doi: 10.11857/j.issn.1674-5124.2017120077

工作温度对 ZrO_2 基 NO_x 传感器泵电流影响测试分析

陈 影，谢光远，徐晓强，张 舟
(武汉科技大学材料与冶金学院, 湖北 武汉 430081)

摘 要: 为探究工作温度对 ZrO_2 基 NO_x 传感器泵电流信号影响, 优化控制其工作温度, 采用单泵法测量不同工作温度下 ZrO_2 基 NO_x 传感器中主泵、辅助泵和测量泵的泵电流, 对各泵电流曲线进行分析, 并与推导出的温度与泵电流理论关联式比较。实验结果表明, 主泵泵电流与温度的关系与理论关系一致, 而辅助泵和测量泵泵电流和温度的关系与理论关系有所偏差。辅助泵中扩散通道结构较复杂, 使得曲线斜率呈增大趋势; 测量泵中活化电极含有 Pt、Rh 元素, 高温下 Rh 有氧化增重现象, 同时考虑基体二氧化锆高温导电性能, 使得曲线斜率呈先增大后减小趋势。综合来看, 比较合理的工作温度范围为 1 003.15~1 063.15 K, 从而可以在温控良好的情况下进一步自主研发出具有良好工作性能的 NO_x 传感器。

关键词: NO_x 传感器; 泵电流; 工作温度; 氧化增重
中图分类号: TP206 **文献标志码:** A **文章编号:** 1674–5124(2019)02–0104–07

Test and analysis about effect of operating temperature on pump current of ZrO_2 - based NO_x sensor

CHEN Ying, XIE Guangyuan, XU Xiaoqiang, ZHANG Zhou
(School of Materials and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: To explore the influence of operating temperature to the pump current signal in ZrO_2-based NO_x sensorand to optimize the operating temperature, single-pump method is taken to measure the pump current of main pump, auxiliary pump and measuring pump in ZrO_2-based NO_x sensor under different operating temperatures, analyze the pump current curve, and compare with the deduced theoretical correlation of temperature and pump current. Experimental result shows that the relationship between the main pump current and temperature is in accordance with the theory, but the relationships between the current of auxiliary pump as well as measuring pump and temperature deviate from the theoretical relationship. The structure of the diffusion channel in the auxiliary pump is more complicated, which makes the slope of the curve increase; The active electrode in the measuring pump contains Pt and Rh elements, there is an oxidized weight gain of Rh at high temperature, and consider the high-temperature conductivity of the matrix zirconia, the slope of the curve increases at first and then decreases.Taken together, a more reasonable operating temperature range is 1 003.15-1 063.15 K, which can be in the case of good temperature control to further develop a good working performance of the NO_x sensor.

收稿日期: 2017-12-25; **收到修改稿日期:** 2018-02-28
作者简介: 陈 影(1995-), 女, 湖北武汉市人, 硕士研究生, 专业方向为大型车用 NO_x 传感器。

Keywords: NO_x sensor; pump current; operating temperature; oxidation weight gain

0　引　言

随着整个社会对环保问题的日益重视, 柴油车尾气中的氮氧化物 NO_x(包括 NO、NO_2) 的检测和治理问题受到广泛关注。NO_x 对城市空气污染影响极大, 其排放造成光化学污染, 还产生城市烟雾、酸雨等, 严重危害城市居民的健康[1]。目前各个国家和地区都重新制定了新的汽车燃料排放法规, 严格规范和限制了尾气中 NO_x 的排放量。车用 ZrO_2 基 NO_x 传感器的研发主要是为了解决 NO_x 的排放问题, 能够实现准确、快速地测定 NO_x 含量, 从而满足大气质量检测和环境保护的要求[2]。

德国大陆集团拥有非常成熟的 NO_x 传感器制备参数与技术, 目前已大批量商业生产, 在全球市场都具有独特的优势。在国内, 关于 NO_x 传感器的研究还处于初期阶段, 车用 NO_x 传感器生产比较落后, NO_x 传感器产品的关键技术一直为国外企业所垄断, 大部分 NO_x 传感器依赖于进口产品[3]。

目前, 有几类氮氧化物传感器已渐渐进入大众视野, 分别是使用半导体氧化物的阻抗型传感器、使用混合氧化物的电容型传感器和使用固态电解质的电势型和电流型传感器。根据生产需求, 需要制备出高温燃烧控制过程中使用的 NO_x 传感器, 因此, 固态电解质的电势型和电流型传感器使用更多, 该类传感器敏感机理比较简单, 输出信号只由电化学平衡和电极反应控制, 通常能在高温下工作, 同时具有足够高的敏感性和选择性[4]。按照检测原理, 将固态电解质型 NO_x 传感器分为 3 类, 分别为电势型 NO_x 传感器、混合电势型 NO_x 传感器和电流型 NO_x 传感器。近年来, 混合电势型传感器受到广泛的关注, 其在高温下依然有良好的灵敏度、应答时间和选择性, 适合在大气环境下进行检测[5]。

