

Thermoelektrischer Kohlenwasserstoffsensoren in Dickschichttechnik mit Pt | PtRh Thermopile zur On-Board-Diagnose eines Diesel-Oxidations-Katalysator

Sven Wiegärtner¹, Gunter Hagen¹, Jaroslaw Kita¹, Daniela Schönauer-Kamin¹, Willibald Reitmeier², Katharina Burger², Philippe Grass², Marcel Kaspar³, Hans-Peter Rabl³, Alistair Prince⁴, Peter Weigand⁵, Ralf Moos¹

¹ Lehrstuhl für Funktionsmaterialien, Universität Bayreuth, Universitätsstr. 30, 95447 Bayreuth, Deutschland, Tel.: +49921557401, E-Mail: funktionsmaterialien@uni-bayreuth.de;

² Continental Automotive GmbH, Div. Powertrain, Siemensstraße 12, 93055 Regensburg, Deutschland;

³ OTH Regensburg, Fakultät Maschinenbau, Galgenbergstr. 30, 93053 Regensburg, Deutschland;

⁴ DuPont (U.K.) Limited, Coldharbour Lane, Frenchay, Bristol, BS16 1QD, England;

⁵ DuPont de Nemours GmbH, COB, Hugenottenallee 175, 63263 Neu-Isenburg, Deutschland;

Kurzfassung

Kohlenwasserstoffsensoren können zur vorgeschriebenen On-Board-Diagnose eines Diesel-Oxidations-Katalysators eingesetzt werden. Ein möglicher Sensortyp zur Detektion unverbrannter Kohlenwasserstoffe im automobilen Abgas nutzt das thermoelektrische Prinzip. Dabei entsteht zwischen zwei unterschiedlichen Materialien A und B, die in Dickschichttechnik auf einem elektrisch isolierenden Substrat aufgebracht werden, eine Thermospannung, die die Messgröße ist. Eine Seite der Kontaktstelle der beiden Materialien wird mit einer inerten Schicht und die andere Seite mit einer katalytisch hochaktiven Schicht bedeckt. Aufgrund der Oxidationsreaktion von Kohlenwasserstoffen und der daraus resultierenden Temperaturerhöhung an der katalytisch aktiven Schicht entsteht eine Thermospannung zwischen den beiden Kontaktstellen. Um das Messsignal und somit die Empfindlichkeit des Sensors zu erhöhen, kann der Betrag der Thermospannung durch Aneinanderreihung mehrerer Thermoelementpaare zum sog. „Thermopile“ erhöht werden. Aufgrund der hohen Einsatztemperaturen und der rauen Atmosphäre im Rohabgas eines Automobils werden in dieser Arbeit unter anderen die Edelmetalle Platin und Platin mit 10 wt% Rh als Materialien A und B gewählt. Hierbei handelt es sich um die Materialpaarung eines standardisierten Thermoelements vom Typ S. Die katalytisch aktive Schicht besteht aus einem porösen Al_2O_3 , welches mit 1 wt% Pt versetzt wird. Zusätzlich wird auf der Rückseite des Sensorelements ein Platinheizer angebracht, so dass eine konstante Sensorbetriebstemperatur von bis zu 650 °C bereitgestellt werden kann.

Keywords: Kohlenwasserstoffsensoren, Abgassensoren, Hochtemperatur-Anwendungen, Dickschichttechnologie, Pt|PtRh-Thermoelement

