

氟化鏷固態電解質應用於氧氣感測器之電化學性質

駱永建 杜景順

東海大學化學工程學系

摘要

利用油壓壓片與 700°C 燒結製備氟化鏷電解質片，再利用濺鍍技術製備白金/氟化鏷/白金電極，進行氟化鏷之電化學性質分析。利用循環伏安與極化曲線之分析結果發現，白金/氟化鏷/白金電極經 90°C 水蒸氣之前處理後，確實可提升電極上之電化學反應速率（電流），且在連續 30 次以上之循環伏安實驗後，其電解質電阻提高，限制了電流之輸出，其原因推測為在循環伏安實驗中隨著掃描次數的增加，其水分含量減少所致。因此水分於氟化鏷電解質內部扮演很重要的離子導電角色。

關鍵字：氟化鏷、循環伏安、極化曲線。

1. 緒論

大多數的氧氣感測器是應用於汽車工業中控制汽車裡的燃氣比（air-fuel ratio）。最近，氧氣感測器也應用於生化程序（bioprocess）、醫學治療[1,2]與環境監測。一般傳統上，氧氣感測器利用固態離子導體（solid-state ionic conductors）作為固態電解質時需操作在較高溫的環境中，才能顯示出較好的感測特性，此類的固態電解質有 ZrO_2 、 Cr_2O_3 與 NASICON [3,4] 等。但是高溫之氧氣感測器限制了其應用的領域，特別是應用在常溫環境的醫學醫療領域與生化製程，所以發展低溫型氧氣感測器已變得相當重要了，尤其是在醫療與生化製程上之應用。

目前已有一些感測電極材料能用以取代白金電極應用於低溫氧氣感測器中，例如 $LaCrO_3$ 、 $LaCoO_3$ 、 $LaMnO_3$ 與 $La_{0.6}Ca_{0.4}CoO_3$ 等感測材料[5~7]。除了上述之金屬氧化物材料外，另外可應用於低溫型氧氣感測器之感測材料是使用鹵素化合物的離子導體； PbF_2 、 β - $PbSnF_4$ 與 LaF_3 等[8~13]，可作為感測器中的固態電解質，尤其是以氟化鏷

（ LaF_3 ）為固態電解質應用在電位式氧氣感測器中，在室溫下此種氧氣感測器表現出很短的應答時間。然而，電位式感測器的感測訊號（電位）與待測濃度的對數取成正比，在較大濃度範圍時會有不錯的表現，但在較小濃度範圍時，其量測之靈敏度無法滿足實際需求。而電流式感測器，其感測訊號（電流）與待測濃度呈現線性關係。因此電流式之氧氣感測器相較於電位式感測器有以下之優點：（1）較佳的選擇性（2）因為電流與待測物濃度是線性關係，所以有較佳的靈敏度 [14]。因此，在電化學領域中電流式感測器已成為相當重要之發展方向。

2. 低溫型氧氣感測器

2-1 電極材料

傳統上，氧氣感測器大多數以白金（Pt）與白金黑（Pt-black）作為感測電極。然而近年來的研究發展其他貴重金屬、perovskite 型氧化物 [5~7] 與金屬苯二甲藍（metal phthalocyanines）等亦對氧氣具有良好的感測性質。

2-1-1 Perovskite 型氧化物

perovskite 型氧化物應用於以氟化鏷為電解質的氧氣感測器中，發現具有良好的感測應答特性，常用之 perovskite 型氧化物有 LaCrO_3 ， LaCoO_3 ， LaMnO_3 ， $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ 與 $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ ，將上述之材料製備於氟化鏷電極片上，置於鹼性的溶液環境中，其靈敏度相較於以白金黑為感測電極之氧氣感測器要佳(感測器構造如圖 1 所示)。

