

# Selektive Gasmessung mit cyclovoltammetrisch betriebenen Festelektrolytsensoren

Anastasiya Ruchets<sup>1</sup>, Nils Donker<sup>2</sup>, Jens Zosel<sup>1</sup>, Daniela Schönauer-Kamin<sup>2</sup>, Ralf Moos<sup>2</sup>, Ulrich Guth<sup>3</sup>, Michael Mertig<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Kurt-Schwabe-Institut für Mess- und Sensortechnik e.V. Meinsberg, Waldheim, Deutschland

<sup>2</sup>Lehrstuhl für Funktionsmaterialien, Universität Bayreuth, Bayreuth, Deutschland

<sup>3</sup>Fakultät Chemie und Lebensmittelchemie, Technische Universität Dresden, Dresden, Deutschland  
Kontakt: anastasiya.ruchets@ksi-meinsberg.de

## Einleitung

Um in inerten Gasen wie Ar oder N<sub>2</sub> Spuren anderer Komponenten nachzuweisen, können ZrO<sub>2</sub>-basierte Festelektrolytsensoren (FES) verwendet werden. Der bei hohen Temperaturen oxidentenleitende Festelektrolyt ist thermodynamisch hochstabil und kann mit verschiedenen stationären (Potentiometrie, Amperometrie) oder dynamischen Methoden (Pulspolarisation [1], Cyclovoltammetrie [2]) betrieben werden. Im stationären Modus ist die Selektivität solcher Sensoren eingeschränkt, so dass meist nicht zwischen einzelnen Gaskomponenten unterschieden werden kann. Im Gegensatz dazu ermöglichen dynamische Methoden eine deutlich erhöhte Selektivität, indem unterschiedliche Geschwindigkeiten der Elektrodenreaktionen der einzelnen Komponenten genutzt werden, um diese so unabhängig voneinander und quasi gleichzeitig zu erfassen [2].

In flüssigen Messmedien werden dynamische elektrochemische Analysemethoden bereits seit vielen Jahrzehnten erfolgreich eingesetzt. Erste Untersuchungen an Festelektrolyt-Gassensoren zeigen, dass mit solchen Analysemethoden auch die Konzentrationen mehrerer redoxaktiver Gase wie Sauerstoff und Kohlenmonoxid an einer Elektrode gemessen werden können [3]. Auch mit dem kommerziellen Festelektrolytsensor, der in dieser Arbeit verwendet wird, wurden H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O [4] in N<sub>2</sub> bei unterschiedlichen Potential-Vorschubgeschwindigkeiten (PVG) und Temperaturen selektiv detektiert. In dieser Arbeit wird die zyklische Voltammetrie verwendet, um NO zu bestimmen und die dabei wirkenden elektrochemischen

Mechanismen näher zu untersuchen.

## Versuchsaufbau

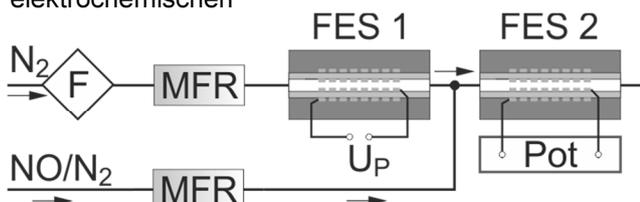
Der in Abb. 1 gezeigte Versuchsaufbau ist ausführlich in [4] beschrieben und wurde für die Einstellung der O<sub>2</sub>-Konzentration (FES 1) und die Messung der Konzentrationen von O<sub>2</sub> und NO in Stickstoff (FES 2) benutzt. Beide FES vom Typ "Messgas, Pt|YSZ|Pt, Luft" weisen zwei 4 cm lange zylindrische Platin-Netzelektroden auf. Die Fläche einer Messelektrode wurde rasterelektronenmikroskopisch auf etwa 3,5 cm<sup>2</sup> abgeschätzt.

Eine poröse keramische Sinterschicht verbindet Elektrolyt und Elektroden und bedeckt große Teile von Referenz- und Messelektrode. Diese bietet eine erweiterte Dreiphasengrenze für einen schnellen Sauerstofftransfer.

