

# SrCe<sub>1-x</sub>Yb<sub>x</sub>O<sub>3-α</sub>(0.05 ≤ x ≤ 0.15) 质子导体管的制备及其铝液测氢应用

王 东<sup>1</sup>, 刘春明<sup>2</sup>, 殷锡涛<sup>1</sup>

(1. 辽宁科技大学, 辽宁 鞍山 114051)

(2. 东北大学, 辽宁 沈阳 110819)

**摘 要:** 采用固相合成法和冷等静压成型法制备了 U 型 SrCe<sub>1-x</sub>Yb<sub>x</sub>O<sub>3-α</sub> (0.05 ≤ x ≤ 0.15) 质子导体管, 获得了较合理的合成和成型工艺参数; 将其作为敏感元件组装成电化学氢传感器对 750 °C 铝液进行了电动势测量和氢含量计算, 探讨了管的掺 Yb 量、封接方式、管壁厚度、管内气室长度和参比气体的流量对传感器响应时间、灵敏度、准确性、重现性和电池阻抗特性的影响。结果表明: 混合原料经 1400 °C 煅烧 4 h 能形成较纯的质子导体粉体; 采用较大的成型压力 (275 MPa) 或较长的保压时间 (3~6 min) 能获得较高的质子导体管相对密度; 采用倒 U 型为合理的管封接方式; 采用较高的掺 Yb 量、较薄的管壁厚度或较短气室长度的管, 传感器的响应时间可缩短至 2~4 min; 参比气体流量的改变对电动势具有迅速、显著且可逆的影响, 必须进行精确测量和控制以获得准确的氢含量。

**关键词:** Yb 掺杂 SrCeO<sub>3</sub>; 质子导体; 氢传感器; 冷等静压成型; 铝液氢含量

中图分类号: O611.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)07-2530-09

铝及铝合金熔体中氢含量的检测是反映铝熔体除气效果及其质量是否合格的重要工艺, 同时对于获得优质铸件也具有十分重要的意义。目前, 国内外的铝熔体测氢方法很多, 例如减压凝固法、真空热抽取法、惰性气体循环法、电化学传感法、热导法等<sup>[1-6]</sup>。其中, 电化学传感法由日本名古屋工业大学和 TYK 公司开发, 是一种新型的、较有研究价值和前景的方法。其原理是: 当作为敏感元件的 U 型质子 (即 H<sup>+</sup> 离子) 导体管 (如 CaZr<sub>0.9</sub>In<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub>、SrCe<sub>0.95</sub>Yb<sub>0.05</sub>O<sub>3-α</sub>) 组装成电化学氢传感器 (见图 1 和图 2) 插入铝液后, 由于铝液中的氢浓度与具有恒定氢浓度 (Ar+1%H<sub>2</sub>) 的参比气体之间存在浓度差, 在质子导体两侧电极引线之间将产生与氢含量对应的电动势, 通过数字电压表测量该电动势就能计算出铝液中的氢含量。

这种方法<sup>[7-12]</sup>具有在线、连续、测量简单等优点, 但也存在着 U 型质子导体管的合成工艺 (液相法)、成型工艺 (热压铸法) 较复杂、探头的制备成本高 (约 2000 元/支) 及响应时间较长 (5 min 以上) 等问题未得到合理解决。

为此, 本研究采用工艺较为简单的固相合成法和冷等静压成型技术在优化工艺参数条件下制备不同掺

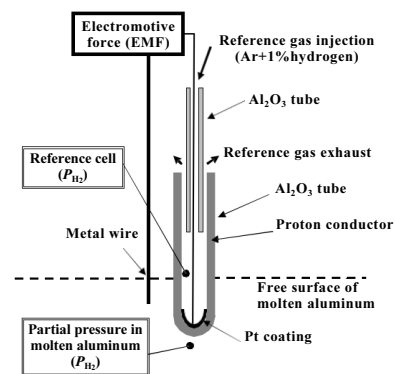


图 1 正置型氢传感器

Fig.1 Hydrogen sensor with erected U-shape tube

Yb 量 (5%、10% 和 15%)、不同管壁厚度 (0.6~3.2 mm) 和不同管内气室长度 (13~22 mm) 的 SrCeO<sub>3</sub> 基质子导体管, 并以不同封接方式 (正 U 型和倒 U 型) 组装成氢传感器在不同参比气体流量 (20~50 mL/min) 下测量其在 750 °C 铝液中的电动势曲线和电化学阻抗谱, 探讨上述参数或方式对传感器响应时间、灵敏度、准确性、重现性、测成率等的影响, 以期找到提高该

收稿日期: 2019-08-02

基金项目: 国家自然科学基金青年项目 (51204095); 国家自然科学基金面上项目 (51874169); 辽宁省教育厅青年项目 (2017LNQN18)

作者简介: 王 东, 男, 1980 年生, 博士, 副教授, 辽宁科技大学, 辽宁 鞍山 114051, 电话: 0412-5928584, E-mail: chickwong@163.com

