

**Miniaturisierte Gassensoren
für den Einsatz
in Kraftfahrzeugen**

14. 2.1996

T. Doll, I. Eisele

**Mikrosystemtechnik
Institut für Physik**



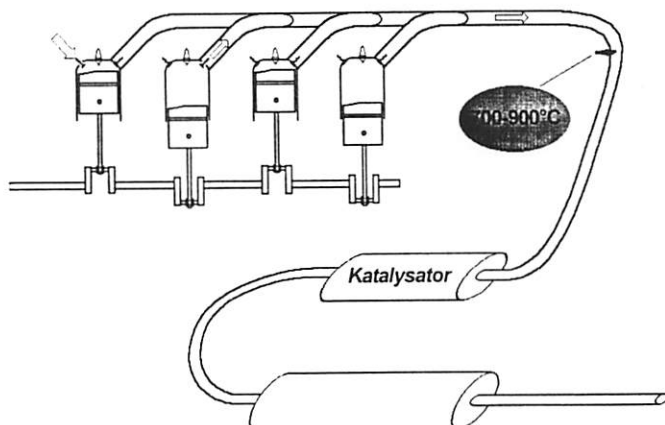
Universität der Bundeswehr München

Miniaturisierte
Gassensoren
für den Einsatz
im Kfz

Klassische Lamdasonde

Verbrennung im Motor: $C_xH_y + O_2 \rightarrow \dots CO_2 + \dots H_2O + CO + NO_x + HC + SO_2$

Die Nebenprodukte wie NO und CO können im Katalysator verringert werden, z.B. nach $2CO + 2NO \rightarrow 2CO_2 + N_2$, wenn sich im Abgasstrom oxydierende und reduzierende Komponenten genau die Waage halten, was bei jeder Temperatur einem Sauerstoff - Restdruck



entspricht: Die

Lamdasonde mißt das

Luftverhältnis λ

$$\lambda = \frac{\frac{m_{Luft}}{m_{Kraftst.}}}{\left(\frac{m_{Luft}}{m_{Kraftst.}}\right)_{Stoich}}$$

Stand der Technik aktueller Lamda - Regelungen ist $\lambda = 1 \pm 0,04$, was einer 90 % Reduktion der Nebenkomponenten ent-

spricht. Eine Abweichung $\Delta\lambda$ von 1% verringert die Katalysatorwirkung von 98% auf bis zu > 85%. Die effektiv geringere Gesamtwirkung von nur 90% ergibt sich z.B. während der Warmlaufphasen und im Lastwechselbetrieb.



T. Doll

Mikro-
systemtechnik
Uni Bw München

Miniaturisierte
Gassensoren
für den Einsatz
im Kfz

neue Normen

Mit den Clean Air Acts (CAA, '70, '77, '90 RCAA) gelten in den USA gegenwärtig die umfassendsten Kraftfahrzeug - Richtlinien. Bis 2003 sollen z.B. alle langreichweitigen Emissionen um bis zu 90% reduziert werden. Die Kalifornische CARB verlangt für 1994 die Einführung von On Board Diagnosis - Systemen (OBD II), für die Funktionsüberwachung aller abgasrelevanten KomponentenBauteile, wie auch das Erkennen z.B. der 1,5-fachen Emissions - Grenzwertüberschreitung. Für neu auf den Markt kommende Fahrzeuge sollen nach einem Stufenplan die Gesamtemissionen auf 10% des Stades von 1992 abgesenkt werden. (Low Emission Vehicle LEV - ULEV ab '97). Mit Grenzwerten für den Ausstoß in g/km besteht Verbrauchsabhängigkeit, z.T. gelten Hersteller- Flottendurchschnitte. In der EG besteht ein ähnlicher Stufenplan ('92 / '96 / '99) zur Verringerung von Otto- und Dieselemissionen um bis zu 80%.

Konsequenzen

Verbesserte Regelung innerhalb $\lambda = 1 \pm 0,02$. Dazu besteht Bedarf an optimierten Sensorkennlinien. Für ein verbessertes Kaltstartverhalten wird ein Vorheizen von λ -Sonden und Katalysator notwendig. Lastwechsel und zylinderselektives Messen benötigen ein schnelles Ansprechen der Lamdasonden im Millisekundenbereich.