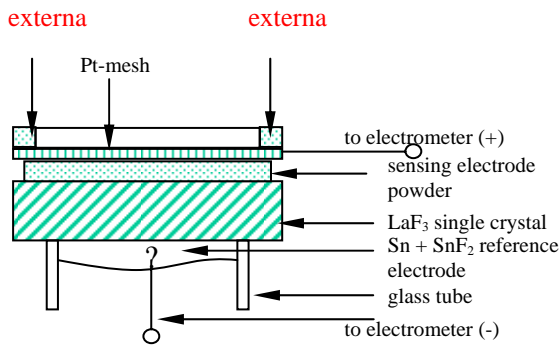


圖 1. perovskite 氧氣感測器構造圖型[7]

當使用 LaCrO_3 為感測電極時，其應答時間(t_{90})為以白金黑為感測電極之氧氣感測器之半，證明以 perovskite 材料為感測電極，其氧氣感測器在室溫下具有相當優良的感測特性。

2-1-2 金屬苯二甲藍 (Metal phthalocyanine, MePc)

最近，金屬苯二甲藍應用於薄膜式感測器與半導體型氣體感測器愈來愈受到重視了，這是由於其在室溫環境中表現出好的導電度，此類材料有 FePc [15]， PbPc [16] 與 CuPc [17]。以鉛苯二甲藍應用於氟化鏷之氧氣感測器中，其應答時間可以縮短到 1 分鐘以內 [16]。此類金屬苯二甲藍薄膜型感測電極，其中心金屬離子會影響其電化學活性，在酸性溶液中的電化學活性順序為 $\text{Fe} > \text{Co} > \text{Ni} > \text{Cu}$ [18]。Siebert 等學者[10]以鐵苯二甲藍作為感測電極，製作完成電位式氧氣感測器，可操作在 293~520K 之下。

2.2 電解質材料

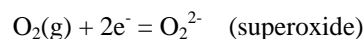
最初的電化學式氧氣感測器為 Clark cell [19]，此感測器雖然能操作於室溫的環境下，但是，其液態電解質不利於氧氣感測器之微小化 [20]，另一方面，固態電解質在微小化製程中，具有易於製作組裝之優勢，因此在感測元件走向輕、薄、短、小的年代中，固態電解質相較於液態電解質具有較好的優勢。

2-2-1 氟化鉛 (Lead fluoride, PbF_2)

氟化鉛的晶相有二，一個是立方晶系的 $\beta\text{-PbF}_2$ ，另一則為斜方晶系 (orthorhombic crystal) 的 $\alpha\text{-PbF}_2$ 。這兩種晶系又以斜方晶系的氟化鉛比較緻密， $\alpha\text{-PbF}_2$ 需在高溫下才會形成。在許多的研究中可以證明 $\beta\text{-PbF}_2$ 比 $\alpha\text{-PbF}_2$ 有較高的導電度。因此 Salardenne [8] 使用 $\beta\text{-PbF}_2$ 為離子導體的電位式氧氣感測器，在室溫下操作對氧氣有很好的應答效果。

2-2-2 氟化錫鉛 (PbSnF_4)

以氟化物為電解質之氧氣感測器，在感測氧氣時為了增加感測器之靈敏度需有氧化物摻雜於電解質中。而氟化錫鉛的氧氣感測器，雖然沒有氧化物摻雜於其中，但是，氧氣卻能併入氟的晶格中，與氧化物具有增加靈敏度的效果。此種氧氣感測器在感測電極之表面的反應如下所示：



電子轉移數 n 為 2[9]。此類低溫型氧氣感測器主要之研究著重在於改善其應答時間，將原本以貴重金屬為感測電極改為利用金屬苯二甲藍為電極後，應答時間改善許多，這是因為 n 值減少為 1.18 而已。電位式感測器遵循 Nernst 方程式：

$$E = E^0 + (RT/nF)\ln(\text{P}_{\text{O}_2}) \quad (1)$$

由上述方程式可以發現，電子轉移數減少而使斜率 (反應電位 vs. 氧氣濃度) 增加，因此增加其靈敏度。Eguchi 等學者[10]以 PbSnF_4 為電解質組裝成氧氣感測器 ($\text{Ag} | \text{Ag}_6\text{I}_4\text{WO}_4 | \text{PbSnF}_4 |$ 感測電極 (iron(II) phthalocyanine (FePc))，在常溫之下具有相當