温度是影响 NO_x 传感器工作性能的一个重要因素, NO_x 传感器工作温度控制的高低影响着其工作时输出信号的准误, 为了使产品有更准确的输出信号, 需要控制 NO_x 传感器的工作温度在一个最佳范围内。本文通过实验测试在不同温度下的 NO_x 传感器主泵、辅助泵以及测量泵的泵电流曲线, 探究工作温度变化对泵电流信号的影响, 从而找出比较合理的工作温度范围。

1　ZrO_2 基 NO_x 传感器

1.1　NO_x 传感器工作原理

如图 1 所示, 柴油车用 NO_x 传感器是以 ZrO_2 为基体的[6], 复合了浓差型氧传感器[7]、电化学泵型氧传感器、小孔型极限电流型氧传感器[8]的基本原理, 配合一定的化学催化剂作用, 将 NO_x 从尾气中分离出来, 并将测量 NO_x 的含量转化为测量分解出 O_2 的含量。在芯片中有两个工作室, 在第一室中通过对氧泵施加一定的电压先除去尾气中的氧气, 使可燃性气体燃烧, 或者在氧分压极低的情况下, 泵入一定量的氧气; 在第二室中用 NO 还原剂还原 NO, 反应方程式为: $2NO \rightarrow N_2+O_2$, 测定分解产生的氧量, 从而可以计算出 NO_x 的含量[9-10]。

1.2　NO_x 传感器测试原理

NO_x 传感器的测量原理[11]如图 2 所示。在第一室内, 泵电流 I_{p0} 对应 NO_x 传感器主泵的泵电流值, 由于主泵源源不断抽走第一室中的氧气, 使氧气浓度降低, 因此 NO 与 NO_2 之间的化学平衡被打破,

