

## 第三章 HTCC氧传感器

4.1 概述

4.2 浓差电池氧传感器

4.3 极限电流氧传感器

4.4 分压型氧传感器

## 4.1 概述----氧传感器的应用

**(1) 氧传感器分类及应用**

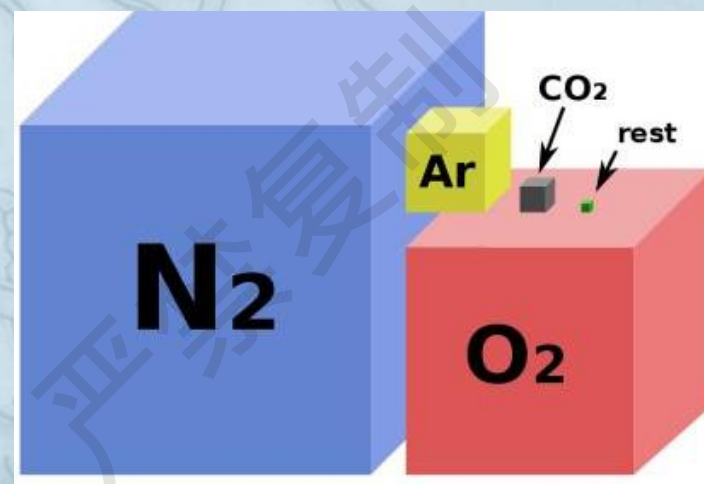
**(2) 固体电解质**

**(3) HTCC工艺及特点**

## 4.1 概述----氧传感器的应用

### 氧气应用

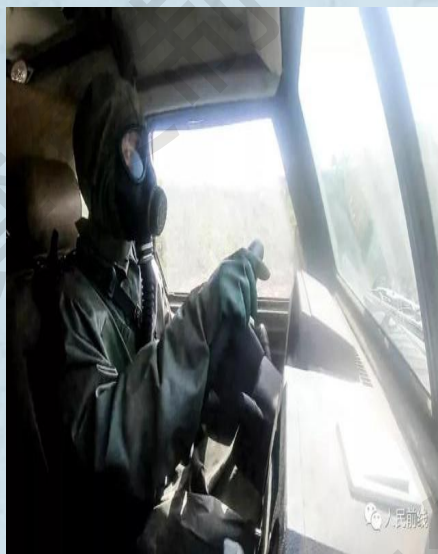
◆ 食物 水 氧气





## 4.1 概述----氧传感器的应用

### (1) 军事上的应用



美军未解决F22战机供氧问题，因缺氧两次停飞



## 4.1 概述----氧传感器的应用

### (2) 工业上的应用



钢液快速定氧



## 4.1 概述----氧传感器的应用

### (3) 环境保护



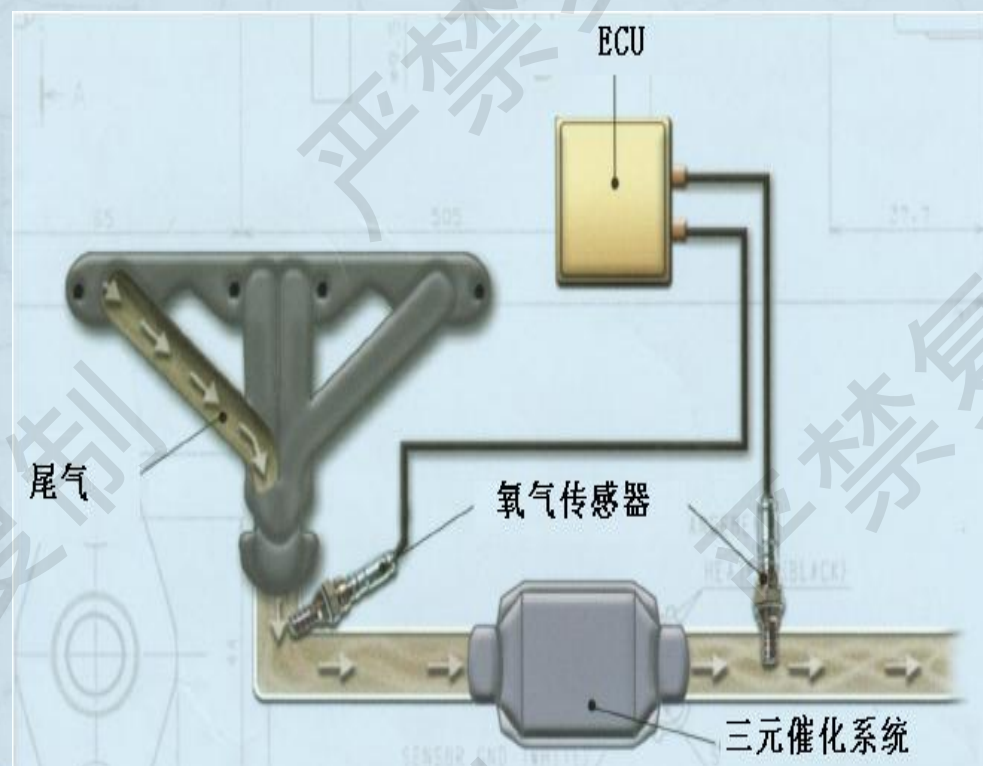
光化学烟气、雾霾、碳粉尘



## 4.1 概述----氧传感器的应用

### (4) 尾气排放

**空燃比**是指混合气中空气质量与燃料质量之比，通常用每克燃料燃烧时所消耗的空气的克数来表示。理论空燃比是指将燃料完全燃烧所需要的最少空气和燃料质量之比，汽油的理论空燃比大体约为14.7，即燃烧1g汽油需要14.7g的空气。



## 4.1 概述----氧传感器的应用

### (4) 尾气排放

**氧传感器应用：**汽车在发动机排放系统中都装有**三元催化转换器**，以降低排放污染。**空燃比**一旦偏离理论空燃比(14.7:

1)，三元催化剂对CO，HC和NO<sub>x</sub>的净化能力急剧下降。故在排气管中插入氧传感器，根据排气中的氧浓度测定空燃比，向微机控制装置发出反馈信号，以控制空燃比收敛于理论值。

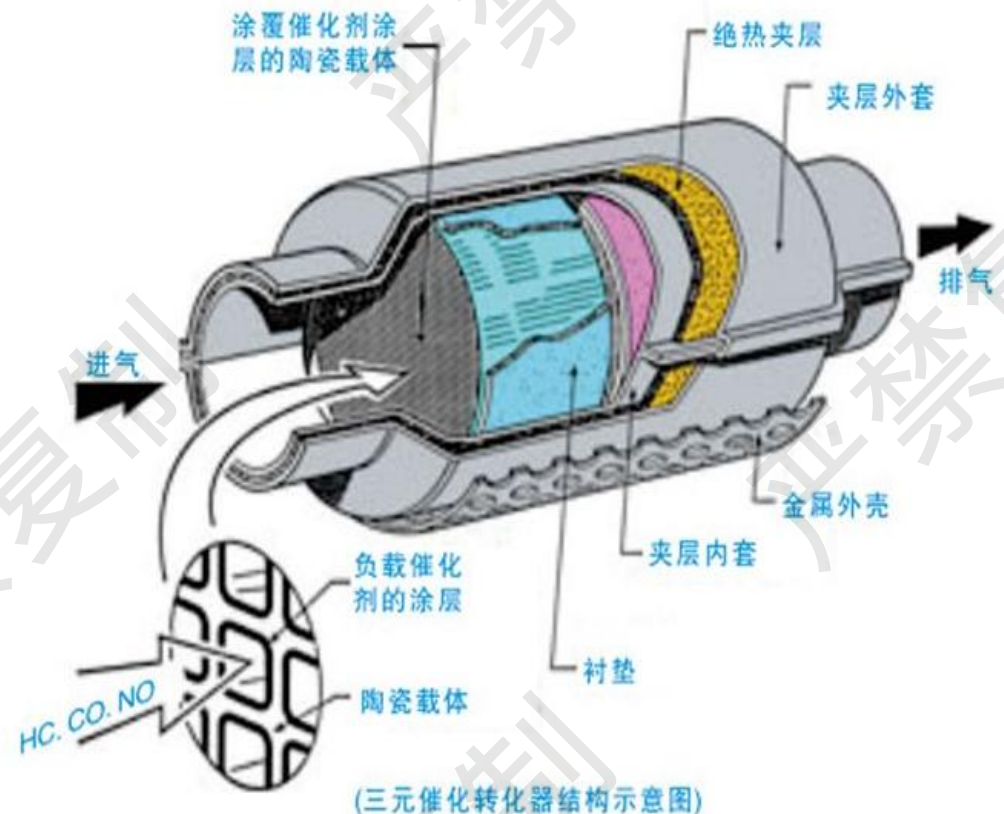
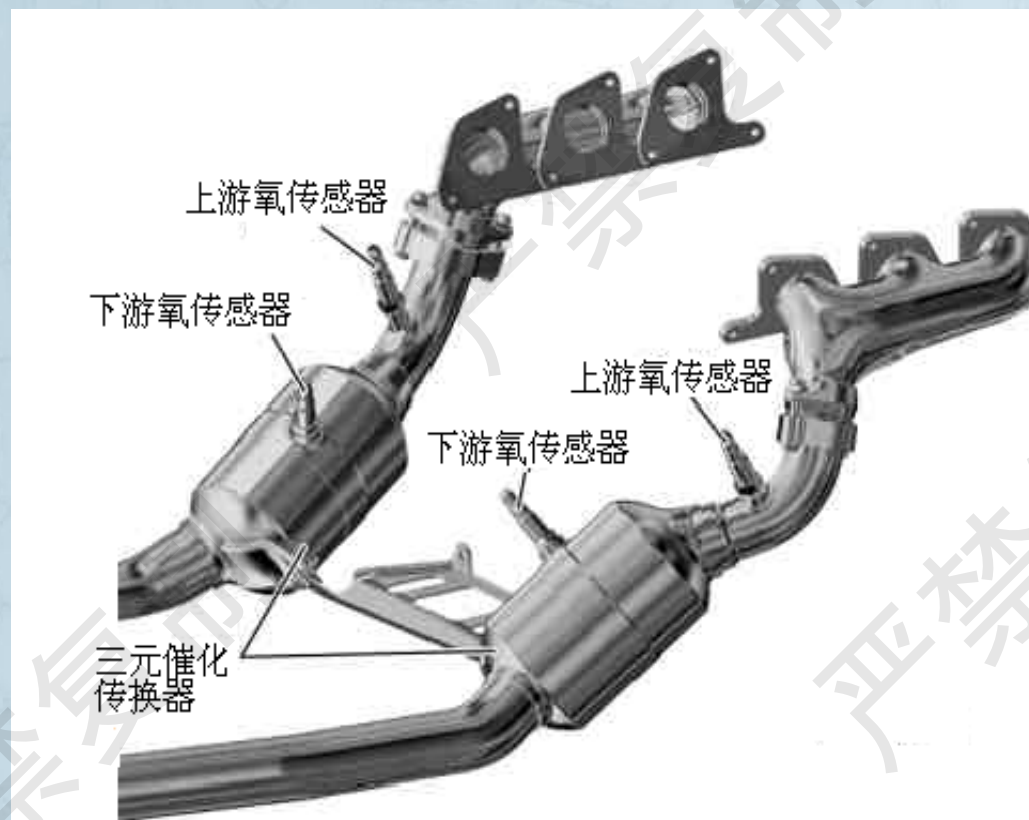
#### **氧传感器功能：**

- 1) 控制空燃比，降低尾气排放，达到排放标准；
- 2) 使三元催化系统达到最佳工作状态，有效降低排放污染
- 3) 节省燃油消耗量。



## 4.1 概述----氧传感器的应用

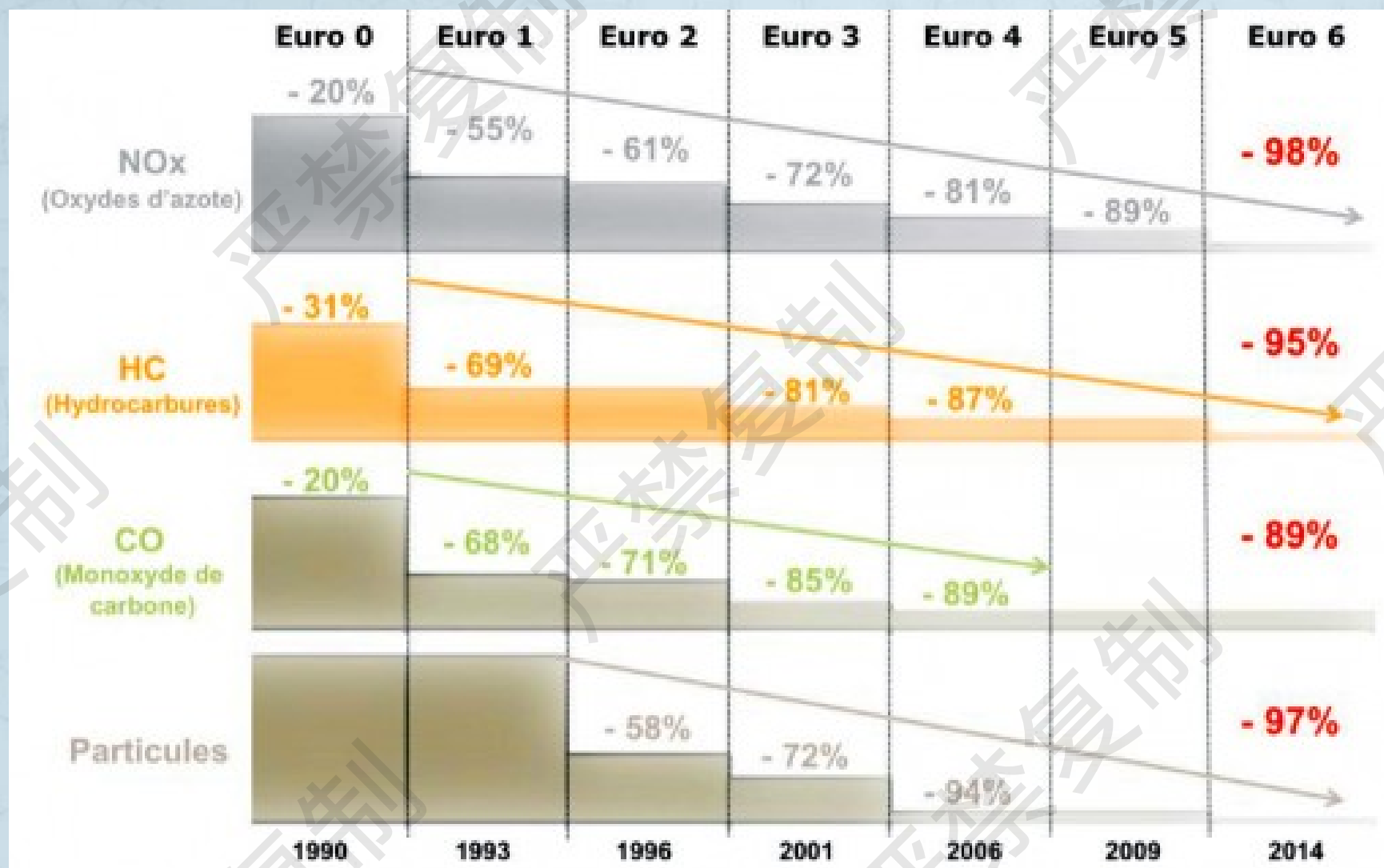
### (4) 尾气排放



利用含有铂(Pt)、钯(Pd)、铑(Rh)等贵金属的催化剂在自身温度 $300 \sim 815^{\circ}\text{C}$ 下将发动机排出废气中的  $\text{NO}_x$ 、HC、CO 进行氧化反应转化为无害的 $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CO}_2$ 气体，从而实现了对废气的净化。

