

文章编号: 1000-324X(2004)02-0411-06

具有 LSM 致密扩散障碍层的片式极限电流型氧传感器

夏 晖, 李福桑, 吴卫江, 杨 媚, 李丽芬
(北京科技大学无机非金属材料系, 北京 100083)

摘 要: 采用了一种新的有效工艺, 制备出了以 8mol%Y₂O₃ 稳定的 ZrO₂ 为固体电解质基体材料, 以 La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ 混合导体材料为致密扩散障碍层的极限电流型氧传感器。避免了 YSZ 和 LSM 两种材料在烧结时收缩率不匹配的问题, 且能够很好给出全范围空燃比的极限电流。该传感器与以往的极限电流型传感器相比具有结构简单, 响应更快, 工作稳定, 成本低廉等优点, 有很好的应用前景。

关键词: 固体电解质; 氧传感器; 极限电流; 致密扩散障碍层

中图分类号: TM 4 **文献标识码:** A

1 引言

ZrO₂ 宽范围空燃比极限电流氧传感器已成为汽车尾气传感器的重要发展方向, 也是节约能源和汽车台架试验不可缺少的元件。目前有两种物理扩散障碍型极限电流型氧传感器被汽车工业使用。一种是小孔极限电流型传感器, 另一种是多孔层极限电流型传感器^[1,2], 如图 1、2 所示。

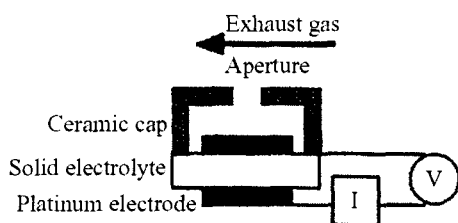


图 1 小孔极限电流型传感器
Fig. 1 Schematic illustration of an aperture type limiting current sensor

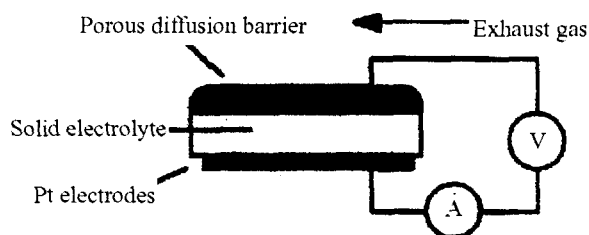


图 2 多孔层极限电流型传感器
Fig. 2 Schematic illustration of a porous layer limiting current sensor

但是, 小孔型极限电流传感器存在着造价昂贵, 小孔长时间使用易堵塞变型等问题; 多孔层极限电流型传感器虽然较易制备, 但孔隙度难以控制, 且长时间使用时孔隙透气性会发生变化。用电子-氧离子混合导体膜作为扩散障碍层, 可以解决多孔扩散层存在的问题。在混合导体材料中, 氧的迁移是通过晶格中缺陷(如氧空位)完成的。由于混合导体材料有高的电子电导率, 其中不存在电势差, 氧的迁移不是因电势梯度, 而完全是由混合导体表面与混

收稿日期: 2003-02-12, 收到修改稿日期: 2003-03-21

基金项目: 国家自然科学基金(50272009)

作者简介: 夏 晖(1978-), 男, 硕士研究生。通讯联系人: 李福桑。E-mail: lifsh@public.fhnet.cn.net

合导体 / 氧化锆固体电解质界面间的化学势梯度引起的。氧在固相混合导体材料中的扩散比在气相中慢得多, 可有效限制氧向阴极扩散的速度, 从而使传感器的输出电性能线性化。 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM) 是一种钙钛矿结构的混合导体, 目前广泛用作固体氧化物燃料电池阴极材料。它在高温下有较大的氧扩散系数, 如 $\text{La}_{0.79}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ 在 $21.3 \sim 10^{-6}$ kPa 氧分压范围内, $700 \sim 860^\circ\text{C}$ 温度下, 氧的化学扩散系数为 $10^{-8} \sim 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$ ^[3,4]。且 LSM 有很高的电子电导率, 电荷的传输转移反应发生在整个混合导体层和固体电解质的界面^[5]。因此, LSM 是一种较为理想的致密扩散障碍层材料。近年来, Fernando 等人^[6]采用 $\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{MnO}_3$ 材料作为极限电流传感器的扩散障碍层, 采用磁控溅射和丝网印刷等制膜技术成功的制备出致密扩散障碍层极限电流型氧传感器。但其采用磁控溅射技术做出的 LSM 致密扩散障碍层比较薄, 影响了高氧浓度气氛下传感器的测试性能。且由于 LSM 与 YSZ 的烧结收缩率不同, 试样烧结时易造成 YSZ 层的开裂而透氧, 也影响传感器的测试性能。本文以 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 为致密扩散障碍层材料, 采用一种新的工艺, 避免了以上出现的问题, 进一步提高了极限电流型氧传感器的氧敏感性能。