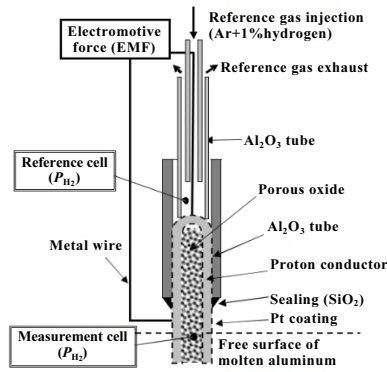


图 2 倒置型氢传感器

Fig.2 Hydrogen sensor with inverted U-shape tube

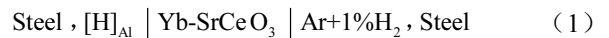
类传感器测氢性能和降低制备成本的有效方法。

## 1 实验

### 1.1 质子导体管制备及传感器组装

将 SrCO<sub>3</sub> (纯度 ≥ 99.0%)、Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (纯度 ≥ 99.9%) 及 CeO<sub>2</sub> (纯度 ≥ 99.9%) 按化学式 SrCe<sub>0.95</sub>Yb<sub>0.05</sub>O<sub>3-α</sub> (SCY5)、SrCe<sub>0.9</sub>Yb<sub>0.1</sub>O<sub>3-β</sub> (SCY10)、SrCe<sub>0.85</sub>Yb<sub>0.15</sub>O<sub>3-γ</sub> (SCY15) (α、β、γ 代表每个钙钛矿型氧化物单元的氧缺陷数) 的化学计量比进行准确称量后, 分别放入球磨机中, 以无水乙醇作介质, 300 r/min 的转速混磨 8 h; 将 3 种混料烘干后用小型液压机以 20 MPa 压力压成圆片, 分别在 1000、1100、1200、1300、1400 和 1500 °C 下煅烧 10 h 以及 1400 °C 煅烧 1、4、7 h, 之后用小型粉碎机和研钵将煅烧后的圆片研成粉体; 用冷等静压机将粉体以不同的外加压力、保压时间和卸压时间压制成一端封闭的 U 型管后, 进行密度测量; 将管坯在 1550 °C 空气气氛下烧结 5 h, 得到淡绿色陶瓷化很好的质子导体管 (见图 3), 然后将其作为探头以正 U 型 (见图 1) 和倒 U 型 (见图 2) 2 种方式封接于刚玉

管, 再与不锈钢电极引线、参比气体 (Ar+1%H<sub>2</sub>)、数字电压表等组装成正置型和倒置型氢传感器浸入 750 °C 纯铝液中, 形成氢浓差电池, 进行电动势和阻抗谱测量, 其电池形式为:



### 1.2 结构与性能表征

采用 SEM 观察煅烧后圆片的显微组织; 采用 X'Pert Powder X 射线仪分析煅烧圆片的相组成, 扫描范围: 10°~90°, Cu Kα 射线, λ=0.154 06 nm, 电压 40 kV, 电流 40 mA; 采用阿基米德法测量管的相对密度; 采用 RIGOL DM3068 6½ 位数字电压表测量传感器的电动势随时间变化曲线, 测量间隔时间 4 s; 采用 AUTOLAB PGSTAT30 型电化学工作站测量传感器在测氢过程中的阻抗谱, 微扰电压: 100 mV, 频率范围: 0.1 MHz~0.1 Hz。

测氢时, 将电压表正极通过插入铝液的不锈钢导线与待测电极 (铝液) 连接, 负极与参比电极 (Ar+1%H<sub>2</sub>) 连接, 则此时 Nernst 方程可写成下式:

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{\text{H}_2(\text{Al})}}{P_{\text{H}_2(\text{Re})}} \quad (2)$$

式中: R 为理想气体常数, 8.314 J/(mol·K); T 为热力学温度, K; F 为 Faraday 常数, 96 500 C/mol; P<sub>H<sub>2</sub>(Al)</sub> 为待测电极 (铝液) 的氢分压, Pa; P<sub>H<sub>2</sub>(Re)</sub> 为参比电极 (Ar+1%H<sub>2</sub>) 的氢分压, Pa; E 为电池电动势, V。

Sievert 定律表达式为:

$$\lg S = -\frac{A}{T} + B + \frac{1}{2} \lg P_{\text{H}_2(\text{Al})} \quad (3)$$

式中: A、B 为与金属种类有关的常数, 对纯铝 A 为 2760, B 为 1.356; S 为铝液中的氢含量, mL/100 g Al。

将式(2)代入式(3)得到本实验采用的纯铝液氢含量计算公式:

$$S = 10^{[(-2760/T)+1.356]} \sqrt{P_{\text{H}_2(\text{Re})} \exp(2FE/RT)} \quad (4)$$

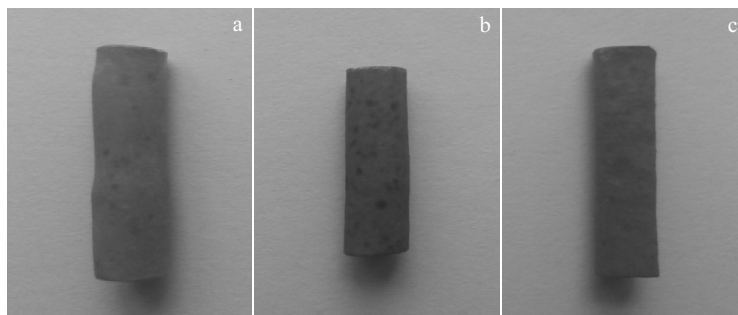


图 3 质子导体管

Fig.3 SCY5 (a), SCY10 (b), and SCY15 (c) proton conductor tubes

## 2 结果与讨论

### 2.1 合成粉体的物相分析

图 4 为掺 5%、10%、15%Yb 的混合粉体分别经压片于 1450 °C/10 h 煅烧后的 XRD 图谱。由图可知，3 种煅烧粉体的衍射峰与标准数据库中 SrCeO<sub>3</sub> 的对应衍射峰匹配，只是峰位依次向 2θ 值减小（晶面间距增加）的方向做了微小移动。其原因是：Yb<sup>3+</sup>替代部分 Ce<sup>4+</sup>，由于 Yb<sup>3+</sup>离子半径（0.099 nm）略大于 Ce<sup>4+</sup>离子半径（0.097 nm），造成晶面间距有所增加。据此可推断，混合粉体经过煅烧已合成 SCY5、SCY10 和 SCY15 主相。

