

The Research of Limiting Current Sensor with LSCM/3YSZ Dense Diffusion Barrier*

ZOU Jie, GAO Jianyuan, ZHOU Zhen, WU Xiang, JIAN Jiawen*

(Department of Information Science & Engineering, Ningbo University, Ningbo Zhejiang 315211, China)

Abstract: A limiting current oxygen sensor was developed successfully through the technology of Pt liquid agglutination. An 8 mol% YSZ (8% -mol yttria stabilized zirconia) was used as oxygen ion conducting and mixed ion-electron conductor (MIEC) was used as dense diffusion barrier. The MIEC was compounded by different quality of LSCM ($\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$) and 3YSZ as dense diffusion barrier. The LSCM was synthesized by solid phase method. The MIECs suited for dense diffusion barrier were chosen by thermal dilatometer and SEM. The I - V curves of oxygen sensors which the MIEC with 60% and 70% quality of LSCM as dense diffusion barrier was tested at 973 K in a mixture of N_2 - O_2 and the data indicated that oxygen sensors with different dense diffusion barrier have good limiting current plateau in the oxygen concentration being $6000 \times 10^{-6} \sim 2.28\%$ and $1.22\% \sim 8.01\%$, respectively. Simultaneously, the response time characteristic of the sensor under the different oxygen concentration was tested, the data indicated that the repeatability of the sensor is good and the response time is about tens of seconds.

Key words: oxygen sensor; LSCM; MIEC; limiting current; dense diffusion barrier

EEACC: 7230L

doi: 10.3969/j.issn.1004-1699.2011.03.003

基于 LSCM/3YSZ 致密扩散障型极限电流氧传感的研究*

邹杰, 高建元, 周贞, 吴翔, 简家文*

(宁波大学信息科学与工程学院, 浙江宁波 315211)

摘要: 采用固相法制备了 LSCM ($\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$) 粉体。按不同质量比将其与 3% -mol 氧化钇稳定氧化锆粉体 (3YSZ) 混合, 制备得到系列混合导体。根据热膨胀系数、微观形貌等物理特性, 选取合适比例的混合导体。采用 Pt 浆粘合法将其与 8YSZ 固体电解质叠层制作成致密扩散障型极限电流氧传感器。经测试, 使用 LSCM 质量比分别为 60% 和 70% 的混合导体作为致密扩散障时, 对应的氧传感器在 973 K 氧浓度分别为 $6000 \times 10^{-6} \sim 2.28\%$ 和 $1.22\% \sim 8.01\%$ 范围内具有良好的测氧特性, 并且极限电流与氧浓度之间存在良好的线性关系; 其不同氧浓度下的响应时间曲线显示传感器重复性好, 响应时间约数十秒。

关键词: 氧传感器; LSCM; 混合导体; 极限电流; 致密扩散障

中图分类号: TP212.2

文献标识码: A

文章编号: 1004-1699(2011)03-0325-05

随着全国能源危机和环境污染的日趋严重, 提高内燃机汽车的燃油利用率和控制尾气污染物的排放已成为人们关注的热点。在提高燃油利用率和尾气排放时, 氧传感器是不可缺少的元件^[1-2]。氧化锆基宽范围空燃比极限电流氧传感器已成为汽车传感器的重要发展方向。极限电流型氧传感器根据扩散障结构的不同可以分为孔隙扩散障型和混合导体致密扩散障型。因混合导体致密扩散障型氧传感器采用了无孔结构, 不会因扩散障内的孔隙出现变形或固体颗粒物堵塞等现象而造成传感器性能的失效, 并且具有性能稳定、工艺简单的优点^[3-5], 已成

为近年来研究的热点。Fernando Garzon^[6-11]等人采用 $\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{MnO}_3$ (LSM) 等具有电子和离子混合导电特性材料作为扩散障, Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 (YSZ) 固体电解质为氧泵层制作的此类致密扩散障型氧传感器, 实现了在一定氧浓度范围的测氧。