T. Doll

Mikro-
systemtechnik
Uni Bw München

Miniaturisierte
Gassensoren
für den Einsatz
im Kfz

**Metalloxid-
Gassensorik**

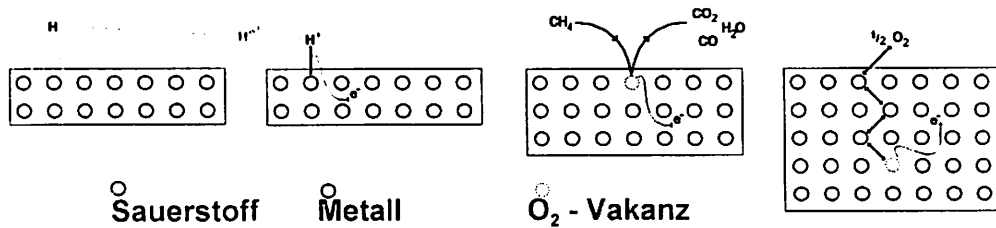
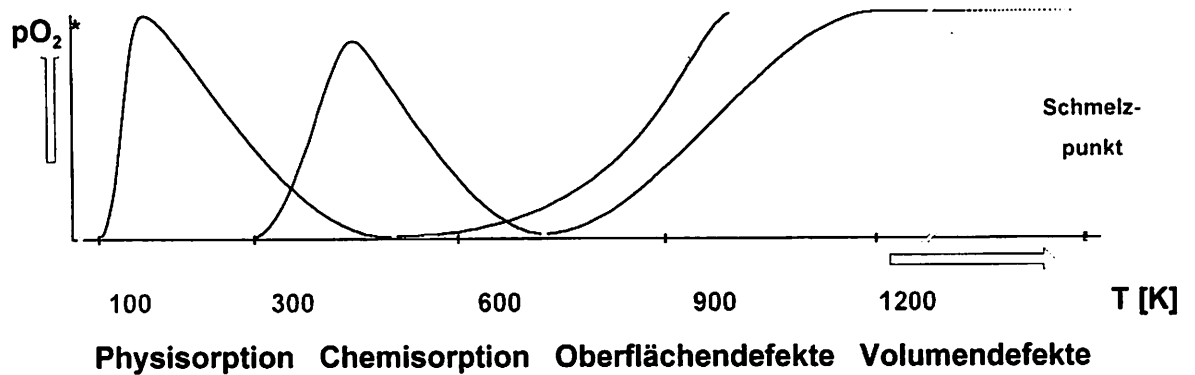


T. Doll

Mikro-
systemtechnik
Uni Bw München

physikalisch-chemische Grundlagen

Temperaturbereiche der Gasreaktionen (schematisches TDS - Spektrum für O_2 auf ZnO (101'0) nach Göp. Surf. Sci. 1977 / 165):



Bis auf die Physisorption führen die Gasreaktionen zu veränderten Ladungsträgerdichten in den Metalloxiden, die als Bandverbiegungen ($\Delta\Phi$), Leitfähigkeit σ oder Nernstspannungen (Ionenleitung z.B. ZrO_2 der Lamdasonden) gemessen werden.

