


DGM Fachausschuss Hochtemperatur-Sensorik



Holger Fritze

Technische Universität Clausthal

Institut für Energieforschung und Physikalische Technologien
und Energie-Forschungszentrum Niedersachsen

Energie-Campus, Goslar

Gliederung

Fachausschuss Hochtemperatur-Sensorik

- Bedeutung der Hochtemperatur-Sensorik
- Technologische Herausforderungen
- Allgemeine und wissenschaftliche Ziele
- Arbeitskreise

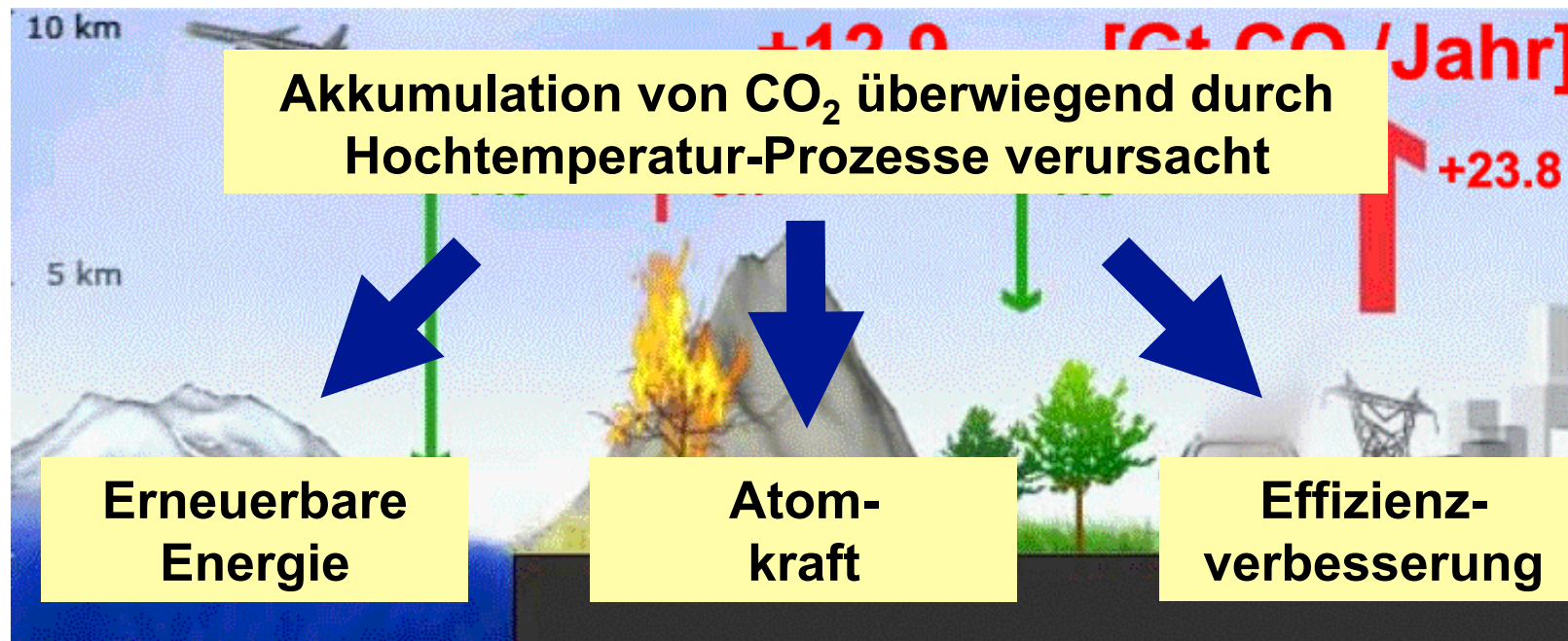
Beispiele

- Resonante Sensoren
- Thermoelektrischer Gassensor
- Schnelle λ -Sonde

Anstieg des CO₂-Anteils in der Atmosphäre

Anthropogene CO₂-Emissionen

- Änderung der Landnutzung ▶ 15 %
- Weltwirtschaft ▶ 85 %



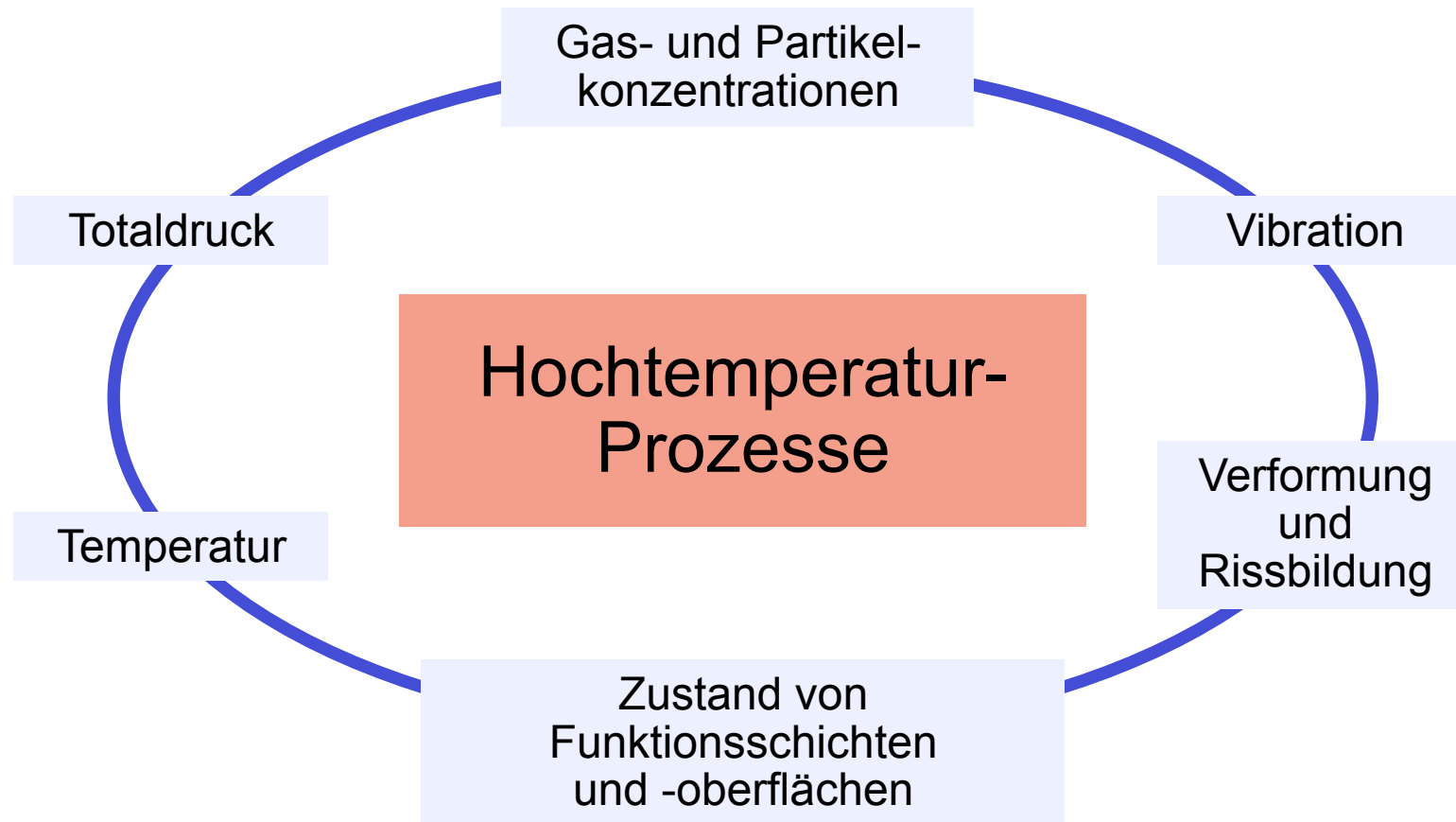