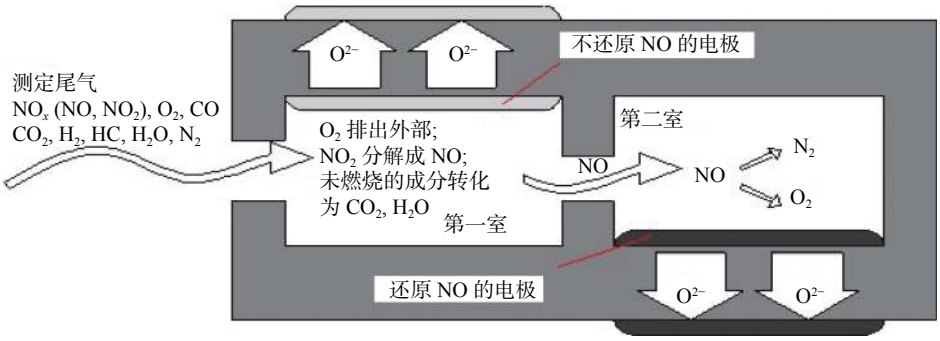


图 1　NO_x 传感器工作原理图

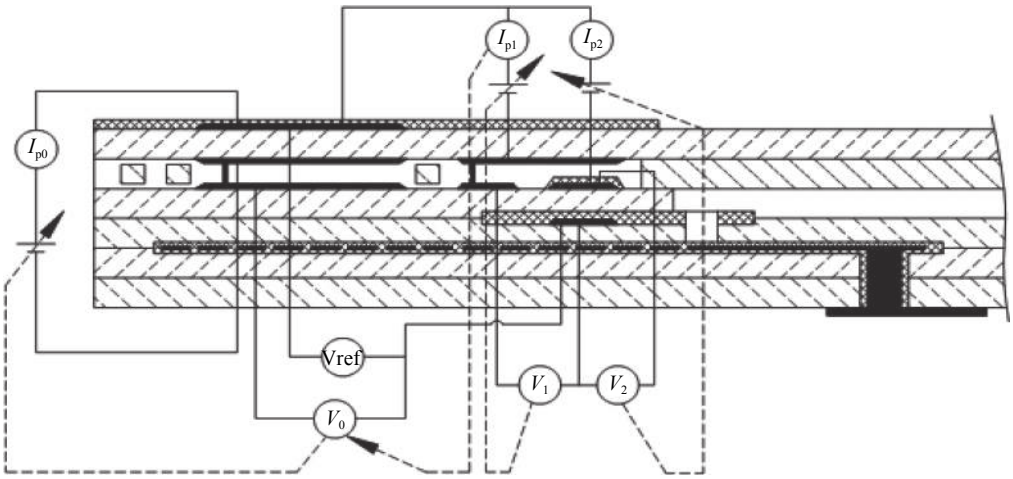


图 2 NO_x 传感器结构及检测电路图

在高温下发生下列反应：$2NO_2 \rightarrow 2NO+O_2$，导致 NO_2 分解。

在第二室内，泵电流 I_{p1} 对应 NO_x 传感器辅助泵的泵电流值，由于辅助泵进一步泵氧，第二室内氧气浓度进一步降低，剩余气体经过测量电极表面的扩散障，到达测量电极表面，在测量电极上 Pt 和 Rh 的催化作用下，尾气中的 NO 气体在测量电极上发生下列反应：$2NO \rightarrow N_2+O_2$，导致 NO分解。

NO 分解产生的氧气被测量泵泵走，泵电流 I_{p2} 到达极限电流值，NO_x 传感器经过在标准气室中标定后，就能得到测量泵的泵电流 I_{p2} 与 NO 的逐一对应的关系[12-13]。

2 实验测试

2.1 关联式的理论推导

泵电流 I 的表达式[14]为

$$I = 4FDS\,(P_0 - Pe)/(LR'T) \tag{1}$$

式中：F——法拉第常数，F=96 485 C/mol；

P_0——空气中的氧分压，P_0=0.21atm（1atm=101 325 Pa）；

P_e——达到极限电流时测量电极上的氧分压，P_e =0 atm；

S——扩散小孔的截面积，mm^2；

L——扩散小孔的长度，mm；

R'——气体常数，R'=8.314 J/(mol·K)；

T——传感元件的绝对温度，K；

D——氧气在狭缝和扩散障中的扩散系数，m^2/s。

若孔隙内气体扩散以菲克扩散（Fick diffusion）为主，则有效扩散系数 D_e[15]可以表示为

$$D_e = \varepsilon D_f/\tau = \varepsilon D_{air}/\tau \tag{2}$$

式中：D_f——菲克扩散有效扩散系数，m^2/s；

D_{air}——氧气在空气中的扩散系数，m^2/s；

τ——氧气在扩散障内部的曲折率，为常数；

ε——孔隙率，为常数。

孔隙率ε和曲折率τ可以通过测量获取并用来计算扩散系数[15]，D_{air} 则可由富勒—斯凯特洛—吉丁斯公式求解，主要针对低温到中温范围内非极性气体在空气中的扩散系数计算，其表达式为

$$D_{air} = \frac{10^{-3}T^{1.75}\sqrt{\left(\frac{1}{M_A}+\frac{1}{M_B}\right)}}{101\,325P\left(V_A^{1/3}+V_B^{1/3}\right)^2} \tag{3}$$

式中：P——系统压力，Pa；

M_A、M_B——组分 A 和 B 的分子量，g/mol；

V_A、V_B——组分 A 和 B 的分子扩散容积，mL。

将式（3）代入式（2）再与式（1）相整合，同时将常数都化简为参数 k，整理泵电流 I 的表达式为

$$I = kT^{0.75}\,(k > 0) \tag{4}$$

即理论上，泵电流 I 与温度 $T^{0.75}$ 成线性关系。

2.2 测试

为了探究工作温度变化对泵电流信号的实际影响，本文在自制的标准气室测试系统上，安装 NO_x 传感器芯片，使待测气体通过混气仪进入到传感器芯片，芯片另一端与电流表相连，再由纳芯模块和 CAN(controller area network) 分析仪接连到电脑上，从而测量主泵、辅助泵以及测量泵在不同温度下的泵电流值，测试系统装置示意图如图 3 所示。

