

Messung und Regelung des Sauerstoffpartialdrucks im Bereich von 10^{-3} bis 10^{-20} bar

Michal Schulz¹, Christian Stenzel² und Holger Fritze¹

¹ Institut für Energieforschung und Physikalische Technologien, Technische Universität Clausthal, Am Stollen 19B, 38640 Goslar

² Astrium – Space Transportation, Department TO5, 88039 Friedrichshafen

Zusammenfassung

Zur Messung des Sauerstoffpartialdrucks (p_{O_2}) bei höheren Temperaturen werden verschiedene Sensoren entwickelt und miteinander verglichen. Ein potentiometrischer Sensor, der auf dem Prinzip einer Konzentrationszelle basiert, verfügt im Messbereich von 10^{-24} bis 10^0 bar über eine kurze Reaktionszeit und eine sehr gute Auflösung von $\Delta \log(p_{O_2}/1 \text{ bar}) < 0,003$. Zur Regelung des Sauerstoffpartialdrucks werden zwei verschiedene Ansätze verfolgt. Ein Redoxsystem ermöglicht die Einstellung des p_{O_2} im Bereich von 10^{-6} bis 10^{-3} bar. Demgegenüber weist eine Sauerstoff-Ionenpumpe einen sehr weiten Regelungsbereich und eine Genauigkeit von $\Delta \log(p_{O_2}/1 \text{ bar}) < 0,02$ auf. Eine Kombination von potentiometrischem Sensor und Sauerstoff-Ionenpumpe erlaubt die Regelung des p_{O_2} innerhalb des im Titel genannten Bereiches mit einer Auflösung von $\Delta \log(p_{O_2}/1 \text{ bar}) < 0,02$.

1 Einleitung

Die Untersuchung von Materialeigenschaften bei höheren Temperaturen erfordert oft die Kenntnis des Sauerstoffpartialdrucks. Ein Beispiel bildet die Bestimmung von Viskosität und Oberflächenspannung mit Hilfe von Schwebeschmelzversuchen. Bei diesem Verfahren wird eine Metallprobe mittels eines elektrischen Wechselfeldes zum Schweben gebracht, geschmolzen und das Abklingen von Oszillationen beobachtet. Die berührungslose Messung vermeidet den Eintrag von Verunreinigungen aus dem Tiegelmaterial [1]. Dennoch kann die Oxidation der Oberfläche und die Diffusion von Sauerstoff in das Material die zu untersuchenden Eigenschaften stark beeinflussen. Je nach Material und Temperatur kann eine nicht vernachlässigbare Oxidschicht bereits bei einem p_{O_2} von weniger als 10^{-20} bar entstehen.

Herkömmliche Messverfahren zur Bestimmung des p_{O_2} bei höheren Temperaturen, wie zum Beispiel optische bzw. photoakustische Methoden, sind ungeeignet, da die Nachweisgrenze solcher Systeme im Bereich von 10^{-6} bar bis günstigstenfalls 10^{-9} bar liegt. Darüber hinaus beziehen sich derartige Messungen auf die Konzentration des Sauerstoffs und nicht auf die Aktivität, welche bei höheren Temperaturen die entscheidende Größe ist. Auch resistive und amperometrische Messverfahren sind auf Grund eines zu geringen Messbereiches bzw. einer nicht ausreichenden Nachweisgrenze nur bedingt geeignet. Demzufolge wird ein potentiometrischer Sensor favorisiert, welcher sich für die Messung des Sauerstoffpartialdrucks im Bereich von 10^{-24} bis 10^0 bar eignet.

Mit Hilfe konventioneller Gasmischsysteme kann eine p_{O_2} -Regelung nicht im gesamten angestrebten Bereich von 10^{-24} bis 10^0 bar realisiert werden. Oberhalb von 10^{-7} bar ist das Ziel durch die Zumischung von Sauerstoff zu Inertgasen wie Argon erreichbar. Puffergemische wie beispielsweise CO/CO₂ oder H₂/H₂O ermöglichen die Einstellung des p_{O_2} unterhalb 10^{-15} bar. In beiden Fällen werden üblicherweise mechanische Massenflussregler eingesetzt, welche über eine Auflösung von lediglich 50 mm³/min verfügen. Letzteres ist in der Nähe der stöchiometrischen Zusammensetzung der o. g. Gasmische nicht ausreichend, da dort geringste Fluktuationen der Gaskonzentrationen zu einer starken Verschiebung des p_{O_2} führen.

