

The Study of the Amperometric Oxygen Sensor with a Thin Hole Based on $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$ *

CHEN Kang, GU Yuanyuan, JIANG Hao, JIAN Jiawen*

(The College of Information Science and Engineering of Ningbo University, Ningbo Zhejiang 315211, China)

Abstract: The $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$ was used to make the amperometric oxygen sensor with a thin hole, which is solid oxygen ionic conductor in the intermediate temperate area. The diffused barrier and the oxygen pump layer were all made by using the thin film of this material. After that, the oxygen sensitive performance of the manufactured oxygen sensor was tested at 600 °C and 650 °C. At these two temperature points, the tested data shown that there were good limiting current platforms when the oxygen concentration ranged from 0.1% to 3%, and the limiting currents exhibited a linear dependence on oxygen concentration. In addition, the response time was tested in 650 °C when the oxygen concentration changed between 0.5% and 3% back and forth. From the response time curves, it can be found that the up and down response times were all about 15 s

Key words: $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$; the diffused barrier with a thin hole; the oxygen pump layer; oxygen sensor; limiting current; response time

EEACC: 7232L; 7310D

doi: 10.3969/j.issn.1004-1699.2012.010.003

基于 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$ 固体电解质小孔 极限电流型氧传感器的研究*

陈康, 顾媛媛, 江浩, 简家文*

(宁波大学信息与工程学院, 浙江 宁波 315211)

摘要: 本文制备了以中温固体氧离子导体— $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$ 的流延片为小孔扩散障层和氧泵层材料的小孔极限电流型氧传感器, 并对其在 600 °C 和 650 °C 两个温度点下的氧敏特性进行了测试。从测试的结果中可以看出: 在氧浓度为 0.1% ~ 3% 的范围内出现较好的极限电流平台, 而且极限电流与氧浓度呈现良好的线性关系。此外, 当温度为 650 °C 时, 使氧浓度在 0.5% 与 3% 之间来回跳变, 测得传感器的响应时间曲线, 从曲线图可读出上升和下降响应时间均为 15s 左右。

关键词: $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$; 小孔扩散障层; 氧泵层; 氧传感器; 极限电流; 响应时间

中图分类号: TP212.2

文献标识码: A

文章编号: 1004-1699(2012)10-1340-04

氧传感器按原理可以分为浓差电势型和极限电流型, 而极限电流型又分为孔隙扩散障型和致密扩散障型^[1-3]。目前, 国内、外市场上主流的氧传感器是以钇稳定氧化锆 (YSZ) 材料为固体电解质的浓差电势型氧传感器。随着应用领域的逐渐扩大, 这类氧传感器暴露出越来越多的问题, 例如: (1) 只有在空燃比为 14.7:1 附近才具有较好的性能导致测量范围有限; (2) 需要参比气体使得制作工艺复杂; (3) 由于 YSZ 材料只有在高温范围内才具有较高的氧离子导电率, 导致传感器工作温度必须大于 800 °C, 高温工

作带来了一系列的问题(使用寿命缩短、密封难、功耗高、在三相界面处产生有害物质等等)^[4-7]。而极限电流型氧传感器, 尤其是小孔扩散障型以其测量精度高、响应速度快以及使用过程中不需基准气体等优点正得到越来越广泛的应用^[8-9]。

而解决现有传感器工作温度过高带来的问题的途径之一是寻找一种在中低温范围内就具有较高氧离子电导率的材料来替代 YSZ 材料。相比其他中温固体氧离子导体 ($\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 的晶相不稳定, CeO_2 易产生电子电导^[10-11]), 利用 Sr^{2+} 和 Mg^{2+} 掺杂具有

项目来源: 博士后科学基金会项目(20100470735)

