# Pulspolarisation: Einfluss der Polarisationsspannung auf die NO<sub>x</sub>-Detektion mit dem System Pt|YSZ

N. Donker¹, A. Ruchets², D. Schönauer-Kamin¹, J. Zosel², U. Guth³ und R. Moos¹
¹ Lehrstuhl für Funktionsmaterialien, Universität Bayreuth, 95440 Bayreuth, Deutschland
² Kurt-Schwabe-Institut für Mess- und Sensortechnik e.V. Meinsberg, 04736 Waldheim, Deutschland
³ Fakultät Chemie und Lebensmittelchemie, TU Dresden, 01062 Dresden, Deutschland

# Zusammenfassung

Mittels der Spannungs-Puls-Methode werden Stickoxide mit einem Pt | YSZ-Sensor gemessen. Bei dieser Methode wird der Sensor eine definierte Zeit lang polarisiert und der Spannungsverlauf bei der anschließenden Selbstentladung des Sensors gemessen. Hierbei führen bereits geringe NO-Konzentrationen zu einer deutlich beschleunigten Selbstentladung des Sensors. Diese beschleunigte Entladung wird dann als Sensorsignal genutzt. Hierbei wird der Einfluss der Höhe der Polarisationsspannung in Bezug auf die Empfindlichkeit des Sensorsignals untersucht. Es zeigt sich, dass eine Erhöhung der Polarisationsspannung nicht automatisch eine Steigerung des Sensorsignals zur Folge hat. Dies kann möglicherweise mit dem Einsetzen von Nebenreaktionen wie der Elektrolyse von vorhandenen Wasserdampf erklärt werden.

**Keywords:** Spannungs-Puls-Methode, Pt | YSZ, NO<sub>x</sub>-Sensor, Gassensor, dynamisches Sensorprinzip

#### **Einleitung**

Kohlenmonoxid (CO), Kohlenwasserstoffe (HC) sowie Stickoxide (NO<sub>x</sub>) gehören zu den Hauptemissionen bei Verbrennungsprozessen. Dabei sind insbesondere letztere in jüngster Zeit in den Fokus der Öffentlichkeit gerückt. Stickoxide bewirken neben Atemwegsreizungen auch die Bildung von saurem Regen sowie den Abbau der Ozonschicht.

Der Hauptverursacher solcher NO<sub>x</sub>-Emissionen in Deutschland ist der Verkehr [1]. Um diese Emissionen zu reduzieren und auch um den immer strenger werdenden Abgasnormen zu genügen, ist es notwendig, den Verbrennungsprozess sowie die anschließende Abgasreinigung weiter zu optimieren. Hierfür ist eine kontinuierliche und selektive Messung der Stickoxidkonzentration nötig. Eine neuartige Möglichkeit hierfür ist die dynamische Spannungs-Puls-Methode an Pt|YSZ-basierten Sensoren.

## Spannungs-Puls-Methode

Die Sensoren, welche für die Spannungs-Puls-Methode verwendet werden, sind ähnlich wie Mischpotentialsensoren aufgebaut. Bei diesem Sensortyp werden zwei ungleiche, unterschiedlich elektrokatalytisch aktive Elektroden auf einem Festelektrolyten verwendet. Dies führt dazu, dass sich an der Elektrode mit geringerer Aktivität kein thermodynamisches Gleichgewicht einstellen kann, wohingegen dieses an der Elektrode mit höherer Aktivität zumindest teilweise erreicht wird. Dadurch bildet sich an der Elektrode mit geringerer Aktivität ein Mischpotential, welches sich in Form einer Spannung zwischen den beiden Elektroden messen lässt.

