

# Miniaturisierter amperometrischer Sauerstoffsensor in Dickschicht-technologie

Christian Eckart<sup>1</sup>, Stefan Dietrich<sup>1</sup>, Mihails Kusnezoff<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Fraunhofer IKTS, Dresden, Deutschland  
Kontakt: stefan.dietrich@ikts.fraunhofer.de

## Einleitung

Sauerstoffsensoren sind ein essentieller Bestandteil bei der Überwachung von Verbrennungsprozessen in mobilen und industriellen Anwendungen. Oft werden hierfür potentiometrische Sauerstoffsensoren eingesetzt, welche jedoch aufgrund der logarithmischen Abhängigkeit des Sensorsignals vom Sauerstoffpartialdruck nur in vergleichsweise kleinen Konzentrationsbereichen eine hohe Empfindlichkeit aufweisen. Soll ein Messbereich mit hoher Sauerstoffkonzentration überwacht werden, eignen sich amperometrische Grenzstrom-Sauerstoffsensoren, da ihre lineare Signalabhängigkeit erlaubt, ein breites Spektrum an Sauerstoffkonzentrationen mit ausreichend hoher Genauigkeit abzudecken.

Zu den weiteren Vorteilen des amperometrischen Messprinzips gegenüber dem potentiometrischen zählt, dass kein Referenzgas benötigt wird. Dadurch gestalten sich Fertigung und Integration des Sensors deutlich einfacher. Die Messwerte können außerdem mit den vergleichsweise einfach zu berechnenden theoretischen Kennwerten verglichen werden, wodurch eine schnelle und simple Kalibrierung möglich ist.

## Sensoraufbau und Messprinzip

Der am Fraunhofer IKTS entwickelte, miniaturisierte Sensor ist aus zwei Komponenten aufgebaut, welche in keramischer Aufbau- und Verbindungstechnik gefügt werden: Dem Sensorelement und der Basis.

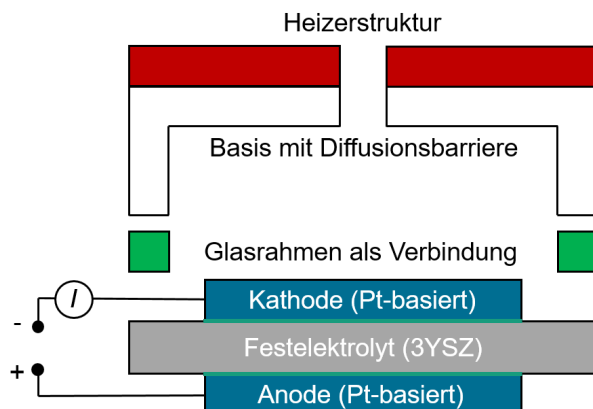


Abb. 1: Schematischer Querschnitt des Sensors

Das Sensorelement besteht aus einem planaren sauerstoffionenleitenden Festelektrolyt (3YSZ), welcher in Siebdrucktechnologie beidseitig mit Pt-basierten Elektroden beschichtet wird. Die Basis ist einseitig mit einer Heizerstruktur beschichtet und mit einer Bohrung ( $d = 50\text{--}150\ \mu\text{m}$ ), der sogenannten Diffusionsbarriere, versehen.

Die Basis und das Sensorelement sind über eine glaskeramische Fügeverbindung gasdicht miteinander verbunden. Dadurch schließen beide Komponenten eine Kavität definierter Größe ein, welche nur durch die Diffusionsbarriere im Kontakt mit dem Messgas steht.

Die Kontaktierung der Elektroden ist mittels Platinbasierter Dickschichten realisiert. Kathodenseitig führt ein Steg unter dem Glasrahmen auf ein Kontaktierungspad. Auf der Anodenseite ist neben der Anode ein Kontaktierungspad aufgedruckt. Der gesamte Sensor hat Abmessungen von  $4,0 \times 3,5 \times 0,6\ \text{mm}^3$  und ist in Abbildung 2 dargestellt.