Effizienzverbesserung

Technologische Herausforderungen bei HT-Prozessen

- Realisierung neuer Technologien
- Verbesserte Prozessführung
 - In-situ-Überwachung
 - On-line-Regelung
 - Schadensvorhersage
- Nutzung regenerierbarer Quellen
 - Niedrige Schadstoffemission
 - Toleranz gegenüber wechselnder Brennstoffzusammensetzung und aggressiven Reaktionsprodukten



Zielgrößen



Hochtemperatur-Sensoren: Systembestandteile

Wandler

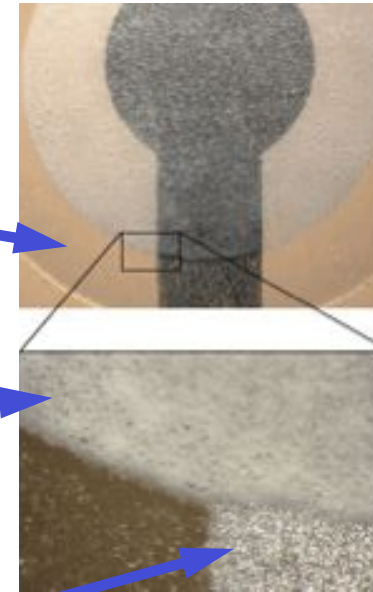
- Elektrolyte
- Keramische Schichten
- Piezoelektrische Kristalle
 - $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, LiNbO_3 , GaPO_4

Funktionsschichten

- Katalysatoren
- Sensorschichten
 - TiO_2 , CeO_2 , SnO_2 , ...