图 5 为掺 5%Yb 的混合粉体经压片分别在 1000~1500 °C煅烧 10 h 后的 XRD 图谱。由图 5 可知，混合粉体在 1000 °C煅烧 10 h 后已形成主相 SrCe<sub>0.95</sub>Yb<sub>0.05</sub>O<sub>3-α</sub>，

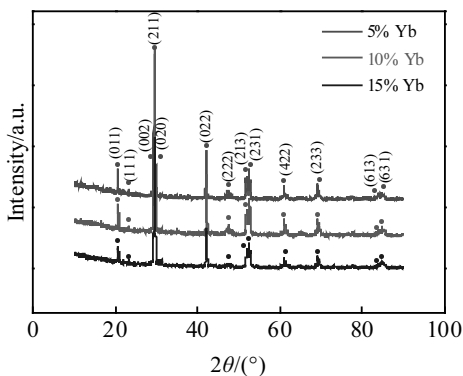


图 4 混合粉体经 1450 °C/10 h 煅烧后的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of mixed powders after calcining at 1450 °C for 10 h

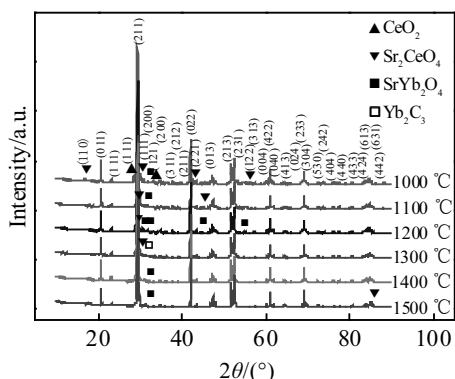


图 5 掺 5%Yb 混合粉体经 1000~1500 °C煅烧 10 h 后的 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of 5%Yb-doped mixed powders after calcining at 1000~1500 °C for 10 h

但还有少量 CeO<sub>2</sub> 原料未发生反应；1100、1200 和 1500 °C保温 10 h 后除主相外，形成了杂相 Sr<sub>2</sub>CeO<sub>4</sub> 和 SrYb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>；1300 °C混合粉体形成了 Sr<sub>2</sub>CeO<sub>4</sub>和 Yb<sub>2</sub>C<sub>3</sub>；1400 °C保温 10 h 后形成了 SrCe<sub>0.95</sub>Yb<sub>0.05</sub>O<sub>3-α</sub>及少量的第二相 SrYb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>，比较理想。为此进一步研究 1400 °C不同保温时间下的合成情况。

图 6 为掺 5%Yb 的混合粉体经压片于 1400 °C分别煅烧 1、4 和 7 h 后的 XRD 图谱。由图 6 可知，1400 °C保温 1 h 后形成了 SrCe<sub>0.95</sub>Yb<sub>0.05</sub>O<sub>3-α</sub>及少量的 Yb<sub>2</sub>C<sub>3</sub>；1400 °C保温 4 h 后形成了纯的 SrCe<sub>0.95</sub>Yb<sub>0.05</sub>O<sub>3-α</sub>；1400 °C保温 7 h 后形成了 Sr<sub>2</sub>CeO<sub>4</sub>和 Yb<sub>2</sub>C<sub>3</sub>，所以 1400 °C保温 4 h 为比较理想的煅烧工艺参数。

图 7 为掺 5%Yb 混合粉体经压片分别于 1000~1500 °C煅烧 10 h 后的 SEM 图像。由图 7 可见，随着煅烧温度的升高，晶粒间隙逐渐变小，团聚体尺寸逐渐增大，致密度逐渐提高。

### 2.2 合成粉体的压管工艺

图 8 为已合成的 SCY5 粉体分别在 172、215、258 和 275 MPa 外加压力下，保压 3 min 成型条件下的管密度与外加压力关系曲线。由图可知，随着外加压力的增加，粉体孔隙被逐渐压缩，密度随之逐渐增加，两者呈近似抛物线关系<sup>[13]</sup>，致密化速率逐渐降低，这应与 SCY5 作为脆性材料，其屈服强度和加工硬化率高，不易发生塑性变形有关。

图 9 为 SCY5 粉体在外加压力 258 MPa，保压时间分别为 0、1、3 和 6 min，卸压时间均为 3 min 成型条件下的管密度与保压时间关系曲线。由该图可知，随着保压时间的增加，管相对密度也逐渐增加。

图 10 为 SCY5 粉体在外加压力 258 MPa、保压 3 min、卸压时间分别为 0.5、1、1.5 和 2 min 成型条件

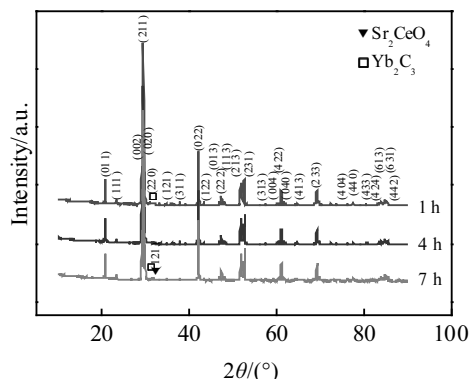


图 6 掺 5%Yb 混合粉体经 1400 °C煅烧 1, 4, 7 h 后的 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of 5%Yb-doped mixed powders after calcining at 1400 °C for 1, 4, and 7 h