2 Messung des Sauerstoffpartialdrucks

2.1 Potentiometrischer Sensor

Ein potentiometrischer Sensor wandelt die Differenz der Aktivitäten von durch einen Festkörperelektrolyten getrennten Gasvolumen in eine elektrische Spannung. Als Elektrolyt wird üblicherweise Yttrium-

stabilisiertes Zirkonoxid (YSZ) verwendet. Die temperaturabhängige elektromotorische Kraft (EMK) einer solchen Zelle ergibt sich aus der Nernst-Gleichung

$$\Delta U(T) = \frac{RT}{4F} \ln\left(\frac{p_{\text{O}_2}^{\text{ref}}}{p_{\text{O}_2}^{\text{gas}}}\right), \quad (1)$$

wobei R die Gaskonstante, T die Temperatur und F die Faradaykonstante sind. Die Sauerstoffpartialdrücke in dem zu untersuchenden Gas und im Referenzgas sind mit $p_{\text{O}_2}^{\text{gas}}$ und $p_{\text{O}_2}^{\text{ref}}$ bezeichnet.

Da die EMK der Zelle nur von den Sauerstoffaktivitäten und der Temperatur abhängt, benötigt der Sensor im Prinzip keine Kalibrierung. Voraussetzung ist die genaue Kenntnis der Zellentemperatur. Auf Grund des logarithmischen Zusammenhangs zwischen dem Sauerstoffpartialdruck und der EMK ermöglicht der Sensor die Bestimmung des p_{O_2} mit einer Genauigkeit, die nicht von der Größenordnung des p_{O_2} abhängt.

2.2 Resistiver Sensor

Im Fall eines resistiven Sensors wird eine dünne Metalloxidschicht als aktive Komponente eingesetzt. Auf Grund der De- bzw. Adsorption von Sauerstoff ändert sich der Widerstand der Schicht als Funktion des p_{O_2} in der umgebenden Atmosphäre. Sobald der Sauerstoffpartialdruck absinkt, wird das Metalloxid (teil-)reduziert, so dass Ladungsträger wie Elektronen zum Beispiel entsprechend $\text{O}_\text{O}^\times \leftrightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet} + 2e^-$ gebildet werden. Mit abnehmendem p_{O_2} steigt die Konzentration der Leerstellen $[\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}]$. Zum Ausgleich der positiven Ladung dienen Elektronen. Diese sind üblicherweise mobil und tragen somit zur Leitfähigkeit σ bei. Daraus ergibt sich zwischen dem p_{O_2} und σ die Relation $\sigma = \text{const } p_{\text{O}_2}^n$, wobei n von der Reaktion abhängt und beim o. g. Beispiel $n = -1/6$ gilt.

Da der Widerstand von den Schichteigenschaften wie Schichtdicke, Dichte, Stöchiometrie und damit auch vom Sauerstoffpartialdruck abhängt, ist eine Kalibrierung mit Hilfe eines anderen Sensors (z. B. eines potentiometrischen Sensors) erforderlich. Das Sensormaterial muss dabei passend zum Messbereich gewählt werden. Ceroxid (CeO_2) zeigt eine ausgeprägte p_{O_2} -Abhängigkeit der Leitfähigkeit für Sauerstoffpartialdrücke von 10^{-4} bis 10^0 bar. Durch eine leichte Pr-Dotierung kann dieser Bereich bis auf 10^{-7} bar erweitert werden [2].

