

Optimierung des Rußanlagerungsverhaltens resistiver Rußpartikelsensoren durch spannungsinduzierte Vorkonditionierung bei hohen Temperaturen

Jens Ebel^{1,2}, Carolin Schilling¹, Holger Fritze²

¹ Robert Bosch GmbH, Stuttgart/ Deutschland

² Technische Universität Clausthal, Goslar/Deutschland

Kontakt: jens.ebel@de.bosch.com

Einleitung

In kraftstoffreichen Bereichen im Zylinder eines Dieselmotors, wo die Verbrennung durch die Diffusion von Sauerstoff limitiert ist entstehen Rußpartikel im Größenbereich weniger Nanometer [1, 2]. Als technische Gegenmaßnahme wurde der Dieselpartikelfilter (DPF) eingeführt um die Partikelemission um 80-100% zu reduzieren [3]. Mittels Druckdifferenzmessung wird der Beladungszustand des DPF gemessen und so die regelmäßige Filterregeneration sichergestellt. Zur Diagnose der Funktion des Filters wird ein Rußpartikelsensor hinter dem DPF montiert, dessen Aufgabe es ist, im Falle einer Fehlfunktion kleine Rußmengen im Abgasstrom zu detektieren [4]. Als führende Technologie dominiert derzeit das resistive Messprinzip basierend auf der elektrophoretischen Ablagerung von geladenen Rußpartikeln [5] an einer Interdigitalelektrode (IDE) unter Ausbildung leitfähiger Rußbrücken [4, 6 bis 9]. In diesem Beitrag wird gezeigt, wie eine kleine Änderung der Betriebsstrategie des Sensors die Rußanlagerung beeinflusst und die Sensitivität um bis zu 35% steigert. Die Bedeutung eines homogenen elektrischen Feldes unmittelbar über der Elektrode wird experimentell und in Simulation erfasst und fließt in die Modellbildung zu Erklärung dieses Effektes ein.

Technologie des Partikelsensors

Für die gezeigten Experimente wurden Partikelsensoren der Firma Bosch der zweiten Generation verwendet [9] (Abb. 1).

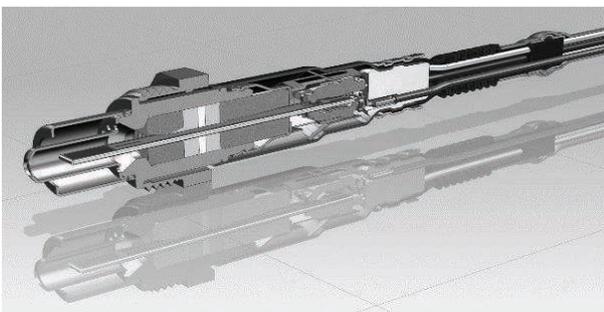


Abb. 1: Schnittbild einer Bosch PM2.2 Sonde

Die Sonde besteht aus einem Gehäuse mit Schraubverbindung zur Fixierung am Abgasstrang. Ein speziell konstruiertes Schutzrohr sorgt für die laminare Überströmung des rußsensitiven Sensorelementes (SE), das im Zentrum der Sonde positioniert ist. Für die Experimente wurden zwei Sensorelementvarianten verwendet, die als Explosionszeichnungen in Abb. 2 dargestellt sind.

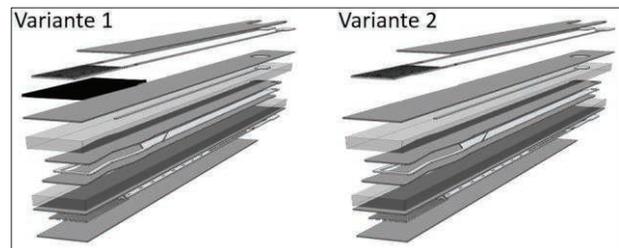


Abb. 2: Explosionszeichnung der verwendeten Sensorelementvarianten 1 und 2. Die Varianten unterscheiden sich in der IDE-Substratschicht: Bei Variante 1 wird die IDE auf eine eisenhaltige Al_2O_3 Schicht (schwarz) gedruckt.

