

Neuartige Sensoranwendung zur Katalysator- Materialcharakterisierung

*Gunter Hagen, Nico Leupold, Sven Wiegärtner, Jaroslaw Kita und Ralf Moos
Lehrstuhl für Funktionsmaterialien, Universität Bayreuth, 95440 Bayreuth, Deutschland
Kontakt: gunter.hagen@uni-bayreuth.de*

Zusammenfassung

Zur Detektion von Kohlenwasserstoffen im automobilen Abgas wurde kürzlich ein planarer thermoelektrischer Dickschicht-Sensor vorgestellt. Dabei wird ein Temperaturunterschied (ΔT) zwischen einem inerten Bereich des Sensors und einem durch eine Katalysator-Dickschicht aktivierten Bereich mittels einer speziellen Thermopaar-Anordnung gemessen. Der Sensor wird dazu bei einer konstanten Temperatur betrieben, die so gewählt ist, dass der Katalysator die Gaskomponenten umsetzen kann. Exotherme Reaktionen der Testgase am Katalysator führen dann zu einer einseitigen Erwärmung und somit zu einem Sensorsignal. Nutzt man nun eine geänderte Betriebsstrategie, betreibt man nämlich den Sensor temperaturmoduliert, dann lässt sich für jedes Gas individuell die Katalysator-Anspringtemperatur (Light-off) ermitteln. Damit ist es möglich, schnell und einfach Katalysatormaterialien mittels eines Sensoraufbaus zu charakterisieren.

Schlagwörter: Thermoelektrischer Sensor, Exothermie-Sensor, Katalysator-Charakterisierung

Motivation

In jüngster Zeit wurden Gassensoren nach dem indirekten thermoelektrischen Prinzip zur Detektion von Kohlenwasserstoffen im automobilen Abgas vorgestellt. Dabei wird die Erwärmung eines Teilbereichs des Sensors auf Grund exothermer Reaktionen reduzierender Gasspezies an einem Katalysator mittels einer speziellen siebgedruckten Thermopaar-Anordnung gemessen. Das Wirkprinzip des Sensors ist einfach und theoretisch nachvollziehbar. Aus diesem Verständnis heraus lassen sich Verbesserungen am Sensoraufbau und damit auch Erhöhungen der Sensitivität erzielen [1]. Da die Exothermie, die sich an der Katalysatorschicht einstellt, direkt von der Grundtemperatur des Sensors abhängt, ist auch eine Einflussnahme auf die Selektivität des Sensors möglich. Es können z.B. Gase voneinander unterschieden werden, die am Katalysator bei unterschiedlichen Temperaturen reagieren, also unterschiedliche Light-Off-Temperaturen haben. Wählt man als Sensortemperatur einen Wert zwischen den Anspringtemperaturen der beiden Gase, so wird die eine Komponente umgesetzt, während die andere noch nicht reagiert und somit nicht zur Sensorantwort beiträgt. Ebenfalls kann zur

Erhöhung der Selektivität mit verschiedenen Katalysatormaterialien gearbeitet werden, die unterschiedliches Light-Off-Verhalten bezüglich ein und desselben Gases besitzen.

Genau dieser Effekt kann nun auch ausgenutzt werden, um schnell und unkompliziert Katalysatormaterialien zu charakterisieren. Dazu wird die Sensorgrundtemperatur des beschriebenen Sensors kontinuierlich in Form einer Dreiecksfunktion geändert und die Sensorantwort mitgemessen [2]. Man durchfährt also stetig einen weiten Temperaturbereich mit Aufheizen und Abkühlen des Katalysators und erkennt dabei Start und Ende der exothermen Reaktion einzelner Testgaskomponenten oder Gasgemische. Dadurch lassen sich Wechselwirkungen verschiedener Gase am Katalysator wie z.B. die Vergiftung der aktiven Pt-Zentren durch CO schnell ermitteln.

Sensoraufbau und Messablauf

Die verwendeten Sensoren wurden in Dickschichttechnik auf Al_2O_3 -Substraten aufgebaut (siehe Abb. 1). Auf der Vorderseite wurde im Siebdruck-Verfahren eine spezielle Thermopaar-Struktur aufgebracht. Die verwendeten Materialien waren dabei Au und Pt.

