

Das akkumulierende Messprinzip in der Gassensorik – vom Konzentrations- zum mengenintegrierenden Verhalten

Gregor Beulertz¹, Andrea Geupel¹, Isabella Marr¹, David J. Kubinski², Jacobus H. Visser², Ralf Moos¹

¹Lehrstuhl für Funktionsmaterialien, Universität Bayreuth, Bayreuth, Deutschland

²Ford Research and Advanced Engineering, Dearborn (MI), USA

Abstract

Das integrierende (akkumulierende) Messprinzip ist ein sehr vielversprechendes Verfahren, mit dem selektiv kleinste Mengen an Analyt mit einer hohen Genauigkeit detektiert werden können. Dabei wird die Änderung der elektrischen Eigenschaften eines Speichermaterials infolge der Sorption des Analyten gemessen. In bisherigen Arbeiten zum integrierenden NO_x-Sensor wurde das Hauptaugenmerk auf die integrierenden Eigenschaften bezüglich der Konzentration gelegt. Mit diesem ersten Design war es nur möglich, unabhängig von der Gasgeschwindigkeit zu messen. Mit dem vorgestellten neuen Sensordesign kann nun abhängig von Analytkonzentration und Volumenstrom die tatsächliche geflossene Menge einer Gasspezies selektiv detektiert werden.

1 Integrierendes Messprinzip

Im Gegensatz zu herkömmlichen Gassensoren, welche eine Analytkonzentration c_{gas} messen, wird beim integrierenden Sensorprinzip die Änderung der elektrischen Eigenschaften einer dünnen Speicherschicht infolge von dauerhafter Adsorption oder chemischer Einspeicherung der Analytmoleküle detektiert und so eine integrierte (akkumulierte) Größe gemessen. Durch das Einspeichern werden die Moleküle aufintegriert und es kann über das Sensorsignal auf die gesamte Gasmenge A_{gas} geschlossen werden,

$$A_{\text{gas}} = \int c_{\text{gas}}(t) \cdot \dot{V}(t) dt \quad (1)$$

wobei \dot{V} der Volumenstrom und c_{gas} die Analytkonzentration ist. Das Speichermaterial sollte daher eine hohe Selektivität bezüglich des Analyten aufweisen, sowie die Moleküle stark an sich binden können. Je höher die Analytkonzentration ist, desto mehr Moleküle sollen pro Zeiteinheit gespeichert werden. Parallel dazu müssen sich die elektrischen Eigenschaften der sensitiven Schicht mit dem Beladungszustand ändern (z.B. der aus der Impedanz bei einer festen Frequenz f berechnete Widerstand, R [1, 2]). Da die Speicherkapazität der sensitiven Schicht begrenzt ist, werden die eingespeicherten Moleküle in einer definierten Reinigungsphase nach der Speicherphase wieder ausgespeichert um die belegten Speicherplätze wieder freizugeben. Ein Messzyklus beinhaltet somit eine möglichst lange Speicherphase, in der Moleküle von der Schicht gebunden werden können, und eine möglichst kurze Regenerationsphase.

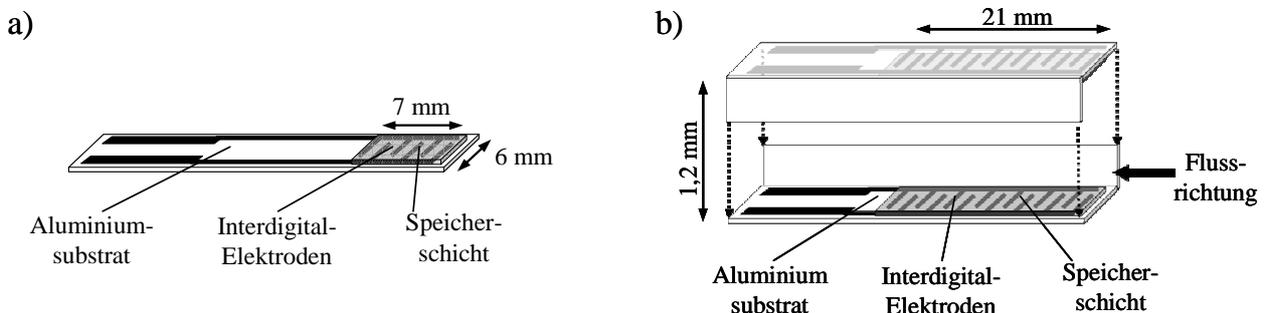


Bild 1 a) Sensordesign zur Integration der Konzentration ($S \propto \int c_{\text{NO}}(t) dt$)
b) Sensordesign zur Mengenintegration ($S \propto \int c_{\text{NO}}(t) \dot{V}(t) dt$)

