ساخت و بررسي عمل كرد سنسور اكسيژن و بهبود آن با استفاده از نيمه هادي اكسيد فلزات تيتانيوم و سزيم و قلع به عنوان مرجع‌هاي جامد

افسانه شيخ محمدي[۱]، يدا مرتضوي[۲*]، عباسعلي خدادادي[۲] و يوسف زينالي[۱]

[۱]دانش آموخته كارشناسي ارشد دانشكده مهندسي شيمي- پرديس دانشكده هاى فنى - دانشگاه تهران

[۲]دانشيار- دانشكده مهندسي شيمي- پرديس دانشكده هاى فنى - دانشگاه تهران

(تاريخ دريافت ۸۴/۷/۱۶ ، تاريخ دريافت روايت اصلاح شده ۸۷/۱۱/۳۰ ، تاريخ تصويب ۸۷/۱۲/۲۰)

چكيده

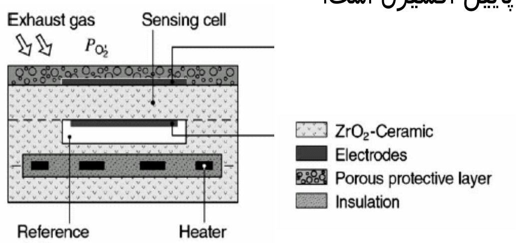
با توجه به اين‌كه بخش مهمي از آلودگي‌هاي زيست محيطي ناشي از احتراق ناقص سوخت در اتومبيل‌ها ست، براي دستيابي به استانداردهاي زيست محيطي وضع شده، در كنار توسعه فن‌آوري به‌كارگيري مبدل‌هاي كاتاليستي در اگز.ز اتومبيل، از سال ۱۹۷۰ سنسورهاي اكسيژن به منظور تنظيم نسبت هوا به سوخت در مقدار بهينه آن همراه با اين مبدل‌ها در يك سيستم كنترلي مورد استفاده قرار گرفتند. در اين تحقيق انواع سنسور اكسيژن پايه ييتريا-زيركونيا (YSZ)، به عنوان الكتروليت جامد، ساخته و بررسي شد. نوع متداول سنسور اكسيژن اصولا يك پيل غلظتي شامل YSZ و دو الكترود پلاتين متخلخل مي‌باشد كه يكي از اين الكترودها در معرض هوا (با غلظت ثابت و به عنوان رفرنس) و ديگري در معرض اگزوز (با غلظت اكسيژن متغير متناسب با نسبت هوا به سوخت تزريق شده به موتور) مي‌باشد. با استفاده از نيمه‌هادي‌هاي اكسيد فلزي مانند سريا و تيتانيا به جاي رفرنس هوا سنسور اكسيژني ساخته شد كه نسبت به نوع متداول داراي اندازه كوچك‌تر بوده و در نتيجه زمان پاسخ كم‌تر و حساسيت بالاتري دارد و نيز زمان light-off كوتاه‌تري داشته كه در كاهش آلايندگي cold-start بسيار موثر است. پاسخ انتقالي اين سنسور همچون سنسور معمول اكسيژن در ناحيه استوكيومتري نسبت هوا به سوخت صورت مي‌گيرد. براي افزايش بازدهي موتورها و كاهش ميزان آلايندگي آن‌ها، اخيرا استفاده از موتورهاي lean-burn با نسبت هوا به سوخت بالاتر از استكيومتري مطرح مي‌باشد كه سنسورهاي فوق در اين مورد قابل استفاده نمي‌باشند. با استفاده از اكسيدهاي فلزي نيمه هادي هم چون اكسيد سريم، تيتانيوم و قلع با خواص مختلف ناحيه انتقالي به نسبت‌هاي بالاتر از نسبت استوكيومتري هوا به سوخت ($\lambda>1$) انتقال داده شد.

واژه هاي كليدي: سنسور اكسيژن - سنسور اكسيژن با دو مرجع جامد - سنسور پتانسيومتريك – YSZ – سريا - تيتانيا

مقدمه

قسمت عمده اي ازآلودگي هاي زيست محيطي ناشي از احتراق ناقص در اتومبيل ها و صنايع مصرف كننده سوخت هاي فسيلي است. در اين موتورها به علت سريع بودن واكنش ها و تخليه بلافاصله گازهاي اگزوز فرصت كافي براي تبديل كامل سوخت وجود ندارد و واكنش هاي جانبي زيادي صورت مي گيرد كه نتيجه آن توليد CO، CO_2، هيدروكربن هاي نسوخته (UHC)، NO_x وSO_2 است. براساس قوانين زيست محيطي كه براي كنترل ميزان آلاينده ها در كشورهاي توسعه يافته وضع شده، مبدل هاي كاتاليستي سه منظوره(TWC) براي اكسيداسيون گازهاي CO وUHC و احياي NO_x مورد استفاده قرار گرفته اند [۱]. ولي با وجود تلاش هاي صورت گرفته در بهينه سازي اين مبدل ها در رسيدن به استانداردهاي زيست محيطي چندان موفقيتي حاصل نشد، تا اين كه در سال ۱۹۷۰ اولين سنسورهاي اكسيژن به عنوان بخشي از سيستم كنترلي سوخت خودرو به منظور تنظيم نسبت هوا به سوخت طراحي و به بازار عرضه شد.

سنسور اكسيژن نوع پتانسيومتريك كه در حال حاضر بيشترين كاربرد را در صنايع خودرو سازي دارد، يك پيل غلظتي نرست با الكتروليت جامد و دو الكترود پلاتين است. اين سنسور از يك طرف در معرض هواي محيط با غلظت ثابت و مشخص (حدود ۲۱ درصد) اكسيژن به عنوان مرجع و از طرف ديگر در تماس با گاز اگزوز با غلظت‌هاي مختلف و پايين اكسيژن است.



شكل۱: سنسوراكسيژن پتانسيومتريک.

* نويسنده مسئول : تلفن : ۶۶۹۶۷۷۹۳ ، فاكس : ۶۶۹۵۷۷۸۴ Email: mortazav@ut.ac.ir

اخـتلاف فشـار جزيـي اكسـيژن در دو طـرف لايـه الكتروليت ولتاژي توليد مي كنـد كـه طبـق رابطـه نرسـت (معادله۱) قابل پيش بيني است:

$$EMF = \frac{\Re T}{4F} \log \left[\frac{P_{O_2(reference)}}{P_{O_2(exhaust)}} \right] \quad (1)$$

T، R، F ، $P_{O2(refrence)}$، $P_{O2(exhaust)}$ بـه ترتيـب ثابـت جهاني گازهـا، دمـاي سنسـور، عـدد فـارادي، فشـار جزيـي اكسيـژن در سمت مرجـع هـوا، فشـار جزيـي اكسـيژن در سمت اگزوز مي باشند.

