

Berichte aus dem Lehrstuhl Metallkunde und Werkstofftechnik

Band 2/2008

**Mathias Stranzenbach**

**Entwicklung von integrierbaren Impedanz-NO<sub>x</sub>-  
Gassensoren für den Hochtemperatureinsatz  
in extremen Bedingungen**

Shaker Verlag  
Aachen 2008

**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.: Cottbus, BTU, Diss., 2008

Copyright Shaker Verlag 2008

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

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8322-7531-0

ISSN 1863-6373

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)

# Entwicklung von integrierbaren Impedanz-NO<sub>x</sub>-Gassensoren für den Hochtemperatureinsatz in extremen Bedingungen

## Kurzzusammenfassung

Die sich stetig verschärfenden Abgasnormen und der immer härter werdende Wettbewerb um verbrauchsarme und effiziente Verbrennungsmaschinen führen zu mager verbrennenden Prinzipien. Mit herkömmlichen Drei-Wege-Katalysatoren lässt sich NO<sub>x</sub> unter netto-oxidierender Atmosphäre nicht reduzieren. Aus diesem Grund werden neue NO<sub>x</sub>-Katalysator-Systeme entwickelt, die ohne eine direkte Sensorkontrolle und -steuerung nicht mehr auskommen. Bei Flugturbinen ist die Entwicklung der Abgasnormen vergleichbar, allerdings weniger dynamisch. Die Umgebungsbedingungen sind dort wesentlich extremer und das komplex abgestimmte System aus Aerodynamik, Geometrie und Effizienz bietet kaum Möglichkeiten, existierende NO<sub>x</sub>-Sensoren zu integrieren. Daher ist ihre Integration in oder auf bestehende Bauteile sehr wünschenswert. Für die Entwicklung von integrierbaren NO<sub>x</sub>-Sensoren für solche extreme Umgebungen bieten neuartige Impedanz-Gassensoren ein sehr gutes Potential. Die vom Aufbau her Mixed-Potential-Sensoren gleichenden Sensoren arbeiten mit der frequenzabhängigen Impedanz als Sensorsignal. Erste Studien haben gezeigt, dass ihr Verhalten gegenüber NO und NO<sub>2</sub> in beiden Fällen zu einer Impedanz-Reduzierung führt und Sie ohne eine Referenz-Elektrode im Referenzgas arbeiten können, was die Grundlage für die Entwicklung eines integrierbaren NO<sub>x</sub>-Sensors bildet. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurde ein einfaches, planares Design ohne Referenzgaselektrode entworfen und erstmals untersucht, in wie weit sich EB-PVD hergestellte Yttrium-teil- und -vollstabilisierte Zirkoxid-(YSZ-)Schichten für die Verwendung als Elektrolyt für Impedanz-Gassensoren eignen. Als Elektrodenmaterialien wurden jeweils geeignetes behandelte magnetron-gesputtertes Platin (RE) mit Nickeloxid (SE) oder Nickel-Chrom-Spinell (SE) oder Lanthan-Nickel-Perowskit (SE) verwendet. Die jeweils auf der raueren Oberseite mit der Sensorelektrode und auf der Unterseite mit einer Pt-Referenzelektrode beschichteten Elektrolyte wurden auf ihre gassensorischen Eigenschaften gegenüber NO in Argon sowie die Querselektivitäten gegenüber O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO und CH<sub>4</sub> und Gemischen aus diesen Gasen analysiert. Das in dieser Arbeit untersuchte NiO zeigte die besten Sensor-Charakteristika aller untersuchten Materialien. Für LaNiO<sub>3</sub> konnten nur sehr kleine oder gar keine Sensitivitäten gegenüber den untersuchten Gasen gemessen werden, und NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> besitzt starke Querselektivitäten gegenüber O<sub>2</sub>, CO und CH<sub>4</sub>. NiO weist eine konstante Sensitivität gegenüber NO auf und hat nur eine geringe Querselektivität gegenüber O<sub>2</sub> und keine Querselektivitäten gegenüber CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> und NO<sub>2</sub>. Darüber hinaus wurden thermozyklische Alterungsversuche an Luft mit einem realitätsnahen Temperaturprofil mit einer Maximaltemperatur von 900 °C durchgeführt. Für die weitere Leistungssteigerung und kommerzielle Umsetzung von Impedanz-Sensoren ist die Kenntnis der Signalentstehung unabdingbar. Zur Analyse dieser Vorgänge wurden in der vorliegenden Arbeit katalytische Untersuchungen, Experimente zu Oberflächenabsorbaten und systematische Impedanzanalysen mit Hilfe von Ersatzschaltbildern (ESB) durchgeführt. In der Arbeit wurde das entwickelte ESB in ein Bild der ablaufenden Reaktionen und Vorgänge am Sensor überführt und die vier Hauptparameter diesen Reaktionen zugeordnet. Dabei wurde eine Theorie entwickelt, die das Verhalten von Impedanz-Sensoren gegenüber NO-NO<sub>2</sub> erklärt.

## **Development of integrable NO<sub>x</sub>-Impedance-metric gas sensors for high temperature applications in extreme environments**

### **Short Summary**

Tightening automobile Emission Regulations and the increasing competition for fuel saving and efficient Engines leads to lean burning principals. Traditional three way catalysts do not reduce NO<sub>x</sub> under these net-oxidizing atmospheres. Therefore new NO<sub>x</sub>-catalysts are developed which must have a direct feed forward control by gas sensors. The tightening of Emission Regulations for Aero engines is comparable to automobile regulations but less dynamic. The operating conditions are much more extreme and the complex tuned System of aerodynamic, geometry and efficiency leaves nearly no space for the integration of existing NO<sub>x</sub> gas sensors. Therefore the integration in or onto existing components is desirable. New Impedance-metric NO<sub>x</sub>- gas sensors offer a very good development base for integrable gas sensors for such extreme environments. Impedance-metric sensors have the same design as mixed potential gas sensors but work with frequency depending impedance as sensor signal. First studies have shown that the sensor behaviour is the same to NO and NO<sub>2</sub> and leads in both cases to an impedance reduction. Additionally impedance gas sensor does not need a reference electrode in a reference gas. Both facts are the base for the development of an integrable gas sensor in this work. A simple and planar design with no reference gas electrode was used to analyse the applicability of EB-PVD manufactured partly und fully yttrium stabilized Zirconium dioxide as electrolytes for impedance-metric gas sensors. As electrode materials were adequate treated, magnetron-sputtered platinum (RE) with whether nickel oxide (SE) or nickel- chromium-spinel (SE) or lanthanum-nickel-perovskit applied. The SE materials were coated on the rough top side and the RE material was coated on the smooth bottom side. The sensing behaviour of the sensor elements was characterized towards NO, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO and CH<sub>4</sub> and mixtures of those with Ar as base gas. Additionally thermo cyclic ageing experiments were carried out with a maximum temperature of 900 °C and a realistic temperature profile. For further improvements and the commercial application of impedance-metric gas sensors the knowledge of reactions and circumstances influencing the sensor signal are necessary. To further analysis of those parameters by catalytic experiments, examinations of surface adsorbates and systematic impedance analyses by the application of equivalents circuits (EC) were performed. This study correlates the designed EC with occurring reactions at the three phase boundary and the sensor itself. Four main parameters of the EC were identified and a theory of the behaviour of impedance-metric gas sensors towards NO and NO<sub>2</sub> was developed.