在进行主泵测试时，只工作主泵，在物理上断开其他泵，同时通入气体总体积为 2 000 mL 的 O_2

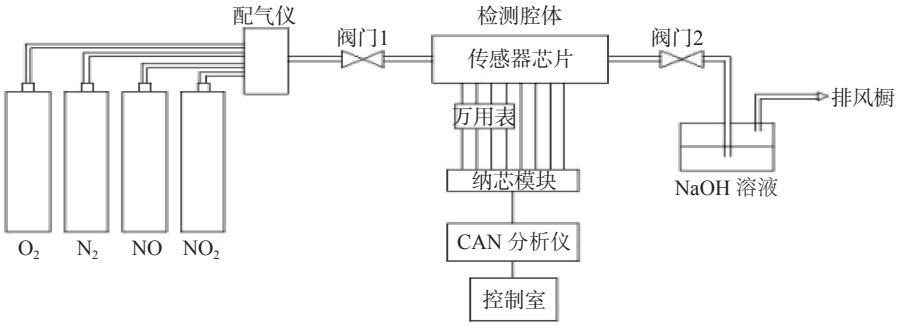
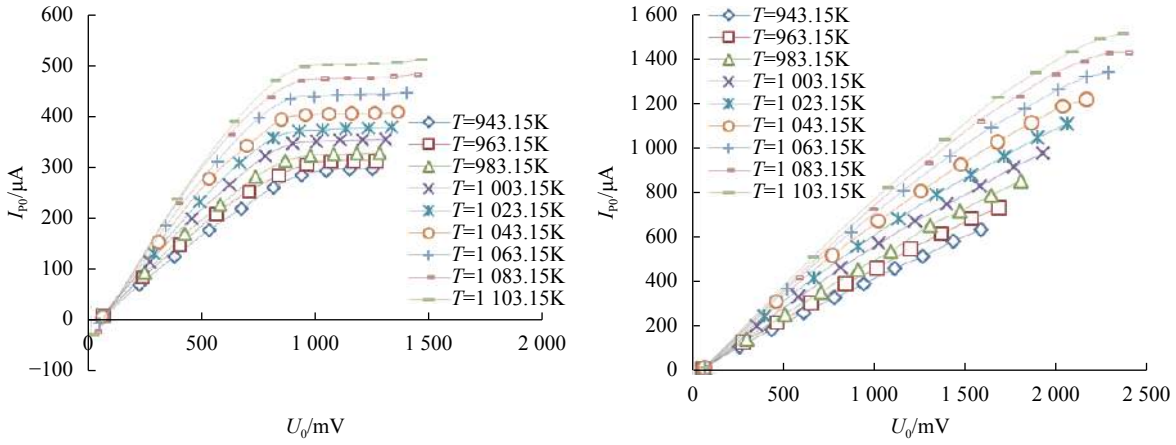


图 3　测试系统装置示意图

和 N_2, 设置温度由 943.15 K 逐步增加至 1103.15 K, 测量在每一种温度下的泵电流。辅助泵测试过程同主泵一致。测量泵测试过程只是将 O_2 换为 NO, 其他步骤不变。

3　实验数据与分析

主泵测试中氧气浓度为 1% 的数据如图 4(a) 所示, 氧气浓度为 3% 的数据如图 4(b) 所示。



(a) 氧气浓度为1%　　(b) 氧气浓度为3%

图 4　主泵电压与电流关系

当氧气浓度为 1% 时, 取泵电压为 1 100 mV 时的电流值, 当氧气浓度为 3% 时, 取泵电压为 1 500 mV 时的电流值, 分别作其泵电流与温度 $T^{0.75}$ 的曲线关系, 如图 5 所示。