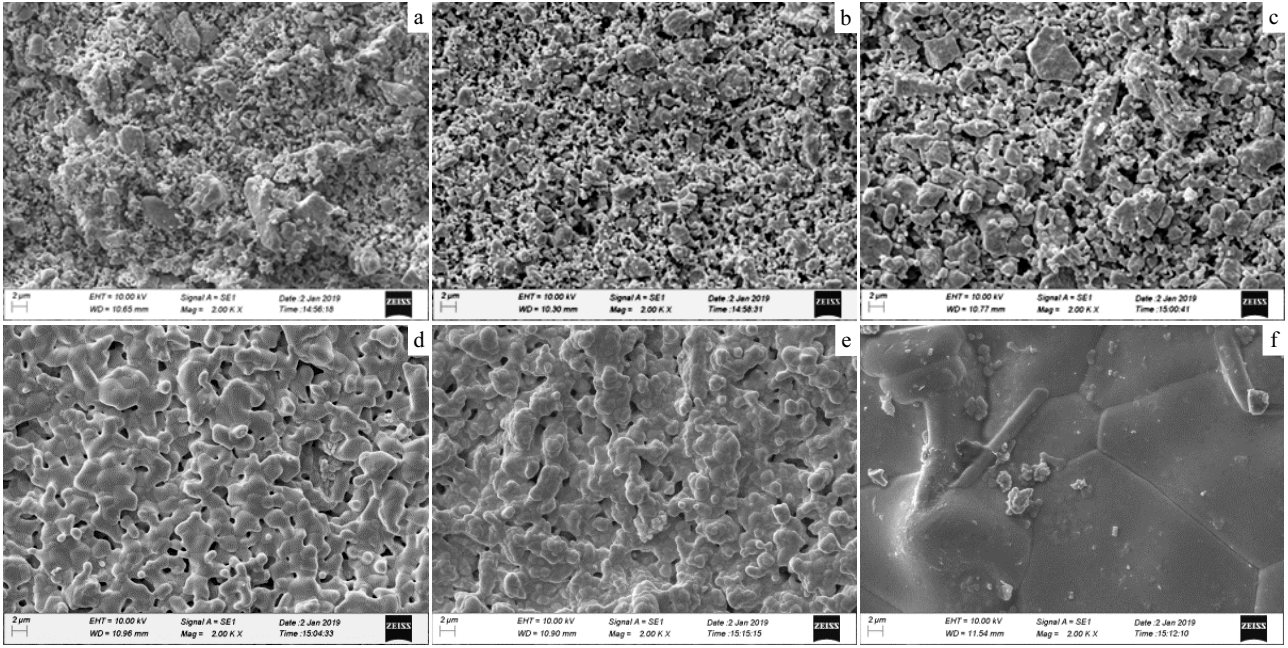


图 7 掺 5%Yb 混合粉体经 1000~1500 °C 煅烧 10 h 后的 SEM 图像

Fig.7 SEM images of 5%Yb-doped mixed powders after calcining at 1000 °C (a), 1100 °C (b), 1200 °C (c), 1300 °C (d), 1400 °C (e), and 1500 °C (f) for 10 h

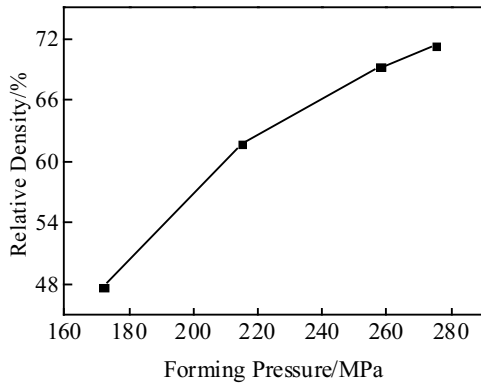


图 8 SCY5 管密度与外加压力关系曲线

Fig.8 Relationship between relative density and forming pressure for SCY5 tubes

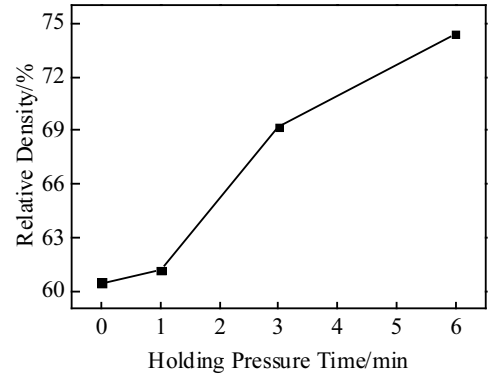


图 9 SCY5 管密度与保压时间关系曲线

Fig.9 Relationship between relative density and holding pressure time for SCY5 tubes

下的管密度与卸压时间关系曲线。由该图可知,卸压时间对管密度无显著及规律性的影响。但卸压时间短,弹性后效大,管不易粘结于模具和包套上,有利于管顺利脱模,提升管的压成率。

### 2.3 参比气体流量对电动势的影响

图 11 为 SCY5 管组装的探头进行铝液测氢过程中,当参比气体流量在 20 和 40 mL/min 之间交替变化条件下的电动势 (EMF) 随时间变化曲线。可以看出,

当参比气体流量由 20 mL/min 增加到 40 mL/min 时,电动势随之迅速下降;当流量再减小回 20 mL/min 时,电动势又随之迅速上升。也就是说,参比气体流量的改变对电动势具有迅速、显著且可逆的影响。

由该传感器结构 (见图 3) 可知,参比气体虽然最后与大气连通,但与质子导体管底接触的氢分压  $P_{H_2(Re)}$  并非始终为  $10^5$  Pa (即 760 mmHg),它受参比气体流量的影响。当流量增加 (或减小) 时,管底的

