## Untersuchungen zur Entwicklung amperometrischer Hochtemperatur-NO-Gassensoren auf der Basis von Zirconiumdioxid

vorgelegt von Diplom-Physiker Peter Schmidt-Zhang aus Berlin

Von der Fakultät II – Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Berlin zur Erlangung des akademischen Grades Doktor der Naturwissenschaften Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. rer. nat. M. Gradzielski
Berichter: Prof. Dr. rer. nat. T. Ressler
Berichter: Prof. Dr. rer. nat. M. Lerch
Berichter: Priv.-Doz. Dr. rer. nat. Th. Schedel-Niedrig (HMI Berlin)

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 12.09.2008

Berlin 2008

Der Gewinn, den die wissenschaftliche Arbeit an unseren primären Sinneswahrnehmungen zutage fördert, wird in der Einsicht in Zusammenhänge und Abhängigkeiten bestehen, die in der Außenwelt vorhanden sind, in der Innenwelt unseres Denkens irgendwie zuverlässig reproduziert oder gespiegelt werden können, und deren Kenntnis uns befähigt, etwas in der Außenwelt zu "verstehen", es vorauszusehen und möglicherweise abzuändern.

Sigmund Freud

## Zusammenfassung

Es wurden zwei miniaturisierte, amperometrische Hochtemperatur-NO-Gassensortypen dickschichttechnisch entwickelt und der Einfluss des Elektrodenmaterials auf ihre Charakteristiken voltammetrisch und teilweise auch impedanzspektroskopisch untersucht. Das Ziel war die Konstruktion eines Hochtemperatur-NO-Gassensor-Prototypen für den Einsatz in den Abgasanlagen der Dieselmotoren von Schwerlastfahrzeugen (heavy duty trucks), welche voraussichtlich noch auf Jahrzehnte den Landtransport von Gütern bestimmen werden, falls es keine grundlegenden Veränderungen im Gütertransportwesen gibt.

Beide planare Sensortypen basieren auf dem YSZ-Festelektrolyten und unterscheiden sich in der Anzahl und der geometrischen Anordnung ihrer Arbeitselektroden und Gegenelektroden. Der erste Typ ist eine zentrosymmetrische Doppelzelle mit Diffusionsbarriere, bei der die erste Zelle den Sauerstoff auspumpt und die zweite Zelle den NO-Gehalt misst. Der zweite Typ ist eine einfache Zelle mit ineinander greifenden Kammelektroden, die ohne vorheriger Sauerstoffentfernung den NO-Gehalt im sauerstoffhaltigen Abgas direkt misst.

In den Doppelzellen wird bereits ein Teil des NO auf der Pt/YSZ Arbeitselektrode der Sauerstoffpumpzelle katalytisch zersetzt. Die Beschichtung dieser Elektrode mit dünnen Goldfilmen oder der Zusatz von Metalloxiden verringert zwar die NO-Selektivität, jedoch in einem ungleich stärkeren Ausmaß auch die O<sub>2</sub>-Selektivität. Die Au/YSZ Elektrode und die LGC/YSZ Perowskit-Elektrode zeigen gegenüber der Pt/YSZ Elektrode ein verbessertes NO-Signalverhalten, sind aber im Doppelzellen-Sensor wegen der hohen Überspannungen für die vollständige Sauerstoffreduktion als Sauerstoffpumpe nicht einsetzbar.

Metallzusätze von Rh und Pt zur Au/YSZ Elektrode setzen deren O<sub>2</sub>-Empfindlichkeit weiter herab und erhöhen gleichzeitig die NO-Empfindlichkeit um ein Mehrhundertfaches der O<sub>2</sub>-Empfindlichkeit. Dieser gegenläufige Effekt der selektiven Verstärkung des NO-Signals lässt sich durch den weiteren Metallzusatz zur RhPtAu/YSZ Elektrode, wie Zinn, Mangan oder Chrom nicht weiter vergrößern, da die O<sub>2</sub>-Empfindlichkeit wieder zunimmt. Jedoch erhöht der Sn-Zusatz die Stabilität und die Reproduzierbarkeit des Gesamtsignals. Der Cr-Zusatz verstärkt die NO-Empfindlichkeit um ein Vielfaches, steigert aber auch die O<sub>2</sub>-Empfindlichkeit. Die LSMR/YSZ Perowskit-Elektrode zeigt ebenfalls ein hohes Verhältnis der NO-Empfindlichkeit zur O<sub>2</sub>-Empfindlichkeit wie die RhPtAu/YSZ Elektrode, jedoch ist ihr Gesamtsignal wesentlich kleiner. Der Zusatz des oxidischen Perowskits LSMR zur Au/YSZ Elektrode ergibt ähnliche Werte wie bei der RhPtAu/YSZ Elektrode, erhöht aber noch den Effekt der selektiven NO-Signalverstärkung um ein Vielfaches.

Auf der Grundlage dieser experimentellen Befunde ist der Prototyp eines amperometrischen Hochtemperatur-NO-Gassensors mit indirekt beheizbarer Kammelektrodenzelle entwickelt und analog zum European Stationary Cycle Test im Labor erprobt worden. Als NO-sensitive Arbeitselektrode wurde die poröse RhPtAu/YSZ Dickschichtelektrode verwendet.

Zur qualitativen Deutung von Messergebnissen an den verschiedenen Dickschichtelektroden werden einfache Elektrodenmodelle und Reaktionsmechanismen vorgeschlagen.

## Abstract

Two miniaturized types of high temperature NO-gas sensors working in the amperometric mode were developed using thick film technique. The influence of the electrode material on the sensor characteristics was investigated by means of linear sweep voltammetry and impedance spectroscopy. The objective was the design of a high temperature NO-gas sensor for the use in the exhaust gas after-treatment systems of diesel engines in heavy duty trucks. Both planar sensor types are based on the solid state electrolyte YSZ. They differ in the number and the geometrical arrangement of their working electrodes and counter electrodes. The first type is a centric-symmetric double cell with diffusion barrier. The first cell pumps out the oxygen and the second cell measures the NO-concentration of the residual gas mixture. The second sensor type is a single cell with inter-digitated comb electrodes and measures directly the NO-concentration without pumping out oxygen from the exhaust gas. In the double cells, a part of the NO is already catalytically decomposed on the Pt/YSZ

working electrode of the oxygen pumping cell. The coating of this electrode with thin gold films or the addition of metal oxides admittedly reduces the NO-selectivity, however in an unequally stronger amount also the oxygen selectivity. The Au/YSZ electrode and the LGC/YSZ perovskite electrode show an improved NO-signal performance opposite to the Pt/YSZ electrode, however they are not applicable as oxygen pump in the double cell sensor due to the high over-potentials that are needed for the complete oxygen reduction.

Replacing a part of gold contained in the Au/YSZ thick film electrode by Pt and Rh decreases its oxygen sensitivity and simultaneously increases the NO-sensitivity more-hundredfold about that of the oxygen sensitivity. This opposite effect of the selective enhancement of the NO-signal could not be magnified by adding a further metal component to the RhPtAu/YSZ electrode, like tin, manganese and chrome, respectively since the oxygen sensitivity increases again. However, the addition of tin increases the stability and the reproducibility of the total sensor signal. The chrome additive enhances the NO-sensitivity about a multiple, however, also the sensitivity to the oxygen increases. The LSMR/YSZ perovskite electrode also shows a high ratio of the NO-sensitivity to the oxygen sensitivity like the RhPtAu/YSZ electrode, however, its total signal is essentially smaller. The addition of the perovskite LSMR to the Au/YSZ electrode yields similar values like with the RhPtAu/YSZ electrode, still increases the effect of the selective NO-signal enhancement about more than the double, however.

On the basis of these experimental results, the prototype of an amperometric high-temperature NO-gas sensor with indirectly heatable comb electrode cell is developed and been tested in the laboratory with respect to the European Stationary Cycle Test. As NO-sensitive working electrode the porous RhPtAu/YSZ thick film electrode was applied.

For qualitative interpretation of the experimental findings at the different thick film electrodes, simple electrode models and reaction mechanisms are proposed.

*Key words:* Amperometric high temperature NO gas sensor, NO selectivity enhancement, NO sensitivity enhancement, electrode material development, multi-metallic electrodes, Au/perovskite composite electrodes, amperometric sensor prototype

## Inhalt

## 1 Einleitung 1

- 2 Grundlagen des amperometrischen NO-Hochtemperatur-Gassensors 4
- 2.1 Reaktionen, Elektroden, Zellen 4
- 2.1.1 Reaktionen an der porösen Pt/YSZ Dickschichtelektrode in verschiedenen Gasgemischen 6
- 2.1.2 Binäre O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemische 6
- 2.1.3 Binäre NO, N<sub>2</sub> Gasgemische 9
- 2.1.4 Ternäre NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemische 10
- 2.2 Amperometrische Zellen mit Diffusionsbarriere (DFB) 11
- 2.2.1 Festelektrolytzellen mit einer Arbeitselektrode (Einzelzellen) 11
- 2.2.2 Festelektrolytzellen mit zwei Arbeitselektroden (Doppelzellen) 11
- 2.2.3 Doppelzellen in binären  $O_2$ ,  $N_2$  und NO,  $N_2$  Gasgemischen 12
- 2.2.4 Doppelzellen in ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemischen 13

## **3 Experimente** 15

- 3.1 Die Doppelzelle mit konzentrisch angeordneten Elektroden 15
- 3.1.1 Aufbau 15
- 3.1.2 Funktionsweise 15
- 3.1.3 Präparation 16
- 3.2 Die Einzelzelle mit Kammelektroden 17
- 3.2.1 Aufbau 17
- 3.2.2 Funktionsweise 18
- 3.2.3 Präparation 18
- 3.3 Messapparatur 19
- 3.4 Messungen 22

## 4 Ergebnisse 23

- 4.1 Untersuchungen an Doppelzellen 23
- 4.1.1 Doppelzellen mit Pt/YSZ Elektroden 23
  - 4.1.1.1 Binäre O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemische Diffusionsgrenzstrom 23
  - 4.1.1.2 Ternäre NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemische Simultanität 25
  - 4.1.1.3 Elektroden-Selektivitäten der Doppelzelle 26
  - 4.1.1.4 Exkurs 1: NO-Charakteristik des NO-Sensor-Prototypen im Brennerabgas 29
- 4.1.2 Doppelzellen mit Au-Pt/YSZ Nano-Depositelektroden 30
  - 4.1.2.1 Einfluss der Au-Nano-Depositschicht auf die Aktivität der Pt/YSZ Elektrode 30
    - 4.1.2.2 Strom-Spannungscharakteristiken zur Bestimmung des Polarisationswiderstands 30
    - 4.1.2.3 Polarisationswiderstand Abhängigkeit von Depositschichtdicke und Temperatur 32
    - 4.1.2.4 Depositschichtdicken-Abhängigkeit der Austauschstromstärke 34
    - 4.1.2.5 Temperaturabhängigkeit der Austauschstromstärke 37
    - 4.1.2.6 Die Au-Pt/YSZ Nano-Depositelektrode mit Diffusionsbarriere in binären O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemischen 39
    - 4.1.2.7 Vergleich des O<sub>2</sub>-Verhaltens von Pt/YSZ und Au-Pt/YSZ Elektroden mit Diffusionsbarriere 41

- 4.1.2.8 Die Au-Pt/YSZ Nano-Depositelektrode mit Diffusionsbarriere in binären NO, N<sub>2</sub> Gasgemischen 42
- 4.1.2.9 Resümee 44
- 4.1.3 Doppelzellen mit Pt(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/YSZ Kompositelektroden 45
- 4.1.3.1 Der Einfluss des Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zusatzes auf die O<sub>2</sub>- Reduktion an der Pt/YSZ Elektrode im binären O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch 46
- 4.1.3.2 Die Doppelzelle in binären O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemischen 48
- 4.1.3.3 Die Doppelzelle in binären NO, N<sub>2</sub> Gasgemischen 51
- 4.1.3.4 Exkurs 2: Einfluss des Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zusatzes zur Pt/YSZ Gegenelektrode auf das Verhalten der Zelle 51
- 4.1.4 Doppelzellen mit Pt(ZrO<sub>2</sub>)/YSZ Kompositelektrode und Diffusionsbarriere 54
  - 4.1.4.1 Verhalten in binären  $O_2$ ,  $N_2$  Gasgemischen 54
  - 4.1.4.2 Verhalten in binären NO, N<sub>2</sub> Gasgemischen 56
  - 4.1.4.3 Vergleich der Kompositelektroden 57
- 4.1.5 Doppelzellen mit Au/YSZ Elektroden und Diffusionsbarriere 58
  - 4.1.5.1 Verhalten in binären O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemischen
    -Einfluss des Siebdrucks der Diffusionsbarriere 58
  - 4.1.5.2 Verhalten in binären NO, N<sub>2</sub> Gasgemischen 61
  - 4.1.5.3 Exkurs 3: Die Au/YSZ Elektrode als O<sub>2</sub> Pumpelektrode in der amperometrischen Brenngas-Doppelzelle 65
  - 4.1.5.4 Resümee der Untersuchungen an Doppelzellen mit Au/YSZ und Pt/YSZ Elektroden 67
- 4.1.6 Die binäre PtAu/YSZ Metallgemisch-Elektrode 68
  - 4.1.6.1 Oberflächenmorphologie der Elektrode 68
  - 4.1.6.2 Strom-Antwort der Zelle PtAu/YSZ/PtAu im ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch 69
- 4.1.7 Die ternäre RhPtAu/YSZ Metallgemisch-Elektrode 71
  - 4.1.7.1 Oberflächenmorphologie der Elektrode 71
  - 4.1.7.2 Verhalten im binären  $O_2$ ,  $N_2$  Gasgemisch 72
  - 4.1.7.3 Verhalten im binären NO, N<sub>2</sub> Gasgemisch 73
  - 4.1.7.4 Stromantwort im ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch 75
- 4.1.8 Die Ga-dotierte LaCrO<sub>3</sub>/YSZ Elektrode (LGC/YSZ) 78
  - 4.1.8.1 Verhalten in binären O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemischen 79
    - 4.1.8.2 Verhalten in binären NO, N<sub>2</sub> Gasgemischen 80
- 4.2 Untersuchungen an Einzelzellen 82
- 4.2.1 Einfluss des Elektrodenmaterials auf die NO-Charakteristik der Kammelektrodenzelle (KEZ) 83
- 4.2.2 Einfluss der Höhe des Rh-Anteils auf die NO-Charakteristik 86
- 4.2.3 Einfluss des Sauerstoffs im ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch auf die NO-Charakteristik 87
- 4.2.4 Empfindlichkeit und Auflösung der NO-Strommessung 90
- 4.2.5 Quaternäre Metallgemisch/YSZ Elektroden 93

### 4.2.6 Zellen mit SnRhPtAu/YSZ Viermetallgemischelektroden 94

- 4.2.6.1 Oberflächenmorphologie der Elektrode 94
- 4.2.6.2 Strom-Spannungscharakteristiken 95
- 4.2.6.3 Strom-Antwort im ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch 96
- 4.2.6.4 NO- und O<sub>2</sub>- Charakteristiken der Zelle 97
- 4.2.6.5 O2-Abhängigkeit der scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten k<sub>NO</sub> 98
- 4.2.6.6 O2-Abhängigkeit der scheinbaren Reaktionsordnung x 100
- 4.2.7 Zellen mit MnRhPtAu/YSZ Viermetallgemischelektroden 101
  - 4.2.7.1 Oberflächenmorphologie der Elektrode 101

- 4.2.7.2 Strom-Antwort im ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch 102
- 4.2.7.3 NO- und O<sub>2</sub>-Charakteristiken der Zelle 102
- 4.2.7.4 O2-Abhängigkeit der scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten kNO 104
- 4.2.7.5. Resümee 105
- 4.2.8 Zellen mit CrRhPtAu/YSZ Viermetallgemischelektroden 105
  - 4.2.8.1 Oberflächenmorphologie der Elektrode 105
  - 4.2.8.2 Scheinbare Aktivierungsenergien der Reaktionen 106
  - 4.2.8.3 Strom-Spannungscharakteristiken der Zelle 107
  - 4.2.8.4 Strom-Antwort im ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch 108
  - 4.2.8.5 NO- und O<sub>2</sub>-Charakteristiken der Zelle 109
  - 4.2.8.6 O<sub>2</sub>-Abhängigkeit der scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten k<sub>NO</sub> 110
  - 4.2.8.7 O2-Abhängigkeit der scheinbaren Reaktionsordnung x 111
  - 4.2.8.8 Resümee 112
- 4.2.9 LSMR als Elektrodenmaterial: Perowskit-Elektroden in Kammelektrodenzellen 114
  - 4.2.9.1 Strom-Spannungscharakteristiken der Zelle in verschiedenen Gasen 114
  - 4.2.9.2 Temperaturabhängigkeit des Polarisationswiderstands 117
  - 4.2.9.3 Strom-Antwort der Zelle 117
- 4.2.10 LSMR als Elektrodenmaterialzusatz: Die Au(Perowskit)-Komposit- Elektrode 122 4.2.10.1 Strom-Spannungscharakteristiken der Zelle – Mischpotenzial 122
  - 4.2.10.2 Strom-Antwort im ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch 126
  - 4.2.10.3 Resümee 128
- 4.3 Untersuchungen zum NO<sub>x</sub> Sensor-Prototyp 130
- 4.3.1 Der ESC-Test: Motorbetriebsverhalten und Abgaszusammensetzung beim Dieselmotor 130
  - 4.3.1.1 Das stationäre Motorbetriebsverhalten 131
  - 4.3.1.2 Die chemische Rohabgas-Zusammensetzung 131
- 4.3.2 Das Laborverhalten der Zellen bei simulierter Abgaszusammensetzung nach dem ESC-Test 133
- 4.3.3 Der Prototyp eines amperometrischen Hochtemperatur-NO<sub>x</sub>-Gassensors 137
  - 4.3.3.1 Aufbau und Test des Prototyps im Labor 137
  - 4.3.3.2 Die Strom-Antwort des Prototyps im ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch 139

### 5 Diskussion 144

- 5.1 Selektivitätsoptimierung der Elektrode durch Materialzusätze 144
- 5.2 Modelle der porösen Multikomponenten-Dickschichtelektrode 144
- 5.2.1 Die Körner des Gemisches reagieren nicht miteinander Das Insel-Modell 146
- 5.2.2 Die Körner des Gemisches reagieren miteinander Das Dotierungsmodell 146
- 5.3 Die Sensorgleichung der Kammelektrodenzelle 148
- 5.3.1 Abhängigkeit der Parameter der Sensorgleichung vom Elektrodenmaterial und ihre Deutung 148
- 5.3.2 Deutung des Offset-Terms 149
- 5.3.3 Deutung und Vergleich der Exponenten 150
- 5.3.4 Deutung der Vorfaktoren 152

### 6 Zusammenfassung 153

7 Literaturverzeichnis 154

# Abkürzungsverzeichnis

AE	Arbeitselektrode
ASD	Austauschstromdichte
AVT	Aufbau- und Verbindungstechnik
BVG	Butler-Volmer Gleichung
DFB	Diffusionsbarriere
DGS	Diffusionsgrenzstrom
DPG	Dreiphasengrenze
DS	Dickschicht
DSE	Dickschichtelektrode
DZ	Doppelzelle
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
EMF	electro motoric force
EN	Elektronegativität
ENP	Elektroneutralitätsprinzip
ESC	European stationary cycle
ΕZ	Einzelzelle
FEZ	Festelektrolytzelle
GE	Gegenelektrode
HFA	High field approximation
KEZ	Kammelektrodenzelle
IR	Infrarot
LB	Leitungsband
LFA	Low field approximation
LGC	Lanthan-Gallium-Chromit: LaGa <sub>0.2</sub> Cr <sub>0.8</sub> O <sub>3-8</sub>
LSM	Lanthan-Strontium-Manganit: La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> MnO <sub>3</sub>
LSMR	Lanthan-Strontium-Rhodium-Manganit: La <sub>0,8</sub> Sr <sub>0,2</sub> Mn <sub>0,9</sub> Rh <sub>0,1</sub> O <sub>3</sub>
LSV	Linear sweep Voltammetrie
LSVG	Linear sweep Voltammogramm
MEZ	Multielektrodenzelle
MFC	Mass Flow Controller
MKE	Multikomponentenelektrode
MME	Multimetallelektrode
MOG	Metalloxid-Gassensor
NDIR	Nicht dispersives Infrarot (Spektrum)
Nfz	Nutzfahrzeug
OBD	On board diagnostics
PEZ	Punktelektrodenzelle
PID	Proportional-, Integral-, Differentialglied
PuAE	Punkt- Arbeitselektrode
PuGE	Punkt- Gegenelektrode
REM	Rasterelektronenmikroskop
REZ	Ringelektrodenzelle
RiAE	Ring- Arbeitselektrode
RiGE	Ring- Gegenelektrode
SCR	Selective catalytic reaction
ScSZ	scandiumstabilisiertes Zirconiumdioxid

YSZ yttriumstabilisiertes Zirconiumdioxid

## Symbolverzeichnis

- a aktive Elektrodenoberfläche
- α Durchtrittskoeffizient
- A geometrische Elektrodenfläche
- c Lösungskonzentration
- d Schichtdicke
- $\delta_{Au}$  Gold-Depositschichtdicke
- D Diffusionskoeffizient
- e elektrische Elementarladung
- E<sub>A</sub> Aktivierungsenergie
- F Faraday-Konstante
- $G^{\neq}$  Freie Energie des Übergangszustands
- η Überspannung
- I<sub>0</sub> Austauschstromstärke
- I<sub>L</sub> Diffusionsgrenzstromstärke
- I<sub>S</sub> Sputter-Stromstärke
- j elektrische Stromdichte
- j<sub>0</sub> Austauschstromdichte
- φ Gaskonzentration in Vol.% bzw. Vol. ppm
- k Boltzmann-Konstante
- k Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
- L effektive Diffusionslänge
- n Anzahl der pro Molekül transferierten Elektronen
- p Partialdruck
- θ Bedeckungsgrad
- Q effektiver Diffusionsquerschnitt
- R Allgemeine Gaskonstante
- R elektrischer Widerstand
- R<sub>P</sub> Polarisationswiderstand
- R<sub>ct</sub> Ladungsdurchtrittswiderstand
- τ Zeitkonstante
- T absolute Temperatur in K
- θ Temperatur in °C
- U elektrische Spannung
- U<sub>equ</sub> Reaktionsgleichgewichtsspannung
- V Volumen
- ω Kreisfrequenz
- x Gew.-Anteil
- x scheinbare Reaktionsordnung der NO<sub>x</sub>-Reaktion
- y scheinbare Reaktionsordnung der O<sub>2</sub>-Reaktion
- Z Impedanz

## 1 Einleitung

Die künstliche Fortbewegung des Menschen mittels Verbrennungsmotoren hat fatale, gegen ihn und die Natur gerichtete Folgen. Denn technische Verbrennungsprozesse, die bei Temperaturen über 1000 °C in Kraftfahrzeugmotoren und Flugzeugtriebwerken ablaufen, bewirken dort wegen der Oxidation des Luftstickstoffs durch den Luftsauerstoff die Entstehung von Stickoxiden NOx. Dabei bildet das Stickstoffmonoxid NO mit 90 % den Hauptanteil. Dieses farb- und geruchlose Gas gelangt über die motorischen Abgase in die Umgebungsluft. Dort wird es durch den Luftsauerstoff zu dem Reizgas Stickstoffdioxid NO2 oxidiert, das über die Photolyse zur bodennahen Ozonbildung und damit zum Sommersmog beiträgt. In Regenwasser gelöst bildet NO<sub>2</sub> Salpetersäure und ist mit beteiligt am sauren Regen, der zur Bodenversauerung und zu Baumschäden führt. Darüber hinaus greift das NO2-Gas die oberen Atemwege und die Atmungsorgane des Menschen an, was zur Ausbildung von Lungenemphysemen führen kann, und es schädigt das vegetative Nervensystem [1-3]. Um die natürliche Umwelt vor weiteren Schäden zu schützen und die menschliche Gesundheit zu erhalten, müssen die verkehrsbedingten, anthropogenen NO-Emissionen auf ein Minimum gesenkt werden. Das wurde von den Gesetzgebern erkannt, und dem ist von der Regierung der USA und von der Europäischen Union durch Einführung von NO-Emissionsnormen gesetzlich entsprochen worden [4, 5].

Bei den Otto- und Dieselmotoren erfolgt die NO-Verringerung im motorischen Rohabgas über die katalytische Reduktion des NO-Gases zu Wasser und Stickstoff. Für den Fall, dass dem Abgas spezielle Reduktionsmittel zugesetzt werden müssen, wie Ammoniak bei den SCR-Katalysatoren in den Abgasanlagen von Dieselmotoren [6], ist die genaue Kenntnis des jeweiligen NO-Gasgehaltes im Rohabgas für die Dosierung des Reduktionsmittels wichtig. Dafür und für die Überwachung der Einhaltung der gesetzlich vorgeschriebenen NO-Emissionsnormen im katalytisch nachbehandelten Abgas werden jeweils geeignete NO-Gassensoren benötigt.

Deshalb läuft seit Jahren eine weltweite Forschung und Entwicklung an diesen Gassensoren, die bisher in wenigen Fällen kommerziell erfolgreich war. Das bekannteste Beispiel ist der teils potentiometrisch, teils amperometrisch betriebene NO-Gassensor der japanischen Firma NGK Insulators. Er ist mittels green tape Technologie komplex aufgebaut, liefert nur kleine Stromsignale in Abhängigkeit von der NO-Konzentration im Autoabgas und ist teuer [7-12]. Die Automobilindustrie verlangt die Entwicklung von kleinen, einfach gebauten, langlebigen, möglichst wartungsfreien und kostengünstigen NO-Gassensoren, die auf einfache Weise in on board diagnostic (OBD) Systemen von Fahrzeugen eingebaut und betrieben werden können.

Die vorliegende Abhandlung kommt dem entgegen. Sie beschäftigt sich mit Fragestellungen und Problemen, die in der eigenen projektgebundenen Forschungs- und Entwicklungsarbeit an amperometrischen NO-Gassensoren auf Festelektrolytbasis entstanden sind [13-25]. Sie ist von der Anwendung her dem Gebiet der elektrochemischen Gassensorik und von den Grundlagen her der Hochtemperatur-Festkörperelektrochemie zuzuordnen. Der Schwerpunkt der Abhandlung liegt in der Elektrodenmaterial-Entwicklung in der Absicht, die katalytischen Eigenschaften der im amperometrischen NO-Gassensor verwendeten porösen Dickschichtelektroden bezüglich der elektrochemischen  $O_2$ - und der NO-Reduktion gezielt zu beeinflussen.

Zur elektrochemischen NO-Gassensorik für heiße Abgase existiert eine umfangreiche wissenschaftliche Literatur und Patentliteratur, von der im Folgenden einige Beispiele angeführt werden [26-32]. Demnach ist die langzeitige, verlässliche in-situ NO-Konzentrationsbestimmung in heißen Autoabgasen nicht trivial. Wesentliche Probleme sind die NO-Selektivität und die hinreichende Empfindlichkeit der NO-Messelektrode, die Signal-Stabilität und -Reproduzierbarkeit, die Ansprechzeit und die Nachweisgrenzen. Zudem ist wichtig die NO-Signal-Unabhängigkeit von der wechselnden Strömungsgeschwindigkeit, der wechselnden Temperatur und der wechselnden chemischen Zusammensetzung des Abgases, also von dessen Dynamik. In der Literatur werden amperometrische [33-55], potenziometrische [56-102] und impedanziometrische [103-108] Hochtemperatur-NO-Gassensoren zur Problemlösung vorgeschlagen. Bei den amperometrischen Gassensoren wird die NO-Konzentration über den Strom, bei den potenziometrischen über die Zellspannung oder über ein Mischpotenzial, bei den impedanziometrischen über den Wechselstromwiderstand der Zelle gemessen. Als Elektrodenmaterialien werden Edelmetalle, einfache Metalloxide, Mischmetalloxide und Komposite dieser Stoffe, als Festkörperelektrolyte bevorzugt der O<sup>2-</sup>-Anionen-Leiter YSZ, aber auch der Na<sup>+</sup>-Kationen-Leiter NASICON und Protonenleiter verwendet. Neben ihrer Funktionsweise werden die Gassensoren nach der geometrischen Gestalt ihrer elektrochemischen Zellen in tubulare und planare Sensoren eingeteilt. Der Trend geht vom tubularen zum planaren NO-Gassensor hin.

Eines der Hauptprobleme in der Entwicklung amperometrischer NO-Gassensoren ist die Querempfindlichkeit NO-sensitiver Elektroden für den Sauerstoff. Er ist im Dieselmotor-Abgas bezüglich des NO stets im Überschuss vorhanden. Im Wesentlichen bringt die Literatur zwei Lösungsansätze. Der eine Ansatz umgeht die Querempfindlichkeit durch das elektrochemische "Abpumpen" des Sauerstoffs aus dem Sensor. Das führt zum Zwei-Elektroden-Sensor (Doppelzellensensor) mit einer O<sub>2</sub>-Pump-Elektrode und einer NO-Messelektrode, die das NO im praktisch O<sub>2</sub>-freien oder definiert O<sub>2</sub>-haltigen Gasgemisch misst [8, 12, 13, 54, 109-115]. Der andere Ansatz ist die Deaktivierung der NO-sensitiven Elektrode bezüglich der O<sub>2</sub>-Reduktion durch Entwicklung geeigneter Elektrodenmaterialien [21-25]. Es werden hier beide Ansätze verfolgt.

Ein in der Literatur oft unterschätztes Problem ist die Querempfindlichkeit der O<sub>2</sub>-Pump-Elektrode für die NO-Reduktion. Untersuchungen zur Beeinflussung dieser Empfindlichkeit bilden einen Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit. Dazu werden eine Reihe von Sensoren mit verschiedenen O<sub>2</sub>-Pump-Elektroden-Materialien dickschichttechnisch präpariert und in ihrem Verhalten gegenüber O<sub>2</sub> und NO bei hohen Gastemperaturen ( $\vartheta > 500$  °C) voltammetrisch und teilweise zusätzlich impedanzspektroskopisch untersucht.

Als nächstes wird das Elektrodenmaterial für die NO-Messelektrode so verändert, dass die O<sub>2</sub>-Empfindlichkeit der Elektrode wesentlich geringer ist als deren NO-Empfindlichkeit. Damit entfällt die O<sub>2</sub>-Pumpzelle und es wird der Übergang vom Zwei-Elektroden-Sensor (Doppelzelle) zum Ein-Elektroden-Sensor (Einzelzelle) vollzogen, was zu einer konstruktiven Vereinfachung des amperometrischen NO-Gassensors führt. Die Begriffe des Ein- und des Zwei-Elektroden-Sensors beziehen sich auf die Anzahl der Arbeitselektroden im Gassensor.

Die hier entwickelten und elektrochemisch untersuchten Hochtemperatur-NO-Gassensoren sind miniaturisierte, planare, amperometrische Zellen auf der Basis des Yttrium-stabilisierten Zirconiumdioxids (YSZ) als Festelektrolyten. Dieser hat sich als Oxid-Ionen-Leiter in der Lambda-Sonde zur potentiometrischen Messung der O<sub>2</sub>-Konzentration im Auto-Abgas millionenfach bewährt [116]. Er dient zugleich als oxidkeramisches Substrat, auf das die Dickschichtpasten für die Elektroden gedruckt, getrocknet und eingebrannt werden.

Die in den Zellen verwendeten porösen Dickschichtelektroden sind - als Ausgangspunkt - die am häufigsten verwendete Pt/YSZ Elektrode, sodann Pt-basierte Elektroden, wie die Au-Pt/YSZ Nano-Depositelektrode und die Pt(Metalloxid)/YSZ Kompositelektroden. Als nächstes folgen die Au/YSZ Elektrode und die Au-basierten M''M'MAu/YSZ Multimetallgemisch-Elektroden mit M = Pt, M' = Rh und M'' = Sn, Mn oder Cr als die zur Au/YSZ Elektrode zugemischten Metallkomponenten. Zum Vergleich mit den Metallelektroden und ihren Modifikationen werden Mischoxid/YSZ Elektroden und abschließend die Au(Perowskit)/YSZ Elektrode untersucht. Im Mittelpunkt dieser Untersuchungen steht der Einfluss dieser Elektrodenmaterialien auf die Charakteristiken der Zellen in binären  $O_2$ ,  $N_2$  -, binären NO,  $N_2$ - und ternären NO,  $O_2$ ,  $N_2$  Gasgemischen. Die Charakteristiken als ein, neben der Ansprechzeit fundamentales Beurteilungskriterium für Gassensoren, informieren über die Messbereiche, Empfindlichkeiten und Selektivitäten der Gassensoren für NO und  $O_2$  und entscheiden damit über deren Verwendbarkeit.

Auf der Grundlage dieser Untersuchungen an elektrochemischen Festelektrolyt-Zellen wird der Prototyp eines amperometrischen Gassensors zur Bestimmung der NO-Konzentration in heißen Gasen mit  $O_2$  im Überschuss entwickelt und analog zum ESC-Test im Labor getestet.

Wie in der Forschung geläufig, fielen auch bei den hier vorgestellten Untersuchungen "Nebenprodukte" an. Sie werden an geeigneten Stellen in kurzen Exkursen bekannt gemacht.

## 2 Grundlagen des amperometrischen Hochtemperatur-NO-Gassensors

## 2.1 Reaktionen, Elektroden, Zellen

Zur Messung der NO-Konzentration in einem heißen durch ein Rohr strömendes Gasgemisch ( $\vartheta \ge 500$  °C) muss zunächst die NO-Gaskomponente von allen anderen Gaskomponenten im Gasgemisch eindeutig unterschieden werden können (Spezifität). Das NO-Molekül ist von allen anderen Molekülen unterscheidbar und damit eindeutig identifizierbar durch sein vollständiges Molekülspektrum (Elektronen-, Schwingungs-, Rotationszustände) und durch seine chemische Zusammensetzung. Demnach bieten sich spektroskopische und chemische Methoden zur NO-Identifizierung und in-situ NO-Konzentrationsbestimmung an.

Beim Laserdioden-spektroskopischen Verfahren strömt das Gas durch das Abgasrohr entlang einer Messstrecke (von etwa 1 m Länge), die von dem IR-Laserstrahl einer Laser-Diode erzeugt wird. Eine entsprechend angeordnete Fotodiode misst als IR-Detektor die NO-Konzentrationsabhängigkeit der Intensität einer bestimmten Absorptionslinie im IR-Spektrum des NO-Moleküls (NDIR) [21]. Diese am Abgasrohr eines Schwerlast-Fahrzeugs montierte gasanalytische Anordnung ist für den Einsatz als NO-Gassensor unter OBD-Bedingungen aufwändig und kostspielig, obschon sie die Möglichkeit bietet, durch die apparative Einstellung geeigneter IR-Spektrallinien alle Abgaskomponenten simultan erfassen zu können.

Deshalb wird hier ein festköper-elektrochemischer Ansatz gewählt. Er beruht auf dem sich von selbst einstellenden thermodynamischen NO-Reaktionsgleichgewicht an einer definierten porösen Metall-, Halbleiter- oder Mischleiter-Dickschicht (als Elektronendonator) in Kontakt mit einer Oxidkeramik als Festkörper:

NO (Gas) + 2e (Elektronenleiter) = 
$$\frac{1}{2}$$
 N<sub>2</sub> (Gas) + O<sup>2.-</sup> (Oxidkeramik) (1)

und macht sich dabei zwei Eigenschaften der Oxidkeramik zunutze: ihre Hochtemperatur-Beständigkeit und ihre O<sup>2-</sup>-Ionen-Leitfähigkeit bei hohen Temperaturen. Voraussetzung dafür ist das Vorhandensein von O<sup>2-</sup>-Ionen-Leerstellen im Kristallgittter der Keramik. Diese Bedingungen werden vom yttriumstabilisierten Zirconiumdioxid ZrO<sub>2</sub> (YSZ) erfüllt. Dieses wird daher als Festelektrolyt für festkörper-elektrochemische Zellen vom Typ

Arbeitselektrode (AE) / Festelektrolyt / Gegenelektrode (GE)

verwendet (Abb. 2-1).

Die Einstellung des Reaktionsgleichgewichts nach Gl. (1) führt, gemessen gegen die Pt/Luft-Referenzelektrode (GE) zur Ausbildung eines Elektroden-Standardpotentials von  $E_{00} = 416$  mV bei 527 °C, bezogen auf eine Skala, bei der das Elektroden-Standardpotential des Reaktionsgleichgewichts

$$O_2 + 4e = 2O^{2-4}$$
 (2)

 $zu E_{00} = 0 mV$  festgelegt wird [117].



**Abb. 2-1** Schematische Darstellung (Längsschnitt) einer amperometrischen festkörperelektrolytischen Elektrodentestzelle mit porösen Dickschichtelektroden (Einzelzelle): (a) Zelle (o) ohne Diffusionsbarriere, für kinetische Untersuchungen und (b) Zelle (m) mit Diffusionsbarriere (DFB) zwecks Untersuchung des Diffusionsgrenzstrom-Verhaltens; YSZ-Substratdicke: 300 µm, Elektrodenschichtdicke: < 10 µm (etwa 2 bis 3 Kornlagen).

Im amperometrischen Betrieb dieser Zelle im binären NO, N<sub>2</sub> Gasgemisch bei hohen Temperaturen ( $9 \ge 500$  °C) wird zwischen deren Elektroden eine feste Spannung U<sub>a</sub> angelegt, bei der das NO an der kathodischen Arbeitselektrode gemäß Gl. (1') elektrochemisch reduziert wird:

Kathode: NO + 2e 
$$\rightarrow \frac{1}{2}$$
 N<sub>2</sub> + O<sup>2-</sup> (1')

Die dabei entstandenen Oxid-Ionen wandern über die  $O^{2-}$ -Ionen-Leerstellen (aktivierter "hopping"-Prozeß [194]) durch den Festelektrolyten (Oxid-Ionenleiter) zur anodischen Gegenelektrode hin, an der sie zu Sauerstoff oxidiert werden:

Anode: 
$$O^2 \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2e$$
 (3)

Durch die Bruttoreaktion in der Zelle:

$$NO \to \frac{1}{2} N_2 + \frac{1}{2} O_2 \tag{4}$$

wird das NO elektrochemisch in seine Bestandteile zerlegt, wobei zwischen den Elektroden ein Strom fließt, der proportional zur NO-Konzentration ist. Die Messung dieses Stromes führt zur Bestimmung der NO-Konzentration im Gasgemisch. Das NO wird also über seine festkörper-elektrochemische Reduktion zu Sauerstoff und Stickstoff unter elektrischem Stromverbrauch nachgewiesen.

Wegen des hohen Standard-Elektrodenpotentials für die Reaktion Gl. (1), gemessen gegen eine Bezugsskala, deren Nullpunkt das O<sub>2</sub>-Redoxgleichgewicht Gl. (2) beschreibt, sind hohe Überspannungen ( $\eta > 500$  mV), für die elektrochemische NO-Reduktion notwendig. Folglich findet in Gasgemischen, die neben dem NO den Sauerstoff im Überschuss enthalten (wie Dieselmotor-Abgase), schon bei geringfügiger kathodischer Überspannung die elektrochemische O<sub>2</sub>-Reduktion statt. Es ist deshalb angebracht, zunächst den Kathodenprozess der O<sub>2</sub>-Reduktion an der porösen Pt/YSZ Dickschichtelektrode im binären O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch exemplarisch zu betrachten, da dieser in der Literatur weitgehend verstanden und in seiner Deutung allgemein akzeptiert ist [118-127]. Der Kathodenprozess der NO-Reduktion dürfte, zumindest in einigen Teilschritten, analog ablaufen.

- 2.1.1 Reaktionen an der porösen Pt/YSZ Dickschichtelektrode in verschiedenen Gasgemischen
- 2.1.2 Binäre O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemische

Der kathodische Gesamtprozess der elektrochemischen O<sub>2</sub>-Reduktion an der porösen Pt/YSZ Dickschichtelekktrode (Abb. 2-2) im binären O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch lautet:

 $O_2(g) + 4e^2 + 2 \rightarrow 2O^{2-}(YSZ)$  (5)

mit als leerem Gitterplatz im oxidischen Festelektrolyten YSZ, und durchläuft die folgenden Schritte (Abb. 2-3):

Schritt 1: O<sub>2</sub>-Diffusion aus der Gasphase zur porösen Elektrodenoberfläche hin; Schritte 2 und 3: O<sub>2</sub>- Adsorption und Dissoziation an der Elektrodenoberfläche; Schritt 4: O<sub>ad</sub>-Oberflächendiffusion zur Dreiphasengrenze (DPG) hin; Schritt 5: Ladungsdurchtritt an der DPG; Schritte 6 und 7: O<sup>2-</sup>-Übergang in den Festelektrolyten YSZ und Transport zur Anode.

Hierbei ist jedem Teilschritt i (i = 1, 2,..., 7) eine Geschwindigkeitskonstante  $k_i$  zuzuordnen. Die Geschwindigkeit des Gesamtprozesses, also der gemessene Strom, wird von jedem Teilschritt mitbestimmt, der seinerseits von mehreren Faktoren (Strömungsgeschwindigkeit des Gases, Elektrodenmaterial, geometrische Elektrodenstruktur, Morphologie der Elektrodenoberfläche, Temperatur und Gaspartialdruck) beeinflusst wird. Deshalb kann durch die gezielte Veränderung einer oder mehrerer dieser Faktoren die theoretische Behandlung des Elektrodenprozesses dahin gehend vereinfacht werden, dass nur ein Teilschritt die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion bestimmt (rate determing step).



Abb. 2-2 REM-Aufnahme (Draufsicht) einer porösen Pt/YSZ Dickschichtelektrode (Sintertemperatur: 1000 °C) bei 2000-facher Vergrößerung (Bildausschnitt: 50  $\mu$ m x 50  $\mu$ m). Klar erkennbar sind die Poren (dunkle Bereiche) und die körnige Struktur der gesinterten Pt-Mikro-Partikel, die durch den Sinterprozess "verschmiert" werden. Durch die Poren hindurch ist das Gefüge des YSZ-Substrates erkennbar.



**Abb. 2-3** Schema des Kathodenprozesses der O<sub>2</sub>-Reduktion an der porösen Pt/YSZ Elektrode im binären O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch bei hohen Temperaturen in der Nähe der Dreiphasengrenze Gas/Pt/YSZ (durchgezogene Pfeile, die gestrichelten Pfeile deuten den Anodenprozess der O<sup>2-</sup>-Oxidation an). Dargestellt ist der Querschnitt der Teiloberfläche eines Pt-Korns am Porenrand (Abb. 2-2).

#### O<sub>2</sub>-Diffusion aus der Gasphase zur porösen Elektrodenoberfläche hin

Der Siebaufdruck einer Diffusionsschicht als Diffusionsbarriere (DFB) auf die Arbeitselektroden (Abb. 2-1b) verhindert den direkten O<sub>2</sub>-Transport aus der Gasphase zur Elektrodenoberfläche (Schritt 1). Dies führt in einem bestimmten Spannungsbereich auf einen zur O<sub>2</sub>-Konzentration proportionalen Diffusionsgrenzstrom I<sub>L</sub> (DGS), der aus der stationären Strom-Spannungs-Kurve im Falle reiner Diffusionshemmung folgt:

$$I = I_{L} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{nF\eta}{RT}\right) \right] \sim I_{L}$$
(6)

mit I  $(\eta \rightarrow \infty) = I_L$ . Dies ist das Prinzip des diffussionslimitierten amperometrischen O<sub>2</sub>-Sensors [128] und gilt entsprechend für NO.

#### O<sub>2</sub>- Adsorption und Dissoziation an der Elektrodenoberfläche

Ohne DFB ist der O<sub>2</sub>-Transport in der Gasphase zur Elektrodenoberfläche schneller als die darauf folgenden Schritte, besonders bei hoher Temperatur, so dass dieser Schritt vernachlässigt werden kann. Wenn die dissoziative O<sub>2</sub>-Adsorption der Langmuir-Adsorptionsisotherme folgt und den Elektrodenprozess bestimmt, dann befolgt die Austauschstromdichte das Potenzgesetz  $j_0 \sim p_{O2}^{\pm \frac{1}{4}}$ , wobei das Pluszeichen im Exponenten für niedrige und das Minuszeichen für hohe Sauerstoff-Partialdrücke  $p_{O2}$  gilt [17].

#### O<sub>ad</sub>-Oberflächendiffusion zur Dreiphasengrenze (DPG) hin

Der Schritt der Oberflächendiffusion des adsorbierten Sauerstoffatoms  $O_{ad}$  von seinem ursprünglichen Adsorptionsplatz auf der Pt-Elektrodenoberfläche zur Dreiphasengrenze (Gas/Elektrode/Festelektrolyt) hin kann durch Optimierung der Struktur und Morphologie der Elektrodenoberfläche beschleunigt oder verlangsamt werden. Wenn die  $O_{ad}$ -Oberflächendiffusion dem Fickschen Gesetz folgt und den Elektrodenprozess kontrolliert, ergibt sich ein zur  $O_2$  Konzentration proportionaler Grenzstrom.

#### Ladungsdurchtritt an der DPG

Wird der gesamte Elektrodenprozess nur vom Ladungsdurchtritt an der DPG bestimmt, so folgt der entsprechende Gesamtstrom der Butler-Volmer Gleichung (BVG):

$$j = j_0 \left[ exp\left(\alpha_a \frac{nF\eta}{RT}\right) - exp\left(-\alpha_c \frac{nF\eta}{RT}\right) \right]$$
(7)

mit  $\alpha_a$ ,  $\alpha_c$  als anodischem und kathodischem Durchtrittsfaktor. Die Größen j und  $\eta$  sind jeweils die Stromdichte (j = I / A) und die Überspannung ( $\eta = U-U_{equ}$ ). Für diese Gleichung gibt es zwei Grenzfälle: bei geringer Überspannung ( $\eta \rightarrow 0$ , low field approximation) ist j proportional zu  $\eta$ . Aus der Steigung des linearen Abschnitts der j -  $\eta$  Kurve folgt der Polarisationswiderstand R<sub>p</sub> der Elektrode, der im Falle reiner Durchtrittsüberspannung mit dem Ladungsdurchtrittswider-stand R<sub>ct</sub> identifiziert werden kann:

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial j}\right)_{n \to 0} = \frac{RT}{nFAj_0} = R_p = R_{ct}$$
(8)

mit R als allgemeiner Gaskonstanten und F als Faraday-Konstanten. Die Größen A, n und T bezeichnen jeweils die geometrische Elektrodenoberfläche, die Durchtrittselektronenzahl pro Molekül und die absolute Temperatur. Aus R<sub>p</sub> ist die Austauschstromdichte j<sub>0</sub> von Gl. (7) bestimmbar, welche die Elektroden-Reaktionsgeschwindigkeit und die Aktivität der Elektrode beinhaltet. Bei höherer kathodischer Überspannung ( $\eta_c \rightarrow \infty$ , high field approximation) wird der anodische Anteil zum Gesamtstrom vernachlässigbar gering und es ergibt sich für den kathodischen Anteil

$$\eta = a + b \log |\mathbf{j}| \tag{9}$$

mit  $a = (2,303 \text{RT}/\alpha_c \text{nF}) \cdot \log j_0$  und  $b = -2,303 \text{RT}/\alpha_c \text{nF}$ . Aus der Auftragung von  $\eta_c$  gegen logj (Tafel-Darstellung) folgen die geläufigen kinetischen Parameter  $j_0$ ,  $\alpha_c$  und n, woraus Informationen über den kathodischen Elektroden-Reaktionsmechanismus gewonnen werden können. Die Beziehung zwischen der Stromdichte (j) und der Durchtrittsüberspannung ( $\eta_c$ ) wird durch die Austauschstromdichte ( $j_0$ ) und dem Durchtrittsfaktor ( $\alpha_c$ ) bestimmt, die beide vom Elektrodenmaterial abhängen. Deshalb lässt sich der Ladungsdurchtritt durch die Wahl der Elektrodenmaterialien gezielt beschleunigen oder hemmen.

## O<sup>2-</sup>-Übergang in den Festelektrolyten YSZ und Transport zur Anode

Der Einbau von Oxid-Ionen auf Leerstellen an der DPG läuft als aktivierter Prozess, gerade bei hohen Temperaturen ( $\vartheta > 600$  °C), normalerweise so schnell ab, dass er den Gesamtprozess nicht dominiert.

#### 2.1.3 Binäre NO, N<sub>2</sub> Gasgemische

Für die elektrochemische NO-Reduktion an der porösen Pt/YSZ Dickschichtelektrode im binären NO,  $N_2$  Gasgemisch bei hohen Temperaturen ist eine zur O<sub>2</sub>-Reduktion analoge Gesamtreaktion zu erwarten:

NO (g) + 2e<sup>-</sup> + 
$$\rightarrow \frac{1}{2}$$
 N<sub>2</sub> + O<sup>2-</sup> (YSZ) (10)

mit als leerem Gitterplatz im Festelektrolyten YSZ. Der entsprechende Elektrodenprozess durchläuft die Teilschritte: Gasphasendiffusion, NO-Adsorption an der Elektrodenoberfläche, Oberfächendiffusion zur DPG hin, Ladungsdurchtritt und  $O^{-2}$ -Übergang in den Festelektrolyten YSZ und schließlich die N<sub>2</sub>-Desorption von der Pt-Oberfläche. Dabei kann das NO sowohl molekular als auch dissoziativ auf der porösen Pt-Oberfläche adsorbiert werden. Dies hängt von der Orientierung der Pt-Kristallite und von der Temperatur ab und ist als Struktursensitivität der Oberfläche bekannt [129].

Analog zu der voran gegangenen Betrachtung der O<sub>2</sub>-Reduktion kann durch Veränderung der experimentellen Bedingungen, Elektrodenmaterialien und Elektrodenstrukturen die NO-Reduktion entsprechend gesteuert und somit ein optimaler NO-Gassensor entwickelt werden, auch wenn neben dem NO der Sauerstoff im Gasgemisch vorhanden ist.

#### 2.1.4 Ternäre NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemische

In ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemischen tritt die Koadsorption von NO und O<sub>2</sub> auf und es verlaufen die NO- und O<sub>2</sub>-Reduktionsprozesse 0 c bis II c der Potentialskala folgend parallel und konkurrierend an der Pt/YSZ Dickschichtelektrode (Abb. 2-4) [20]. Außerdem laufen bereits in der Gasphase Reaktionen zwischen NO und O<sub>2</sub> ab. Durch den Sauerstoff in der Gasphase zu Stickstoffdioxid NO<sub>2</sub> oxidiertes NO dissoziiert teilweise wieder unter Einstellung eines von der Temperatur und vom Sauerstoffpartialdruck abhängigen Dissoziationsgleichgewichts zu O<sub>2</sub> und NO. Außer O<sub>2</sub> und NO können nun auch NO<sub>2</sub> Moleküle aus der Gasphase heraus auf die Pt Kathoden-Oberfläche adsorbieren und dort elektrochemisch reduziert werden (II c in Abb. 2-4). Zudem kann adsorbiertes NO<sub>ad</sub> auf der Kathodenoberfläche durch koadsorbierten atomarem Sauerstoff O<sub>ad</sub> nach dem Langmuir-Hinshelwood Mechanismus katalytisch zu NO<sub>2,ad</sub> oxidiert werden. Außerdem wird NO anodisch zu NO<sub>2</sub> oxidiert (Ia in Abb. 2-4).



