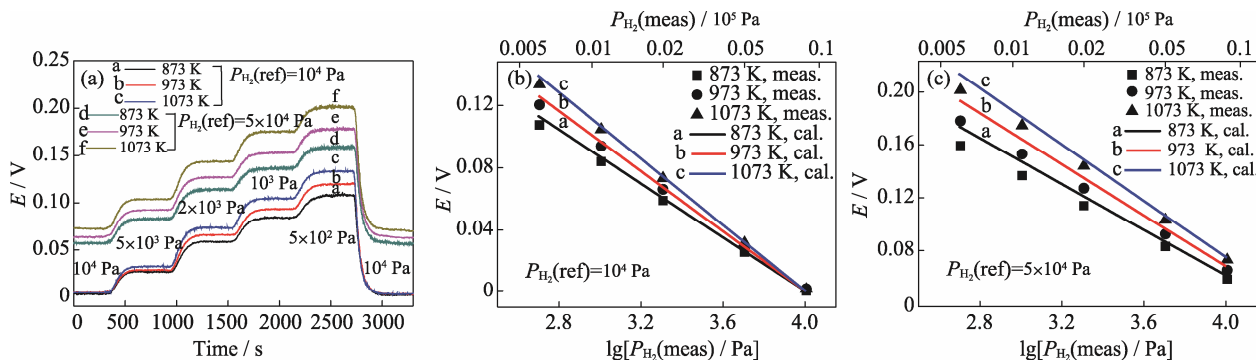


图 6 A 型传感器对不同氢分压的响应曲线(a)以及参比氢分压分别为  $10^4$  Pa (b)和  $5 \times 10^4$  Pa (c)时的稳定电动势值

Fig. 6 Sensing results of type A sensor: (a) response curves, (b, c) stable electromotive forces vs reference hydrogen partial pressure of  $10^4$  Pa and  $5 \times 10^4$  Pa, respectively

(The solid straight lines represent the electromotive forces calculated according to function (6))



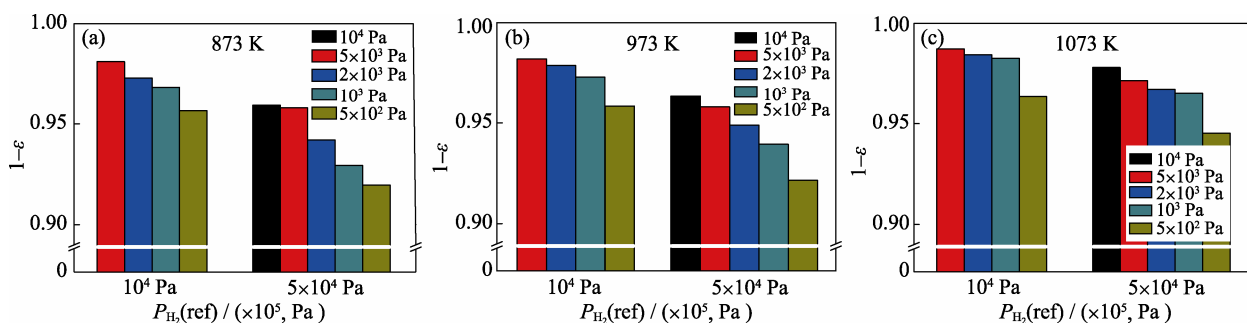


图 7 873 K (a)、973 K (b)及 1073 K (c), 不同参比氢分压选择对 A 型传感器实测电动势与理论电动势比值的影响  
Fig. 7 Electromotive force ratios of measurement values to theory Nernst values for type A sensor with variable reference hydrogen partial pressure at temperatures of 873 K (a), 973 K (b) and 1073 K (c)

试误差也会随着测试端氢分压的降低而变大, 并且这种趋势在较低温度下尤为明显。尤其是当参比端氢分压为  $5 \times 10^4$  Pa 且测试端氢分压为  $5 \times 10^2$  Pa 时, 873 K 时电动势只能达到理论值的 92.1%。