اين سيگنال ولتاژ به واحد كنترل الكترونيكي (ECU) فرستاده مي شود. در ايـن قسـمت بـا توجـه بـه داده هـاي فرايندي و نمودارهايي كه براي عمـل كـرد بهينـه موتـور در بخش هوشمند حلقه كنترلي ذخيره شده است، يك جريـان پس خور به شيرهاي فركانسي نصب شده بر روي فلومترهاي هوا وسوخت فرستاده مي شود و به اين ترتيب نسبت هوا بـه سوخت ورودي به انژكتور در نقطـه اسـتوكيومتريک تنظـيم مي شود [۲ و ۳]. سنسورهاي اكسيژن بايد قابليت عمل كرد در شرايط سخت عملياتي مانند دماهاي بالا و حضور گازها و تركيبات آسيب رساننده در گاز اگزوز را داشـته باشـند، هـم چنين بايد در مقياس صنعتي با كمترين هزينه بتوان آن هـا را توليـد كـرد. بـا توجـه بـه ايـن كـه سنسـور اكسـيژن پتانسيومتريك احتياج بـه مرجـع هـوا دارد، انـدازه بـزرگ و هزينه ساخت نسبتا بالايي دارد و تحقيقات زيادي براي رفـع اين مشكل صـورت گرفتـه اسـت. يـك راه حـل اسـتفاده از سنسور اكسيژن نيمه هادي اسـت كـه بـدون مرجـع هـوا و براساس تغيير هدايت نسبت به تركيب گازهاي محيط عمـل مي كنند. اما تغييرات هدايت با دما, پايداري ضـعيف و عـدم انتخاب پذيري دقيق آن ها نسبت به گازهاي مختلـف مـانع استفاده گسترده آن ها شده است [۴]. روش ديگر استفاده از سنسورهايي با دو الكترود متفـاوت اسـت كـه فعاليـت هـاي كاتاليستي متفاوتي در گاز از خود نشان مي دهنـد، مشـكل اين سنسورها زمان بـالاي پاسـخگويي آن هـا بـوده و مـورد استفاده قرار نگرفته است. روش جديد بـه كـار گرفتـه شـده توسط رجب بيگي و همكـاران [۵] بـراي رفـع ايـن مشـكل استفاده از مرجع جامد نيمه هادي بـه جـاي مرجـع هـوا در يك الكترود سنسور اكسيژن است. نيمه هادي هـاييماننـد سريا، زيركونيا، اكسيد تيتانيوم و اكسيد قلع قابليـت ذخيـره سازي و آزادسازي بالاي اكسيژن را دارا مي باشند.

اين نيمه هادي ها در دماهاي بالاي ۴۰۰ °C با توجـه به ساختار شبكه اي خود چنانچه سيستم سوخت در ناحيـه غني از اكسيژن عمل كند، اكسيژن ذخيـره مـي كننـد و در هنگام عمل كرد سيستم در ناحيه غني از سـوخت اكسـيژن ذخيره شده در شبكه را آزاد كرده و به محيط مي دهند [۶]. به اين ترتيب سبب ايجاد غلظت نسبتا ثابتي از اكسـيژن در مجاورت يك الكترود شده و بـه عنـوان مرجـع پايـدار مـورد استفاده قرار مي گيرند. اين موجب كـاهش انـدازه و هزينـه ساخت سنسور ها و نيز پاسخ سريع تر آنهـا بـه خصـوص در هنگام cold start كه سهم قابل توجهي در ايجـاد آلاينـدگي دارد, مي شود.

با توجه به اين كه ظرفيت ذخيره سـازي اكسـيژن در نيمه هادي ها به ساختار شبكه اي آن ها بستگي دارد. نيمه هادي هاي مختلف ظرفيت هاي متفاوتي در ذخيره سازي و آزادسازي اكسيژن به ترتيب در ناحيه غني و فقير از سوخت خواهند داشت. سنسورهاي پتانسـيومتريک بـراي تشـخيص ناحيه استوكيومتريک به كار مي روند و براي تنظـيم نسـبت هوا به سوخت در نواحي ديگـر اسـتفاده نمـي شـوند. بـراي توليد آلاينده هاي كمتر و صرفه جـويي در مصـرف سـوخت موتورهاي بنزيني و نيـز بـراي موتورهـاي ديزلـي, موتـور در ناحيه فقير از سوخت عمل مي كند. روش معمول استفاده از سنسورهاي آمپرومتريک است كـه پاسـخ خطـي نسـبت بـه غلظت اكسيژن در اگـزوز دارنـد. ايـن سنسـورها معمـولا در دماهاي بالاتر از ٦٠٠ °C عمل مـي كننـد و بـه دليـل عـدم استفاده از هيتر مدت زمان بيشتري در حالت غير فعـال بـه سر مي برند [۷ و ۸].

در اين تحقيق علاوه بر ساخت سنسورهاي اكسيژن با يك مرجع جامـد و آمپرومتريـك، بـراي اولـين بـار سنسـور اكسيژن با دو مرجع جامد مختلف براي كار در ناحيه فقير از سوخت ساخته و تست شد.

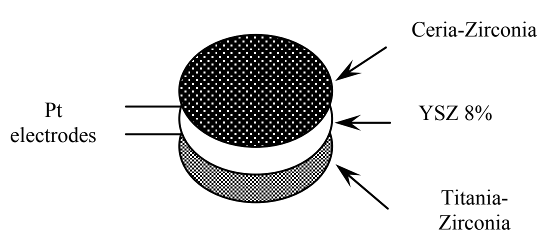
بخش تجربي

براي ساخت سنسور نياز به پودر مواد مختلف همچون زيركونيـاي پايـدار شـده بـا ييتريـا (YSZ)، 50 wt% CeO_2/ZrO_2 و TiO_2/ZrO_2 50% wt ، 50 wt% CeO_2/SnO_2 و پروسـكايت $SrZr_{0.65}Fe_{0.35}$ مـي باشـد. در ساخت اين پودرها برحسب نياز از روش هـاي هـم رسـوبي، سل-ژل، سل-ژل خود احتراقي وسيترات استفاده شـد. لايـه هاي الكتروليت و مرجع هاي جامد و مانع نفوذي مورد نيـاز