Stabile Elektroden

- Edelmetall basierte Elektroden
 - Pt, Pt-Rh, Au, Ti, ...
- Keramische Elektroden
 - $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.98}\text{MnO}_{2-d}$, ...



*Resonanter Gassensor: CeO_{2-x}
beschichteter piezoelektrischer Resonator*

Effekte und Materialien

Elektronen-, Ionen- und Mischleitung

- Klassische Halbleiter mit großer Bandlücke
- Oxidische Halbleiter

Piezoelektrischer und piezoresistiver Effekt

- Volumenschwinger, Oberflächenwellenelemente, Lateralfeld-Resonatoren

Thermoelektrischer Effekt

- Temperaturmessung und Bereitstellung von Hilfsenergie

Optische Absorption

- Möglichst ohne optischer Fenster
- Evaneszente Felder in der Umgebung von hochtemperaturstabilen Fasern
- Photoakustische Sensoren auf der Basis hochtemperaturstabiler piezoelektrischer Einkristalle

Allgemeine Ziele

Materialforschung mit besonderem Bezug zur HT-Sensorik

- Verständnis sowie Einheit von Material und Funktionsprinzip
- Kooperative Forschung/Entwicklung von Industrie und Hochschulen

Industrielle Realisierung

- Wegbereitung für neue Funktionen und Prinzipien
- Erweiterung der Produktpalette
- Formulierung von Empfehlungen für Standards

Universitäre Weiterbildung

- Gestaltung von Tagungen und Fortbildungsveranstaltungen
- Öffentliche Darstellung des Arbeitsbereichs

Abgrenzung

- Mindesttemperatur 350 °C

Wissenschaftliche Ziele

Sensorprinzipien und -materialien

- Auswahl und Verifizierung potentieller physikalischer und (elektro-) chemischer Effekte
- Verständnis fundamentaler Prozesse
 - Einheit von Stabilität und Funktion unter Realbedingungen
- Entwicklung neuer Hochtemperatur-Sensormaterialien
 - Neue Funktionsmaterialien und -prinzipien
 - Einbeziehung von Hochtemperatur-Aktoren

Systementwicklung

- Integration und Systembildung
 - Signalaufbereitung im Hochtemperaturbereich
- Unterstützende systemorientierte Methodenentwicklung
 - Schaffung aussagekräftiger In-situ-Methoden zur Analyse physikalischer und chemischer Sensoreffekte

Formalien

Mitglieder

- Heute ca. 40 Mitglieder aus Industrie, Universitäten und Fachhochschulen

Leitung

- Prof. H. Fritze (TU Clausthal), Prof. M. Fleischer (Siemens AG)

Web-Seite

- www.hochtemperatursensorik.tu-clausthal.de

Konstitution

- 17. Februar 2009



The screenshot shows the website for the DGM Fachausschuss Hochtemperatur-Sensorik. The header includes the DGM logo and the text 'Deutsche Gesellschaft für Materialkunde'. The main title is 'Fachausschuss Hochtemperatur-Sensorik'. Below this, the text reads: 'DGM-Fachausschuss Hochtemperatur-Sensorik'. The main content area contains a paragraph: 'Sollen Anforderungen wie hoher Wirkungsgrad, Umweltverträglichkeit und Toleranz gegenüber der Art und Qualität der Primärenergie bei der Bereitstellung von Nutzenergie erfüllt werden, besitzen Hochtemperatur-Prozesse eine besondere Bedeutung. Folglich bilden unter extremen Bedingungen einsetzbare Sensoren entscheidende Komponenten zur Regelung und Optimierung neuer und bestehender Prozesse im Bereich der Energiewandlung und Industrie. Der Fachausschuss hat daher die als Einheit betrachtete Sensor- und Materialentwicklung für Arbeitstemperaturen oberhalb von 350 °C zum Ziel. Die Schwerpunkte umfassen:'. Below this paragraph are two bullet points: '▪ Auswahl und Verifizierung neuer physikalischer und chemischer Sensoreffekte' and '▪ Verständnis fundamentaler Sensorprozesse'. On the left side of the screenshot, there is a navigation menu with the following items: 'Start', 'Ziele', 'Aktuelles', 'Mitglieder', 'Arbeitskreise', 'Kontakt', and 'Internes' with a small icon.

