

DOI: 10.20098/j.cnki.1001-5132.2024.1113

基于循环伏安法测量痕量高温氧气的研究

沈伊杰¹, 马 铮¹, 蒋晓晴¹, 李福安², 郭杨波¹, 邹 杰^{1*}

(1.宁波大学 信息科学与工程学院, 浙江 宁波 315211; 2.浙江工商职业技术学院 电子信息学院, 浙江 宁波 315012)

摘要: 钇稳定氧化锆(YSZ)基极限电流型氧传感器适用于长时间高温常氧范围测量,但在痕量氧环境下其输出信号微弱,难以实现精准测量。为了提高氧传感器检测下限,实现痕量氧气的测量,提出基于循环伏安法,将环境中痕量氧气富集到传感器测试腔室内,以产生较大的输出信号,实现在高温下对痕量氧气的测量;同时研究了该方法中扫描波形、扫描速率以及工作温度对氧气富集效果的影响。结果表明:基于循环伏安法的反向泵氧富集方法能够有效增强传感器的输出信号,实现在高温环境下对低至 $10^{-4}\%$ 氧气体积分数的精确测量。

关键词: 极限电流型氧传感器; 痕量氧浓度; 循环伏安法; 富集

中图分类号: TP212.2

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132(2025)03-0052-08

回火(通常 100~800 °C)作为热处理^[1-3]中不可或缺的一环,被用于消除工件内部残留应力,防止工件变形和开裂,同时可以调整工件的硬度、强度和韧性,使其达到使用性能要求,并确保其精度。通常工件以金属元素为主,因此在含氧环境中回火会加速工件表面的氧化速率,使其表面含碳量明显降低,造成硬度、强度、耐磨性等下降,严重时会导致工件报废。在对有较高精度和性能要求的工件进行回火时,需要确保回火炉内痕量级氧气体积分数低于 $10^{-2}\%$ 。当前回火工艺中,通过连续通入氮气以维持痕量氧气,但未能进行实时测量监控,当回火环境发生变化时无法快速调整。因此,为了确保生产工艺的稳定性,有必要对高温回火炉内的痕量氧气进行实时测量。

在对氧气测量的相关研究中,化学比色法^[4]、顺磁法^[5]、氧化锆法^[5-6]和气相色谱法^[7-9]等方法应用广泛。其中顺磁法、气相色谱法能够精准分析氧的浓度,但所用仪器复杂、成本较高,化学比色法也存在同样问题,难以实现在线测量。

氧化锆法中氧传感器原理是基于固体电解质

在高温时的氧离子导电特性,使用钇稳定氧化锆(YSZ)敏感材质和具有耐 1000 °C 高温的铂电极,实现高温环境下测量氧气浓度^[10-12]。在实际工况中,汽车发动机尾气所处的工作条件与高温回火炉高度相似,甚至在某些方面汽车发动机尾气工况更为恶劣。因此,将检测汽车发动机尾气成分的车用氧传感器应用于高温回火炉痕量氧气的测量具有可行性和合理性。

1976年,德国 Bosch 公司为减少汽车尾气排放研发了第一支以钇稳定氧化锆为固体电解质的浓差电势型氧传感器。随后,为了弥补浓差电势型氧传感器测量范围窄的不足^[13-18],提出了极限电流型氧传感器,该传感器通过施加适当的电压可以将氧气转换成氧离子迁移并产生极限电流,通过测量电流即可计算得到氧气浓度。相较于浓差电势型氧传感器,极限电流型氧传感器测量范围更广,且不需要参比气体,测量更加稳定。然而,在对痕量氧气测量时,产生的极限电流与噪声电流数值(约 10^{-7} A)相当,简单的降噪技术无法进一步降低误差。目前,国内外有关高温环境下对痕量氧气进

收稿日期: 2024-11-09 宁波大学学报(理工版)网址: <http://journal.nbu.edu.cn/>

基金项目: 国家自然科学基金(62471267); 浙江省基础公益研究计划项目(LGG22F010017); 宁波市重点研发项目(2022Z093, 2022Z092); 重庆市自然科学基金(CSTB2023NSCQ-LZX0045)

第一作者: 沈伊杰, 硕士研究生, 主要研究方向: 气体传感器敏感机理及仪器仪表。E-mail: shenyijie86@163.com

*通信作者: 邹 杰, 博士/副教授, 主要研究方向: 气体传感器敏感机理及仪器仪表。E-mail: zoujie@nbu.edu.cn

行精准测量的氧传感器鲜见报道。

在液体痕量化学物质检测方面,循环伏安法(Cyclic Voltammetry, CV)已被证实具有较高的分辨率和检测下限^[19-24]。CV常将对称的三角波作为扫描信号,当三角波负半周扫描时,待测目标获得电子,发生还原反应,并在负半周期间进行待测目标的富集;当三角波正半周扫描时,待测目标失去电子,发生氧化反应,产生的峰值电流 I_{peak} 增大。 I_{peak} 与待测目标浓度 C 关系^[24-27]的计算公式为

$$I_{\text{peak}} = 0.4463nFAC \left(\frac{nFvD}{RT} \right)^{1/2} \quad (1)$$

式中: n 为转移电子数; F 为法拉第常数; A 为电极面积; C 为待测目标浓度; D 为扩散系数; v 为扫描速率; R 为气体常数; T 为热力学温度。

由于该方法采用三角波作为扫描信号,在负半周对待测目标进行富集,使得待测目标物质浓度大幅提高,进而 I_{peak} 增大。另外,从式(1)可知, I_{peak} 与 C 呈线性关系,而且扫描速率和温度对其有影响。