Miniaturisierte
Gassensoren
für den Einsatz
im Kfz

**Metalloxid-
Gassensorik**

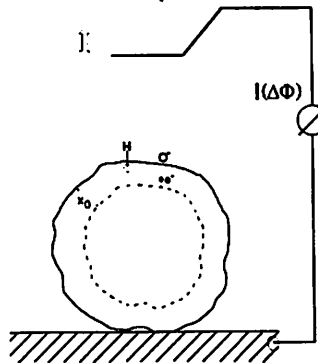


T. Doll

Mikro-
systemtechnik
Uni Bw München

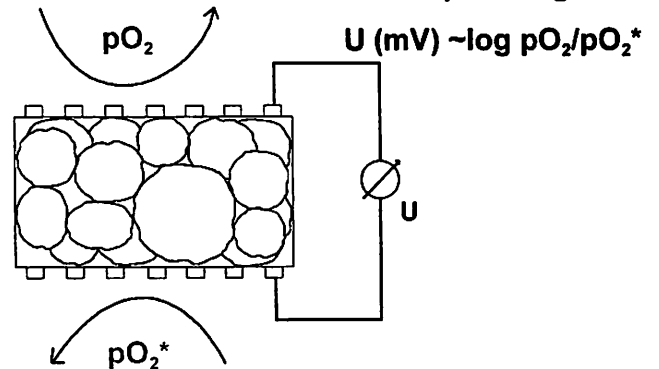
Meßmethoden

Austrittsarbeit (Kelvinsonde)



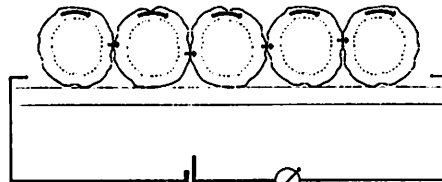
Bauelemente: HSGFET, CCFET, SnO_2 -gate FET

Nernstspannung



Lamdasonde, Hochtemp. - O_2 - Sonde

Leitfähigkeit



Bauelemente sind hier die SnO_2 -Sensoren und alle neuere Metalloxidsensoren für den

mittleren Temperaturbereich. Bei Leitfähigkeitsmessungen spielen neben Oberflächen- und Volumenanteilen auch Korngrenzeneffekte eine Rolle, die man durch Verkleinerung der Kristallitradien unter x_0 einschränken kann.

Miniaturisierte
Gassensoren
für den Einsatz
im Kfz

Einsatz
in Kfz



T. Doll

Mikro-
systemtechnik
Uni Bw München

aktuelle Motor - Regelungskonzepte

OBD:

zylinderselektive

λ - Messung

* 4-Zyl.-Motor
bei
Nenndrehzahl

OBD:

Kat.- Kontrolle
NO, HC

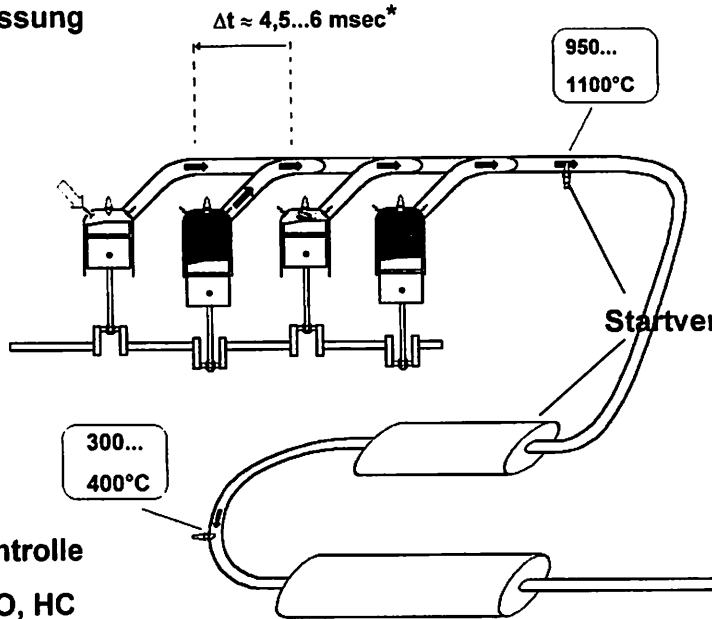
selektiv & stabil

Reaktionskinetik:

Meßtemperatur
&
Sonden-
Schichtdicke

Startverhalten:

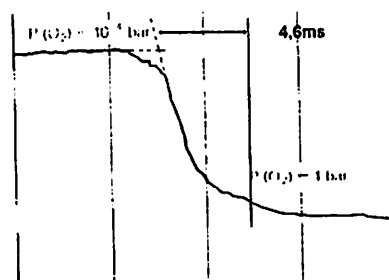
λ -Sonde mit
weitem
Meßbereich,
elektrisch ge-
heizter Kat.



