

Impedimetrische Untersuchungen an Elektroden Elektrochemischer CO₂-Sensoren

*Stefan Dietrich, Mihails Kusnezoff, Sindy Mosch, Christoph Baumgärtner, Nikolai Trofimenko
Fraunhofer-IKTS Dresden, Winterbergstr. 28, 01277 Dresden
stefan.dietrich@ikts.fraunhofer.de*

Kurzfassung:

Am Fraunhofer-IKTS wurde ein elektrochemischer CO₂-Sensor in kompakter Bauweise entwickelt. Der Sensor zeigt ein sehr gutes Ansprechverhalten auf CO₂-Konzentrationsänderungen im Bereich 0,04..10 Vol.-% in synthetischer Luft. Zur Untersuchung des Einflusses der Elektroden auf die signalbildenden Prozesse wurden impedimetrische Untersuchungen an Testzellen mit vereinfachtem Aufbau durchgeführt.

Key words: gas sensor, carbon dioxide, co2, impedance spectroscopy

Einleitung

Kohlenstoffdioxid (CO₂) hat einen durchschnittlichen Anteil von 0,04 Vol.-% an der Erdatmosphäre. Während es vor allem für Pflanzen eine essentielle Stoffwechselgrundlage darstellt, kann es beim Menschen bereits ab Konzentrationen von ca. 1 Vol.-% toxisch wirken. CO₂ spielt eine große Rolle in zahlreichen Industrieprozessen und trägt unter anderem als Verbrennungsprodukt zur Verstärkung des globalen Treibhauseffekts bei.

Die Notwendigkeiten zur Bestimmung der CO₂-Konzentration sind daher vielfältig: Die Kontrolle von Wachstumsprozessen in der Biotechnologie, die Einhaltung von Schadstoffgrenzwerten in der Luft, oder die Überwachung der menschlichen Atemgase in der medizinischen Diagnostik sind nur ausgewählte Beispiele. Der am Fraunhofer-IKTS entwickelte potentiometrische CO₂-Sensor basiert auf einem Natriumionen-leitenden Festelektrolyt und kann aufgrund des großen Messbereichs für verschiedene Anwendungsfelder genutzt werden. Um ein besseres Verständnis für den Einfluss der gassensitiven Elektroden auf die signalbildenden Prozesse zu erreichen und damit den Grundstein für eine gezielte Optimierung des Sensoraufbaus zu legen, wurden sowohl komplette Sensoren als auch Testzellen mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) untersucht.

Sensoraufbau und Testzellen

Die Sensoren wurden auf Basis eines Natriumionen-leitenden Festelektrolyts (Natrium-β"-Aluminat, NBA) im planaren Design in Dickschichttechnologie aufgebaut und haben eine Größe von 3,0 x 4,0 x 1,0 mm³. Während in der Referenzelektrode ein Komposit aus Natriumsilikat und Gold zum Einsatz kommt, besteht die Messelektrode vorwiegend aus Natriumcarbonat und Gold. Die für die Untersuchungen verwendeten Testzellen sind symmetrische bzw. asymmetrische Zellen, welche aus einem NBA-Substrat (16 x 16 mm²) mit einer Dicke von 1,5 mm bestehen, auf welches im Siebdruckverfahren vorder- und rückseitig Mess- und Referenzelektroden (asymm. Zelle) bzw. jeweils beidseitig Mess- oder Referenzelektroden (symm. Zelle) mit einer Fläche von 12 x 12 mm² abgeschieden wurden (Abb. 1). Alle Elektroden wurden bei Peaktemperaturen zwischen 750 und 850 °C wärmebehandelt.

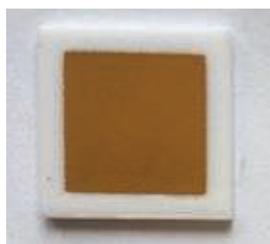


Abb. 1: Symmetrische Zelle

Charakterisierung und Ergebnisse

Sensor und Testzellen wurden in einem Labormessplatz charakterisiert. In Abb. 2 ist das Ansprechverhalten des CO₂-Sensors auf verschiedene CO₂-Konzentrationen in synthetischer Luft bei 500 °C dargestellt.

