

Research on the Sensing Characteristics of Amperometric NO₂ Sensor Based on La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-δ}*

GU Yuanyuan¹, CHEN Kang¹, JIANG Hao¹, JIAN Jiawen^{1*}, WANG Jingxia²

(1. Department of Information Science & Engineering, Ningbo University, Ningbo Zhejiang 315211, China;

2. Department of Electronics & Information Engineering, Ningbo University of Technology, Ningbo Zhejiang 315211, China)

Abstract: Amperometric NO₂ Sensor Based on La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-δ} (LSGM, Sr, Mg doped LaGaO₃) with NiO sensing electrode was prepared by screen-printing technique. The physical characteristics of the sensor were studied by the X-ray diffraction and scanning electron microscope. The sensitivity and stability of the sensor was studied by measuring the I-V curves and response/recovery time characteristics under different NO₂ concentrations and temperatures of current. The results show that, at the range of 400 °C ~ 650 °C, there is a good linear relationship between the variation of the current change ΔI and NO₂ concentration of the sensor. The stability-testing results show that the response current amplitude of the sensor decreased to some extent as time goes by, and the stability of the sensor needs to be further improved.

Key words: NO₂ sensor; LSGM; I-V characteristics; response/recovery time; stability

EEACC: 7230L

doi: 10.3969/j.issn.1004-1699.2012.12.002

基于 La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-δ} 固体电解质的电流型 NO₂ 传感器敏感特性的研究*

顾媛媛¹, 陈康¹, 江浩¹, 简家文^{1*}, 王金霞²

(1. 宁波大学信息科学与工程学院, 浙江宁波 315211; 2. 宁波工程学院电子与信息工程学院, 浙江宁波 315211)

摘要: 采用丝网印刷技术制备了以 La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-δ} (LSGM, Sr, Mg 双掺杂的 LaGaO₃) 为固体电解质、NiO 为敏感电极 (SE) 材料的电流型 NO₂ 传感器。用 X 射线衍射仪和扫描电镜对该传感器进行了理化分析; 通过测量其在不同温度和不同 NO₂ 浓度气氛中的 I-V 曲线和时间响应曲线, 研究了传感器的电流输出信号和 NO₂ 浓度的关系、时间响应特性以及稳定性。结果显示: 在 400 °C ~ 650 °C 测试温度范围内, 传感器响应电流的变化幅值 ΔI 和 NO₂ 浓度之间存在较好的线性关系。传感器的稳定性测试结果表明: 传感器样品的响应电流幅值出现了一定程度的下降, 稳定性有待进一步提高。

关键词: NO₂ 传感器; LSGM; I-V 特性; 响应时间; 稳定性

中图分类号: TP212.2

文献标识码: A

文章编号: 1004-1699(2012)12-1631-05

氮氧化物气体 NO_x (NO₂+NO) 由于会引起光化学烟雾和酸雨等一些环境问题, 已对城市环境和人们的身体健康构成了严重威胁。而汽车尾气则被认为是 NO_x 有害气体最主要的排放源。为了降低汽车尾气的排放量和提高燃油效率, 行之有效的措施是对汽车发动机的燃烧系统进行技术改造。目前公认最有成效的措施是将 EFI 系统 (电子控制燃油喷射系统) 中三元催化 (TWC) 控制技术向贫燃控制技

术升级。这种新的发动机系统增加了 NO_x 储存催化器, 其前后需要安装稳定高性能的 NO_x 传感器^[1]。近年来随着该系统的逐步推广, 催生了对车用 NO_x 传感器的需求, 引发了国内外科学家对车用 NO_x 传感器的研究热潮。

由于基于固态电解质 (如氧离子导体) 全固态化学类 NO_x 传感器易于与发动机 EFI 系统其它部件相配合, 能完成对汽车尾气中 NO_x 含量简便、快

项目来源: 国家自然科学基金项目 (60971047); 中国博士后科学基金会项目 (20100470735, 2010-2012); 浙江省自然科学基金项目 (Y1090035)