Das Sensorelement wird in keramischer Mehrlagentechnologie mittels Siebdruck hergestellt. Aufgrund der Anforderungen an thermomechanische Stabilität wird das Element auf Basis von Folien aus mit Yttrium stabilisiertem Zirkoniumdioxid (YSZ) aufgebaut. Das Element ist ausgestattet mit einem integrierten Heizer, der zusammen mit einem Temperaturmessmäander einen Regelkreis zur Thermalisierung bildet. Die rußsensitive IDE wird mit einem Fingerabstand von $40\mu\text{m}$ gedruckt. Zum Schutz des YSZ vor Reduktion durch zu hohe elektrische Spannungen werden die funktionalen, beschalteten Strukturen durch Al_2O_3 isoliert. Entscheidend für die gezeigten Experimente ist die eisenhaltige Elektroden-trägerschicht. Es sei hier im speziellen darauf hingewiesen, dass diese bei Variante 2 nicht vorhanden ist (vgl. Abb. 2).

Der Sensor wird zyklisch betrieben, wobei sich eine Sensorregenerationsphase mit einer Messphase abwechselte. Zum Start eines Messzyklus wird der Sensor zur vollständigen Pyrolyse des angelagerten Rußes für ca. 45 Sekunden bei

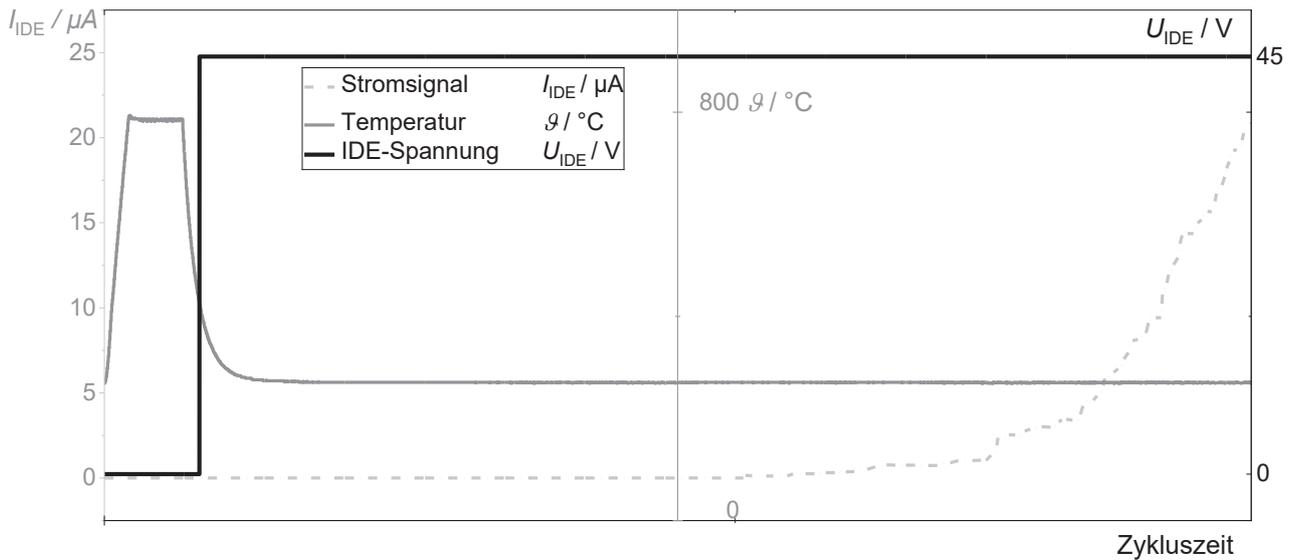


Abb. 3: Von links nach rechts. Abkühlphase der Sensorregeneration und Übergang in die Messphase. Messphase mit Stromanstieg durch Rußanlagerung. Regenerationsphase und Start des nächsten Messzyklus.

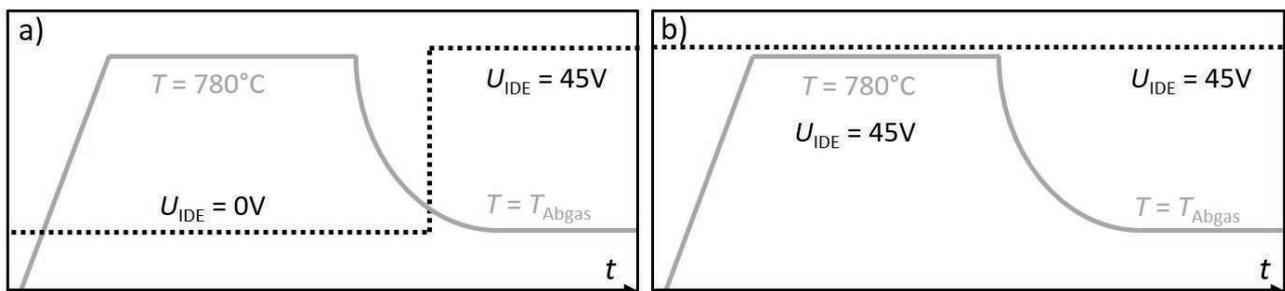


Abb. 4: Schematische Darstellung der beiden untersuchten Betriebsstrategien. a) Standardbetrieb. b) Betrieb mit spannungsinduzierter Vorkonditionierung bei hohen Temperaturen

