

Li₂CO₃-YSZ-SrCO₃敏感电极的CO₂电化学传感器研究*

陈鸿珍¹, 王光伟^{1,2}, 徐愿坚¹, 徐丽萍², 李和平²

(1. 中国科学院 水库水环境重点实验室 中国科学院 重庆绿色智能技术研究院 重庆 400714;

2. 中国科学院 地球内部物质高温高压重点实验室 中国科学院 地球化学研究所 贵州 贵阳 550081)

摘要: 借助X射线衍射(XRD), 扫描电镜(SEM)分析方法, 研究以Li₂CO₃-YSZ-SrCO₃作为敏感电极的氧化锆(YSZ)固体电解质CO₂传感器。结果表明, 在实验条件(450℃, CO₂浓度(34 100~576 800) × 10⁻⁶)下, 传感器对CO₂浓度变化具有准确、快速的响应。Li₂CO₃-YSZ-SrCO₃电极烧制温度对其性能有影响。750℃烧制时, ZrO₂与Li₂CO₃和SrCO₃反应较充分; 725℃烧制时, 反应较浅。比较而言, 725℃烧制的传感器响应较好。

关键词: Li₂CO₃-YSZ-SrCO₃; 敏感电极; 氧化锆; CO₂传感器

中图分类号: TQ174.7 文献标识码: A 文章编号: 1000-9787(2017)04-0034-05

CO₂ electrochemical sensor based on Li₂CO₃-YSZ-SrCO₃ sensing electrode*

CHEN Hong-zhen¹, WANG Guang-wei^{1,2}, XU Yuan-jian¹, XU Li-ping², LI He-ping²

(1. Key Laboratory of Reservoir Aquatic Environment, Chongqing Institute of Green and Intelligent Technology (CIGIT), Chinese Academy of Sciences, Chongqing 400714, China;

2. Key Laboratory of High-temperature and High-pressure Study of the Earth's Interior, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

Abstract: The CO₂ sensor having Li₂CO₃-YSZ-SrCO₃ as its sensing electrode and YSZ as its electrolyte is studied by using XRD and SEM techniques. The results indicate that the sensors response accurately and rapidly to the change of CO₂ concentration in experimental conditions(450℃, CO₂ concentration range(34 100~576 800) × 10⁻⁶). Li₂CO₃-YSZ-SrCO₃ electrode and the sintering temperature in sensor preparation had a strong influence on characteristics of the sensor. As the sintering temperature is 750℃, reaction between ZrO₂ and Li₂CO₃, SrCO₃ is progressed to a higher extent compared with that prepared at 725℃. As a result, the sensor prepared at 725℃ responds better than that prepared at 750℃.

Key words: Li₂CO₃-YSZ-SrCO₃; sensing electrode; yttria stabilization zirconia(YSZ); CO₂ sensor

0 引言

氧化钇稳定氧化锆(yttria stabilization zirconia, YSZ)固体电解质作为研究及应用最为广泛的高温氧离子导体, 已大量用于制作测量CO₂^[1-3], O₂^[4,5], NO_x^[6,7], CH₄^[8]等气体的电化学传感器。在YSZ固体电解质传感器中, 敏感电极的制备是影响传感器性能的主要因素之一。目前, 常采用材料掺杂^[9-11]、复合^[12,13]以及使用不同的电极制备方法^[14,15]等对敏感电极进行改进, 以优化传感器的响应性能。Li₂CO₃^[16-18]因对CO₂具有良好的敏感特性, 通常用于YSZ固体电解质CO₂传感器的主要电极材料。通过引入其他组分形成Li₂CO₃基复合敏感电极被认为是改善传

感器性能的有效途径。

本文借助于扫描电镜(SEM)、X射线衍射(XRD)等方法, 详细研究了Li₂CO₃-YSZ-SrCO₃作为敏感电极的CO₂传感器响应性能, 并对电极的烧制温度进行了考察。

