

NO_x – Detektion an YSZ-Sensoren mittels Spannungspulsen

Sabine Fischer, Ralf Moos, Lehrstuhl für Funktionsmaterialien, Universität Bayreuth
Roland Pohle, Erhard Magori, Maximilian Fleischer, Siemens AG, München
Boris Farber, BJR Sensors, Solon/USA

Zusammenfassung

Diese dynamische Messmethode mit wechselseitiger Polarisation der Elektroden und Auswertung der Entladekurven bietet den großen Vorteil, dass an einfachen Sensorelementen Stickoxide in kleinem Konzentrationsbereich detektiert werden können. Bei dieser Spannungs-Puls-Methode ist die Form und Lage der Selbstentladekurve charakteristisch für die Gaskonzentration. Da bei allen Anwendungen der Wassergehalt eine große Rolle spielt, wurde in dieser Studie dieser Einfluss genauer betrachtet.

1 Einleitung

Yttrium-dotiertes Zirkondioxid (YSZ) wird bei Sensoren, wie der millionenfach in Autos eingesetzten Lambdasonde, aufgrund seiner Sauerstoffionen-Leitfähigkeit als Feststoffelektrolyt bei Temperaturen oberhalb 600 °C zur Messung des Sauerstoffpartialdrucks eingesetzt [1]. Damit leistet diese Sonde einen essentiellen Beitrag bei der Abgasnachbehandlung. Unterhalb dieser Temperatur konkurrieren chemische Reaktionen an der Oberfläche des Ionenleiters bzw. der Elektroden mit den elektrochemischen Reaktionen, sodass weitere Gaskomponenten wie Kohlenwasserstoffe oder Stickoxide das Potential der Elektroden verändern [2,3]. Bei der konventionellen potentiometrischen Messung beeinflussen NO und NO₂ das Sensorsignal üblicherweise in alternierenden Richtungen, sodass die gewünschte Gesamt-NO_x-Konzentration nicht direkt ermittelt werden kann [4]. Aus diesem Grund wird im Folgenden eine Messmethode vorgestellt, mit deren Hilfe an Fingerhut-Lambdasonden die NO_x-Konzentration detektiert werden kann.

2 Grundlagen

2.1 Spannungs-Puls-Methode

Dieses Messverfahren beruht auf einer wechselseitigen Polarisation mit einer Spannung von $U_{\text{Amplitude}} = 2.5 \text{ V}$ eine definierte Zeit $t_0 = 1 \text{ s}$ lang. Die anschließende Selbstentladung wird eine gewisse Zeit $t_1 = 10 \text{ s}$ lang aufgezeichnet. Diese Abfolge bestehend aus definiertem Spannungspuls und Entladung wird kontinuierlich mit wechselseitiger Polarisationsrichtung wiederholt, sodass sich der in **Bild 1** dargestellte Spannungsverlauf ergibt. Die Polarität der Elektroden der Fingerhut-Lambdasonde bei den jeweiligen Spannungspulsen ist schematisch gezeigt.

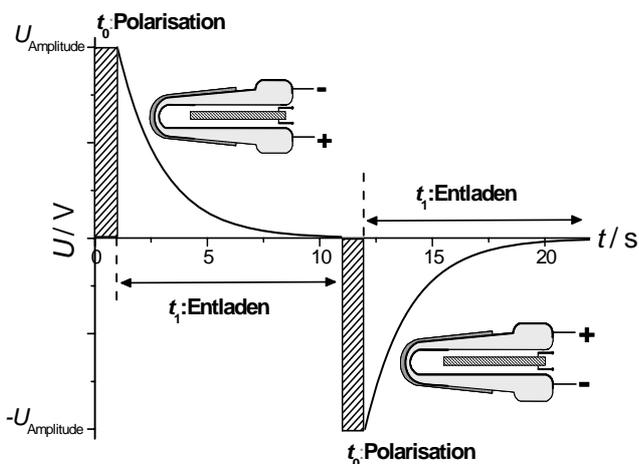


Bild 1 Spannungspuls-Methode mit Polarität der Lambdasonden-Elektroden bei Spannungspuls

