

# **Plattform zur Eliminierung der Sauerstoffabhängigkeit von Hochtemperaturgassensoren**

Von der Fakultät für Angewandte Naturwissenschaften

der Universität Bayreuth

zur Erlangung der Würde eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

vorgelegt von

**Dipl.-Ing. Diana Biskupski**

aus

Bamberg

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos

Zweitgutachter: Prof. Dr.-Ing. Gerhard Fischerauer

Drittgutachter: Prof. Dr. habil. Maximilian Fleischer

Tag der mündlichen Prüfung: 22.12.2010

Lehrstuhl für Funktionsmaterialien

Universität Bayreuth

2010



Bayreuther Beiträge zur Sensorik und Messtechnik

Band 7

**Diana Biskupski**

**Plattform zur Eliminierung der Sauerstoff-  
abhängigkeit von Hochtemperaturgassensoren**

Shaker Verlag  
Aachen 2011

**Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Zugl.: Bayreuth, Univ., Diss., 2010

Copyright Shaker Verlag 2011

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8322-9870-8

ISSN 1862-9466

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: [www.shaker.de](http://www.shaker.de) • E-Mail: [info@shaker.de](mailto:info@shaker.de)

FÜR STEFFEN, SMILLA UND LUCY



## **Vorwort der Herausgeber**

Um Schadstoffe im Abgas von Verbrennungsprozessen preiswert detektieren zu können, möchte man konduktometrische, halbleitende Metalloxid-Gassensoren, die in Form planarer Schichten Verwendung finden, einsetzen. Oftmals ändert sich allerdings die Leitfähigkeit dieser Sensormaterialien nicht nur mit dem zu detektierenden Gas sondern auch mit dem Sauerstoffgehalt des Abgases.

Dies war der Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit. Durch die Kombination einer elektrochemischen Pumpzelle mit einer geeigneten Diffusionsbarriere wurde eine Sensor-Plattform entwickelt, mit der es möglich ist, einen definierten Sauerstoffpartialdruck in der Umgebung eines planaren konduktometrischen Gassensors einzustellen und damit die bestehende Störempfindlichkeit auf Sauerstoff zu beseitigen. Da die elektrochemische Pumpzelle auch als Wasser-Elektrolyseur arbeiten kann, ist auch ein Betrieb im fetten Abgas, wo praktisch kein freier Sauerstoff vorliegt, möglich. Die sensitiven Elemente werden aus den bereits bekannten Sensorwerkstoffen auf Galliumoxid- oder Strontiumtitanatbasis gefertigt. Beide können bei über 550 °C betrieben werden.

Diese Arbeit beschreibt die wichtigsten Entwicklungsschritte, die zu der Sensor-Plattform geführt haben. Dabei stehen Konzeptüberlegungen, Prinzipversuche, FEM-Simulationen und materialorientierte Fügeversuche gleichberechtigt nebeneinander.

Letztendlich konnte nachgewiesen werden, dass eine Plattform zur Eliminierung der Sauerstoffabhängigkeit von Hochtemperaturgassensoren dargestellt werden kann.

Bayreuth, im Januar 2011

Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos, Prof. Dr.-Ing. Gerhard Fischerauer





## Zusammenfassung

Oxidkeramische, halbleitende Hochtemperaturgassensoren, die kleine Analytkonzentrationen messen sollen, zeichnen sich durch hohe thermische und chemische Beständigkeit aus, besitzen jedoch neben der Sensitivität auf das zu detektierende Gas auch eine Sensitivität auf Sauerstoff. Diese beeinflusst die Selektivität der Gassensoren vor allem in Atmosphären mit wechselnden Sauerstoffkonzentrationen, wie sie z.B. im Abgas von Verbrennungsprozessen vorkommen. In dieser Arbeit soll die Sauerstoffabhängigkeit beseitigt werden, indem der Metalloxidgassensor mit einer elektrochemischen Zelle in einer neuartigen Sensorplattform kombiniert wird. Die elektrochemische Zelle besteht aus einem sauerstoffionenleitenden Material, womit die Sauerstoffkonzentration an der Sensorschicht unabhängig von der Konzentration in der Umgebung eingestellt werden soll.