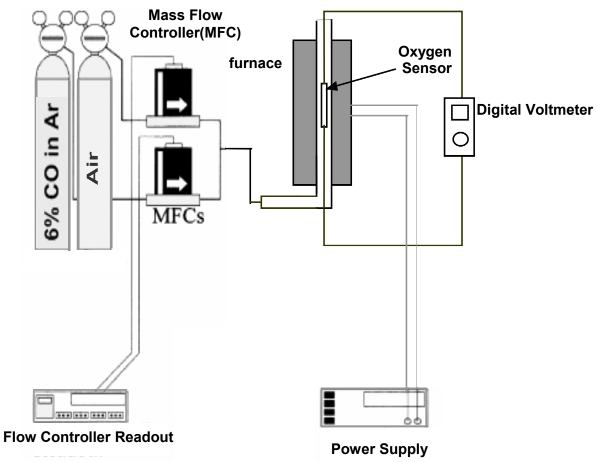
در سنسورهاي مختلف اكسيژن، پس از ساخت به روش هاي مختلف لايه نشاني روي هم قرار مي گيرند. عمل كرد سنسور پس از طي مراحل مختلف عمليات حرارتي آماده سازي، در سيستم آزمايشگاهي كه به همين منظور طراحي و ساخته شده است، تست شده اند. رسوب YSZ با استفاده از $Y(NO_3)_3.6H_2O$ محصول شركت مرك و $ZrO(NO_3)_2$ (نيترات زيركونيوم آبدار با ۴۰% زيركونيا) محصول شركت آلدريچ و به روش هم رسوبي تهيه گرديد. رسوب حاصل در دماي ۱۲۰°C خشك و در دماي ۶۰۰°C كلسينه شده و نهايتا آسياب گرديد. براي تهيه 50 wt% CeO_2/ZrO_2 ، نيترات زيركونيوم و $Ce(NO_3)_3.6H_2O$ محصول شركت مرك را با نسبت مناسب با هم مخلوط كرده و مطابق روش گفته شده در تهيه YSZ عمل مي كنيم. پودر 50% wt TiO_2/ZrO_2 با استفاده از مخلوط پودر TiO_2 (P25محصول شركت دگوسا) و نمك $ZrO(NO_3)_2$ و به روش رسوبي ساخته شد. براي تهيه پودر 50 wt% CeO_2/SnO_2 ابتدا پودر SnO_2 را به روش سل-ژل و پودر سريا به روش سل-ژل احتراقي ساخته شد. در ساخت ۵۰ wt% CeO_2/SnO_2، نيترات زيركونيوم و $SnCl_4$ را به نسبت مناسب در آب حل كرده و مطابق روش گفته شده در تهيه YSZ عمل مي‌كنيم. در تهيه $SrZr_{0.65}Fe_{0.35}$ ازروش سيترات استفاده گرديد. ابتدا محلول غليظ شامل نيترات هاي $ZrO(NO_3)_2\ xH_2O$ و $Fe(NO_3)_3\ 9H_2O$ و $Sr(NO_3)_2\ 6H_2O$ با اسيد سيتريك آب دار مخلوط مي‌شوند. نسبت مولي اسيد سيتريك به كل يون هاي نيترات بايد برابر يك باشد. ژل حاصل در oven در دماي ۱۰۰ °C قرار داده شد تا آب آن كاملاً تبخير شود سپس در دو مرحله ابتدا در دماي ۵۵۰ °C و سپس در دماي ۸۰۰ °C كلسينه مي كنيم.

ساختار ومورفولوژي مواد ساخته شده با استفاده از پراش اشعه ايكس (XRD) و ميكروسكوپ الكتروني (SEM) مورد بررسي قرار گرفت.

لايه حساس YSZ با پرس كردن پودر YSZ تحت فشار ۵۰ bar آماده و در دماي ۱۵۶۰°C سينتر شد. با روش screen printing چسب پلاتين (محصول شركت هربوس) به عنوان الكترود در دو طرف لايه YSZ نشانده شد و در دماي ۹۰۰°C تحت عمليات حرارتي قرار گرفت تا با حذف حلال لايه متخلخل و يک نواختي ايجاد شود. براي لايه گذاري مراجع جامد در نمونه هاي با يک مرجع يا دو مرجع جامد و مانع نفوذي در سنسور آمپرومتريک هر يک ازپودرهاي 50 wt% CeO_2/ZrO_2 و 50 wt% ZrO_2/TiO_2 ، SnO_2 ، TiO_2 و $SrZr_{0.65}Fe_{0.35}$ پس از مخلوط شدن با پلي اتيلن گليكول با وزن مولكولي ۳۰۰۰ (PEG 3000) و هيدروكسي اتيل سلولز (HEC محصول شركت مرك) و آب به شكل لايه اي نازک و به عنوان مرجع جامد روي سطوح قرص قرار داده شدند. نمونه نهايي در دماي ۱۳۰۰°C سينتر شد. در شكل(۲) شمايي از سنسور با دو مرجع جامد نشان داده است.



شكل ۲: سنسور اكسيژن با دو مرجع جامد.



شكل ۳: سيستم آزمايشگاهي تست عمل كرد سنسور اكسيژن.

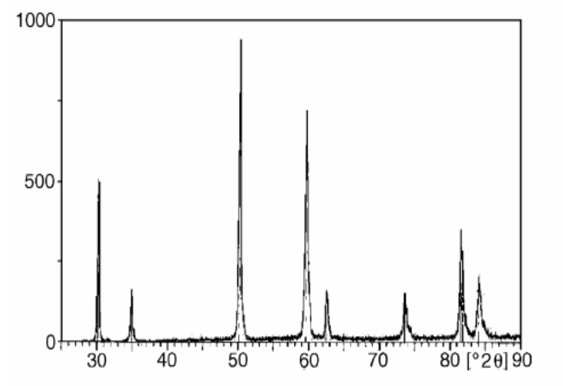
شكل (۳) سيستمي را نشان مي دهد كه براي تست عمل كرد سنسور اكسيژن طراحي و ساخته شده است. سنسور اكسيژن پس از قرار گرفتن در محفظه اي ازكوارتز در كوره تا دماي عملياتي گرم مي شود. عمل كرد سنسور در دماها و نسبت λ هاي مختلف تست گرديد. λ نسبت هوا به سوخت بر هوا به سوخت استوكيومتري مي باشد. نسبت هوا به سوخت استوكيومتري هنگامي است كه هواي لازم براي احتراق كامل سوخت تامين گردد. براي ايجاد λ هاي مختلف، هوا و گاز CO ۶% در Ar با شدت جريان هاي مختلف كه توسط كنترل كننده هاي جريان جرمي (MFC) تنظيم مي گردد، با هم مخلوط مي شوند. با عبور اين جريان

از محفظه كـوارتز، قـرص سنسـور اكسـيژن داخـل محفظـه ولتاژي توليد مي كند كه با ولت متر ديجيتال اندازه گيري و ثبت مي شود.

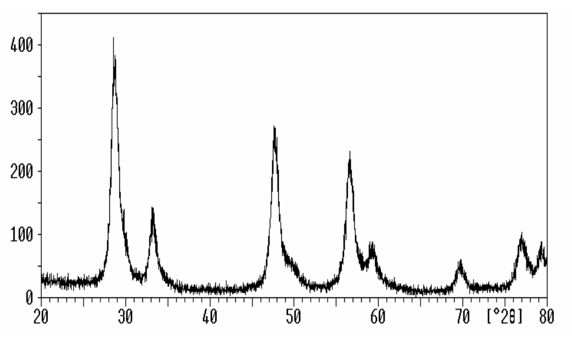
نتايج و بحث

پـس از ساخت پـودر هـا، بـراي اطمينـان از صـحت روش هاي تهيه، ساختار و مورفولوژي مواد، توسـط آزمـايش پـراش اشـعه X (XRD) و ميكروسـكوپ الكترونـي (SEM) مورد بررسي قرار گرفت. عمل كـرد سنسـورهاي مختلـف در سيستم آزمايشگاهي فوق مورد بررسي قرار گرفتند.