Arbeitskreise

Aufbau- und Verbindungstechnik für Hochtemperatursensoren

- Dr. Kusnezoff, IKTS Dresden

Resonante Wandlerstrukturen

- Prof. Fritze, TU Clausthal

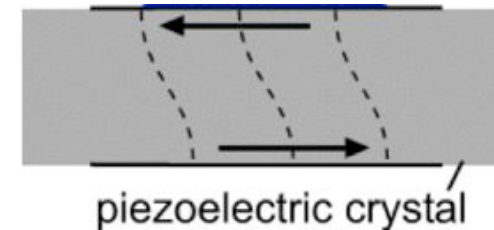
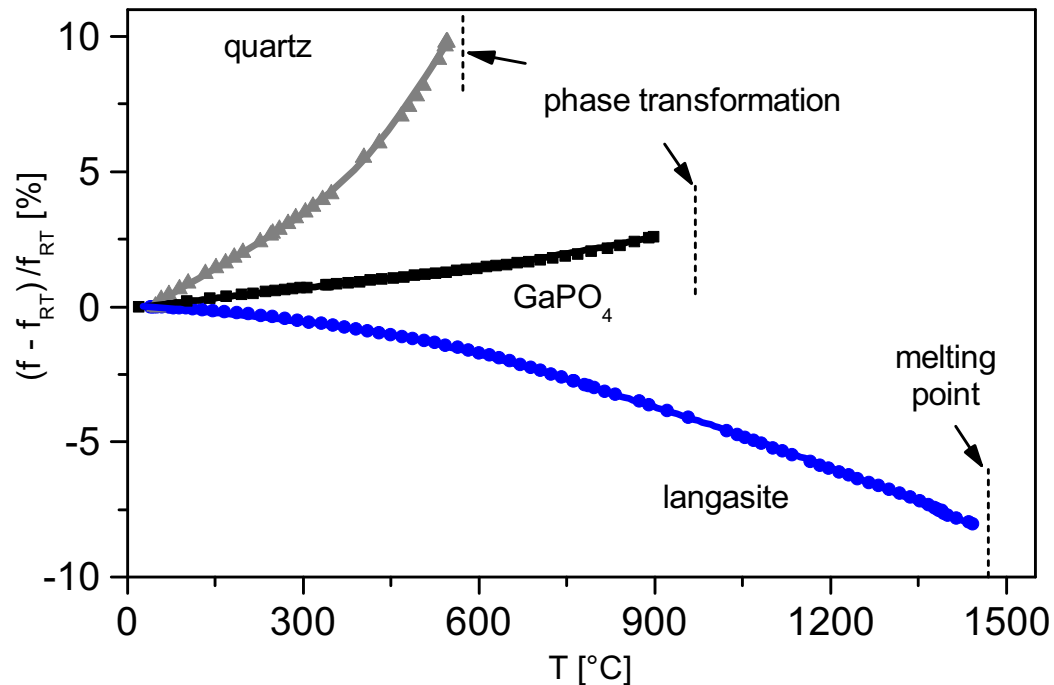
Hochtemperaturstabile Mikro- und Nanostrukturen