**Abb. 2-4** Schematische Darstellung der kathodischen und anodischen Reaktionen (einschließlich der Potential-Skala) an den porösen Pt/YSZ Dickschichtelektroden der Pt/YSZ/Pt Festelektrolytzelle im ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch bei hohen Temperaturen [20].

Bei genügend hoher kathodischer Spannung können sich an den Elektroden der Zelle Pt/YSZ/Pt im ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch folgende Reaktionen überlagern:

kathodische Reaktionen:

(0c)	$O_2 + 4e \rightarrow 2 O^{2-}$
(Ic)	NO + 2e $\rightarrow \frac{1}{2} N_2 + O^{2-}$
(IIc)	NO <sub>2</sub> + 4e $\rightarrow \frac{1}{2} N_2 + 2O^{2-}$
(c)	$O_2 + NO + NO_2 + 10e \rightarrow N_2 + 5O^{22}$

anodische Reaktionen:

$$(0a) \quad 2 (2O^{2-} \rightarrow O_2 + 4e)$$

$$(Ia) \quad O^{2-} + NO \rightarrow NO_2 + 2e$$

$$(a) \quad 5O^{2-} + NO \rightarrow 2O_2 + NO_2 + 10e$$

Aus (c) + (a) folgt die Bruttoreaktion der Zelle:

$$NO \to \frac{1}{2} N_2 + \frac{1}{2} O_2 \tag{4}$$

Befindet sich die Einzelzelle im ternären NO,  $O_2$ ,  $N_2$  Gasgemisch, so wird bei genügend hoher Spannung, welche die Überspannungen aller drei Reaktionen umfasst, anodisch gebildetes NO<sub>2</sub> (Ia) an der Kathode wieder reduziert (IIc). Als Zwischenprodukt verstärkt NO<sub>2</sub> den Zellstrom.

#### 2.2 Amperometrische Zellen mit Diffusionsbarriere

#### 2.2.1 Festelektrolytzellen mit einer Arbeitselektrode (Einzelzellen)

Die Abdeckung der Arbeitselektrode der amperometrischen Zelle durch den Siebaufdruck einer porösen, glaskeramischen Schicht als Diffusionsbarriere (DFB) (Abbn. 2-1b, 2-5b) zwecks Diffusionslimitierung des Stroms nach Gl. (6) führt in der stationären Strom-Spannungscharakteristik der Festelektrolytzelle auf einen Spannungsbereich, in dem der Zellstrom von der Spannung praktisch unabhängig wird, dem Diffusionsgrenzstrom-(DGS)bereich (Abschnitt 4.1.1.1, Abb. 4-1). Der in diesem DGS-Bereich gemessene Diffusionsgrenzstrom I<sub>L</sub> ist bei Vernachlässigbarkeit der Konvektion gegeben durch [131]:

$$I_{L} = (nFD_{NO}Q / RTL) p_{NO}$$
(11)

mit  $D_{NO}$  als Diffusionskoeffizienten von NO im Gasgemisch, Q als effektivem Diffusionsquerschnitt und L als effektiver Diffusionslänge. F ist die Faraday-Konstante, R die allgemeine Gaskonstante, T die absolute Temperatur, n die Anzahl der bei der Reaktion pro Molekül transferierten Elektronen, und  $p_{NO}$  ist der NO-Partialdruck im Gasgemisch. Daraus folgt die NO-Empfindlichkeit der Festelektrolytzelle:

$$S_{NO}(T) = dI_L/dp_{NO} = nFD_{NO}(T)Q/RTL.$$
(12)

Die Einstellung der NO-Empfindlichkeit erfolgt über die Parameter Q und L durch die Präparation der Diffusionsschicht. Wegen der Temperaturabhängigkeit der NO-Empfindlichkeit muss die Betriebstemperatur der Zelle gegenüber schwankenden Gastemperaturen konstant gehalten werden. Dies kann mit einem PID geregelten Heizer in DS-Technik geschehen. Die bisherigen Betrachtungen gelten streng nur für binäre Gasgemische wie NO, Ar oder NO, N<sub>2</sub>, wobei die Arbeitselektrode und der Festelektrolyt gegen Ar und gegen N<sub>2</sub> als inert angesehen werden.

#### 2.2.2 Festelektrolytzellen mit zwei Arbeitselektroden (Doppelzellen)

Schon bei den ternären Gasgemischen wie NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> kann das Problem der Empfindlichkeit einer Elektrode für beide Gaskomponenten auftreten. An der kathodischen Arbeitselektrode findet dann neben der NO-Reduktion teilweise oder vollständig die O<sub>2</sub>-Reduktion statt:

$$O_2 + 4e \rightarrow 2O^{2-} \tag{2}$$

Die  $O^2$ -Anionen wandern durch den Festelektrolyten zur Gegenelektrode hin und werden dort elektrochemisch zu  $O_2$  oxidiert:

$$2O^{2-} \rightarrow O_2 + 4e \tag{3'}$$

Bezüglich der Bruttoreaktion  $O_2 \rightarrow O_2$  findet also lediglich ein Sauerstofftransport aus dem Kathodenraum in den Anodenraum der Zelle statt. Dieser "O<sub>2</sub>-Pump"-Effekt wird bei vielen NO-Multielektroden-Sensoren angewendet [132].

So kann eine Festelektrolytzelle mit zwei Arbeits- und entsprechenden Gegenelektroden (Doppelzelle) derart konstruiert und betrieben und das Gasgemisch so durch die einzelnen Zellen hindurch geführt werden, dass an der ersten Arbeitselektrode der Sauerstoff (fast) vollständig ausgepumpt wird. An der zweiten Arbeitselektrode wird dann NO reduziert. Damit wird eine eventuell vorhandene Sauerstoffempfindlichkeit der zweiten Arbeitselektrode umgangen. Dies bietet auch zugleich eine elegante Möglichkeit der simultanen, räumlich getrennten Messung von NO und Sauerstoff [8, 13, 115, 133].

Bei den Doppelzellen können Probleme entstehen. Bei höheren O<sub>2</sub> Konzentrationen (> 6 Vol. %) kann der Sauerstoff zur zweiten Elektrode "durchbrechen". An der ersten Arbeitselektrode kann bereits ein Teil des NO elektrochemisch reduziert oder katalytisch zersetzt werden. Es kann versucht werden, den Sauerstoffdurchbruch durch entsprechende Diffusionsbarrieren (komplex aufgebaute Diffusionsschichten, Mehrkammersysteme [27, 115, 209]) zu verhindern. Es kann angestrebt werden, die Empfindlichkeit der O<sub>2</sub>-Pump-Elektrode für NO durch die Wahl geeigneter Elektrodenmaterialien zu verringern oder aufzuheben [17, 27, 134].



**Abb. 2-5** Schematischer Aufbau der planaren Doppelzelle (Draufsicht) mit zentrosymmetrischer Elektrodenanordnung und Diffusionsbarriere (DFB) bestehend aus der Ring-Elektroden-Zelle (REZ, Zelle 1) und der Punkt-Elektroden-Zelle (PEZ, Zelle 2) zur simultanen Messung von  $O_2$  (REZ) und NO oder Brenngas (PEZ). (a) Gegenelektroden ohne DFB (b) Arbeitselektroden mit DFB [13, 19].

#### 2.2.3 Doppelzellen in binären O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> und NO, N<sub>2</sub> Gasgemischen

Eine andere Möglichkeit der Berücksichtigung der Querempfindlichkeiten der O<sub>2</sub>-Pump-Elektrode für NO und der NO-Messelektrode für O<sub>2</sub> besteht in der Auswertung der Diffusionsgrenzströme für binäre O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> und für binäre NO, N<sub>2</sub> Gasgemische. Wird an beiden Elektroden NO und O<sub>2</sub> mit unterschiedlichen Empfindlichkeiten gemessen und setzt sich der gesamte Diffusionsgrenzstrom an einer Elektrode im ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch additiv aus den Diffusionsgrenzströmen der Elektrode im binären  $O_2$ ,  $N_2$  und im binären NO,  $N_2$  Gasgemisch zusammen, so gilt für die Gesamtströme

an der 1. Zelle (O<sub>2</sub>-Pumpzelle):

$$I_{L1,ges} = I_{L1,O2} + I_{L1,NO} = S_{1,O2} * \varphi_{O2} + S_{1,NO} * \varphi_{NO}$$
(13)

und an der 2. Zelle (NO-Messzelle):

$$I_{L2,ges} = I_{L2,O2} + I_{2,NO} = S_{2,O2} * \varphi_{O2} + S_{2,NO} * \varphi_{NO}$$
(14)

Die Größen  $S_{1,NO}$  und  $S_{2,O2}$  sind die entsprechenden Empfindlichkeiten der ersten Elektrode für NO und der zweiten Elektrode für O<sub>2</sub>. Sie werden durch die Messungen der Diffusionsgrenzströme in binären NO, N<sub>2</sub> und in binären O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemischen erhalten. Im Idealfall gilt  $S_{1,NO} = 0$  nA/ppm NO und  $S_{2,O2} = 0$  nA/ppm O<sub>2</sub>. Bei bekannten Empfindlichkeiten lassen sich  $\phi_{O2} = f(I_{1,ges}, I_{2,ges})$  und  $\phi_{NO} = g(I_{1,ges}, I_{2,ges})$  aus den Gleichungen (13) und (14) bestimmen. Aus ihnen folgt auch die Definition der Elektroden-Selektivitätskoeffizienten  $a_{i,j} = I_{Li,j} / I_{Li,ges}$  (i = 1, 2 Elektroden-Index, j = 1, 2 Gaskomponenten-Index) und damit die Selektivitätsmatrix **a** des Doppelzellen-Sensors. Abweichungen der Selektivitätsmatrix von der Einheitsmatrix charakterisieren den realen Sensor. Ein Selektivitätskoeffizient < 1 einer Elektrode hinsichtlich einer bestimmten Gasart kennzeichnet die eingeschränkte Spezifität dieser Elektrode für diese Gasart (sie "sieht" nicht nur "ihre" Gasart, sondern auch noch andere Gaskomponenten). Das Konzept der Selektivitätsmatrix lässt sich auf Zellen mit mehr als zwei Arbeitselektroden erweitern und bietet eine zusätzliche Möglichkeit zur Charakterisierung von Multi-Elektroden-Zellen.

In den Gleichungen (13) und (14) ist für den Partialdruck  $p_X = \varphi_x$  bar für die Gaskomponente X gesetzt worden, weil der Gesamtdruck des betrachteten Gasgemisches dem normalen Luftdruck von etwa 1 bar =  $10^5$  Pa entspricht. In den folgenden Gleichungen wird stets das dimensionslose Konzentrationsmaß  $\varphi$  (in Vol. % oder Vol.ppm, kurz ppm) anstelle des Partialdrucks benutzt.

#### 2.2.4 Doppelzellen in ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemischen

Experimentell wird hier gefunden, der an der Pt/YSZ Elektrode gemessene Diffusionsgrenzstrom im ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch ist größer als die Summe der Diffusionsgrenzströme im binären NO, N<sub>2</sub> und im binären O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch. Die Gleichungen (13) und (14) sind dann nicht mehr erfüllt. In den ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemischen kommt die O<sub>2</sub>-Querempfindlichkeit der NO-sensitiven Elektrode durch die Abhängigkeit der linearen NO-Charakteristik des Diffusionsgrenzstroms von der O<sub>2</sub>-Konzentration zum Ausdruck:

$$I_{L}(\phi_{NO}) = A(\phi_{O2}) * \phi_{NO} + B(\phi_{O2})$$
(15)

Die Faktoren A( $\phi_{02}$ ) und B( $\phi_{02}$ ) sind lineare Funktionen der O<sub>2</sub>-Konzentration. Sie sind experimentell bestimmbar. Es gilt

$$I_{L}(\phi_{NO}, \phi_{O2}) = A_{1}\phi_{O2}*\phi_{NO} + A_{2}*\phi_{NO} + A_{3}*\phi_{O2} + A_{4}.$$
(16)

Der Diffusionsgrenzstrom wird vom Produkt der Konzentrationen abhängig. Dies lässt intuitiv auf heterogene Reaktionen zwischen den Gaskomponenten NO und O<sub>2</sub> zu NO<sub>2</sub> schließen.

Bei der NO-Messung muss also simultan mit einer weiteren Zelle, die gegen NO unempfindlich ist, O<sub>2</sub> gemessen werden. Oder es wird eine Zwei-Elektroden-Zelle (Doppelzelle) verwendet, deren beide Arbeitselektroden verschiedene Querempfindlichkeiten haben:

 $I_{L1,ges}(\phi_{NO},\phi_{O2}) = A_{11}\phi_{O2}*\phi_{NO} + A_{12}\phi_{NO} + A_{13}\phi_{O2} + A_{14} \qquad (O_2-Pumpe)$ (17)

$$I_{L2,ges}(\phi_{NO},\phi_{O2}) = A_{21}\phi_{O2}*\phi_{NO} + A_{22}\phi_{NO} + A_{23}\phi_{O2} + A_{24}$$
 (NO-Elektrode) (18)

Hieraus folgt die NO-Konzentration  $\varphi_{NO} = f(I_{L1,ges}, I_{L2,ges})$  als Lösung einer quadratischen Gleichung. Diese setzt die experimentelle Bestimmung der acht Größen A<sub>ij</sub> (i = 1, 2; j = 1, 2, 3, 4), also Querempfindlichkeiten (j = 1), Empfindlichkeiten (j = 2, j = 3) und offsets (j = 4) und deren zeitliche Konstanz während der Lebensdauer der Doppelzelle im Gassensor voraus. Bei vernachlässigbaren Querempfindlichkeiten und Offsets gehen die Gleichungen (17) und (18) in die Gleichungen (13) und (14) über.

Ein anderer Ansatz ist, die NO-Empfindlichkeit der O<sub>2</sub>-Pumpelektrode durch Materialzusätze zu beseitigen, ohne dabei die O<sub>2</sub>-Aktivität der Elektrode zu verringern (Elektrodenmodifikation), ist also die Verhinderung der NO-Zersetzung und der katalytischen NO-Oxidation auf der Elektrodenoberfläche in Gegenwart von O<sub>2</sub> im Gasgemisch [134]. Dieser Ansatz wird auch hier durch verschiedene Modifikationen der Pt/YSZ Elektrode verfolgt.

Eine weitere Möglichkeit zur Verhinderung von Querempfindlichkeiten besteht in der Auffindung oder Präparation "maßgeschneideter" Elektrodenmaterialien (tailored electrode materials) mit gewünschter Spezifität, Selektivität und Sensitivität für eine vorgegebene elektrochemische Reaktion einer Gaskomponente an der Elektrodenoberfläche. Das würde auch die Konstruktion von n-Elektroden-Gassensoren (n > 2) ermöglichen, in denen an jeder Elektrode genau eine Gasart nachgewiesen wird (Multikomponentenanalyse). Solche Sensoren sind besonders für Autoabgase, die sowohl elektrochemisch oxidierbare (CO, CH<sub>x</sub>, NO) als auch elektrochemisch reduzierbare (NO, NO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O) Gaskomponenten enthalten, wünschenswert und lassen sich durch n x n Selektivitätsmatrizen charakterisieren [109].

## **3** Experimente

Es sind hier zwei verschiedene amperometische NO-Sensorkonzepte entwickelt und im Labor getestet worden: das Konzept des diffusionslimitierenden Zwei-Elektroden-Sensors (Doppelzelle in Abb. 2.5), der mit einer elektrochemischen O<sub>2</sub>-Pump-Elektrode und einer Diffusionsbarriere (DFB) versehen ist, und das Konzept des nicht diffusionslimitierenden Ein-Elektroden-Sensors (Einzelzelle), der ohne O<sub>2</sub>-Pump-Elektrode und ohne DFB auskommt und eine konstruktive Vereinfachung ist.

Dementsprechend sind zwei Typen von planaren festkörper-elektrochemischen Zellen entwickelt und untersucht worden: die zentrosymmetrische Doppelzelle, bestehend aus einer  $O_2$ -Pump-Zelle und einer NO-Mess-Zelle (Abb. 2-5) und die Einzelzelle mit einseitig bedruckter Kammelektrodenstruktur zur in-situ NO-Konzentrationsbestimmung (Abb. 3-1).

## 3.1 Die Doppelzelle mit konzentrisch angeordneten Elektroden

## 3.1.1. Aufbau

Für die simultane Messung von NO und O<sub>2</sub> ist eine planare Zelle mit zentrosymmetrischer Elektrodenanordnung entwickelt worden (Abb. 2-5). Sie besteht aus einem Keramikplättchen (16 x 12 x 0,3mm), auf dessen Vorderseite die Arbeitselektroden (Dicke: 9  $\mu$ m) und auf dessen Rückseite deckungsgleich die Gegenelektroden aufgedruckt sind. Auf die Arbeitselektroden ist eine glaskeramische Schicht (Dicke: 60  $\mu$ m) als Diffusionsbarriere (DFB) aufgedruckt. Diese ist mit einer Glasschicht derart bedeckt, dass nur von zwei gegenüber liegenden freien Rändern (Breite jeweils etwa 0,1mm) das Gas in die DFB hinein diffundieren kann.

Die erste Arbeitselektrode ist ein offener Ring (geometrischer Flächeninhalt: 35,5 mm<sup>2</sup>), die zweite Arbeitselektrode ist ein Kreis (geometrischer Flächeninhalt: 24,6 mm<sup>2</sup>), der von der Ring-Elektrode konzentrisch umgeben ist. Unterhalb der Elektroden sind elektrochemisch inerte Platin-Ableitungen aufgedruckt und so aus den Elektroden heraus geführt, dass diese mit einem keramischen Zellenhalter kontaktierbar sind.

Das Keramikplättchen besteht aus einer kommerziellen ZrO<sub>2</sub> Keramik (Ceram Tec), die mit 8 mol. % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dotiert ist um sie zu stabilisieren (YSZ). YSZ ist als Sauerstoffionenleiter (O<sup>2-</sup>) bekannt und in der  $\lambda$  Sonde, einem kommerziellen potentiometrischen Sauerstoffsensor, etabliert [116, 135].

Die konstruktiven Variablen dieses Zelltyps sind die Elektrodenmaterialien und der Aufbau der Diffusionsbarriere. So können alle vier Elektroden aus dem gleichen (wie Pt) oder aus verschiedenem Material bestehen. Die Diffusionsbarriere kann durch ihren Schichtaufbau, ihren Präparationsbedingungen (Mischungsverhältnisse aus Glas- und Keramikpulver, Einbrandprofile) und durch ihre Dicke variiert werden.

Zum Beispiel kann unter Verwendung von Gold für die Ringelektroden und von Platin für die Punktelektroden die Doppelzelle bei geeigneten Betriebsspannungen als amperometrischer Brenngassensor benutzt werden, mit dem in  $O_2$  und brenngashaltigen Gasgemischen Sauerstoff und Brenngas simultan gemessen werden können (Abschnitt 4.1.5.3) [19].

## 3.1.2. Funktionsweise

In der ersten Version der planaren Doppelzelle bestehen die Arbeitselektroden und deren Gegenelektroden aus porösem Platin, wie dies auch für die tubularen Doppelzellen beschrie-

ben worden ist [112]. Wird die Doppelzelle von einem heißen, ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch angeströmt, so wird an der ersten Pt/YSZ Arbeitselektrode (Ring-Elektrode) durch Anlegen einer kathodischen Spannung im Diffusionsgrenzstrombereich O<sub>2</sub> elektrochemisch reduziert und damit dem Gasgemisch entzogen ("ausgepumpt"). An der zweiten Pt/YSZ Arbeitselektrode (Punkt-Elektrode) wird im restlichen binären NO, N<sub>2</sub> Gasgemisch bei einer negativeren Spannung als an der Ring-Elektrode das NO elektrochemisch reduziert. Die Messung der NO-Konzentration findet also im wesentlichen im binären NO, N<sub>2</sub> Gasgemisch statt, weil zuvor O<sub>2</sub> durch Reduktion an der Ring-Elektrode ausgepumpt wurde. Somit wird die O<sub>2</sub>-Empfindlichkeit der Pt/YSZ Elektrode umgangen.

Wenn der in die DFB hinein diffundierte  $O_2$  an der Ring-Arbeitselektrode ausgepumpt wird, so entsteht an der Punkt-Arbeitselektrode ein  $O_2$ -Unterdruck gegenüber der offenen Punkt-Gegenelektrode und damit nach der Nernstschen Gleichung eine anodische Spannung. Diese führt dazu, dass an der Punkt-Arbeitselektrode  $O_2$  durch Oxidation teilweise wieder in die Zelle hineingepumpt wird (anodischer Strom) wenn die Punkt-Elektroden am Potentiostaten angeschlossen sind und eine Spannung von  $U_{PE} = 0$  mV anliegt. Um dies zu vermeiden, wird die Spannung an der Punkt-Arbeitselektrode kathodisch so eingeregelt, dass der Strom etwa  $I_{PE} = 0$   $\mu$ A beträgt. Dadurch wird über der Punkt-Arbeitselektrode ein nahezu  $O_2$ -freies Gasgemisch erzwungen, das praktisch nur noch  $N_2$  enthält. Der Strom bleibt bei  $I_{PE} = 0$   $\mu$ A auch dann, wenn die Spannung weiter ins Kathodische gefahren wird. Sodann wird dem Gas NO zugemischt. Der daraufhin ansteigende kathodische Strom wird der NO-Reaktion zugeordnet und entspricht dem im NO enthaltenen ausgepumpten Sauerstoff (Gl. (4)).

### 3.1.3 Präparation

Die Doppelzellen sind mit jeweils zwei zentrosymmetrisch angeordneten Arbeitselektroden und Gegenelektroden versehen, wobei die Arbeitselektroden mit einer DFB abgedeckt sind. Die Gegenelektroden auf der Rückseite sind im offenen Kontakt zur Umgebung. Das Substrat, yttriumstabilisiertes Zirconiumdioxid ZrO<sub>2</sub> (YSZ, Ceram Tec), das zugleich als Festelektrolyt dient, ist also nach einem zuvor festgelegten Muster beidseitig bedruckt (Abb. 2-5).

Die Zellen werden in Dickschichttechnik hergestellt. Die Ausgangsmaterialien sind kommerziell erhältliche Dickschichtpasten (Heraeus, ESL) oder -pulver (Alfa Aesar, Aldrich), aus denen nach festgelegten Rezepten mittels organischer Lösungsmittel und Binder Pasten hergestellt werden. Die Pasten werden mit einem halbautomatischen Siebdrucker (EKRA mat S30, EKRA Technlogies) im allgemeinen mit einem 325 mesh Sieb (44µm Maschenweite) auf die YSZ Plättchen aufgedruckt (Rakeldruck: 1,5 bar, Absprung: 0,3 mm, Rakelgeschwindigkeit: 120mm/s), bei 325°C 30 Minuten lang getrocknet und schließlich bei definierten Einbrandprofilen T = T(t) eingebrannt. Dies geschieht schichtweise: Ableitungen aus Pt 18, Elektroden, Diffusionsschichten und schließlich Glasabdeckungen [16]. In der Regel wird kein Haftgrund zwischen dem Festelektrolyten und der Dickschicht-Elektrode benutzt.

Zur Herstellung der Doppelzellen werden verschiedene Elektrodenmaterialen verwendet (Tab. 3-1). Bei den Metall/Metalloxid Kompositelektroden wird Metalloxidpulver mit der kommerziell erhältlichen Metallpaste vermischt. Bei der Präparation von binären Metallgemisch-Elektroden werden die entsprechenden Metallpasten (Pt, Au) miteinander vermischt. Bei ternären Metallgemisch-Elektroden wird noch Metallpulver (Rh schwarz, Aldrich)) in die Elektroden-Paste hineingemischt. Bei den mit Gold beschichteten Pt-Elektroden (Depositelektroden) ist die poröse Pt/YSZ Elektrode in einem kommerziellen Sputter-Gerät (SCD 005, BAL-TEC) zusätzlich mit Gold beschichtet und die Au-Schicht anschließend eingebrannt worden um eine Oberflächenlegierung zu erzeugen. Die Parameter für die Einstellung definierter Schichtdicken waren die Sputter-Zeit (sec) und die Sputter-Stromstärke (mA). Das Sputter-Verfahren (Plasma-Ätzen) ist ein typisches dünnschicht-technisches Verfahren, dass zur Herstellung dünner Schichten im Schichtdickenbereich von einigen nm verwendet wird [136].

Material	Arbeitselektrode	Gegenelektrode	Bemerkung	
Edelmetall	Pt	Pt Dr. 1 CE AE	GE =AE bezügl.	
Deposit	Au Au auf Pt	$\frac{Pt \text{ oder } GE = AE}{Pt \text{ oder } GE = AE}$	Elektrodenmaterial	
Deposit	Au auf i t		durch Sputter-Verfahren	
Komposit	$Pt + x Ga_2O_3$	Pt oder GE =AE	x = 5, 10,15, 20,	
	$Pt + x ZrO_2$	Pt	30, 40 Gew.%	
Metallge-	PtAu	Pt oder GE =AE	Rh:Pt:Au	
misch	RhPtAu	Pt oder $GE = AE$	x:y:z in Gew.%	
Perowskit	LaGa <sub>0,2</sub> Cr <sub>0,8</sub> O <sub>3-δ</sub>	Pt oder $\overline{GE} = AE$	Ga dotiertes Lanthanchromit	
			(LGC)	

Tab. 3-1. Untersuchte Elektrodenmaterialien für die Doppelzelle (Abb. 2-5)

### 3.2 Die Einzelzelle mit Kammelektroden

#### 3.2.1. Aufbau

Die Einzelzelle besteht aus einem einseitig bedruckten YSZ Keramikplättchen (Ceramtec), auf welches die Kammelektroden so aufgedruckt sind, dass ihre Kämme ineinander greifen (Abb. 3-1) [137]. Damit werden die O<sup>2-</sup>-Ionen-Wege zwischen Kathode und Anode möglichst gering gehalten. Die Substrat-Rückseite bleibt für weitere Dickschicht-Komponenten (Temperaturfühler, Heizer, zusätzlicher Sensor) frei. Die Kammelektroden sind mit einer glaskeramischen Schutzschicht abgedeckt. Der abgedeckte Bereich der Elektrodenoberfläche beträgt etwa 8 mm<sup>2</sup> (Abb. 3-1).



**Abb. 3-1** Schematische Darstellung der Einzelzelle mit Kammelektroden zur Messung von NO in ternären NO,  $O_2$ ,  $N_2$  Gasgemischen mit  $O_2$  im Überschuss. (a) Komplette Zelle (b) Zellkomponenten [24].

#### 3.2.2 Funktionsweise

Im Unterschied zur Doppelzelle, mit der versucht wird, aus dem ternären NO,  $O_2$ ,  $N_2$  Gasgemisch den Sauerstoff vom Gasgemisch vollständig abzutrennen und ihn dabei gleichzeitig zu messen, strömt bei der Einzelzelle das gesamte Gasgemisch gleichzeitig über Arbeits- und Gegenelektrode. Dabei werden die Gaskomponenten NO,  $O_2$  und das anodisch erzeugte NO<sub>2</sub> an der kathodischen Arbeitselektrode zu  $N_2$ ,  $O^2$  und NO elektrochemisch reduziert und an der anodischen Gegenelektrode NO und  $O^2$  zu NO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> elektrochemisch oxidiert (Abb. 2.4). Aus diesen Elektrodenprozessen folgt die Bruttozellenreaktion:

$$NO \to \frac{1}{2} N_2 + \frac{1}{2} O_2 \tag{4}$$

wobei  $NO_2$  als Zwischenprodukt entsteht und den Elektrodenprozess katalysiert [20]. Diese Elektrodenprozesse geschehen im katalytisch sehr verschiedenen Ausmaß, so dass der negative Gesamtstrom der Zelle wesentlich stärker auf geringe NO-Konzentrationsveränderungen reagiert als auf große O<sub>2</sub>-Konzentrationsveränderungen. Das wird durch geeignete Elektrodenmaterialien erreicht. Im wesentlichen bewirkt die Zelle die schnelle NO-Zersetzung [138].

Während, vom Prinzip her, in der Doppelzelle die NO-Konzentration im binären NO, N<sub>2</sub> Gasgemisch gemessen wird, nachdem aus dem ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch zuvor der Sauerstoff ausgepumpt worden ist, wird mit der Einzelzelle die NO-Konzentration tatsächlich, direkt im ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch gemessen.

#### 3.2.3 Präparation

Die Präparation der Einzelzelle verläuft analog zur Präparation der Doppelzelle, erfordert jedoch wesentlich weniger Aufwand, da das Substrat nur einseitig bedruckt wird. Die Einzelzelle besteht aus einem YSZ Keramikplättchen (25 x 6 x 0,3 mm oder 50 x 6 x 0,3 mm), auf welches die Kammelektroden so aufgedruckt sind, dass ihre Kämme ineinander greifen (Abb. 3.1). Die auf die Kammelektroden aufgedruckte Schutzschicht (protecting layer) besteht aus einer Glaskeramik. Durch diese Schicht wird das Stromsignal der Zelle um den Faktor 2 bis 3 verstärkt. Deshalb sind verschiedene Schichten präpariert worden, um den Einfluss auf das NO-Signal zu untersuchen. Dabei wurden das Mischungsverhältnis aus

Glasanteil und YSZ Anteil, Einbrandtemperatur und Einbranddauer sowie die Schichtanzahl variiert.

Material	Arbeitselektrode (AE)	Gegenelektrode (GE)	Bemerkung			
Edelmetall	Pt	Pt oder $GE = AE$	GE =AE bezügl.			
	Au		Elektrodenmaterial			
	$Pt + x Ga_2O_3$					
	$Pt + x ZrO_2$					
Metall/Metall-	Au+ x Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pt oder $GE = AE$	x = 5, 10, 15, 20,			
oxid Komposit	$Au + x ZrO_2$		30, 40 Gew.%			
	Rh+ x Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					
	$Rh + x ZrO_2$					
	PtAu					
Multimetall –	RhAu					
Gemisch ("Metall	RhPtAu	Pt oder $GE = AE$	Rh:Pt:Au			
Legierung")	SnRhPtAu		x:y:z in Gew.%			
	MnRhPtAu		x + y + z = 100			
	CrRhPtAu					
Mischoxid	La 0,8Sr 0,2Mn0,9Rh0,1O3	AE = GE	Abk.: LSMR			
(Perowskit Typ)						
Metall-Misch-	Au–	AE = GE	Abk.: Au(LSMR)			
oxid Komposit	La <sub>0,8</sub> Sr <sub>0,2</sub> Mn <sub>0,9</sub> Rh <sub>0,1</sub> O <sub>3</sub>					

Tab. 3-2. Untersuchte Elektrodenmaterialien für die NO-Kammelektrodenzelle (Abb. 3-1).

### 3.3 Messapparatur

Die Messapparatur ist im wesentlichen ein elektrochemischer Messplatz. Er ist speziell als Gassensor-Testapparatur für hohe Temperaturen ausgelegt, gestattet aber auch kinetische Untersuchungen und impedanzspektroskopische Messungen (Abb. 3-2).

Zur Einstellung definierter Gasgemische dient ein PC-gesteuerter Vierkanal-Gasmischstand (Modell GMS 4.1, Go Messtechnik, Greifswald). Er enthält vier Massendurchflussregler (MFC) und ermöglicht damit die Einstellung von Gasgemischen, die bis zu vier verschiedene Gaskomponenten enthalten können. Die Dosierung der Komponenten j erfolgt nach der Gleichung

$$1 = V_{ges}^{-1} \Sigma V_j = \Sigma \phi_j \quad , \tag{19}$$

die Summierung läuft über j = 1 bis j = 4, mit  $V_{ges}$  als Gesamtvolumemstrom des Gasgemisches und  $V_j$  dem am MFC einstellbaren Volumenstrom dV/dt der Gaskomponente j. Für jeden Kanal ist ein maximaler Volumenstrom festgelegt. In dieser Arbeit wird durchgehend die Volumenkonzentration  $\varphi_j = V_j / V_{ges}$  in Vol. % bzw. Vol.-ppm verwendet. Als Spül-, Verdünnungs- und Trägergas wird stets Stickstoff 5.0 (Messer Griesheim oder Rießner) benutzt (Kanal 1). Kanal 2 ist mit in N<sub>2</sub> verdünntem NO (2000 ppm oder 5000 ppm, Rießner), Kanal 3 mit O<sub>2</sub> (Rießner) und Kanal 4 mit synthetischer Luft belegt. Mit diesen vier

Gasen werden binäre  $O_2$ ,  $N_2$  sowie NO,  $N_2$  Gasgemische und ternäre NO,  $O_2$ ,  $N_2$  Gasgemische hergestellt.

Über spezielle Dosierungsprogramme (PC 1) lassen sich zeitliche Konzentrationsstufenfunktionen und Konzentrationspulsfolgen  $\varphi_j = \varphi_j$  (t) aufstellen. Diese Automatisierung ist besonders für langzeitige Routinemessungen geeignet. Mit ihnen wird die Stromantwort der Zellen I = I [ $\varphi_j$  (t)] in Abhängigkeit von der angelegten Spannung U, der Gastemperatur T und dem verwendeten Elektrodenmaterial untersucht. Die Gaskonzentrationen sind auch manuell variierbar, was für einige explorative Experimente geeigneter ist.

Der am Kanal 3 des Gasmischstandes eingestellte  $O_2$ -Gehalt im binären  $O_2$ ,  $N_2$  Gasgemisch kann am Ende des Quarzrohres mit einer Sauerstoffzelle (Fa. Zirox, Greifswald) nach der Nernstschen Gleichung bei 750 °C bestimmt werden. Bei evt. auftretenden Abweichungen zwischen eingestelltem und gemessenem Wert wird eine Neukalibrierung vorgenommen. Außerdem läßt sich mit der  $O_2$ -Zelle die Dichtheit des Quarzrohres bestimmen, wenn dieses nur mit  $N_2$  durchgespült wird.

Das definiert eingestellte Gasgemisch strömt durch eine im Zellenhalter (ZH) befindliche Kanüle in ein horizontal gelagertes Quarzrohr (QR) (Länge: 40 cm, Außendurchmesser: 3,5 cm, Wandstärke: 0,2 cm) ein. Dort wird es auf eine bestimmte Temperatur erhitzt. Das Gas strömt entlang des Sensorhalters und des Sensors und tritt durch ein verjüngtes Rohr aus dem Quarzrohr in den Labor-Abgaskanal ein. Das Quarzrohr ist also zur Umgebungsatmosphäre hin offen. In ihm herrscht folglich der Umgebungsdruck von etwa 1bar (10<sup>5</sup> Pa).

Das Quarzrohr befindet sich in einem horizontal gelagerten elektrischen Rohrofen mit Keramik ummantelter Heizspirale (Carbolite, Ubstadt-Weiher). Mit ihm können über einen elektronischen Heizungsregler Gastemperaturen bis zu 1000 °C stabil eingestellt werden. Die meisten Messungen werden bei Gastemperaturen von 550 °C und 600 °C durchgeführt. Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit von Strom-Spannungskurven und Elektroden-Charakteristiken werden in Temperaturbereichen zwischen 500 °C und 750 °C durchgeführt. Selten werden höhere Temperaturen (bis zu 900 °C) eingestellt.

Der Zellenhalter besteht aus einem Keramikröhrchen (Länge: 33 cm, Durchmesser: 0,9 cm) und wird mittels Glasschliff in das Quarzrohr eingesetzt. Aus diesem Glasschliff sind vier Pt Drähte für die Zellenkontaktierung und zwei Pt-Drähte für den Temperaturfühler (Typ B) ausgeführt. Sie sind in den Schliff gasdicht eingekittet. Die Kontaktierungsdrähte verlaufen durch Hohlräume im Keramikröhrchen und werden somit voneinander isoliert. Am anderen Ende der Halterung sind zwei aufeinander liegende Keramikplättchen derart eingekittet, das zwischen ihnen die Zelle eingeklemmt werden kann. Die Kontaktierungsdrähte werden damit gegen die aufgedruckten Pt-Ableitungen der Zelle gedrückt und stellen auf mechanische Weise den elektrischen Kontakt her. Der Zellenhalter ist sowohl für die Doppelzellen als auch für die Kammelektrodenzellen ausgelegt.

Der Temperaturfühler befindet sich etwa 1 mm über der Zelle und ist an ein Digitalvoltmeter (RFT) angeschlossen. Die Abweichung zwischen der vom Temperaturfühler angezeigten und der am Rohrofen eingestellten Temperatur beträgt typischer Weise etwa 1 %.



**Abb. 3-2** Schematische Darstellung des Messplatzes zur Untersuchung festkörperelektrochemischer Zellen bei hohen Temperaturen.

GMS: 4 Kanal-Gasmischstand für (1)  $N_2$ , (2) NO, (3)  $O_2$ , (4) synthetische Luft; PC 1, PC 2: Steuerungs- und Messcomputer; QR: Quarzrohr; ZH: Zellenhalter; HR: Heizerregler; DVM: digitales Voltmeter; TE: Thermoelement; IMP: Impedanzmessgerät; POT 2K: 2 Kanal-Potentiostat.

Die Elektroden werden über den Zellenhalter an einen Zwei-Kanal-Potentiostaten (Modell GPO 3.1, Go Messtechnik Greifswald) angeschlossen. Dieser ist speziell für die Entwicklung und den Betrieb amperometrischer Doppelzellen konzipiert worden. Die einzelnen Messkanäle sind potentialgetrennt aufgebaut. Ein Mikroprozessor steuert die Ausgabe der eingestellten Potentiale und die Messung der Ströme und Referenzspannungen. Über ein Programm lassen sich sowohl stationäre Spannungswerte als auch zeitliche Spannungsverläufe für die Aufnahme von Strom-Spannungskurven eingeben. In der Regel werden die Ströme im kathodischen Spannungsbereich von U = 0 mV bis U = -1200 mV gemessen. Die gemessenen kathodischen Stromwerte können einige nA bis mehrere 100 µA betragen. Die Strom-Spannungscharakteristiken der Zellen werden allgemein quasistationär mit einer Spannungsdurchlaufrate von dU/dt = 0.5 mV/s aufgenommen, so dass die Spannungsachse wegen U = (dU/dt)\*t zugleich eine Zeitachse darstellt und die Fläche unter den Strom-Spannungscharakteristiken die von der Kathode abgegebene Ladung. Die maximale Spannungs-Anstiegsgeschwindigkeit beträgt 200 mV/s. "Linear sweep" Voltammetrie (LSV) und Stromtransienten-Messungen sind nur eingeschränkt möglich und deshalb nur an wenigen Zellen versuchsweise durchgeführt worden.

Die beschriebene Apparatur ermöglicht in einfacher Weise die Bestimmung der Empfindlichkeiten von Zellen gegenüber einzelnen Gaskomponenten, jedoch nicht die Bestimmung der Ansprechzeiten dieser Zellen für die Gaskomponenten.

Es besteht die Möglichkeit, bei Bedarf Nachweisgeräte am Ausgang des Quarzrohres anzuschließen, wie etwa ein FTIR-Spektrometer oder ein NDIR-Spektrometer für die Linien von Wasser und  $CO_2$ . Dies ist bei Untersuchungen der Zelle in ternären  $C_3H_6$ ,  $O_2$ ,  $N_2$  Gasge-

mischen geschehen. Außerdem wird an die Zelle in der Apparatur ein kommerzieller Impedanz-Spektrum-Analyser (Zahner, Modell IM 6) zur Aufnahme von elektrochemischen Impedanzspektren (EIS) angeschlossen. Die EIS-Messung wird gelegentlich durchgeführt, wenn es sinnvoll erscheint, mit einer Impedanzanalyse die vorhandenen experimentellen Ergebnisse zu ergänzen und ihre Deutung zu unterstützen oder zu vertiefen.

### 3.4 Messungen

Bei den Doppelzellen werden an beiden Arbeitselektroden quasistationäre Strom-Spannungskurven (linear sweep voltammograms, LSVG) bei definierten Temperaturen und Konzentrationen im Trägergas, in binären und ternären Gasgemischen simultan aufgenommen. Aus ihnen sind die jeweiligen DGS-Bereiche ablesbar. Bei Spannungen innerhalb der DGS-Bereiche werden Strom-Zeitkurven (Chrono-Amperogramme, CAG) getrennt oder simultan aufgenommen. Aus beiden Kurven (LSVG, CAG) können dann die Charakteristiken der Zellen sowie deren Selektivitäten bestimmt werden.

Die Literatur versteht unter Chrono-Amperogrammen Strom-Zeit-Kurven von Zellen als deren Antwort auf zeitliche Spannungssprünge bei konstanten Konzentrationen. In den hier betrachteten Amperogrammen geht es um das zeitliche Stromverhalten der Zelle bei zeitlichen Konzentrationssprüngen und konstanter, angelegter Spannung. Im allgemeinen wird erwartet und gefordert, dass die Zelle auf stationäre Konzentrationen von Gaskomponenten im konstant strömendem Gasgemisch mit stationären Strömen antwortet: I [ $\phi(t)$ ,t] = konst., wenn  $\phi(t)$  = konst. Es gibt jedoch Zellen, die auf stationäre Konzentrationen mit instationären Strömen antworten (Abschnitt 4.1.7.4), was für ihre Verwendung als Sensoren unerwünscht ist.

Die LSV- und die EIS-Messungen wurden an dem in Abb. 3-2 dargestellten Messplatz im Trägergas N<sub>2</sub>, in den binären Gasgemischen O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> und NO, N<sub>2</sub> sowie im ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch bei Temperaturen von 450 °C bis 900 °C und im kathodischen Potentialbereich von U = 0 V bis U = -1,2 V durchgeführt. Die O<sub>2</sub>-Konzentration variierte von 0,1 Vol. % bis 20 Vol. % und die NO-Konzentration lag zwischen 10 ppm und 5000 ppm. Die Volumengeschwindigkeiten des Gasgemisches betrugen dV/dt = 50 ml min<sup>-1</sup>, 100 ml min<sup>-1</sup> und 200 ml min<sup>-1</sup>. Die Potentialvorschubgeschwindigkeit (Spannungsrate) betrug für die Aufnahme quasistationärer LSVG dU/dt = 0,5 mV s<sup>-1</sup>. Die Impedanzspektren wurden mit einer Modulationsamplitude von  $\Delta U = 10$  mV an den verschiedenen Einzelelektroden ohne DFB (Zelle (o) in Abb. 2-1a) aufgenommen. Das Potential der Arbeitselektrode wurde gegen die Gegenelektrode gemessen, die hier als eine ideal reversible Elektrode betrachtet wird und deren Elektrodenpotential gleich null ist.

Der Einfluss der Dickschichtelektroden-Präparation auf die Oberflächenmorphologie der Elektroden (Materialien, Sinterbedingungen) wurde mittels REM-Aufnahmen bei 1000 bis 3000 facher Vergrößerung unter Verwendung eines Sekundärelektronen-Detektors bei Beschleunigungsspanngen von 4 kV bis 15 kV untersucht (Rasterelektronenmikroskop Typ "QUANTA 200", FEI Company, Oregon, USA).

## 4 Ergebnisse

#### 4.1 Untersuchungen an Doppelzellen

#### 4.1.1. Doppelzellen mit Pt/YSZ Elektroden

#### 4.1.1.1 Binäre O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemische - Diffusionsgrenzstrom

Bei den Doppelzellen bestehen die beiden mit einer Diffusionsschicht bedeckten Arbeitselektroden und ihre gegenüber liegenden, nicht abgedeckten Gegenelektroden aus porösem Platin (Abb. 2-5). Sie bilden die miniaturisierte, planare Entsprechung zur von Somov entwickelten tubularen Doppelzelle [112], verbunden mit einer weiteren Miniaturisierung. Die quasistationären Strom-Spannungscharakteristiken der Pt/YSZ/Pt Ring-Elektroden-Zelle zeigen einen Diffusionsgrenzstrombereich für die O<sub>2</sub>-Reduktion (Abb. 4-1).



**Abb. 4-1** Strom-Spannungscharakteristiken der Ring-Elektroden-Zelle Pt/YSZ/Pt mit DFB in binären  $O_2$ ,  $N_2$  Gasgemischen bei 650 °C zur Ermittlung des Diffusionsgrenzstrombereichs. Spannungsrate: 0,5 mV s<sup>-1</sup>, Volumenstrom: 50 ml min<sup>-1</sup>.

Aus ihm folgt eine lineare O<sub>2</sub>-Charakteristik mit einer O<sub>2</sub>-Empfindlichkeit von  $S_{O2} = dI_{L,RE}/d\phi_{O2} = 42,4 \mu A/Vol. % O_2 (Abb. 4-2)$ . Der Linearitätsbereich der O<sub>2</sub>-Charakteristik der Ring-Elektroden-Zelle kann durch eine Erhöhung der Gastemperatur erweitert werden. Jedoch erst der Übergang von einer einfach gedruckten zu einer mehrfach gedruckten Diffusionsschicht ermöglicht die Ausweitung des Linearitätsbereichs der O<sub>2</sub>-Charakteristik bis hin zu 20 Vol. % O<sub>2</sub> (Abb. 4-22a, 4-29b) und damit eine Luft-Kalibrierung der Zelle.



**Abb. 4-2** Diffusionsgrenzstrom  $I_{L,RE}$  der Ring-Elektroden-Zelle Pt/YSZ/Pt mit DFB in Abhängigkeit von der O<sub>2</sub>- Konzentration (O<sub>2</sub>-Charakteristik) in binären O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemischen bei 650 °C und bei der Ring-Elektrodenspannung U<sub>RE</sub> = -300 mV und der Punkt-Elektrodenspannung U<sub>PE</sub> = -550 mV.

Die Messung des O<sub>2</sub>-Diffusionsgrenzstroms I<sub>L,RE</sub> der Ring-Elektroden-Zelle Pt/YSZ/Pt in Abhängigkeit von der Gastemperatur T führt in guter Näherung zum Potenzgesetz I<sub>L,RE</sub> ~  $T^{3/4}$  (Abb. 4-3). Damit entspricht der O<sub>2</sub>-Diffusionsmechanismus in der Diffusionsschicht der regulären Diffusion. Die poröse Diffusionsschicht verhält sich demnach wie eine Diffusionskanal mit Durchmesser > 10 µm [131].



**Abb. 4-3** Temperaturabhängigkeit des O<sub>2</sub>-Diffusionsgrenzstroms I<sub>L,RE</sub> der Ring-Elektroden-Zelle Pt/YSZ/Pt mit DFB im binären O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch bei einer O<sub>2</sub>-Konzentration von 3 Vol. % im Temperaturbereich von 600 °C bis 700 °C. Die doppeltlogarithmische Darstellung ergibt eine Gerade mit der Steigung von 0,76  $\approx$  <sup>3</sup>/<sub>4</sub>.

In einer Serie von Doppelzellen mit Pt/YSZ Elektroden wurde nur die Schichtdicke der Diffusionsschicht verändert und in Abhängigkeit davon die O<sub>2</sub>-Empfindlichkeit der Ring-Elektroden-Zelle gemessen. Der Tendenz nach nimmt mit zunehmender Schichtdicke die Empfindlichkeit ab. Dies ist wegen  $S_{O2} = dI_L/dc_0 = DQ/L = f(T)$  unter der Annahme verständlich, dass mit einer dickeren Diffusionsschicht auch eine größere effektive Diffusionslänge L verbunden ist. Damit lässt sich die O<sub>2</sub>-Empfindlichkeit S<sub>O2</sub> des Sensors über die Dicke der Diffusionsschicht variieren.

#### 4.1.1.2 Ternäre NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemische - Simultanität

Bei der simultanen Messung von O<sub>2</sub>- und NO-Konzentrationen in ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemischen mit O<sub>2</sub>-Überschuss wird davon ausgegangen, NO wird bei einer höheren kathodischen Spannung elektrochemisch reduziert als O<sub>2</sub> [138]. Deshalb wird für die O<sub>2</sub>-Reduktion an der Ring-Arbeitselektrode eine Spannung gewählt, bei welcher der Diffusionsgrenzstrom erreicht und der Sauerstoff ausgepumpt wird. Das verbleibende binäre NO, N<sub>2</sub> Gasgemisch diffundiert zur Punkt-Arbeitselektrode hin, an der NO bei einer kathodisch höheren Spannung elektrochemisch reduziert wird. Bei Zumischung von NO zum binären O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch steigt der Strom der Ring-Elektroden-Zelle mit zunehmender NO-Konzentration an (Querempfindlichkeit, Abb. 4-4).

Die simultane Messung der stationären Diffusionsgrenzströme der Ring-Elektroden-Zelle Pt/YSZ/Pt und der Punkt-Elektroden-Zelle Pt/YSZ/Pt bei 650 °C (Abb. 4-4) ergibt für die Ring-Elektroden-Zelle eine lineare O<sub>2</sub>-Charakteristik mit der Steigung 43,9 µA/Vol. % O<sub>2</sub> entsprechend Abb. 4-2 und für die Punkt-Elektroden-Zelle lineare NO-Charakteristiken, die einen von der O2-Konzentration abhängigen "Offset"-Strom zeigen (Abb. 4-5). Wird der "Offset"-Strom der O<sub>2</sub>-Reduktion an der Punkt-Arbeitselektrode zugeordnet, so wird demnach nicht der gesamte Sauerstoff an der Ring-Arbeitselektrode ausgepumpt. Das mag an der wegen der Ableitung zur Punktelektrode offen gehaltenen Ringstruktur liegen. Allerdings beträgt die O2-Selektivität der Ringelektrode bis zu 98 %. Um zu vermeiden, dass bereits die einander gegenüber liegenden Pt-Ableitungen der Punkt-Elektroden eine O2-Zelle bilden, sind diese durch höhere Sintertemperatur (1400 °C) und Bi2O3-Zusatz weitgehend deaktiviert worden (Pt18). Die Ableitungen der Ring-Elektroden liegen nicht einander gegenüber, sondern weit auseinander, so dass hier das Problem der Zellenbildung zwischen den Ableitungen entfällt (Abb. 2-5). Würde der "Offset"-Strom nur auf der diffusionslimitierten Reduktion von Rest-Sauerstoff auf der Punkt-Elektrode beruhen, so sollte sich ein DGS mit einer linearen O2-Konzentrationsabhängigkeit einstellen. Stattdessen ist der "Offset"-Strom bezüglich der O<sub>2</sub>-Konzentration ein Polynom 2. Grades (Abb. 4.5). Dies lässt auf eine adsorptionslimitierte Reduktion des Rest-Sauerstoffs auf der Punkt-Arbeitselektrode schließen, die parallel zur NO-Reduktion abläuft.

Die Steigung der linearen NO-Charakteristik und damit die NO-Empfindlichkeit (Mittelwert:  $\langle S_{NO} \rangle = 0,16$  nA/ppm NO) der Punkt-Elektroden-Zelle ist von der O<sub>2</sub>-Konzentration praktisch unabhängig. Dies bedeutet, NO reagiert auf der Punkt-Arbeitselektrode mit nicht ausgepunpten Rest-Sauerstoff praktisch nicht. Andernfalls müsste die Steigung der NO-Charakteristik von der O<sub>2</sub>-Konzentration abhängig werden, wie es in Abschnitt 2.2.4 beschrieben und wie es von Somov an der tubularen Zelle gemessen worden ist [32]. Die NO-Empfindlichkeit der Punkt-Elektroden-Zelle bezüglich des Diffusionsgrenzstroms beträgt, bezogen auf die geometrische Elektrodenoberfläche etwa 1/19 der O<sub>2</sub>-Empfindlichkeit der Ring-Elektroden-Zelle. Die Pt/YSZ Elektrode ist gegenüber O<sub>2</sub> empfindlicher als gegenüber NO.