快的應答時間，感測器構造如圖 2 中所示應答時間(t_{90})約為 25 sec。

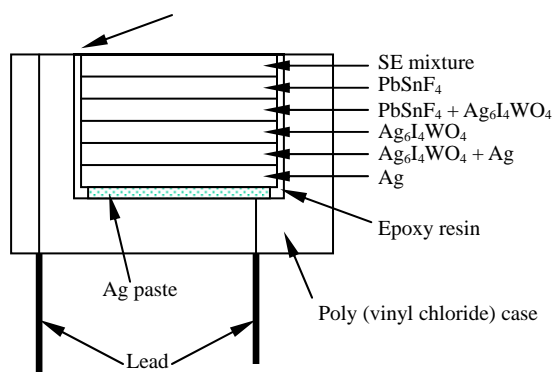


圖 2. $PbSnF_4$ 之氧氣感測器構造圖[15]

2-2-3 氟化鏷 (Lanthanum fluoride, LaF_3)

氟化鏷近年中被廣泛的應用於氧氣感測器中，由於其常溫下具有良好導電性，因此可製備為常溫型氧氣感測器。Yamazoe 等人[11]使用 LaF_3 當氧氣感測器之固態電解質，在室溫下所得到的氧氣分壓在取對數後與電動勢(emf)做圖可以得到良好的線性關係，但缺點是應答的時間較慢。若使之暴露在 $150^{\circ}C$ 的水蒸氣下 12 個小時，則常溫下感測器的應答時間將縮減為 2 分鐘，這是由於其表面有適度的氫氧化之現象。另一方面，Miura 等人[12]針對水蒸氣之前處理加以研究，發現此種感測器只要經過 $90^{\circ}C$ 的水蒸氣處理 1 小時後，其感測器之應答時間在 $30^{\circ}C$ 的環境下，應答時間可縮短為 30 秒。Krause 等人[13]也以 LaF_3 為固態電解質，製備完成之感測器可以用以量測氣相中與液相中之氧氣含量。而不同的前處理方式(例如：水蒸氣處理、使用不同 pH 值溶液做處理等等)對於此種氧氣感測器之靈敏度有很大的影響。一般而言，在乾燥的環境下，其 n 值的大小是由於在氟化鏷裏反應後之產物 superoxide ions (O_2^-) 所貢獻的。若有水存在，則 superoxide ions 會進行分解成為 peroxide ions (HO_2^- or O_2^{2-}) 而使 n 值增加。然而，電子轉移數又會因為在氟化鏷中溶解過多的 OH^-

而減小[21]。

2-2-4 Nafion[®]

Nafion[®]，是一種 tetrafluoroethylene 與 sulfonyl fluoride vinyl 的共聚物陽離子交換膜，也是一種非常有名的固態高分子電解質 (solid polymer electrolyte, SPE)，並廣泛應用於常溫型感測器中。其特性為具有相當好的導電度、選擇性與突出的化學穩定性，並有好的機械強度[22]。甚至，可以將 Nafion[®] 以貴重金屬做修飾，此種材料對氣體感測器而言就兼具離子與電子傳導的性質。

Hwang 等人[22]利用 T. -T(Takenata-Torikai) 法製備 Pt/Nafion 電極，能在 $30^{\circ}C$ 環境中感測氧氣。Wallgren 與 Sotiropoulos [23, 24]則是製備成電流式氧氣感測器，感測之氧氣濃度範圍在 1% - 25% v/v 之間，Wallgren 等人[23]以金當感測電極，其感測訊號對氧氣濃度具有非常好的線性關係。