Hamzeh 等^[28]合成介孔氧化锆纳米颗粒,制备电化学传感器检测食品中的胭脂红,在 $0.09 \sim 135 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内, CV 扫描产生的 I_{peak} 与胭脂红浓度呈线性关系,最低可以检测 $12 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 胭脂红,同时发现 I_{peak} 与扫描速率的平方根呈线性关系。Chen 等^[29]基于正反馈技术和微控制器,补偿电化学池中的欧姆压降,提高 CV 扫描速率到 $400 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$,实现对溶液中 $0.3 \text{ pmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 铬离子的精准检测。此外, CV 对铅离子^[30]、铜离子和镉离子^[31]等金属离子的检测效果也较好,甚至还适用于检测人体的肾上

腺素^[32],而且灵敏度较高。表明 CV 在微量元素检测等领域极具应用潜力,但是在气体组分测量领域,其应用仍较为少见。

为了提高氧传感器的检测下限以测量痕量氧气,笔者首次提出基于 CV 富集待测氧气,通过改变电压扫描波形,增加氧传感器腔室内氧气的富集量,用增大 I_{peak} 来实现对痕量氧气的测量。同时,探究了氧传感器工作温度和电压扫描速率对 I_{peak} 的影响,以期采用 YSZ 基极限电流型氧传感器实现对痕量氧气的测量提供新思路。

1 实验

1.1 YSZ 基极限电流型氧传感器结构及工作原理

实验使用的极限电流型氧传感器由中国电子科技集团第四十九研究所提供,传感器的结构及工作原理^[33-35]如图1所示。该传感器结构采用多层叠压共烧技术,由4层YSZ堆叠构成,YSZ-1、YSZ-2和YSZ-3层堆叠成测量腔室。在YSZ-1层两侧分别制备多孔的Pt内电极和外电极,并在YSZ-1中间制备直径为几十微米的扩散孔,用于待测氧气扩散进入测量腔室。YSZ-3和YSZ-4层之间嵌有被绝缘材料包裹的Pt加热器,用于为传感器加热。在高温环境中,周围的氧气通过氧传感器扩散孔进入测量腔室内,在传感器内电极和外电极间施加的扫描泵电压 V_{pump} 作用下,测量腔室内氧气在氧传感器内电极三相界面^[36-37]处发生化学反应(式(2)),得到电子生成氧离子;而在外加电压作用下,由内电极通过YSZ-1层氧离子传导向外电极跃迁,在外电极三相界面处氧离子发生化学

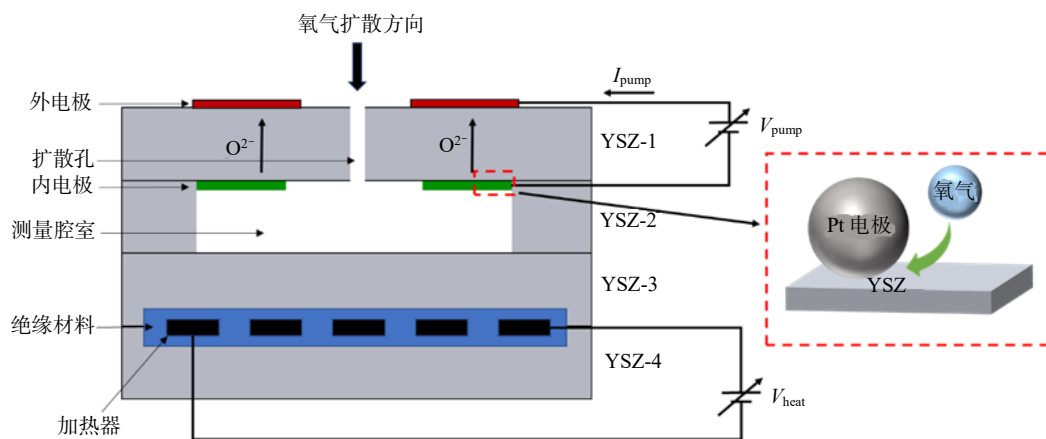


图1 极限电流型氧传感器结构及工作原理示意图

反应(式(3)), 失去电子生成氧气, 实现将氧气从测量腔室内向外泵出的氧泵功能^[38-40]。由于电子与氧离子的移动, 在外电路上形成相应的泵电流 I_{pump} , I_{pump} 随着 V_{pump} 的增大而增大。但是由于扩散孔的限制, 氧气扩散进入测量腔室的速度受限。当 V_{pump} 增大至某个值时, 氧泵泵出的氧气与扩散孔扩散的氧气达到动态平衡, I_{pump} 不再增大, 形成平台值, 称之为极限电流 I_L 。