- Dr. T. Wagner, Universität Paderborn

High-Temperature Piezoelectric Crystals

Operation limits of bulk acoustic resonators

- Application of thick-film platinum electrodes
- Maximum operation temperature

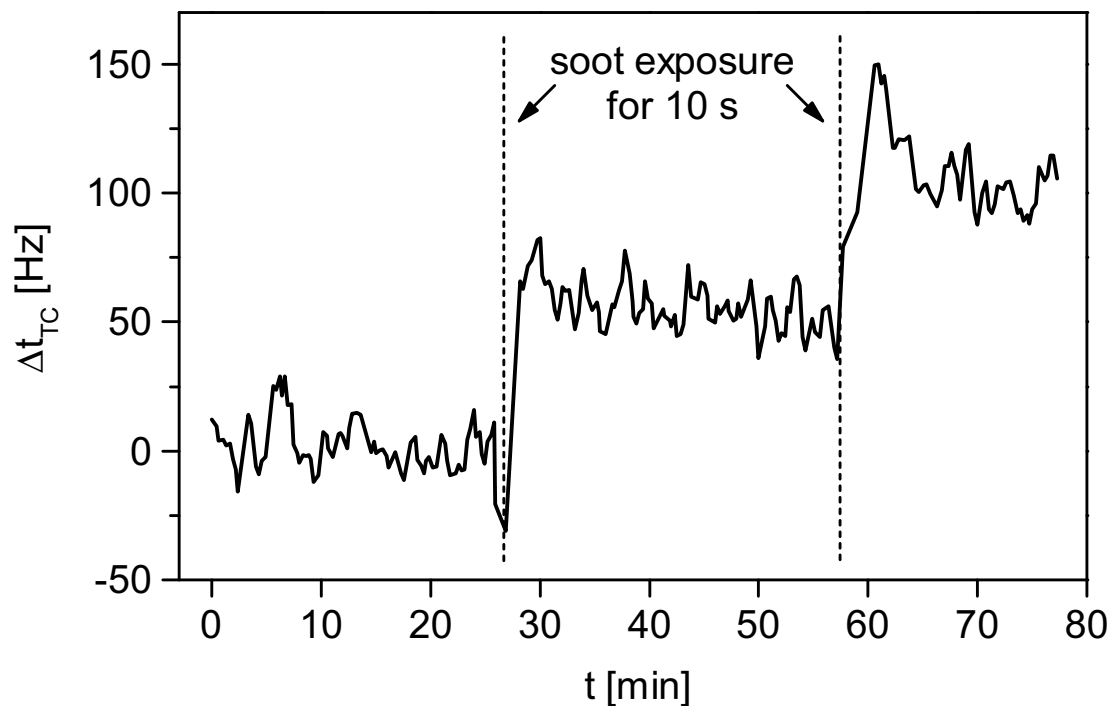


Material	Maximum [°C]
SiO ₂ (a-quartz)	573
GaPO ₄	973
La ₃ Ga ₅ SiO ₁₄ (langasite)	1470
ReCa ₄ O(BO ₃) ₃	~ 1500

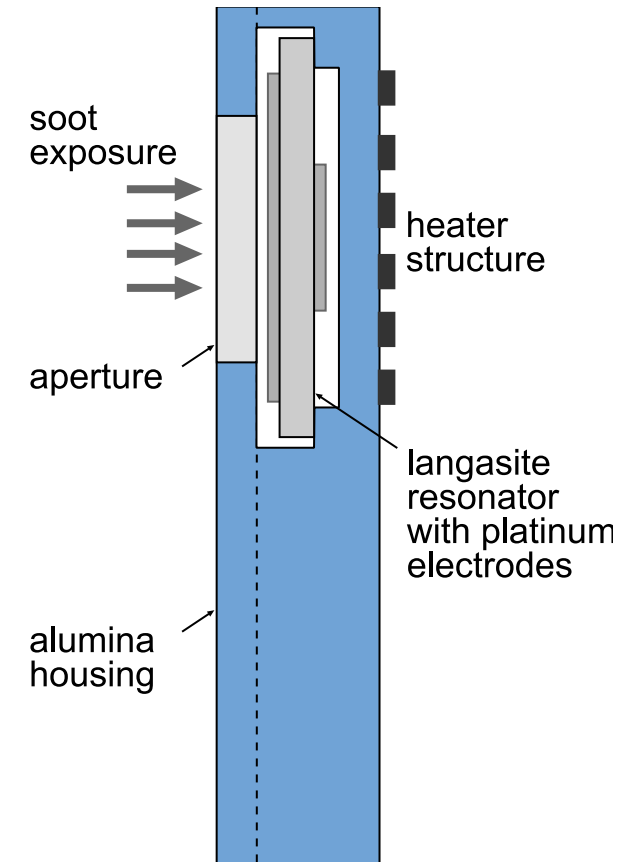
Soot Sensor

Gravimetric sensor

- Operation temperature $\geq 250\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Significant frequency shift after soot exposure



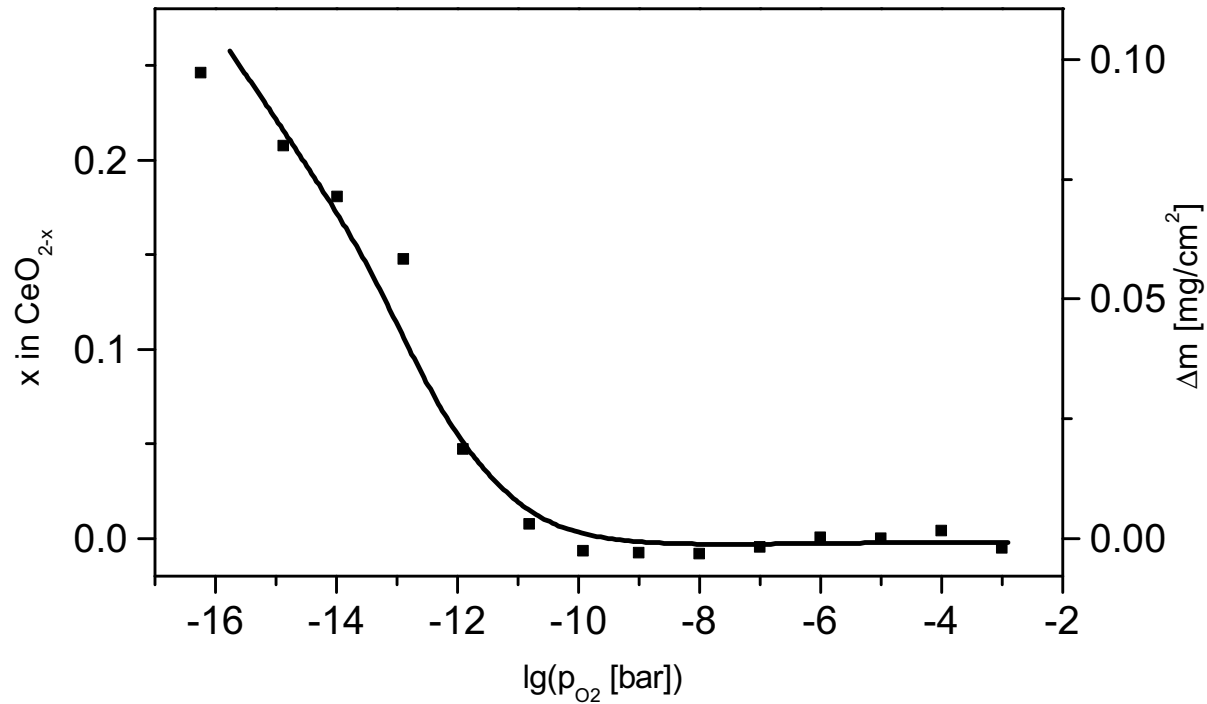
Resonance frequency shift after repeated exposure to soot