ca. 780°C betrieben. Im Anschluss kühlt der Sensor auf Abgastemperatur ($100\text{--}400^{\circ}\text{C}$) ab und die Messspannung von 45V wird zwischen den Elektroden der IDE angelegt. In dieser Phase werden elektrisch geladene Rußpartikel vom elektrischen Feld elektrophoretisch angezogen und lagern sich je nach Ladung an den Elektroden an. Aufgrund ihrer elektrischen Leitfähigkeit entstehen dort, wo Partikel angelagert werden lokale elektrische Feldüberhöhungen, wodurch die Anlagerung weiterer Partikel an diesen wahrscheinlicher wird. So entstehen Überstrukturen aus Rußpartikeln, die sich entlang der elektrischen Feldlinien ausrichten und Rußpfade bzw. Rußbrücken zwischen den Elektroden ausbilden. Der Strom, der über diese Rußbrücken fließt ist das Sensorsignal das mit der emittierten Rußmasse korreliert werden kann. Ein kompletter Messzyklus ist in

Abb. 3 gezeigt. Für weiterführende Information sei an dieser Stelle auf früher Publikationen zu diesem Thema verwiesen [4, 6 bis 9].

Methoden und Experimentelles

Neben der oben beschriebenen herkömmlichen Betriebsstrategie wird hier der Effekt einer alternativen Betriebsstrategie untersucht. Dabei wird die Messspannung anstatt nur in der Messphase auch bereits während der Sensorregeneration geschaltet. Diese Beschaltung wird im Folgenden als „spannungsinduzierte Vorkonditionierung“ bei hohen Temperaturen bezeichnet. Die beiden Betriebsstrategien sind im Vergleich schematisch in Abb. 4 gezeigt.

Zur Untersuchung des Einflusses der in Abb. 4 gezeigten Strategien auf die Sensorempfindlichkeit werden Messungen am Motorenprüfstand durchgeführt. Als Rußquellen dienen ein BMW B47D2000 und ein Daimler OM646. Die Abgasanlage wurde um einen drosselbaren Bypass, der den DPF umgeht erweitert um die Situation eines defekten DPFs nachzustellen. Daran schließt sich die Messstrecke an, die mit bis zu 40 Sonden bestückt werden kann. Zur Empfindlichkeitsmessung werden die Motoren in stationären Betriebspunkten betrieben um eine

konstante Rußkonzentration $c_{\text{Ruß}}$ im Abgas zu realisieren. Die tatsächliche Rußkonzentration wird durch Sekundärermsstechnik erfasst und geht wie folgt in die Berechnung der Empfindlichkeit S ein:

$$S = \frac{1}{c_{\text{Ruß}} * t_{\text{Ausl}}} \left[\frac{\text{m}^3}{\text{g} * \text{s}} \right]$$

Dabei ist t_{Ausl} die Auslösezeit, die dem Zeitraum vom Start der Messphase bis zum Erreichen einer definierten Stromschwelle (hier $I_{\text{DE}} = 12\mu\text{A}$) entspricht. Zusätzlich zur Empfindlichkeit der Sensoren wird das Anlagerungsverhalten von Ruß analysiert. Hierfür werden Sensoren bis zur Auslöseschwelle $I_{\text{DE}} = 12\mu\text{A}$ betrieben und zu diesem Zeitpunkt spannungslos geschaltet um den Zustand der Rußbrücken zu konservieren. Das berußte Sensorelement wird anschließend im Rasterelektronenmikroskop (REM) analysiert. Aus den Rußbrückenbilder wird der Verzweigungsgrad der Rußbrücken mittels Bildanalyse in Matlab® extrahiert.