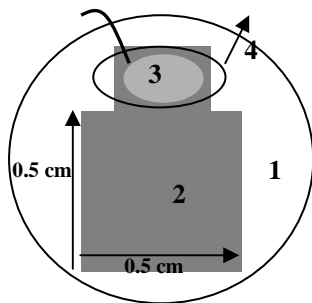
由發表的文獻可以得知，以氟化鏷為電解質的氧氣感測器，在室溫下具有優異之感測特性。但是，在所有文獻中並無發表過有關以氟化鏷為固態電解質之電流式氧氣感測器，因此，本研究的主要目的就是評估氟化鏷作為低溫型電流式氧氣感測器電解質之可行性。

本研究中，將利用氟化鏷壓製成片狀電解質，利用濺鍍法製備 Pt/ LaF_3 /Pt 電極，進行電化學性質探討。

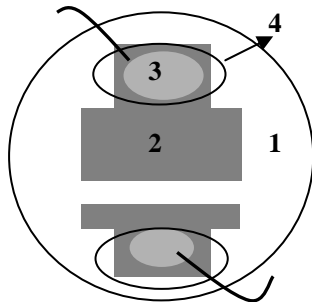
3. 實驗

稱取適量之電解質氟化鏷 (Lanthanum Fluoride, LaF_3) 粉末，研磨均勻後利用油壓機將之壓成 13mm，厚度 0.57mm 的圓形薄片。將上述所完成之片狀氟化鏷電解質置入高溫爐中，於 $700^{\circ}C$ 下鍛燒 7 小時。

將已鍛燒完成之氟化鏷電解質薄片覆蓋上所需電極形狀之 shadow 光罩，濺鍍上白金當作電極，工作電極之幾何面積為 $0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$ ，相對電極之幾何面積為 $0.5 \times 0.3 \text{ cm}^2$ 與參考電極面積為 $0.5 \times 0.1 \text{ cm}^2$ ，完成製備白金/氟化鏷/白金之電極片。此白金/氟化鏷/白金電極片之結構圖如圖 3 所示，焊接外導線線路之後，於焊接點塗上環氧樹脂，隔絕此部份與測試氣體之接觸。



(a)正面結構圖



(b)背面結構圖

1. 片狀氟化鏷電解質
2. 白金電極
3. 焊接點
4. 環氧樹脂

圖 3. 白金/氟化鏷/白金電極之構造圖

將上述所製備完成之白金/氟化鏷/白金電極在 90°C 的水蒸氣環境中進行前處理 1 小時，使氟化鏷電解質適度地氫氧化。

利用電化學分析儀 (BAS-100B 與 CV-27) 進行白金/氟化鏷/白金電極之電化學性質測試。

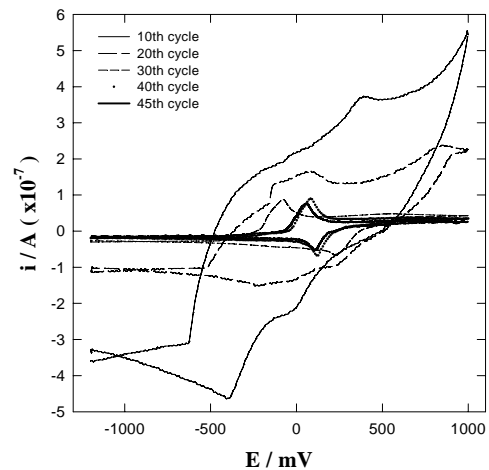


圖 4. 白金/氟化鏷/白金 (經前處理) 電極之循環伏安圖

(掃描範圍： $-1200\text{mV} \sim 1000\text{mV}$ ，掃描速率： 10 mV/s ，氣體流量： 100 ml/min ，氧氣濃度： 5% ，相對濕度： 100%)

4. 結果與討論

4-1 燒結溫度對氟化鏷電解質之影響

經過高溫燒結之後的氟化鏷電解質薄片，其機械強度較未燒結之電解質薄片要來的佳，推測這是因為經過燒結過後，氟化鏷粉末會有些許地熔熔而黏結在一起。利用 XRD 分析發現，燒結溫度低於 700°C 時，其氟化鏷之化性與晶相與粉末狀之氟化鏷比較並未發生任何的改變。不過，當燒結溫度高於 800°C 後，會產生新的晶相出現，由 XRD 之電腦資料庫中證實為 LaOF 。在文獻中亦有證實在高溫燒結過程中會產生 LaOF 的化合物[25]，此種化合物不利於氟化鏷對氧氣之感測，也就是說其氧氣容量會降低，而造成以氟化鏷為電解質的氧氣感測器感測性能不佳。

