# Apollo

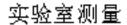
## 应用文档

# 氧化锆氧传感器的工作原理和结构

## 1、简介

本应用指南描述了SST的动态高精确度氧气 传感器背后的物理学知识和概念(见插图), 以及正确使用传感器实现其功能的重要信 息,这些信息是充分了解传感器广泛应用的 关键。

该传感器采用了充分证明行之有效的、小型 氧化锆基础元件为它的核心,且由于它的创 新设计,所以不需要参考气体。这可以去除 环境的限制,从而该传感器可在高温,高湿 和高氧压的条件下工作。因此 SST 传感的系 列氧传感器适用于以下应用:



天然气、石油和生物能源等为燃料的燃烧控制系统 汽车排放检测 医学和航空航天制氧 航空燃油箱惰化应用 农业应用,包括堆肥和蘑菇栽培 面包烤炉及热处理炉

理解该传感器基本工作原理的关键是其背后的物理学知识。因此,如下这是最好的开端。









## 深圳市新世联科技有限公司

地址: 深圳市深南中路2066号华能大厦712室

电话: 0755-83680810 83680820 83680830 83680860

网址: www.apollounion.com

邮编:518031

传真: 0755-83680866



## 2、物理学背景知识

分压

定义:

分压是指在混合气体中单一气体的压力。它相当于组分气体单独占有混合气体的总体积时所呈现的压力 **道尔顿定律**:

在理想气体中,混合气体的总压(Ptotal)等于各组分气体分压(Pi)之和

$$p_{total} = \sum_{i=1}^{k} p_i \tag{1}$$

由方程( 1 )可以得出,单一组分气体的粒子数(ni)与混合气体的总粒子数之比等于单一组分气体分压(pi)与混合气体总压(pt ot aI)之比。

$$\frac{n_i}{n_{total}} = \frac{p_i}{p_{total}}$$
 (2)

ni 气体 i 的粒子数

ntotal 总粒子数

pi 气体i的分压

ptotal 总压

例2.1.1:

海平面大气压力(标准大气压条件)是 1013.25mbar 。这里干燥空气中的主要组成部分是氮( 78.09 % VOL。 ) ,氧气 ( 20.95 % VOL。 ) 氮气 ( 0.927 % VOL。 ) 和二氧化碳 ( 0.033 % VOL。 ) 。因为以上气体可近似为理想气体,则百分体积数 ( % ) 可以等同于粒子的数量 ( N ) ,方程 ( 2 ) 就可以解出单一组分气体 (i) 的分压:

$$p_i = \frac{n_i}{n_{total}} \cdot p_{total} \tag{3}$$

则氧分压等于:

$$p_i = \frac{20.95\%}{100\%} \cdot 1013.25 mbar = 212.28 mbar$$

当然,只有在大气是完全干燥( 0 %湿度)时,这个值是才是相对应的。如果存在湿气,一定比例的总压力就会被水蒸汽压占据。因此如果相对湿度、温度和总气压是已知的,则可以计算出更准确的氧分压 ( PPO2 )。首先水蒸汽压可以计算出来:

$$WVP = \left(\frac{H_{Rel}}{100}\right) \cdot WVP_{MAX} \tag{4}$$

WVP: 水蒸汽压力( mbar )

## 深圳市新世联科技有限公司

地址:深圳市深南中路2066号华能大厦712室 邮编:518031

电话: 0755-83680810 83680820 83680830 83680860 传真: 0755-83680866

网址: www.apollounion.com 邮箱: sales@apollounion.com



HRel: 相对湿度(%)

WVPMAX: 最大水蒸汽压力( mbar )

已知环境温度,最大的水蒸汽压力( WVPMAX )可以通过查表附录A来确定,最高水蒸汽压力也称为露点。则氧分压等于:

$$PPO_2 = (BP - WVP) \cdot \left(\frac{20.95}{100}\right)$$
 (5)

PP02: 02分压(mbar)

