

工作温度对 Pd-Ni 合金薄膜电阻氢敏性能的影响

谢贵久^{1,2}, 杨斌³, 张月鑫², 张璐¹, 季惠明¹

(1.天津大学 材料科学与工程学院 先进陶瓷及加工技术教育部重点实验室, 天津 300350;
2.中国电子科技集团公司第四十八研究所, 长沙 410111;
3.湖南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410082)

摘要: 目的 围绕氢气传感器在航天领域生命保障系统、氢燃料电池汽车领域能源供给系统等领域氢气泄露检测的迫切需求, 针对在实际工况下工作温度对 Pd-Ni 合金薄膜电阻氢敏性能影响尚不清楚的问题, 研究不同应用场景下工作温度对 Pd-Ni 合金氢敏电阻的灵敏度、响应-恢复时间以及回零特性影响。方法 将氢敏电阻分别置于 80、90、100、110 °C 等不同工作温度, 采用一定流量的动态气体测试方法, 通入不同氢气浓度的测试气体, 通过数据采集系统实时测量其电阻变化曲线, 并评价其氢气敏感特性。结果 通过提高工作温度, 在 2% H_2/N_2 和 4% H_2/N_2 氢气浓度下, 110 °C 下的灵敏度相比 80 °C 近线性降低约 28%, 80 °C 下 2 个浓度点的响应-恢复时间分别从 16.5、12.9 s 降低至 110 °C 下的 12.5、9.5 s, 灵敏度的降低幅度与响应-恢复时间的加快幅度在 100~110 °C 趋于平缓; 在氮气气氛或空气气氛下, 其零点电阻存在差异或未恢复至绝对零点, 不影响氢气浓度测量的绝对值。结论 工作温度升高会降低氢敏灵敏度, 但能提升其响应与恢复时间, 也能加速其零点电阻的恢复, 100~110 °C 工作温度下综合性能较佳。测试氢气浓度越高, 其响应恢复时间越快。同时也发现“假零点”现象, 可以指导在实际场景中如何有效更优使用。

关键词: 工作温度; 薄膜氢气; 氢敏; Pd-Ni 合金; 假零点

中图分类号: TB34 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2023)04-0381-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.04.034

The Effect of Working Temperature on Hydrogen Sensor Performance Based on Pd-Ni Alloy Thin-films

XIE Gui-jiu^{1,2}, YANG Bin³, ZHANG Yue-xin², ZHANG Lu¹, JI Hui-ming¹

(1. Key Laboratory of Advanced Ceramics and Machining Technology, Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300350, China;
2. The 48th Research Institute of China Electronics Technology Group Corporation, Changsha 410111, China;
3. School of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

ABSTRACT: Hydrogen sensors is urgently demanded for hydrogen leakage detection in the space field and energy supply

收稿日期: 2022-03-23; 修订日期: 2022-05-23

Received: 2022-03-23; Revised: 2022-05-23

作者简介: 谢贵久 (1983—), 男, 博士。

Biography: XIE Gui-jiu (1983-), Male, Ph. D.

引文格式: 谢贵久, 杨斌, 张月鑫, 等. 工作温度对 Pd-Ni 合金薄膜电阻氢敏性能的影响[J]. 表面技术, 2023, 52(4): 381-389.

XIE Gui-jiu, YANG Bin, ZHANG Yue-xin, et al. The Effect of Working Temperature on Hydrogen Sensor Performance Based on Pd-Ni Alloy Thin-films[J]. Surface Technology, 2023, 52(4): 381-389.

system for hydrogen fuel cell vehicles. However, the effect of the working temperature on the hydrogen resistance properties of Pd-Ni alloy films is still not clear in different actual working conditions. Therefore, it is necessary to study the effect of working temperature on the sensitivity, response-recovery time and back-zero characteristics of the Pd-Ni alloy thin film resistance. The Pd-Ni alloy thin film resistance chip was prepared on the Al_2O_3 ceramic substrate by an ion-beam sputtering and a Lift-Off technique. After the heat treatment in a certain atmosphere and for a certain time, a printed circuit board of the packaging structure was placed at different operating temperatures of 80 °C, 90 °C, 100 °C and 110 °C. By using the dynamic gas test method, the test gas with different hydrogen concentration of a certain flow was measured through the data acquisition system, and the hydrogen sensitive characteristics were evaluated. The nitrogen zero-point resistor and hydrogen sensitivity response resistance values of Pd-Ni hydrogen sensitive resistance increased almost linearly with increasing temperature. The zero resistance was enhanced by 10 Ω as the temperature increased by 10 °C. At 2% and 4%, the response resistance increased by 9 Ω for every 10 °C increase in temperature. At the concentrations of 2% H_2/N_2 and 4% H_2/N_2 hydrogen, the sensitivity at 110 °C decreased nearly 28% compared to 80 °C, and decreased nearly linearly with increasing the operating temperature. The sensitivity was 1.001% and 1.386% at the 2% concentration for the cases of 2% H_2/N_2 and 4% H_2/N_2 , respectively; The sensitivity was 1.33% and 1.837% at the 4% concentration for the cases of 2% H_2/N_2 and 4% H_2/N_2 , respectively. For the same hydrogen concentration, the response time and recovery time decreased rapidly initially and then tended to decrease slowly with further increasing the temperature. The response and recovery times were nearly equivalent under the same conditions, the response-recovery time at concentrations of 2% and 4% was reduced from 16.5 s, 12.9 s at 80 °C to 12.5 s, 9.5 s at 110 °C, respectively. As the hydrogen concentration increases, the response-recovery time increased by about 3-5 s at an operating temperature of 110 °C, and the response-recovery times at concentrations of 2% and 4% were 12.48 s and 9.37 s, respectively. The decrease of sensitivity and the increase of response-recovery time entered the saturation region at 100-110 °C. Considering the response-recovery time and sensitivity comprehensively, it showed good performance at the operating temperature of 90-100 °C. The recovery of the zero-point resistance to the relative equilibrium platform at 80 °C was 5-10 min slower compared to 110 °C. At operating temperatures of 100 °C and 110 °C. The zero-point resistance initially decreased and then stabilized. In particular, the 110 °C overshoot was particularly evident. The zero-point resistance of this working temperature range stabilized faster. The zero resistance was different or not restored to absolute zero in nitrogen or air atmosphere. The absolute value of the hydrogen concentration measurement was not affected. The working temperature would reduce the hydrogen sensitivity, but can improve its response-recovery time, also accelerate the recovery of its zero point resistance. The higher the hydrogen concentration, the faster the response-recovery time, Comprehensive performance of sensitivity, response-recovery time and zero speed was improved at 100 °C. We also found "false zero" phenomenon, which can guide us to obtain the actual scene more effectively.