由图 5 可以看出, 在两种氧浓度情况下, 主泵

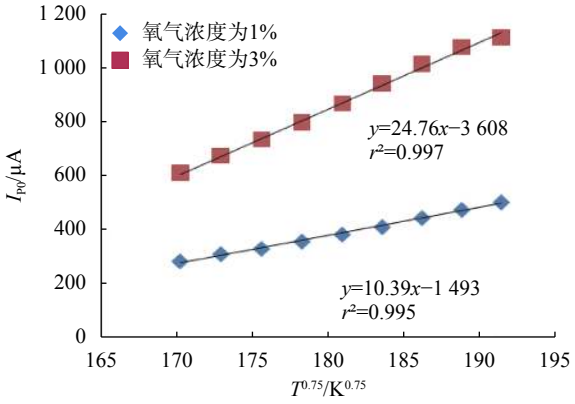


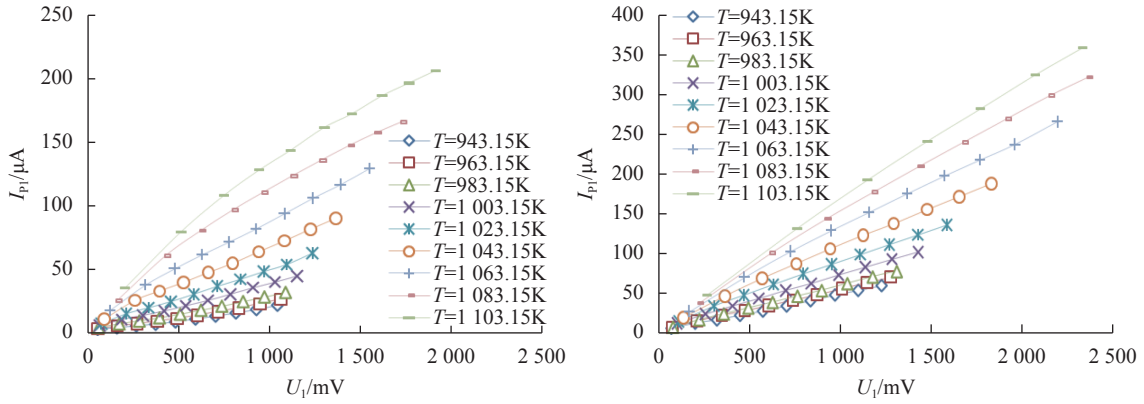
图 5　主泵泵电流与温度关系

泵电流 I_{p0} 与温度 $T^{0.75}$ 成良好的线性关系, 满足理论关系式。

辅助泵测试中氧气浓度为 1% 的数据如图 6(a) 所示, 氧气浓度为 3% 的数据如图 6(b) 所示。当氧气浓度为 1% 时, 取泵电压为 1 000 mV 时的电流值, 当氧气浓度为 3% 时, 取泵电压为 1 200 mV 时的电流值, 分别作其泵电流与温度 $T^{0.75}$ 的曲线关系, 如图 7 所示。

由图 7 可以看出, 在两种氧浓度情况下, 点与线的拟合偏差较大。因此, 采取分段拟合方法, 从左到右 3 个点为一段一共三段, 通过比较不同段的斜率来判断曲线变化趋势, 如图 8 所示。

由图 8 可知, 氧气浓度为 1% 时, 1、2、3 点拟合直线斜率 k_1=1.604, 4、5、6 点拟合直线斜率 k_2=5.396, 7、8、9 点拟合直线斜率 k_3=8.745; 氧气浓度为 3%



(a) 氧气浓度为1%　　(b) 氧气浓度为3%

图 6　辅助泵电压与电流关系

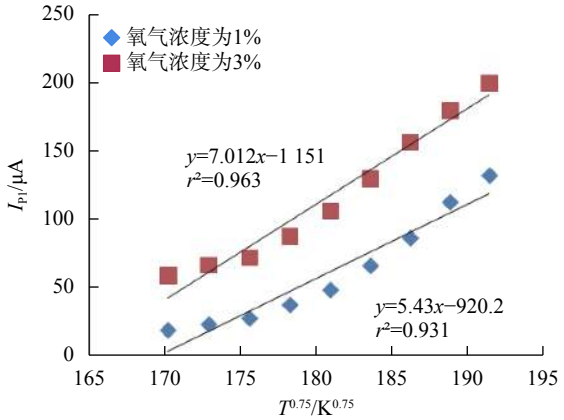
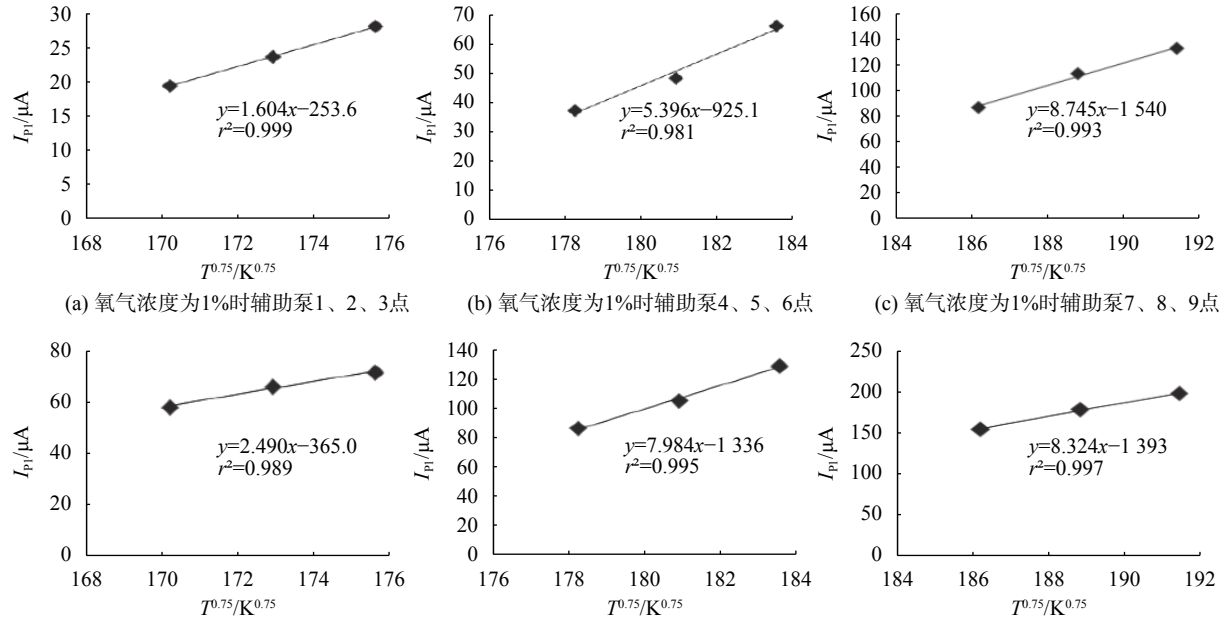