BP: 气压 ( mbar )

WVP: 水蒸气压 ( mbar )

例 2.1.2 显示了湿度会降低氧分压从而降低氧体积含量。

例 2.1.2:

以下信息是从一个校准气象站记录的典型的一天当中的数据:

温度: 22 ℃ 湿度: 32 % 气压: 986 mbar

用表附录 A 查找, WVPMAX = 26.43mbar 。

$$WVP = \left(\frac{32}{100}\right) \cdot 26.43 = 8.458 mbar$$

则氧分压等于:

$$PPO_2 = (986 - 8.458) \cdot \left(\frac{20.95}{100}\right) = 204.795 mbar$$

已知氧分压和总气压我们可以计算出氧体积含量。

$$O_2\% = \left(\frac{204.8}{986}\right).100 = 20.77\%$$

2.2 二氧化锆 ( ZrO2) :

在 650 摄氏度以上高温时,稳定的二氧化锆(氧化锆)表现出两个特性:

1。氧化锆能部分地电解产生移动的氧离子,成为固态氧电解质。氧化锆圆片涂上多孔电极连接到一个恒定直流电流源,使周围氧气离子通过该材质传输,在阳极释放大量氧.根据法拉第电解第一定律,该氧量与被传送的电荷成正比(电化学泵吸):

$$N = \frac{it}{zF} \tag{6}$$

N: 被传送氧的摩尔数量

## 深圳市新世联科技有限公司

地址:深圳市深南中路2066号华能大厦712室

电话: 0755-83680810 83680820 83680830 83680860

网址: www.apollounion.com

邮编: 518031

传真: 0755-83680866



i: 恒流

t: 时间(秒)

ž: 氧离子化合价

f: 法拉第常数= 96487 C/mol

2 。 Zr02 的作用就像电解质。如果氧化锆两边的氧气压力不同,就会产生电压(奈恩斯特电压).

2.3 奈恩斯特电压:

电解质两边不同的离子浓度产生的电势称为能斯特电压。这个电压与两种不同的离子浓度比的自然对数成正比。

$$\Delta V = -\frac{k_B T}{e_0} \cdot \ln \left( \frac{c_1}{c_2} \right) \tag{7}$$

kB: 玻尔兹曼常数 ( kB = 1.3x10 - 23J /K)

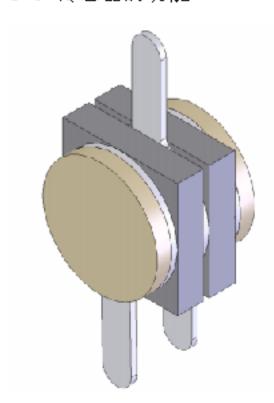
T: 温度 K

e0: 基本电荷( e0 = 1.602x10 - 19C)

CI: 离子浓度,摩尔/千克

两种特性之一被使用在许多不同的氧气传感器中,但 SST 独特的氧传感器同时采用这两种特性。这就不需要密封参考气体,使得传感器更加广泛地用于各种不同的氧压场合。第 3 节进一步解释传感器的结构和功能。

## 3。传感器的功能

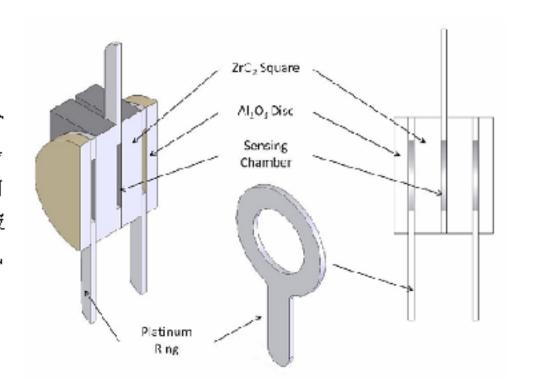


3.1 传感器元件构造:

SST 氧传感器的核心是传感元件(图 3.1.1)。元件由两个二氧化锆方片组成,二氧化锆方片上涂有一层薄薄的多孔铂金,以作为电极。铂电极提供被测氧气所需的催化剂,允许氧离子在氧化锆中输入输出.