KEY WORDS: working temperature; thin-film hydrogen; hydrogen sensitivity; Pd-Ni alloy; false-zero point

氢气是一种被广泛应用的清洁、可再生能源,是一种无色、无味、质量轻的气体,人眼看不到、人鼻闻不到其存在,其在空气中达 4.0%~75.6%时容易发生爆炸^[1-2]。氢气泄露检测在航天领域有重要应用需求^[3],一方面空间站等装备氧气的供应主要来源于水电解装置,电解制氧过程会产生 H_2 ,如果电解装置发生 H_2 泄露则会严重影响空间站的运行安全^[4-6];另一方面,氢气常用作运载火箭的动力燃料,若发生氢气泄露,轻则起火推迟发射,重则爆炸引发重大损失^[7]。另外,在民用领域,例如燃料电池汽车,一般采用高压压缩储氢作为新能源动力,这种车用压缩氢气瓶也存在氢气泄露隐患而发生危险^[8-9]。因此,高精度氢气传感器在航天、新能源动力等领域均有巨大的应用需求^[10-11]。

基于 Pd 合金薄膜的氢气传感器具有寿命长、选

择性好等优点,在国际空间站和美国火箭发射场得到了成功应用^[12],性能参数主要包括工作温度范围、响应时间、恢复时间、灵敏度、抗干扰能力等^[13]。Pd 薄膜会随着时间推移造成电阻迟滞大,需要改进 Pd 的材料性能,以制造在宽温度范围内具有优异性能的传感器。研究表明,加入其他金属形成 Pd 合金可以改善其工作性能。例如,在纯 Pd 中引入 Ni 进行合金化, Ni 的加入导致 Pd 薄膜相变可逆性更好,提高了传感器的耐用性,使氢气传感器的电阻变化和敏感行为发生了显著的优良变化^[14-15]。该传感器可以测量 0.1%~100% (体积分数) 范围内的氢气浓度,响应时间为几秒^[16]。基于 Pd-Ni 合金的氢气传感器的工作原理是,利用 Pd 金属催化 H_2 分子变为 H 原子,经过表面吸附、浓度扩散进入 Pd-Ni 合金晶格,形成 PdH_x 化合物,导致体积膨胀引起薄膜电阻变化,从而获取

该变化与氢气浓度的对应关系, 进而测量氢气浓度^[17-19]。此外, Lee 等^[20]研究发现, Ni 能够有效抑制 Pd-Ni 薄膜表面起皱剥落, 且 Ni 含量增加, 灵敏度逐渐减小, 响应时间先减小再稳定。工作温度范围、响应速度和灵敏度都与 Pd 薄膜中镍含量成一定关系。例如, 在钯膜中加入较高比例的镍, 增加了薄膜在高浓度氢气条件下的稳定性, 并降低了传感器的迟滞。常温下, Ni 含量为 5.3% 时, 氢气浓度约 0.33%, 发现 α 相转变成 β 相; Ni 含量大于 8% 时, 氢气浓度为 0.83%, 还没有发现 α 相转变成 β 相^[21]。

Pd 合金薄膜电阻型氢气传感器的工作温度可以低至约 100 ℃, 具有氢气选择性好、能够在气体气氛和绝缘液体介质使用、寿命可达 10 年以上、测量氢气浓度范围宽 (体积分数 0.5%~5%)、灵敏度相对较高和适配硅加工工艺易量产降成本等优点。在实际应用场景中, 工作温度是影响薄膜电阻型氢气传感器性能参数的一个重要因素^[22]。提高 Pd-Ni 薄膜电阻型氢气传感器的工作温度能在很大程度上提高传感器的响应性能^[23], 但就工作温度对灵敏度、响应-恢复时间和零点恢复影响的研究不够系统, 对不同场景实际应用指导性不够。针对此类问题, 本文在陶瓷基底上制备了 Pd-Ni 氢气敏感薄膜电阻, 研究 Pd-Ni 合金敏感芯片的工作温度对其灵敏度、响应-恢复时间以及回零特性的具体影响关联, 指导不同应用场景需求下优化选择工作温度。

1 制备与试验

1.1 芯片敏感薄膜材料与传感器的制备

在陶瓷基底上设计 Pd-Ni 敏感电阻栅条, 栅条薄膜厚度 200 nm, 主栅条宽度 100 μm , 栅条间距 200 μm , 栅条长度为 300 个方块, 芯片尺寸约 8 mm \times 12 mm, 为了方便快速测试, 设计测试 PCB 电路板, 如图 1 所示。

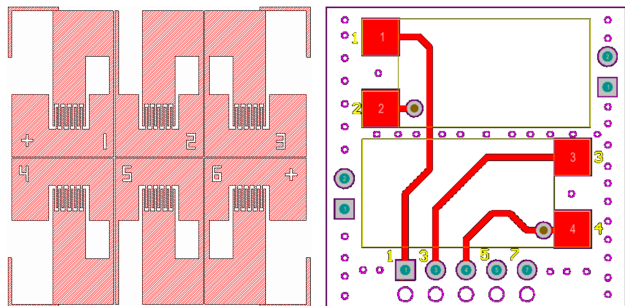


图 1 陶瓷基氢气敏感芯片版图与测试电路板设计图
Fig.1 Design drawing of ceramic-based hydrogen-sensitive chip and test circuit board

以单面抛光 0.5 mm 厚的 Al_2O_3 (99%) 陶瓷为基底, 后用有机溶剂丙酮浸泡清洗, 并采用半导体 Lift-Off 光刻工艺获得了 Pd-Ni 电阻栅条待沉积图形。

选择 Pd-Ni 高纯合金靶材 (Ni 质量分数 5%), 采用第四十八所生产的 M781-7UM 型离子束溅射镀膜机, 利用离子束溅射镀膜技术在陶瓷基片上先沉积约 10 nm 厚的 Ta 黏附薄膜 (主要工艺参数为真空度 2.7×10^{-2} , 屏栅电压 650 V, 阴极电流 11 mA, 阳极电流 1 mA), 再沉积约 100 nm 厚的 Pd-Ni 合金氢气敏感薄膜 (主要工艺参数为真空度 1.1×10^{-2} , 屏栅电压 650 V, 阴极电流 9 mA, 阳极电流 1 mA), 将获得的基片浸泡在丙酮中 2 h, 超声去除光刻胶及胶上的金属层, 并在 400 ℃、4% H_2/N_2 气氛下热处理 1 h, 持续非氧气气氛下随炉冷却, 工艺流程见图 2 所示。