收稿日期: 2012-08-21 修改日期: 2012-11-14

速、实时检测,已成为车用 NO_x 传感器的首选^[2]。目前传统的 NO_x 传感器通常选用 YSZ(钇稳定氧化锆)作为固体电解质材料,许多研究者都对此类 NO_x 传感器的敏感特性进行了研究报道^[3-5]。然而 YSZ 要在 $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 左右才能达到足够高的离子电导率,如此高温下由于电极-电解质界面间的有害反应^[6]、电极的老化^[7]、功耗高等问题,提高了传感器原料选择和器件制作的成本,因此,非常有必要开发在中低温($600\ ^\circ\text{C} \sim 800\ ^\circ\text{C}$)范围内就具有较高氧离子电导率的新型中温固体电解质材料以替代 YSZ,从而达到降低传感器工作温度的目的。

在对固体燃料电池方面的相关研究报道表明^[8-9],掺杂的 CeO_2 基和 Bi_2O_3 基萤石结构的固体电解质在较低温度下具有较高的离子电导率,但电解质中的晶格氧易被还原,出现电子导电,降低了燃料电池的工作电压和功率输出,使其应用受到很大限制。而 Sr、Mg 双掺杂的 LaGaO_3 基固体电解质^[10] 材料具有很高的离子电导率,并且在很宽的氧分压范围($10^{-20}\ \text{atm} \sim 1\ \text{atm}$)内为纯氧离子导体,关于其应用于固体燃料电池方面的相关研究报道^[11-12] 较多,而目前用于制备 NO_x 传感器方面还几乎未见报道。

另一方面,许多研究者都致力于电势型 NO_x 传感器的研究^[3-5],而 Miura N 等人认为对于电势型 NO_x 传感器,其响应电势和 NO_x 浓度的对数呈线性关系,这不利于低浓度 NO_x 气体的检测,基于此,提出了电流型 NO_x 传感器^[13-14]。

本文中我们选用 NiO 作为敏感电极材料,以 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM) 为固体电解质,采用丝网印刷技术制备电流型 NO_2 传感器。通过分析该传感器在不同温度和不同 NO_2 浓度环境中的 $I-V$ 曲线、时间响应等特性,研究其对 NO_2 气体的敏感特性及机理。

1 实验

1.1 传感器制备

选用流延成型技术制备的 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 生瓷片(直径 $13\ \text{mm}$,厚 $1.18\ \text{mm}$),在空气环境中,经 $360\ ^\circ\text{C}$ 排胶 $22\ \text{h}$ 后,放入烧结炉中 $1\ 400\ ^\circ\text{C}$ 、 $2\ \text{h}$ 烧结成型,得到深棕色的 LSGM 陶瓷基片(直径 $9.3\ \text{mm}$,厚 $0.8\ \text{mm}$)。

采用丝网印刷技术将添加了适量松油醇制备的 NiO(分析纯)浆料印刷在 LSGM 基片的一侧,放入干燥箱中经 $80\ ^\circ\text{C}$ 、 $4\ \text{h}$ 烘干后,置于高温炉中于 $1\ 400\ ^\circ\text{C}$ 、 $2\ \text{h}$ 烧结成型;然后,在烧制好的 NiO 层上

点上少许 Pt 浆,并引出 Pt 丝作为敏感电极 SE (Sensing Electrode),同时在 LSGM 基片的另一侧印刷上 Pt 浆并引出 Pt 丝作为参考电极 RE (Reference Electrode);最后,置于高温炉中,经 $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 、 $1\ \text{h}$ 烧结成型。传感器结构示意图如图 1(a)所示,样品的实物图如图 1(b)。