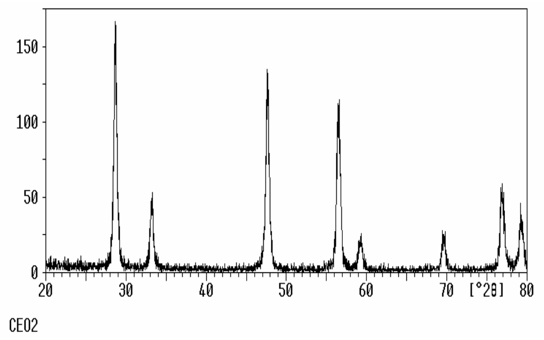
شكل هاي (۴) الي (۹) الگوي XRD پودرهاي YSZ، 50 wt% CeO_2/ZrO_2 و 50 wt% TiO_2/ZrO_2 و CeO_2 و SnO_2 و پروسـكايت $SrZr_{0.65}Fe_{0.35}$ را نشـان مـي دهـد. شـكل هـاي (۴)، (۵)، (۶) نشـان دهنـده تشـكيل solid solution در نمونـه هـاي YSZ و 50 wt% CeO_2/ZrO_2 تشكيل مخلـوط اكسـيد انـاتيس (Anatyse) و زيركونيـا در نمونه 50 wt% TiO_2/ZrO_2 مي باشند. پيک هـاي مشـاهده شده در شـكل هـاي (۷)، (۸) و (۹) نشـان دهنـده تشـكيل سريا ، اكسيد قلع و پروسكايت مورد نظر مي باشند.



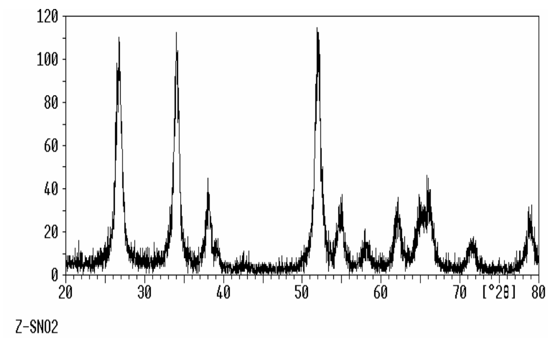
شكل ۴:الگوي XRD از YSZ كلسينه شده در ۶۰۰°C.



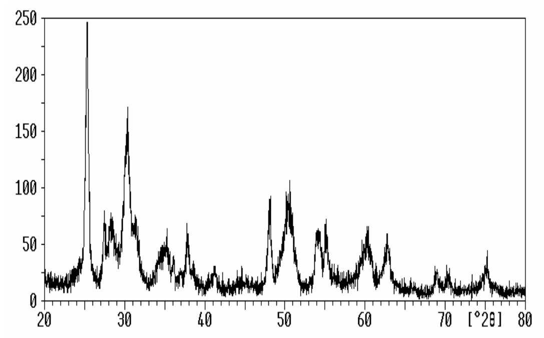
شكل ۵: الگوي XRD از CeO_2/ZrO_2 كلسينه شده در ۶۰۰ °C.



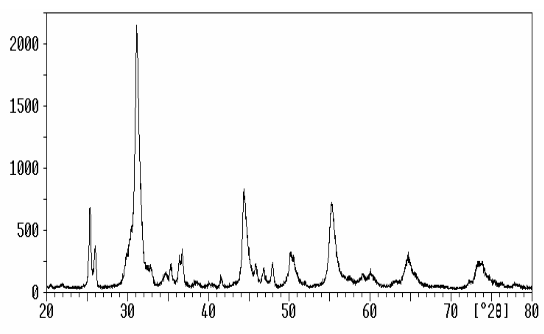
شكل ۶: الگوي XRD از CeO_2 كلسينه شده در ۶۰۰ °C.



شكل ۷: الگوي XRD از SnO_2 كلسينه شده در ۸۰۰ °C.

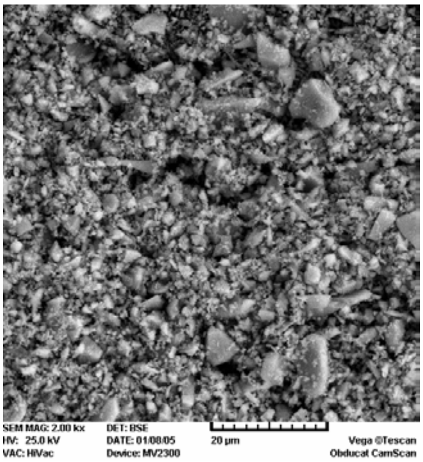


شكل ۸ : الگوي XRD از TiO_2/ZrO_2 كلسينه شده در ۶۰۰ °C .

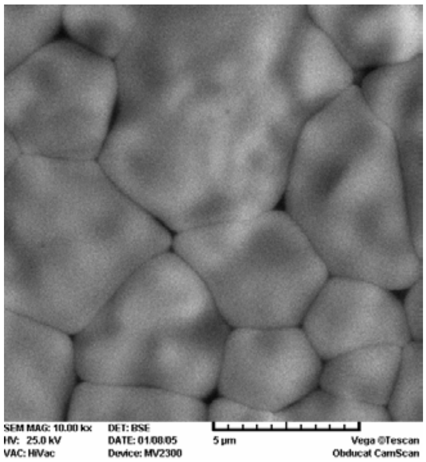


شكل ۹: الگوي XRD از پروسكايت $SrZr_{0.65}Fe_{0.35}O_3$.

SEM نمونه هاي پودر YSZ، لايه YSZ TiO_2/ZrO_2 به ترتيب در شكل هاي (۱۰) و (۱۱) نشان داده شده است.



شکل۱۰: تصویر SEM از پودر YSZ پس از کلسیناسیون.

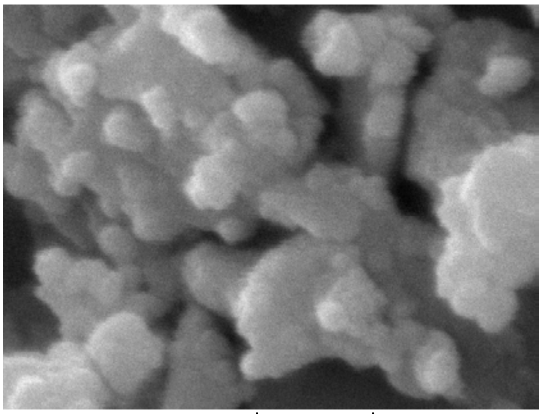


شکل ۱۱: تصویر SEM لایه YSZ پس از عملیا ت حرارتي.