1 实验

1.1 电极制备

所用YSZ固体电解质圆片为实验室自制, 具体制作方法为: 先将(ZrO₂)_{0.92}(Y₂O₃)_{0.08}粉末(TOSOH TZ 8Y)与水等质量混合并球磨制成浆料, 采用注浆法成型, 待干燥后等静压制成高密度坏体, 并于1500℃烧结2 h成瓷, 其相对密度达到97%。使用2000#金刚石磨片对制作好的

收稿日期: 2016-04-21

* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41203047); 重庆市前沿与应用基础研究项目(CSTC2015JCYJA20008)

YSZ 圆片表面打磨,得直径 9 mm,厚度 2 mm 的 YSZ 圆片。该圆片先后用稀盐酸、蒸馏水、丙酮超声清洗后烘干备用。

通过烧结法将 Li₂CO₃-YSZ-SrCO₃ 敏感电极制作于 YSZ 圆片一侧。方法为先将 Li₂CO₃,YSZ 及 SrCO₃ 粉末按一定比例混合后球磨 3 h,然后均匀涂覆于 YSZ 圆片表面,并于一定温度下烧制 2 h,随炉自然冷却。

敏感电极制成后,在 YSZ 圆片的另一侧涂覆 Au 电极浆料,于 100 °C 烘干后在 550 °C 烧制 3 h,即得 Au 参比电极。最终烧制成型的 CO₂ 传感器结构如图 1 所示。

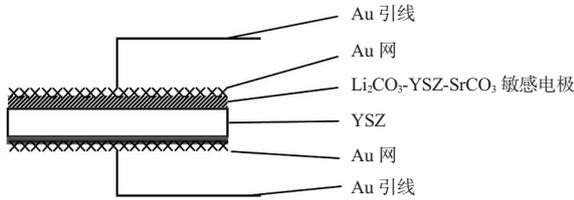


图 1 YSZ 固体电解质 CO₂ 传感器结构示意图

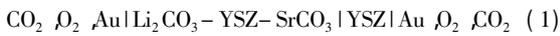
选取 5 种不同的 YSZ 和 SrCO₃ 掺杂比例进行传感器响应性能考察。同时选取其中 1 种比例考虑电极烧制温度对传感器的影响,具体条件如表 1 所示。

表 1 Li₂CO₃-YSZ-SrCO₃ 电极制作条件

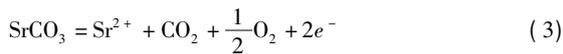
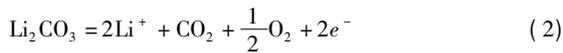
编号	质量比/%			烧制温度/°C
	Li ₂ CO ₃	YSZ	SrCO ₃	
1	60	40	0	750
2	60	30	10	750
3	60	20	20	750
4	60	10	30	750
5	60	0	40	750
6	60	10	30	725

1.2 传感器原理

所制作的 CO₂ 传感器电池可表示为



在敏感电极一侧, Li₂CO₃, SrCO₃ 与待测气氛中的 CO₂ 发生如下关联反应



在参比电极一侧发生 O₂ 和 O²⁻ 的转化反应



在敏感电极内部或敏感电极与 YSZ 界面, Li⁺, Sr²⁺ 和 O²⁻ 发生如下反应



因上述电极反应的理论电子转移数均为 2,故传感器电池的电动势可表示为

$$EMF = E_0 + \frac{2.303RT}{2F} \times \lg \frac{(P_{\text{O}_2})_s^{1/2} \times (P_{\text{CO}_2})_s}{(P_{\text{O}_2})_r^{1/2}} \quad (7)$$

式中 s 和 r 分别为敏感电极和参比电极。由于传感器两个电极处于同一待测气氛,所以具有相同的氧分压,故式(7)可简化为

$$EMF = E_0 + \frac{2.303RT}{2F} \times \lg(P_{\text{CO}_2})_s \quad (8)$$

通过测量传感器两电极之间的电动势,即可借助于式(8)获得待测气氛中 CO₂ 的含量。

1.3 测试方法

传感器电池被置于管状电阻气氛炉中,各电极引线通过 Al₂O₃ 陶瓷管引出后分别与安捷伦 34410A 高精度数字万用表连接。测试温度为 450 °C,由置于样品电极附近的 NiCr-NiAl 热电偶给出。测试气氛由高纯空气(99.99%)和标准 CO₂ 气体(99.99%)通过高精度气体质量流量计(Kyoto 3660)准确定量并配制。电极样品实验前采用场发射电子扫描显微镜(JSM-7800F)和 X 射线衍射仪(X'Pert3 Powder)进行表面微观形貌以及组成分析。