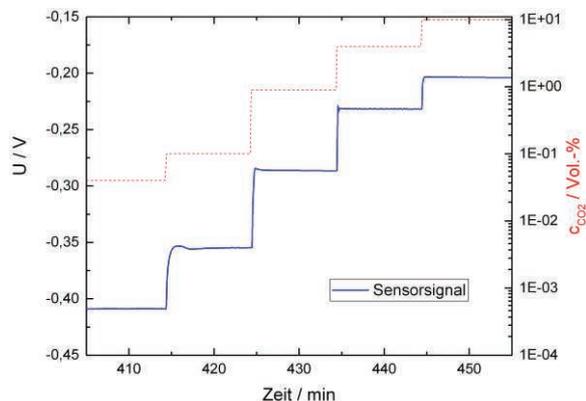


Abb. 2: Ansprechverhalten des CO₂-Sensors

Wie aus Abb. 3 ersichtlich ist, zeigt das Signal in guter Näherung ein Nernst'sches Verhalten.

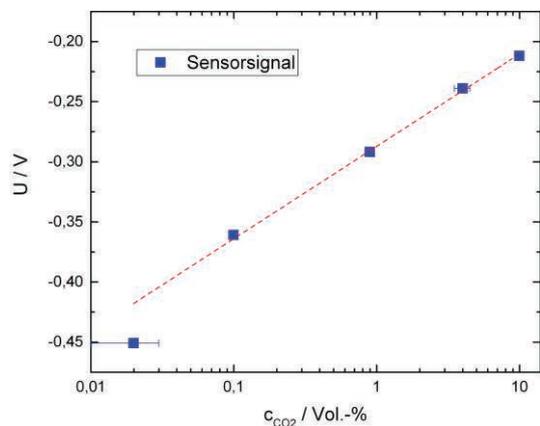


Abb. 3: Ansprechverhalten des CO₂-Sensors

Um das Verständnis für die signalbildenden Prozesse an den gassensitiven Elektroden zu vertiefen, wurde eine Reihe von Untersuchungen mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie an symmetrischen und asymmetrischen Testzellen in einem synthetischen Stickstoff-Sauerstoff-Kohlendioxid – Gasmischung durchgeführt. Als Messparameter wurden die Temperatur ($T = \{450; 500; 550\}$ °C) sowie die O₂- und CO₂-Konzentrationen variiert, die Messungen erfolgten bei der entsprechenden Leerlaufspannung der Testzelle. In Abb. 4 sind

exemplarisch Ergebnisse der EIS-Untersuchungen an einer symmetrischen Testzelle (Messelektrode-Elektrolyt-Messelektrode) als Bode-Plot abgebildet. Die Messungen wurden bei 500 °C an synthetischer Luft mit einer CO₂-Konzentration von 1 Vol. % durchgeführt.

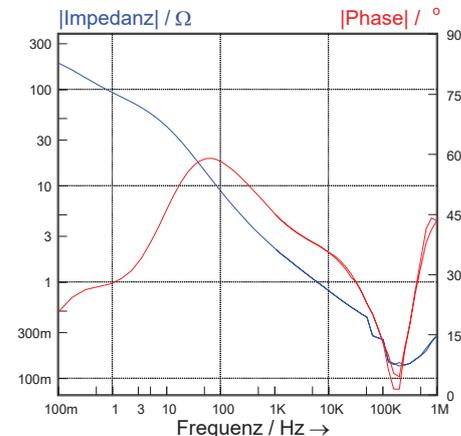


Abb. 4: Impedanzspektrum der symmetrischen Zelle mit Na₂CO₃/Au-Messelektroden.

Während die Impedanz bei hohen Frequenzen von ca. 100 kHz einen sehr niedrigen Wert von <500 mOhm aufweist, steigt sie im niederfrequenten Bereich ($f < 1$ Hz) auf Werte von ca. 200 Ohm an. Die Messungen im hochfrequenten Bereich (> 1 kHz) bilden vor allem die vergleichsweise schnellen Transportmechanismen im Festelektrolyt ab, während im niederfrequenten Messbereich der Beitrag der langsameren Wechselwirkungsmechanismen an den gassensitiven Elektroden dominiert. In Abb. 5 ist der Bode-Plot einer asymmetrischen Testzelle dargestellt, die Messung erfolgte unter denselben Versuchsbedingungen wie in Abb. 4.