导致上述误差, 除了电解质管在各个温度下质子迁移数小于 1 以外还存在下列原因: 首先, 测试过程中电解质管两侧存在氢浓度梯度, 而电解质材料中存在的微孔将导致气体扩散, 且扩散速率与电解质管两端氢浓度梯度正相关, 该过程降低了电解质管内外的氢分压差; 其次, 电动势的采集不可能处于绝对开路状态。根据欧姆定律, 若电池内阻和外阻分别为  $R_i$  和  $R_o$  时, 流经的电流  $I = E / (R_i + R_o)$ , 该电流一定程度上破坏了浓差电池的能量可逆条件, 从而会引起误差。根据 Arrhenius 定律, 温度越高电解质管将有更高的质子导电率, 与此同时浓差电池的电极-电解质电荷转移阻抗将不断减小<sup>[17-18]</sup>, 电池有更大的电势输出能力, 实测值将更接近理论值。同时温度的升高将使固体电解质的质子传导特征气氛范围变小<sup>[11]</sup>, 质子迁移数降低, 一定程度上偏离纯质子导体, 偏离 Nernst 定律, 使氢浓差电池电动势降低。在试验所处氢气气氛下电解质基本处于纯质子传导区, 这种影响是微弱的。

### 2.2.2 B 型传感器对 $(\beta + \delta)\text{ZrH}_x$ 氢分压的测试

不同温度下 B 型传感器对改变参比氢分压过程的电动势响应曲线如图 8(a)所示。当参比氢分压最后回到  $10^4$  Pa 时, 传感器重新回到测试初值, 表明在同一温度下  $(\beta + \delta)\text{ZrH}_x$  氢分压稳定。图 8(b)中同一参比氢分压条件下平衡电动势随温度升高显著变大, 电动势基本呈式(6)中的线性关系。

在不考虑电动势误差情况下, 根据式(1)可计算出待测端  $(\beta + \delta)\text{ZrH}_x$  平衡氢分压的值:

$$P_{\text{H}_2}(\text{meas}) = P_{\text{H}_2}(\text{ref}) \cdot \exp(-2FE / RT) \quad (8)$$

计算结果如图 9 所示。同一温度不同参比氢分压计

算的氢化锆平衡氢分压存在明显差异, 尤其是在 873 K 和 923 K 低温条件下, 氢分压计算值随所选参比氢分压的变大而变大。与 A 型传感器测试结果类似, 不同参比氢分压将导致不同的电动势测试误差, 从而造成不同氢化锆分压计算结果。

由式(7)和式(8)可得到按照理论电动势计算的测试端实际氢分压  $P_{\text{real}}$ :

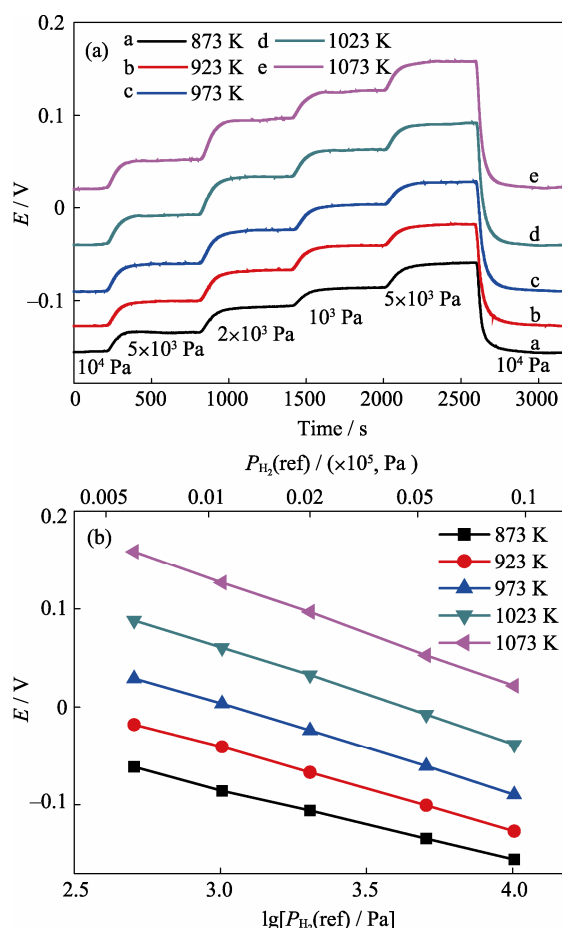


图 8 不同外部参比氢分压气氛下 B 型传感器电动势响应曲线(a)和稳定电动势值(b)

Fig. 8 Electromotive force response curves (a) and stable electromotive forces (b) of type B sensor towards variable reference hydrogen partial pressures