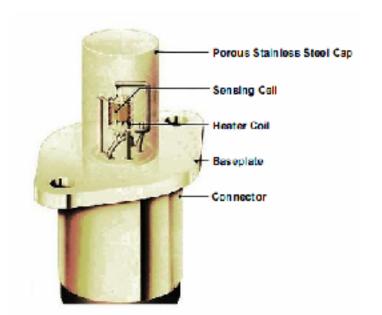
图 3.1.1 传感元件

图 3.1.2 传感元件截面图



这两个氧化锆方片通过铂金环隔开,形成了一个密封的传感室。 在外表面另有两个铂金环,连同中间的铂金环一起给元件提供电 气连接。

外面的氧化铝(A1203)圆片起到过滤并防止任何颗粒进入传感器以及除掉任何未燃尽气体的作用。这可以避免元件污染导致不稳定的测量读数。图3.1.2是传感元件主要组成部分的截面图,主要部分都重点标记出。



深圳市新世联科技有限公司

地址:深圳市深南中路2066号华能大厦712室

电话: 0755-83680810 83680820 83680830 83680860

网址: www.apollounion.com

邮编:518031

传真: 0755-83680866



元件组件由一个加热器线圈包围,加热至工作所需的700摄氏度。元件和加热器一起被封在一个多孔不锈钢壳里以过滤较大粒子和灰尘,也可保护传感器不受机械损伤。图3.1.3所示为完整传感器组装图。

#### 3.2 泵片:

第一个氧化锆方片起到电化学氧气泵的作用,对密封室抽气或再加压。根据可逆直流恒流源的方向,氧离子通过该方片从一个电极移动到另一个,这就改变了氧浓度,从而改变了密封室内的压力(P2)。因我们只有先抽气,然后再对密封室加压,所以该密封室内的压力总是小于密封室外的压力。图 3. 2. 1 所示为传感元件的电气连接示意图。

## 3.3 传感片:

第二个氧化锆方片两边的氧气压力差产生能斯特电压,此电压与氧离子浓度比的对数成正比(见 2.3 能斯特电压)。因为密封室内的压力(P2)始终低于密封室外的压力(P1),所以感应端(SENSE)到公共端的(COMMON)电压总是正的。

该电压被检测并与两个参考电压进行比较。每次当被检测的电压到达任意参考电压时,恒定直流源的电流 方向就会被改变。当PP02压力高时,就比压力低时达到泵转向电压所需要的时间长,这是因为为了在感应 圆片产生相同比率的压差,需要泵更多数量的氧气离子。

#### 例如 3.3.1

P1 是 10mbar 且当 P2 是 5mbar 时就可达到设置的参考电压。如果 P1 变为 1bar, 为了达到同样的参考电压, P2 得是 0. 5bar。这就要排出很多氧离子,又因用于泵离子的电流源是常数,因此花的时间就更长。 第 4 节解释了能斯特电压的产生和如何对应于不同氧压的。