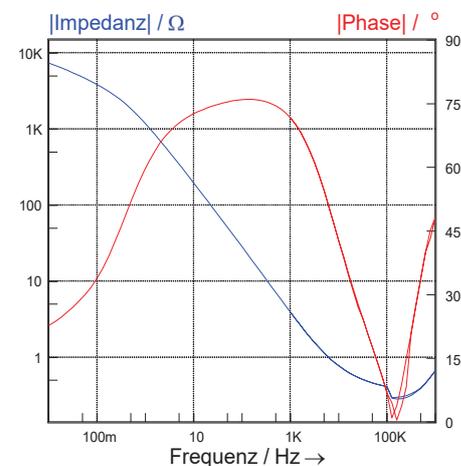


Abb. 5: Impedanzspektrum der Messzelle Na₂CO₃/Au|NBA|Au/Na₂Si₂O₅

Im Vergleich ist hier eine um den Faktor 40 höhere Impedanz im niederfrequenten Bereich erkennbar. Offenbar weist die Referenzelektrode eine wesentlich höhere Impedanz als die Messelektrode auf und dominiert damit das Verhalten der Zelle in diesem Frequenzbereich. Die Ursachen hierfür können sowohl in der Mikrostruktur der Elektrodenschicht selbst, als auch am Interface zwischen Elektrode und Festelektrolyt liegen.

Für das Verständnis der signalbildenden Prozesse lag der Fokus der Untersuchungen jedoch zunächst auf den $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Au}$ -Messelektroden.

In Abbildungen 6 und 7 sind Nyquist-Plots der Messungen am System $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Au}|\text{NBA}|\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Au}$ im Vergleich für unterschiedliche Temperaturen bzw. Gaskonzentrationen gegenübergestellt. Abb. 6 zeigt eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit und einen 45° -Winkel der Tangente an $\text{Im}Z$ im Bereich hoher Frequenzen, welcher in der Regel ein Hinweis auf diffusionsbedingte Impedanzanteile ist (bspw. Warburg- oder Nernst-Impedanz). Weiterhin ist eine Zunahme von $\text{Im}Z$ zu niedrigen Frequenzen zu erkennen.

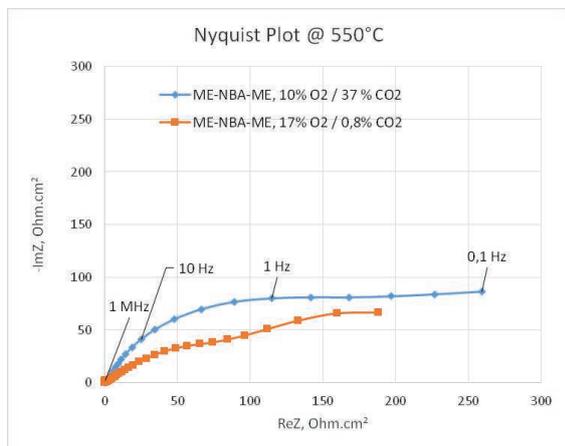


Abb. 6: Nyquist-Plot der symmetrischen Zelle $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Au}|\text{NBA}|\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Au}$ für 2 verschiedene Gaskonzentrationen

In Abb. 7 zeigt sich ein ähnliches Bild: Neben einer deutlichen Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis $\text{O}_2:\text{CO}_2$ ist auch hier bei hohen Frequenzen ein 45° -Winkel erkennbar. Der Verlauf von $\text{Im}Z$ bei niedrigen Frequenzen wirft jedoch zahlreiche Fragen auf.