Abweichend davon werden bei der Spannungs-Puls-Methode zwei identische Elektroden (hier Platin) auf einem Festelektrolyten (hier 8YSZ) verwendet (Abb. 1a). Sind beide Elektroden bei gleicher Temperatur der gleichen Gasatmosphäre ausgesetzt, führt dies dazu, dass die Spannungsdifferenz zwischen ihnen 0 V beträgt. Um ein Signal zu erhalten, wird der Sensor eine Zeitspanne tpol lang mit der Spannung  $U_{Pol}$  polarisiert (siehe Abb. 1b). Anschließend entlädt sich der Sensor nach dem Entfernen der Spannungsquelle von selbst wieder. Es konnte gezeigt werden, dass der Verlauf dieser Selbstentladung stark von der NO<sub>x</sub>-Konzentration in der umgebenden Atmosphäre abhängt dass und Selbstentladung steigender NO<sub>x</sub>mit Konzentration beschleunigt abläuft [2,3]. Nach Ablauf der Entladezeit  $t_{\text{Entladung}}$  wird der Sensor wieder für die Dauer t<sub>Pol</sub> lang polarisiert, allerdings mit entgegengesetzter Polarität - $U_{pol}$ . Zyklus mit alternierender solcher Polarisation und zwischenzeitlicher Entladung ist schematisch in Abb. 1b gezeigt. Die gesamte Zyklusdauer  $t_{Zyklus}$  ergibt sich dabei aus der Summe der Polarisations- und Entladezeiten  $(2t_{Pol} + 2t_{Entladung})$ . Anhand der Spannungswerte zu einem definierten Zeitpunkt im Zyklus lässt sich dann ein Sensorsignal generieren. Diese Zeitpunkte sind in Abb. 1b schematisch als  $U_{Signal1}$  und  $U_{Signal2}$  gekennzeichnet. Im Falle eines perfekt symmetrischen Sensoraufbaus sind die Beträge dieser Spannungen im Rahmen der Messgenauigkeit gleich.

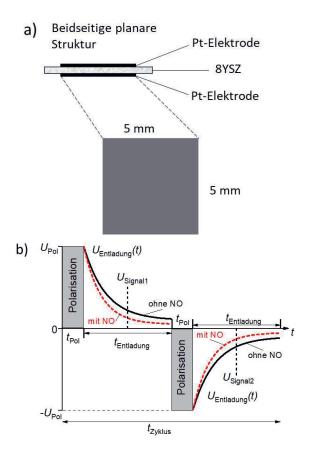


Abb. 1 a) Struktur des Sensors und b) schematischer Ablauf eines Spannungs-Puls-Zyklus

#### **Experimentelles**

Als Sensor dienten 5 mm x 5 mm große Platin-Elektroden, welche auf 300  $\mu$ m dicke 8YSZ-Substrate siebgedruckt und anschließend bei 950 °C gebrannt wurden. Anschließend wurden die Sensoren mit Hilfe von 100  $\mu$ m dicken Platindrähten kontaktiert.

Die darauffolgenden Messungen wurden bei T = 400 °C in einem gasspülbaren Rohrofen durchgeführt. Die Temperatur wurde hierzu mit Hilfe eines Thermoelements, welches direkt beim Sensor angebracht ist, geregelt.

Für die Untersuchungen der Gassensoreigenschaften wurde ein Gemisch aus 10 % Sauerstoff ( $O_2$ ) in Stickstoff ( $N_2$ ) mit ca. 2 % Wasser ( $N_2$ ) als Grundgas verwendet. Nachdem der Sensor jeweils eine Stunde lang dem Grundgas ausgesetzt war, wurden

zusätzlich schrittweise 5, 10, 25 und 50 ppm NO jeweils 15 min lang zum Grundgas hinzudosiert. Anschließend floss 15 min lang nur Grundgas. Dieses Gasprofil ist schematisch in Abb. 2 gezeigt.

Als Parameter für die Pulspolarisation wurde eine Polarisationsdauer  $t_{\rm Pol}$  von 1 s verwendet. Die anschließende Selbstentladung  $t_{\rm Entladung}$  dauerte 10 s. Dies ergibt eine gesamte Zyklusdauer  $t_{\rm Zyklus}$  von 22 s ( $2t_{\rm Pol}$  +  $2t_{\rm Entladung}$ ). Die Polarisationsspannung  $U_{\rm Pol}$  wird in dem Versuch schrittweise von 50 mV auf 2000 mV erhöht. Dabei wird bei jedem Spannungsschritt das in Abb. 2 gezeigte Gasprofil durchlaufen und anschließend die Polarisationsspannung auf die nächst höhere Stufe erhöht.

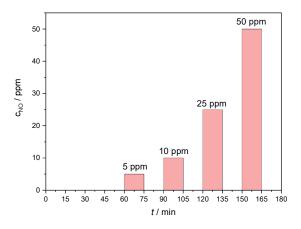


Abb. 2: Bei den Messungen verwendetes Gasprofil

Um die durch die Polarisation verursachten Veränderungen am Sensor zu beobachten, wurde zusätzlich vor und nach den Spannungs-Puls-Messungen ein Impedanzspektrum (f=10 $^{7}$  - 10 $^{-3}$  Hz,  $U_{\rm Eff}$ =10 mV) am Sensor aufgenommen.