2 结果与讨论

2.1 电极 XRD 分析

对制备的 Li₂CO₃-YSZ-SrCO₃ 敏感电极进行 XRD 分析,如图 2 所示。

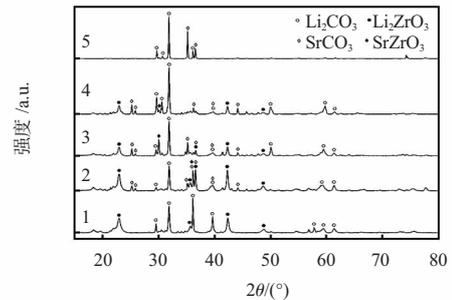
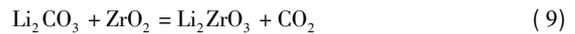
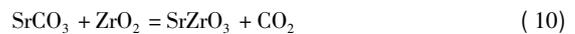


图 2 Li₂CO₃-YSZ-SrCO₃ 电极的 XRD 谱图

由图 2 在 1 2 3 4 电极表面均未检测到 ZrO₂ 特征峰,表明 YSZ 中的 ZrO₂ 已转化,进一步解析发现,在电极表面有 Li₂ZrO₃ 特征峰。由此可知,ZrO₂ 已与 Li₂CO₃ 发生反应生成 Li₂ZrO₃^[19],反应式为



此外,在 XRD 谱图中(2 3 4)还检测到 SrZrO₃ 特征峰,表明除反应式(9)之外,还同时存在 ZrO₂ 与 SrCO₃ 的反应^[20]



因此,样品电极 1 实际为 Li₂CO₃ 和 Li₂ZrO₃ 两种材料的混合电极;2 3 4 实际为 Li₂CO₃,Li₂ZrO₃,SrZrO₃,SrCO₃ 等的混合电极;5 实际为 Li₂CO₃ 与 SrCO₃ 两种材料的混合电极。

2.2 样品电极微观形貌

对制备的 Li₂CO₃-YSZ-SrCO₃ 敏感电极进行 SEM 测试,

如图3所示。

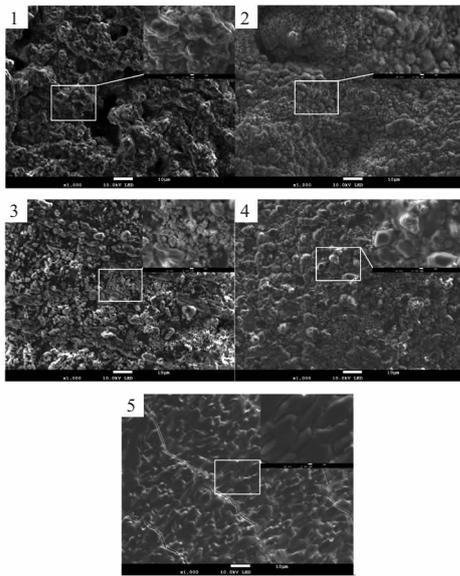


图3 样品电极的SEM照片

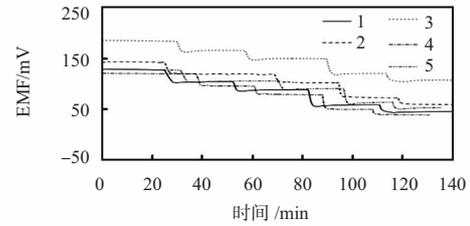
由图3可以看出,各样品电极具有不同的微观结构。其中,样品电极1的表面可清楚观察到大小均匀,直径约 $1\sim 2\ \mu\text{m}$ 的颗粒,颗粒表面由一层紧密连接的物质覆盖;样品电极2,3,4表面同时出现两种粒径大小不一致的颗粒,且当 SrCO_3 的比例增加(YSZ 比例降低)时,该颗粒明显减少,这可能是由于 ZrO_2 含量降低后,所生成的 Li_2ZrO_3 和 SrZrO_3 减少所致。通过对出现的较小颗粒进行能谱分析,可判断其为 SrZrO_3 ;样品电极5表面可观察到紧密连接的颗粒约 $5\sim 20\ \mu\text{m}$ 的颗粒,这些颗粒可能为高温下共熔后冷却结晶的 Li_2CO_3 和 SrCO_3 。