图 7　辅助泵泵电流与温度关系

时，1、2、3 点拟合直线斜率 k_4=2.490，4、5、6 点拟合直线斜率 k_5=7.984，7、8、9 点拟合直线斜率 k_6=8.324。该数据表明曲线斜率呈增大趋势，即辅助泵泵电流与温度 $T^{0.75}$ 的曲线斜率呈增大趋势。

测量泵测试中 NO 体积为 4mL 时的数据如图 9 所示。取泵电压为 900 mV 时的电流值，作其泵电流与温度 $T^{0.75}$ 的曲线关系，如图 10 所示。此时添加曲线趋势线为线性，很明显点与线的拟合偏差较大，因此，采取分段拟合方法，从左到右 3 个点为一段一共三段，通过比较不同段的斜率来判断曲线变化趋势，如图 11 所示。

由图可知，1、2、3 点拟合直线斜率 k_7=0.048，4、5、6 点拟合直线斜率 k_8=0.058，7、8、9 点拟合直线斜率 k_9=0.036，整体直线斜率呈先增大后减小趋势，即测量泵泵电流与温度 $T^{0.75}$ 的曲线斜率呈先增大后减小趋势。



(a) 氧气浓度为1%时辅助泵1、2、3点　(b) 氧气浓度为1%时辅助泵4、5、6点　(c) 氧气浓度为1%时辅助泵7、8、9点

(d) 氧气浓度为3%时辅助泵1、2、3点　(e) 氧气浓度为3%时辅助泵4、5、6点　(f) 氧气浓度为3%时辅助泵7、8、9点

图 8　辅助泵泵电流与温度关系

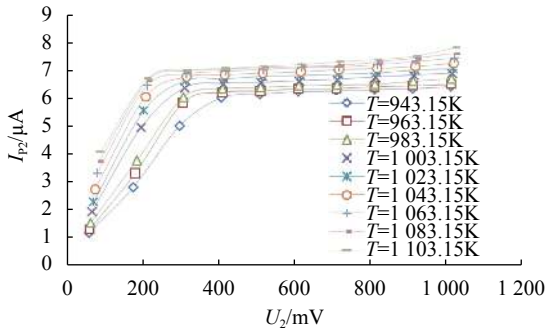


图 9　测量泵电压与电流关系

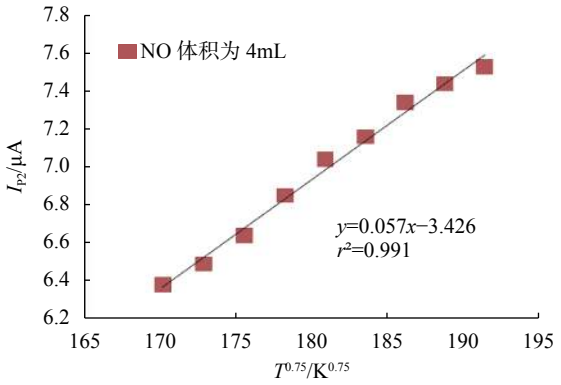


图 10　测量泵泵电流与温度关系

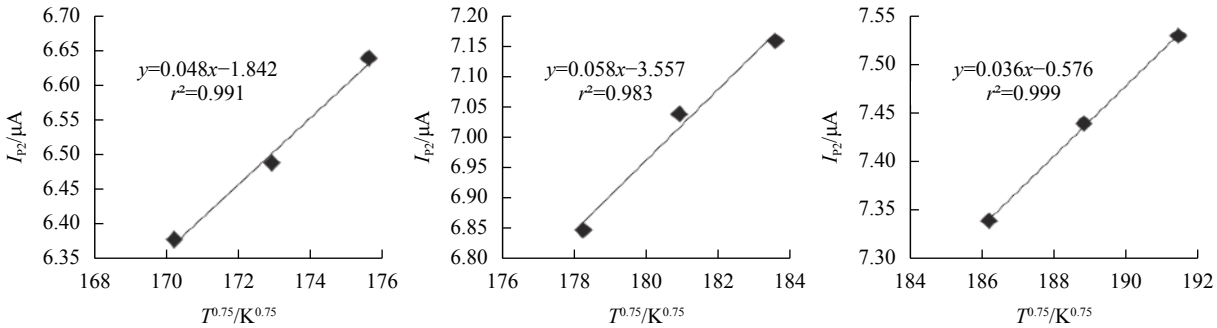
对上述数据进行分析,在误差允许范围内, 主泵泵电流与温度的关系与理论关系一致, 而辅助泵和测量泵泵电流和温度的关系与理论关系有所偏差。辅助泵泵电流与温度 $T^{0.75}$ 的曲线斜率呈增大趋势, 分析原因可能为辅助泵扩散通道较长, 一开始温度相对比较低, 气体由第一空腔通过扩散通道进入第二空腔速度较慢, 使得泵电流在温度为 943.15 ~ 983.15 K 之间时增长速度较慢; 随着温度升高, 气体进入第二空腔速率加快并且稳定, 基体二氧化锆导电性能也随温度上升而增强, 泵电流在温度为 1003.15 ~1043.15 K 之间时增长速度达到稳态; 温度继续升高, 可能导致气体扩散通道狭缝结构不稳定, 发生膨胀现象, 使得泵电流在温度为 1063.15~1103.15 K 之间时更快地增大。测量泵泵电流与温度 $T^{0.75}$ 的曲线斜率呈先增大后减小趋势, 分析原因为主泵和辅助泵所用电极为非活化电极, 非活化电极是在 Pt 电极中添加了一定量的 Au, 而测量泵所用电极为活化电极, 其主要成分为 Pt 和 Rh, 当工作温度升高时, 就会出现活化电极中 Rh 的氧化增重问题, 如表 1 所示。