$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}$ (LSCM) 在固体氧化物燃料电池 (SOFC) 的研究中被使用为阳极材料^[12] 和连接体。由于 LSCM 是一种电子导体, 并且其热膨胀系数与 YSZ 相近, 故在本文中采用 3YSZ 离子导体与 LSCM 电子导体混合的方法制备了 LSCM/3YSZ 电子-离子混合导体, 并以此混合导体为致密扩散障、

8YSZ 固体电解质为氧泵层制作了致密扩散障型氧传感器,对该类传感器的特性进行了研究。在所见的报道中,未见以此类型的混合导体为致密扩散障制作极限电流氧传感器的报道。

1 实验

1.1 致密扩散障的制作及测试

$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}$ (LSCM) 使用固相法合成,按一定的化学计算配比分别称取分析纯氧化镧 (La_2O_3)、碳酸锶 (SrCO_3)、氧化铬 (Cr_2O_3)、二氧化锰 (MnO_2) 粉体,加去离子水、采用氧化锆球在聚氨酯罐中混合球磨 10 h;取出干燥后,放入高温炉中,在空气气氛下 $1350\text{ }^\circ\text{C}$ 15 h 煅烧,得到 LSCM 粉体。按 LSCM 粉体所占的质量比分别为 0%, 10%, 20% ~ 90%, 100% 称取 LSCM 与 3YSZ (Tosch corp., Tokyo, Japan) 二种粉体,置于玛瑙研钵中研磨 2h,使其混合均匀。混合均匀的粉料在 200 MPa 的压力下压制成条状 (4.5 mm×21 mm, 1.9 g) 和圆片状 (10 mm, 0.5 g) 坯体。坯体在 $1450\text{ }^\circ\text{C}$ 4 h、空气气氛下烧结成型,分别标记为 LY0#, LY1#, LY2# ~ LY9#, LY10#。

使用 D8 高分辨 X 射线衍射仪 (Bruker AXS Co., Germany) 得到 LSCM 烧结前后的 XRD 图谱 (图 1(a))。数据显示:经 $1450\text{ }^\circ\text{C}$ 4 h 空气气氛下烧结前后,纯 LSCM 没有发生相结构变化。其与 Shaowu Zha^[12] 等人的研究相一致。但 LSCM 与 3YSZ 混合体经 $1450\text{ }^\circ\text{C}$ 4 h 空气气氛下烧结后,其 XRD 图谱 (图 1(b)) 显示:LSCM 与 3YSZ 发生了反应,出现了诸多新相,并且混合比例不同,产生的新相也略有不同。例如:LY2# 样品显示除了主相外还有立方相的 8YSZ 及单斜相的 ZrO_2 存在;LY5# 样品虽没有了单斜相的 ZrO_2 存在,但有 ZrO_2 与 LSCM 中的 La、Sr 等元素反应生成少量的立方相的杂相;

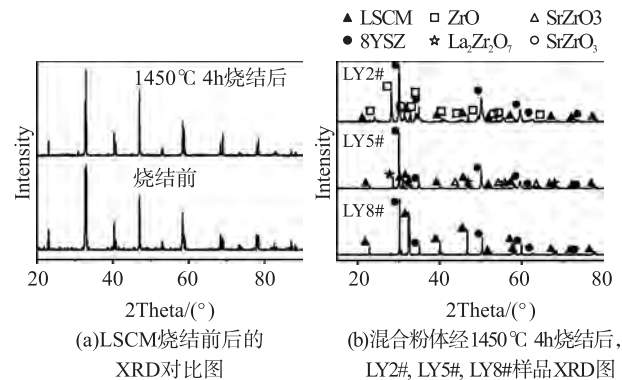


图 1 (a) LSCM 烧结前后的 XRD 对比图 (b) 混合粉体经 $1450\text{ }^\circ\text{C}$ 4h 烧结后, LY2#, LY5#, LY8# 样品 XRD 图