Oxygen Sensor

CeO₂ microbalance

- Reduction of thin CeO₂ films
- Nonstoichiometry corresponds to CeO₂ single crystals

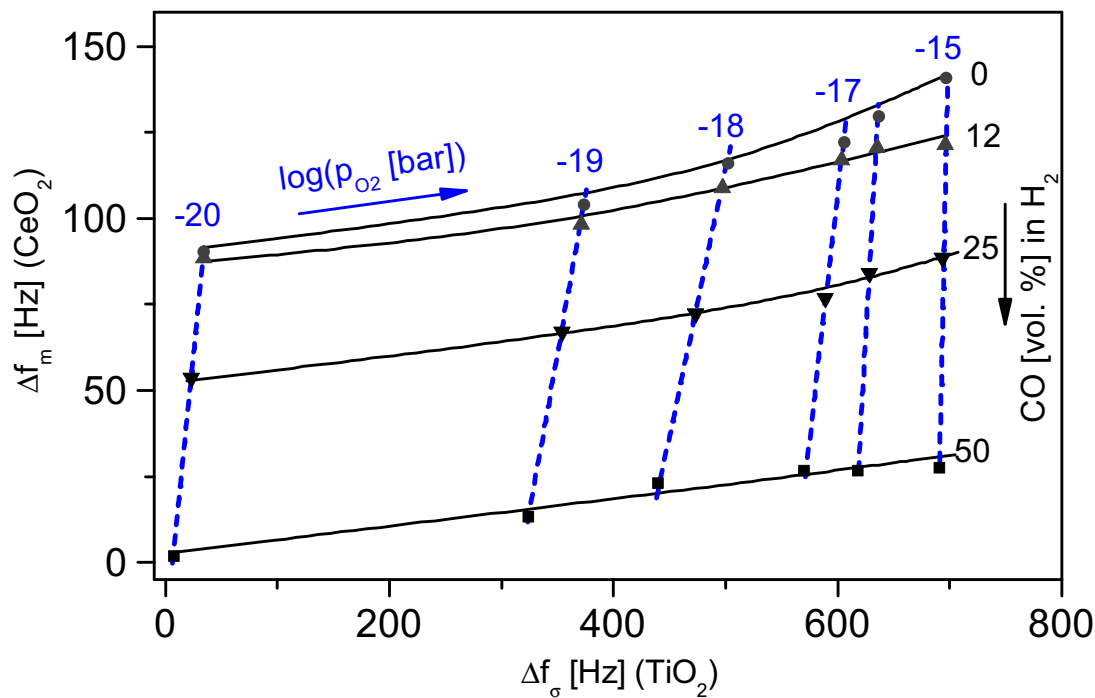


Frequency shift of a CeO_{2-x} coated langasite resonator at 900 °C

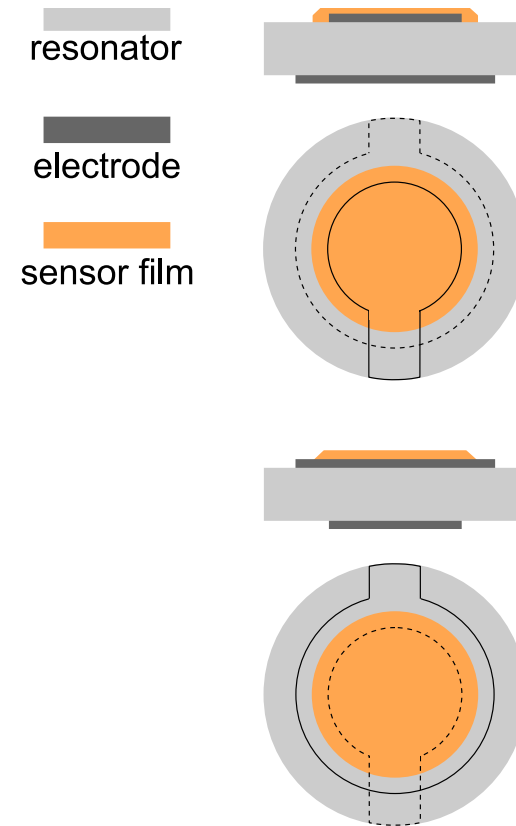
CO/H₂ Sensor

Selective gas detection using two resonators at 600 °C