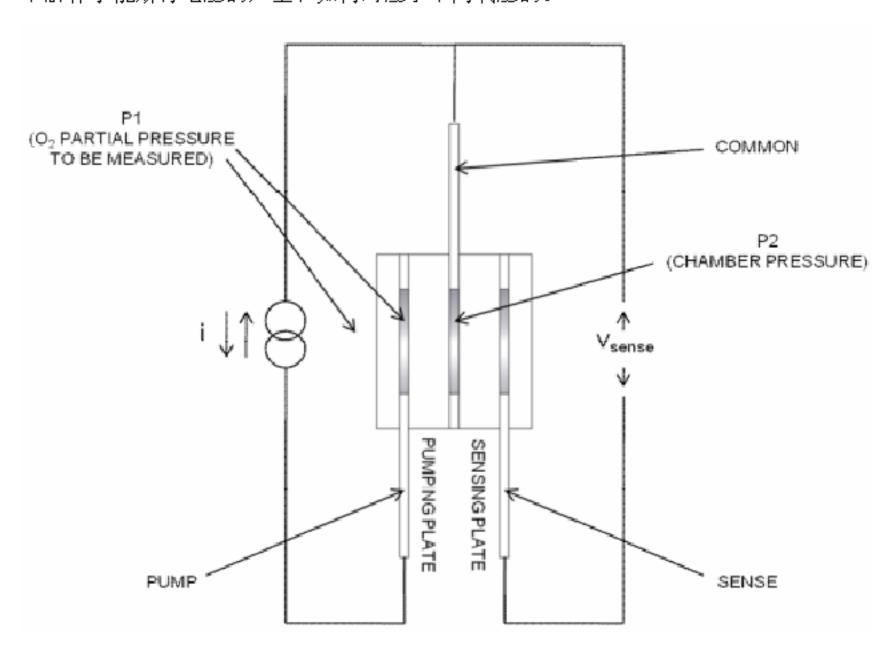


图 3.2.1 元件的电气连接

## 深圳市新世联科技有限公司

地址:深圳市深南中路2066号华能大厦712室

电话: 0755-83680810 83680820 83680830 83680860 传真: 0755-83

电话: U/55-8368081U 8368082U 8368083U 836 网址: www.apollounion.com 邮编: 518031

传真: 0755-83680866



#### 4 。测量

大多数模拟量传感器只有三个连接,电源、接地和与被测量值成比例的线性模拟量输出(电流或电压)。 而我们的一系列的传感器,是有5个连接:

# 两个加热器连接:

加热器需要特定的电压,以确保元件正确的工作温度。

## 三个元件连接:

在泵(PUMP)和公共端(COMMON)之间是一个可逆直流恒流源,以便产生电化学泵吸作用。在感应端(SENSE)和公共端(COMMON)之间是感应的能斯特电压。

正如先前所解释,当感应信号的振幅达到预定参考值(V1和V5)时,恒流源的方向就会改变。一个完整的泵周期就是一次抽空和再充满密封室所需要的时间,取决于环境氧分压的大小(见图4.1)该时间等同于能斯特电压的周期时间(tp)。环境氧分压越高,在恒定泵电流下,泵氧达到同等水平所需要的时间就越长。因此泵周期以及能斯特电压的周期时间线性正比于氧分压压力。

## 1. 实际考虑

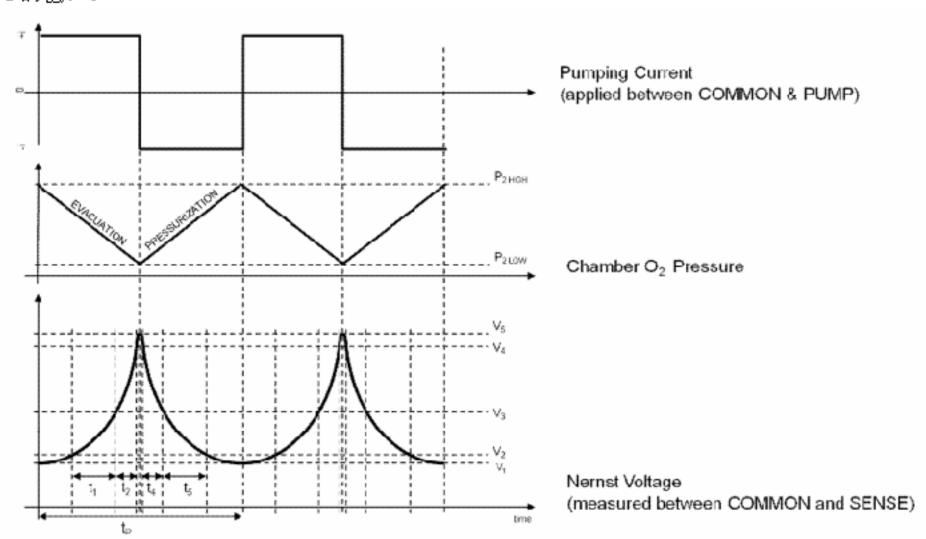
从理论上讲, V1和V5可以选择任何两个值, 而在实践中, 选择要考虑:

- 1。消除在氧化锆方片中由空间电荷形成的双电荷层的影响。
- 2 。创造最佳反应时间。
- 3。消除温度依赖性。

## 双电荷层的补偿

并非所有的由恒流源提供的电荷都转成密封室内压力变化,一些会在电流变向时被铂/氧化锆界面处形成的双电荷层吸收。在压力极限值和接近泵变向电压值时,这种现象尤为明显。随着压力的增大,改变密封室内压力所需要的电荷量也会增加。为了减少这种影响,密封室内的工作压力只能是在偏离环境压力的 1%到 10%变化。

为了减少接近泵转向点时的双电荷层的影响,选择能斯特电压要远离 V2 和 V5 的值。(图 4.1 中示出了 V2、V3 和 V4 的值)。



## 深圳市新世联科技有限公司

地址:深圳市深南中路2066号华能大厦712室

电话: 0755-83680810 83680820 83680830 83680860

网址: www.apollounion.com

邮编:518031

传真: 0755-83680866



## 响应时间

由于泵周期时间随着氧压的增加而增加。在较高的氧气压力下,为确保快速响应,应该使 V1 和 V5 值的接近。

## 温补

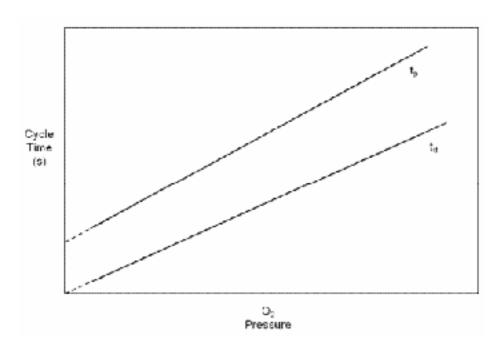
可以看出,能斯特电压(等式7)是具有温度依赖性的。然而,在某些工作条件下,温度依赖性是能斯特定律和气体定律综合的温度特性,被测氧气可大大被降低。还有,大部分温度依赖性发生在泵转向点,所以通过选择检测 v2、 v3 和 V4 处的能斯特电压,就可以使温度系数(TC)基本上等于零。

当工作在 TC=0 的模式下时,可测得达到 V2、V3 和 V4 值的时间。图 4.1 中标记为 t1, t2, t4 and t5, 那 么修正后的周期时间(td) 计算如下:

$$t_d = (t_1 - t_2) + (t_5 - t_4) \tag{8}$$

ta不仅给出正比于环境氧压的线性输出,还与tp不同的是,它还通过原点。图4.2所示为计算ta和tp时的输出。

经过原点的线性响应主要的好处之一是,传感器校准(增益)可以在斜线上的任何一点。通过测时,需要二点校准,这不仅需设定增益,还要去除零点偏移量。



还应当注意, tp和td的响应时的曲线均由虚线表示,因

他们接近零氧压( PPO2 )。这是因为传感器的定义要求至少有一些环境氧分压PPO2来工作。如果氧分压 PPO2是零,由于采用恒流源,那么传感器将设法泵氧化锆中的氧,这将马上损害氧化锆和降低传感器的性能。因此,传感器绝不能长时间在低气压下使用,意思是可允许的被测最低氧分压PPO2为1mbar 。

## 灵敏度/斜率

灵敏度或斜率定义为以 ms 为单位的周期时间(ta 或 tp)除以已知校准气中以 mbar 为单位的氧分压

$$Sensitivit y = \frac{t_d}{PPO_2}$$
 (9)