收稿日期: 2012-06-29 修改日期: 2012-08-21

钙钛矿结构的 LaGaO_3 得到的 $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_y\text{Mg}_{1-y}\text{O}_{3-8}$ 展现出良好的性能, 不仅在还原性气氛中晶相稳定, 而且在很宽的氧分压范围内保持良好的性能稳定性。此外, 这种材料为纯氧离子导体, 具有较高的氧离子电导率, 在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时达到了 0.11 S/cm , 是同等条件下 YSZ 材料的 $2\sim 4$ 倍^[9, 12-15]。目前, 这种材料已成功应用到了固体氧化物燃料电池 (SOFC) 领域^[16-17]。本文以降低传感器工作温度为出发点, 采用 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$ 流延片制作出极限电流型氧传感器, 并对其性能进行了测试。

1 实验

1.1 氧传感器的制备

将 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$ 流延片裁切成 2 片边长为 6 mm 的正方形方片, 采用丝网印刷技术, 在其中一片的一侧印刷上 Pt 浆作为电极, 并引出 Pt 丝作为电极引线, 用作氧泵层; 利用细小钢针在另一片的正中间穿一小孔, 作为小孔扩散障层。利用油压机将氧泵层和小孔扩散障层在 2.5 MPa 的压力下叠压在一起, Pt 电极在中间, 并一起进行排胶处理, 而后在 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结 4 h 。烧结成瓷后, 在氧泵层的另一侧印刷上 Pt 浆并引出 Pt 丝, 并且在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结 1 h 。制备的传感器的结构图如图 1 所示。

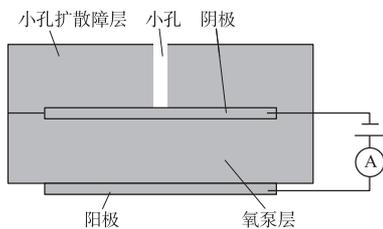
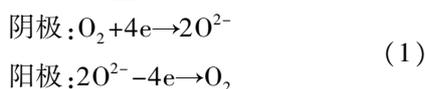


图 1 氧传感器结构示意图

这种传感器的工作原理是: 环境中的氧分子可以通过小孔扩散至阴极处, 并在 Pt 的催化作用下得到电子变成氧离子; 由于氧泵层两侧存在电势差, 氧离子迅速被泵到阳极处, 失去电子, 重新变成氧分子, 阴、阳电极发生的反应如式 (1) 所示。由于扩散障层的小孔大小一定, 所以当温度一定时, 氧分子在小孔的扩散能力只与外界氧浓度有关; 而氧泵层的泵氧能力随着施加在其两侧的工作电压的增大而增大, 当大于小孔的扩散能力时, 将出现极限电流平台, 即电流的大小不随电压的变化而变化。所以, 极限电流的大小与外界氧浓度有关, 不同的氧浓度对应不同的极限电流。因此, 可以通过测量回路中电流的大小而得到环境中的氧浓度以达到测量氧浓度的目的。



1.2 性能测试

采用图 2 所示的测试装置对该传感器的氧敏特性和响应时间进行测试。将氧传感器放入测试管中, 电化学分析仪 (LK-1100, 天津兰力科公司) 的正极与氧传感器的阳极相连, 负极与阴极相连。测试时, 利用 Labview 程序调控两台流量计流量大小 (D07-19B , 北京七星华创电子股份有限公司) 和调节控制测试管中的氧浓度; 温控仪控制测试管中的温度, 即传感器的工作温度; 通过计算机控制电化学分析仪给传感器施加一个 $0\sim 1\text{ V}$ 的连续电压, 同时测得回路中的电流, 从而得到传感器在不同工作温度和氧浓度下的 $I-V$ 曲线图。

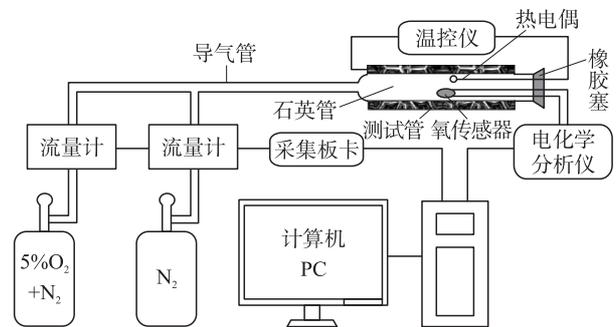


图 2 测试装置图

设定温度为 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 给传感器施加大小为 0.7 V 的恒定电压, 让氧浓度在 0.5% 和 3% 之间来回变化, 测得传感器的响应时间 (当氧浓度变化时, 传感器的输出信号由整个进程的 10% 变化到 90% 所需要的时间), 见图 8。