**Abb. 4-4** Simultane Messung von  $O_2$  an der Pt/YSZ Ring-Arbeitselektrode RE und von NO an der Pt/YSZ Punkt-Arbeitselektrode PE in ternären NO,  $O_2$ ,  $N_2$  Gasgemischen bei 650 °C, Volumenstrom: 100 ml min<sup>-1</sup>. Zur Verdeutlichung ist der Strom an der Punkt-Elektrode um den Faktor 300 vergrößert dargestellt.



Abb. 4-5 Aus der Abb. 4-4 folgende Abhängigkeit des Diffusionsgrenzstroms  $I_{L,PE}$  der Punkt-Elektroden-Zelle Pt/YSZ/Pt von der NO-Konzentration (NO-Charakteristiken) in binären NO, N<sub>2</sub> Gasgemischen bei 650 °C nach dem "Auspumpen" des O<sub>2</sub> aus dem ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch durch die Ring-Elektroden-Zelle Pt/YSZ/Pt.

#### 4.1.1.3 Elektroden-Selektivitäten der Doppelzelle

Sowohl in binären  $O_2$ ,  $N_2$  als auch in binären NO,  $N_2$  Gasgemischen werden an beiden Pt/YSZ Arbeitselektroden Diffusionsgrenzströme simultan gemessen. Beide Elektroden sind für  $O_2$  und für NO empfindlich. Damit existiert für jede Arbeitselektrode eine  $O_2$ - und eine NO-Charakteristik. Aus diesen vier Charakteristiken sind nach den Gln. (13) und (14) (Abschnitt 2.2.3) die Selektivitätskurven bestimmt worden (Abbn. 4-6, 4-7).



**Abb. 4-6** O<sub>2</sub>-Selektivitäten der Pt/YSZ Arbeitselektroden RE und PE in der Doppelzelle in binären O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemischen bezüglich der O<sub>2</sub>-Reduktion bei  $U_{RE} = U_{PE} = -600$  mV und 600 °C.



**Abb. 4-7** NO-Selektivitäten der Pt/YSZ Arbeitselektroden RE und PE in der Doppelzelle in binären NO, N<sub>2</sub> Gasgemischen bezüglich der NO-Reduktion bei  $U_{RE} = -400 \text{ mV}$ ,  $U_{PE} = -650 \text{ mV}$  und 600 °C.

#### Zur Deutung der Selektivitätskurven der Pt/YSZ Elektrode

Während die O<sub>2</sub>-Selektivität der Pt/YSZ Ring-Elektrode für höhere O<sub>2</sub>-Konzentrationen weit über 90% liegt, zeigen die NO-Selektivitäten ungünstig hohe Werte für die Ring-Elektrode (Abb. 4-7). Vermutlich wird NO bereits zu einem großen Teil an der Ring-Arbeitselektrode katalytisch zersetzt. Der Strom beruht dann nicht nur auf die direkte elektrochemische NO-Reduktion nach Gl. (1'), sondern auf der durch die katalysierte NO-Dissoziation erzeugten Sauerstoffatome O<sub>ad</sub>, gemäss Gl. (20). Die so erzeugten Sauerstoffatome O<sub>ad</sub> werden teilweise an der DPG reduziert (Gl. 21). Darauf deutet auch die weitgehende Gleichgestaltigkeit (Isomorphie) der jeweiligen Strom-Spannungscharakteristiken in den binären O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> und in den binären NO, N<sub>2</sub> Gasgemischen hin (Abb. 4-8). Überall im Diffusionsgrenzstrombereich der O<sub>2</sub>-Reduktion wird auch NO bereits reduziert. Deshalb ist es nicht möglich, die O<sub>2</sub>- und die NO-Reduktion über die Spannung zu trennen.


**Abb. 4-8** Vergleich der Strom-Spannungscharakteristiken der Ring-Elektroden-Zelle Pt/YSZ/Pt (mit DFB) im binären  $O_2$ ,  $N_2$  und im binären NO,  $N_2$  Gasgemisch bei 600 °C: Spannungsrate: 0,5 mV s<sup>-1</sup>. Volumenstrom: 100 ml min<sup>-1</sup>.

Der andere Teil der  $O_{ad}$ -Atome, die nicht zur DPG gelangen und dort nach Gl. (21) reduziert werden, reagiert mit dem unzersetzten  $NO_{ad}$ -Anteil zu  $NO_{2,ad}$  (Gl. (22)), da das Standardelektrodenpotential für diese Reaktion günstig ist (Abb. 2-4b). Sodann wird  $NO_2$  nach Gl. (23) kathodisch reduziert.

Zusammenfassend können diese beiden Prozesse mit den Bruttoreaktionsformeln (I) und (II) beschrieben werden:

$$(NO)_{ad} \rightarrow N_{ad} + O_{ad}$$
(20)  
$$\underline{O}_{ad} + 2e \rightarrow O^{2-}$$
(21)

(I) 
$$\frac{1}{(NO)_{ad} + 2e} \rightarrow \frac{1}{2} N_2 + O^{2-1}$$

$$(NO)_{ad} \rightarrow N_{ad} + O_{ad} \tag{20}$$

$$(NO)_{ad} + O_{ad} \rightarrow NO_{2,ad}$$
(22)  
$$\underline{NO_{2,ad} + 4e \rightarrow \frac{1}{2}N_2 + 2O^2}$$
(23)

(II) 
$$2(NO)_{ad} + 4e \rightarrow N_2 + 2O^{2-}$$

Bei Prozess (I) ist die gesamte Reaktionsgleichung (I) identisch mit der Gl. (1') für die direkte elektrochemische NO-Reduktion. Das Zwischenprodukt beim Prozess (II) ist NO<sub>2</sub>, und die NO-Zersetzung nach Gl. (II) wird verdoppelt. So kann davon ausgegangen werden, dass der Prozess (II) zur Strom-Spannungscharakteristik der Zelle Pt/YSZ/Pt im binären NO, N<sub>2</sub> Gasgemisch mit beigetragen hat (Abb. 4-8).

Zur Verringerung der NO-Querempfindlichkeit der  $O_2$ -Pump-Elektrode sind also Elektrodenmaterialien und -präparationen erforderlich, bei denen auf der Elektrodenoberfläche weder die heterogene, katalytische NO-Zersetzung nach Gl.(20) noch die heterogene, katalytische NO-Oxidation zu NO<sub>2</sub> nach Gl.(22) stattfindet und die NO-Reduktion erst bei möglichst hohen kathodischen Überspannungen einsetzt, oder keine NO-Adsorption stattfindet, welche die elektrochemische O<sub>2</sub>-Reduktion beeinträchtigt. Die NO-Empfindlichkeit der Pt/YSZ Ring-Elektrode ist hier an einigen Beispielen ausführlich untersucht worden und zeigt, sie kann rechnerisch umgangen werden, vorausgesetzt, die Parametersätze bleiben zeitlich konstant (Abschnitt 2.2.3). Eine andere Möglichkeit, bei querempfindlichen Elektroden einzelne Gaskonzentrationen zu bestimmen, besteht darin, die Hauptkomponenten-Analyse oder künstliche neuronale Netze zu verwenden [139].

Die Reproduzierbarkeit des Diffusionsgrenzstrom-Verhaltens der Doppelzelle hängt ab von der Reproduzierbarkeit der Diffusionsschicht, die wegen der Abhängigkeit der Empfindlichkeit S  $\sim$  Q/L vom Quotienten des effektiven Diffusionsquerschnitts Q und der effektiven Diffusionslänge L, präparativ bedingt, Schwankungen unterliegt.

## 4.1.1.4 Exkurs 1: NO-Charakteristik des NO-Sensor-Prototypen im Brennerabgas

Trotz der genannten Querempfindlichkeiten ist die Doppelzelle in ein Sensorgehäuse (Edelstahlrohr mit Kühlrippen und geschlitzter Kappe für den Gasein- und Gasauslass) eingesetzt worden um ihr NO-Verhalten unter realen Bedingungen zu testen. Dabei befand sich die Doppelzelle auf einem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Substrat, auf dessen Rückseite das Pt-Thermoelement aufgedruckt und mit einer Glasschicht abgedeckt war und auf dessen Vorderseite, zwischen Doppelzelle und Substrat, ebenfalls durch eine Glasschicht voneinander isoliert, der mäanderstrukturierte Pt-Heizer aufgedruckt war. Die Heizertemperatur wurde über einen kommerziellen PID Temperaturregler konstant gehalten.

Mit diesem Sensor wurde an einem Teststand der Firma Heraeus in Gaggenau in einem definiert eingestellten Brennerabgas die NO-Charakteristik aufgenommen (Abb. 4-9).

Wegen der größeren Strömungsgeschwindigkeit des Abgases zeigt die lineare NO-Charakteristik eine höhere NO-Empfindlichkeit, die etwa doppelt so hoch ist als die im Labor gemessene. Der O<sub>2</sub>-Untergrundstrom ist um das Fünffache höher (vgl. Abb. 4-5). Es gab "Memory"-Effekte: das gemessene NO-Stromsignal ging nicht im gleichen Maße mit der NO-Konzentration zurück.



**Abb. 4-9** NO-Charakteristik der Punkt-Elektroden-Zelle Pt/YSZ/Pt des auf 600 °C beheizten Doppelzellensensors (Abb. 2-5) im definierten Abgasstrom eines Brenners bei einer Abgastemperatur von 400 °C.

## 4.1.2 Doppelzellen mit Au-Pt/YSZ Nano-Depositelektroden

## 4.1.2.1 Einfluss der Au-Nano-Depositschicht auf die Aktivität der Pt/YSZ Elektrode

Die Anwendung der Pt/YSZ Elektrode als O<sub>2</sub>-Pump-Elektrode im amperometrischen NO-Gassensor setzt voraus, deren Empfindlichkeit für NO wird beseitigt oder zumindest bis auf einen vernachlässigbaren Betrag verringert. Bekanntlich lässt sich die katalytische Aktivität der Pt/YSZ Elektrode für die NO-Dissoziation durch Beschichtung mit Rhodium zusätzlich erhöhen. Deshalb wurde im Umkehrschluss untersucht, inwieweit dünne Au-Schichten auf der porösen Pt/YSZ Dickschichtelektrode deren katalytische Aktivität bezüglich der NO-Zersetzung verringern können, weil reines Gold als ein weitgehend katalytisch inaktives Metall gilt [27]. Dazu sind Pt/YSZ Dickschichtelektroden mit dünnen Goldfilmen nach dem Sputter-Verfahren beschichtet worden. Dies bedeutet den Übergang von der Einkomponentenelektrode (EKE) zur Mehrkomponentenelektrode (MKE) mit unterschiedlicher katalytischer Aktivität der einzelnen Materialkomponenten in der MKE bezüglich einer vorgegebenen Reaktion, wie den elektrochemischen Reduktionen von O<sub>2</sub> und NO. So wird insbesondere erwartet, die Au-Schicht setzt die katalytische NO-Zersetzung und die katalytische NO-Oxidation an Pt herab oder verhindert sie.

Für die Untersuchung der Elektrodenaktivität wurden zunächst die Zellen Au-Pt/YSZ/Pt ohne DFB präpariert. Auf die in herkömmlicher Weise präparierten Pt/YSZ Dickschichtelektroden wurden dünne Au-Filme abgeschieden, was zu einer Vergoldung der Pt-Kornoberflächen führt. Hierzu wurde das in der Dünnschichttechnik übliche Sputter-Verfahren benutzt (Sputtergerät SCD 005, Baltec). Danach wurden die Filme auf den Pt/YSZ Dickschichtelektroden eine Stunde lang bei 1000 °C eingebrannt. Die Schichtdicke wurde durch Erhöhung der Sputter-Stromstärke I<sub>S</sub> im jeweils konstanten Zeitintervall (60 s) vergrößert. Die Größe I<sub>S</sub> ist ein Maß für die Au-Depositschichtdicke  $\delta_{Au}$ . Sie liegt im nm-Bereich ( $\delta_{Au} < 40$  nm) und ist aus der I<sub>s</sub>/δ-Kalibrierkurve bestimmbar [136]. Dies entspricht einer Einfachbeschichtung mit variabler Schichtdicke. Beim Sputter-Prozess scheiden sich die Au-Atome nicht nur auf der porösen Pt-Oberfläche ab (Abb. 2-2), sondern, durch die Poren hindurch diffundierend, auch auf dem YSZ-Substrat. Die Elektrode besteht damit aus den Au-Pt/YSZ Dickschichtund den intraporösen Au/YSZ Dünnschicht-Anteilen ("Hybrid"-Elektrode). Durch die Au-Filmabscheidung entstehen zusätzliche Phasengrenzen, wie die Zweiphasengrenzen Au/Pt, Gas/Au, Au/YSZ, und die Dreiphasengrenzen Gas/Pt/Au, Au/Pt/YSZ und Gas/Au/YSZ (Abb. 4-15). Damit ist die Au-Pt/YSZ Depositelektrode komplizierter aufgebaut als die Pt/YSZ Elektrode. Elektrochemisch wirksam sind nur die beiden Dreiphasengrenzen Gas/Pt/YSZ und Gas/Au/YSZ.

## 4.1.2.2 Strom-Spannungscharakteristiken zur Bestimmung des Polarisationswiderstands

Die Messungen zur Elektrodenaktivität an porösen Au-Pt/YSZ Depositelektroden wurden im Trägergas N<sub>2</sub> und in den binären Gasgemischen O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> sowie NO, N<sub>2</sub> durchgeführt. Dabei betrug die O<sub>2</sub>-Konzentration das 20-fache der NO-Konzentration. Zur Bestimmung der Elektrodenaktivität in den verschiedenen Gasen wurden zuerst Strom-Spannungscharakteristiken von Zellen mit Depositelektroden verschiedener Depositschichtdicken (11 nm bis 35 nm) im Spannungsbereich von U = 0 mV bis U = - 50 mV bei unterschiedlichen Temperaturen (550 °C - 750 °C) aufgenommen. So zeigt die Abb. 4-10 beispielhaft bei einer festen Au-Depositschichtdicke  $\delta_{Au} = 22$  nm die Strom-Spannungscharakteristiken der Zelle Au-Pt/YSZ/Pt in binären O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> und NO, N<sub>2</sub> Gasgemischen für verschiedene Gastemperaturen. Die Abb. 4-11 zeigt die Strom-Spannungscharakteristiken der Zelle bei 650 °C in

Abhängigkeit von der Au-Depositschichtdicke. Analoge Kurven ergeben sich für die anderen Temperaturen.



**Abb. 4-10** Strom-Spannungscharakteristiken der Zelle Au-Pt/YSZ/Pt bei verschiedenen Temperaturen und konstanter Depositschichtdicke der Au-Pt/YSZ Depositelektrode von  $\delta_{Au} = 22 \text{ nm}$  zur Bestimmung des Polarisationswiderstands (a) im binären 1Vol. % O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> und (b) im binären 500 ppm NO, N<sub>2</sub> Gasgemisch.



**Abb. 4-11** Strom-Spannungscharakteristiken der Zelle Au-Pt/YSZ/Pt bei verschiedenen Au-Depositchichtdicken  $\delta_{Au}$  der Au-Pt/YSZ Depositelektrode und konstanter Temperatur von 650 °C zur Bestimmung des Polarisationswiderstands (a) im binären 1Vol. % O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> und (b) im binären 500 ppm NO, N<sub>2</sub> Gasgemisch.

Der Strom der Zelle im binären  $O_2$ ,  $N_2$  Gasgemisch ist höher als im binären NO,  $N_2$  Gasgemisch. Er nimmt bei vorgegebener Depositschichtdicke mit steigender Temperatur zu und bei vorgegebener Temperatur mit steigender Au-Depositschichtdicke ab (Abbn. 4-10, 4-11). Werden die Ströme auf die jeweiligen Konzentrationen bezogen, so ist die Empfindlichkeit der Zelle gegenüber NO etwa viermal höher als gegenüber  $O_2$  (Abb. 4-11).

In den Strom-Spannungscharakteristiken der Zelle setzt der Strom in beiden binären Gasgemischen schon bei einer Polarisationsspannung von wenigen mV ein, was bei einer reinen elektrochemischen NO-Reduktion nicht zu erwarten wäre (Abb. 2-4). Deshalb muss davon ausgegangen werden, zumindest ein Teil des NO wird dissoziativ adsorbiert und die entsprechenden Strom-Spannungscharakteristiken zeigen die Reaktion  $O_{ad} + 2e \rightarrow O^2$  (YSZ), welche vielleicht noch durch das nicht dissozierte NO<sub>ad</sub> beeinflusst wird. Möglicherweise wird nicht dissoziiertes NO<sub>ad</sub> von O<sub>ad</sub> durch Pt katalytisch zu NO<sub>2ad</sub> oxidiert, welches dann in der Nähe von U = 0 mV elektrochemisch zu NO<sub>ad</sub> reduziert wird, wie das schon oben bei der Pt/YSZ Elektrode angedeutet wurde. Wäre das NO vollständig zersetzt worden, würde dies einer O<sub>2</sub>-Konzentration von 250 ppm entsprechen und demzufolge müsste der Reduktionsstrom wesentlich geringer ausfallen.

#### 4.1.2.3 Polarisationswiderstand – Abhängigkeit von Depositschichtdicke und Temperatur

Aus den Strom-Spannungscharakteristiken sind bei der angelegten Spannung von U = -10 mV die Polarisationswiderstände der porösen Au-Pt/YSZ Depositelektrode bei verschiedenen Au-Depositschichtdicken  $\delta_{Au}$  und Gastemperaturen T berechnet und graphisch dargestellt worden (Abb. 4-12). Dabei wurde hier der Polarisationswiderstand durch  $R_P = -10 \text{ mV} / -I(-10 \text{ mV})$  definiert. Mit ansteigender Au-Depositschichtdicke wächst der Polarisationswiderstand (Abb. 4-12), mit ansteigender Temperatur nimmt er ab (Abb. 4-13).



**Abb. 4-12** Der Polarisationswiderstand  $R_P$  einer Au-Pt/YSZ Depositelektrode (a) im binären 1 Vol. % O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> und (b) im binären 500 ppm NO, N<sub>2</sub> Gasgemisch in Abhängigkeit von der Schichtdicke  $\delta_{Au}$  des Au-Nano-Depositfilms bei verschiedenen Gastemperaturen T.

Angenommen, der Diffusions- und der Elektrolytwiderstand sind vernachlässigbar klein gegenüber dem Durchtrittswiderstand R<sub>ct</sub> der Arbeitselektrode, dann ist der im Linearbereich der Strom-Spannungscharakteristiken für  $\Delta U \rightarrow 0$  mV bestimmte Widerstand R<sub>lin</sub> =  $\Delta U/\Delta I$  näherungsweise mit dem Durchtrittswiderstand identifizierbar, aus dem gemäß

$$I_0 = (RT/nF) * R_{ct}^{-1}$$
 (24)

wegen  $R_{ct} = R_{ct} (T, \delta_{Au})$  die Schichtdicken- und Temperaturabhängigkeit der Austauschstromstärke  $I_0 = I_0 (T, \delta_{Au})$  (in A) folgt. Diese wird nun zur Deutung der gemessenen Abhängigkeiten etwas ausführlicher behandelt.



**Abb. 4-13** Der Polarisationswiderstand  $R_P$  einer Au-Pt/YSZ Depositelektrode (a) im binären 1 Vol. % O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> und (b) im binären 500 ppm NO, N<sub>2</sub> Gasgemisch in Abhängigkeit von der Gastemperatur T bei verschiedenen Schichtdicken  $\delta_{Au}$  des Au-Nano-Depositfilms.

In der Literatur wird bei der Durchtrittsreaktion Ox + ne = Red von n Elektronen pro Molekül Ox an der Elektrode im flüssigen Elektrolyten unter der Annahme einer Durchtrittsreaktion 1.Ordnung (ohne Adsorption) für die Austauschstromdichte j<sub>0</sub> (in A/cm<sup>2</sup>) angesetzt:

$$\mathbf{j}_0 = \mathbf{nFkc} \tag{25}$$

mit c als der Lösungskonzentration von Ox in mol/l. Daraus folgt für die Geschwindigkeitskonstante k der Ladungsdurchtrittsreaktion die Dimension der Geschwindigkeit in cm/s. Sie wird als Geschwindigkeit des über die Doppelschicht transferierten Elektrons gedeutet [140]. Da die hier betrachtete Dickschichtelektrode sich nicht in einem flüssigen Elektrolyten, sondern in einem elektroaktiven Gasgemisch befindet, das hier näherungsweise als ideal betrachtet wird, ist die Konzentration durch

$$c = N/V = p/RT$$
(26)

(mit N als Anzahl der Mole) zu ersetzen und es gilt

$$I_0 = (nFak/RT) * p$$
<sup>(27)</sup>

mit a (in cm<sup>2</sup>) als dem am Elektronendurchgang beteiligten unbekannten Flächenanteil der porösen Dickschichtelektrode (einem Streifen endlicher Breite w entlang der Linie der Dreiphasengrenze DPG mit der Gesamtlänge l<sub>DPG</sub>, also a = w \* l<sub>DPG</sub>). Mit dem Partialdruck p =  $\varphi * p_{ref}$  und  $p_{ref} = 1$  bar als Atmosphärendruck der Luft folgt schließlich

$$I_0 = (nFakp_{ref}/RT) * \phi$$
<sup>(28)</sup>

mit  $\varphi$  als (dimensionslosem) Gaskonzentrationsmaß in ppm oder Vol. %. Für die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k gilt allgemein:

$$k = k_0 * \exp(-E_A/RT) \tag{29}$$

Daraus folgt für die Temperaturabhängigkeit der Austauschstromstärke I<sub>0</sub>

$$I_0 = (nFap_{ref}\phi/RT) * k_0 * exp(-E_A/RT)$$
(30)

Findet der Ladungsdurchtritt aus der Elektrode in die Adsorptionsschicht hinein statt, so ist in Gl. (30) unter Berücksichtigung der jeweils gültigen Adsorptionsisotherme  $\theta(p_{ref}\phi)$  der Partialdruck  $p = p_{ref}\phi$  durch  $p = \theta(p_{ref}\phi) * p_{ref}\phi$  zu ersetzen [141]. Dabei bezieht sich hier der Bedeckungsgrad  $\theta(p_{ref}\phi)$  auf die Fläche a der DPG, in welcher der Ladungsdurchtritt statt-findet.

## 4.1.2.4. Depositschichtdicken-Abhängigkeit der Austauschstromstärke

Aus den Kurven in Abb. 4-12 wurden nach Gl.(24) die Austauschstromstärken berechnet und über die Au-Depositschichtdicke aufgetragen (Abb. 4-14).



**Abb. 4-14** Die Austauschstromstärke der Au-Pt/YSZ Depositelektrode (a) im binären 1 Vol. % O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> und (b) im binären 500 ppm NO, N<sub>2</sub> Gasgemisch in Abhängigkeit von der Schichtdicke  $\delta_{Au}$  des Au-Nano-Depositfilmes bei verschiedenen Temperaturen. Mit wachsender Filmdicke  $\delta_{Au}$  nimmt die Länge der DPG Gas/Au/YSZ innerhalb der Poren der Pt/YSZ Elektrode ab.

Zur Deutung der Depositschichtdicken-Abhängigkeit der Austauschstromstärke wird hier das folgende Modell vorgeschlagen. Die YSZ-Oberfläche wird als uneben angenommen (REM-Aufnahme, Abb. 2-1). Sie besteht aus Erhebungen und Vertiefungen (Abb. 4.15). Der dünne Au-Depositfilm in den Poren bedeckt den YSZ-Bereich vollständig oder teilweise und verschließt damit die Gas/Pt/YSZ DPG vollständig oder zum Teil. Aus dem intraporösen Au-Depositfilm ragen die Erhebungen der YSZ Substratoberfläche heraus, an deren Gas/Au/YSZ DPG die O<sub>2</sub> und NO Durchtrittseaktionen ablaufen können, weil durch den Kontakt mit den Pt-Körnern der intraporöse Au-Depositfilm elektrisch kontaktiert ist. Ab einer bestimmten

Au-Schichtdicke sind die YSZ Substrat-Erhebungen mit der Höhe  $h_{max}$  vom Au-Depositfilm vollständig überdeckt:  $\delta_{Au} > h_{max}$ , desgleichen die Vertiefungen. Dann ist die Gas/Au/YSZ Dreiphasengrenze in die Gas/Au Zweiphasengrenze übergegangen und der Austauschstrom strebt gegen I = 0  $\mu$ A.



**Abb. 4-15** Hypothetisches, schematisches Modell des Au-Nano-Depositfilms in den Poren der porösen Au-Pt/YSZ Depositelektrode (Querschnitt). Die ursprüngliche Gas/Pt/YSZ DPG wird durch den dünnen Au-Film vollständig oder teilweise verschlossen, wodurch dieser elektrisch kontaktiert ist. An den Erhebungen und Vertiefungen der YSZ-Oberfläche bildet sich die Dreiphasengrenze Gas/Au/YSZ aus, deren Länge von der Filmdicke und der Geometrie der Erhebungen abhängt.

Durch die vom Au-Depositfilm in den Poren umschlossenen Erhebungen des YSZ-Substrats wird ein Gradient  $(\partial I_0 / \partial \delta_{Au})_T$  der Austauschstromstärke  $I_0$  an der Gas/Au/YSZ DPG aufgebaut. Mit der Austauschstromstärke

$$I_0(\delta_{Au}, T) = a(\delta_{Au}) * j_0(T) = W * l_{DPG}(\delta_{Au}) * j_0(T)$$
(31)

lautet der Gradient

$$(\partial I_0 / \partial \delta_{Au})_T = w * j_0 * (\partial I_{DPG} / \partial \delta_{Au})$$
(32)

mit w als charakteristischer Breite (einige Angström [188]),  $l_{DPG}$  als Gesamtlänge der intraporösen Gas/Au/YSZ DPG und  $j_0$  als Austauschstromdichte in der DPG, bezogen auf deren Fläche a = w \*  $l_{DPG}$ . Die Gesamtlänge  $l_{DPG}$  summiert die Ränder aller intraporösen Vertiefungen und die Umfänge aller intraporösen Erhebungen in Höhe der Au-Depositschicht, deren Ebene als horizontale Schnittebene wirkt (Abb. 4.15). Werden intraporöse kegelförmige Erhebungen k mit den Höhen  $h_k$  betrachtet, die vom Au-Depositfilm der Dicke  $\delta_{Au}$ umschlossen sind, so gilt für die Kreisumfänge U<sub>k</sub> der Kegel in Höhe des Au-Depositfilms  $\delta_{Au}$ 

$$U_{k}(\delta_{Au}) = 2 \pi r_{0k} \left[ 1 - (\delta_{Au} / h_{k}) \right]$$
(33)

mit  $r_{0k}$  als die Kreisumfänge der Grundflächen und  $h_k$  als die Höhen der Kegel in Abwesenheit des Au-Depositfilms. Die Summe über alle Kegelschnitt-Kreisumfänge ergibt dann die Gesamtlänge der intraporösen DPG:

$$l_{\rm DPG}(\delta_{\rm Au}) = \sum U_k(\delta_{\rm Au}) \tag{34}$$

Mit den Gln. (33) und (34) lautet der Gradient

$$(\partial I_0 / \partial \delta_{Au})_T = - w * j_0 * (2 \pi \sum r_{0k} / h_k)$$
 (35)

Dieses einfache Modell der intraporösen kegelförmigen Erhebungen der YSZ-Oberfläche gibt das experimentell gefundene negative Vorzeichen des Gradienten richtig wieder (Abb. 4-14). Der experimentell gefundene Gradient ist jedoch nicht konstant wie nach Gl.(35). Er hängt selbst noch von der Au-Depositschichtdicke ab. Ein nichtlinearer, negativer Gradient wird zum Beispiel für halbkugelförmige Erhebungen erhalten:

$$(\partial I_0 / \partial \delta_{Au})_T = - W * j_0 * \{ \pi \sum (\delta_{Au} / R_{0k}) [1 - (\delta_{Au} / R_{0k})^2]^{-1/2} \}$$
(36)

mit  $R_{0k}$  als den Radien der Halbkugeln k. Natürlich können auch andere geometrische Strukturen gewählt werden, wie Pyramiden oder Kugeln, oder auch Mischungen verschiedener elementarer, stereometrischer Strukturen. Würfel, Quader und Zylinder tragen dagegen nicht zum Gradienten bei. Denn ihre Umfänge in der horizontalen Schnittebene ändern sich nicht mit der Au-Depositschichtdicke.

Bisher wurde vorausgesetzt, die gesamte Gas/Pt/YSZ DPG ist von einem kompakten, intraporösen Au-Depositfilm vollständig besetzt, der mit ihr die elektrochemisch unwirksame Au/Pt/YSZ DPG bildet. Falls keine vollständige Besetzung vorliegt oder der intraporöse Au-Depositfilm selbst porös ist, bleibt die Gas/Pt/YSZ DPG teilweise erhalten und der Austauschstrom setzt sich aus den zwei Anteilen I<sub>01</sub> an der Gas/Pt/YSZ DPG und I<sub>02</sub> an der Gas/Au/YSZ DPG additiv zusammen I<sub>0</sub> = I<sub>01</sub> + I<sub>02</sub>. Falls während des Sinterns Pt-Atome in den Au-Film hinein diffundiert und in die Gas/Au/YSZ DPG eingebaut worden sind, so ändert sich dort die Austauschstromdichte.

Nach dem obigen Modell sind also zumindest einige intraporöse Erhebungen der YSZ Substratoberfläche höher als 38 nm oder es ist nicht die gesamte Gas/Pt/YSZ DPG durch den Au-Depositfilm besetzt (Abb. 4-15).

Wegen der besseren Vergleichbarkeit wird die Austauschstromstärke I<sub>0</sub> auf die Ladungszahl n und die Konzentration  $\phi_X$  der jeweiligen elektroaktiven Gaskomponente X normiert. Die normierte Austauschstromstärke, und damit die auf n normierte Empfindlichkeit ist für die Depositelektrode im binären NO, N<sub>2</sub> Gasgemisch wesentlich höher als im binären O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch (Abb. 4-16).

Die normierte Austauschstromstärke lautet mit Gl. (30) für  $p_{ref} = 1$  bar

$$(n\phi_{X})^{-1} I_{0} (\delta_{Au}) = [a (\delta_{Au})/RT] * k_{0} * exp(-E_{A} / RT)$$
(37)

und demnach läuft die Durchtrittsreaktion bezüglich des binären NO, N<sub>2</sub> Gasgemisches schneller ab als bezüglich des binären O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisches. Die Aktivierungsenergie  $E_A$  für den kathodischen NO-Prozess ist geringer als die für den kathodischen O<sub>2</sub>-Prozess.



**Abb. 4-16** Normierte Austauschstromstärke der Au-Pt/YSZ Depositelektrode (a) im binären 1 Vol. % O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> und (b) im binären 500 ppm NO, N<sub>2</sub> Gasgemisch in Abhängigkeit von der Schichtdicke  $\delta_{Au}$  des Au-Nano-Depositfilms bei verschiedenen Temperaturen. Die Normierung erfolgt bei O<sub>2</sub> auf  $\varphi_{O2} = 1$  Vol. % O<sub>2</sub> und n = 4 und bei NO auf  $\varphi_{NO} = 500$  ppm und n = 2 zwecks besserer Vergleichbarkeit.

#### 4.1.2.5 Temperaturabhängigkeit der Austauschstromstärke

Um die Aktivierungsenergie des Ladungsdurchtritts zu bestimmen wird die Austauschstromstärke für verschiedene Gastemperaturen betrachtet (Abb. 4-14). Die Temperaturabhängigkeit der Austauschstromstärke ergibt in der Arrhenius-Darstellung zwei näherungsweise linearisierbaren Temperaturbereiche gemäß Gl.(30). Der erste Temperaturbereich liegt zwischen 550 °C und 650 °C (T1) und der zweite zwischen 650 °C und 750 °C (T2).



**Abb. 4-17** Arrhenius-Darstellung der Austauschstromstärke I<sub>0</sub> einer Au-Pt/YSZ Depositelektrode (a) im binären O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> mit 1 Vol. % O<sub>2</sub> und (b) im binären NO, N<sub>2</sub> Gasgemisch mit 500 ppm NO bei verschiedenen Schichtdicken  $\delta_{Au}$  des dünnen Au-Depositfilms.

Die in diesen Temperaturbereichen bestimmten Aktivierungsenergien sind in Tabelle 4-1 für verschiedene Au-Deposit-Schichtdicken aufgeführt.

**Tab. 4-1.** Aus der Arrhenius-Darstellung der Austauschstromstärke einer porösen Au-Pt/YSZ Nano-Depositelektrode (Abb. 4.17) bestimmte Aktivierungsenergien (a) im binären 1 Vol. %  $O_2$ ,  $N_2$  und (b) im binären 500 ppm NO,  $N_2$  Gasgemisch bei verschiedenen Schichtdicken  $\delta_{Au}$  der Au-Nano-Depositschicht.

$\delta_{Au}$ / nm	O <sub>2</sub> : $E_A / kJmol^{-1}$	O <sub>2</sub> : $E_A / kJmol^{-1}$	NO: $E_A / kJmol^{-1}$	NO: $E_A / kJmol^{-1}$
	550 °C – 650 °C	650 °C – 750 °C	550 °C – 650 °C	650 °C – 750 °C
11	130,8	84,3	71,5	79,3
22	148,6	95,8	67,1	75,4
30	154,9	104,1	79,2	106,9
35	159,5	102,5	62,0	96,4
Mittelwert:	$148,5 \pm 12,6$	$96,7 \pm 9,0$	$70,0 \pm 7,3$	$89,5 \pm 14,8$

Trotz teilweise erheblicher Schwankungen wird hier die Aktivierungsenergie des Ladungsdurchtritts als unabhängig von der Depositschichtdicke betrachtet. Das Temperaturverhalten der mittleren Aktivierungsenergien zeigt Abb. 4-18.

Während die mittlere scheinbare Aktivierungsenergie für den kathodischen O<sub>2</sub>-Prozess bei höheren Gastemperaturen um etwa ein Drittel abnimmt, steigt sie beim kathodischen NO-Prozess um etwa ein Viertel an. Dieses gegensätzliche Verhalten führt zu einer Angleichung der Aktivierungsenergien im höheren Temperaturbereich.



**Abb. 4-18** Temperaturverhalten der mittleren scheinbaren Aktivierungsenergien einer Au-Pt/YSZ Depositelektrode im binären  $O_2$ ,  $N_2$  und im binären NO,  $N_2$  Gasgemisch. Bei Gastemperaturen über 650 °C nähern sich die Aktivierungsenergien einander an. Offenbar läuft dann der gleiche aktivierte Prozess ab.

Bei den Gastemperaturen oberhalb 650 °C laufen an der Elektrode sowohl im binären O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> als auch im binären NO, N<sub>2</sub> Gasgemisch die Ladungstransferprozesse praktisch mit der gleichen Aktivierungsenergie ab. Unterhalb 650 °C ist die O<sub>2</sub>-Reduktion stärker gehemmt, wie das allgemein beobachtet wird [141]. Durch die Temperaturerhöhung werden Reaktions-

hemmnisse abgebaut. Ein analoges Verhalten der Arrhenius-Darstellungen wird auch bei der Pt(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/YSZ Kompositelektrode gefunden [20].

*Resümee:* Die Au-Nano-Depositschicht verringert mit zunehmender Au-Deposit-Schichtdicke die Austauschstromstärken der Ladungsdurchtritte an der porösen Pt/YSZ Dickschichtelektrode bezüglich  $O_2$  und NO durch die Verkürzung der Länge der Dreiphasengrenze Gas/Au/YSZ des Au-Depositfilms in den Poren (Abb. 4-15). Der Ladungsdurchtritt verläuft an der Au-Pt/YSZ Depositelektrode unterhalb 650 °C im binären NO, N<sub>2</sub> Gasgemisch schneller als im binären  $O_2$ , N<sub>2</sub> Gasgemisch.

# 4.1.2.6 Die Au-Pt/YSZ Nano-Depositelektrode mit Diffusionsbarriere (DFB) in binären $O_2$ , $N_2$ Gasgemischen

Beide Arbeitselektroden der Doppelzelle sind Au-Pt/YSZ Depositelektroden, die Gegenelektroden bestehen aus Pt. Die Arbeitselektroden sind mit der üblichen Diffusionsbarriere (DFB) abgedeckt. Es wurden nun bis zu drei Au-Schichten auf der Pt/YSZ Elektrode abgeschieden (Mehrfachbeschichtung). Jede Schicht hat eine Dicke von etwa 38 nm. Nach dem Sputter-Prozess wurde jede Schicht jeweils eine Stunde lang bei 1000 °C gesintert. Diese Mehrfachbeschichtung entspricht einem kontrollierten linearen Schichtdickenwachstum bis zu etwa 114 nm.

Für die Zellen wurden die Strom-Spannungscharakteristiken in Abhängigkeit von der O<sub>2</sub>-Konzentration in binären O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemischen bei 600 °C im kathodischen Spannungsbereich von U = 0 V bis U = -1 V simultan aufgenommen (Abb. 4-19).



**Abb. 4-19** Strom-Spannungscharakteristiken der Zelle Au-Pt/YSZ/Pt mit einfach Aubeschichteten Pt/YSZ Ring-Elektroden (Au-Schichtdicke: 38 nm) und DFB für die Arbeitselektrode in binären  $O_2$ ,  $N_2$  Gasgemischen bei 600 °C, (a) in einfacher und (b) in halblogarithmischer Darstellung.

Für alle drei Beschichtungen bilden sich trotz Diffusionsschicht im Vergleich zur Pt/YSZ Elektrode an beiden Arbeitselektroden keine Diffusionsgrenzströme aus. Folglich ist die Diffusion an beiden Arbeitselektroden nicht mehr der geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsschritt, sondern der Ladungsdurchtritt infolge der oben festgestellten Aktivitätsverringerung der Elektrode. Die Größenordnung der Ströme ist vergleichbar den O<sub>2</sub>- Reduktionsströmen an der mit einer Diffusionsbarriere bedeckten Au/YSZ Elektrode (Abschnitt 4.1.5).

Aus der logarithmischen Auftragung des Stromes über der angelegten Spannung ergeben sich deutlich zwei Spannungsbereiche, in denen unterschiedliche Elektrodenprozesse stattfinden. Es existiert ein Spannungsbereich zwischen U<sub>1</sub> = - 300 mV und U<sub>2</sub> = - 650 mV, in dem der natürliche Logarithmus der Stromstärke linear proportional ist zur angelegten Spannung U. Folglich gilt in ihm, mit I<sub>1</sub> = I (U = U<sub>1</sub>)

$$I(\phi_{O2}) = -I_1(\phi_{O2}) * \exp[A(U-U_1)]$$
(38)

und der Ladungsdurchtritt dominiert. Darin zeigt sich noch einmal die Richtigkeit der Identifikation des Polarisationswiderstands mit dem Durchtrittswiderstand.

Die  $O_2$ -Konzentrationsabhängigkeit der Stromstärke I entspricht bei einer gegebenen Spannung U > U<sub>1</sub> derjenigen von I<sub>1</sub> und führt auf nicht-lineare O<sub>2</sub>-Charakteristiken mit Sättigungsverhalten (Abb. 4-20a).



Abb. 4-20 (a) O<sub>2</sub>-Charakteristik der Zelle mit dreifach Au-beschichteter Pt/YSZ Ring-Elektrode mit DFB (Au- Schichtdicke: 114 nm) in binären O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemischen bei 600 °C, (b)  $\Gamma^{1}/\phi_{O2}^{-1/2}$ - Darstellung der O<sub>2</sub>-Charakteristik: die Gerade weist auf eine dissoziative O<sub>2</sub>-Adsorption hin (Langmuir-Darstellung).

Wenn der Strom zum O<sub>2</sub>-Bedeckungsgrad proportional ist:

$$\mathbf{I}(\varphi_{O2}) = \mathbf{A} * \boldsymbol{\theta} (\varphi_{O2}) \tag{39}$$

dann entspricht die O<sub>2</sub>-Charakteristik in Abb. 4-20a der Langmuir-Adsorptionsisotherme für die dissoziative O<sub>2</sub>-Adsorption:

$$\theta(\phi_{O2}) = (K_{ad}\phi_{O2})^{1/2} / [1 + (K_{ad}\phi_{O2})^{1/2}]$$
(40)

denn die Auftragung der inversen Stromstärke I<sup>-1</sup> über den Kehrwert der Quadratwurzel aus der O<sub>2</sub>-Konzentration  $\varphi_{O2}^{-1/2}$ 

$$[I(\varphi_{O2})]^{-1} = A^{-1} [(K_{ad}\varphi_{O2})^{-1/2} + 1]$$
(41)

ergibt eine Gerade (Abb. 4-20b).

Das unvollständige Auspumpen des Sauerstoffs an beiden Au-Pt/YSZ Arbeitselektroden infolge der Aktivitätsverringerung der Pt/YSZ Elektrode durch den Au-Film zeigt sich auch in den Selektivitätskurven der Doppelzelle. Die O<sub>2</sub>-Selektivität der Au-Pt/YSZ Ring-Elektrode der Doppelzelle hängt von der O<sub>2</sub>-Konzentration und der Spannung ab (Abb. 4-21). Sie ist erheblich geringer als die der Pt/YSZ ( $a_{RE,O2} = 0.98$ ; Abb. 4-6) und der Au/YSZ Ring-Elektrode ( $a_{RE,O2} = 0.85$ ).



**Abb. 4-21** O<sub>2</sub>-Selektivitätskurven von Doppelzellen mit dreifach Au-beschichteten Pt/YSZ Depositelektroden (Gesamtschichtdicke: 114 nm) in binären O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemischen bei  $600 \,^{\circ}$ C, in Abhängigkeit (a) von der O<sub>2</sub>-Konzentration und (b) von der Spannung. Sie zeigen die hohen Selektivitätsverluste der Pt/YSZ Elektrode für die O<sub>2</sub>-Reduktion durch die mehrfache Au-Beschichtung.

## 4.1.2.7 Vergleich des O<sub>2</sub>-Verhaltens von Pt/YSZ und Au-Pt/YSZ Elektroden mit Diffusionsbarriere

Durch die Beschichtung der porösen Pt/YSZ Dickschichtelektrode mit dünnen Au-Filmen wird die katalytische Aktivität der Pt/YSZ Elektrode für die O<sub>2</sub>-Reduktion herabgesetzt. Dies führt zu einer Abnahme der O<sub>2</sub>-Selektivität auf etwa 50% (Abb.4-21), womit die Verwendbarkeit der Au-Pt/YSZ Depositelektrode als O<sub>2</sub>-Pumpelektrode entfällt. Bei einer Spannung von U = - 600 mV (also im DGS-Bereich der Pt/YSZ Elektrode mit DFB, Abbn. 4-1, 4-22a) nimmt der Strom mit zunehmender Depositschichtdicke ab (Abb. 4-22b). Dies ist konsistent zur Zunahme des Widerstands mit der Depositschichtdicke (Abb. 4-12a). An die Stelle der linearen O<sub>2</sub>-Charakteristik des Diffusionsgrenzstroms tritt eine nicht-lineare O<sub>2</sub>-Charakteristik mit Sättigungscharakter, die einer Langmuir-Adsorptionsisotherme des Sauerstoffs im Bereich der intraporösen DPG Gas/Au/YSZ des dünnen Au-Films entspricht (Abb. 4-22c).



**Abb. 4-22** Zur Wirkung der Au-Depositschicht auf die O<sub>2</sub>-Reduktion an der porösen Pt/YSZ Dickschichtelektrode mit DFB: (a) Vergleichende Strom-Spannungscharakteristiken und (b) Schnitt durch (a), die Strom/Schichtdicke-Beziehung zeigend. (c) Vergleichende O<sub>2</sub>-Charakteristiken von Zellen mit Pt/YSZ Elektroden und solchen mit Au-Pt/YSZ Depositelektroden (Au-Depositfilmdicke 114 nm) bei 600 °C.

4.1.2.8 Die Au-Pt/YSZ Nano-Depositelektrode mit Diffusionsbarriere in binären NO,N<sub>2</sub> Gasgemischen

Es wurden die Strom-Spannungscharakteristiken von Ring-Elektroden-Zellen mit Au-Pt/YSZ Nano-Depositelektroden als Arbeitselektroden im Trägergas N<sub>2</sub> und anschließend im binären NO, N<sub>2</sub> Gasgemisch aufgenommen. Daraus wurden die Netto-Strom-Spannungscharakteristiken berechnet. Erst an ihnen werden die NO-Effekte sichtbar (Abb. 4-23). Die Netto-Strom-Spannungscharakteristik der Ring-Elektroden-Zelle mit der Au-Pt/YSZ Depositelektrode zeigt bei Einfachbeschichtung eine Stromstufe bei etwa U<sub>RE</sub> = - 800 mV, wie sie auch für die Zellen mit der Au/YSZ Elektrode, der LGC/YSZ Elektrode, und ansatzweise auch für Zellen mit der Pt/YSZ Elektrode beobachtet wird (Abbn. 4-46, 4-70, 4-8). Bei Dreifachbeschichtung ist die Netto-Strom-Spannungscharakteristik analog zu derjenigen der Zelle mit der Au/YSZ Ring-Elektrode (Abb. 4-46). Offensichtlich dominiert nun der noch wirksame Anteil der DPG Gas/Au/YSZ in den Poren der Au-Pt/YSZ Depositelektrode (Abb. 4-15).



**Abb. 4-23** (a, c) Strom-Spannungscharakteristiken der Ring-Elektroden-Zelle (RE) mit Au-Pt/YSZ Depositelektroden (mit DFB) im Trägergas N<sub>2</sub> und im 2000 ppm NO, N<sub>2</sub> Gasgemisch bei 600 °C, Spannungsrate: 0,5 mVs<sup>-1</sup>, Volumenstrom: 100 ml min<sup>-1</sup> und (b, d) die Netto-Strom-Spannungscharakteristiken, den NO-Einfluss zeigend (Dicke pro Schicht: 38 nm).



**Abb. 4-24** Strom-Schichtdicke-Beziehung: Strom der Punkt-Elektrodenzelle-Zelle (PE) mit Au-Pt/YSZ Depositelektroden (mit DFB) im binären 2000 ppm NO, N<sub>2</sub> Gasgemisch bei 600 °C in Abhängigkeit von der Anzahl n der Au-Nano-Depositschichten (Dicke pro Schicht: 38 nm).

Die bei der NO-Reduktion erzeugte Ladung nimmt mit zunehmender Au-Depositschichtanzahl n ab. Damit sinkt die Zahl der reduzierten NO-Moleküle infolge des dichter werdenden Au-Filmes in den Poren der Pt/YSZ Elektrode und der sich verkürzenden Gas/Au/YSZ DPG. Für eine bestimmte Spannung (im DGS-Bereich der Pt/YSZ Kathode) nimmt der NO-Reduktionsstrom an der Punkt-Elektrode (PE) mit steigender Schichtanzahl n ab (Abb. 4-24). Analoges gilt für die O<sub>2</sub>-Reduktion (Abb. 4-22b). Diese Stromabnahmen sind eine Folge der Zunahme des Durchtrittswiderstands mit der Depositschichtdicke (Abb. 4-12).

Werden bei  $U_{RE} = -600 \text{ mV}$  für die NO-Konzentrationsstufen die Strom-Zeitkurven aufgenommen, so ergeben sich daraus bereits an der Ring-Elektrode (RE) lineare NO-Charakteristiken mit höheren Steigungen als bei der Punkt-Elektrode (PE). Mit steigender Schichtanzahl n nimmt die NO-Empfindlichkeit ab (Abb. 4-25).



Abb. 4-25 NO-Charakteristiken von Ring-Elektroden-Zellen mit mehrfach beschichteten Pt/YSZ Elektroden (mit DFB) in binären NO,  $N_2$  Gasgemischen bei 600 °C (Dicke pro Depositschicht: 38 nm).

#### 4.1.2.9 Resümee

#### Verhalten der Au-Pt/YSZ Nano-Depositelektrode im binären O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch

Die Untersuchungen an Doppelzellen mit Au-Pt/YSZ Nano-Depositschichtelektroden in binären O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemischen ergeben, die Beschichtung der porösen Pt/YSZ Dickschichtelektrode mit dünnen Au-Filmen im Schichtdickenbereich von 11 nm bis 114 nm setzt die Aktivität der Pt/YSZ Elektrode für die elektrochemische O<sub>2</sub>-Reduktion herab und verhindert in den Doppelzellen mit Diffusionsbarriere die Ausbildung eines O<sub>2</sub>-Diffusionsgrenzstroms. Bei Au-Schichtdicken von über 100 nm sinkt die O<sub>2</sub>-Selektivität des diffusionslimitierenden Doppelzellensensors auf etwa 50% ab. Damit ist die poröse Au-Pt/YSZ Depositelektrode als O<sub>2</sub>-Pumpelektrode nicht verwendbar. Der gemessene Strom wird nun vom Austauschstrom und dessen Konzentrationsabhängigkeit über die Langmuir-Adsorptionsisotherme im Bereich der inraporösen Gas/Au/YSZ DPG dominiert. Der kathodische O<sub>2</sub>-Prozess verläuft adsorptionskontrolliert. Dabei wird zumindest ein Teil des O<sub>2</sub> dissoziativ adsorbiert. Der O<sub>2</sub>-Reduktionsstrom nimmt mit zunehmender Au-Depositschichtdicke ab (Inhibitor-Effekt).

## Verhalten der Au-Pt/YSZ Nano-Depositelektrode im binären NO, N<sub>2</sub> Gasgemisch

Die Netto-Strom-Spannungscharakteristiken der Zellen mit Au-Pt/YSZ Nano-Depositschichtelektroden mit Diffusionsbarriere in binären NO, N<sub>2</sub> Gasgemischen zeigen bei einer Polarisationsspannung von  $U_{RE}$  = - 800 mV die elektrochemische NO-Reduktion an der Dreiphasengrenze Gas/Au-Film/YSZ, die sich in den Poren der Au-Pt/YSZ Depositelektrode ausbildet (Abb. 4-15). Die NO-Charakteristiken verlaufen im Konzentrationsbereich zwischen 0 ppm und 2000 ppm NO linear. Die NO-Empfindlichkeit nimmt mit zunehmender Au-Depositschichtdicke ab (Abb. 4-25).

Die elektrokatalytische Aktivität einer porösen Dickschichtelektrode lässt sich über die Dicke ihrer Depositschicht steuern. Im hier betrachteten Fall der vom Au-Nano-Depositfilm bedeckten porösen Pt/YSZ Dickschichtelektrode wird die elektrokatalytische Aktivität bezüglich O<sub>2</sub> und NO herab gesetzt, was angesichts der gegenüber Pt geringeren katalytischen Aktivität von Au erwartet wird. Interessant sind hier jedoch die Verschiedenheit des Ausmaßes und der hier vorgeschlagene Mechanismus der Aktivitätsverringerung, der den intraporösen Anteil des Au-Films und die Rauhigkeit des YSZ-Substrates in den Poren der ursprünglichen Pt/YSZ Dickschichtelektrode mit einbezieht.

