

مروری بر حسگرهای اکسیژنی زیرکونیایی

بهرروز شاه‌بهرامی^۱ و * مجید عباسی^۱

^۱ دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، بابل، ایران

^۲ پژوهشکده کامپوزیت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران

*مستول مکاتبات: behmut@yahoo.com

چکیده

واژگان کلیدی

حسگر اکسیژن
زیرکونیا
محلول جامد
هدایت یونی

تاریخچه مقاله

تاریخ دریافت ۱۳۹۵/۱۲/۱۱

تاریخ پذیرش ۱۳۹۸/۰۵/۱۱

اندازه‌گیری و تعیین مقدار اکسیژن موجود در محیط در صنایع مختلف از جمله صنایع ذوب فلزات و متالورژی، اتومبیل و خودرو، سیمان و نیروگاه‌های برق نقش کلیدی در کنترل و بهینه‌سازی فرآیند تولید دارد. آزمون‌های متنوعی مانند روش‌های شیمیایی کروماتوگرافی و آزمون‌های الکتروشیمیایی برای اندازه‌گیری میزان اکسیژن وجود دارد. حسگرهای اکسیژنی زیرکونیایی (اکسید زیرکونیوم) در زمره روش‌های الکتروشیمیایی محسوب می‌گردند. استفاده از این حسگرها برای تعیین میزان اکسیژن موجود در محیط‌های با دمای بالاتر از ۳۰۰ درجه سانتیگراد بسیار مناسب بوده و از نظر دقت، پاسخ زمانی، صحت و قابلیت اطمینان و مدت زمان عملکرد و قیمت نسبت به حسگرهای دیگر برتری دارد. زیرکونیا به دلیل خواص منحصر به فردی چون دمای ذوب بالا (۲۶۸۰ K)، پایداری شیمیایی و ابعادی مناسب در محیط‌های خورنده، سختی بالا، مدول یانگ نسبتاً پایین و نیز خواص ریزساختاری و شبکه‌ای، کاربردهای گوناگونی در حوزه‌های مختلف از جمله حسگرهای گازی و پیل‌های سوختی دارد. با توجه به ساختار کریستالی یونی، زیرکونیا در ترکیب با برخی اکسیدها تشکیل محلول جامد داده و پدیده هدایت یونی به ویژه در دماهای بالا اتفاق می‌افتد. در نتیجه با استفاده از مکانیزم هدایت یونی، امکان مانیتورینگ گرادیان اکسیژنی در محیط‌های مختلف وجود داشته و مقدار اکسیژن موجود در محیط با اندازه‌گیری نیروهای الکتروموتوری ایجاد شده، بدست می‌آید.

۱ مقدمه

مواد حاصل از احتراق سوخت‌های فسیلی یکی از عمده‌ترین آلاینده‌های محیط زیست می‌باشند، بنابراین در بهینه‌سازی پارامترهای پروسه احتراق، اندازه‌گیری آنها نقش مهمی دارد و در این میان، اندازه‌گیری اکسیژن موجود در محیط و کنترل مقدار آن بسیار مهم می‌باشد [۱، ۲].

در صنایع ذوب فلزات و متالورژی با توجه به انجام واکنش مذاب با هیدروژن و اکسیژن محیط و به منظور از بین بردن آنها از مواد افزودنی استفاده می‌شود، به عنوان مثال از آلومینیوم یا آلیاژهای سیلیکونی برای حذف اکسیژن استفاده می‌شود. لذا دانستن مقدار دقیق اکسیژن و در نتیجه میزان لازم از ماده افزودنی در سیستم مذاب ضروری است [۲].

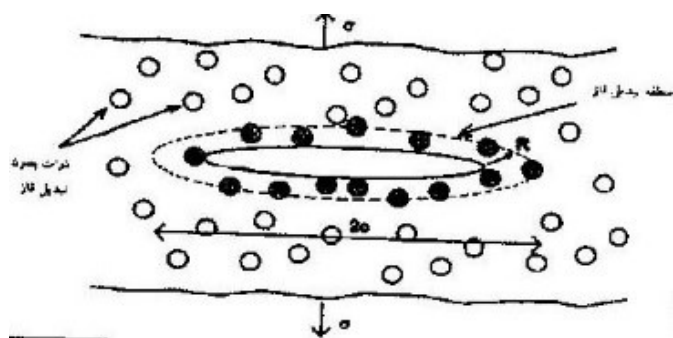
در صنعت تولید برق نیز مانند بسیاری از صنایع دیگر، انرژی لازم برای تولید برق از احتراق سوخت‌های فسیلی بدست می‌آید و با توجه به گستردگی و حجم زیاد انرژی الکتریکی تولیدی، لازم است میزان اکسیژن در دود، دقیقاً اندازه‌گیری شده و بهینه‌سازی احتراق انجام پذیرد. میزان هوای لازم در یک سوخت کامل و با راندمان صد درصد را می‌توان با استفاده از معادله سوخت و موازنه شیمیایی آن بدست آورد، اما در عمل هوا به طور کامل با سوخت ترکیب نمی‌شود. به همین دلیل لازم است اندکی بیش از آنچه از موازنه شیمیایی سوخت بدست می‌آید هوا به محل احتراق وارد نمود. این هوا را هوای اضافی می‌نامند. هوای اضافی باعث می‌شود که کربن‌های بیشتری از

سوخت با اکسیژن ترکیب شده و دی اکسید کربن ایجاد نماید و راندمان سوخت بالا برود. برعکس وقتی که میزان اکسیژن کافی نباشد به جای تولید دی اکسید کربن، گاز منواکسید کربن ایجاد می‌شود و راندمان سوخت کاهش می‌یابد. از سوی دیگر اگر چه هدف بدست آوردن مقادیر بیشتر دی اکسید کربن از طریق افزایش هوای سوخت است ولی هوا را نمی‌توان بیشتر از حد مورد نیاز وارد بویلر کرد چرا که تزریق هوا بیش از حد مورد نیاز، موجب می‌شود که اکسیژن‌های اضافی بدون آنکه با کربن ترکیب شوند، حرارت ایجاد شده در بویلر را به خود جذب کرده و همراه دود خارج شوند و بدین وسیله موجب پایین آمدن راندمان بویلر می‌شوند، به علاوه اکسیژن حرارت دیده دارای میل ترکیبی با نیتروژن است و گازهای NO_x ایجاد می‌کند و این گازها نیز جزء آلاینده‌ها محسوب می‌شوند. لذا مشاهده می‌شود که در یک محدوده معین، بازدهی سوخت بالاست و خوشبختانه در همین محدوده گازهای آلاینده محیط زیست نیز به حداقل می‌رسند. بنابراین می‌توان گفت مانیتورینگ اکسیژن در دود جهت تنظیم هوا، موجب بازدهی بالا و کاهش آلودگی هوا می‌شود [۱].

روش‌های مختلفی مانند روش‌های شیمیایی کروماتوگرافی و روش‌های الکتروشیمیایی برای اندازه‌گیری میزان اکسیژن وجود دارد. در روش‌های الکتروشیمیایی یک جریان یا ولتاژ الکتریکی ایجاد می‌شود که مبین میزان اکسیژن است [۲، ۳].