## 4.1 概述----氧传感器的应用

### 欧洲汽车尾气排放标准历年变化



2017年1月1日起，“国五”排放标准在全国范围内正式实施

2019（20）年7月1日轻型汽车执行国VI A排放标准，2023年7月1日轻型汽车将执行国VI B排放标准。



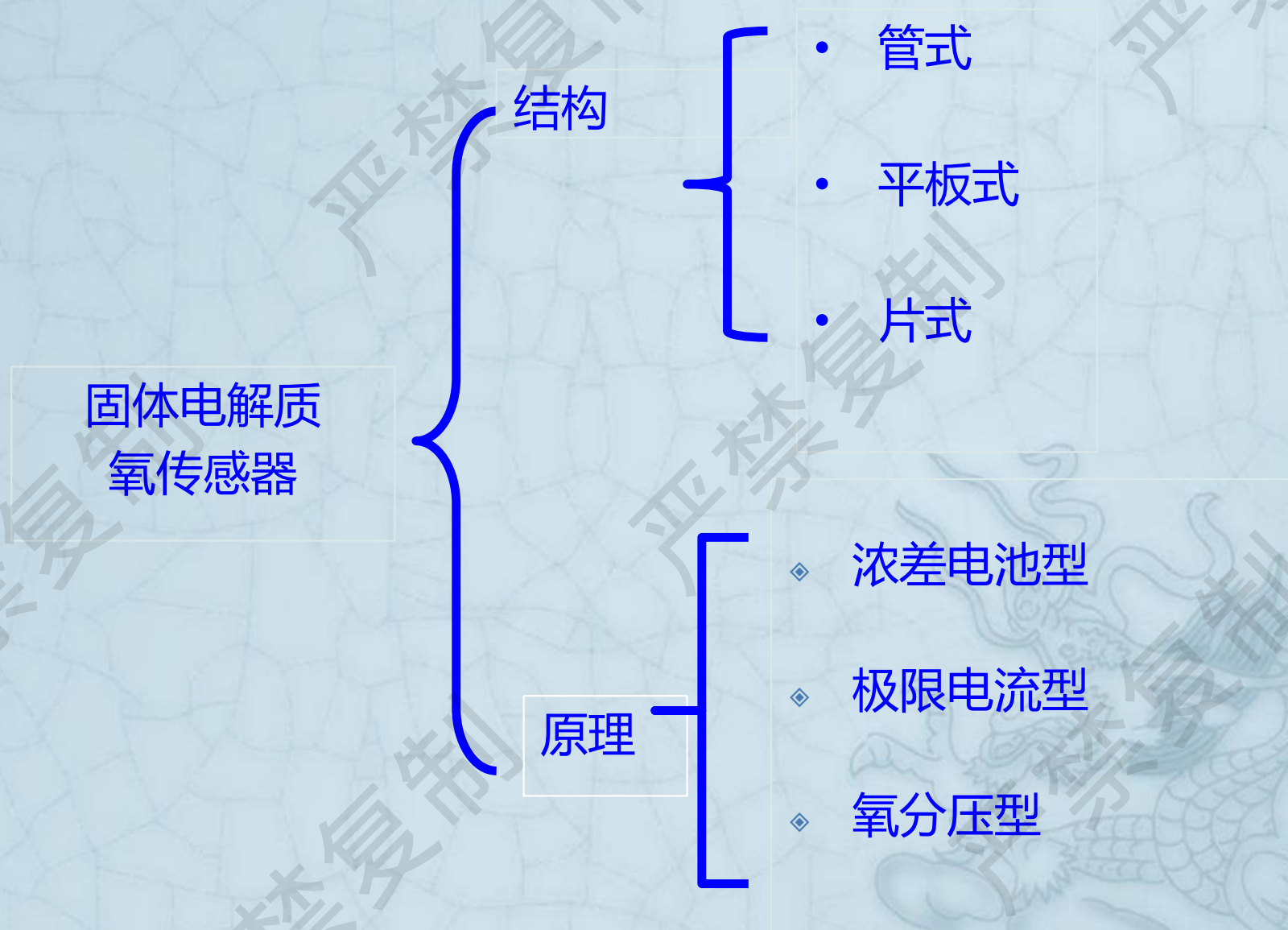
## 4.1 概述----氧传感器的分类

### (1) 按氧气敏感机理分类

- 磁型
- 半导体型
- 常温电化学型
- 固体电解质型
- 光学型

## 4.1 概述----氧传感器的分类

### (2) 固体电解质氧传感器分类





## 4.1 概述----氧传感器的分类

### (2) 固体电解质氧传感器分类



浓差电池氧传感器



极限电流氧传感器



氧分压传感器



电化学氧传感器

## 4.1 概述----固体电解质

### (1) 定义

**固态电解质：**在一定的温度下，表现出明显的离子导电性的离子导体称为固态电解质。

**离子导电率：**衡量固态电解质导电性能的重要参数，它随温度升高而增大。

**导电机制：**与本身的缺陷有关，是由晶格中离子或离子空位的迁移产生的。

**分类：**根据导电离子的极性分为阳离子固态电解质和阴离子固态电解质

**氧化钇稳定氧化锆（钇稳定氧化锆）：**在高温下化学稳定性、热稳定性、机械稳定性、粘合性良好，是全球范围内应用最多的固态电解质，广泛应用于气体传感器、固体氧化物燃料电池(SOFC)、微小型电池。



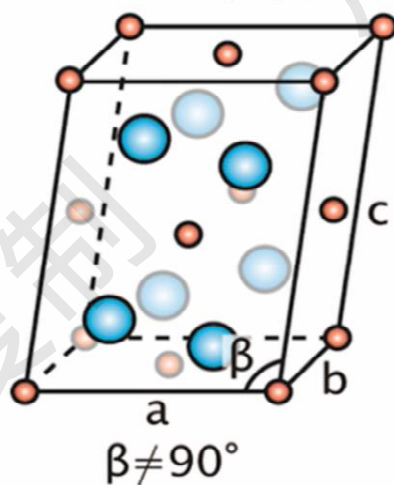
## 4.1 概述----固体电解质

### (2) $\text{ZrO}_2$ 晶体结构

(纯) 氧化锆不同晶型在常压条件下的相变规律

monoclinic

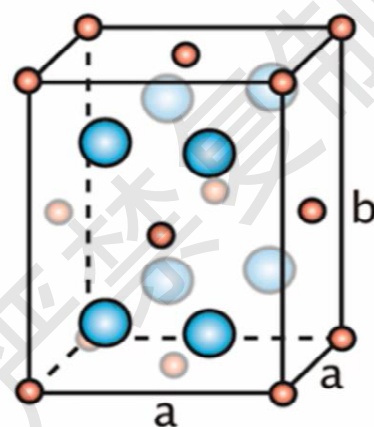
单斜相



$1170^\circ\text{C}$

tetragonal

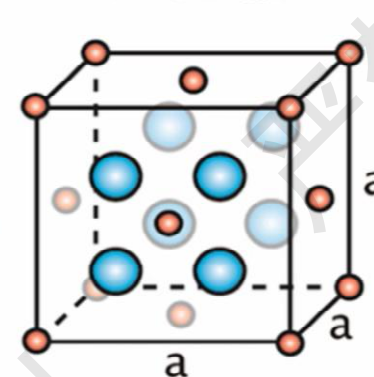
四方相



$2370^\circ\text{C}$

cubic

立方相

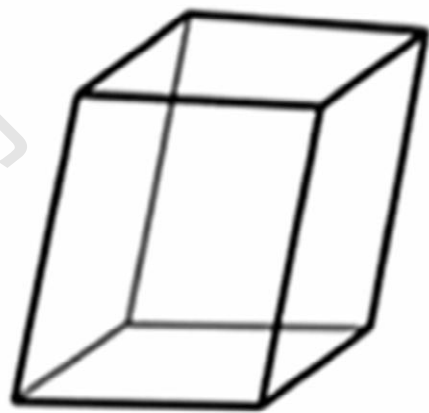


## 4.1 概述----固体电解质

### (2) $\text{ZrO}_2$ 晶体结构

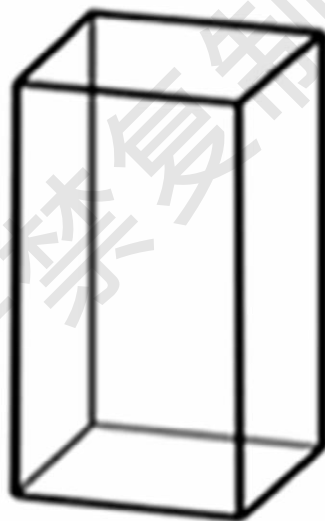
(纯) 氧化锆 (理想) 的晶体结构

monoclinic  
单斜相



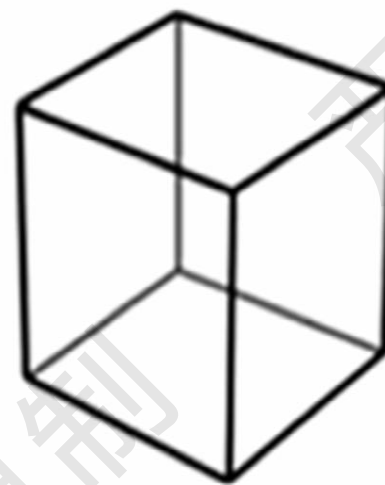
$a \neq b \neq c$   
两个夹角 =  $90^\circ$   
另外一个 =  $99.2^\circ$

tetragonal  
四方相



$a = b = 0.5074\text{nm}$   
 $c = 0.5188\text{nm}$   
三个夹角 =  $90^\circ$

cubic  
立方相



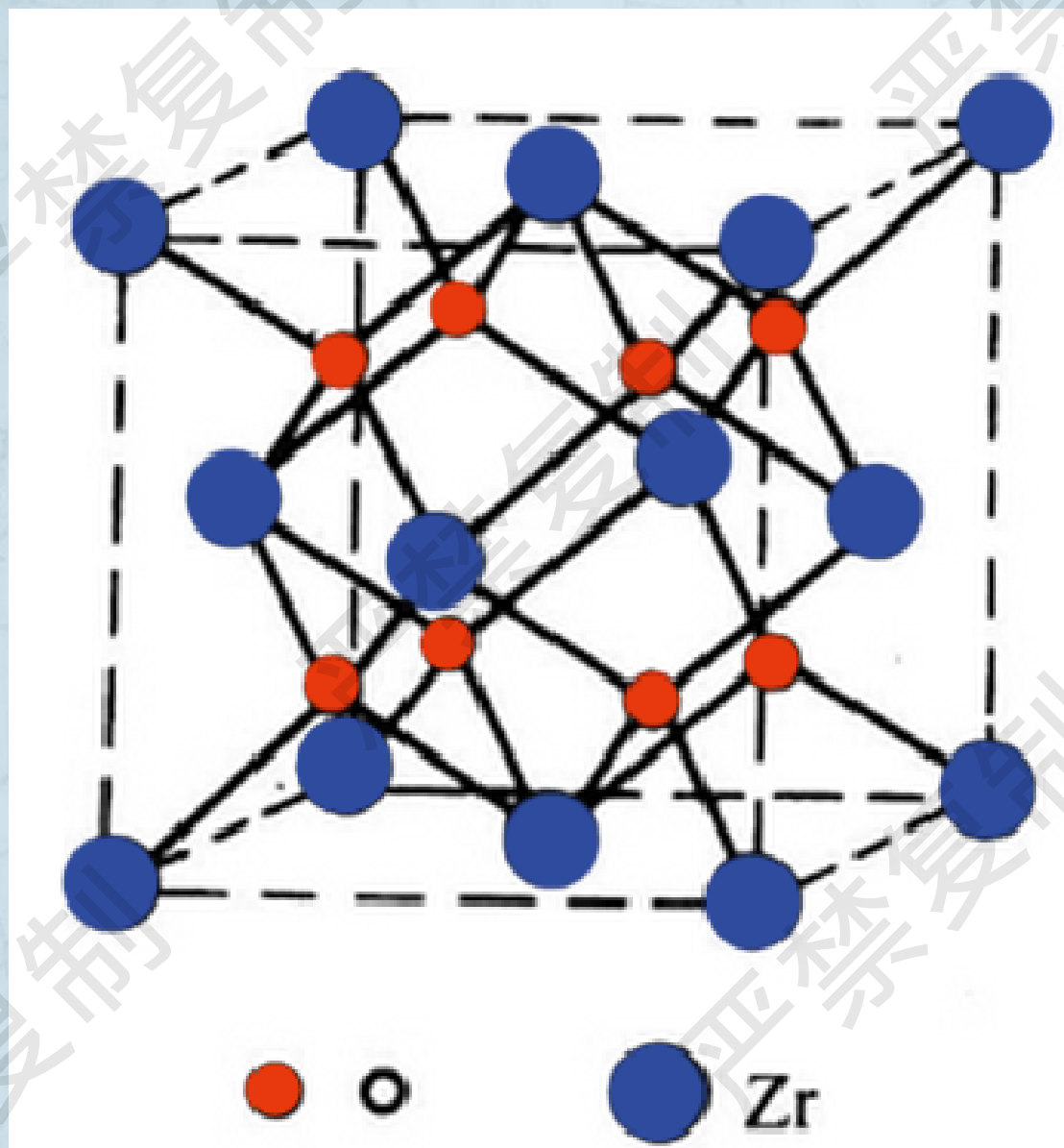
$a = b = c = 0.5117\text{nm}$   
三个夹角 =  $90^\circ$