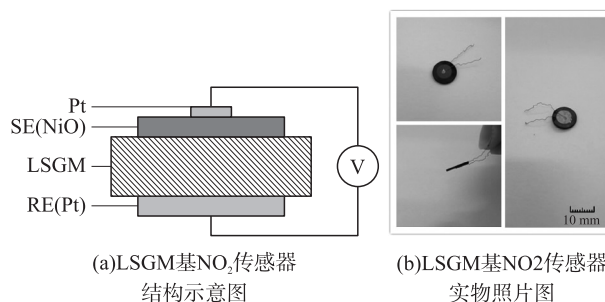


图1 传感器结构示意图及实物

1.2 传感器测试

通过对传感器样品进行 XRD (D2 PHASER) 和 SEM (VEGA3 SBH) 等测试,得到样品的理化特性。选用体积比为 $5\% \text{O}_2 + \text{余} \text{N}_2$ 、 $1\ 000 \times 10^{-6} \text{NO}_2 + \text{余} \text{N}_2$ 及高纯 N_2 3 种标准气体,通过质量流量控制器 (MFC: D07-19BM,北京七星化创电子股份有限公司) 得到如下不同 NO_2 浓度范围的混合气体: $0.5\% \text{O}_2 +$ 不同浓度 NO_2 ($0 \sim 600 \times 10^{-6}$) + 余 N_2 。将混合气体通入如图 2 所示测试装置,保持气体流量为 $150\ \text{mL}/\text{min}$,通过温控仪控制高温炉,给传感器样品提供不同的测量温度。传感器 SE 和 RE 置于同一气氛中,通过 Pt 引线将 LK-1100 电化学分析仪(天津兰力科公司)的正极与传感器的 SE、负极与 RE 相连接,施加 $0 \sim 1\ 200\ \text{mV}$ 的工作电压,测得传感器的 $I-V$ 特性曲线;给传感器样品提供 $900\ \text{mV}$ 外加工作电压,利用流量计,实现 O_2 维持在 0.5% 不变, NO_2 浓度在 0 和 600×10^{-6} 之间跳变,测得传感器的时间响应曲线;利用温控仪,保持传感器的工作温度在 $650\ ^\circ\text{C}$,传感器外加 $900\ \text{mV}$ 工作电压,利用流量计,得到 $0.5\% \text{O}_2 + 600 \times 10^{-6} \text{NO}_2 + \text{余}$

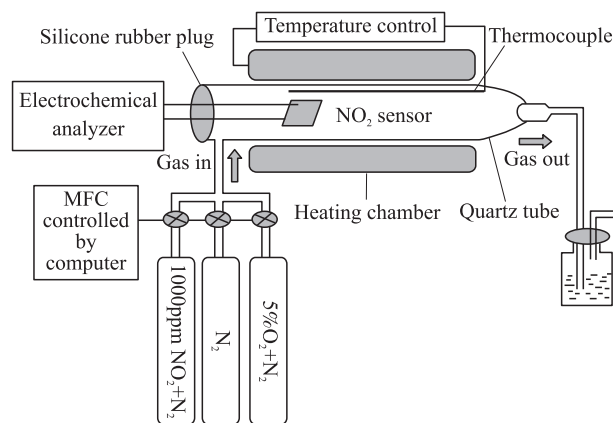


图2 传感器测试装置示意图

N_2 的混合气体,将传感器样品置于该气氛下,对其进行连续 74 h 的响应电流变化情况测试,得到其稳定性测试结果。

2 结果及讨论

2.1 理化测试结果分析

图 3 为经 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 、2 h 烧结后得到的敏感电极材料 NiO 和电解质 LSGM 的 XRD 谱,可以看到,样品的 XRD 图谱特征峰明显,峰宽较窄,与 NiO 和 LSGM 标准卡(JCPDS 22-1189 和 PDF 89-0080)对照,物相单一,没有杂相。

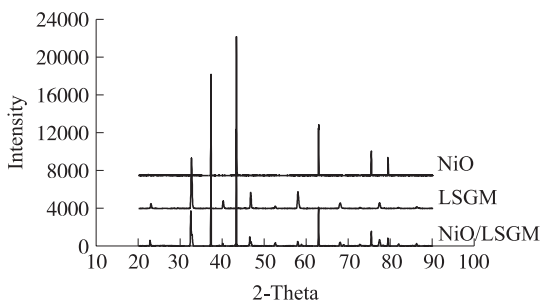
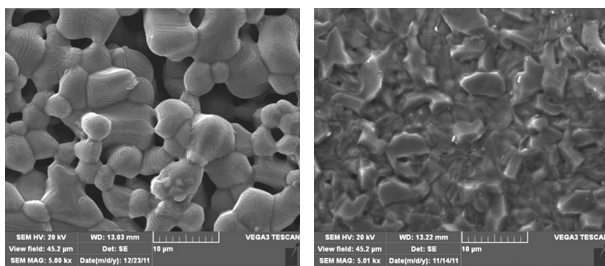