همان طور که در شکل (۱۰) مشاهده مي شود، ذرات پودر YSZ در حد ۲۰۰ nm مي باشند. با توجه به این که در لایه الکترولیت سنسور، یون اکسیژن در ساختار شبکه mixed-oxide در دماهاي بالا با مکانیزم هدایت یوني انتقال مي یابد، پس باید تا حد امکان با فشرده تر کردن پودرها لایه اي با کمترین تخلخل ساخته شود تا از انتقال اکسیژن به صورت مولکولي جلوگیري به عمل آید. هر چه اندازه ذرات تشکیل دهنده پودر ریزتر باشد در حین پرس کردن پودر و سینتر شدن لایه در دماهاي بالا به این هدف نزدیکتر خواهیم شد.

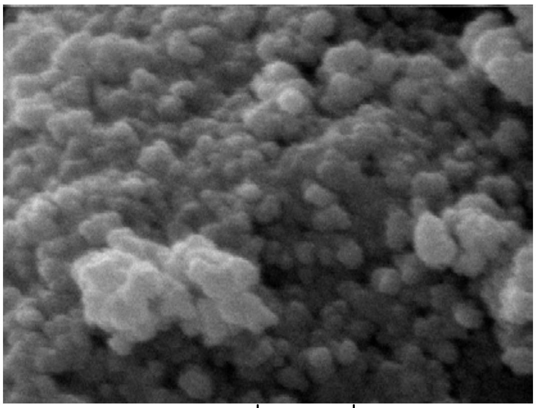
شکل (۱۱) لایه الکترولیت جامد پس از پـرس کـردن پودر YSZ و سینتر شدن نشان مي دهد. لایه حاصـل داراي فشردگي مناسب و تخلخل کمي مي باشد. نسـبت دانسـیته لایه حاصل به دانسیته تئوري در حدود ۰٫۹ است که بیـانگر فشردگي مناسب لایه و تخلخل کم است.

SEM پودرهاي CeO2/ZrO2 ، TiO_2/ZrO_2 ، SnO_2 ، CeO_2 در شکل هاي (۱۲) تا (۱۵) نشـان دهنـده تشـکیل ذرات در اندازه هاي زیر ۱۰۰ nm است.



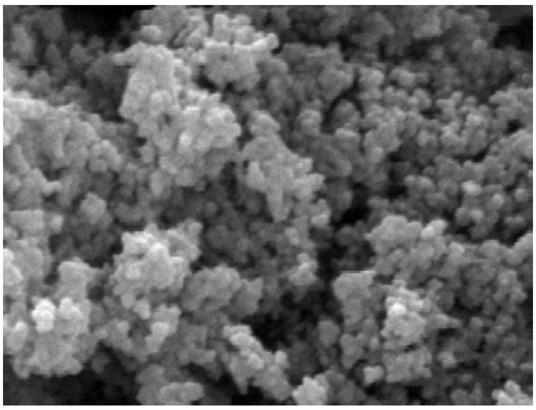
Acc.V Spot Magn Det |————| 500 nm
29.0 kV 2.0 40000x

شکل ۱۲:تصویر SEM از پودرCeO_2/ZrO_2 پس از کلسیناسیون .

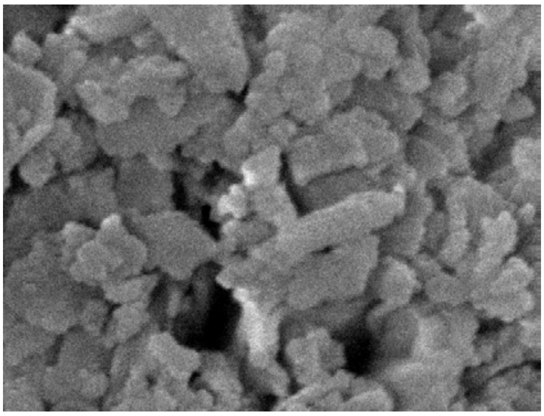


Acc.V Spot Magn Det |————| 500 nm
29.0 kV 2.0 32000x

شکل ۱۳:تصویر SEM از پودرTiO_2/ZrO_2 پس از کلسیناسیون.



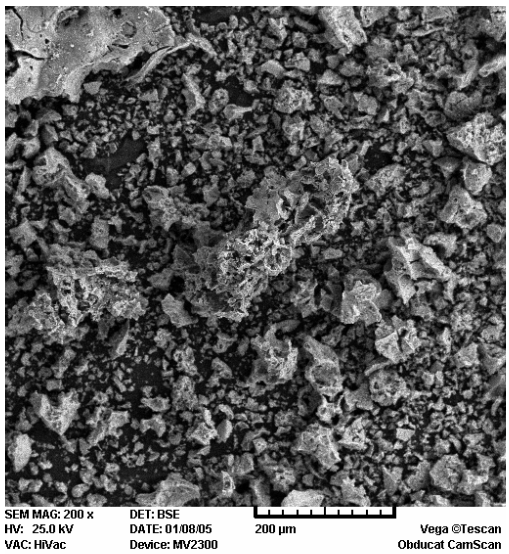
شکل۱۴:تصویر SEM پودر SnO_2 پس از کلسیناسیون.



شکل ۱۵:تصویر SEM از پودر CeO_2 پس از کلسیناسیون .

با توجه به این که این پودرها به عنوان مرجع جامد و عامل ذخیره کننده اکسیژن به کار مي روند، کوچک بودن ذرات سبب افزایش سطح ویژه لایه و در نتیجه افزایش ظرفیت ذخیره سازي اکسیژن در این لایه هاست.

در شکل (۱۶)، SEM پودر $SrZr_{0.65}Fe_{0.35}O_3$ نشان داده شده است. این پروسکایت یک mixed-oxide است . به دلیل داراي بودن خاصیت هدایت یوني و الکتروني به طور هم زمان از ان مي توان به عنوان مانع نفوذي در سنسورهاي آمپرومتریک استفاده کرد. هم چنین چون در ساختار این پروسکایت عناصر واسطه وجود دارند، به ویژه یون زیرکونیوم این ترکیب داراي قابلیت ذخیره سازي و آزادسازي اکسیژن است و از آن مي توان به عنوان مرجع جامد در سنسورهاي با یک یا دو مرجع جامد استفاده کرد.

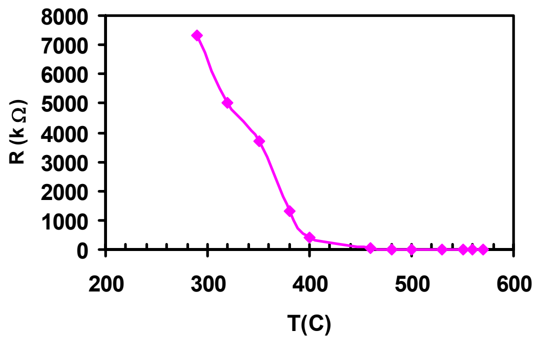


شکل ۱۶: تصویر SEM پودر $SrZr_{0.65}Fe_{0.35}O_3$ پس از کلسینه شدن در ۸۰۰° C.

