

# NO<sub>x</sub>-Detektion mittels Spannungs-Puls-Messung am System Pt | YSZ

S. Fischer<sup>1,2</sup>, D. Schönauer-Kamin<sup>1</sup>, R. Pohle<sup>2</sup>, E. Magori<sup>2</sup>, M. Fleischer<sup>2</sup>, R. Moos<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Lehrstuhl für Funktionsmaterialien, Universität Bayreuth, Universitätsstraße 30, 95440 Bayreuth, Deutschland,

Funktionsmaterialien@uni-bayreuth.de

<sup>2</sup> Siemens AG, Otto-Hahn-Ring 6, 81739 München, Deutschland

## Zusammenfassung

Anhand Pt | YSZ - Sensoren werden selektiv Stickoxide im geringen Konzentrationsbereich mittels einer Spannungs-Puls-Methode gemessen. Diese dynamische Messmethode basiert auf einer definierten Polarisation der Elektroden und anschließender Messung der Depolarisationsspannung, wobei bereits geringe Konzentrationen an nitrosen Gasen zu einer stark beschleunigten Entladung führen. Höhere Konzentrationen an H<sub>2</sub>, CO und C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> beeinflussen zwar auch die Depolarisation, jedoch ist ein verstärkter Effekt auf den Polarisationsstrom während der Spannungs-Pulse messbar, sodass diese von nitrosen Gasen gut unterschieden werden können. Ein Modell basierend auf den thermodynamischen Gasgleichgewichten und den elektrochemischen Reaktionen, welche aufgrund der Elektrodenpolarisation stattfinden und als „EPOC“ bzw. „NEMCA“ bekannt sind, erklärt die hohe Sensitivität und vor allem Selektivität auf Stickoxide bei Anwendung der Polarisationsmethode.

## Motivation

Stickoxide (NO<sub>x</sub>) gehören zu den reaktiven Stickstoffverbindungen und sind verantwortlich für Umweltbelastungen wie sommerliche Ozonbildung und sauren Regen. NO<sub>x</sub>-Sensoren sind von großem Interesse, um deren Entstehung bei Verbrennungsprozessen messen und dementsprechende Abgasaufbereitung durchführen zu können. Zudem wäre eine Optimierung der Prozessführung bei einer Online-Messung der NO<sub>x</sub>-Konzentration möglich, sodass deren Bildung vermieden werden kann. Um die umweltbelastenden Gase möglichst nah am Entstehungsort detektieren zu können, müssen die Sensoren demnach hochtemperaturstabil sein und dürfen nicht querempfindlich auf andere Abgaskomponenten wie z.B. Kohlenwasserstoffe sein [1].

Die Detektion geringer NO<sub>x</sub>-Konzentrationen mit Hilfe der sog. Spannungs-Puls-Methode wurde bereits anhand konventioneller Fingerhut-Lambdasonden erfolgreich untersucht [2]. Das Sensorelement dieser klassischen Nernst-Sonden bildet sauerstoffionenleitendes yttriumstabilisiertes Zirkondioxid (YSZ), welches mit zwei Platinelektroden beschichtet ist. Um den Sauerstoffgehalt zu messen, befindet sich eine der Elektroden in einer Referenzatmosphäre mit konstantem Sauerstoffpartialdruck  $pO_2^{Referenz}$ . Aufgrund der dabei entstehenden Nernst-Spannung

$$U_{Nernst} = \frac{k_B T}{4e} \ln \frac{pO_2^{Abgas}}{pO_2^{Referenz}} \quad \text{zwischen den}$$

Elektroden mit unterschiedlichem Sauerstoffpartialdruck kann der Sauerstoffgehalt des Abgases  $pO_2^{Abgas}$  bestimmt werden [3]. Um den Sensoraufbau zu vereinfachen, werden hier planare Pt|YSZ-Sensoren untersucht, die keine Referenzatmosphäre benötigen und trotzdem wie eine Fingerhut-Lambdasonde eine hohe NO<sub>x</sub>-Empfindlichkeit bei Anwendung der Spannungs-Puls-Methode zeigen. Die hohe Sensitivität und die Selektivität, sollen hier mit Hilfe einer Betrachtung der thermodynamischen Gasgleichgewichte und der elektrochemischen Reaktionen erklärt werden.