当计算 TD 时 (只一个校准点) ,灵敏度定义为: 当计算tp时(两个校准点) ,灵敏度定义为:

Sensitivit 
$$y = \frac{t_p - offset}{PPO_2}$$
 (10)

对于标称的传感器,当计算 TD 时,灵敏度/斜率通常是 1.05ms/mbar 。但由于许多因素可能影响灵敏度(如密封室的体积, Zr02 的厚度等),因此有士 15 %的传感器容许误差。则有必要进行校准,以确保良好的传感器的重复性。

4.2 用于常压的推荐值:

## 深圳市新世联科技有限公司

地址:深圳市深南中路2066号华能大厦712室

电话: 0755-83680810 83680820 83680830 83680860

网址: www.apollounion.com

邮编:518031

传真: 0755-83680866



当用传感器来测约 1mbar 到 1000mbar 氧分压 PP02 时 ( 0.001-100 %的典型大气压力),推荐值如下:

1. ta(To=0模式)

恒流源(i): 40 µ A

泵转向电压( V1 和 V5 的): 40mV 和 90mV 感应电压( v2- V3 - V4): 45 - 64 - 85mV

2. tp(基本周期计算)

恒流源(i): 40μA

泵转向电压( V1 和 V5): 25mV 和 115mV

当在高氧压环境下使用传感器时,按需要选择其它推荐值

由于传感器在 Tc= 0 模式(计算 TD )下有很多优点 ,因此成为推荐的工作模式。 计算 tp,由于其相对简单,故仅推荐在精度要求不高的基本应用中采用。 典型测量过程:

- 1。氧传感器加热到合适的工作温度,从低温升到合适的工作温度大约需要 100s
- 2 。为了启动电化学泵吸功能,要在PUMP和 COMMON两端加一个恒流源,先抽空传感器元件。
- 3 。SENSE和 COMMON 两端的能斯特电压升高,直到达到 V5 为止。
- 4。泵电流转向,恒电流在 COMMON 和 PUMP 端之间流动。传感器元件开始重新加压。
- 5 。SENSE和 COMMON 两端的能斯特电压降低,直到降至 V1 为止
- 6 。当达到 V1 时, 一个泵周期完成,然后重复这一过程。
- 7。这个周期是无限期重复的,且每一次都获得完整的波形,td 或 tp 则计算得出。然后该值通过校准系数换算,给出体积比输出值。
- 4.3校准转换为体积浓度:

SST的二氧化锆氧传感器不能直接测量环境氧气的浓度(体积含量),但可以测量氧分压。

然而,如果已知混合气体的总压,体积含量是可以很容易地通过道尔顿定律计算出来的(见方程(2))

如果要确定相对含量(体积百分比),氧气传感器必须在已经氧浓度的实际测量环境中校准。把平均湿度 考虑进去,通常情况下正常空气中校准至 20.7 % (不是 20.95 %)。

为了保持准确性,应定期校准以消除气压波动引起的变化。由于气压变化相对缓慢,推荐每天校准。 SST 提供一系列的接口电路板,可以测量 0~25%和 0~100%Vol 的氧气(典型大气压),可以提供电压和电流输出,这些接口电路板设计了大气环境自动校准和已知任意浓度的手动校准。

典型的校准程序:

- 1. 将传感器置于校准气体中,典型为正常的大气环境(20.7% 02),也可以是已知浓度的气体。
- 2. 氧传感器预热,直到达到正确的操作温度,从冷态预热大约需要 100 秒。
- 3. 泵循环开始
- 4. 让传感器在正常的温度环境下再工作5分钟,达到全稳地状态。
- 5. 计算输出(ta.tp), 超过10个周期就可以平均出任何噪音。
- 6. 输出值正常来说等于已知的校准气体浓度,当计算出 ta,校准过程就完成了。
- 7. 当计算出 tan 如果需要更高的精度,建议再次校准一个低浓度值,这两点校准就会消除任何的零点偏差,如果精度不重要,单点校准就足够了。
- 5. 设计接口电路