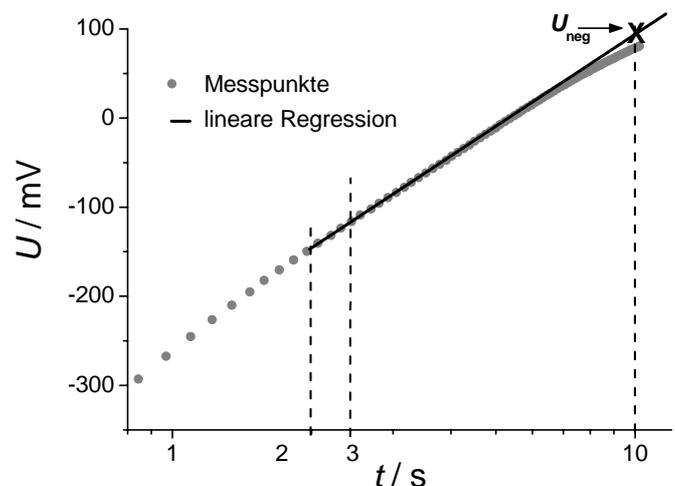


Bild 2 Auswertemethode

2.2 Auswertemethode

Die Entladekurven nach wechselseitiger Polarisation zeigen deutliche Abhängigkeiten vom NO-Gehalt (vgl. Bild 3a und 3b); da jedoch die gesamte Kurve nicht als Sensorsignal dienen kann, muss ein geeignetes Auswerteverfahren herangezogen werden. Dieses ist in **Bild 2** veranschaulicht. Nach halb-logarithmischer Auftragung der Entladekurve, welche mit einer Messfrequenz von 10 Hz aufgezeichnet wird, werden die 9 erhaltenen Messpunkte im Zeitintervall zwischen 2 und 3 Sekunden mit Hilfe einer linearen Regression modelliert. Nach anschließender Extrapolation auf 10 s wird ein Spannungswert erhalten, welcher im Folgenden mit U_{neg} (nach negativem Spannungspuls) bzw. U_{pos} (nach positivem Spannungspuls) bezeichnet wird.

2.3 Messbedingungen

Kommerziell erhältliche Fingerhut-Lambdasonden werden in einen Rohrofen seitlich eingeschraubt und bei einer Messgastemperatur von 200 °C bzw. 350 °C und einer Heizspannung von 12 V bei geringeren bzw. 6,5 V bei höherer Ofentemperatur betrieben.

Um den Sensor hinsichtlich der relevanten Abgaskomponenten charakterisieren zu können, werden unterschiedliche Konzentrationen an Sauerstoff O_2 , Stickoxiden NO und NO_2 und Kohlenstoffdioxid CO_2 dem Stickstoff-Grundgas bei einem Gesamtfluss von 1 l/min. bei den Versuchen mit einer Ofentemperatur von 350 °C und 6,5 V Heizspannung und 6 l/min. bei 200 °C und 12 V Heizspannung zudosiert. Je nach verwendeter Anlage kann der Wassergehalt entweder direkt über einen Verdampfer im Konzentrationsbereich bis 10 % H_2O kontinuierlich geregelt werden oder über eine Bubblerflasche eine bei Raumtemperatur mit Wasser gesättigte Atmosphäre eingestellt werden, so dass sich ein entsprechender Wassergehalt von ungefähr 2,5 % einstellt.

3 Messergebnisse

3.1 NO- Empfindlichkeit

Bei dieser Spannungs-Puls-Methode ist die Form und Lage der Entladekurve charakteristisch für die Gaskonzentration. Wie in **Bild 3a und 3b** dargestellt, wird die Selbstentladung des Sensors durch die Anwesenheit von Stickoxiden im Messgas stark verändert, sodass bereits geringe Konzentrationen detektiert werden können. Der Sensor entlädt sich unter Stickstoff nach einer einsekündigen Polarisation auf 2,5 V innerhalb von 10 s nicht vollständig und nähert sich einer Spannung von ungefähr 200 mV an. Diese Offsetspannung stellt ein Mischpotential dar, welches sich aufgrund des Sauerstoffgehaltes von 10 % und Wassergehaltes von 2,5 % an der äußeren Messelektrode und Raumluft an der inneren Referenzelektrode der Lambdasonde bei dieser Temperatur (T_{Ofen} : 350 °C; U_{Heizer} : 6,5 V) einstellt. Aufgrund der niedrigeren Temperatur im Vergleich zum regulären Lambdasondeneinsatz ergibt sich eine Abweichung zur Nernstspannung. Mit zunehmender Stickoxidkonzentration klingt die Sensorspannung schneller ab.