## Experimentelles

### Spannungs-Puls-Methode

Als dynamische Messmethode zur Detektion von NO<sub>x</sub> wird die sog. Spannungs-Puls-Methode angewandt. Nachdem man eine konstante Spannung  $U_A$  eine bestimmte Zeitdauer  $t_0$  lang an die Elektroden des Sensors angelegt hat, wird die Spannungsquelle vom Sensor vollständig getrennt und die Selbstentladespannung während der anschließenden Pause über eine definierte Zeitdauer  $t_1$  lang gemessen. Es folgt ein weiterer Spannungspuls gleicher Amplitude  $U_A$  und Dauer  $t_0$ , jedoch entgegengesetzten Vorzeichens. Nach erfolgter Umpolung der Elektroden depolarisiert der Sensor während einer identisch langen Zeitdauer. Dieser Zyklus aus alternierenden Spannungspulsen mit dazwischenliegenden Relaxationspausen wiederholt sich kontinuierlich.

## Sensoraufbau

Als planare  $\text{NO}_x$ -Sensoren dienen Platinelektroden (5mm x 5mm), welche auf YSZ-Dickschichtsubstraten (250  $\mu\text{m}$  Dicke) siebgedruckt und mit Hilfe von Platindrahen (Durchmesser 100  $\mu\text{m}$ ) kontaktiert sind.

## Messungen

Mit Hilfe der Spannungs-Puls-Methode wird anhand dieser Sensoren der Einfluss von NO im geringen Konzentrationsbereich ( $c_{\text{NO}} = 5 \text{ ppm} - 200 \text{ ppm}$ ) untersucht. Zur genaueren Charakterisierung werden in einer weiteren Gastestanlage sowohl Untersuchungen mit höheren Konzentrationen an NO und  $\text{NO}_2$  durchgeführt als auch der Einfluss weiterer Abgasbestandteile wie  $\text{H}_2$ , CO und  $\text{C}_3\text{H}_8$  untersucht. Folgende Polarisationsparameter werden bei einer Gastemperatur von 400  $^\circ\text{C}$  bzw. 450  $^\circ\text{C}$ , einem Sauerstoffgehalt von 10 % und absoluter Feuchte von 2,5 % (=Grundgas) verwendet:  $U_A = 1,0 \text{ V}$ ;  $t_0 = 0,5 \text{ s}$ ,  $t_1 = 3,0 \text{ s}$ . Demnach ergibt sich eine Zykluszeit von 7,0 s. Neben der Depolarisationsspannung  $U_S(t)$  wird auch der Polarisationsstrom  $I_{\text{Pol}}(t)$  während der Spannungs-Pulse aufgezeichnet.

## Messergebnisse

### NO-Empfindlichkeit

Spannungspulse von 1,0 V und einer Dauer von 0,5 s führen zu einer starken Polarisierung der Platinelektroden auf dem ionenleitenden Zirkondioxid, so dass die Spannung  $U_S$  direkt nach dem Spannungspuls bei über 900 mV liegt (vgl. Abb. 1). Anschließend entlädt sich der Sensor relativ langsam, sodass am Ende der Depolarisationszeit von 3 s eine Spannung von über 500 mV bei Grundgas gemessen wird. Bereits geringste Konzentrationen an NO führen zu einer deutlich beschleunigten Entladung des Sensors, welche mit Spannungsunterschieden von über 40 mV bei 5 ppm NO am Ende der Depolarisation korrelieren. Die zunehmende Beeinflussung der Depolarisation der Pt-Elektroden setzt sich mit steigender  $\text{NO}_x$ -Konzentration fort, sodass die Differenz auf über 200 mV bei der höchsten Konzentration von 200 ppm ansteigt. Die beschleunigte Depolarisation des Sensors unter NO im Vergleich zum Grundgas erfolgt nach den Polarisationsrichtungen identisch, da sowohl ein symmetrischer Sensoraufbau als auch gleiche Polarisationsparameter ( $U_A$ ,  $t_0$  und  $t_1$ ) verwendet werden. Daher ist nur eine Polarisationsrichtung dargestellt.

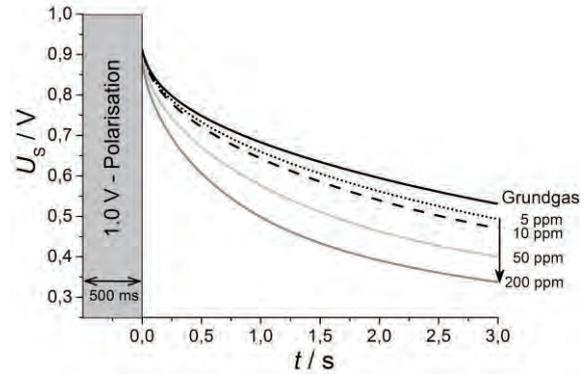


Abbildung 1. Depolarisationskurven  $U_S(t)$  bei NO-Konzentrationen von 5 ppm bis 200 ppm.