以锆离子 (阳离子  $\text{Zr}^{4+}$ ) 组成的点阵为参照



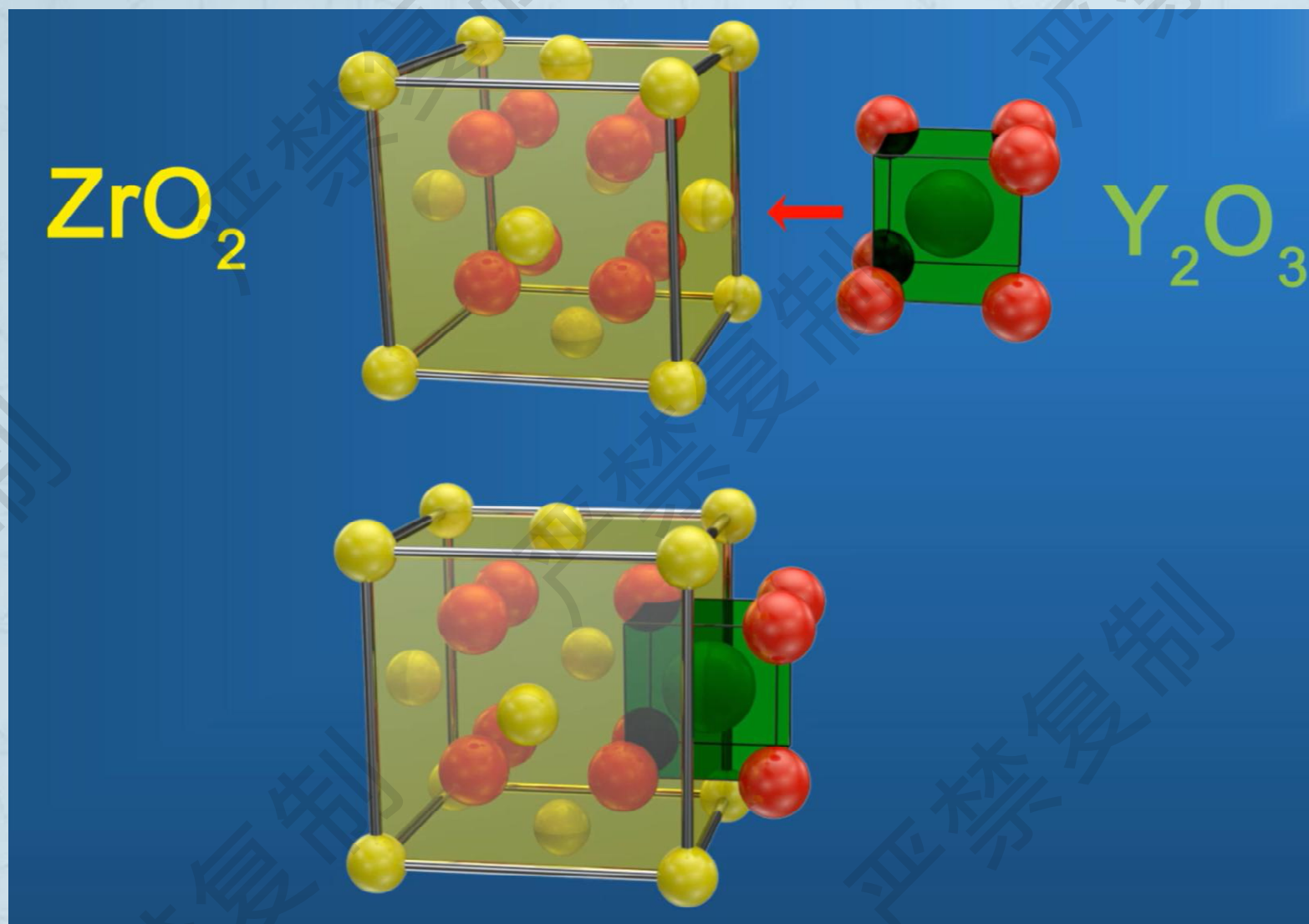
## 4.1 概述----固体电解质

### (2) $\text{ZrO}_2$ 晶体结构



## 4.1 概述----固体电解质

### (3) 钇稳定氧化锆 (YSZ) 晶体结构



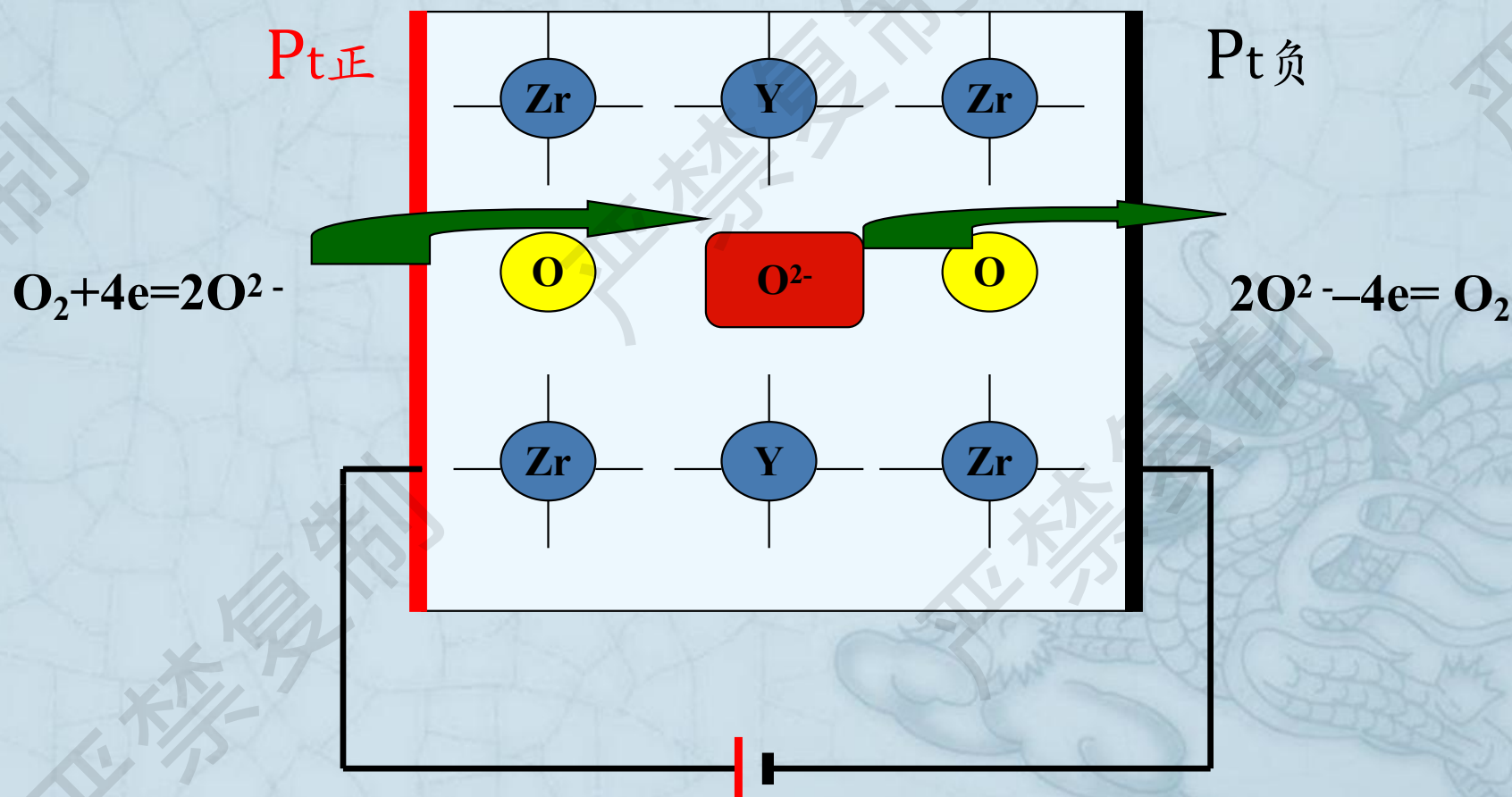
稳定晶体结构、提高氧离子传导性能和提高化学稳定性



## 4.1 概述----固体电解质

### (4) $\text{ZrO}_2$ 固体电解质离子导电模型

2个 $\text{Zr}^{4+}$ 离子被替换成2个 $\text{Y}^{3+}$ ,晶体会自动产生氧离子空位,保持电中性。在高温下 $\text{O}^{2-}$ 在晶格中的传导很大程度上依赖于氧离子空位的数量,由于晶体中大量存在的氧离子空位,使氧化锆产生了很好的氧离子导电性。



## 4.1 概述----固体电解质

### (5) YSZ (钇稳定氧化锆) 的合成



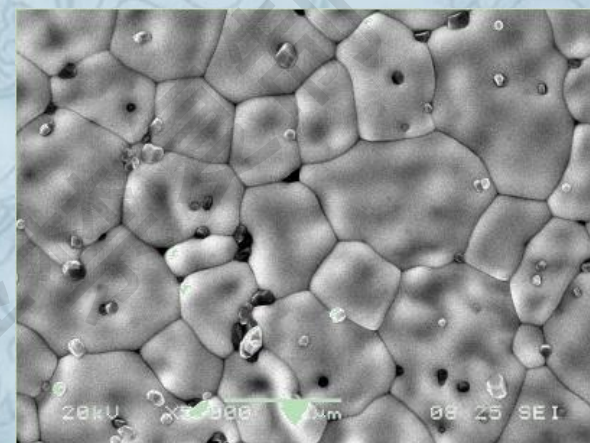
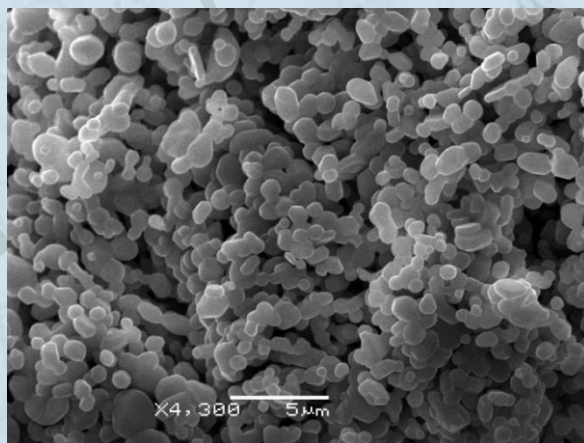
粉体



流延膜



盐原料

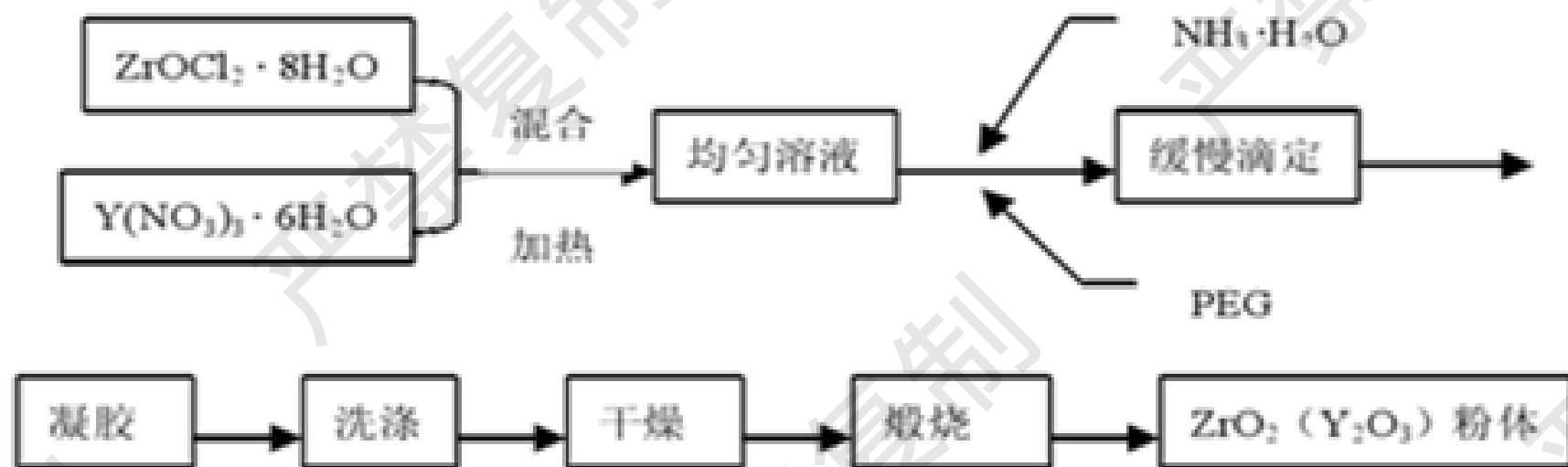


钇稳定氧化锆固体电解质合成材料



## 4.1 概述----固体电解质

### (5) YSZ (钇稳定氧化锆) 的合成

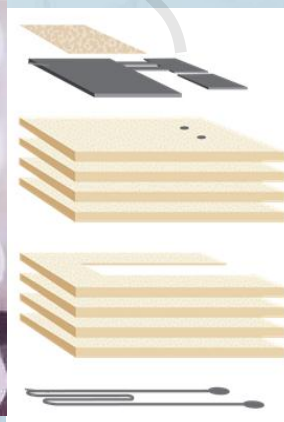
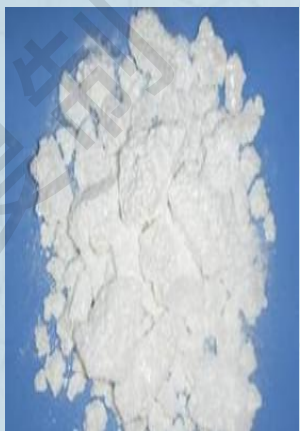


氨水共沉淀法制备 YSZ 纳米粉体工艺流程



## 4.1 概述----HTCC工艺

**高温共烧陶瓷：** *High-temperature co-fired ceramics* (HTCC)，将未烧结的流延陶瓷材料叠层在一起，通过高温烧结制成多层电路的集成式陶瓷。





## 4.1 概述----HTCC工艺

HTCC特点:

特别适合成型0.2mm—3mm厚度的膜片状陶瓷制品，生产此类产品具有速度快、自动化程度高、效率高、产品组织结构均匀、质量好等诸多优势。

流延成型主要应用于  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 **$\text{ZrO}_2$** 、 $\text{AlN}$  氧化物陶瓷。

**$\text{ZrO}_2$ 固体电解质氧传感器就是用这样的工艺制造而成**

## 4.1 概述----HTCC工艺

- (1) **制备浆料**：将陶瓷粉料与有机黏结剂混合，形成高粘度的浆料。
- (2) **流延成型**：使用流延法将浆料制成生瓷带，通过控制刮刀与基带的距离来控制生瓷带的厚度。
- (3) **干燥生陶瓷基片**：让生瓷带在一定的温度和湿度条件下干燥，形成具有一定强度的生胚。
- (4) **钻导通孔**：根据电路设计需要，在生胚上钻出导通孔。
- (5) **丝网印刷**：使用丝网印刷技术，在生胚上印刷线路和填充导通孔。
- (6) **叠层烧结**：将印刷好的生胚层叠起来，在高温下烧结，形成多层陶瓷结构。
- (7) **后处理**：对烧结后的陶瓷基板进行切片和其他必要的后处理，如打磨、检验等。