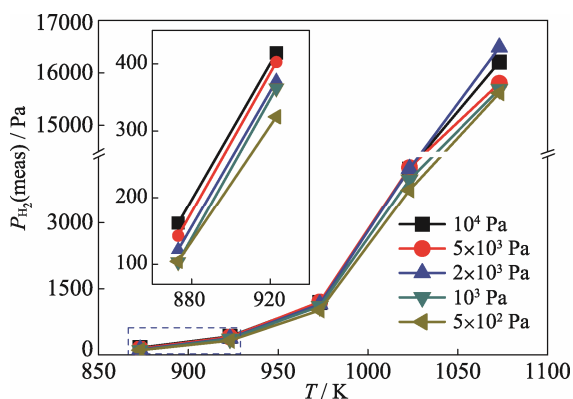


图 9 由图 8(b)中电动势数据根据式(8)计算得到的 873 K 到 1073 K 不同温度下  $(\beta+\delta)$   $\text{ZrH}_x$  平衡氢分压

Fig. 9 Hydrogen pressures of  $(\beta+\delta)$   $\text{ZrH}_x$  at temperatures ranging from 873 K to 1073 K calculated according to Equation (8) utilizing electromotive forces values in Fig. 8(b)

$$P_{\text{real}} = P_{\text{H}_2}(\text{ref}) \cdot \exp\left(\frac{-2FE}{(1-\varepsilon)RT}\right) \quad (9)$$

由式(8)计算测试端氢分压时产生的相对误差  $\Delta$  为:

$$\Delta = \frac{P_{\text{real}} - P_{\text{H}_2}(\text{meas})}{P_{\text{real}}} \quad (10)$$

令参比端氢分压与待测端实际氢分压比值为  $k$ :

$$k = \frac{P_{\text{H}_2}(\text{ref})}{P_{\text{real}}} \quad (11)$$

将式(8)、式(9)和式(11)代入式(10)可得:

$$\Delta = 1 - k^\varepsilon \quad (12)$$

根据式(12)可得出不同  $k$  和  $\varepsilon$  时的氢分压误差曲线, 如图(10)所示。更大的电动势误差  $\varepsilon$  将导致更大的氢分压计算误差。若电解质管两端氢分压接近时, 即使  $\varepsilon$  较大也不会导致太大的氢分压计算误差。

为了得到准确的氢分压测试结果, 通常根据式(7)对实测电动势进行修正, 但是从对 A 型传感器的分析中可知, 在不同气氛和温度条件下  $\varepsilon$  存在较大的差异, 尤其在测试端氢分压未知情况下, 其值更难确定。由式(6)和式(12)可知, 当参比端与测试端氢分压相等 ( $k=1$ ) 时, 浓差电池电动势为零, 此时测氢计算误差  $\Delta$  为零, 待测氢分压等于电动势为零时的参比氢分压。这种“零电势法”可以极大地

减小传感器电动势测试误差所带来的氢分压计算误差。测试过程中可以不断地改变参比端氢分压, 从而使电池电动势为零。但是每次改变参比端气氛后需要等待一段响应时间, 这使测试过程变得极为繁琐。有种较好的方法是通过将图 8(b)中电动势数据对参比氢分压的对数进行线性拟合并求零点, 得到电动势为零时的参比氢分压值, 即为不同温度下  $(\beta+\delta)\text{ZrH}_x$  的平衡氢分压  $P_{\text{eq}}$ , 计算结果如图 11 所示。

式(5)中  $\delta\text{-ZrH}_x$  的标准生成自由能为:

$$\Delta G^f = \Delta H^f - T\Delta S^f \quad (13)$$

其中,  $\Delta H^f$  为该反应的标准自由焓变;  $\Delta S^f$  为  $\delta\text{-ZrH}_x$  的形成熵;  $T$  为绝对温度。自由能与反应的平衡氢分压关系为:

$$\Delta G^f = -RT \ln\left(\frac{1}{P_{\text{eq}}}\right) \quad (14)$$

由式(13)、(14)联立可得  $(\beta+\delta)\text{ZrH}_x$  平衡氢分压与温度的 Vant' t Hoff 关系<sup>[19]</sup>:

$$\ln(P_{\text{eq}}) = \frac{\Delta H^f}{RT} - \frac{\Delta S^f}{R} \quad (15)$$

通过计算图 11 中拟合直线的斜率和截距即可得到金属氢化物吸放氢过程的生成焓和生成熵, 结果如表 1 所示, 接近于文献[20-21]所得数据。可见通过“零电势法”思路对氢传感器多点电动势数据进行计算可以准确得到  $(\beta+\delta)\text{ZrH}_x$  的平台氢压, 排