4-2 白金/氟化鏷/白金電極片之循環伏安 (cycle voltammetry) 測試

以氟化鏷為固態電解質之氧氣感測器適度地氫氧化，根據文獻[18]之記載可以加快其

應答時間。將經過前處理之電極片放入反應槽中進行循環伏安掃描實驗，選擇掃描範圍與掃描速率分別為-1200 mV~1000 mV 與 10 mV/s，其結果如圖 4 所示，其中縱座標為反應

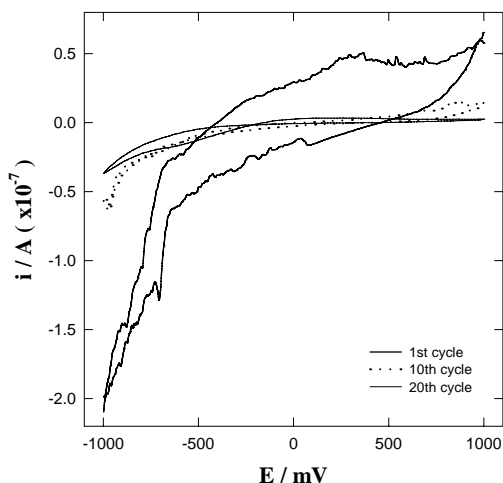


圖 5. 白金/氟化鏷/白金(未經前處理)電極之循環伏安圖

(掃描範圍：-1000mV~1000mV，掃描速率：10 mV/s，氣體流量：100 ml/min，氧氣濃度：5%，相對濕度：100%)

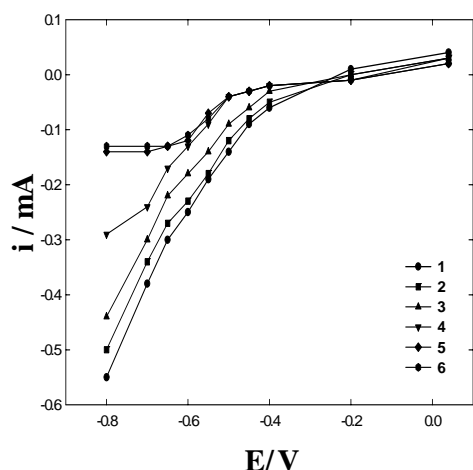


圖 6. 白金/氟化鏷/白金片狀電極於氮氣環境中之極化曲線

(氣體流量：100 ml/min，相對濕度：100%，反應槽溫度：30 °C)

電流，圖中顯示當電位小於-250 mV 時，在電極表面開始進行水的還原反應，當電位大於 200 mV 時以上則開始進行水的氧化分解反應。隨著掃描次數的增加，其反應電流持續的衰退。顯然氟化鏷電解質在此條件下導電度隨著掃描時間之增加而減少。在第 10 次之掃描中，氧化波峰電流與還原波峰電流分別可達到 3.73×10^{-6} 與 -4.64×10^{-6} A，但當增加掃描次數至 20 與 30 次時，其氧化與還原波峰電流分別衰退為 1.67×10^{-6} ， -1.5×10^{-6} 與 8.7×10^{-7} ， -6.7×10^{-7} A。但當掃描次數大於 30 次以上，此氧化與還原波峰電流即呈穩定狀態。

圖 5 則為白金/氟化鏷/白金電極片不經過水蒸氣前處理所得之循環伏安圖，結果顯示雖然通入反應槽中之氣體相對濕度為 100%，但是反應槽中之氣體相對濕度為 100%，但是反應電流非常小，甚至低於所使用電化學分析儀 (CV-27) 之偵測極限範圍。

