

# Einfluss der Elektrodenmorphologie auf die NO-Detektion mittels Pulspolarisation

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

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

<sup>2</sup>Kurt-Schwabe-Institut für Mess- und Sensortechnik e.V. Meinsberg, Waldheim, Deutschland

<sup>3</sup>Fakultät Chemie und Lebensmittelchemie, Technische Universität Dresden,  
Dresden, Deutschland

Kontakt: [funktionsmaterialien@uni-bayreuth.de](mailto:funktionsmaterialien@uni-bayreuth.de)

## Einleitung

Die meisten elektrochemischen Sensoren zur Detektion von Stickoxiden ( $\text{NO}_x$ , d.h.  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$ ) basieren auf stationären Prinzipien. Beispiele hierfür sind der amperometrische  $\text{NO}$ -Sensor oder potentiometrische Mischpotential-Sensoren [1,2]. Diese Prinzipien haben gemeinsam, dass die Sensoren bei einer konstanten Analytgaskonzentration ein zeitinvariantes Messsignal in Form eines Stromes oder einer Spannung liefern. Dynamische Methoden wie die Cyclovoltammetrie [3] oder die hier verwendete Pulspolarisation [4] verwenden dagegen die dynamische Antwort des Sensors auf eine externe Anregung als Sensorsignal. Dies verspricht, zusätzliche Informationen zu liefern und dadurch insbesondere die Selektivität der Sensoren zu verbessern.

## Pulspolarisation

Die hier untersuchte Variation der Pulspolarisation verwendet das bekannte System  $\text{Pt}|\text{YSZ}$  als Sensoraufbau. Durch zyklisches Anlegen einer Polarisationsspannung  $U_{\text{Pol}}$  wird der Sensor jeweils eine definierte Dauer  $t_{\text{Pol}}$  polarisiert (Abb. 1). Anschließend wird der Sensor von der Spannungsquelle getrennt und die Selbstentladung des Sensors eine ebenfalls definierte Zeitspanne lang  $t_{\text{Entladung}}$  gemessen. Nach dieser Entladung wird der Sensor erneut, allerdings mit negativem Vorzeichen, mit  $U_{\text{Pol}}$  polarisiert und dann wieder entladen. Dieses zyklische alternierende Laden und Entladen des Sensors wird kontinuierlich fortgesetzt. Es konnte gezeigt werden, dass die Selbstentladung des Sensors bei Anwesenheit von Stickoxiden

deutlich und selektiv beschleunigt wird [4]. Diese beschleunigte Selbstentladung kann zur Stickoxiddetektion verwendet werden, indem die Spannungen zu einem festen Zeitpunkt der Selbstentladung  $U_{\text{Signal}}$  ausgewertet werden. Aufgrund der schnelleren Entladung liegen diese Spannungswerte bei Anwesenheit von  $\text{NO}$  niedriger als ohne  $\text{NO}$ . Neben der guten Selektivität hat diese Methode den Vorteil, dass keine Referenzatmosphäre benötigt wird. Allerdings sind die Prozesse, die zum Sensorsignal führen, noch nicht vollständig verstanden. Ein wesentlicher Aspekt der verwendeten Sensoren ist die Beschaffenheit der Elektroden. Diese Einflüsse sollen hier untersucht werden.