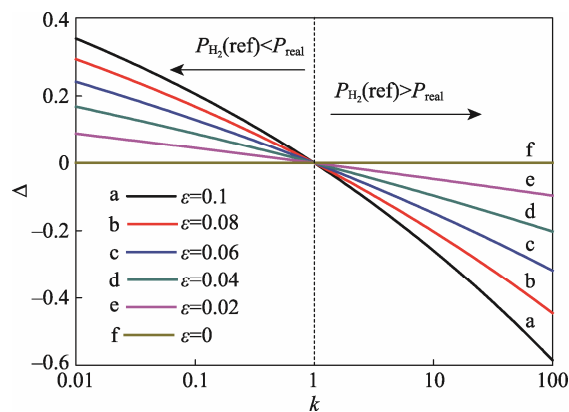


图 10 不同氢分压比值和电动势误差下测氢计算误差  
Fig. 10 Hydrogen calculation errors obtained from different hydrogen pressures ratios and electromotive force errors

表 1 采用不同研究方法得到的  $(\beta+\delta)\text{ZrH}_x$  氢分压、氢化物生成焓和生成熵

Table 1 Comparisons of  $(\beta+\delta)$   $\text{ZrH}_x$  hydrogen partial pressures, formation enthalpy and formation entropy obtained from different research methods

$\ln(P_{\text{eq}}/\text{Pa})$	$\Delta H^f/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta S^f/(\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	Temperature/K	Method	Reference
$-26119/T+34.1$	-217.2	-0.284	823-1123	Exp.	Ref. [20]
$-28160/T+37$	-234.1	-0.305	823-873	Calc.	Ref. [21]
$-25078/T+32.9$	-208.5	-0.274	873-1073	Exp.	This work

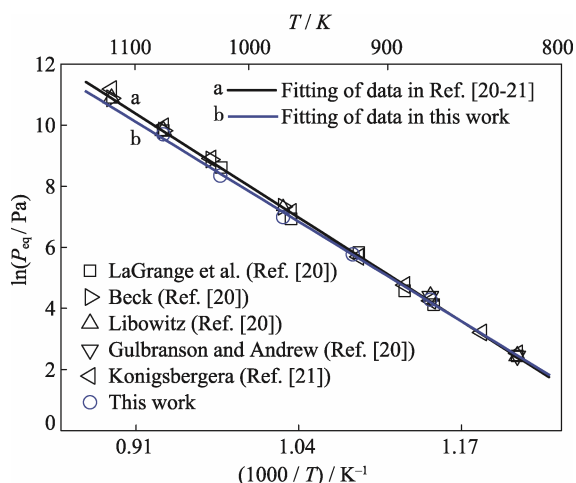


图 11 通过图 8(b)中数据拟合求零点得到的 $(\beta+\delta)\text{ZrH}_x$  氢压值

Fig. 11 Hydrogen pressures of  $(\beta+\delta)\text{ZrH}_x$  calculated from null points after data fitting of data in Fig. 8(b) at different temperatures

除因单点数据计算导致的误差。目前对氢化锆体系研究多集中于纯锆吸氢生成各种氢化锆相的总反应热力学数据, 而对于中间平衡反应尤其是两相共存区吸放氢反应的热力学数据还研究较少。氢浓差电池法为金属氢化物热力学研究提供了一个新的途径。

### 3 结论

1) 成型并烧结出  $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$  固体电解质管, 制备了用于测试气体中氢分压和固态氢化物氢分压的两种不同结构浓差电池氢传感器;

2) 传感器的参比氢分压与测试端氢分压相差越大, 实测电动势越偏离理论电动势, 在 873~1073 K 范围, 温度越低相对误差越大;

3) 用电动势为零时的参比氢分压代替测试端氢分压可以消除由于参比端与测试端氢分压差异和电动势测试误差导致的氢分压计算误差;

4) 通过“零电势法”可以计算出 $(\beta+\delta)\text{ZrH}_x$  在不同温度下的平衡氢分压以及 $\beta\text{-ZrH}_x$ 和 $\delta\text{-ZrH}_x$ 两相互转变时的生成焓和生成熵。

### 参考文献:

- [1] SCHNELLER T, SCHÖBER T. Chemical solution eposition prepared dense proton conducting Y-doped  $\text{BaZrO}_3$  thin films for SOFC and sensor devices. *Solid State Ionics*, 2003, **3-4**: 131-136.
- [2] AZAD A, IRVINE J. Synthesis, chemical stability and proton conductivity of the perovskites  $\text{Ba}(\text{Ce}, \text{Zr})_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ . *Solid State Ionics*, 2007, **7-10**: 635-640.
- [3] SERRET P, COLOMINAS S, REYES G, et al. Characterization of ceramic materials for electrochemical hydrogen sensors. *Fusion Engineering and Design*, 2011, **9-11**: 2446-2449.

