

HC-Sensoren für die Abgaskontrolle in Kraftfahrzeugen

1 Wirkprinzip

Eine wichtige Motivation für die Messung von Kohlenwasserstoffen (HC) in Abgasen von Kraftfahrzeugen besteht in der Überwachung des Katalysators [1, 2]. Die Zeitdauer vom Beginn des Kaltstarts bis zum Erreichen des maximalen Umsatzes kann als Maß für den Alterungszustand des Katalysators herangezogen und durch eine empfindliche Messung von HC im Abgas nach dem Katalysator bestimmt werden. Für die Messung werden langzeitstabile Sensoren benötigt, die den hohen Temperaturen und Strömungsgeschwindigkeiten standhalten und Kohlenwasserstoffe im ppm-Bereich nachweisen können.

Für diesen Einsatz sind Festelektrolytsensoren auf der Basis von stabilisiertem Zirkonoxid (YSZ) erfolgversprechend, da sie im Temperaturbereich zwischen 550 und 800 °C arbeiten und mit kostengünstigen Technologien herstellbar sind [3]. Dies gilt insbesondere für potentiometrische Mischpotentialsensoren, die durch einen einfachen Aufbau gekennzeichnet und für geringe HC-Konzentrationen besonders empfindlich sind.

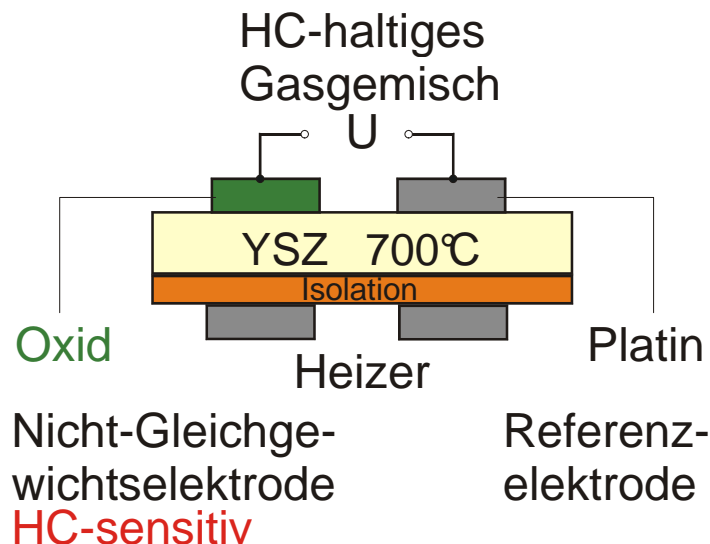
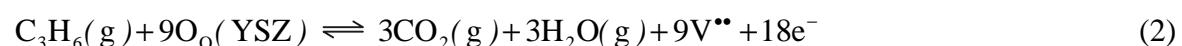


Bild 1: Querschnitt durch einen selbstbeheizten Mischpotential-HC-Sensor

Herzstück dieser Sensoren ist ein geheiztes (YSZ) Festelektrolytsubstrat mit einer Mess- und einer Referenzelektrode (Bild 1). Im Fall von Propen als HC konkurrieren an der Messelektrode folgende elektrochemische Reaktionen:



Das Potential der Elektrode stellt sich je nach Konzentration an Sauerstoff und HC an einem Punkt ein, an dem die Beträge der Austauschstromdichten beider Reaktionen gleich sind. Wie in [4] beschrieben, ergibt sich das Mischpotential U_{mix} der Messelektrode dann aus der Konzentration ϕ_{HC} :

$$U_{\text{mix}} = U_0 - A \ln \phi_{\text{HC}}$$

Am KSI werden Elektrodenmaterialien mit abgestimmter katalytischer Aktivität mit dem Ziel entwickelt, hohe Empfindlichkeiten und Selektivitäten für bestimmte HC zu erreichen.