由以上之循環伏安實驗之結果推論，當電極片不經過水蒸氣之前處理時，在 100% 相對濕度的環境中其反應電流仍相當小。經過水蒸氣之前處理後，所得反應電流 (圖 4) 比未做前處理時大出許多倍，但是，隨掃描次數之增加，氧化還原電流一直減少，而得到一個穩定值。這結果是因為電極片經過水蒸氣之前處理後，電極片中因此含有較多的水分以及形成氫氧化，有助於導電度。但是經過連續掃描反應之後，由於水進行氧化還原反應而使電解質內部之水分含量漸漸減少最後達到一穩定之含水量，造成最後穩定於一相當小的電流值。

4-3 白金/氟化鏷/白金電極之極化曲線

為了證實此種電極片在進行氧氣之氧化還原反應時，電解質內部水分對於電極穩定性所扮演之重要性，所以利用經過水蒸氣前處理之白金/氟化鏷/白金電極片進行極化曲線實驗。實驗之步驟是先以純氮氣做 0 ~ -0.8 V 之極化曲線，接著在分別進行 2%、5%、10%、15% 與 20% 氧氣濃度之極化曲線，完成氧氣

之極化曲線後，在重新進行一次上述之之程序，故圖 6 中之氮氣極化曲線，每一循環次數，表示經過上述之程序後所得之氮氣部份之極化曲線。

由圖 6 可以發現，隨著實驗次數之增加，其相同反應電位下之電流均持續減少。圖中第 5 與第 6 次極化曲線，在相同電位下之電流值不再有明顯變化，似乎已達到穩定之極化曲線。實際上，在利用三用電表量測工作電極與相對電極間的電位，發現在第 5 與第 6 次的極化曲線中，當還原電位大於 0.65 V 以上時之極限電流區之端電壓已經達到 13.2 V，此值為所使用之電化學分析儀 (CV-27) 之最大輸出端電壓，表示此時之電流值是受限於氟化鎳電解質之電阻太大，使其形成極限電流，造成穩定極化曲線之假象。

因此，推論在圖 4 中最後達到穩定之循環伏安圖也可能是因已達到電化學分析儀之最大端電壓輸出，而造成達到穩定循環伏安圖譜之假象。綜合上述實驗之結果，電解質中所含之水分在導電度與穩定性方面扮演重要之角色，所以在往後進行厚膜式氧氣感測器實驗時，將會嘗試加入液態水於多孔性陶瓷基材之背面，使此種氧氣感測器在進行反應時之水分能保持充足。

5. 結論

由上述之實驗結果可以發現，水分在氟化鎳電解質之離子傳導中扮演重要之角色。在白金/氟化鎳/白金系統中，在循環伏安實驗之連續掃描中證實氟化鎳電解質中之水份，因為連續進行電化學反應後，逐漸被消耗掉，使氟化鎳電解質之導電度下降，最終其電流因端電壓超過電化學分析儀之極限，而形成一假穩定狀態。根據以上實驗，再以氟化鎳為電解質之氧氣感測器中，必須注意系統與電解質本身水分之維持。