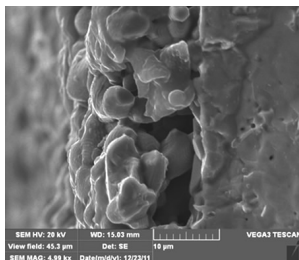
图 3 NiO/LSGM 结构 XRD 图谱

图 4 为传感器样品的 SEM 图。由图 4(a),即 NiO-SE 的表面形貌图,可以看到: $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 、2 h 烧结得到的 NiO 晶粒排列疏松,呈 $2\text{ }\mu\text{m} \sim 8\text{ }\mu\text{m}$ 大小不等的规则多面体,颗粒间存在明显的孔隙;图 4(b),即 LSGM 的截面图,显示:样品晶粒排列紧密,形状规则,且孔洞较少,致密度较高;NiO/LSGM 结构断面形貌(如图 4(c))表明:烧结好的 NiO 电极层的厚度约为 $15\text{ }\mu\text{m}$,界面处, NiO 与 LSGM 接触紧密且层次分明,界面处的晶相良好。



(a)NiO-SE表面

(b)LSGM表面



(c)NiO/LSGM断面

图 4 传感器样品的 SEM 图

测试结果表明: NiO 电极层紧密地附着在 LSGM 片表面,不易于脱落。 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结处理,未使 NiO 和 LSGM 的物相结构发生变化,交界处的 NiO 和 LSGM 晶粒也未发生固溶或渗透等相变反应,说明 NiO 和 LSGM 具有很好的稳定性。而 NiO-SE 的多孔结构使得气体易于渗透到达三相界面 TPB (Triple Phase Boundary),有利于 TPB 处电化学反应的发生。

2.2 响应特性及敏感机理

2.2.1 输出电流

图 5 为不同温度下,传感器样品的电流响应特性曲线,可以看到,随着外加工作电压的增大,电流幅值逐渐增大。当电压大于 600 mV 时,在同一工作电压下,电流幅值随 NO_2 浓度的增大而增大,表明传感器对 NO_2 有不错的敏感性。

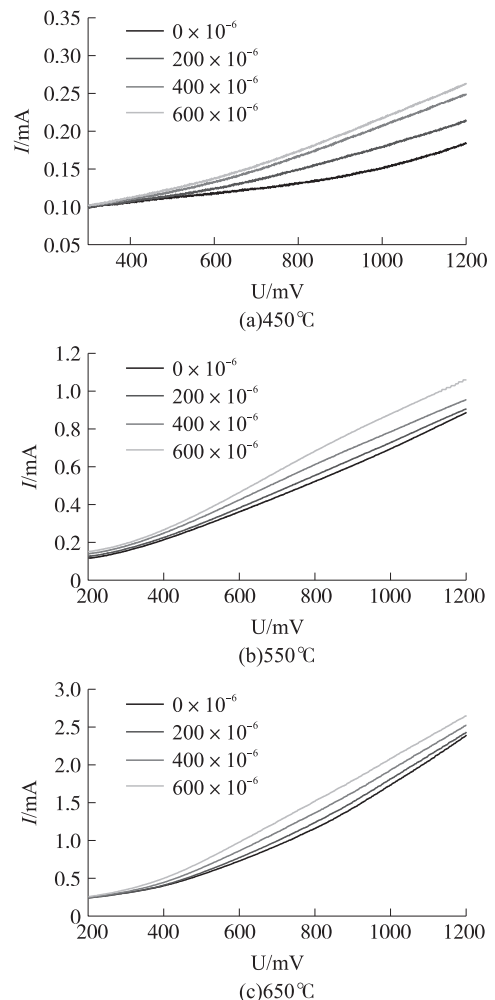


图 5 传感器样品在不同温度、($0 \sim 600 \times 10^{-6}$) NO_2 浓度范围气氛下的 $I-V$ 曲线

图 6 给出了当外加电压为 900 mV 时传感器电流变化幅值与 NO_2 浓度的关系,其中 $\Delta I = I_{\text{gas}} - I_{\text{base}}$, I_{gas} 和 I_{base} 分别为含不同浓度 NO_2 和不含 NO_2 时传感器的电流响应值。对图中各曲线进行线性拟合,