Hintergrund

Diesel-Oxidations-Katalysatoren (DOC) im automobilen Abgasstrang haben zum einen die Aufgabe, unverbrannte Kohlenwasserstoffe (C_xH_y) und Kohlenmonoxid (CO) zu Kohlendioxid (CO_2) und Wasser (H_2O) umzusetzen [1]. Eine weitere Reaktion, die im Diesel-Oxidations-Katalysator abläuft und die die weitere Umsetzung des Abgases begünstigt, ist der Umsatz von Stickstoffmonoxid (NO) zu Stickstoffdioxid (NO_2). Damit ist aufgrund des hochreaktiven NO_2 bei Harnstoff-SCR-Systemen die Stickoxidreduktion mit Ammoniak zu Stickstoff (N_2) und H_2O bei tiefen Temperaturen begünstigt [2]. Wird der Diesel-Oxidations-Katalysator vor einem Diesel-Partikelfilter (DPF) angeordnet, fördert das

gebildete NO_2 auch noch die Nieder-temperatur-Rußoxidation [3]. Im Falle nach-ingespritzter Kohlenwasserstoffe erhöht der C_xH_y -Umsatz die Abgastemperatur [4], was zum Beispiel den Rußabbrand im Partikelfilter begünstigt. Somit ist der Diesel-Oxidations-Katalysator ein emissionsrelevantes Bauteil, welches im Rahmen der vorgeschriebenen On-Board-Diagnose (OBD) mithilfe eines Sensors überwacht werden muss [5].

Eine Möglichkeit, eine nachlassende Konversionsleistung von Oxidationskatalysatoren zu detektieren, liegt darin, die Kohlenwasserstoffkonzentration im Abgas nach Katalysator mit Hilfe von Kohlenwasserstoffsensoren zu messen. Bei einem defekten, gealterten oder auch bei einem noch kalten

Katalysator detektieren die Sensoren die nicht umgesetzten Kohlenwasserstoffe [6, 7].

Sensoraufbau

Wie in Abb. 1 links zu sehen, werden zwei Elektroden des Materials A auf ein isolierendes Substrat, aufgebracht. Mit einem Material B werden diese beiden Elektroden verbunden. Die eine Kontaktstelle Material A–B wird mit einer inerten Schicht abgedeckt (s. Abb. 1). Die andere Kontaktstelle Material B–A wird mit einer katalytisch aktiven Schicht bedruckt. Dort können die Kohlenwasserstoffe oxidiert und Reaktionswärme freigesetzt werden. Die inertisierte Seite hingegen bleibt von der Kohlenwasserstoffzugabe unberührt. Somit bildet sich über den Kontaktstellen eine Temperaturdifferenz aus. Die Spannung U_{th} , die über die beiden Elektroden des Materials A abgegriffen werden kann, ist direkt proportional zu dieser Temperaturdifferenz zwischen den beiden Seiten und hängt somit monoton von der Konzentration der Kohlenwasserstoffe ab. Die Spannung U_{th} berechnet sich nach Gl. 1 aus dem Seebeck-Koeffizienten k_{AB} der beiden Materialien A und B und den beiden Temperaturen $T_{KAT,heiß}$ und T_{inert} .

$$U_{th} = k_{AB} \cdot (T_{KAT,heiß} - T_{inert}) \quad (1)$$

Wie in Abb. 1 rechts dargestellt, kann der Betrag der Thermospannung durch Aneinanderreihung mehrerer Thermoelementpaare zum sog. „Thermosäule“ erhöht werden, siehe z.B. [8]. Die dann erhaltene Thermospannung multipliziert sich mit der Anzahl n an Thermoelementpaaren gemäß Gl. 2.

$$U_{th} = n \cdot k_{AB} \cdot (T_{KAT,heiß} - T_{inert}) \quad (2)$$

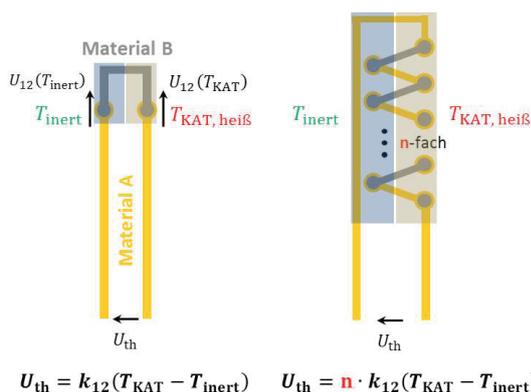


Abb. 1: Prinzip und Aufbau des thermoelektrischen Kohlenwasserstoffsensors

Die absolute Sensorbetriebstemperatur wird durch den rückseitig aufgebrauchten Heizer bereitgestellt. Diese muss idealerweise so hoch sein, dass alle Kohlenwasserstoffe am Katalysator reagieren.