تست عملکرد سنسور اکسیژن

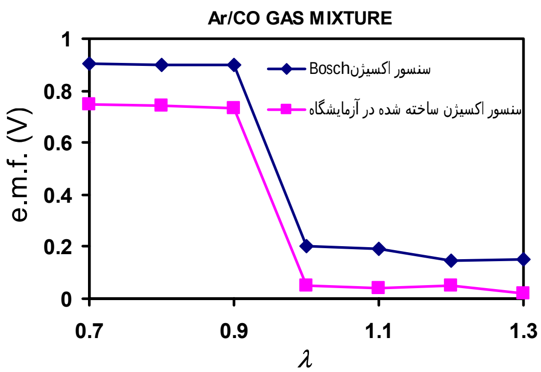
آزمایش‌هاي صورت گرفته شامل سه نـوع مـي‌باشـند: تست سنسـور اکسـیژن شـرکت بـوش و سنسـور اکسـیژن ساخته شده در آزمایشگاه و بررسي سنسور اکسیژن بـا یـك مرجع جامد، دو مرجع جامد و سنسور آمپرومتریك.

با توجه به این که لایه (YSZ) یک الکترولیـت جامـد است، دماي شروع عملکرد سنسور به دمـاي شـروع هـدایت این لایه در اثر افزایش دما بسـتگي دارد. تغییـرات مقاومـت این لایه با دما در شکل (۱۷) نشان داده شده است.



شکل ۱۷: تغییرات مقاومت لایه YSZ با دما.

این شکل نشان مي دهد که مقاومت در دماي حدود ۳۰۰ تا ۴۰۰°C افت شدیدي پیدا مي کند. بر این اساس دماي کار لایه YSZ و سنسور درحدود ۳۵۰° C است. مقاومت و دماي کار این لایه در حدود سنسورهاي اکسیژن معمول مي باشد.



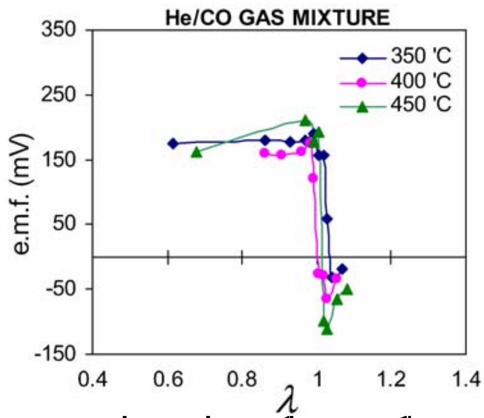
شکل ۱۸: عملکرد سنسور بوش و سنسور ساخته شده در آزمایشگاه.

براي بررسي عمل کـرد لایـه YSZ مـورد اسـتفاده در سنسورهاي مختبف، سنسور اکسیژن معمول بـا اسـتفاده از YSZ و دو الکترود متخلخل پلاتین ساخته و عمـل کـرد آن با سنسور اکسیژن شرکت بوش (نوع LSF) مقایسه گردیـد. ابتدا سنسور اکسیژن LSF شـرکت بـوش بـه عنـوان نمونـه

شاهد در دماي $500°C$ و در گاز شبيه سازي شده اگزوز كه مخلوطي از هوا و گاز CO ۶% در Ar مي باشد تست شد. نمونه اي ازسنسور پتانسيومتريک كه شامل لايه الكتروليت ، الكترود و لايه محافظتي و كاتاليستي مي باشد در آزمايشگاه ساخته و در شرايط مشابه با نمونه شاهد آزمايش شد. شكل (۱۸) عملكرد اين دو سنسور را در λهاي مختلف نشان مي دهد.

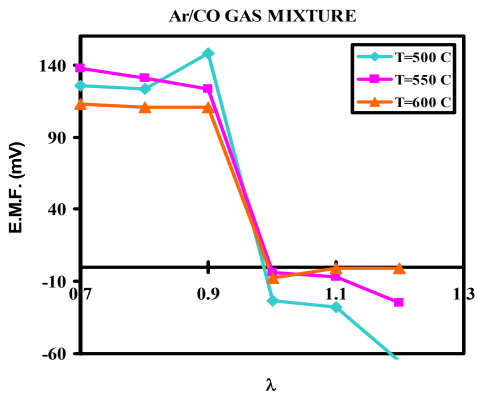
همان طور كه مشاهده مي شود سنسور پتانسيومتريک ساخته شده در آزمايشگاه با عملكردي مشابه نمونه شاهد در λ =۱ داراي نقطه انتقال است. تفاوت مشاهده شده در ميزان ولتاژها ناشي از تفاوت در نوع سيستم آب بندي، لايه هاي محافظتي و كاتاليستي و نيز جريان هم رفتي روي دو سنسور مي باشد.

سنسور هاي اكسيژن با يک مرجع جامد شامل لايه الكتروليت YSZ، الكترود و مراجع جامد CeO_2/ZrO_2 ، SnO_2 ، TiO_2 و پروسكايت $SrZr_{0.65}Fe_{0.35}O_3$ در دماهاي مختلف و در λ هاي مختلف تست شد. نتايج حاصل در شكل هاي (۱۹) تا (۲۲) نشان داده شده است.

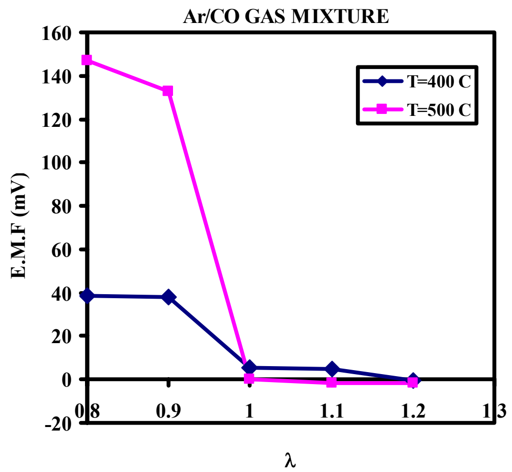


شكل ۱۹: عملكرد سنسور اكسيژن با مرجع جامد CeO_2/ZrO_2.