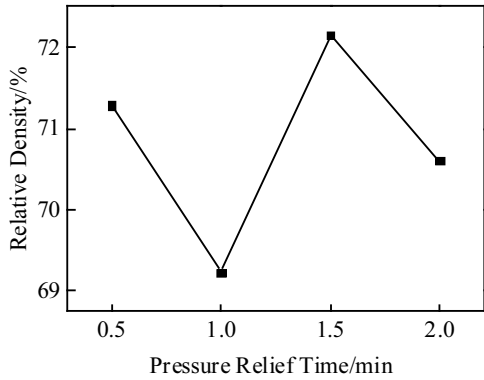


图 10 SCY5 管密度与卸压时间关系曲线

Fig.10 Relationship between relative density and pressure relief time for SCY5 tubes

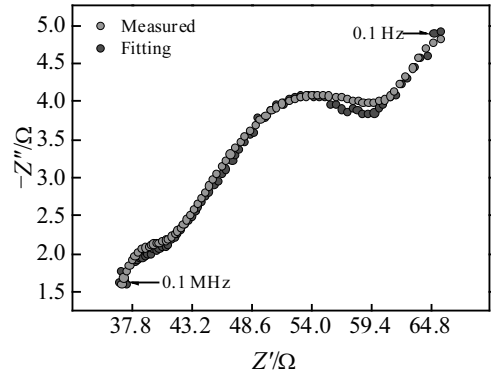


图 12 SCY5 探头的实测和拟合阻抗谱

Fig.12 Measured and fitting EIS of SCY5 probe

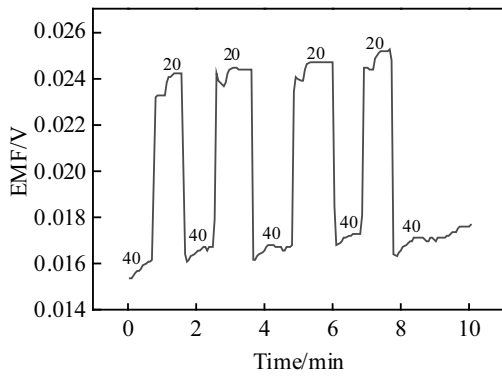


图 11 SCY5 探头电动势(EMF)随参比气体流量 20 或 40 mL/min 变化曲线

Fig.11 EMF response of SCY5 probe with reference gas flow of 20 or 40 mL/min

$P_{H_2(Re)}$  也将增加 (或减小), 由式(2)可知, 在  $P_{H_2(AI)}$  恒定条件下, 电动势  $E$  将随之减小 (或增加)。

由此可知, 当参比气体流量发生改变时, 必须精确测量相应的氢分压  $P_{H_2(AI)}$ , 再将其和对应的  $E$  值代入公式(4)中才能获得准确的氢含量结果。

当参比气体流量改变时, 由电动势随时间变化曲线的变化速率, 可知传感器的灵敏性为 2~3 s。

### 2.4 参比气体流量对阻抗谱的影响

图 12 为 SCY5 探头在参比气体流量 40 mL/min 条件下的实测和拟合阻抗谱的 Nyquist 图。由该图可见, 在高频区, 阻抗谱由直径较小、与质子在质子导体晶粒迁移电阻  $R_b$  和晶粒电容  $C_b$  有关的容抗弧构成; 在中频区, 则由直径较大、与质子在质子导体晶界迁移电阻  $R_{gb}$  和晶界电容  $C_{gb}$  有关的容抗弧构成; 在低频区,

Nyquist 图逐渐呈现出一个容抗弧, 这应与参比气体在 Pt/质子导体界面上发生的氧化反应 (见式(5)) 有关, 可以用电荷转移电阻  $R_{ct}$  和双电层电容  $C_{dl}$  参数表征。



对上述电极过程和界面结构采用等效电路 ( $R_b Q_b$ )( $R_{gb} Q_{gb}$ )( $R_{ct} Q_{dl}$ ) (用  $Q$  代替  $C^{[14]}$ , 见图 13) 进行拟合, 置信因子为 10.36%。

图 14 为 SCY5 探头在不同参比气体流量下的实测阻抗谱 Nyquist 图。由该图可知, 不同流量下的高频和低频容抗弧基本相同, 差异不大; 随参比气体流量的增加, 中频容抗弧直径 (即  $R_{gb}$  值) 逐渐增大, 说明质子在质子导体晶界迁移所受阻碍作用越来越强。这可能与流量的增加引起的气流冷却效应逐渐增强, 造成参比气体侧的质子导体温度逐渐下降, 从而导致其电导率逐渐下降 ( $R_{gb}$  值逐渐增加) 有关。

### 2.5 探头管封接方式对电动势的影响

图 15 和图 16 分别为采用正 U 和倒 U 型 SCY5 管封接方式的探头在参比气体流量 20 mL/min 条件下的电动势随时间变化曲线。可以看出, 2 种探头最后都能趋于稳定, 电动势值分别为 13.6 和 -8.64 mV, 采用微压计测得此时参比气体压力为 101 351 Pa (即 760.2