2 Leistungsfähigkeit und Anwendungsmöglichkeiten der Sensoren

Aufgrund ihrer kurzen Ansprechzeit, hohen Sensitivität und ausgezeichneten Langzeitstabilität können HC-Festelektrolytsensoren neben der Verbrennungskontrolle auch für viele andere Anwendungen im Gasmonitoring eingesetzt werden. Einsatzbeispiele dafür sind:

- Brandmeldesysteme
- Raumluftkontrolle
- Qualitätsmonitoring in Pressluftanlagen

3 Messbeispiel

Bild 2 zeigt das Ansprechverhalten einer Kompositelektrode aus Au/Nb₂O₅ auf verschiedene HC. Das Mischpotential verläuft gemäß Gleichung 3. Neben Au/MeO-Kompositen werden auch Mischoxidverbindungen aus der Gruppe der Perowskite im Hinblick auf ihre Eignung als Elektrodenmaterialien untersucht [5, 6]. Einen Überblick über die Empfindlichkeit verschiedener Materialien auf mehrere HC gibt Bild 3.

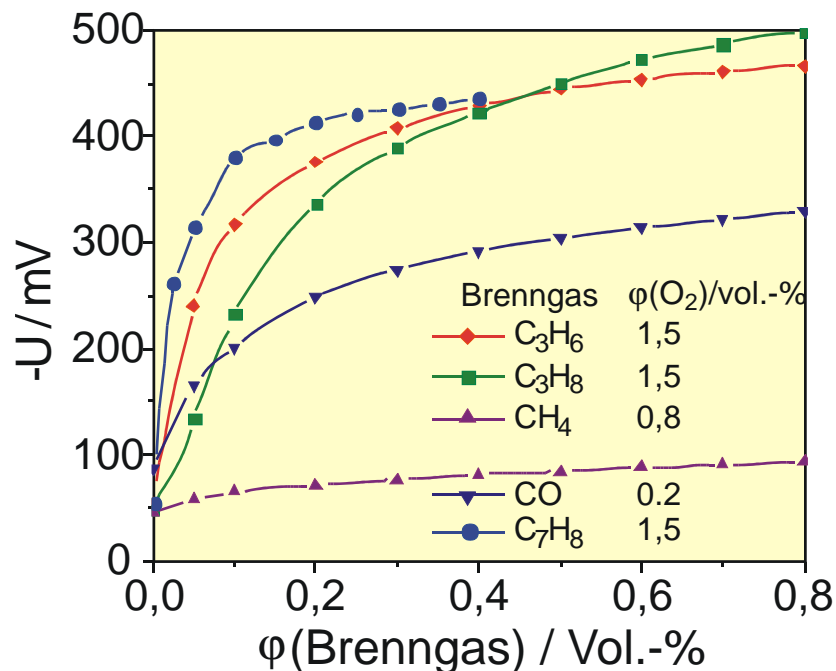


Bild 2: Potentialverlauf einer Kompositelektrode in Abhängigkeit von der Konzentration verschiedener Kohlenwasserstoffe (HC)

