

Multigassensor zur simultanen Detektion von Stickoxiden und Sauerstoff

Julia Wohlrab¹, Gunter Hagen¹, Frank Noack², Dirk Bleicker², Ralf Moos¹

¹Universität Bayreuth, Lehrstuhl für Funktionsmaterialien, 95440 Bayreuth, Deutschland

²CPK Automotive GmbH & Co. KG, 48157 Münster, Deutschland

Kontakt: Funktionsmaterialien@uni-bayreuth.de

Einleitung

Die gesetzlich vorgegebenen Grenzwerte für Stickoxide in Verbrennungsabgasen wurden im Laufe der Zeit immer strenger. Zur Einhaltung dieser Grenzwerte existieren unterschiedliche Konzepte zur Abgasnachbehandlung. Eine Überwachung dieser Systeme erfordert robuste Sensoren. Bisher kommerziell verfügbare NO_x-Sensoren basieren auf Zirkonoxid. Diese Sensoren weisen eine hohe NH₃-Querempfindlichkeit auf, das Sensorsignal liegt im µA-Bereich und sie sind aufwendig in der Herstellung [1]. Eine kostengünstige Alternative ist ein impedimetrischer NO_x-Sensor, hergestellt in einfacher Planartechnik. Zusätzlich kann auf dieser Sensorplattform eine Widerstands-basierte Sauerstoffmessung integriert werden. Der vorliegende Beitrag zeigt Aufbau und erste Messergebnisse eines solchen Multigassensors.

Sensorsetup

Der Sensoraufbau ist schematisch in Abb. 1 dargestellt. Der Sensor wird in planarer Dickschichttechnik auf einem Al₂O₃-Substrat aufgebaut. Grundlage für das Funktionsprinzip des NO_x-Sensors ist ein dosimeterartiger Gassensor [2,3]. Über einer siebgedruckten IDE-Struktur (Interdigital-Elektroden) befindet sich eine NO_x-sensitive Funktionsschicht (1). Diese besteht aus auf lanthanstabilisiertem γ-Al₂O₃ geträgertem Kaliumpermanganat. Details zur Herstellung der Funktionsschicht sind in [2,4] zu finden. Abhängig von der Betriebstemperatur kann der Sensor als Gasdosimeter oder als Konzentrationssensor betrieben werden [2,3,4]. In diesem Beitrag wird der Sensor in einem Temperaturbereich betrieben, der eine Gas-Konzentrationsmessung erlaubt. Mit Hilfe der interdigitalen Elektrodenstruktur kann die NO_x-Konzentration im Testgas aus der gemessenen Änderung der elektrischen Impedanz des Funktionsmaterials abgeleitet werden. Erste Messungen haben zusätzlich eine Abhängigkeit der NO_x-Empfindlichkeit auch vom Sauerstoffpartialdruck in der Messgas-Atmosphäre gezeigt. Zur simultanen Bestimmung des Sekundärsignals wird deshalb über zwei zusätzliche Elektroden eine Sauerstoffsensitive Schicht (2), welche aus Barium-Eisen-Tantalat (BFAT) besteht, kontaktiert. Das Material wird über die Mischoxidroute nach der Zusammen-

setzung von [5,6] hergestellt. Mittels einer Zweileiter-Widerstandsmessung kann der Sauerstoffpartialdruck im Prüfgas bestimmt werden. Um die Konzentrationsabhängigkeit der beiden Funktionsmaterialien zu erhalten, müssen diese bei entsprechender Betriebstemperatur betrieben werden. Hierfür wird auf der Substratrückseite ein mäanderförmiges Heizelement aufgebracht. Das Heizelement wird in Vierleitertechnik betrieben und kann dadurch auf eine konstante Temperatur für beide genannten Sensorbereiche geregelt werden.