LY8# 样品与 LY5# 样品基本相同。

使用 DIL 402EP 热膨胀测试仪 (NETZSCH Co., Germany) 测试了 LY0#~LY10# 条样样品的热膨胀曲线 (图 2)。数据显示 LY0#~LY4# 样品膨胀曲线在测试温度室温至 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内有一明显的拐点。通过上述 XRD 结果分析,这估计与 LY0#~LY4# 样品中存在单斜相 ZrO_2 随着温度的改变在相变点附近存在较大的体积变化有关。故 LY0#~LY4# 混合导体不适合作为致密扩散障氧传感器的扩散障材料。而样品 LY5#~LY10# 热膨胀在该温度范围内变化均匀,测得热膨胀系数为 $12.3 \times 10^{-6} \sim 12.9 \times 10^{-6}$, 与 8YSZ 固体电解质的热膨胀系数 11.5×10^{-6} , 相差甚少,具备了作为致密扩散障层热膨胀系数与 8YSZ 固体电解质相近的要求。

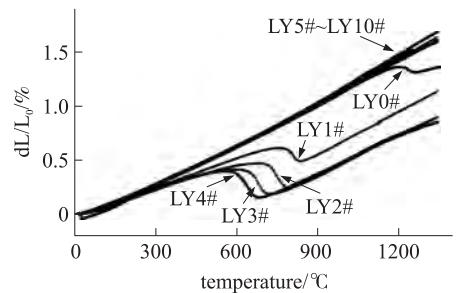


图 2 LY0#~LY10# 样品的热膨胀系数

但从 LY5#~LY10# 混合导体断面的微观形貌图 (图 3) 分析:LY5# 样品中, LSCM 镶嵌于 3YSZ 中,在其内部并无明显的孔洞。随着 LSCM 含量的增

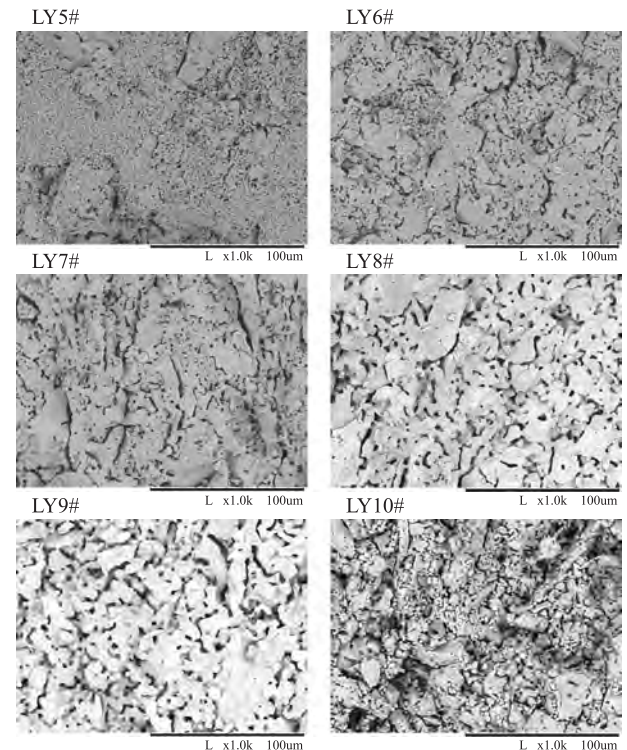


图 3 LY5#~LY10# 样品 SEM 断面图

加,孔洞的数量随之增加。当LSCM质量百分比为80%(YL8#样品)时,从断面图中可以看到大量的孔洞存在。所以当LSCM含量大于80%时混合导体也不适于作为致密扩散障的材料。

