



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103837589 B

(45)授权公告日 2017.03.15

(21)申请号 201410077755.1

G01N 27/409(2006.01)

(22)申请日 2014.03.05

审查员 汪李

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103837589 A

(43)申请公布日 2014.06.04

(73)专利权人 常州联德电子有限公司

地址 213000 江苏省常州市钟楼经济开发区紫薇路15号

(72)发明人 冯江涛 杨世养 党桂彬

(74)专利代理机构 常州市夏成专利事务所(普通合伙) 32233

代理人 姜佩娟

(51)Int.Cl.

G01N 27/407(2006.01)

G01N 27/41(2006.01)

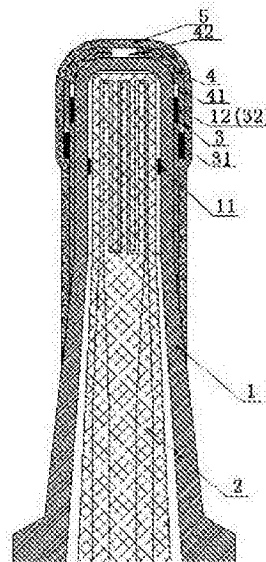
权利要求书2页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

锥形双电池宽域氧传感器及其制作方法

(57)摘要

本发明涉及氧传感器技术领域,尤其是一种锥形双电池宽域氧传感器及其制作方法。它包括锥形氧化锆管和锥形加热棒,锥形氧化锆管内表面设置参比空气电极;锥形氧化锆管外表面依次设置测量电极、混合腔和扩散层;由锥形氧化锆管内外表面设置的参比空气电极和测量电极一起形成浓差电池单元;在此基础上,设置致密氧化锆涂层将内部封闭起来,并留出扩散孔;致密氧化锆涂层外表面设置泵电池外电极,与包裹在致密氧化锆涂层内的测量电极一起形成泵电池单元;致密氧化锆涂层外表面设置多孔外电极保护层。本发明可有效提高传感器加热效率且同时显著缩小了同类产品的体积。



1. 一种锥形双电池宽域氧传感器,包括氧化锆管和加热棒,其特征是,所述氧化锆管和加热棒均为锥形,所述锥形氧化锆管(1)内表面设置参比空气电极(11),所述锥形氧化锆管(1)外表面依次设置测量电极(12)、混合腔(41)和扩散层(4);由锥形氧化锆管(1)内外表面设置的参比空气电极(11)和测量电极(12)一起形成浓差电池单元;在此基础上,设置致密氧化锆涂层(3)将内部封闭起来,并留出扩散孔(42);所述致密氧化锆涂层(3)外表面设置泵电池外电极(31),与包裹在致密氧化锆涂层(3)内的测量电极(12)一起形成泵电池单元;所述致密氧化锆涂层(3)外表面设置多孔外电极保护层(5)。

2. 根据权利要求1所述的锥形双电池宽域氧传感器,其特征是,所述浓差电池单元、泵电池单元、混合腔(41)、扩散层(4)、扩散孔(42)和多孔外电极保护层(5)组成功能感应区(6),锥形加热棒(2)头部为发热区(7),功能感应区(6)布置于发热区(7)径向方向上,两者高度重合,形成更好的配合。

3. 根据权利要求1所述的锥形双电池宽域氧传感器,其特征是,所述锥形氧化锆管(1),在不影响下端封装尺寸和强度的前提下,管体内径 $\leq 2.6\text{mm}$ 。

4. 根据权利要求2所述的锥形双电池宽域氧传感器,其特征是,带浓差电池单元、泵电池单元、混合腔(41)、扩散层(4)、扩散孔(42)和多孔外电极保护层(5)的锥形双电池宽域氧传感器功能感应区(6)整体外径缩小至 $4.2\text{mm}$ 以内。

5. 一种如权利要求1所述的锥形双电池宽域氧传感器的制作方法,其特征是,包括以下步骤:

(1)将纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 按0.3-2%的质量比例跟5mol%氧化钇稳定微米氧化锆粉末充分球磨,混合均匀烘干后添加5%~25%的粘结剂制备成注射成型所需喂料,通过注射成型方法制备成带有台阶的锥形管体,经脱脂后形成氧化锆素胚管体;