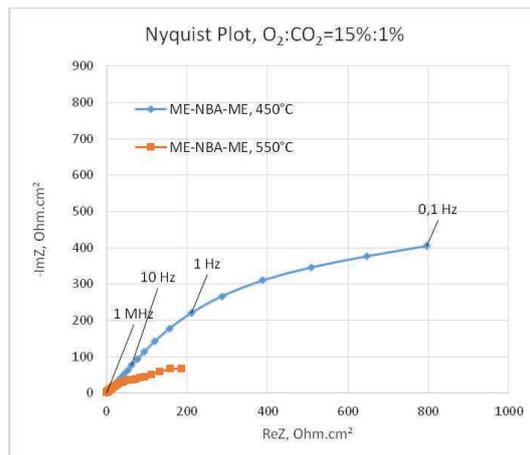


Abb. 7: Nyquist-Plot der symmetrischen Zelle $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Au}|\text{NBA}|\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Au}$ für 2 verschiedene Temperaturen

Für die weitere Auswertung wurde ein Ersatzschaltbild erstellt (Abb. 8a), welches aus drei Hauptkomponenten besteht: Dem Widerstand des Festelektrolyten (r_{ion}), einem RC-Glied für die angrenzende Doppelschicht (Ladungsaustausch-Widerstand r_{ct} und Doppelschicht-Kapazität C_{dl} sowie Warburg-Impedanz als Diffusionsbeitrag) sowie einem weiteren RC-Glied für die Gasadsorption (wiederum Ladungsaustausch-Widerstand r_{ct} und Kapazität C_{AD}).

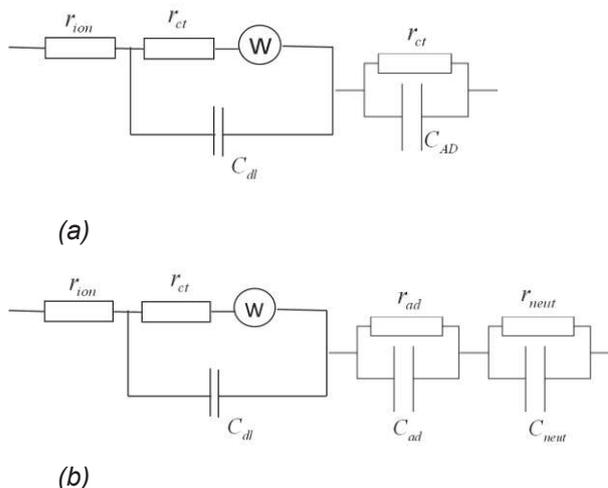


Abb. 8: Ersatzschaltbilder für Fit der Messdaten

Auf Basis des Ersatzschaltbilds wurden Fits für einen Teil der Messdaten erstellt (Thales-Software). In Abb. 9 sind exemplarisch Messdaten sowie Fitkurve dargestellt. Es kann eine sehr gute Übereinstimmung der simulierten Daten mit den Messdaten festgestellt werden.

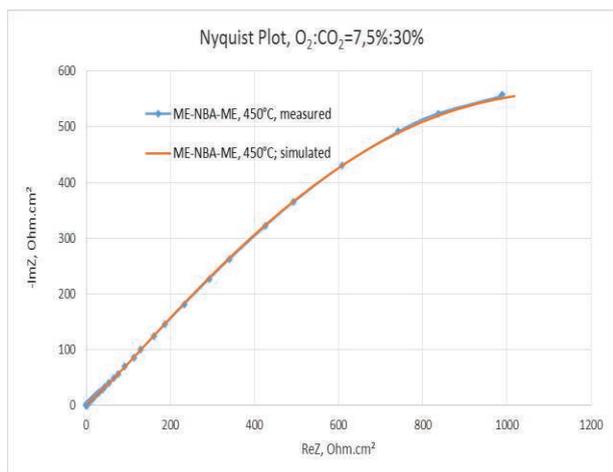
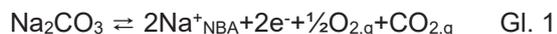
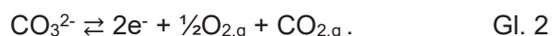


Abb. 9: Exemplarische Darstellung des Fits der Messdaten

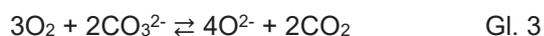
Für die Beschreibung der in Abb. 6 und 7 dargestellten Messwerte erweist sich das genutzte Ersatzschaltbild jedoch als nicht geeignet. Ein vielversprechender Lösungsansatz ergibt sich aus dem Vergleich des verwendeten Systems mit dem der Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle (MCFC), für welches die Sauerstoff-Reduktion in Karbonatschmelzen mit Goldelektrode ausführlich untersucht wurde. Die Bruttoreaktion an der Messelektrode des CO₂-Sensors wird wie folgt dargestellt