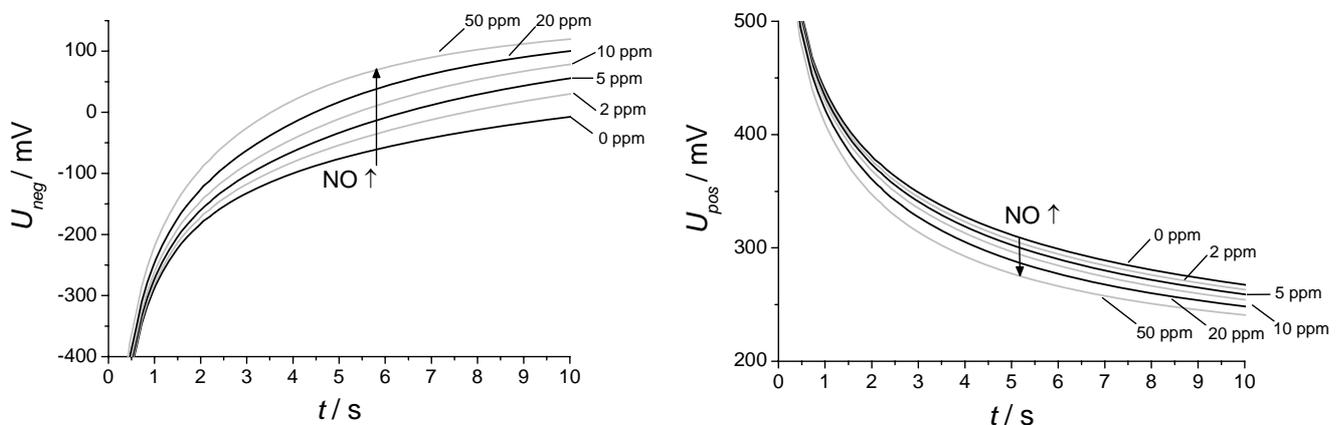


Bild 3 Entladekurven bei unterschiedlichen NO-Konzentrationen (N_2 -Grundgas mit 10 % O_2 und 2,5 % H_2O)

a nach negativem Spannungspuls

b nach positivem Spannungspuls

Werden unterschiedliche Konzentrationen an NO im geringen Konzentrationsbereich von 0,5 ppm bis 12,5 ppm jeweils 10 min. lang ins N₂-Grundgas mit 10 % O₂ bei einer Gastemperatur von 350 °C und einer Heizerspannung von 6,5 V zudosiert, so ergibt sich mit Hilfe der oben beschriebenen Auswertemethode folgender Spannungsverlauf nach negativem (**Bild 4a**) und positivem Spannungspuls (**Bild 4b**). Dieses Experiment wurde zum einen mit 2,5 % als auch ohne Wasser durchgeführt.

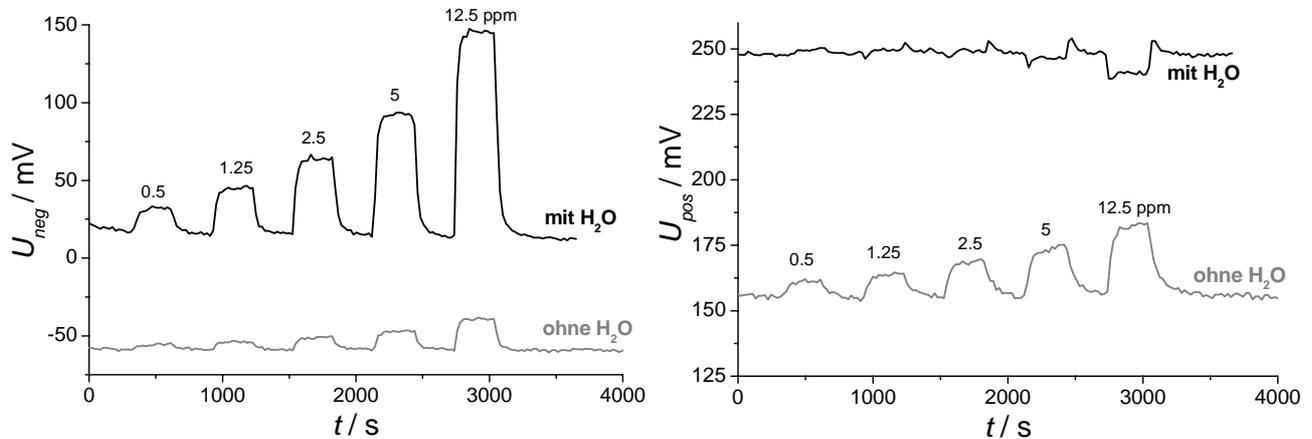


Bild 4 Sensorsignal bei unterschiedlichen NO-Konzentrationen mit bzw. ohne H₂O
a nach negativem Spannungspuls
b nach positivem Spannungspuls