## 4.1.3 Doppelzellen mit Pt(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/YSZ Kompositelektroden

Ein anderer Ansatz zur Verringerung der katalytischen NO-Aktivität der porösen Pt/YSZ Dickschicht-Elektrode besteht im teilweisen Ersatz von Platin in der Pt/YSZ Elektrode durch ein weniger NO-aktives Metalloxid M<sub>x</sub>O<sub>v</sub> (Kompositelektrode). Dabei soll durch den Ersatz von Pt-Körnern durch M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Körner die Anzahl der für die NO-Zersetzung aktiven Stellen in der Elektrode gesenkt werden. Außerdem ist dies billiger und einfacher als das Aufsputtern von dünnen Au-Filmen auf die Pt/YSZ Elektrode. Zunächst wurde Ga2O3 gewählt. Denn Pt(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/YSZ Kompositelektroden mit 20 Gew. % und 30 Gew. % Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt wurden bereits in potenziometrischen, gassymmetrischen Zellen mit Ag-Referenzelektrode zur NO-Bestimmung verwendet. Der Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zusatz zur Pt/YSZ Elektrode erhöht die Empfindlichkeit der Messung der Zellspannung in Abhängigkeit von der NO-Konzentration, was als Verringerung der katalytischen Aktivität der Pt/YSZ Elektrode durch den Ga2O3-Zusatz gedeutet wurde [145]. Das Galliumoxid ist ein n-halbleitendes, hochtemperaturstabiles Oxid, das bei hohen Temperaturen (850 °C bis 1000 °C) auch als bezüglich anderer Gaskomponenten katalytisch inaktiver O<sub>2</sub>-Sensor verwendet wird, da sich in Abhängigkeit vom O<sub>2</sub>-Partialdruck seine Oberflächenleitfähigkeit verändert (Prinzip des resistiven O<sub>2</sub>-MOG) [142-144]. Die Pt(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/YSZ Kompositelektrode besteht aus Pt- und Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Körnern, die zusammengesintert sind (REM-Aufnahme Abb. 4-26) und zeigt im Vergleich zur Pt/YSZ Elektrode (Abb. 2-2) eine stark veränderte Morphologie. Festkörperchemische Reaktionen zwischen Pt und Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sind bei den hier benutzten Temperaturen nicht zu erwarten und so bleibt die Phasentrennung erhalten. Zusätzlich zum Kornkontakt Pt/Pt und Pt/YSZ sind nun drei weitere Kornkontakte mit den entsprechenden Korngrenzen möglich: Pt/Ga2O3 (Metall-Halbleiterkontakt), Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/YSZ.

Hier interessiert die inhibitorische Wirkung des zugemischten Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf die O<sub>2</sub>- und NO-Reduktionsprozesse an der Pt/YSZ Ring-Elektrode, also insbesondere das Verhalten der entsprechenden Austauschstromstärken. 4.1.3.1 Der Einfluss des Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zusatzes auf die O<sub>2</sub>-Reduktion an der Pt/YSZ Elektrode im binären O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch

Es wurden die Doppelzellen [Pt(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/YSZ/Pt, Pt/YSZ/Pt] und [Pt(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/YSZ/Pt(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Pt(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/YSZ/Pt(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)] untersucht. Der prozentuale Gewichtsanteil von Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Pulver: 99.999%, Alfa Aesar) an der Pt(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/YSZ Kompositelektrode betrug 20; 30 und 40 Gew.% ( $x_{Ga2O3} = 0,2$  bis 0,4).



**Abb. 4-26** REM-Aufnahme (Draufsicht) einer porösen  $Pt(Ga_2O_3)/YSZ$  Dickschichtelektrode (Sintertemperatur: 1000 °C) bei 2000-facher Vergrößerung (Bildausschnitt: 50 µm x 50 µm). Erkennbar sind die gesinterten Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Körner, die körnige Struktur der gesinterten Pt-Körner und die Porenstruktur (dunkle Bereiche). Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- Gehalt: 30 Gew. %.

Für den Test der Aktivität der Kompsitelektrode bezüglich der O<sub>2</sub>-Reduktion wurden an der ersten Zelle Strom-Spannungscharakteristiken im Bereich von U = 0 mV bis U = - 50 mV bei O<sub>2</sub>- Konzentrationen von 0,2 Vol. % O<sub>2</sub> bis 1,2 Vol .% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> an der Ring-Elektrode ohne DFB aufgenommen (Abb. 4-27a). Es deutet sich ein Sättigungsverhalten an. Die Auswertung des linearen Spannungsbereichs der Kurven (etwa U = 0 mV bis U = -10 mV) bei 1 Vol. % O<sub>2</sub> in Abhängigkeit vom Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Anteil (Abb. 4-27b) ergibt, mit steigendem Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Anteil nimmt der Polarisationswiderstand R<sub>P</sub> für die O<sub>2</sub>-Reduktion zu und erreicht ab etwa 40 Gew. % einen Sättigungswert (Abb. 4-28).



**Abb. 4-27** Strom-Spannungscharakteristiken der Ring-Elektroden-Zelle mit der Pt(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/YSZ Komposit-Arbeitselektrode im binären O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch bei 600 °C (**a**) bei einem Gehalt von 30 Gew. % Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Abhängigkeit von der O<sub>2</sub>-Konzentration, variiert in 0,2 Vol. % Schritten, (**b**) in Abhängigkeit vom Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gewichtsanteil bei der O<sub>2</sub>-Konzentration von 1 Vol. %.



**Abb. 4-28** Der (logarithmisch aufgetragene) Durchtrittswiderstand R<sub>ct</sub> der Pt(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/YSZ Kompositelektrode im binären O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch bei 600 °C in Abhängigkeit vom Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gewichtsanteil. Ohne den Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zusatz beträgt R<sub>ct</sub> = 40  $\Omega$ .

Um diese Abhängigkeit vom Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt qualitativ zu verstehen wird die Pt(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/YSZ Kompositelektrode (gedanklich) in die zwei miteinander verschränkten Elektroden Pt/YSZ und Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/YSZ zerlegt, die über die Gesamtlänge der Dreiphasengrenze (DPG)  $l_{DPG} = l_1 + l_2$ miteinander verbunden sind. Nimmt die ursprüngliche Gesamtänge  $l_1$  der Pt/YSZ-DPG infolge eines teilweisen Austauschs von Pt-Körnern durch Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Körner um die Länge  $\Delta l$  ab, so entsteht die Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/YSZ-DPG mit der Länge  $l_2$ , die von  $\Delta l$  abweichen kann:  $l_2 = \gamma \Delta l$ . Demzufolge setzt sich der im linearen Spannungsbereich gemessene Strom aus den Strömen durch den Pt/YSZ-DPG-Anteil  $I_1$  und durch den Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/YSZ-DPG-Anteil  $I_2$  zusammen:

$$I = I_1 + I_2 = (R_1^{-1} + R_2^{-1}) * U$$
(42)

wobei U  $\geq$  - 10 mV. Werden die Widerstände R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> mit den entsprechenden Durchtrittswiderständen identifiziert (was durch die Reihenentwicklung der Butler-Volmer-Gleichung Gl. (7) in der Nähe von U = 0 mV möglich ist), so gilt mit den Gln. (24) und (31)

$$R^{-1} = \{nF/RT\} * (a_1 * j_{01} + a_2 * j_{02}) = \{nFw/RT\} * [(l_1 - \Delta l) * j_{01} + \gamma \Delta l * j_{02}) = \{nFwl_1/RT\} * [(1 - \Delta l/l_1) * j_{01} + (\Delta l/l_1) * \gamma j_{02}]$$

mit  $\Delta l/l_1$  als der durch den Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zusatz bewirkten relativen Längenänderung des Pt/YSZ-DPG-Anteils, j<sub>01</sub> und j<sub>02</sub> sind die Austauschstromdichten der O<sub>2</sub>-Reduktion an den Pt- und den Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Körnern im DPG-Bereich. Aus der letzten Gleichung folgt qualitativ die gemessene Sättigungskurve:

$$R_{ct} = (RT/nFwl_1) * [(1 - \Delta l/l_1) * j_{01} + (\Delta l/l_1) * \gamma j_{02}]^{-1}$$
(43)

Die Zunahme des Durchtrittswiderstands mit steigendem Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt wird durch die Abnahme  $\Delta l$  des elektroaktiven Anteils der DPG-Länge unter gleichzeitiger Ausbildung und Zunahme ihres inaktiven oder weniger aktiven Anteils  $l_2 = \gamma \Delta l$  bewirkt. Je höher der Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gewichtsanteil an der Pt(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/YSZ Kompositelektrode wird, desto weniger Pt-Körner und desto mehr Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Körner sind an der Gesamt-DPG beteiligt. Steigt die Anzahl der an der DPG beteiligten Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Körner an, so sinkt die Anzahl der an der DPG beteiligten Pt-Körner ab, weil das Gesamtgewicht der Elektrode konstant bleibt. Bei  $l_1 = \Delta l$  ist die ursprüngliche DPG Gas/Pt/YSZ ( $\Delta l = 0$ ) vollständig durch die DPG Gas/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/YSZ ersetzt worden. Dann wird R<sub>ct</sub> durch die Länge  $l = \gamma l_1$  bestimmt. Da der Faktor  $\gamma$  nicht beliebig groß werden kann, wird für l und damit auch für R<sub>ct</sub> ein Sättigungswert erreicht (Abb. 4-28).

## 4.1.3.2 Die Doppelzelle in binären O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemischen

Für den Einsatz als diffusionslimitierende Sensoren sind die Doppelzellen mit den üblichen Diffusionsbarrieren im O<sub>2</sub>-Konzentrationsbereich zwischen 3 Vol .% und 20 Vol .% (Diesel-Motorabgas) untersucht worden. Die Elektrodenkombinationen sind in Tabelle 4-2 aufgeführt.

**Tab. 4-2.** Untersuchte Elektrodenkombinationen in den Doppelzellen mit  $Pt(Ga_2O_3)/YSZ$  - Kompositelektroden und Diffusionsbarriere. (Die Bezeichnungen Pt 5542 und Pt 08 beziehen sich auf die unterschiedlichen Zusammensetzungen der Pt-Dickschichtpasten, die % Angaben bedeuten Gew. %).

Zel	le 1	Zelle2	
Ring AE	Ring GE	Punkt AE	Punkt GE
Pt - Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (20%)	Pt 5542	Pt 08	Pt 5542
Pt - Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (30%)	Pt 5542	Pt 08	Pt 5542
Pt - Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (40%)	Pt 5542	Pt 08	Pt 5542
Pt - Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (30%)	Pt - $Ga_2O_3$ (30%)	Pt - $Ga_2O_3$ (30%)	Pt - $Ga_2O_3$ (30%)
Pt - Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (40%)			

Durch den Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zusatz zur Pt/YSZ Ring-Arbeitselektrode im Bereich von 20 Gew. % bis 40 Gew. % wird an dieser bei 600 °C nur noch wenig O<sub>2</sub> elektrochemisch reduziert. Dies wird in der Strom-Spannungscharakteristik der Zelle Pt(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/YSZ/Pt bei einem Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt von 40 Gew. % besonders deutlich (Abb. 4-29a), wo nach der obigen Betrachtung der Anteil der Gas/Pt/YSZ DPG an der Gesamt-DPG der Kompositelektrode nur noch gering ist (Abb. 4-28 und Gl. (43)).



**Abb. 4-29** Simultane Strom-Spannungscharakteristiken der Doppelzelle mit DFB in binären  $O_2$ ,  $N_2$  Gasgemischen bei 600 °C, Spannungsrate: 0,5 mVs<sup>-1</sup>. Volumenstrom: 100 ml min<sup>-1</sup>. (a) Zelle 1: Pt(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/YSZ/Pt mit 40 Gew. % Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- Anteil und (b) Zelle 2 : Pt/YSZ/Pt. Der nicht an der Ring-Elektrode von Zelle 1 ausgepumpte Sauerstoff gelangt an die Punkt-Elektrode von Zelle 2, und bewirkt dort den Diffusionsgrenzstrom.



**Abb. 4-30** Abhängigkeit der Strom-Plateaus der Doppelzelle mit DFB in binären O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemischen bei 600 °C, U = - 620 mV. (a) Zelle 1:  $Pt(Ga_2O_3)/YSZ/Pt$  mit 40 Gew. %  $Ga_2O_3$ .Anteil, (b) Zelle 2: Pt/YSZ/Pt. Im Gegensatz zu (a) zeigt (b) die typische lineare O<sub>2</sub>-Charakteristik des Diffusionsgrenzstroms.

Der überwiegende Teil des einströmenden O<sub>2</sub> gelangt zur Pt/YSZ Punkt-Arbeitselektrode und reagiert dort unter Ausbildung des Diffusionsgrenzstroms (Abb. 4-29b). Dies führt auf eine lineare O<sub>2</sub>-Charakteristik (Abb. 4-30b). Die Punkt-Arbeitselektrode bleibt als Pt/YSZ Elektrode für O<sub>2</sub>-Messungen weiterhin geeignet. Ihre O<sub>2</sub>-Selektivität beträgt über 90 % und diejenige der Pt(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/YSZ Elektrode unter 10%. Mit dieser Doppelzelle lässt sich also die O<sub>2</sub>-Selektivität der Zelle Pt(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/YSZ/Pt bestimmen.

In der Strom-Spannungscharakteristik der Zelle Pt(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/YSZ/Pt mit einem Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt von 40 Gew. % steigt der Strom im Spannungsbereich U > - 400 mV langsam an und erreicht bei höheren O<sub>2</sub>-Konzentrationen (> 10 Vol. % O<sub>2</sub>) ein Plateau, das durch einen weiteren Stromanstieg begrenzt ist (Abb. 4-29a). Die O<sub>2</sub>-Konzentrationsabhängigkeit des Strom-Plateaus ist nicht-linear (Abb. 4-30a). Der Strom wird in diesem Spannungsbereich (U < -600 mV) nicht ausschließlich von der Diffusion bestimmt. Dies wird durch die log (|-I|) - (-U) Kurven in Abb. 4-31 bestätigt.



**Abb. 4-31** log (|-I|) /(- U) Kurven (a) mit Tafel-Bereich (b) der Pt(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/YSZ/Pt Zelle im binären O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch bei 600 °C, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Anteil: 40 Gew. %.

Im Spannungsbereich von -75 mV < U < -50 mV zeigen einige log(|-I|)/(-U) Kurvenabschnitte etwa die gleiche Linearität mit der Steigung  $b_c = -133 \pm 6$  mV, die der kathodischen Tafel-Neigung  $b_c = -2,3RT/\alpha_c nF$  entspricht (Abb. 4-31b). Daraus folgen für die kathodische O<sub>2</sub>-Reduktion an der Pt(40 Gew. % Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/YSZ Elektrode die kinetischen Parameter n = 2 und  $\alpha_c = 0,6$  für den kathodischen Durchtrittsfaktor. Demnach wird die kathodische O<sub>2</sub>-Reduktion an der Pt(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/YSZ Elektrode in diesem Spannungsbereich vom Ladungsdurchtritt statt von der Diffusion kontrolliert. Dabei verläuft der Ladungsdurchtritt so langsam, dass die Diffusionsbarriere unwirksam wird. Deshalb kann für die Zelle Pt(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/YSZ/Pt im binären O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch bei 600 °C keine lineare O<sub>2</sub>-Charakteristik beobachtet werden. Dies unterscheidet sie von der Zelle Pt/YSZ/Pt, wo die kathodische O<sub>2</sub>-Reduktion im ganzen Spannungsbereich nur von der Diffusion kontrolliert wird und der Diffusionsgrenzstrom bis U = -1V konstant bleibt (Abbn. 4-29b und 4-30b). Der erneute Stromanstieg bei U < -700 mV in der Zelle Pt(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/YSZ/Pt führt bei Spannungen U < - 800 mV zu einer Abnahme des Stromes in der Zelle Pt/YSZ/Pt, was auf eine Wiedereinsetzung der O<sub>2</sub>-Pumpwirkung des Pt-Anteils in der Ring-Arbeitselektrode schließen lässt.

#### 4.1.3.3 Die Doppelzelle in binären NO, N<sub>2</sub> Gasgemischen

Aus den simultanen Strom-Zeitkurven der [Pt(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/YSZ/Pt, Pt/YSZ/Pt] Doppelzellen in binären NO, N<sub>2</sub> Gasgemischen (Abb. 4-32a) mit 400 ppm NO bis 2000 ppm NO folgen für beide Zellen lineare Charakteristiken mit den Empfindlichkeiten 0,12 nA/ppm NO für die Ring-Elektroden-Zelle und 0,18 nA/ppm NO für die Punkt-Elektroden-Zelle (Abb. 4-32b). Dieser Linearität zufolge sind die gemessenen Ströme an Ring- und Punktelektrode Diffusionsgrenzströme. Die NO-Konzentrationen sind 100 fach kleiner als die verwendeten O<sub>2</sub>-Konzentrationen. Für NO-Rektionen ist noch ein genügend großer Anteil der Gas/Pt/YSZ DPG vorhanden.



Abb. 4-32 (a) Simultane Strom-Zeitkurven und (b) NO-Charakteristiken (nach der Untergrundkorrektur) der [Pt(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/YSZ/Pt (RE), Pt/YSZ/Pt (PE)] Doppelzelle in binären NO, N<sub>2</sub> Gasgemischen bei 600 °C. Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt: 20 Gew. %, NO-Konzentrationsschrittweite: 200 ppm, RE: Zelle mit Ring-Elektroden, PE: Zelle mit Punkt-Elektroden.

Zum Vergleich wurden an den Zellen mit den Kompositelektroden die gleichen Spannungen angelegt wie an der Doppelzelle mit den Pt/YSZ Elektroden (Abb. 4-4). Bei diesen Spannungen wird noch ein Teil des NO an der Pt(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/YSZ Ring-Elektrode reduziert. Der nicht reduzierte NO-Anteil diffundiert zur Pt/YSZ Punkt-Elektrode und wird dort reduziert. Ein Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -Zusatz von 20 Gew. % zur Pt/YSZ Ring-Elektrode reicht nicht aus, um die NO-Zersetzung dort zu verhindern. Eine weitere Erhöhung des Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -Zusatzes zur Pt/YSZ Ring-Elektrode verringert deren O<sub>2</sub>-Aktivität weiter, sie kann dann nur noch wenig O<sub>2</sub> auspumpen (Abb. 4.29 a).

## 4.1.3.4 Exkurs 2: Einfluss des Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zusatzes zur Pt/YSZ Gegenelektrode auf das Verhalten der Zelle

#### Verhalten in binären O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemischen

Wird der Pt/YSZ Gegenelektrode die gleiche Menge an Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zugesetzt wie der Arbeitselektrode, so verändert sich das Verhalten der Zelle in binären O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemischen. Mit steigender O<sub>2</sub>-Konzentration nimmt der Strom ab (Abb. 4-33). Dies wird wegen des Vergleichs mit der NO-Charakteristik (Abb. 4-35b) bei  $U_{RE} = -300 \text{ mV}$  gezeigt (Abb. 4-34).



**Abb. 4-33** Strom-Spannungscharakteristiken der Ring-Elektroden-Zelle  $Pt(Ga_2O_3)/YSZ$  / $Pt(Ga_2O_3)$  in binären  $O_2$ ,  $N_2$  Gasgemischen bei 600 °C, Spannungsrate: 0,5 mVs<sup>-1</sup>, Volumenstrom: 100 ml min<sup>-1</sup>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- Gehalt: 40 Gew. %.



**Abb.** 4-34 O<sub>2</sub>-Konzentrationsabhängigkeit des Stroms der Ring-Elektroden-Zelle Pt(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/YSZ/Pt(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) in binären O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemischen bei 600 °C, U<sub>RE</sub> = -300 mV, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Gehalt: 40 Gew. % Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Der Strom sinkt gemäß der Relation I ~  $\varphi_{O2}^{-1/4}$ .

#### Verhalten in binären NO, N<sub>2</sub> Gasgemischen

Bei den [Pt(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/YSZ/Pt(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Pt(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/YSZ/Pt(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)] Doppelzellen ergeben sich bei einem Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt von 40 Gew. % aus den simultanen Strom-Zeitkurven lineare NO-Charakteristiken mit den Empfindlichkeiten von S<sub>RE,NO</sub> = 0,21 nA/ppm (Ring-Elektroden) und S<sub>PE,NO</sub> = 0,16 nA/ppm (Punkt-Elektroden), was der NO-Empfindlichkeit der Pt/YSZ Punkt-Elektrode entspricht (Abbn. 4-35b, 4-5). Werden die Empfindlichkeiten auf die scheinbaren Stromdichten (Strom I/geometrische Elektrodenfläche A) bezogen, so sind sie wegen der Verhältnisse S<sub>RE,NO</sub>/S<sub>PE,NO</sub> = 0,21/0,16 = 1,31 und A<sub>RE</sub>/A<sub>PE</sub> = 35,5 mm<sup>2</sup>/24,6 mm<sup>2</sup> = 1,44 fast gleich, wie es bei gleichem Elektrodenmaterial und gleicher angelegter Spannung zu erwarten ist. Insbesondere antworten die Zellen auf stationäre NO-Konzentrationen mit stationären Strömen (Abb. 4-35a), es stellen sich also an den Kompositelektroden Reaktionsgleichgewichte ein. Der nicht-linearen Abnahme des O<sub>2</sub>-Reduktionsstroms mit steigender O<sub>2</sub>-Konzentration in O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemischen (Abb. 4-34) steht eine lineare Zunahme des NO-Reduktionsstroms mit steigender NO-Konzentration in NO, N<sub>2</sub> Gasgemischen gegenüber. Während das O<sub>2</sub>-Verhalten der Doppelzelle wesentlich durch den Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Anteil in den Kompositelektroden bestimmt wird, scheint das NO-Verhalten noch vom Pt-Anteil dominiert zu werden. Erst bei hohen Temperaturen ( $\vartheta > 700$  °C) und hohen NO-Konzentrationen (10Vol. %) wird NO am Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalytisch zersetzt [150].



Abb. 4-35 (a) Simultane Strom-Zeitkurven und (b) NO Charakteristiken (nach Untergrundkorrektur) der  $Pt(Ga_2O_3)/YSZ/Pt(Ga_2O_3)$  Doppelzelle (RE, PE) in binären NO, N<sub>2</sub> Gasgemischen bei 600 °C.  $Ga_2O_3$  Gehalt: 40 Gew. %, NO-Konzentrationsschrittweite: 200 ppm NO, RE: Zelle mit Ring-Elektroden, PE: Zelle mit Punkt-Elektroden.

Bemerkenswert ist, bei der Pt(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/YSZ/Pt(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Zelle (mit 40 Gew. % Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sinkt der Strom bei einer O<sub>2</sub>-Konzentrationserhöhung von 1 Vol. % O<sub>2</sub> auf 20 Vol. % O<sub>2</sub> um etwa 1 $\mu$ A, und bei einem NO-Konzentrationsanstieg von 0,04 Vol. % NO auf 0,2 Vol. % NO steigt er um etwa 0,2  $\mu$ A an (Abbn. 4-34, 4-35b). Außerdem nimmt durch den Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zusatz die O<sub>2</sub>-Selektivität der Pt/YSZ Elektrode stärker ab, sie sinkt auf 10 %, als durch die Nano-Au-Film-Beschichtung, wo sie auf 50 % absinkt.

#### Resümee:

Selbst hohe Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalte beseitigen die NO-Querempfindlichkeit der Pt/YSZ Ring-Arbeitselektrode nicht. Offensichtlich sind für NO-Konzentrationen bis zu 2000 ppm NO noch genügend viele Zentren für die katalytische NO-Zersetzung vorhanden. Die O<sub>2</sub>-Aktivität der Pt/YSZ Arbeitselektrode (Durchtrittswiderstand) wird durch den Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zusatz gesenkt. Deshalb steigt der Strom der Zelle Pt(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/YSZ/Pt mit wachsender O<sub>2</sub>-Konzentration nur noch geringfügig an. Wenn auch der Pt/YSZ Gegenelektrode Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zugemischt wird, nimmt der Strom mit steigender O<sub>2</sub>-Konzentration nicht mehr zu, sondern ab.

## 4.1.4 Doppelzellen mit Pt(ZrO<sub>2</sub>)/YSZ Komposit-Elektrode und Diffusionsbarriere

Die hier untersuchten Doppelzellen bestehen aus den Zellen Pt(ZrO<sub>2</sub>)/YSZ/Pt (Ring-Elektroden RE) und Pt/YSZ/Pt (Punkt-Elektroden PE). Der (mit Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stabilisierte) ZrO<sub>2</sub>-Gehalt der Pt(ZrO<sub>2</sub>)/YSZ Kompositelektrode beträgt 30 Gew. %. Die Arbeitselektroden sind mit der üblichen Diffusionsschicht bedeckt.

Durch das Hineinmischen von ZrO<sub>2</sub>-Paste in die Pt-Paste wird der Festelektrolyt in die Elektrode hinein erweitert, es entsteht eine Keramik-Metallelektrode (Cermet-Elektrode) die stabile Strom-Signale liefert [134]. Obschon ZrO<sub>2</sub> ein n-Halbleiter ist, überwiegt bei 600 °C die O<sup>2-</sup>-Ionenleitfähigkeit [151]. Die Pt(ZrO<sub>2</sub>)/YSZ Kompositelektrode ist über den Pt-Anteil ein Elektronen-, über den ZrO<sub>2</sub>-Anteil ein Ionenleiter (Hybrid-Elektrode). Der ZrO<sub>2</sub>-Zusatz verändert die Morphologie der Pt/YSZ Elektrodenoberfläche, wie ein Vergleich der REM-Aufnahmen zeigt (Abbn. 2-2, 4-36). Die poröse Struktur der Pt/YSZ Elektrode ist nun durch eine körnige, fein-poröse Struktur ersetzt.



**Abb. 4-36** REM-Aufnahme (Draufsicht) einer  $Pt(ZrO_2)/YSZ$  Dickschichtelektrode (Sintertemperatur 1000 °C) bei 2000-facher Vergrößerung (Bildausschnitt: 50 µm x 50 µm). ZrO<sub>2</sub>-Gehalt: 30 Gew. %. Im Vergleich zur Pt/YSZ Dickschichtelektrode (Abb.2-2) ist die Elektrodenoberfläche fast dicht.

#### 4.1.4.1 Verhalten in binären O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemischen

Der Ersatz von Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in der Pt(30 Gew. % Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/YSZ Ring-Arbeitselektrode durch 30 Gew. % ZrO<sub>2</sub> führt zu einer Erhöhung der Ströme an den Arbeitselektroden (Abb. 4-37). Ab etwa 4 Vol. % O<sub>2</sub> wird bei U<sub>RE</sub> = - 300 mV mit steigender O<sub>2</sub>-Konzentration an der Kompositelektrode praktisch eine Sättigung erreicht (Abb. 4-38a). Eine Erhöhung der O<sub>2</sub>-Konzentration im binären O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch führt nur noch unwesentlich zu einem weiteren Ladungs- und damit O<sub>2</sub>-Umsatz an der Elektrode. Dieses Sättigungsverhalten wird bei höheren Spannungen überwunden, und bei U<sub>RE</sub> = -1V gilt für die O<sub>2</sub>-Konzentrationsabhängigkeit des Stroms der Zelle Pt(ZrO<sub>2</sub>)/YSZ/Pt (Abb. 4-39):

$$I(\phi_{O2}) = A_* \phi_{O2}^{1/2}$$
(44)

Denn aus der doppeltlogarithmischen Auftragung der Stromwerte der Strom-Spannungscharakteristik der Zelle bei  $U_{RE} = -1V$  über die O<sub>2</sub>-Konzentration folgt eine Gerade mit der Steigung 0,45, also näherungsweise 1/2. Die Auftragung des Stromes über der Quadratwurzel der O<sub>2</sub>-Konzentration ergibt eine Gerade (Abb. 4-39) und damit die Gültigkeit von Gl. (44). Diese Beziehung wurde auch für poröse Pt/YSZ Elektroden in binären O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemischen bei 600 °C und U = -900 mV gefunden [171].



**Abb. 4-37** Simultane Strom-Spannungscharakteristiken (a) der  $Pt(ZrO_2)/YSZ/Pt$  Ring-Elektrodenzelle (RE) und (b) der Pt/YSZ/Pt Punkt-Elektrodenzelle (PE) in der Doppelzelle mit DFB in binären  $O_2$ ,  $N_2$  Gasgemischen bei 600 °C, Spannungsrate: 0,5 mVs<sup>-1</sup>, Volumenstrom: 100 ml min<sup>-1</sup>, ZrO<sub>2</sub>-Gehalt: 30 Gew. %.



**Abb. 4-38** O<sub>2</sub>-Konzentrationsabhängigkeiten des Stroms (a) der Pt(ZrO<sub>2</sub>)/YSZ/Pt Ring-Elektroden- (RE) und (b) der Pt/YSZ/Pt-Punkt-Elektrodenzelle (PE) in der Doppelzelle mit DFB bei verschiedenen Polarisationsspannungen in binären O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemischen bei 600 °C, ZrO<sub>2</sub>- Gehalt: 30 Gew. %.



**Abb. 4-39** Strom der Pt(ZrO<sub>2</sub>)/YSZ/Pt Ring-Elektroden-Zelle (RE) bei  $U_{RE} = -1$  V in Abhängigkeit von der Quadratwurzel der O<sub>2</sub>-Konzentration in binären O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemischen bei 600 °C.

Der an der Komposit-Ring-Elektrode nicht umgesetzte Sauerstoff gelangt zur Pt/YSZ Punkt-Arbeitselektrode und wird dort ausgepumpt. Es bildet sich ein Diffusionsgrenzstrom-Bereich aus, der eine lineare O<sub>2</sub>-Charakteristik ergibt (Steigung: 8,03 µA/Vol. %) (Abb. 4-38b). Der Vergleich der Strom-Spannungscharakteristiken der Zellen Pt/YSZ/Pt und Pt(ZrO<sub>2</sub>)/YSZ/Pt zeigt, wie bereits bei der Pt(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/YSZ/Pt Zelle, der Zusatz an Metalloxid zur Pt/YSZ Elektrode setzt deren Aktivität (Austauschstrom) für die O<sub>2</sub>-Reduktion herab und verhindert damit die Ausbildung eines Diffusionsgrenzstromes trotz gleicher Diffusionsbarriere. Das Stromverhalten der Zelle wird nun, insbesondere bei niedrigen kathodischen Spannungen, wesentlich durch den Metalloxid-Anteil der Elektrode bestimmt, also durch die Wechselwirkungen des Metalloxids mit dem Sauerstoff.

#### 4.1.4.2 Verhalten in binären NO, N<sub>2</sub> Gasgemischen

Die Messungen in binären NO, N<sub>2</sub> Gasgemischen im NO-Konzentrationsbereich von 10 ppm bis 500 ppm zeigen für beide Zellen lineare NO-Charakteristiken (Abb. 4-40). Auffallend ist die, im Vergleich zu Pt/YSZ und Au/YSZ, hohe NO-Empfindlichkeit ( $S_{NO} = 1,1$  nA/ppm) der Pt(30Gew.% ZrO<sub>2</sub>)/YSZ Kompositelektrode. Möglicherweise werden während des Sinterns Pt-Atome auf die beigemischten ZrO<sub>2</sub>-Körner verteillt und erhöhen damit die katalytische Wirkung der Elektrode.

Die untere Messgrenze beträgt 10 ppm, und die NO-Konzentration ist in Stufen von 10 ppm messbar (Abb. 4-40).



**Abb. 4-40** Simultane NO-Charakteristiken der Pt(ZrO<sub>2</sub>)/YSZ/Pt Ring-Elektroden-Zelle (RE) und der Pt/YSZ/Pt Punkt-Elektroden-Zelle (PE) in binären NO, N<sub>2</sub> Gasgemischen (nach Untergrund-Korrektur) bei 600 °C,  $U_{RE} = U_{PE} = -600 \text{ mV}$ , ZrO<sub>2</sub>-Gehalt: 30 Gew. %.

## 4.1.4.3 Vergleich der Komposit-Elektroden

Aus den Messungen an den Doppelzellen mit  $Pt(M_xO_y)/YSZ$  Kompositelektroden (M = Ga, Zr) und Diffusionsbarriere (DFB) resultieren im Vergleich zu den Doppelzellen mit Pt/YSZ Arbeitselektroden und DFB die folgenden Befunde:

Der Tendenz nach nimmt der O<sub>2</sub>-Reduktionsstrom an der modifizierten Pt/YSZ Ring-Elektrode (Zelle 1) bei  $U_{RE} = -300 \text{ mV}$  (DGS- Bereich) für 20 Vol. % O<sub>2</sub> ab (Tab. 4-3). Der O<sub>2</sub>-Reduktionsstrom wird kleiner, und es stellt sich kein Diffusionsgrenzstrom ein. Der Strom geht bei steigender O<sub>2</sub>-Konzentration nur geringfügig mit (bei Pt/YSZ als Gegenelektrode) oder nimmt leicht ab (bei Pt(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/YSZ als Gegenelektrode). Dies bedeutet eine Abnahme der Elektrodenaktivität (Austauschstromstärke) der Pt/YSZ Elektrode für die O<sub>2</sub>-Reduktion. In allen Fällen bleibt NO auf der Ringelektrode reduzierbar. Die entsprechenden Reduktionsströme gehen im untersuchten Konzentrationsbereich linear mit der NO-Konzentration mit. Dabei ist die NO-Empfindlichkeit höher als die O<sub>2</sub>-Empfindlichkeit.

**Tab. 4-3.** Der Zellstrom Ring-Elektroden-Zelle in Abhängigkeit vom Material der Arbeits-(AE) und der Gegenelektrode (GE) bei  $U_{RE} = -300 \text{ mV}$  (DGS-Bereich) für 20 Vol. % O<sub>2</sub> im binären O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch bei 600 °C.

	Elektrodematerial		
Ι/μΑ	Ring AE	Ring GE	
~ 100	Pt 08	Pt 08	
~ 40	Pt08-ZrO <sub>2</sub> (30%)	Pt 5542	
~ 12	Pt08-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (20%)	Pt 5542	
~ 4	Pt08-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (30%)	Pt08-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (30%)	

Schlussfolgerung aus der Modifikation von Pt/YSZ Ring-Arbeitselektroden mit Au,  $Ga_2O_3$  und  $ZrO_2$  in den Zellen

Die Abscheidung dünner Goldfilme (Depositschichtdicke bis zu 114 nm) oder die Zumischung von Metalloxid (bis zu 40 Gew. %) vermag zwar die NO-Empfindlichkeit der porösen Pt/YSZ Dickschichtelektrode etwas zu verringern, senkt aber deren O<sub>2</sub>-Empfindlichkeit erheblich ab. Die hohe katalytische Aktivität der Pt/YSZ Elektrode für die O<sub>2</sub>-Reduktion wird durch die bisherigen Elektrodenmaterial-Modifikationen verringert.

Deshalb werden nun Zellen mit porösen Au/YSZ Dickschichtelektroden und modifizierten Au/YSZ Elektroden, sodann mit Gallium dotierten Lanthanchromit-Mischoxidelektroden LGC/YSZ im Hinblick auf die O<sub>2</sub>- und die NO- Reaktion untersucht.

## 4.1.5 Doppelzellen mit Au/YSZ Elektroden und Diffusionsbarriere

Wegen der Probleme mit der Pt/YSZ Elektrode: instabile NO-Signale, zumindest teilweise katalytische NO-Zersetzung, vergleichsweise geringe NO-Empfindlichkeit, hohe Empfindlichkeit für Sauerstoff (weshalb er "ausgepumpt" werden muss) und wegen des stark verringerten O<sub>2</sub>-Pumpstroms der Pt/YSZ Elektrode durch deren Modifikation (Au-Depositschicht,  $M_xO_y$ -Zusatz), ist Pt versuchsweise durch Au ersetzt worden. Eine präparative Schwierigkeit ist die Haftung der Au-Schichten auf dem YSZ-Substrat. Deshalb wurde zunächst eine ZrO<sub>2</sub>-Schicht als Haftgrund auf das Substrat gedruckt. Die Au/YSZ Dickschichtelektrode ist - im Unterschied zur Pt/YSZ Dickschichtelektrode - weniger porös und damit ziemlich "glatt". Der Haftgrund rauht die Au-Oberfläche auf und vergrößert sie, was auch zu einer vergrößerten Au/YSZ Grenzfläche führt.

Über das elektrochemische Verhalten der porösen Au/YSZ Dickschichtelektrode in binären  $O_2$ ,  $N_2$  und in ternären Brenngas,  $O_2$ ,  $N_2$  und ternären  $NO_x$ ,  $O_2$ ,  $N_2$  Gasgemischen ist in der Literatur weniger bekannt und gesichert als bei der porösen Pt/YSZ Dickschichtelektrode [152-158]. Allgemein akzeptiert ist die im Vergleich zu Pt/YSZ geringere Affinität der Au/YSZ Elektrode zur  $O_2$ -Adsorption und die verringerte Austauschstromstärke bezüglich der  $O_2$ -Reduktion.

4.1.5.1 Verhalten in binären O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemischen - Einfluss des Siebdrucks der Diffusionsbarriere

Die O<sub>2</sub>-Reduktion an der diffusionslimitierenden Au/YSZ Ring-Elektrode mit DFB (Zelle 1 in Abb. 2-5) erweist sich als diffiziler als an der entsprechenden Pt/YSZ Ring-Elektrode (Grenzstrom in Abb. 4-1). Die Strom-Spannungscharakteristik der Zelle Au/YSZ/Au ist in starkem Maß vom Schichtaufbau der Diffusionsbarriere (DFB) abhängig, deren Porosität (mittlere Porengröße, -anzahl und -verteilung) für die Entstehung des Diffusionsgrenzstroms (DGS) sowie für dessen Größe entscheidend ist. Die Porosität ist variierbar durch die Wahl der Siebe beim Siebdruck der Diffusionsschicht, die Anzahl der Drucke und durch die Einbrandprofile T = T(t). Dies zeigen die Strom-Spannungscharakteristiken der Au/YSZ/Au Ring-Elektroden-Zelle in den Doppelzellen, deren Diffusionsschichten mit verschiedenen Sieben (80 mesh, grob; 250 mesh, fein) aufgedruckt wurden.

Wird für den Siebdruck der Diffusionsschicht ein Sieb mit 80 mesh verwendet, so ist deren Funktion als Diffusionsbarriere nicht vollständig ausgeprägt. Deshalb ist im durchlaufenen Spannungsbereich von  $U_{RE} = 0$  V bis  $U_{RE} = -1,2$  V nur bis zu 1 Vol. % O<sub>2</sub> die Ausbildung

eines DGS erkennbar (Abb. 4-41). Bei höheren  $O_2$ -Konzentrationen stellt sich kein DGS ein. Das bedeutet, pro Zeiteinheit diffundiert mehr  $O_2$  an die Arbeitselektrode heran, als an ihr reduziert werden kann.



**Abb. 4-41** Strom-Spannungscharakteristiken der Ring-Elektroden-Zelle Au/YSZ/Au (mit DFB, 80 mesh) in binären  $O_2$ ,  $N_2$  Gasgemischen bei 600 °C, Spannungsrate: 0,5 mV s<sup>-1</sup>, Volumenstrom: 100 ml min<sup>-1</sup>.

Bei feinerem Siebdruck (250 mesh) zeigt die quasi-stationäre Strom-Spannungscharakteristik für die O<sub>2</sub>-Reduktion an der Au/YSZ Ring-Arbeitselektrode zwei Stufen (Abb. 4-42).



**Abb. 4-42** Strom-Spannungscharakteristiken der Ring-Elektroden-Zelle Au/YSZ/Au (mit DFB, 250 mesh) in binären  $O_2$ ,  $N_2$  Gasgemischen bei 600 °C, Spannungsrate: 0,5 mV s<sup>-1</sup>, Volumenstrom: 100 ml min<sup>-1</sup>.

Die daraus abgeleiteten O<sub>2</sub>-Charakteristiken bei  $U_{RE} = -0.4$  V und  $U_{RE} = -1.2$  V sind linear und einem geringen Untergrundstrom überlagert (Abb. 4-43). Das deutet auf die Ausbildung zweier DGS- Bereiche mit unterschiedlich hohen Empfindlichkeiten hin. Bei  $U_{RE} = -1.2$  V wird O<sub>2</sub> fast vollständig ausgepumpt, jedoch auch NO elektrochemisch reduziert (Abb. 4-46).



**Abb. 4-43** O<sub>2</sub>-Charakteristiken der Ring-Elektroden-Zelle Au/YSZ/Au (mit DFB, 250 mesh) bei verschiedenen Spannungen in binären O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemischen bei 600 °C, Volumenstrom: 100 ml min<sup>-1</sup> (nach Untergrundabzug).

Wird die Spannungsrate um den Faktor 10 erhöht, so verändert sich die Strom-Spannungscharakteristik (Abb. 4-44). Dabei weicht jetzt im unteren Spannungsbereich die O<sub>2</sub>-Charakteristik vom linearen Verlauf ab (Abb. 4-45). Der Diffusionsgrenzstrom wird bei  $U_{RE} = -1$  V erreicht.



**Abb. 4-44** Instationäre Strom-Spannungscharakteristiken der Au/YSZ/Au Ring-Elektroden-Zelle (mit DFB, 250 mesh) in binären O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemischen bei 600 °C und bei 10-facher Spannungsrate von 5 mV s<sup>-1</sup>, Volumenstrom: 100 ml min<sup>-1</sup>.



**Abb. 4-45** O<sub>2</sub>-Charakteristiken der Ring-Elektroden-Zelle Au/YSZ/Au (mit DFB, 250 mesh) bei verschiedenen Spannungen in binären O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemischen bei 600 °C, Spannungsrate:  $5 \text{ mV s}^{-1}$ , Volumenstrom: 100 ml min<sup>-1</sup> (nach Untergrundabzug).

Die O<sub>2</sub>-Empfindlichkeit für den DGS beträgt 9.5  $\mu$ A/Vol. % O<sub>2</sub>. Die Erhöhung der Spannungsrate um den Faktor 10 ändert die Empfindlichkeit praktisch nicht.

Der Anstieg der Geraden (O<sub>2</sub>-Empfindlichkeit) nimmt mit steigender Temperatur gemäß dem T<sup>3/4</sup>-Gesetz für die "normale Diffusion" zu. Folglich wird die Temperaturabhängigkeit des DGS durch die DFB bestimmt. Die Temperaturabhängigkeit des N<sub>2</sub>-Untergrundstroms jedoch genügt wieder der Arrhenius-Darstellung, wie bereits bei der Pt/YSZ Elektrode und bei der Au-Pt/YSZ Depositelektrode beobachtet. Aus ihm folgt eine scheinbare Aktivierungsenergie von 101 kJ/mol, was der intrinsischen O<sup>2-</sup>-Ionenleitung im YSZ entspricht. Dies deckt sich auch mit den Werten, die aus der Temperaturabhängigkeit des impedanzspektroskopisch bestimmten Elektrolytwiderstands von YSZ mittels Au/YSZ Elektroden in binären O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemischen bestimmt wurden [155].

Zwecks simultaner Messung von  $O_2$  und NO wurden an der Ring-Elektroden-Zelle Au/YSZ/Au die Spannung  $U_{RE} = -400$  mV und an der Punkt-Elektroden-Zelle Au/YSZ/Au die Spannung  $U_{PE} = -1$  V angelegt. Erwartungsgemäß wurde an der Ring-Arbeitselektrode nur ein Teil des Sauerstoffs mit einer Selektivität bis zu 85 %, der restliche Teil an der Punkt-Elektrode reduziert. Der größte Teil des NO wird an der Punkt-Elektrode reduziert. Dies zeigt die NO-Selektivität der Punktelektrode (Abb. 4-50). Sie ist damit erheblich höher als bei der Pt/YSZ Elektrode (Abb. 4-6) und wird hier als Folge der geringeren katalytischen Aktivität des Goldes für die NO-Zersetzung gedeutet.

#### 4.1.5.2 Verhalten in binären NO, N<sub>2</sub> Gasgemischen

Zunächst wurde im Hinblick auf das NO-Reduktionsverhalten an der Au/YSZ Elektrode sowie auf die Stabilität der NO-Signale und deren Temperaturverhalten nur das Verhalten der Ring-Elektrodenzelle in binären NO, N<sub>2</sub> Gasgemischen untersucht. Gemäß der Strom-Spannungscharakteristik setzt die NO-Reduktion ab etwa U<sub>RE</sub> = - 700 mV ein und erreicht ab etwa U<sub>RE</sub> = -980 mV einen Diffusionsgrenzstrom (DGS) (Abb. 4-46). Die NO-Charakteristik des DGS bleibt über Wochen stabil (Abb. 4-49). Auch lässt sich noch bei 900 °C (nach Untergrundabzug) eine lineare NO-Charakteristik bis 4000 ppm NO nachweisen (Abb. 4-48).



**Abb. 4-46** Strom-Spannungscharakteristiken der Au/YSZ/Au Ring-Elektroden-Zelle mit DFB (250 mesh) in NO, N<sub>2</sub> Gasgemischen verschiedener NO-Konzentrationen, Gastemperatur: 600 °C, Spannungsrate:  $0.5 \text{ mV s}^{-1}$ , Volumenstrom: 100 ml min<sup>-1</sup>.

Der Vergleich mit der Strom-Spannungscharakteristik für die O<sub>2</sub>-Reduktion (Abb. 4-42) zeigt, die zweite Stufe dort setzt ab  $U_{RE} = -550 \text{ mV}$  ein, und die O<sub>2</sub>-Empfindlichkeit im DGS Bereich ist bei  $U_{RE} = -1 \text{ V}$  (etwa 1 nA/ppm O<sub>2</sub>) fast doppelt so hoch wie die NO-Empfindlichkeit (0,5 nA/ppm NO) (Abbn. 4-43, 4-48). Angenommen, beide Ströme sind Diffusions-grenzströme, dann legen diese Befunde wegen  $S_{O2} / S_{NO} = (4FD_{O2}Q / RTL) / (2FD_{NO}Q / RTL) \approx 2$  nach Gl.(11) mit  $D_{O2} \approx D_{NO}$  folgende Reaktionsschemata für die DGS-Spannungsbereiche nahe:

$$O_2 + 4e \to 2 O^{2-} \qquad n = 4 \qquad (45)$$
  
NO + 2e  $\to \frac{1}{2} N_2 + O^{2-} \qquad n = 2.$  (46)

Analog zur Elektrodissoziation des NO ab  $U_{RE} = -700 \text{ mV} [159]$  wird hier ab  $U_{RE} = -550 \text{ mV}$  die Elektrodissoziation des molekular adsorbierten Anteils des O<sub>2</sub> vermutet, was zur zweiten Stufe in der Strom-Spannungscharakteristik für die O<sub>2</sub>-Reduktion führt (Abb. 4-42). Die Elektrodissoziation bedeutet, das elektrische Feld der negativ elektrisch aufgeladenen Metalloberfläche lockert die O-O und N-O Bindung in den adsorbierten Molekülen und verringert damit deren Dissoziations-Aktivierungsenergie.

Die erste Stufe bei  $U_{RE} = -200 \text{ mV}$  in der Strom-Spannungscharakteristik für die O<sub>2</sub>-Reduktion (Abb. 4-42) wird der elektrochemischen O<sub>2</sub>-Reduktion des adsorptiv dissoziierten O<sub>2</sub>-Anteils zugeordnet. Die Möglichkeit der dissoziativen O<sub>2</sub>-Adsorption auf der porösen Au/YSZ Dickschicht-Elektrode resultiert aus der Langmuir-Darstellung bezüglich der Au-Pt/YSZ Depositelektrode in Abb. 4-20 (Abschnitt 4.1.2.6). Die Messungen führen hier zu der Behauptung, ein Teil des Sauerstoffs wird dissoziativ, der restliche Teil molekular adsorbiert. Das setzt eine energetisch inhomogene Au-Elektrodenoberfläche (etwa durch Terrassenbildung) voraus.



**Abb. 4-47** Stationäre Strom-Antwort der Au/YSZ/Au Ring-Elektroden-Zelle mit DFB auf eine Folge binärer NO, N<sub>2</sub> Gasgemische, Gastemperatur: 600 °C, Volumenstrom:100 ml min<sup>-1</sup> angelegte Spannung:  $U_{RE} = -1$  V.



Abb. 4-48 NO-Charakteristiken der Au/YSZ/Au Ring-Elektroden-Zelle (mit DFB) in binären NO, N<sub>2</sub> Gasgemischen bei verschiedenen Temperaturen (nach N<sub>2</sub>-Untergrundabzug), NO-Empfindlichkeiten: 0,5 nA / ppm NO (600 °C,  $U_{RE} = -1$  V), 1,3 nA / ppm NO (900 °C,  $U_{RE} = -1,2$  V).


Abb. 4-49 Zur Stabilität des NO-Signals der Au/YSZ/Au Ring-Elektroden-Zelle (mit DFB): NO-Charakteristik für binäre NO, N<sub>2</sub> Gasgemische; A: erste Messung; B: wiederholte Messung nach 24 Tagen. Während der 24 Tage blieb die Zelle auf 600 °C beheizt, NO-Empfindlichkeit:  $\approx 0.5$  nA/ppm NO.



**Abb. 4-50** NO-Selektivitäten der Au/YSZ Elektroden in binären NO, N<sub>2</sub> Gasgemischen. Der größte Anteil des NO wird an der Punkt-Elektrode der Doppelzelle reduziert.

#### Resümee

Aufgrund der Messungen lässt sich zu den hier präparierten Au/YSZ Dickschichtelektroden (mit ZrO<sub>2</sub>-Haftschicht) feststellen, sie sind als NO-Elektroden geeigneter als die Pt/YSZ Dickschichtelektroden. Die Au/YSZ Dickschichtelektroden haben eine höhere NO-Empfindlichkeit, höhere Stabilität, eine höhere NO-Selektivität und eine bessere Reproduzierbarkeit der Messungen als die Pt/YSZ Dickschichtelektroden. Jedoch wird im Bereich der hohen NO-Reduktionsüberspannung bereits O<sub>2</sub> reduziert. Deshalb liegt der Versuch nahe, durch Zusätze zur Au/YSZ Dickschichtelektrode die O<sub>2</sub>-Empfindlichkeit weiter zu verringern, also die Au/YSZ Dickschichtelektrode zu modifizieren anstelle der Pt/YSZ Elektrode.

#### 4.1.5.3 Exkurs 3: Die Au/YSZ Elektrode als O<sub>2</sub>-Pumpelektrode in der Brenngas-Doppelzelle

[Au/YSZ/Au, Pt/YSZ/Pt] Doppelzellen zur simultanen Bestimmung von  $O_2$  und  $C_3H_6$ 

Besteht die planare, zentrosymmetrische Doppelzelle mit Diffusionsbarriere (Abb. 2.5) aus der Ring-Elektroden-Zelle Au/YSZ/Au und der Punkt-Elektroden-Zelle Pt/YSZ/Pt, so eignet sie sich als amperometrischer Sensor für den simultanen Nachweis von  $O_2$  und Brenngas, wie etwa Propen  $C_3H_6$  [19]. Dieses gilt als Hauptbestandteil der Kohlenwasserstoffe in Dieselmotorabgasen [203]. An der mit der DFB bedeckten, weitgehend katalytisch inaktiven Au/YSZ Ring-Elektrode wird aus dem in die Doppelzelle einströmenden ternären  $C_3H_6$ ,  $O_2$ ,  $N_2$  Gasgemisch bei hoher Überspannung der Sauerstoff ausgepumpt (Abb. 4-51).



**Abb. 4-51** O<sub>2</sub>-Charakteristiken der Au/YSZ/Au Sauerstoff-Pumpzelle mit den Ring-Elektroden RE und der Pt/YSZ/Pt Propen-Oxidationszelle mit den Punkt-Elektroden PE in der Doppelzelle in binären O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemischen bei 600 °C und U<sub>RE</sub> = - 1,2 V. Die O<sub>2</sub>-Selektivität der Au/YSZ Elektrode beträgt 97 %.