(2)将铂电极浆料精确涂覆在锥形氧化锆素胚管体内外两侧以形成参比空气电极和测量电极,与氧化锆素胚管体构成浓差电池单元;

(3)将石墨粉、PVB、松油醇和柔软剂混合充分,制备出一种高温烧结后可完全挥发的浆料,精确涂覆在测量电极上端,以便烧结后自动形成混合腔;

(4)制备多孔氧化铝或者氧化锆浆料,用提拉法涂覆在混合腔上部,以形成扩散层;

(5)待上述步骤完成并烘干后,制备一种掺杂4~6mol%氧化钇的氧化锆浆料,使其固含量与制备氧化锆素胚管体浆料的固含量一致,并将涂覆有各种功能浆料层的氧化锆素胚管体浸泡在该浆料中并均匀提拉,得到厚度均匀且完全封闭的致密氧化锆涂层,在此过程中,管体顶部留出直径 $0.5\sim 2\text{mm}$ 的扩散孔;

(6)待外部致密氧化锆涂层烘干后,在其外表面印刷多孔结构附着层,并精确涂敷纳米铂电极浆料,以便烧结后形成带有纳米结构催化铂电极的泵电池外电极;

(7)用提拉法将制备好的多孔保护层流体浆料提拉在外电极的表面,待上述表面浆料烘干后放入高温炉内,在 $1350\sim 1600$ 度之间共烧1~5个小时,最终可制备出带浓差电池单元、泵电池单元、混合腔、扩散层、扩散孔和多孔外电极保护层的锥形双电池宽域氧传感器感应单元;

(8)制备顶端发热区直径小于 $2.3\text{mm}$ 的锥形氧化铝陶瓷加热棒,并与上述锥形双电池宽域氧传感器感应单元进行匹配和组装,便可形成该锥形双电池宽域氧传感器。

6. 根据权利要求5所述的锥形双电池宽域氧传感器的制作方法,其特征是,所述致密

氧化锆涂层,该层的厚度控制在0.25mm 以内,且该致密氧化锆涂层与氧化锆素胚管体完全结合为一体。

## 锥形双电池宽域氧传感器及其制作方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及氧传感器技术领域,尤其是一种锥形双电池宽域氧传感器及其制作方法。

### 背景技术

[0002] 随着汽车尾气排放法规和发动机控制技术的日益提高,传统的浓差型氧传感器在测量精度和测量范围上都无法满足发动机控制系统的要求,因此基于极限电流原理的双电池型宽域氧传感器应运而生。目前已有的双电池型宽域氧传感器都是片式结构的。专利201010616977.8公开了一种管式双电池型宽域氧传感器及其制作方法。它包括内氧化锆管、外氧化锆管、加热棒和闭环控制器,内氧化锆管的外表面和外氧化锆管的内表面相互吻合,内氧化锆管和外氧化锆管叠加后在其顶端留有扩散腔,内氧化锆管的内表面设有参比气体通道,参比气体通道设置铂电极形成参比电极,内氧化锆管的外表面设置测量电极,且与外氧化锆管的内表面相切形成泵电池管的内电极,外氧化锆管的外表面设置泵电池管外电极,外氧化锆管的顶部开有小孔,并设有填充扩散层的扩散障碍孔,外氧化锆管的外层设置多孔外电极保护层。

[0003] 该专利公开的这种直筒状双电池宽域氧传感器由两个氧化锆管体叠加而成,虽然在结构上比片式双电池宽域氧传感器简单,且抗热振性能有明显提高,但双直筒管体叠加限制了其尺寸无法进一步缩小;而且要做到双管体尺寸高度吻合,工艺难度比较高,制造成品率难控制;除此之外,该专利公开的这种直筒状双电池宽域氧传感器感应功能区集中在顶部半球处,而加热棒的发热区集中在顶部半球下方,造成加热棒发热温度无法完全有效作用到感应部位,热效率损失大,如图1所示。

[0004] 另外,美国专利US4712419公开了一种空燃比传感器,其与上文所述的管式传感器外形相似,为直筒管式,此外其加热器外置,不但热效率损失大,而且传感器整体难以封装。