لازم به توضیح است که زیرکونیا دارای ۳ پلی مورف مونوکلینیک (M)، تتراگونال (T) و مکعبی (C) است. زیرکونیا خالص در دمای اتاق بصورت مونوکلینیک می باشد. این فاز تا دمای 1170°C پایدار است. در بالای این دما، فاز مونوکلینیک به تتراگونال استحاله می یابد و سپس در 2370°C به مکعبی تبدیل و در دمای 2680°C ذوب می شود [۲، ۳]. دگرگونی فازی از تتراگونال به مونوکلینیک در حین سرد شدن با انبساط حجمی حدود ۳ تا ۵ درصد همراه است و تنش های حاصل از انبساط موجب ترک می شوند [۲]. به دلیل مشکلات ناشی از سرد کردن، از زیرکونیا خالص برای ساخت قطعات استفاده نمی شود. در سال ۱۹۲۹ امکان پایدار سازی فاز مکعبی تا دمای اتاق از طریق افزایش مقادیر کمی CaO بوجود آمد. افزایش اکسیدهای پایدار ساز مانند CaO ، MgO و Y_2O_3 به زیرکونیا، امکان ایجاد مواد چند فازی موسوم به زیرکونیا بطور جزئی تثبیت شده (PSZ) را فراهم می سازد. ریزساختار این ماده در دمای اتاق بطور کلی متشکل از زیرکونیا مکعبی به عنوان فاز اصلی و فازهای مونوکلینیک و تتراگونال به عنوان فاز فرعی رسوب نموده اند. این رسوب ها در مرز دانه ها و یا در خود دانه های زمینه مکعبی وجود دارند [۲-۶].

دگرگونی فازی تتراگونال- مونوکلینیک در PSZ موجب افزایش استحکام مکانیکی و چقرمگی می شود. در این مواد رسوب های نیمه پایدار تتراگونال که در زمینه مکعبی پراکنده شده اند، می توانند به فاز مونوکلینیک استحاله یابند. این دگرگونی موجب انبساط شده و لذا تنش در جهت عکس تنش اعمالی (فشاری) ایجاد می نماید که موجب بسته شدن ترک موجود در بدنه قطعه گشته و بنابراین از گسترش رشد ترک جلوگیری نموده (شکل ۲) و سبب چقرمه شدن نمونه می گردد [۲، ۳].



شکل ۲: نمایش چقرمه کردن از طریق استحاله فازی $m \rightarrow t$ [۳].

۳ کاربردهای زیرکونیا

زیرکونیا به دلیل خواص منحصر به فردی همانند دمای ذوب بالا، پایداری شیمیایی و ابعادی مناسب، سختی بالا، مدول یانگ نسبتاً پایین، و نیز خواص ریزساختاری و شبکه ای خود کاربردهای گوناگونی در حوزه های مختلف از جمله در صنایع رنگ و لعاب سرامیکی، دیرگذاها و پوشش های مقاوم حرارتی، صنایع ساینده و ابزار برشی، بیو مواد و زیست سازگارها، نوارهای مغناطیسی و نیز الکترولیت های جامد از جمله حسگرهای گازی و پیل های سوختی دارد [۲، ۷-۹].

از جمله روش های الکتروشیمیایی، روش های مغناطیسی، اثر هال و سنسور زیرکونیوم می باشند. این روش ها برای مانیتورینگ مناسب هستند. در این میان گزارش گردیده که استفاده از اکسید زیرکونیوم برای تعیین میزان اکسیژن در محیط های با دمای بالاتر از 300°C درجه سانتیگراد بسیار مناسب بوده و از نظر دقت، پاسخ زمانی، صحت و قابلیت اطمینان و مدت زمان عملکرد و قیمت نسبت به سنسورهای دیگر برتری دارد [۲، ۳].

در ادامه به بررسی خواص زیرکونیا و کاربردهای مختلف آن پرداخته شده، سپس تاریخچه و روند توسعه ای حسگرهای زیرکونیایی ارائه می گردد. در ادامه اصول و مکانیزم عملکرد حسگرهای زیرکونیایی و انواع پیکر بندی های حسگرها و بطور مشخص عملکرد این نوع سنسورها در مذاب فلزات بحث می گردد و در نهایت نتیجه گیری و جمع بندی از مباحث ذکر شده ارائه می شود.

۲ خواص زیرکونیا

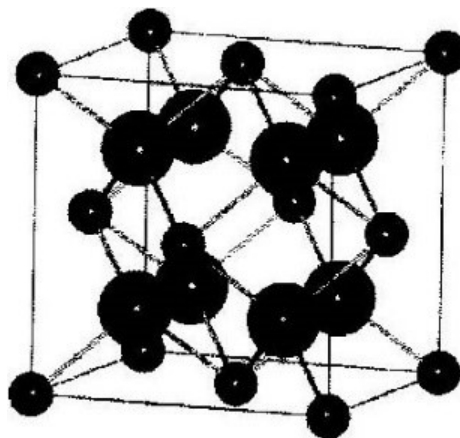
زیرکونیا در سال ۱۷۸۹ توسط شیمیدان آلمانی به نام مارتین هنریش^۱ در نتیجه واکنش حاصل از حرارت دهی برخی سنگ های قیمتی شناسایی شد و برای مدت طولانی همراه با اکسیدهای خاکی نادر به عنوان رنگدانه در سرامیک ها مصرف می شد [۲].

دمای ذوب بالا (2680 K)، پایداری شیمیایی و ابعادی خوب با ابعاد شبکه $a = 5/145\text{ \AA}$ و $b = 5/21\text{ \AA}$ و $c = 5/311\text{ \AA}$ ، استحکام و چقرمگی خوب همراه با مدول یانگ نسبتاً پایین از ویژگی های این ماده است. جدول ۱، برخی مشخصات این ماده را ارائه نموده است.

جدول ۱: خواص فیزیکی زیرکونیا [۲].

چقرمگی شکست (MPa $\cdot\text{m}^{3/2}$)	استحکام خمشی (MPa)	مدول یانگ (GPa)	دانسیته (gr/cm 3)
۱۰	$900 \leq$	۲۲۰	۶

زیرکونیا دارای ساختار نوع فلوریت (CaF_2) می باشد و به ازای یک زیرکونیوم تعداد ۲ اکسیژن در شبکه آن وجود دارد به قسمی که اکسیژن ها در موقعیت تتراهدر و زیرکونیوم در مکان های FCC در شبکه قرار دارند (شکل ۱).



شکل ۱: نمایش تصویر شبکه زیرکونیا (زیرکونیوم در موقعیت FCC و اکسیژن در فضای تتراهدر) [۲].

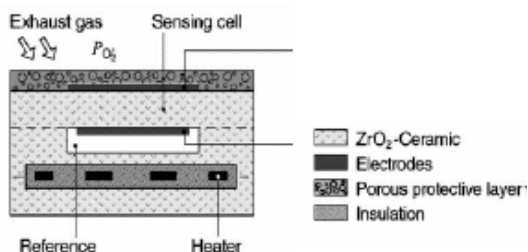
¹Martin Heinrich

۱۹۹۵ و ۱۹۹۶ و گروه تحقیقاتی ژاکوب^{۱۳} در ۱۹۹۶ از طریق جایگزینی الکترودهای فلزی توسط الکترودها اکسیدی ارزان قیمت صورت پذیرفت. برای مثال، اکسیدهای نوع اسپینل SnO_2 ، WO_3 و ZnO به ترتیب به عنوان الکترودها برای سنسورهای گازی چندمنظوره جهت شناسایی گازهای احیایی، H_2 ، H_2S ، NO_x استفاده شدند. در سالهای ۱۹۹۶ و ۱۹۹۷، سوریتا^{۱۴} و کاوانو^{۱۵} به استفاده از حسگرهای پایه YSZ با بهره‌گیری از اکسیدهای مختلف (مانند پروسکایت و اسپینل) به عنوان الکترودها پوشش شده با لایه‌های کاتالیستی $\text{Al}_2\text{O}_3(+\text{Pt})$ برای شناسایی انتخابی CO (یا H_2) اشاره نمودند. از آن زمان به بعد، توسعه اساسی این نوع حسگرها در اوایل قرن اخیر در سراسر دنیا صورت پذیرفت [۹].