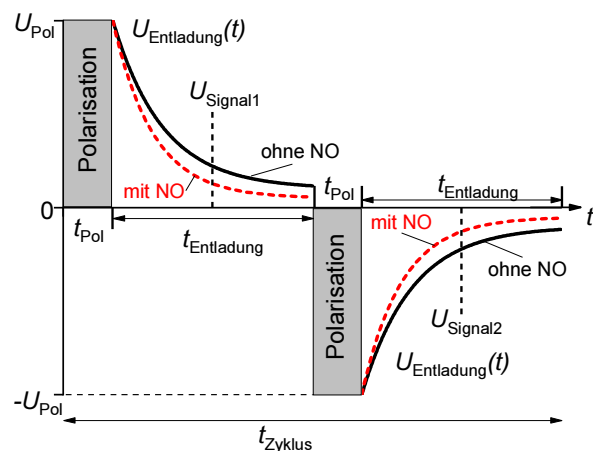


Abb. 1: Schematischer Ablauf eines Pulspolarisationszyklus

## Experimentelles

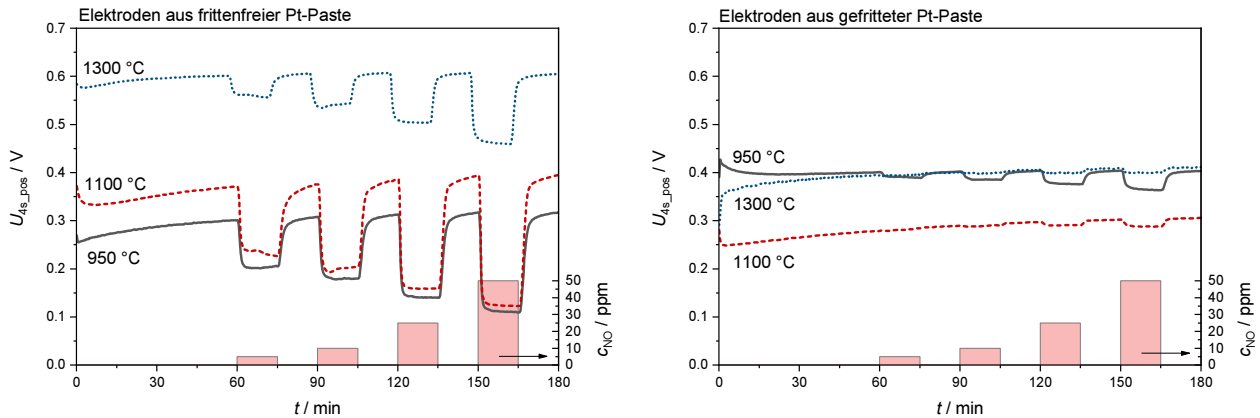


Abb. 2: Sensorsignal der Sensoren a) mit frittenfreier und b) mit gefritteter Pt-Paste

Zur Untersuchung des Einflusses der Elektrodenmorphologie auf das Sensorverhalten wurden die Elektroden mittels Siebdruck mit zwei verschiedenen Pt-Pasten (frittenfrei und mit Fritte) beidseitig auf ein 8YSZ-Substrat (Fa. Kerafol) aufgedruckt und anschließend bei 950, 1100 sowie 1300 °C gebrannt. Die so hergestellten Sensoren wurden mit einem 0,1 mm dicken Pt-Draht kontaktiert und anschließend in einem gasspülbaren Ofen bei 400 °C betrieben. Als Grundgas wurde 10 % O<sub>2</sub> mit ca. 2 % H<sub>2</sub>O in N<sub>2</sub> verwendet. Zusätzlich wurden schrittweise 5, 10, 25 und 50 ppm NO 15 min lang zum Grundgas hinzu dosiert. Als Parameter für die Spannungs-Puls-Messungen wurden eine Polarisationsspannung  $U_{Pol} = 1$  V, eine Polarisationsdauer  $t_{Pol} = 1$  s sowie eine Entladedauer  $t_{Entladung} = 10$  s verwendet. Zur Untersuchung der Elektrodenmorphologie wurden die Elektroden unter dem Rasterelektronenmikroskop (REM) betrachtet.

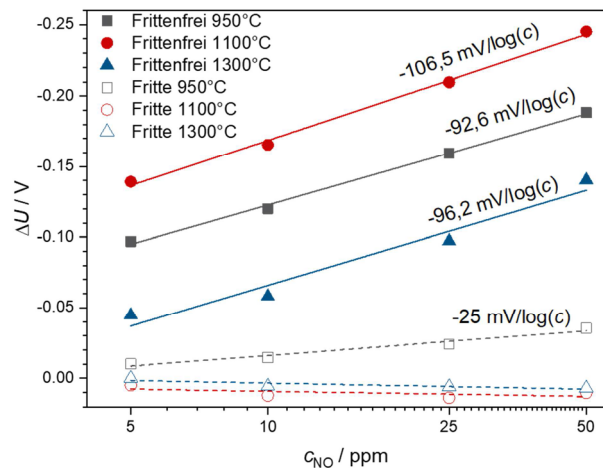
### Einfluss der Elektrodenmorphologie

Die resultierenden Signale, gemessen jeweils 4 s nach positiver Polarisation  $U_{4s\_pos}$ , sind in Abb. 2 gezeigt. Aufgrund der Zyklusperiode von 22 s ( $2 \cdot t_{Pol} + 2 \cdot t_{Entladung}$ ) wurde alle 22 s ein neuer Messwert erzeugt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Sensoren, die aus der frittenfreien Pt-Paste hergestellt wurden (Abb. 2a), eine höhere NO-Empfindlichkeit aufweisen als die mit den aus der Pt-Paste mit Fritte gefertigten Elektroden (Abb. 2b). Weiterhin ist zu erkennen, dass die frittenfreien Sensoren bei einer Brenntemperatur von 1100 °C das höchste Sensorsignal liefern. Im Gegensatz dazu scheinen bei den Sensoren mit Fritte niedrige Brenntemperaturen besser geeignet zu sein, bei denen jedoch trotzdem nur ein kleines Signal messbar ist. So reagiert der bei 950 °C gebrannte Sensor bei NO-Beaufschlagung am stärksten auf NO.