得到各曲线的相关系数均大于 0.96,特别地,当测试温度达到 500 ℃及以上时,相关系数均大于0.99,说明 ΔI 和 NO_2 浓度之间存在较好的线性关系,这也表明可以通过测量该传感器回路电流的大小来检测 NO_2 的浓度。传感器的灵敏度 S 定义为 $S = \Delta I / C_{\text{NO}_2}$,即各曲线的斜率,由拟合结果可知,当工作温度由 400 ℃增大到 650 ℃时,灵敏度由 $6 \times 10^{-6} \text{ mA}/10^{-6}$ 增大到了 $7.25 \times 10^{-4} \text{ mA}/10^{-6}$ 。

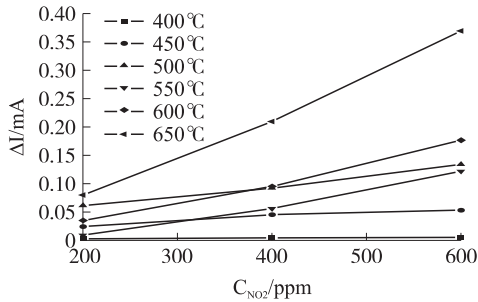


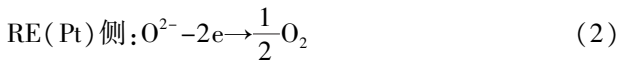
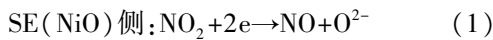
图 6 传感器样品输出电流变化幅值与 NO_2 浓度的关系

该传感器呈现对 NO_2 的敏感特性主要涉及到 NO_2 在 SE 上发生的电化学还原反应^[14]。

该传感器具有如下电池结构形式^[15-17]：



工作时,SE 和 RE 均处于同一样气中,而样气中的 NO_2 和 O_2 在 SE 和 RE 侧的三相界面 TPB (Triple Phase Boundary) 处将发生如下不同的反应^[18-19](如图 7 所示)：



可见,在这里,多孔结构的 NiO-SE 有吸附 NO_2 和脱附 NO 的作用,同时,对于反应式(1)而言,它相当于一个电极催化剂,促进了该反应的进行。

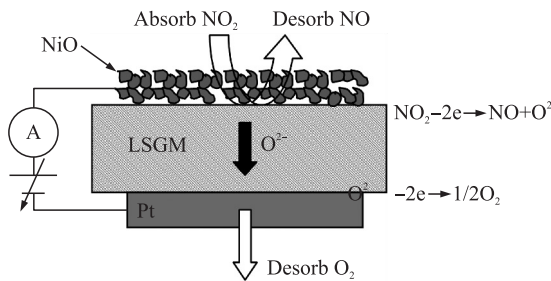


图 7 传感器反应机理图

2.2.2 时间响应

图 8 为不同温度下,传感器样品的时间响应曲线。由图可知,450 ℃时该传感器响应较快,响应时间和恢复时间分别为 50 s 和 90 s 左右,随着工作温度的升高,响应时间逐渐变长,且稳定性和重复性均