内电极三相界面处的反应为

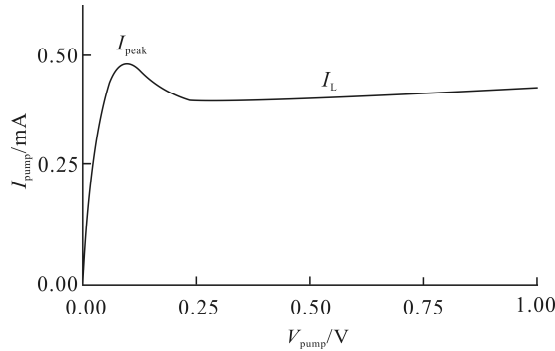


外电极三相界面处的反应为



式中: $\text{O}_{2,\text{in}}$ 表示测量腔内的氧气; $\text{O}_{2,\text{ev}}$ 表示环境中的氧气。

相关研究表明^[41-43], YSZ 基极限电流型氧传感器泵电流与泵电压关系如图 2 所示。



加热温度 800 °C; 扫描速率 2 V·s⁻¹; 气氛 0.05% O₂+余 N₂。

图 2 极限电流型氧传感器 $I_{\text{pump}}-V_{\text{pump}}$ 曲线

在较低氧浓度下, I_L 与 C_{O_2} 呈线性关系为

$$I_L = kC_{\text{O}_2} \quad (4)$$

$$k = \frac{-4FSDP}{RTL} \quad (5)$$

式中: C_{O_2} 为待测氧气浓度; S 为扩散孔面积; P 为气体压力; L 为扩散孔长度。

经典的极限电流型氧传感器一般通过测量 I_L 来计算对应的 C_{O_2} , 进而实现对氧浓度的测量。然而, 由于极限电流型氧传感器测量腔室存在氧气预富集, 在 V_{pump} 作用下, 产生 I_L 前会出现 I_{pump} 输出峰, 对应存在 I_{peak} , 而且 I_{peak} 值远大于 I_L , 这有助于通过 I_{peak} 得到较大的输出信号, 从而提高测量的灵敏度。因此, 借鉴液体组分的测量方法, 通过 CV

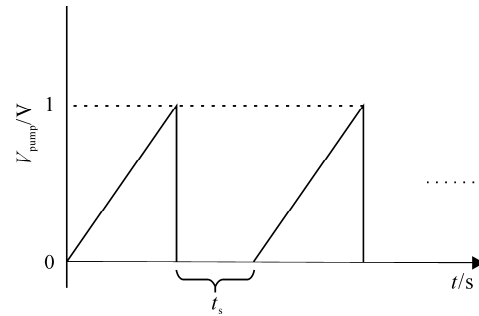
扫描得到 I_{peak} , 然后由式(1)计算得到待测目标的浓度。

笔者探究基于 YSZ 基极限电流型氧传感器在不同 CV 扫描方式下 I_{peak} 与氧气浓度之间的关系, 以及 I_{peak} 的影响因素, 以期实现对痕量氧气浓度的精确测量。

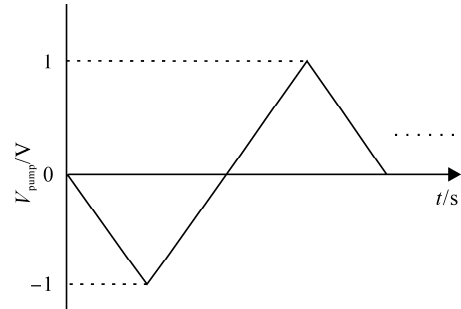
1.2 实验安排

1.2.1 泵电压扫描方式的影响

采用氧气体积分数为 $50 \times 10^{-4}\%$ 的测试气体, 控制氧传感器加热温度为 700 °C。使用电化学工作站(CHI650E, 上海辰华仪器有限公司)分别产生间歇性锯齿波泵电压和三角波泵电压(图 3), 施加在氧传感器的工作端(内电极和外电极之间)。其中间歇性锯齿波幅值为 1 V, 扫描速率分别为 4.0、2.0、1.0、0.5、0.3 V·s⁻¹, 间歇时间 t_s 为 5 s; 三角波的峰峰值为 2 V, 扫描速率分别为 4.0、2.0、1.0、0.5、0.3 V·s⁻¹。通过测量 I_L 和 I_{peak} 大小, 表征不同泵电压扫描方式及扫描速率对极限电流型氧传感器测量腔室中氧气的预富集效果。



(a) 间歇性锯齿波



(b) 三角波

图 3 间歇性锯齿波与三角波示意图

1.2.2 氧传感器加热温度的影响

通入氧气体积分数为 $10 \times 10^{-4}\%$ 的测试气体, 控制氧传感器加热温度为 580、640、700、760、820、880、940、1 000 °C, 将 2 V·s⁻¹ 的三角波泵电