Ergebnisse

In ersten Experimenten werden lediglich Sensoren der Variante 1 (vgl. Abb. 2) vermessen. Direkt verglichen werden die Empfindlichkeiten von Sensoren, die mit den beiden in Abb. 4 gezeigten Betriebsstrategien betrieben wurden. Die Empfindlichkeiten wurden bei drei verschiedenen Motorbetriebspunkten (BP) gemessen. Die Betriebspunkte sind in Tab. 1 definiert.

Tab. 1: Definition der Motorbetriebspunkte

Betriebspunkt	Drehzahl/ rpm	Last/ Nm
BP 1	2200	110
BP 2	3000	63
BP 3	3200	136

Das Ergebnis der Motormessung in Abb. 5 zeigt, dass die Empfindlichkeit S bei allen drei betrachteten Motorbetriebspunkten durch die spannungsinduzierte Vorkonditionierung um bis zu 30% gesteigert werden konnte.

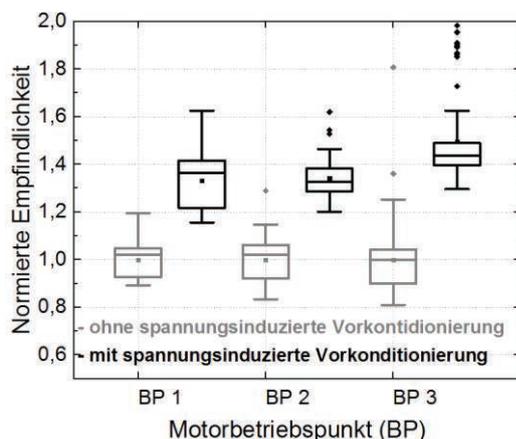


Abb. 5: Empfindlichkeit bei drei Motorbetriebspunkten. Vergleich von jeweils 5 Sonden je Betriebsstrategie.

An repräsentativen Sensorelementen aus dieser Studie wurden Rußbrückenanalysen am REM durchgeführt (vgl. Abb. 7a) und c)). Die elektronenmikroskopischen Bilder zeigen bereits deutliche strukturelle Unterschiede der Rußbrücken. Die Sensoren, welche mit spannungs-induzierter Vorkonditionierung betrieben wurden, zeigen gerichtete Rußbrücken, die auf direktem Weg zwischen den Elektroden wachsen. Nach Standardbetrieb dagegen werden stark verzweigte Rußpfade beobachtet. Basierend auf Dijkstra's Algorithmus [10] werden geschlossene Rußpfade erkannt und hinsichtlich ihrer Tortuosität T analysiert. Die Auswertung mittels Matlab ist in Abb. 7b) und d) visualisiert und in Tab. 2 mit Werten hinterlegt.

Tab. 2: Ergebnisse der Matlab-Rußpfadanalyse

Betriebsstrategie	Tortuosität T
Standard	1,396
	1,479
Vorkonditioniert	1,233
	1,197

In weiteren Experimenten wurden die Sensorelementvarianten 1 und 2 verglichen. Dabei wurden beide Varianten mit beiden Betriebsstrategien beschaltet und bei konstantem Motorbetriebspunkt (2000rpm / 6Nm) am Prüfstand vermessen. Das Ergebnis der Vergleichsmessung (vgl. Abb. 6) zeigt, dass die in Sensorelementvariante 1 zusätzlich im Aufbau integrierte Schicht aus eisendotiertem Aluminiumoxid die Empfindlichkeitssteigerung durch spannungsinduzierte Vorkonditionierung erheblich verstärkt. Der Ursprung erhöhter Empfindlichkeit ist die Reduktion des Verzweigungsgrades bzw. der Tortuosität der Rußbrücken durch die Verwendung der Betriebsstrategie mit spannungsinduzierter Vorkonditionierung.

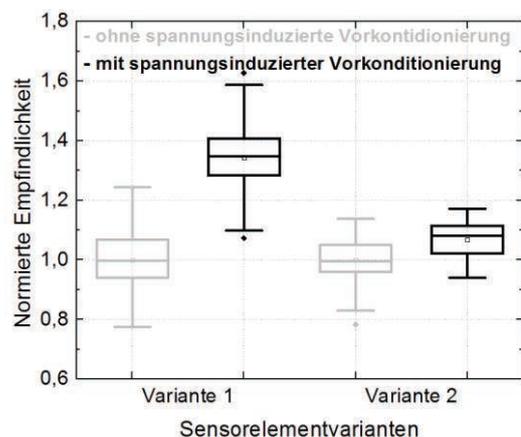


Abb. 6: Vergleichsmessung zwischen Sensorelementvariante 1 und 2 jeweils mit und ohne spannungsinduzierter Vorkonditionierung betrieben.