变差,导致该现象的具体原因还未完全明确,有待进一步研究。

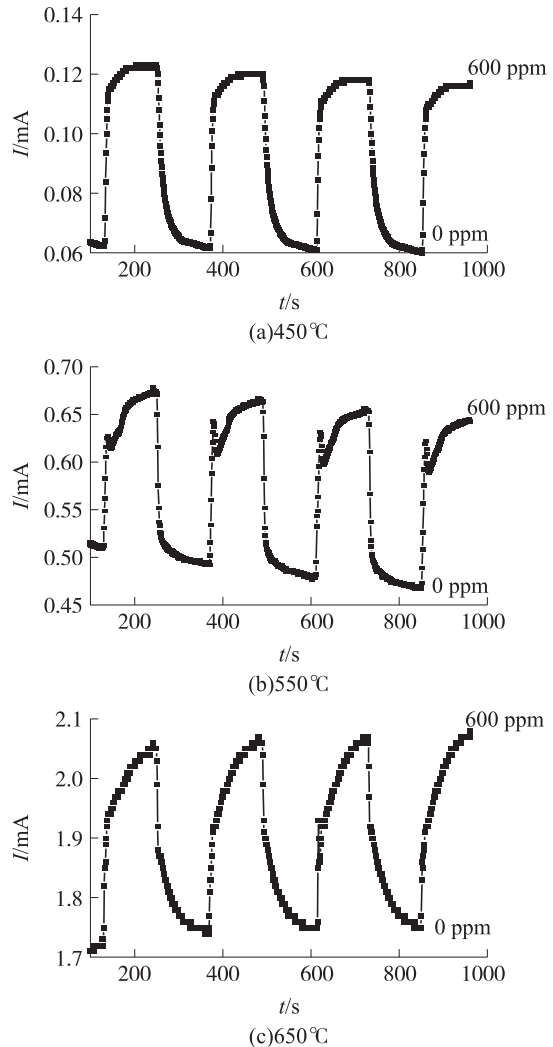


图 8 不同温度下传感器样品的时间响应特性

2.2.3 稳定性

图 9 为传感器样品的稳定性测试结果。可以看到,整个测试过程中,电流幅值出现了一定程度的波动,前 12 h,电流幅值下降较快,而之后,随着时间的推移,响应电流逐渐趋于稳定,这与传感器普遍存在的老化现象相符。整个测试过程中,电流下降幅度约为 0.053 mA 左右,传感器的稳定性还有待进一步的提高。

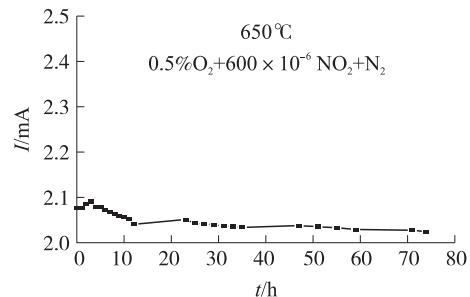


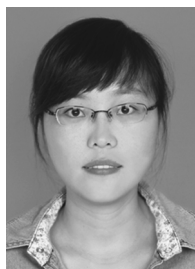
图 9 传感器样品稳定性测试结果

3 结论

采用丝网印刷技术制备了以 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM) 为固体电解质、NiO 和 Pt 分别为敏感电极 (SE) 和参考电极 (RE) 材料的电流型 NO_2 传感器, 并对其进行了各项理化测试和气敏特性测试。XRD 结果显示: NiO 和 LSGM 的特征峰明显, 物相单一。SEM 显示: NiO 晶粒排列疏松, 呈 $2\ \mu\text{m} \sim 8\ \mu\text{m}$ 大小不等的规则多面体, 颗粒间存在明显的孔隙; LSGM 样品晶粒排列紧密, 晶粒表面较平滑, 形状规则, 且孔洞较少, 致密度较高; 厚度约为 $15\ \mu\text{m}$ 的 NiO 电极层与 LSGM 接触紧密且层次分明, 界面处的晶相良好。传感器的电流和时间响应特性则是通过测量其在不同温度和不同 NO_2 浓度气氛中的 $I-V$ 曲线和时间响应曲线得到。结果显示: 随着外加工作电压的增大, 电流幅值逐渐增大; 在 $400\ \text{C} \sim 650\ \text{C}$ 测试温度范围内, 传感器响应电流的变化幅值 ΔI 和 NO_2 浓度之间存在较好的线性关系, 表明可以通过测量该传感器回路电流的大小来检测 NO_2 的浓度; 传感器响应时间随着工作温度的升高而逐渐变长, 在稳定性方面也有所欠缺。为了提高传感器在高温恶劣环境下工作的稳定性, 其输出电流和灵敏度易受环境因素影响等不足还有待于进一步完善和提高。

参考文献:

- [1] Miura N, Nakatou M, Zhuiykov S. Impedancemetric Gas Sensor Based on Zirconia Solid Electrolyte and Oxide Sensing Electrode for Detecting Total NO_x at High Temperature [J]. Sensors and Actuators B, 2003, 93(1-3): 221-228.
- [2] Miura N, Wang J, Nakatou M, et al. NO_x Sensing Characteristics of Mixed-Potential-Type Zirconia Sensor Using NiO Sensing Electrode at High Temperatures [J]. Electrochem. Solid-State Lett, 2005, 8(2): H9-H11.
- [3] Serge Zhuiykov, Norio Miura. Development of Zirconia-Based Potentiometric NO_x Sensors for Automotive and Energy Industries in the Early 21st Century: What are the Prospects for Sensors? [J]. Sensors and Actuators B, 2007, 121(2): 639-651.