2 结果与分析

2.1 传感器的结构测试

图 3 是 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结的 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$ 样品的 XRD 图, 从图中可以看出该温度烧结的样品为单一的 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$ 晶体相, 并无其他杂相出现, 而且主峰尖锐, 说明晶体生长较好。从图 4 中可以看出, $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结的陶瓷样品晶粒较大, 晶粒与晶粒之间排列较为紧密, 基本不存在气孔。利用扫描电镜观察到的小孔扩散障层中小孔的形貌如图 5

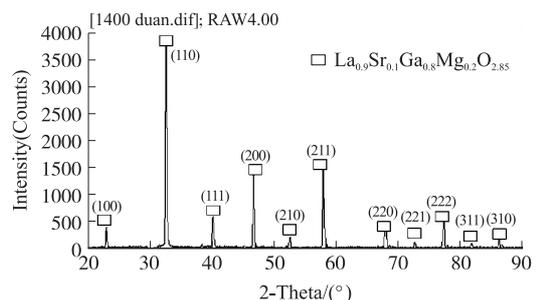


图 3 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结的 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$ 样品的 XRD 图

所示:小孔基本为圆形,孔径大小 30 μm 左右,远大于氧分子的平均自由程(700 °C 时为 0.83 μm)。

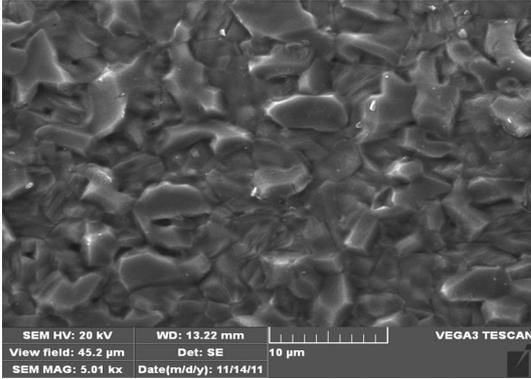


图 4 1400 °C 烧结的 La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.85} 样品的 SEM 图

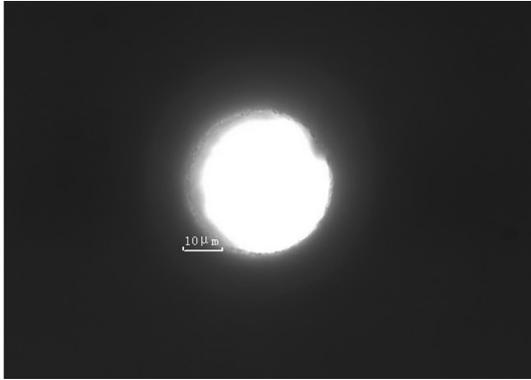


图 5 传感器的小孔结构的形貌

2.2 传感器性能测试

在 600 °C 和 650 °C 两个温度点下,测试得的传感器的 I-V 曲线如图 6 所示。看以看到:两个测试温度下,在 0.1% ~ 3% 的氧浓度范围内,传感器均具有较好的极限电流平台,而且都在工作电压为 0.3 V 左右