表 1　氧化增减重温度范围与 Pt/Rh 质量比的关系

Pt/Rh/(wt%)	增重温度范围/℃	减重温度范围/℃	质量变化/mg
0/100	600~1 080	1 080~1 200	大约 9.5
10/90	700~1 020	1 020~1 140	大约 7.5
25/75	800~1 000	1 000~1 100	大约 5.0
50/50	800~960	960~1 070	大约 3.5
75/25	840~920	920~1 000	大约 1.0
90/10	质量无增加	质量无减少	0
100/0	质量无增加	600~800	大约–1

由表可知, 在不同 Pt/Rh 质量配比下, 由 Rh(Rh_2O_3)的氧化引起质量增加的温度范围, 再还原成金属而造成质量减少的温度范围, 以及质量变化的跨度。

本实验中采用的活化电极浆料是 Pt/Rh=50/50wt% 的成分, 由表 1 可知在 800~960℃ 之间有 Rh 的氧化增重现象, 从而导致活化电极材料成分发生变化, 电极反应面积变化, 信号波动, 使得温度较高时(实验中是 1063.15~1103.15K)曲线斜率呈减小的趋势, 而温度较低时(实验中是 943.15~1063.15K), 不存在 Rh 的氧化增重情况, 基体二氧化锆导电性能随温度升高而增大, 曲线斜率呈增大趋势。



(a) NO体积为4mL时1、2、3点　(b) NO体积为4mL时4、5、6点　(c) NO体积为4mL时7、8、9点

图 11　测量泵泵电流与温度关系的分段拟合曲线

4 结束语

ZrO_2 基 NO_x 传感器的工作温度对泵电流信号有影响，主泵泵电流 I_{p0} 与温度 $T^{0.75}$ 成良好的正线性关系，与理论关系式相符合；辅助泵中扩散通道结构较复杂，使得曲线斜率呈增大趋势；测量泵中活化电极含有 Pt、Rh 元素，高温下 Rh 有氧化增重现象，同时考虑基体二氧化锆高温导电性能，使得曲线斜率呈先增大后减小趋势。因此，ZrO_2 基 NO_x 传感器的工作温度不宜过高，也不宜过低，从本实验中可以看出比较合理的工作温度范围为 1003.15~1063.15K。

参考文献

[1] 徐景, 龚雪飞, 张帆, 等. 基于氮氧传感器的 NO_x 气体测量仪设计[J]. 传感器与微系统, 2015, 34(3): 90-93.