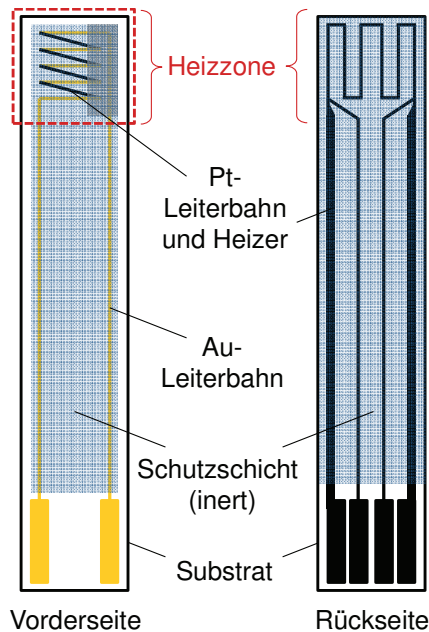


Bild 1. Schematischer Sensoraufbau: Siebgedruckte Funktionsstrukturen auf einem Al_2O_3 -Substrat.

Ein Bereich dieser Struktur ist mit dem Test-Katalysator versehen (siehe detailliertes Schema in Abb. 2), der Rest der Oberfläche ist mit einer inerten Schutzschicht (QM 42, DuPont) versehen.

Als Sensorsignal ergibt sich eine Spannung U an den Kontakten, die durch eine Thermospannung an den Au-Pt-Thermopaaren zwischen dem katalytisch beschichteten und dem inerten Bereich des Sensors entsteht. Eine serielle Verschaltung der Thermopaare um den Faktor n ermöglicht die Messung der n -fachen Thermospannung des Au-Pt-Elements (Thermosäulen-Prinzip).

Der rückseitig integrierte Heizer ermöglicht die Einstellung der absoluten Sensortemperatur T_{abs} nach einem Dreiecks-Profil (Abb. 2). In der realen Messung wurde T_{abs} mit 71 K/min verändert. Dazu wurde ein Funktionsgenerator verwendet. Der Heizerstrom und die über dem Pt-Mäander in der Heizzone abfallende Spannung wurden mitgemessen und mit der vorher ermittelten Temperatur-Widerstandscharakteristik des Heizelements in die absolute Sensor- bzw. Katalysatortemperatur umgerechnet.

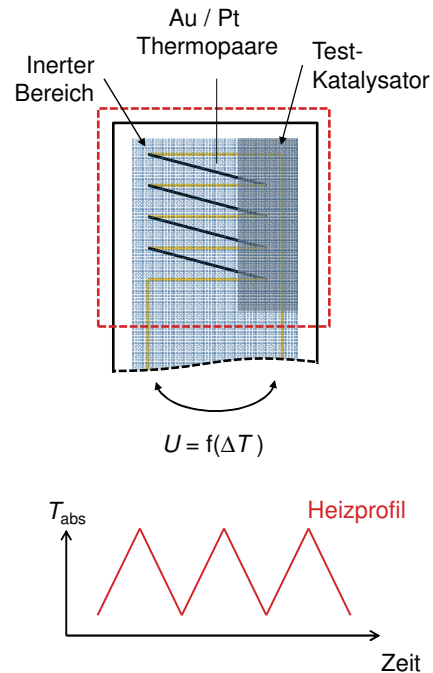


Bild 2. Detailschema der Funktionselemente auf der Sensorvorderseite (oben) und schematisches Heizprofil während des Sensorbetriebs (unten).

Als Beispiel für ein Katalysatormaterial wurde im ersten Schritt ein Al_2O_3 -Trägermaterial in Pulverform verwendet, das nasschemisch mit 1 Gew.% Pt beladen und zu einer siebdruckfähigen Paste weiterverarbeitet wurde. Die Paste wurde per Dickschichttechnik auf der Sensorvorderseite appliziert und bei 850 °C eingebrannt.