#### 深圳市新世联科技有限公司

地址:深圳市深南中路2066号华能大厦712室

电话: 0755-83680810 83680820 83680830 83680860

网址: www.apollounion.com

邮编: 518031

传真: 0755-83680866



如果你不用 SST 的接口电路板作为氧探头的控制,这一部分就描述了自己设计接口电路的基本的也是必须的结构框图。

## 5.1 加热控制

传感器的敏感元件需要达到正确的温度才能发挥特性,这就需要 4V 或 4.35V 的直流电压(视不同的传感器),这就要求测量电路必需尽可能的靠近传感器,因为低阻值的加热器需要很高的电流,这将在连接器和连接线上产生压降,所以设计这个可调节的电压源至少能提供 2A 的电流和产生极小的噪音。

5.2 控制电路电压规则:

逐步降低和控制输入电源电压

## 5.3 开始延时

因为氧化锆只有在 650 摄氏度以上才表现特性,低于这个温度氧化锆的阻抗增加是很显著的。因此,当敏感元件未预热的情况下是一定不能抽放电流的。因为恒流源会试图驱动任何必要的电压,这个电压产生的影响类似于零氧分压。这将导致传感器的损坏。

建议传感器控制电路供电之前,必须预热至少60秒

#### 5.4 恒流源:

驱动传感器元件泵侧需要一个典型的 40uA 直流恒流源

#### 5.5 恒流源翻转:

在泵电极和公共电极之间连接一个恒流源,这个恒流源必须可以在任何翻转电压相遇时翻转,模拟开关时 最理想的选择

## 5.6 输出放大和滤波:

因为传感的奈恩斯特电压只是 mV 级,实际应用会将此电压放大到一个更加敏感的操作范围。输入阻抗应该尽可能高,缓冲放大信号的噪音应该用低通滤波截断 750HZ 的频率,重要的一点是请不要对 mV 的奈恩斯特电压滤波,因为这将装载传感器的负载电阻。

## 5.7 电压参考比较:

放大的传感信号应该与参考值比较,这些参考值是指定的,作为输出放大同样的比例增益因数的抽吸翻转电压,这些参考值每次遇到恒流源就会翻转。

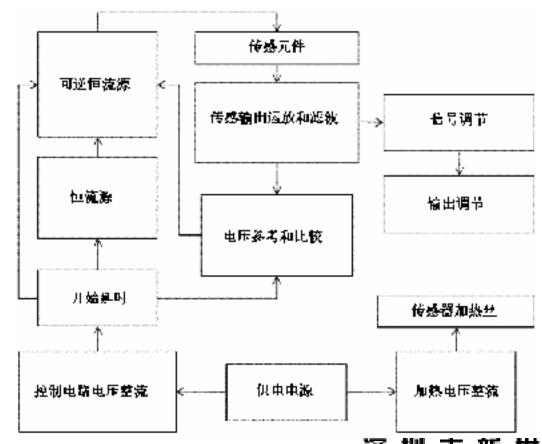
这部分电路应该始终开始于应用恒流源作于泵电极和公共电极之间,例如,泵电极对于公共电极来说应该 是正极

## 5.8信号调节

需要有一个合适的微处理器来检测放大的传感信号和不断的计算出 tagon tp,均值将会减少自然的传感器噪音。使用加权移动平均值以免不降低传感器的响应时间。微控制器应该能控制开始延时和恒流源的翻转。

## 5.9 输出调节

微控制器的输出应该比例的或转换成需要的输出方式。如电压,电流环或串行通讯等等。这将包括 DAC 的应用和输出驱动电路。滤波和分辩率也是考虑之列。



深圳市新世联科技有限公司

地址:深圳市深南中路2066号华能大厦712室

电话: 0755-83680810 83680820 83680830 83680860

网址: www.apollounion.com

邮编: 518031

传真: 0755-83680866



- 6. 特别说明和应用注意事项
- 6.1 失效安全操作和传感器不对称

这种动态和实时测量原理的氧传感器其中之一的优点就是它固有的失效安全。连续周期运行和对产生的奈恩斯特电压的测量,类似于传感器的心跳,如果停止了,说明敏感元件发生了致命的故障,这是很容易被微处理器迅速侦测到的,并会产生相关的错误代码。

