

Study on Dense Diffusion Barrier Oxygen Sensor Using ScSZ Based *

LI Xiaoli, JIAN Jiawen*, WANG Yi

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

Abstract : A new type of limiting current oxygen sensor using scandium stabilized zirconia (ScSZ) as oxygen ion conducting solid electrolytes and $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ as diffusion barrier was developed successfully through the technology of Platinum liquid agglutination. The $I-V$ curve of oxygen sensor sample was tested at 993 K in a mixture of the $\text{N}_2\text{-O}_2$ with the oxygen concentration being $8\ 100 \times 10^{-6} \sim 22.43 \times 10^{-2}$, and the data had indicated that the sensor can get stable current platform in the above oxygen concentration scope, and the limiting current has good linear relationship with the oxygen concentration; Simultaneously, the response time characteristic of the sensor under the different oxygen concentration tested, the data indicated that the sensor duplication is good and the response time is quick.

Key words : oxygen sensor; limiting current; diffusion barrier; response time; scandium stabilized zirconia
EEACC :7230;8340

ScSZ 基致密扩散障型氧传感器的研究 *

李晓丽, 简家文*, 汪 益

(宁波大学信息科学与工程学院, 浙江 宁波 315211)

摘 要 : 实验采用具有高电导率的 ScSZ 基电解质材料和 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 混合导体材料, 利用 Pt 浆粘结, 制成了新型的混合导体极限电流氧传感器。实验测试了其在温度 993 K 氧浓度 $8\ 100 \times 10^{-6} \sim 22.43 \times 10^{-2}$ 范围内的电流-电压曲线, 数据表明该传感器在上述氧浓度范围内具有较好的测氧特性, 且极限电流与氧浓度存在良好的线性关系; 同时测试了其在不同氧浓度下的响应时间特性, 结果显示传感器重复性好, 响应时间较快。

关键词 : 氧传感器; 极限电流; 扩散障; 响应时间; 钪稳氧化锆

中图分类号 : TP211.2

文献标识码 : A

文章编号 : 1004-1699(2008)11-1822-04

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(包括小孔扩散障型、多孔扩散障型)和混合导体致密扩散障型等。对于孔隙扩散障型氧传感器, 在长期的使用过程中, 由于其扩散障内的孔隙会出现变形及气体中固体颗粒物堵塞的现象, 从而造成此类传感器性能的下降及失效^[1-3]。目前新型的混合导体致密扩散障型氧传感器则采用了无孔结构, 克服了上述不足, 并且具有性能稳定、工艺简单的优点, 因而成为近年来研究的热点。Fernando Garzon^[4-9]等人采用 $\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{MnO}_3$ (LSM) 等具有电子和氧离子混合导电特性的材料(简称混合导体材料)作扩散障, Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 (YSZ) 氧离子固体电解质为

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。

氧离子固体电解质的泵氧能力是极限电流型氧传感器能否产生极限电流工作状态的关键因素。近年来, 人们在研究固体燃料电池过程中开发了一种新的 Sc_2O_3 稳定的氧化锆(ScSZ) 氧离子固体电解质^[10-11], 它与 YSZ 相比, 具有更高的电导率, 在 1 000 时 10 mol % $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (10ScSZ) 多晶陶瓷的导电率比 8 YSZ 高 3 倍, 且 ScSZ 的机械强度高于 YSZ。

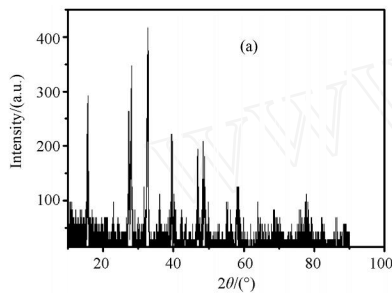
因此, 本文采用 Sc_2O_3 稳定的氧化锆(ScSZ) 氧离子固体电解质为氧泵层, LSM 为致密扩散障层制作了致密扩散障型氧传感器, 并对该传感器的特性进行了研究。

基金项目 : 浙江省科技计划项目资助(2006C31015); 宁波市科技局自然科学基金项目资助(2006A610021)