Die Bruttoreaktion auf der Kathodenseite der MCFC ist die gleiche und beinhaltet CO₃²⁻ als ionenleitende Spezies:

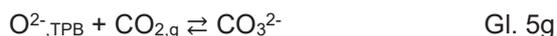
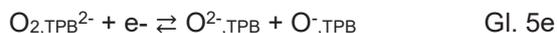
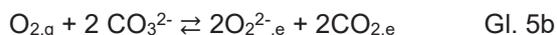


Der Unterschied zwischen beiden Systemen besteht darin, dass im CO₂-Sensor keine flüssige Karbonatschmelze vorliegt und die elektrochemische Kette über Na⁺-Ionen und nicht über CO₃²⁻-Ionen geschlossen wird. Zahlreiche Arbeiten haben sich mit der Aufklärung der elektrochemischen Prozesse in der MCFC-Kathode beschäftigt [1]. In der kürzlich veröffentlichten Arbeit von Melendez-Ceballos et al. [2] werden die unterschiedlichen Reaktionsmechanismen beschrieben und bewertet, dabei wird der *Superoxid-Mechanismus* als wahrscheinlichster Reaktionspfad beschrieben:

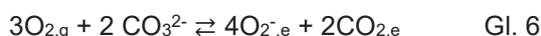


Die notwendige Bedingung für diese Reaktion ist die Löslichkeit und Diffusion von Sauerstoffspezies (O₂⁻,e) und Kohlendioxid

(CO₂,e) in der Karbonatschmelze. Nachfolgend sind die Teilschritte der MCFC-Kathodenreaktion nach [3] dargestellt:



Sauerstoffspezies (O₂⁻,e) und gelöstes Kohlendioxid (CO₂,e) werden auf der Oberfläche gebildet (Bruttogleichung aus Gl. 5b - 5c)



und diffundieren millimetertief in der Karbonatschmelze zur elektrochemisch aktiven Grenzfläche (TPB).

Gl. 5d bis 5f stellen die Sauerstoffreduktion an der TPB dar und beschreiben die Ladungsübertrittreaktion. Zwischen Schritten 5b/5c und 5d findet eine (langsame) Diffusion von Spezies im Elektrolyt statt, welche die elektrochemische Reaktion an der TPB hemmt. Bei hohen CO₂-Partialdrücken findet man im niederfrequenten Impedanzbereich der MCFC-Kathode ein zusätzliches Signal, das mit steigendem pCO₂ steigt und der s.g. Neutralisierungsreaktion („Rekombination“) von O₂²⁻,TPB-Spezies zu CO₃²⁻ zugeordnet wird (entsprechender Halbbogen im Spektrum zeichnet sich durch eine hohe spezifische Kapazität von 0,3..3 F/cm²) aus. Aus diesem Grund wird für die Beschreibung der Reaktion in der MCFC ein Ersatzschaltbild wie in Abb. 8b dargestellt verwendet [4]. Dabei beschreibt R_i die Na⁺-Ionenleitung in der Elektrode und im Elektrolyten, das Randle-Element die diffusionsgehemmte Reaktion an der TPB und das RC-Glied die Neutralisierungsreaktion.

Beim Übertragen dieser Erkenntnisse auf das System der Na₂CO₃-Au-Elektrode (siehe schematische Gefügedarstellung in Abb. 10) ergibt sich folgendes Bild: Sowohl Sauerstoffspezies als auch CO₂ sind in der die Au-Partikel umgebenden Na₂CO₃-Phase löslich und können von der Elektrodenoberfläche zu den aktiven Grenzflächen zwischen Au und Na₂CO₃ diffundieren, wo die eigentliche signalbildende Reaktion unter Aufnahme von Na⁺ aus dem Festelektrolyt stattfindet. Der Na⁺-Transport im Elektrolyt und in Na₂CO₃ kann als sehr schnell angesehen werden, die Gesamtreaktion wird ebenfalls durch die Diffusion von gelösten Spezies im Na₂CO₃ als

geschwindigkeitsbestimmendem Schritt kontrolliert.