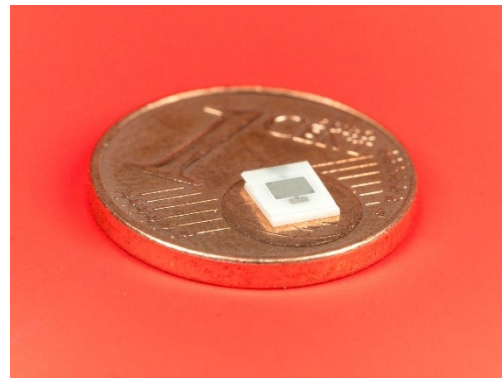


Abb. 2: Sensor, Größenvergleich zu 1-Ct-Münze

Mit Hilfe der Heizerstruktur wird der Sensor auf die Betriebstemperatur ( $600\text{--}700\ \text{°C}$ ) gebracht. Für die Messung wird eine elektrische Gleichspannung ( $0,05\text{--}1,0\ \text{V}$ ) an die Elektroden wie in Abb. 1 dargestellt angelegt, wodurch Sauerstoff durch den Festelektrolyt hindurch aus der Kavität heraus transportiert wird. Der aus dem Sauerstoffionen-Strom durch den Festelektrolyt resultierende elektrische Strom kann im äußeren Stromkreis gemessen werden. Temperatur und Spannung können derart gewählt werden, dass der Sauerstofftransport durch den Elektrolyt schneller abläuft als Sauerstoff durch die Diffusionsbarriere in die Kavität gelangen kann. Sofern der Sauerstofftransport nicht durch Polarisationsverluste an den Elektroden begrenzt wird, wird

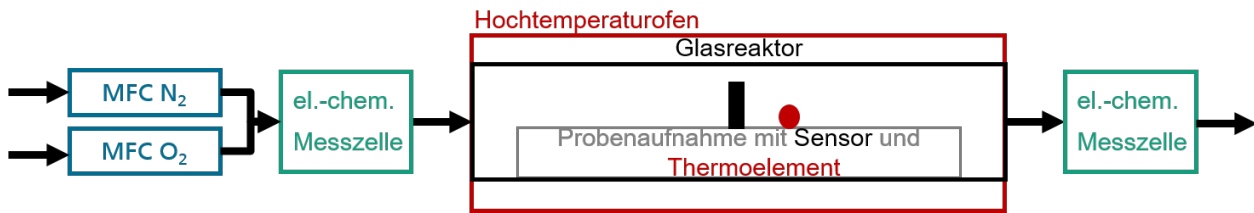


Abb. 3: Experimenteller Aufbau

der Sauerstoffstrom allein durch die Diffusionsbarriere limitiert. Im äußeren Stromkreis stellt sich der so genannte Grenzstrom ein, aus dem die im Messgas befindliche Sauerstoffkonzentration berechnet werden kann.

## Experimenteller Aufbau und Ablauf

Die Charakterisierung der miniaturisierten amperometrischen Sauerstoffsensoren erfolgt in einer Messkonfiguration im Labormaßstab am Fraunhofer IKTS. Kernkomponente des Messplatzes (Abb. 3) bildet ein Hochtemperaturofen, in dem sich ein Glasreaktor befindet. Der Reaktor ist mit einer Probenaufnahme ausgestattet, auf die der Sensor platziert wird.

Die Kontaktierungs pads des Sensors werden über Kontaktierungsdrähte mit einer außerhalb des Ofens befindlichen Spannungsquelle verbunden, die simultan als Strommessgerät fungiert (Typ 2400 Source Meter, Keithley Instruments/Tektronix, Inc., USA).