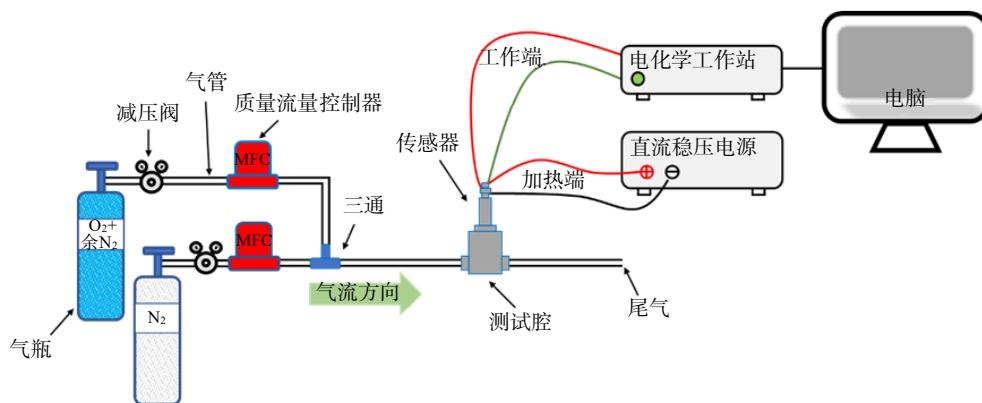


图4 气体传感器测试系统

压施加在氧传感器工作端,扫描得到相应的 I_{peak} 。

1.2.3 泵电压扫描速率的影响

在氧传感器加热温度为 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, 氧气体积分数为 $50\times 10^{-4}\%$ 条件下, 在氧传感器工作端施加扫描速率为 5 、 10 、 20 、 40 、 $50\text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ 的三角波泵电压, 得到相应的 I_{peak} 。

1.2.4 I_{peak} 与痕量氧气浓度关系的建立

在加热温度为 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下, 在 $x\times 10^{-4}\%$ O_2 ($x=0, 1, 5, 10, 25, 50$)+余 N_2 的测试环境下, 在氧传感器工作端施加扫描速率为 $10\text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ 的三角波泵电压, 得到相应的 I_{peak} 。

1.3 测试系统

采用自主研发的气体传感器测试系统(图4), 在测试过程中, 通过流量控制器(MFC, CS200, 北京七星华创流量计有限公司)控制高纯 N_2 标气和 $500\times 10^{-4}\%$ O_2 +余 N_2 标气(杭州新世纪混合气体有限公司)的流速, 配制不同氧气浓度的测试气体, 气体总流速为 $1000\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。通过直流稳压电源(SPD3303D, 深圳市鼎阳科技股份有限公司)给氧传感器的加热端提供不同的加热电压 V_{heat} , 得到不同的氧传感器工作温度。

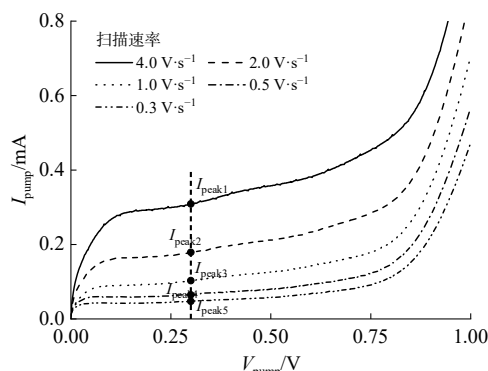
2 结果与分析

2.1 泵电压扫描方式对比

2.1.1 间歇性锯齿波方式

使用不同扫描速率的间歇性锯齿波泵电压扫描方式得到 I_{pump} 与 V_{pump} 的关系曲线, 如图5所示。从图5可见, 在 V_{pump} 为 0.3 V 时, 电流达到平台值, 因此取 V_{pump} 为 0.3 V 时对应的电流为极限电流。为方便后续对比, 将扫描速率为 4.0 、 2.0 、 1.0 、 0.5 、

$0.3\text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ 时的极限电流视为峰值电流, 记为 I_{peak1} 、 I_{peak2} 、 I_{peak3} 、 I_{peak4} 、 I_{peak5} ; 随着扫描速率的增大, 极限电流随之增大。这是因为扫描速率越大, 极限电流型氧传感器测量腔室中通过扩散孔事先扩散富集的氧气会在很短时间内迅速泵出, 导致极限电流增大; 扫描速率较小时, 单位时间内泵出的氧气较少, 极限电流也随之变小。



加热温度 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$; 气氛 $50\times 10^{-4}\%$ O_2 +余 N_2 。

图5 间歇性锯齿波扫描时 $I_{\text{pump}}-V_{\text{pump}}$ 关系曲线

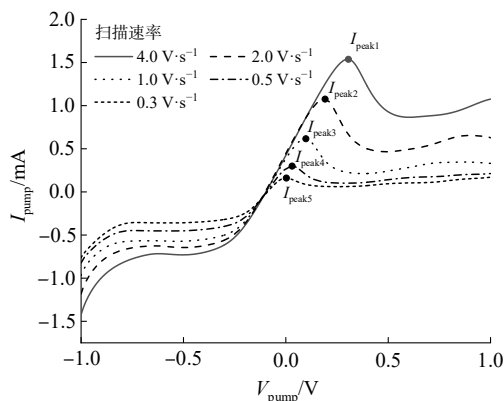
2.1.2 三角波方式

使用不同扫描速率的三角波泵电压扫描方式得到 I_{pump} 与 V_{pump} 的关系曲线, 如图6所示。

从图6可见, 在三角波负电压范围内, I_{pump} 为负, 氧气通过氧泵反向泵入测量腔室内, 加强了测量腔室中氧的富集; 在三角波正电压范围内, 测量腔室中预富集的氧气在很短时间内迅速泵出, I_{peak} 增大明显。与间歇性锯齿波泵电压扫描方式类似, 随着扫描速率的上升, I_{peak} 随之增大。