因此在本文中只采用了LY5#-LY7#混合导体制作作为致密扩散障层制作致密扩散障型极限电流氧传感器。

1.2 氧传感器的制作

将上述烧结好的LY5#~LY7#混合导体陶瓷片用Pt浆分别和8YSZ#陶瓷片粘合在一起,并在复合片的两面丝网印刷上Pt浆、粘上Pt线,然后放入炉中,900℃烧结2h。为了防止在片子的界面连接处发生氧渗漏,用高温密封釉涂在复合片的四周,再900℃烧结2h,达到复合片在交界处完全密封。最后得到的样品的结构如图4所示,分别标记为S1、S2、S3。其中LY5#~LY7#混合导体陶瓷片作为该传感器的混合导体扩散障层,8YSZ陶瓷片作为该传感器的氧泵层。

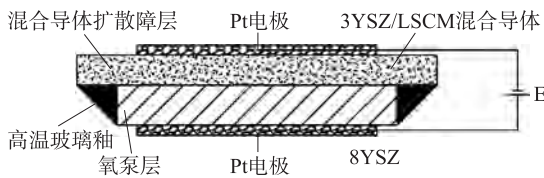


图4 传感器结构图

1.3 传感器的测试

测量时,将样品放在如图5所示的测试装置的测量腔中,通过温度控制仪控制加热功率的大小实现测量腔温度的控制;通过流量计(D07-19B,北京七星化创电子股份有限公司)调节不同氧浓度标气的流量大小,混合几种不同氧浓度的标气,给测量腔提供不同氧浓度的气氛;如表1所示列举了通过流量计读数计算所得氧浓度与氧分析仪实际测得氧浓度对应数据,由于质量流量计在小流量使用时存在误差,因此在实验计算中使用氧分析仪测得氧浓度;通过LK-1100电化学分析仪给传感器两侧Pt引线施加0V~1.2V范围连续变化的电压,其中正极与氧泵层侧的Pt线相连,负极与扩散障层侧的Pt线相连。测量相应的回路电流,得到不同氧浓度下的I-V特性曲线。

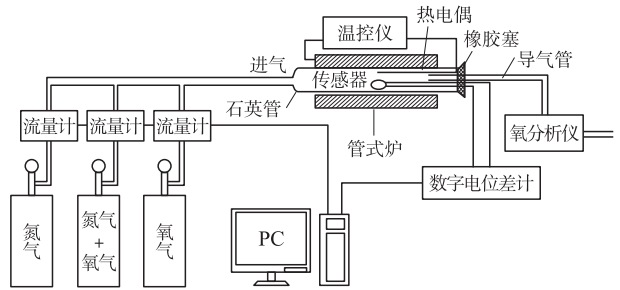


图5 测试装置图

表1 氧浓度计算值与实测值对应关系

项目	对比数据					
N ₂ 流量/SCCM	130.9	112.9	101.7	68.5	135.7	125.8
4.97% O ₂ (N ₂) 流量/SCCM	19.1	37.1	48.3	81.9	-	-
49.97% O ₂ (N ₂) 流量/SCCM	-	-	-	-	14.3	24.2
计算所得氧浓度	6331×10 ⁻⁶	1.23%	1.60%	2.27%	4.76%	8.07%
氧分仪测得氧浓度	6000×10 ⁻⁶	1.22%	1.59%	2.28%	4.63%	8.01%

2 结果与分析

测得不同传感器在不同氧浓度条件下的I-V特性如图6所示。T=973K下,以LY5#混合导体作为

致密扩散障的氧传感器S1,由于混合导体中3YSZ含量较多,混合导体中氧离子扩散能力较强,故其I-V特性曲线不易形成极限电流平台(图6(a)),呈现出较差的氧传感器的特性。但以LY6#混合导体