Das integrierende Messverfahren bietet eine Reihe an Vorteilen gegenüber herkömmlichen Gassensoren. Zum Einen können selbst kleinste Mengen an Analytgas in der sensitiven Schicht gespeichert werden und somit zur Signaländerung beitragen. Indem man die zeitliche Ableitung des Signals bei konstanter

Gasgeschwindigkeit bildet, kann man zum Anderen auf die momentane Analytkonzentration schließen. Somit werden zugleich zwei Informationen mit einem sensitiven Element erhalten: Die gesamte Menge an Analyt und die aktuelle Konzentration. Die Nullpunktdrift, ein Problem vieler herkömmlicher Gassensoren, tritt per Definition hier nicht auf, da der elektrische Zustand nach jeder Reinigungsphase als neuer Nullpunkt definiert wird.

Der konzentrationsintegrierende Sensor (**Bild 1a**) ist planar aufgebaut. In einer im Vergleich zu den Sensorabmessungen großen gasdurchströmten Messkammer ist der Sensor in der Lage, unabhängig vom Gasvolumenstrom einen zur Analytkonzentration proportionalen Anteil an Analytgas einzuspeichern.

Da die Antwort dieses Sensors unabhängig vom Gasvolumenstrom und damit auch von der eigentlichen Menge an Analyt ist, wurde ein zweites Sensordesign entwickelt. Inspiriert von einem automobilen Katalysator wurde aus zwei planaren Sensoren ein schmaler Kanal gefertigt, die Interdigitalelektroden und die sensitive Schicht verlängert und der Sensor so in den Gasstrom eingebracht, dass dieser vollständig durch den Kanal fließt (**Bild 1b**). Durch die längeren sensitiven Schichten und einen geringen Abstand beider Schichten zueinander ist der Sensor in der Lage, alle ankommenden NO_x -Moleküle zu speichern. Die Änderung der elektrischen Eigenschaften des Speichermaterials während der Speicherphase und damit das Sensorsignal sind somit direkt proportional zur Menge an NO_x im Gasstrom.

2 Experimentelles

Die Sensoren selbst bestehen in beiden Fällen aus einem Aluminiumoxidsubstrat mit aufgedruckten Interdigitalelektroden aus Gold mit einer Fingerbreite und einem Abstand zwischen den Fingern von je $100\ \mu\text{m}$. Diese wurden mit einer dünnen Schicht aus einem NO_x -Speichermaterial, wie es aus NO_x -Speicher-katalysatoren bekannt ist, mittels Siebdruck beschichtet. Dessen Impedanz ändert sich, wenn NO_x darin selektiv gespeichert wird [3].

Die sensitive Schicht des planaren konzentrationsintegrierenden Sensors (**Bild 1a**) hat eine Länge von 7 mm und eine Breite von 6 mm. Dieser Sensor wurde mittig in einem vom Messgas durchflossenen Quarzrohr mit einem Innendurchmesser von 25 mm betrieben.

Der mengenintegrierende Sensor (**Bild 1b**) besitzt zwei sensitive Schichten mit je einer Länge von 21 mm und eine Breite von 6 mm. Der Abstand der beiden Schichten zueinander beträgt 1,2 mm. Mittels Glaswolle gasdicht eingebaut in ein Quarzrohr mit einem Innendurchmesser von 9,2 mm war gewährleistet, dass der gesamte Gasvolumenstrom durch den schmalen Kanal, beschichtet mit dem sensitiven Material, geführt wurde. Um sicherzustellen, dass die gesamte zugeführte Menge an NO_x in den beiden Schichten gespeichert wird, wurde ein weiterer integrierender Sensor mit einer 7 mm langen und damit auf NO_x empfindlicheren Speicherschicht in Gasflussrichtung nach dem ersten eingebaut.