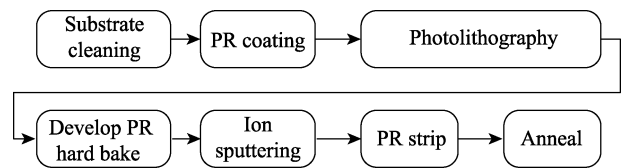


图 2 陶瓷基氢敏芯片制备工艺流程
Fig.2 Process flow chart of ceramic-based hydrogen-sensitive chip preparation

将陶瓷基片采用激光切割成多片, 将单个芯片用 704 胶黏贴在电路测试基板上, 芯片焊盘引线采用导电银浆固定并电连接, 引线另一头直接电烙铁焊接, 形成简易的封装芯体, 如图 3 所示。

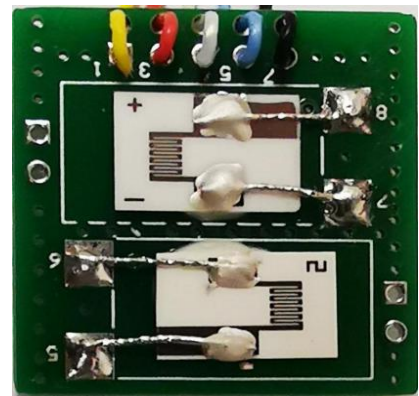


图 3 陶瓷基氢敏芯片测试封装实物图
Fig.3 Ceramic based hydrogen sensitive chip test packaging physical diagram

1.2 试验装置与方案设计

Pd-Ni 合金薄膜敏感电阻的响应测试装置主要包括标准气体、流量计、高低温箱、测试腔室、keithley 2000 数字表、数据采集系统等^[24], 测试装置示意图如图 4 所示。

将陶瓷基 Pd-Ni 合金氢敏电阻芯片样品放入测试腔室中, 通过导线将信号引出接入采集系统, 并将通气管道和测试腔室连接。将测试腔室放在恒温箱中, 设置特定的工作温度, 待温度稳定后, 打开 keithley 2000 数字采集系统, 按试验计划通过流量计控制特

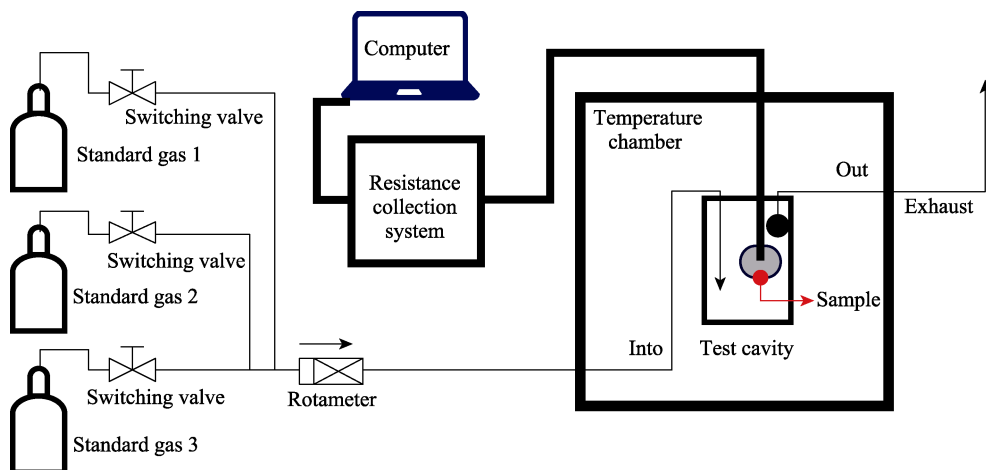


图4 氢气敏感测试装置示意图

Fig.4 Schematic diagram of the hydrogen sensitivity testing device

定流量, 通入 N_2 、空气和不同浓度的氢气等气体, 电脑自动采集氢敏电阻在不同气体浓度下的电阻输出值。

2 结果与讨论

2.1 工作温度对氢敏特性的影响

选择陶瓷基氢敏电阻芯片样品 1# (P314), 连接好电阻信号线, 置入高低温箱, 依次设定工作温度为

80、90、100、110 $^{\circ}C$, 分别通入 0%、0.5%、1%、2%、3%、4%的 H_2/N_2 , 进回程氢敏响应结果见图 5。各工作温度下, 相同氢气浓度时, 响应平台值基本一致, 随着浓度升高, 响应电阻单调增大, 不同氢气浓度测试后氮气气氛下回零平台值基本一致; 随着工作温度升高, 零点电阻值随之升高, 相同氢气浓度下响应电阻绝对值也随之升高, 进而获得了在通入 0%、0.5%、1%、2%、3%和 4% H_2/N_2 时且不同工作温度下的零点电阻、满度电阻及灵敏度, 如表 1 所示。随着