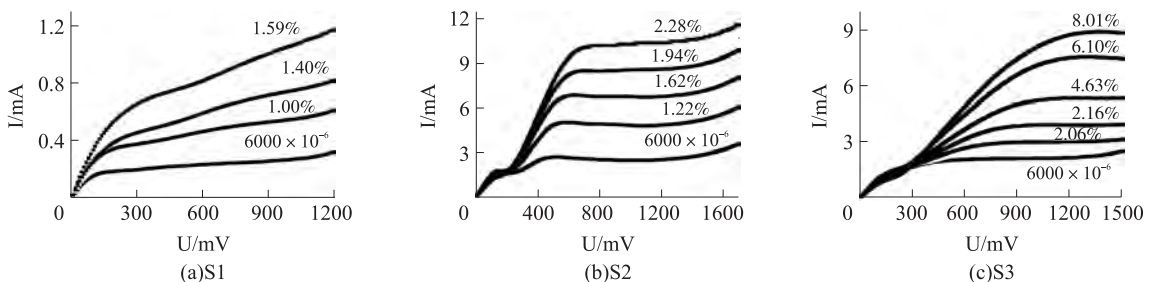


图6 传感器在973K下的I-V特性曲线

为致密扩散障的氧传感器 S2, 在 $6\ 000 \times 10^{-6} \sim 2.28\%$ 的氧浓度范围内和以 LY7#混合导体为致密扩散障的氧传感器 S3 在 $1.22\% \sim 8.01\%$ 的氧浓度范围内均有较好的极限电流平台(6(b)、6(c))。并且随着氧浓度的增加, 促使出现极限电流平台的电压随之增大, 对应的平台极限电流也相应增长。

此现象可以通过如下工作机理得到解释^[6,8], LSCM/3YSZ 混合导体在高温下工作时具有离子扩散-电子传导的双重能力。致密扩散障型氧传感器的工作机理如图 7 所示。

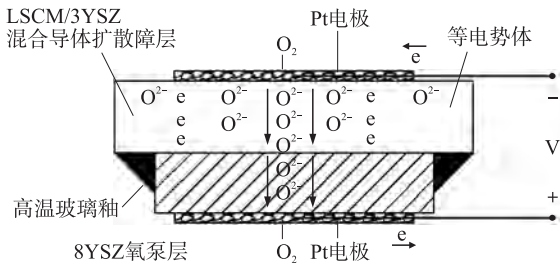


图 7 致密扩散障氧传感器的工作机理图

若给传感器两侧的 Pt 引线上施加一个电压 V , 由于 LSCM/3YSZ 混合导体具有良好的电子传导能力, 可以起到氧泵层阴极的作用; 同时可以将在工作时的混合导体看作为等电势体, 氧离子在其中可以自由扩散。首先被测氧体中的氧分子 O_2 在上 Pt 电极层中在 Pt 的催化作用下与四个电子 e 结合生成两个氧离子 O^{2-} ; 然后在混合导体中自由扩散, 经 8YSZ 泵氧层传递到下 Pt 电极, 最后在下 Pt 电极中失去电子氧离子 O^{2-} 变成氧原子 O_2 。在整个传感器中, 氧的传导可分为致密扩散障层的扩散过程和氧泵层的泵氧过程。氧离子在致密扩散障中的扩散速度与外加电压 V 无关与被测氧分压 X_{O_2} 、混合导体中氧离子的扩散系数 D 及扩散截面 s 、工作温度 T 、致密扩散障的厚度 d 有关; 在 8YSZ 氧泵层中氧离子 O^{2-} 的泵氧速度与外加电 V 及氧泵层的离子电导率 σ_{ion} 有关; 随着电压的增大如图 5 所示, 当氧泵层的泵氧能力大于致密扩散障层的扩散能力时, 氧离子 O^{2-} 在传感器中传导速度即电流大小 I 受制于氧离子 O^{2-} 在致密扩散障层中扩散能力而与电压大小 V 无关, 其关系式符合 Knudsen 模型, 极限电流值 I_L 与氧分压 X_{O_2} 成 $I_L \propto X_{O_2}$ 的线性关系^[13]。

根据图 6(b)、6(c) 的 $I-V$ 曲线, 得到该类传感器的极限电流 I 与被测氧浓度 X_{O_2} 的关系曲线如图 8(a)、8(b) 所示, 并进行 $I_L \propto X_{O_2}$ 的线性拟合。拟合得 S2、S3 传感器的线性相关系数分别为 0.996 57 和 0.983 91。这些结果符合上述理论推断。