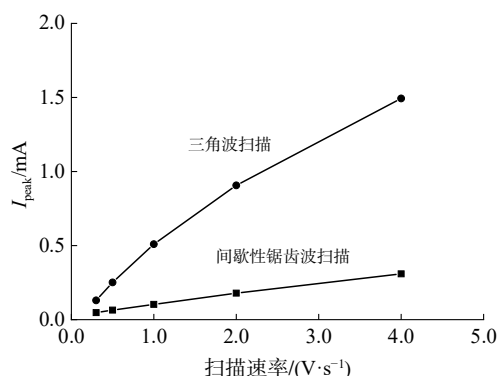
图7对比了不同扫描方式下, I_{peak} 与扫描速率的关系。从图7可见, 当氧浓度保持一致时, 采用三角波泵电压扫描获取的 I_{peak} 相较于锯齿波泵电

压呈现成倍增大趋势,即在泵电压扫描速率达到 $4.0 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ 时,三角波泵电压扫描得到的 I_{peak} 为 1.49 mA ;而锯齿波泵电压扫描得到的 I_{peak} 仅为 0.31 mA ,表明在三角波负电压扫描区间内,借助反向泵氧操作,可以实现测量腔室内氧气的预富集。因此,后续采用三角波泵电压扫描方式。



加热温度 $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$; 气氛 $50 \times 10^{-4} \% \text{ O}_2 + \text{余 N}_2$ 。

图6 三角波扫描时 $I_{\text{pump}}-V_{\text{pump}}$ 关系曲线



加热温度 $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$; 气氛 $50 \times 10^{-4} \% \text{ O}_2 + \text{余 N}_2$ 。

图7 间歇性锯齿波与三角波扫描产生的 I_{peak} 随扫描速率的变化

2.2 传感器不同加热温度对比

使用扫描速率为 $2.0 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ 的三角波扫描氧传感器工作端,得到不同温度下 $I_{\text{pump}}-V_{\text{pump}}$ 关系曲线,如图8所示, I_{peak} 随加热温度的变化曲线如图9所示。从图9可见,随着加热温度的升高, I_{peak} 呈现先升后降趋势,这是氧传感器的氧泵效率与扩散效率之间相互竞争所致。当加热温度小于 $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,随着温度升高,氧泵效率的提升高于扩散效率的提升, I_{peak} 随之增大;当加热温度大于 $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,氧泵效率的提升低于扩散效率的提升,泵入的氧气从测量腔室通过扩散孔扩散至腔外,使得测量腔

室内的氧气浓度下降, I_{peak} 呈现下降趋势;当加热温度等于 $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,在同样氧气浓度下, I_{peak} 呈现极大值。

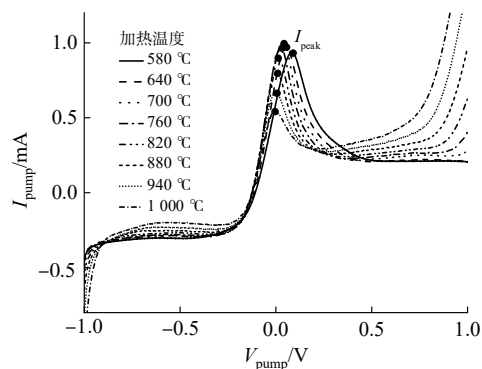
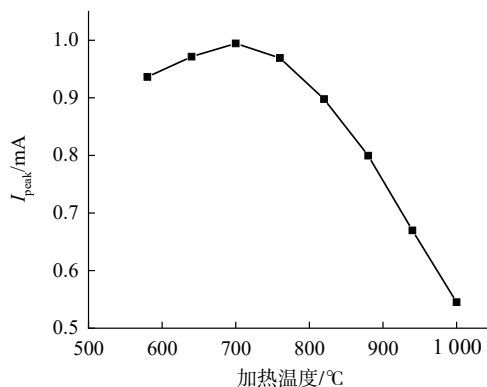


图8 不同温度下 $I_{\text{pump}}-V_{\text{pump}}$ 关系曲线

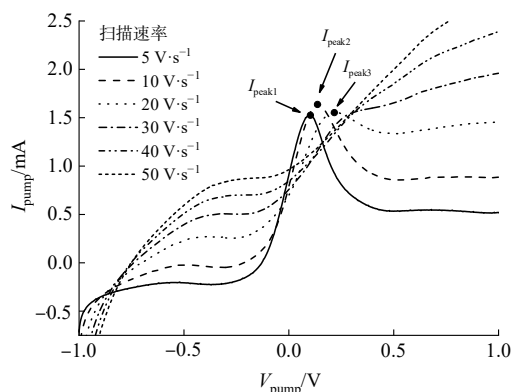


扫描速率 $2.0 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$; 气氛 $10 \times 10^{-4} \% \text{ O}_2 + \text{余 N}_2$ 。