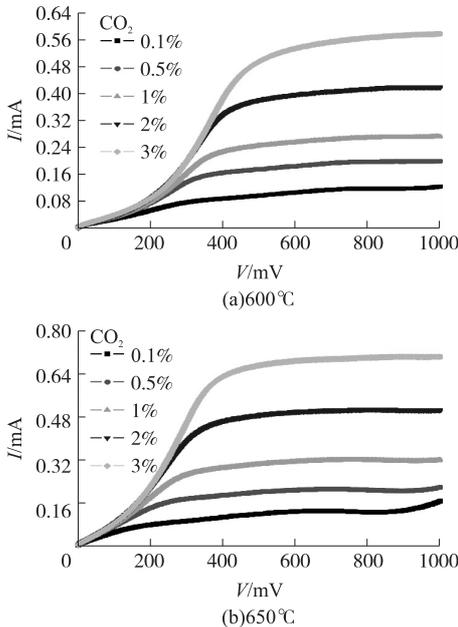


图 6 传感器的 I-V 曲线图

就进入了极限电流平台,且极限电流值随着氧浓度的增大而增大。

气体在小孔扩散障层中的扩散方式有两种机制:当小孔的孔径大于气体的平均自由程时为正常扩散;当小孔的孔径小于气体的平均自由程时为 Knudsen 扩散。由于制作的小孔的孔径远大于氧分子的平均自由程,所以氧分子在此小孔极限电流型氧传感器的扩散视为正常扩散。鉴于正常扩散机制,极限电流与氧浓度的关系为^[1]:

$$I_L = -4FD \frac{SP}{RTL} \ln(1 - C_{O_2}) = K \ln(1 - C_{O_2}) \quad (2)$$

但在低氧环境中,由于 $C_{O_2} \ll 1$,则 $\ln(1 - C_{O_2}) \approx -C_{O_2}$,则上式可变为

$$I_L = -4FD \frac{SP}{RTL} C_{O_2} = KC_{O_2} \quad (3)$$

$$K = -4FD \frac{SP}{RTL}$$

式(2)和式(3)中: F 为法拉第常数; D 为扩散系数; S 为扩散孔平均界面; P 为环境总气压; R 为气体常数; T 为工作温度; L 为小孔的长度; C_{O_2} 为氧浓度。

选取这两个温度点下不同氧浓度对应的极限电流值,分别做出与式(3)相符的氧浓度与极限流关系图,如图 7 所示。

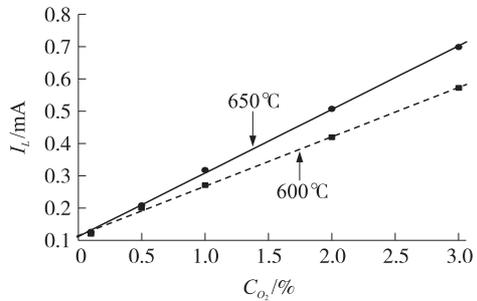


图 7 极限电流与氧浓度的关系图

由 I_L 与 C_{O_2} 的关系图可以看出:当温度为 600 °C 和 650 °C 时,氧浓度与极限电流值呈现较好的线性关系,相关系数都大于 0.999,与理论推导相符甚好。

$$600 \text{ °C}: I_L = 0.15341 C_{O_2} + 0.1143; R = 0.99928$$

$$650 \text{ °C}: I_L = 0.19744 C_{O_2} + 0.11138; R = 0.9997$$

当温度为 650 °C 时,给传感器施加一个大小 0.7 V 的恒定电压,氧浓度在 0.5% 和 3% 之间来回跳变,测得的响应时间曲线如图 8 所示。

从图 8 可以看出,当氧浓度在 0.5% 和 3% 之间来回跳变时,传感器输出的信号重复性较好。从放大的上升和下降曲线可以读出上升和下降响应时间均为 15 s 左右,响应良好。

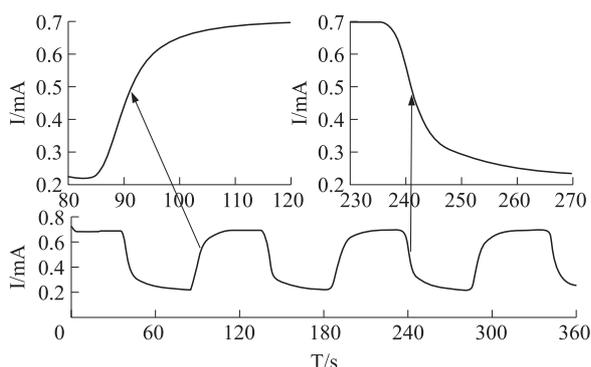


图 8 传感器的响应时间图

3 结论

本采用中温固体氧离子导体材料— $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$ 制备小孔极限电流型氧传感器。当温度为 600 °C 和 650 °C, 该传感器在氧浓度为 0.1% ~ 3% 的范围具有较好的极限电流平台, 而且极限电流与氧浓度呈现良好的线性关系, 相关系数分别达到 0.99928 和 0.9997, 符合正常扩散模型。此外, 当温度为 650 °C, 氧浓度在 0.5% 与 3% 之间来回跳变时, 传感器的输出信号重复性较好, 而且上升和下降响应时间均为 15 s 左右。