2.3 Resonanter Sensor

Ein resonanter Sensor entspricht einer Mikrowaage, bei der auf eine Seite eines Dickenschwingers eine dünne Sensorschicht aufgetragen wird. Die Masse dieser Schicht ändert sich auf Grund von chemischen Reaktionen bzw. der Adsorption von Gasparkeln als Funktion des p_{O_2} . Dies spiegelt sich in einer Verschiebung der Resonanzfrequenz f_r wider. Der Zusammenhang zwischen Änderung von Masse Δm und Resonanzfrequenz Δf ist als Sauerbrey-Gleichung bekannt $\Delta f/f_r = -\Delta m/m$ [3]. Da die relative Resonanzfrequenzverschiebung mit einer sub-ppm Genauigkeit bestimmt werden kann, ermöglicht das Verfahren eine sehr präzise Bestimmung der Masse. Es kann die Adsorption von einzelnen Monolagen nachgewiesen werden.

3 Regelung des Sauerstoffpartialdrucks

3.1 Sauerstoff-Ionenpumpe

Eine Sauerstoff-Ionenpumpe basiert auf einem Ionenleiter. Die Arbeitstemperatur ist so gewählt, dass die Mobilität der O^{2-} -Ionen für den elektrischen Transport ausreichend, die elektronische Leitfähigkeit aber immer noch vernachlässigbar ist. In diesem Fall hängt der Sauerstofffluss durch den Ionenleiter mit dem angelegten elektrischen Strom I entsprechend $J_{\text{O}_2} = I/4F$ zusammen [4]. Unter Annahme, dass der durch den aufgeprägten elektrischen Strom verursachte Sauerstofffluss deutlich geringer als der Gesamtgasfluss J_{tot} durch die Pumpe ist, ergibt sich der Zusammenhang $p_{\text{O}_2} = p_{\text{O}_2}^0 + p_{\text{tot}} J_{\text{O}_2}/J_{\text{tot}}$ zwischen dem Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} , dem Gesamtdruck p_{tot} und dem Pumpenstrom, wobei $p_{\text{O}_2}^0$ sich auf den Sauerstoffpartialdruck am Eingang der Pumpe bezieht.

In **Bild 1** ist eine Kombination von Sauerstoff-Ionenpumpe und potentiometrischem Sensor dargestellt. Der elektrische Strom wird zwischen den beiden großen Elektroden angelegt, um den Sauerstoff aus der Umge-

bung in das Messgas (oder umgekehrt) zu transportieren. Eine zusätzliche kleine Elektrode bildet gemeinsam mit der inneren Elektrode den potentiometrischen Sensor.

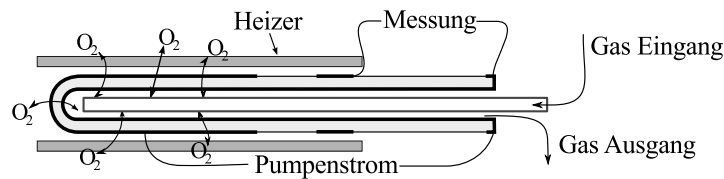


Bild 1 Schematische Darstellung der Sauerstoff-Ionenpumpe mit potentiometrischem Sensor. Das Trägergas strömt durch die heiße Zone, wo durch das Anlegen eines elektrischen Stromes die Konzentration von Sauerstoff erhöht bzw. verringert wird. Eine zusätzliche Elektrode liefert die Information über den Sauerstoffpartialdruck im austretenden Gas.

3.2 Metalloxid-Puffer

Das zweite System zur Regelung des Sauerstoffpartialdrucks basiert auf einem Redoxgleichgewicht. Hier wird ein Puffergemisch zweier unterschiedlicher fester Oxide, speziell CuO und Cu₂O, verwendet. Bei höheren Temperaturen bildet sich zwischen den beiden Verbindungen ein Gleichgewicht entsprechend $4\text{CuO} \leftrightarrow 2\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2$ mit einer Gleichgewichtskonstante $K(T) = p_{\text{O}_2}[\text{Cu}_2\text{O}]^2[\text{CuO}]^{-4}$, die insbesondere von der Temperatur abhängt. Wenn ein Gas durch das Gemisch geleitet wird, so stellt sich der Sauerstoffpartialdruck entsprechend der gewählten Temperatur ein. Voraussetzung ist, dass keine Sättigungseffekte wie das komplette Aufbrauchen des Puffers auftreten. Wird die Temperatur geändert, so stellt sich ein neues Gleichgewicht ein.

