

Kombinierter Stickoxid- und Sauerstoffsensor in Planartechnik

Combined nitrogen oxide and oxygen sensor in planar technology

Thomas Wöhrle, Monika Steiner, Julia Herrmann, Gunter Hagen, Jaroslaw Kita, Ralf Moos

Lehrstuhl für Funktionsmaterialien, Universität Bayreuth, 95440 Bayreuth, Funktionsmaterialien@uni-bayreuth.de

Frank Noack, Dirk Bleicker, CPK Automotive GmbH & Co. KG, Gildenstr. 4c, 48157 Münster, info@cpk-automotive.com

Kurzfassung

Trotz steigender Anteile der Elektromobilität werden auch in Zukunft Sensoren zur effizienten Abgasnachbehandlung bei verschiedenen Verbrennungsprozessen benötigt. Eine spezielle Herausforderung stellen dabei gesundheitsgefährdende Stickoxid-Emissionen (NO_x) dar. NO_x -Sensoren müssen hochtemperatur- und langzeitstabil sein und in einem weiten Konzentrationsbereich eingesetzt werden können. Als Alternative zu kommerziellen ZrO_2 -basierten Sensoren, die eine komplexe Bauweise erfordern, bieten impedimetrische Sensoren mit ihrer planaren Bauweise eine kostengünstige Lösung.

Abstract

Despite increasing electromobility, sensors will still be needed in the future for efficient exhaust gas aftertreatment in various combustion processes. Nitrogen oxide (NO_x) emissions, which are harmful, represent a special challenge. NO_x sensors must be stable at high temperatures and over long periods of time and be able to be used in a wide range of concentrations. As an alternative to commercial ZrO_2 -based sensors, which require a complex design, impedimetric sensors with their planar design offer a cost-effective solution.

1 Motivation

Infolge immer strengerer gesetzlicher Restriktionen zur Emission von Stickoxiden bei Verbrennungsprozessen besteht eine große Nachfrage nach einer entsprechenden Sensorik zur Bestimmung der NO_x -Konzentration im Abgas. Kommerziell erhältliche NO_x -Sensoren besitzen einen komplexen Aufbau aus mehreren Kammern und einen damit verbundenen hohen Kostenaufwand [1]. Eine preisgünstigere Alternative stellt ein Sensorelement mit einer Funktionsschicht dar, die auf dem Prinzip eines NO_x -Speichermaterials basiert [2]. Die Funktionsweise dieses Sensors soll im Folgenden genauer beschrieben werden.

2 Sensorprinzip und Messablauf

Die Grundlage für das Sensorelement bildet ein keramisches Aluminiumoxidsubstrat (CeramTec 708 S), auf welches die benötigten Schichten aufgetragen werden [3]. Auf der Rückseite befindet sich eine siebgedruckte mäanderförmige Heizleiterstruktur, um den Sensor während des Betriebs aktiv auf eine erforderliche Temperatur von 600 °C zu erwärmen. Die exakte Regelung der Sensortemperatur erfolgt erstmals mit Hilfe eines in die Sensorstruktur integrierten Thermoelements, das im Siebdruckverfahren auf die Vorderseite des Substrats aufgebracht ist [4]. Die NO_x -Funktionsschicht basiert auf KMnO_4 , welches auf Al_2O_3 imprägniert, kalziniert und anschließend in Dickschichttechnik auf eine Interdigitalelektroden-Struktur aufgebracht wird. Das Funktionsprinzip dieses Sensors beruht auf der Änderung der elektrischen Impedanz des Materials durch die Anlagerung von NO_x [2]. Das Sensorsignal

besteht aus Betrag $|Z|$ und Phase φ der Impedanz, die bei sinusförmiger Anregung mit einer festen Frequenz f (z.B. 40 kHz) und einem Effektivwert U_{eff} (z.B. 100 mV) aufgenommen wird. Anschließend wird daraus unter Annahme eines $R||C$ -Ersatzschaltbildes der Widerstand R des Funktionsmaterials folgendermaßen berechnet [5]:

$$R = |Z| / \cos(\varphi) \quad (1)$$

Zusätzlich befindet sich auf der Rückseite des Sensors eine O_2 -sensitive Schicht, welche es ermöglicht, simultan den Sauerstoffgehalt im Abgas zu bestimmen und damit den Lambdaeinfluss auf die NO_x -Detektion zu korrigieren [3]. Die Grundlage des O_2 -Sensors ist aluminiumdotiertes Barium-Eisen-Tantalat (BFAT), welches mittels der Pulver-Aerosol-Deposition (PAD) aufgebracht wird [6,7].