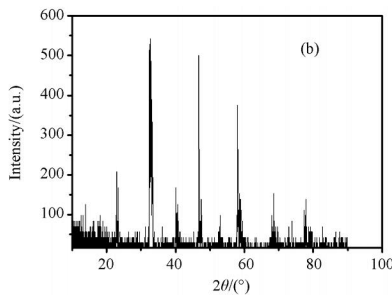
收稿日期 : 2008-05-19 修改日期 : 2008-08-03

1 实验步骤

按分子式 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 的配比称取相应的分析纯 La_2O_3 、 MnCO_3 、 SrCO_3 粉体,加乙醇、采用氧化锆球在聚氨酯罐中混合球磨 10 h,干燥后,放入高温炉中,在空气中 1 100 煅烧 5 h,取出后再球磨,干燥后得本次实验所用的 LSM 粉体。对其作常温 XRD 分析,得到衍射图谱如图 1(a)所示。与 LSM 标准衍射卡对照,特征峰值尖锐,并均符合的很好,这说明 LSM 晶体结构良好。然后再将制得的 LSM 粉体采用油压成型的方式压制成 6.5 mm × 6.5 mm,厚度为 1 mm 的生瓷片,放入高温炉中,1 350 烧结 2 h,得到相应的 LSM 陶瓷片。将其中一个 LSM 陶瓷片粉碎后对其作常温 XRD 分析,得到的衍射图谱如图 1(b)所示。与原 LSM 粉体的衍射图谱比较,谱线对应的很好,说明 LSM 在 1 350 烧结 2 h 后,既没有分解,也没有新相生成,仍然是钙钛矿结构。



(a) 煅烧粉体



(b) 1 350 2 h 烧结后

图 1 LSM 粉体 XRD 图谱

再将潮洲三环公司提供的厚度为 0.5 mm 的 ScSZ 流涎生瓷片切成 5.3 mm × 5.3 mm 的方片,在低温下排胶,高温 1 530 下烧结 2 h,得到相应的 ScSZ 陶瓷片。用 Pt 浆将上述烧结好的 LSM 陶瓷片和 ScSZ 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 2 h。为了防止两片子在交界 Pt 处发生氧渗漏,用高温密封玻璃釉涂在复合片的四周,再 900 密封烧结 0.5 h,达到复合片在交界处完全密封。

最后得到的样品其结构如图 2 所示。其中采用 LSM 陶瓷片做该传感器的扩散障层,ScSZ 陶瓷片做该传感器的泵氧层。

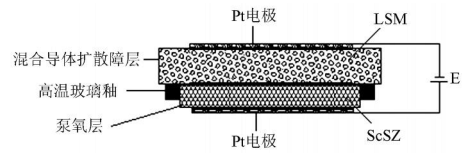


图 2 传感器式样结构图

采用扫描电镜 (SEM) 对 ScSZ 泵氧层和 LSM 混合导体扩散障层的表面形貌进行了分析。从 ScSZ 表面形貌图 3 可以看出,烧结性能良好,其晶粒发育完整,大小均匀,晶粒尺寸在 2 μm 左右,基本无气孔;LSM 表面形貌图 4 可以看出,烧结后较为致密,孔洞较少,能充分胜任扩散障碍层。

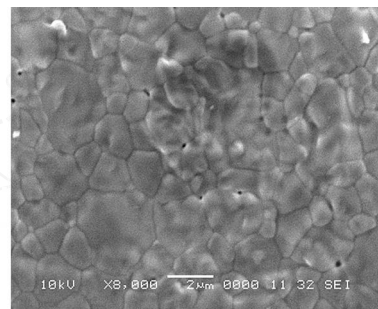


图 3 ScSZ 表面形貌

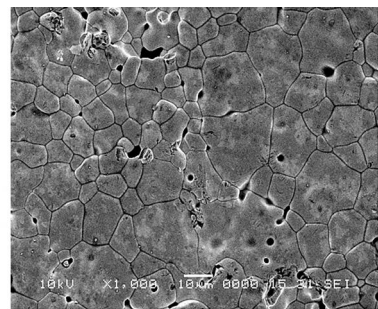


图 4 LSM 表面形貌

测量时,将此样品放在如图 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大小实现测量腔温度的稳定;调节不同氧浓度标气瓶的流量进行

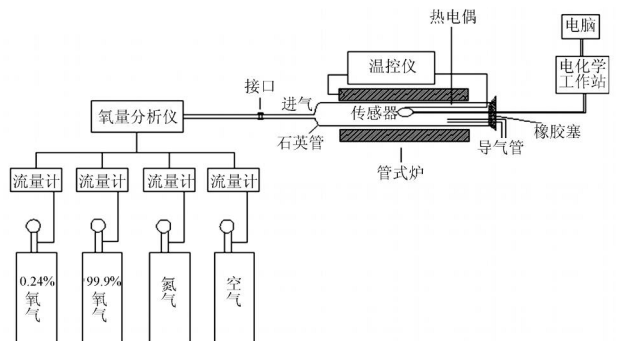


图 5 实验装置示意图

混合,给测量腔提供不同的氧浓度氛围;通过 LK-1100 电化学仪给传感器两侧 Pt 引线上施加 0~1.2 V 范围逐渐变化的电压,其中正极与泵氧层侧的 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,得到不同氧浓度条件下的 $I-V$ 特性。