### 发明内容

[0005] 为了克服现有传感器传热效率的不足,本发明提供了一种锥形双电池宽域氧传感器及其制作方法。

[0006] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案是:一种锥形双电池宽域氧传感器,包括氧化锆管和加热棒,所述氧化锆管和加热棒均为锥形,所述锥形氧化锆管内表面设置参比空气电极,所述锥形氧化锆管外表面依次设置测量电极、混合腔和扩散层;由锥形氧化锆管内外表面设置的参比空气电极和测量电极一起形成浓差电池单元;在此基础上,设置致密氧化锆涂层将内部封闭起来,并留出扩散孔;所述致密氧化锆涂层外表面设置泵电池外电极,与包裹在致密氧化锆涂层内的测量电极一起形成泵电池单元;所述致密氧化锆涂层外表面设置多孔外电极保护层。本方案将基管和加热棒均改进为锥形,可有效提高传感器整体的加热效率

[0007] 根据本发明的另一个实施例,进一步包括带浓差电池单元、泵电池单元、混合腔、

扩散层、扩散孔和多孔外电极保护层组成功能感应区,锥形加热棒头部为发热区,功能感应区布置于发热区径向方向上,两者高度重合,形成更好的配合。本方案改进了感应功能区与在加热区周围的位置,使两者的布置更为恰当,可以进一步提高加热效率。

[0008] 根据本发明的另一个实施例,进一步包括所述锥形氧化锆管,在不影响下端封装尺寸和强度的前提下,管体内径 $\leq 2.6\text{mm}$ 。

[0009] 根据本发明的另一个实施例,进一步包括所述带浓差电池单元、泵电池单元、混合腔、扩散层、扩散孔和多孔外电极保护层的锥形双电池宽域氧传感器功能感应区整体外径缩小至 $4.2\text{mm}$ 以内。感应区单元整体重新布置,使得结构更为紧凑,可以使得整体外径进一步减小,实现体积的小化。

[0010] 一种锥形双电池宽域氧传感器的制作方法,包括以下步骤:

[0011] (1)将纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 按 $0.3\text{-}2\%$ 的质量比例跟 $5\text{mol}\%$ 氧化钇稳定微米氧化锆粉末充分球磨,混合均匀烘干后添加 $5\%\sim 25\%$ 的粘结剂制备成注射成型所需喂料,通过注射成型方法制备成带有台阶的锥形管体,经脱脂后形成氧化锆素胚管体;

[0012] (2)将铂电极浆料精确涂覆在锥形氧化锆素胚管体内外两侧以形成参比空气电极和测量电极,与氧化锆管体构成浓差电池单元;

[0013] (3)将石墨粉、PVB、松油醇和柔软剂混合充分,制备出一种高温烧结后可完全挥发的浆料,精确涂覆在测量电极上端,以便烧结后自动形成混合空腔;

[0014] (4)制备多孔氧化铝或者氧化锆浆料,用提拉法涂覆在混合空腔上部,以形成扩散层;

[0015] (5)待上述工序完成并烘干后,制备一种掺杂 $4\sim 6\text{mol}\%$ 氧化钇的氧化锆浆料,使其固含量与制备锥型氧化锆管体浆料的固含量一致或者接近,并将涂覆有各种功能浆料层的锥形氧化锆素胚浸泡在该浆料中并均匀提拉,得到厚度均匀且完全封闭的致密氧化锆薄壁涂层,在此过程中,管体顶部留出直径 $0.5\sim 2\text{mm}$ 的扩散孔;

[0016] (6)待外部致密氧化锆薄壁涂层烘干后,在其外表面印刷特殊多孔结构附着层,并精确涂敷纳米铂电极浆料,以便烧结后形成带有纳米结构催化铂电极的泵氧电池电极;

[0017] (7)用提拉法将制备好的多孔保护层流体浆料提拉在外电极的表面,待上述表面浆料烘干后放入高温炉内,在 $1350\sim 1600$ 度之间共烧 $1\sim 5$ 个小时,最终可制备出带浓差电池、泵氧电池、混合空腔、扩散层、扩散孔和多孔保护层的锥形双电池宽域氧传感器感应单元;

[0018] (8)制备顶端发热区直径小于 $2.3\text{mm}$ 的锥形氧化铝陶瓷加热棒,并与上述锥形双电池宽域氧传感器感应单元进行匹配和组装,便可形成本发明锥形双电池宽域氧传感器。