图9 I_{peak} 随加热温度的变化

2.3 三角波泵电压不同扫描速率对比

在加热温度为 $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下,使用不同扫描速率的三角波泵电压得到 I_{peak} 随扫描速率的变化如图10所示。



加热温度 $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$; 气氛 $50 \times 10^{-4} \% \text{ O}_2 + \text{余 N}_2$ 。

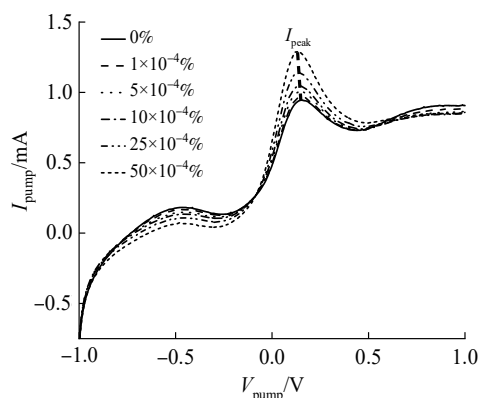
图10 I_{peak} 随扫描速率的变化

从图10可见,当扫描速率小于 $10 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ 时,随

着单位时间内泵氧量的提升, I_{peak} 逐渐增大; 但当扫描速率大于 $20 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, I_{peak} 随着扫描速率的增大而下降, 直至消失。这是由于扫描速率大产生的反向泵氧时间短, 测量腔室内的氧气没有充分富集。在同样的加热温度和氧气浓度下, 当扫描速率等于 $10 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, I_{peak} 呈现极大值。

2.4 氧气浓度与 I_{peak} 的关系

通过实验可知, 在加热温度为 $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下, 采用三角波泵电压扫描方式, 且扫描速率为 $10 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, I_{peak} 达到最大值, 此时传感器灵敏度最高。在上述条件下, 氧气体积分数为 0% 、 $1 \times 10^{-4}\%$ 、 $5 \times 10^{-4}\%$ 、 $10 \times 10^{-4}\%$ 、 $25 \times 10^{-4}\%$ 、 $50 \times 10^{-4}\%$ 时, 得到 I_{pump} 与 V_{pump} 的关系曲线, 如图 11 所示。



扫描速率 $10 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$; 加热温度 $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$; 气氛 $x\% \text{ O}_2 + \text{余 N}_2$ 。

图 11 不同氧浓度下 $I_{\text{pump}}-V_{\text{pump}}$ 关系曲线

从图 11 得到 I_{peak} 与氧气浓度的线性拟合结果, 如图 12 所示。

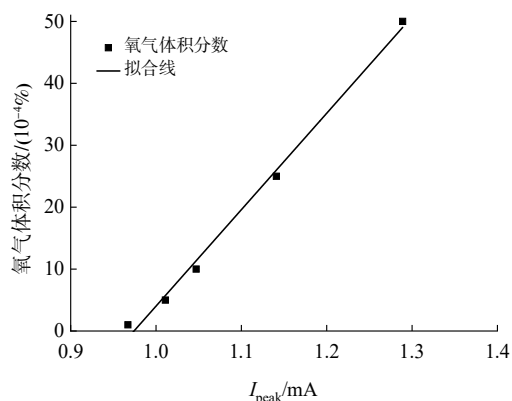


图 12 I_{peak} 与氧气体积分数的拟合结果

从图 12 可得, 线性拟合公式为

$$C_{\text{O}_2} = -151.48 + 155.47 I_{\text{peak}} \quad (6)$$

R^2 为 0.99414 , 可见拟合结果良好, 表明基于循环

伏安法的 YSZ 基极限电流型氧传感器能够精确测量低至 $10^{-4}\%$ 氧气体积分数。

3 结论

在不同工作环境下, 对比间歇性锯齿波和三角波泵电压扫描方式对氧传感器输出信号的影响, 提出了一种基于三角波泵电压激励的反向泵氧富集法, 通过该方法测量腔室内的氧气浓度, 可有效提升氧传感器的输出信号。实验结果表明, 通过三角波反向泵氧富集氧气, 对 I_{peak} 的增大显著, 且 I_{peak} 与氧气浓度存在较好的线性关系。由于传感器的泵氧效率和扩散效率受温度影响相反, I_{peak} 随温度升高呈现先上后下的趋势, 且在 $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时达到最大值。扫描速率大产生的反向泵氧时间短, 会使测量腔室内的氧气不能充分富集, 因此当扫描速率等于 $10 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, I_{peak} 呈现最大值。表明文中提出的方法可以对回火炉内低至 $10^{-4}\%$ 氧气体积分数的精确测量。

参考文献:

- [1] WAN N, XIONG W H, SOU J P. Mathematical model for tempering time effect on quenched steel based on Hollomon parameter[J]. Journal of materials science & technology, 2005, 21(6):803-806.
- [2] 吕琛, 郑德卓, 刘三云, 等. 快堆 P91 钢主蒸汽管道焊接及热处理工艺研究[J]. 中国核电, 2022, 15(4):587-594, 609.
- [3] 张潮春, 张瑞涛, 李欣燃, 等. 挤压成形和回火温度对 DT300 钢力学性能的影响分析[J]. 工程与试验, 2024, 64(3):44-46.
- [4] 国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 气体中微量氧的测定 比色法: GB/T 5831—2011[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.
- [5] 国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会. 气体分析 一氧化碳含量、二氧化碳含量和氧气含量在线自动测量系统 性能特征的确定: GB/T 40789—2021[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.
- [6] 国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 气体中微量氧的测定 电化学法: GB/T 6285—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [7] 国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会. 天然气的组成分析 气相色谱法: GB/T 13610—2020[S]. 北京: 中国标准出版社, 2020.
- [8] TESKE K, POPP P, BAUMBACH J. Solid-state

- coulometric cell as detector for gas chromatography[J]. *Journal of chromatography A*, 1986, 360:417-420.
- [9] ZUEV B K, OLENIN A Y. Solid electrolyte sensor as a detector for gas chromatographic determination of combustible contaminants in air[J]. *Journal of analytical chemistry*, 2006, 61(2):147-152.
- [10] 简家文, 杨邦朝, 张益康. 汽车用氧传感器的工作原理及其应用[J]. *传感器技术*, 2002, 21(3):55-57.
- [11] LIU F M, WANG B, YANG X, et al. High-temperature NO₂ gas sensor based on stabilized zirconia and CoTa₂O₆ sensing electrode[J]. *Sensors and actuators B: chemical*, 2017, 240:148-157.
- [12] RITTER T, HAGEN G, KITA J, et al. Self-heated HTCC-based ceramic disc for mixed potential sensors and for direct conversion sensors for automotive catalysts [J]. *Sensors and actuators B: chemical*, 2017, 248:793-802.
- [13] QI M R, TANG Y P, ZHU H P, et al. Low temperature performance of LBE oxygen sensors with different reference electrodes[C]//*Proceedings of the 23rd Pacific Basin Nuclear Conference*. Singapore: Springer Nature, 2023:508-518.
- [14] 罗志安, 肖建中. 氧化锆氧传感器铂电极的制备与表征[J]. *硅酸盐学报*, 2008, 36(增刊 1):38-42.
- [15] 钟勤, 文洪杰, 杨粉荣. ZrO₂ 固体电解质在金属熔体中的应用研究[J]. *硅酸盐通报*, 2006, 25(3):136-139.
- [16] LIU T, GAO X, HE B G, et al. A limiting current oxygen sensor based on LSGM as a solid electrolyte and LSGMN(N=Fe, Co) as a dense diffusion barrier[J]. *Journal of materials engineering and performance*, 2016, 25(7):2943-2950.
- [17] LIU T, ZHANG X F, YUAN L, et al. A review of high-temperature electrochemical sensors based on stabilized zirconia[J]. *Solid state ionics*, 2015, 283:91-102.
- [18] KURAPOVA O Y, SHUGUROV S M, VASILEVA E A, et al. Thermal prehistory, structure and high-temperature thermodynamic properties of Y₂O₃-CeO₂ and Y₂O₃-ZrO₂-CeO₂ solid solutions[J]. *Ceramics international*, 2021, 47(8):11072-11079.
- [19] WIPF D O, KRISTENSEN E W, DEAKIN M R, et al. Fast-scan cyclic voltammetry as a method to measure rapid heterogeneous electron-transfer kinetics[J]. *Analytical chemistry*, 1988, 60(4):306-310.
- [20] HOWELL J O, WIGHTMAN R M. Ultrafast voltammetry and voltammetry in highly resistive solutions with microvoltammetric electrodes[J]. *Analytical chemistry*, 1984, 56(3):524-529.
- [21] ZHANG J, BOND A M. Practical considerations associated with voltammetric studies in room temperature ionic liquids[J]. *The analyst*, 2005, 130(8):1132-1147.
- [22] MONTENEGRO M I, PLETCHER D. The determination of the kinetics of electron transfer using fast sweep cyclic voltammetry at microdisc electrodes[J]. *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, 1986, 200(1/2):371-374.
- [23] FITCH A, EVANS D H. Use of microelectrodes for the study of a fast chemical step in an electrode reaction[J]. *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, 1986, 202(1/2):83-92.
- [24] AMATORE C A, JUTAND A, PFLÜGER F. Nanosecond time resolved cyclic voltammetry direct observation of electrogenerated intermediates with bimolecular diffusion controlled decay using scan rates in the megavolt per second range[J]. *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, 1987, 218(1/2):361-365.
- [25] LIU Y, ZOU X Q, DONG S J. Electrochemical characteristics of facile prepared carbon nanotubes: ionic liquid gel modified microelectrode and application in bioelectrochemistry[J]. *Electrochemistry communications*, 2006, 8(9):1429-1434.
- [26] KHAN S, SHAH S S, AHMAD A, et al. Ruthenium and palladium oxide promoted zinc oxide nanoparticles: efficient electrocatalysts for hydrazine oxidation reaction [J]. *Journal of electroanalytical chemistry*, 2022, 917: 116422.
- [27] LIM G N, ROSS A E. Purine functional group type and placement modulate the interaction with carbon-fiber microelectrodes[J]. *ACS sensors*, 2019, 4(2):479-487.
- [28] HAMZEH S, MAHMOUDI-MOGHADDAM H, ZINATLOO-AJABSHIR S, et al. Eco-friendly synthesis of mesoporous praseodymium oxide nanoparticles for highly efficient electrochemical sensing of carmoisine in food samples[J]. *Food chemistry*, 2024, 433:137363.
- [29] CHEN G, XIE J J, ZHANG Z H, et al. A portable digital-control electrochemical system with automatic ohmic drop compensation for fast scan voltammetry and its application to ultrasensitive detection of chromium(III) [J]. *Sensors and actuators B: chemical*, 2019, 301: 127135.
- [30] HAO T T, ZHANG C F, LIN H, et al. A one-step dual-mode aptasensor for subnanomolar detection of lead ions based on electrochemiluminescence and fast scan voltammetry[J]. *Journal of the electrochemical society*, 2020, 167(12):126506.
- [31] YOUNIS A M, EL-GAMIL M M, RAKHA T H, et al.