Auf der Probenaufnahme befindet sich ebenfalls ein Typ-S-Thermoelement zur Temperaturüberwachung, welches durch einen Almemo 2390-3 Datenlogger (Ahlaborn Mess- und Regelungstechnik, Germany) ausgelesen wird. Die Gaszufuhr wird über zwei Mass-Flow-Controller reguliert (Bronkhorst High-Tech B.V., Niederlande), welche Stickstoff und Sauerstoff in das Messgas dosieren und dieses in den Glasreaktor einleiten. Die Überwachung der Sauerstoffkonzentration wird mit Hilfe von zwei elektrochemischen Messzellen realisiert, die in Gasflussrichtung vor und nach dem Glasreaktor platziert sind (SGM5-EL, Zirox Sensoren und Elektronik GmbH). Die Messzelle, die sich in Gasflussrichtung vor dem Glasreaktor befindet wird ebenfalls für die Dosierung von Sauerstoffkonzentrationen unterhalb von  $10^4$  ppm verwendet, da diese Bereiche durch den Mass-Flow-Controller nicht realisierbar sind.

Die miniaturisierten Sensoren werden mit Hilfe von drei Kennlinien charakterisiert:

- Strom-Spannungs-Kennlinie
- Strom-Sauerstoffkonzentrations-Kennlinie
- Sauerstoffkonzentrations-Wechseltest

Die Aufnahme einer Strom-Spannungs-Kennlinie wird bei konstanter Temperatur und Sauerstoffkonzentration sowie variierender Spannung durchge-

führt. Für die Strom-Sauerstoffkonzentrations-Kennlinie wird eine konstante Temperatur und Spannung verwendet und die Sauerstoffkonzentrationen variiert. Im Wechseltest wird bei konstanter Spannung und Temperatur der Stromverlauf am Sensor dem Verlauf der Sauerstoffkonzentration gegenübergestellt. In Tabelle 1 sind die konkreten Betriebsparameter für die Aufzeichnung der Kennlinien dargestellt.

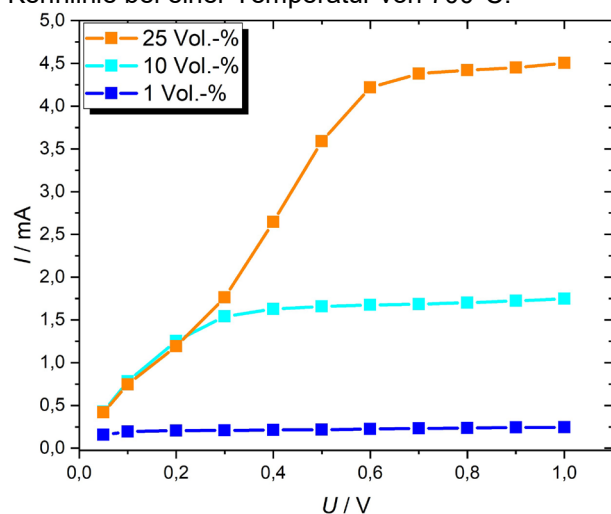
**Tab. 1:** Betriebsparameter der aufgenommenen Kennlinien

Kennlinien	U / V	T / °C	c <sub>O<sub>2</sub></sub> / Vol.-%
I-U	0,05 - 1	700	1 - 25
I-c <sub>O<sub>2</sub></sub>	0,9	620 - 700	10 - 25
Wechseltest	1	700	10, 19

Mit Hilfe der Strom-Spannungs- sowie Strom-Sauerstoffkonzentrationskennlinien können die Eigenschaften der Sensoren, wie bspw. die Betriebsparameter in Abhängigkeit der Sauerstoffkonzentration abgeleitet werden. Die Wechseltests ermöglichen eine Aussage über die Ansprechzeit der Sensoren, da die Sauerstoffkonzentration im Gasfluss des Messplatzes vor den Sensoren gemessen wird.

## Ergebnisse

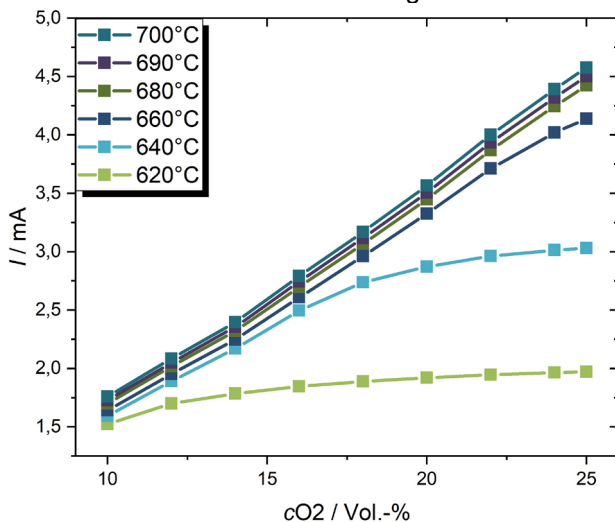
Abb. 4 zeigt das Diagramm der Strom-Spannungs-Kennlinie bei einer Temperatur von 700°C.