Für die Sensorplattform wurde zunächst ein Prototyp, auch als erstes Design bezeichnet, entworfen, aufgebaut und getestet. Dabei stand die Einstellung der Sauerstoffkonzentration in der Umgebung eines Metalloxidgassensors im Vordergrund. Für das erste Design der Plattform wurde daher zunächst die Diffusion des Sauerstoffs modelliert mit dem Ziel, eine geeignete Länge eines Diffusionskanals zum zu messenden Gas zu erhalten. Mit dem Ergebnis der Modellierung der Sauerstoffdiffusion wurde die Plattform hergestellt. Die Sensorkammer, in der die Sauerstoffkonzentration eingestellt werden soll, wurde im Prototyp anstelle des Kohlenwasserstoffsensors mit einem Sauerstoffsensor versehen. Über einen Diffusionskanal war sie zur umgebenden Gasatmosphäre und über einen weiteren Kanal mit einer zweiten Kammer verbunden, in welcher sich die Pumpzelle befand. Es wurden Gaszusammensetzungen mit Sauerstoffkonzentrationen zwischen 0 % und 10 % dosiert. Für den Fall von 0 % Sauerstoff, der zum Beispiel im fetten Abgas von Ottomotoren auftritt, konnte der Sauerstoff aus der Elektrolyse von Wasserdampf gewonnen werden, welcher im Gasfluss vorhanden war. Es konnte gezeigt werden, dass durch Anlegen einer Spannung an die Pumpzelle die Einstellung der Sauerstoffkonzentration in der Sensorkammer im angestrebten Bereich möglich ist und damit die Plattform ihre Funktion erfüllen kann.

Die Entwicklung des zweiten Plattformdesigns wurde mithilfe von Modellen unterstützt, die mit einem FEM-Programm erstellt und simuliert wurden. Zum einen wurde die Geometrie

und die Lage des Heizelements modelliert, um eine möglichst homogene Temperaturverteilung über den Sensorschichten zu erhalten. Zum anderen traten beim Aufheizen thermische Spannungen auf, die zum Bruch der Pumpzelle führten. Mithilfe der Software wurden die thermischen Spannungen an verschiedenen Geometrien des Sensorelements simuliert und verbessert. Die neue Geometrie erzielte eine gleichmäßigere Erwärmung der Plattform, wodurch die Spannungen reduziert wurden.

Eine Herausforderung der Plattform lag im Fügen der einzelnen Komponenten. Die Plattform setzt sich zusammen aus:

- der Pumpzelle
- einem beheizbaren, planaren Sensorelement mit oxidkeramischen Sensorschichten
- und einer Abdeckung, die ein Volumen um die Sensorschichten generiert und die einen Diffusionskanal zur umgebenden Gasatmosphäre besitzt.

Die Plattform besteht damit aus drei Komponenten, woraus sich zwei Fügstellen ergeben. Das Sensorelement aus Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) muss zum einen mit der Pumpzelle aus yttriumdotierten Zirkonoxid (YSZ) und zum anderen mit der Abdeckung verbunden werden. Die Verbindungen des Sensorelements mit der Pumpzelle stellte eine besondere Herausforderung dar, da sich die Materialien hinsichtlich ihrer thermischen Eigenschaften unterscheiden. Beim Fügen der Pumpzelle und dem Sensorelement wurden zwei Konzepte verfolgt. Zum einen wurde eine Fügemethode im Hochtemperaturbereich untersucht, d.h. YSZ und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wurden als keramische Folien verarbeitet und co-gesintert. Es stellte sich heraus, dass das Fügen der Komponenten mit keramischen Folien im Hochtemperaturbereich prinzipiell möglich ist, jedoch einen über den Rahmen dieser Arbeit hinausgehenden Entwicklungsaufwand benötigt hätte. Das zweite Konzept sah das Fügen im niederen Temperaturbereich - unterhalb der Sintertemperatur der Sensormaterialien - vor. Dies erlaubte eine unabhängige Herstellung von Pumpzelle und Sensorelement. Es wurden verschiedene Fügmaterialien, darunter Leitpasten, Glaslote und keramische Kleber, gefunden, die sich prinzipiell für das gasdichte Verkleben von Aluminiumoxid mit Zirkonoxid eignen.