- Resolution using 5 MHz resonators: 2 % CO in H₂



Sensor response in CO containing H₂ atmospheres



CO/H₂ Sensor

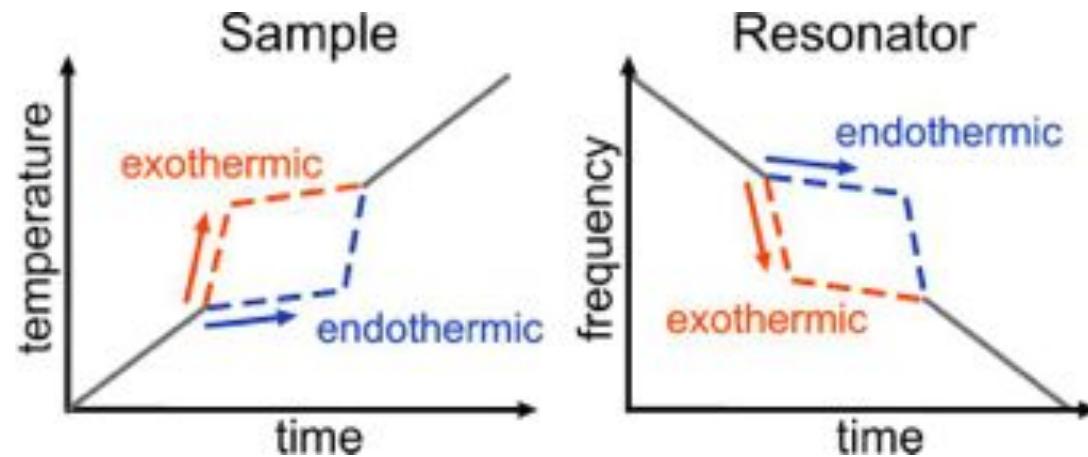
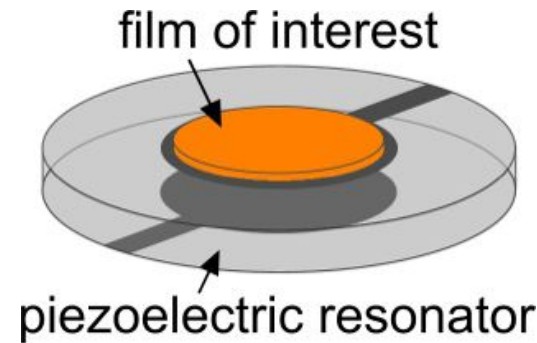
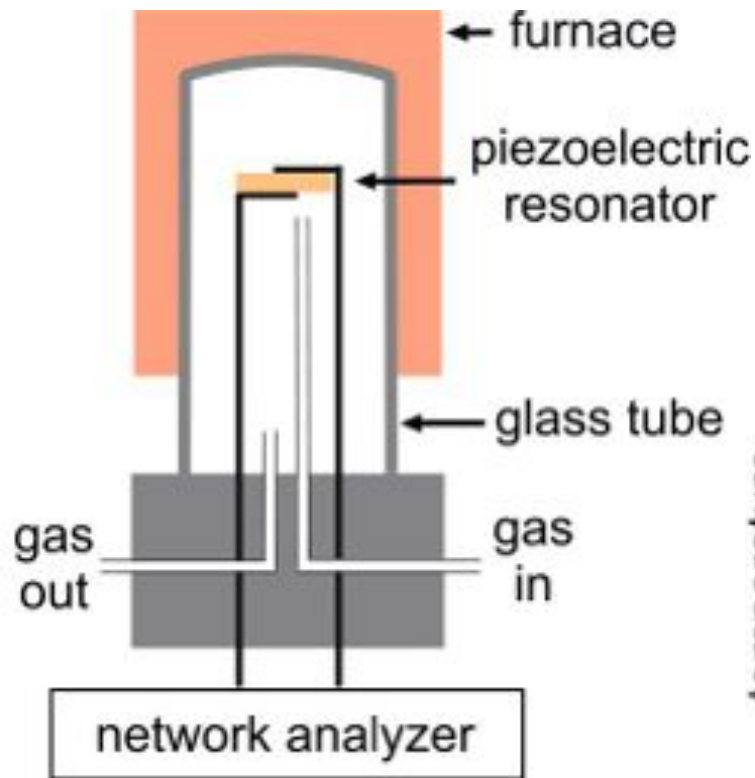
Selective gas detection using two resonators at 600 °C