2 材料合成

采用 8mol% Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 为固体电解质基体材料。YSZ 粉体的制备采用共沉淀法, 以 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (YCl_3) 溶液为原料, 用 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与之反应沉淀得到 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 和 $\text{Y}(\text{OH})_3$ 共沉淀, 经洗涤、干燥、煅烧, 即可得到 YSZ 粉体。YSZ 粉体经 800°C 热处理后, 进行 XRD 分析, 得到的衍射谱如图 3 所示。与稳定 ZrO_2 的标准衍射卡对照, 表明粉体是四方相和立方相, 没有单斜相生成。粉体再经高温热处理后, 四方相会转变成立方相, 这与文献中的报道十分相符。

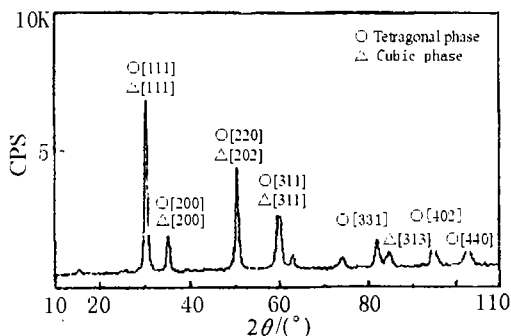


图 3 YSZ 粉体的 XRD 图谱
Fig. 3 XRD pattern of YSZ powders

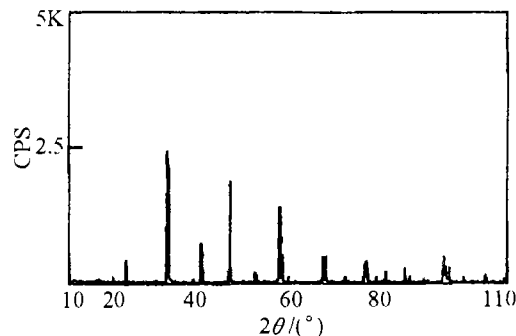


图 4 LSM 粉体的 XRD 图谱
Fig. 4 XRD pattern of LSM powders

采用 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 为致密扩散障碍层材料, LSM 粉体的制备采用固相合成法。将分析纯的 La_2O_3 、 SrCO_3 和 MnO_2 粉末按配比混合, 加乙醇研磨, 干燥后在空气中 1000°C 下煅烧 10h, 即可得到 LSM 粉体。对 LSM 粉体作常温 XRD 分析, 得到的衍射图谱如图 4 所示。与 LSM 标准衍射卡对照, 特征峰值均符合得很好。从图 4 可以看出, 特征峰尖锐, 说明 LSM 晶体结构良好。

LSM 采用 1500°C 下恒温 2h 烧结。为检验在此烧结温度下, LSM 是否发生了分解或相变, 特取制得的 LSM 试样, 粉碎后再对其作常温 XRD 分析, 得到的衍射图谱如图 5 所示。

与原 LSM 粉体的衍射图谱比较, 谱线对应得很好, 说明 LSM 在 1500°C 下恒温烧结 2h 后, 并没有分解, 没有新相生成, 仍然是钙钛矿结构。

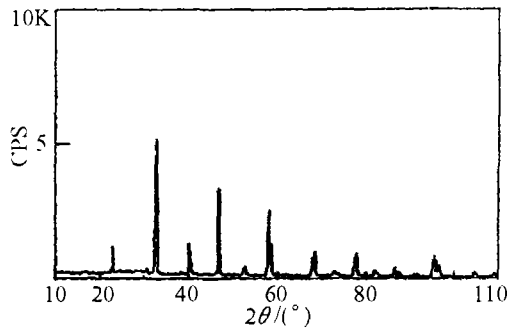


图 5 LSM 1500°C 烧结后的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD pattern of LSM sample fired at 1500°C