**Abb. 4:** I-U-Kennlinie des miniaturisierten Sensors bei 700°C Betriebstemperatur

In dem Diagramm sind die Strom-Spannungs-Kennlinien für die Konzentrationen 1, 10 und 25 Vol.-% Sauerstoff zu sehen. Der qualitative Verlauf aller drei Kurven ist ähnlich. Bei niedrigen Spannungen wird ein nahezu linearer Zusammenhang deutlich, dessen Anstieg mit steigender Spannung abnimmt. Ab einer Grenzspannung sinkt der Anstieg auf nahezu null ab und es ergibt sich ein Stromplateau. Der an diesem Plateau ablesbare Strom wird als Grenzstrom bezeichnet. Während das Stromplateau bei 1 Vol.-% Sauerstoff schon bei circa 0,2 V erreicht ist, werden für 10 Vol.-% bzw. 25 Vol.-% Grenzspannungen von 0,4 V bzw. 0,7 V benötigt.

Das Diagramm der Strom-Sauerstoffkonzentrations-Kennlinie ist in Abb. 5 dargestellt.

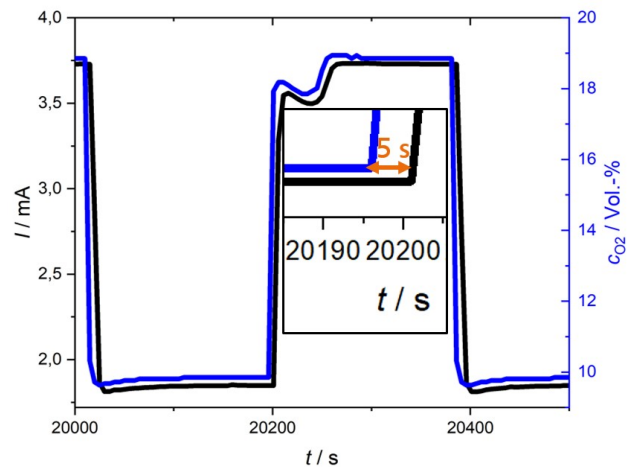


**Abb. 5:**  $I$ - $c_{O_2}$ -Kennlinie des miniaturisierten Sensors bei 1 V Betriebsspannung

Das Diagramm zeigt die Strom-Sauerstoffkonzentrations-Kennlinien für Temperaturen zwischen 620°C und 700°C bei einer Betriebsspannung von 1 V. Der Verlauf der Kurven verändert sich signifikant mit steigender Temperatur. Bei nahezu allen Temperaturen ist bei niedrigen Sauerstoffkonzentrationen ein linearer Verlauf erkennbar. Die Kennlinie bei 620°C zeigt diesen Verlauf nicht. Hier ist ein Verlauf mit stetig sinkendem Anstieg erkennbar. Dieses Verhalten ist ebenfalls bei den Temperaturen 640°C und 660°C zu sehen. Die Grenzsauerstoffkonzentration, ab der der Anstieg der Kurve abnimmt, ist proportional zur Temperatur. Bei den Temperaturen  $\geq 680^\circ\text{C}$  ist über den gesamten Sauerstoffkonzentrationsbereich ein linearer Anstieg zu verzeichnen.