2 结果与分析

2.1 传感器的氧敏性能分析

测得此传感器不同氧浓度条件下的 $I-V$ 特性如图 6 所示。从图中可以看出,该传感器在 $T = 993\text{ K}$ 、 $8.100 \times 10^{-6} \sim 0.2243$ 氧浓度范围内均有较宽的极限电流平台,并且该平台在电压较小时就已出现。另外,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,并且,对应的平台极限电流也相应增大。其极限电流与氧浓度关系见图 7。

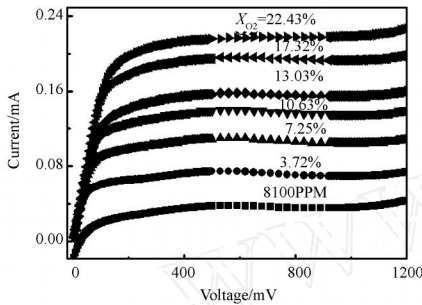


图 6 氧传感器在 993 K 不同氧浓度下的 $I-V$ 曲线

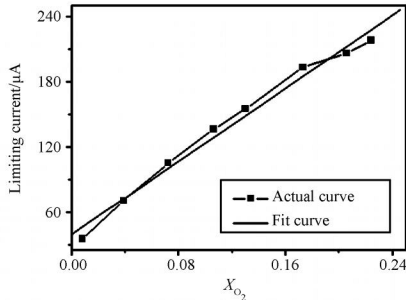


图 7 极限电流与氧浓度的关系

此现象可通过如下工作机理得到解释,如图 8 所示,在高温下,由于制作致密扩散障层的混合导体材料 LSM 具有电子传导和氧离子扩散的双重能力,当致密扩散障层两侧存在氧压差时,被测的氧气在扩散障层外侧吸附,被吸附的氧吸收 2 个电子形成氧离子,氧离子进入层表面的氧空位,在氧压差的驱动下,通过离子扩散传递到扩散障层与 ScSZ 泵氧层交界面的一侧,然后失去电子再被还原、脱附、释放出氧气。混合导体致密扩散障层起到了传统极限氧传感器孔隙扩散的作用。

若给传感器两侧 Pt 引线上施加一个电压,由于 LSM 陶瓷片具有很高的电子传导能力,可以起到泵

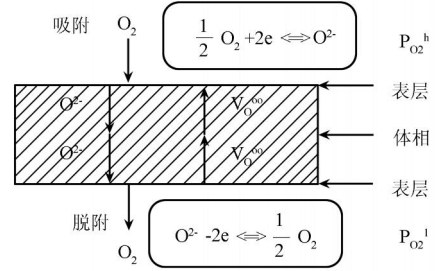


图 8 混合导体致密扩散障层的氧传递机理

氧层阴极的作用,相当于直接给 ScSZ 泵氧层施加了泵氧电压,其泵氧电压可将通过交界面处的氧气,再次氧化形成氧离子,并在此电压作用下,以离子传导方式通过 ScSZ 电解质传递到泵氧层外侧,还原、脱附、并释放出氧气。在此过程中存在电子的得失,而在电路中形成电流,我们称为泵氧电流。

这样,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泵氧层的泵氧过程。在其他条件不变情况下,泵氧层的泵氧能力由泵氧层电解质的氧离子导电能力和泵氧电压决定;致密扩散障层氧扩散能力则由混合导体氧离子导电能力和两侧氧压差决定。当泵氧层的泵氧能力大于致密扩散障层扩散能力时,泵氧层从交界面处泵出的氧气受制于通过扩散障层扩散到交界面处氧气的多少,出现泵氧电流不随泵氧电压增加的现象,即表现为极限电流平台特性。

在本实验中采用了较高氧离子导电率的 ScSZ 电解质做泵氧层,相对于传统的 YSZ 电解质材料,在一定温度和结构尺寸条件下,尽管施加较小的泵氧电压,也会产生较大的泵氧电流,进而更容易满足传感器出现极限电流平台所需的必要条件—泵氧能力大于扩散能力,即使得电压较小时就已经出现了极限电流平台,并且电压在一个较宽的范围内变化时,极限电流平台仍然存在。此优点一方面可为较宽范围电压的选取提供了方便;另一方面,也为该传感器在克服泵氧能力随着时间逐渐衰减方面提供了较大的回旋余地。

另外,随着氧浓度的增加,加大了致密扩散障层两侧的氧压差,增强了氧向交界面处的扩散能力。在温度恒定条件下,只有提高传感器的泵氧电压,增大泵氧电流,才能满足泵氧能力大于扩散能力的要求,使得出现极限电流平台电压和本身平台电流的增加。本实验结果也证实了此结论。

还有,在极限电流工作状态时,由于致密扩散障层的扩散过程为整个氧的传导速率大小的控制过程。而混合导体材料 LSM 一般具有很高的电子电导率,不存在电势梯度,氧离子通过混合导体的扩散