Nimmt man nun das Sensorsignal während der Zeit über dem Heizprofil auf, so ergibt sich eine charakteristische Sensorantwort auch ohne Zudosierung reaktiver Komponenten. Dieser Offset-Verlauf hängt von versuchsspezifischen Gegebenheiten wie z.B. der Anströmung in der Testgasanlage ab. Weitere Einflussfaktoren sind Ungleichmäßigkeiten im Pt-Mäander selbst oder bei den Wärmeverlustmechanismen, die durch die Einbaulage des Sensors o.Ä. herbeigeführt werden. Im praktischen Einsatz muss also diese Offset-Kurve (Verlauf ohne Testgaszudosierung zum Grundgas) einmalig aufgenommen werden. Die weiteren Ergebnisse bezüglich der zu untersuchenden Gase werden dann im Nachhinein um diesen Verlauf korrigiert. Die Darstellung der Daten erfolgt in Abhängigkeit von der absoluten Sensortemperatur T_{abs} .

Alle Messungen fanden in O_2 -haltiger Atmosphäre (10 % O_2 in N_2) statt. Als Testgase

für erste Untersuchungen wurden H_2 , CO und C_3H_8 (jeweils 5000 ppm) verwendet.

Ergebnisse und Diskussion

Zunächst sollen die Ergebnisse bezüglich einzeln zudosierter Testgase vorgestellt und diskutiert werden. Die Messung der Einzelkomponenten ergibt charakteristische (um den Offset-Verlauf korrigierte) Spannungsverläufe über der absoluten Temperatur für jedes Gas (Abb. 3a).

Man erkennt für den hier verwendeten Pt-Katalysator einen stetigen Anstieg des Sensorsignals bei H_2 -Dosierung. Das bedeutet, dass H_2 schon bei niedrigen Temperaturen umgesetzt wird. Bei Zudosierung von CO erkennt man einen charakteristischen Sprung im Sensorsignal bei ca. 230 °C. Hier liegt der Light-Off des Katalysators. Außerdem lässt sich aber auch eine Hysterese im Verlauf der Abkühlkurve erkennen, sodass das Sensorsignal bis 200 °C messbar bleibt, der „Light-Off“ also während der Abkühlung um ca. 30 °C niedriger ist. Dies ist dadurch zu erklären, dass die Katalysatorschicht selbst durch die Exothermie bei höheren Temperaturen geheizt wird und ein Umsatz ermöglicht wird, obwohl die absolute Sensortemperatur bereits unter die Light-Off-Temperatur gefallen ist. Solange also die Reaktionswärme ausreicht, um während der Abkühlung weiterhin die Reaktion von CO zu ermöglichen, ist ein Sensorsignal messbar. Ähnliche Phänomene sind in der Literatur beschrieben [3-4]. Bezüglich der Zudosierung von C_3H_8 kann man sehr gut die hohe Light-Off-Temperatur dieser Gaskomponente erkennen. Erst oberhalb 400 °C findet eine Reaktion statt, die durch einen Anstieg des Sensorsignals deutlich wird. Selbst bei Temperaturen über 600 °C befindet sich die Kurve noch im steilen Anstieg, was bedeutet, dass selbst bei diesen Temperaturen nur ein Teil des Gases umgesetzt wird. Auch dies ist aus der Literatur bekannt [5].

Im zweiten Schritt soll eine Gasmischung untersucht werden, die alle Testgas-komponenten aus dem vorherigen Versuch enthält. Das Signal, das bei diesem Versuch unter Variation der Temperatur aufgenommen wird, wird dann mit den Ergebnissen aus den Einzelmessungen, respektive mit der Summe der Einzelsignale verglichen (Abb. 3b). Das Ergebnis wird hier im selben Bereich der Ordinate wie oben zur besseren Vergleichbarkeit dargestellt. Man erkennt ein für diesen Katalysator charakteristisches Verhalten: Der Umsatz von H_2 wird durch Belegung der aktiven Zentren durch CO

behindert; erst oberhalb der Light-off-Temperatur für CO werden beide Komponenten gemeinsam umgesetzt und führen zu einem der berechneten Summe gleichen Signal. Der Umsatz von C_3H_8 erhöht das Signal weiter ab ca. 400 °C. Hierzu kann man ebenfalls Referenzen in der Literatur finden [6-7].