In Abb. 6 ist das Ergebnis der Aufzeichnung des Wechseltests bei 700°C und einer Betriebsspannung von 1 V dargestellt. Die Soll-Sauerstoffkonzentration wurde zwischen 10 und 19 Vol.-% variiert. Jede Sauerstoffkonzentration wurde circa 180 s konstant gehalten, damit der dosierende MFC und der Sensor einen stationären Zustand erreichen können. Im Diagramm ist der Verlauf der Sauerstoffkonzentration an der elektrochemischen Messzelle, die sich im Gasfluss vor dem Glasreaktor befindet,

dem Verlauf des Stromsignals des Sensors gegenübergestellt.



**Abb. 6:** Wechseltest des miniaturisierten Sensors bei 700°C und 1 V Betriebsspannung

Die Sauerstoffkonzentration (blau) zeigt ein Rechteck-Signal mit einem Maximum bei 19 Vol.-% und einem Minimum bei circa 9,5 Vol.-%. Zu Beginn der Haltezeit der Maxima und Minima ist ein Einschwingen der Sauerstoffkonzentrationen erkennbar, die ab circa 50% der Haltezeit in ein stationäres Verhalten übergeht. Der Verlauf des Stromsignals des Sensors (schwarz) zeichnet den Verlauf der Sauerstoffkonzentration nahezu exakt nach, mit Maxima bei circa 3,7 mA und Minima bei circa 1,8 mA.

## Diskussion

Anhand der erstellten Kennlinien lassen sich Aussagen über die Funktionstüchtigkeit des Sensors und dessen Eigenschaften treffen.

Da die verwendeten Pt-Elektroden bei hohen Temperaturen nicht ratenlimitierend sind, wird die Geschwindigkeit des Sauerstofftransports durch den Sensor durch zwei Faktoren bestimmt: die Diffusion von Sauerstoff aus dem Messgas durch die Diffusionsbarriere zur Kathode sowie der Transportgeschwindigkeit der Ionen durch den Festelektrolyt. Beide Faktoren werden unterschiedlich durch die Betriebsparameter beeinflusst. Der Diffusionskoeffizient ist schwach abhängig von der Betriebstemperatur und unabhängig von der Betriebsspannung. Der Elektrolytwiderstand ist stark von der Temperatur abhängig. Der Polarisationswiderstand durch das Sensorelement hingegen kann durch Temperatur und angelegte Spannung beeinflusst werden. In der Strom-Spannungs-Kennlinie des Sensors ist dies deutlich erkennbar, da die Betriebstemperatur konstant gehalten wird. Bei niedrigen Spannungen wird der Sauerstofftransport durch den Sensor nicht begrenzt, wodurch die Strom-Spannungs-Kennlinie eine Gerade beschreibt. Mit steigender Spannung

wird der Durchsatz an Sauerstoffionen durch den Festelektrolyt erhöht, wodurch die Limitierung durch die Diffusionsbarriere einsetzt. Dies wird sichtbar durch den sinkenden Anstieg der Kennlinie. Ab einer von der Sauerstoffkonzentration abhängigen Spannung ist die Transportgeschwindigkeit der Ionen durch die Zelle durch die Diffusionsgeschwindigkeit durch die Barriere begrenzt. Dies führt dazu, dass sich der Grenzstrom einstellt. Die dafür minimal notwendige Grenzspannung ist dann als Betriebspunkt bei der eingestellten Sauerstoffkonzentration und Betriebstemperatur zu wählen. In den gemessenen Konzentrationen kann somit eine Betriebsspannung für 1–25 Vol.-% für 700 °C bei > 0,6 V angenommen werden.