از طرف دیگر، حسگر چندمنظوره H_2 (یا CO) بر پایه الکترولیت‌های جامد هادی پروتونی (H^+) مانند غشاهای نافیونی^{۱۶}، فسفات زیرکونیوم، اسید آنتیمونیک^{۱۷} و غیره بوسیله گروه میورا در سالهای ۱۹۹۲-۱۹۸۲ گزارش شده است. این حسگرها می‌توانند در دمای اتاق کار کرده و غلظت‌های پایین H_2 (یا CO) رقیق شده با هوا را اندازه‌گیری نمایند [۹].

۲.۴ اصول عملکرد حسگر اکسید زیرکونیوم

حسگر اکسیژن یک پیل غلظتی با الکترولیت جامد و دو الکترودها پلاتین است. این حسگر از یک طرف در معرض هوای محیط با غلظت ثابت و مشخص اکسیژن (حدود ۲۱ درصد) به عنوان مرجع و از طرف دیگر در تماس با گاز با غلظت‌های مختلف و پایین اکسیژن است [۹-۱۲].

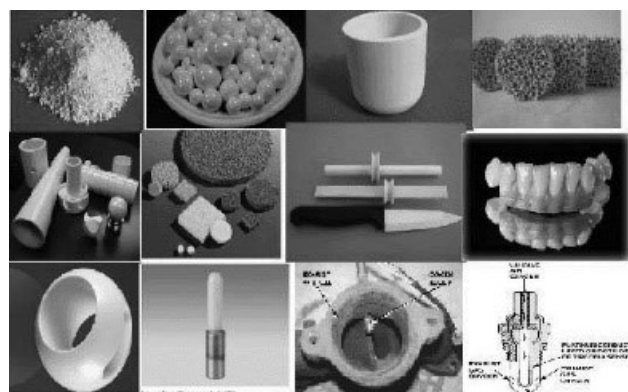


شکل ۴: تصویر شماتیک یک نوع حسگر اکسیژنی [۹-۱۲].

۱.۲.۴ اصل نرنست

در یک دمای ثابت ولتاژ خروجی از سلول با غلظت اکسیژن تناسب دارد. گاز مرجع (هوای دستگاه) تمیز، خشک و بدون روغن است (۹۵/۲۰ درصد حجمی). هنگامی که غلظت‌های متفاوت از اکسیژن وجود داشته باشد، موجب حرکت اکسیژن از فشار بالاتر به سمت فشار پایین‌تر می‌شود. سیگنال خروجی به صورت لگاریتمی رابطه معکوسی با میزان اکسیژن موجود در گاز فرآیند دارد. کاهش میزان اکسیژن در محیط سبب افزایش تولید سیگنال از سلول می‌شود [۹-۱۲].

مکانیزم حسگرهای اکسیژنی پایه YSZ با استفاده از پتانسیل تعادلی بوسیله موزلی، تافیلد، گروه‌های مک‌کالیبر و لی^{۱۸}، تان و گروه موری^{۱۹} گزارش



شکل ۳: تصویر کاربردهای مختلف زیرکونیا [۲، ۷، ۸].

۴ حسگرهای اکسیژنی

روش‌های مختلف شیمیایی کروماتوگرافی و الکتروشیمیایی برای اندازه‌گیری میزان اکسیژن وجود دارد. در روش‌های الکتروشیمیایی یک جریان یا ولتاژ الکتریکی ایجاد می‌شود که مبین میزان اکسیژن است. از جمله روش‌های الکتروشیمیایی، روش‌های مغناطیسی، اثر هال و سنسور زیرکونیوم می‌باشند. این روش‌ها برای مانیتورینگ مناسب هستند. در این میان استفاده از اکسید زیرکونیوم برای تعیین میزان اکسیژن در محیط‌های با دمای بالاتر از ۳۰۰ درجه سانتیگراد بسیار مناسب بوده و از نظر دقت، پاسخ زمانی، صحت و قابلیت اطمینان و مدت زمان عملکرد و قیمت نسبت به حسگرهای دیگر برتری دارد [۲، ۳].

۱.۴ تاریخچه و روند تحقیقات و توسعه حسگرهای اکسیژنی

پدیده غیرعادی سیگنال پتانسیل مخلوط گازی محتوی هوا و سوخت برای حسگرهای اکسیژنی پایه زیرکونیایی اولین بار توسط فلمینگ^۲ و پبلر^۳ در سال ۱۹۷۷ مشاهده شد. توسط گروه شیمیزو^۴، سنسورهای پایدار شده با اکسید کلسیم (CSZ) با انواع الکترودها فلزی جدید بدون درک کاملی از رفتار سنسور به منظور شناسایی گازهای احیایی مختلف (CO ، H_2 و HCs).

در 600°C - گزارش گردید. سپس، مفاهیم پتانسیل چند گانه بوسیله اوکاموتو^۵ و همکارانش در سال‌های ۱۹۸۰ و ۱۹۸۱ برای حسگرهای مونوکسید کربنی پایه YSZ با استفاده از الکترودهای پلاتینی پوشش شده با لایه‌های کاتالیستی SnO_2 یا $\text{Al}_2\text{O}_3(+\text{Pt})$ جهت دماهای پایین‌تر از ۳۰۰ درجه سانتیگراد پیشنهاد شد [۹].

پیشرفت‌های بیشتری از این نوع حسگر با بهره‌گیری از الکترودهای پایه فلزی مانند Pt ، Mo کاتالیست لایه‌ای Pt/RuO_2 برای شناسایی HCs (یا CO) توسط موزلی و تافیلد^۶ در سال ۱۹۸۷، ووگل^۷ و همکارانش در سال ۱۹۹۳، گروه تحقیقاتی تان^۸ در سال‌های ۹۴-۱۹۹۳، ناردوچی^۹ و همکارانش در ۱۹۹۴ و گروه کان^{۱۰} در ۱۹۹۵ گزارش شده است [۹].

علاوه بر این، فعالیت‌های مهمی در قابلیت حسگرهای پایه YSZ چند گانه توسط مک‌کالر^{۱۱} و همکارانش در ۱۹۸۹، میورا^{۱۲} و همکارانش در

²Fleming ³Pebler ⁴Shimizu ⁵Okamoto ⁶Moseley & Tofield ⁷Vogel ⁸Tan ⁹Narducci ¹⁰Can ¹¹Mcaleer ¹²Miura ¹³Jacub ¹⁴Sorita ¹⁵Kawano ¹⁶Nafion membrane ¹⁷antimonic acid ¹⁸Li ¹⁹Mori

شده است [۱، ۱۰].