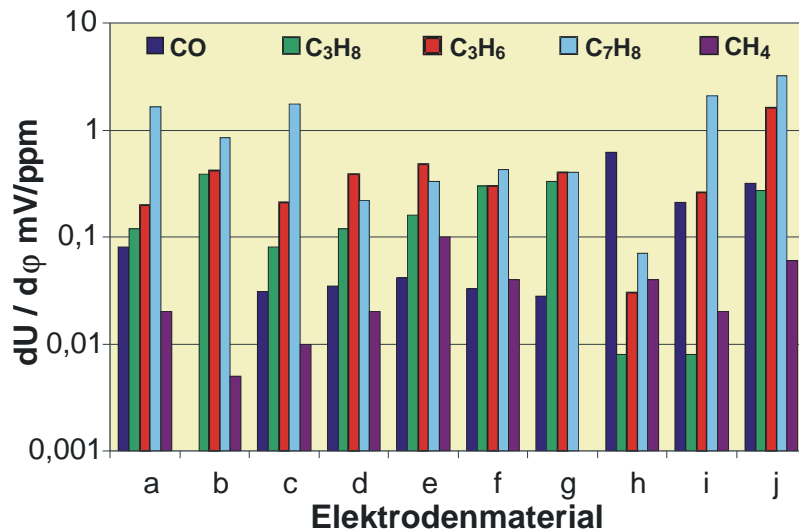


Bild 3: Empfindlichkeit verschiedener Elektrodenmaterialien bei 700 °C und der Brenngaskonzentration 10 ppm: a: $\text{La}_{0,995}\text{Sr}_{0,005}\text{Cr}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, b: $\text{La}_{0,98}\text{Sr}_{0,02}\text{Cr}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, c: $\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,02}\text{Cr}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$, d: $\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,02}\text{Cr}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, e: $\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,02}\text{Cr}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, f: $\text{LaCr}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, g: $\text{LaCr}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ h: Au/20% Ga_2O_3 , i: Au/20% In_2O_3 j: Au/20% Nb_2O_5

4 Methoden für die Charakterisierung von Elektrodenmaterialien und die Herstellung von Sensoren

Die präparierten Elektrodenmaterialien werden hinsichtlich ihrer aktiven Oberfläche, Korngröße und Struktur mittels BET, Laser-Particle-Sizer bzw. XRD untersucht. Die katalytische Aktivität der Ausgangspulver wird im Temperaturbereich zwischen 150 und 800 °C in einer in [7] beschriebenen Apparatur bestimmt. Um die nichtelektrochemische Umsetzung der Kohlenwasserstoffe an der Elektrodenoberfläche weitgehend zu vermeiden, sind Elektrodenwerkstoffe mit geringer katalytischer Aktivität auszuwählen. Aus geeigneten Elektrodenmaterialien werden Dickschichtpasten hergestellt und Elektroden auf YSZ-Scheiben gedruckt. Diese Elektroden werden, wie in Bild 4 gezeigt, auf ein geheiztes YSZ-Rohr gepresst, in dem sich eine luftgespülte Referenzelektrode befindet. Auf diese Weise ist ein schnelles Screening verschiedener Elektrodenmaterialien möglich. Der gesamte Weg der Elektrodenoptimierung ist in Bild 5 aufgeführt.

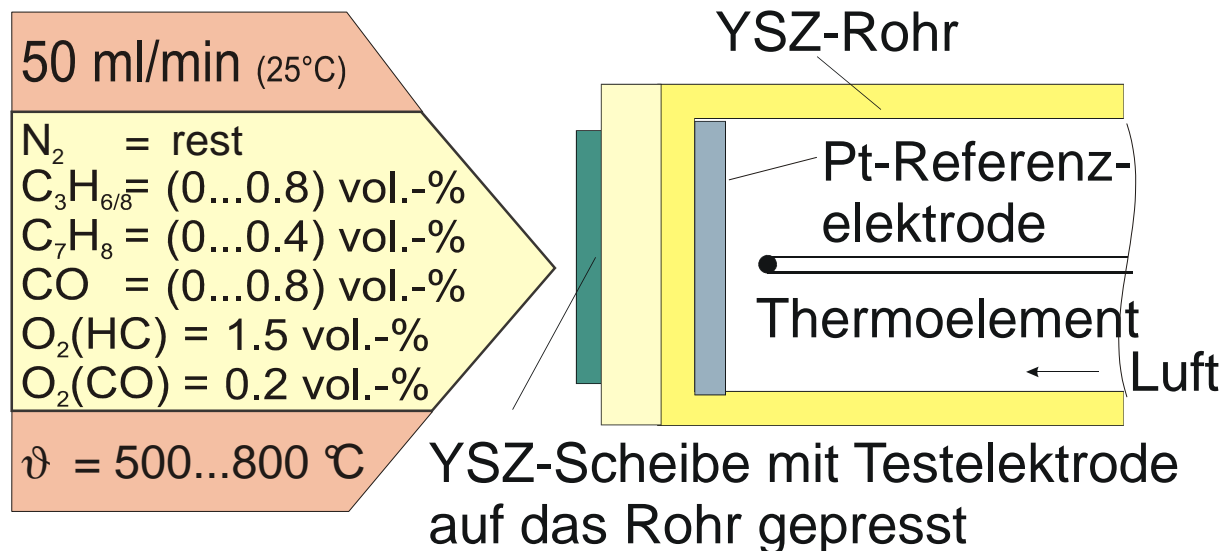


Bild 4: Versuchsaufbau für das schnelle Screening von Elektrodenmaterialien hinsichtlich ihrer Empfindlichkeit auf verschiedene HC