参考文献:

- [1] 简家文. 钇稳定 ZrO_2 固体电解质氧传感器的研究[D]. 成都: 成都电子科技大学, 2004: 5-7.
- [2] 邹杰, 高建元, 周贞, 等. 基于 LSCM/3YSZ 致密扩散障型极限电流传感器的研究[J]. 传感技术学报, 2011, 24(3): 1-5.
- [3] 周贞, 吴翔, 简家文. 氧化铝-8YSZ 叠层制备极限电流型氧传感器[J]. 电子元件与材料, 2012, 31(2): 18-20.
- [4] Shuai Li, Bill Bergman. Doping Effect on Secondary Phases, Microstructure and Electrical Conductivities of LaGaO_3 Based Perovskites[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2009, 29:

1139-1146.

- [5] Tatsuji Ishihara, Takao Kanou. Intermediate Temperature Steam Electrolysis Using LaGaO_3 -Based Electrolyte [J]. Solid State Ionics, 2011, 192: 642-644.
- [6] Li Xiaogan, Girish M Kale. Influence of Sensing Electrode and Electrolyte on Performance of Potentiometric Mixed-Potential Gas Sensors[J]. Sensors and Actuators B, 2007, 123: 254-261.
- [7] Tatsuji Ishihara, Takao Kanou. Intermediate Temperature Steam Electrolysis Using LaGaO_3 -Based Electrolyte [J]. Solid State Ionics, 2011, 92: 642-644.
- [8] 武强, 刘其中, 褚雷阳. 极限电流型氧传感器的研究[J]. 传感器与微系统, 2006, 25(6): 46-48.
- [9] Peng Zuoyan, Liu Meilin, Ed Balko. A New Type of Amperometric Oxygen Sensor Based on a Mixed-Conducting Composite Membrane[J]. Sensor and Actuators B, 2001, 72: 35-40.
- [10] Fergus J W. Electrolytes for Solid Oxide Fuel Cells [J]. Power Sources, 2006, 162: 30-40.
- [11] 依宝廉. 燃料电池[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 433-468.
- [12] Riccardo Polini, Arianna Pamio, Enrico Traversa. Effect of Synthetic Route on Sintering Behaviour, Phase Purity and Conductivity of nd Mg-Doped LaGaO_3 Perovskites[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2004, 24: 1365-1370.
- [13] Marrero-lopez D, Ruiz-Morales J C, Pena-Mena-Martinez J, et al. Influence of Phase Segregation on the Bulk and Grain Boundary Conductivity of LSGM Electrolytes [J]. Solid State Ionics, 2011, 186: 44-52.
- [14] Traina K, Henrist C, Vertruyen B, et al. Dense $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$ Electrolyte for IT-SOFC's: Sintering Study and Electrochemical Characterization [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509: 1493-1500.
- [15] 刘荣辉. 中温固体氧化物燃料电池材料制备及性能研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2007: 55-57.
- [16] Allan J Jacobson. Materials for Solid Oxide Fuel Cells [J]. Chem. Mater. , 2010, 22: 660-674.
- [17] Wan Jen-Hau, Yan J Q, John B Goodenough. LSGM-Based Solid Oxide Fuel Cell with 1.4 W/cm² Power Density and 30 Day Long-Term Stability [J]. Electrochem. Soc. , 2005, 152: A1511-A1515.



陈 康(1988-), 男, 硕士研究生, 宁波大学信息科学与工程学院, 主要研究方向为气敏传感器的研究, chklj0318@163.com;



简家文(1967-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 宁波大学信息科学与工程学院, 主要研究方向为温敏、气敏传感器的研究以及仪器仪表的开发, jianjiawen@nbu.edu.cn。