往回看图片 4.1,我们也能看到产生的奈恩斯特电压是对称的,这也是传感器健康的强烈指示,如果侦测到不对称的输出波形,有可能是下面的情况之一:

- 1. 加热电压太低
- 2. 传感器已经被污染了,意味着敏感元件没有正确地执行泵吸
- 3. 密封的传感器室发生泄漏,这就意味着抽空这个传感器室比充满它更加困难
- 4. 传感元件额外的加载了容性阻抗

为了测量输出不对称,在测量 td 或 tp 的同时简单的计算下面的公式

Asymmetry = 
$$\frac{(t_1 + t_2)}{(t_5 + t_4)}$$
 (11)

计算的结果理想的应该是 1 意味着传感器非常健康,在生产当中一般会有+/-2.5%的公差

6.2 在有干扰的湿气环境中操作传感器

当在高温高湿的环境中使用,很重要的一点是传感器保持在比周围环境更高的温度,特别是测试气体中有腐蚀性气体的时候。传感器加热器产生 700 度高温不是问题,但这就意味着传感器或应用自动降低对传感器加热电,直至最终关闭。

如果不这样做将会导致浓度在加热和传感器元件上形成,因为它们是连接到外界进而降低温度的第一组成,当传感器再次上电的时候,浓度就好消失,留下了腐蚀盐,这些对传感器加热丝和传感部分有很快的破坏性,见图 6.2.1,注意,这个时候传感器的外部金属构造看起来还是完全正常的。



6.2 保护水滴的影响

在可能有水滴滴落到传感器的环境中使用,传感器必需要保护,因为水滴直接接触很热的传感器会对加热器和传感元件产生温度冲击,常用的方法是在传感器帽上加罩子,或者传感器安装在一个大的圆柱外壳里,SST可以根据客户要求提供这这种圆柱外壳。

## 深圳市新世联科技有限公司

邮编:518031

地址:深圳市深南中路2066号华能大厦712室

电话: 0755-83680810 83680820 83680830 83680860 传真: 0755-83680866

网址: www.apollounion.com 邮箱: sales@apollounion.com



附件A

# 最大水蒸气压查找表

Temperature (°C)	Max water vapour pressure (mbar)	Temperature (°C)	Max water vapour pressure (mbar)
0	6.10	31	44.92
1	6.57	32	47.54
2	7.06	33	50.30
3	7.58	34	53.19
4	8.13	35	56.23
5	8.72	36	59.42
6	9.35	37	62.76
7	10.01	38	66.27
8	10.72	39	69.93
9	11.47	40	73.77
10	12.27	42.5	84.19
11	13.12	45	95.85
12	14.02	47.5	108.86
13	14.97	50	123.38
14	15.98	52.5	139.50
15	17.04	55	157.42
16	18.17	57.5	177.25
17	19.37	60	199.17
18	20.63	62.5	223.36
19	21.96	65	250.01
20	23.37	67.5	279.31
21	24.86	70	311.48
22	26.43	75	385.21
23	28.11	80	473.30
24	29.82	85	577.69
25	31.66	90	700.73
26	33.60	95	844.98
27	35.64	100	1013.17
28	37.78	110	1433.61
29	40.04	120	1988.84
30	42.42	130	2709.58

# 深圳市新世联科技有限公司

地址:深圳市深南中路2066号华能大厦712室

电话: 0755-83680810 83680820 83680830 83680860 传真: 0755-83680866

网址: www.apollounion.com

邮编: 518031 传真: 0755-83680866