Bei Funktionstests im Labor unter synthetischem Gas (Grundgas: O_2 , CO_2 , H_2O in N_2 , 6 l/min) wurde ein Messzyklus mit einer Variation der NO -, NO_2 - und NH_3 -Konzentrationen (**Bild 1**) durchgeführt, der wiederum bei zwei unterschiedlichen Lambdastufen ($\lambda = 1,7$ und $1,3$) erfolgt ist.

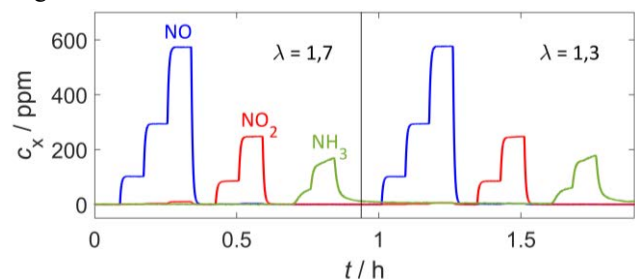


Bild 1: Zeitlicher Verlauf der Gasdosierung mit unterschiedlichen Konzentrationen von NO , NO_2 und NH_3 , gemessen mit einem FTIR-Spektrometer

3 Messergebnisse und Diskussion

Im Folgenden werden Messergebnisse beispielhaft anhand zweier Sensoren (aufgebaut und geregelt wie oben beschrieben) dargestellt (**Bild 2**).

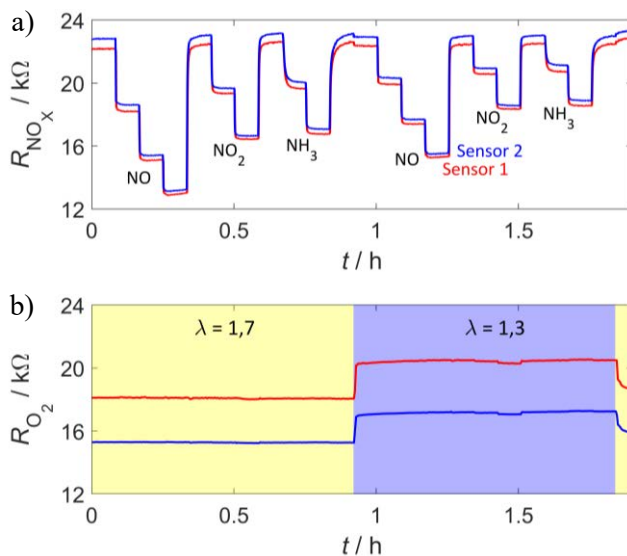


Bild 2: Vermessung zweier Sensoren bei Variation der Gaszusammensetzung: Zeitliche Verläufe der Widerstände der NO_x-empfindlichen Schicht (siehe a)) und der O₂-empfindlichen Schicht (siehe b)) unter dem Einfluss unterschiedlicher NO-, NO₂- und NH₃-Konzentrationen im synthetischen Abgas.

In **Bild 2 a)** ist der zeitliche Signalverlauf des Widerstands der NO_x-Funktionsschicht zu sehen. Dabei lässt sich eine deutliche Änderung des Signals bei einer Dosierung der entsprechenden Gaskomponenten (NO, NO₂ und NH₃) erkennen. Allerdings ergibt sich ein lambdaabhängiges Sensorsignal, bei dem sich die Empfindlichkeit mit sinkendem Sauerstoffgehalt verringert.

Aus diesem Grund beinhaltet das Sensorelement die zuvor erwähnte sauerstoffempfindliche Schicht, deren Widerstandsverlauf während der Messung in **Bild 2 b)** dargestellt ist. Dabei zeigt die resistive BFAT-Schicht eine Widerstandsänderung in Abhängigkeit der eingestellten Sauerstoff-Konzentration. Durch die Bestimmung einer Kennlinie besteht somit die Möglichkeit, das NO_x-Signal zu korrigieren, um eine entsprechende Konzentration berechnen zu können.