顾媛媛(1987-), 女, 硕士研究生, 宁波大学信息学院, 浙江海宁人。2010年6月获得宁波工程学院电子科学与技术专业学士学位, 现就读于宁波大学通信与信息系统专业硕士研究生, 主要从事敏感材料和气体传感器的研究, 470379105@qq.com;

- [4] Jinsu Park, Yoon B Y, Park C O, et al. Sensing Behavior and Mechanism of Mixed Potential NO_x Sensors Using NiO, NiO (+YSZ) and CuO Oxide Electrodes [J]. Sens and Actuators B: Chem. 2009, 135(2): 516-523.
- [5] Perumal Elumalai, Jens Zosel, Ulrich Guth, et al. NO_2 Sensing Properties of YSZ-Based Sensor Using NiO and Cr-Doped NiO Sensing Electrodes at High Temperature [J]. Ionics, 2009, 15(4): 405-411.
- [6] Lu X C, Zhu J H. Effect of Sr and Mg Doping on the Property and Performance of the $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$ Electrolyte [J]. Journal of The Electrochemical Society, 2008, 155(5): B494-B503.
- [7] 简家文, 杨邦朝, 张益康. Pt/YSZ 电极结构老化特性研究 [J]. 无机材料学报, 2004, 19(1): 93-99.
- [8] Inaba H, Tagawa H. Ceria-Based Solid Electrolytes [J]. Solid State Ionics, 1996, 83(1-2): 1-16.
- [9] Shuk P, Wiemhofer H D, Guth U, et al. Oxide Ion Conducting Solid Electrolytes Based on Bi_2O_3 [J]. Solid State Ionics, 1996, 89(3-4): 179-196.
- [10] Tatsumi Ishihara, Hideaki Matsuda, Yusaku Takita. Doped LaGaO_3 Perovskite Type Oxide as a New Oxide Ionic Conductor [J]. J. Am. Chem. Soc., 1994, 116(9): 3801-3803.
- [11] Allan J Jacobson. Materials for Solid Oxide Fuel Cells [J]. Chem. Mater., 2010, 22(3): 660-674.
- [12] Wan Jen-Hau, Yan J Q, John B Goodenough. LSGM-Based Solid Oxide Fuel Cell with $1.4\ \text{W}/\text{cm}^2$ Power Density and 30 Day Long-Term Stability [J]. Electrochem. Soc., 2005, 152(8): A1511-A1515.
- [13] Norio Miura, Geyu Lu, Noboru Yamazoe. High-Temperature Potentiometric/Amperometric NO_x Sensors Combining Stabilized Zirconia with Mixed-Metal Oxide Electrode [J]. Sensors and Actuators B, 1998, 52(1-2): 169-178.
- [14] Norio Miura, Geyu Lu, Masaki Ono, et al. Selective Detection of NO by Using an Amperometric Sensor Based on Stabilized Zirconia and Oxide Electrode [J]. Solid State Ionics, 1999, 117(3-4): 283-290.
- [15] 简家文, 高建元, 邹杰, 等. NiO/YSZ 结构 NO 传感器的敏感特性 [J]. 硅酸盐学报, 2010, 38(6): 1036-1041.
- [16] 高建元, 邹杰, 章东兴, 等. 氧气对 NO_x 传感器气敏特性的影响 [J]. 传感技术学报, 2010, 23(9): 1215-1219.
- [17] 高建元, 简家文, 邹杰, 等. NiO 电极中 YSZ 添加量对 NO_x 传感器气敏性能的影响 [J]. 传感技术学报, 2011, 24(7): 954-958.
- [18] 罗志安, 肖建中. 固态混合电势气体传感器的原理及应用 [J]. 传感器世界, 2005, 11(8): 17-20.
- [19] Miura N, Koga T, Nakatou M, et al. Electrochemical NO_x Sensors Based on Stabilized Zirconia: Comparison of Sensing Performances of Mixed-Potential-Type and Impedancemetric NO_x Sensors [J]. Journal of Electroceramics, 2006, 17(2-4): 979-986.



简家文(1967-), 男, 博士, 宁波大学信息学院教授, 博士生导师, 河南淮滨人。1989年获兰州大学半导体物理专业学士学位; 1996年获中科院新疆物理研究所半导体材料与元器件专业硕士学位; 2004年6月获电子科技大学微电子与固体电子学专业博士学位, 主要从事敏感材料、气体传感器和仪器仪表的研究与开发, jianjiawen@nbu.edu.cn。