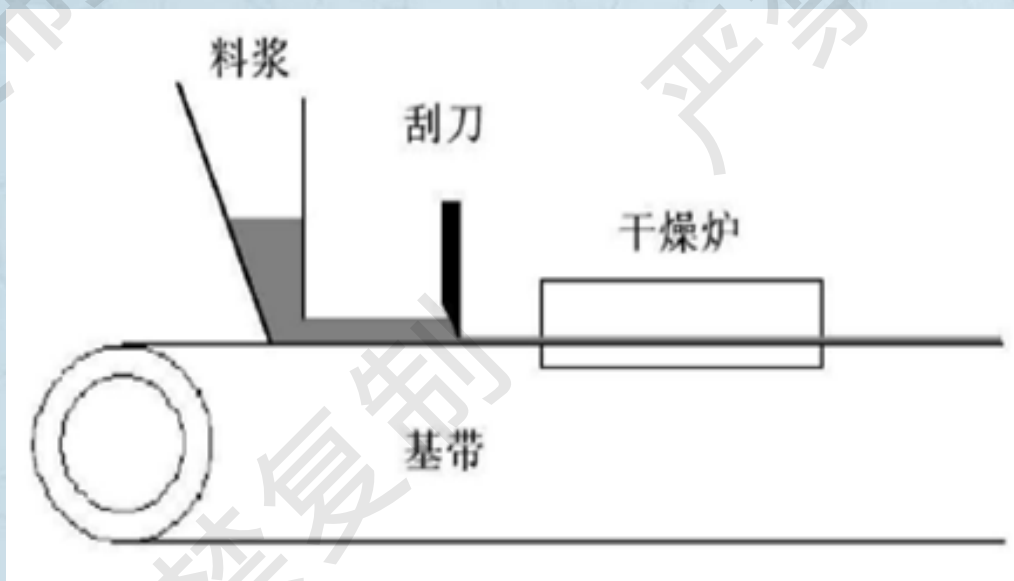
HTCC的制造过程通常在900℃以下进行放胶处理，然后在1500-1800℃的高温下完成烧结过程。



## 4.1 概述----HTCC工艺

### HTCC工艺-流延成型工艺

首先把粉碎好的粉料与粘结剂、增塑剂、分散剂、溶剂混合制成具有一定黏度的料浆，料浆从料斗流下，被刮刀以一定厚度刮压涂敷在专用基带上，经干燥、固化后从上剥下成为生坯带的膜，然后根据成品的尺寸和形状需要对生坯带作冲切、层合等加工处理，制成待烧结的毛坯成品。

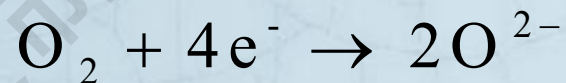


## 4.2 浓差电池氧传感器

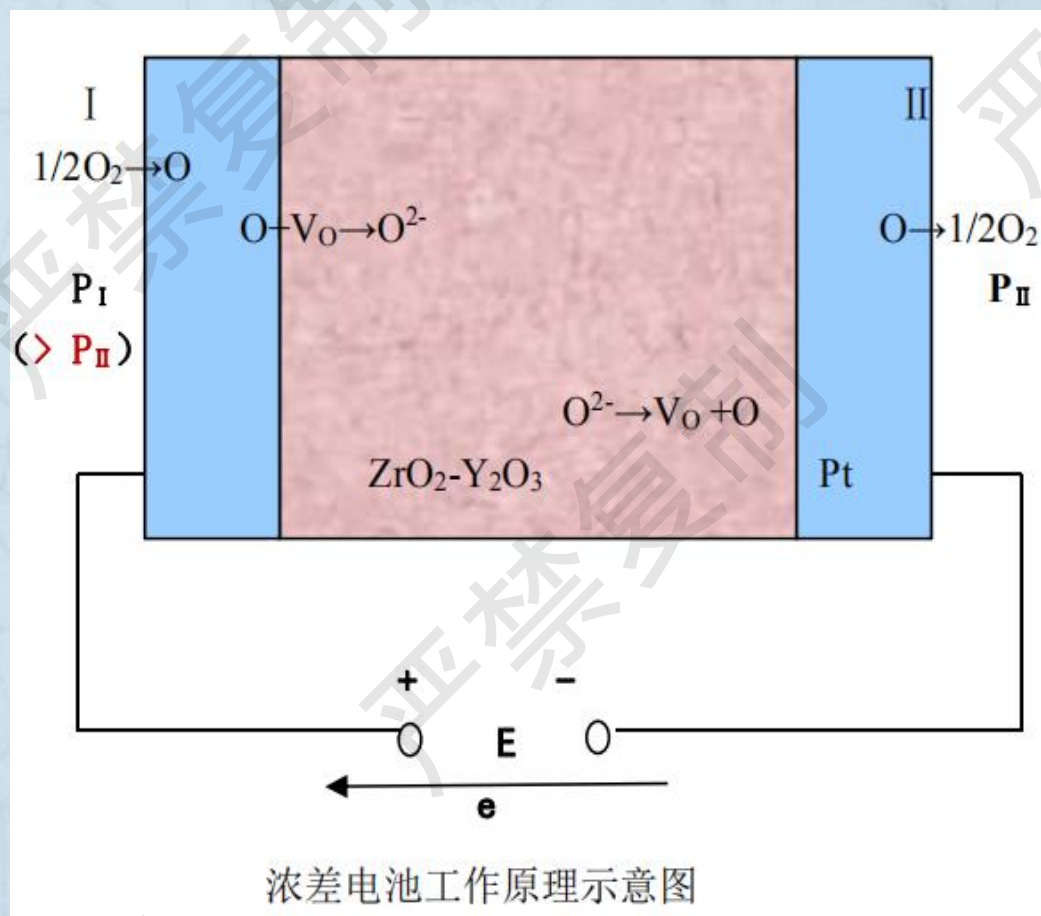
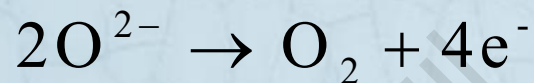
### (1) 浓差（电池型）氧传感器的敏感机理

若芯片两端的氧分压 ( $P_{O_2}$ ) 不同, 假定  $P_{O_2}(1)$  大于  $P_{O_2}(2)$ , 高氧分压  $P_{O_2}(1)$  侧的  $O_2$  透过多孔铂电极, 在  $ZrO_2$  表面附着, 并从电极上得到电子而成为  $O^{2-}$ , 并借助 ( $V_O$ ) 在  $ZrO_2$  中向低氧压  $P_{O_2}(2)$  侧迁移。迁移到  $P_{O_2}(2)$  侧的  $O^{2-}$ , 将电子转移给铂电极以氧原子 ( $O$ ) 或氧分子向大气中逸散, 其电极反应过程如下:

在 (+) 电极处:



在 (-) 电极处:





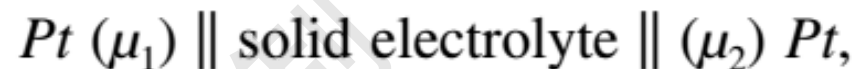
## 4.2 浓差电池氧传感器

**ZrO<sub>2</sub>氧传感器的工作原理**是基于固体电解质两边氧分压的差异，使附有催化电极的电解质两面的氧离子浓度产生差异，从而产生浓差电势，**浓差**电势大小利用能斯特公式可得。

**能斯特方程**是定量描述某种离子在电解质电极间形成的扩散电位的方程表达式。在电化学反应中，能斯特方程用来计算电解质电极上氧化还原反应的平衡电压。

能斯特电压与温度、大气中氧气分压与废气中氧气分压的比值有关。

## 4.2 浓差电池氧传感器



在两极间的电势差为：

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_1}{P_2}$$

E-传感器浓差电势 (V) ；

R-气体常数 (8.314J/mol · k) ；

T-工作温度 (400-700℃) ；

F-法拉第常数 (96485.3383 ± 0.0083C/mol) ；

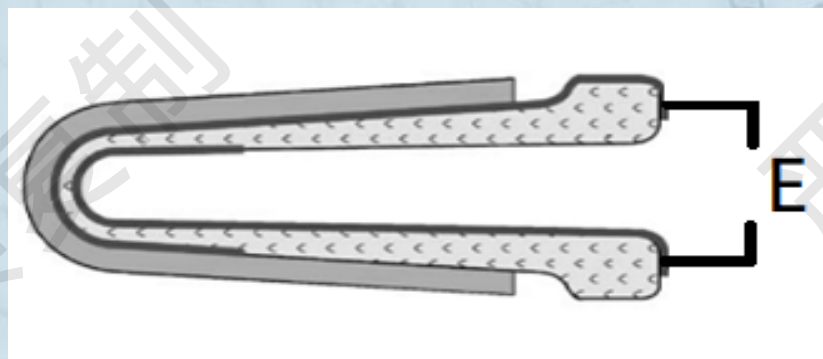
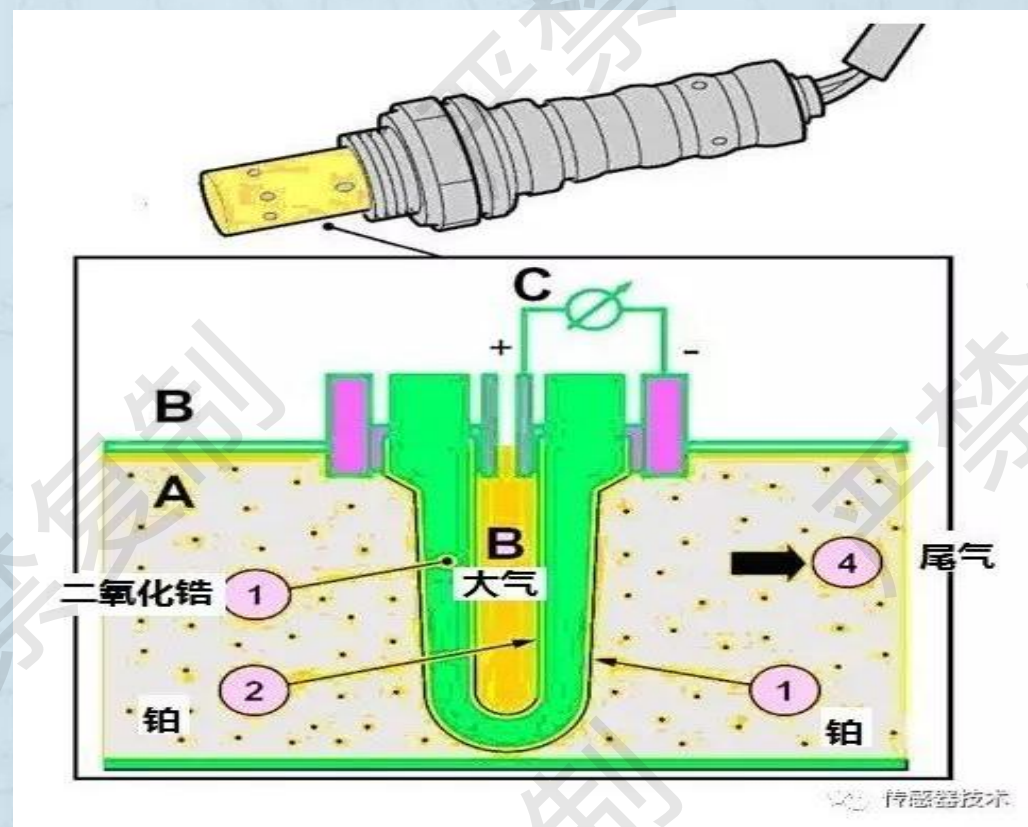
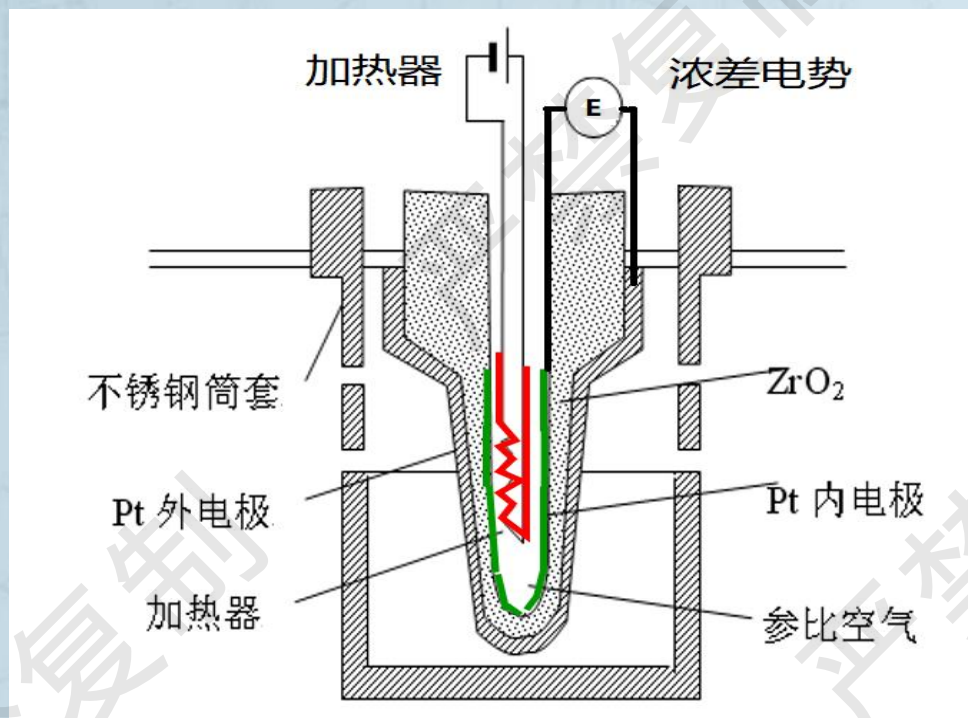
P<sub>1</sub>-气体参比氧分压值；