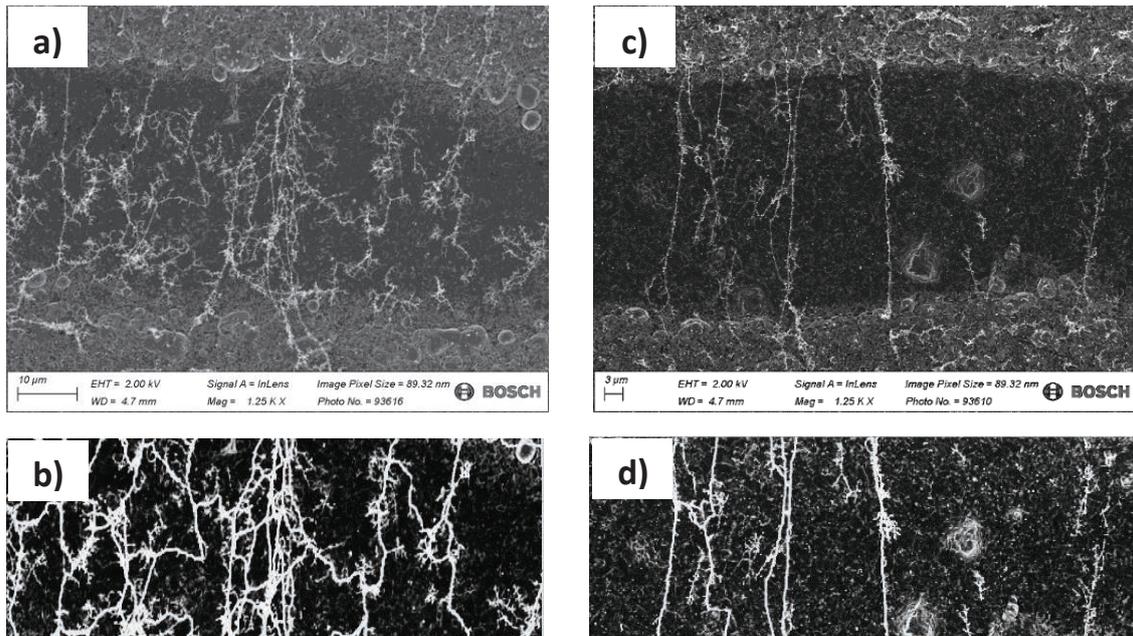


Abb. 7: a) Rußbrückenbild nach Standardbetrieb: $S = 0,66 \text{ m}^3\text{g}^{-1}\text{s}^{-1}$. b) Matlab Rußpfaderkennung des REM Bildes a): $T = 1,48$. c) Rußbrückenbild nach spannungs-induzierter Vorkonditionierung: $S = 0,95 \text{ m}^3\text{g}^{-1}\text{s}^{-1}$. d) Matlab Rußpfaderkennung des REM Bildes c): $T = 1,19$.

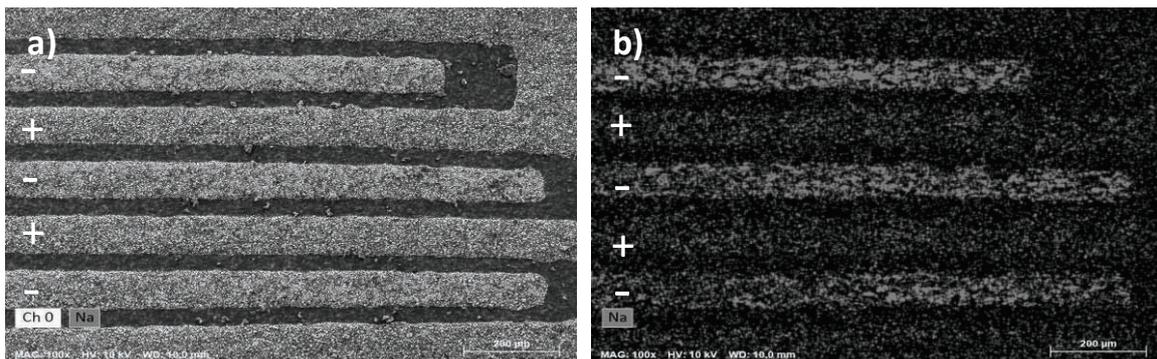


Abb. 8: REM-EDX Analysen an einem mehrfach betriebenen Sensor. a) Untersuchter Bereich der Interdigitalelektrode im Elektronenbild. b) Natrium Signal (hell) des EDX Spektrums im untersuchten Bereich