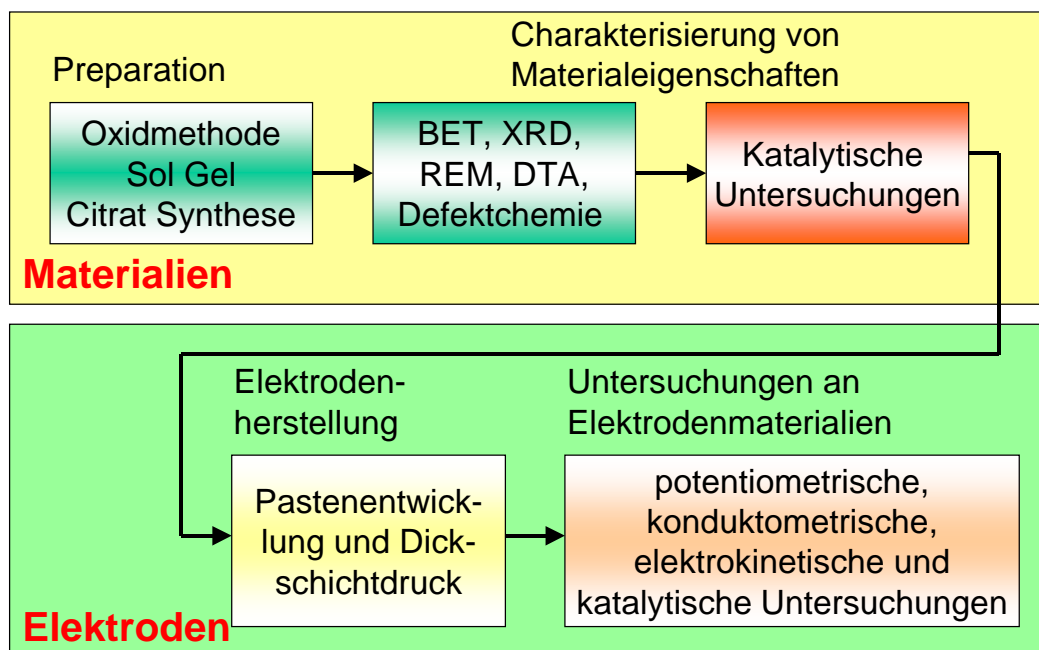


Bild 5: Technologischer Ablauf bei der Entwicklung neuer Elektrodenmaterialien

Literatur

- [1] H. Klingenberg: Automobile exhaust emission testing. Springer Verlag, Berlin, 1996, S. 358-360
- [2] J. Riegel, H. Neumann and H. -M. Wiedenmann: Exhaust gas sensors for automotive emission control. Solid State Ionics, 152-153 (2002) 783-800
- [3] J. Zosel, F. de Blauwe, U. Guth: Chemical sensors for automotive application. Advanced Engineering Materials 3 (2001) 10, 797-801
- [4] N. Miura, T. Raisen, G. Lu, N. Yamazoe: Highly selective CO sensor using stabilized zirconia and a couple of oxide electrodes. Sensors and Actuators, B 47 (1998) 1-3, 84-91
- [5] J. Zosel, K. Ahlborn, W. Fichtner, R. Müller, U. Guth: Investigations on Selected Gallium Doped Lanthanum Chromites as Electrode Materials for HC Detection. Ionics 6 (2000) 359-363
- [6] R. Müller, J. Zosel, K. Ahlborn, U. Guth: Investigations on Selected Gallium and Strontium Doped Lanthanum Chromites as Electrode Materials for HC Detection. Ionics 8 (2002) 262-266
- [7] J. Zosel, D. Westphal, S. Jakobs, R. Müller, U. Guth: Au/Oxide composites as HC sensitive electrode material for mixed potential gas sensors. Solid State Ionics, 152-153 (2002) 525-529