Das verbleibende binäre  $C_3H_6$ ,  $N_2$  Gasgemisch strömt zur DFB-bedeckten katalytisch wirksamen Pt/YSZ Anode hin, wo es mittels der an der nicht DFB-bedeckten Gegenelektrode (Kathode) erzeugten O<sup>2-</sup>-Ionen, die durch YSZ zur Anode gewandert sind, zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O oxidiert wird:

$$C_{3}H_{6} + 9 O^{2-} (YSZ) \rightarrow 3 CO_{2} + 3 H_{2}O + 18e (Pt)$$
 (47)

im Falle vollständiger Oxidation, der hier wegen der katalytischen Wirkung des Platins vorausgesetzt wird.

Durch die Einstellung einer hohen kathodischen O<sub>2</sub>-Pumpspannung an der Au/YSZ Ring-Elektrode und einer geeigneten Oxydationsüberspannung für Propen an der Pt/YSZ Punkt-Elektrode sind Propen- und Sauerstoffkonzentrationen in ternären C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemischen gemäß den Charakteristiken:

$$\varphi_{C3H6}(I_{L,PE}) = A * I_{L,PE}$$

$$\tag{48}$$

$$\varphi_{O2}(|-I_{L,RE}|, I_{L,PE}) = B * |-I_{L,RE}| + C * I_{L,PE}$$
(49)

simultan messbar (Abb. 4-52), mit A, B und C als experimentell bestimmbaren Parametern und I<sub>L,PE</sub>, I<sub>L,RE</sub> als den Diffusionsgrenzströmen an der Punkt-(PE) und Ring-Elektrode (RE). Die Empfindlichkeiten betragen bei 600 °C für Propen 1,7 nA/ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> und für Sauerstoff 9,4  $\mu$ A/Vol. % O<sub>2</sub> bzw. 0,94 nA/ppm O<sub>2</sub> (Abbn. 4-54 und 4-51).



**Abb. 4-52** Simultane Strom-Antworten der Au/YSZ/Au Sauerstoffpumpzelle (Ring-Elektroden-Zelle RE) und der Pt/YSZ/Pt Propen-Oxidationszelle (Punkt-Elektroden-Zelle PE) in der Doppelzelle in ternären C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemischen mit einer O<sub>2</sub> Konzentration von 8 Vol. % O<sub>2</sub> bei 600 °C, U<sub>RE</sub> = - 1,2 V, U<sub>PE</sub> = - 0,1 V.

Wegen des elektrochemischen Propen-Umsatzes in der Pt/YSZ/Pt Punkt-Elektroden-Zelle zu H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> unter O<sub>2</sub>-Verbrauch aus dem Strömungsrohr sinkt in der Au/YSZ/Au Ring-Elektroden-Zelle die O<sub>2</sub>-Konzentration infolge des durch diese Zelle hinaus strömenden H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> (lokaler Verdünnungseffekt), und der O<sub>2</sub>-Diffusionsgrenzstrom der Au/YSZ/Au Ring-Elektroden-Zelle nimmt mit steigender Propen-Konzentration linear ab (Abb. 4-53). Die Zunahme von CO<sub>2</sub> und Wasser im Strömungsrohr durch deren Bildung in der konzentrischen Pt/YSZ/Pt Punkt-Elektroden-Zelle ist an dessen Ausgang mit dem NDIR-Spektrometer nachweisbar. Andererseits ist denkbar, die Au/YSZ Elektrode ist, etwa infolge von Verunreinigungen, nicht vollständig katalytisch inaktiv gegenüber der heterogenen Brenngasoxidation auf der Au-Oberfläche, und ein Teil der adsorbierten O-Atome oxidieren auf ihrem Weg zur Gas/Au/YSZ Dreiphasengrenze einige Brenngasmoleküle und werden deshalb nicht elektrochemisch reduziert [112].



**Abb. 4-53** C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-Charakteristik der Au/YSZ/Au Sauerstoff-Pumpzelle in ternären C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemischen (8 Vol. %. O<sub>2</sub>) bei 600 °C und U<sub>RE</sub> = - 1,2 V. Mit steignder C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-Konzentration weicht der Strom vom Diffusionsgrenzstrom der O<sub>2</sub>-Reduktion zunehmend ab.



**Abb. 4-54** C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-Charakteristik der Pt/YSZ/Pt Oxidationszelle in binären C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemischen nach dem Auspumpen des Sauerstoffs (8 Vol. %) aus dem entsprechenden ternären C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch bei 600 °C und U<sub>PE</sub> = -0,1 V.

## 4.1.5.4 Resümee der Untersuchungen an Doppelzellen mit Au/YSZ und mit Pt/YSZ Arbeitselektroden

Die bisherigen Untersuchungen ergeben, in ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemischen (mit O<sub>2</sub> im Überschuss) kann weder mit der porösen Pt/YSZ noch mit der porösen Au/YSZ Dickschichtelektrode der Sauerstoff hochselektiv ausgepumpt werden ohne dabei zugleich das NO zu einem erheblichen Teil mit zu reduzieren.

Durch Au-Beschichtung oder Metalloxidzusatz  $(M_xO_y)$  wird die Querempfindlichkeit der Pt/YSZ Elektrode für die NO-Reduktion nicht beseitigt, stattdessen wird die katalytische

Aktivität des Platins für die O<sub>2</sub>-Reduktion herabgesetzt, durch den Metalloxidzusatz stärker als durch die Au-Nano-Depositschicht.

Deshalb wird von der Modifikation der Pt/YSZ Elektrode zur Modifikation der Au/YSZ Elektrode übergegangen, jedoch mit umgekehrter Zielsetzung: es soll jetzt die Aktivität der Elektrode für die O<sub>2</sub>-Reduktion gezielt weiter herabgesetzt werden unter gleichzeitiger Erhöhung der Aktivität für die NO-Reduktion. Dies geschieht unter anderem durch Metallzusätze zur Au/YSZ Elektrode so dass entsprechende Multimetallgemisch-Elektroden (multimetallic electrodes) entstehen. Zunächst wird die Strom-Antwort der PtAu/YSZ Bimetallgemisch-Elektrode im ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch kurz behandelt.

# 4.1.6 Die binäre PtAu/YSZ Metallgemisch-Elektrode

# 4.1.6.1 Oberflächenmorphologie der Elektrode

Es wurden Einzelzellen mit PtAu/YSZ Bimetallgemisch-Elektroden mittels Dickschichttechnik präpariert, wobei Arbeits- und Gegenelektrode aus derselben PtAu (10/90) Mischung bestanden. Hierzu wurde Pt-Paste in die Au-Paste hinein gemischt, die Mischung auf das YSZ Substrat gedruckt und bei 1000°C eine Stunde lang in Luftatmosphäre gesintert. Für die Elektroden wurde kein Haftgrund verwendet. In der REM Aufnahme wird die Oberflächenmorphologie der perforierten Elektrode sichtbar (Abb. 4-55).

Während des Sinterns schmelzen offenbar zumindest die Au-Kornoberflächen (Schmelzsintern) und rekristallisieren beim Abkühlen in kristalline Stufen (Terrassen, welche bei höherer Auflösung klar erkennbar sind). Die Rekristallisationstemperatur von Au liegt bei 240 °C [160]. Dabei überzieht das Gold auch die Pt-Körner ("große Hügel" in Abb. 4-55). Es ensteht eine ziemlich geschlossene, "schuppige" Oberfläche mit vielen kleinen Poren und wenigen "Löchern". Dies erklärt die geringen O2-Reduktionsströme. Massives, reines Gold schmilzt bei 1063 °C. Der Schmelzpunkt von Goldkörnern ist aber geringer und hängt von deren Durchmesser ab [161]. Außerdem kann der Schmelzpunkt durch Materialzusätze herab gesetzt werden. So lässt er sich bei der Au-Dickschicht-Paste durch Metalloxid-Zusätze bis auf 940 °C absenken [162]. Möglicherweise diffundieren während des Sinterns aus den Pt-Körnern Pt-Atome in die flüssige Au-Schicht hinein und umgekehrt: Au-Atome diffundieren über Korngrenzen hinweg in die Pt-Körner hinein, und es kommt zu einen Fremdatomaustausch zwischen Au und Pt (wechselseitige Dotierung). Diese Dotierungseffekte sollten katalytische Veränderungen bewirken, denn in der PtAu/YSZ Elektrode wird bezüglich der O<sub>2</sub>-Reduktion katalytisch aktives Material (Pt) mit weniger katalytisch aktivem Material (Au) kombiniert. Dadurch entsteht eine Elektrode, deren katalytisches Verhalten gegenüber der O2und der NO-Reduktion sich von dem der Pt/YSZ und der Au/YSZ Elektrode unterscheiden sollte.



**Abb. 4-55** REM-Aufnahme (Draufsicht) einer perforierten PtAu/YSZ Dickschichtelektrode (Sintertemperatur: 1000 °C) bei 1000-facher Vergrößerung (Bildausschnitt: 100  $\mu$ m x 100  $\mu$ m). Die Pt- und die Au-Körner sind von einer rekristallisierten Au-Schicht überzogen, die dadurch ihrerseits möglicherweise mit Pt-Atomen aus den Pt-Körnern dotiert ist.

## 4.1.6.2 Strom-Antwort der Zelle PtAu/YSZ/PtAu im ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch

Das prinzipielle Verhalten der Zelle PtAu/YSZ/PtAu (ohne DFB) in ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemischen wird durch ihre Stromantwort bei 550 °C und U = - 400 mV verdeutlicht (Abb. 4-56).



**Abb. 4-56** Strom-Antwort der Zelle PtAu/YSZ/PtAu ohne DFB bei U = - 400 mV auf eine Folge definierter ternärer NO,  $O_2$ ,  $N_2$  Gasgemische bei 550 °C, Volumenstrom: 200 ml min<sup>-1</sup>.

Während der kathodische Strom mit der NO-Konzentration mitgeht, bleibt der der O<sub>2</sub>-Reduktion entsprechende Strom konstant (gestrichelte Linie in Abb. 4-56). Dabei setzt sich das für das ternäre NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch gemessene Gesamt-Stromsignal I<sub>ges</sub> aus den drei Anteilen zusammen:

$$I_{ges}(\phi_{NO}) = I_{NO}(\phi_{NO}) + I_{O2} + I_{N2}$$
(50)

mit dem N<sub>2</sub>-Anteil I<sub>N2</sub> = 0,217  $\mu$ A, dem O<sub>2</sub>-Anteil I<sub>O2</sub> = = 0,452  $\mu$ A bei 10 Vol. % O<sub>2</sub> und dem NO-Anteil I<sub>NO</sub> = 0,383  $\mu$ A bei 1000 ppm NO. Bei einem Konzentrationsverhältnis von  $\varphi_{NO}/\varphi_{O2} = 0,01$  in der Gasphase beträgt das Verhältnis der entsprechenden auf 1 ppm normierten Ströme (I<sub>NO</sub>/ $\varphi_{NO}$ )/(I<sub>O2</sub>/ $\varphi_{O2}$ ) = 85. Dies deutet auf eine höhere Empfindlichkeit der PtAu/YSZ Elektrode für NO gegenüber der für O<sub>2</sub> infolge katalytischer Effekte hin. Vermutlich setzt schon bei geringen O<sub>2</sub>-Konzentrationen  $\varphi_{O2}$  in der Gasphase auf der PtAu/YSZ Elektrode die Adsorptionssättigung ein, analog zur Au-Pt/YSZ Depositelektrode (Abb. 4-20). Deshalb bleibt die O<sub>2</sub>-Stromantwort trotz hoher O<sub>2</sub>-Konzentration in der Gasphase gering.

Die Auftragung der mittleren Strompulshöhe  $I_{NO} = I_{ges} - (I_{O2} + I_{N2})$  bei U = - 400 mV über der NO-Konzentration  $\phi_{NO}$  im ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch ergibt die nichtlineare NO-Charakteristik der Zelle (Abb. 4-57a). Die doppeltlogarithmische Darstellung dieser NO-Charakteristik zeigt eine Gerade mit der Steigung = 0,45. Folglich beschreibt die Potenzgleichung

$$I_{NO}(\phi_{NO}) = A * \phi_{NO}^{1/2}$$
(51)

näherungsweise die NO-Charakteristik, wie es die Auftragung von  $I_{NO}$  über der Quadratwurzel der NO-Konzentration bestätigt (Abb. 4-57b).



**Abb. 4-57** NO-Charakteristik der Zelle PtAu/YSZ/PtAu bei U = - 400 mV in ternären NO,  $O_2$ ,  $N_2$  Gasgemischen mit 10 Vol. %  $O_2$  bei 550 °C (a) in einfacher, (b) in linearisierter Darstellung.

# 4.1.7 Die ternäre RhPtAu/YSZ Metallgemisch-Elektrode

Die O<sub>2</sub>-Reduktion an der PtAu/YSZ Elektrode (ohne Haftgrund) kann im Vergleich zur Au/YSZ Elektrode (mit Haftgrund) weitgehend unterdrückt werden (Abb. 4-56). Deshalb wird nun untersucht, ob es dem gegenüber möglich ist, die NO-Empfindlichkeit der PtAu/YSZ Elektrode durch einen Rh-Zusatz weiter zu erhöhen. Bekanntlich katalysiert Rh den NO-Zerfall stärker als Pt [163]. Bei entsprechender Polarisationsspannung sollte der aus NO frei gesetzte atomare Sauerstoff sofort an der RhPtAu/YSZ Elektrode kathodisch reduziert werden können.

Folglich wurden Einzelzellen ohne DFB (Abb. 2-1a) mit ternären RhPtAu/YSZ Metallgemisch-Elektroden mittels Dickschichttechnik präpariert. Die Arbeitselektroden bestehen aus einer RhPtAu(10/10/80)-Mischung und die Gegenelektroden aus Pt/YSZ. Hierzu wurden Pt-Paste und Rh-Pulver in Au-Paste hinein gemischt, diese auf das YSZ-Substrat gedruckt und eine Stunde lang bei 1000 °C gesintert. Die daraus resultierende Oberflächenmorphologie der Elektrode (Abb. 4-58) ähnelt derjenigen der Pt/YSZ-Oberfläche (Abb. 2-2).

# 4.1.7.1 Oberflächenmorphologie der Elektrode

Der Zusatz von 10 Gew. % Rh zur PtAu (10/90)/YSZ Elektrode lockert deren Oberflächenmorphologie auf, aus der weitgehend geschlossenen Oberfläche wird eine poröse. Die Körner sind mit Gold überzogen, das nach dem Sintern beim Abkühlen in Stufen und Terrassen auskristallisiert ist. Aus den vom angeschmolzenen Gold überzogenen Pt- und Rh-Körnern könnten während des Sinterns Pt- und Rh-Atome in die Goldschicht hinein diffundiert sein und an deren Oberfläche und insbesondere auch in der DPG aktive Zentren gebildet haben. Denn die drei Metalle Rh, Pt, Au kristallisieren in der kfz-Struktur. Ein Einbau von Pt ( $r_{Pt} =$ 1,38 A) und Rh ( $r_{Rh} =$  1,34 A) Atomen in Leerstellen der rekristallisierten Au-Schicht ( $r_{Au} =$ 1,44 A) sollte auch wegen der ähnlichen Atomradien möglich sein.



**Abb. 4-58** REM-Aufnahme (Draufsicht) einer porösen RhPtAu/YSZ Dickschichtelektrode (Sintertemperatur: 1000 °C) bei 1000-facher Vergrößerung (Bildausschnitt: 100  $\mu$ m x 100  $\mu$ m).

## 4.1.7.2 Verhalten im binären O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch

Für die Untersuchungen wurden Einzelzellen ohne DFB verwendet. Auch hier wurde wieder, wie schon bei der PtAu/YSZ Elektrode zuvor, aktives Material (Rh, Pt) mit relativ inaktivem Material (Au) vermischt um die katalytische Wirkung der Elektrode gezielt zu beeinflussen.

Der elektrokatalytische Einfluss auf die O<sub>2</sub>-Reduktion wird anhand der Strom-Spannungscharakteristiken in Abb. 4-59 erkennbar. Während im Vergleich zur Pt/YSZ Elektrode die O<sub>2</sub>-Reduktion an der PtAu/YSZ Elektrode weitgehend unterdrückt ist, wird sie bei der RhPtAu/YSZ Elektrode um etwa  $\Delta U = -220$  mV weiter ins Kathodische verschoben. Ein ähnliches Verhalten wird für die Rh(20)Pt/YSZ Elektrode bei 750 °C gefunden [209]. Aus der vergleichenden Darstellung der drei Strom-Spannungscharakteristiken für die Zellen Pt/YSZ/Pt, PtAu/YSZ/PtAu und RhPtAu/YSZ/Pt in dem binären 1 Vol. % O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch folgt für die Polarisationswiderstände R<sub>p</sub> die Reihenfolge:

$$\mathbf{R}_{\mathbf{p},\mathbf{R}\mathbf{h}\mathbf{P}\mathbf{t}\mathbf{A}\mathbf{u}} > \mathbf{R}_{\mathbf{p},\mathbf{P}\mathbf{t}\mathbf{A}\mathbf{u}} > \mathbf{R}_{\mathbf{p},\mathbf{P}\mathbf{t}} \tag{52}$$

Eine entsprechende Reihenfolge gilt für die aus den Nyquist-Darstellungen bestimmten Durchtrittswiderstände  $R_{ct}$  (Abb. 4-60, Tab. 4-4).



**Abb. 4-59** Vergleich der Strom-Spannungscharakteristiken der Einzelzellen Pt/YSZ/Pt, PtAu/YSZ/PtAu und RhPtAu/YSZ/RhPtAu im binären 1 Vol. % O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch bei 600 °C, Spannungsrate: 0,5 mV s<sup>-1</sup>, Volumenstrom: 100 ml min<sup>-1</sup>. Die Pfeile kennzeichnen die Betriebspannungen der Zellen RhPtAu/YSZ/RhPtAu (U = - 200 mV) und PtAu/YSZ/PtAu (U = - 400 mV).

**Tab. 4-4.** Polarisations- und Durchtrittswiderstand der Pt/YSZ, PtAu/YSZ und RhPtAu/YSZ Elektroden im binären 1 Vol. % O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch bei 600 °C.

Elektrode	$R_P / k\Omega$	$R_{ct} / k\Omega$
Pt	1,08	0,41
PtAu	21,21	7,1
RhPtAu	28,70	21,6

Die EIS-Messungen sind für das binäre 1Vol. % O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch bei 600 °C und U = 0 mV, die Messungen der Strom-Spannungscharakteristiken für das binäre 1 Vol .% O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch bei 600 °C durchgeführt worden.

Im Vergleich zur Pt/YSZ Elektrode vergrößern also die Zusätze von Pt oder von Rh und Pt zur Au/YSZ Elektrode deren Polarisations- und Durchtrittswiderstand im binären O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch bezüglich der O<sub>2</sub>-Reduktion. Die Tab. 4-6 illustriert das später zu diskutierende Dotierungsmodell der porösen Multi-Metallgemisch-Dickschichtelektrode (Abschnitt 5.2.2).



**Abb. 4-60** Vergleich der Nyquist-Darstellung der Impedanz-Spektren der Zellen Pt/YSZ/Pt, PtAu/YSZ/PtAu und RhPtAu/YSZ/RhPtAu im binären 1 Vol. % O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch bei 600 °C, aus denen die Durchtrittswiderstände R<sub>ct</sub> bestimmt werden.

## 4.1.7.3 Verhalten im binären NO, N<sub>2</sub> Gasgemisch

Das unterschiedliche Verhalten der Zelle RhPtAu/YSZ/Pt im binären NO, N<sub>2</sub> und im binären O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch bei 600 °C kommt in den Strom-Spannugscharakteristiken klar zum Ausdruck (Abb. 4-61). Demnach setzt die Nachweisreaktion für NO auf der Spannungsskala vor der O<sub>2</sub>-Reaktion ein. Bei -U < 150 mV steigen die Ströme der Zelle im binären 2000 ppm NO, N<sub>2</sub> und im binären 8 Vol.% O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch fast gleich an und sind damit nahezu kozentrations- und stoffunabhängig. Bei  $|-U| \ge 150$  mV nimmt der Strom der Zelle im binären NO, N<sub>2</sub> Gasgmisch sprunghaft zu, während er beim binären O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch weiterhin gleichmäßig ansteigt. Daraus folgt die spannungsabhängige Stromdifferenz zwischen I<sub>NO</sub> für die 0,2 Vol % NO-Reaktion und I<sub>O2</sub> für die 8 Vol. % O<sub>2</sub>-Reaktion im Bereich von –150 mV bis - 250 mV. Wird in diesem Spannungsbereich das Verhältnis der Ströme, bezogen auf ihre jeweiligen Konzentrationen in ppm (I<sub>NO</sub>/ $\varphi_{NO}$ )/(I<sub>O2</sub>/ $\varphi_{O2}$ ) = f(U) als Funktion der Spannung aufgetragen, so durchläuft dieses bei U = -230 mV ein Maximumm (Abb. 4-62). Bei dieser Spannung ist die auf 1ppm NO normierte Stromstärke I<sub>NO</sub>/ $\varphi_{NO}$  84 mal höher als die auf 1 ppm

 $O_2$  normierte Stromstärke  $I_{O2}/\phi_{O2}$ . Dieses Verhältnis zeigt einen höheren katalytischen Effekt der RhPtAu/YSZ Elektrode für die kathodische NO-Reaktion an als für die kathodische  $O_2$ -Reaktion. Deshalb ist die RhPtAu/YSZ Dickschichtelektrode als für den NO-Gassensor geeignete Arbeitselektrode weiter untersucht worden.



**Abb. 4-61** Vergleich der Strom-Spannungscharakteristiken der Zelle RhPtAu/YSZ/Pt im binären 8 Vol. % O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch und im binären 2000 ppm NO, N<sub>2</sub> Gasgemisch bei 600 °C, Spannungsrate 0,5 mV s<sup>-1</sup>, Volumenstrom 100 ml min<sup>-1</sup>. Bezüglich NO setzt die elektrochemische Reaktion schon vor der elektrochemischen O<sub>2</sub>-Reduktion ein.



**Abb. 4-62** Das Verhältnis der auf 1 ppm normierten Ströme der Zelle RhPtAu/YSZ/Pt im binären 2000 ppm NO, N<sub>2</sub> Gasgemisch ( $I_{NO}/\phi_{NO}$ ) und im binären 8 Vol. % O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch ( $I_{O2}/\phi_{O2}$ ) bei 600 °C, Spannungsrate 0,5 mVs<sup>-1</sup>, Volumenstrom 100 ml min<sup>-1</sup>.

# 4.1.7.4 Strom-Antwort der Zelle RhPtAu/YSZ/Pt im ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch

Die Strom-Zeit-Kurven wurden bei 550 °C statt bei 600 °C aufgenommen, um den O<sub>2</sub>-Untergrundstrom bei U = - 200 mV weiter zu verringern. Dadurch verringern sich auch die NO-Stromwerte im Vergleich zu den Strom-Spannungscharakteristiken der Zelle in Abb. 4-6. Das stationäre NO-Stromsignal überlagert sich dem O<sub>2</sub>-Untergrundstrom. Dieser nimmt zeitlich linear ab, obwohl die O<sub>2</sub>-Konzentration im Quarzrohr konstant bleibt, wie die angeschlossene O<sub>2</sub>-Zelle zeigt (Abb. 4-63c). Möglicherweise wird Sauerstoff durch den Aufbau einer Oxidschicht oder durch den Einbau in bereits vorhandene Oxidschichten verbraucht, der dann für die kathodische Reduktion und den anschließenden Transport durch den Festelektrolyten YSZ nicht mehr verfügbar ist. Dagegen sind die NO-Strompulse zeitlich konstant (Abb. 4-63b). Sie nehmen mit steigender NO-Konzentration nach der Potenzgleichung

$$I_{NO}(\phi_{NO}) = 11,82 \text{ nA} * |\phi_{NO}|^{0,64}$$
(53)

Zu. Sie folgt aus der doppeltlogarithmischen Darstellung der NO-Charakteristik (Abb. 4-64b) und reproduziert in guter Näherung die gemessene NO-Charakteristik (gestrichelte Kurve in Abb. 4-64a). Hierbei ist der Vorfaktor A = 11,82 nA die Stromstärke, bezogen auf  $\varphi_{NO} = 1$  ppm NO und  $|\varphi_{NO}|$  der dimensionslose Konzentrationswert bei höheren NO-Konzentrationen. Im einfachsten Fall enthält der Vorfaktor A die Geschwindigkeitskonstante des Ladungsdurchtritts und ist der Exponent x = 0,64 der Durchtrittsfaktor der NO-Reduktion. Die Gleichung (53) beschreibt dann die NO-Konzentrationsabhängigkeit der Austauschstromstärke.

Trotz der geringeren kathodischen Spannung sind die Stromwerte der NO-Charakteristik der Zelle RhPtAu/YSZ/RhPtAu höher als die Stromwerte der Zelle PtAu/YSZ/PtAu (Abbn. 4-57a, 4-64a). Der Rh-Zusatz zur PtAu/YSZ Elektrode erhöht den Exponenten ihrer NO-Charakteristik von x = 1/2 auf etwa x = 2/3.

Die doppeltlogarithmische Darstellung sowohl des punktuellen Widerstands  $R_{NO} = -I_{NO}$  (-200 mV,  $\phi_{NO}$ )/-200 mV aus der stationären Stromantwort als auch des Durchtrittswiderstands  $R_{NO,ct}$  aus der Nyquist-Darstellung führt in Abhängigkeit von der NO-Konzentration (Abbn. 4.63a-c, 4.65a-c) auf dieselbe angenäherte Potenzgleichung

$$R_{NO}(\phi_{NO}) = R_0 * \phi_{NO}^{-2/3} \text{ und } R_{NO,ct}(\phi_{NO}) = R_{0,ct} * \phi_{NO}^{-2/3}$$
(54)

in Entsprechung zur NO-Charakteristik Gl.(53), die damit im wesentlichen das Verhalten des Austauschstroms wiedergibt.

Bevor hier das Konzept der porösen RhPtAu/YSZ Dreimetallgemisch-Dickschichtelektrode auf die Kammelektrodenzelle übertragen und weiter verfolgt wird, sei zunächst kurz die Möglichkeit der Verwendung von Mischoxid-Elektroden für den amperometrischen NO-Gassensor betrachtet, da Oxid- und Mischoxidelektroden in der potentiometrischen NO-Gassensorik einen zentralen Platz einnehmen [204] und sich die Frage stellt, ob sie für die amperometrische NO-Gassensorik ähnlich wichtig werden könnten.



Abb. 4-63 Strom-Antwort der Zelle RhPtAu/YSZ/RhPtAu auf eine Folge definierter, ternärer NO,  $O_2$ ,  $N_2$  Gasgemische bei konstanter  $O_2$ -Konzentration und 550 °C. Die Stromantwort (a) ist in die beiden Anteile (b) für NO und (c) für  $O_2$  zerlegbar und verdeutlicht die Stationarität des NO-Strom- und die Instationarität des  $O_2$ -Untergrundsignals.



**Abb. 4-64** NO-Charakteristik der Zelle RhPtAu/YSZ/RhPtAu bei  $U_{RE} = -200 \text{ mV}$  in ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemischen mit 10 Vol. % O<sub>2</sub> bei 550 °C und 200 ml min<sup>-1</sup> Volumenstrom (a) in einfacher und (b) in doppeltlogarithmischer Darstellung.



Ζ΄/ Ω





Abb. 4-65 (a) Nyquist-Darstellung des Impedanz-Spektrums der RhPtAu/YSZ Elektrode in einer Folge definierter, ternärer NO,  $O_2$ ,  $N_2$  Gasgemische bei der  $O_2$ -Konzentration von 1 Vol. % und 550 °C. (b) Elektrodenwiderstand aus der Nyquist-Darstellung und aus der Stromantwort Abb. 4-63b, (c) die doppeltlogarithmischen Darstellungen von Abb. 4-65b.

# 4.1.8 Die Ga-dotierte LaCrO<sub>3</sub>/YSZ Elektrode (LGC/YSZ)

Neuere Elektrodenmaterial-Entwicklungen in der Hochtemperatur-Gassensorik gehen von den teuren und sensorisch nicht unproblematischen Edelmetallen weg und zu den chemisch und thermisch stabilen sowie billigeren, katalytisch aktiven Metalloxiden über. Bevorzugt werden Mischoxide vom Perowskit- und Spinell-Typ und Komposite einfacher Oxide [204]. Dieser Trend kommt aus der Entwicklung von Hochtemperatur-Brennstoffzellen (SOFC), wo Elektroden- und Interconnect-Materialien im Industriemaßstab verwendet werden müssen. Es kommt also im Hochtemperaturbereich zu einer gewissen Materialuniversalisierung.

Ein in der potentiometrischen Brenngas-Sensorik und in der Hochtemperatur-Brennstoffzellenentwicklung verwendetes Material ist neben dem bekannten Lanthan-Strontium-Manganit (LSM, Kathode) das mit Ga dotierte Lanthanchromit LaCrO<sub>3</sub> (LGC, Interconnector) [165-167]. Diese Mischoxide vom Typ ABO<sub>3</sub> kristallisieren in der Perowskitstruktur (Abb. 4.66), welche durch das Röntgendiffraktogramm (XRD) eindeutig definierbar und identifizierbar ist [168, 169]. Die mit Chromit-Pasten (LaCrO<sub>3</sub> und GaCrO<sub>3</sub>) präparierten LaGa<sub>0,2</sub>Cr<sub>0,8</sub>O<sub>3- $\delta$ </sub> / YSZ Elektroden werden hier kurz als Perowskitelektroden bezeichnet. Sie sind sowohl Halbleiter (wie bei Metalloxiden üblich) als auch Oxid-Ionenleiter und damit Mischleiter. Welche ihrer elektrischen Leitfähigkeiten überwiegt, hängt von der O<sup>2-</sup>-Ionen Leerstellendichte und von den äußeren Bedingungen ab, wie Temperatur und O<sub>2</sub>-Partialdruck [170]. Im unterstöchiometrischen LaGa<sub>0,2</sub>Cr<sub>0,8</sub>O<sub>3- $\delta$ </sub>-Kristall ist ein Teil der Chrom-Ionen des LaCrO<sub>3</sub>-Kristalls durch Gallium-Ionen ersetzt und damit der Perowskit ABO<sub>3</sub> zum Perowskit ABB'O<sub>3</sub> modifiziert worden.

Aus der Mischleitfähigkeit der Perowskit/YSZ Elektroden folgt ein gegenüber der Pt/YSZ Elektrode veränderter Mechanismus der O<sub>2</sub>-Reduktion: bei hoher kathodischer Überspannung und bei hohen Temperaturen (> 800 °C) werden die O<sub>2</sub>-Moleküle auf der Perowskitelektrodenoberfläche dissoziativ adsorbiert und die O<sub>ad</sub>-Atome dort direkt zu O<sup>2-</sup>-Ionen reduziert. Diese wandern über Leerstellen durch die Perowskitelektrode und durch die Perowskit/YSZ Grenzfläche hindurch in den Festelektrolyten YSZ hinein (Zweiphasenelektrode) [171]. Es steht also die gesamte Elektrodenoberfläche für die elektrochemische O<sub>ad</sub>- Reduktion, und die gesamte Perowskit/YSZ Grenzfläche für den O<sup>2-</sup>-Ionen Übergang zum YSZ zur Verfügung und nicht nur die DPG, wie bei der Pt/YSZ Elektrode (Dreiphasenelektrode). Dieser Vorteil erklärt den Einsatz von Perowskit/YSZ Elektroden in Hochtemperatur-Brennstoffzellen.

Das gilt nicht mehr für Temperaturen um 600 °C und bei kleinen kathodischen Überspannungen, wie sie in Gassensoren verwendet werden. Auch hier findet der O<sup>2-</sup>-Ionen Transfer in das YSZ Substrat lediglich an der DPG der Perowskit/YSZ Elektrode statt (Dreiphasen-Elektrode). Über die Wahl des katalytisch aktiven B-Kations kann jedoch versucht werden, die Elektrodenreaktion der zu detektierenden elektroaktiven Gaskomponente in eine gewünschte Richtung zu lenken. Beim p-halbleitenden LGC befinden sich die stabilisierenden La-Kationen auf den A-Plätzen, die katalytisch aktiven Cr- bzw. Ga-Kationen auf den B- Plätzen des Kristalls, beim p-halbleitenden LSM sind die Mn- und Sr-Kationen auf den katalytisch aktiven B-Plätzen lokalisiert (Abb. 4-66).

Es gibt zahlreiche potentiometrische Festelektrolytzellen mit Mischoxidelektroden zur Messung von NO, NO<sub>2</sub> oder HC [76, 172-176, 204]. So sind für Zellen zur Messung von Mischpotentialen in Abhängigkeit von der NO-Konzentration in ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemischen bereits LSM/YSZ Elektroden verwendet worden. An diesen wird die NO-Zersetzung stärker katalysiert als an der Pt/YSZ Gleichgewichtselektrode. Dieser katalytische Unterschied wird zur Messung ausgenutzt. Jedoch sind die bei 700 °C gemessenen Spannungen sehr gering [63]. Die NO-Messung mit LSM/YSZ Elektroden amperometrisch betriebener Zellen bei 700 °C und die Mechanismen der NO-Reaktion an der LSM/YSZ Elektrode sind bereits untersucht und diskutiert worden [177, 178].



**Abb. 4-66** Idealisierte Elementarzelle der kubischen Perowskit-Struktur des Mischoxids vom Typ ABO<sub>3</sub>: die A-Kationen-Plätze befinden sich in den Ecken, der B-Kationen-Platz im Zentrum des Würfels, an den flächenzentrierten Positionen befinden sich die Oxid-Ionen  $O^{2^-}$ .

Hier wurden die Verwendbarkeit der LGC/YSZ Elektrode für die NO-Bestimmung durch amperometrische Zellen sowie deren O<sub>2</sub>-Verhalten getestet, da diese Elektrode bereits für die potentiometrische CH<sub>x</sub>-Bestimmung benutzt wurde [179]. Dazu wurden die üblichen Doppelzellen (Ring-, Punkt-Elektrode) mit DFB hergestellt. Alle vier Elektroden waren LGC/YSZ Elektroden, um Unterschiede in der katalytischen Aktivität und damit Spannungsdifferenzen zwischen Arbeits- und Gegenelektrode zu vermeiden.

# 4.1.8.1 Verhalten in binären O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemischen

Bei 750 °C zeigen die Strom-Spannungscharakteristiken der Ring-Elektroden-Zelle LGC/YSZ/LGC mit DFB in binären O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemischen bei hohen Überspannungen ausgeprägte DGS Bereiche (Abb. 4-67) und daraus resultierend, eine lineare O<sub>2</sub>-Charakteristik mit hoher O<sub>2</sub> -Empfindlichkeit (34  $\mu$ A/Vol. % O<sub>2</sub>) (Abb. 4-68). Diese hohe Empfindlichkeit bedeutet, die LGC/YSZ Elektrode arbeitet bereits bei 750 °C im Zweiphasenmodus, und die O<sup>2-</sup> Ionen werden über die LGC/YSZ Phasengrenze transferiert. Die obere Grenze der Betriebstemperatur liegt bei 1000 °C, da sich beim Abkühlen die LGC-Schicht aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten vom YSZ-Substrat ablöst. Dies führt bei Wiederholung der Messung auf Ströme von wenigen  $\mu$ A.



**Abb. 4-67** Die Strom-Spannungscharakteristiken der Ring-Elektroden-Zelle LGC/YSZ/LGC mit DFB in binären O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemischen bei verschiedenen O<sub>2</sub>-Konzentrationen (750 °C, Spannungsrate: 0,5 mV s<sup>-1</sup>). Es existiert bei hoher kathodischer Überspannung ein DGS-Bereich.



**Abb. 4-68** DGS der Ring-Elektroden-Zelle LGC/YSZ/LGC mit DFB in binären  $O_2$ ,  $N_2$  Gasgemischen bei verschiedenen  $O_2$ -Konzentrationen, 750 °C und hoher kathodischer Überspannung ( $O_2$ - Charakteristik).

#### 4.1.8.2 Verhalten in binären NO, N<sub>2</sub> Gasgemischen

Zieht man in den Strom-Spannungscharakteristiken der Punkt-Elektroden-Zelle LGC/YSZ/ LGC in binären NO, N<sub>2</sub> Gasgemischen die N<sub>2</sub> "Grundlinie" ab (Abb. 4-69), so deutet sich ab U = -900 mV ein DGS-Bereich an (Abb. 4-70). Aus der entsprechenden NO-Charakteristik folgt die Empfindlichkeit S<sub>NO</sub> = 0,3 nA/ppm (Abb. 4-71), die größer ist als die NO-Empfindlichkeit der Ring-Elektroden-Zelle Pt/YSZ/Pt mit S<sub>NO</sub> = 0,16 nA/ppm bei 650 °C (Abb. 4-8).



**Abb. 4-69** Strom-Spannungscharakteristiken der Punkt-Elektroden-Zelle LGC/YSZ/LGC mit DFB in NO, N<sub>2</sub> Gasgemischen bei verschiedenen NO-Konzentrationen und 600 °C.



**Abb. 4-70** Netto-Strom-Spannungscharakteristiken der Punkt-Elektroden-Zelle LGC/YSZ/ LGC mit DFB in binären NO,  $N_2$  Gasgemischen bei verschiedenen NO-Konzentrationen (nach Abzug der  $N_2$ -,,Grundlinie") und 600 °C.

Ähnlich wie bei den Au/YSZ Elektroden und den Au-Pt/YSZ Depositelektroden in binären NO, N<sub>2</sub> Gasgemischen findet sich bei der LGC/YSZ Elektrode in der Netto-Strom-Spannungscharakteristik im Spannungsbereich zwischen  $U_{PE} = -800 \text{ mV}$  und  $U_{PE} = -900 \text{ mV}$  eine Stufe, welche hier der elektrochemischen NO-Reduktion zugeordnet wird.

Folglich überlagern sich die DGS-Bereiche der O<sub>2</sub>-Reduktion und der NO-Reduktion an der LGC/YSZ Elektrode, und eine simultane, räumlich getrennte Detektion von O<sub>2</sub> und NO ist im Doppelzellensensor, der nur LGC/YSZ Elektroden enthält, nicht möglich.



Abb. 4-71 NO-Charakteristik der Punkt-Elektroden-Zelle LGC/YSZ/LGC mit DFB in binären NO, N<sub>2</sub> Gasgemischen bei 600  $^{\circ}$ C (nach N<sub>2</sub>-Untergrundkorrektur).

## Resümee

Bei hohen Polarisationsspannungen und Temperaturen ergibt die Zelle LGC/YSZ/LGC mit DFB in binären O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemischen eine lineare O<sub>2</sub>- und in binären NO, N<sub>2</sub> Gasgemischen eine lineare NO-Charakteristik mit hinreichend hohen Empfindlichkeiten. Deshalb stellt, von der Hochtemperatur-Elektrochemie aus betrachtet, LGC bei entsprechender Aufbau- und Verbindungstechnik ein geeignetes Material sowohl für die O<sub>2</sub>-sensitive als auch für die NO-sensitive Elektrode im amperometrischen Einzelzellen-Gassensor dar. Die Edelmetalle Platin und Gold können als Dickschichtelektroden-Material, insbesondere bei höheren Temperaturen, durch den Perowskit LGC ersetzt werden.

## 4.2 Untersuchungen an Einzelzellen

Die Untersuchungen an den Doppelzellen, welche Pt(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/YSZ Kompositelektroden oder PtAu/YSZ Bimetallgemisch-Elektroden als Ring-Arbeitselektrode enthalten, zeigen die Möglichkeit auf, die O<sub>2</sub>-Reduktion so stark zu hemmen, dass sie nur noch einen Untergrundstrom zum eigentlichen, durch die NO-Zumischung bedingtem Stromsignal bewirkt. Deshalb, gerade im Hinblick auf Anwendungen in der NO-Abgassensorik, sind die weiteren Untersuchungen an Einzelzellen durchgeführt worden. Nach einigen Voruntersuchungen an klassischen "sand-wich"-Zellen (Abb. 2-1a) wurden die Untersuchungen hauptsächlich an einseitig bedruckten Zellen weitergeführt, wobei die Elektroden ineinander greifende Kammstrukturen besitzen (Abb. 3-1). Bei den einseitig bedruckten Zellen bleibt die Rückseite für andere Dickschicht-Strukturen, wie Heizer, O2-Sensor, Temperaturfühler, frei. Die elektrischen Widerstandseigenschaften solcher Zellen sind bereits untersucht und in der Literatur beschrieben worden [180]. Demnach bewirkt eine hohe Fingerzahl der Kammelektroden mit möglichst dicht aneinander liegenden Zinken bei vorgegebener Spannung den höchsten Strom. Da dünne Filme als Elektrolyt gewählt wurden, liegen die Ströme im mA-Bereich. Die Kammelektrodenzellen (KEZ) sind unter den Gesichtspunkten der materiellen Zusammensetzung der Elektroden und der Wirkung der Elektrodenabdeckung untersucht worden.

Der Einfluss des Elektrodenmaterials auf die NO-Charakteristiken der KEZ im ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch steht dabei im Mittelpunkt der folgenden Betrachtungen.

Das Anlegen einer geringen kathodischen Spannung führt bereits im N<sub>2</sub>-Trägergasstrom zu einem geringen negativen Zellstrom. Die Temperaturabhängigkeit dieses Untergrundstroms  $I_{N2} = I_{N2}(U, T)$  folgt einer linearen Arrhenius-Darstellung, wie sie auch an den Zellen Pt/YSZ/Pt, Au-Pt/YSZ/Au-Pt und Au/YSZ/Au beobachtet wird. Dies führt bei der Zelle RhPtAu/YSZ/ RhPtAu auf eine scheinbare Aktivierungsenergie von 110 kJ/mol. Es liegt ein aktivierter Prozess vor. Die Zumischung von O<sub>2</sub> zum N<sub>2</sub>-Gasstrom bewirkt eine Abnahme der scheinbaren Aktivierungsenergien um ein paar kJ/mol und eine Erhöhung des Zellstroms um den Betrag

$$\Delta I_{O2} = I_{O2+N2} - I_{N2}$$
(55)

als dem eigentlichen O<sub>2</sub>-Signal. Die Zumischung von NO zum binären O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch erhöht den Zellstrom weiter um den zusätzlichen Betrag

$$\Delta I_{\rm NO} = I_{\rm NO+O2+N2} - I_{\rm O2+N2} \tag{56}$$

oder ausführlicher

$$I_{NO} = \Delta I_{NO}(\phi_{NO}, \phi_{O2}, U, T, ...)$$
  

$$I_{NO} = I_{NO+O2+N2}(\phi_{NO}, \phi_{O2}, U, T) - I_{O2+N2}(\phi_{O2}, U, T)$$
(57)

als NO-Stromsignal und  $I_{O2+N2}$  als  $O_2$ -Untergrundsignal. Die Größen  $I_{NO+O2+N2}$  und  $I_{NO}$  bezeichnen das gemessene Gesamtstromsignal und die Pulshöhe des durch einen stationären NO-Konzentrationspuls bewirkten Strompulses als Antwort der Zelle auf die NO-Zumischung zum binären  $O_2$ ,  $N_2$  Gasgemisch (Abb. 4-63b).

Die NO-Stromsignale sind ohne Diffisionsbarriere messbar, nehmen in der Regel jedoch mit steigendem Volumenstrom des Gases ab. Dieser Effekt kann in einigen Fällen durch eine Glasabdeckung der Elektroden weitgehend zurück gedrängt werden, da sie offenbar eine abbremsende Wirkung auf das Gas hat. Zudem wird das NO-Signal durch die Abdeckung etwa um den Faktor 2 bis 3 erhöht.

# 4.2.1 Einfluss des Elektrodenmaterials auf die NO-Charakteristik der Kammelektrodenzelle (KEZ)

Die Messungen von Strompulshöhen  $I_{NO} = \Delta I_{NO}(\phi_{NO}, \phi_{O2}, U, T)$  gemäß Abb. 4-63b als Stromantwort der Zelle auf stationäre NO-Konzentrationspulse in ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemischen bei festen Werten von O<sub>2</sub>-Konzentration  $\phi_{O2}$ , kathodischer Betriebsspannung U und Gastemperatur T sind an einer Reihe von einseitig bedruckten Kammelektrodenzellen (KEZ, Abb. 3-1a) durchgeführt worden, deren Elektroden sich allein durch das verwendete Material unterscheiden. Dabei bestanden die Arbeitselektrode und die Gegenelektrode jeweils aus dem gleichen Material.

Die aus den Strom-Zeitkurven bestimmten NO-Charakteristiken sind in der Abbildung 4.72a zusammengestellt. Sie wurden für ternäre NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemische mit einer O<sub>2</sub>-Konzen-

tration von 10 Vol. % O<sub>2</sub> bei 550 °C und U = - 400 mV im NO-Konzentrationsbereich von 200 ppm bis 1000 ppm NO aufgenommen.



**Abb. 4-72** (a) NO-Charakteristiken und (b) ihre doppeltlogarithmische Darstellung von Kammelektrodenzellen X/YSZ/X mit verschiedenen Materialien X der Elektroden in ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemischen bei U = - 400 mV und 550 °C. O<sub>2</sub>-Konzentration: 10 Vol. %, Volumenstrom: 200 ml min<sup>-1</sup>.

Aus den Achsenabschnitten der doppeltlogarithmischen Darstellungen folgen die scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten und aus den Steigungen die scheinbaren Reaktionsordnungen der NO-Reaktion.

Die NO-Charakteristiken sind nicht-lineare Funktionen, deren doppeltlogarithmische Auftragung Geraden ergibt (Abb. 4-72b):

$$\log I_{\rm NO} = x_* \log \varphi_{\rm NO} + \log A \tag{58}$$

mit 0 < x < 1. Für  $\phi_{NO} = 1$  ppm NO ist log A = log I<sub>NO</sub> (1 ppm NO) und damit unabhängig von  $\phi_{NO}$ . Aus Gl.(58) folgt für die NO-Charakteristik bei vorgegebenen, festen Werten für  $\phi_{O2}$ , U und T die Potenzgleichung:

$$I_{NO}(\phi_{NO}) = A(\phi_{O2}, U, T) * \phi_{NO}^{x}$$
(59)

und daraus die Raten der NO-Reaktion NO + 2e  $\rightarrow$   $^{1\!\!/_2}$   $N_2$  +  $O^{2\text{-}}$  und der NO\_2-Reduktion NO\_2 + 2e  $\rightarrow$  NO +  $O^{2\text{-}}$  zu

$$r_{NO} = I_{NO} / 2e = [A(\phi_{O2}, U, T)/2e] * \phi_{NO}^{X} = k_{NO}(\phi_{O2}, U, T) * \phi_{NO}^{X}$$
(60)

Aus der Ratengleichung (60) erhellt die Bedeutung der Parameter A und x in der die NO-Charakteristik beschreibenden Potenzgleichung (59). Die scheinbare Geschwindigkeitskonstante  $k_{NO}$  bestimmt wegen

$$A = 2ek_{NO}(\phi_{02}, U, T)$$
(61)

den Vorfaktor A, und der Exponent x entspricht einer scheinbaren Reaktionsordnung der NObedingten Ladungsdurchtritteaktion, denn die wirkliche Geschwindigkeitskonstante ist in  $k_{NO}$ enthalten und damit kleiner. Die scheinbare Reaktionsordnung x ist nicht ganzzahlig, und deshalb ist die NO-bedingte Ladungsdurchtritteaktion an der porösen Dickschichtelektrode eine kompliziertere heterogene Reaktion. Analoge Gleichungen gelten für die Auswertung der O<sub>2</sub>-Charakteristik (Gln. (66)-(68)). Die Abhängigkeiten der scheinbaren Reaktionsordnung x =  $\partial \log I_{NO}/\partial \log \varphi_{NO}$  und der scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten  $k_{NO}$  vom Elektrodenmaterial sind in Tab. 4-5 dargestellt.

**Tab. 4-5.** Scheinbare Geschwindigkeitskonstante  $k_{NO}$  und scheinbare Reaktionsordnung x der kathodischen NO-Reaktion bei 550 °C, U = - 400 mV und 10 Vol% O<sub>2</sub> in Abhängigkeit von der Materialzusammensetzung, welche für die Arbeitselektrode und die Gegenelektrode die gleiche ist.

Elektrode	Mischverhältnis Gew%	$rac{k_{NO}}{10^{10}}  { m s}^{-1}$	Reaktions- ordnung x
Pt	100	0.44	0,75
AuPt	5:95	0.77	0,63
PtAu	5:95	2.00	0,52
PtAu	10:90	2.73	0,47
RhAu	10:90	3.70	0,63
RhPtAu	10:10:80	4.48	0,66

Die scheinbare Geschwindigkeitskonstante  $k_{NO}$  ist für die Pt/YSZ Elektrode am geringsten, für die RhPtAu/YSZ Elektrode am höchsten. Deshalb wurde die RhPtAu/YSZ Elektrode im folgenden näher untersucht.

Es gilt die Reihe (Tab. 4-5)

$$k_{\rm NO}^{\rm Pt} \le k_{\rm NO}^{\rm AuPt} \le k_{\rm NO}^{\rm PtAu} \le k_{\rm NO}^{\rm RhAu} \le k_{\rm NO}^{\rm RhPtAu}$$
(62)

Für die Beschleunigung der NO-Reaktion ist es günstiger, etwas Pt ins Au hinein zu mischen (PtAu) als umgekehrt etwas Au ins Pt (AuPt). Noch günstiger ist es, Rh anstelle von Pt ins Au zu mischen. Als Besonderheit ist dabei festzuhalten, der O<sub>2</sub>-Reduktionsstrom an der RhAu/YSZ Elektrode sinkt mit steigender O<sub>2</sub>-Konzentration, im Unterschied zu den anderen Elektroden, wo er ansteigt. Dies lässt auf einen zunehmenden O<sub>2</sub>-Verbrauch der Elektrode (etwa durch Rh-Oxidation) schließen. Die elektrochemische O<sub>2</sub>-Reduktion verfügt dann in der DPG über weniger Sauerstoff. Am günstigsten ist es, sowohl etwas Pt als auch etwas Rh ins Au hinein zu mischen.

Die verschiedenen, scheinbaren Reaktionsordnungen in Tab. 4-5 deuten auf unterschiedliche Reaktionsmechanismen hin. Demnach ändern Metallzusätze zur Pt/YSZ und zur Au/YSZ Elektrode sowohl den Reaktionsmechanismus als auch die scheinbare Reaktionsgeschwindigkeit einer vorgegebenen Reaktion. Es sei noch erwähnt, für die Austauschstromstärke der O<sub>2</sub>-Reduktion an der Pt/YSZ Dickschichtelektrode gilt bei niedrigen Bedeckungsgraden I<sub>0</sub> ~  $\phi_{O2}^{3/4}$  [181], was nach Tab. 4-5 wieder auf eine NO-Zersetzung an der Pt/YSZ Elektrode schließen lässt. Denn bei der dissoziativen Adsorption von O<sub>2</sub> und NO kann nur atomarer Sauerstoff elektrochemisch reduziert werden. Die elektrochemische Reduktion des atomaren Sauerstoffs sollte unabhängig von der Herkunft der adsorbierten O-Atome (O<sub>2</sub>-,NO- oder

NO<sub>2</sub>-Moleküle) nach demselben Mechanismus und mit der gleichen Reaktionsgeschwindigkeit in der DPG ablaufen.