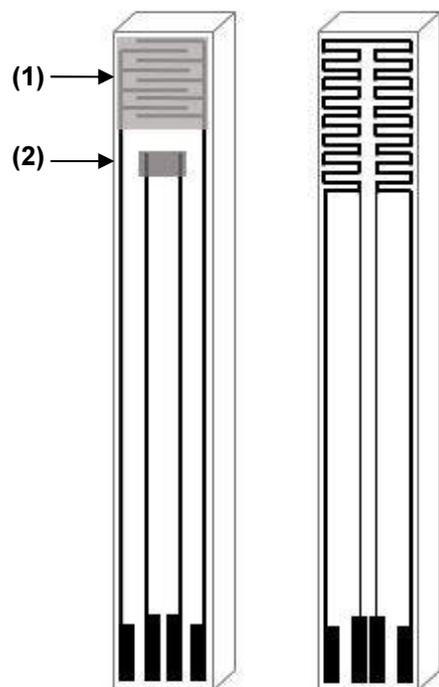


Abb. 1: Skizze des Sensoraufbaus, nicht maßstäblich

Messergebnisse und Diskussion

Die beschriebenen Sensoren wurden in einer Anlage untersucht, in welcher mittels Massen-Fluss-Reglern verschiedene Gase kontrolliert zudosiert werden können. Hierfür wurden als Grundgasatmosphäre zunächst 15 % O₂, 3 % CO₂, 3 % H₂O (Zustand 1 in Abb. 2) und anschließend 5 % O₂, 8 % CO₂ und 8 % H₂O (Zustand 2 in Abb. 2) in N₂ bei einem Gesamtvolumenstrom von 6 l/min eingestellt. Diese beiden Atmosphären sollen beispielhaft zwei

für Verbrennungsabgase typische Lambdazustände abbilden. Zusätzlich wurden bei beiden Lambdazuständen die Empfindlichkeiten beider Funktionsschichten bezüglich der Gase NO, NH₃, CO, H₂, NO₂ und C₃H₈ untersucht. Die dosierten Konzentrationen sind in Abb. 2 im oberen Diagramm ersichtlich. Während der Messung wird der Sensor auf eine konstante Betriebstemperatur von 650 °C geregelt.

Im unteren Diagramm in Abb. 2 sind die Messsignale der beiden Funktionsschichten als relative Widerstandsänderung dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die NO_x-Funktionsschicht auf NO und NO₂ reagiert. Zusätzlich ist eine Querempfindlichkeit auf NH₃ zu sehen. Auch die bereits erwähnte Sauerstoffabhängigkeit des NO_x-Signals ist im Diagramm erkennbar. Ebenfalls ist eine geringere Empfindlichkeit des Sensorsignals bei niedrigerem Sauerstoffgehalt ersichtlich. In Voruntersuchungen wurde bereits nachgewiesen, dass Variationen der Konzentrationen von CO₂ und H₂O keinen Einfluss auf die NO_x-Sensorschicht haben.

Bei der sauerstoffempfindlichen Funktionsschicht ist die Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck bzw. von den Lambdazuständen deutlich zu erkennen. Bei geringem Sauerstoffgehalt im Messgas weist die Sauerstoff-sensitive Schicht eine leichte Querempfindlichkeit gegen NO₂ auf. Gegen die weiteren un-

tersuchten Gase (NO, NH₃, CO, H₂, C₃H₈) ist keine Querempfindlichkeit der sauerstoffempfindlichen Funktionsschicht zu sehen.

Zusammenfassung

In den dargestellten Messungen konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, zwei unterschiedliche sensitive Funktionsschichten auf einem Sensorelement zu integrieren. Des Weiteren ist neben der Empfindlichkeit auf NO, NO₂ und NH₃ auch eine Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck bei der NO_x-Funktionsschicht zu erkennen. Der vorliegende Sauerstoffpartialdruck kann mit Hilfe der Sauerstoffsensitiven Funktionsschicht bestimmt werden. Dieser Wert kann in Form eines Sekundärsignals genutzt werden, um die Sauerstoffabhängigkeit der NO_x-Messung zu korrigieren. Darüber hinaus erreicht dieser Multigasensor im Vergleich mit kommerziellen ZrO₂-basierten NO_x-Sensoren die gleiche Funktionalität, da diese ebenfalls ein Sauerstoffsignal ausgeben.