Zusätzlich zu den vollständigen Depolarisationskurven  $U_S(t)$  bei einer bestimmten Gaskonzentration kann der Spannungswert  $U_{t^*}$ , welcher jeweils nach einer definierten Entladezeit  $t^*$  gemessen wird, während des gesamten Gasprozesses betrachtet werden. Dies hat den entscheidenden Vorteil, dass der Sensor bezüglich seiner Eigenschaften wie Signalstabilität, Ansprechzeit und Signalstärke beurteilt werden kann. Ein Prozess bestehend aus 5-minütigen Gaspulsen mit abfallenden NO-Konzentrationen ( $c_{\text{NO}} = 200 \text{ ppm} - 5 \text{ ppm}$ ) ist in Abb. 2 anhand des Spannungswerte  $U_{2s}$  gezeigt. Man beachte, dass ein Messwert in Abb. 2 einem kompletten Polarisations-Depolarisations-Prozess entspricht. Dies ist auch ein Beleg für die gute Reproduzierbarkeit der Methode.

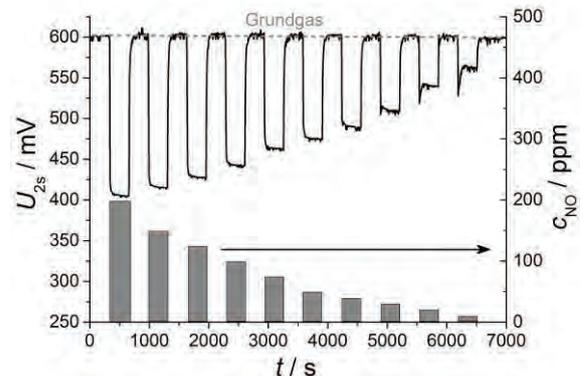


Abbildung 2.  $U_{2s}$ -Spannungswert bei NO-Konzentrationen von 200 ppm bis 5 ppm bei 450  $^\circ\text{C}$ .

Das  $U_{2s}$ -Signal korreliert sehr gut mit der jeweiligen NO-Konzentration. Vor allem die sehr hohe Stabilität des Sensorsignals ist bemerkenswert, da lediglich ein einziger Spannungswert der kompletten Entladekurve, welche mit einer Frequenz 100 Hz aufgezeichnet wird, für diese Auswertung verwendet wird. Zudem erfüllt der Sensor bei Anwendung der dynamischen Messmethode weitere wichtige Anforderungen an einen Gassensor bezüglich sehr schneller

Ansprechzeit und hoher Empfindlichkeit. Die erkennbaren Signalspitzen bei den beiden letzten Gaskonzentrationen sind auf die nicht optimale Einstellung geringer Konzentrationen am Gasmessplatz zurückzuführen.

Basierend auf dieser Messung ergeben sich halblogarithmische Sensorkennlinien, welche in Abb. 3 gezeigt sind. Deren Auswertung beruht dabei auf den Spannungsunterschieden zwischen Grundgas und den jeweiligen NO-Konzentrationen  $\Delta U_{t^*} = U_{\text{Grundgas}}(t^*) - U_{\text{NO}}(t^*)$ , wobei unterschiedliche Auswertezeiten  $t^*$  dargestellt sind. Die Empfindlichkeit steigt mit zunehmender Auswertezeit  $t^*$  an, wobei bereits bei geringen Entladezeiten von 0,5 s hohe Empfindlichkeiten von nahezu 100 mV pro Dekade NO erreicht werden. Demnach wird ein Detektionslimit für NO deutlich unter 10 ppm erreicht.

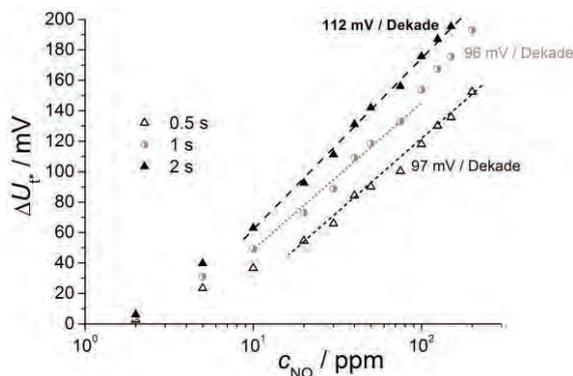


Abbildung 3. NO-Kennlinien basierend auf den Spannungsdifferenzen  $\Delta U_{t^*} = U_{\text{Grundgas}}(t^*) - U_{\text{Gas}}(t^*)$  nach unterschiedlichen Auswertezeiten.