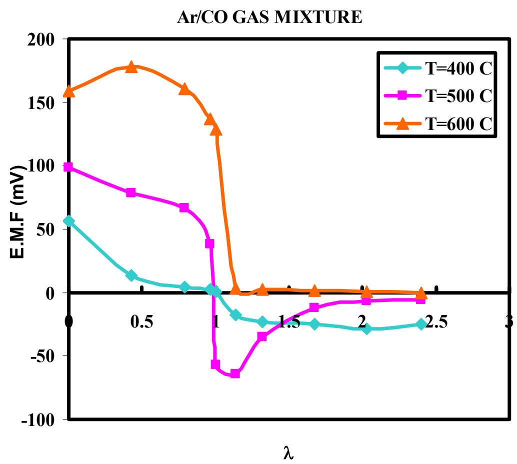
تفاوت در دماهاي عملياتي و محدوده ولتاژهاي حاصل ناشي از تفاوت ساختاري و در نتيجه تفاوت در ميزان ظرفيت ذخيره سازي اكسيژن در اين مواد است. همان طور كه در قبل اشاره شد، سنسور هاي اكسيژن پتانسيومتريک رايج براي اندازه گيري غلظت اكسيژن احتياج به يک مرجع هوا داشتند. در سنسور هاي با يک مرجع جامد با حذف اتصال يک الكترود به هوا از موادي كه امكان ذخيره سازي اكسيژن را در ساختار شبكه اي خود دارند استفاده شده است.



شكل ۲۰: عمل كرد سنسور اكسيژن با مرجع جامد SnO_2.



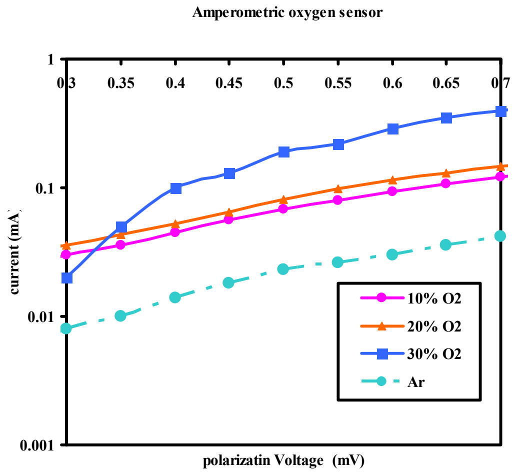
شكل ۲۱: عمل كرد سنسور اكسيژن با مرجع جامد TiO_2.



شكل ۲۲: عمل كرد سنسور اكسيژن با مرجع جامد پروسكايت $SrZr_{0.65}Fe_{0.35}$.

مشاهده مي شود با وجود تفاوت در ولتاژهاي خروجي با سنسور معمول ولي اين سنسور ها همگي در نقطه استوكيومتريک λ=1 مشابه سنسورهاي پتانسيومتريک معمول داراي نقطه انتقال هستند.

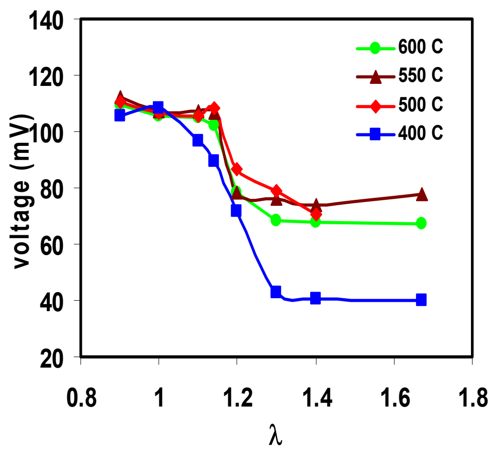
یک نمونه سنسور آمپرومتریک با مانع نفوذی $SrZr_{0.65}Fe_{0.35}O_3$ در شرایط فقیر از سوخت در مخلوطی از Ar و اکسیژن با غلظت هاي ۱۰، ۲۰، ۳۰% و گاز آرگن خالص در تست شد (شکل ۲۳).



شکل ۲۳: سنسور اکسیژن آمپرومتریک با مانع نفوذي $SrZr_{0.65}Fe_{0.35}O_3$.

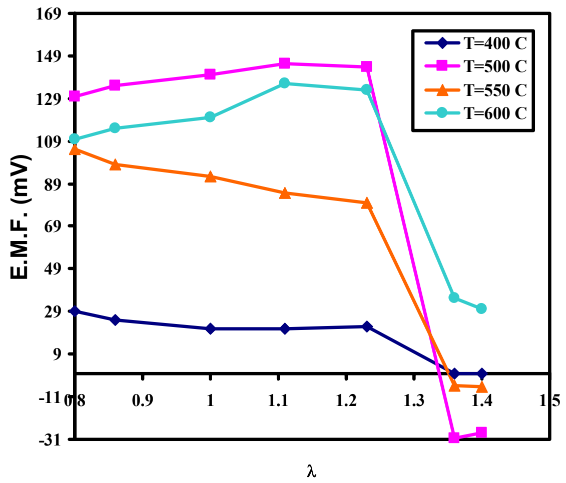
دماي عملکرد این سنسور ۷۰۰ مي باشد. البته در این دما جریان هاي حاصل در غلظت هاي مختلف اکسیژن در ناحیه فقیر از سوخت از هم قابل تفکیک مي باشند و در نتیجه در موتورهاي lean burn به خوبي عمل مي کند.

عملکرد سنسور جدید با دو مرجع جامد CeO_2/ZrO_2 و TiO_2-ZrO_2 در گاز مشابه بالا و در دماهاي ۴۰۰، ۵۰۰، ۵۵۰ و ۶۰۰°C مورد بررسي قرار گرفت. نتایج این آزمایش در شکل (۲۴) نشان داده شده است.



شکل ۲۴: عمل کرد سنسور اکسیژن با دو مرجع جامد CeO_2/ZrO_2 **و** TiO_2/ZrO_2.

عملکرد سنسور جدید با دو مرجع جامد CeO_2/ZrO_2 و SnO_2-ZrO_2 در گاز مشابه بالا و در دماهاي ۴۰۰، ۵۰۰، ۵۵۰ و ۶۰۰°C مورد بررسي قرار گرفت. نتایج این آزمایش در شکل (۲۵) نشان داده شده است.



شکل ۲۵: عمل کرد سنسور اکسیژن با دو مرجع جامد CeO_2/ZrO_2 **و** TiO_2/ZrO_2.

سنسورهاي اکسیژن با دو مرجع جامد، نقطه انتقال را از نقطه انتقال استوکیومتري سنسورهاي پتانسیومتریك به ناحیه فقیر از سوخت ($\lambda > 1$ ، lean region) جا به جا کرده است. اما سنسور جدید با دو مرجع جامد، در عین عمل کرد مناسب در ناحیه lean، در فاصله دمایي ۵۰۰-۶۰۰ °C عمل کردي مستقل از دما نشان مي‌دهد.