2.3 传感器的 CO_2 响应

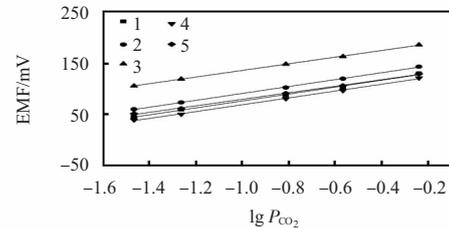
将 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-YSZ-SrCO}_3$ 基 CO_2 传感器置于管式电阻炉中心位置,在 $450\ ^\circ\text{C}$ 条件下,通过改变待测气氛的 CO_2 浓度,测试其响应性能。待测气体以 $500\ \text{mL}/\text{min}$ 的恒定流速通过管式炉,其 CO_2 浓度为 $(34100\sim 576800)\times 10^{-6}$ 。测试结果如图4。

由图4可以看出,在实验条件下,5种样品电极所构成的传感器均有较好的 CO_2 响应。当 CO_2 浓度变化时,传感器电动势迅速变化,并很快达到平稳。各传感器的电动势初始值有差异,这可能是由于传感器本身的结构存在细微差别所致,如敏感电极的组成、组分、结构等受到制备条件的影响而出现差别。另外,实验所用 YSZ 陶瓷片为自制陶瓷圆片,在尺寸、结构等方面存在个体差异,且因烧制贵金属电极、组装传感器各部分时也都难以消除的差异等。

根据 YSZ 固体电解质 CO_2 传感器的原理,电动势数值与待测 CO_2 浓度在理论上具有一一对应的关系,因此,可以对不同传感器进行标定,进而确定相应传感器的 E_0 值。为进一步考察传感器响应的准确性,对电动势 E 与 CO_2 浓度



(a) 电动势 E 随 CO_2 浓度的变化



(b) 电动势 E 与 CO_2 浓度的对数关系

图4 传感器的 CO_2 响应

的对数值进行线性拟合,再结合式(8)可得各传感器在响应过程中的电子转移数 n 以及当 CO_2 浓度的对数差值为1时,对应的电动势变化值 ΔE ,如表2所示。

表2 传感器的电子转移数及电动势变化值 ΔE

电子转移数及电动势差值	传感器敏感电极($\text{Li}_2\text{CO}_3\text{:YSZ:SrCO}_3$)				
	1	2	3	4	5
n	2.11	2.12	2.21	2.14	2.24
r^2	0.9972	0.9994	0.9997	0.9984	0.9982
$\Delta E/\text{mV}$	68.00	67.67	64.92	67.04	64.05

由表2可以看出:5种样品电极在反应过程中电子转移数均接近于理论电子转移数2。其中,1,2,4样品电极在电镜下可观察到颗粒与颗粒之间有较好的连接,且其XRD分析结果中均可发现有较强的 Li_2CO_3 特征峰,故性能较好。样品电极3虽有 Li_2CO_3 特征峰,但表面颗粒之间连接较差,可能影响了电极的响应性能。样品电极5虽然连接均匀,但其电子转移数较其它电极都要差,这可能和 SrCO_3 含量过高有关。

2.4 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-YSZ-SrCO}_3$ 电极烧制温度考察

选择 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{:YSZ:SrCO}_3$ 为0.6:0.1:0.3电极对象,考察烧制温度对电极性能的影响。