#### Querempfindlichkeiten auf CO, H<sub>2</sub> und C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>

Eine Anwendung als NO<sub>x</sub>-Sensor zur Überwachung von Verbrennungsprozessen setzt voraus, dass keine oder nur sehr geringe Querempfindlichkeiten gegenüber weiteren Abgaskomponenten bestehen. Deshalb wurde in einer zweiten Testanlage sowohl der Polarisationsstrom  $I_{\text{Pol}}(t)$  während der Spannungs-Pulse als auch die Depolarisation  $U_S(t)$  des Sensors bei Anwesenheit von H<sub>2</sub>, CO und C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> untersucht und mit den Effekten bei NO und NO<sub>2</sub> verglichen. Diese Gegenüberstellung erfolgt sowohl anhand geringer (15 ppm NO<sub>2</sub>; 25 ppm NO) als auch hoher Konzentrationen (312 ppm NO; 415 ppm NO<sub>2</sub>) nitroser Gase. Die Gastemperatur beträgt dabei 400 °C bei einem Grundgas von 10 % O<sub>2</sub> und 2,5 % absoluter Feuchte.

Die Einflüsse auf die Depolarisationsspannung  $U_S(t)$  sind anhand der berechneten Spannungsunterschiede  $\Delta U_S(t) = U_{\text{Grundgas}}(t) - U_{\text{Gas}}(t)$  zwischen der Entladung bei Grundgas und des jeweiligen Gases gezeigt (vgl. Abb. 4).

Wie aus Abb. 4 entnehmbar, sind die Effekte durch nicht nitroser Gase sehr gering.

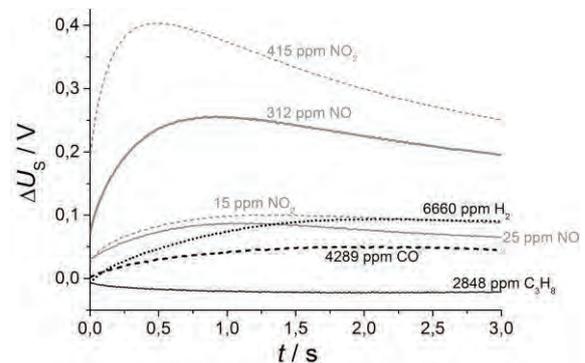


Abbildung 4. Einfluss verschiedener Gase während der Depolarisation anhand der Spannungsdifferenzen  $\Delta U_S(t) = U_{\text{Grundgas}}(t) - U_{\text{Gas}}(t)$ .

Während große Spannungsunterschiede von fast 400 mV bei 415 ppm NO<sub>2</sub> bzw. 250 mV bei 312 ppm NO erreicht werden, reagiert der Sensor auf H<sub>2</sub> und CO in deutlich geringerem Ausmaß. Der prinzipielle Einfluss aus beschleunigter Entladung mit steigender Konzentration ist jedoch identisch. So entsprechen die Sensorsignale bei den dargestellten Konzentrationen von über 4250 ppm CO und 6500 ppm H<sub>2</sub> ungefähr den NO<sub>x</sub>-Konzentrationen von 15 bzw. 25 ppm. Bei Betrachtung des zeitlichen Verlaufs sind zusätzliche Unterschiede erkennbar. Während die Differenz zwischen Grundgas und jeweiliger NO<sub>x</sub>-Konzentration ein Maximum aufweist, welches vor allem bei den hohen Konzentrationen ausgeprägt ist, wird bei H<sub>2</sub> und CO ein steigender Spannungsunterschied während der gesamten Depolarisationszeit gemessen. Im Gegensatz dazu führt Propan zu einer völlig anderen Beeinflussung der Depolarisationsspannung: die Entladung ist im Vergleich zu Grundgas langsamer, sodass sich negative  $\Delta U_S$ -Werte ergeben. Mit maximal  $\Delta U_S = -20$  mV auf 2800 ppm C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> ist der Effekt jedoch sehr gering.

Diese geringe Querempfindlichkeit bei hohen Konzentrationen von H<sub>2</sub> und CO gegenüber der Detektion von Stickoxiden im ppm Bereich, lässt sich mit Hilfe einer gleichzeitigen Auswertung des Polarisationsstroms  $I_{\text{Pol}}(t)$  während der Spannungs-Pulse weiter verringern. Ein Vergleich der unterschiedlichen Gaseinflüsse auf den Stromverlauf  $I_{\text{Pol}}(t)$  erfolgt anhand folgender Abbildungen.

So steigt der Strom am Ende der Polarisation  $I_{\text{Ende}}$  nur unter NO und NO<sub>2</sub> an (vgl. Abb. 5), während keinerlei Änderung dieses Stroms bei den Gasen H<sub>2</sub>, CO und C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> messbar ist (vgl. Abb. 6). Am Anfang der Polarisation hingegen können diese Gase anhand des deutlich

erhöhten Polarisationsstroms identifiziert werden, da  $I_{\text{Anfang}}$  bei NO unverändert ist und bei NO<sub>2</sub> sogar ein Stromabfall auftritt. Aufgrund dieser sehr unterschiedlichen zeitlichen Beeinflussung des Polarisationsstromes können die Gase eindeutig voneinander unterschieden werden.