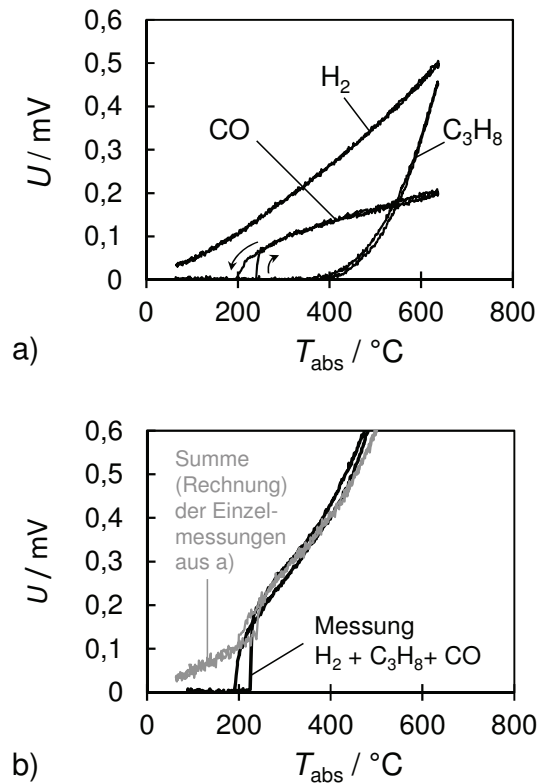


Bild 3. a) Sensorantwort bezüglich zudosierter Einzelgase (H_2 , CO, C_3H_8 , je 5000 ppm in 10 % O_2 in N_2 , korrigiert um den Offset-Verlauf ohne Testgas), b) Sensorantwort für die Messung einer Gasmischung (alle Testgase aus a)) im Vergleich mit der Summe der Signale der Einzelmessungen.

Ausblick

Mit dieser Sensoranwendung können innerhalb von Minuten Light-off-Kurven von verschiedenen Katalysator-Materialien aufgenommen werden. In Zukunft sollen damit weitere Katalysatormaterialien charakterisiert werden. Dabei werden die Art und der Gehalt des eingesetzten Edelmetalls variiert und Alterungseinflüsse untersucht.

Literatur

- [1] WIEGÄRTNER, S. ; HAGEN, G. ; KITA, J. ; REITMEIER, W. ; HIEN, M. ; GRASS, P. ; MOOS, R.: Thermoelectric hydrocarbon sensor in thick-film technology for on-board-diagnostics of a diesel oxidation catalyst. In: *Sensors and*

- Actuators B* 214 (2015), S. 234–240, doi:
10.1016/j.snb.2015.02.083
- [2] HAGEN, G. ; LEUPOLD, N. ; WIEGÄRTNER, S. ; WITTMANN, H. ; MOOS, R.: Temperature Modulated Thermoelectric Gas Sensors. In: *Tagungsband des 17th International Conference on Sensors and Measurement Technology (Sensor 2015)*. Nürnberg, 19. - 21. Mai 2015, S. 704-707, doi: 10.5162/sensor2015/E7.2
- [3] KOUTOUFARIS, I. ; KOLTSAKIS, G.: Heat-and mass-transfer induced hysteresis effects during catalyst light-off testing. In: *The Canadian journal of chemical engineering* 92 (2014), S. 1561-1569, doi: 10.1002/cjce.22011
- [4] ETHERIDGE, J. ; WATLING, T.: Is reactor light-off data sufficiently discriminating between kinetic parameters to be used for developing kinetic models of automotive exhaust aftertreatment catalysts? The effect of hysteresis induced by strong self inhibition. In: *Chemical engineering journal* 264 (2015), S. 376-388, doi: 10.1016/j.cej.2014.11.089
- [5] BEULERTZ, G. ; VOTSMEIER, M. ; MOOS, R.: Effect of propene, propane, and methane on conversion and oxidation state of three-way catalysts: A microwave cavity perturbation study. In: *Applied Catalysis B: Environmental* 165 (2015), S. 369-377, doi: 10.1016/j.apcatb.2014.09.068
- [6] BOWKER, M.: Automotive catalysis studied by surface science. In: *Chemical Society Reviews* 37 (2008), S. 2204-2211, doi: 10.1039/B719206C
- [7] NISHIBORI, M. ; SHIN, W. ; TAJIMA, K. ; HOULET, L. ; IZU, N. ; ITOH, T. ; TSUBOTA, S. ; MATSUBARA, I.: Thermoelectric Gas Sensor using Au Loaded Titania CO Oxidation Catalyst. *Journal of the Ceramic Society of Japan* 115 (2007), S. 37-41, doi: 10.2109/jcersj.115.37