# Messergebnisse

Bei den Messungen mit der Spannungs-Puls-Methode konnte bei allen Polarisationsspannungen  $U_{Pol}$  eine deutlich beschleunigte Selbstentladung Vorhandensein von NO in der Gasatmosphäre beobachtet werden. Stellvertretend für anderen Polarisationsspannungen vollständiger Zyklus mit  $U_{Pol} = 1000 \text{ mV}$ exemplarisch in Abb. 3 gezeigt. Während die Selbstentladung des Sensors im Grundgas nur sehr langsam abläuft, ist die durch NO beschleunigte Entladung deutlich zu kennen. So beträgt die Spannung am Sensor nach positiver Polarisation und anschließender 10sekündiger Selbstentladung im Grundgas noch ~360 mV, wohingegen bereits 5 ppm NO in der Gasatmosphäre umgebenen Restspannung auf ~180 mV halbieren. Höhere Konzentrationen führen zu einer noch stärker beschleunigten Selbstentladung und damit zu noch niedrigeren Spannungswerten zu diesem Zeitpunkt.

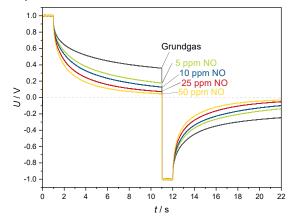


Abb. 3: Vollständer Spannungs-Puls-Zyklus im Grundgas (10%  $O_2$  +  $H_2O$  in  $N_2$ ) und zusätzlichen 5 bis 50 ppm NO mit  $U_{Pol}$ =1000 mV,  $t_{Pol}$ =1 s,  $t_{Entladung}$ =10 s

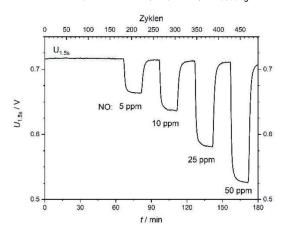


Abb. 4: Sensorspannung jedes Zyklus zum Zeitpunkt 1,5 s nach Zyklusbeginn im Grundgas (10%  $O_2$  +  $H_2O$  in  $N_2$ ) und zusätzlichen 5 bis 50 ppm NO mit  $U_{Pol}$ =1000 mV,  $t_{Pol}$ =1 s,  $t_{Entladung}$ =10 s.

Wie in Abb. 1b angedeutet, lässt sich auch aus den beschleunigten Selbstentladungen ein Sensorsignal generieren, indem Spannungswerte zu einem festen Zeitpunkt im Zyklus ausgewertet werden [4]. Dies ist in Abb. 4 für eine Auswertezeit von 1,5 Sekunden nach Zyklusbeginn ( $U_{1.5s}$ ) gezeigt. Bei dieser Art der Auswertung entspricht jeder Punkt dem Spannungswert zu einem definierten Zeitpunkt im jeweiligen Zyklus und ist somit auch ein Maß für die Stabilität des Sensors und des Signals. Die durch die beschleunigte Selbstentladung niedrigeren Spannungen sind für die einzelnen NO-Stufen in Abb. 4 deutlich zu erkennen. Der

gerade Verlauf zeigt die hohe Stabilität, trotz über 400 durchlaufener Zyklen.

Zur Ermittlung der idealen Auswertezeitpunkte wurde die Spannungsdifferenz zwischen einer Entladung im Grundgas und einer Entladung mit zusätzlichen 50 ppm NO gebildet. Es zeigt sich, dass die Spannungsdifferenz zwischen einer Entladung im Grundgas UGrundgas und einer Entladung mit zusätzlichen 50 ppm NO U<sub>50 ppm NO</sub> mit steigender Polarisationsspannung bis zu 1000 mV ansteigt. Auch zeigen alle Kurven einen ähnlichen Verlauf. Wird die Polarisationsspannung dagegen weiter erhöht (1000 mV bis 2000 mV), so sinkt die Differenz wieder ab. Zusätzlich verschieben sich die maximalen Spannungsdifferenzen zu späteren Zeitpunkten. Durch die so unterschiedlichen Kurvenverläufe zeigt sich, dass es keinen perfekten Auswertezeitraum gibt und das dieser je nach Polarisationsspannung gewählt werden muss.

Den gleichen Trend konnte auch bei geringeren NO-Konzentrationen beobachtet werden. Auch bei nur 5 ppm NO steigt die Differenzspannung bis zu einer Polarisationsspannung von 1000 mV an. Allerdings wird dieser Anstieg ab ca. 500 mV Polarisationsspannung deutlich langsamer und es kommt dem Polarisationsspannungs-bereich von 900 bis 1000 mV einer zu Art Sättigung des Differenzsignals. Ab einer Polarisationsspannung von 1000 mV nimmt dann auch diese Spannungsdifferenz ab, wie bereits oben für 50 ppm NO beschrieben.