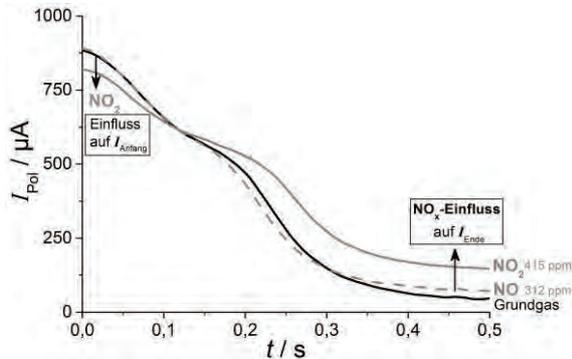


Abbildung 5. NO- bzw. NO<sub>2</sub>-Einfluss auf den Polarisationsstrom  $I_{\text{Pol}}(t)$ .

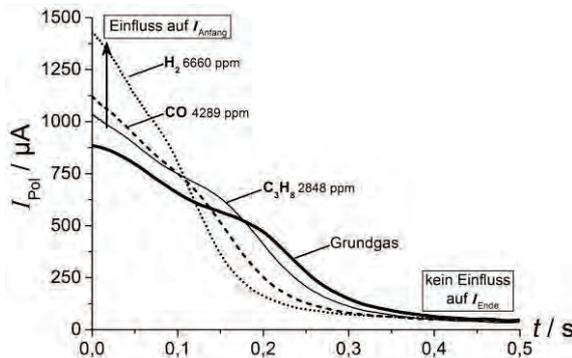


Abbildung 6. Einfluss von H<sub>2</sub>, CO, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> auf den Polarisationsstrom  $I_{\text{Pol}}(t)$ .

Die folgende Tabelle fasst noch einmal die sehr guten Sensoreigenschaften bei Anwendung der Spannungs-Puls-Methode zusammen:

Tabelle 1. Sensoreigenschaften.

NO <sub>x</sub> -Konzentrationsbereich	5 – 2000 ppm
Sensitivität	>100 mV/Dekade
Temperaturbereich	350 °C – 500 °C
Querempfindlichkeiten $c_{\text{Gas}} > 1000 \text{ ppm}$	H <sub>2</sub> , CO, C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> eliminierbar
Sensorsignal	konstant
Ansprechzeit	sehr schnell

### Diskussion der Ergebnisse – Ansatz für Sensormechanismus

Bereits sehr geringe Konzentrationen an Stickoxiden weisen im Vergleich zu allen anderen untersuchten Gasen einen ausgeprägten Effekt auf die Depolarisationskurven auf. Zudem treten völlig unterschiedliche

Messeffekte während der Polarisation bei den verschiedenen Gasen auf. Aufgrund dieser Sonderstellung der Stickoxide kann ein Modell des zugrundeliegenden Sensormechanismus entwickelt werden. Es wird versucht, die stattfindenden Effekte anhand folgender Fragen zu klären:

- 1) Welches thermodynamische Gasgleichgewicht liegt an den Pt-Elektroden vor?
- 2) Wie verschieben sich die Gleichgewichte durch die Polarisation?
- 3) Welche Reaktionen finden während der Polarisation am System Pt | YSZ statt?
- 4) Wie werden demnach die Polarisationsströme  $I_{\text{Pol}}(t)$  und der Depolarisationsverlauf  $U_{\text{S}}(t)$  bei den jeweiligen Gasen beeinflusst?

Zu 1)

Aufgrund der hohen Porosität der Pt-Elektroden kann davon ausgegangen werden, dass das thermodynamische Gasgleichgewicht aller Gase bei der jeweiligen Sensortemperatur eingestellt ist. Während sowohl CO als auch H<sub>2</sub> und C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> bei 400 °C oxidiert sind, liegt jeweils 50 % NO und 50 % NO<sub>2</sub> bei Zudosierung von NO<sub>x</sub> an den Pt-Elektroden vor. Anhand thermodynamischer Daten können temperatur- und sauerstoffabhängige Gasgleichgewichte berechnet werden [4]. Dies ist in folgender Grafik schematisch dargestellt und stellt einen entscheidenden Unterschied zwischen den verschiedenen Gasen dar.