FES 1 wurde während des Experiments kontinuierlich mit definierter Spannung polarisiert, so dass eine konstante O<sub>2</sub>-Konzentration im Messgas gewährleistet wird. An FES 2 erfolgten die cyclovoltammetrischen Messungen bei Polarisierungsspannungen zwischen -0,1 und -0,9 V gegen die Platin-Luft-Referenzelektrode und PVG zwischen 100 ... 5000 mV/s. In jedem Experiment wurde der zweite Zyklus ausgewertet, um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten. Zwischen zwei aufeinanderfolgenden Cyclovoltammogrammen (CVs) wurde das Ruhepotential über zwei Minuten gemessen, um die Depolarisation abzuwarten und zu dokumentieren.

## Ergebnisse und Diskussion

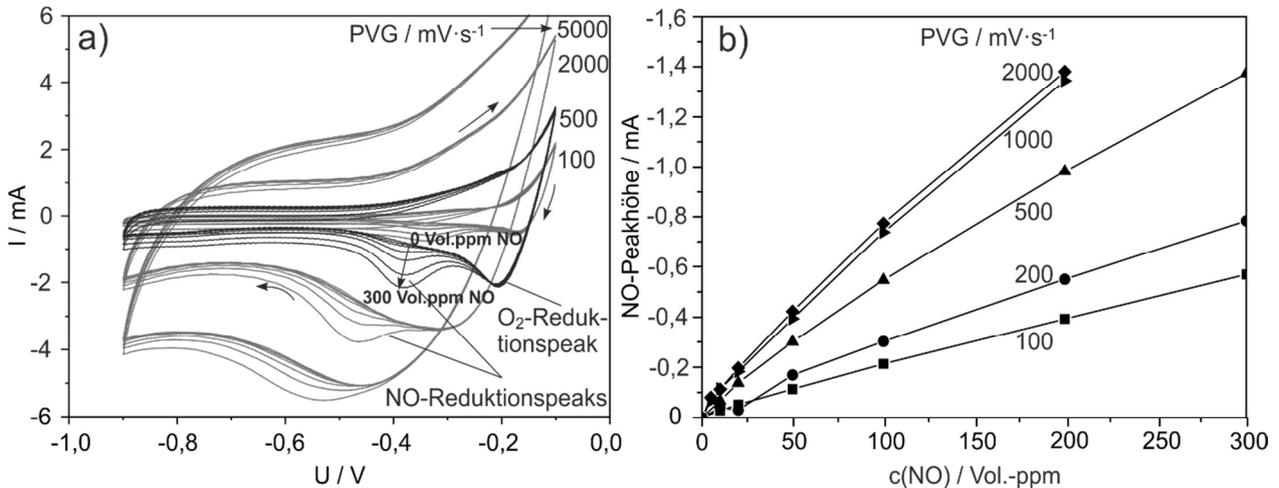
Die in Abb. 2a dargestellten CVs zeigen NO-bedingte Peaks in kathodischer Scanrichtung, die zwischen -0,2 und -0,7 V bei PVG zwischen 100 und 2000 mV/s auftreten. Das Peakmaximum verschiebt sich in kathodische Richtung mit steigender PVG. Die höchste Sensitivität wird bei 2000 mV/s erreicht und nimmt bei höheren PVG wieder ab, wie die bei 5000 mV/s aufgenommenen CV belegen. Dies wird offenbar durch die Verschiebung der bei niedrigen PVG zwischen -0,1 und -0,3 V beobachtbaren O<sub>2</sub>-



**Abb. 1:** Schema des Versuchsaufbaus. FES = Festelektrolytsensor, Pot = Potentiostat, MFR = Massenflussregler, F = Filter für O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und Kohlenwasserstoffe [4].

Peaks in den kathodischen Bereich verursacht, die sich dann bei sehr hohen PVG mit den NO-Peaks

überlagern.



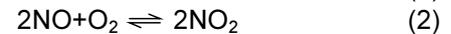
**Abb. 2:** Voltammogramme (a) und NO-Peakhöhen (b) bei verschiedenen Potentialvorschubgeschwindigkeiten (PVG) und NO-Konzentrationen, Sensortemperatur = 650 °C; Volumenstrom = 10 ml/min;  $c(\text{O}_2) = 0,2 \text{ Vol.-ppm}$ .