Leistungsfähigkeit neuer Sensoren

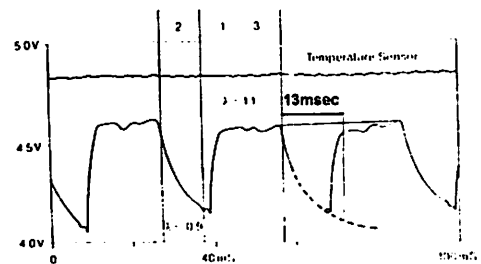
Miniaturisierte
Gassensoren
für den Einsatz
im Kfz

Ansprechzeit:



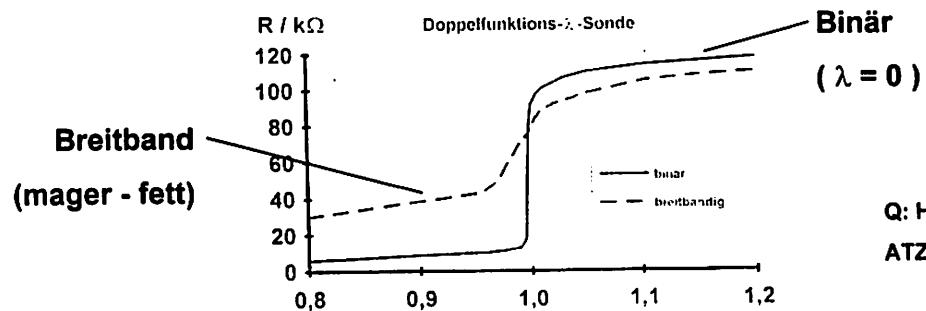
... im Motor:

Q: Meixner et. al., SAB 23, '95



Material: SrTiO_3 Sensitivitätseinstellung mit TiO_2 - Überschuß.

Meßbereich:



Q: Haefele et.al.,
ATZ 95 / 3, 1993

Miniaturisierte
Gassensoren
für den Einsatz
im Kfz

Selective Catalytic Reduction (SCR)

Prinzip: NO / NO₂ - Reduktion zu N₂ + ...

Harnstoff aus dem Tank $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{NH}_3$

Reaktion des Ammoniak $4 \text{NH}_3 + 6 \text{NO} \rightarrow 5 \text{N}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$

ggf. Tank für
Harnsäure

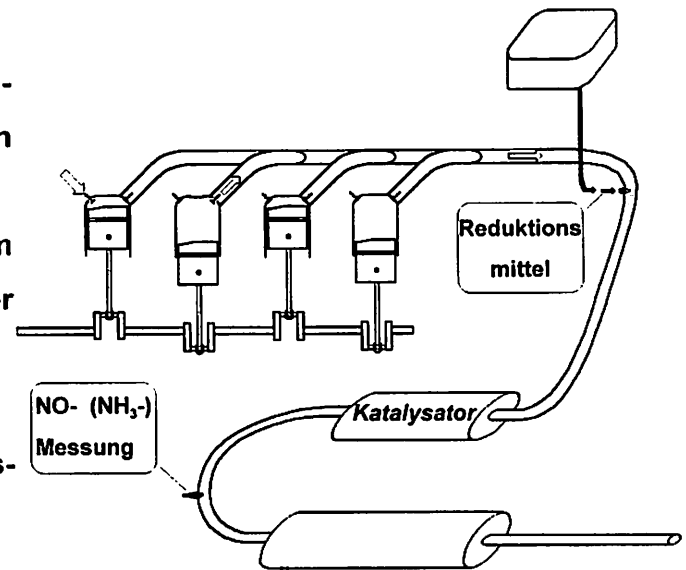
Grenzwerte, die mithilfe der Sen-
sorik eingehalten werden
müssen:

NO₂ : MAK - Wert: 5 ppm
(max.1000ppm vor der
Reduktion)

ggf. NH₃ :

MAK = 50 ppm, wegen Geruchs-
belästigung ebenfalls 5 ppm

Ansprechzeit < 1 sec



Harnstoff - freier Ansatz: Diesel - Einspritzung in das Abgas als Reduktionsmittel

Leistungsfähigkeit...