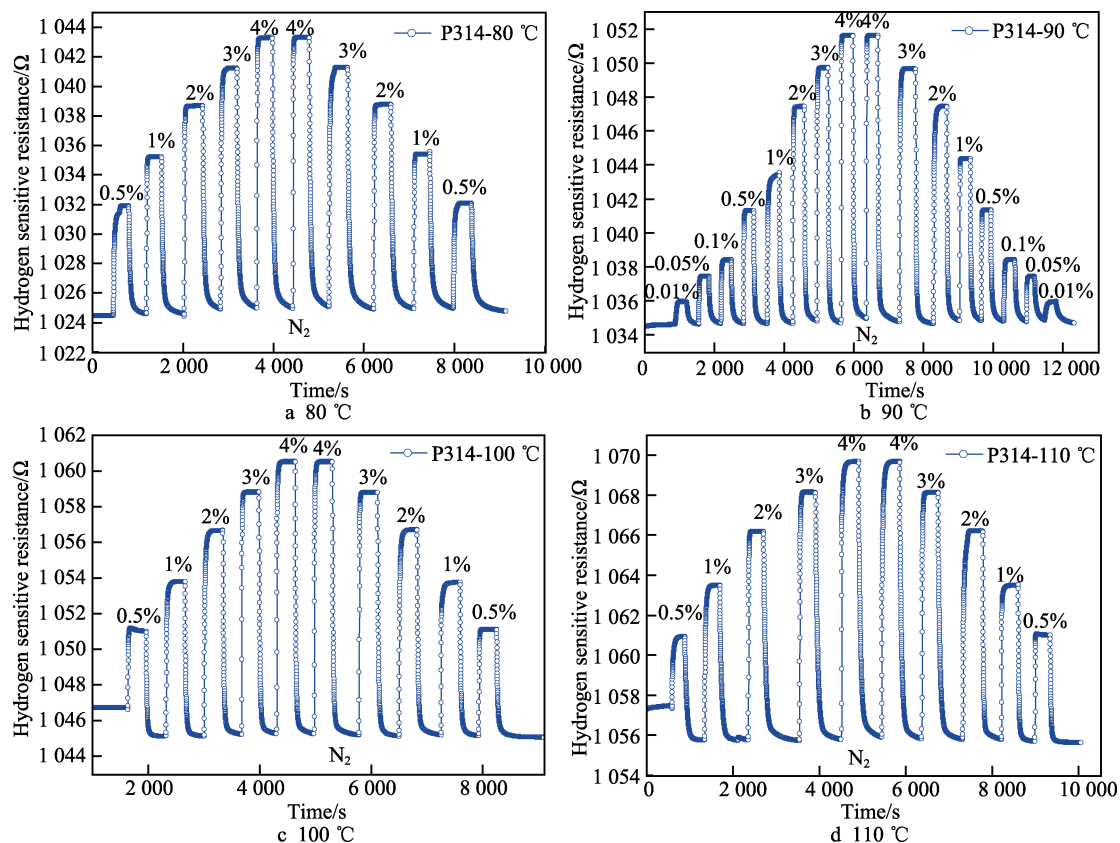


图5 不同工作温度下多点氢气浓度氢敏响应曲线

Fig.5 Hydrogen sensitivity response curve of multipoint hydrogen concentration at different operating temperatures

表 1 不同工作温度下零点电阻、响应电阻 (2% H_2/N_2 和 4% H_2/N_2) 及灵敏度
Tab.1 List of zero-point resistance, full-degree resistance and sensitivity at different operating temperatures

Operating temperature/ $^{\circ}\text{C}$	$R_0@N_2/\Omega$	$R_s@2\%H_2/N_2/\Omega$	Sensitivity@ 2% $H_2/N_2/\%$	$R_s@4\%H_2/N_2/\Omega$	Sensitivity@ 4% $H_2/N_2/\%$
80	1 024.471	1 038.668	1.386	1 043.289	1.837
90	1 034.584	1 047.424	1.241	1 051.609	1.646
100	1 045.057	1 056.699	1.114	1 060.517	1.479
110	1 055.632	1 066.195	1.001	1 069.674	1.330

工作温度升高, 氮气零点电阻和氢气敏感的满度电阻均单调增大。这是由于当温度升高时, Pd-Ni 合金中原子热运动加剧, 导致电阻率增大。然而, 随着工作温度升高, 灵敏度却呈现出下降趋势。Pd-Ni 合金电阻氢敏本质是氢气催化成氢原子进入晶格引起相变而导致电阻变化。根据 Sieverts 定律^[25], 随着温度升高, 氢气溶解度反而降低, 进而降低 Pd 合金相变量, 导致灵敏度减小。

如图 6 所示, 随着工作温度的升高, 其灵敏度随之降低, 110 $^{\circ}\text{C}$ 的灵敏度相比 80 $^{\circ}\text{C}$ 降低近 1/3, 如 2% 时的灵敏度从 1.386% 降低至 1.001%, 降幅约 27.8%; 4% 时的灵敏度从 1.837% 降低至 1.33%, 降幅约 27.6%。

2.2 工作温度对响应与恢复时间的影响

为了获得传感器在不同 H_2/N_2 浓度和不同工作温度下的响应-恢复时间, 表征了 P314 样品在 2% H_2/N_2 和 4% H_2/N_2 下氢敏电阻随时间变化的矩形波, 通过作

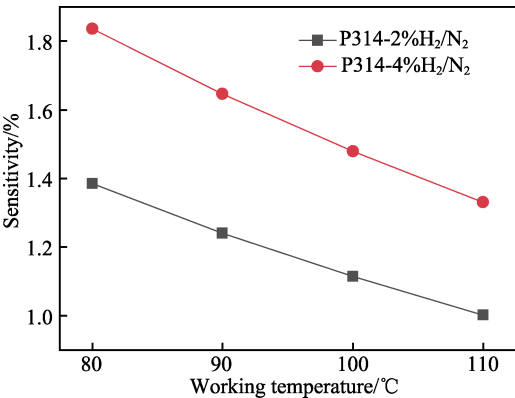


图 6 不同工作温度下氢敏电阻的灵敏度变化
Fig.6 Hydrosensitivity resistance sensitivity changes at different operating temperatures

图按照 90% 上升或下降幅度计算其响应和恢复时间, 2% 氢气浓度和 4% 氢气浓度响应或恢复时间分别如图 7 和图 8 所示, 得到的响应和恢复时间如表 2 所示。