Bezüglich der Reproduzierbarkeit der NO_x-Schicht erkennt man eine gute Übereinstimmung sowohl beim Grundwiderstand als auch bei der Empfindlichkeit. Dies ist vor allem auf die exakte Regelung der Betriebstemperatur und der gleichmäßigen Schichtdicke durch das Siebdruck-Verfahren zurückzuführen. Bei der O₂-Schicht erkennt man hingegen eine Streuung im Grundwiderstand, die auf die Variabilität der Schichtdicke zurückzuführen ist. Grund dafür ist die individuelle Herstellung der Schichten im Laborumfeld.

Allerdings kann der O₂-Sensor durch die Bestimmung des Grundwiderstands R_0 bei bekanntem O₂-Gehalt kalibriert werden. Bei der industriellen Umsetzung sind einheitlichere Schichtdicken zu erwarten.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Das beschriebene Sensorprinzip stellt eine Alternative zu den herkömmlichen NO_x-Sensoren für Abgasanwendungen dar. Durch die Integration einer sauerstoffempfindlichen Schicht kann das lambdaabhängige Signal der NO_x-Funktionsschicht korrigiert werden. Dementsprechend ist es möglich, selbst kleine NO_x-Konzentrationen im Abgas zu ermitteln. Dazu trägt ebenfalls die verbesserte Temperaturregelung mit Hilfe eines zusätzlich aufgetragenen Thermoelements bei.

Im weiteren Verlauf der Entwicklung soll das Sensorelement in einem Gehäuse untergebracht und mit einer entsprechenden Auswerteelektronik ausgestattet werden, so dass das Sensorverhalten auch bei Messung unter realen Bedingungen im Abgas näher untersucht werden kann.

5 Literatur

- [1] D. Richter, H. Fritze: High-Temperatur Gas Sensors. In: C.D. Kohl, T. Wagner: Gas Sensing Fundamentals, Springer, Berlin Heidelberg, 2014, doi: 10.1007/978-3-642-54519-1
- [2] A. Groß, M. Kremling, I. Maar, D. J. Kubinski, J. H. Visser, H. L. Tuller, R. Moos: Dosimeter-Type NO_x Sensing Properties of KMnO₄ and Its Electrical Conductivity during Temperature Programmed Desorption, *Sensors*, 13, 4428-4449 (2013), doi: 10.3390/s130404428
- [3] J. Herrmann, G. Hagen, J. Kita, F. Noack, D. Bleicker, R. Moos: Multi-gas sensor to detect simultaneously nitrogen oxides and oxygen, *Journal of Sensors and Sensor Systems*, 9, 327-335 (2020), doi: 10.5194/jsss-9-327-2020
- [4] J. Kita, S. Wiegärtner, R. Moos, P. Weigand, A. Pliscott, M. LaBranche, H.D. Glicksman: Screen-printable Type S Thermocouple for Thick-film Technology, *Procedia Engineering*, 120, 828-831 (2015), doi: 10.1016/j.proeng.2015.08.692
- [5] G. Hagen, A. Müller, J. Lattus, J. Kita, R. Moos, F. Noack, D. Bleicker: Impedanz-basierter NO_x-Sensor für Abgasanwendungen, in: *Proceedings of Sensoren und Messsysteme 2019*, 2.4.4, 25.–26. Juni 2019, Nürnberg, 197–200 (2019), doi: 10.5162/sensoren2019/2.4.4
- [6] M. Bektas, T. Stöcker, A. Mergner, G. Hagen, R. Moos: Combined resistive and thermoelectric oxygen sensor with almost temperature-independent characteristics, *Journal of Sensors and Sensor Systems*, 7, 289-297 (2018), doi: 10.5194/jsss-7-289-2018
- [7] M. Schubert, D. Hanft, T. Nazarenus, J. Exner, M. Schubert, P. Nieke, P. Glosse, N. Leupold, J. Kita, R. Moos: Powder aerosol deposition method — novel applications in the field of sensing and energy technology, *Functional Materials Letters*, 12, 1930005 (2019), doi: 10.1142/S1793604719300056