[0019] 本制作方案也进行改进,添加了纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和铂电极浆料,前者可以对传感器基体进行二次增强,后者可以增强反应活性。

[0020] 根据本发明的另一个实施例,进一步包括所述采用提拉涂敷方法制备外层致密氧化锆薄层,该层的厚度控制在 $0.25\text{mm}$ 以内,且该涂层与锥形管体完全结合为一体。这样,本方案制成的传感器基管不再具有两层厚外壳结构,相当于仅有一层结构外壳,但其各方面要求均能与两层壳相当,且可实现传感器的进一步缩小化,便携化。

[0021] 本发明的有益效果是,

[0022] (1)因本发明采用锥形结构管体,在不影响下端封装尺寸和强度的前提下,可以将管体内径缩小至 $2.6\text{mm}$ 以内。而专利 $201010616977.8$ 公开的方法做出的直筒管体内径最小

也要2.8mm。

[0023] (2)本发明采用提拉涂敷方法制备外层致密氧化锆薄层,可以将该层的厚度控制在0.25mm以内,而且该涂层可以与锥形管体完全结合为一体。而专利201010616977.8公开的双层管体叠加的方法,其管体厚度无法缩小至0.4mm以内,且内外管体表面无法100%吻合。本发明制备出的感应区整体外径可以缩小至4.2mm,而专利201010616977.8公开方法做出的感应区整体外径要达到6mm以上。

[0024] (3)本发明将感应功能区位置设置到与加热棒发热区位置重合,使得加热棒发热效率得到最大程度发挥。而专利201010616977.8公开的这种直筒状双电池宽域氧传感器感应功能区集中在顶部半球处,而加热棒的发热区集中在顶部半球下方,造成加热棒发热温度无法完全有效作用到感应部位,热效率损失大。

[0025] (4)由本发明带来的整体体积大幅缩小以及功能区 and 发热区位置高度重合,使得这种锥形双电池宽域氧传感器冷启动速度大幅提高,冷启动时间减少至10秒以内;此外本发明制备方法更简单、成品率高、稳定性好。

[0026] (5)本发明在锥形氧化锆管体材料上采用纳米氧化铝颗粒作为弥散增强相,对氧化锆基体进行二次增强,使得基体抗弯强度由之前的300Mpa提高至450Mpa以上,作用明显。

[0027] (6)本发明的泵电池外电极采用纳米结构催化铂电极,催化反应活性大幅提高,在同样面积和同样温度情况下,泵氧电池内阻比原来降低一半,且电极抗中毒能力提高一倍以上。

## 附图说明

[0028] 下面结合附图和实施例对本发明进一步说明。

[0029] 图1是原申请的结构示意图;

[0030] 图2是本发明的结构示意图;

[0031] 图3是本发明的功能区和发热区位置示意图;

[0032] 图4是本发明泵电流输出特性曲线示意图。

[0033] 图中,1、锥形氧化锆管,11、参比空气电极,12(32)、测量电极(泵电池内电极),2、锥形加热棒,3、致密氧化锆涂层,31、泵电池外电极,4、扩散层,41、混合腔,42、扩散孔,43、原扩散腔,5、外电极保护层,6、功能感应区,7、发热区。

## 具体实施方式

[0034] 如图2是本发明的结构示意图,一种锥形双电池宽域氧传感器,包括1、锥形氧化锆管,11、参比空气电极,12(32)、测量电极(泵电池内电极),2、锥形加热棒,3、致密氧化锆涂层,31、泵电池外电极,4、扩散层,41、混合腔,42、扩散孔,5、外电极保护层,6、功能感应区,7、发热区。

[0035] 如图2是本发明的结构示意图,一种锥形双电池宽域氧传感器,它具有锥形的氧化锆管和锥形的加热棒,锥形氧化锆管1内表面设置参比空气电极11;锥形氧化锆管外表面依次设置测量电极12(32)、混合腔41和扩散层4;由锥形氧化锆管内外表面设置的参比空气电极和测量电极一起形成浓差电池单元;在此基础上,设置致密氧化锆涂层3将内部封闭起来,并留出扩散孔42;所述致密氧化锆涂层外表面设置泵电池外电极31,与包裹在致密氧化