Dieser Effekt kann über die Betrachtung des elektrischen Feldes über der IDE unter Berücksichtigung von beweglichen Ladungsträgern in der Substratschicht erklärt werden. Die Homogenität des elektrischen Feldes in der Messphase hängt von der Beschaltung des Sensors während der Sensorregeneration ab. Die elektrische Flussdichte im Material ist groß genug um kleine Alkaliionen wie Natrium, die als Verunreinigung in das Zwischengitter der Substratschichten gelangen durch das Gitter zu verschieben. Natriummigration konnte durch energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) Analysen an mehrfach betriebenen Sensorelementen gezeigt werden. Abb. 8 zeigt, wie sich Natrium im Bereich der Elektrode mit niedrigerem Potential (0V) anreichert.

Durch die Migration von ionisiertem Natrium entstehen im Bereich der 0V-Elektrode natriumreiche Regionen und entsprechend natriumarme Regionen in der Umgebung der 45V-Elektrode. Auf das elektrische Feld wirken diese Regionen wie Ladungszentren und führen so zur Verzerrung des elektrischen Feldes. Dieser Zusammenhang kann durch Simulation des elektrischen Feldes im 2-D Fall unter Berücksichtigung der Ladungsträgerdiffusion gezeigt werden. Zur Berechnung des elektrischen Feldes in Abhängigkeit der Ladungsträgerbewegung im Substratmaterial wurde das Simulationstool COMSOL Multiphysics verwendet. Bei der Simulation wird eine Verunreinigung durch Natriumionen von 1000ppm angenommen. Zum Ladungsausgleich wird als Träger der negativen Ladung Sauerstoffionen angenommen. Die Mobilität der ionischen Ladungsträger wird über die Nernst-Einstein

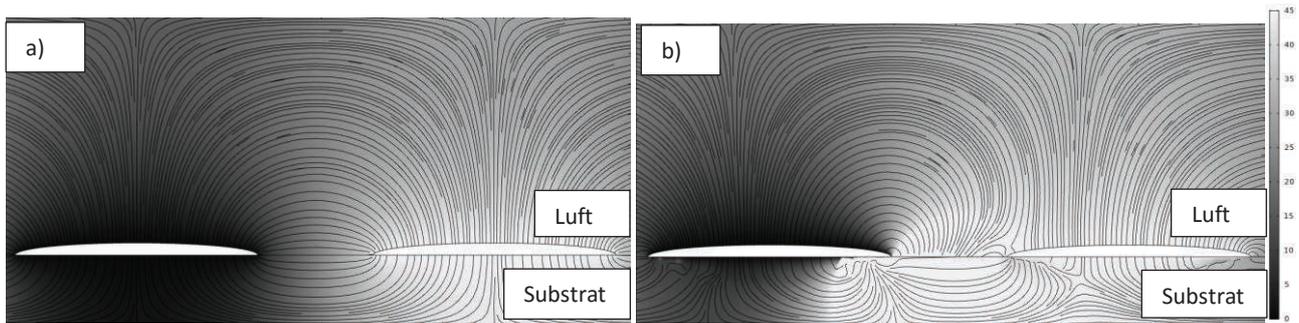


Abb. 9: Visualisierung der Simulationsergebnisse. Die Potentialverteilung ist in Graustufen dargestellt. Die schwarzen Linien sind die Feldlinien des elektrischen Feldes. a) Simulation ohne Berücksichtigung von Ladungsträgern. b) Simulation unter Berücksichtigung der Mobilität von Natrium und Sauerstoff.

Beziehung aus dem Diffusionskoeffizienten in Aluminiumoxid und dem angelegten elektrischen Feld berechnet. Die Diffusionskonstanten der beiden Spezies wurden der Literatur entnommen [11 bis 14]. Die ionische Bewegung wird über den Formelzusammenhang der Nernst-Planck-Gleichung modelliert, die den Ionentransport in Abhängigkeit eines elektrischen Potentials und Konzentrationsgradienten beschreibt. Neben der Betrachtung der Ionenbewegung im Substratmaterial wird stets auch der Verlauf der elektrischen Feldlinien im Luftraum unmittelbar über der Elektrode betrachtet, da dies der Bereich ist, in dem Rußpartikel elektrophoretisch angezogen und gerichtet angelagert werden.

