

氧传感器用催化铂电极浆料的制备及其电性能测试

关俊卿, 陈 峤*, 滕海涛, 贺 昕

(有研亿金新材料有限公司, 北京 102200)

摘 要: 氧传感器是车用监控空燃比、保证尾气排放达标的测量组件, 铂电极是催化传感器的核心元件。将特定质量比的铂-锆复合粉末与有机粘合剂混合, 使用三辊轧机轧制制备了催化铂电极浆料, 并将其应用于传感器上检测其电性能。结果表明, 所得催化铂电极浆料满足氧传感器件的要求, 性能良好。

关键词: 金属材料; 铂催化电极; 氧传感器

中图分类号: TG146.3⁺3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2017)S1-0149-04

Preparation of Catalytic Platinum Electrode Paste for Oxygen Sensors and Measurement of Its Electrical Properties

GUAN Junqing, CHEN Qiao*, TENG Haitao, HE Xin

(GRIKIN Advanced Materials Co. Ltd., Beijing 102200, China)

Abstract: Oxygen sensors are used to monitor the air fuel ratio and to guarantee the exhaust emissions to be up to standard, platinum electrode is the core component of catalytic sensor. A platinum zirconium composite powder with a specific mass ratio is mixed with an organic binder, catalytic platinum electrode slurry was prepared by rolling three high mill, and apply it to the sensor to detect its electrical performance. The results show that the catalytic platinum electrode slurry meets the requirements of oxygen sensing devices and has good performance.

Key words: metal materials; platinum catalytic electrode; oxygen sensor

汽车氧传感器^[1-5]是电喷汽车三元催化转化必不可少的元件, 催化电极是氧传感器的重要组成部分。氧气在阴极得到电子形成氧离子, 进入固体电解质, 氧离子通过电解质的驱动力是两电极间的电势差。氧传感器正是通过电极电化学反应发生氧化或者还原反应达到电化学平衡而产生 Nernst 电动势^[6-8], 催化铂电极必须对电极电化学反应具有高的催化活性。良好的催化性能是快速产生平衡电势的必要条件, 同时催化性能的提高可以降低电极反应时的电势极化电阻。因此电极是具有良好性能的氧传感器的关键^[9]。

本文使用新工艺制备出催化铂电极浆料, 该电极浆料丝网印刷到陶瓷基片上高温烧结得到的催化

铂电极多孔性能明显改善, 铂电极-YSZ-气体三相界面显著增长, 使用该催化铂电极浆料制备的氧传感器的氧敏响应性能显著提高。

1 实验

1.1 试剂和仪器

试剂: 海绵铂, 纯度(质量分数, 下同)99.9%; 氧化锆粉, 纯度 99%; 盐酸、硝酸, 分析纯; 氧化锆流延片。

仪器: 丝网印刷机(制造商, 型号)用于催化铂电极浆料的印刷; 电热恒温鼓风干燥箱(天津中环实验电炉有限公司, DH-101)用于基片烘干; 马弗炉(天

收稿日期: 2017-09-04

第一作者: 关俊卿, 男, 硕士, 工程师, 研究方向: 贵金属粉体与贵金属电子浆料制备研究。E-mail: gjq@grikin.com

*通讯作者: 陈 峤, 女, 教授级高工, 研究方向: 贵金属粉体与贵金属电子浆料制备研究。E-mail: chenqiao@grikin.com

津中环实验电炉有限公司, KSY-8-18A)用于催化铂电极的高温烧结; 椎板粘度计(Brookfield HBDV-II)进行铂电极浆料的粘度测试; 扫描电镜(日本东芝, JSM-840 型 SEM)用于加热电极形貌观察; 激光粒度仪(Microtrac S3500)用于复合铂粉粒径测试。

1.2 铂-氧化锆复合粉的制备

将海绵铂使用王水溶解, 配制氯铂酸钠溶液, 将氧化锆粉末进行预先处理, 将氯铂酸钠溶液与经过处理的氧化锆粉末按特定质量比例进行还原, 洗涤烘干, 制备成铂-氧化锆复合粉^[10]。

1.3 催化铂电极浆料的配制

分别称取铂-氧化锆复合粉和有机粘结剂混合放入玛瑙研钵中, 有机粘结剂的成分以有机树脂和有机溶剂为主, 研磨均匀后, 经三辊轧机轧制, 制备成催化铂电极浆料, 制备的铂浆料固含量为 75%~85%。浆料细度 $<10\ \mu\text{m}$, 粘度 $100\sim150\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

2 结果与讨论

2.1 铂-氧化锆复合粉性能检测

铂-氧化锆复合粉松装密度为 $0.9\ \text{g/mL}$, 振实密度为 $1.2\ \text{g/mL}$, 平均粒径 $1\ \mu\text{m}$, 其微观形貌如图 1 所示。复合粉的能谱曲线如图 2 所示。