Der Sensor reagiert sehr schnell und mit einem konstanten Signal auf die verschiedenen Stickoxidkonzentrationen; zudem wird die Grundspannung nach jeder NO-Konzentrationsstufe ohne Verzögerung erreicht, sodass von einem sehr guten und stabilen Sensorverhalten gesprochen werden kann.

Ohne Wasserzudosierung reagiert die Lambdasonde bei beiden Polarisationsrichtungen mit ähnlichen Spannungsunterschieden auf die NO-Konzentrationen, so dass sich bei der geringsten Konzentration von 0,5 ppm NO ein Spannungsunterschied von 4 mV nach negativem bzw. 6 mV nach positivem Spannungspuls ergibt. Das Signal steigt deutlich im untersuchten Konzentrationsbereich an, sodass sich der Spannungswert bei der höchsten Konzentration von 12,5 ppm nahezu verfünffacht.

Unter Feuchtigkeit ergibt sich ein vollkommen anderes Sensorverhalten. Nach Polarisierung mit negativer Spannung reagiert die Lambdasonde schon auf die sehr geringe Konzentration von 0,5 ppm NO mit einem deutlichen Spannungssignal von ungefähr 17 mV, während bei alternierender Polarisationsrichtung keine Signaländerung auftritt. Bei der höchsten NO-Konzentration von 12,5 ppm erhöht sich die Spannung im Vergleich zum Grundgas um 130 mV, während sich bei positivem Spannungspuls das Signal um 7 mV erniedrigt.

3.2 H₂O-Einfluss

Mit obiger Messung konnte gezeigt werden, dass Wasser bei der NO-Messung mittels dieser dynamischen Messmethode eine entscheidende Rolle spielt. Um den genauen Einfluss des Wassergehaltes auf die Empfindlichkeit zu untersuchen, wurden Tests in einer anderen Gastestanlage durchgeführt, bei welcher der Wassergehalt mit Hilfe eines Verdampfers genau geregelt werden kann. Dazu wurden in das abgasnahe Grundgas bestehend aus 5 % CO₂ und 10 % O₂ unterschiedliche Wasserkonzentrationen im Bereich von 0 – 10 % bei einer Gastemperatur von 200 °C und einer Heizerspannung von 12 V zudosiert. Wie in [5] gezeigt wurde, reagiert der Sensor auf NO und NO₂ in gleicher Weise.

Um den Einfluss des Wassergehaltes auf das NO₂-Signal zu untersuchen, wurden jeweils 25 und 50 ppm NO₂ für eine Dauer von 10 min. zudosiert, wobei dazwischen 10 min lang lediglich das Grundgas bei entsprechendem Wassergehalt vorhanden war. **Bild 5a** und **Bild 5b** zeigen die erhaltenen Spannungsunterschiede $\Delta U = U(25 \text{ bzw. } 50 \text{ ppm}) - U(\text{Grundgas})$ nach jeweiliger Polarisierung.