- [4] LI Y, WANG C Z, ZHANG Z L, et al. A hydrogen sensor using  $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$  as proton conductor and  $\text{YH}_x+\text{YH}_{2-x}$  as reference electrode for determining hydrogen pressure in solid steel. *Journal of Materials Science & Technology*, 2010, **10**: 957-960.
- [5] JEON S Y, LIM D K, CHOI M B, et al. Hydrogen separation by  $\text{Pd-CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  cermet composite membranes. *Separation and Purification Technology*, 2011, **3**: 337-341.
- [6] WANG D, LIU C M, LI S L, et al. Determination of hydrogen content and dehydrogenation in molten aluminum by concentration cell method. *Journal of Inorganic Materials*, 2016, **31(5)**: 505-509.
- [7] SOUZA E C, MUCCILLO R. Properties and applications of perovskite proton conductor. *Materials Research*, 2010, **13(3)**: 385-394.
- [8] HAN J D, WEN Z Y, ZHANG J C, et al. Electrical conductivity of fully densified nano  $\text{CaZr}_{0.90}\text{In}_{0.10}\text{O}_{3-\delta}$  ceramics prepared by a water-based gel precipitation method. *Solid State Ionics*, 2009, **2-3**: 154-159.
- [9] ZHOU M H, AHMAD A. Sol-Gel processing of In-doped  $\text{CaZrO}_3$  solid electrolyte and the impedimetric sensing characteristics of humidity and hydrogen. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2008, **1**: 285-291.
- [10] DAI L, WANG L, SHAO G J, et al. A novel amperometric hydrogen sensor based on nano-structured  $\text{ZnO}$  sensing electrode and  $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  electrolyte. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2012, **173**: 85-92.
- [11] KURITA N, OOTAKE K, FUKATSU N. The electromotive force of a hydrogen and/or oxygen concentration cell using 10mol% In-doped  $\text{CaZrO}_3$  as the solid electrolyte. *Journal of The Electrochemical Society*, 2011, **158(6)**: B667-B674.
- [12] HAN J D, WEN Z Y, ZHANG J C, et al.  $\text{CaZrO}_3$  based high temperature proton conductors. *Progress in Chemistry*, 2012, **24(9)**: 1845-1856.
- [13] KURITA N, FUKATSU N, MIYAMOTO S, et al. The measurement of hydrogen activities in molten copper using an oxide protonic conductor. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1996, **27(12)**: 929-935.
- [14] SCHWANDT C. Solid state electrochemical hydrogen sensor for aluminium and aluminium alloy melts. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, **187**: 227-233.
- [15] SCHWANDT C, FRAY D J. The titanium/hydrogen system as the solid-state reference in high-temperature proton conductor-based hydrogen sensors. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2006, **5**: 557-565.
- [16] HILLS M P, SCHWANDT C, KUMAR R V. The zirconium/hydrogen system as the solid-state reference of a high-temperature proton conductor-based hydrogen sensor. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2011, **5**: 499-506.
- [17] ZHANG J C, WEN Z Y, CHI X W, et al. Proton conducting  $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  ceramic membrane prepared by tape casting. *Solid State Ionics*, 2012, **225**: 291-296.
- [18] LI Y, LU S L, WANG C Z, et al. Preparation and properties of  $\text{CaZr}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\alpha}$  proton conductor. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, **27(4)**: 427-432.
- [19] LEXCELLENT C, GONDOR G. Analysis of hydride formation for hydrogen storage: pressure-composition isotherm curves modeling. *Intermetallics*, 2007, **15(7)**: 934-944.
- [20] ZUZK E, ABRIATA J P. The H-Zr (hydrogen-zirconium) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 1990, **11(4)**: 385-395.
- [21] KÖNIGSBERGERA E, ERIKSSON G, OATES W A. Optimisation of the thermodynamic properties of the Ti-H and Zr-H system. *Journal of Alloys and Compounds*, 2000, **299**: 148-152.