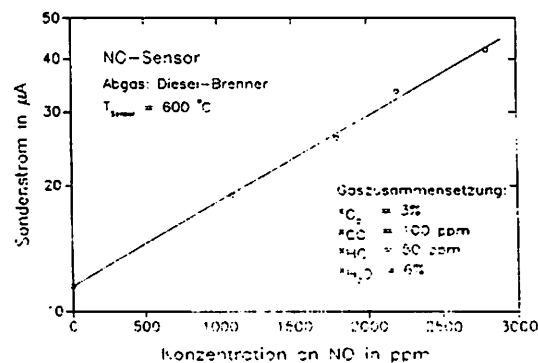
NO - Messung:

Materialien:

AlVO₄ (Siemens)

NaY (Dornier)

auch: SnO₂



Q: Roth, Gaggenau

NH₃ - Messung:

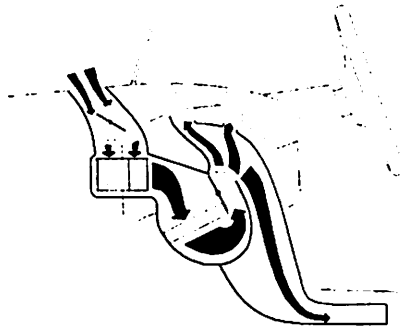
Materialien:

WO₃, NiO

Q: Roth, Gaggenau

Problem: Detektion von NO und NH₃ an den Grenzwerten von 5 ppm

Miniaturisierte
Gassensoren
für den Einsatz
im Kfz



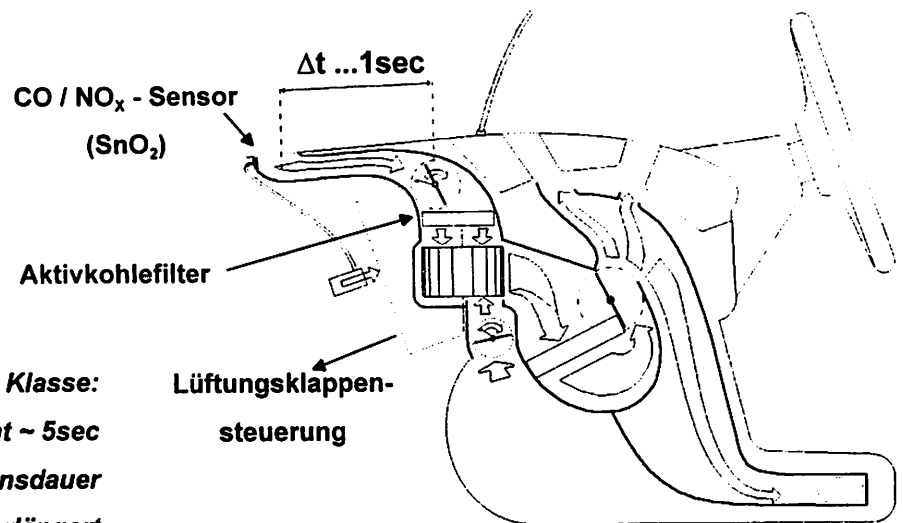
Fördermenge (Lüftung auf 3/4):