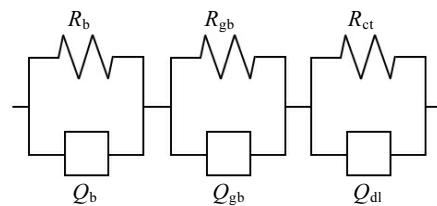


图 13 SCY5 探头实测阻抗谱的等效电路

Fig.13 Equivalent electrical circuit of the measured EIS for SCY5 probe

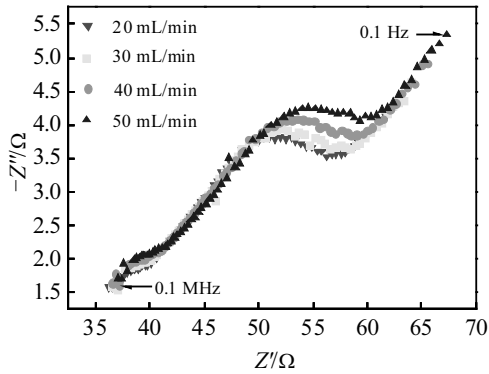


图 14 SCY5 探头在不同参比气体流量下的阻抗谱  
Fig.14 EIS of SCY5 probe at different gas flow

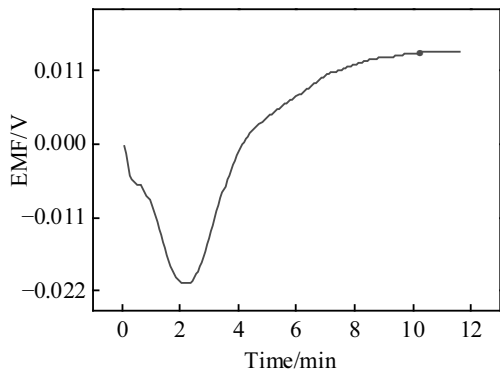


图 15 正 U 型 SCY5 探头的电动势-时间曲线  
Fig.15 EMF response of erected U-shaped SCY5 probe with time

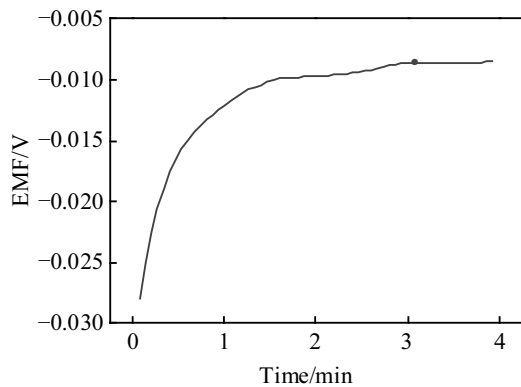


图 16 倒 U 型 SCY5 探头的电动势-时间曲线  
Fig.16 EMF response of inverted U-shaped SCY5 probe with time

mmHg), 代入公式(4)计算出铝液氢含量分别为 0.15 mL/100 g Al 和 0.11 mL/100 g Al, 前者比后者大。其原因是:

当采用正 U 型封接方式 (见图 1) 时, 质子导体管靠近铝液一侧的氧分压极低 (约为  $10^{-40}$  Pa), 根据 Kosacki<sup>[15]</sup>对 Yb 掺杂的  $\text{SrCeO}_3$  基质子导体混合导电性研究, 可知此时质子导体落在电子导电为主的区域内, 但材料同时又处在含氢的工作环境中, 在高温时由于氢浓差的作用必将产生质子导电。因此, 可推断此时质子导体管处于质子电子混合导电状态, 对其测得的电动势值应为质子和电子综合作用的电动势, 因此导致测氢结果偏大。

当采用倒 U 型封接方式 (见图 2) 时, 因质子导体管内侧被  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纤维填充形成空气室, 则此时质子导体两端均处在较高的氧位, 此时质子导体管表现为质子导电, 这样就避免了电子传导对电动势的影响, 测量结果也更为准确。

由两图还可以看出, 2 种探头达到平衡电动势所需的响应时间分别约 10 和 3 min, 倒 U 型比正 U 型的响应时间明显缩短, 这对于探头在规定时间内采集到可靠的数据将是非常有利的。

由此可知, 与  $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$  管类似<sup>[16,17]</sup>,  $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$  管也应以倒 U 型为正确的管封接方式。因此, 后续实验均采用这种封接方式。

### 2.6 探头成分对电动势的影响

图 17 为 SCY5、SCY10 和 SCY15 探头 (气室长度均为 22 mm, 管壁厚度均为 2 mm) 的电动势随时间变化曲线。由该图可知, 其响应时间分别为 12、6 和 2 min, 响应时间逐渐缩短, 这主要是随着掺 Yb 量的增加, 质子电导率增加, 质子迁移能力增强所致。

### 2.7 探头气室长度对电动势的影响

图 18 为气室长度分别为 13、18 和 22 mm (管壁厚度均为 2 mm) 的 SCY5 探头电动势随时间变化曲线。由该图可知, 其响应时间分别约为 4.6、8 和 12 min。

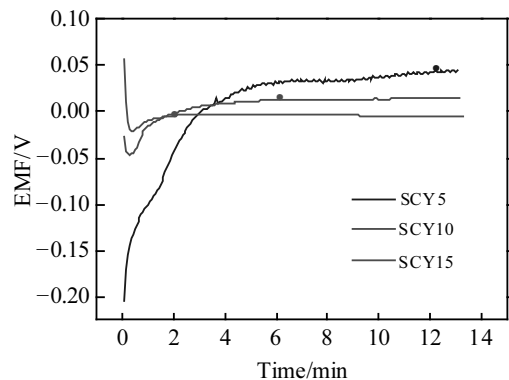


图 17 不同掺 Yb 量探头的电动势-时间曲线  
Fig.17 EMF responses of probes with different Yb-doped amounts with time

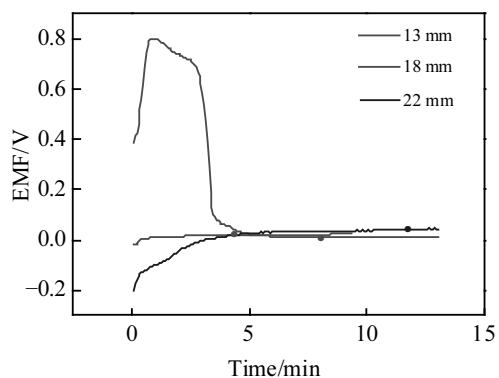


图 18 不同气室长度的 SCY5 探头电动势-时间曲线  
Fig.18 EMF responses of SCY5 probes with different air chamber lengths with time