Zur Ermittlung der NO-Empfindlichkeit wurden Entladespannungen des Sensors 5 Sekunden nach Zyklusbeginn U5s über der zugegebenen NO-Konzentration aufgetragen. Der Zeitpunkt nach 5 Sekunden wurde gewählt, da hier alle Differenzkurven eine geringe Steigung aufweisen somit und Auswirkungen des Auswertezeitpunktes gering Es zeigt sich, dass für Polarisationsspannungen eine logarithmische Abhängigkeit zwischen der Entladespannung U<sub>5s</sub> zu diesem Zeitpunkt und der NO-Konzentration beobachtet werden kann. Hierbei entspricht die Steigung der Geraden der Empfindlichkeit des Sensors.

Es ist ein kontinuierlicher Anstieg der Empfindlichkeit bis zu einer Polarisationsspannung von 1050 mV zu erkennen. Bei einer weiteren Erhöhung der Polarisationsspannung nimmt diese wieder ab. Allerdings zeigt sich bei  $U_{Pol} = 1700$  mV eine kleine Erhöhung der Empfindlichkeit, welche

allerdings nicht an die Spitzenwerte bei einer Polarisierung mit 1050 mV heranreicht.

Dieses ermittelte Maximum SO der Empfindlichkeit lässt sich bei einer Betrachtung der Sensorsignale bestätigen. Diese sind in Abb. gezeigt. Aus Gründen Übersichtlichkeit sind allerdings nicht Signale dargestellt. Auch hier ist die größte NO-Empfindlichkeit, welche der an der stärksten beschleunigten Entladung entspricht, bei einer Polarisation mit 1000 mV zu beobachten. Zusätzlich ist zu beachten, dass die Messungen nacheinander mit steigender Polarisationsspannung durchgeführt wurden. Dies bedeutet, dass der Sensor vor der Messung mit einer Polarisation von 2000 mV bereits über 19000 Zyklen (39 · 490 Zyklen) bei niedrigeren Polarisationsspannungen durchlaufen hat und dabei weiterhin ein stabiles Signal aufweist, was auf stabile Zyklen hindeutet. Weiterhin ist zu erkennen, dass es zwischen Polarisation mit 1500 mV oder mit 2000 mV im Grundgas 4 Sekunden nach der Polarisation  $(U_{5s} = 1 \text{ s Polarisation und 4 s Entladung})$  keine Spannungsunterschiede gibt. Dies deutet darauf hin, dass eine Sättigung auftritt, bei der eine weitere Erhöhung der Polarisationsspannung zu keiner weiteren Erhöhung im Entladeverhalten führt.

Weiterhin wurden vor und nach den Spannungs-Puls-Messungen Impedanzspektroskopieuntersuchungen durchgeführt. Diese zeigen eine deutliche Erhöhung des Widerstands durch die Spannungs-Puls Messung. Diese Veränderung am Sensor spiegelt sich allerdings nicht in einem unstabilen Sensorverhalten wider.

### **Diskussion**

Der verwendete Sensor zeigt bei Polarisationsspannungen eine gute Zvklenstabilität, repräsentiert durch ein stabiles Sensorsignal. Außerdem konnte bei allen Messungen eine durch NO klar beschleunigte Entladung festgestellt werden. Diese Beschleunigung tritt auch schon bei der geringen Polarisation mit vergleichsweise 50 mV auf. Da bei diesen Spannungen vermutlich kein oder sehr wenig Platinoxid an der Grenzfläche gebildet werden kann, hat auch die Platinoxid-Bildung voraussichtlich keinen dominierenden Effekt auf das Sensorsignal [5]. Allerdings zeigt das Impedanzspektrum eine deutliche Erhöhung des Widerstandes, was wiederrum auf eine solche Bildung bei höheren Spannungen hindeutet. Doch auch falls dies der Fall sein sollte, so zeigt sich diese Bildung nicht in einer Verschlechterung des Sensorverhaltens.