Literatur

- [1] GRABMAIER, A. : Sensoren. In: VAN BASSHUYSEN, R. ; SCHÄFER, F. (Hrsg.): *Handbuch Verbrennungsmotor - Grundlagen, Komponenten, Systeme, Perspektiven*, Vieweg Verlag, 2002, S.553-561
- [2] MARR, I. : *Materialien für dosimeterartige Gassensoren zur Detektion im ppm- und Sub-ppm-Bereich*, Dissertation, Shaker Verlag, 2017
- [3] GROß, A. ; KREMLING, M. ; MARR, I. ; KUBINSKI, D.J. ; VISSER, J.H. ; TULLER, H.L. ; MOOS, R. : Dosimeter-type NO_x sensing properties of KMnO₄ and its electrical conductivity during temperature programmed desorption. In: *Sensors (Basel, Switzerland)* 13 (2013), S. 4428–4449
- [4] GROß, A. : *Einfluss von NO_x auf die elektrische Leitfähigkeit von NO_x-Speichermaterialien und die Anwendung dieser Materialien für neuartige NO_x-Dosimeter*, Dissertation, Shaker Verlag, 2016
- [5] BEKTAS, M. ; STÖCKER, T. ; MERGNER, A. ; HAGEN, G. ; MOOS, R. : Combined resistive and thermoelectric oxygen sensor with almost temperature-independent characteristics, In: *J. Sens. Sens. Syst.*, 7 (2018), S. 289–297
- [6] BEKTAS, M. ; SCHÖNAUER-KAMIN, D. ; HAGEN, G. ; MERGNER, A. ; BOJER, C. ; LIPPERT, S. ; MILIUS, W. ; BREU, J. ; MOOS, R. : BaFe_{1-x}TaxO_{3-δ} – A material for temperature independent resistive oxygen sensors, In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 190 (2014), S. 208–213

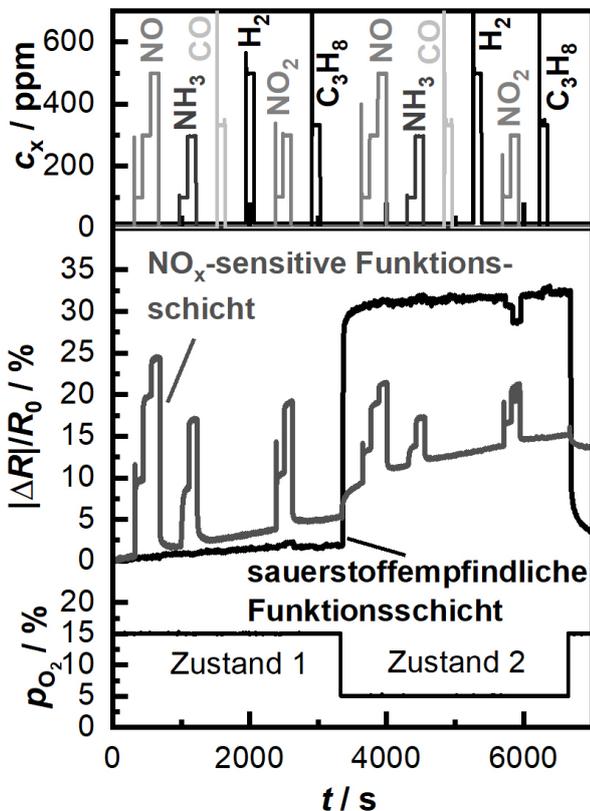


Abb. 2: Messprogramm der Querempfindlichkeitsmessungen (oben) und Messsignal der verschiedenen Funktionsschichten (unten)