بر پایه این اصل، تغییر فعالیت اکسیژن توسط یک گاز، موجب تغییر در اختلاف پتانسیل بین SE و RE می‌شود. برای مثال، گازهای احیایی حرکت می‌نمایند و/یا بر روی SE جایگزین مولکول‌های اکسیژن جذب شده می‌شوند که فعالیت مؤثر اکسیژن را کاهش داده و در نتیجه سیگنال اختلاف پتانسیل را تغییر می‌دهند. در حالت تعادل نیروی محرکه الکتروموتوری از رابطه زیر بدست می‌آید [۹-۱۳]:

$$EMF = \frac{RT}{4F} \log \frac{P_{O_2}(\text{reference})}{P_{O_2}(\text{exhaust})} \quad (1)$$

در این رابطه، EMF نیروی محرکه الکتروموتوری بر حسب ولت، در $P_{O_2}(\text{reference})$ و $P_{O_2}(\text{exhaust})$ به ترتیب فشار جزئی اکسیژن در سمت آگزوز (محیط مورد نظر) و فشار جزئی اکسیژن در سمت مرجع هوا، F ثابت فارادی و برابر با 96500 C/mol و R ثابت عمومی گازها، T دمای حسگر بر حسب کلوین است.

سیگنال ولتاژ به واحد کنترل الکترونیکی فرستاده می‌شود. در این قسمت با توجه به داده‌های فرایندی و نمودارهایی که برای عملکرد بهینه موتور در بخش هوشمند حلقه کنترلی ذخیره شده است، یک جریان پس‌خور به شیرهای فرکانسی نصب شده بر روی فلومترهای هوا و سوخت فرستاده می‌شود و به این ترتیب نسبت هوا به سوخت ورودی به انژکتور در نقطه استوکیومتری تنظیم می‌شود.

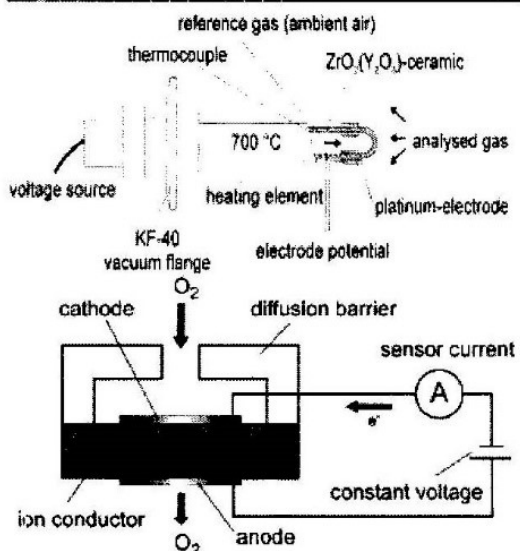
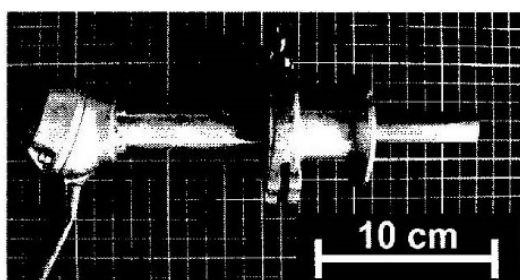
اگر حسگر در دمای بالاتر از 600°C قرار گیرد و فشار اکسیژن در دو طرف حسگر یکسان نباشد، مولکول‌های اکسیژن از سمت فشار بالاتر به سمت فشار پایین تر نفوذ می‌کنند و در آنجا بر اساس معادله نرنست-اینشتین یک نیروی محرکه الکتروموتوری در دو طرف حسگر بوجود می‌آید که در نهایت از مهاجرت بیشتر اکسیژن جلوگیری می‌نماید. با توجه به رابطه فوق با معلوم بودن اختلاف پتانسیل و دمای حسگر می‌توان درصد اکسیژن را محاسبه نمود [۱، ۱۱، ۱۴].

$$P_{O_2} \% = 21 \exp \left\{ \frac{-46421 EMF}{T} \right\} \quad (2)$$

در این رابطه نیز EMF بر حسب میلی ولت و T بر حسب کلوین است.

۳.۴ مکانیزم عملکرد حسگر

در حالت کلی چگونگی عملکرد حسگرهای اکسیژنی زیرکونیایی با ساختار این مواد و خواص حاصله از آن ارتباط دارد. در این مواد با توجه به اصل نرنست که ذکر گردید، معیار کار بر اساس اندازه‌گیری اختلاف فشار اکسیژن نهاده شده است. حرکت اکسیژن به عیوب ساختاری این مواد وابسته است. در کریستال‌های یونی زیرکونیایی یک سری عیوب ذاتی و نقطه‌ای تحت عنوان فرانکل^{۲۰} و شاتکی^{۲۱} وجود دارند. عیوب فرانکل جای خالی اتمی و انتقال آن اتم به مکان بین نشین می‌باشد، در صورتی که عیوب شاتکی جای خالی همزمان آنیون و کاتیون در ماده است [۲، ۱۵].



شکل ۵: نمایش حسگر اکسیژنی و نحوه استخراج سیگنال الکتریکی [۹-۱۳].

سومین مکانیزم ایجاد عیب ذاتی، تشکیل محلول جامد است. جانشینی یک جزء با ظرفیت متفاوت به جای جزء اصلی (زیرکونیوم) منجر به تغییراتی در خواص خواهد شد. همان گونه که در بخش خواص زیرکونیا اشاره شد، برای ایجاد حالت پایدار از یک سری مواد تثبیت‌کننده در کنار زیرکونیا استفاده می‌گردد که با آن تشکیل محلول جامد می‌دهند. با فرض محلول جامد زیرکونیا و ایتریا (Y_2O_3) یک چهارم جای خالی آنیونی ایجاد می‌گردد. با افزایش غلظت ایتریا، غلظت جای خالی نیز افزایش می‌یابد. افزایش غلظت ایتریا از یک حدی منجر به ایجاد خوشه‌ای شدن جاهای خالی اکسیژنی می‌شود. در دماهای بالاتر از 727°C درجه سانتیگراد این خوشه‌ها به حرکت در می‌آیند و در نتیجه هدایت یونی افزایش می‌یابد. در واقع، عملکرد الکتروشیمیایی زیرکونیا توسط مکانیزم و سینتیک انتقال بار بین شبکه زیرکونیا و محیط حاوی اکسیژن تعیین می‌شود. انتقال بار بین اکسیژن و زیرکونیا در مرز فازی سه‌گانه یعنی زیرکونیا-گاز-الکتروود اتفاق می‌افتد. انتقال بار در کریستال‌های یونی معمولاً از طریق یون‌ها انجام می‌شود. این پدیده (انتقال بار) به واسطه عیوب نقطه‌ای ذکر شده در شبکه قابل انجام است [۲].

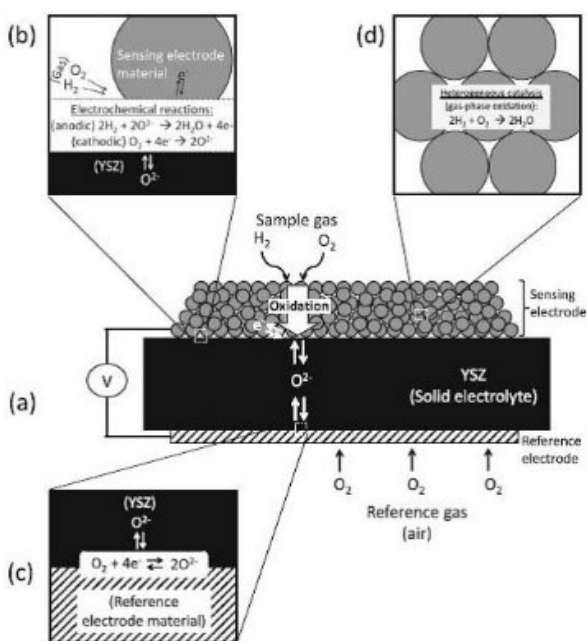
محلول‌های جامد چند نوع ناقل (حامل) بار دارند که به وسیله آنها انتقال بار صورت می‌پذیرد. آنیون‌ها، کاتیون‌ها، الکترون‌ها و حفرات موجود در ماده به عنوان حامل‌های بار شناخته می‌شوند و مجموع حاصل از هدایت توسط این ناقل‌ها به عنوان هدایت کلی ماده در نظر گرفته می‌شود:

$$\sigma = \sigma(i) + \sigma(e) + \sigma(h) \quad (3)$$

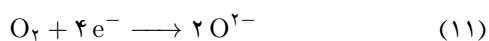
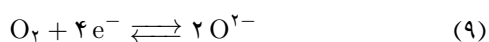
لازم به توضیح است که هریک از مکانیزم‌های فوق در شرایط مختلفی ایجاد