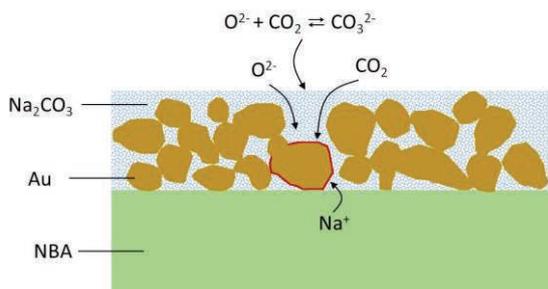


Abb. 10: Schematische Darstellung des Elektrodengefüges

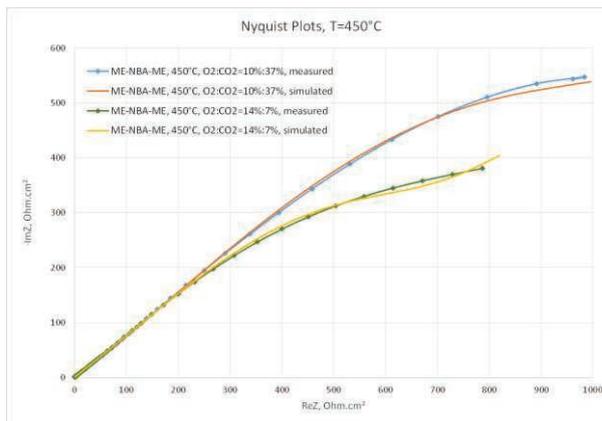
Falls in der Au/Na₂CO₃-Elektrode die Reaktion ebenfalls gemäß Gl. 6 abläuft, ist eine proportionale pO₂-Abhängigkeit ($\sim(pO_2)^{0,75}$) und inverse pCO₂-Abhängigkeit ($\sim(pCO_2)^{-0,5}$) des Polarisationswiderstandes zu erwarten. Abbildung 11 zeigt die Änderung der Impedanzkurven bei pO₂- und pCO₂-Änderung im trockenen Gasgemisch.

Mit steigendem pCO₂ steigt die Impedanz der symmetrischen Zelle und es kommt zur Ausbildung eines zusätzlichen Peaks im niederfrequenten Bereich (entspricht Gl. 5g). Der Versuch, diese Impedanzdaten mit dem Ersatzschaltbild aus Abbildung 8a auszuwerten, schlug fehl. Daher lag es nahe, die Anwendbarkeit des Ersatzschaltbilds aus Abb. 8b zu prüfen.

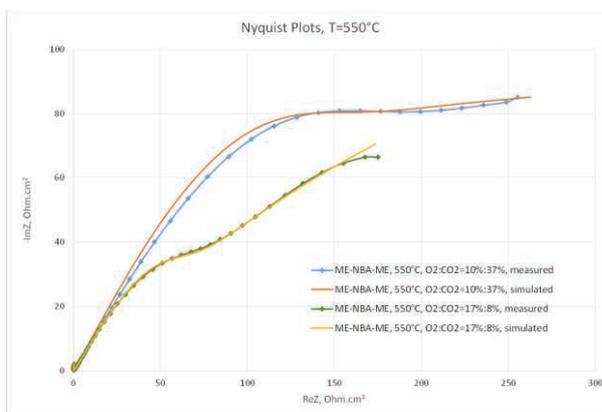
Die Ergebnisse der entsprechenden Kurvenfits sind ebenfalls in Abb. 11 dargestellt, die Fitparameter sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Übersicht Fitparameter

T	O ₂ :CO ₂	R _{ion}	R _{NBA}	W	R _{ct}	C _{dl}	n _{dl}	R _{ad}	C _{ad}	n _{ad}	R _{neut}	C _{neut}	n _{neut}
°C	%	Ohm	Ωcm ²	Ωs ^{-1/2} cm ²	Ωcm ²	μF/cm ²		Ωcm ²	μF/cm ²		Ωcm ²	μF/cm ²	
450	10,0:37,0	0,59	0,37	421,1	1,07	13,7	0,9	70,5	49,4	0,57	558,5	671	0,95
550	10,0:37,0	0,33	0,32	36,5	0,55	36,9	0,9	188,3	176,1	0,63	101,1	331	0,9
450	14,0:7,0	0,64	0,37	404,3	1,29	14,8	0,9	86,8	49,4	0,57	315,8	562,1	0,95
550	17,0:8,0	0,3	0,32	40,8	0,39	41,4	0,9	150,9	149,3	0,57	36,8	413,8	0,95