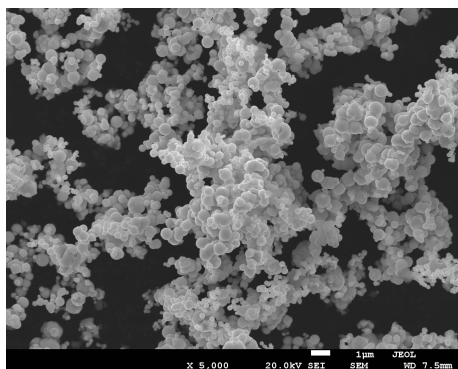


图 1 铂-氧化锆复合粉 SEM 图像

Fig.1 The SEM images of platinum zirconia composite powders

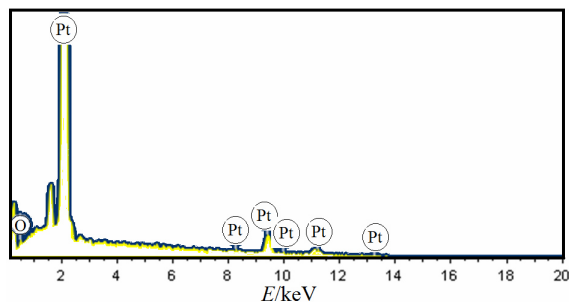


图 2 铂-氧化锆复合粉能谱图

Fig.2 Energy spectrum of platinum zirconia composite powder

铂/氧化锆复合粉末能谱图中无氧化锆粉末特征衍射峰, 只有铂的衍射峰, 说明制备的铂-氧化锆复合粉中铂对氧化锆粉末的包覆效果很好。

2.2 催化铂电极浆料烧结性能测试

使用铂-氧化锆复合粉配制催化铂电极浆料, 以氧化锆为基片进行丝网印刷, 1500°C 烧结^[11]观察其形貌, 如图 3 所示。

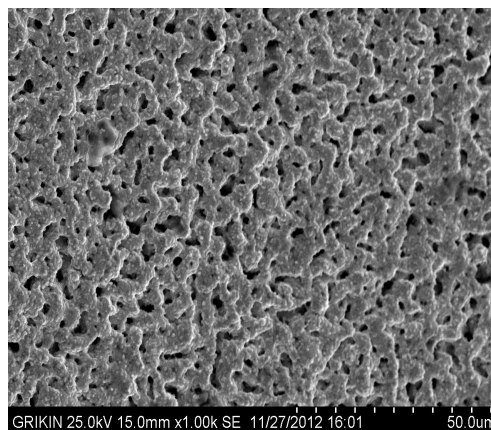


图 3 催化铂电极 SEM 图像

Fig.3 The SEM image of catalytic platinum electrode

从图 3 中可以看出, 所制备的催化铂电极浆料, 丝网印刷后经 1500°C 高温烧结后无氧化锆基片漏瓷现象, 铂电极收缩较小, 呈现出高致密性多孔层叠的结构。电极多孔性能明显改善, 铂电极-YSZ-气体三相界面显著增长, 铂电极与氧气的接触面积变大, 催化能力增强, 该电极有利于片式氧传感器的氧敏响应性能提高。

2.3 催化铂电极浆料制成氧传感器的电性能测试

使用催化铂电极浆料进行片式氧传感器的试制, 并用专用装置进行台架测试^[12]、上车性能测试。氧传感器只有在高温时(端部达到 300°C 以上)其特性才能充分体现, 才能输出电压。约 800°C 时对混合气的变化反应最快, 而在低温时这种特性会发生很大变化。台架测试选取 350°C 和 850°C 共 2 个温度点, 测试结果如图 4 所示, 由本实验研制的电极简称为 Grinkin 电极, 其测试数据列于表 1。



(a). 350℃; (b). 850℃; 红色线(Red line)- Grikin; 蓝色线(Blue line)- Bosch

图 4 台架测试信号图 Fig.4 The bench test pattern

表 1 片式氧传感器(Grikin)台架测试数据表

加热器工作条件		尾气温度	
		350℃	850℃
输出电压/mV	λ_{Rich}	≥ 800	≥ 750
	λ_{Lean}	-50~100	0~100
响应时间/ms	600~300 mV	≤ 125	≤ 125
	300~600 mV	≤ 60	≤ 60
内阻/kΩ		≤ 1	≤ 0.5
启动时间/s		≤ 12	

图 4 中红色线条为 Grikin 浆料制备的片式氧传感器，蓝色线条为 Bosch 传感器，在 350℃下响应电压值相似，在 850℃下 Grikin 浆料的最高输出电压要优于国外 Bosch 产品。使用 Grikin 浆料制备片式氧传感器安装在汽车上进行车载测试，与 Bosch 氧传感器的进行对比，结果如图 5 所示，测试数据对比列于表 2。