2.4.1 电极组分

对不同温度下烧制的样品电极进行XRD分析,谱图如图5所示。

由图5可知,电极粉料经不同温度烧制,所形成的电极薄膜组分存在差异。 $725\ ^\circ\text{C}$ 烧制时,电极表面 Li_2CO_3 及 SrCO_3 含量降低,但有 YSZ 特征峰,表明在此温度下 ZrO_2 与 Li_2CO_3 和 SrCO_3 反应的程度较浅; $750\ ^\circ\text{C}$ 烧制时,电极以 Li_2CO_3 为主, SrCO_3 较少,出现大量 Li_2ZrO_3 及 SrZrO_3 ,未检测出 YSZ 成分,表明在此温度下 ZrO_2 已与 Li_2CO_3 及 SrCO_3 充分反应生成锆酸盐,过量的 Li_2CO_3 则经熔融并冷却后覆于电极表面。

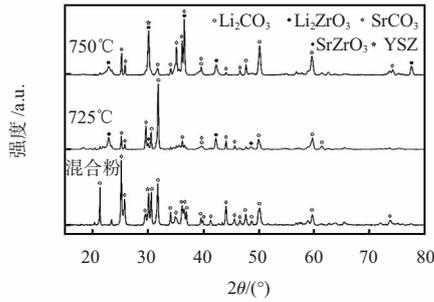


图 5 不同温度烧制的 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-YSZ-SrCO}_3$

电极 XRD 谱图

2.4.2 样品电极微观形貌

725 °C 和 750 °C 烧制的 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-YSZ-SrCO}_3$ 电极 SEM 照片示于图 6。由图 6 可以看出, 725 °C 烧制的样品电极表面颗粒分布均匀、连接紧密。

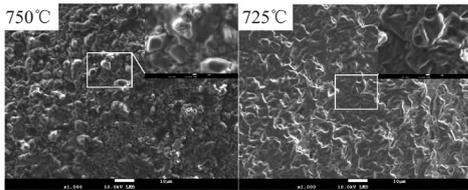


图 6 样品电极的 SEM 照片

2.4.3 传感器的 CO_2 响应

725 °C 和 750 °C 烧制的 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-YSZ-SrCO}_3$ 电极所制传感器对 CO_2 的响应如图 7 所示。由图 7 可知, 两个温度烧制的样品对 CO_2 浓度变化均可迅速响应, 且在短时间内达到平稳。结合图 6 可判断, 在较低烧制温度条件下, 因敏感电极材料本身变化较小, 其 CO_2 响应未受影响; 烧制温度较高时, 敏感材料内部发生的反应可对传感器响应产生影响。通过式 (8) 计算相应的电子转移数, 以及 CO_2 浓度对数值变化为 1 时, 对应电动势的变化值 ΔE 结果如表 3 所示。

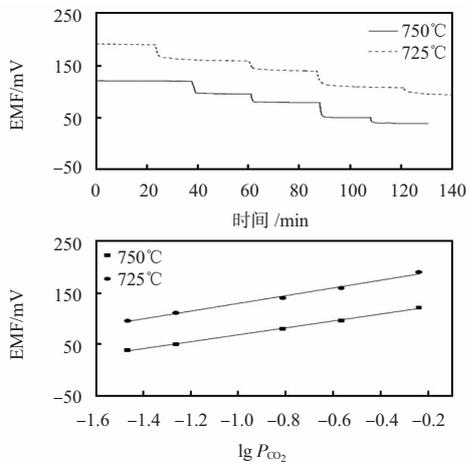


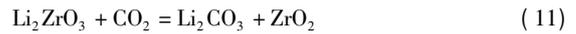
图 7 不同温度烧制传感器的 CO_2 响应

由表 3, 750 °C 烧制的传感器电子转移数为 2.14, 而较低温度烧制的传感器电子转移数 1.92。后者更接近于理论电子转移数, 其原因可能在于电极表面生成的 Li_2ZrO_3 和 SrZrO_3 会对电极反应产生影响。根据 Norio Miura 等人的报

表 3 不同温度烧制传感器的电子转移数 n 及电动势差值 ΔE

电子转移数及电动势差值	不同烧制温度(°C) 烧制传感器的计算结果	
	750	725
n	2.14	1.92
r^2	0.9984	0.9936
$\Delta E/\text{mV}$	67.04	74.72