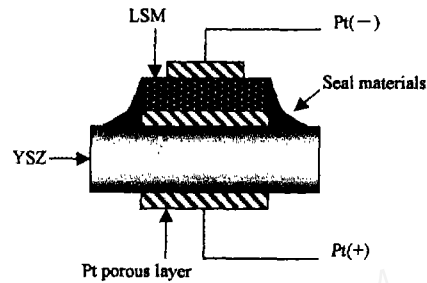


图 6 氧传感器结构示意图

Fig. 6 Schematic illustration of an O_2 sensor's configuration

3 传感器的成型工艺

将 8mol% Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 固体电解质粉料压制厚度为 1mm 左右, 直径 10mm 左右的圆片。取一定量的 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 粉料, 加入粘结剂, 混合均匀后, 将得到的泥料用双辊碾压机碾压成厚度为 0.5mm 左右的片状毛坯, 再将毛坯分割成直径为 5mm 的圆片。

将制备好的 YSZ 圆片和 LSM 圆片分别放入坩锅中, 在铂丝炉内升温至 1500°C 恒温烧结 2h。把烧结好的 LSM 圆片与 YSZ 圆片用铂浆粘贴在一起, 再将贴好的复合片放入炉中, 在 800°C 下恒温 0.5h, 利用铂浆的烧结将两个圆片连接在一起。将密封料涂在 LSM 圆片的四周, 使 LSM 圆片和 YSZ 圆片交界处的缝隙完全密封。目的是为了防止两个圆片接触的间隙处发生氧渗漏, 对试验结果造成影响。

最后在烧结好的 LSM/YSZ 复合圆片两面均涂上铂浆, 粘上铂丝, 在 800°C 恒温 0.5h, 即得到待测试的传感器试样。其结构如图 6 所示。

4 传感器的工作原理及试验装置

极限电流型氧传感器是在氧化锆电解质氧泵的基础上构成的, 在氧泵的阴极表面加上一层扩散障碍层, 以限制氧向阴极补充, 使之成为泵氧的速度控制环节。当氧因存在扩散障碍层而来不及到达氧泵阴极 (内界面) 时, 即使再提高泵电压, 向阳极输送的氧量也不会增加, 这时便达到泵氧的极限电流。因极限电流的平台高度和周围气氛中的氧浓度成线性关系, 由此可以得知汽车尾气的氧浓度, 再根据尾气氧浓度和空燃比的关系, 便可得知汽车燃烧室内的空燃比 A/F 。所以, 用这种传感器测定汽车尾气中的氧含量, 并由此判明燃烧室的空燃比, 再通过微机控制的反馈系统, 便能自动控制和调节空燃比, 达到节能和减少污染的双重目的。

传感器的测试装置如图 7 所示。

4.1 配气系统

试验目的是测量在不同氧分压下, 通过氧传感器的输出电流随加在两极上直流电压的

变化情况,从而得出传感器对环境氧分压的敏感程度.用压缩空气和压缩氮气,通过调节两种气体的流量来获得不同的试验气氛,气体总流量控制在 50mL/min 左右.

4.2 加热系统

传感器的实际工作温度一般为 800°C 左右,因而采用铁铬铝管式炉作为加热装置,用 FP-21 自动控温仪控制恒温,试验温度为 800°C.