锆涂层内的泵电池内电极32一起形成泵电池单元；所述致密氧化锆涂层3外表面设置多孔外电极保护层5。

[0036] 所述锥形氧化锆管1在材料上采用纳米氧化铝颗粒作为弥散增强相，对氧化锆基体进行二次增强；所述泵电池外电极31在制作方法上采用纳米结构催化铂电极，大幅提高电极的催化反应活性和稳定性。

[0037] 如图2是本发明功能区和发热区位置放大示意图。该传感器由锥形氧化锆管体1和锥形陶瓷加热棒2匹配组装而成。锥形氧化锆管1做为浓差电池用，其外表面设置的致密氧化锆涂层3做为极限电流泵电池用。由于采用了提拉涂层制备方法，使得该致密氧化锆涂层3与锥形氧化锆管1通过高温烧结完全结合为一体。锥形氧化锆管1通过内外表面设置的参比空气电极11和测量电极12一起形成浓差电池单元，且其与加热棒2之间留出的缝隙作为参比空气通道，可确保参比空气电极11与新鲜空气充分接触。测量电极12同时作为泵电池内电极32，致密氧化锆涂层3通过在外表面设置泵电池外电极31与泵电池内电极32形成泵电池单元。在泵电池电极两端施加电压，就可以将尾气中的氧分子通过扩散层泵到混合腔中，逐渐提高电压到一定程度后，泵电流就不再随电压增大而增大，而是由氧分子在扩散层中的扩散速率决定，这样就形成了极限泵电流。通过调整扩散孔42孔径以及扩散层4的孔隙率和大小，可获得一定的极限泵电流值。致密氧化锆涂层3的最外层设置多孔保护层以保护外电极不被污染，同时确保扩散孔42不被尾气中的杂物堵塞影响信号输出特性。

[0038] 在工作中，由单独设置的锥形加热棒2将锥形双电池宽域氧传感器功能感应区6部位加热并维持在700~800度之间，通过闭环控制器在泵电池单元的外电极31和内电极32两端施加泵电压产生一定的泵电流，使得浓差电池单元的参比电极11和测量电极12之间产生450mV左右的电压。这样获得的泵电流在空燃比大于1的范围内是正电流，且随着空燃比增大而线性增大；在空燃比等于1时泵电流为0；在空燃比小于1的范围内泵电流是负值。由此该传感器同样可以满足全空燃比范围内的测量和控制。

[0039] 由图3可以看出，本发明本将感应功能区6位置设置到与加热棒发热区7位置重合，使得加热棒发热效率得到最大程度发挥；再加上本发明带来的整体体积大幅缩小，使得这种锥形双电池宽域氧传感器冷启动速度大幅提高，冷启动时间减少至10秒以内；此外本发明制备方法更简单、成品率高、稳定性好。

[0040] 本发明在锥形氧化锆管体材料上采用纳米氧化铝颗粒作为弥散增强相，对氧化锆基体进行二次增强，使得基体抗弯强度由之前的300Mpa提高至450Mpa以上，作用明显。另外，本发明的泵电池外电极采用纳米结构催化铂电极，催化反应活性大幅提高，在同样面积和同样温度情况下，泵氧电池内阻比原来降低一半，且电极抗中毒能力提高一倍以上。

[0041] 具体实施例：

[0042] (1)将纳米 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 按0.3~2%的质量比例跟5mol%氧化钇稳定微米氧化锆粉末充分球磨，混合均匀烘干后添加5%~25%的粘结剂制备成注射成型所需喂料，通过注射成型方法制备成带有台阶的锥形管体，经脱脂后形成氧化锆素胚管体；

[0043] (2)将铂电极浆料精确涂覆在锥形氧化锆素胚管体内外两侧以形成参比空气电极和测量电极，与氧化锆管体构成浓差电池单元；

[0044] (3)将石墨粉、PVB、松油醇和柔软剂混合充分，制备出一种高温烧结后可完全挥发的浆料，精确涂覆在测量电极上端，以便烧结后自动形成混合空腔；

[0045] (4)制备多孔氧化铝或者氧化锆浆料,用提拉法涂覆在混合空腔上部,以形成扩散层;