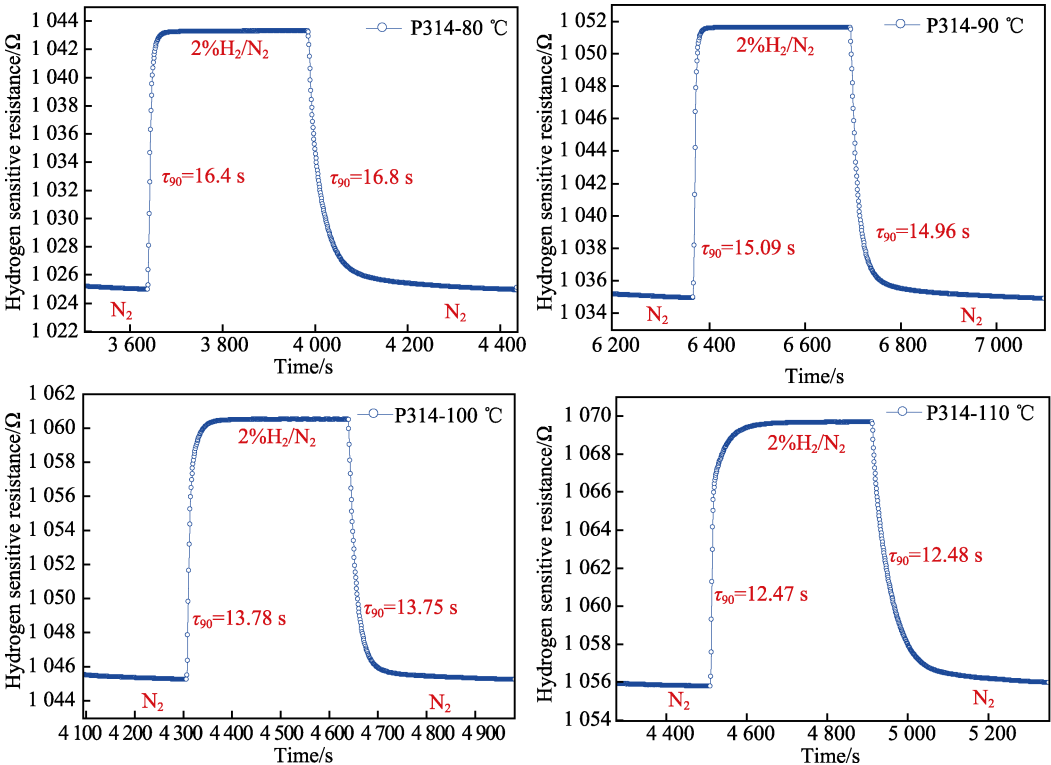


图 7 2% H_2/N_2 浓度下不同工作温度的响应-恢复时间
Fig.7 Response-recovery time for different operating temperatures at concentrations of 2% H_2/N_2

如图 9 所示, 在 2% H_2/N_2 浓度下, 随着工作温度升高, 其响应时间和恢复时间也随之降低, 且相同工作温度下的响应时间与恢复时间基本一致, 从 80 $^{\circ}\text{C}$ 的 16.5 s 降低至 110 $^{\circ}\text{C}$ 的 12.5 s。在 4% H_2/N_2 浓度下, 传感器也呈现出相似的变化趋势, 从 80 $^{\circ}\text{C}$ 的 12.9 s 降低至 110 $^{\circ}\text{C}$ 的 9.5 s。在相同的工作温度下, 氢气

浓度越高, 其响应-恢复时间越快。综合分析氢气敏感灵敏度和响应-恢复时间 2 个指标参数, 发现提高工作温度会导致灵敏度降低, 但是可以加快传感器响应与恢复, 在 100 $^{\circ}\text{C}$ 和 110 $^{\circ}\text{C}$ 的降幅也趋于平缓, 因此, 传感器在 90~100 $^{\circ}\text{C}$ 的工作温度下具有更优异的综合性能。

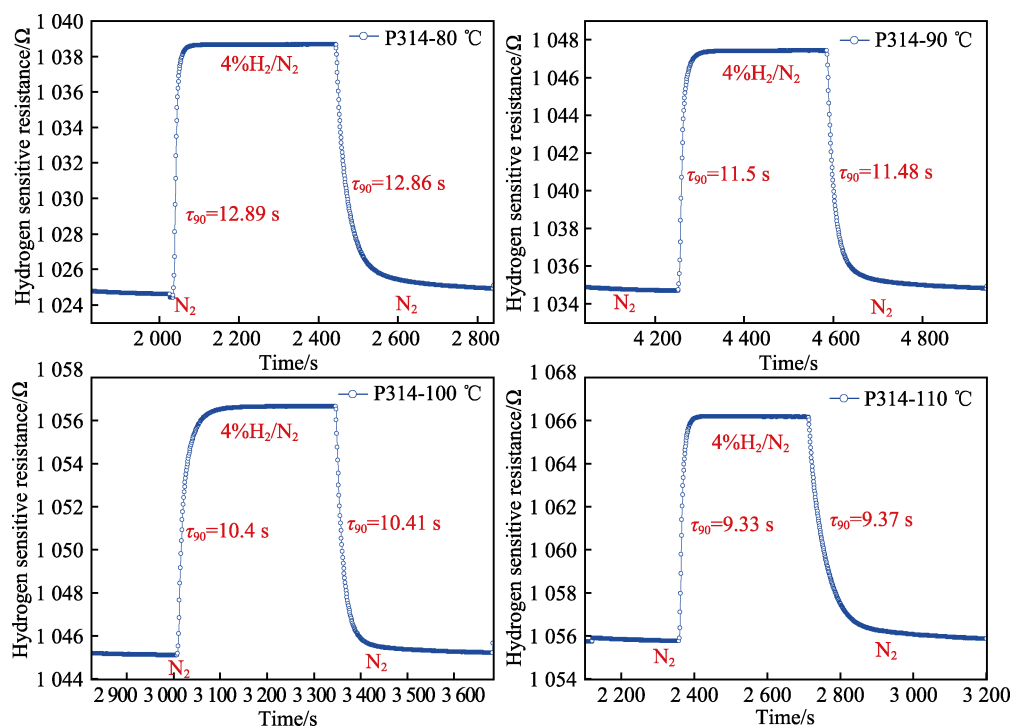


图 8 4% H_2/N_2 浓度下不同工作温度的响应-恢复时间

Fig.8 Response-recovery time for different operating temperatures at concentrations of 4% H_2/N_2

表 2 不同工作温度下响应时间-恢复时间

Tab.2 List of response-recovery times at different operating temperatures

Operating temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Response time@ 2% H_2/N_2 (τ_{90})/s	Recovery time@ 2% H_2/N_2 (τ_{90})/s	Response time@ 4% H_2/N_2 (τ_{90})/s	Recovery time@ 4% H_2/N_2 (τ_{90})/s
80	16.40	16.48	12.89	12.86
90	15.09	14.96	11.50	11.48
100	13.78	13.75	10.40	10.41
110	12.47	12.48	9.33	9.37

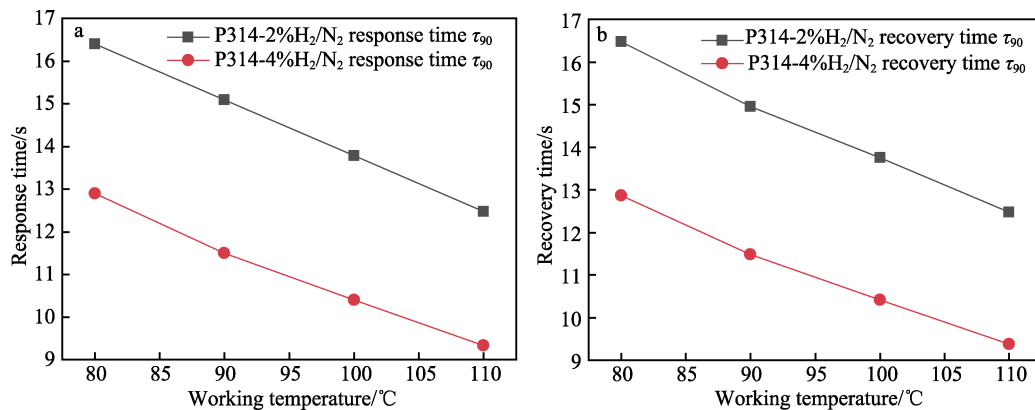


图 9 不同工作温度下氢敏电阻的响应-恢复时间变化

Fig.9 Response-recovery time variation of hydromistors at different operating temperatures