Die unterschiedlichen Peakpotentiale für  $\text{O}_2$  und NO eröffnen die Möglichkeit, zwischen beiden Gasen im Bereich von etwa 200 - 2000 mV/s bei der gewählten Sensortemperatur zu unterscheiden, sobald die NO-Konzentration die untere Messgrenze von 10 Vol.-ppm übersteigt.

Um die NO-Sensitivität der Peakhöhe zu bestimmen, wurde dieser Parameter berechnet und in Abb. 2b über der NO-Konzentration für verschiedene PVG aufgetragen. Bei der Berechnung der Peakhöhe wurde die für jede PVG charakteristische Basislinie bei 0 Vol.-ppm NO berücksichtigt. Die jeweils im kathodischen Bereich sichtbare Kurvenverschiebung stimmt weitgehend mit dem aus der NO-Reduktion berechenbaren Faraday-Strom überein. Die Peakhöhe steigt mit der NO-Konzentration nichtlinear an, wobei die Kurvensteigungen mit der PVG bis 2000 mV/s

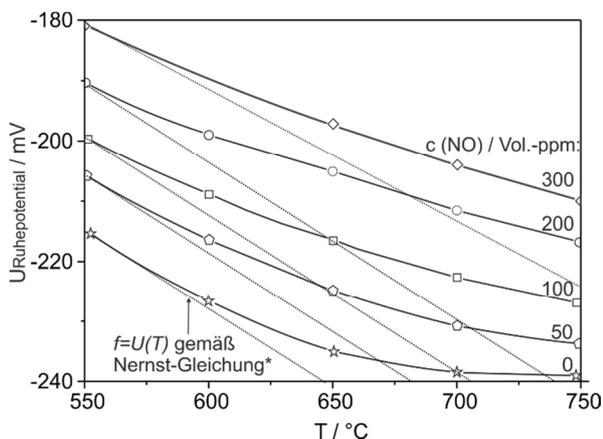
zunehmen.

Zur Charakterisierung der möglichen Reaktionen von NO an der Messelektrode wurden weiterhin deren Ruhepotentiale in Abhängigkeit von der Temperatur bei verschiedenen NO-Konzentrationen gemessen. Die dazu in Abb. 3 aufgeführten Ruhepotentiale spiegeln die Tendenz der Stickoxide wider, sich an heißen und katalytisch aktiven



Platinelektroden ins Gleichgewicht entsprechend Gleichung 1 und 2 zu setzen.

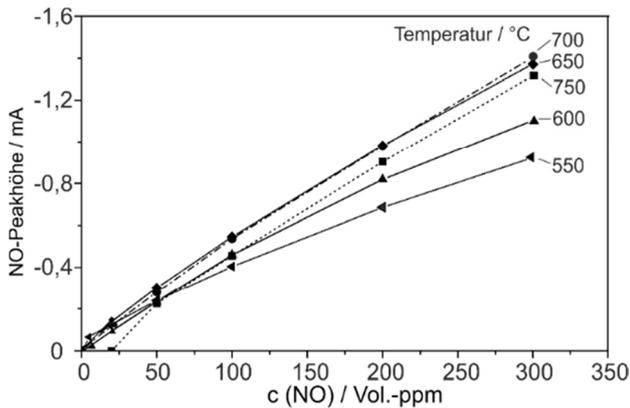
Im gesamten untersuchten Temperaturbereich sinkt der Absolutbetrag des Ruhepotentials mit zunehmender NO-Konzentration, d.h. der Sauerstoffpartialdruck steigt mit der NO-Konzentration. Weiterhin ist mit den gestrichelten Linien in Abb. 3 der Spannungsverlauf über der Temperatur gekennzeichnet, der sich bei temperaturinvariantem Sauerstoffpartialdruck aus der Nernst-Gleichung ergeben würde. Die gemessenen Ruhepotentiale weichen mit zunehmender Temperatur immer weiter von diesen gestrichelten Linien ab. Dies wird einerseits dadurch verursacht, dass die Gleichgewichtseinstellung gemäß Gleichung 1 temperaturabhängig ist. Zum anderen erhöht sich mit der Temperatur exponentiell die elektronische Leitfähigkeit des Festelektrolyts, wodurch zusätzlicher Sauerstoff in das Messgas gelangt. Der Vergleich der Werte, die unter Einfluss von NO im Messgas erhalten wurden, mit der Kurve bei 0 Vol.-ppm NO belegt, dass der NO-Zerfall an der Platinelektrode mit zunehmender Temperatur und zunehmender NO-Konzentration deutlich verringert wird. Diese Ergebnisse liefern somit einen Erklärungsansatz für die Peakbildung in den in Abb.