P<sub>2</sub>-气体被测氧分压值；



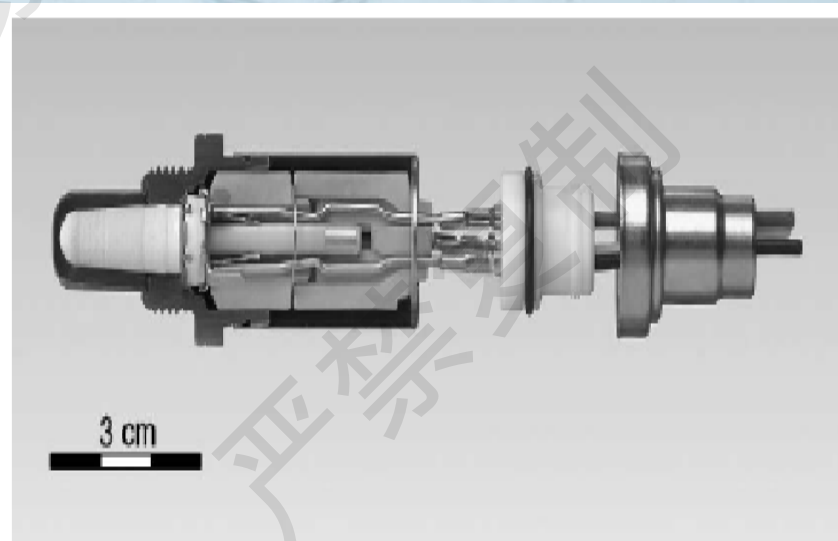
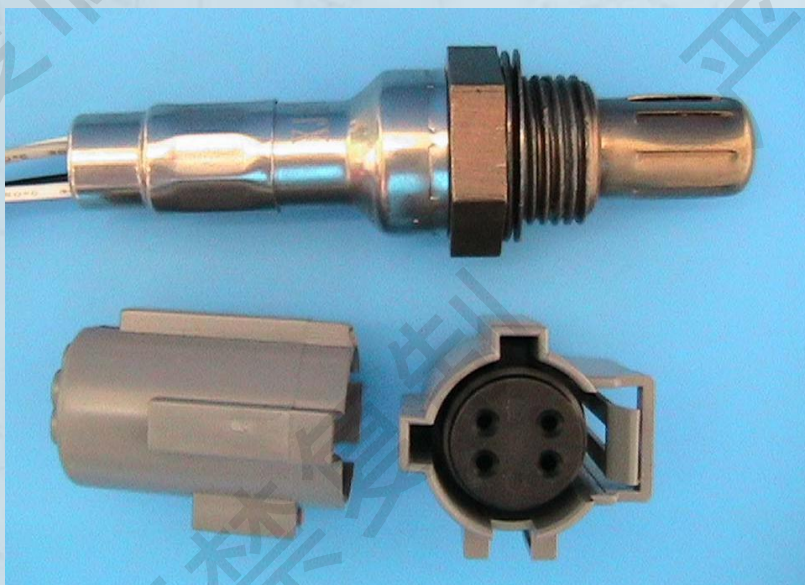
## 4.2 浓差电池氧传感器

### 浓差型-氧化锆管式氧传感器



## 4.2 浓差电池氧传感器

### 第一代汽车氧传感器-管式



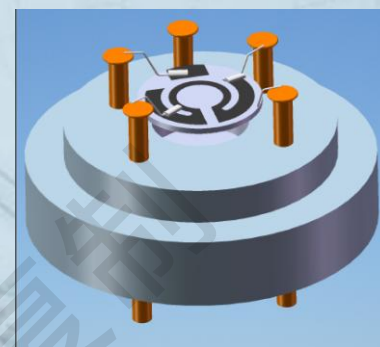
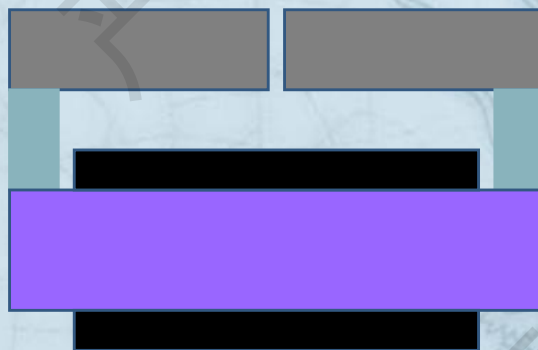
汽车用浓差式氧传感器的结构



## 4.3 极限电流氧传感器

### (1) 极限电流型氧传感器结构

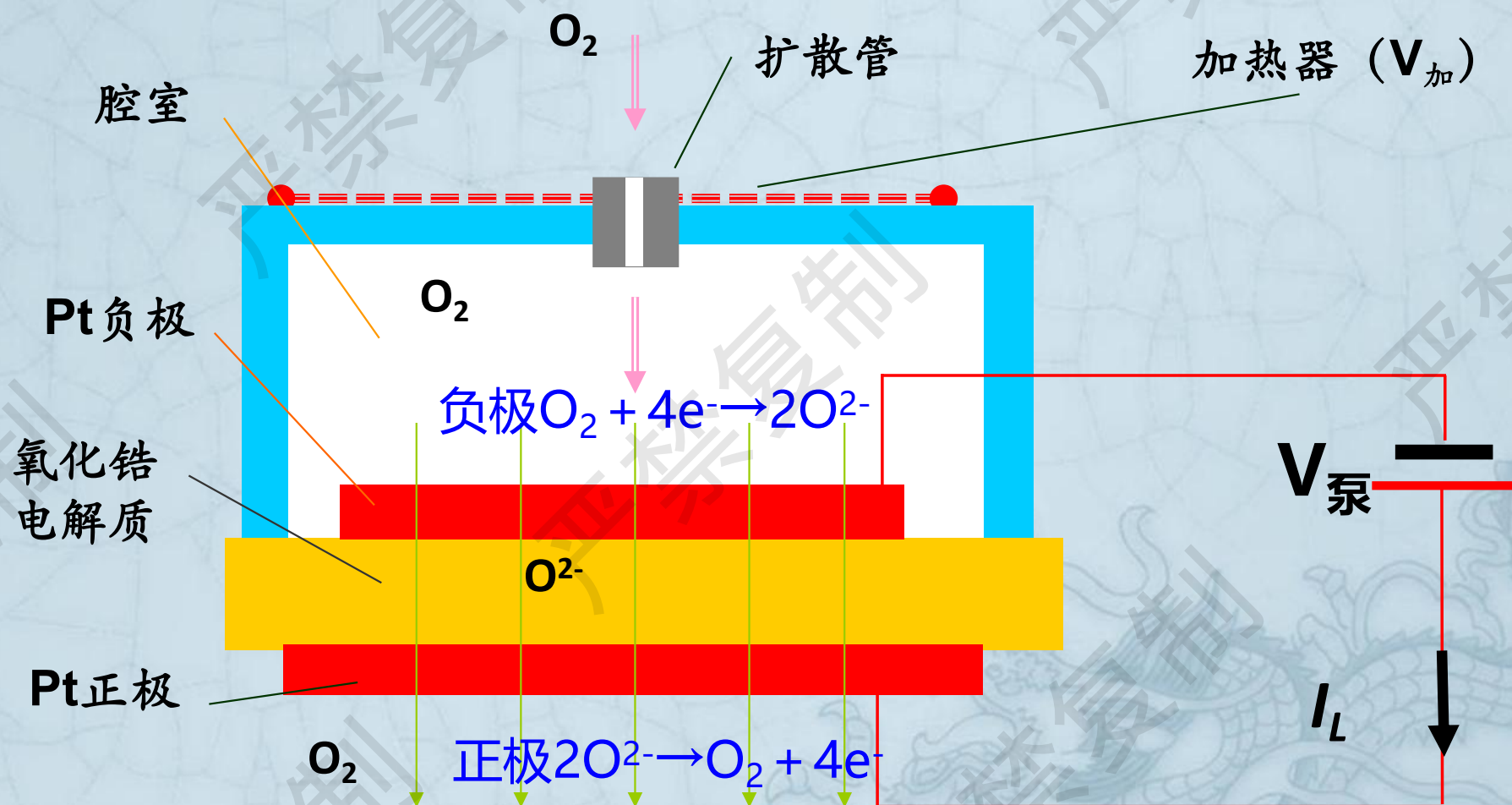
极限电流型氧传感器是利用氧化锆**氧泵**作用原理进行工作的，在氧化锆基片两面涂以Pt电极，一侧电极上用开有小孔的“帽子”加以覆盖，在400℃以上的工作温度下，两极上施加一定电压，气氛中的氧将通过小孔从电解质的一侧泵向另一侧(**氧泵作用**)。





## 4.3 极限电流氧传感器

### (2) 极限电流型氧传感器的敏感机理（氧泵）



电流流动方向规定：正电荷运动的方向是电流流动的方向,负电荷（自由电子）流动的方向为电流的相反方向.电路中电流是从正极出发流向负极

### 4.3 极限电流氧传感器

电化学反应分别在两极上进行，其负极和正极上的反应如下：

负极侧：



正极侧：



增大电压，流经回路的电流随之增大，待电压超过某一数值时，电流不再增大而达到极限值，该极限电流的大小与继续增加的电压无关，而与被测环境中氧分压成正比，并且该极限电流值  $I_L$  完全决定于氧向小气室扩散的速率，并由下式决定。

### 4.3 极限电流氧传感器

$$I_L = \frac{4 FSDP}{RTL} \ln(1 - P_{O_2})$$

式中  $I_L$ —极限电流值;

$F$ —法拉第常数( $96485.3383 \pm 0.0083 \text{C/mol}$ );

$D$ —扩散系数(与气体的浓度无关, 随温度升高气体分子的平均运动动能增大, 扩散加快, 加热温度 $T$ 确定, 气压确定,  $D$ 为常数);

$S$ —扩散孔截面积 (设计确定) ;

$R$ —气体常数( $8.314 \text{J/mol}\cdot\text{k}$ )

$T$ —绝对温度( $400 \sim 500^\circ\text{C}$ );

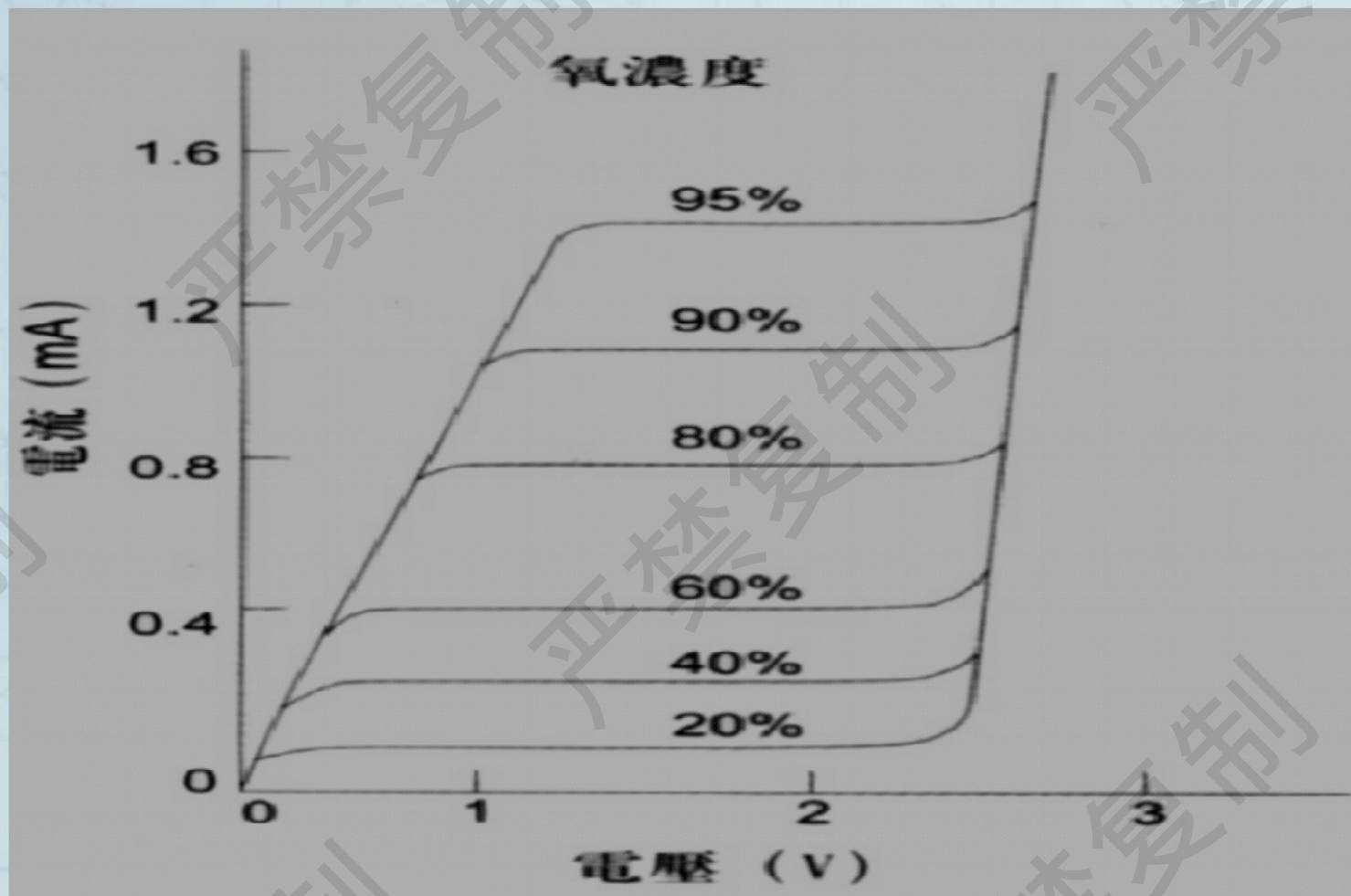
$L$ —扩散孔长度 (设计确定) ;

$P$ —环境气体压力;

$P_{O_2}$ —为混合气体的氧分压



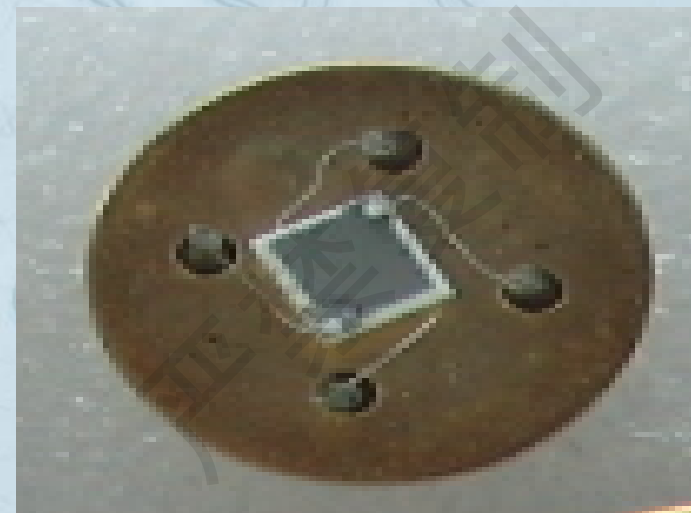
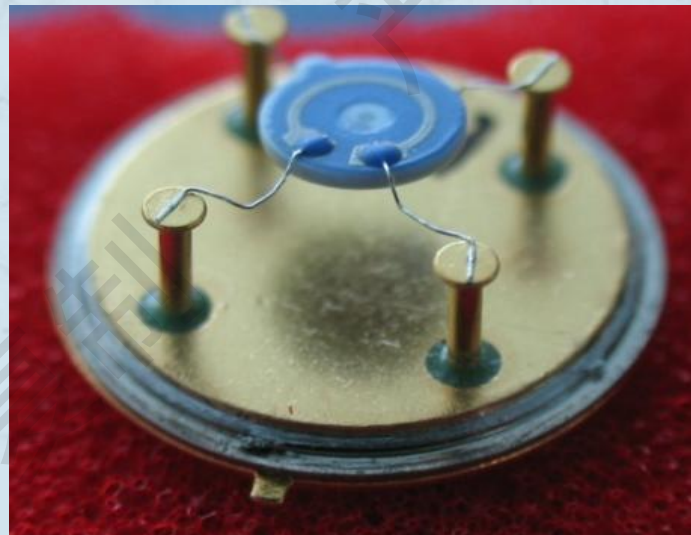
### 4.3 极限电流氧传感器