2.3 工作温度对零点恢复的影响

选取氢敏芯片样品 2#, 依次设定工作温度 80、90、100、110 °C, 在每个工作温度点下, 先通入 N_2 , 待零点稳定后通入 1% H_2/N_2 , 再通入 N_2 , 测试不同工作温度下其零点恢复情况, 测试结果如图 10 所示, 零点恢复局部放大如图 11 所示。

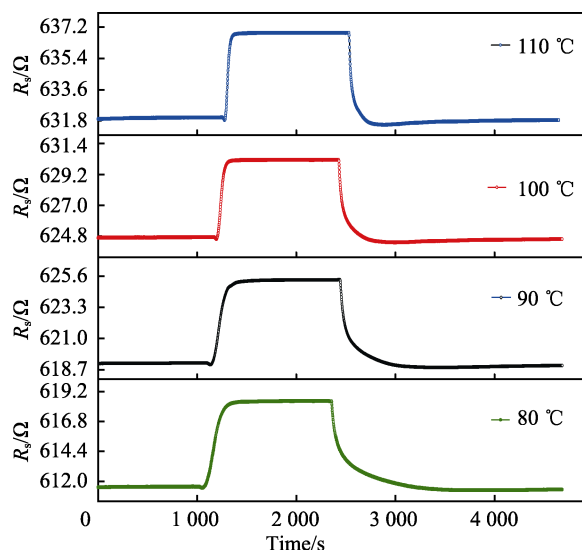


图 10 不同工作温度下零点电阻恢复曲线
Fig.10 Zero-point resistance recovery curve at different working temperatures

结果表明, 随着工作温度升高, 零点恢复时间会加快, 特别是 100 °C 相比于 90、80 °C 表现明显; 工作温度为 100、110 °C 时, 零点电阻 (图 11c、图 11d) 先向下过冲再上升趋于稳定, 特别是 110 °C 过冲尤为明显, 并更快趋于稳定。内在本质主要是工作温度升高, 导致分子活动加剧、氢原子更快速由敏感膜内向外扩散, 致下降曲线更加陡峭且出现过冲现象。

2.4 “假零点”特性与分析

选择陶瓷基氢敏电阻芯片样品 3#, 依次通入 1% H_2/N_2 、 N_2 、1% H_2/N_2 、Air、1% H_2 /Air、 N_2 , 氢敏响应测试结果如图 12 所示。第一次通入氮气、第一次空气和第二次氮气时的零点电阻见图 12 中的 A、B、C 区域, A 区域零点电阻约 610.62 Ω, B 区域零点电阻先急剧降低后趋于 610.75 Ω, C 区域零点电阻为 610.86 Ω, 发现不同气体下零点电阻差别较大, 约为 1% H_2 浓度响应幅值的 5.9%; 但先后 2 次通入 1% H_2/N_2 以及通入 1% H_2 /Air 的氢敏电阻变化值基本一致, 约为 612.78 Ω; 图中 B 区域零点电阻变化为空气中氧气影响, 内在本质为氧气被 Pd 合金催化发生氢氧化学反应产生水或者氧进入晶格形成 PdO_x , 即先氧气消耗氢气而电阻降低, 再氧气进入晶格而电阻变大。图 12 中表现出 A、B、C 区域的零点为“假零点”, 这是因为其工作条件不一样, 如试验测试气流大小影响热波动、空气背景气体致氧吸附、氢气因时

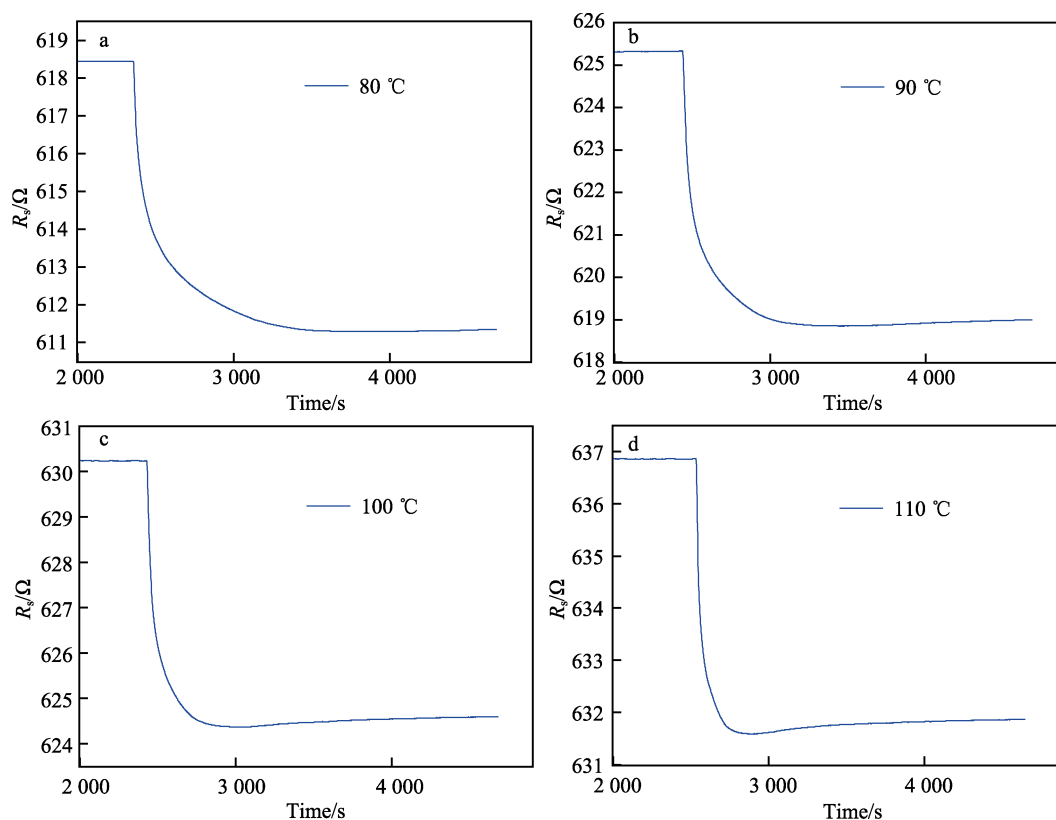


图 11 不同工作温度下零点恢复曲线 (局部放大)
Fig.11 Zero-point recovery curve at different working temperatures (zoom-in)