[0046] (5)待上述工序完成并烘干后,制备一种掺杂4~6mol%氧化钇的氧化锆浆料,使其固含量与制备锥型氧化锆管体浆料的固含量一致或者接近,并将涂覆有各种功能浆料层的锥形氧化锆素胚浸泡在该浆料中并均匀提拉,得到厚度均匀且完全封闭的致密氧化锆薄壁涂层,在此过程中,管体顶部留出直径0.5~2mm的扩散孔;

[0047] (6)待外部致密氧化锆薄壁涂层烘干后,在其外表面印刷特殊多孔结构附着层,并精确涂敷纳米铂电极浆料,以便烧结后形成带有纳米结构催化铂电极的泵氧电池电极;

[0048] (7)用提拉法将制备好的多孔保护层浆料提拉在外电极的表面,待上述表面浆料烘干后放入高温炉内,在1350~1600度之间共烧1~5个小时,最终可制备出带浓差电池、泵氧电池、混合空腔、扩散层、扩散孔和多孔保护层的锥形双电池宽域氧传感器感应单元;

[0049] (8)制备顶端发热区直径小于2.3mm的锥形氧化铝陶瓷加热棒,并与上述感应单元进行匹配和组装,便可形成本发明锥形双电池宽域氧传感器。

[0050] 由以上步骤制备出的锥形双电池宽域氧传感器结构简单、工艺难度小,在锥形加热棒的紧密配合下可完全实现10s以内的冷启动要求;同时由于泵电极材料的改进优化,使得其输出电流特性稳定,具体样品的泵电流输出特性曲线见图4;此外由于基体材料的改进优化使得该传感器整体抗热振性能大幅提高,样品在发动机台架上测试的耐老化时间由原来500小时提高至1000小时,且产品的使用稳定性明显提高。