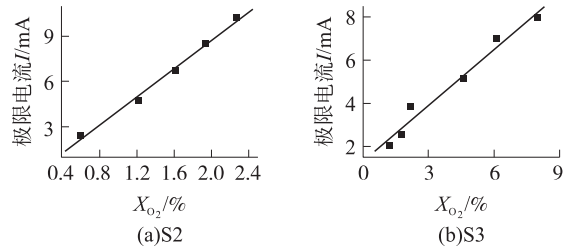


图 8 传感器极限电流与浓度的关系

给传感器 S2、S3 施加 0.9V 的电压, 测试其在 973K 下, 氧浓度为 1.94% 和纯 N_2 之间反复变化的电流与时间的关系曲线, 如图 9 所示。传感器 S2 的下降响应时间和上升响应时间分别约为 20 s ~ 30 s 和 10 s ~ 15 s; 传感器 S3 的下降响应时间和上升响应时间也分别约为 20 s ~ 30 s 和 10 s ~ 15 s。说明二传感器的响应速度相近, 并且均出现了上升和下降响应时间不对称的现象。初步分析引起这种现象的原因是由于下降响应时间对应着气体氧浓度由高变低的下降过程, 纯 N_2 进入测试腔内需要较长的时间才能将氧气全部排出, 这就使得下降响应时间增加。反之, 高氧浓度气体进入测试腔内需较短的时间就能将气氛内的氧浓度达到设定值。

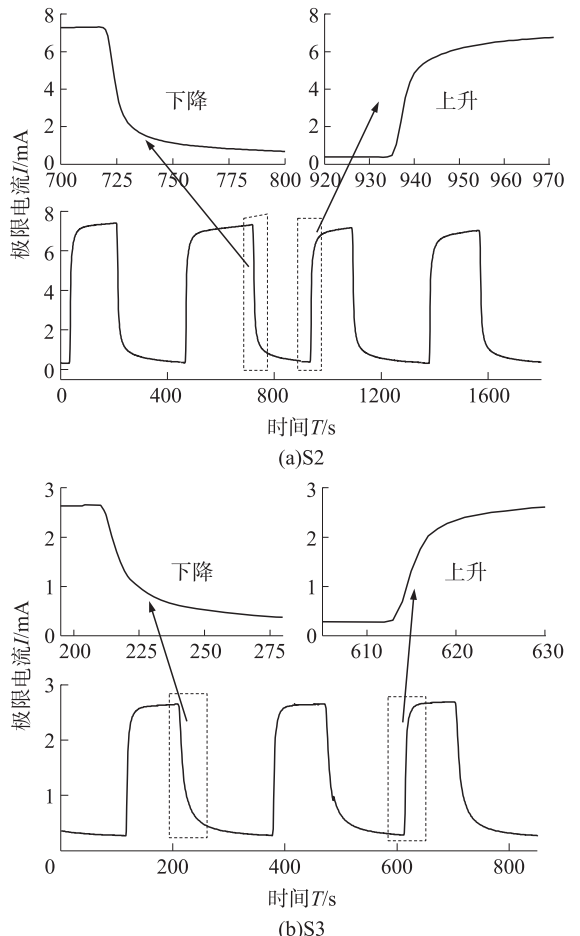


图 9 传感器电流-时间波形图

3 结论

本文采用Pt浆粘合的方法以LSCM/3YSZ混合导体作为致密扩散障材料,8YSZ固体电解质作为氧泵层,制成了新型的混合导体扩散障型极限电流氧传感器。经研究不同LSCM、3YSZ质量比的混合导体的各项特性,发现当LSCM质量比为60%、70%时的混合导体适合制作成氧传感器。经过测试这两类传感器,发现混合导体中LSCM质量比为60%时氧传感器的测氧范为 $6\ 000\times 10^6\sim 2.28\%$,工作电压低。混合导体中LSCM质量比为70%时氧传感器的测氧范为 $1.22\%\sim 8.01\%$,但工作电压高。通过对二类传感器响应时间的测试,发现二类传感器重复性好,响应时间相当。

参考文献:

[1] Elyassi B, Rajabbeigi N, Khodadadi A, et al. An Yttria-Doped Ceria-Based Oxygen Sensor with Solid-State Reference [J]. Sensors and Actuators B, 2004, 103: 178-183.