4 Messungen und Ergebnisse

Es sind drei unterschiedliche Sauerstoffsensoren und zwei Systeme zur Regelung des Sauerstoffpartialdrucks realisiert worden. Die einseitig geschlossenen mit 8% Yttrium dotierten Zirkonoxidröhrchen dienen als Ionenpumpe bzw. potentiometrischer Sensor und wurden durch die Fa. Metrotec GmbH, Kirchheim, angefertigt. Der resistive Sensor besteht aus 0,25% Pr-dotiertem Ceroxid, welches auf einem Al₂O₃ Einkristall mittels Laserablation abgeschieden wird. Da die maximale Arbeitstemperatur einer Quarz-Mikrowaage bei etwa 450 °C liegt, basiert der resonante Sensor auf dem hochtemperaturstabilen piezoelektrischen Einkristall Langasit (La₃Ga₅SiO₁₄, LGS) [5]. Sämtliche Sensoren und die Sauerstoff-Ionenpumpe werden bei 600 °C betrieben. Letztere ist mit einer Elektronik ausgestattet, die für die Regelung der Temperatur, die Bereitstellung des Pumpenstromes und der Messung der elektromotorischen Kraft zuständig ist. Der Pumpenstrom, dessen Polarität umgeschaltet werden kann, beträgt maximal 40 mA. Das Redox-System wird mit jeweils 50 g CuO und Cu₂O in Form kleiner Kugeln beladen. Beim Betrieb wird die Temperatur dieser Charge zwischen 550 und 800 °C variiert.

4.1 Messung des Sauerstoffpartialdrucks

Das Ergebnis der Sauerstoffpartialdruckeinstellung und -messung mit verschiedenen Sensoren ist in **Bild 2** zusammengefasst. Der potentiometrische Sensor verfügt über den größten Messbereich und eine sehr gute Auflösung von $\Delta \log(p_{\text{O}_2}/1 \text{ bar}) < 0,003$. Weiterhin zeichnet er sich durch die größte Langzeitstabilität aus. Der resistive Sensor weist eine Messauflösung von $\Delta \log(p_{\text{O}_2}/1 \text{ bar}) < 0,02$ auf, wobei eine sehr lange Reaktionszeit von über 30 Minuten die Anwendungsmöglichkeiten begrenzt (Bild 2b). Der resonante Sensor (Bild 2c) zeichnet sich durch eine kurze Reaktionszeit aus, die mit der des potentiometrischen Sensors vergleichbar ist. Dem gegenüber ist aber die Messgenauigkeit von $\Delta \log(p_{\text{O}_2}/1 \text{ bar}) < 0,1$ deutlich geringer.

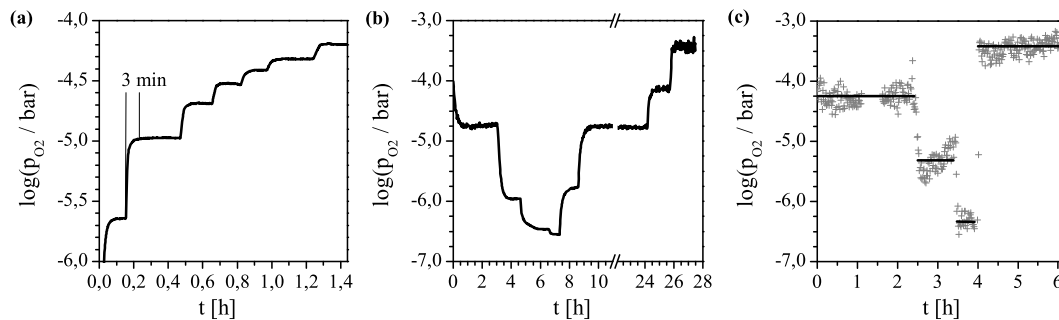


Bild 2 Messung unterschiedlicher Sauerstoffpartialdrücke mittels verschiedener Festkörpersensoren: potentiometrisch (a), resistiv (b) und resonant (c).