7 l/sec ... 3 l/sec

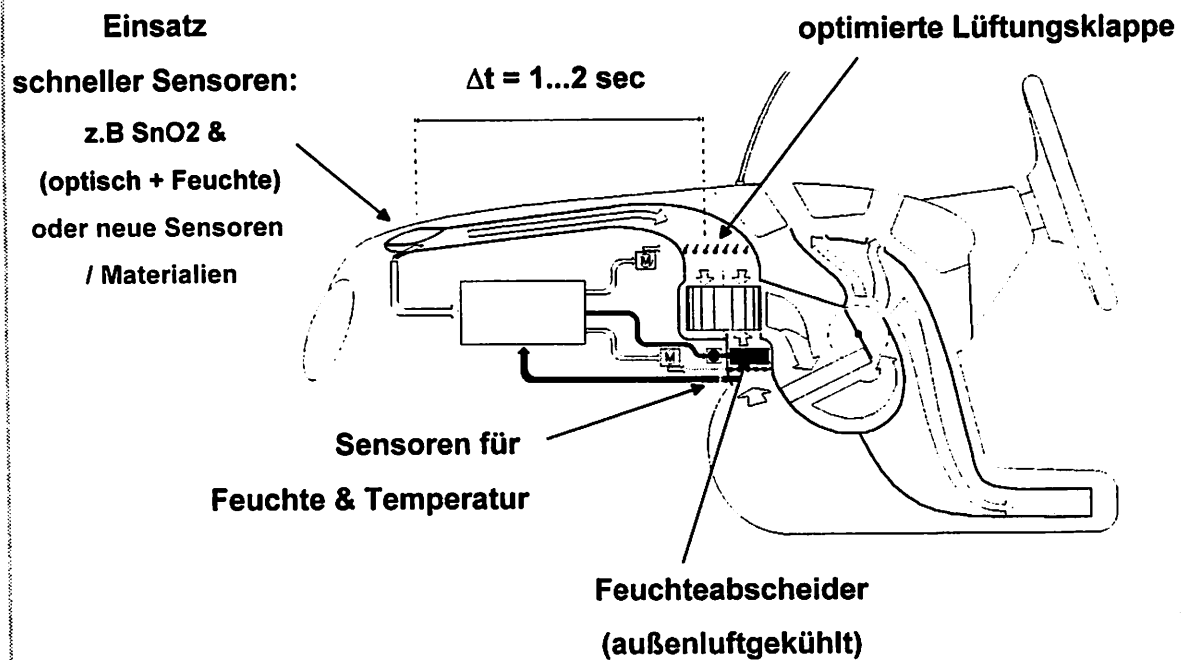
0,5m/sec ... 0,2 m/sec

Luftqualitätsregulierung

*z.B. Mercedes E - Klasse:
Ansprechzeit gesamt ~ 5sec
nur die Filter - Lebensdauer
wird verlängert*



Vorschlag einer erweiterten Luftklappensteuerung ohne Aktivkohlefilter



**Miniaturisierte
Gassensoren
für den Einsatz
im Kfz**

Sensorherstellung

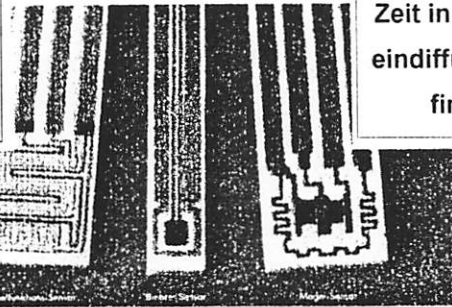
MBE
z.B. Ozone enhanced

Dünnsfilm
reaktives Sputtern

Dickfilm
Pastendruck

Prozeßentwicklung von hochreinen Forschungsmaterialien zu günstigen Verfahren

Entwicklung von Hochtemperaturstabilen Metallisierungen für die Sensorheizung und Temperaturmessung. Beispiel: Pt - Pastendruck