[2] 赵海燕, 王岭, 陈嘉庚, 等. 汽车尾气用 NO_x 传感器[J]. 传感器与微系统, 2007, 26(1): 8-10.

[3] 黄海琴, 谢光远, 王杏, 等. ZrO_2 基电化学 NO_x 传感器非活化电极浆料的研究[J]. 武汉科技大学学报, 2012, 35(1): 41-43.

[4] ZHUIYKOV S, MIURA N. High-temperature NO_x sensors using zirconia solid electrolyte and zinc-family oxide sensing electrode[J]. Solid StateIonics, 2002, 152-153(EXI-EX10): 801-807.

[5] MIURA N, RAISEN T, LU G. Highly selective CO sensor using stabilized and a couple of oxide electrodes[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 1998, 47(1-3): 84-91.

[6] REILLY S A O, DAUNERT S, BACHAS L G. Nitrogen oxide gas sensor based on a nitrite-selective electrode[J]. Sens and Actuators B, 1991: 12-15.

[7] 罗志安, 肖建中, 夏风, 等. 平板式二氧化锆氧传感器的研究进展[J]. 传感器技术, 2004, 23(8): 4-8.

[8] 王务林, 冯长根, 赵航, 等. 一种汽车用氧传感器的研制[J]. 机械工程学报, 2003, 35(10): 152-155.

[9] 唐玲, 李乐. 电极极化及其对 NO_x 传感器剩余氧气浓度的影响[J]. 安庆师范学院学报, 2007, 13(4): 37-41.

[10] HORISAKA S, LEE S J. NO_x sensor: US 2009/0242401 A1[P]. 2009-10-01.

[11] BAIER G, SCHULE V, VOGEL A. Non-Nernstian zirconia sensors for combustion control[J]. Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process, 1993(57): 51-56.

[12] FUJITA H, SHINDO H. Gas sensor, NO_x sensor and method of manufacturing gas sensor: US 2009/0242400 A1[P]. 2009-10-01.

[13] NAKASONE O, SASAKI Y. Method of correcting output of NO_x sensor: US 2008/0237064 A1[P]. 2008-10-02.

[14] 赵芃. 宽域氧传感器结构与性能相关性研究[D]. 武汉: 武汉科技大学 2017.

[15] 邓琴琴, 杨旭东. 温度对多孔建材中 VOC 扩散系数的影响研究[J]. 建筑科学, 2011, 27(6): 68-69.

(编辑:徐柳)

(上接第 82 页)

[11] 强承魁, 秦越华, 丁永辉, 等. 徐州地区麦田土壤和小麦籽实重金属污染特征分析[J]. 生态环境学报, 2016, 25(6): 1032-1038.

[12] HAKANSON L. An ecological risk index for aquatic pollution-control. A sedimentologica approach[J]. Water Research, 1980, 14(8): 975-1001.

[13] EFFENDI H, KAWAROE M, MURSALIN, et al. Ecological Risk Assessment of Heavy Metal Pollution in Surface Sediment of Mahakam Delta, East Kalimantan[J]. Procedia Environmental Sciences, 2016, 33: 574-582.

[14] 贾英, 方明, 吴友军, 等. 上海河流沉积物重金属的污染特征与潜在生态风险[J]. 中国环境科学, 2013, 33(1): 147-153.

[15] 雷沛, 张洪, 单保庆. 丹江口水库典型库湾及支流沉积物重金属污染分析及生态风险评价[J]. 长江流域资源与环境, 2013, 22(1): 110-117.

[16] 国家环境保护总局. 土壤环境监测技术规范:HJ/T166-2004[S].北京: 中国环境科学出版社, 2004.

[17] 吴洋, 杨军, 周小勇, 等. 广西都安县耕地土壤重金属污染风险评价[J]. 环境科学, 2015, 36(8): 2964-2971.

[18] 安华强, 张炳奎. 南通市农业土壤和粮食中金属元素背景值的调查[J]. 环境科学与技术, 1989(2): 27-31.

[19] 阿吉古丽·马木提, 麦麦提吐尔逊·艾则孜, 艾尼瓦尔·买买提. 新疆焉耆县耕地土壤重金属的空间分布及来源解析[J]. 环境监测管理与技术, 2018, 30(3): 12-16.

[20] 王美, 李书田. 肥料重金属含量状况及施肥对土壤和作物重金属富集的影响[J]. 植物营养与肥料学报, 2014, 20(2): 466-480.

[21] 师荣光, 郑向群, 龚琼, 等. 农产品产地土壤重金属外源污染来源解析及防控策略研究[J]. 环境监测管理与技术, 2017, 29(4): 9-13.

(编辑:李刚)