Gemessen wurde bei einer Sensortemperatur von $350\ \text{°C}$ in mager Atmosphäre (10 % O_2 , 3 % CO_2 , 2 % H_2O , 0 - 20 ppm NO, Rest N_2), in welcher der Sensor NO_x -Moleküle speichern kann. Da die Sensoren auf NO und NO_2 nahezu gleich reagieren [2] wurde nur NO zudosiert. Um die NO_x -Speicherplätze nach der Beladung wieder frei zu geben und um somit die sensitive Schicht für die nächste Messung vorzubereiten, wurde der Sensor in fetter Atmosphäre gereinigt (1,5 % H_2 , 3 % CO_2 , 2 % H_2O , Rest N_2).

Die Änderung der elektrischen Eigenschaften der Speicherschicht wurden mittels eines Impedanzanalysators (HP 4284A) gemessen ($f = 1\ \text{kHz}$, $U = 1\ \text{V}$). Nachdem das elektrische Verhalten mittels eines R||C Modells beschrieben werden kann [3], lässt sich aus dem Betrag der gemessenen Impedanz $|Z|$ und dem Phasenwinkel zwischen Strom und Spannung φ der Widerstand R berechnen:

$$R = |Z| \cdot \sqrt{1 + \tan^2 \varphi} \quad (2)$$

Das Sensorsignal S ist die relative Widerstandsänderung $|\Delta R(t)|/R_0$ mit dem Widerstand im unbeladenen Zustand R_0 :

$$S = |\Delta R| / R_0 = \frac{|R_0 - R|}{R_0} \quad (3)$$

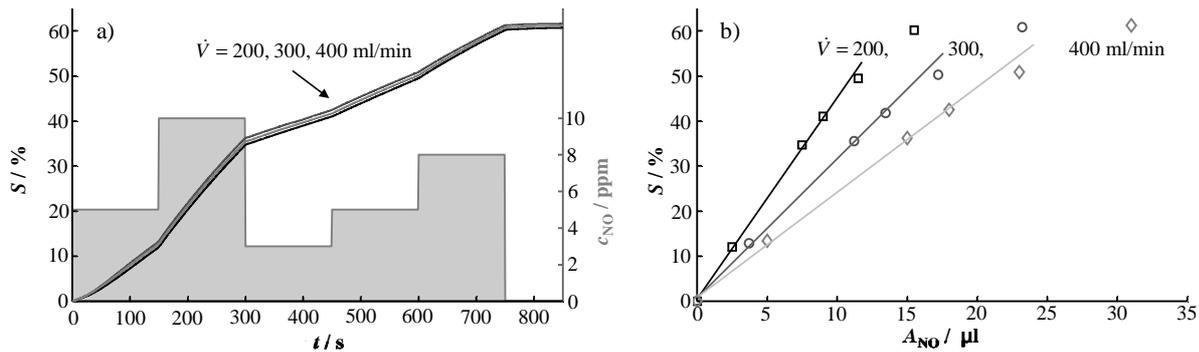


Bild 2 a) Sensorsignal bei variierenden NO Konzentrationen und konstanten Volumenströmen; $\dot{V} = 200, 300$ und 400 ml/min
 b) Kennlinien des konzentrationsintegrierenden Sensors abhängig vom Gesamtvolumenstrom (A_{NO} berechnet nach Gl. 1)

3 Messergebnisse

Im Folgenden sind Messergebnisse zur Untersuchung der Abhängigkeit des Sensorsignals von der NO-Konzentration und dem Gesamtvolumenstrom für beide Sensortypen gezeigt.