Ein aus der Literatur bekannter Doppelsensor wurde auf die neuartige Plattform übertragen und hinsichtlich der Sauerstoffabhängigkeit für zwei verschiedene Sensormaterialien, Galliumoxid und mit Niob dotiertes Strontiumtitanat, charakterisiert. Dabei konnte das Sensorelement mit einem im Transducer integrierten Heizelement auf Arbeitstemperatur geheizt werden.

Ebenso wurde die Funktion des zweiten Plattformdesigns, die Sauerstoffkonzentration an der Sensorschicht einzustellen, nachgewiesen. Die Sauerstoffkonzentration wurde durch Anlegen einer Spannung an die Pumpzelle in den gewünschten Konzentrationsbereich verschoben, unabhängig von der Sauerstoffkonzentration in der umgebenden Atmosphäre.

## Summary

Metal oxide materials change their electrical properties when exposed to analyte gases. They provide high thermal and chemical stability. Therefore they are utilized as gas sensors in harsh environments. Besides their sensitivity towards a gas species, these metal oxide materials are sensitive towards changes in the oxygen partial pressure, as they occur in the exhaust of combustion processes. To overcome this problem it is suggested to combine a thick film metal oxide sensor with an oxygen pumping cell of an oxygen ion conducting material.

First a prototype was designed, set up and tested. With this first platform design it should be verified that it is possible to adjust the oxygen concentration in the ambient of a gas sensitive layer. Thus, for the design evaluation of the first platform, a one dimensional calculation was carried out using Fick's transport laws. The first design was equipped with an oxygen sensor instead of a hydrocarbon sensing material in the sensor chamber where the oxygen concentration should be adjusted. The chamber was connected to the exhaust through a diffusion channel which length was evaluated by the calculation. A second channel connected the sensor chamber to another chamber where the pumping cell was located. The test gas was composed with an variable oxygen concentration between 0 % and 10 %. By applying a potential to the pumping cell the intended oxygen concentration range could be adjusted in the sensor chamber independently of the oxygen concentration in the ambient gas. In the case of 0 % oxygen, which occurs e.g. in automotive exhausts, oxygen was generated by the electrolysis of water.

To develop the second platform a model was created and simulated with an FEM software. On the one hand, an integrated heater was modelled in order to obtain a homogenous temperature distribution over the sensor layer positions. On the other hand, thermal tensions occurred while heating the platform with the integrated heater. As a result, the pumping cell broke. The thermal tensions were simulated and the design of the platform was changed. The new geometry attained a more homogenous heating by which the thermal tensions have been reduced.

The platform consists of an electrochemical pumping cell, a heatable transducer with metal oxide sensor layers and a cover, which encloses a volume around the sensor layers and which is connected to the ambient gas atmosphere by a diffusion channel.

Thus, the platform is set up by three components. This requires two joining procedures. The transducer has to be joined to the pumping cell and to the cover. The interface between the transducer of alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) and the pumping cell of yttria doped zirconia (YSZ) was of particular importance as the materials have different thermal expansion coefficients. To bond these materials, two concepts were pursued. First a high temperature joining method was tested. YSZ- and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -tapes were co-sintered. The sintering temperatures were higher than the sintering temperatures of the gas sensitive materials, which were therefore integrated afterwards. The method turned out to be feasible but needed further efforts that were far beyond the scope of this work. Secondly, YSZ and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  were bonded using adhesives at a joining temperature below the sintering temperature of the metal oxides. The pumping cell and the transducer were produced separately and were subsequently bonded. Several different adhesives like glass seals, screen printing pastes and divers ceramic adhesives were found out to be suitable.

For the gas sensor, gallium oxide or donor doped strontium titanate were used as gas sensitive materials in order to detect hydrocarbons. In doing so a double sensors shown in literature was transferred to the novel platform and characterized. The sensor films were heated by the integrated heating element described above.

To adjust the oxygen concentration at the sensor layer, could be verified for the platform of the second design as well. By applying a voltage to the pumping cell, the oxygen concentration could be shifted to the requested range regardless of the concentration in the ambient gas atmosphere.