**Abb. 3:** Abhängigkeit des Ruhepotentials von der Sensortemperatur bei verschiedenen NO-Konzentrationen, Volumenstrom = 10 ml/min;  $c(\text{O}_2) = 0,2 \text{ Vol.-ppm}$ .

\*Berechneter Potentialverlauf bei gleichbleibendem  $p(\text{O}_2)$  im Messgas bei 550 °C

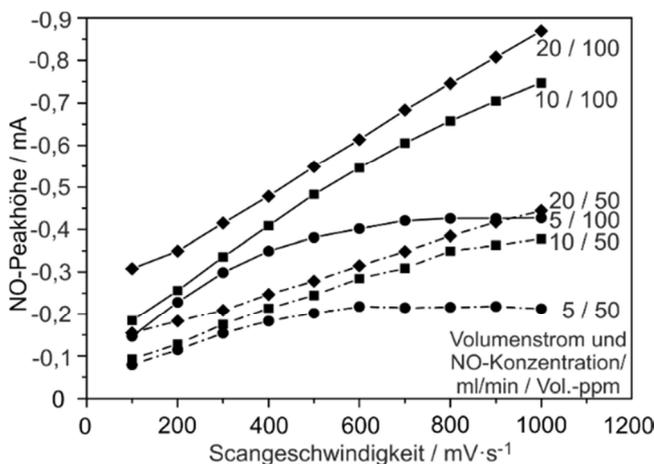
2 gezeigten CVs durch NO, die auf der aktiven Reduktion des freigesetzten Sauerstoffs aus der NO-Zersetzung gemäß Gleichung 1 beruhen.



**Abb. 4:** Abhängigkeit der NO-Peakhöhen von der NO-Konzentrationen bei verschiedenen Sensortemperaturen; Volumenstrom = 10 ml/min;  $c(\text{O}_2) = 0,2$  Vol.-ppm.

Auch die durch die NO-Reduktion hervorgerufenen Peaks im kathodischen Zweig der aufgenommenen CVs zeigen in ihrer Höhe eine deutliche Abhängigkeit von der Temperatur, wie in Abbildung 4 als Beispiel für die PVG 500 mV/s dargestellt ist. Die bereits in Abb. 2b gezeigte Kurve für 650 °C ordnet sich hier in die Kurven für die anderen Temperaturen ein.

Bei der PVG 500 mV/s wurden die höchsten NO-Sensitivitäten bei Temperaturen zwischen 650 und 700 °C gefunden. Diese sinken bei weiterer Steigerung der Temperatur wieder ab, da offenbar ein zweiter kinetischer Prozess bei diesen Temperaturen wirksamer wird. Eine Ursache für diesen Befund lässt sich aus dem Diagramm in Abb. 3 entnehmen. Der Zuwachs des Sauerstoffpartialdruckes durch die NO-Konzentrationssteigerung gemäß Gleichung 1 an der Messelektrode ist für die meisten untersuchten Konzentrationen bei 650 °C deutlich größer als bei 550 und 750 °C. Die Messkurve bei 750 °C legt jedoch nahe, dass noch andere bislang nicht



**Abb. 5:** Abhängigkeit der NO-Peakhöhe von den PVG bei verschiedenen Volumenströmen und NO-Konzentrationen, Sensortemperatur = 750 °C,  $c(\text{O}_2) = 10$  Vol.-ppm.

aufgeklärte Effekte für dieses Verhalten eine Rolle spielen.

Insgesamt lässt sich festhalten, dass die NO-Detektion mittels CV mit maximaler Sensitivität von etwa  $5 \mu\text{A}/\text{Vol.}\cdot\text{ppm}$  und hoher Selektivität gegenüber Sauerstoff bei der Sensortemperatur 650 °C und der PVG 500 mV/s möglich ist.