氧传感器的极限电流、电压与氧浓度的关系

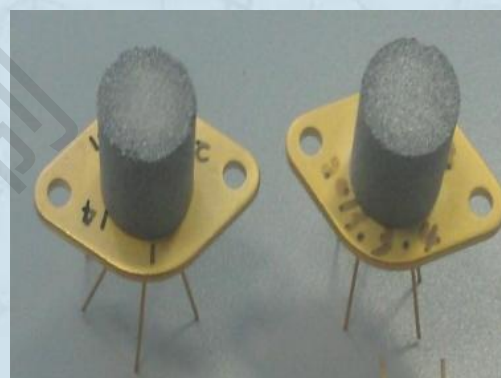
### 4.3 极限电流氧传感器

被测环境没有氧浓度差，靠加载电压强制氧气在氧化锆电解质中进行氧离子定向移动。应用于环境中检测氧气浓度。人生存大气环境检测、生物发酵低氧环境、工业控制环境等。





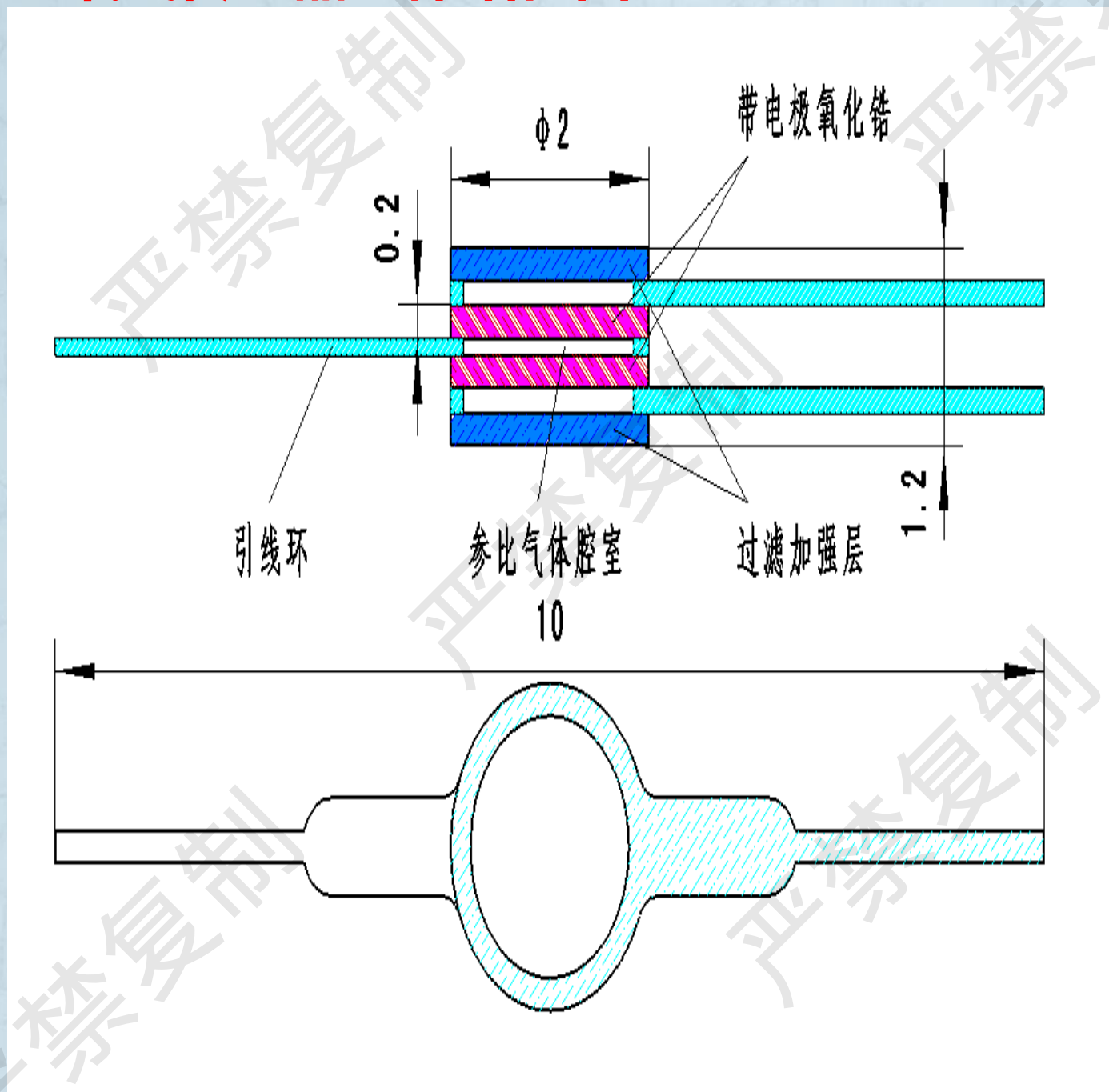
## 4.3 极限电流氧传感器





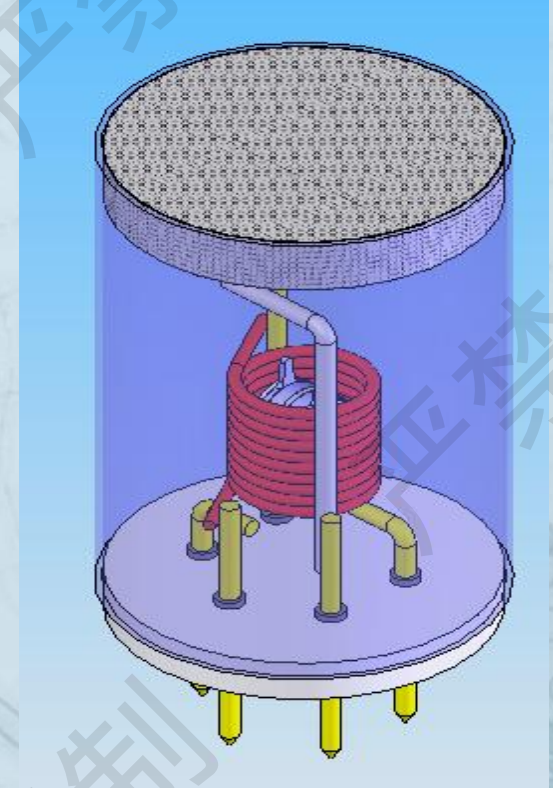
## 4.4 分压型氧传感器

### (1) 分压型氧气传感器芯体结构图



## 4.4 分压型氧传感器

### (1) 分压型氧气传感器芯体结构图



## 4.4 分压型氧传感器

### (2) 分压型（宽域性）氧传感器敏感机理

浓差电池原理

+

氧泵原理

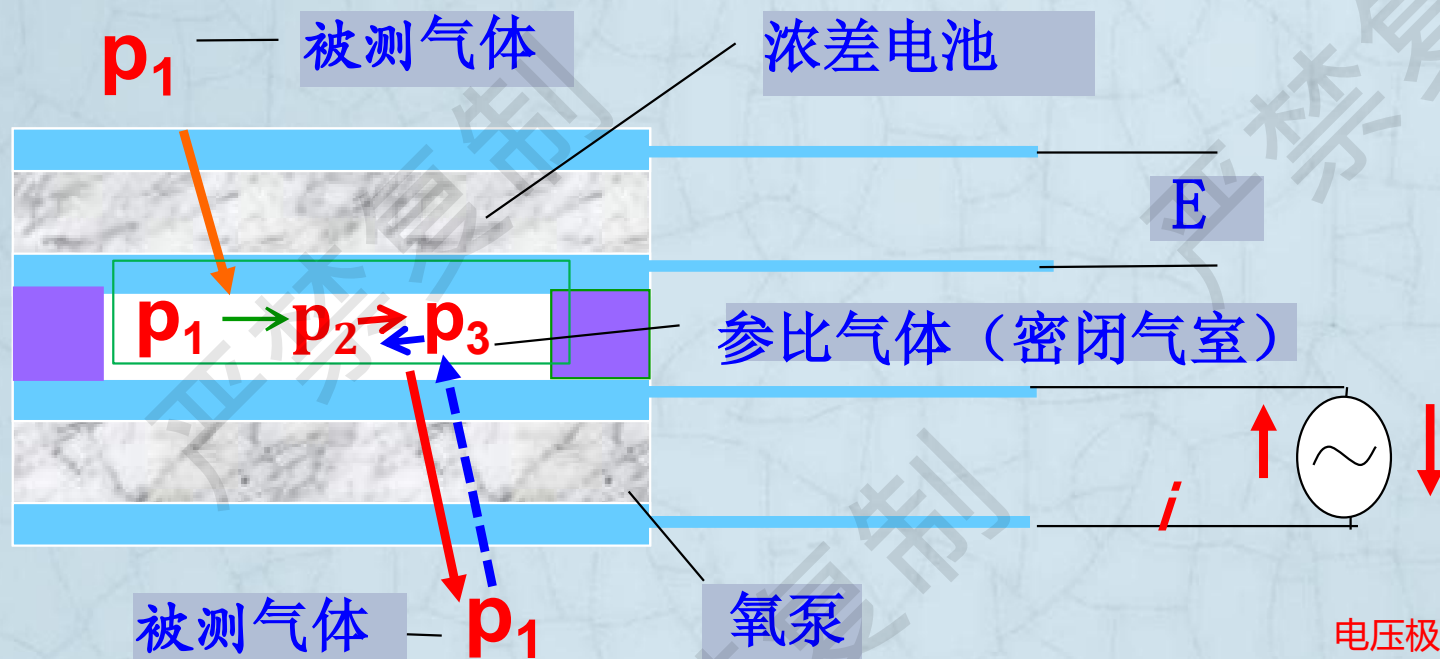


分压型（宽域性）氧传感器原理

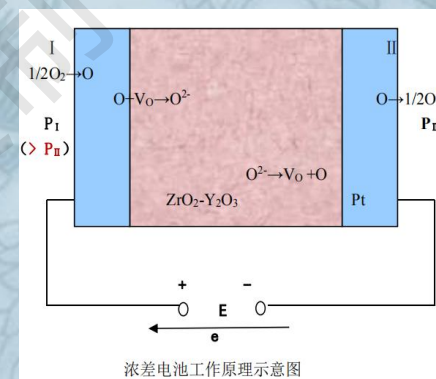
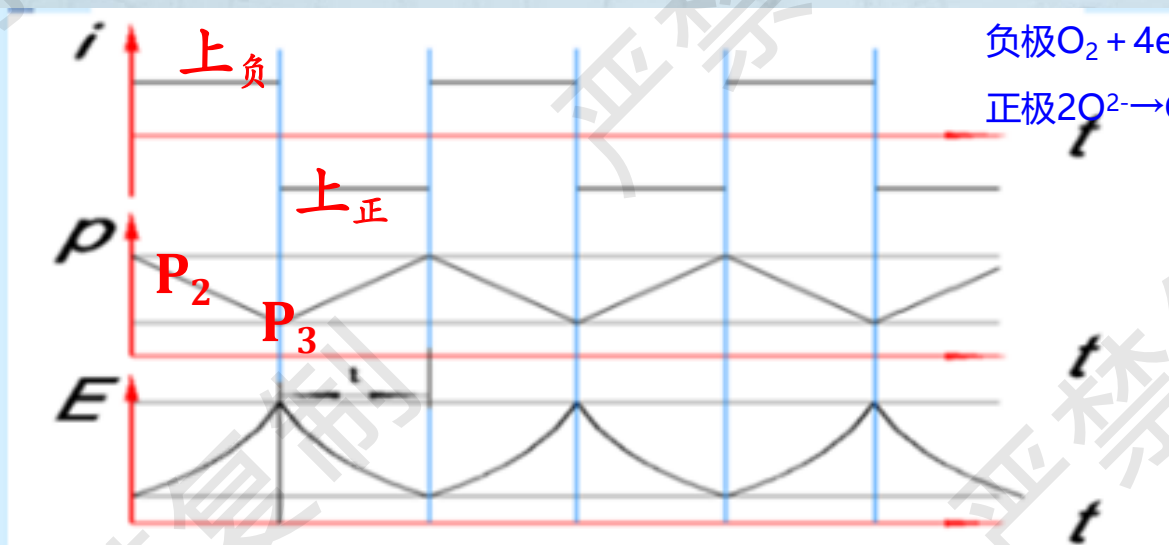


## 4.4 分压型氧传感器

氧分压传感器工作原理示意图



电压极性周期性交替变换  
 负极 $O_2$ 向外泵  
 正极 $O_2$ 向内泵



## 4.4 分压型氧传感器

$$p_2 = np_1$$

$P_2$  —  $E_1$  状态下, 密封腔内氧分压, kPa;

$$p_3 = mp_1$$

$P_3$  —  $E_2$  状态下, 密封腔内氧分压, kPa;

$n, m$  - 常数。

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_1}{P_2}$$

由能斯特方程得:  $E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{\text{参}}}{P_{\text{测}}}$   $P_{\text{参}}$  - 气体参比氧分压值;  
 $P_{\text{测}}$  - 气体被测氧分压值;

$$E_1 = \frac{RT}{4F} \ln \left( \frac{np_1}{p_1} \right) = \frac{RT}{4F} \ln(n)$$

$$n = e^{\frac{4FE_1}{RT}}$$

$$E_2 = \frac{RT}{4F} \ln \left( \frac{mp_1}{p_1} \right) = \frac{RT}{4F} \ln(m)$$

$$m = e^{\frac{4FE_2}{RT}}$$

## 4.4 分压型氧传感器

控制点 $E_1$ 和 $E_2$ 后，封闭气体分压与被测气体关系已经确定，泵将氧气输送到设定的氧分压后，即被控制翻转，如此往复，形成周期性工作，设泵的电子输送能力足够，并且恒流工作，那么工作周期：

$$t = k_1 \frac{C}{i} = k_2 \cdot \Delta X = k_2 \cdot (X_3 - X_2)$$

$t$  ---- 传感器半工作周期，s；

$C$  ---- 氧气氧化还原电子交换总量；

$i$  ---- 传感器泵的工作电流，mA；

$X_3$  ----  $E_2$ 状态时，密封腔内氧气的量，mol；

$X_2$  ----  $E_1$ 状态时，密封腔内氧气的量，mol；

$\Delta X$  ---- 由 $E_2$ 状态变换至 $E_1$ 状态时，氧气的交换量

$k_1, k_2$  ---- 常数

通过导体横截面的电子的电荷量 $Q$ 跟通过这些电荷量所用的时间 $\delta$ 的比值即为电流  
 $\psi = Q / \delta$



## 4.4 分压型氧传感器

### 理想气体状态方程

$$X = \frac{PV}{RT}$$

p是指理想气体的压强，V为理想气体的体积，n表示气体物质的量，T表示理想气体的热力学温度；R气体常数。

$$t = k_2 \left( \frac{p_3 V}{RT} - \frac{p_2 V}{RT} \right) = \frac{k_2 V}{RT} \cdot (m - n) p_1$$

$$n = e^{\frac{4FE_1}{RT}}$$

$$m = e^{\frac{4FE_2}{RT}}$$

当控制电压、温度被确定后，V密闭气室设计制造完后确定。传感器输出的周期与被测气体分压成线性关系。

## 4.4 分压型氧传感器

### 分压型（宽域性）氧传感器

浓差电势型氧传感器和极限电流型氧传感器均为对电信号测量的基础上，实现氧浓度测量的传感器。

分压型氧传感器由浓差电池和氧泵两部分复合构成无孔氧传感器，采用了对此传感器输出浓差电势 $E_1 \sim E_2$ 变化范围所需的时间 $t$ 的测量来实现较宽范围氧浓度测量的新方法。