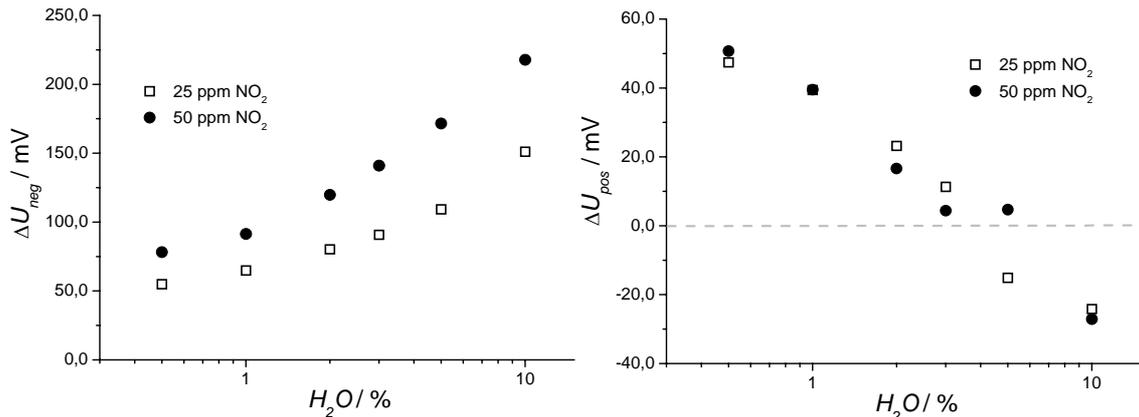


Bild 5 Wasserabhängigkeit der Spannungsdifferenz ΔU bei unterschiedlichen NO_2 -Konzentrationen
a nach negativem Spannungspuls
b nach positivem Spannungspuls

Nach negativem Spannungspuls nimmt der jeweilige Spannungsunterschied ΔU kontinuierlich mit steigendem Wassergehalt zu, so dass sich die Empfindlichkeit auf Stickoxide deutlich erhöht. Während ohne Wasser der Spannungsunterschied zwischen Grundgas und 50 ppm NO_2 bei 36 mV liegt, beträgt dieser bei 2 % H_2O bereits 120 mV und steigt bei 10 % Wassergehalt auf nahezu 220 mV an. Nach positivem Spannungspuls steigt der Spannungsunterschied ΔU zwar ohne Wasser an, bei 1 % H_2O kann jedoch nur ein geringer Unterschied zwischen den beiden NO_2 -Konzentrationen gemessen werden; da bei 2 % H_2O die Spannungsunterschiede bei beiden NO_2 -Konzentrationen identisch sind, kann zwischen diesen nicht unterschieden werden. Bei höheren Wasserkonzentrationen nehmen die Spannungsunterschiede kontinuierlich ab, wobei hier das Signal auf die jeweils geringere NO_2 -Konzentration höher ist. Ab 5 % H_2O erniedrigt sich die Spannung im Vergleich zum Grundgas bei Zudosierung von Stickoxiden. Aufgrund dieser starken und komplizierten Wasser-Abhängigkeit ist die Auswertung der Entladekurve nach positivem Spannungspuls nur schlecht geeignet, um auf den jeweiligen Stickoxidgehalt zu schließen. Die Auswertung nach negativem Spannungspuls zeigt zwar auch eine klare Wasserabhängigkeit, jedoch ist diese im Gegensatz zur alternierenden Polarisationsrichtung im gesamten Stickoxidkonzentrationsbereich stetig ansteigend und die zwei unterschiedlichen Konzentrationen können klar differenziert werden, sodass diese als Kennlinie geeignet ist.

4 Diskussion

Diese dynamische Messmethode mit wechselseitiger Polarisation der Elektroden und Auswertung der Entladekurven bietet den großen Vorteil, dass an einfachen Sensorelementen Stickoxide in kleinem Konzentrationsbereich detektiert werden können. In weiteren Untersuchungen muss geklärt werden, ob sich diese Ergebnisse unter Realabgasbedingungen reproduzieren lassen und welche Querempfindlichkeiten zu weiteren Abgaskomponenten bestehen. Zudem soll mit Hilfe von Zyklovoltammetrie und Impedanzspektroskopie der zugrundeliegende Sensormechanismus aufgeklärt werden. Erste Untersuchungen weisen darauf hin, dass während der Polarisation gebildetes Pt-Oxid dabei eine entscheidende Rolle spielen könnte.

Literatur

- [1] E. Ivers-Tiffée, K.H. Härdtl, W. Menesklou, J. Riegel, *Electrochimica Acta* 47 (2001) 807-814
- [2] U. Guth, J. Zosel, *Ionics* 10 (2004) 366–377
- [3] R. Moos, K. Sahner, M. Fleischer, U. Guth, N. Barsan, U. Weimar, *Sensors*, 9 (2009) 4323-4365
- [4] F. Ménil, V. Coillard, C. Lucat, *Sens. Actuators B* 67 (2000) 1-23
- [5] S. Fischer, R. Pohle, B. Farber, R. Proch, J. Kaniuk, M. Fleischer, R. Moos, *Sens. Actuators B* 147 (2010) 780-785