(a)



(b)

Abb. 11: Impedanzspektren und Fit-Kurven

Die gewonnenen Werte liegen in der Größenordnung der aus der Literatur bekannten Werte für Doppelschichtkapazität, Durchtrittswiderstand (welcher deutlich geringer als der Diffusionswiderstand ist) und Kapazität der Neutralisierungsreaktion. Das neu eingeführte R-CPE-Element hat n-Werte, die im Bereich 0,573...0,631 liegen, was einer Parallelschaltung von Warburg-Impedanz und einem Widerstand gleichwertig ist (s.g. Gerischer-Impedanz bzw. Impedanz der sphärischen Diffusion).

Obwohl insgesamt eine qualitativ gute Übereinstimmung mit dem Reaktionsmechanismus der Sauerstoffreduktion in der MCFC-Kathode gefunden wurde, ist bei der Temperaturabhängigkeit der Diffusionsprozesse (Randle-Impedanz) und des R-CPE-Glieds aufgefallen, dass der Widerstandswert (R) bei sinkender Temperatur sinkt. Aus unserer Sicht ist dieser Effekt der Näherung der Diffusionsimpedanz durch die Beschreibung mit zwei Elementen im Ersatzschaltbild geschuldet. Falls man die Widerstände beider Impedanzen zusammenrechnet, ist insgesamt ein Anstieg des Widerstands mit sinkender Betriebstemperatur zu beobachten.

Zusammenfassung

Detaillierte Untersuchungen der Impedanz des Festelektrolyt-CO₂-Sensors zeigen, dass der Sensorwiderstand durch die Au/Na₂SiO₅-Referenzelektrode dominiert wird. Um die signalbildenden Prozesse in der Messelektrode zu untersuchen, wurden Zellen der Konfiguration Au/Na₂CO₃|NBA|Au/Na₂CO₃ hergestellt und mittels Impedanzspektroskopie untersucht. Es hat sich gezeigt, dass sich Na₂CO₃ auch im festen Zustand ähnlich wie in der Karbonatschmelze (MCFC) verhält. Die Impedanz der Messzelle konnte mit dem Ersatzschaltbild in Abb. 8b sehr gut beschrieben werden. Folgende Reaktionen sind im Impedanzspektrum sichtbar: (a) Na⁺-Ionenleitung durch Festelektrolyt und Elektroden; (b) diffusionsgehemmte Ladungsdurchtrittsreaktion (Randle-Impedanz mit zusätzlichem R-CPE-Glied) und (c) Neutralisierungsreaktion. Auf Basis des gewonnenen Verständnisses der elektrochemischen Prozesse soll nun das Verhalten der Elektrode optimiert werden.

Literaturquellen

- [1] P. Tomczyk, M. Mosiałek, Investigation of the oxygen electrode reaction in basic molten carbonates using electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochimica Acta* 46, 3023–3032 (2001), 10.1016/S0013-4686(01)00522-9
- [2] A. Meléndez-Ceballos, V. Albin, V. Lair, A. Ringuedé, M. Cassir, A kinetic approach on the effect of Cs addition on oxygen reduction for MCFC application, *Electrochimica Acta* 184, 295–300 (2015), 10.1016/j.electacta.2015.10.057
- [3] J. D. Fehribach, Diffusion-Reaction-Conduction Processes in Porous Electrodes, *WPI Technical Report MS-06-00-01* (2000), 10.1017/S0956792501004454
- [4] M. Mohamedi, Y. Hisamitsu, Y. Ono, T. Itoh, I. Uchida, Effect of molten carbonate composition on oxygen reduction under pressurized conditions: cyclic voltammetry and equivalent circuit analysis, *Journal of Applied Electrochemistry* 30, 1397–1404 (2000), 10.1023/A:1026539032082