Diese Aussage kann durch die Strom-Sauerstoffkonzentrationskennlinie angepasst werden. Für die Aufnahme der Kennlinien wurde eine konstante Spannung von 1 V verwendet und die Abhängigkeit des Sensorsignals von der Betriebstemperatur untersucht. Wie oben beschrieben, sind sowohl der Ionentransport durch den Festelektrolyt als auch die Diffusionsgeschwindigkeit durch die Barriere von der Sensortemperatur abhängig. Wenn die Temperatur ausreichend hoch gewählt wurde, reagiert das Sensorsignal nahezu linear auf eine Veränderung der Sauerstoffkonzentration. Ist die Temperatur nicht hoch genug gewählt, ist der Polarisationswiderstand der Elektroden zu hoch. Dies ist darin zu erkennen, dass sich ein Stromplateau im Strom-Sauerstoffkonzentrations-Diagramm entsprechend der Volmer-Butler-Gleichung einstellt. Dieses Plateau zeigt, dass der Sensor nicht mehr linear auf eine Erhöhung der Sauerstoffkonzentration reagiert. Somit kann die minimale Betriebstemperatur für den Sauerstoffkonzentrationsbereich ermittelt werden, bei welcher die Strom-Sauerstoffkonzentrations-Kennlinie noch linear verläuft. Im dargestellten Diagramm kann dies einer Temperatur von circa 670 °C zugeordnet werden. Somit können zwei mögliche Betriebspunkte für den Sensor für einen Messbereich von 1–25 Vol.-% Sauerstoff festgelegt werden: 0,7 V und 700 °C oder 1 V und 670 °C. Diese Grenzwerte ergeben jeweils ein Spannungs- und ein Temperaturfenster für den Sensorbetrieb.

Anhand der Kennlinie für den Wechseltest in Abb. 6 kann die Reaktionszeit des Messaufbaus auf Gas Konzentrationsänderungen abgeschätzt werden. Aus dem Diagramm lässt sich ablesen, dass die Reaktion des Sensorsignals auf die Veränderung der Sauerstoffkonzentration an der elektrochemischen Messzelle circa 5 s verzögert ist. Dabei muss beachtet werden, dass sowohl die Trägheit der Dosierung als auch die Gasflussgeschwindigkeit und Durchmischungseffekte zwischen der Zelle und dem Sensor einen großen Anteil an dieser Verzögerung haben. Somit kann angenommen werden, dass die Reaktionszeit des Sensors deutlich unterhalb von 5 s liegt.

Die theoretische Ansprechzeit kann mit der Gleichung

$$t \approx 0,5 * l^2 / D$$

betrachtet werden. Die Ansprechzeit wird in dem Fall mit der Zeit  $t$  gleichgesetzt, die das Medium benötigt um durch einen Spalt mit einer Länge  $l$  zu diffundieren. Für Sauerstoff in Stickstoff beträgt die Diffusionskonstante bei 700 °C circa  $1,48 * 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ . Somit ergibt sich bei der realisierten Geometrie der Diffusionsbarriere die Ansprechzeit von circa 0,48 ms. Dieser Wert liegt deutlich unter der gemessenen Ansprechzeit von 5 s, weswegen die Aussagen getroffen werden kann, dass die Trägheit der Gasdosierung für diese Verzögerung verantwortlich ist.

## Zusammenfassung

Am Fraunhofer IKTS wurde ein miniaturisierter amperometrischer Festelektrolyt-Sauerstoffsensoren entwickelt. Der Sensor ist aus zwei essentiellen Komponenten aufgebaut: einem Sensorelement mit Sauerstoffionen-leitendem Festelektrolyt und einer Basis mit Diffusionsbarriere. Diese beiden Komponenten werden mit Hilfe einer glaskeramischen Fügeverbindung gasdicht verbunden und schließen somit eine Kavität von definierter Größe ein. Der miniaturisierte Sensor hat eine Größe von  $4,0 \times 3,5 \times 0,6 \text{ mm}^3$ .

Die Charakterisierung des Sensors erfolgte in einem experimentellen Setup am Fraunhofer IKTS. Anhand der Untersuchungen wurden drei Kennlinien abgeleitet: Strom-Spannungs-Kennlinie, Strom-Sauerstoffkonzentrations-Kennlinie sowie eine Kennlinie des Wechseltests. Anhand der ersten beiden Kennlinien konnte festgestellt werden, dass der Sensor für den getesteten Sauerstoffkonzentrationsbereich bei 0,7 V und 700 °C sowie 1 V und 670 °C ein lineares Signalverhalten besitzt, das auf der Einstellung einer Grenzstromdichte basiert. Je nach Anwendungsfall können somit die Betriebsparameter des Sensors angepasst werden.