道 Li_2ZrO_3 可作为 Li^+ 和 O^{2-} 的导体, 可增加两者在敏感电极中的接触面积, 从而对传感器的响应起促进作用。在测试条件下, 电极表面生成的 SrZrO_3 对 CO_2 具有较好的稳定性, 而 Li_2ZrO_3 则会与测试气氛中的 CO_2 发生如下转化反应^[21, 22]



该反应使电极系统更为复杂。关于电极响应过程中由于 CO_2 的相互转化可能产生的影响有待于进一步研究。

3 结 论

1) $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-YSZ-SrCO}_3$ 可以作为 YSZ 固体电解质 CO_2 传感器的敏感电极, 制成的传感器在实验条件下 (450 °C, CO_2 浓度范围 $(34\ 100 \sim 576\ 800) \times 10^{-6}$) 对 CO_2 浓度变化具有准确、快速响应。

2) $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-YSZ-SrCO}_3$ 电极烧制温度对其性能有影响, 750 °C 烧制时 ZrO_2 与 Li_2CO_3 和 SrCO_3 反应较充分, 725 °C 烧制时, 反应较浅。比较而言, 725 °C 烧制的传感器响应较好。

参考文献:

- [1] Imanaka N, Kamikawa M, Tamura S, et al. Carbon dioxide gas sensor with multivalent cation conducting solid electrolytes [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2001, 77(1-2): 301-306.
- [2] Imanaka N, Kamikawa M, Adachi G. A carbon dioxide gas sensor by combination of multivalent cation and anion conductors with a water-insoluble oxycarbonate-based auxiliary electrode [J]. Analytical Chemistry, 2002, 74(18): 4800-4804.
- [3] Näfe H, Aldinger F. CO_2 sensor based on a solid state oxygen concentration cell [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2000, 69(1-2): 46-50.
- [4] Iio A, Ikeda H, Anggraini S A, et al. Potentiometric YSZ-based oxygen sensor using BaFeO_3 sensing-electrode [J]. Electrochemistry Communications, 2014, 48: 134-137.
- [5] Xia C Y, Lu X C, Yan Y, et al. Preparation of nano-structured Pt-YSZ composite and its application in oxygen potentiometric sensor [J]. Applied Surface Science, 2011, 257(18): 7952-7958.
- [6] Han J, Breedon M, Miura N. Sensing behavior of YSZ-based amperometric NO_2 sensors consisting of Mn-based reference-electrode and In_2O_3 sensing-electrode [J]. Talanta, 2012, 88: 318-323.
- [7] Romanytsia I, Viricelle J P, Vernoux P, et al. Application of