6. 參考文獻

1. Krause, S., W. Moritz and I. Grohmann, *Sensors and Actuators B*, **1992**, 9, 191-196.
2. Aoki, K., *Electroanalysis*, **1993**, 5, 627-639.
3. Brailsford, A. D., M. Yussouff, E. M. Logothetis, T. Wang and R. E. Soltis, *Sensors and Actuators B*, **1997**, 42, 15-26.
4. Yang, Y., *Preparation of NASICON and Development of a solid state amperometric CO₂ Sensor, Submitted in partial fulfillment of the requirement for degree of master of science, Department of Chemical Engineering, Case-Western Reserve University, January 1998.*
5. Lukaszewicz, J. P., N. Miura and N. Yamazoe, *Japanese Journal of Applied Physics*, 1989, 28, 213-215.
6. Lukaszewicz, J. P., N. Miura and N. Yamazoe, *Japanese Journal of Applied Physics*, **1989**, 28, L711-L713.
7. Lukaszewicz, J. P., N. Miura and N. Yamazoe, *Sensors and Actuators B*, **1990**, 1, 195-198.
8. Salardenne, J., F. Labidi and D. Birot, *Solid State Ionics*, 1988, 28-30, 1648-1652.
9. Siebert, E., J. Fouletier, M. Kleitz, *J. Electrochem. Soc.*, **1987**, 134, 1573-1578.
10. Eguchi, T., S. Suda, H. Amasaki, J. Kuwano and Y. Saito, *Solid State Ionics*, **1999**, 121, 235-243.
11. Yamazoe, N., J. Hisampo, N. Miura and S. Kuwata, *Sensors and Actuators B*, **1987**, 12, 415-423.
12. Miura, N., J. Hisamoto, N. Yamazoe and S. Kuwata, *Appl. Surf. Sci.*, **1987**, 33-34, 1253-1259.
13. Krause, S., R. Krankenhagen, W. Moritz, I. Grohmann, W. Unger, T. Gross and A. Lippitz, *Sensors and Actuators B*, **1993**,

- 15-16, 252-255.
14. Li, C. K. N., *Electrochemical sensors for biomedical applications*, The electrochemical society, Inc., **1986**.
 15. Siebert, E., J. Fouletier and M. Kleitz, *Journal of Electrochemical Society*, 1987, 34, 1573-1578.
 16. Lukaszewicz, J. P., N. Miura and N. Yamazoe, *Sensors and Actuators B*, **1992**, 9, 55-58.
 17. Tan, G. -L., X. -J. Wu, L. -R. Wang and Y. -Q. Chen, *Sensors and Actuators B*, **1996**, 34, 417-421.
 18. Savy, M., C. Bernard and G. Magner, *Electrochim. Acta*, **1975**, 20, 383.
 19. Clark, L. C. and C. Lyons, *Ann. N. Y. Acad. Sci*, 1962, 102, 29.
 20. Krause, S., W. Moritz and I. Grohmann, *Sensors and Actuators B*, **1994**, 18-19, 148-154.
 21. Miura, N., J. Hisamoto, N. Yamazoe, S. Kuwata and J. Salardenne, *Sensors and Actuators B*, **1989**, 16, 301-310.
 22. Hwang, B. -J., Y. -C. Liu and Y. -L. Chen, *J. Chin. Inst. Chem. Engrs.*, **1999**, 30, 303-309.
 23. Wallgren, K. and S. Sotiropoulos, *Sensors and Actuators B*, **1999**, 60, 174-183.
 24. Maruyama J., M. Inaba and Z. Ogumi, *J. Electroanal. Chem.*, **1998**, 458, 175-182.
 25. Harke, S., H. -D. Wiemhöfer and W. Göpel, *Sensors and Actuators B*, **1990**, 1, 188-194.

The Electrochemical Characteristics of LaF₃ Solid Electrolyte Used in the Oxygen Sensor

Yung-Chein Luo and Jing-Shan Do

**Department of Chemical Engineering
Tung-Hai University**

ABSTRACT

Pt/LaF₃/Pt was prepared by sputtering Pt on the disk-typed LaF₃ electrolyte that was prepared by pressing the LaF₃ powder and sintering at 700°C. The electrochemical characteristics of the LaF₃ plate were analyzed in this study. The experimental results of cyclic voltammetry (CV) and polarization curve in the presence of N₂ with 100% R.H. indicated that the electrochemical reaction rate (current) was significantly improved when Pt/LaF₃/Pt was pretreated in 90°C aqueous vapor. When the cycle number of CV was greater than 30, the current was limited by the increased resistance of LaF₃. The increase in resistance was considered to be the result of humidity loss within LaF₃ as the cycle number of CV increased. Therefore, the conductivity of LaF₃ was significantly affected by the humidity in the structure of LaF₃.

Key words: LaF₃, cyclic voltammetry, polarization curve