4.2 Regelung des Sauerstoffpartialdrucks

Die Charakteristik beider Sauerstoffregelungssysteme ist in **Bild 3** zusammengefasst. Die Ionenpumpe (Bild 3a) erlaubt eine p_{O_2} -Einstellung im Bereich von 10^{-20} bis 10^{-3} bar. Bei Zugabe von Wasserstoff bzw. Sauerstoff mit Hilfe eines Massenflussreglers lassen sich auch kleinere bzw. größere Werte einstellen. Die Sauerstoff-Ionenpumpe weist eine Auflösung von mindestens $0,001 \text{ mm}^3/\text{min}$ auf, welche die Regelung des Sauerstoffpartialdrucks auch in der Nähe der stöchiometrischen Zusammensetzung der Puffergase ermöglicht. Das auf dem Kupferoxid-Puffer basierende System ist in der Lage, den p_{O_2} im Bereich von 10^{-6} und 10^{-3} bar einzustellen (Bild 3b). Dabei beträgt die Einstellzeit bis zu 3 Stunden. Da die Stoffmengen der beiden Oxide begrenzt sind, kommt es bei einem längeren Betrieb zu einer Sättigung des Gemisches und somit zu einer begrenzten bzw. instabilen Regelung des p_{O_2} .

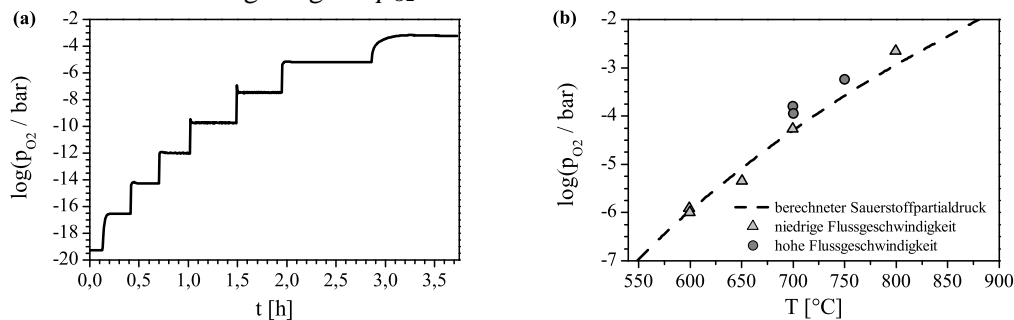


Bild 3 Regelungsbereich der Sauerstoff-Ionenpumpe (a). Sauerstoffpartialdruck geregelt mit einer Pumpe, welche auf dem Redoxgleichgewicht zweier Oxide beruht sowie berechneter Sauerstoffpartialdruck (b).

5 Zusammenfassung

Der potentiometrische Sensor zeichnet sich durch eine sehr gute Auflösung und einen weiten Messbereich für den Sauerstoffpartialdruck aus. Die Sauerstoff-Ionenpumpe weist eine hohe Einstellgenauigkeit sowie eine verhältnismäßig kurze Ansprechzeit auf. Die Kombination eines Massenflussreglers, einer solchen Ionenpumpe und eines potentiometrischen Sensors ermöglicht die präzise Regelung des Sauerstoffpartialdrucks im Bereich von 10^{-24} bis 10^0 bar.

Literatur

- [1] I. Egry, Surface tension measurements of liquid metals by the oscillating drop technique, *Journal of Materials Science*, 26, 1991, S. 2997–3003.
- [2] T. S. Stefanik, H. L. Tuller, Ceria-based gas sensors, *Journal of the European Ceramic Society*, 21, 2001, S. 1967–1970.
- [3] G. Sauerbrey, The use of quartz crystal oscillators for weighing thin layers and for microweighing, *Zeitschrift für Physik*, 155, 1959, S. 206–222.
- [4] J. Fouletier, E. Siebert, A. Caneiro, Accurate monitoring of low oxygen activity in gases with conventional oxygen gauges and pumps, *Advances in Ceramics*, 12, 1984, S. 618–628.
- [5] H. Fritze, High-temperature bulk acoustic wave sensors, *Measurement Science and Technology*, 22, 2011, 12002/S. 1–28.