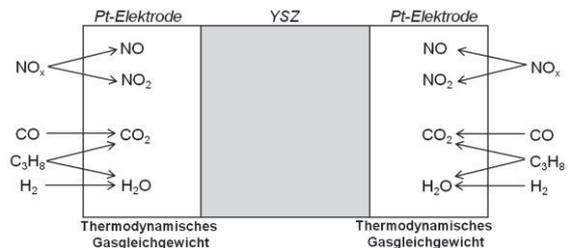


Abbildung 7. Einstellung des thermodynamischen Gasgleichgewichtes an den Pt-Elektroden des Sensors.

Zu 2)

Während der stattfindenden 0,5 s langen Polarisation mit 1,0 V werden die im YSZ beweglichen negativ geladenen Sauerstoffionen zur Elektrode mit höherem Potential transportiert. Nach Nernst korreliert diese Polarisationsspannung bei einer Temperatur von 400 °C mit einem Sauerstoffpartialdruckunterschied von fast  $\frac{p_{\text{O}_2}^{\text{A}}}{p_{\text{O}_2}^{\text{B}}} = 10^{30}$  zwischen den Elektroden A und B, wodurch eine deutliche Verschiebung des thermodynamischen Gleichgewichtes an den Elektroden verursacht wird. Demnach werden an der Elektrode mit hoher Sauerstoffaktivität alle Gase oxidiert, während

an der entgegengesetzt geladenen Elektrode eine vollständige Reduktion stattfindet. Bei Anwesenheit von  $\text{NO}_x$  werden an der Elektrode auf höherem Potential die NO-Anteile oxidiert, während  $\text{NO}_2$  und alle anderen bereits in oxidiert Form vorhandenen Gase unbeeinflusst bleiben. An der entgegengesetzten Elektrode mit niedriger Sauerstoffaktivität hingegen findet die Reduktion dieser Gase statt, sodass Sauerstoffionen gebildet werden.

Zu 3)

Bei der Polarisation von Pt-Elektroden auf YSZ kann die katalytische Aktivität deutlich erhöht sein; der Umsatzanstieg entspricht dabei nicht dem Ionenstrom aufgrund des faraday'schen Stroms, sondern ist um ein Vielfaches größer. Dieser Effekt wurde von Vayenas erstmals unter den Namen NEMCA beschrieben [5] und ist zudem als EPOC bekannt [6]. Eine sehr reaktive Sauerstoffspezies, sog. Spillover-Sauerstoff, wird für diesen Effekt verantwortlich gemacht. Es wird angenommen, dass dieser atomare Sauerstoff während der Polarisation des Sauerstoffionenleiters an die Dreiphasengrenze transportiert wird und dort chemische Reaktionen katalysiert. Diese besondere Spezies konnte bis jetzt jedoch nicht identifiziert werden und ist spektroskopisch identisch mit chemisorbiertem Sauerstoff aus der Gasphase [7].

Weiterhin gibt es Hinweise dafür, dass während der starken Polarisation der Elektroden an der Zweiphasengrenze Pt | YSZ eine Oxidation  $\text{Pt} + x\text{O}^{2-} \rightarrow \text{PtO}_x + 2x\text{e}^-$  stattfindet, wobei verschiedene Oxidationsstufen entstehen können [8]. Im Gegensatz zu Spillover-Sauerstoff sind die dabei entstehenden Platinoxide chemisch gebunden und somit weniger reaktiv, jedoch auch eine mögliche Sauerstoffquelle für Gasreaktionen.

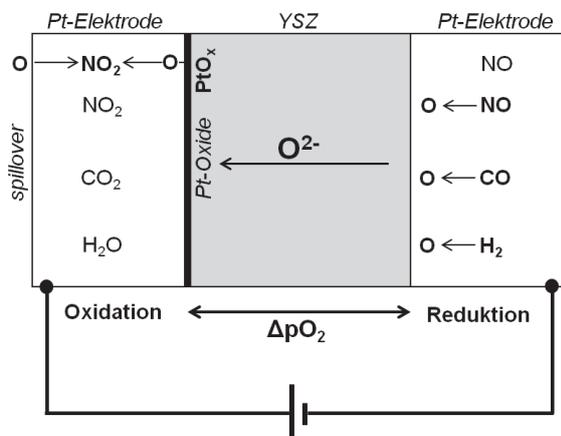


Abbildung 8. Reaktionen während der Polarisation der Pt-Elektroden auf YSZ aufgrund der Verschiebung des thermodynamischen Gasgleichgewichts.

Die erläuterten Messeffekte bei der Polarisation des Systems Pt|YSZ sind in Abb. 8 schematisch zusammengefasst, welche als Modell des Sensormechanismus dient.