²⁰Frankel ²¹Schottky

حالت H_2 با گاز پایه رقیق می‌شود، امکان جریان در سطح الکتروتود جامد وجود دارد و یک پتانسیل چندگانه می‌تواند تولید شود (واکنش آندی H_2 و واکنش کاتدی O_2 در سطح مشترک SE/YSZ) (شکل ۶- b). همزمان، از آنجایی که الکتروتود مرجع (RE) همیشه در برابر گاز مرجع (هوا) قرار دارد، واکنش تعادلی O_2 که در سطح مشترک YSZ/SE اتفاق می‌افتد، یک پتانسیل ایجاد خواهد کرد (شکل ۶- c). سپس اختلاف پتانسیل بین الکتروتود جامد و مرجع یک سیگنال حسگری می‌دهد. در هر صورت، قبل از واکنش سطح مشترک SE/YSZ، درصدی از گاز مورد آزمایش از میان لایه الکتروتود جامد نفوذ کرده و از طریق واکنش با فاز گازی اکسید می‌گردد (شکل ۶- d). از این رو، فعالیت اکسیداسیون فاز گازی H_2 می‌تواند تعداد نمونه‌های گازی رسیده به سطح مشترک YSZ/SE را کنترل نماید. بنابراین، میزان ضریب حساسیت H_2 یک حسگر چندگانه بوسیله نوع عملکرد فعالیت کاتالیتیکی الکتروتود جامد نسبت به واکنش آندی H_2 ، واکنش کاتدی برای O_2 و واکنش فاز گازی برای H_2 تعیین می‌شود. از آنجایی که این فعالیت‌های کاتالیتیکی به مقدار زیادی با استفاده از خواص فیزیکی/شیمیایی یک الکتروتود جامد کنترل می‌گردند، طراحی و/یا ترکیب الکتروتود جامد و شرایط کارکردی حسگر و ضریب حساسیت گازی حسگر چندگانه، توسط پارامترهای اشاره شده در فوق تعیین می‌گردند [۱۰].



شکل ۶: نمایش (a) یک نوع ساختار حسگر چندگانه پایه YSZ شامل (b) واکنش‌های شیمیایی که در سطح مشترک SE/YSZ اتفاق می‌افتد و (c) واکنش تعادلی الکتروتود جامد برای O_2 در سطح مشترک SE/YSZ، مانند (d) اکسیداسیون فاز گازی (کاتالیز هتروژنی) داخل لایه الکتروتود جامد [۱].



می‌شوند. از طرفی بحث گردید که در حسگرهای اکسیژنی هدف اندازه‌گیری اختلاف پتانسیل و فشار اکسیژن در دو طرف الکتروتولیت می‌باشد. این اختلاف فشار مستلزم جابجایی یون اکسیژن در ساختار است. به عبارتی در این فرآیند هدایت یونی نقش اساسی را ایفا می‌نماید که با افزایش دما به طریقی که توضیح داده خواهد شد، در الکتروتولیت‌های جامد این مکانیزم فعال می‌گردد [۲، ۱۳].

جریان کامل در یک ماده بصورت خلاصه جمع جریان n ذره است:

$$I = \sum I_n = U \sum \sigma \quad (4)$$

که σ هدایت یک ذره بوده و داریم:

$$\sigma = qCB \quad (5)$$

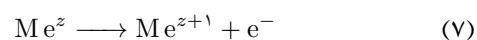
B موبیلیته و تحرک حامل بار، C غلظت و مقدار حامل و q عدد ثابت است. طبیعی است که هر چه میزان غلظت حامل بار و نیز جنبش آنها بیشتر باشد، هدایت مربوطه نیز بیشتر خواهد بود. علاوه بر غلظت و تحرک، مقدار هدایت طبق رابطه آرنیوس به دما نیز بستگی دارد:

$$\sigma_n = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (6)$$

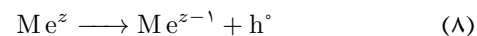
E انرژی اکتیواسیون و فعال‌سازی و T دمای کاری است. هر چه دما بیشتر باشد، هدایت یونی نیز افزایش می‌یابد.

بنابراین روشن گردید که جای خالی اکسیژنی برای انتقال بار در سیستم‌های الکتروتولیت جامد تعیین‌کننده است (مکانیزم جای خالی). غلظت جای خالی اکسیژنی، به عنوان غلظت ناقل جریان یونی استفاده می‌شود. با جایگزینی زیرکونیوم بوسیله اکسیدهای قلیایی یا خاکی کمیاب، جای خالی اکسیژنی ایجاد می‌شود. به عنوان مثال، ۸ درصد مولی ایتریا، ۴ درصد مولی جای خالی اکسیژن ایجاد می‌نماید [۲].

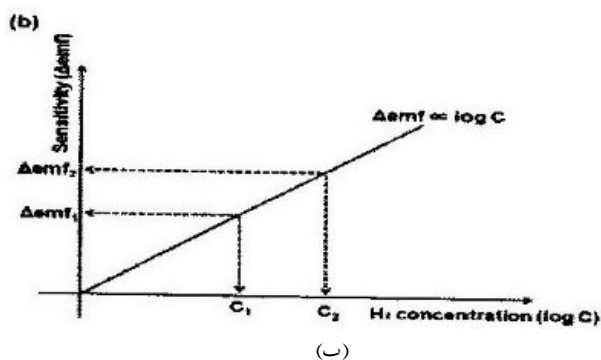
هدایت الکترونی در الکتروتولیت‌های اکسیدی، مرتبط با الکترون‌های هادی در شبکه محلول جامد است و نتیجه احیای کاتیون‌هاست:



و حضور ناقل‌های حفره مرتبط با اکسیداسیون کاتیون‌هاست:



در ادامه مکانیزم عملکرد یک حسگر چندگانه پایه YSZ توضیح داده می‌شود. شکل ۶- a یک نوع چیدمان حسگر چندگانه پایه YSZ را نشان می‌دهد که شامل الکتروتود جامد در معرض گازهای مورد آزمایش و الکتروتود جامد در معرض گاز مرجع (هوا) است. وقتی الکتروتود جامد در برابر هوا قرار گیرد، واکنش الکتروشیمیایی O_2 در سطح مشترک SE/YSZ به تعادل می‌رسد. در این حالت، مقدار پتانسیل الکتروتود جامد با استفاده از حالت تعادلی واکنش در هوا بدست می‌آید و emf بین الکتروتود جامد و الکتروتود مرجع (RE) یک سیگنال پایه از حسگر می‌دهد. از طرف دیگر، وقتی گاز مورد آزمایش (در این



(ب)

شکل ۷: (الف) تخمین مقدار پتانسیل مخلوط از تقاطع بین منحنی پلاریزاسیون آند دیفوزیون محدود H_2 و منحنی پلاریزاسیون O_2 ، (ب) وابستگی ضریب حساسیت (Δemf) نسبت به لگاریتم غلظت H_2 [۱۰].