Aufgrund der hohen Einsatztemperaturen und der rauen Abgasatmosphäre wurden in dieser Arbeit auch (in Ergänzung zu [9]) Sensoren auf Al_2O_3 -Substraten mit Pt- und Pt | Rh-Elektroden hergestellt. Für diese Pt-Elektrode wurde die Paste 9142 (A013) und für die Pt | Rh-Elektrode die Paste 9152 (D101679-146C) von DuPont verwendet. Dadurch werden die Sensoren hochtemperaturstabiler und sind somit abgastauglich. Ein weiterer Vorteil ist es, dass die Materialpaarung Pt | PtRh ein genormtes Thermoelement (Typ S) darstellt und somit bekannte Kennlinien anwendbar sind.

Die Thermosäule ist auf der einen Seite mit einer Dielektrikumspaste inertisiert. Die aktive Seite wurde mit porösem Al_2O_3 , welches mit 1 wt% Pt versetzt wurde (siehe z.B. [10]), katalytisch beschichtet.

Das Heizelement auf der Rückseite des Sensorsubstrates ist ein siebgedruckter Platinmäander, der in 4-Leiter-Technik kontaktiert wird. Mithilfe des bekannten temperaturabhängigen Widerstands des Platinmäanders lässt sich somit eine genaue Sensortemperatur einstellen.

Labormessungen

Im Zuge dieser Arbeit wurden Sensoren mit 15 Thermopaaren in einer Sensortestanlage mit definierter Gaszusammensetzung (10% O_2 , Kohlenwasserstoffe, Rest N_2) getestet, um die theoretische Funktionsweise der Sensoren nachzuweisen und die Sensorkennlinien bezüglich Propen (C_3H_6) zu ermitteln. Dabei wurden die Sensoren auf 600 °C beheizt und dann mit Testgas beaufschlagt (0 – 2350 ppm C_3H_6). Es kamen Sensoren auf LTCC-Substraten mit Au und Pt als Elektrodenmaterialien, Sensoren auf Al_2O_3 -Substraten mit Au und Pt als Elektrodenmaterialien, sowie die erwähnten hochtemperaturstabilen Sensoren auf Al_2O_3 Substraten mit Pt | PtRh-Thermoelementen zur Anwendung. Wie in Abb. 2 (oben) zu sehen ist, nimmt die gemessene Sensorspannung in der o.g. Reihenfolge der Sensoren ab. Dies entspricht den theoretischen Erwartungen, da zum einen die Wärmeleitfähigkeit des Al_2O_3 -Substrates höher ist als das des LTCC-Substrates und somit der messbare Temperaturunterschied aufgrund der exothermen Reaktion zwischen den beiden Kontaktstellen geringer ist. Zum zweiten ist der Seebeck-Koeffizient der Materialpaarung Pt | PtRh geringer als der der Au | Pt-Paarung. Rechnet man diese Spannung in den Temperaturunterschied

zwischen den Kontaktstellen um und berücksichtigt den jeweiligen temperaturabhängigen Seebeck-Koeffizienten der Materialpaarung, so liegen die Kennlinien der Sensoren auf Al_2O_3 -Substraten wieder aufeinander (s. Abb. 2, unten). Die theoretischen Erwartungen sind somit bestätigt.