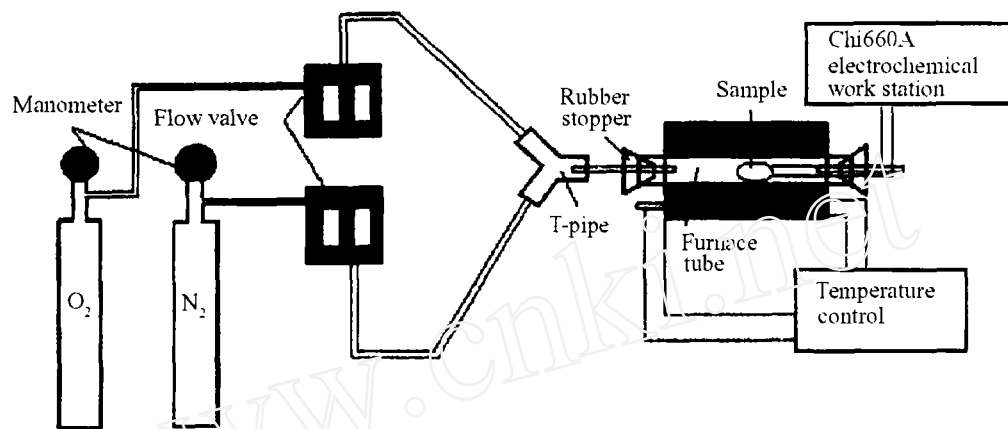


图 7 试验装置示意图

Fig. 7 Schematic illustration of an experimental device

4.3 测量系统

用计算机控制的 Chi660A 型电化学工作站,可以测量传感器在一定温度下,不同氧分压、不同直流电压下输出电流值的变化.传感器样品放在带有两个小孔的氧化铝托片上,将两根导线穿过氧化铝托片的两个小孔,再把传感器两极的铂丝引线分别焊在两根导线上(见图 8).两导线再与电化学工作站相接.选用跃阶电压测量程序,稳定电压由 0.1V 开始,每间隔 0.1V 测量一次,逐渐增至 1.8V,每一电压的测量时间为 50s.

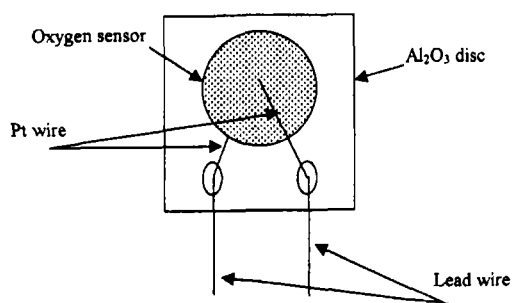


图 8 氧传感器组装示意图

Fig. 8 Schematic illustration of an O₂ sensor's assembly

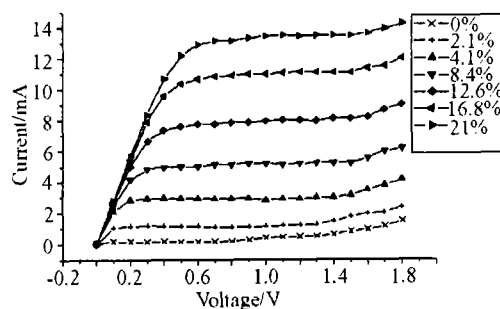


图 9 传感器样品的 $I-V$ 曲线 (800°C)

Fig. 9 LSM/YSZ/Pt sensor response for varying partial pressure of oxygen at 800°C

5 试验结果与分析

在 800°C 下,通过调节氮气和压缩空气的流量,测量了氧浓度为 (0~21mass%) 的不同

气氛下, 传感器样品的输出电流随抽氧电压增加而变化的情况. 测试结果如图 9 所示.

由图 9 可以看出, 通过传感器样品的电流达到毫安级, 说明制得的传感器内阻较低, 达到薄膜型传感器的要求. 该传感器样品在 0~21mass% 的氧浓度下有很好的极限电流平台. 随着氧浓度的增加, 极限电流相应增大, 极限电流初始出现的电压也增大, 这是由于气氛中氧浓度增加引起 LSM 中氧扩散量增加所致. 当抽氧电压 >1.4V 左右时, 电流开始超出极限电流的平台, 这可能是氧化锆在高电压下发生分解所致. 因而该传感器不适宜在高电压下使用. Fernando 等人对此种传感器已有研究, 其实验样品的测试结果如图 10 所示.

比较图 9、10 可以看出, 本文所做的传感器在较低的电压下即可达到极限电流平台, 且平台区的电流比较稳定. 而 Fernando 等人的传感器在高氧浓度时, 并不能得到好的电流平台, 电流仍然呈现递增的趋势. 可以认为, 由于 Fernando 等人是用丝网印刷方法将 LSM 层复合到 YSZ 层上的, 所得的 LSM 层厚度仅仅 50 μm , 因厚度太小, 所以通过 LSM 层的氧扩散量较大, 在高氧浓度和低电压的情况下很难达到极限电流. 而在本工作中, 传感器的 LSM 层厚度约 500 μm 左右, 大大提高了 LSM 层对氧扩散的阻碍作用, 使得氧通过 LSM 层的扩散阻力增大, 氧扩散量变小, 所以即使在高氧浓度和低电压的情况下, 也能很快到达极限电流.