۴.۴ پیکربندی حسگرها

پیکربندی حسگرهای گازی چندگانه پایه YSZ اساساً به دو دسته صفحه‌ای و تیوبی تقسیم‌بندی می‌شود. شماتیک یک حسگر صفحه‌ای ساده YSZ در شکل ۸-ا نشان داده شده است. در این پیکربندی، صفحه YSZ با یک الکتروود جامد و یک الکتروود مرجع (Pt (RE)) در سمت مخالف یا در همان سمت صفحه YSZ ترکیب می‌شود. در Pt کلکتور جریان بین الکتروود جامد و YSZ قرار داده شده و یک سیم هدایتگر Pt به Pt-RE وصل می‌شود. به منظور جلوگیری از تماس Pt با YSZ یک ماده غیرهادی بین کلکتور جریان Pt و YSZ شکل می‌یابد. با اندازه‌گیری اختلاف پتانسیل (emf) بین RE و Pt، یک سیگنال از دستگاه بدست می‌آید. حسن حسگر صفحه‌ای، سادگی پیکربندی است که مینیاتوری کردن را تسهیل می‌بخشد. در هر صورت، بایستی ذکر گردد که مقدار پتانسیل Pt-RE از تغییر غلظت O_2 و حضور غلظت نسبتاً بالای انواع گازهای غیرهدف تأثیر می‌پذیرد [۱۰].

از طرف دیگر، یک حسگر تیوبی پایه YSZ طراحی متفاوتی دارد (شکل ۸-ب). در این حالت، تنها الکتروود جامد در معرض گازهای هدف (نمونه) قرار دارد، در حالی‌که الکتروود جامد/Pt همیشه به منظور تشکیل ساختار الکتروود جامد-هو/RE در معرض اتمسفر هواست. بنابراین، پیکربندی یک حسگر تیوبی در مقایسه با حسگر صفحه‌ای، نسبتاً پیچیده و حجیم است. حسگرهای سوخت بر پایه YSZ برای آگزوز ماشین با استفاده از پیکربندی تیوبی ساخته می‌شوند [۱۰].

در هر دوی حسگرهای ذکر شده معمولاً یک صفحه متراکم YSZ (یا تیوب) و یک الکتروود جامد متخلخل استفاده می‌شوند. گازها می‌توانند از میان لایه‌های متخلخل الکتروود جامد عبور کرده و به سطح مشترک YSZ/SE که سیگنال تولید می‌شود، برسند. قسمتی از گاز در طول فرآیند نفوذ از طریق واکنش هتروژنی فاز گازی اکسید می‌شود (با تجزیه می‌گردد) که باعث کاهش غلظت گاز رسیده به سطح مشترک YSZ/SE شده و در نتیجه حساسیت حسگر کاهش می‌یابد. واکنش‌های کاتالیتیکی بواسطه تفاوت در فعالیت کاتالیتیکی نسبت به واکنش فاز گازی، نقش مهمی در دستیابی به یک انتخاب خوب دارند. برخلاف حسگرهای مرسوم، گازوزن و همکارانش حسگر منحصربه‌فردی مطرح کردند که از یک YSZ متخلخل

گروه‌های تحقیقاتی میورا و گازوزن^{۲۲} پاسخ emf حسگر چندگانه را بر اساس معادله باتلر ولمر^{۲۳} توضیح دادند. هر دانسیته جریانی برای واکنش‌های (۱۰) و (۱۱) به ترتیب بصورت معادلات (۱۳) و (۱۴) بیان می‌شود:

$$i(H_2) = i^{\circ}(H_2) \cdot \exp\left(\frac{\gamma\alpha F[E - E^{\circ}(H_2)]}{RT}\right), \quad (13)$$

$$i(O_2) = i^{\circ}(O_2) \cdot \exp\left(\frac{-\gamma\alpha^{\circ} F[E - E^{\circ}(O_2)]}{RT}\right). \quad (14)$$

که E پتانسیل الکتروود، F ثابت فارادی، R ثابت مولی گاز، T دمای مطلق، E° پتانسیل تعادلی الکتروود، i° تغییر دانسیته جریان و α ضریب انتقال است. حدس زده می‌شود که تغییر دانسیته‌های جریان در معادلات (۱۳) و (۱۴) از روابط (۱۵) و (۱۶) تبعیت نمایند:

$$i^{\circ}(H_2) = B_1 \cdot C^m(H_2), \quad (15)$$

$$i^{\circ}(O_2) = B_2 \cdot C^m(O_2). \quad (16)$$

که C غلظت H_2 یا O_2 ، B_1 ، B_2 ، m و n ثابت هستند. پتانسیل مخلوط (E_m) به عنوان پتانسیل الکتروود است و مقدار مطلق دانسیته‌های جریان در معادلات (۱۳) و (۱۴) یکسان هستند. همان گونه که در شکل ۷ الف نشان داده شده است. در این شکل فرض گردیده که نفوذ H_2 در الکتروود جامد گام تعیین‌کننده سرعت (دیفوزیون محدود) باشد. با استفاده از معادلات (۱۳) و (۱۵)، E_m می‌تواند بصورت معادله (۱۷) بیان شود. در اینجا، A و E° در معادله (۱۷) به ترتیب در معادلات (۱۸) و (۱۹) داده شده‌اند. در حالت دیفوزیون محدود، جریان برای واکنش آندی H_2 می‌تواند بصورت معادله (۲۰) بیان گردد، A سطح الکتروود، D ضریب دیفوزیون و δ ضخامت لایه مرز دیفوزیونی است. بنابراین، با استفاده از معادلات (۱۳)، (۱۵) و (۲۰)، E_m می‌تواند بصورت معادله (۲۱) بیان شود [۱۰].

$$E(m) = E^{\circ} + nA \ln C(O_2) + mA \ln C(H_2), \quad (17)$$

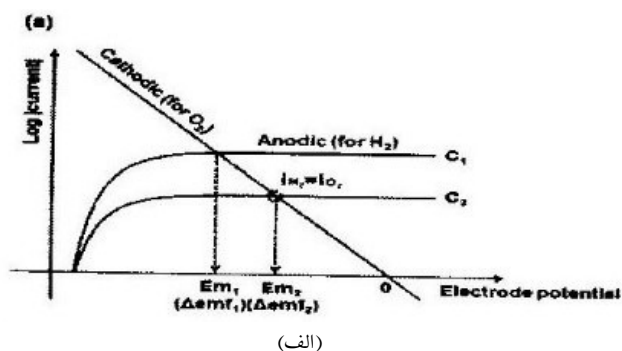
$$E^{\circ} = \frac{RT \ln\left(\frac{B_1}{B_2}\right)}{(\gamma\alpha + \gamma\alpha^{\circ})F} + \frac{\gamma\alpha E^{\circ}(O_2) + \alpha^{\circ} E^{\circ}(H_2)}{\gamma\alpha + \alpha^{\circ}}, \quad (18)$$

$$A = \frac{RT}{(\gamma\alpha + \gamma\alpha^{\circ})F}, \quad (19)$$

$$i(H_2) = \frac{\gamma F A D(H_2) C(H_2)}{\delta}, \quad (20)$$

$$E(m) = \frac{1}{\gamma F \alpha^{\circ}} E^{\circ}(O_2) + RT \ln\left(\frac{\gamma F A D(H_2) C(H_2)}{\delta C^n(O_2) B_2}\right). \quad (21)$$

بنابراین، همانطور که از معادلات (۱۷) و (۲۱) پیداست، زمانی که غلظت ثابت باشد، رابطه خطی ساده‌ای بین E_m و لگاریتم غلظت H_2 ($E_m \propto \log C_{H_2}$) وجود دارد (شکل ۷ ب).