速率仅由混合导体两侧界面间的氧压差驱动,与传统孔隙扩散的 Knudsen 模型扩散驱动方式类似,因此通过相应的扩散方程也可得到该致密扩散障型氧传感器的极限电流 I_L 与被测氧浓度 X_{O_2} 应存在 I_L X_{O_2} 的线性关系^[11]。

为此,我们根据图 6 的 $I-V$ 曲线,得到该传感器的极限电流与被测氧浓度 X_{O_2} 的关系曲线,并采用 I_L X_{O_2} 的线性关系对得到的曲线进行了拟合处理,如图 7 所示。拟合数据显示: I_L 与 X_{O_2} 的线性相关系数为 0.992,表明该传感器在氧浓度在 $8.100 \times 10^{-6} \sim 22.43 \times 10^{-2}$ 范围内,具有比较好的线性关系。这完全符合上述理论推断,并且也与他人的实验结果相一致^[12-14]。

2.2 传感器的响应时间

给传感器施加 0.85 V 的电压,炉温恒定在 993 K,控制气体的流速始终保持在 100 mL/min,测得其在氧浓度为 21.2% 和 1.21% 之间反复变化的电流与时间的响应关系,如图 9 所示。从图中可以看出,传感器对氧测试的重复性较好。为了便于对传感器上升和下降过程响应时间的精确测量,对这两个过程进行了放大,得到图 9(a) 和图 9(b),从中可以看出,上升响应时间较短,基本在 3~5 s。然而下降响应时间比上升响应时间较长,约为 20~25 s,即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,当低浓度氧气进入测量腔内需要较长的时间才能将高氧气体排出并置换完毕,这就带来了下降响应时间的大幅增加。反之,当高浓度氧气进入测量腔内时只需很短的时间就能将氧浓度由低变高。

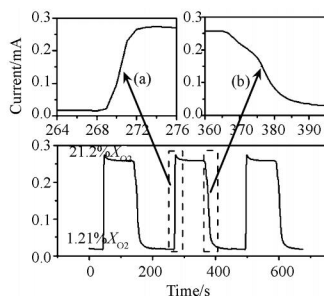


图 9 传感器电流-时间波形图

李晓丽(1984-),女,浙江瑞安人。2006 年获于浙江工商大学电子与信息学院通信工程专业学士学位,现就读宁波大学通信与信息系统专业硕士研究生,主要从事气体氧传感器的研究与开发, lixiaoli0927@163.com



3 结论

本文用 ScSZ 基电解质材料和 $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ 混合导体材料,采用 Pt 浆粘合的方法,制成新型的混合导体扩散障型氧传感器。经过实验测试,此传感器在 993 K 温度下, $8.100 \times 10^{-6} \sim 22.43 \times 10^{-2}$ 氧浓度范围具有良好的线性测氧特性。通过对传感器响应时间的测试,该传感器具有重复性较好,响应快的特点。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] Garzon F, Raistrick I, Brosha E, et al. Dense Diffusion Barrier Limiting Current Oxygen Sensors[J]. Sensors and Actuators B, 1998, 50: 125-130.
- [5] Shi X, Zhang Y. Study of YSZ Amperometric Oxygen Sensor with a Dense Barrier Layer[J]. Key Engineering Materials, 2005, 280-283: 431-434.
- [6] 夏晖, 李福燊, 吴卫江, 等. 具有 LSM 致密扩散障层的片式极限电流氧传感器[J]. 无机材料学报, 2004, 19(2): 411-416.
- [7] 李福燊, 杨媚, 吴卫江, 等. 用 $LaCoO_3$ 作扩散障层的极限电流型氧传感器[J]. 北京科技大学学报, 2004, 26(5): 495-497.
- [8] 刘宏达, 唐子龙, 张中太. $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ 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): 191-193.
- [9] Kleitz M, Iharada T, Abraham F, et al. Electrode Materials for Zirconia Sensors Working at Temperatures Lower than 500 K[J]. Sensors and Actuators B, 1993, 13(1-3): 27-30.
- [10] Fergus J W. Electrolytes for Solid Oxide Fuel Cells[J]. Journal of Power Sources, 2006, 162: 30-40.
- [11] 梁广川, 陈玉如, 吴厚政, 等. 燃料电池固体氧化物电解质研究进展[J]. 硅酸盐通报, 1999, 5: 39-45.
- [12] 杨媚. 致密扩散层极限电流型氧传感器的研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2004.
- [13] 赵艳琴. 致密扩散层极限电流型汽车用氧传感器的研究[D]. 河北: 河北理工大学, 2007.
- [14] 王建民, 赵艳琴, 周会珠, 等. 复合障限流型氧传感器的研究[J]. 传感器世界, 2007, (4): 18-20.



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;主要从事温敏、气敏传感器的研究与开发, jianjiawen@nbu.edu.cn