3.1 Konzentrationsintegrierender Sensor

In **Bild 2a** ist das Sensorsignal $S = |\Delta R|/R_0$ in Abhängigkeit von verschiedenen NO-Konzentrationen von 0 bis 10 ppm für die Dauer von jeweils 150 s bei verschiedenen Volumenströmen ($\dot{V} = 200, 300$ und 400 ml/min) dargestellt. Das Sensorsignal steigt in Anwesenheit von NO aufgrund der NO-Akkumulation in der sensitiven Schicht an. Die Steigung ist dabei bis zu einer relativen Widerstandsänderung von etwa 40 % proportional zur momentan im Gasstrom vorhandenen Konzentration an NO. Darüber mindern Sättigungseffekte die Empfindlichkeit (Steigung pro Zeiteinheit und Konzentration) des Sensors. Die starke Bindung der NO-Moleküle in der sensitiven Schicht wird besonders deutlich, wenn kein NO im Gasstrom mehr enthalten ist ($t > 750$ s). Das zuvor erreichte Niveau der Beladungsmenge und somit des Widerstandes bleibt konstant, die akkumulierte NO-Menge ändert sich nicht. Eine Abhängigkeit vom Gasvolumenstrom und damit von der tatsächlichen Menge an NO im Gas, A_{NO} (vgl. Gl. 1), ist nicht zu erkennen. Deshalb kann hier von einem konzentrationsintegrierenden Sensor gesprochen werden:

$$S = |\Delta R(t)|/R_0 \propto \int c_{NO}(t) dt \quad (4)$$

Dieser Zusammenhang wird durch die Kennlinien in **Bild 2b** verdeutlicht. Dort ist die relative Widerstandsänderung in Abhängigkeit von der gesamten zudosierten Menge an NO (ausgewertet bei $t = 0, 150, 300, 450, 600$ und 750 s gemäß Gl. 1) bei den getesteten Gasvolumenströmen gezeigt. Die Steigung der Verbindungslinie der Messpunkte sinkt mit zunehmendem Gasvolumenstrom, die Menge wird nicht unabhängig vom Volumenstrom detektiert.

3.2 Mengenintegrierender Sensor

Beim in Bild 1a beschriebenen Sensor wird NO in Abhängigkeit von der Konzentration, aber unabhängig vom Volumenstrom in der Sensorschicht eingespeichert und gemessen. Mit dem neuen Design (Bild 1b) ist es möglich, die tatsächliche Menge des Analyten gemäß Gl. 1 unter Berücksichtigung des Gasvolumenstroms \dot{V} zu messen.

In **Bild 3a** sind Messergebnisse für den mengenintegrierenden Sensor nach Bild 1b bei unterschiedlichen Volumenströmen verglichen. Stufenweise wurde NO in Konzentrationen von 0 bis 20 ppm jeweils 150 s lang bei einem Gesamtgasfluss von 30, 40 und 50 ml/min zudosiert und $S = |\Delta R|/R_0$ aufgezeichnet. Wie beim konzentrationsintegrierenden Sensor verhält sich das Signal integrierend. In Anwesenheit von NO steigt es an, bleibt aber konstant, wenn kein NO zur Verfügung steht. Allerdings ist die Steigung hier nicht alleine proportional zur Konzentration an NO sondern auch zum Gasvolumenstrom.

Das Signal des zweiten, dahinter liegenden Sensors zeigt keine Veränderung und detektiert somit kein NO_x . Daraus lässt sich schließen, dass die gesamte Menge an zudosiertem NO in der sensitiven Schicht des ersten Sensors gespeichert wurde und dass dessen Signal in direktem Zusammenhang mit dieser Menge steht.

Die Kennlinie dieses Sensors (**Bild 3b**) ergibt sich aus der gegen die zudosierte Menge A_{NO} aufgetragenen relativen Widerstandsänderung. Ausgewertet wurde dies alle 150 s zwischen den einzelnen Konzentrationsstufen. Trotz verschiedener Volumenströme liegen alle Messpunkte auf einer Gerade. Dieser lineare Zusammenhang ist in Gl. 5 dargestellt:

$$S = |\Delta R(t)|/R_0 \propto A_{\text{NO}} = \int c_{\text{NO}}(t) \dot{V}(t) dt \quad (5)$$

Dieses verdeutlicht, dass das Sensorsignal im Gegensatz zum konzentrationsintegrierenden Sensor mit einer tatsächlichen Menge an zudosiertem NO linear zusammenhängt.