(الف)

۵.۴ حسگر زیرکونیایی برای اندازه‌گیری اکسیژن در مذاب

واکنش بین مذاب فلز و اتمسفر موجب تغییر در ترکیب فلز می‌شود. در برخی موارد عناصر نامطلوب اکسیژن یا هیدروژن به داخل مذاب وارد می‌شود. اکسیژن موجود در مذاب از طریق واکنش، با استفاده از آلیاژهای سیلیکونی یا آلومینیوم افزایشی به سیستم مذاب، قابل حذف شدن است. بنابراین تعیین مقدار بهینه آلیاژهای افزایشی مستلزم دانستن مقدار دقیق اکسیژن در مذاب است [۲].

برای بهبود کنترل فرایندهای گوناگون متالورژیکی، حسگرهای الکتروشیمیایی، بویژه حسگرهای اکسیژنی زیرکونیایی استفاده می‌شوند، چرا که این حسگرها دارای مزایایی چون افزایش هدایت با زیاد شدن دما، پایداری در مقابل محیط‌های شیمیایی و خورنده و در نتیجه افزایش طول عمر مفید هستند. به علاوه امکان بکارگیری یک الکتروود حسگری کمی (SE)، که عموماً مخلوط فلز-اکسید فلز است (مانند Cr/Cr_2O_3) در کنار الکتروولیت برای کمک به خاصیت حسگری وجود دارد [۲].

در منابع حسگرهای الکتروولیت اکسیدی مختلفی در سیستم‌های ZrO_2-HfO_2 ، $ZrO_2-Y_2O_3$ ، $HfO_2-ZrO_2-Y_2O_3$ و $HfO_2-ZrO_2-Y_2O_3-Al_2O_3$ گزارش گردیده است. با توجه به قیمت بالای هافنیا (HfO_2) تاکنون توجه کمتری به سیستم‌های حاوی این ماده شده است. از طرفی کارکرد الکتروولیت‌های زیرکونیایی در دماهای بالاتر از ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد (به دلیل افزایش هدایت الکترونی با کاهش فشار اکسیژن در فشارهای 10^{-28} - 10^{-23} Pa) محدودیت‌هایی را ایجاد می‌نماید. زیرکونیا در فشارهای پایین اکسیژن از نظر شیمیایی احیا می‌شود و در این شرایط هدایت الکترونی برقرار می‌گردد که این هدایت الکترونی جزئی موجب فلاکس یون اکسیژن در عرض الکتروولیت شده و در نتیجه اندازه‌گیری پلاریزاسیون بین سطحی را مختل می‌نماید. بنابراین توجهات به سمت سیستم‌های دارای هافنیا معطوف گردیده است که هدایت یونی آنها با دما افزایش می‌یابد. در نتیجه وقتی محدوده دما به ۱۶۰۰ - ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد برسد، سیستم‌های $HfO_2-ZrO_2-Y_2O_3$ جایگزین بهتری نسبت به حسگرهای پایه زیرکونیا هستند [۲].

با در نظر داشتن چالش بین هدایت الکترونی و هدایت یونی در ساختار الکتروولیت‌های ذکر شده، پارامتری با نام Pe مطرح می‌شود. در واقع پارامتر Pe، مقدار فشار اکسیژنی است که هدایت یونی و هدایت الکترونی نوع n در آن با هم برابر می‌شوند. در این شرایط emf تولید می‌شود که متأثر از خواص الکتروولیتی جامد است. با استفاده از emf می‌توان پارامتر Pe را به کمک رابطه اشمالرد تعیین نمود:

$$E = \frac{RT}{4F} \int t(\text{ion}) d(\ln P_{O_2}) = \frac{RT \ln(Pe^{\frac{1}{4}} + P_{O_2}(\text{II})^{\frac{1}{4}})}{F \ln(Pe^{\frac{1}{4}} + P_{O_2}(\text{I})^{\frac{1}{4}})}$$

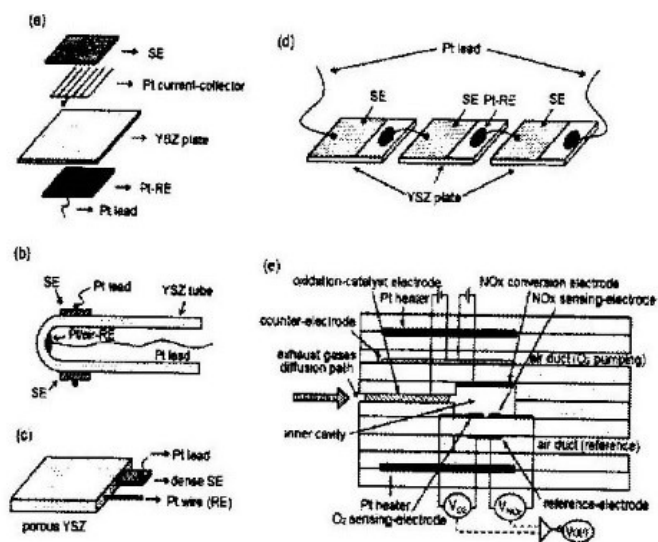
و از این طریق میزان Pe:

$$Pe = \frac{\exp\left(\frac{EF}{RT}\right) P_{O_2}(\text{I})^{\frac{1}{4}} - P_{O_2}(\text{II})^{\frac{1}{4}}}{1 - \exp\left(\frac{EF}{RT}\right)}$$

و یک صفحه الکتروود جامد متراکم همانند شکل ۸-۸ تشکیل شده بود. در چنین هندسه‌ای از حسگر، گازها عمدتاً از میان YSZ متخلخل عبور نموده و به سطح مشترک YSZ/SE می‌رسند. باید در نظر داشت که اکتیویته کاتالیتیکی هتروژنی YSZ همیشه پایین است، واکنش‌های هتروژنی گازها در طول فرآیند دیفوزیون و نفوذ پایین است. این طراحی حسگر موجب افزایش ضریب حساسیت گاز می‌شود. بنابراین برخلاف حسگرهای نرمال مرکب از YSZ متراکم و الکتروود جامد متخلخل که خواص حسگری با هر دوی فعالیت‌های کانالیزی هتروژنی و الکتروشیمیایی کنترل می‌گردد، در این نوع پیکربندی حسگری، تنها فعالیت کاتالیتیکی الکتروشیمیایی در سطح مشترک YSZ/SE خواص حسگری را کنترل می‌نماید [۱۰].

یکی از مزایای حسگرهای چندمنظوره توانایی داشتن ارتباط چندین حسگر صفحه‌ای درون طراحی (پک) است. مثال چنین طراحی توسط یانگ^{۲۴} و دوتا^{۲۵} در شکل ۸-۸ ارائه شده است. در این حالت، مقدار emf برای حسگر مجتمع بوسیله ضرب مقدار emf هر یک از حسگرها در تعداد کل بدست می‌آید.