Die NO-Empfindlichkeit der Zelle folgt aus der NO-Charakteristik Gl.(59) zu

$$S_{NO} = (\partial I_{NO} / \partial \phi_{NO})_{\phi O2, U, T} = xA \phi_{NO}^{x-1} = x_*(I_{NO} / \phi_{NO})$$
(63)

$$S_{NO} = 2ek_{NO}x\phi_{NO}^{x-1}$$
(64)

und wird durch das Produkt aus der scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten  $k_{NO}$  und der scheinbaren Reaktionsordnung x bestimmt. Sie ist für x = 1 unabhängig von der NO-Konzentration. Bei  $\varphi_{NO}$  = 1 ppm NO ist S<sub>NO</sub> = 2ek<sub>NO</sub>x und für x = 1 ist S<sub>NO</sub> = 2ek<sub>NO</sub> (Abschnitt 4.3.2).

Aus Gl. (63) folgt wegen x < 1 eine zunehmende NO-Empfindlichkeit der Zelle bei sinkender NO-Konzentration im ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch. Bei hohen NO-Konzentrationen (> 500 ppm NO) verlaufen die NO-Charakteristiken näherungsweise linear und die NO-Empfindlichkeiten werden unabhängig von der NO-Konzentration. Darüber hinaus zeigt Gl. (64) den unmittelbaren Zusammenhang zwischen der Empfindlichkeit S<sub>NO</sub> und der Aktivität der Elektrode k<sub>NO</sub>. Die Empfindlichkeit S<sub>NO</sub> ist das Produkt aus dem Exponenten x und dem Quotienten I<sub>NO</sub>/ $\phi_{NO}$  aus der bei der jeweiligen NO-Konzentration  $\phi_{NO}$  gemessenen Stromstärke I<sub>NO</sub> und dieser Konzentration (punktuelle Empfindlichkeit). Im linearen Fall (x = 1) ist die Empfindlichkeit S<sub>NO</sub> für alle NO-Konzentrationen gleich.

Da die NO-Reaktion an der RhPtAu/YSZ Elektrode mit dem Mischungsverhältnis 10/10/80 im Vergleich zu den anderen Elektroden am schnellsten abläuft, ist untersucht worden, ob sich die Reaktionsgeschwindigkeit durch Erhöhung des Rh-Anteils noch steigern lässt.

#### 4.2.2 Einfluss der Höhe des Rh-Anteils auf die NO-Charakteristik

Für die Kammelektrodenzellen Rh(x)Pt(10)Au(90-x)/YSZ/Rh(x)Pt(10)Au(90-x) sind bei einem konstanten Pt-Anteil von 10 Gew. % der Au-basierten Elektrode der Rh-Anteil x in dem Bereich von x = 0 Gew. % bis x = 40 Gew. % variiert und in Abhängigkeit davon Strom-Zeitkurven bei 550 °C, U = -400 mV, 10 Vol. % O<sub>2</sub> aufgenommen und aus ihnen die NO-Charakteristiken bestimmt worden.



**Abb. 4-73** Einfluss des Rh-Anteils x in Gew. % (a) auf die NO-Charakteristiken und (b) auf die NO-Strompulshöhe ("Testpuls") der RhPtAu(x,10,90-x)/YSZ/RhPtAu(x,10,90-x) Kammelektrodenzelle im ternären 1000 ppm NO, 10 Vol. % O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch bei 550 °C, Volumenstrom 200 ml min<sup>-1</sup>, angelegte Spannung U = - 400 mV.

Bei einem Rh-Anteil von  $\ge 10$  Gew. % variieren sie nicht stark voneinander und es gilt  $I_{NO} = A * \phi_{NO}^{2/3}$  (Abb. 4-73a).

Die Zumischung von Rh zur PtAu/YSZ Elektrode erhöht das NO-Signal, das bei einer Vergrößerung des Rh-Anteils über 10 Gew. % hinaus nicht weiter ansteigt, sondern geringfügig abnimmt (Abb. 4-73b). Es liegt Sättigung vor. Die Zumischung von 10 Gew. % Rh zur PtAu/YSZ Elektrode erweist sich als optimal.

4.2.3 Einfluss des Sauerstoffs im ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch auf die NO-Charakteristik

Bisher wurden nur ternäre NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemische mit fester O<sub>2</sub>- und variabler NO-Konzentration betrachtet. In den Strom-Zeitkurven bewirkt der Sauerstoff einen konstanten oder zeitlich abnehmenden Untergrundstrom  $I_{O2+N2}$  und stellt damit lediglich einen Offset in der NO-Charakteristik dar (Abbn. 4-56, 4-63). Es wird angestrebt, den O<sub>2</sub>-Untergrundstrom durch niedrige Spannungen und niedrige Temperaturen gering zu halten. Dabei interessieren auch die Abhängigkeiten des O<sub>2</sub>-Untergrundstroms und der Parameter der NO-Charakteristik von der O<sub>2</sub>-Konzentration im ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch. Die NO-Charakteristiken und die O<sub>2</sub>-Charakteristik folgen aus der Strom-Zeitkurve in Abb. 4-74.



**Abb. 4-74** Strom-Antwort der Kammelektrodenzelle RhPtAu/YSZ/RhPtAu mit glaskeramischer Schutzbeschichtung der Elektroden auf eine Folge definierter, ternärer NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemische bei variabler O<sub>2</sub>-Konzentration und 550 °C. Aus ihr folgen die NO-Charakteristiken und die O<sub>2</sub>-Charakteristik der Zelle.



Abb. 4-75 (a) NO-Charakteristiken und (b) ihre doppeltlogarithmischen Darstellungen von Kammelektrodenzellen RhPtAu/YSZ/RhPtAu in ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemischen bei U = - 200 mV, 550 °C und verschiedenen O<sub>2</sub>-Konzentrationen, Volumenstrom: 200 ml min<sup>-1</sup>.



**Abb. 4-76** (a) O<sub>2</sub>-Charakteristik und (b) ihre doppeltlogarithmische Darstellung der Kammelektrodenzelle RhPtAu/YSZ/RhPtAu in binären O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemischen, U = - 200 mV, 550 °C und Volumenstrom: 200 ml min<sup>-1</sup>.

Die Achsenabschnitte in den doppeltlogarithmischen Darstellungen in Abb. 4-75b ergeben die scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten  $k_{NO}$  und die Steigungen die scheinbaren Reaktionsordnungen x der NO-Reaktion. Aus dem Achsenabschnitt der doppeltlogarithmischen Darstellung in Abb. 4-76b folgt die scheinbare Geschwindigkeitskonstante  $k_{O2}$  und aus der Steigung die scheinbare Reaktionsordnung y der O<sub>2</sub>-Reduktion. Die entsprechenden Werte sind in der Tabelle 4-6 wiedergegeben.

**Tab. 4-6.** Scheinbare Geschwindigkeitskonstante  $k_{NO}$  und scheinbare Reaktionsordnung x der kathodischen NO-Reaktion an der porösen RhPtAu/YSZ Dickschichtelektrode im ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch bei 550 °C und U = - 200 mV in Abhängigkeit von der O<sub>2</sub>- Konzentration.

O <sub>2</sub> Konz. Vol. %	$\frac{k_{NO}}{10^{10} \text{ s}^{-1}}$	Reaktions- ordnung x	$\mathbf{k}_{NO} / \mathbf{k}_{O2}$ $\mathbf{k}_{O2} = 1.4 * 10^8 \text{ s}^{-1}$	$\mathbf{x} / \mathbf{y}$ y = 0,85
1	10,9	0.57	779	0,67
5	10,5	0,62	750	0,73
10	10,6	0,63	757	0,74

Wie die NO-Charakteristik Gl. (59) so ist auch die O<sub>2</sub>-Charakteristik eine nicht-lineare Funktion, deren doppeltlogaritmische Darstellung auf eine Gerade führt:

$$\log I_{O2} = y_* \log \varphi_{O2} + \log B \tag{65}$$

woraus für die  $O_2$ -Charakteristik bei vorgegebenen, festen Werten für U und T die Potenz-gleichung

$$I_{O2} = B(U, T) * \varphi_{O2}^{y}$$
(66)

und wegen  $O_2 + 4e \rightarrow 2 O^{2-}$  die Ratengleichung

$$\mathbf{r}_{O2} = \mathbf{I}_{O2} / 4\mathbf{e} = [\mathbf{B}(\mathbf{U}, \mathbf{T})/4\mathbf{e}] * \varphi_{O2}^{y} = \mathbf{k}_{O2}(\mathbf{U}, \mathbf{T}) * \varphi_{O2}^{y}$$
(67)

mit

$$\mathbf{B} = 4\mathrm{ek}_{\mathrm{O2}}(\mathrm{U},\mathrm{T}) \tag{68}$$

folgen. Von der O<sub>2</sub>-Charakteristik (Abb. 4-76a) ist der N<sub>2</sub>-Untergrundstrom I<sub>N2</sub> = 0,74  $\mu$ A subtrahiert worden. Mit den Parametern aus der doppeltlogarithmischen Darstellung (Abb. 4-76b) ist die O<sub>2</sub>-Charakteristik berechnet worden (gestrichelte Kurve in Abb. 4-76a). Bei  $\varphi_{O2}$  = 10 Vol. % O<sub>2</sub> liegt der berechnete Stromwert um etwa 10 % über dem gemessenen.

In Analogie zur NO-Empfindlichkeit (Gln. (63), (64)) wird auch die O<sub>2</sub>-Empfindlichkeit der Zelle

$$S_{O2} = (\partial I_{O2} / \partial \phi_{O2})_{U,T} = yB \phi_{O2}^{y-1} = y_*(I_{O2} / \phi_{O2})$$
(69)

$$S_{O2} = 4ek_{O2}y\phi_{O2}^{y-1}$$
(70)

durch das Produkt aus der scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten und der scheinbaren Reaktionsordnung bestimmt und ist für y = 1 unabhängig von der O<sub>2</sub>-Konzentration. Bei  $\varphi_{02} = 1$  ppm O<sub>2</sub> ist S<sub>02</sub> = 2ek<sub>02</sub> y und für y = 1 ist S<sub>02</sub> = 2ek<sub>02</sub> (Abschnitt 4.3.2).

Wegen der Vergleichbarkeit mit  $k_{NO}$  in der doppeltlogarithmischen Darstellung der O<sub>2</sub>-Charakteristik ist die O<sub>2</sub>-Konzentration in ppm angegeben. Für  $\phi_{O2} = 1$  ppm O<sub>2</sub> ist log B = log I<sub>O2</sub> (1 ppm O<sub>2</sub>) und damit unabhängig von  $\phi_{O2}$  (Abb. 4-76 b). Die scheinbare Geschwindigkeitskonstante der O<sub>2</sub>-Reduktion folgt aus Gl. (68) zu  $k_{O2} = 1,4*10^8$  s<sup>-1</sup> bei U = -200 V und  $\vartheta = 550$  °C. Damit ist  $k_{NO}$  etwa um den Faktor 760 größer als  $k_{O2}$ . Die NO-Reaktion läuft also schneller ab als die  $O_2$ -Reduktion und wegen der von x verschiedenen scheinbaren Reaktionsordnung y der  $O_2$ -Reduktion auch nach einem anderen Mechanismus.

Die Sensorgleichung (sensing characteristic) der Zelle RhPtAu/YSZ/RhPtAu lautet

$$I = A\phi_{NO}{}^{x} + B\phi_{O2}{}^{y} + I_{N2}$$
(71)

mit 0.5 < x < 0.7 in Abhängigkeit von der O<sub>2</sub>-Konzentration und y = 0.85 (Tab. 4-6), oder unter Einbeziehung der scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten nach Gln. (61) und (68):

$$I = 2ek_{NO}\phi_{NO}{}^{x} + 4ek_{O2}\phi_{O2}{}^{y} + I_{N2}$$
(72)

Zur NO-Charakteristik addieren sich die O<sub>2</sub>-Charakteristik und der N<sub>2</sub>-Untergrundstrom, wobei die Konzentrationsbereiche von 200 ppm bis 1000 ppm für NO und 1 Vol. % bis 10 Vol. % für O<sub>2</sub> verschieden sind und in etwa den Konzentrationsverhältnissen im Dieselmotorabgas entsprechen (Abb. 4-124). Die Gleichung (72) lässt sich auch schreiben als

$$I = [1 + 2 (k_{O2}/k_{NO})*(\phi_{O2})/(\phi_{NO})] * 2ek_{NO}\phi_{NO} + I_{N2}$$
(73)

und ist dann der Schlüssel für das weitere Vorgehen. Im binären NO, N<sub>2</sub> Gasgemisch geht Gl.(73) wegen  $\varphi_{O2} = 0$  Vol. % über in Gl. (74)

$$I = 2ek_{NO}\phi_{NO}{}^{x} + I_{N2}$$

$$\tag{74}$$

Diese NO-Charakteristik wird in der Anwendung allerdings nicht verwirklicht. Denn vor dem Start des Dieselmotors ist die O<sub>2</sub>-Ausgangskonzentration im Abgasstrang zunächst die der Luft von 21 Vol. % O<sub>2</sub> und die von NO idealer Weise 0 ppm NO. Es gilt dann Gl. (72) als Luftreferenzsignal der Zelle. Nimmt die O<sub>2</sub>-Konzentration durch den Motorbetrieb um einige Vol. % O<sub>2</sub> ab und die NO<sub>x</sub>-Konzentration dementsprechend um einige Hundert ppm NO zu (Abb. 4-124), so verringert sich der Faktor ( $\varphi_{O2}^{y}/\varphi_{NO}^{x}$ ) in Gl. (73), zusätzlich kann der Faktor ( $k_{O2}/k_{NO}$ ) in dem Maße verringert werden, wie es gelingt, durch geeignete Elektrodenmaterial-Kombinationen  $k_{O2}$  abzusenken und gleichzeitig  $k_{NO}$  zu erhöhen, so dass sich Gl. (73) der Gl. (74) annähert und damit auch bei hohen O<sub>2</sub>-Gehalten im wesentlichen die NO-Konzentration gemessen wird. Für das ternäre Gasgemisch 1000 ppm NO, 10 Vol. O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> berechnet sich das Produkt p = ( $k_{O2}/k_{NO}$ )\*( $\varphi_{O2}^{y}/\varphi_{NO}^{x}$ ) von Gl. (73) mit den Werten aus Tab. 4-6 zu p = 0,14 und ist somit noch ziemlich hoch.

Deshalb ist im Folgenden untersucht worden, ob es möglich ist, mittels weiterer metallischer Zusätze die poröse RhPtAu/YSZ Dickschichtelektrode so zu modifizieren, dass  $k_{NO}$  noch weiter ansteigt und  $k_{O2}$  abfällt, ob also diese Gegenläufigkeit verstärkt werden kann.

## 4.2.4 Empfindlichkeit und Auflösung der NO-Stromsignalmessung

Doch zuvor werden noch der untere Messbereich der RhPtAu/YSZ Elektrode und die Auflösung betrachtet. Denn mit der KEZ sind auch geringere NO-Konzentrationen unterhalb von 200 ppm NO in kleinen Konzentrationsschritten messbar. So zeigen die Abbildungen 4-77 und 4-79 die Stromantworten der KEZ bei U = - 400 mV im binären NO, N<sub>2</sub> Gasgemisch und bei U = -200 mV im ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch die Möglichkeit, NO in einem Konzentrationsbereich von 10 ppm bis 1000 ppm mit einer anfänglichen Konzentrationsschrittweite von 10 ppm NO zu messen. Die Zunahme des NO-Signals der KEZ im ternären NO,  $O_2$ ,  $N_2$  Gasgemisch gegenüber dem NO-Signal im binären NO,  $N_2$  Gasgemisch könnte daraus resultieren, zum einen gibt es  $NO_2$  in der Gasphase und zum anderen kann der Sauerstoff das NO auf der Anode elektrochemisch und katalytisch und auf der Kathode nur katalytisch (Pt Atome) zu  $NO_2$  oxidieren. All dies bewirkt eine Zunahme von  $NO_2$  in der Dreiphasengrenze, welches dort, zumindest von den Spannungswerten her, elektrochemisch wieder zu NO reduziert werden kann und damit das ursprüngliche Stromsignal verstärkt.

Während der N<sub>2</sub>-Untergrundstrom der KEZ im binären NO, N<sub>2</sub> Gasgemisch zeitlich stabil ist, nimmt der O<sub>2</sub>-Strom der KEZ im ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch mit einer Zeitkonstante von 21 Stunden exponentiell ab und strebt einem konstanten Wert von etwa 1 µA zu. Dieser Effekt, der weder an der Pt/YSZ noch an der Au/YSZ Elektrode beobachtet wird, ist für die Sensoranwendung störend und seine Ursache ist unklar. Wird der instationäre O<sub>2</sub>-Stromanteil als Entladungsstrom gedeutet, so werden durch den plötzlichen O<sub>2</sub>-Konzentrationssprung in der Zelle schnell Doppelschichten ("Kondensatoren") aufgebaut und anschließend über den äußeren Stromkreis sehr langsam entladen.



**Abb. 4-77.** Strom-Antwort der Kammelektrodenzelle RhPtAu/YSZ/RhPtAu mit glaskeramischer Schutzbeschichtung der Elektroden auf eine Folge definierter, binärer NO, N<sub>2</sub> Gasgemische bei variabler NO Konzentration von 10 ppm NO bis 1000 ppm NO und 550 °C. Aus ihr folgt die NO-Charakteristik der Zelle. Volumenstrom: 200 ml min<sup>-1</sup>.



**Abb. 4-78.** NO-Charakteristik der Kammelektrodenzelle RhPtAu/YSZ/RhPtAu mit glaskeramischer Schutzbeschichtung der Elektroden im binären NO, N<sub>2</sub> Gasgemisch bei variabler NO-Konzentration im Bereich von 10 ppm NO bis 1000 ppm NO und bei 550 °C (a) in einfacher und (b) in doppeltlogarithmischer Darstellung.



**Abb. 4-79.** Strom-Antwort der Kammelektrodenzelle RhPtAu/YSZ/RhPtAu mit glaskeramischer Schutzbeschichtung der Elektroden auf eine Folge definierter, ternärer NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemische bei einer O<sub>2</sub>-Konzentration von 10 Vol. % und variabler NO-Konzentration von 10 ppm NO bis 1000 ppm NO und 550 °C. Aus ihr folgt die NO-Charakteristik der Zelle. Volumenstrom: 200 ml min<sup>-1</sup>.



Abb. 4-80. Die NO-Charakteristik der Kammelektrodenzelle RhPtAu/YSZ/RhPtAu mit glaskeramischer Schutzbeschichtung der Elektroden auf eine Folge definierter, ternärer NO,  $O_2$ ,  $N_2$  Gasgemische bei einer  $O_2$  Konzentration von 10 Vol. % und bei variabler NO-Konzentration von 10 ppm NO bis 1000 ppm NO und 550 °C (a) in einfacher und (b) in doppeltlogarithmischer Darstellung.

## 4.2.5 Quaternäre Metallgemisch/YSZ-Elektroden

Die Strom-Antworten der hier untersuchten Kammelektroden-Zellen RhPtAu/YSZ/RhPtAu mit den ternären RhPtAu/YSZ Metallgemisch-Dickschichtelektroden können trotz konstanter O<sub>2</sub>-Konzentration im strömenden Gasgemisch eine Instationarität des O<sub>2</sub>-Stromsignals zeigen (Abbn. 4-63, 4-79). Es wurde hier deshalb untersucht, ob es möglich ist, durch einen weiteren Metallzusatz die O<sub>2</sub>-Empfindlichkeit herabzusetzen, dabei ein stationäres, möglichst geringes Sauerstoffsignal zu erhalten und gleichzeitig die NO-Empfindlichkeit zu erhöhen, also die Gegenläufigkeit der Effekte mittels Viermetall-Elektroden noch zu vergrößern.

Viermetall-Elektroden sind in der Elektrochemie flüssiger Elektrolyte als Viermetall-Legierungselektroden bereits bekannt. Sie werden dort hinsichtlich ihrer Anwendungen in der Katalyse und im Korrosionsschutz untersucht. Sie bestehen dort jedoch aus anderen Metallkomponenten, wie beispielsweise bei den ZrAlNiCu- [182] und den MgTiMNi- (M = Cr, Zr, V) Legierungen [183] als die hier präparierten und untersuchten Viermetall-Dickschicht-Elektroden. Als Metall-Zusätze zur RhPtAu/YSZ Dickschicht-Elektrode werden hier Sn, Mn und Cr- Pulver (Fa. Atlantic Equipment Engineers, New Jersey, USA, Korngröße 1 µm bis 5 µm) gewählt. Die MRhPtAu/YSZ (M = Sn, Mn, Cr) Elektroden sind im strengen Sinne keine Legierungs- sondern Metallgemisch-Elektroden. Sie entstehen nicht aus einer Schmelze, in der alle vier Metall-Komponenten in der flüssigen Phase vorliegen, weil die Sintertemperatur auf 1000 °C beschränkt ist und somit weit unter den Schmelzpunkten von Pt (1770 °C), Rh (1970 °C) und Cr (1920 °C) liegt. Das Zinn bindet den Sauerstoff [205]. Mangan und Chrom sind als 3d-Übergangsmetalle für ihre allgemeine katalytische Aktivität bekannt. Sie werden deshalb auch in den Perowskiten auf den B-Plätzen als katalytisch aktive Zentren eingebaut.

Die Kammelektrodenzellen MRhPtAu(10/10/70)/YSZ/MRhPtAu(10/10/70) mit M= Sn, Mn, Cr werden unter den gleichen Sinterbedingungen (1000°C, 60 min) hergestellt wie die entsprechenden Dreimetall-Elektroden-Zellen RhPtAu(10/10/80)/YSZ/RhPtAu(10/10/80) um

eine Vergleichbarkeit der Zellen zu ermöglichen. Durch den Zusatz einer weiteren Metallkomponente M erhöht sich die morphologische und energetische Heterogenität der Dickschichtelektrode. Zu den auffälligsten Effekten des Metall-Zusatzes gehört die in den REM-Aufnahmen klar erkennbare Veränderung der Elektroden-Oberflächen-Morphologie.

# 4.2.6 Zellen mit SnRhPtAu/YSZ Viermetallgemischelektroden

Unter der Annahme einer möglichen, zumindest teilweisen Oxidation der Rh-Komponente durch den Sinterprozess bei 1000 °C in Luft, aber auch schon bei den Betriebstemperaturen der Zelle von 600 °C, ist in der RhPtAu/YSZ Elektrode ein Teil der Au-Komponente durch die Sn-Komponente ersetzt und elektrochemisch näher untersucht worden, da Sn wegen seiner hohen Affinität zu Sauerstoff diesen in der Elektrode an sich binden sollte.

# 4.2.6.1 Oberflächenmorphologie der Elektrode

Der Ersatz eines Teils des Goldes durch 10 Gew. % Sn in der RhPtAu/YSZ Elektrode verändert deren Oberflächenmorphologie im Vergleich zu derjenigen von RhPtAu/YSZ (Abb. 4-58) erheblich: es bilden sich globulitische Körner aus (Abb. 4-81). Poren (dunkle Bereiche) und über die Oberfläche verteilte größere Mikrokristallite in unterschiedlichen Gleichgewichtsgestalten sind erkennbar. Da reines, massives Zinn bei 232 °C schmilzt, sollten sich während des Sinterns bei 1000 °C die Sn-Körner zwischen den Au-Körnern zu Mikrotröpfchen verflüssigt haben, die zerfließen. Der Schmelzpunkt von reinem, massivem Au beträgt 1063 °C, ist jedoch bei Au-Körnern geringer und kann durch Zusätze weiter herabgesetzt sein (Abschnitt 4.1.6.1). Dementsprechend könnten die Körner beider Metallkomponenten während des Sinterns schon im flüssigen Zustand vorliegen und beim Abkühlen lokal eine Gold-Zinn-Legierung Au<sub>x</sub>Sn<sub>y</sub> gebildet haben, die in Form globulitischer Körner auskristallisiert. Die anderen Mikrokristallite könnten Modifikationen von auskristallisiertem Sn sein oder einige von ihnen auch Silikat-Mikroskristallite, die aus geschmolzenem Silikat an der YSZ Oberfläche hervorgegangen wären [184, 185].



Abb. 4-81 REM-Aufnahme (Draufsicht) einer porösen SnRhPtAu/YSZ Dickschichtelektrode (Sintertemperatur: 1000 °C) bei 3000-facher Vergrößerung (Bildausschnitt: 33  $\mu$ m x 33  $\mu$ m).

#### 4.2.6.2 Strom-Spannungscharakteristiken

Die Strom-Spannungscharakteristiken der Zelle SnRhPtAu/YSZ/SnRhPtAu im binären O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch und im ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch sind in Abb. 4-82 dargestellt. Ab etwa U = - 400 mV verlaufen die Strom-Spannungscharakteristiken fast parallel, es gilt  $I_{O2+NO}(U) > I_{O2}(U)$ . Aus den Arrhenius-Darstellungen der Temperaturabhängigkeit des Stromes folgen die scheinbaren Aktivierungsenergien für den kathodischen Prozess an der Elektrode bei U = - 600 mV im binären NO, N<sub>2</sub> Gasgemisch  $E_A(NO) = 67,6 \text{ kJmol}^{-1}$  und für die O<sub>2</sub>-Reduktion an der Elektrode im binären O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch  $E_A(O_2) = 139,2 \text{ kJmol}^{-1}$ , also das Doppelte (2,06). Die O<sub>2</sub>-Reduktion ist bei U = - 600 mV gegenüber der kathodischen NO-Reaktion deutlich gehemmt. Dementsprechend verringert sich der Polarisationswiderstand, der aus den Strom-Spannungscharakteristiken im Bereich von U = 0 mV bis U = -10 mV bestimmt wurde, beim Übergang vom binären O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch zum ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch von R<sub>P,O2</sub> = 134,4 k $\Omega$  auf R<sub>P,O2+NO</sub> = 59,6 k $\Omega$ . Bei zwei parallel verlaufenden Prozessen dominiert der schnellere Prozess (hier: die NO-Reaktion) den Gesamtprozess.



**Abb. 4-82** Strom-Spannungscharakteristiken der Kammelektrodenzelle SnRhPtAu/YSZ/ SnRhPtAu in verschiedenen Gasgemischen bei 600 °C. Volumenstrom: 100 ml min<sup>-1</sup>, Spannungsrate: 0,5 mV s<sup>-1</sup>.



**Abb. 4-83** Arrhenius-Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Strom-Antwort der Kammelektrodenzelle SnRhPtAu/YSZ/SnRhPtAu bei U = -600 mV in verschiedenen binären Gasgemischen.

In der Netto-Strom-Spannungscharakteristik  $\Delta I(U) = I_{O2+NO}(U) - I_{O2}(U)$  deutet sich ab etwa U = - 900 mV ein Grenzstrom an (Abb. 4-84) im Gegensatz zu den Zellen mit RhPtAu/YSZ Elektroden oder CrRhPtAu/YSZ Elektroden, wo der Strom weiter ansteigt (Abb. 4-98). Das Zinnn bindet den Sauerstoff ab. Deshalb kommt es nicht zu einem weiteren Stromanstieg wie bei den Zellen RhPtAu/YSZ/RhPtAu und CrRhPtAu/YSZ/CrRhPtAu sondern zur Sättigung.



**Abb. 4-84** Netto-Strom-Spannungscharakteristik der SnRhPtAu/YSZ/SnRhPtAu Kammelektrodenzelle bei 600 °C und 1600 ppm NO, mit  $\Delta I(U) = I_{NO+O2}(U) - I_{O2}(U) = I_B(U) - I_A(U)$ aus Abb. 4-82. Volumenstrom: 100 ml min<sup>-1</sup>, Spannungsrate: 0,5 mV s<sup>-1</sup>.

Aus der Netto-Strom-Spannungscharakteristik folgt der im Bereich von U = 0 mV bis U = - 10 mV bestimmte Polarisationswiderstand  $R_{P,NO} = 104,3 \text{ k}\Omega$ . Damit bestätigt sich mit den obigen Widerstandswerten, der Kehrwert des Polarisationswiderstands der SnPtRhAu/YSZ Elektrode im ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasemisch ist gleich der Summe der Kehrwerte der Polarisationswiderstände der Elektrode in den binären O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> und NO, N<sub>2</sub> Gasgemischen:  $R_{P,O2+NO}^{-1} = R_{P,O2}^{-1} + R_{P,NO}^{-1}$ . Der Polarisationswiderstand der Elektrode bezüglich des ternären Gasgemisches resultiert aus der Parallelschaltung der Polarisationswiderstände bezüglich der binären Gasgemische.

4.2.6.3 Strom-Antwort im ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch

Bei der Betriebsspannung von U = - 400 mV beträgt die Stromdifferenz zwischen den beiden Strom-Spannungscharakteristiken der Zelle etwa I = 4,8  $\mu$ A (Abb. 4.84). Sie entspricht in der Strom-Zeitkurve dem NO-Strompuls (5,2  $\mu$ A) für das ternäre Gasgemisch 1500 ppm NO, 20 Vol. % O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> (Abb. 4-85). Der Strom-Zeitkurve zufolge kann mit der Zelle NO auch in Luft gemessen werden. Das ist mit einer Pt/YSZ Elektrode nicht möglich, weil dort das NO-Signal vom O<sub>2</sub>-Signal verdeckt wird.

Eine Veränderung der O<sub>2</sub>-Konzentration um 17 Vol. % O<sub>2</sub> bewirkt eine Veränderung des Stroms um 1  $\mu$ A (Abb. 4-85), eine Veränderung der NO-Konzentration um 1500 ppm NO im ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch von etwa 5 bis 6  $\mu$ A, in Abhängigkeit von der O<sub>2</sub>-Konzentration (Abb. 4-86a). Die Kammelektrodenzelle mit der SnRhPtAu/YSZ Elektrode spricht also ungleich stärker auf NO an als auf O<sub>2</sub>.



**Abb. 4-85** Strom-Antwort der SnRhPtAu/YSZ/SnRhPtAu Kammelektrodenzelle auf eine definierte Folge ternärer NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemische bei 600 °C, Volumenstrom: 100 ml min<sup>-1</sup>, angelegte Spannung U = -400 mV.

## 4.2.6.4 NO- und O<sub>2</sub>- Charakteristiken der Zelle

Aus der gut reproduzierbaren Strom-Antwort der Zelle im ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch (Abb. 4-85) folgen die NO- und O<sub>2</sub>-Charakteristiken (Abbn. 4-86, 4-87) und aus deren doppeltlogarithmischen Auftragungen der Gesamtstrom zu

$$I(\phi_{NO}, \phi_{O2}) = A(\phi_{O2}) * \phi_{NO} * (\phi_{O2}) + B * \phi_{O2} * I_{N2}$$
(75)

als Sensorgleichung (sensing characteristic), mit 0.6 < x < 0.8 als O<sub>2</sub>-konzentrationsabhängigem Exponenten (Tab. 4-7) und y = 0.62.

Die O<sub>2</sub>-Empfindlichkeit der Zelle bei 10 Vol. % O<sub>2</sub> beträgt (nach Abzug des N<sub>2</sub>-Untergrundstroms) nach Abb. 4-87a gemäß Gl.(69)  $S_{O2} = y_*(I_{O2}/\phi_{O2}) = 0,62*(1,011\muA/10 \text{ Vol. % O}_2) = 0,0063 \text{ nA/ppm}$  und die NO-Empfindlichkeit bei 900 ppm NO nach Abb. 4-86a gemäß Gl.(63)  $S_{NO}$  (10 Vol. % O<sub>2</sub>) =  $x_*(I_{NO}/\phi_{NO}) = 0,71*(3930 \text{ nA/900 ppm NO}) = 3,10 \text{ nA/ppm NO}$ . Die NO-Empfindlichkeit der Zelle SnRhPtAu/YSZ/SnRhPtAu im ternären 900 ppm NO, 10 Vol. % O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch, welches nach dem Diesel-Abgasmuster (Abb. 4-124) realistisch ist (Abb. 4-124), ist also 492 mal höher als deren O<sub>2</sub>-Empfindlichkeit. Der O<sub>2</sub>-Untergrundstrom ist bei konstanter O<sub>2</sub>-Konzentration ebenfalls konstant. Folglich wird mit dem Sn-Zusatz ein wesentliches Ziel erreicht.



**Abb. 4-86** NO-Charakteristiken (a) in einfacher und (b) in doppeltlogarithmischer Darstellung der Kammelektrodenzelle SnRhPtAu/YSZ/SnRhPtAu in verschiedenen ternären NO,  $O_2$ ,  $N_2$  Gasgemischen bei 600 °C, angelegte Spannung: U = - 400 mV, Volumenstrom: 100 ml min<sup>-1</sup>.



**Abb. 4-87** O<sub>2</sub>-Charakteristik (a) in einfacher und (b) in doppeltlogarithmischer Darstellung der Kammelektrodenzelle SnRhPtAu/YSZ/SnRhPtAu in verschiedenen binären O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemischen bei 600 °C, angelegte Spannung U = - 400 mV, Volumenstrom: 100 ml min<sup>-1</sup>.

#### 4.2.6.5 O<sub>2</sub>-Abhängigkeit der scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten k<sub>NO</sub>

Aus den doppeltlogarithmischen Auftragungen der NO-Charakteristiken bei verschiedenen O<sub>2</sub>-Konzentrationen und der O<sub>2</sub>-Charakteristik der Zelle im ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch lassen sich die scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten  $k_{NO}$  der NO-Reaktion in Abhängigkeit von der O<sub>2</sub>-Konzentration und die scheinbare Geschwindigkeitskonstante  $k_{O2}$  der O<sub>2</sub>-Reduktion bestimmen (Abbn. 4-86b, 4-87b). So folgen aus der Abb. 4-87b für die O<sub>2</sub>-Reduktion nach den Gleichungen (65) und (68) die scheinbare Geschwindigkeitskonstante  $k_{O2} = 1,2 * 10^9 \text{ s}^{-1}$  und für die scheinbare Reaktionsordnung y = 0,62. Mit diesen Werten sind die Verhältnisse in den Spalten 4 und 5 von Tabelle 4-7 berechnet worden. Mit steigender O<sub>2</sub>-Konzentration im ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch nimmt die scheinbare Geschwindigkeitskonstante konstante  $k_{NO}$  exponentiell zu und die scheinbare Reaktionsordnung x ab. Der Sauerstoff

greift in den Mechanismus des kathodischen NO-Prozesses ein und beschleunigt diesen unter Verringerung der scheinbaren Reaktionsordnung. Das Verhältnis x/y der scheinbaren Reaktionsordnungen von NO-Reaktion und O<sub>2</sub>-Reduktion misst die Abweichung der Reaktionsmechanismen voneinander. Mit zunehmender O<sub>2</sub>-Konzentration nähern sich die Mechanismen einander an. Außerdem wird die NO-Reaktion schneller.

**Tab. 4-7.** Scheinbare Geschwindigkeitskonstante  $k_{NO}$  und scheinbare Reaktionsordnung x der kathodischen NO-Reaktion an der porösen SnRhPtAu/YSZ Dickschichtelektrode im ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch bei 600 °C und U = - 400 mV in Abhängigkeit von der O<sub>2</sub>-Konzentration.

O <sub>2</sub> Konz. Vol. %	$\frac{\mathbf{k_{NO}}}{10^{10} \text{ s}^{-1}}$	Reaktions- ordnung x	$\mathbf{k}_{NO} / \mathbf{k}_{O2}$ $\mathbf{k}_{O2} = 1.2 * 10^9 \text{ s}^{-1}$	$\mathbf{x} / \mathbf{y}$ y = 0,62
5	8,7	0,73	73	1,17
10	9,5	0,71	79	1,15
15	11,0	0,69	92	1.11
20	14,5	0,64	121	1.03

Die exponentielle Zunahme der scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten  $k_{NO}$  mit steigender  $O_2$ -Konzentration (Abb. 4-88) lässt auf eine Abhängigkeit der Energie des Ladungstransfer-Übergangskomplexes über die bedeckungsgradabhängige Wechselwirkung zwischen  $O_{ad}$  und  $NO_{x,ad}$  in der DPG schließen, gemäß

$$\Delta G^{\neq}_{NO} \sim - \Delta G_{WW, O2-NOx} \sim \theta (\phi_{O2}) \sim \phi_{O2} , \qquad (76)$$

so dass  $k_{NO}$  wegen  $k_{NO} \sim exp(-\Delta G^{\neq}_{NO}/RT)$  die in Abb. 4-88b gezeigte lineare Abhängigkeit erfolgt. Hierbei ist  $\Delta G_{WW,O2-NOx}$  die Differenz der freien Enthalpien der Wechselwirkung WW zwischen den NO<sub>x,ad</sub>-Molekülen und O<sub>2,ad</sub>-Molekülen oder den O<sub>ad</sub>-Atomen im Ausgangszustand und im Übergangszustand des NO<sub>x,ad</sub>-bedingten Ladungsdurchtritts.



**Abb. 4-88** Abhängigkeit der scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten  $k_{NO}$  der kathodischen NO-Reaktion in der Kammelektrodenzelle SnRhPtAu/YSZ/SnRhPtAu von der O<sub>2</sub>-Konzentration in ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemischen bei 600 °C, angelegte Spannung U = - 400 mV, Volumenstrom: 100 ml min<sup>-1</sup> (a) in direkter und (b) in halblogarithmischer Darstellung, deren Linearität die exponentielle Zunahme von  $k_{NO}$  mit steigender O<sub>2</sub>-Konzentration bestätigt.
#### 4.2.6.6 O<sub>2</sub>-Abhängigkeit der scheinbaren Reaktionsordnung x

Die O<sub>2</sub>-Konzentration im ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch beeinflusst den Mechanismus der NO-Reaktion an der Kathode und damit deren scheinbare Reaktionsordnung x. Nach Tabelle 4-7 nimmt mit steigender O<sub>2</sub>-Konzentration die scheinbare Reaktionsordnung x ab. Die graphische Darstellung der Werte zeigt (im beobachteten Bereich 0,6 < x < 0,8) einen nichtlinearen Zusammenhang (Abb. 4-89). Wegen der Dimensionslosigkeit von x muss die scheinbare Reaktionsordnung über einer dimensionslosen Größe wie dem Bedeckungsgrad von O<sub>2</sub> oder über einen Energiequotienten (etwa analog zum Durchtrittsfaktor  $\alpha$  [141]) von der O<sub>2</sub>-Konzentration abhängen. Für x folgt aus Gl.(58)

$$\mathbf{x} = \partial \log \mathbf{I}_{\rm NO} / \partial \log \varphi_{\rm NO} \tag{77}$$

und damit hängt wegen

$$\partial x / \partial \phi_{O2} = \partial [\partial \log I_{NO} / \partial \phi_{O2}] / \partial \log \phi_{NO}$$
  
= loge \*  $\partial [I_{NO}^{-1} \partial I_{NO} / \partial \phi_{O2}] / \partial \log \phi_{NO}$  (78)

x nur dann von der O<sub>2</sub>-Konzentration ab, wenn auch die Stromstärke I<sub>NO</sub> von ihr abhängt, also  $\partial I_{NO}/\partial \phi_{O2} \neq 0$  ist. Die Stromstärke I<sub>NO</sub> hängt hier über k<sub>NO</sub> von der O<sub>2</sub>-Konzentration ab und damit wird auch die scheinbare Reaktionsordnung x von ihr abhängig. Der Schar der NO-Charakteristiken zufolge nimmt I<sub>NO</sub> mit steigender O<sub>2</sub>-Konzentration ab (Abb. 4-86a):  $\partial I_{NO}/\partial \phi_{O2} < 0$ , und deshalb muss nach Gl. (78) auch x mit steigendem O<sub>2</sub>-Gehalt abnehmen:  $\partial x/\partial \phi_{O2} < 0$ , wie es Abb. 4-89 bestätigt.



**Abb. 4-89.** Abhängigkeit der scheinbaren Reaktionsordnung x der kathodischen NO-Reaktion in der Kammelektrodenzelle SnRhPtAu/YSZ/SnRhPtAu in ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemischen von der O<sub>2</sub>-Konzentration bei 600 °C, angelegte Spannung U = - 400 mV, Volumenstrom: 100 ml min<sup>-1</sup>.

Die Abnahme von  $I_{NO}$  mit steigender O<sub>2</sub>-Konzentration steht zunächst im Widerspruch zur Zunahme von  $k_{NO}$  mit steigender O<sub>2</sub>-Konzentration. Wenn jedoch der Exponent x mit steigender O<sub>2</sub>-Konzentration abnimmt, kann die Zunahme von  $k_{NO}$  überkompensiert werden und der Strom  $I_{NO}$  nimmt ab. Obwohl mit steigender O<sub>2</sub>-Konzentration die NO-Reaktion beschleunigt wird, verändert sich dabei der Mechanismus in Gestalt von x derart, dass der NO-Strom abnimmt.

Jedenfalls kommt in x wieder der bedeckungsgradabhängige Einfluss der Wechselwirkung des adsorbierten Sauerstoffs mit den NO-Übergangskomplexen während des Ladungsdurchtritts in der DPG zur Geltung.

# 4.2.7 Zellen mit MnRhPtAu/YSZ Viermetallgemischelektroden

Manganhaltiges oxidisches Material wie der Perowskit Lanthan-Strontium-Manganit (LSM) wird unter anderem auch zur Katalyse der NO-Zersetzung und der NO<sub>2</sub>-Reduktion eingesetzt [186]. Hierbei wird die katalytische Wirkung den Mn<sup>2+</sup>-Ionen auf den B-Plätzen der ABO<sub>3</sub>-Struktur zugeschrieben. Außerdem ist die elektrochemische NO-Reduktion an LSM/YSZ Elektroden bereits untersucht worden. Dabei wurden für verschiedene Überspannungsbereiche unterschiedliche Mechanismen gefunden [177, 178].

Um zu testen, ob und wie der teilweise Austausch von Au durch Mn in der RhPtAu/YSZ Elektrode das NO-Stromsignal hinsichtlich Höhe und Stabilität beeinflusst, wurden die Zellen MnRhPtAu/YSZ/MnRhPtAu mit den Gewichtsverhältnissen 10/10/10/70 Gew. % für Arbeitsund Gegenelektrode präpariert und untersucht. Dabei interessierte auch das O<sub>2</sub>-Verhalten der Zelle.

# 4.2.7.1 Oberflächenmorphologie der Elektrode

Die REM-Aufnahme der MnRhPtAu/YSZ Elektrode zeigt mit Kristalliten bewachsene Säulen, die vom YSZ-Substrat her in den Raum hinein wachsen ("Stalagmite"), teilweise durch "Brücken" miteinander verbunden sind und eine ausgeprägte Porenstruktur erzeugen. Es sind Terrassen erkennbar, die vermutlich von aufgeschmolzenem, rekristallisiertem Gold gebildet worden sind (Abb. 4-90). Möglicherweise haben sich während des Sinterns lokale Au<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>-Mikrokristallite gebildet. Der Schmelzpunkt von massivem Mn beträgt 1247 °C, dürfte bei den Mn-Körnern noch darunter liegen, so dass diese bei der Sintertemperatur von 1000 °C schon aufgeweicht sind. Unten rechts im Bild sind "ausgefranste" (Mn?-) Strukturen erkennbar. Die YSZ-Substratoberfläche ist durch die Poren hindurch sichtbar und zeigt ebenfalls heterogene Strukturen.



Abb. 4-90 REM-Aufnahme (Draufsicht) einer porösen MnRhPtAu/YSZ Dickschichtelektrode (Sintertemperatur: 1000 °C) bei 3000-facher Vergrößerung (Bildausschnitt: 33  $\mu$ m x 33  $\mu$ m).

#### 4.2.7.2 Strom-Antwort im ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch

Aus der Strom-Antwort der Zelle auf verschiedene ternäre NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemische (Abb. 4-91) folgt, eine Erhöhung der O<sub>2</sub>-Konzentration von 3 Vol. % auf 20 Vol. % erhöht den stationären Strom der O<sub>2</sub>-Reduktion um etwa 2,80  $\mu$ A, also deutlich höher als beim Sn-Zusatz (Abb. 4-85). Eine Zunahme der NO-Konzentration von 0 ppm auf 1500 ppm steigert den stationären Strom durchschnittlich um etwa 4,7  $\mu$ A, also etwas geringer als beim Sn-Zusatz. Obwohl der O<sub>2</sub>-Konzentrationsanstieg 113 mal höher ist als der NO-Konzentrationsanstieg, ist der Stromanstieg für NO 1,7 mal so hoch als der Stromanstieg für O<sub>2</sub>. Die Zelle spricht also auf die NO-Zunahme wesentlich stärker an, als auf die O<sub>2</sub>-Zunahme. Für eine feste O<sub>2</sub>-Konzentration ist der O<sub>2</sub>-Untergrundstrom -abgesehen vom Einlaufverhalten bei 20 Vol. % O<sub>2</sub>- fast konstant.



**Abb. 4-91** Strom-Antwort der Kammelektrodenzelle MnRhPtAu/YSZ/MnRhPtAu auf eine definierte Folge ternärer NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemische bei 600 °C, Volumenstrom: 100 ml min<sup>-1</sup>, angelegte Spannung U = -400 mV.

## 4.2.7.3 NO- und O<sub>2</sub>-Charakteristiken der Zelle

Die aus der Strom-Antwort (Abb. 4-91) abgeleiteten NO- und die O<sub>2</sub>-Charakteristiken (Abbn. 4-92a, 4-93a) ergeben in doppeltlogarithmischer Auftragung Geraden mit unterschiedlichen Steigungen x und y und es gilt für den Gesamtstrom

$$I(\phi_{NO}, \phi_{O2}) = A_* \phi_{NO}{}^x + B_* \phi_{O2}{}^y + I_{N2}$$
(79)

mit dem Mittelwert x = 0,662 (Tab. 4-8) und y = 0,86 (Abbn. 4-92b, 4-93b).

Die O<sub>2</sub>- und NO-Empfindlichkeiten der Zelle im ternären Gasgemisch 900 ppm NO, 10 Vol. % O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> betragen S<sub>O2</sub> = y  $*(I_{O2}/\phi_{O2}) = 0.85*1.62 \mu A/10 Vol. % O<sub>2</sub> = 0.0138 nA/ppm O<sub>2</sub> und S<sub>NO</sub> = x<math>*(I_{NO}/\phi_{NO}) = 0.70*3.324 \mu A/900$  ppm NO = 2.585 nA/ppm NO (Abbn. 4-92a, 4-93a, Tab. 4-8). Die NO-Empfindlichkeit der Zelle MnRhPtAu/YSZ/MnRhPtAu im ternären 900 ppm NO, 10 Vol. % O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch ist also etwa 187 mal höher als deren O<sub>2</sub>-Empfindlichkeit.



**Abb. 4-92** NO-Charakteristiken (a) in einfacher und (b) in doppeltlogarithmischer Darstellung der Kammelektrodenzelle MnRhPtAu/YSZ/MnRhPtAu in verschiedenen ternären NO,  $O_2$ ,  $N_2$  Gasgemischen bei 600 °C, Volumenstrom: 100 ml min<sup>-1</sup>.



**Abb. 4-93** O<sub>2</sub>-Charakteristik (a) in einfacher und (b) in doppeltlogarithmischer Darstellung der Kammelektrodenzelle MnRhPtAu/YSZ/MnRhPtAu in verschiedenen binären O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemischen bei 600 °C, angelegte Spannung U = - 400 mV, Volumenstrom: 100 ml min<sup>-1</sup>.

Der Mittelwert x = 0,662 deutet darauf hin, das NO reagiert an der MnRhPtAu/YSZ Kathode, insbesondere bei hohen O<sub>2</sub>-Konzentrationen im ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch, etwa nach dem gleichen Mechanismus wie an der SnRhPtAu/YSZ Kathode, der Sauerstoff hingegen nicht (Tab. 4-7, 4-8). Der Ersatz von Zinn durch Mangan verbessert die sensorischen Eigenschaften der Zelle nicht. Ein durch den Mn-Zusatz bedingter Verstärkungseffekt bezüglich der NO-Reaktion bleibt aus. Möglicherweise liegt eine - zumindest teilweise -Oxidation des Mangans vor oder bleiben die vom aufgeschmolzenen Au überzogenen Mn-Körner wirkungslos. Oder die katalytische Wirkung des Rhodiums auf die NO-Reaktion verläuft so schnell und vollständig, dass das Mangan co-katalytisch wirkungslos ist. Es müsste dann der Ersatz von Rh durch Mn dessen katalytische Wirksamkeit erweisen.

## 4.2.7.4 O2-Abhängigkeit der scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten k<sub>NO</sub>

Wie schon beim Sn-Zusatz beobachtet, so zeigt sich auch beim Mn-Zusatz eine - allerdings andere - Abhängigkeit der scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten der NO-Reaktion von der O<sub>2</sub>-Konzentration im ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch. Sie geht aus der Tabelle 4-8 hervor.

**Tab. 4-8.** Scheinbare Geschwindigkeitskonstante  $k_{NO}$  und scheinbare Reaktionsordnung x der kathodischen NO-Reaktion an der porösen MnRhPtAu/YSZ Dickschichtelektrode im ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch bei 600 °C und U = - 400 mV in Abhängigkeit von der O<sub>2</sub>-Konzentration.

O <sub>2</sub> Konz.	k <sub>NO</sub>	<b>Reaktions-</b>	k <sub>NO</sub> / k <sub>O2</sub>	x / y
Vol. %	$10^{10} \text{ s}^{-1}$	ordnung x	$k_{O2} = 1,3 * 10^8 \text{ s}^{-1}$	y = 0,85
3	9,0	0,68	692	0,80
5	14,4	0,62	1108	0,73
10	8,8	0,70	677	0.82
15	12,7	0,65	977	0,76
20	12,4	0,66	954	0,78

Die scheinbare Geschwindigkeitskonstante  $k_{O2} = 1,3 * 10^8 \text{ s}^{-1}$  und die scheinbare Reaktionsordnung y = 0,85 der kathodischen O<sub>2</sub>-Reduktion sind aus der doppeltlogarithmischen Darstellung der O<sub>2</sub>-Charakteristik berechnet worden (Abb. 4-93b).

Aus den doppeltlogarithmischen Auftragungen der NO-Charakteristiken (Abb. 4-92b) folgt,  $k_{NO}$  oszilliert mit der O<sub>2</sub>-Konzentration (Abb. 4-94). Nun ist zwar das Mn<sup>2+</sup>/Mn<sup>3+</sup> Redox-Paar als oszillierender Redox-Katalysator bei der Briggs-Rauscher Reaktion bekannt [187], jedoch bezüglich der Zeit und nicht bezüglich der Konzentration. Deshalb wird hier die durchschnittliche scheinbare Geschwindigkeitskonstante betrachtet. Sie beträgt <  $k_{NO}$  > = 11,46 \* 10<sup>10</sup> s<sup>-1</sup>.



**Abb. 4-94** Abhängigkeit der scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten  $k_{NO}$  der kathodischen NO-Reaktion an der MnRhPtAu/YSZ Kammelektrode in verschiedenen ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemischen von der O<sub>2</sub>-Konzentration bei 600 °C, Volumengeschwindigkeit 100 ml min<sup>-1</sup>. Die gestrichelte Linie zeigt die mittlere Geschwindigkeitskonstante  $< k_{NO} > = 11,5 * 10^{10} \text{ s}^{-1}$ .