# Inhaltsverzeichnis

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Zusammenfassung</b>   | <b>i</b>  |
| <b>Summary</b>   | <b>iv</b> |
| <b>1 Einleitung</b>  | <b>1</b>  |
| <b>2 Grundlagen</b>  | <b>3</b>  |
| 2.1 Oxidkeramische Sensormaterialien . . . . .   | 3         |
| 2.2 Hochtemperaturgassensoren . . . . .  | 4         |
| 2.2.1 Gasetektion . . . . .  | 4         |
| 2.2.2 Oxidkeramische, resistive Gassensoren . . . . .                                      | 6         |
| 2.2.3 Maßnahmen zur Steigerung der Selektivität halbleitender Gassensoren . . . . .        | 6         |
| 2.3 Elektrochemische Pumpzelle . . . . .   | 9         |
| 2.3.1 Sauerstoffionenleiter YSZ . . . . .  | 9         |
| 2.3.2 Sensoranwendungen . . . . .  | 11        |
| 2.4 Mechanische und thermische Eigenschaften von $\text{Al}_2\text{O}_3$ und YSZ . . . . . | 14        |
| <b>3 Zielsetzung der Arbeit</b>  | <b>16</b> |
| <b>4 Entwicklung der Plattform</b>   | <b>18</b> |
| 4.1 Die Plattformkomponenten . . . . .   | 18        |
| 4.2 Erstes Design zur Untersuchung der grundsätzlichen Plattformfunktion . . . . .         | 19        |
| 4.3 Zweites Design . . . . .   | 21        |
| 4.4 Auslegung des Diffusionskanals . . . . .   | 23        |
| 4.5 Auslegung eines integrierten Heizelements . . . . .                                    | 28        |
| 4.6 Verbindungstechnologien . . . . .  | 36        |
| 4.6.1 Hochtemperaturfügeverfahren in Folientechnik . . . . .                               | 37        |
| 4.6.2 Niedertemperaturfügemethoden . . . . .   | 40        |
| 4.6.2.1 Co-Sintern von LTCC auf bereits gesintertem $\text{Al}_2\text{O}_3$ . . . . .      | 40        |
| 4.6.2.2 Glaslote, Siebdruckpasten und keramische Kleber . . . . .                          | 43        |
| <b>5 Modellierung thermischer Spannungen</b>   | <b>49</b> |

---

|           |   |            |
|-----------|---|------------|
| <b>6</b>  | <b>Aufbau der Plattform</b>   | <b>55</b>  |
| 6.1       | Laserbearbeitung . . . . .  | 55         |
| 6.2       | Herstellung der Transducer mit vergrabem Heizelement . . . . .          | 55         |
| 6.3       | Erzeugung der Interdigitalelektroden mittels Laserbearbeitung . . . . . | 57         |
| 6.4       | Herstellung der Sensorschichten . . . . .                               | 57         |
| 6.5       | Herstellung der elektrochemischen Pumpzelle . . . . .                   | 59         |
| 6.6       | Fügen der Plattformkomponenten . . . . .                                | 60         |
| <b>7</b>  | <b>Charakterisierung der Plattformkomponenten</b>                       | <b>63</b>  |
| 7.1       | Messaufbau, Versuchsdurchführung und Auswertung . . . . .               | 63         |
| 7.2       | Oxidkeramische Sensorschichten . . . . .                                | 64         |
| 7.3       | Charakterisierung der Transduceroberfläche . . . . .                    | 68         |
| <b>8</b>  | <b>Charakterisierung der Plattform</b>                                  | <b>72</b>  |
| 8.1       | Erstes Design . . . . .   | 72         |
| 8.2       | Zweites Design . . . . .  | 75         |
| 8.2.1     | Doppelsensor . . . . .  | 75         |
| 8.2.2     | Einstellung der Sauerstoffkonzentration . . . . .                       | 79         |
| <b>9</b>  | <b>Ausblick</b>   | <b>83</b>  |
| <b>10</b> | <b>Zusammenfassung</b>  | <b>85</b>  |
|           | <b>Anhang</b>   | <b>91</b>  |
| A.1       | Einwaage der Pulver zur Pastenherstellung . . . . .                     | 92         |
| A.2       | Brennprogramme . . . . .  | 93         |
| A.3       | Materialkennwerte und Randbedingungen . . . . .                         | 96         |
| A.4       | Abkürzungen und Symbole . . . . .                                       | 98         |
|           | <b>Literaturverzeichnis</b>   | <b>100</b> |
|           | <b>Verzeichnis der eigenen Publikationen</b>                            | <b>108</b> |
|           | <b>Danksagung</b>   | <b>110</b> |
|           | <b>Lebenslauf</b>   | <b>112</b> |