Diskussion

Die Experimente zeigen einen Zusammenhang zwischen den festkörperphysikalischen Vorgängen im Substratmaterial unter der Interdigitalelektrode und dem Rußanlagerungsmechanismus. Die spannungsinduzierte Vorkonditionierung bei hohen Temperaturen in Kombination mit einer eisenhaltigen Aluminiumoxid-Substratschicht führt zur Ausbildung von gerichteten Rußbrücken, die auf ein ideales elektrisches Feld rückschließen lassen. Im Folgenden werden die beiden Betriebsstrategien modellhaft verglichen.

1. Standardbetrieb: Regeneration ohne spannungsinduzierte Vorkonditionierung

Bei der Standardbeschaltung des Sensors (Abb. 4 a)) wird der Bereich um die spannungslos betriebene Interdigitalelektrode zur Pyrolyse des angelagerten Rußes auf hohe Temperaturen geheizt. Das Substratmaterial ist unter Vernachlässigung des Heizerpotentials während dieser Phase potentialfrei. Bei hohen Temperaturen wird die Substratschicht leitfähig, da weitere elektronische (Elektronen und Defektelektronen) und ionische (Sauerstoffionen) Ladungsträger aktiviert werden. Die Mobilität der Ladungsträger im Material ist nach

dem Arrhenius Zusammenhang bei hohen Temperaturen erhöht und führt zur homogenen Verteilung aller Ladungsträger. Mit fallender Temperatur nimmt die Mobilität entsprechend ab, sodass sich diese unter dem Einfluss des elektrischen Feldes, das in der thermischen Abklingphase zugeschaltet wird nur noch geringfügig verschieben. In Folge der Ladungstrennung entsteht ein elektrisches Gegenfeld und die Ionen bleiben dann als geladene Teilchen im Elektrodenzwischenraum zurück, wodurch das elektrische Feld an dem sich die Rußbrücken ausrichten gestört wird. Die Tortuosität bzw. der Verzweigungsgrad der Rußbrücken ist folglich hoch und die Empfindlichkeit niedrig.

2. Regeneration mit spannungsinduzierter Vorkonditionierung

Bei hohen Temperaturen und anliegender Messspannung (vgl. Abb. 4 b)) werden alle aktivierten Ladungsträger im elektrischen Feld entsprechend ihrer Ladung bewegt. Durch die elektrische Kompensation des Gegenfeldes, das sich durch die Verschiebung der Alkaliionen ausbildet, können diese weiter verschoben werden. Ladungszentren, die sich infolge der Verschiebung dennoch ausbilden, werden durch entgegengesetzte Ladungsträger neutralisiert, sodass der Sensor mit einem ungestörten elektrischen Feld in die Messphase wechselt. Die Tortuosität der angelagerten Rußpfade ist entsprechend dem homogenen elektrischen Feld niedrig und die Empfindlichkeit hoch.

Der Vergleich der beiden Sensorelementvarianten bestätigt dieses Modell: Durch das Fehlen der eisenhaltigen Aluminiumoxidschicht bei Sensorelementvariante 2 werden weniger Ladungsträger im Material aktiviert, sodass die elektrische Kompensation der migrierenden Alkaliionen, sowie die Neutralisierung des elektrischen Gegenfeldes nur in sehr geringem Maße stattfindet.

Durch Berücksichtigung des Einflusses der Ladungsträgerbewegung auf das elektrische Feld über der Interdigitalelektrode können die Unterschiede im Verzweigungsgrad der Rußstrukturen erklärt werden. Das Verständnis dieses Zusammenhanges ermöglicht es die Rußanlagerung und damit die Sensorempfindlichkeit durch geschickte Beschaltung zu optimieren um eine verbesserte Sensorfunktion ohne Designänderung zu realisieren.

Zusammenfassung

Die elektrophoretische Anlagerung von Rußpartikeln an einer beschalteten Interdigitalelektrode führt zur Ausbildung von Rußstrukturen, die sich entlang der elektrischen Feldlinien orientieren. Experimentell und durch Simulation konnte gezeigt werden, dass die Homogenität des elektrischen Feldes, die sich in Form der Rußbrücken abbildet, von Diffusionsprozessen in der Elektrodenrängerschicht abhängig ist. Durch die hohen Feldstärken werden Ionen im Gitter des eisendotierten Aluminiumoxid-Substrates verschoben und bilden Ladungszentren die das elektrische Feld ablenken.