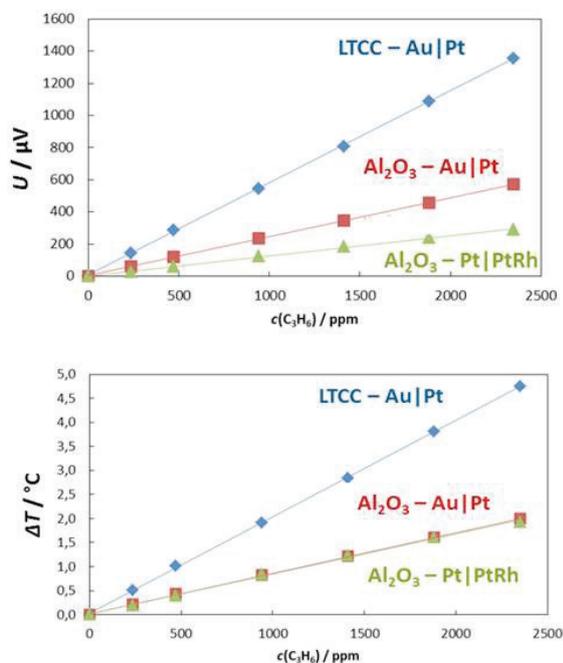


Abb. 2: Offsetkorrigierte Kennlinien getesteter Sensoren; oben: gemessene Spannung, unten: Spannung mit den jeweiligen Seebeck-Koeffizienten umgerechnet in den Temperaturunterschied zwischen inerter und katalytisch aktivierter Seite

Messungen am Motorprüfstand

Aufgrund der guten Hochtemperaturstabilität der Sensoren auf Al_2O_3 -Substraten mit den Pt|PtRh-Thermopaaren konnten auch erste vielversprechende Ergebnisse im Abgas eines Motorprüfstandes erzielt werden. Bei dieser Messung wurde ein Sensor vor dem Diesel-Oxidations-Katalysator eines handelsüblichen Abgasstranges und ein weiterer nach diesem direkt im Abgasstrang (Hauptstrom) des Motorprüfstandes platziert, wie schematisch in Abb. 3. gezeigt.

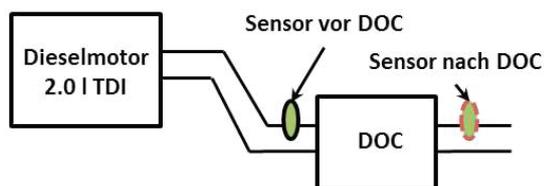


Abb. 3: Schematischer Aufbau der Messung am Motorprüfstand

Der Motor wurde bei konstanter Drehzahl und Last betrieben. Mittels gezielter Nacheinspritzungen wurde der Kohlenwasserstoffgehalt im Abgas kurzzeitig erhöht: Zunächst wurde 2, 3, 4 und 5 Sekunden lang mit 5 mg/Hub nacheingespritzt, dann 4 und 5 Sekunden lang mit 8 mg/Hub und am Ende noch 2, 3, 4 und 5 Sekunden lang mit 10 mg/Hub.

In Abb. 4 sieht man die gemessenen Sensorsignale während des Versuchs am Motorprüfstand. In schwarz ist die Spannung des Sensors vor Diesel-Oxidations-Katalysator und in rot gestrichelt die Spannung des Sensors nach Diesel-Oxidations-Katalysator dargestellt. Zum Vergleich der beiden Sensoren wurde der Startwert auf Null gesetzt und somit eine Offsetkorrektur durchgeführt. Es ist deutlich zu erkennen, dass der Sensor nach Diesel-Oxidations-Katalysator ein geringeres Signal zu den Zeiten der Nacheinspritzungen zeigt als der Sensor vor Diesel-Oxidations-Katalysator, da einige Kohlenwasserstoffe bereits im Diesel-Oxidations-Katalysator umgesetzt werden und somit nicht mehr zur exothermen Reaktion an der katalytischen Schicht des Sensors beitragen. Der Umsatz von Kohlenwasserstoffen und somit die Funktionalität des Diesel-Oxidations-Katalysators kann also sensorisch erfasst werden.