[2] Ivers-Tiffée E, Hardtl K H, Menesklo W, et al. Principles of Solid State Oxygen Sensors for Lean Combustion Gas Control [J]. Electrochimica Acta, 2001, 47: 807-814.

[3] Lee J H, Kwon C S, Kim H, et al. Limiting Current and Wide Range Air/Fuel Ratio Sensors Using the Same YSZ/ Al_2O_3 Layers as Electrolyte and Diffusion Barrier [J]. Sensors and Actuators B,

1996, 35-36: 278-284.

[4] 何锐. 氧传感器及其在汽车中的应用 [J]. 传感器技术, 1999, 18(3): 1-4.

[5] 夏风, 肖建中, 罗志安, 等. ZrO_2 氧传感器电极保护层的模拟 [J]. 传感技术学报, 2004, 2: 303-305.

[6] Garzon F, Raistrick I, Brosha E, et al. Dense Diffusion Barrier Limiting Current Oxygen Sensors [J]. Sensors and Actuators B, 1998, 50: 125-130.

[7] Shi X, Zhang Y. Study of YSZ Amperometric Oxygen Sensor with a Dense Barrier Layer [J]. Key Engineering Materials, 2005, 280-283: 431-434.

[8] 夏晖, 李福桑, 吴卫江, 等. 具有 LSM 致密扩散障碍层的片式极限电流氧传感器 [J]. 无机材料学报, 2004, 19(2): 411-416.

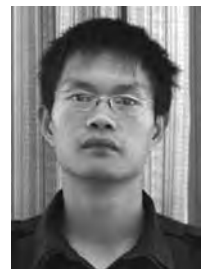
[9] 李晓丽, 简家文, 汪益. ScSZ 基致密扩散障型氧传感器的研究 [J]. 传感技术学报, 2008, 21(11): 1822-1825.

[10] 刘宏达, 唐子龙, 张中太. $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ 扩散障限流型氧传感器研究 [J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(增刊2): 1912-193.

[11] Kleitz M, Iharada T, Abraham F, et al. Electrode Materials for Zirconia Sensors Working at Temperatures Lower than 500K [J]. Sensors and Actuators B, 1993, 13(123): 27-30.

[12] Shawu Zha, Philip Tsang, Zhe Cheng, et al. Electrical Properties and Sulfur Tolerance of $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ Under Anodic Conditions [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2005, 178, 1844-1850.

[13] Jong-Heun Lee, Chang-Soon Kwon, Hoin Kim, et al. Limiting Current and Wide Range Air/fuel Ratio Sensors Using the Same YSZ- Al_2O_3 Layers as Electrolyte and Diffusion Barrier [J]. Sensors and Actuators B, 1996, 35-36: 278-284.



邹杰(1985-),男,硕士研究生,宁波大学信息学院,浙江金华人,2008年7月获得宁波大学应用物理学专业学士学位,现在就读宁波大学通信与信息系统专业硕士研究生,主要研究方向为气敏传感器、仪器仪表的开发,zoujie-vivid@163.com;



简家文(1967-),男,博士,宁波大学信息学院副教授,河南淮滨人,微电子与固体电子学专业,1989年7月获兰州大学半导体物理专业学士学位;1996年6月获中科院新疆物理研究所半导体材料与元器件专业硕士学位;2004年6月获电子科技大学微电子与固体电子学专业博士学位;主要研究方向为温敏、气敏传感器的开发,jianjiawen@nbu.edu.cn。