间关系未能全解吸或测试环境的其他干扰气体吸附等造成零点电阻变化,导致未回归到其理论(背景气体或环境中无任何影响氢敏电阻值的因素)的“真零点”,实际测试具体氢气浓度(如图12中1%氢气浓度点)时不影响该氢敏电阻的氢敏响应绝对值,指导实际应用中应在软件上屏蔽零点附近的数据或以某个低浓度氢气点作为传感器的零点。

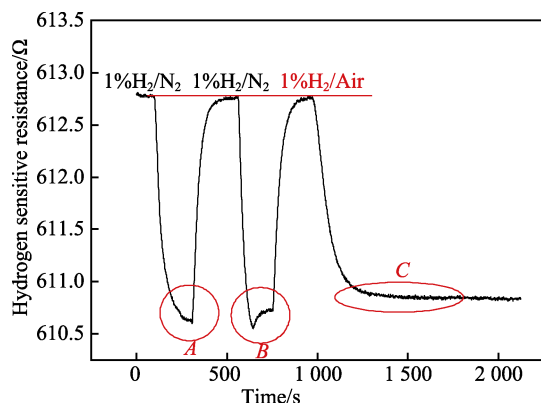


图12 氢敏电阻“假零点”测试曲线
Fig.12 Hydromistor "false zero" test curve

2.5 工作温度对敏感特性的影响机理

电阻型 Pd 合金氢气传感器的敏感机理是 H_2 在 Pd 合金表面吸附, H_2 在 Pd 元素的催化下分解为 2 个 H 原子, 氢原子扩散到 Pd 合金晶格当中引起晶格变形, 从而导致 Pd 合金薄膜电阻值增大^[25-26], 氢气敏感原理示意图如图13所示。

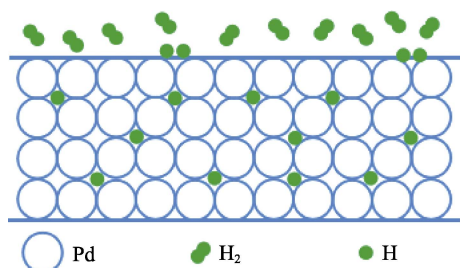


图13 Pd合金薄膜电阻型氢气传感器敏感机理
Fig.13 The sensitive mechanism of hydrogen sensor of Pd alloy film

根据 Sieverts 定律, 在给定的氢分压下, 氢气溶解度的对数随温度的反比呈现出线性增加的趋势, PdH_x 的电阻值与 x 呈现近似线性相关的关系^[27], 在同一氢气压力下, 增加工作温度, 金属材料发生相变的平台会进行移动, 如图13所示。根据金属到金属氢化物相变的压力-成分等温线图^[18], 溶解 H 成分减少, 致 PdH_x 的电阻变化有所减小, 进而出现随着温度升高传感器灵敏度反而降低的现象。

温度是影响扩散速率的最重要因素, 扩散系数 D 与热力学温度 T 的关系由公式(1)给出, 其中 D_0

是扩散常数, Q 是扩散活化能, R 是理想气体常数。

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (1)$$

对于离子束溅射镀膜技术制备的 Pd 合金薄膜, D 的温度依赖性由公式(2)^[28]给出。

$$D = 4.16 \times 10^{-9} \exp[-25.7/(RT)] \quad (2)$$

根据公式(2)计算, 25℃时 D 值为 $1.301 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$, 100℃时 D 值为 $1.047 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 。随着温度从 25℃升高至 100℃, 其扩散系数增加约 8 倍。较快的响应恢复时间可以用更高温度下氢气更快的扩散和解吸来解释, 温度升高加速了合金薄膜表面的 H_2 吸附扩散进入晶格、扩散从晶格出来并解吸的速率, 这些过程是热激发的, 因此随着工作温度增加, 传感器对氢气的响应和恢复的时间缩短。

3 结论

制备的 Pd-Ni 合金薄膜氢气传感器试验结果如下: (1) 提高工作温度会降低氢气响应灵敏度, 工作温度从 80℃提高到 110℃, 灵敏度降幅约 27.6%; (2) 提高工作温度会加快响应-恢复时间, 氢气浓度越大其响应恢复时间越快, 80℃提高到 110℃, 2% 时从 15 s 量级降低至 12 s 量级, 4% 时从 13 s 量级降低至 10 s 量级; (3) 提高工作温度会加速零点电阻恢复, 100℃和 110℃时发现零点电阻会先向下过冲再上升趋于稳定; (4) 试验发现空气会影响零点电阻, “假零点”未回归到其理论的“真零点”, 不影响该氢敏电阻的氢气浓度响应绝对值; (5) 综合灵敏度、响应时间、恢复时间和零点恢复等因素, 100℃工作温度相对较好。

参考文献:

- [1] FARUQUE F. Silicon Based Multilayer Photoelectrodes for Photoelectrolysis of Water to Produce Hydrogen from the Sun[D]. Salt Lake City: The University of UTAH, 2011.
- [2] 李永恒, 陈洁, 刘城市, 等. 氢气制备技术的研究进展[J]. 电镀与精饰, 2019, 41(10): 22-27.
LI Yong-heng, CHEN Jie, LIU Cheng-shi, et al. Progress in Hydrogen Preparation Technology[J]. Plating & Finishing, 2019, 41(10): 22-27.
- [3] 肖友文, 谢贵久, 王玉明, 等. 钯铬合金电阻氢气传感器研究[J]. 载人航天, 2012, 18(5): 78-81, 96.
XIAO You-wen, XIE Gui-jiu, WANG Yu-ming, et al. Study of Pd/Cr Alloy Electrical Resistance Hydrogen Sensor[J]. Manned Spaceflight, 2012, 18(5): 78-81, 96.
- [4] 肖友文, 景涛, 谢贵久, 等. 薄膜型钯-铬合金氢气传感器技术研究[J]. 仪表技术与传感器, 2012(11): 7-9.
XIAO You-wen, JING Tao, XIE Gui-jiu, et al. Study on Thin Films of Pd/Cr Alloys Hydrogen Sensor[J]. Instrument Technique and Sensor, 2012(11): 7-9.