Zu 4)

Anhand der erläuterten Reaktionen können sowohl die hohe  $\text{NO}_x$ -Sensitivität als auch die Messeffekte auf alle anderen Gase während der Polarisation und der anschließenden Entladung erklärt werden.

Bei Anwesenheit von Stickoxiden werden die im thermodynamischen Gleichgewicht vorhandenen NO-Anteile an der Elektrode mit hoher Sauerstoffaktivität oxidiert, wobei als Sauerstoffreservoirs sowohl Platinoxid als auch Spillover-Sauerstoff in Frage kommen. Dabei ist anzunehmen, dass die NO-Oxidation vor allem mittels leicht auf der Platinoberfläche zugänglichem atomarem Spillover-Sauerstoff stattfinden wird. Die Reaktion mit Platinoxiden an der Grenzfläche Pt|YSZ wird dabei eine untergeordnete Stellung einnehmen, vor allem weil der Sauerstoff hier chemisch gebunden Form ist. Alle weiteren Gase liegen bereits in oxidiert Form vor und nehmen deshalb an dieser Elektrode an keiner Reaktion teil.

Da die spezifische NO-Oxidation zu einem Sauerstoffverbrauch an der Platinoberfläche führt, erniedrigt sich im Vergleich zum Grundgas die Konzentration an Sauerstoff; dies führt aufgrund des geringeren Konzentrationsgradienten zu einer beschleunigten Entladung  $U_S(t)$  nach erfolgter Polarisation. Da ein Teil des transportierten Sauerstoffs zur NO-Oxidation verwendet wird, steht ein geringerer Anteil für die Oxidation von Platin zur Verfügung; somit ist am Ende der Polarisation ein erhöhter Strom  $I_{\text{Ende}}$  bei Anwesenheit von Stickoxiden messbar. Gleichzeitig ist der Strom am Anfang der Polarisation  $I_{\text{Anfang}}$  unter Stickoxid geringer als bei Grundgas. Dies lässt sich damit begründen, dass in  $\text{NO}_x$ -haltiger Atmosphäre die Spannung am Ende der vorangegangenen Depolarisationsphase auf einem geringeren Niveau ist ( $U_{3s\_NOx} < U_{3s\_GG}$ ), sodass bei anschließender Polarisation der effektive Potentialsprung  $U_{\text{eff}} = U_A + U_{3s}$  unter  $\text{NO}_x$  geringer ist als unter Grundgas. Aufgrund des Ohm'schen Gesetzes  $U_{\text{eff}} = R \cdot I_{\text{Anfang}}$  ist damit ein geringerer Polarisationsstrom  $I_{\text{Anfang}}$  verbunden.

Während des Spannungspulses wird zudem das während des vorherigen Pulses gebildete Platinoxid reduziert. So korreliert der hohe Strom am Anfang der Polarisation  $I_{\text{Anfang}}$  mit der jeweiligen Menge an  $\text{PtO}_x$ . Da unter  $\text{NO}_x$ -haltiger Atmosphäre aufgrund der NO-Oxidation eine geringere Menge an Oxiden gebildet wird, ist dieser Anteil des Stroms  $I_{\text{Anfang}}$  vermindert.

An der gegenüberliegenden Elektrode findet gleichzeitig während des Spannungs-Pulses die Reduktion des ebenfalls zu einem Anteil von ungefähr 50 % an der Elektrode vorhandenen  $\text{NO}_2$  statt. Dies beschleunigt zusätzlich zur NO-Oxidation die Entladung des Sensors, da aufgrund der Reduktion zusätzliche Sauerstoffionen an der Elektrode mit niedrigem Sauerstoffpartialdruck gebildet werden und somit den Sauerstoffgradienten zwischen den Elektroden erniedrigt. Demnach führen beide Stickoxid-Reaktionen, die NO-Oxidation und die  $\text{NO}_2$ -Reduktion zu einer schnelleren Entladung im Vergleich zum Grundgas.

$\text{H}_2$  und CO sind an den Platinelektroden in oxidierter Form vorhanden. Demzufolge reagieren diese an der Elektrode mit geringem Sauerstoffpartialdruck in identischer Weise wie  $\text{NO}_2$ . Diese Reduktion führt zwar zu einer Beeinflussung des Sauerstoffgradienten und damit zu einer beschleunigten Entladung im Vergleich zum Grundgas, jedoch ist der Effekt weitaus geringer.

Die sehr hohe katalytische Aktivität bei der NO-Oxidation ist im NEMCA- bzw. EPOC-Effekt begründet, so dass die hohe  $\text{NO}_x$ -Sensitivität ihre Ursache vor allem in der NO-Oxidation an der Elektrode mit hohem Sauerstoffpartialdruck hat. Ein entsprechendes Analogon an der Elektrode mit niedrigem Sauerstoffpartialdruck fehlt hingegen. Demnach entspricht der Spannungsunterschied bei Anwesenheit weniger ppm  $\text{NO}_x$  dem mehrerer tausend ppm  $\text{H}_2$  oder CO.