شکل ۸-۸ سطح مقطع سیستم‌های اندازه‌گیری NO_x پایه YSZ صفحه‌ای (لایه‌ای) طراحی شده برای کاربرد اتومبیل را که توسط گروه هاسی^{۲۶} گزارش گردیده، نشان می‌دهد. در این پیکربندی گاز اکسیژن بطور پیوسته از یک الکتروود شماره‌دهنده در کنار یک الکتروود کاتالیست اکسیداسیونی با استفاده از ولتاژ بین دو الکتروود تغذیه می‌شود. گازهای احیایی (مانند HCs و CO) که از مسیر دیفوزیون عبور می‌کنند، با اکسیژن سطح کاتالیست واکنش داده و تشکیل یک گاز غیرمضر (H_2O و CO_2) می‌دهند. در حالت مشابه، الکتروود مستقر در سطح بالای حفره داخلی تر، NO را به NO_2 اکسید می‌نماید. بنابراین، کل غلظت NO_x می‌تواند بوسیله حسگر چندگانه NO_2 (الکتروود) تعبیه‌شده در پایین حفره اندازه‌گیری شود [۱۰].



شکل ۸: شماتیک انواع حسگرهای چندگانه پایه YSZ، (a) صفحه‌ای، (b) تیوبی، (c) ترکیب YSZ متخلخل و الکتروود جامد متراکم، (d) چیدمان ۳ حسگر و (e) حسگر NO_x لایه‌ای [۱۰].

[۳] زندیه، ف. و لکناهور، ا. بررسی خواص، کاربرد و روش‌های تولید کامپوزیت‌های بیوسرامیکی $Al_2O_3-ZrO_2$. پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد ساوه، ساوه، ایران، ۱۳۸۷.

- [4] Mogab, C. J. Use of stabilized zirconia as a selective oxygen leak source. *Review of Scientific Instruments*, 43(11):1605-1610, 1972.
- [5] Dimitrov, Dimitre Tz and Dushkin, Ceco D. Oxygen detection using yttria-stabilized zirconia thin films doped with platinum. *Central European Journal of Chemistry*, 3(4):605-621, 2005.
- [6] Schwandt, C. Kinetics of oxygen, platinum/stabilized zirconia and oxygen, gold/stabilized zirconia electrodes under equilibrium conditions. *Journal of The Electrochemical Society*, 144(11):3728, 1997.
- [7] Yuhua, Deng and Pan, Wei. Fabrication of porous zirconia using filter paper template. pp. 993-994, 2005.
- [8] Reckziegel, A. Properties and application of high-performance ceramics made of Zirconia, 2015.
- [9] Pavel, Shuk. *teme*, vol. 77, chap. Process Zirconia Oxygen Analyzer – State of Art Zirkondioxid-Sauerstoffsensoren – Stand der Technik, p. 19. 2020 2010. 1.
- [10] Miura, Norio, Sato, Tomoaki, Anggraini, Sri Ayu, Ikeda, Hiroshi, and Zhuiykov, Serge. A review of mixed-potential type zirconia-based gas sensors. *Ionics*, 20(7):901-925, Jul 2014.
- [۱۱] واحد تحقیقات محیط زیست. پیشرفت‌ها در زمینه آنالیز فرآیند تولید سیمان. *نشریه فناوری سیمان*, (۶۷):۶۸-۷۲، ۱۳۹۴.
- [12] Luo, Zhian, Xiao, Jianzhong, Xia, Feng, and Yang, Yifan. Preparation and characterization of zirconia oxygen sensors. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 22(4):612-616, Dec 2007.
- [13] Noriaki, Kurita, Kenji, Kobayashi, Yoshinori, Heda, and Norihiko, Fukatsu. *htmp*, vol. 31, chap. Oxygen Liberation from Stabilized Zirconia upon Changing DC Polarization Condition, p. 439. 2020 2012. 4-5.
- [14] Hirmke, J., Rosiwal, S.M., and Singer, R.F. Monitoring oxygen species in diamond hot-filament cvd by zircon dioxide sensors. *Vacuum*, 82(6):599 - 607, 2008.
- [15] Araki, Wakako and Arai, Yoshio. Molecular dynamics study on oxygen diffusion in yttria-stabilized zirconia subjected to uniaxial stress in terms of yttria concentration and stress direction. *Solid State Ionics*, 181(33):1534 - 1541, 2010.

مقدار پایین پارامتر Pe به معنی هدایت پایین الکترونی نسبت به هدایت کلی و بالا بودن هدایت یونی (K) است:

$$K(\text{ion}) = KPe^{-\frac{1}{4}}$$

که K عدد ثابت و $Pe = P_{O_2}$ است. و زمان رسیدن به Pe:

$$t(\text{ion}) = \frac{1}{1 + \left(\frac{P_{O_2}}{Pe}\right)^{-\frac{1}{4}}} \quad (22)$$

ملاحظه می‌گردد که هر چه Pe کوچک‌تر باشد، هدایت یونی بالاتر و شرایط حسگری مناسب‌تر است. با بررسی‌های انجام شده، مشخص گردید که سیستم‌های پایه هافنیا مقادیر Pe کوچک‌تری نسبت به دیگر الکترولیت‌ها از خود نشان می‌دهند و کمترین Pe، برای ترکیبات حاوی ۱۵ درصد مولی ایتریا در سیستم $HfO_2-ZrO_2-Y_2O_3$ گزارش گردیده است.

۵ نتیجه‌گیری

- حسگرهای اکسیژن باید قابلیت کار در شرایط سخت عملیاتی مانند دماهای بالا و محیط‌های مخرب را داشته، همچنین در مقیاس صنعتی با کمترین هزینه قابل تولید باشند.
- نوع متداول حسگر اکسیژنی یک پیل غلظتی شامل YSZ و دو الکتروود پلاتین متخلخل می‌باشد که یکی از این الکتروودها در معرض هوا با غلظت ثابت و به عنوان رفرنس یا مرجع و دیگری در معرض محیط گازی با غلظت اکسیژن متغیر متناسب با نسبت هوا به سوخت می‌باشد.
- با توجه به نیاز حسگرهای اکسیژنی به مرجع هوا، اندازه و حجم بزرگ، هزینه ساخت نسبتاً بالا و زمان پاسخ بالا از معایب این حسگرهاست.
- یک راه حل غلبه بر مشکلات ذکر شده، استفاده از نیمه‌هادی‌هایی مانند اکسید سریم، تیتانیوم و قلع است که قابلیت ذخیره‌سازی و آزادسازی بالای اکسیژن را داشته، با توجه به ساختار شبکه‌ای خود چنانچه سیستم سوخت در ناحیه غنی از اکسیژن عمل کند، اکسیژن ذخیره می‌نمایند و در هنگام عملکرد سیستم در ناحیه غنی از سوخت اکسیژن ذخیره‌شده در شبکه را آزاد نموده و به محیط می‌دهند. به این ترتیب سبب ایجاد غلظت نسبتاً ثابتی از اکسیژن در مجاورت یک الکتروود شده و به عنوان مرجع پایدار مورد استفاده قرار می‌گیرند.
- برای بهبود کنترل فرایندهای گوناگون متالورژیکی، حسگرهای الکتروشیمیایی و حسگرهای اکسیژنی زیرکونیایی بویژه الکترولیت‌های پایه هافنیا بسیار مؤثر هستند.

مراجع

[۱] فرحناکیان، محمدعلی و خلیلیان، ابراهیم. طراحی و ساخت دستگاه اندازه‌گیری اکسیژن در دود. در *همین کنفرانس بین‌المللی برق*. شرکت توانیر، ۱۳۸۲.

[2] Zhuiykov, Serge. *Electrochemistry of Zirconia Gas Sensors*. CRC Press, 2008.