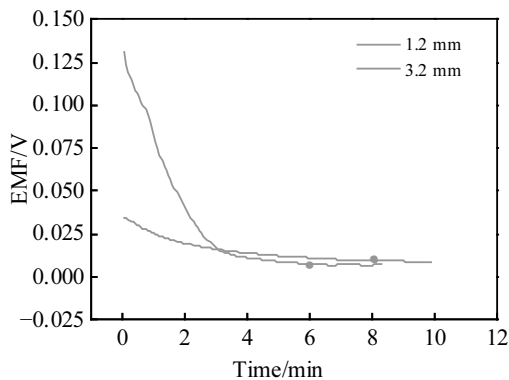


图 20 不同管壁厚度的 SCY5 探头电动势-时间曲线  
(气室长度 14 mm)

Fig.20 EMF responses of SCY5 probes with different wall thickness with time (air chamber length 14 mm)

据此判断，内部气室长度短的探头，其响应时间也明显缩短。其原因是：当探头插入铝液后，探头内气室中的  $P_{O_2}$  和  $P_{H_2}$ ，首先要与铝液中的氧和氢达到化学平衡，气室的体积越小，达到平衡所需时间越短，则建立稳定电动势所需时间也越短，即探头的响应时间越短。因此，为了缩短探头的响应时间，可适当缩小质子导体管的长度，这样还能降低探头的制作成本。

### 2.8 探头管壁厚度对电动势的影响

图 19 和图 20 分别为管壁厚度 0.6 和 1.0 mm 的 SCY5 探头（气室长度均为 23 mm）以及管壁厚度 1.2 和 3.2 mm 的探头（气室长度均为 14 mm）的电动势随时间变化曲线。可以看出，探头的响应时间分别为 8 和 10 min 以及 6 和 8 min。由此推断，质子导体管壁薄的探头，其响应时间也有所缩短，这应与质

子在质子导体管迁移距离缩短有关。但过薄的管壁厚度将降低管的机械强度，增加测氢过程中管开裂漏气的倾向性。

### 2.9 探头的准确性、重现性和测成率

传感探头的准确性通常用波动系数（一般要求 <5%，见式(6)）进行计算。图 21 为 3 支尺寸相同的 SCY10 探头（气室长度 22 mm、管壁厚度 2 mm）测得的电动势随时间变化曲线。

$$\text{波动系数} = \frac{\text{某个探头的测量值} - \text{平均值}}{\text{几个探头连续测定的平均值}} \times 100\% \quad (6)$$

由电动势计算相应的氢含量分别为：0.123, 0.113, 0.116 mL/100 g Al 代入式(6)中，可得波动系数分别为：2.9%、3.7%、1.1%，均小于 5%，表明测量结果具有较好的准确性。

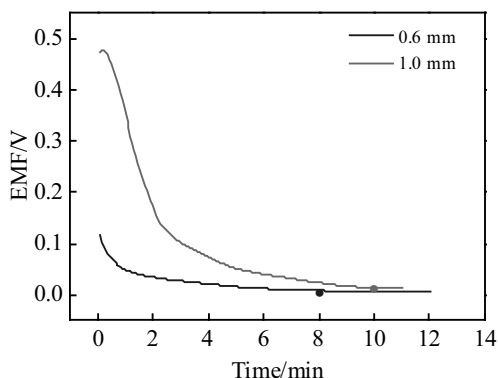


图 19 不同管壁厚度的 SCY5 探头电动势-时间曲线  
(气室长度 23 mm)

Fig.19 EMF responses of SCY5 probes of different wall thickness with time (air chamber length 23 mm)

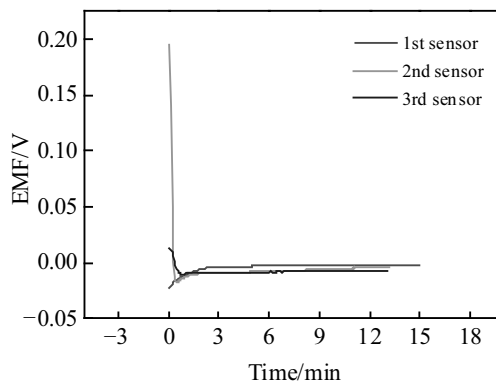


图 21 不同 SCY10 探头同时测量的电动势-时间曲线  
Fig.21 EMF responses of different SCY10 probes with time

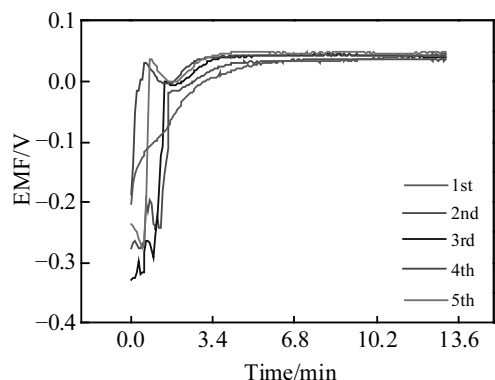


图 22 同一 SCY5 探头多次测量的电动势-时间曲线

Fig.22 EMF responses of the same SCY5 probe by multiple measurements

图 22 为同一 SCY5 探头(气室长度 22 mm, 管壁厚度 2 mm)多次从铝液中取出冷却到室温,再插入铝液测得的电动势随时间变化曲线。由该图可知,所测电动势值基本趋于一致,呈现较好的重现性。