Das als konstant angenommene Verhalten von  $k_{NO}(\phi_{O2})$  lässt auf eine Abhängigkeit der Energie des  $NO_x$ -Übergangskomplexes über die bedeckungsgradabhängige Wechselwirkung (WW) zwischen  $O_{ad}$  und  $NO_{x,ad}$  in der DPG schließen, gemäß

$$\Delta G^{\neq}_{NO} \sim \Delta G_{WW, O2-NO} \sim \theta (\phi_{O2}) \sim \text{const}, \qquad (80)$$

und demzufolge kommt für  $k_{NO}$  wegen  $k_{NO} \sim exp(-\Delta G^{\neq}{}_{NO}/RT)$  die in Abb. 4-94 gezeigte konstante Abhängigkeit zustande, wenn die Oszillation vernachlässigt wird. Hierbei ist  $\Delta G_{WW, O2-NO}$  die Differenz der freien Enthalpien der Wechselwirkung zwischen den NO<sub>x,ad</sub>-Molekülen und den O<sub>2,ad</sub>-Molekülen oder den O<sub>ad</sub>-Atomen vor dem NO<sub>x,ad</sub>-bedingten Ladungsdurchtritt und während des NO<sub>x,ad</sub>- bedingten Ladungsdurchtritts.

# 4.2.7.5. Resümee

Die NO-Stromantworten der Sn-haltigen und der Mn-haltigen porösen RhPtAu/YSZ Dickschicht Elektrode sind trotz der starken morphologischen Unterschiede voneinander nicht sehr verschieden. Deshalb wurde die MnRhPtAu/YSZ Elektrode gerade in Bezug auf ihre NOsensorische Verwendbarkeit hier nicht näher untersucht. Für beide NO-Charakteristiken gilt etwa: I ~  $\phi_{NO}^{0,7}$  und die Stromwerte differieren geringfügig um etwa 1µA (Abbn. 4-86a, 4-92a). Beim Sn-Zusatz liegt der O<sub>2</sub>-Untergrundstrom etwa zwischen 3 µA und 4 µA und beim Mn-Zusatz zwischen 3.5 µA und 7 µA (Abbn. 4-85, 4-91) und fällt damit höher aus. Es wäre zu prüfen, ob bei der SnRhPtAu/YSZ Elektrode der O<sub>2</sub>-Untergrundstrom durch Erhöhung des Sn-Zusatzes noch weiter absenkbar ist, indem mehr Sn mehr O<sub>2</sub> bindet, oder ob schon die Sättigung erreicht ist. Der Mn-Zusatz ändert das O<sub>2</sub>-Verhalten der RhPtAu/YSZ Elektrode praktisch nicht. Anders verhält es sich beim Cr-Zusatz zur RhPtAu/YSZ Elektrode.

# 4.2.8 Zellen mit CrRhPtAu/YSZ Viermetallgemischelektroden

Es wurden die Kammelektrodenzellen CrRhPtAu/YSZ/CrRhPtAu mit den Gewichtsverhältnissen 10/10/10/70 Gew. % für beide Elektroden präpariert. Hierzu wurde ein Teil des Goldes der RhPtAu/YSZ Elektrode (10/10/80 Gew. %) durch Chrom ersetzt um zu prüfen, ob sich dadurch die katalytische Wirkung auf die NO-Zersetzung verstärken lässt, ob also Cr neben Rh eine co-katalytische Wirkung zeigt.

# 4.2.8.1 Oberflächenmorphologie der Elektrode

Auf der REM-Aufnahme der CrRhPtAu/YSZ Oberfläche sind die Poren (dunkle Bereiche) und verstreute, große Mikrokristallite (Wullfsche Gleichgewichtsgestalten) erkennbar, die durch das allmähliche Abkühlen (-3K/min) der gesinterten Elektrode von 1000 °C auf 30 °C entstanden sind (Abb. 4-95). Möglicherweise handelt es sich dabei um auskristallisierte Cr<sub>x</sub>Au<sub>y</sub>-Verbindungen. Einige Kristallite sind mit Kristallisationskeimen bedeckt. Der Vergleich mit der REM-Aufnahme der RhPtAu/YSZ Oberfläche ohne Cr-Zusatz (Abb. 4-58) zeigt, das Chrom verhindert den Au-Überzug der Elektrodenoberfläche.



**Abb. 4-95** REM-Aufnahme (Draufsicht) einer porösen CrRhPtAu/YSZ Dickschichtelektrode (Sintertemperatur 1000 °C) bei 3000-facher Vergrößerung (Bildausschnitt: 33  $\mu$ m x 33  $\mu$ m). Auffällig sind die vereinzelten "fast schwebenden" mikrokristallinen Strukturen und die mit Wachstumskeimen bedeckten Mikrokristallite.

4.2.8.2 Scheinbare Aktivierungsenergien der Reaktionen

Die Arrhenius-Darstellungen der Temperaturabhängigkeit des Stromes bei U = -10 mV, also im linearen Messbereich des Polarisationswiderstands der Elektrode im binären NO, N<sub>2</sub> Gasgemisch und im binären O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch, ergeben die scheinbaren Aktivierungsenergien für die NO-Reaktion  $E_A(NO) = 64,8$  kJ/mol und für die O<sub>2</sub>-Reduktion  $E_A(O_2) = 163,7$ kJ/mol. Wie beim Sn-Zusatz so liegt auch beim Cr-Zusatz die scheinbare Aktivierungsenergie für die O<sub>2</sub>- Reduktion deutlich über derjenigen der NO-Reaktion (um das 2,5 fache). Die NO-Reaktion ist schneller als die O<sub>2</sub>-Reduktion.



**Abb. 4-96** Arrhenius-Darstellung der Temperaturabhängigkeit des Stromes der Kammelektrodenzelle CrRhPtAu/YSZ/CrRhPtAu in verschiedenen binären Gasgemischen.

#### 4.2.8.3 Strom-Spannungscharakteristiken der Zelle

Die Strom-Spannungscharakteristik A der Kammelektrodenzelle CrRhPtAu/YSZ/CrRhPtAu im binären O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch zeigt die elektrochemische O<sub>2</sub>-Reduktion. Die NO-Zumischung zum binären O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch erhöht den Strom (Kurve B in Abb. 4-97). Aus den Anstiegen dieser Strom-Spannungscharakteristiken zwischen 0 mV und -10 mV folgen die Polarisationswiderstände der Elektrode in den jeweiligen Gasgemischen. Die Strom-Spannungscharakteristiken zeigen ab etwa U = - 650 mV einen fast linearen Verlauf. Dabei steigt die Strom-Spannungscharakteristik der Zelle im ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch stärker an als im binären O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch. Die Zumischung von NO zum binären O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch senkt den Polarisationswidersand von R<sub>P,O2</sub> = 23,8 k $\Omega$  auf R<sub>P,O2+NO</sub> = 13,9 k $\Omega$  ab. Im Vergleich zu den anderen Elektroden sind die Ströme ungewöhnlich hoch (Abb. 4-97). Dies ist eine Folge des Cr-Zusatzes, der die NO- *und* O<sub>2</sub>-Reaktionen beschleunigt.

Mit zunehmender Polarisationsspannung steigt die Differenz zwischen den Strom-Spannungscharakteristiken der Kammelektrodenzelle CrRhPtAu/YSZ/CrRhPtAu im binären O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> und ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch an, während sie bei der Zelle SnRhPtAu/YSZ/SnRhPtAu fast konstant bleibt (Abbn. 4-98, 4-84). Der NO-Netto-Strom ist im Vergleich zu den Elektroden ohne und mit Sn- oder Mn-Zusatz etwa um das Zehnfache höher.

Der aus der Netto-Strom-Spannungskurve im Bereich von U = 0 mV bis U = -10 mV bestimmte Polarisationswiderstand beträgt  $R_{P,NO} = 34,5 \text{ k}\Omega$ , womit die Beziehung für parallel geschaltete Widerstände  $R_{P,O2+NO}^{-1} = R_{P,O2}^{-1} + R_{P,NO}^{-1}$  wie schon beim Sn-Zusatz recht gut erfüllt ist. In der Netto-Strom-Spannungskurve sind zwei "verschmierte" Stufen ("Wellen") erkennbar. Sie entsprechen in etwa den beiden Strom-Stufen in der NO-Netto-Strom-Spannungskurve der Zelle SnRhPtAu/YSZ/SnRhPtAu (Abb. 4-84). Vermutlich stehen sie auch für die gleichen Reduktionsprozesse. Sie sind hier jedoch einem weiteren Prozess überlagert. Dieser ist durch den über U = -800 mV hinaus gehenden weiteren Stromanstieg gekennzeichnet (4-98).



**Abb. 4-97** Strom-Spannungscharakteristiken der Kammelektrodenzelle CrRhPtAu/YSZ/ CrRhPtAu in verschiedenen Gasgemischen bei 600 °C, Volumenstrom: 100 ml min<sup>-1</sup>, Spannungsrate: 0,5 mV s<sup>-1</sup>.



**Abb. 4-98** Netto-Strom-Spannungscharakteristik der Kammelektrodenzelle CrRhPtAu/YSZ/ CrRhPtAu bei 600 °C, mit  $\Delta I(U) = I_{O2+NO}(U) - I_{O2}(U) = I_B(U) - I_A(U)$  aus Abb. 4-97. Volumenstrom: 100 ml min<sup>-1</sup>, Spannungsrate: 0,5 mV s<sup>-1</sup>.

4.2.8.4 Strom-Antwort im ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch

Die Strom-Antwort der Kammelektrodenzelle CrRhPtAu/YSZ/CrRhPtAu auf ternäre NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemische bei U = - 400 mV zeigt neben den hohen NO-Stromsignalen auch einen hohen, halbwegs stationären O<sub>2</sub>-Untergrundstrom (Abb. 4-99). Das deutet auf eine starke elektrokatalytische Wirkung des Cr-Zusatzes auf die NO- *und* O<sub>2</sub>-Reaktionen hin. Auf eine O<sub>2</sub>- Konzentrationsänderung von 17 Vol. % O<sub>2</sub> antwortet die Zelle mit einer Stromveränderung von 27  $\mu$ A. Und bei einer NO Konzentrationsveränderung von 1500 ppm NO antwortet die Zelle mit einer Stromveränderung von etwa 40 bis 50  $\mu$ A, je nach O<sub>2</sub> Gehalt des ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisches (Abb. 4-100a).



**Abb. 4-99** Strom-Antwort der Kammelektrodenzelle CrRhPtAu/YSZ/CrRhPtAu auf eine Folge definierter ternärer NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemische bei 600 °C, Volumenstrom: 100 ml min<sup>-1</sup>, angelegte Spannung U = -400 mV.

### 4.2.8.5 NO- und O<sub>2</sub>-Charakteristiken der Zelle

Die gemessene Strom-Zeitkurve (Abb. 4-99) ergibt aus den gemittelten NO-Strompulshöhen in Abhängigkeit von der NO-Konzentration im ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch bei vorgegebenen O<sub>2</sub>-Konzentrationen die jeweiligen NO-Charakteristiken (Abb. 100a) und aus den stationär angenäherten O<sub>2</sub>-Reduktionsstromstufen die O<sub>2</sub>-Charakteristik (Abb. 101a) nach Abzug des N<sub>2</sub>-Untergrundstroms I<sub>N2</sub> = 19,5  $\mu$ A. Aus den Charakteristiken folgen die O<sub>2</sub>- und NO-Empfindlichkeiten der Zelle im ternären Gasgemisch 900 ppm NO, 10 Vol. % O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> zu S<sub>O2</sub> = y \*(I<sub>O2</sub>/ $\phi_{O2}$ ) = 0,72\*25,51 $\mu$ A/10 Vol. % O<sub>2</sub> = 0,1837 nA/ppm O<sub>2</sub> und S<sub>NO</sub> = x\*(I<sub>NO</sub>/ $\phi_{NO}$ ) = 0,69\*31,5  $\mu$ A/900 ppm NO = 24,15 nA/ppm NO (Abbn. 4-100a, 4-101a, Tab. 4-9). Die NO-Empfindlichkeit der Zelle CrRhPtAu/YSZ/CrRhPtAu im ternären 900 ppm NO, 10 Vol. % O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch ist also 131 mal höher als deren O<sub>2</sub>-Empfindlichkeit. Wegen der gleichermaßen hohen Empfindlichkeiten für NO *und* O<sub>2</sub> durch den Cr-Zusatz ist deren Verhältnis geringer als beim Sn (492) und beim Mn-Zusatz (187).



Abb. 4-100 NO-Charakteristiken (a) in einfacher und (b) in doppeltlogarithmischer Darstellung der Kammelektrodenzelle CrRhPtAu/YSZ/CrRhPtAu in verschiedenen ternären NO,  $O_2$ ,  $N_2$  Gasgemischen bei 600 °C.



**Abb. 4-101** O<sub>2</sub>-Charakteristik (**a**) in einfacher und (**b**) in doppeltlogarithmischer Darstellung der Kammelektrodenzelle CrRhPtAu/YSZ/CrRhPtAu in verschiedenen binären O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemischen bei 600 °C.

Aus der doppeltlogarithmischen Darstellung der O<sub>2</sub>-Charakteristik folgt für die O<sub>2</sub>-Reduktion die scheinbare Geschwindigkeitskonstante  $k_{O2} = 1*10^{10} \text{ s}^{-1}$  und die scheinbare Reaktionsordnung y = 0,72.

Die doppeltlogarithmischen Auftragungen der NO-Charakteristiken und der O<sub>2</sub>-Charakteristik (Abbn. 4-100b, 4-101b) ergeben als Sensorgleichung:

$$I(\phi_{NO}, \phi_{O2}) = A_* \phi_{NO}{}^x + B_* \phi_{O2}{}^y + I_{N2}, \qquad (81)$$

und mit den Gleichungen (61) und (69)

$$I(\phi_{NO}, \phi_{O2}) = 2ek_{NO}(\phi_{O2})*\phi_{NO}^{x(\phi_{O2})} + 4ek_{O2}*\phi_{O2}^{y} + I_{N2}$$
(82)

in welche die  $O_2$ -Abhängigkeit der NO-Charakteristik eingeht. Dabei kann die scheinbare Reaktionsordnung x in Abhängigkeit von der  $O_2$ -Konzentration in der Gasphase Werte zwischen 0,6 und 0,9 annehmen (Tab. 4-9).

4.2.8.6 O<sub>2</sub>-Abhängigkeit der scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten k<sub>NO</sub>

Die Abhängigkeit der scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten  $k_{NO}$  von der O<sub>2</sub>-Konzentration im ternären O<sub>2</sub>, NO, N<sub>2</sub> Gasgemisch zeigen Abb. 4-102 und Tab. 4-9. Demnach nimmt  $k_{NO}$  mit steigender O<sub>2</sub>-Konzentration linear ab.



**Abb. 4-102** Abhängigkeit der scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten  $k_{NO}$  der kathodischen NO-Reaktion an der CrRhPtAu/YSZ Kammelektrode in verschiedenen ternären NO,  $O_2$ ,  $N_2$  Gasgemischen von der  $O_2$ -Konzentration bei 600 °C, Volumenstrom: 100 ml min<sup>-1</sup>.

Diese lineare Abhängigkeit lässt auf eine Wechselwirkung (WW) des  $NO_{x,ad}$ -Ladungstransfer-Übergangskomplexes mit den benachbarten  $O_{2,ad}$ -Molekülen ( $O_{ad}$ -Atomen) in der DPG schließen, gemäß

$$\Delta G^{\neq}_{NO} \sim \Delta G_{WW, O2-NOx} \sim \theta (\varphi_{O2}) \sim \ln \varphi_{O2}$$
(83)

Dabei hängt die WW-Energie über den Sauerstoff-Bedeckungsgrad  $\theta(\phi_{O2})$  von der  $O_2$ -Konzentration im ternären NO,  $O_2$ ,  $N_2$  Gasgemisch ab. Für  $k_{NO}$  entsteht wegen  $k_{NO} \sim exp(-\Delta G^{\neq}{}_{NO}/RT)$  die in Abb. 4.102 gezeigte lineare Abhängigkeit. Hierbei ist  $\Delta G_{WW,O2-NOx}$  die Differenz der freien Enthalpien der Wechselwirkung zwischen den  $NO_{x,ad}$ -Molekülen und  $O_{2,ad}$ -Molekülen oder  $O_{ad}$ -Atomen im Ausgangszustand und im Übergangszustand des  $NO_{x,ad}$ -bedingten Ladungsdurchtritts. Dies entspricht der Vorstellung, mit steigender  $O_2$  Konzentration im ternären NO,  $O_2$ ,  $N_2$  Gasgemisch nimmt der  $O_{2,ad}$ - oder  $O_{ad}$ -Bedeckungsgrad  $\theta$  ( $\phi_{O2}$ ) über die Temkin-Isotherme zu. Dadurch sinkt der Abstand zwischen den ad-Molekülen oder ad-Atomen und die laterale Wechselwirkung steigt an. Damit wird der Zerfall des Übergangskomplexes zunehmend gehemmt.

Tab. 4-9.	Scheinbare	Geschwindig	keitskonstai	nte k <sub>NO</sub> und	scheinbare	Reaktionsord	nung x
der kathod	ischen NO-	Reaktion an	der poröse	n CrRhPtA	u/YSZ Dick	schichtelektro	ode im
ternären NC	O, O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> Ga	sgemisch bei	600 °C und	U = -400 r	nV in Abhäı	ngigkeit von d	er O <sub>2</sub> -
Konzentrati	ion.						

O <sub>2</sub> Konz. Vol. %	$rac{k_{NO}}{10^{10}}  { m s}^{-1}$	Reaktions- ordnung x	$\mathbf{k_{NO}} / \mathbf{k_{O2}}$ $\mathbf{k_{O2}} = 1 * 10^{10} \text{ s}^{-1}$	$\mathbf{x} / \mathbf{y}$ $\mathbf{y} = 0,72$
5	120,7	0,64	121	0,88
10	92,3	0.69	92	0,96
15	73,1	0,73	73	1,01
20	27,9	0,86	28	1,19

Beim Cr-Zusatz stabilisiert die Zunahme des adsorbierten Sauerstoffs den NO<sub>x</sub>-Übergangskomplex, während beim Sn-Zusatz die Zunahme des adsorbierten Sauerstoffs den NO<sub>x</sub>-Übergangskomplex destabilisiert und damit dessen Zerfall beschleunigt. Damit hält das Zinn bei steigender O<sub>2</sub>-Konzentration den Sauerstoff von den NO<sub>x</sub>-Ladungstransfer-Übergangskomplexen fern.

Wie beim Sn-Zusatz zeigen sich beim Cr-Zusatz nach Tabelle 4-9 zwei Befunde: die Abhängigkeit der scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten  $k_{NO}$  der NO-Reaktion von der O<sub>2</sub>-Konzentration im ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch und die Gegenläufigkeit von  $k_{NO}$  und der scheinbaren Reaktionsordnung x. Mit steigender scheinbarer Reaktionsordnung nimmt die scheinbare Geschwindigkeitskonstante ab. Die zunehmende O<sub>2</sub>-Konzentration in der Gasphase verlangsamt die NO-Reaktion an der Elektrode. Wird der Quotient  $\chi = k_{NO}/k_{O2}$  als ein Maß für die NO-Aktivität der Elektrode in Gegenwart von O<sub>2</sub> betrachtet, so nimmt die NO-Aktivität der CrRhPtAu/YSZ Kammelektrode im Gegensatz zur SnRhPtAu/YSZ Kammelektrode, wo er sie verstärkt.

4.2.8.7 O<sub>2</sub>-Abhängigkeit der scheinbaren Reaktionsordnung x

Die Auftragung der scheinbaren Reaktionsordnung x über die O<sub>2</sub>-Konzentration im ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch zeigt eine zum Sn-Zusatz gegenläufige Tendenz. Während beim Sn-Zusatz die scheinbare Reaktionsordnung x mit steigender O<sub>2</sub>-Konzentration nicht-linear abnimmt (Abb. 4-89), nimmt sie beim Cr-Zusatz nicht-linear zu (Abb. 4-103).

Der Schar der NO-Charakteristiken zufolge nimmt der Strom I<sub>NO</sub> mit steigender O<sub>2</sub>-Konzentration  $\varphi_{O2}$  zu (Abb. 4-100a):  $\partial I_{NO}/\partial \varphi_{O2} > 0$ , und deshalb muss nach Gl. (78) der Exponent x mit steigendem O<sub>2</sub>-Gehalt auch zunehmen:  $\partial x/\partial \varphi_{O2} > 0$ , in Übereinstimmung mit Abb. 4-103.



**Abb. 4-103** Abhängigkeit der scheinbaren Reaktionsordnung x der kathodischen NO-Reaktion in der Kammelektrodenzelle CrRhPtAu/YSZ/CrRhPtAu in ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemischen von der O<sub>2</sub>-Konzentration bei 600 °C, angelegte Spannung U = - 400 mV, Volumenstrom: 100 ml min<sup>-1</sup>.

### 4.2.8.8 Resümee

Die jeweiligen Metall-Zusätze Sn und Cr zur porösen RhPtAu/YSZ Dickschichtelektrode beschleunigen die O<sub>2</sub>-Reduktion (Tab. 4-10) und wirken unterschiedlich auf die O<sub>2</sub>-Konzentrationsabhängikeit der scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten  $k_{NO}$  der kathodischen NO-Reaktion ein: so ist  $k_{NO}$  mit steigender O<sub>2</sub>-Konzentration für Sn exponentiell zunehmend, für Mn um eine Konstante oszillierend und für Cr linear abnehmend (Abbn. 4-88a, 4-94, 4-102), obwohl sich der Wert von  $k_{NO}$  mit Ausnahme von Cr, nicht wesentlich ändert. Für die Verwendbarkeit der Elektrode ist nach Gl. (73) der Quotient  $\chi = k_{NO}/k_{O2}$  wesentlich. Er wird durch die weiteren Metallzusätze zur RhPtAu/YSZ Elektrode nicht erhöht, sondern verringert. Der Quotient x/y misst die Abweichung der Reaktionsmechanismen für NO und O<sub>2</sub> (Tab. 4-10). Wegen der Abhängigkeit von  $k_{NO}$  und x von der O<sub>2</sub>-Konzentration im ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch sind deren Werte in Tab. 4-10 für die O<sub>2</sub>-Konzentration von 10 Vol. % angegeben.

Die O<sub>2</sub>-Konzentrationsabhängigkeit von  $k_{NO}$  deutet auf den Eingriff des Sauerstoffs in den NO-Reaktionsmechanismus hin. Das sollte sich in der scheinbaren Reaktionsordnung x der NO-Reaktion bemerkbar machen, und dies kommt auch in den Messergebnissen zum Ausdruck (Tab. 4-7, 4-8, 4-9).

**Tab. 4-10.** Die scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten  $k_{O2}$ ,  $k_{NO}$  und die scheinbaren Reaktionsordnungen y, x der O<sub>2</sub>- und der NO-Reaktion in Abhängigkeit von den Metallzusätzen zur PtRhAu/YSZ Elektrode in ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemischen.

Elektrode	$k_{O2}$ / $10^8 \text{ s}^{-1}$	У	$k_{NO}$ / $10^{10}$ s <sup>-1</sup>	X	$k_{NO}/k_{O2}$	x / y
			10 Vol. % O <sub>2</sub>	10 Vol. % O <sub>2</sub>		
RhPtAu	1,4	0,85	10,6	0,63	757	0,74
MnRhPtAu	1,3	0,85	8,8	0,70	677	0,82
SnRhPtAu	12	0,62	9,5	0,71	79	1,15
CrRhPtAu	100	0,72	92,3	0,69	92	0.96

Der Ersatz eines Gewichtanteils der Au-Komponente in der porösen RhPtAu/YSZ Dickschicht-Elektrode durch eine weitere Metallkomponente wie Sn, Mn oder Cr bewirkt signifikante Veränderungen der Elektroden-Oberflächen-Morphologie (REM-Aufnahmen). Trotzdem sind die NO-Strom-Signale bei Sn- und Mn-Zusatz etwa gleich groß und damit auch die katalytische Wirkung auf die NO-Reaktion (Abb. 4-86a, 4-92a). Außerdem ist wegen der fast gleichen Exponenten in den NO-Charakteristiken (x = 0,7) auch der Mechanismus der kathodischen NO-Reaktion der gleiche. Die Morphologie beeinflusst die kathodische NO-Reaktion praktisch nicht. Demnach ist beim Sn- und beim Mn-Zusatz der NO-bedingte Ladungsdurchtritt der langsamste Prozess. Die Ströme sind etwa gleich groß. Deshalb sind die Dotierungseffekte auf den Ladungsdurchtritt gering. Möglicherweise findet überhaupt keine Dotierung von Au-Körnern in der DPG mit Sn- oder Mn-Atomen statt oder sie ist nur schwach ausgeprägt, etwa infolge der Ausbildung von Oxidhäutchen auf Sn-Körnern (SnO<sub>2</sub>) oder auf Mn-Körnern (Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) durch das Sintern in Luft.

Die Zumischung von Sn zur RhPtAu/YSZ Dickschichtelektrode verringert deren O<sub>2</sub>-Untergrundstrom, macht ihn stationär und verbessert die Reproduzierbarkeit der Messung. Die NO-Empfindlichkeit verringert sich leicht. Der Zusatz von Mn zur RhPtAu/YSZ Elektrode bringt keine Verbesserungen. Auffällig ist das oszillatorische Verhalten der scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten mit der O<sub>2</sub>-Konzentration. Seine Reproduzierbarkeit wäre zu überprüfen. Der Cr-Zusatz zur RhPtAu/YSZ Elektrode erhöht die scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten k<sub>NO</sub> etwa um den Faktor 9, k<sub>O2</sub> jedoch um den Faktor 71. Der O<sub>2</sub>-Untergrundstrom erhöht sich und muss mit der Lambda-Sonde mit gemessen und vom Gesamt-Stromsignal abgezogen werden.

Die Frage, ob es möglich ist, durch weitere metallische Zusätze zur porösen RhPtAu/YSZ Dickschichtelektrode die Gegenläufigkeit von  $k_{NO}$  und  $k_{O2}$  noch weiter zu verstärken, muss, zumindest für die hier verwendeten Metallzusätze Sn, Mn und Cr, verneint werden. Nun könnte die gegenläufige Wirkung anderer Metallzusätze, wie etwa W, V, Ni, Zn, Ti, Fe, Co, Cu als Dickschichtpulver geprüft werden. Eine Theorie ist notwendig, die hierzu Voraussagen machen kann. Außerdem ist das Ausgangsmaterial RhPtAu zu wertvoll. Deshalb ist es sinnvoller, dieses zunächst experimentell angesetzte Metallgemisch durch andere Materialien, etwa durch Oxide, zu ersetzen, die dem RhPtAu in seinem Verhalten nahe kommen. Es wurde hier schon gezeigt, Pt und Au sind bei hohen Temperaturen durch Perowskite ersetzbar (Abschnitt 4.1.8). In dieser Hinsicht wird nun das Verhalten der Rh-dotierten LSM/YSZ Elektrode im ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch untersucht.

#### 4.2.9 LSMR als Elektrodenmaterial: Perowskitelektroden in Kammelektrodenzellen

Perowskite vom Typ ABB'O<sub>3</sub> (Doppel-B-Perowskite) mit Ga auf dem B-Platz und Cr auf dem B'-Platz wurden bereits behandelt (Abschnitt 4.1.8). Werden auf den A-Plätzen einige Metall-Kationen A durch andere Metall-Kationen A' ersetzt, so entstehen Perowskite vom Typ AA'BB'O<sub>3</sub>. Ein Beispiel dafür ist das mit Rh dotierte Lanthan-Strontium-Manganit (LSM). Es wurde sowohl durch Copräzipitation (cp) als auch, zwecks Vergrößerung der katalytisch aktiven Oberfläche, mit der Mikroemulsionstechnik (me) präpariert um seine Eignung für den Einsatz als SCR-Katalysatorsubstanz bei Abgastemperaturen von 200 °C bis 450 °C zu prüfen [186]. Bei dem hier untersuchten, mittels Copräzipitation hergestellten Perowskit mit der stöchoimetrischen Zusammensetzung

### $La_{0,8}Sr_{0,2}Mn_{0,9}Rh_{0,1}O_3$ (LSMR)

nehmen Lanthan (La) und Strontium (Sr) die stabilisierenden A- und A'-, Mangan (Mn) und Rhodium (Rh) die für die NO-Zersetzung katalytisch aktiven B- und B'- Gitterplätze ein. LSM, das als Kathodenmaterial in Hochtemperaturbrennstoffzellen (SOFC) eingesetzt wird [188], ist auch im Hinblick auf die amperometrische Hochtemperatur-NO-Gassensorik bereits untersucht worden [177, 178]. LSM ist ein Mischleiter, der sowohl p-halbleitend als auch O<sup>2-</sup>-Ionen leitend ist. Dasselbe sollte auch für das Rh-dotierte LSM (= LSMR) gelten.

4.2.9.1 Strom-Spannungscharakteristiken der Zelle in verschiedenen Gasen

Die Abb. 4-104 zeigt die Strom-Spannungscharakteristiken der Kammelektrodenzelle LSMR/YSZ/LSMR bei der Gas-Temperatur von 550 °C im kathodischen Bereich von U = 0 mV bis U = -600 mV in verschiedenen Gasen.



**Abb. 4-104** Strom-Spannungscharakteristiken der Kammelektrodenzelle LSMR/YSZ/LSMR in verschiedenen Gasgemischen bei 550 °C, Volumenstrom: 200 ml min<sup>-1</sup>, Spannungsrate:  $0,5 \text{ mVs}^{-1}$ . Einfache (a) und (b) halblogarithmische Darstellung. (LSMR =  $La_{0,8}Sr_{0,2}Mn_{0,9}Rh_{0,1}O_3$ , Präparation: Copräzipitation)



**Abb. 4-105** Netto-Strom-Spannungscharakteristik der Kammelektrodenzelle LSMR/YSZ/ LSMR bei 550 °C, mit  $\Delta I(U) = I(U)_{O2 + NO} - I(U)_{O2} = I_A(U) - I_C(U)$  aus Abb. 4-104a. Der Kurve wird die elektrochemische NO<sub>2</sub>-Reduktion zu NO zugeordnet.

Im Trägergas N<sub>2</sub> findet die Reduktion des Restsauerstoffs statt (Kurve D). Die Zumischung von 10 Vol. % O<sub>2</sub> zum Trägergas erhöht den O<sub>2</sub>-Reduktionsstrom (Kurve C). Auf der LSMR-Oberfläche wird O<sub>2</sub> dissoziativ adsorbiert und an der Dreiphasengrenze (DPG) der porösen LSMR/YSZ Dickschichtelektrode elektrochemisch reduziert:

$$O_{ad} (DPG) + 2e (LSMR) \rightarrow O^{2-} (YSZ)$$
(84)

wobei die Elektronen vom Leitungsband des LSMR auf die in der DPG adsorbierten O<sub>ad</sub>-Atome transferiert werden.

An der LSM/YSZ Elektrode in binären NO, N<sub>2</sub> Gasgemischen wird im Bereich niedriger Polarisationsspannungen (0 mV bis - 500 mV) eine NO-Oxidation mit Restsauerstoff auf der LSM-Oberfläche zu NO<sub>2</sub> und dessen elektrochemische Reduktion zu NO in der Gas/ LSM/YSZ Dreiphasengrenze gefunden [178]:

$$NO_{ad} + O_{ad} \rightarrow NO_{2,ad}$$
 (85)

$$NO_{2,ad} + 2e (LSM) \rightarrow NO_{ad} + O^{2-} (YSZ)$$
(86)

woraus über die Bruttogleichung die durch NO katalysierte O<sub>ad</sub>-Reduktion folgt, die über NO<sub>2,ad</sub> als Zwischenprodukt verläuft. Es ist zunächst fraglich, ob dies für die LSMR/YSZ Elektrode so übernommen werden kann, weil das in das LSM hinein dotierte Rhodium das NO zersetzen sollte. Auf jeden Fall deutet der Umstand, dass die Stromwerte der Strom-Spanunnungscharakteristik für die Zelle LSMR/YSZ/LSMR im binären 1000 ppm NO, N<sub>2</sub> Gasgemisch (Kurve B) höher sind als die Stromwerte für das binäre 10 Vol. % O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch (Kurve C) darauf hin, dass ein katalytischer Effekt vorliegt. Denn würde das NO genau so schnell auf der LSM-Oberfläche dissozieren wie O<sub>2</sub>, müsste die Kurve B zwischen den Kurven D und C liegen. Da die Kurve B über der Kurve C liegt, dissoziiert das NO schneller als O<sub>2</sub> (Abb. 4-104a). Wenn das NO sofort vollständig dissoziiert, gelten Gl. (85) und (86) nicht und stattdessen gelten

$$NO_{ad} \rightarrow N_{ad} + O_{ad}$$
 (87)

$$O_{ad} + 2e (LSMR) \rightarrow O^{2-}(YSZ)$$
(88)

vorausgesetzt, die Reaktion Gl. (87) läuft schneller ab als die Reaktion Gl. (85). Bevor das NO heterogen katalytisch zu NO<sub>2</sub> oxidiert werden kann, ist es schon zerfallen. Andernfalls könnten auch beide Reaktionen (NO-Oxidation und NO-Zersetzung) parallel verlaufen und somit beide zum katalytischen Effekt in Kurve B beitragen.

Im ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch (Kurve A) schließlich sollten die elektrochemischen O<sub>2</sub>- und NO<sub>2</sub>-Reduktionen in der Zelle parallel und verstärkt ablaufen können. Deshalb nimmt der Gesamtreduktionsstrom zu, bleibt jedoch unterhalb der Summe der Reduktionsströme  $I_{NO}(U)$  und  $I_{O2}(U)$  bezüglich der binären Gasgemische O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> und NO, N<sub>2</sub> :

 $I_{O2+NO}(U) = I_{NO}(U) + I_{O2}(U) - \Delta I(U)$ (89)

Offenbar laufen die Prozesse nicht vollständig parallel und unabhängig voneinander ab ( $\Delta I = 0 \ \mu A$ ), sondern es treten Hemmungen auf.

Aus den Strom-Spannngscharakteristiken (Abb. 4-104a) sind bei U = - 30 mV die Polarisationswiderstände berechnet worden. Der Polarisationswiderstand der Zelle hängt von der Zusammensetzung des Gasgemisches ab. Beim Übergang vom binären  $O_2$ ,  $N_2$  zum ternären NO,  $O_2$ ,  $N_2$  Gasgemisch verringert sich der Polarisationswiderstand um mehr als die Hälfte (Tab. 4-11).

Aus der logarithmischen Auftragung des Stromes über der angelegten Spannung folgt für alle vier Gase: es existiert ein Spannungsbereich zwischen  $U_1 = -240 \text{ mV}$  und  $U_2 = -300 \text{ mV}$ , in dem der natürliche Logarithmus der Stromstärke linear proportional ist zur angelegten Spannung U. Folglich gilt in ihm, mit  $I_1 = I (U = U_1)$ 

$$I(U) = -I_{1*} exp[A(U-U_{1})]$$
(90)

Die Faktoren A sind für eine Tafel-Analyse zu klein und können auch nicht mit den e/kT - Werten (hier  $e/kT = 14,1 V^{-1}$ ) für die Halbleiter-Elektrode identifiziert werden [201]. Für die Zelle steigt der Strom in N<sub>2</sub> am stärksten und im ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch am schwächsten an (Tab. 4-11).

**Tab. 4-11.** Polarisationswiderstand  $R_p$  der LSMR/YSZ Elektrode, Stromstärke I<sub>1</sub> und Faktor A kathodischer Prozesse in Abhängigkeit von der Gaszusammensetzung bei 550 °C. Der eingeklammerte Widerstandswert folgt aus der Parallelschaltung der Widerstände bezüglich der binären Gasgemische.

Gas	$R_p / M\Omega$	I <sub>1</sub> / nA	A / V <sup>-1</sup>
N <sub>2</sub>	1,50	72	2,14
O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>	0,86	263	1,98
NO, N <sub>2</sub>	0,67	347	1,83
$NO, O_2, N_2$	0,33	604	1,60
	(0,38)		

#### 4.2.9.2 Temperaturabhängigkeit des Polarisationswiderstands

Der Polarisationswiderstand R<sub>p</sub> der Elektrode nimmt mit steigender Temperatur ab. Aus den Arrhenius-Darstellungen der Temperaturabhängigkeit des Polarisationswiderstands für die entsprechenden Gasgemische folgen die Werte der scheinbaren Aktivierungsenergien  $E_A(O_2) = 122,7 \text{ kJmol}^{-1}$ ,  $E_A(NO) = 81,5 \text{ kJmol}^{-1}$  und  $E_A(O_2+NO) = 70,3 \text{ kJmol}^{-1}$  (Abb. 4-106). Durch Zumischung von NO zum binären O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch sinkt die scheinbare Aktivierungsenergie im binären NO, N<sub>2</sub> Gasgemisch. Dementsprechend verhalten sich die Ströme in den Strom-Spannungscharakteristiken:  $I_{O2}(U) < I_{NO}(U) < I_{O2+NO}(U)$ , also in umgekehrter Reihenfolge zu den scheinbaren Aktivierungsenergien:  $E_A(O_2) > E_A$  (NO) >  $E_A$  (O<sub>2</sub>+NO), was zueinander konsistent ist (Abbn. 4-104, 4-106).



Abb. 4-106 Arrhenius-Darstellungen der Temperaturabhängigkeit des Polarisationswiderstands  $R_P$  der LSMR/YSZ Elektrode in verschiedenen Gasgemischen, angelegte Spannung U = - 30 mV.

#### 4.2.9.3 Strom-Antwort der Zelle

Aus der Strom-Antwort der Zelle auf binäre O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemische (Abb. 4-107) folgt mittels der doppeltlogaritmischen Auftragung der Strompulshöhen über der Sauerstoffkonzentration (in ppm O<sub>2</sub>) eine Gerade mit der Steigung  $dlogI_{O2}/dlog\phi_{O2} = 1/3$  und damit ziemlich genau die Potenzgleichung

$$I_{O2}(\phi_{O2}) = B_* \phi_{O2}{}^y \tag{91}$$

mit dem Exponenten y = 1/3 als scheinbarer Reaktionsordnung (Abb. 4-108b). Der Achsenabschnitt der Geraden in Abb. 4-108b ergibt die scheinbare Geschwindigkeitskonstante der O<sub>2</sub>-Reduktion zu  $k_{O2} = B/4e = 7,2 * 10^9 \text{ s}^{-1}$ . Zunächst erscheint dieser Wert bei diesen kleinen Strömen ziemlich hoch. Jedoch ist der Wert des Exponenten klein im Vergleich zu den anderen Elektrodenmaterialien, und die scheinbare Geschwindigkeitskonstante und die scheinbare Reaktionsordnung sind zueinander gegenläufig (Tab. 4-10). Der Strom ist selbst bei hohen O<sub>2</sub>-Konzentrationen gering, was einerseits für die Anwendung erwünscht ist, andererseits an der relativ niedrigen Betriebstemperatur von 550 °C liegt.



**Abb. 4-107** Strom-Antwort der Kammelektrodenzelle LSMR/YSZ/LSMR auf eine Folge definierter binärer O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemische bei 550 °C, Volumenstrom: 100 ml min<sup>-1</sup>, angelegte Spannung: U = -400 mV.



**Abb. 4-108** Die O<sub>2</sub>-Charakteristik (a) in einfacher und (b) in doppeltlogarithmischer Auftragung der O<sub>2</sub>-Strompulshöhe der Stromantwort der Kammelektrodenzelle LSMR/YSZ/ LSMR auf binäre O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemische bei 550 °C, angelegte Spannung: U = -400 mV.

Die Strom-Antwort der Zelle in ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemischen zeigt sowohl für NO als auch für O<sub>2</sub> stationäre Ströme (Abb. 4-109). Die NO-Strompulshöhe  $I_{NO} = 0.5 \ \mu A$  für das ternäre Gasgemisch 1000 ppm NO, 10 Vol. % O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> stimmt mit dem entsprechenden Stromwert der Netto-Strom-Spannungscharakteristik überein (Abb. 4-105). Die Zelle antwortet im ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch auf NO mit der elektrochemischen NO<sub>2</sub>-Reduktion zu NO.



**Abb. 4-109** Strom-Antwort der Kammelektrodenzelle LSMR/YSZ/LSMR auf eine Folge definierter ternärer NO,  $O_2$ ,  $N_2$  Gasgemische bei 550 °C, Volumenstrom: 200 ml min<sup>-1</sup>, angelegte Spannung: U = - 400 mV.



**Abb. 4-110** NO-Charakteristiken der Kammelektrodenzelle LSMR/YSZ/LSMR in ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemischen bei 550 °C, angelegte Spannung: U = - 400 mV, in (a) einfacher und (b) doppeltlogarithmischer Darstellung.

Aus den Charakteristiken (Abbn. 4-108a, 4-110a) folgen die O<sub>2</sub>- und NO-Empfindlichkeiten der Zelle im ternären Gasgemisch 900 ppm NO, 10 Vol. % O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> zu S<sub>O2</sub> =  $y_*(I_{O2}/\phi_{O2}) = 0,33*0,216 \mu A/10 Vol. % O_2 = 0,0007 nA/ppm O_2 und S<sub>NO</sub> = <math>x_*(I_{NO}/\phi_{NO}) = 0,56*467 nA/900$  ppm NO = 0,2906 nA/ppm NO. Die NO-Empfindlichkeit der Zelle LSMR/YSZ/LSMR im ternären 900 ppm NO, 10 Vol. % O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch ist also 415 mal höher als deren O<sub>2</sub>-Empfindlichkeit.

Die doppeltlogarithmische Darstellung der NO-Charakteristik (Abb. 4-110b) ergibt eine Gerade mit der mittleren Steigung von x =  $dlogI_{NO}/dlog\phi_{NO} = 0,56$ , was hier noch als x = 0,5 gedeutet wird, zumal die Abhängigkeit der NO-Strompulshöhe von der Quadratwurzel der NO-Konzentration näherungsweise linear ist (Abb. 4-111).



Abb. 4-111 NO-Strompulshöhe der Kammelektrodenzelle LSMR/YSZ/LSMR in ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemischen bei 550 °C in Abhängigkeit von der Quadratwurzel der NO-Konzentration.

Aus dem Achsenabschnitt der doppeltlogarithmischen Darstellung (Abb. 4-110b) folgt für die scheinbare Geschwindigkeitskonstante der kathodischen NO-Reaktion  $k_{NO} = A/2e = 1,6 * 10^{10} \text{ s}^{-1}$ . Damit verläuft an der Elektrode im ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch die kathodische NO-Reaktion doppelt so schnell als die O<sub>2</sub>- Reduktion.

Mit dem hier bewusst gewählten Begriff der "NO-Reaktion" wird offen gelassen, ob adsorbiertes NO auf der LSMR-Oberfläche katalytisch zu NO<sub>2</sub> oxidiert und dieses in der DPG zu NO elektrochemisch reduziert wird wie beim LSM [178] oder ob, bedingt durch die Rh-Ionen im LSMR auf O<sup>2-</sup>-Leerstellen adsorbiertes NO zu N<sub>ad</sub> und O<sub>ad</sub> zersetzt und O<sub>ad</sub> elektrochemisch reduziert wird. Möglicherweise laufen beide Prozesse im unterschiedlichen Ausmaß parallel ab. In beiden Fällen werden 2 Elektronen pro Molekül transferiert.

Der Sauerstoff hat einen geringen Einfluss auf die NO-Charakteristik (Abb. 4-110a). Mit steigender O<sub>2</sub>-Konzentration verschiebt sich das NO<sub>2</sub>/NO-Dissoziationsgleichgewicht in der Gasphase zur NO<sub>2</sub>-Seite hin. Der NO-Gehalt sollte also etwas abnehmen und damit im Falle einer NO-Reduktion auch der NO-Reduktionsstrom. Jedoch nimmt der NO-Strompuls nicht ab, sondern geringfügig zu. Dies deutet wieder auf die NO<sub>2</sub> Reduktion hin. Bekanntlich ist die katalytische Wirksamkeit von LSMR gegenüber NO<sub>2</sub> größer als gegenüber NO, weshalb in NO, NO<sub>2</sub> haltigen Gasgemischen dem SCR-Katalysator ein Pt-Oxidationskatalysator vorgeschaltet wird, um den NO<sub>2</sub>-Anteil zu erhöhen [21]. Es wird also auch an der LSMR/YSZ Kathode die elektrochemische NO<sub>2</sub>-Reduktion beobachtet, in Übereinstimmung mit dem Ergebnis an der LSM/YSZ Elektrode.

Aus den gemessenen Charakteristiken folgt für die Sensorgleichung (sensing characteristic) der Kammelektrodenzelle LSMR/YSZ/LSMR im ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch:

$$I(\phi_{NO}, \phi_{O2}) = A_* \phi_{NO}^{1/2} + B_* \phi_{O2}^{1/3} + I_{00}$$
(92)

Der Strom steigt mit der NO-Konzentration stärker an als mit der O<sub>2</sub> Konzentration. Für den Austauschstrom I<sub>0</sub> der elektrochemischen O<sub>2</sub>-Reduktion an der porösen LGC/YSZ Dickschichtelektrode wird ebenfalls die Potenzgleichung I<sub>0</sub> ~  $\varphi_{O2}^{1/3}$  gefunden [166]. Dies könnte auf einen gemeinsamen Mechanismus des Ladungsdurchtritts der elektrochemischen O<sub>2</sub> - Reduktion an der Perowskit/YSZ Elektrode hinweisen.

Mit der Zelle LSMR/YSZ/LSMR kann in ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemischen, wie mit der Zelle PtRhAu/YSZ/RhPtAu, mit einer Auflösung von 10 ppm bis auf 10 ppm NO herunter gemessen werden (Abb. 4-112). Dies führt auf eine Erhöhung der Reaktionsordnung x = 0,68  $\approx 2/3$  und dementsprechend auf eine Verringerung der scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten k<sub>NO</sub> = 1,43 \*10<sup>10</sup> s<sup>-1</sup> und deutet auf einen veränderten Reaktionsmechanismus bei verringerter NO-Bedeckung hin.



**Abb. 4-112** Strom-Antwort der Kammelektrodenzelle LSMR/YSZ/LSMR auf eine Folge definierter, ternärer NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemische mit einer NO-Konzentration von 10 ppm NO bis 500 ppm NO und einer O<sub>2</sub>-Konzentration von 10 Vol. % bei 550 °C, angelegte Spannung: U = -400 mV, Volumenstrom: 200 ml min<sup>-1</sup>.



**Abb. 4-113** NO-Charakteristik der Kammelektrodenzelle LSMR/YSZ/LSMR auf eine Folge definierter ternärer NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemische mit einer NO-Konzentration von 10 ppm NO bis 500 ppm NO und einer O<sub>2</sub>-Konzentration von 10 Vol. % bei 550 °C, angelegte Spannung: U = -400 mV, (a) in einfacher und (b) in doppeltlogarithmischer Darstellung.

## 4.2.10 LSMR als Elektrodenmaterialzusatz: Die Au(Perowskit)-Komposit-Elektrode

Bisher sind Zellen mit Au-basierten und mit Perowskit-Kammelektroden betrachtet worden. Dabei wurden dem Au als Ausgangsmaterial weitere Metalle zugesetzt. Da im voran gegangenen Abschnitt das Verhalten von Zellen mit Perowskit/YSZ Kammelektroden untersucht worden ist, bietet sich die Modifikation der Au/YSZ Elektrode mittels Perowskit-Zusatz an, zumal die Elektrodentypen RhPtAu/YSZ und MRhPtAu/YSZ (M = Sn, Mn, Cr) sowie LSMR/YSZ als gemeinsames Metall Rh in unterschiedlich gebundener Form enthalten.

Bei der Kammelektrodenzelle Au/YSZ/Au als Ausgangspunkt ist das NO-Stromsignal im binären NO, N<sub>2</sub> Gasgemisch selbst bei hoher NO-Konzentration, hoher Polarisationsspannung und Temperatur sehr gering (Abb. 4-114), was den Stromsignal verstärkenden Einfluss der Metallzusätze bestätigt (Abb. 4-77). Dieser wird auch auf die erhöhte Porosität gegenüber der Au/YSZ Elektrode (ohne Haftgrund) zurückgeführt.



**Abb. 4-114** Stationäre Strom-Antwort (nach N<sub>2</sub>-Untergrundkorrektur) der Kammelektrodenzelle Au/YSZ/Au (ohne Haftgrund) im binären 0,2 Vol. % NO, N<sub>2</sub> Gasgemisch bei 650 °C, Volumenstrom: 50 ml min<sup>-1</sup> und angelegter Spannung U = -1,0 V.

Die Zumischung von 5 Gew. % LSMR-Pulver (LSMR =  $La_{0,8}Sr_{0,2}Mn_{0,9}Rh_{0,1}O_3$ , Präparation: Copräzipitation) zur Au-Paste führt zu einer Erhöhung des NO-Stromsignals, das nun auch höher ist als das NO-Stromsignal der LSMR/YSZ/LSMR Kammelektrodenzelle (Abb. 4-109). Diese wechselseitige Signalverstärkung ist der Effekt, der mit der Mischung bezweckt wird. Da die Aktivierungsenergien mit  $E_A(O_2) = 160 \text{ kJmol}^{-1}$  und  $E_A(O_2 + NO) = 138,2 \text{ kJmol}^{-1}$ größer sind als bei der LSMR/YSZ/LSMR Zelle, muss die NO-Signalverstärkung auf anderen Effekten, etwa auf morpholologischen (Auflockerung der Au/YSZ Elektrode) beruhen.

# 4.2.10.1 Strom-Spannungscharakteristiken der Zelle - Mischpotenzial

Im Vergleich zu den Strom-Spannungscharakteristiken der Kammelektrodenzelle LSMR/YSZ /LSMR wird der Einfluss des Goldes auf die Strom-Spannugscharakteristiken der Kammelektrodenzelle Au(LSMR)/YSZ/Au(LSMR) mit Au(LSMR) Komposit-Elektroden klar erkennbar (Abbn. 4-104, 4-115). Typisch dafür ist das Maximum um U = -200 mV herum, das je nach Gaskomposition variiert (Abbn. 4-116a-c). Dieses Maximum kann sowohl bei der Au/YSZ Elektrode im binären NO, N<sub>2</sub> als auch im binären O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch gefunden werden [155].

Das unterschiedliche Verhalten gegenüber den verschiedenen Gasgemischen wird durch die Strom-Spannungscharakteristiken in Abb. 4-116a-c besonders verdeutlicht. Sie zeigen die Spannungswerte U<sub>0</sub> der Strom-Nulldurchgänge und U<sub>max</sub> der Strom-Maxima, welche in der Tabelle 4-12 aufgeführt sind. Zwischen ihnen besteht ein linearer Zusammenhang: mit steigendem U<sub>0</sub> nimmt U<sub>max</sub> linear ab. Werden die Nulldurchgänge in Abb. 4-116a und Abb. 4-116b den Gleichgewichtspotentialen der elektrochemischen O<sub>2</sub>- und der NO<sub>2</sub>-Reduktion zugeordnet, so ist der Nulldurchgang in Abb. 4-121c das Mischpotential U<sub>mix</sub>  $\approx$  - 27 mV (Abb. 4-121d), das sich im ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch einstellt. An dieser Stelle gilt näherungsweise I<sub>O2</sub> + I<sub>NO</sub>  $\approx$  0 µA (Tab. 4-15). Ähnliche Werte wurden in binären 1000 ppm NO<sub>2</sub>, Luft Gasgemischen bei 550 °C für die EMF an den Zellen La<sub>0,8</sub>Sr<sub>0,2</sub>FeO<sub>3</sub>/YSZ/Pt (EMF  $\approx$  - 30 mV) und LaFeO<sub>3</sub>/YSZ/Pt (EMF  $\approx$  - 28 mV) gefunden, wobei die Perowskit-Elektroden nanometerstrukturiert waren [207, 208].