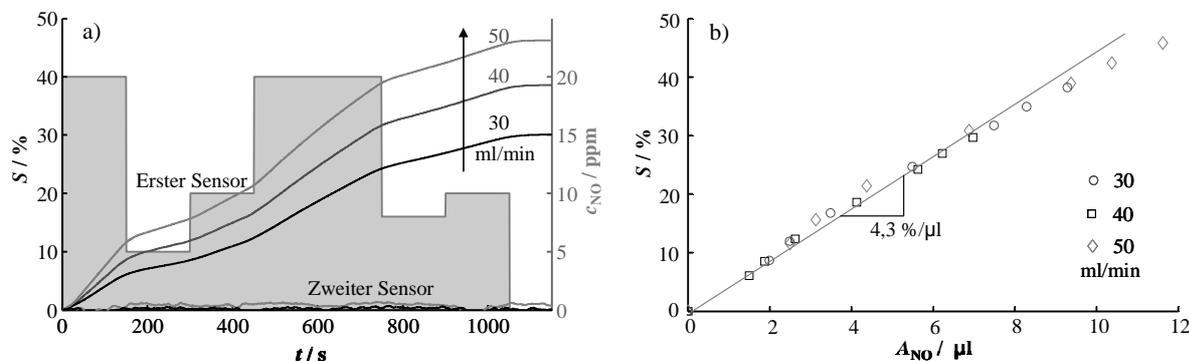


Bild 4: a) Sensorsignal bei variierenden NO Konzentrationen und konstanten Volumenströmen; $\dot{V} = 30, 40$ und 50 ml/min (aufsteigend) b) Kennlinien des mengenintegrierenden Sensors

4 Zusammenfassung und Ausblick

Mit dem vorgestellten integrierenden Sensorprinzip ist es möglich, eine Menge eines Gases, welches in geringen Konzentrationen im Messgas vorhanden ist, über die Änderung der elektrischen Eigenschaften eines Speichermaterials zu detektieren. In Abhängigkeit vom Design und der Anordnung des Sensors im Messgas kann die Änderung der elektrischen Eigenschaften der sensitiven Schicht sowohl nur abhängig von der Konzentration (Bild 2) als auch von Konzentration und Gasvolumenstrom zusammen bzw. der Menge (Bild 3) gemessen werden.

In Zukunft planen wir dieses Messprinzip auf andere Materialien, die ebenfalls selektiv ein Analytgas speichern und dabei ihre elektrischen Eigenschaften ändern, auszuweiten. Ein erster Ansatzpunkt sind dabei Materialien, die auch in automobilen Katalysatoren aufgrund ihrer Speichereigenschaft verwendet werden und deren Beladungsgrad zudem elektrisch gemessen werden kann [4].

Danksagung

Für die Herstellung des Sensormaterials möchten wir uns bei S. Mulla, T.H. Ballinger und H.-Y. Chen von Johnson Matthey Inc. bedanken. Das Projekt wurde teilweise von der DFG unter dem Förderkennzeichen MO 1060/15-1 gefördert.

Literatur

- [1] A. Geupel, D. Schönauer, U. Röder-Roith, D.J. Kubinski, S. Mulla, T.H. Ballinger, H.-Y. Chen, J.H. Visser, R. Moos: Integrating nitrogen oxide sensor: a novel concept for measuring low concentrations in the exhaust gas, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 145, 756-761 (2010)
- [2] A. Geupel, D.J. Kubinski, S. Mulla, T.H. Ballinger, H.-Y. Chen, J.H. Visser, R. Moos: Integrating NO_x Sensor for Automotive Exhausts – a Novel Concept. *Sensor Letters*, 9, 311-315 (2011)
- [3] R. Moos, M. Wedemann, M. Spörl, S. Reiß, G. Fischerauer: Direct Catalyst Monitoring by Electrical Means: An Overview on Promising Novel Principles. *Topics in Catalysis*, 52, 2035-2040 (2009)
- [4] R. Moos: Catalysts as Sensors – A Promising Novel Approach in Automotive Exhaust Gas Aftertreatment, *Sensors*, 10, 6773-6787 (2010)