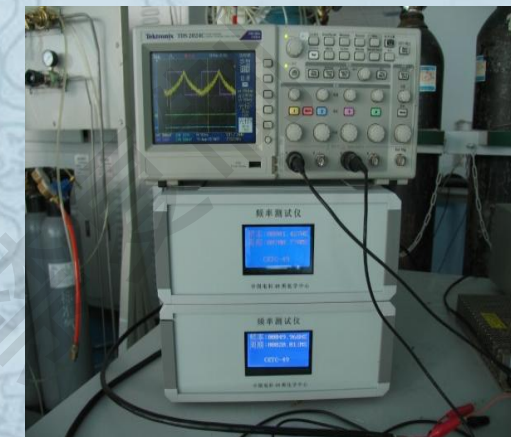
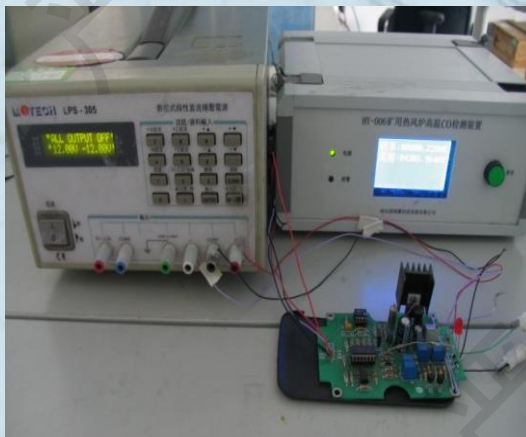
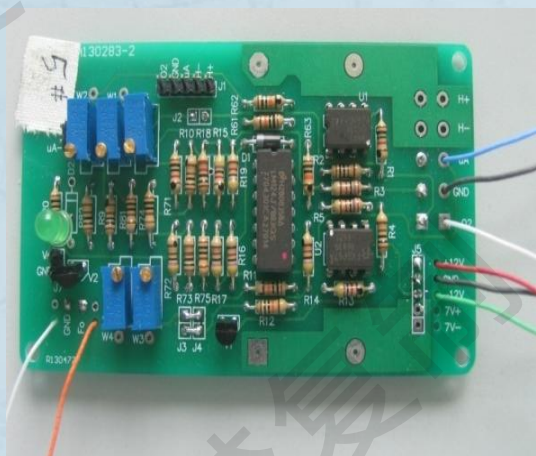
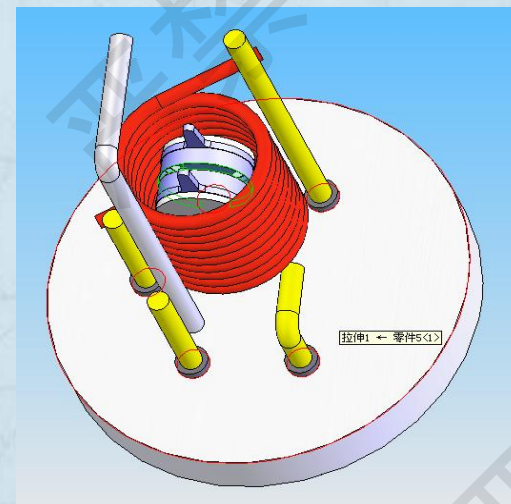
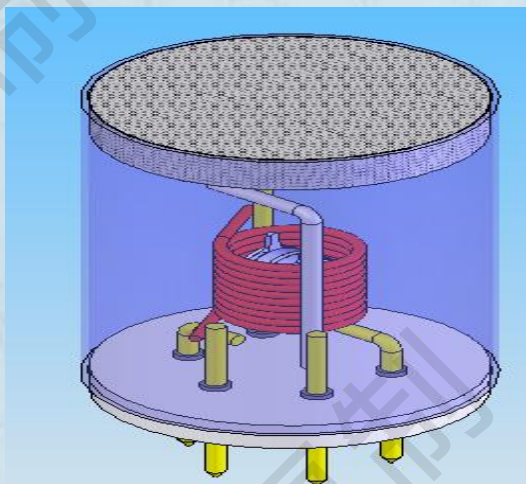


## 4.4 分压型氧传感器





## 4.4 分压型氧传感器



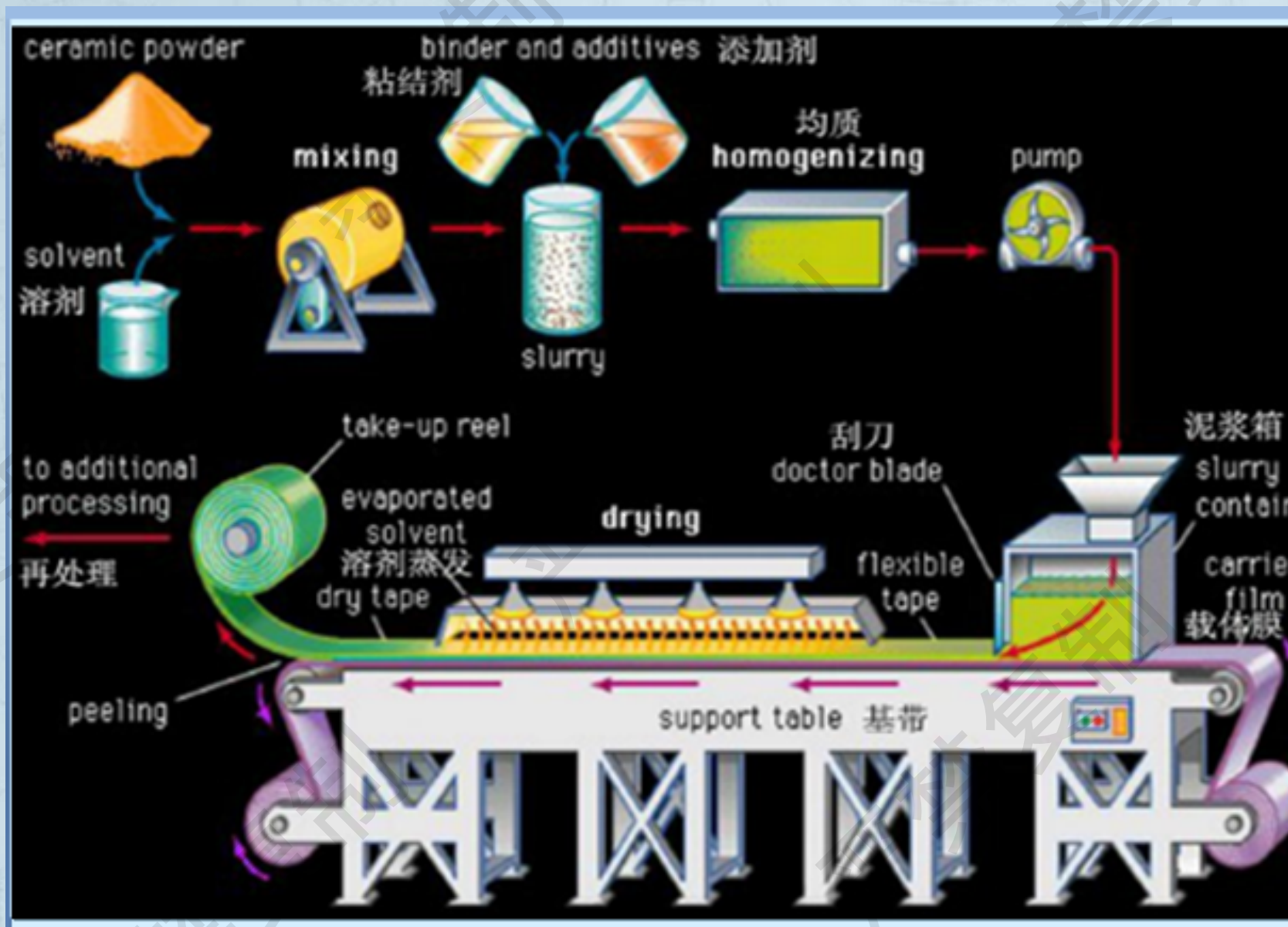
## 4.5 氧传感器制造工艺

### HTCC工艺流程--氧传感器

- 1 粉体及浆料制备: 制备ZrO<sub>2</sub>粉体及浆料;
- 2 制作陶瓷基板 :流延工艺成形;
- 3 冲孔: 作为后续工艺的定位孔和电极通道;
- 4 厚膜丝网印刷: 在陶瓷基板上分别印制相应材料的特殊结构;
- 5 层压: 在一定的温度和高压下将各层基板堆栈层压为一体;
- 6 切割: 将层压后的基板切割为单个组件;
- 7 共烧结: 组件在特定的温度曲线下烧结, 以得到稳定的结构;
- 8 电极连接:使Pt加热层的电极与氧泵电池的内外电极分别与外部电路的相应焊点连接, 完成氧传感器的制作。



## (1) 流延





## (2) 陶瓷片切割



### 陶瓷切割工艺:

1) 用双面胶将切割单元固定到白纸上, 防止窜位。

2) 切割温度: 热刀120℃, 台面70℃, 速度200mm/s



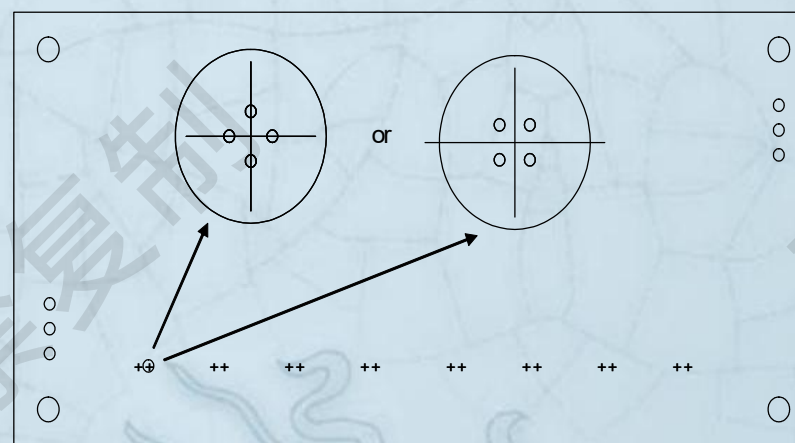
将流延的膜带分割成独立的膜片, 将膜片打上对位孔, 方便印刷及放片对位。

### (3) 自动冲孔机



工艺条件(可以选择激光冲孔)：

0.2mm-0.25mm的孔



机械冲孔设备能将读取CAD图档案的资料并转化为打孔资料资料，方便可靠打开。更先进的是采用激光打孔。



## (4) 印刷、填孔



丝网印刷机 国产

SCREEN PRINTER

P-200





## (5) 迭片



1) 可以购买成卷的生瓷带;

2) 可以购买按照特定尺寸切割好的生瓷带。

3) 按需要将切割好的生瓷带叠放到一起。

## (6) 烘干、等静压



履带式红外烘干炉



等静压工艺条件(多层)：

80℃，20min，21MPa





## (7) 排胶

排胶是利用热力把在压块（巴块）内过多的粘合剂及化工材料挥发出来，以免影响产品之特性。只需将巴块放进排胶炉的合金层板上，把温度曲线输入控制器便完成。



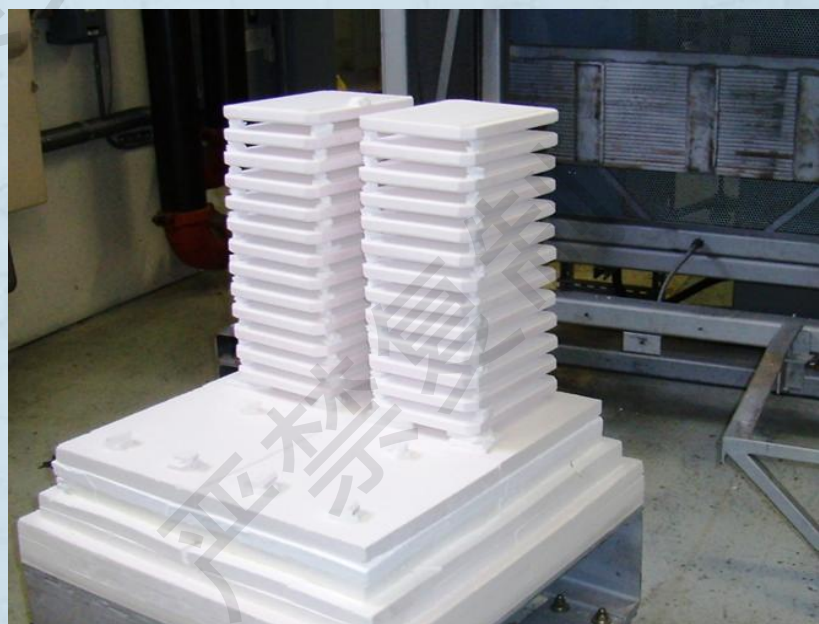


## (8) 烧结

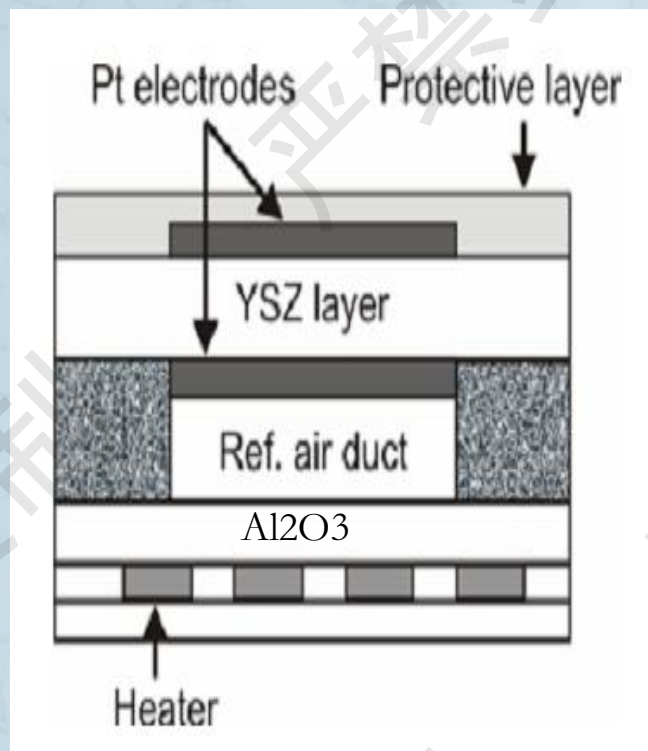
把已切好的片式器件放在氧化锆匣内，把氧化锆迭起放进炉内的层板上，并留下空间作对流之用。输入烧成曲线便可自动控制烧结程序，在计算机自动控制下可得理想效果。