Auffällig ist der Stromanstieg zu Beginn der Polarisation  $I_{\text{Anfang}}$  unter  $\text{H}_2$ , CO und  $\text{C}_3\text{H}_8$  im Vergleich zu Grundgas, jedoch keinerlei Beeinflussung des Stroms  $I_{\text{Ende}}$  am Ende des Spannungs-Pulses. Die Reduktion dieser Gase führt gerade zu Beginn der Polarisation zu einem zusätzlichen Strom, welcher sich in einer beschleunigten Platinoxid-Reduktion auswirkt. Ist jedoch das gesamte während des vorherigen Spannungspulses gebildete Oxid an der Elektrode reduziert, sinkt der Strom ab. Zudem verursacht der erhöhte Strom  $I_{\text{Anfang}}$  gleichzeitig an der anderen Elektrode mit hohem Sauerstoffpartialdruck eine beschleunigte Platinoxidbildung, sodass der Widerstand aufgrund des zusätzlichen Stroms schneller ansteigt und demnach der stationäre Strom am Ende der Polarisation schneller erreicht wird. Die Gesamtmenge an gebildetem Platinoxid und somit  $I_{\text{Ende}}$  wird bei der Reduktion nicht beeinflusst. Somit können alle gemessenen Effekte mit Hilfe des geschilderten Modells qualitativ beschrieben werden.

## Zusammenfassung und Ausblick

Die hohe Sensitivität auf  $\text{NO}_x$  bei Anwendung der Spannungs-Puls-Methode ist darin begründet, dass bei Arbeitstemperatur sowohl NO als auch  $\text{NO}_2$  an den Elektroden vorhanden ist. Während der Polarisation und der damit verbundenen Verschiebung des Gasgleichgewichtes wird NO oxidiert. Die hohe katalytische Aktivität und die Nachweisbarkeit bereits sehr geringer  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen hat seine Ursache im NEMCA- bzw. EPOC-Effekt. Zusätzlich verstärkt die gleichzeitig vorhandene Reduktion des  $\text{NO}_2$  an der gegenüberliegenden Elektrode die beschleunigte Entladung. Alle anderen Gase liegen aufgrund der Thermodynamik in oxidierter Form an den porösen Platinelektroden vor, sodass keine vergleichbaren Effekte an der Elektrode mit sehr hoher katalytischer Aktivität stattfinden können. Somit lassen sich die sehr guten Sensoreigenschaften erklären.

## Referenzen

- [1] N. Docquier, S. Candel, Combustion control and sensors: a review, *Progress in Energy and Combustion Science* 28, 107-150 (2002); doi: 10.1016/S0360-1285(01)00009-0
- [2] S. Fischer, R. Pohle, B. Farber, R. Proch, J. Kaniuk, M. Fleischer, R. Moos, Method for detection of  $\text{NO}_x$  in exhaust gases by pulsed discharge measurements using standard zirconia-based lambda sensors, *Sensors and Actuators B: Chemical* 147, 780-785 (2010); doi: 10.1016/j.snb.2010.03.092
- [3] J. Riegel, H. Neumann, H.-M. Wiedenmann, Exhaust gas sensors for automotive emission control, *Solid State Ionics* 152-153, 783-800 (2002); doi: 10.1016/S0167-2738(02)00329-6
- [4] K. Stephan, F. Mayinger, K. Schaber, P. Stephan, Thermodynamik. Grundlagen und technische Anwendungen 2 - Mehrstoffsysteme und chemische Reaktionen, 15. Auflage, Springer-Verlag GmbH (2010); ISBN: 3540367098
- [5] C. G. Vayenas, S. Ladas, S. Bebelis, I. V. Yentekakis, S. Neophytides, J. Yi, Ch. Karacasilis, C. Pliangos, Electrochemical promotion in catalysis: non-faradaic electrochemical modification of catalytic activity, *Electrochimica Acta* 39, 1849-1855 (1994); doi: 10.1016/0013-4686(94)85174-3
- [6] B. Luerßen, J. Janek, R. Imbühl, Electrocatalysis on Pt/YSZ electrodes, *Solid State Ionics* 141-142, 701-707 (2001); doi: 10.1016/S0167-2738(01)00783-4
- [7] C. Falgoutte, G. Fòti, Oxygen storage in  $\text{O}_2/\text{Pt}/\text{YSZ}$  cell, *Catalysis Today* 146, 274-278 (2009); doi: 10.1007/s10800-008-9554-y