- advanced morphology Au-X (X = YSZ, ZrO₂) composites as sensing electrode for solid state mixed-potential exhaust NO_x sensor[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2015, 207: 391 - 397.
- [8] Fadeyev G, Kalyakin A, Gorbova E, et al. A simple and low-cost amperometric sensor for measuring H₂, CO and CH₄ [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2015, 221: 879 - 883.
- [9] Morio M, Hyodo T, Shimizu Y, et al. Effect of macrostructural control of an auxiliary layer on the CO₂ sensing properties of NASICON-based gas sensors [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2009, 139(2): 563 - 569.
- [10] Aono H, Itagaki Y, Sadaoka Y. Na₃Zr₂Si₂PO₁₂-based CO₂ gas sensor with heat-treated mixture of Li₂CO₃ and Nd₂O₃ as an auxiliary electrode [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2007, 126(2): 406 - 414.
- [11] Lee I, Akbar S A, Dutta P K. High temperature potentiometric carbon dioxide sensor with minimal interference to humidity [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2009, 142(1): 337 - 341.
- [12] Yamanuchi M, Itagaki Y, Aono H, et al. Reactivity and stability of rare earth oxide-Li₂CO₃ mixtures [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2008, 28(1): 27 - 34.
- [13] Wei X T, Wei T, Li J S, et al. Strontium cobaltite coated optical sensors for high temperature carbon dioxide detection [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2010, 144(1): 260 - 266.
- [14] Lee D D, Choi S D, Lee K W. Carbon dioxide sensor using NASICON prepared by the sol-gel method [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 1995, 25(1-3): 607 - 609.
- [15] Lee I, Akbar S A. Potentiometric carbon dioxide sensor based on thin Li₃PO₄ electrolyte and Li₂CO₃ sensing electrode [J]. Ionics, 2014, 20(4): 563 - 569.
- [16] Choi N J, Lee H K, Moon S E, et al. Stacked-type potentiometric solid-state CO₂ gas sensor [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2013, 187: 340 - 346.
- [17] Imanaka N, Kamikawa M, Tamura S, et al. Carbon dioxide gas sensing with the combination of trivalent Sc³⁺ ion conducting Sc₂(WO₄)₃ and O²⁻ ion conducting stabilized zirconia solid electrolytes [J]. Solid State Ionics, 2000, 133(1-2): 279 - 285.
- [18] Futata H, Ogino K. A study of heating-up characteristics of solid-electrolyte type CO₂ sensors [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 1998, 52(1-2): 112 - 118.
- [19] Miura N, Yan Y, Nonaka S, et al. Sensing properties and mechanism of a planar carbon dioxide sensor using magnesia-stabilized zirconia and lithium carbonate auxiliary phase [J]. Journal of Materials Chemistry, 1995, 5: 1391 - 1394.
- [20] Lima J R O, Ghani Y A, Silva R B, et al. Strontium zirconate heterogeneous catalyst for biodiesel production: Synthesis, characterization and catalytic activity evaluation [J]. Applied Catalysis A: General, 2012, 445 - 446: 76 - 82.
- [21] Nakagawa K, Ohashi T. A novel method of CO₂ capture from high temperature gases [J]. Journal of the Electrochemistry Society, 1998, 145(5): 1344 - 1346.
- [22] Dou B L, Wang C, Song Y C, et al. Solid sorbents for in-situ CO₂ removal during sorption-enhanced steam reforming process: A review [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016, 53: 536 - 546.

作者简介:

陈鸿珍(1986-),男,硕士,研究实习员,主要研究方向为气体电化学传感器。

王光伟,通讯作者,E-mail: wangguangwei@cigit.ac.cn。

(上接第33页)

参考文献:

- [1] 张继平. 云存储解析[M]. 北京:人民邮电出版社, 2013.
- [2] 徐骁勇,潘郁,丁燕艳. 基于灰色马尔可夫链预测模型的HDFS云存储副本选择策略[J]. 计算机应用, 2012, 31(A02): 39 - 42.
- [3] 张雨,李芳,周涛. 云计算环境下基于遗传蚁群算法的任务调度研究[J]. 计算机工程与应用, 2014, 50(6): 51 - 55.
- [4] 多传感器数据融合技术研究进展[J]. 传感器与微系统, 2010, 29(3): 5 - 8, 12.
- [5] 樊宽刚,么晓康,苏建华,等. 基于蚁群算法的WSNs节点有障环境中部署优化研究[J]. 传感器与微系统, 2015, 34(5): 29 - 32, 37.
- [6] 左方,何欣. 一种基于蚁群算法的云存储副本动态选择机制研究[J]. 计算机应用研究, 2015, 32(11): 3368 - 3370, 3374.
- [7] Zhong H, Zhang Z, Zhang X. A dynamic replica management strategy based on data grid [C]// The 9th International Conference on Grid and Cooperative Computing, Nanning, China: IEEE, 2010: 18 - 23.
- [8] 蒋丽丽,陈国彬,张广泉,等. 基于蚁群算法优化SA的WMN路由设计与仿真[J]. 传感器与微系统, 2015, 34(5): 112 - 114, 126.
- [9] 柏小虎. 云环境下基于用户请求响应时间的副本管理策略研究[D]. 武汉:华中科技大学, 2013.
- [10] 张宁宁. 异构环境下云计算数据副本动态管理研究[D]. 郑州:郑州大学, 2013.

作者简介:

段效琛(1990-),女,硕士研究生,主要研究方向为变压器及光纤光栅传感领域的研究。

李川(1971-),男,通讯作者,教授,博士生导师,从事光纤Bragg光栅传感器的应用研究工作,E-mail: boatrivier@eyou.com。