- Iron(III), copper(II), cadmium(II), and mercury(II) complexes of isatin carbohydrazone schiff base ligand (H₃L): synthesis, characterization, X-ray diffraction, cyclic voltammetry, fluorescence, density functional theory, biological activity, and molecular docking studies [J]. *Applied organometallic chemistry*, 2021, 35(7):e6250.
- [32] CHOI H, SHIN H, CHO H U, et al. Neurochemical concentration prediction using deep learning vs principal component regression in fast scan cyclic voltammetry: a comparison study[J]. *ACS chemical neuroscience*, 2022, 13(15):2288-2297.
- [33] 张尚兵. 极限电流型氧传感器三相界面的数值建模与仿真[D]. 成都: 电子科技大学, 2023.
- [34] 钱显威, 李雪宾, 周明军, 等. 氮氧化物气体传感器氧气干扰的补偿方法[J]. *传感器与微系统*, 2022, 41(9): 34-37, 41.
- [35] 王佐硕. 氮氧化物传感器输出特性与控制策略的研究[D]. 宁波: 宁波大学, 2022.
- [36] JIANG X Q, ZOU J, NI Y J, et al. Synergistic Au passivation and prolonged aging optimization enhance the long-term catalytic stability of porous YSZ/Pt electrodes [J]. *Journal of alloys and compounds*, 2023, 940:168812.
- [37] MIZUSAKI J, TAGAWA H, TSUNEYOSHI K, et al. Reaction kinetics and microstructure of the solid oxide fuel cells air electrode La_{0.6}Ca_{0.4}MnO₃/YSZ[J]. *Journal of the electrochemical society*, 1991, 138(7):1867-1873.
- [38] 王常珍. 固体电解质和化学传感器[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000.
- [39] YUN D H, KIM D I, PARK C O. YSZ oxygen sensor for lean burn combustion control system[J]. *Sensors and actuators B: chemical*, 1993, 13(1/2/3):114-116.
- [40] 陶颖, 王零森, 陈振华. ZrO₂ 陶瓷的离子导电性及其应用[J]. *中国陶瓷*, 1999, 35(5):13-14, 31.
- [41] 谢胜秋, 程振乾, 任健, 等. 极限电流型氧传感器热力学分析及结构优化[J]. *传感器与微系统*, 2017, 36(5): 29-32, 35.
- [42] ALIRAMEZANI M, KOCH C R, SECANEL M, et al. An electrochemical model of an amperometric NO_x sensor[J]. *Sensors and actuators B: chemical*, 2019, 290: 302-311.
- [43] 李杰. 温度对极限电流型氧传感器性能的影响机理研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2024.

Research on measuring trace high temperature oxygen concentration based on cyclic voltammetry

SHEN Yijie¹, MA Zheng¹, JIANG Xiaoqing¹, LI Fu'an², WU Yangbo¹, ZOU Jie¹

(1.Faculty of Electrical Engineering and Computer Science, Ningbo University, Ningbo 315211, China;

2.College of Electronic Information, Zhejiang Business Technology Institute, Ningbo 315012, China)

Abstract: Yttrium-stabilized zirconium oxide (YSZ) based current-limiting oxygen sensor is suitable for high temperature operation and constant oxygen concentration measurement for a long time, but the output signal is weak under low oxygen condition thus making it difficult to achieve accurate measurement. In order to extend its lower detection limit to enable the measurement of trace oxygen, this paper proposes to apply the cyclic voltammetry method to enrich the trace oxygen from the environment into the sensor test chamber to generate a larger output signal, so as to realize the measurement of trace oxygen at high temperatures. Moreover, the impact of the scanning waveform, scanning rate and working temperature on the oxygen enrichment effect is also studied. The results show that the reverse pumping oxygen enrichment method based on cyclic voltammetry can effectively enhance the output signal of the sensor and realize the accurate measurement of 10⁻⁴% oxygen in high temperature environment.

Keywords: current-limiting oxygen sensor; trace oxygen concentration; cyclic voltammetry; enrichment

(责任编辑 史小丽)