Prototype of the gas sensor

Battery Research

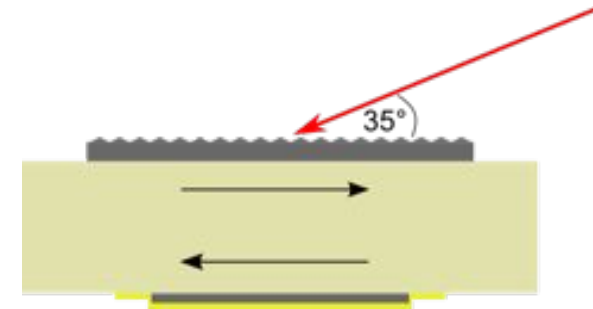
Thin film calorimeter



Experimental Methods

High-temperature Laser interferometry

- Measurement of displacements $> 100 \text{ pm}$
- Mirror tilt system
 - Linear und 3D scans
 - Step size $> 20 \text{ }\mu\text{m}$
- Applications
 - Amplitude distribution of high-temperature resonators
 - Characterization of chemo-actuators



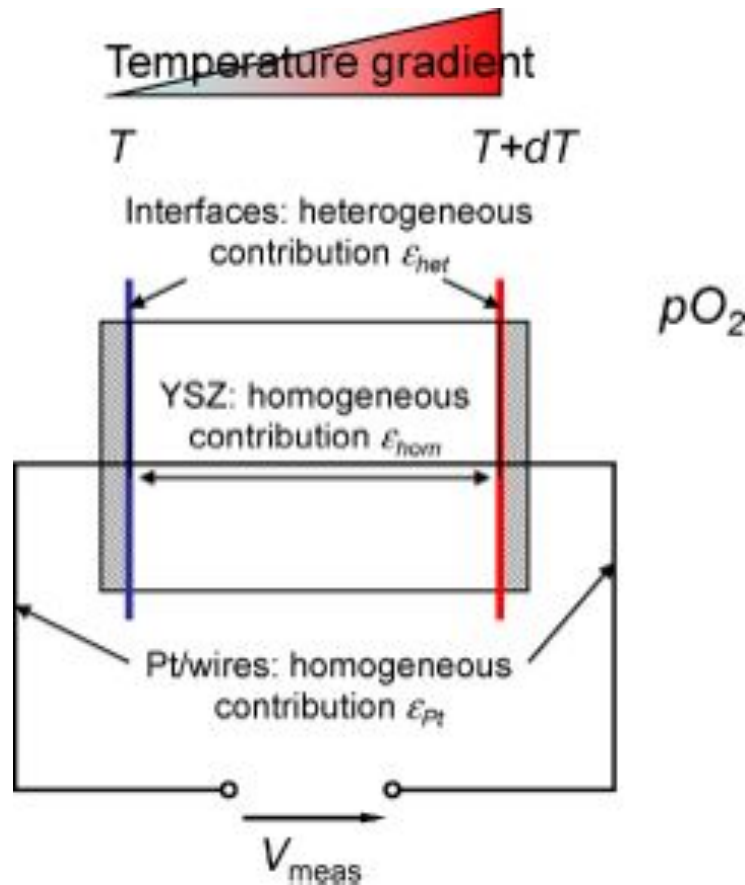
Further methods

- Pulsed laser deposition
- Impedance spectroscopy
- Secondary ion mass spectrometry
- Network analysis
- Oxygen partial pressure control
- ...



Thermoelectric Oxygen Sensor

Operation principle



Thermoelectric sensor

$$\varepsilon = S^* - \frac{k_B}{4e_0} \ln(p_{O_2}) - \frac{Q_{O_2}^*}{2e_0 T} - \varepsilon_{Pt}$$

$$S = -\frac{k_B \ln(10)}{4e_0} \approx -5 \text{ mV}$$

for $\Delta T = 100 \text{ K}$ and $\Delta \log(p_{O_2}) = 1$

Potentiometric sensor

$$U = \frac{k_B T}{4e_0} \ln \left(\frac{p_{O_2}}{p_{O_2}^{Ref}} \right)$$

$$S \approx -50 \text{ mV}$$

for $T = 1000 \text{ K}$ and $\Delta \log(p_{O_2}) = 1$

Temperature gradient for the ionic thermoelectric effect

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!

**Nächste FA-Sitzung:
16. Mai 2013, Nürnberg**



*Teilnehmer der konstituierenden Sitzung
bei der DGM in Frankfurt*



Fortbildungsseminar in Goslar