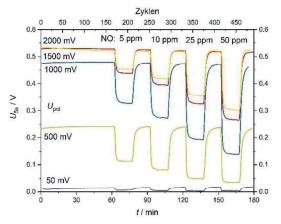


Abb. 5: Aus den Entladekurven ermittelte Sensorsignale nach vorheriger Polarisation mit 50 bis 2000 mV

Die Steigerung der Empfindlichkeit lässt nach derzeitigem Stand mit der sich erhöhenden Spannung erklären. So kann sich der Sensor auch durch das NO maximal bis zu einer Spannungsdifferenz in Höhe von 0 V entladen. Selbst für den theoretischen Fall, dass sich der Sensor im Grundgas überhaupt nicht entlädt, wäre die maximale Spannungsdifferenz so auf die Polarisationsspannung begrenzt. Eine Erhöhung der Polarisationsspannung lässt so auch eine Erhöhung der Spannungsunterschiede für die einzelnen NO-Konzentrationen zu.

Der allgemeine Effekt der beschleunigten Entladung könnte auf eine Verschiebung des NO/NO<sub>2</sub>-Gleichgewichts zurückzuführen sein. So wird angenommen, dass aufgrund der hohen katalytischen Aktivität von Platin alle Gase an der Elektrode im thermodynamischen Gleichgewicht vorliegen. Im Falle von NO ist der Zerfall zu O<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> jedoch kinetisch gehemmt, weswegen diese Reaktion hier ausgeschlossen Weitere thermodynamische wird [6]. Berechnungen führen zu dem Schluss, dass NO und NO<sub>2</sub> bei der betrachteten Temperatur von 400°C etwa 1:1 im Gleichgewicht liegen. Wird der Sensor nun polarisiert, so verschiebt sich dieses Gleichgewicht an der positiven Elektrode in Richtung NO<sub>2</sub> und an der negativen Elektrode in Richtung NO. Nach Polarisierung streben beide Gase wieder einen Gleichgewichtszustand an, was zu beschleunigten Entladung durch Stickoxide führt.

Die Senkung der Empfindlichkeit ab einer Polarisationsspannung von ca. 1050 mV hängt möglicherweise mit der einsetzenden Elektrolyse des vorhandenen Wasserdampfs zusammen [7]. Diese Nebenreaktion reduziert den Effekt der Polarisierung auf die Stickoxide, was sich wiederrum durch eine Reduzierung der Empfindlichkeit auswirken kann. Hierzu sind aber noch weiterführende Untersuchungen notwendig und auch geplant.

#### Zusammenfassung und Ausblick

Es konnte bei den Spannungs-Puls-Messungen eine maximale NO-Empfindlichkeit nach der Polarisierung mit 1000 mV beobachtet werden. Dies wurde mit einer bei höheren Spannungen möglicherweise einsetzenden Elektrolyse des vorhandenen Gas Wasserdampfes begründet. Um diese Hypothese zu bestätigen, wird Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der Polarisationsspannung unter Bedingungen wiederholt. Es konnte außerdem gezeigt werden, dass der Sensoreffekt schon Polarisationsspannungen kleinen beobachten ist. Da sich Platinoxide vermutlich erst bei höheren Polarisationsspannungen bilden, scheinen diese für den Sensoreffekt eher eine untergeordnete Rolle zu spielen.

#### References

- [1] Umweltbundesamt, Stickstoffoxid-Emissionen, 2018, https://www.umweltbundesamt.de/daten/luft/luft
  - schadstoff-emissionen-indeutschland/stickstoffoxid-emissionen, accessed 18 April 2019.
- [2] 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.
- [3] S. Fischer, R. Pohle, E. Magori, M. Fleischer, R. Moos, Detection of NO by pulsed polarization of Pt I YSZ, Solid State Ionics 262 (2014) 288– 291.
- [4] S. Fischer, R. Pohle, M. Fleischer, R. Moos, Method for reliable detection of different exhaust gas components by pulsed discharge measurements using standard zirconia based sensors, Procedia Chemistry 1 (2009) 585–588.
- [5] H. Pöpke, E. Mutoro, B. Luerßen, J. Janek, Oxidation of Platinum in the Epitaxial Model System Pt(111)/YSZ(111): Quantitative Analysis of an Electrochemically Driven PtO<sub>x</sub> Formation, J. Phys. Chem. C 116 (2012) 1912– 1920.
- [6] M. Crocoll, Modellierung und Simulation der Ptkatalysierten NO-Oxidation in sauerstoffreichen Abgasen. Dissertation, Karlsruhe, 2003.
- [7] F.M. Sapountzi, J.M. Gracia, C.J. Weststrate, H.O.A. Fredriksson, J.W. Niemantsverdriet, Electrocatalysts for the generation of hydrogen, oxygen and synthesis gas, Progress in Energy and Combustion Science 58 (2017) 1–35.