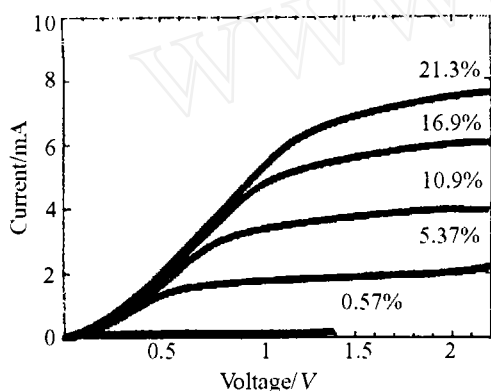


图 10 Fernando 等人的传感器的 $I-V$ 曲线 Fig. 10 Fernando's sensor response for varying partial pressure of oxygen at 700°C

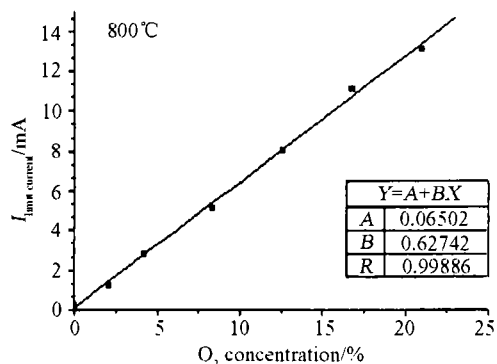


图 11 传感器样品的极限电流—氧浓度曲线 Fig. 11 Oxygen pressure-limiting current data for the LSM/YSZ/Pt sensor at 800°C

根据图 9 作出了该传感器极限电流和相应氧浓度的关系曲线 (图 11). 从图 11 可以看出, 极限电流与氧浓度存在很好的线性关系, 相关系数 >0.998. 说明这种传感器在氧浓度为 0%~21% 的范围内, 对氧的敏感性优良.

6 结论

再次证明用混合导体材料作为极限电流型氧传感器的致密扩散障碍层是可行的. 解决了小孔和多孔型极限电流型氧传感器长期使用时容易造成小孔堵塞, 变形, 影响测试性能的问题. 本文采用分别烧成, 铂浆粘合, 周边密封的方法取代磁控溅射、丝网印刷等成膜技术, 成功地制备出了致密扩散障碍层极限电流型氧传感器, 简化了成型工艺, 避免了因 LSM 与 YSZ 烧结收缩率不同而导致的烧结开裂问题, 并使传感器得到了更好的氧敏感性能. 该

工艺可以降低宽范围空燃比氧传感器的制作成本, 提高测试性能和工作稳定性, 适于批量生产, 有良好的应用前景.

参考文献

- [1] Jong-Heun Lee, *et al. Sensors and Actuators B*, 1996, **35/36**: 278-284.
- [2] 何 锐. 传感器技术, 1999, **18 (3)**: 1-4.
- [3] Belzner A, *et al. Solid State Ionics*, 1990, **40/41**: 535-538.
- [4] Belzner A, *et al. Solid State Ionics*, 1992, **52**: 327-337.
- [5] Takeda Y, *et al. J. Electrochem. Soc.*, 1987, **134**: 2656-2661.
- [6] Garzon Ferando, *et al. Sensors and Actuators B*, 1998, **50**: 125-130.

Limiting Current Oxygen Sensors with LSM as Dense Diffusion Barrier

XIA Hui, LI Fu-Shen, WU Wei-Jiang, YANG Mei, LI Li-Fen
(University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: A new type of limiting current oxygen sensor using yttria (8mol%) stabilized zirconia (YSZ) as oxygen ion conducting solid electrolytes and $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (LSM) as diffusion barrier was developed successfully through a new and effective technology. This new technology avoids the problem that the sintering shrinkage percentages of YSZ and LSM are different with each other. The oxygen sensor made by this technology displays excellent characteristics from 0% oxygen concentration to ambient air oxygen partial pressure, and offers a simpler design, a shorter response time, a long term working stability and a potentially lower cost than existing limiting current oxygen sensors.

Key words solid electrolyte; oxygen sensor; limiting current; dense diffusion barrier