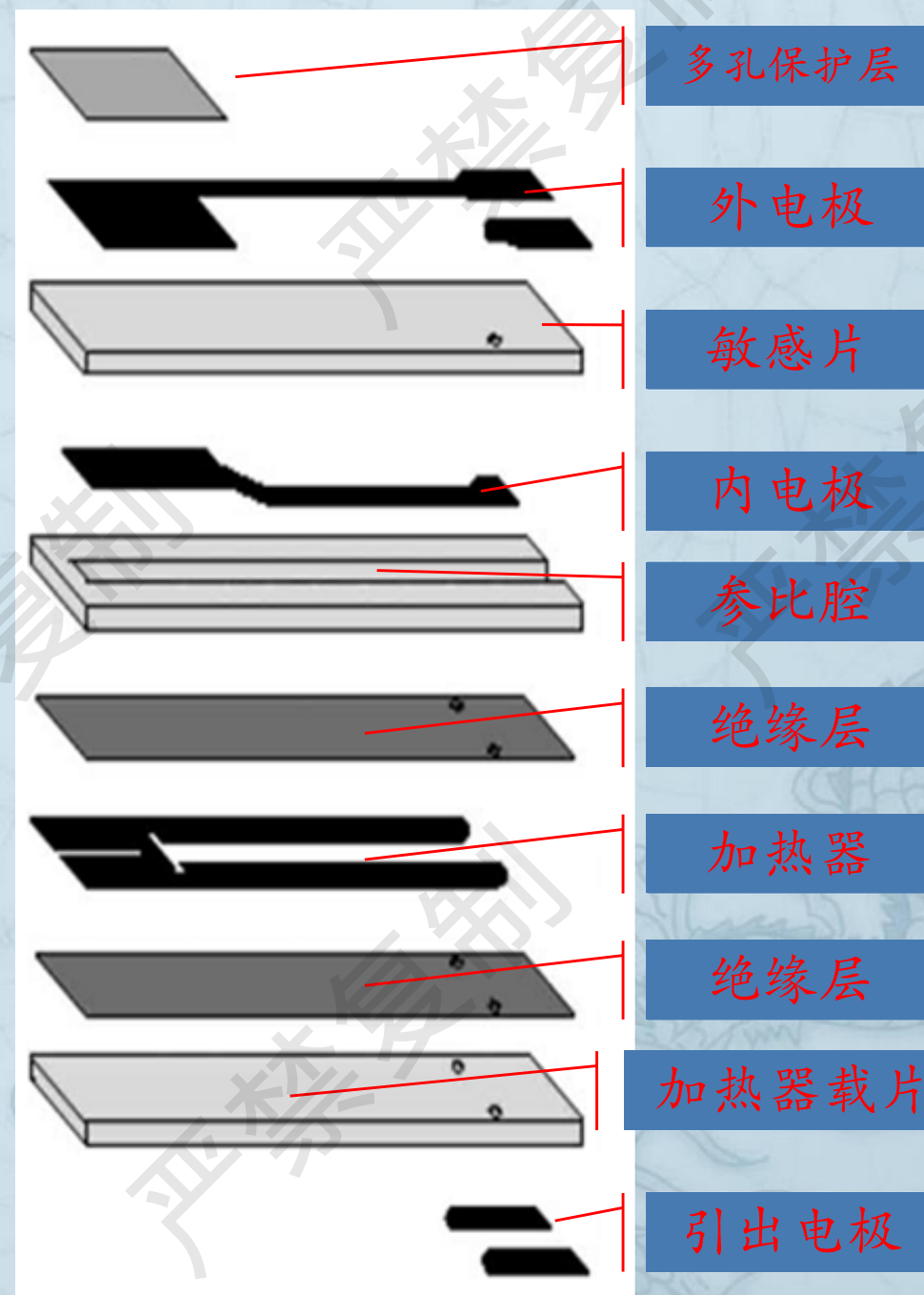
马弗炉



## 平板式浓差型汽车氧传感器

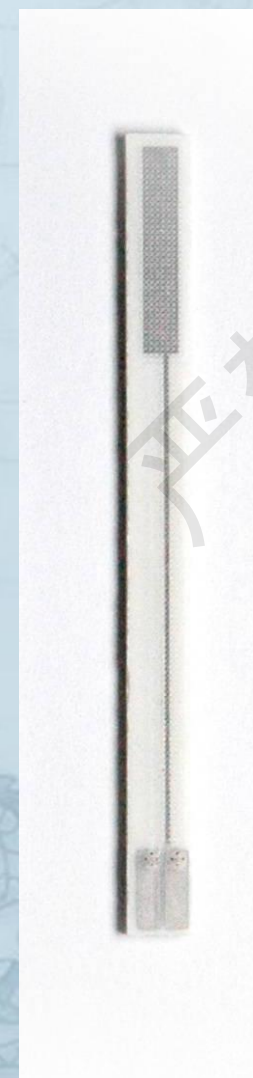
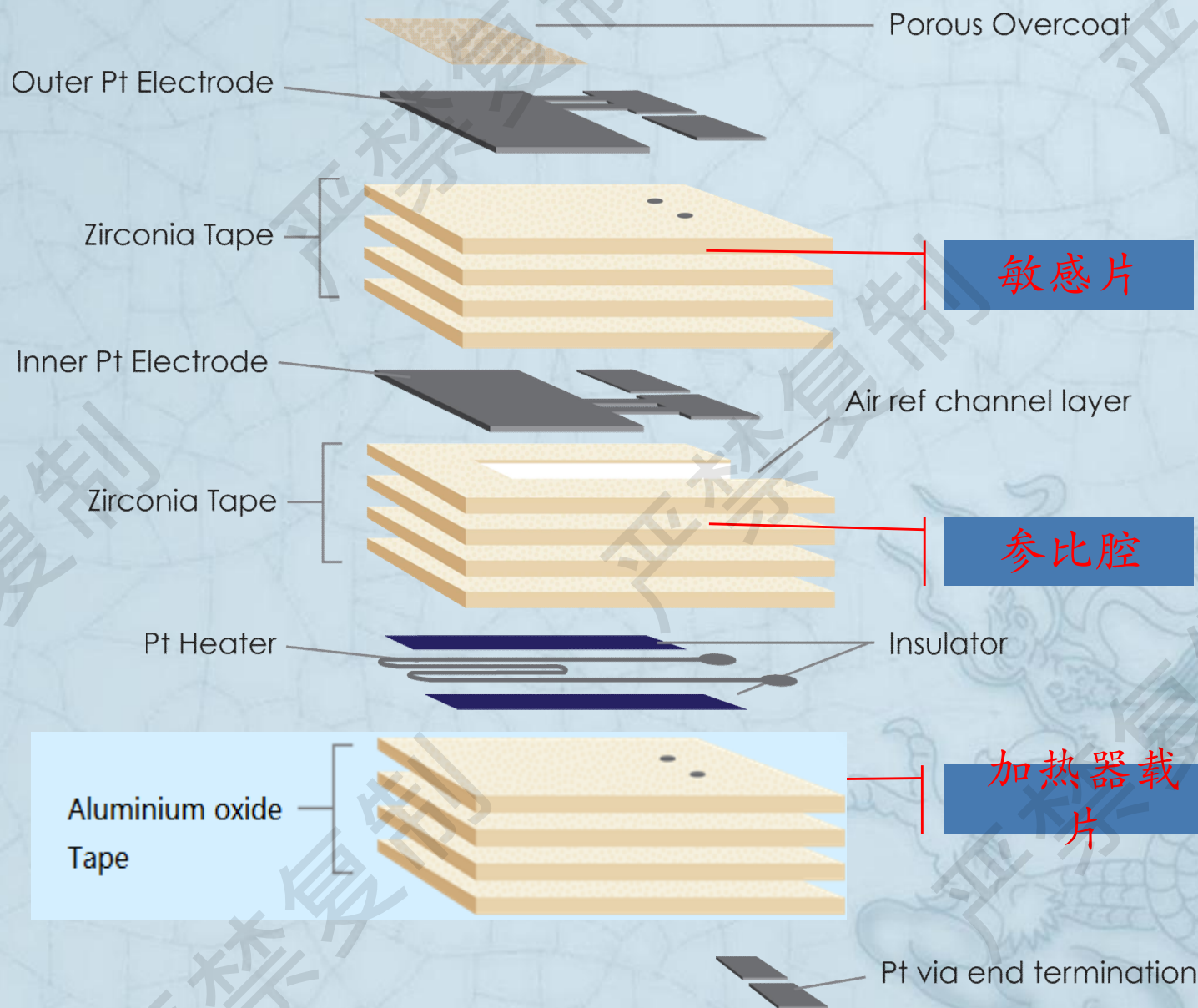


注：敏感片、参比腔、加热器载片，HTCC单层过薄，需要通过叠层技术加厚

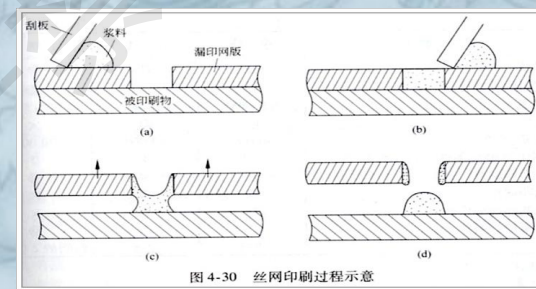
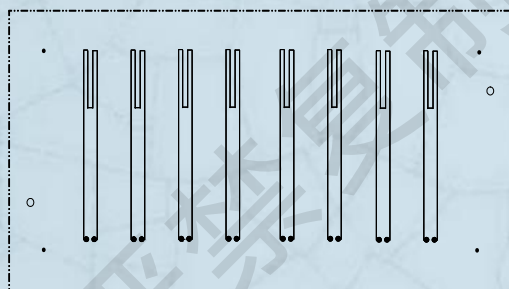
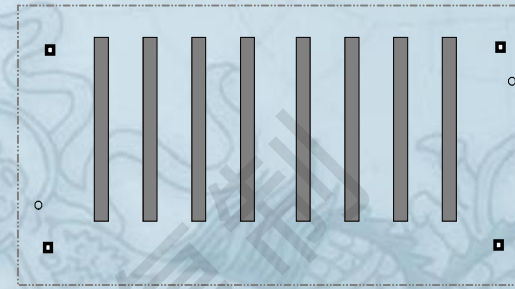
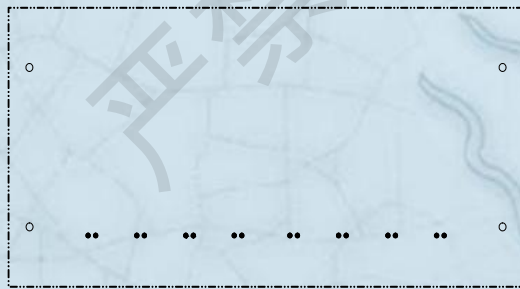
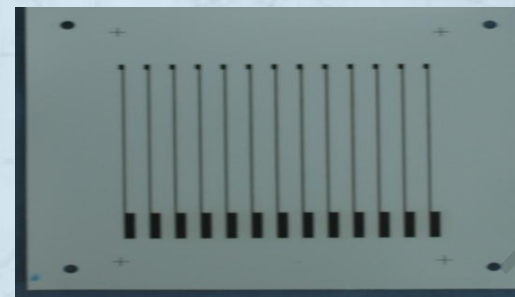
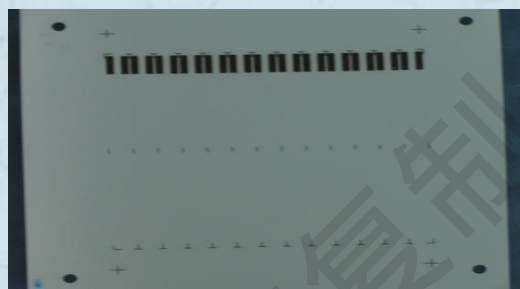
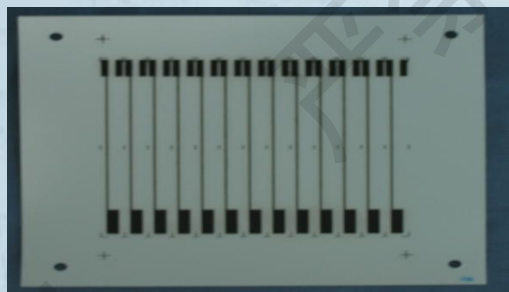
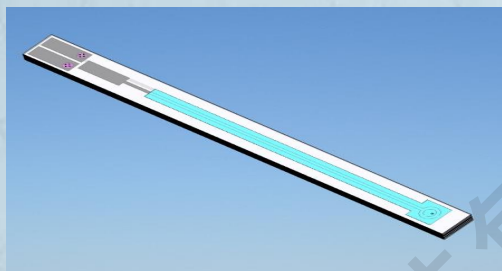




## 平板氧气传感器（浓差电池型）的片芯结构







## 管式 浓差型汽车氧传感器



2023年7月1日起正式实施  
国六标准



## 4.6 氧传感器测试标准及研究机构

QC

中华人民共和国汽车行业标准

QC/T 803.1—2008

---

车用氧传感器技术条件  
第1部分:管形加热型氧传感器

Technical specification of the oxygen sensor for motor vehicles  
Part 1: Tube type heated lambda sensor



2008-06-16 发布 2008-12-01 实施

 国家发展和改革委员会 发布

ICS 43.060.20  
T 17

QC

中华人民共和国汽车行业标准

QC/T 803—2017  
代替 QC/T 803.1—2008

---

车用氧传感器

Oxygen sensor for motor vehicles



2017-04-12 发布 2017-10-01 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

表 7 检验项目

序号	项目分类	要求(章·条)	试验方法(章·条)	检验项目
1	关键项目	4.2	5.2	性能参数
2	重要项目	4.3	5.3	气密封性
3	一般项目	4.4	5.4	导线抗拉强度
4		4.5	5.5	耐浸水性能
5		4.6	5.6	耐跌落性能
6		4.7	5.7	耐振动性能
7		4.8	5.8	耐盐雾性能
8		4.9	5.9	耐久性
9		4.1.4	5.1	外观质量
10		4.1.5	5.1	外形、安装尺寸和标志



## 国内研究机构

- 宁波大学
- 电子科大
- 华中科大
- 钢铁研究总院
- 中国电科49所

## 建议阅读参考书