Aus den experimentell und simulativ erfassten Informationen wird folgendes Modell abgeleitet: Die spannungsinduzierte Vorkonditionierung während der Sensorregeneration versetzt das Substratmaterial in einen elektrisch kompensierten Zustand, sodass in der Messphase ein ideales elektrisches Feld vorliegt. Grund dafür ist die Aktivierung zusätzlicher Ladungsträger in eisenhaltigen Aluminiumoxid bei hohen Temperaturen und deren potentialinduzierter Ausrichtung im elektrischen Feld.

Weiterhin konnte experimentell gezeigt werden, dass sich in Folge dieser Kompensation geradlinige Rußstrukturen mit niedrigem Verzweigungsgrad formieren. Die Sensorempfindlichkeit wird durch diesen effizienteren Anlagerungsprozess um bis zu 35% gesteigert.

Literatur

- [1] Pickett, L. M., Siebers, D. L. u. Idicheria, C. A.: Relationship Between Ignition Processes and the Lift-Off Length of Diesel Fuel Jets. SAE Technical Paper Series. SAE International400 Commonwealth Drive, Warrendale, PA, United States 2005
- [2] Böhm, H., Hesse, D., Jander, H., Lüers, B., Pletscher, J., Wagner, H.G.G. u. Weiss, M.: The influence of pressure and temperature on soot formation in premixed flames. Symposium (International) on Combustion 22 (1989) 1, S. 403–411
- [3] Zillmer, M.: Stickoxid- und Russbildung bei dieselmotorischer Verbrennung. Berichte aus der Fahrzeugtechnik. Aachen: Shaker 1999
- [4] Linke, J. u. Konrad, D.: Concept for Diesel Particulate Filter monitoring based on BOSCH Particulate Matter Sensor (PMS). In: Bargende, M., Reuss, H.-C. u. Wiedemann, J. (Hrsg.): 16. Internationales Stuttgarter Symposium. Proceedings. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden 2016, S. 1595–1603
- [5] Maricq, M. M.: On the electrical charge of motor vehicle exhaust particles. Journal of Aerosol Science 37 (2006) 7, S. 858–874
- [6] Ochs, T., Schittenhelm, H., Genssle, A. u. Kamp, B.: Particulate Matter Sensor for On Board Diagnostics (OBD) of Diesel Particulate Filters (DPF). SAE International Journal of Fuels and Lubricants 3 (2010) 1, S. 61–69
- [7] Grondin, D., Breuil, P., Viricelle, J. P. u. Vernoux, P.: Development of a Particulate Matter Sensor for Diesel Engine. Procedia Engineering 120 (2015), S. 1237–1240
- [8] Feulner, M., Hagen, G., Müller, A., Schott, A., Zöllner, C., Brüggemann, D. u. Moos, R.: Conductometric Sensor for Soot Mass Flow Detection in Exhausts of Internal Combustion Engines. Sensors (Basel, Switzerland) 15 (2015) 11, S. 28796–28806
- [9] Feulner, M., Hagen, G., Hottner, K., Redel, S., Müller, A. u. Moos, R.: Comparative Study of Different Methods for Soot Sensing and Filter Monitoring in Diesel Exhausts. Sensors (Basel, Switzerland) 17 (2017) 2
- [10] Cormen, T. H. u. Cormen, T. H. I. t. a.: Introduction to algorithms. Cambridge, Mass., London: MIT Press 2001
- [11] LLOYD, I. K., POLLAK, T. M. u. BOWEN, H. K.: Conductivity of Iron-Doped Polycrystalline Alumina at High Temperatures. Journal of the American Ceramic Society 67 (1984) 12, S. 810–814
- [12] PAPPIS, J. u. KINGERY, W. D.: Electrical Properties of Single-Crystal and Polycrystalline Alumina at High Temperatures. Journal of the American Ceramic Society 44 (1961) 9, S. 459–464
- [13] Lovas, H., Josepovits, V. K. u. Tóth, Z.: The sodium diffusion in aluminium-oxide. Applied Surface Science 255 (2009) 6, S. 3581–3585
- [14] Heuer, A. H.: Oxygen and aluminum diffusion in α -Al₂O₃. How much do we really understand? Journal of the European Ceramic Society 28 (2008) 7, S. 1495–1507