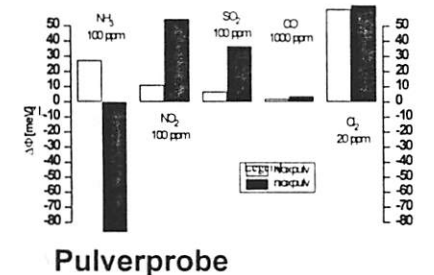
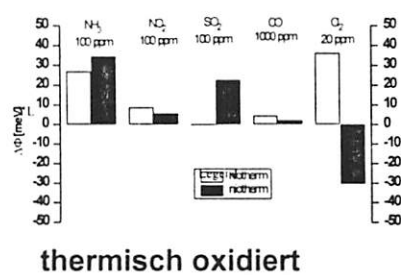
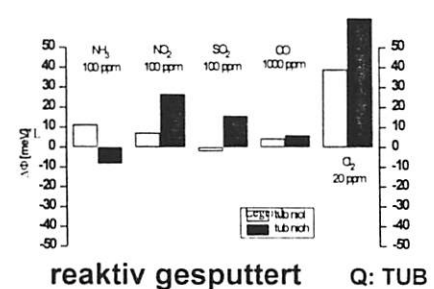
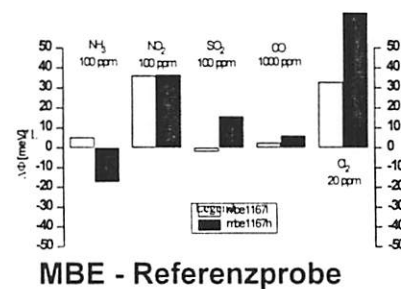
Die Substrate planarer Gassensoren sind i.a. ebenfalls Metalloxide. Diese können ggf. bei hohen Temperaturen im Laufe der Zeit in die sensitiven Schichten eindiffundieren und deren Empfindlichkeit verändern.

Tempern: Verringerung von Sensordriften (Alterung) und Stöchiometrieausgleich
katalytische Aktivierung: meist Sandwich (keine Gitterplätze !) Pt, Pd, Ni, auch A
Kat - Temperung: Aktivierung ist abhängig von den Temperaturrampen

Screening

Vergleich von Herstellungsverfahren am Beispiel NiO

Austrittsarbeitsmessungen für "Fingerprints " bei 30 °C und 130 °C



-> Voruntersuchungen zu neuen Materialien gelingen mit Austrittsarbeitsmessungen an einfach hergestellten Pulverproben

Literatur:

- H. Meixner, J. Gerblinger, U. Lampe, M. Fleischer, Thin film Gas Sensors Based on Semiconducting Metal Oxides, Sens. Act. B, 23, (1995) 119-125
- C. Plog, W. Maunz, P. Kurzweil, E. Obermeier, C. Scheibe, Combustion Gas Sensitivity of Zeolite Layers on Thin Film Capacitors, V IMCS, 1994 Proc., Rome
- M. Fleischer, H. Meixner, Sensing Reducing Gases at High Temperatures Using Long-term Stable Ga_2O_3 Thin Films, Sens. Act. B, 6, (1992), 257-261
- B. Flietner, I. Eisele, Work Function Measurements For Gas Detection Using Tin Oxide Layers with a Thickness between 1 and 200 nm, Thin Solid Films, 250, (1994), 258-262
- T. Doll, I. Eisele, Mikrosysteme für die Umweltmeßtechnik, in: Mikrosystemtechnik in der industriellen Anwendung, VDI Bildungswerk, BW39-10-02, Düsseldorf, 1995
- E. Haefele, U. Schönauer, W. Seeger, Sensorsysteme für Low-Emission-Fahrzeuge mit Katalysator-Überwachung, Automobiltechnische Z. , 95, Frankh-Kosmos, Stuttgart (1993)
- Firmenschriften ROTH-Technik, Gaggenau
- Bericht über Untersuchungen von Pkw-Innenräumen auf flüchtige organische Verbindungen, TÜV Norddeutschland, 1985, Hamburg
- U. Kiencke, Sensorik im Kraftfahrzeug - vom Sensor zum System, VDI Berichte 939, 1992
- U. Lampe, J. Gerblinger, H. Meixner, Vergleich der Ansprechgeschwindigkeit von Kfz-Abgassensoren zur schnellen Lambdamessung auf der Grundlage von ausgewählten Metalloxiddünnschichten, VDI Berichte 939, 1992
- T. Doll, I. Eisele, Ozone Detection in the ppb-range with Workfunction Sensors Operating at Room Temperature, Sens. Act. B, - 1996-
- T. Doll, D. Mutschall, R. Winter, A. Fuchs, A. Neubecker, s. Farag, E. Obermeier, I. Eisele, Development of New Metal-oxide Thin Film Gas Sensors by Conductivity and Workfunction Correlations, VI IMCS, -1996-