در سنسورهاي با یك مرجع جامد، ا زترکیبات سریا – زیرکونیا، تیتانیا – زیرکونیا و پروسکایت $SrZr_{0.65}Fe_{0.35}O_3$ به عنوان مواد با قابلیت ذخیره و آزادسازي اکسیژن به عنوان مرجع جامد استفاده شد. با مطالعه زمینه هاي کاربردي این مواد به ویژه در مبدل هاي کاتالیستي، مشاهده شد که اکسیدهاي نیمه هادي چون CeO_2 – ZrO_2 و .. خالص داراي ظرفیت هاي انتقالي هستند. به عنوان مثال، یون سریوم داراي دو حالت کاتیوني Ce^{+3} و Ce^{+4} است و تحت شرایط محیط بسته به اینکه شبکه اکسید فلزي در در حالت غني از سوخت یا فقیر از سوخت باشد، به ترتیب اکسیژن آزاد یا ذخیره مي شود و این ذخیره و آزاد سازي در اثر حالت انتقال از حالت سه ظرفیتي به ۴ ظرفیتي و بر عکس اتفاق مي افتد. با مخلوط کردن این مواد با زیرکونیا مي توان به ساختاري با پایداري و استحکام بیشتر دست یافت. در ضمن وجود Zr در این ساختار، به دلیل شعاع یوني کوچکتر، سبب ایجاد فضاهاي خالي بیشتر در ساختار شبکه اکسید پایه سریا شده و سطح ویژه در دسترس اکسیژن و ظرفیت ذخیره سازي افزایش مي یابد. با مشاهده

اثر عمل کرد لایه سریا – زیرکونیا به عنوان یك مرجع جامد، این ایده متبادر شد که اگر اکسید هاي نیمه هادي با OSC (Oxygen Storage Capacity) هاي متفاوت داشته باشیم، مي توان غلظت هاي ثابت، اما وابسته به شرایط محیطي را دوطرف لایه الکترولیت ایجاد کرد. به همین منظور از دو mixed – oxide ، سریا – زیرکونیا و زیرکونیا – تیتانیا در دوطرف لایه الکترولیت استفاده شد.

افزودن زیرکونیا به سریا و تیتانیا، هم سبب ایجاد خواص فیزیکي مشابه مانند خواص انبساطي و انقباضي مشابه با لایه پایه YSZ در حین عملیات حرارتي شد که مانع از ترك برداشتن لایه ها در اثر اختلاف در انقباظ آن ها مي شود. همچنین به علت دارا بودن شعاع یوني بالاتر از Ti و Ce فضاهاي خالي اکسیژن را افزایش مي دهد. دو ترکیب در دوطرف الکترولیت با توجه به ساختارهاي مولکولي متفاوت و OSC مختلف، اثري ثابت و متفاوت از محتواي گاز اگزوز در شرایط غني و فقیر از سوخت مي گیرند. این تفاوت در عمل کرد دو لایه، منجر به انتقال نقطه انتقال سنسور معمول پتانسیومتریك از نقطه λ=1.0 استوکیومتریك به نقطه فقیر از سوخت شده است. به منظور کاهش آلاینده هاي خروجي و کاهش مصرف سوخت، مطلوب است که موتور در شرایط فقیر از سوخت عمل کند. البته براي دستیابي به این منظور تا کنون از سنسورهاي آمپرومتریك استفاده مي شود. اما سنسورهاي آمپرومتریك داراي دماي عملیاتي بالایي مي باشند. (دماي $^{\circ}$C ۷۰۰). و از دیگر نقاط ضعف آن ها، وابستگي عمل کرد آن ها به دما علاوه بر وابستگي به محتواي اکسیژن محیط است که این وابستگي هم زمان به دما و غلظت سبب ایجاد اشکال در نحوة عمل کرد سنسور مي شود.

نتیجه‌گیري

در این تحقیق علاوه بر ساخت سنسور معمول اکسیژن با الکترولیت جامد YSZ و مقایسه عمل کرد آن با سنسورهاي جدید planar شرکت بوش، سنسور اکسیژن با یك یا دو مرجع جامد ساخته شد. هم چنین نمونه‌اي از سنسور اکسیژن آمپرومتریك ساخته و در شرایط عملیاتي فقیر از سوخت تست شد. ویژگي منحصر به فرد سنسورهاي با یك یا دو مرجع جامد در این است که، این سنسورها نیاز به اتصال یکي از دو الکترود به هوا به عنوان مرجع با غلظت اکسیژن ثابت ندارند و در نتیجه اندازه آن‌ها بسیار کوچك‌تر شده و در نتیجه داراي پاسخ سریع‌تر به خصوص در حین cold start مي‌باشند. لذا این سنسورها مي‌توانند آلایندگي خودروها را به میزان قابل توجهي کاهش دهند.

هم چنین در این تحقیق براي اولین بار سنسور اکسیژن با دو مرجع جامد از نیمه هادي غیر استوکیومتري اکسیدهاي فلزات واسطه براي استفاده از خودروهایي که در شرایط فقیر از سوخت کار مي‌کنند، ساخته و تست گردید. با استفاده از نیمه هادي‌هاي مختلف ناحیه انتقالي پاسخ سنسور در نقاط مختلفي از جریان فقیر از سوخت قرار مي‌گیرد. با استفاده از سریا و تیتانیا در دو طرف الکترودهاي سنسور اکسیژن، ناحیه انتقال در حدود ۱٫۲ =λ قرار مي‌گیرد. در صورتي که با استفاده از سریا و اکسید قلع در دو طرف سنسور فوق این ناحیه انتقال به ۱٫۳۶ = λ، در حدود نسبت هوا به سوخت موتورهاي فقیر از سوخت قرار مي‌گیرد.

مراجع

1 - kaspar, J., Fornasiero, P. and Hickey, N. (2003). "Automotive catalytic convertors: current status and some perpectives." *Catalysis Today*, Vol. 77, PP. 419-449.

2 - Riegel, J., Neumann, H. and Widenmann, H. M. (2002). "Exhaust gas sensors for automotive emission." *Solid State Ionics*, Vol. 16, PP. 783-800.

3 - Heung Lee, J. (2003). "Review on zirconia air-fuel ratio sensors for automotive applications." *Journal of Material Science*, Vol. 38, PP. 4247-4257.

4 - Pijolar, C., Pupier, C., Sauvan, M., Tournier, C. and Lalauze, R. (1999). "Gas detection for automotive pollution control." *Sensor and Actuators B*, Vol. 59, PP. 195-202.

5 - Rajabbeigi, N., Elyassi, B., Khodadadi, A., Mohajerzade, S. S. and Sahimi, M. (2004). "A novel miniaturized oxygen sensor with solid-state ceria-zirconia reference." *Sensor and Actuators B*, Vol. 100, PP. 139-142.

6 - Hori, C. E., Permana, H., Simon Ng, K. Y., Brenner, A., More, K., Kenneth, K. and Rahmoeller, M. (1998). "Thermal stability of oxygen storage properties in a mixed CeO_2-ZrO_2 system." *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 16, PP. 105-117.

7 - Peng, Z., Liu, M. and Balko, Ed. (2001). "A new type of amperometric oxygen sensor based on mixed-conducting composite membrane." *Sensor and Actuators B*, Vol. 72, PP. 35-40.

8 - Garzon, F., Raistrick, I., Brosha, E., Houllton, R. and Chung, B. (1998). Diffusion barrier limiting current oxygen sensors, *Sensor and Actuators B*, Vol. 50, PP. 125-130.