- [5] MSADOQUES G, MAKEL D. Flight Hydrogen Sensor for Use in the ISS Oxygen Generation Assembly[C]//35nd International Conference on Environmental Systems. San Antonio: SAE International: 2005: 4-12.
- [6] SEELING E, MAKEL D. Hydrogen Sensor for the ISS Oxygen Generation Assembly[C]//32nd International Conference on Environmental Systems. San Antonio: SAE International, 2002: 6-8.
- [7] 邓康清, 庞爱民, 王相宇, 等. 消氢装置安全护航我国新一代液氢液氧运载火箭发射[J]. 固体火箭技术, 2021, 44(2): 143-145.
DENG Kang-qing, PANG Ai-min, WANG Xiang-yu, et al. Hydrogen-Eliminated Device Safely and Successfully Convoyed Launches of a New Generation Hydrogen and Oxygen Carrier Rocket in China[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2021, 44(2): 143-145.
- [8] 刘延雷, 秦永泉, 盛水平, 等. 燃料车内氢气泄漏扩散数值模拟研究[J]. 中国安全生产科学技术, 2009, 5(5): 5-8.
LIU Yan-lei, QIN Yong-quan, SHENG Shui-ping, et al. Numerical Investigation on Dispersion of Hydrogen in Hydrogen Powered Automobiles[J]. Journal of Safety Science and Technology, 2009, 5(5): 5-8.
- [9] 张新建. 燃料电池汽车车载氢系统安全性分析[J]. 时代汽车, 2019(2): 98-100.
ZHANG Xin-jian. Safety Analysis of On-Board Hydrogen System of Fuel Cell Vehicle[J]. Auto Time, 2019(2): 98-100.
- [10] CLOUD D, ZARZYCKI M. Development Status of the ISS Oxygen Generation Assembly and Key Components[C]//32nd International Conference on Environmental Systems. San Antonio: SAE International, 2002: 7-10.
- [11] 常国峰, 李玉洋, 季运康. 燃料电池汽车动力系统综合测试环境舱的氢安全设计[J]. 实验技术与管理, 2020, 37(4): 280-282, 287.
CHANG Guo-feng, LI Yu-yang, JI Yun-kang. Hydrogen Safety Design of Integrated Test Environmental Chamber for Fuel Cell Vehicle Power System[J]. Experimental Technology and Management, 2020, 37(4): 280-282, 287.
- [12] HOFFHEINS B S, LAUF R J, MAXEY LC, et al. Development of Low-cost Sensors for Hydrogen Safety Applications[C]// Proceedings of the 10th Annual National Hydrogen Association Meeting. Tennessee: Oak Ridge National Laboratory, 1999: 1-9
- [13] GUPTA D, DUTTA D, KUMAR M, et al. A Low Temperature Hydrogen Sensor Based on Palladium Nanoparticles[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2014, 196: 215-222.
- [14] 黄敏. 基于 MEMS 技术 PdNi 薄膜传感器的制备与性能研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2018.
HUANG Min. Fabrication and Properties of PdNi Film Sensors Based on MEMS Technology[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2018.
- [15] HUGHES R C, SCHUBERT W K. Thin Films of Pd/Ni Alloys for Detection of High Hydrogen Concentrations[J]. Journal of Applied Physics, 1992, 71(1): 542-544.
- [16] RAVIPRAKASH J, MCDANIEL A H, HORN M, et al. Hydrogen Sensors: Role of Palladium Thin Film Morphology[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2007, 120(2): 439-446.
- [17] HUNTER G, MAKEL D, JANS A E, et al. A Hydrogen Leak Detection System for Aerospace and Commercial Applications[C]//31st Joint Propulsion Conference and Exhibit. Virginia: AIAA, 1995: 2645.
- [18] NAKANO S, YAMAURA S I, UCHINASHI S, et al. Effect of Hydrogen on the Electrical Resistance of Melt-Spun $\text{Mg}_{90}\text{Pd}_{10}$ Amorphous Alloy[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2005, 104(1): 75-79.
- [19] 欧阳跃军, 余刚, 司薇薇, 等. 电阻型氢气传感器研究进展[J]. 化学传感器, 2009, 29(2): 1-7.
OUYANG Yue-jun, YU Gang, SI Wei-wei, et al. Research Progress of Resistive Hydrogen Sensors[J]. Chemical Sensors, 2009, 29(2): 1-7.
- [20] LEE E, LEE Jun, LEE E, et al. Hydrogen Gas Sensing Performance of Pd-Ni Alloy Thin Films[J]. Thin Solid Films, 2010, 519(2): 880-884.
- [21] HUGHES R C, SCHUBERT W K, BUSS R J. Solid-State Hydrogen Sensors Using Palladium-Nickel Alloys: Effect of Alloy Composition on Sensor Response[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1995, 142(1): 249-254.
- [22] MOURYA S, KUMAR A, JAISWAL J, et al. Development of Pd-Pt Functionalized High Performance H_2 Gas Sensor Based on Silicon Carbide Coated Porous Silicon for Extreme Environment Applications[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2019, 283: 373-383.
- [23] LIU Qi, YAO Jin-yuan, WANG Yi-pin, et al. Temperature Dependent Response/Recovery Characteristics of Pd/Ni Thin Film Based Hydrogen Sensor[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2019, 290: 544-550.
- [24] 谢贵久, 刘利民, 何迎辉, 等. 微型薄膜集成氢气敏感器件的研制[J]. 微处理机, 2011, 32(2): 17-19.
XIE Gui-jiu, LIU Li-min, HE Ying-hui, et al. Research of Micro-Film Hydrogen Sensor with Integrated[J]. Micro-processors, 2011, 32(2): 17-19.
- [25] FLANAGAN T B, OATES W A. The Palladium-Hydrogen System[J]. Annual Review of Materials Science, 1991, 21: 269-304.
- [26] ADAMS B D, CHEN Ai-cheng. The Role of Palladium in a Hydrogen Economy[J]. Materials Today, 2011, 14(6): 282-289.
- [27] LEWIS F A. The palladium hydrogen system[M]. New York: Academic Press, 1967
- [28] BARDHAN R, RUMINSKI A M, BRAND A, et al. Magnesium Nanocrystal-Polymer Composites: A New Platform for Designer Hydrogen Storage Materials[J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4(12): 4882-4895.