在用于铝液测氢过程的 47 支探头中,有 36 支探头最后都获得了稳定的电动势及氢含量,总的测成率为 76%,表明本实验制备和组装的探头测成率较好。

### 3 结 论

1) 在  $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$  质子导体的煅烧合成过程中,随着煅烧温度的增加,孔隙逐渐减小,材料致密度逐渐增加,1400 °C 保温 4 h 能获得较纯的质子导体相;在  $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$  质子导体管的冷等静压成型过程中,管相对密度随外加压力的增大和保压时间的延长而增加,受卸压时间的影响不大。

2) 采用倒 U 型为合理的掺 Yb 的  $\text{SrCeO}_3$  基质子导体探头的封接方式;参比气体流量对探头电动势具有迅速、显著且可逆的影响,需精确控制;采用更高的掺 Yb 量、更薄的管壁厚度或更短的气室长度,能缩短电动势的响应时间;探头的灵敏性为 2~3 s,重现性和准确性较好,测成率为 76%。

3)  $(R_b Q_b)(R_{gb} Q_{gb})(R_{ct} Q_{dl})$  为传感器测氢过程中的电池阻抗谱的一种合理等效电路,增加参比气体流量,将增加质子沿质子导体晶界迁移电阻  $R_{gb}$ ,对晶粒电阻  $R_b$  和电荷转移电阻  $R_{ct}$  影响不大。

### 参考文献 References

- [1] Shabestari S G, Miresmaeili S M, Boutorabi S M A. *Journal of Materials Science*[J], 2003, 38(9): 1901
- [2] Mao Weimin(毛卫民), Zhong Taoxing(钟涛兴). *Journal of University of Science and Technology Beijing*(北京科技大学学报)[J], 1997, 19(5): 446
- [3] Bian Xiufang, Zhang Zhonghua, Liu Xiangfa. *Materials Science Forum*[J], 2000, 331-337: 361
- [4] Ransley C E, Talbot D E J, Barlow H C. *Journal of the Institute of Metals*[J], 1958, 86: 212
- [5] Zheng Minhui(郑敏辉), Chen Xiang(陈祥). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 1994, 30(5): 238
- [6] Kondo M, Muroga T, Katahira K et al. *Fusion Engineering and Design*[J], 2008, 83(7-9): 1277
- [7] Yang Y C, Kim J, Park J et al. *Procedia Chemistry*[J], 2009, 1(1): 248
- [8] Kim S, Jung B, Park C O et al. *Sensors and Actuators B: Chemical*[J], 2017, 239: 374
- [9] Volkov A, Gorbova E, Vylkov A et al. *Sensors and Actuators B: Chemical*[J], 2017, 244: 1004
- [10] Schwandt C. *Sensors and Actuators B: Chemical*[J], 2013, 187: 227
- [11] Kumar R V, Schwandt C. *IFAC Proceedings Volumes*[J], 2013, 46(16): 51
- [12] Wang Dong(王东), Liu Chunming(刘春明), Hua Qianhui(华千慧) et al. *Special Casting & Nonferrous Alloys*(特种铸造及有色合金)[J], 2016, 36(10): 1040
- [13] Ma Fukang(马福康). *Isostatic Pressure Technique*(等静压技术)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1992: 42
- [14] Cao Chunan(曹楚南). *Principle of Corrosion Electrochemistry*(腐蚀电化学原理)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 187
- [15] Kosacki I, Tuller H L. *Solid State Ionics*[J], 1995, 80(3-4): 223
- [16] Fukatsu N, Kurita N, Ohashi T. *Second International Conference on Properties on Processing Materials for Properties* [C]. San Francisco: TMS, 2000: 357
- [17] Wang Dong(王东), Liu Chunming(刘春明), Li Shengli(李胜利) et al. *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2016, 31(5): 505



## Preparation of $\text{SrCe}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\alpha}$ ( $0.05 \leq x \leq 0.15$ ) Proton Conductor Tube and Its Application on Determination of Hydrogen Content in Molten Aluminum

Wang Dong<sup>1</sup>, Liu Chunming<sup>2</sup>, Yin Xitao<sup>1</sup>

(1. University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China)

(2. Northeastern University, Shenyang 110819, China)

**Abstract:** 5%, 10% and 15%Yb-doped  $\text{SrCeO}_3$ -base proton conducting ceramic tubes were prepared by solid reaction and cold isostatic pressing method. Electromotive forces (EMF) were continuously detected by the hydrogen probes which were fabricated with the tubes in molten aluminum at 750 °C. Hydrogen contents were calculated as a result. Synthesis and pressing process parameters of ceramic tubes were discussed. The effects of Yb-doped amount, assembly methods, air chamber length, and bottom thickness of the probes on the response time, sensitivity, accuracy, reproducibility and impedance spectrum characteristics for the hydrogen sensors were studied. The results indicate that the mixed powders form relatively pure proton conductor after calcining at 1400 °C for 4 h. The relative density of the tubes is higher at higher pressure (275 MPa) or more holding pressure time (3~6 min). The inverted U-shaped sealing method is correct. The response time of the sensor can be reduced to 2~4 min using tubes which have more Yb doped amount, less tube wall thickness or shorter gas compartment length. The reference gas flow or pressure has a rapid, outstanding and reversible effect on the EMF. It is necessary to measure and control the reference gas flow or pressure for acquiring the accurate hydrogen content.

**Key words:** Yb-doped  $\text{SrCeO}_3$ ; proton conductor; hydrogen sensor; cold isostatic pressing; hydrogen content in aluminium liquid

---

Corresponding author: Yin Xitao, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Metallurgy, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, P. R. China, E-mail: yxtaj@163.com