Abb. 3: Kalibrationskurven der Sensoren

Betrachtet man die Spannungsdifferenz zwischen dem Grundsignal ohne NO und den jeweiligen Spannungen mit NO, so zeigen die Sensoren eine logarithmische Abhängigkeit zwischen Spannungsdifferenz und NO-Konzentration. Die Empfindlichkeit ist hierbei bei allen frittenfreien Sensoren ähnlich und liegt zwischen -93 und -107 mV/log( $c_{NO}$ ) (Abb. 3). Bei den Sensoren mit Fritte liegt die Empfindlichkeit bei dem bei 950 °C gebrannten Sensor mit -25 mV/log( $c_{NO}$ ) am höchsten.

REM-Aufnahmen der Elektroden zeigen jeweils in beiden Fällen eine abnehmende Porosität der Elektroden mit zunehmender Sintertemperatur. Allerdings ist der Einfluss der gewählten Paste auf die NO-Empfindlichkeit deutlich größer als der der Brenntemperatur. Bei der gefritteten Paste dient die Glasfritte als Haftvermittler und verläuft während des Brennvorgangs vermutlich zwischen Elektrode und Elektrolyt. Dabei wirkt diese als eine Art Passivierungsschicht zwischen beiden. Die Passivierung scheint dabei umso intensiver zu sein, je höher die Temperatur ist, bei der die Elektroden gebrannt werden. Diese Schicht wiederum hemmt



wahrscheinlich zum einen die Kinetik an der Dreiphasengrenze, zum anderen könnte sie in die Korngrenzen des YSZ eindringen und dort die Leitfähigkeit verringern [5,6]. Dies erklärt ebenfalls die hier nicht gezeigten deutlich geringeren Polarisationsströme während der Messung.

## Zusammenfassung

Gassymmetrische YSZ-Sensoren wurden mit Platinelektroden aus zwei verschiedenen Pasten präpariert, die bei jeweils drei unterschiedlichen Temperaturen eingebrannt wurden. Anschließend wurde die Empfindlichkeit dieser Sensoren auf NO bei zyklischer Entladung nach Puls polarisation untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die Einbrenntemperatur und damit die Porosität der Elektroden bei der Puls polarisation nur einen relativ geringen Einfluss auf die NO-Empfindlichkeit haben. Deutlich wichtiger ist dagegen die Wahl der richtigen Paste. So zeigen Sensoren mit einer frittehaltigen Paste eine deutlich niedrigere Empfindlichkeit als Sensoren mit Elektroden ohne Fritte. Dies ist vermutlich auf eine durch die Fritte verursachte Passivierungsschicht zwischen Elektrode und Elektrolyt zurückzuführen, welche den Ladungstransfer am Dreiphasenkontakt behindert. Dieser Ladungstransfer scheint jedoch für den Sensoreffekt zwingend erforderlich zu sein.

## Danksagung

Vielen Dank an die Deutsche Forschungsgesellschaft für die finanzielle Unterstützung (MO 1060/30-1 und ZO 139/3-1).

## Literatur

- [1] S. Zhuiykov, N. Miura, Development of zirconia-based potentiometric NO<sub>x</sub> sensors for automotive and energy industries in the early 21st century: What are the prospects for sensors?, *Sens. Actuators B* 121 (2007) 639–651.
- [2] T. Liu, X. Wang, L. Li, J. Yu, Review—Electrochemical NO<sub>x</sub> Gas Sensors Based on Stabilized Zirconia, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) B610-B619.
- [3] A. Ruchets, N. Donker, D. Schönauer-Kamin, R. Moos, J. Zosel, U. Guth, M. Mertig, Selectivity improvement towards hydrogen and oxygen of solid electrolyte sensors by dynamic electrochemical methods, *Sens. Actuators B* 290 (2019) 53–58.
- [4] S. Fischer, R. Pohle, B. Farber, R. Proch, J. Kaniuk, M. Fleischer, R. Moos, Method for detection of NO<sub>x</sub> in exhaust gases by pulsed discharge measurements using standard zirconia-based lambda sensors, *Sens. Actuators B* 147 (2010) 780–785.
- [5] E. Mutoro, N. Baumann, J. Janek, Janus-Faced SiO<sub>2</sub> Activation and Passivation in the Electrode System Platinum/Yttria-Stabilized Zirconia, *J. Phys. Chem. Lett.* 1 (2010) 2322–2326.
- [6] Corinna Vonau, Morphologie und Degradation von O<sub>2</sub>, Pt | YSZ-Elektrodensystemen. Dissertation.