In Abb. 5 ist der Einfluss des Volumenstroms auf die Höhe der NO-Peaks bei 750 °C Sensortemperatur,  $c(\text{O}_2) = 10$  Vol.-ppm für zwei NO-Konzentrationen dargestellt. Da mit zunehmendem Volumenstrom die Gasgeschwindigkeit im Sensor ansteigt, nimmt der Betrag des Elektrolysestroms im kathodischen Bereich ( $UP < -0,5$  V) zu, da mehr ankommendes  $\text{O}_2$  und NO pro Zeiteinheit umgesetzt werden. Die Höhe der NO-Peaks nimmt in ähnlicher Weise mit dem Volumenstrom zu. Die bei 5 ml/min aufgenommenen Kurven zeigen bei PVG über 500 mV/s bei 50 Vol.-ppm NO und über 700 mV/s bei 100 Vol.-ppm NO zudem einen konstanten Verlauf der Peakhöhe. Dies lässt vermuten, dass neben dem Antransport des Analytes durch den Gasstrom auch eine weitere Limitierung durch eine Oberflächendiffusion vorliegt und somit eine kombinierte Beeinflussung der Peakhöhe durch Volumenstrom und PVG hervorgerufen wird.

## Zusammenfassung

Ein kommerzieller Festelektrolytsensor auf Basis von yttriumoxidstabilisiertem Zirkoniumdioxid wurde mittels zyklischer Voltammetrie im Durchflussmodus betrieben. Es hat sich gezeigt, dass an der Platin-Messelektrode neben Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) auch Stickstoffmonoxid (NO) mittels zyklischer Voltammetrie unter bestimmten Bedingungen selektiv und unabhängig von  $\text{O}_2$  nachgewiesen werden kann.

Die Höhe der gemessenen Peaks steigt nichtlinear mit der NO-Konzentration im Bereich 0 - 300 Vol. ppm zwischen 550 – 750 °C. Während NO-Peaks bei Polarisationsspannungen zwischen -0,3 und -0,6 V auftreten, wurden Sauerstoffreduktionspeaks bei Polarisationsspannungen zwischen -0,1 und -0,3 V gefunden. Während die NO-Sensitivität mit der Sensortemperatur bis etwa 700 °C ansteigt, nimmt sie mit weiterer Temperatursteigerung wieder ab. Die Diffusionslimitierung erfolgt sowohl im Gasstrom als auch auf der Elektrodenoberfläche sodass die Peakhöhe sowohl mit der Scangeschwindigkeit als auch mit dem Gasvolumenstrom zunimmt.

Es konnte nachgewiesen werden, dass mit einem Nernst'schen Festelektrolytsensor voltammetrisch in Nicht-Gleichgewichtsgasen Spuren von NO und  $\text{O}_2$  gleichzeitig mit hoher Selektivität gemessen werden können.

## Literatur

- [1] FISCHER, S. ; POHLE, R. ; MAGORI, E. ; FLEISCHER, M. ; MOOS, R.: Detection of NO by pulsed polarization of Pt I YSZ. *Solid State Ionics* 262 (2014), S. 288–291
- [2] SCHELTER, M. ; ZOSEL, J. ; OELSSNER, W. ; GUTH, U. ; MERTIG, M.: Highly selective solid electrolyte sensor for the analysis of gaseous mixtures. *Journal of Sensors and Sensor Systems* 5 (2016), S. 319-324
- [3] ZHANG, X.: *Electrochemical and structural investigations of a layered Au, Pt-YSZ mixed potential gas sensing electrode*, Technische Universität Dresden, Dissertation, 2018
- [4] RUCHETS, A. ; DONKER, N. ; SCHÖNAUER-KAMIN, D. ; MOOS, R. ; ZOSEL, J. ; GUTH, U. ; MERTIG M.: Selectivity improvement towards hydrogen and oxygen of solid electrolyte sensors by dynamic electrochemical methods *Sensors & Actuators: B. Chemical* 290 (2019) S. 53–58

## Danksagung

Die Arbeiten wurden durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft DFG gefördert. (ZO 139/3-1; MO 1060/30-1). Die Autoren sind für den Inhalt des Beitrages verantwortlich und danken für die Förderung.