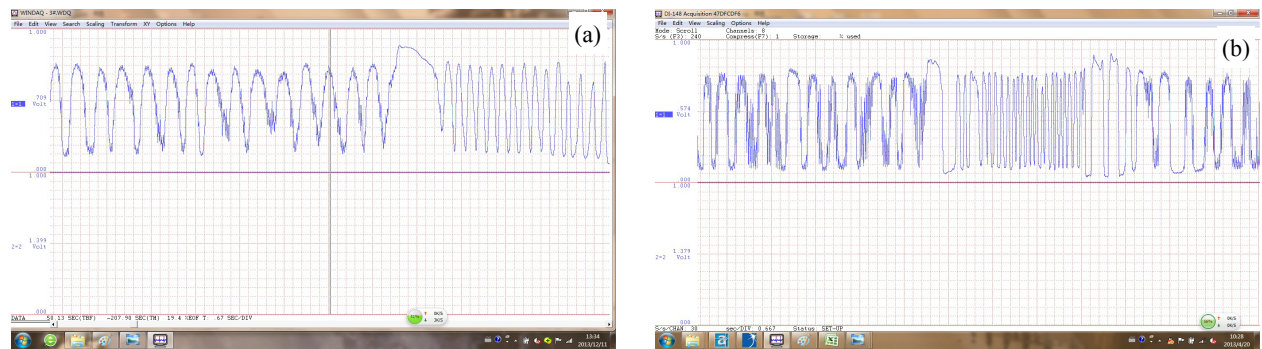


图 5 两种片式氧传感器((a). Grikin; (b). Bosch)车载电讯号

Fig.5 Tow types of chip oxygen sensor ((a). Grikin; (b). Bosch) on-board signal

表 2 车载测试数据对比

名称	启动时间/s	最高电压输出/V	最低电压输出/V	(600~300 mV) 响应时间/ms	噪声
Bosch	7~8 秒	0.80	0.10	15-60	较大
Grikin	6-8 秒	0.85	0.12	15-95	较小

对比图 5、表 2 可以看出，使用 Grikin 电极浆料制备的片式氧传感器与 Bosch 的产品，在启动时间、最高电压输出、最低电压输出非常接近，Grikin 产品噪声甚至优于 Bosch 产品。使用该铂浆制备的片式氧传感器的所有性能测试都达到了要求，说明新工艺制备的的催化铂电极浆料已与国际先进产品相当。

3 结论

通过还原掺杂经过预处理的氧化锆超细粉末制备成铂-氧化锆复合粉,该复合粉中铂对氧化锆粉的包覆性较高;使用该复合粉制备的催化铂电极浆料,在氧化锆基片上丝网印刷,经过 1500℃ 高温烧结得到的催化铂电极,该电极具有高致密性多孔层叠的结构,铂电极-YSZ-气体三相界面明显增大,电极的催化活性显著提高,该电极浆料满足制备氧传感器的性能要求。

参考文献:

- [1] YAMADA HIROKAZU, OZAWA MASATO. Method of manufacturing a gas sensor: US6792678B2[P]. 2004-09-21.
- [2] WIEDENMANN H M, HOTZEL G, NEUMANN H, et al. Exhaust gas sensors[M]//JURGEN R K. Automotive Electronics Handbook, 2nd ed, McGraw-Hill, New York, 1999: Chapter 6.
- [3] FRANCIOSO L, PRESICCE D S, TAURINO A M, et al. Automotive application of sol-gel TiO_2 , thin film-based sensor for lambda measurement[J]. Sensors & actuators B chemical, 2003, 95(1/3): 66-72.
- [4] 王连红. ZrO_2 氧传感器的发展与应用[J]. 山东陶瓷, 2004, 27(2): 15-18.
- [5] MIZUSAWA K, KATOH K, HAMAGUCHI S, et al. Development of air fuel ratio sensor for 1997 model year LEV vehicle[J]. SAE paper, 1997, 106: 1362-1373.
- [6] RADHAKRISHNAN R, VIRKAR A V, SINGHAL S C, et al. Design, fabrication and characterization of a miniaturized series-connected potentiometric oxygen sensor[J]. Sensors & actuators B chemical, 2005, 105(2): 312-321.
- [7] DURÁN P, TARTAJ J, CAPEL F, et al. Processing and characterisation of a fine nickel oxide/zirconia/composite prepared by polymeric complex solution synthesis[J]. Journal of the European ceramic society, 2003, 23: 2125-2133.
- [8] HENDRIKS M G M, BOUKAMP B A, VERWEIJ H. The electrical behaviour of platinum impregnated porous YSZ[J]. Solid state ionics, 2002, 146: 123-132.
- [9] 李勤. 现代内燃机排气污染物的测量与控制[M]. 北京: 机械工业出版社, 1998: 1-7.
- [10] MALLIKA C, SREEDHARAN O M, SUBASRI R. Use of air/platinum as the reference electrode in solid oxide electrolyte e.m.f. measurements[J]. Journal of European ceramic society, 2000, 20: 2297-2313.
- [11] 关俊卿, 贺昕, 陈峤. 高温共烧铂电极浆料的制备研究[J]. 贵金属, 2013, 34(s1): 167-170.
- [12] 贺昕, 陈峤, 熊晓东, 等. 厚膜铂电阻浆料烧结过程微观结构分析[J]. 贵金属, 2007, 28(1): 28-31.
- [13] 罗志安, 肖建中, 夏凤, 等. 氧化锆氧传感器的发动机台架测试[J]. 传感器世界, 2005, 11(1): 19-22.