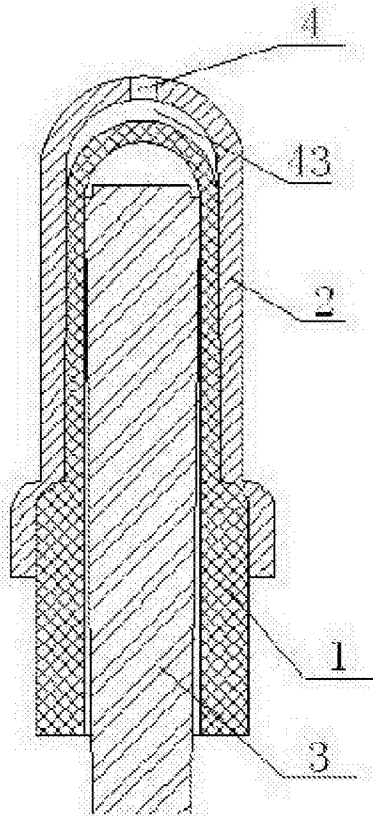


图1

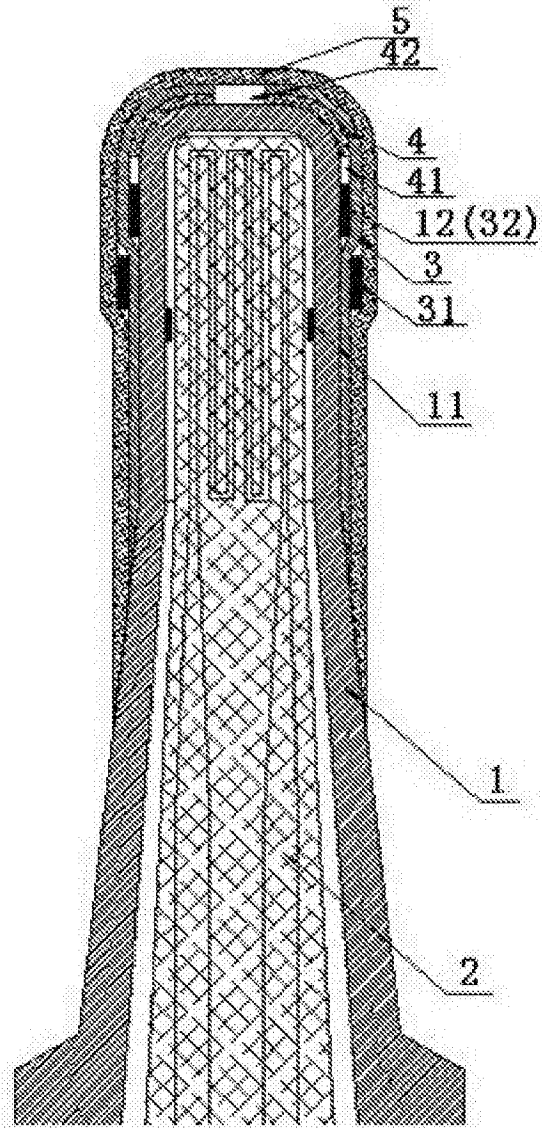


图2

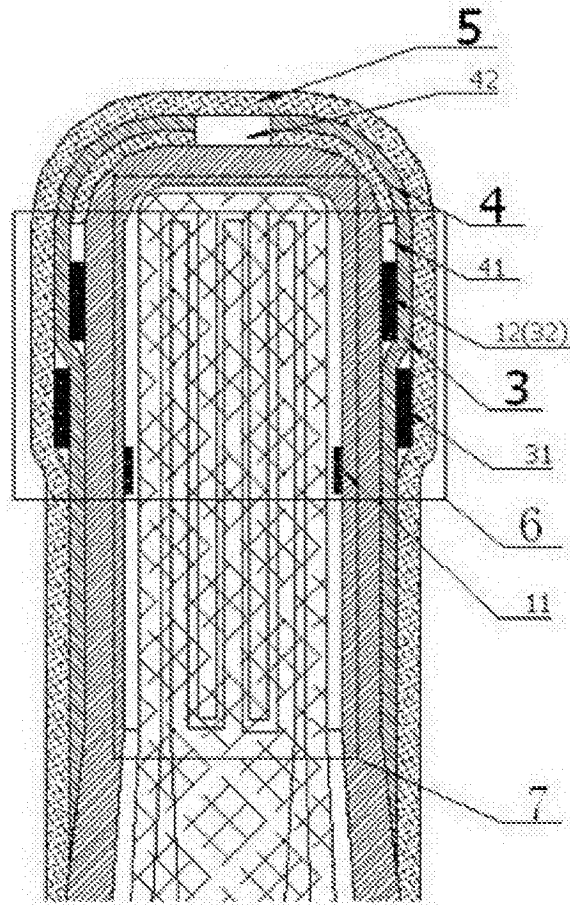


图3

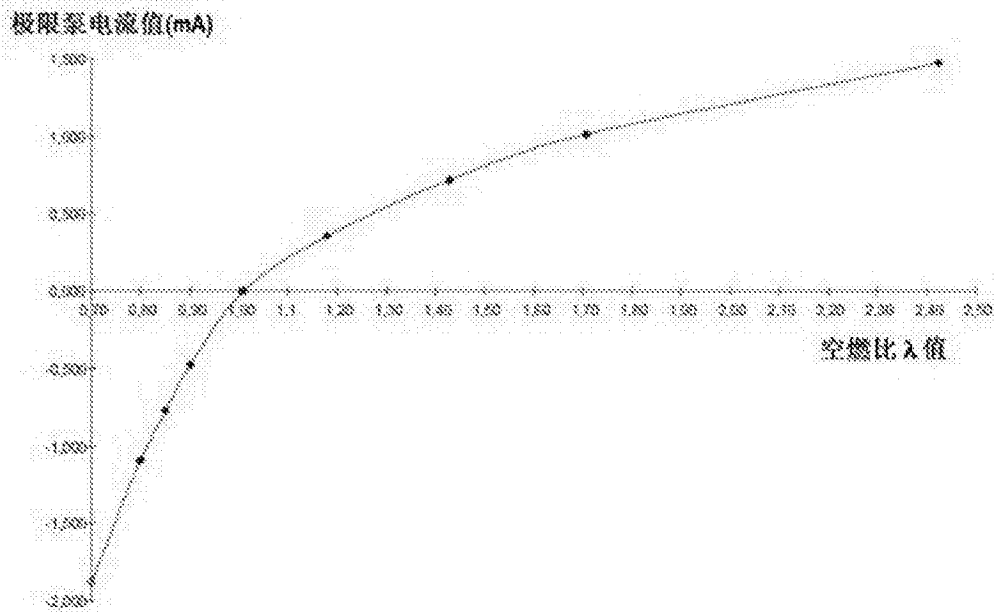


图4