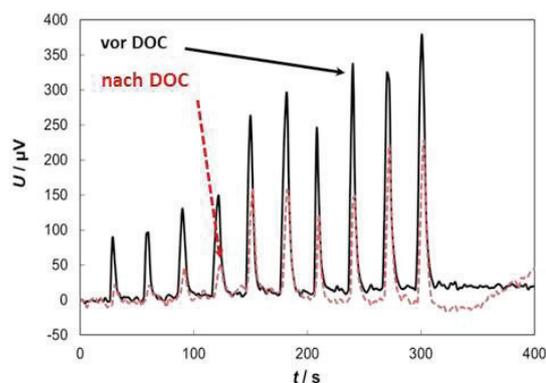


Abb. 4: Signale der Sensoren vor bzw. nach Diesel-Oxidations-Katalysator während den Nacheinspritzungen bei einer Motormessung. schwarz: gemessenes Signal vor dem Diesel-Oxidations-Katalysator, rot und gestrichelt: gemessene Signale nach Diesel-Oxidations-Katalysator.

Fazit und Ausblick

Die in Dickschichttechnik hergestellten thermoelektrischen Kohlenwasserstoffsensoren konnten erfolgreich getestet werden. Es hat sich gezeigt, dass die Sensoren mit einem

stabilen und reproduzierbaren Signal auf Änderungen in der Kohlenwasserstoffkonzentration reagieren. Die Kennlinien entsprechen den theoretischen Erwartungen. Mithilfe der jeweiligen Seebeck-Koeffizienten der Materialpaarungen wurde deutlich, dass auf dem gleichen Substratmaterial auch die gleiche Temperaturdifferenz aufgrund der exothermen Reaktion gemessen wird.

Die Sensoren mit Pt|PtRh-Thermopaaren sind deutlich temperaturstabiler, so dass mit diesen Sensoren erste vielversprechende Ergebnisse im realen Abgas eines Motorprüfstandes durchgeführt werden konnten. Mit einem Sensor vor und einem Sensor nach Diesel-Oxidations-Katalysator konnte der Kohlenwasserstoffumsatz am Katalysator nachgewiesen werden.

Um die Empfindlichkeit noch weiter zu steigern, wird in folgenden Arbeiten die Anzahl an Thermoelementpaaren noch weiter erhöht werden.

Danksagung

Herzlicher Dank für die Förderung des Projekts geht an das Bayerische Staatsministerium für Wirtschaft und Medien, Energie und Technologie im Rahmen des Forschungs- und Entwicklungsprogramms "Mikrosystemtechnik Bayern" (BAY174/002-1210-0003).

Literaturnachweis

- [1] M. V. Twigg, *Applied Catalysis B: Environmental*, 70 (2007) 2-15, doi:10.1016/j.apcatb.2006.02.029
- [2] P. L.T. Gabriëlsson, *Topics in Catalysis*, 28 (2004) 177-184,
- [3] Martyn V. Twigg et al., *Platinum Metals Review*, 53 (2009) 27-34, doi:10.1595/147106709X390977
- [4] H.-O. Herrmann et al., *Motortechnische Zeitschrift*, 9 (2001) 652-690.
- [5] Verordnung (EU) Nr. 459/2012, Emissionen von leichten Personenkraftwagen und Nutzfahrzeugen (Euro 6), Amtsblatt der Europäischen Union, 29.05.2012.
- [6] J. Riegel et al., *Solid State Ionics*, 152-153 (2002) 783-800, doi:10.1016/S0167-2738(02)00329-6
- [7] R. Moos, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2 (2005) 401-413, doi:10.1111/j.1744-7402.2005.02041.x
- [8] L. F. Houlet et al., *Sensors and Actuators B: Chemical*, 130 (2008) 200-206, doi:10.1016/j.snb.2007.07.119
- [9] S. Wiegärtner et al., *Sensors and Actuators B: Chemical*, 214 (2015), S. 234–240, doi:10.1016/j.snb.2015.02.083

- [10] P. Gélin et al., *Applied Catalysis B: environmental*, 39 (2002) 1-37, doi: 10.1016/S0926-3373(02)00076-0