**Abb. 4-115** Strom-Spannungscharakteristiken der Kammelektrodenzelle Au(LSMR)/YSZ/ Au(LSMR) in verschiedenen Gasgemischen (Trägergas N<sub>2</sub>) bei 550 °C. Volumenstrom: 200 ml min<sup>-1</sup>, Spannungsrate: 0,5 mV s<sup>-1</sup>.



**Abb. 4-116** Strom-Spannungscharakteristiken der Kammelektrodenzelle Au(LSMR)/YSZ/ Au(LSMR) im Spannungsbereich zwischen U = 0 mV und U = -700 mV im (a) binären 10 Vol. % O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> (b) binären 1000 ppm NO, N<sub>2</sub> und (c) ternären 1000 ppm NO, 10 Vol. % O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch bei 550 °C. Markiert sind die Nulldurchgänge, deren Umgebungen in (d) vergrößert dargestellt sind und die Existenz eines Mischpotenzials (U<sub>mix</sub> = - 27 mV) zeigen.

**Tab. 4-12.** Abhängigkeit einiger elektrischer Größen der Kammelektrodenzelle Au(LSMR)/ YSZ/Au((LSMR) von der Gaszusammensetzung bei 550 °C. Sie wurden aus den Abbildungen 4-115a bis d bestimmt. Die eingeklammerten Widerstandswerte folgen aus der Parallelschaltung der Widerstände bezüglich der binären Gasgemische.

Gas	$-U (I = 0 \mu A)$	I(U <sub>mix</sub> )	- U <sub>max</sub>	- I <sub>max</sub>	<b>R</b> <sub>max</sub>	R <sub>p</sub>
	mV	μA	mV	μA	kΩ	kΩ
O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>	10,8	- 0,255	256,9	3,61	71,2	63,7
NO, N <sub>2</sub>	36,0	+0,288	179,5	2,41	74,5	32,4
NO, O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>	26,8	+0,007	216,9	6,23	34,8	24,7
					(36,4)	(21,5)

Die Betrachtung der Widerstände  $R_p = \Delta U/\Delta I$  in der linaren Umgebung des Nulldurchganges und  $R_{max} = U_{max} / I_{max}$  in Tabelle 4-12 zeigt, der Widerstand bezüglich des ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisches entspricht näherungsweise der Summe der parallel geschalteten Widerstände bezüglich der binären Gasgemische NO, N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> (Werte in Klammern). Die O<sub>2</sub>-Konzentration ist im binären O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch um den Faktor 100 größer als die NO-Konzentration im binären NO, N<sub>2</sub> Gasgemisch. Doch die entsprechenden Ströme der Kammelektrodenzelle bei U = - 400 mV sind vergleichbar groß, wie es die Abb. 4-117 verdeutlicht. Der Strom I<sub>4</sub> = I<sub>O2 + NO</sub> bezüglich des ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisches ist größer als die Summe I<sub>3</sub> = I<sub>1</sub> + I<sub>2</sub> der Ströme I<sub>1</sub> = I<sub>NO</sub> und I<sub>2</sub> = I<sub>O2</sub> bezüglich der binären NO, N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemische:

$$I_{O2+NO} = I_{O2} + I_{NO} + \Delta I$$
(93)

mit  $\Delta I > 0 \ \mu A$  im Gegensatz zur Kammelektrodenzelle mit LSMR/YSZ Elektroden (Gl.(88)). Die Stromdifferenz bei U = - 400 mV zwischen den Strom-Spannungscharakteristiken für das ternäre NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> und das binäre O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch stimmt mit der NO-Strompulshöhe in der Strom-Antwort überein (Abbn. 4-117, 4-118). Für das NO-Signal gilt demnach

$$I_{NO} + \Delta I = I_{O2 + NO} - I_{O2}$$
(94)

In Anwesenheit von  $O_2$  wird das ursprüngliche NO-Signal  $I_{NO}$  des binären NO,  $N_2$  Gasgemisches um  $\Delta I$  verstärkt. Das NO wird also in Gegenwart von  $O_2$  zu NO<sub>2</sub> anodisch (oder auch auf der Kathode katalytisch) oxidiert und dieses wird wieder zu NO und  $O^{2-}$  kathodisch reduziert:

$$NO_2 + 2e (Au) = NO + O^{2-} (YSZ)$$
 (95)

welches wieder zu  $NO_2$  zu oxidert werden kann, womit der katalytische Zyklus geschlossen ist.



**Abb. 4-117** Ausschnitt aus den Strom-Spannungscharakteristiken (Abb. 4-115) im Grenzstrombereich kathodischer Prozesse in der Kammelektrodenzelle Au(LSMR)/YSZ/Au(LSMR) in verschiedenen Gasgemischen (mit N<sub>2</sub> als Trägergas) bei 550 °C, Volumenstrom: 200 ml min<sup>-1</sup>, Spannungsrate:  $0,5 \text{ mV s}^{-1}$ .

#### 4.2.10.2 Strom-Antwort im ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch

Zum Vergleich mit der Strom-Antwort der Kammelektrodenzelle LSMR/YSZ/LSMR mit der LSMR/YSZ Mischleiterelektrode wurde die Strom-Antwort der Kammelektrodenzelle Au(LSMR)/YSZ/Au(LSMR) mit der Au(LSMR)/YSZ Kompositelektrode unter den gleichen Bedingungen aufgenommen. Der Sauerstoff-Untergrundstrom steigt an und wird instationär, die NO-Stromsignale nehmen etwa um den Faktor 7 zu und sind stationär (Abbn. 4-109, 4-118).



**Abb. 4-118** Strom-Antwort der Kammelektrodenzelle Au(LSMR)/YSZ/Au(LSMR) auf eine Folge definierter, ternärer NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemische bei 550 °C. Volumenstrom:200 ml min<sup>-1</sup>, angelegte Spannung U = -400 mV.

Die Charakteristiken (Abbn. 4-119a, 4-120a), die aus der Stromantwort im ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch (Abb. 118) resultieren, ergeben die O<sub>2</sub>- und NO-Empfindlichkeiten der Zelle im ternären Gasgemisch 900 ppm NO, 10 Vol. % O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> zu S<sub>O2</sub> =  $y_*(I_{O2}/\phi_{O2}) = 0.9*0.963$   $\mu$ A/10 Vol. % O<sub>2</sub> = 0.0088 nA/ppm O<sub>2</sub> und S<sub>NO</sub> =  $x_*(I_{NO}/\phi_{NO}) = 0.64*3.329$  $\mu$ A/900 ppm NO = 2.3673 nA/ppm NO. Die NO-Empfindlichkeit der Zelle Au(LSMR)/YSZ/Au(LSMR) im ternären 900 ppm NO, 10 Vol. % O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch ist also 269 mal höher als deren O<sub>2</sub>-Empfindlichkeit.



**Abb. 4-119** NO-Charakteristiken der Kammelektrodenzelle Au(LSMR)/YSZ/Au(LSMR) in ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemischen bei 550 °C (a) in einfacher, (b) doppeltlogaritmischer und (c) linearisierter Darstellung.



**Abb. 4-120** O<sub>2</sub>-Charakteristik der Kammelektrodenzelle Au(LSMR)/YSZ/Au(LSMR) in binären O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemischen bei 550 °C in (a) einfacher und (b) doppeltlogarithmischer Darstellung.

Aus den doppeltlogarithmischen Auftragungen der NO-Charakteristiken und der O<sub>2</sub>-Charakteristik (Abbn. 4-119b, 4-120b) folgen die Potenzgleichungen

$$I_{NO}(\phi_{NO}) = A * \phi_{NO}^{2/3}$$
(96)

welche auch durch die linearisierte Darstellung bestätigt wird (Abb. 4-119c) und

$$I_{O2}(\phi_{O2}) = B * \phi_{O2}^{9/10}$$
(97)

und damit die scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten und Reaktionsordnungen, welche in der Tabelle 4-13 aufgeführt sind. Die über die O<sub>2</sub>-Konzentrationen gemittelte scheinbare Geschwindigkeitskonstante ist  $\langle k_{NO} \rangle = 13,2 * 10^{10} \text{ s}^{-1}$  und der Mittelwert der scheinbaren Reaktionsordnung beträgt  $\langle x \rangle = 0,64$ , was dem Wert 2/3 nahe kommt. Die scheinbare Geschwindigkeitskonstante der elektrochemischen O<sub>2</sub>-Reduktion lautet  $k_{O2} = 4,5 * 10^7 \text{ s}^{-1}$  und die scheinbare Reaktionsordnung y = 0,91.

**Tab. 4-13.** Scheinbare Geschwindigkeitskonstante  $k_{NO}$  und scheinbare Reaktionsordnung x der kathodischen NO-Reaktion an der porösen Au(LSMR)/YSZ Dickschichtelektrode im ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch für verschiedene O<sub>2</sub>-Konzentrationen bei 550 °C und U = - 400 mV.

O <sub>2</sub> Konz. Vol. %	$\frac{k_{NO}}{10^{10} \text{ s}^{-1}}$	Reaktions- ordnung x
1	8,8	0,69
5	17,7	0.60
10	13,0	0,64

Damit lautet die Sensorgleichung der Kammelektrodenzelle Au(LSMR)/YSZ/Au(LSMR)

$$I(\phi_{NO}, \phi_{O2}) = A_* \phi_{NO}^{2/3} + B_* \phi_{O2}^{9/10} + I_{00}.$$
(98)

Der Quotient  $\langle k_{NO} \rangle / k_{O2}$  beträgt rund 2930. Die kathodische NO-Reaktion läuft also an der Au(LSMR)/YSZ Elektrode wesentlich schneller ab als die elektrochemische O<sub>2</sub> Reduktion.

### 4.2.10.3 Resümee

Einerseits wurden Pt-Dickschichtpaste, Rh-Pulver, sodann noch ein weiteres Metallpulver M (M = Sn, Mn, Cr) von jeweils 10 Gew. % in die Au-Dickschichtpaste hinein gerührt. Andererseits wurde LSMR (cp) Pulver (5 Gew. %) in die Au-Dickschichtpaste hinein gerührt. Alle anderen Präparationsbedingungen (Siebdruck, Sintern, Elektrodenanordnung und –geometrie) waren gleich. Die Tabelle 4-14 fasst die sich daraus ergebenden Unterschiede für die kathodischen Reaktionen an den jeweiligen Kammelektroden in den ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemischen zusammen. Zum Vergleich sind die Werte für die LSMR/YSZ Mischoxid-Elektrode mit angegeben.

**Tab. 4-14.** Die scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten  $k_{O2}$ ,  $k_{NO}(\phi_{O2})$  und die scheinbaren Reaktionsordnungen y,  $x(\phi_{O2})$  der kathodischen O<sub>2</sub>- und NO-Reaktionen in Abhängigkeit vom Elektrodenmaterial der Kammelektrodenzelle im ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch. Die  $k_{NO}$ - und x-Werte sind für  $\phi_{O2}$ =10 Vol. % O<sub>2</sub> angegeben.

Elektrode	k <sub>O2</sub>	У	k <sub>NO</sub>	X	$k_{NO}/k_{O2}$	x / y	θ	-U
	$10^8  \mathrm{s}^{-1}$		$10^{10}  \mathrm{s}^{-1}$				° C	mV
RhPtAu	1,4	0,85	10,6	0,63	757	0,74	550	200
RhPtAu*	0,4	1	4,2	1	1050	1	600	400
MnRhPtAu	1,3	0,85	8,8	0,70	677	0,82	600	400
SnRhPtAu	12,0	0,62	9,5	0,71	79	1,15	600	400
CrRhPtAu	100,0	0,72	92,3	0,69	92	0,96	600	400
Au(LSMR)	0,4	0,91	13,0	0,64	3250	0,70	550	400
LSMR	72,0	0,33	1,6	0,56	2,2	1,70	550	400

\* Veränderte Zelle, Abschnitt 4.3.2

Die  $k_{NO}$ - und x-Werte der Au(LSMR)/YSZ Elektrode bei  $\vartheta = 550$  °C und U = -400 mV unterscheiden sich nicht stark von denen der RhPtAu/YSZ Elektrode bei  $\vartheta = 550$  °C und U = -200 mV. Die beiden Elektroden sind unter diesen Bedingungen praktisch gegeneinander austauschbar. Entscheidend wäre nun der Vergleich der Ansprechzeiten, die hier, apparativ bedingt, nicht bestimmbar waren. Am schnellsten laufen die O<sub>2</sub>-Reduktion und die NO-Reaktion an der CrRhPtAu/YSZ Elektrode ab. Am langsamsten verläuft die O<sub>2</sub>-Reduktion an der Au(LSMR)/YSZ Elektrode, welche damit das höchste  $k_{NO}/k_{O2}$ -Verhältnis erreicht. Die Tabelle 4-14 zeigt: die Metallzusätze zur RhPtAu/YSZ Elektrode beschleunigen die O<sub>2</sub>-Reduktion stärker als die NO-Reaktion und somit lässt sich das  $k_{NO}/k_{O2}$ -Verhältnis nicht weiter erhöhen, im Unterschied zum Mischoxid-Zusatz.

Für die hier gemessenen scheinbaren Aktivierungsenergien der kathodischen Prozesse an den Elektroden in den binären Gasgemischen NO, N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> gelten für die Au-Pt/YSZ Deposit-Elektrode, für die Multimetallgemisch-Elektroden und für die Oxidelektrode:  $E_A(NO) < E_A(O_2)$  (Tab. 4-15). In allen vier Zellen erfolgt die kathodische NO-Reaktion an den Elektroden in den binären NO, N<sub>2</sub> Gasgemischen schneller als die O<sub>2</sub>-Reduktion an den Elektroden in den binären O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemischen. Diese Tendenz wird auch durch die Zumischung von NO zum binären O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch beibehalten.

Für die Zelle RhPtAu/YSZ/RhPtAu gilt hingegen  $E_A(NO) \approx E_A(O_2) \approx 106$  kJ/mol, was auf der Gleichheit der Ströme im U = -10 mV Bereich des Polarisationswiderstands beruht (Abb. 4-61). Diese Gleichheit bedeutet auch, NO und O<sub>2</sub> werden dissoziativ adsorbiert. Der Ladungsdurchtritt an den daraus resultierenden adsorbierten O-Atomen sollte dann in beiden Fällen die gleiche Aktivierungsenergie besitzen. Denn diese sollte unabhängig von der Herkunft des O-Atoms sein (O<sub>2</sub>- oder NO-Molekül). Zudem kommt darin die katalytische Wirksamkeit des Rh-Zusatzes für die NO-Dissoziation zum Ausdruck.

Bei U = -1V beträgt die scheinbare Aktivierungsenergie für die Elektrode im binären NO,  $N_2$  Gasgemisch etwa 68 kJ/mol (elektrokatalytischer Effekt gemäss Gl. (7)).

**Tab. 4-15.** Aus den Arrhenius-Darstellungen bestimmte scheinbare Aktivierungsenergien für kathodische Prozesse an verschiedenen porösen Dickschichtelektroden in verschiedenen binären Gasgemischen.

Zelle	$E_A(N_2+O_2)$	$E_A(N_2+NO)$
	kJ / mol	kJ / mol
Au-Pt/YSZ/Pt	149	70
SnRhPtAu/YSZ/SnRhPtAu	139	68
CrRhPtAu/YSZ/CrRhPtAu	164	65
LSMR/YSZ/LSMR	123	82

# 4.3 Untersuchungen zum NO<sub>x</sub>-Sensor-Prototyp

# 4.3.1 Der ESC-Test: Motorbetriebsverhalten und Abgaszusammensetzung beim Dieselmotor

# 4.3.1.1 Das stationäre Motorbetriebsverhalten

Der Einfluss des stationären Motorbetriebes auf die qualitative und quantitative Abgaszusammensetzung kann durch den ESC-Test untersucht werden. Der *European Stationary Cycle* (ESC) Test ist ein im Jahr 1999 von der Europäischen Union beschlossener und im Jahr 2000 eingeführter, verbindlicher, normierter Abgastest für die Dieselmotoren von schweren Nutzfahrzeugen (Nfz) in Europa [189]. Im ESC-Test werden an einem Motorprüfstand (Dynamometer) 13 wohl definierte, stationäre Zustände bezüglich Drehmoment M und Drehzahl N des Dieselmotors (hier: Volvo D12) durchlaufen und jeder Zustand zwei Minuten lang gehalten (Abb. 4-121). Dies entspricht den vier M/N Motor-Kennlinien bei verschiedenen Laststellungen von 25 % bis 100 % (Abbn. 4-121, 4-122) [21].



Abb. 4-121 Der ESC-Test: der Dieselmotor eines Schwerlastfahrzeuges durchläuft 13 stationäre Testzustände bezüglich Drehmoment und Drehzahl und kehrt dann in den Ausgangszustand 1 zurück. In Abhängigkeit davon werden die Konzentrationen einzelner Abgaskomponenten, insbesondere HC, CO,  $NO_x$  und der Ruß-Partikel gemessen.

Während die Drehzahl über mehrere Testintervalle konstant sein kann, durchläuft das Drehmoment eine zeitliche Abfolge alternierend ansteigender und abfallender Werte. Es wird also bei steigender und fallender Last gemessen und damit das Fahrverhalten simuliert.



**Abb. 4-122** Die zeitlichen Verläufe von (a) Drehzahl und (b) Drehmoment beim ESC Test. Die Dauer eines stationären Testzustandes beträgt 2 Minuten. Es werden nach einem Vorlauf von 2 Minuten 13 normierte Testzustände durchlaufen.

## 4.3.1.2 Die chemische Rohabgas-Zusammensetzung

Die quantitative chemische Rohabgas-Zusammensetzung ist abhängig vom Motorbetriebszustand. Beim ESC-Test werden über die 13 Testintervalle, in denen jeweils ein bestimmter Motorbetriebszustand stationär eingestellt wird, folgende Rohabgaskomponenten gemessen:  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $C_3H_8$  als unverbrannter Kohlenwasserstoffanteil des Kraftstoffs, CO, NO<sub>x</sub> und NO (Abb. 4-123). Die Messung des Kohlenwasserstoffanteils (HC) erfolgt mit einem Flammenionisatiosdetektor (FID), die von CO/CO<sub>2</sub> mit einem NDIR-Fotometer und schließlich die von NO<sub>x</sub> mit einem Chemolumineszenzgerät. Die Konzentrationswerte sind voneinander nicht unabhängig, sondern bilden spezifische Konzentrationsmuster, die aus der Art des motorischen Verbrennungsprozesses resultieren und sich in der Laborapparatur Abb. 3-3 teilweise simulieren lassen (Abb. 4-125). Hier interessiert vor allem das (NO, O<sub>2</sub>) Konzentrationsmuster, das aus den Messungen in Abb. 4-123 a,b folgt und in Abb. 4-124 gezeigt wird.



**(b)** 

**Abb. 4-123** Die zeitlichen Verläufe der beim ESC-Test gemessenen Konzentrationen der Roh-Abgaskomponenten (a) Sauerstoff  $O_2$ , Kohlendioxid  $CO_2$ , (b) Propan  $C_3H_8$ , Kohlenmonoxid CO, Stickstoffmonoxid NO und der gesamten Stickoxide  $NO_x$  (mit x = 1 und x = 2) in Abhängigkeit vom Diesel-Motorbetriebszustand. Die Dauer eines stationären Testzustands beträgt 2 Minuten.



**Abb. 4-124.** Mit abnehmender  $O_2$ -Konzentration im Diesel-Rohabgas steigt dort die NO-Konzentration gemäß Abb. 4-123 an. Dabei streut das (NO,  $O_2$ ) Konzentrationsmuster um eine Gerade. Der Ausgangspunkt ist die  $O_2$ -Konzentration der Luft im Diesel-Motor außerhalb des Betriebs.

Das zeitliche NO-Konzentrationsprofil geht mit dem Drehmomentprofil direkt, das  $O_2$ -Konzentrationsprofil indirekt mit. Hohe, effektive Motorleistungen führen, unter steigendem  $O_2$ -Verbrauch, auch zu hohen NO- und  $NO_x$ -Emissionen.

Die Volumenströme am Gasmischstand im Labor wurden derart kalibriert, dass sie den jeweiligen stationären NO- und O<sub>2</sub>-Konzentrationen in Abb. 4-123 entsprechen. Der Gesamtvolumenstrom der so eingestellten ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemische betrug stets 100 ml/min. Die angegebenen Volumenströme beziehen sich auf eine O<sub>2</sub>-Flaschen-Konzentration von 100 % und eine NO-Flaschen-Konzentration von 2000 ppm. Bei der Einstellung der stationären Werte im Dosierungsprogramm (Abb. 4-125) wurde von den Extremwerten in Abb. 4-123 ausgegangen.

# 4.3.2 Das Laborverhalten der Zellen bei simulierter Abgaszusammensetzung nach dem ESC-Test

Die Stromantworten der Kammelektrodenzellen gehen zwar im wesentlichen mit den NO-Konzentrationsprofilen mit, jedoch stellt sich innerhalb eines Testintervalls von 2 Minuten noch nicht die volle stationäre NO-Konzentration an der Zelle ein. Vielmehr nimmt der Strom bei steigender NO-Konzentration über dem ganzen Testzeitintervall zu und bei sinkender NO-Konzentration über dem ganzen Testzeitintervall ab (Abb. 4-126). Deshalb entspricht der am Ende eines Testzeitintervalls gemessene Stromwert nicht dem vollen am Gasmischstand eingestellten, stationären NO-Konzentrationswert, sondern ist kleiner gemäß

$$I(\phi_{NO}) = I_{\infty}(\phi_{NO}) * [1 - \exp(-t/\tau)]$$
(99)

mit  $\tau$  als der Zeitkonstanten der Gesamtapparatur und  $I_{\infty}(\phi_{NO})$  als dem stationären Stromwert der Zelle. Trotzdem lassen die nach jeweils 2 Minuten nach der Konzentrationsänderung

gemessenen Stromwerte schon auf die Reihenfolge der NO-Empfindlichkeiten  $S_{NO} = dI/d\phi_{NO}$  der einzelnen Elektrodenmaterialien schließen:

RhPtAu/ScSZ > CrRhPtAu/YSZ > RhPtAu/YSZ > MnRhPtAu/YSZ > SnRhPtAu/YSZ (100)

Außer dem Ytrium stabilisiertem Zirconiumdioxid YSZ ist für Testzwecke auch das Scandium stabilisierte Zirconiumdioxid ScSZ wegen seiner höheren O<sup>2-</sup>-Ionenleitfähigkeit kurzzeitig als Festelektrolyt verwendet worden. Es zeigt sich, die NO-Empfindlichkeit der RhPtAu/YSZ Dickschichtelektrode kann sowohl durch Cr-Zusatz als auch durch Festelektrolytaustausch von YSZ durch ScSZ erhöht werden, während der Zusatz von Mn oder Sn die NO-Empfindlichkeit herabsetzt. Am geringsten geht die Stromveränderung mit der NO-Konzentrationsveränderung bei der Au(LSMR)/YSZ Elektrode mit (Abb. 4-127).



**Abb. 4-125** Dosierungsprogramm zur Simulation des (NO, O<sub>2</sub>) Konzentrationsmusters im Labor, das demjenigen im ESC-Abgastest entspricht.



Abb. 4-126 Strom-Antworten der Kammelektrodenzellen mit verschiedenen Multimetallgemischelektroden auf die ESC-Konzentrationsprofile nach Abb. 4-125 bei 600 °C, Volumenstrom 100 mlmin<sup>-1</sup>, angelegte Spannung: U = -400 mV,. A: SnRhPtAu, B: RhPtAu, C: MnRhPtAu, D: CrRhPtAu auf YSZ und E: RhPtAu auf ScYZ.



**Abb. 4-127** Strom-Antwort der Kammelektrodenzelle Au(LSMR)/YSZ/Au(LSMR) auf die ESC-Konzentrationsprofile nach Abb. 4-125 bei 600 °C, Volumenstrom: 100 ml min<sup>-1</sup>, angelegte Spannung U= - 400 mV.

Für ihre technische Anwendbarkeit im Sensorgehäuse ist die ursprüngliche Kammelektrodenzelle modifiziert worden: sie wurde von 25 mm auf 50 mm verlängert und die Leiterenden der Elektroden wurden zum Zwecke der Kontaktierung versilbert. Die Elektroden sind mit einer glaskeramischen Schutzschicht abgedeckt. Die Strom-Antwort einer solchen Zelle und die daraus folgenden Charakteristiken werden in Abb. 4-128 gezeigt. Es wurden wieder ternäre NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemische eingestellt, die dem Konzentrationsmuster im Dieselmotorabgas entsprechen. Jedoch wurden jetzt die einzelnen Gasgemische über ein jeweiliges Zeitintervall von 10 Minuten gehalten, so dass eine Äquilibrierung des Gasgemisches in der Messapparatur (Abb. 3-2) und damit die Einstellung stationärer Ströme an der Zelle (Abb. 3-1) möglich waren.

Für die gesamte Strom-Antwort der Zelle im ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch gilt:

$$I_{NO+O2} = [1 + (S_{O2}/S_{NO}) * (\phi_{O2}/\phi_{NO})] * S_{NO} \phi_{NO} + I_{00}$$
(101)

mit

$$S_{NO} = d(I_{NO+O2} - I_{O2}) / d \phi_{NO}$$
(102)

$$S_{O2} = d(I_{O2} - I_{N2}) / d \varphi_{O2}$$
(103)

als den entsprechenden Empfindlichkeiten der Zelle für NO und O<sub>2</sub>. Sie betragen S<sub>NO</sub> = 13,6 nA/ppm NO und S<sub>O2</sub> = 0,025 nA/ppm O<sub>2</sub> (Abb. 4-128b,c). Der Offset-Strom I<sub>00</sub> entspricht dem Untergrundstrom des NO- und O<sub>2</sub>-freien Gases. Das Verhältnis  $\phi_{O2}/\phi_{NO} >> 1$  von O<sub>2</sub>-und NO-Konzentration wird durch das Verhältnis der Empfindlichkeiten S<sub>O2</sub>/S<sub>NO</sub> = 0,0018 kompensiert, und es gilt näherungsweise

$$I_{NO+O2} \approx S_{NO} \,\phi_{NO} + I_{00}$$
 (104)

wie in Abb. 4-128b ersichtlich ist. Es ergibt sich eine annähernd lineare NO-Charakteristik, die von der  $O_2$ -Konzentration näherungsweise unabhängig ist [24].


Abb. 4-128 (a) Strom-Antwort der für den Einsatz im Sensor-Prototyp bestimmten modifizierten Kammelektrodenzelle RhPtAu/YSZ/RhPtAu im simulierten ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch bei 600 °C, Volumenstrom 100 ml min<sup>-1</sup>, angelegte Spannung U = - 400 mV, (b) NO-Charakteristik, (c) O<sub>2</sub>-Charakteristik.

Die Linearität der NO- und der O<sub>2</sub>-Charakteristik in den hier durchgemessenen Konzentrationsbereichen (x = y = 1) vereinfacht die Beziehungen zwischen den scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten und den Empfindlichkeiten gemäß den Gleichungen (64) und (70) zu  $k_{NO} = S_{NO}/2e$  und  $k_{O2} = S_{O2}/4e$ . Daraus folgen mit den Werten aus Abb. 4-128 die Werte  $k_{NO} = 4,2 * 10^{10} \text{ s}^{-1}$  und  $k_{O2} = 4 * 10^7 \text{ s}^{-1}$  und mit ihnen der Quotient  $\chi = k_{NO}/k_{O2} = 1050$ (Tab. 4-14). Demnach sind für die Einstellung hoher  $\chi$ -Werte neben der stofflichen Zusammensetzung der Elektrode auch die Betriebsbedingungen der Zelle wichtig.

#### 4.3.3 Der Prototyp eines amperometrischen Hochtemperatur-NO<sub>x</sub>-Gassensors

Die Problematik beim Übergang von der Zelle in der Labor-Apparatur zur Zelle im Gassensor-Prototypen folgt aus dem Vergleich Laborgas/Dieselmotorabgas in der unten angeführten Tabelle:

Laborgas	Dieselmotorabgas	
Definierte Zusammensetzung	Undefinierte Zusammensetzung	
Konstante Temperatur	Schwankende Temperatur	
Geringe, konstante	Hohe, wechselnde	
Strömungsgeschwindigkeit	Strömungsgeschwindigkeit	
Verunreinigungen durch	Verunreinigungen durch	
Ausheizungseffekte gering	Ausheizungseffekte hoch	

Tab. 4-16. Vergleich: Laborgas / Dieselmotorabgas.

Deshalb bestand die Grundidee der hier verfolgten Prototyp-Entwicklung darin, das Sensorgehäuse und möglicherweise auch die elektrochemische Zelle so zu gestalten, dass sich das Dieselmotorabgas weitgehend wie das Laborgas verhält. Dabei wurde angestrebt, die Labor-NO-Charakteristik der Zelle durch ihren Einbau in ein Sensorgehäuse so wenig wie möglich zu beeinträchtigen.

#### 4.3.3.1 Aufbau und Test des Prototypen im Labor

Bei den bisher beschriebenen Messungen im Labor befand sich die Zelle in einem horizontal gelagerten Quarzrohr innerhalb eines elektrischen Rohrofens, wo sie von einem mit konstanter Strömungsgeschwindigkeit und konstanter Gastemperatur laminar strömenden Gas parallel angeströmt wurde (Abb. 3-2). Für diese Konfiguration wurden die Strom-Antworten und die entsprechenden Charakteristiken der Zelle gemessen. Es stand das elektrochemische Verhalten der Zelle im Vordergrund. Bei der Überführung der Zelle in den Sensor-Prototypen wurden noch andere Gebiete, wie die Aufbau- und Verbindungstechnik (AVT), die Strömungs-, und die Regelungstechnik berührt, und es interessierten vor allem die Veränderungen der Strom-Antwort und der Charakteristiken durch technisch oder auch chemisch bedingte "Übertragungsverluste"

Für den Einsatz der Zelle im realen Motorabgas mit seinen schwankenden Temperaturen ist die Beheizung der Zelle auf eine schnell nachregelbare, konstante Betriebstemperatur notwendig, die eine optimale  $O^{2^{-}}$ -Ionen-Leitfähigekeit des Festelektrolyten gewährleistet ( $9 \ge 550$  °C). Die Beheizung der Zelle kann sowohl direkt als auch indirekt erfolgen. Beide Wege wurden hier beschritten. Für die direkte Beheizung wurde auf der Unterseite eines Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Plättchens der mäanderförmige Heizer aus einer Pt-Dickschicht, auf der oberen Seite das Pt-Dickschicht-Thermoelement aufgedruckt. Beide Komponenten waren jeweils mit einer isolierenden Glasschicht abgedeckt. Auf dem Thermoelement lag, durch die Glasschicht getrennt, die Zelle auf, die mit den Leiterbahnen auf dem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Plättchen kontaktiert wurde, das zugleich als Zellträger diente, der in die Kappe des aus einem Edelstahlrohr bestehenden Sensorgehäuses eingekittet war. Der Temperaturfühler lieferte die Ist-Temperatur an einen

Regler, der dann das Heizgerät so einstellte, dass die Soll-Temperatur eingehalten wurde. Für Testzwecke wurde der komplette Sensor in eine Strömungsmesszelle aus Edelstahl so eingeschraubt, dass die Zelle, wie in der Nfz-Abgasanlage, senkrecht angeströmt wurde, (Abb. 4-130).

Bei dieser direkten Beheizung der Zelle im Sensorgehäuse fiel das NO-Stromsignal etwa auf den hundertsten Anteil ab. Die möglichen Gründe dafür wären die Vergiftung der Elektroden durch aus dem Sensorgehäuse und aus dem Zellhalter ausgeheizte Materialien, die NO-Zersetzung an der Edelstahl-Gehäusewand (sie enthält Cr und V) und möglicherweise ungünstige Strömungsverhältnisse im Sensorgehäuse, die zu einem zu langsamen Gasaustausch führen können.

Deshalb wurde auch der zweite Weg, die indirekte Zellbeheizung, beschritten. Den daraus folgenden Sensor-Prototyp veranschaulicht Abb. 4-129. Hier befindet sich die verlängerte Zelle in einem Quarzröhrchen und ist wie dieses, direkt in der Sensorgehäusekappe eingekittet. In dem Bereich, wo sich die Elektroden befinden, ist das Quarzröhrchen von einer Heizspule aus Kanthaldraht (FeCrAl Legierung) umwickelt, hinter der sich der Temperaturfühler (Typ K) befindet. Dies entspricht einem miniaturisierten Laboraufbau im Sensorgehäuse. Damit entfällt die mit der direkten Beheizung der Zelle verbundene Aufbau- und Verbindungstechnik (AVT). Die Heizspannung beträgt etwa 25 V und kann beim mobilen Einsatz an einer Autobatterie abgegriffen werden. Die Sensor-Elektroden (RhPtAu/YSZ) sind mit einer glaskeramischen Schutzschicht abgedeckt.



**Abb. 4-129** Schematische, vergrößerte Darstellung des Aufbaus des Prototyps eines amperometrischen NO<sub>x</sub>-Gassensors unter Verwendung der modifizierten Kammelektrodenzelle (Abb. 3-2) für die NO-Bestimmung in Gasen mit O<sub>2</sub>-Überschuss.

Das Quarzröhrchen innerhalb des Edelstahlrohres teilt das in den Sensor einströmende Gas in zwei Anteile auf: in den einen, der die Gehäusewand berührt, was bei den hohen Temperaturen zur Verunreinigung und NO<sub>x</sub>-Zersetzung führen kann und in den anderen Anteil, der keinen Kontakt zur Gehäusewand hat. Damit wird der NO<sub>x</sub>-Zersetzung und der Elektrodenvergiftung durch möglicherweise aus der Gehäusewand ausgeheizte Stoffe vorgebeugt. Die Heizspannung wird über einen Heizerregler mittels Thermoelement so eingeregelt, dass die Betriebstemperatur des Sensors konstant bleibt.

Auf der Rückseite der NO<sub>x</sub>-Zelle lässt sich bei Bedarf ein planarer O<sub>2</sub>-Sensor anbringen. Dieser ermöglicht es, den O<sub>2</sub>-Anteil am NO<sub>x</sub>-Signal herauszurechnen.



**Abb. 4-130** Schematische, vergrößerte Darstellung der Sensor-Testzelle im Labor für den Prototyp des amperometrischen NO<sub>x</sub>-Sensors (Abb. 4.129). Das Sensorgehäuse wird senkrecht zur Gasströmungsrichtung in die Strömungsmesszelle aus Edelstahl eingeschraubt.

4.3.3.2 Die Strom-Antwort des Prototyps im ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch

Die Aufnahme der Strom-Antwort des NO-Gassensor-Prototyps erfolgte in der oben beschriebenen Strömungsmesszelle (Abb. 4-130). Das NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Konzentrationsmuster entspricht dem eines Dieselmotor-Abgases (Abb. 4-124).



**Abb. 4-131** Strom-Antwort der modifizierten Kammelektrodenzelle RhPtAu/YSZ/RhPtAu im Gehäuse des Prototyps des amperometrischen NO-Gassensors aus Abb. 4-129 für die NO<sub>x</sub>-Bestimmung in Gasen mit O<sub>2</sub>-Überschuss.

In Abb. 4-132 ist das Gesamtstrom-Signal über der NO Konzentration im ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch für die drei verschiedenen O<sub>2</sub>-Konzentrationen aufgetragen. Aus den Achsenabschnitten der Geraden folgt die O<sub>2</sub> Charakteristik, die noch einen hohen Untergrundstrom von  $I_{00} = 21 \ \mu$ A als Offset-Strom enthält (Abb. 4-133). Die Veränderungen im Vergleich zur Zelle ohne Gehäuse gehen aus der Tabelle 4.17 hervor:

**Tab. 4-17.** Vergleich des RhPtAu/YSZ/RhPtAu Zellverhaltens mit und ohne Gehäuse in ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemischen.

Gehäuse	$S_{NO}$ / nA ppm <sup>-1</sup>	$S_{02}$ / nA ppm <sup>-1</sup>	S <sub>NO</sub> / S <sub>O2</sub>		U / mV
ohne	17,6	0,025	704	600	- 400
mit	10,2	0,114	90	680	- 400

Hierbei sind die NO-Empfindlichkeiten  $S_{NO}$  auf die Konzentrationen von 11 Vol. % O<sub>2</sub> und  $10^3$  ppm NO bezogen und die O<sub>2</sub>-Empfindlichkeiten S<sub>O2</sub> den entsprechenden linearen O<sub>2</sub> Charakteristiken entnommen worden.



**Abb. 4-132** Gesamtstrom der modifizierten Kammelektrodenzelle RhPtAu/YSZ/RhPtAu im Gehäuse des Prototyps des amperometrischen NO-Gassensors in Abhängigkeit von der NO-Konzentration bei verschiedenen O<sub>2</sub>-Konzentrationen im ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch. (Werte aus Abb. 4-131).



**Abb. 4-133** O<sub>2</sub>-Charakteristik der modifizierten Kammelektrodenzelle RhPtAu/YSZ/RhPtAu im Gehäuse des Prototyps des amperometrischen NO-Gassensors im binären O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch (Werte aus Abb. 4-132).



**Abb. 4-134** Untergrundkorrigierte NO-Charakteristiken der modifizierten Kammelektrodenzelle RhPtAu/YSZ/RhPtAu im Gehäuse des Prototyps des amperometrischen NO-Gassensors in Abhängigkeit von der O<sub>2</sub>-Konzentration im ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch (Werte aus Abb. 4-132).

Die erhöhte Betriebstemperatur im Prototypen bewirkt zwar noch eine gute NO-Empfindlichkeit, jedoch schon eine zu hohe O<sub>2</sub>-Empfindlichkeit. Die O<sub>2</sub>-Abhängigkeit des NO-Sensorsignals ist nun nicht mehr vernachlässigbar (Abb. 4-132) und muss durch eine geeignete elektronische Signalverarbeitung herausgerechnet werden (smart sensor). Dies erfordert die Kenntnis der O<sub>2</sub>-Charakteristik (Abb. 4-133).

Bei hohen O<sub>2</sub>-Konzentrationen ( $\geq$  10 Vol. %) wird die NO-Empfindlichkeit unabhängig von der O<sub>2</sub>-Konzentration (Abb. 4-134), wie etwa in Abb. 4-128 b. Offensichtlich liegt dann eine gesättigte Sauerstoff-Adsorptionsschicht vor, und das NO kann, so es nicht katalytisch zerfällt, vollständig zu NO<sub>2</sub> oxidiert und dieses in der DPG elektrochemisch reduziert werden.

Das gemessene Sensorstromsignal setzt sich nach Abb. 4-131 additiv zusammen aus:

$$I_{ges} = I_{NO} + I_{O2}$$
 (105)

Daraus folgt mit der O<sub>2</sub>-Charakteristik

$$I_{NO} = I_{ges} - I_{O2} = I_{ges} - S_{O2} \phi_{O2} - I_{00}$$
(106)

die Luftkalibrierung

$$I_{NO} = I_{Luff} - S_{O2} \phi_{O2,Luff} - I_{00} = 0$$
(107)

Mit dem jeweils aktuell gemessenen "Luftwert"  $I_{Luft}$  und der gespeicherten  $O_2$ -Empfindlichkeit  $S_{O2}$  berechnet die Auswerteelektronik des Sensor-Prototyps die  $O_2$ -Charakteristik und somit durch deren Subtraktion vom aktuell gemessenen Gesamtwert das NO-Signal. Die aktuelle  $O_2$ -Konzentration wird von der  $\lambda$ -Sonde, die auch bereits bei Dieselmotoren verwendet wird, ermittelt:

$$\varphi_{O2} = \varphi_{O2,Luft} * \exp[(4F/RT) * U_{\lambda}]$$
(108)

Mit ihr lautet das NO-Stromsignal

$$I_{NO} = I_{ges} - S_{O2} \phi_{O2,Luft} * exp[(4F/RT) * U_{\lambda}] - I_{00}$$
(109)

und die Spannungswandlung -im einfachsten Fall über einen Widerstand R- ergibt über

$$R*I_{NO} = R*I_{ges} - R*S_{O2} \phi_{O2,Luft} * exp[(4F/RT) * U_{\lambda}] - R*I_{00}$$
(110)

als Ausgangssignal schließlich das NO-Spannungssignal

$$U_{\rm NO} = U_{\rm ges} - U_{\rm Luft} * \exp[(4F/RT) * U_{\lambda}] - U_{00}$$
(111)

im Bereich von 1V bis 10V, das über die Analogeingänge einer elektronischen Steuereinheit einem Aktuator (Harnstoff-Dotierventil oder Warnlämpchen) zur Verfügung steht.

In die entsprechende Rechenschaltung mit  $U_{NO}$  als Ausgangssignal sind als bekannte, feste Spannungswerte  $U_{Luft}$ ,  $U_{00}$  (aus dem Konstantenspeicher) und die jeweils aktuell gemessenen Spannungswerte  $U_{\lambda}$  der  $\lambda$ -Sonde und  $U_{ges}$  des Sensor-Prototypen als Eingangssignale einzugeben. Die Ausgangsspannung  $U_{NO}$  ist dann ein Maß für die Höhe der NO-Konzentration im Abgas. Wichtig für die Reproduzierbarkeit der Messung ist die Langzeitkonstanz der O<sub>2</sub>-Empfindlichkeit S<sub>O2</sub> der amperometrischen NO-Messzelle RhPtAu/YSZ/RhPtAu.

## **5** Diskussion

#### 5.1 Selektivitätsoptimierung der Elektrode durch Materialzusätze

Es war hier das Ziel, in strömenden, ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemischen mit O<sub>2</sub> im Überschuss die NO-Konzentration bei hohen Gas-Temperaturen ( $9 \ge 550$  °C) mit einer oxidkeramischen Festelektrolytzelle amperometrisch direkt zu messen, ohne vorher den Sauerstoff aus der Zelle auszupumpen, wie das üblicher Weise der Fall ist [27, 115, 209]. Dies bedeutet eine konstruktive Vereinfachung der Zelle. Das NO wird unter Einbeziehung katalytischer Reaktionen auf der Elektrodenoberfläche über die elektrochemischen Reaktionen an der Dreiphasengrenze (DPG) nachgewiesen. Wie schnell diese Reaktionen im Einzelnen ablaufen und inwieweit sie durch den auf der Elektrodenoberfläche und in der DPG anwesenden Sauerstoff gehemmt oder beschleunigt werden, hängt wesentlich von den verwendeten Elektrodenmaterialien ab. Diese bestimmen die Art und die Stärke der Wechselwirkung zwischen der Elektrodenoberfläche und der Adsorptionsschicht innerhalb und außerhalb der DPG. Deshalb sind die Elektrodenmaterialien so zu gestalten, die NO-Reaktionen werden beschleunigt und die O2-Reaktionen werden gehemmt. Der Quotient der scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten  $\chi = k_{NO}/k_{O2} >> 1$  oder, im Bereich der Sensorik, der Empfindlichkeitsquotient s = S<sub>NO</sub>/S<sub>O2</sub> >> 1 ist sehr viel größer als eins. Im experimentellen Teil wurde gezeigt, dies ist für die RhPtAu/YSZ Elektrode und für die Au(LSMR)/YSZ Elektrode bei geeigneten Betriebsbedingungen der Zelle möglich (Tab. 4-14). Dabei ist die elektrochemische NO-Reaktion der Signalgeber. Die elektrochemische O<sub>2</sub>-Reduktion erzeugt als Stör-Reaktion das Stör-Signal. Dieses ist entweder durch die Hemmung der O<sub>2</sub>-Reduktion über Materialzusätze zur Elektrode zu unterdrücken oder bei bekanntem, reproduzierbarem Verlauf mittels geeigneter Rechenschaltungen aus dem Gesamtsignal herauszurechnen.

#### 5.2 Modelle der porösen Multikomponenten-Dickschichtelektrode

An der porösen Pt/YSZ Kathode in binären NO, N2 Gasgemischen sind die Strom-Spannungscharakteristiken zu denen für binäre O2, N2 Gasgemische isomorph (Abb. 4-8). Das deutet auf eine zumindest teilweise katalytische NO-Zersetzung hin, der Stickstoffgehalt steigt im Gasgemisch an, was von anderen Autoren auch gemessen wurde [134]. Damit wird der Einsatz der porösen Pt/YSZ Kathode als O<sub>2</sub>-Pumpelektrode in ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemischen fragwürdig, wenn nicht versucht wird, ihre NO-Querempfindlichkeit zu senken, wie beispielsweise durch den Zusatz von Gold, das bezüglich der NO-Zersetzung und der NO-Oxidation als katalytisch inaktiv gilt [27, 134]. Im Idealfall dürfen die Au-Atome nur die für die NO-Zersetzung wirksamen katalytischen Zentren an der Pt/YSZ Elektrode blockieren. Eine solche gezielte Blockade ist mit einer Au-Abscheidung auf Pt Einkristallen im 0,4 Monolagenbereich im Ultrahochvakuum möglich [206]. Es stellt sich auch die Frage nach der Unterscheidbarkeit der katalytischen Zentren für die NO-Dissoziation von denjenigen für die O<sub>2</sub>-Dissoziation an der Pt/YSZ Elektrode. Die hier versuchte Blockade von NO-Dissoziationszentren durch die in Abschnitt 4.1.2 beschriebene Au-Beschichtung der Pt/YSZ Dickschichtelektrode erweist sich selbst bei Depositschichtdicken im Nanometerbereich als zu grob. Denn es werden auch die katalytisch aktiven Zentren für die O<sub>2</sub>-Dissoziation zunehmend blockiert, weil die Dreiphasengrenze Gas/Au-Pt/YSZ und die Dreiphasengrenze Gas/Au/YSZ in den Poren der Au-Pt/YSZ Elektrode bei steigender Au-Depositschichtdicke mit Au-Atomen zuwachsen (Abb. 4-15).

Wie die hier beschriebenen Untersuchungen zeigen, setzen auch die, die NO-Querempfindlichkeit verringernden oxidischen Zusätze  $Ga_2O_3$  und  $ZrO_2$  zur Pt/YSZ Elektrode deren katalytische Aktivität bezüglich der O<sub>2</sub>-Reduktion zu stark herab (Abschnitte 4.1.3 und 4.1.4). Die hier untersuchten Deposit- und Kompositelektroden sind poröse Multikomponenten-Dickschichtelektroden. Um ihre Wirkungsweise in der amperometrischen Zelle zumindest ansatzweise qualitativ zu verstehen, wird zunächst die metallische Monokomponenten-Dickschichtelektrode Pt/YSZ betrachtet.

Die REM-Aufnahme der porösen Pt/YSZ Dickschichtelektrode zeigt ein zusammenhängendes, poröses Gebilde, bestehend aus durch den Sintervorgang zusammen gewachsenen Pt-Körnern, das auf dem YSZ Substrat haftet, dessen aufgerauhtes Gefüge durch die Poren der Pt-Dickschicht hindurch erkennbar ist (Abb.2-2). Die Pt/YSZ Elektrode besteht demnach aus drei Bereichen:

- dem Substrat abgewandten Bereich I mit der Pt/Gas Grenzfläche  $F_I$ , auf ihm finden die molekulare oder die dissoziative Adsorption und die daran anschließende Oberflächendiffusion statt,

- dem Substrat zugewandten Bereich II mit der Pt/YSZ Grenzfläche F<sub>II</sub>, dem Ort der Reaktionsschicht, der Raumladungszonen und der Doppelschichtkapazitäten, und

- dem Bereich III der Porenränder mit der Gesamtfläche  $F_{III} = a$ , deren Gesamtlänge die Länge der Dreiphasengrenze  $l_{DPG,ges}$  bildet. An ihr findet der Ladungsdurchtritt zwischen dem Adsorbat und Pt sowie der Übergang von O<sup>2-</sup>-Ionen in das YSZ Substrat hinein (an der Kathode) oder aus dem YSZ Substrat heraus (an der Anode) statt. Dieser Bereich III wird von zusammengesinterten Pt-Körnern aus dem Bereich II gebildet, die hier als "marginale" Körner oder Porenrand-Körner bezeichnet werden. Eine analoge Aufteilung gilt für die Au/YSZ Elektrode und für andere poröse Dickschichtelektroden.

Das Hineinmischen der Pt-Paste in die Au-Paste im Gew. %-Verhältnis von 10 zu 90 bewirkt eine Verteilung der Pt-Körner zwischen den Au-Körnern. Dabei sind im Idealfall die Pt-Körner über alle drei Elektrodenbereiche homogen verteilt. Jedoch bleiben die Pt-Körner nicht isoliert und von den Au-Körnern gut unterscheidbar ("Inseln"). Vielmehr setzt bereits bei der Sintertemperatur von 1000 °C das Schmelzen der Oberflächen der Au-Körner ein. Nach dem Abkühlen sind Au- und Pt-Körner von atomaren Au-Stufen, Ecken und Terrassen überzogen (Abb. 4-55). Vermutlich diffundieren während des Sinterns bei 1000 °C aus den von flüssigem Au überzogenen Pt-Körnern Pt-Atome in das Gold hinein und werden bei der Au-Rekristallisation in das Au-Gitter eingebaut. Allerdings scheinen sie an dessen Oberfläche nur noch wenig katalytische Wirkung zu entfalten, worauf die geringen Ströme an der PtAu/YSZ Elektrode hinweisen (Abb. 4-56). Der Au-Überzug wird also mit Pt-Atomen dotiert. An den Orten lokaler Dotierung ändert sich die Elektronenverteilung, -dichte und struktur, so dass lokal eine veränderte Wechselwirkung mit dem Adsorbat möglich wird. Während des Sinterns könnten auch Au-Atome auf Leerstellen in den Pt-Körnern diffundiert sein. Dies hängt ab von der Größe des Diffussionskoeffizienten für Au in Pt und von der Höhe der Temperatur.

Die oben beschriebenen Beobachtungen werden hier zu zwei einfachen Modellvorstellungen der porösen Dickschichtelektrode verallgemeinert, dem "Insel"-Modell und dem Dotierungsmodell. Beide Modelle benutzen im wesentlichen nur zwei Parameter: die Länge der Dreiphasengrenze (DPG) und die Austauschstromdichten der an der Dreiphasengrenze stattfindenden Ladungsdurchtritt-Prozesse. Der erste Parameter wird durch die Morphologie bestimmt, der zweite durch die Art der verwendeten Materialien (Metalle, Oxide, Gemische).

#### 5.2.1 Die Körner des Gemisches reagieren nicht miteinander - Das Insel-Modell

Ein Teil des Grundmaterials A der Dickschichtelektrode (hier Pt- oder Au-Körner) wird durch Fremdmaterial B ersetzt (etwa Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Körner). Die Körner des zugesetzten Fremd-Materials B verteilen sich dann, im Idealfall homogen, zwischen den Körnern des Grundmaterials A über alle drei Elektrodenbereiche und bleiben dort weitgehend isoliert, bilden "Inseln", die von den A-Körnern umgeben sind. Ein Beispiel für das Insel-Modell ist die Pt(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/YSZ Komposit-Elektrode (Abb. 4-26). Im Insel-Modell behalten die Körner von A und B ihre ursprünglichen Austauschstromdichten j<sub>0A</sub>, j<sub>0B</sub> in der Dreiphasengrenze bei, sie verändern sich durch die Mischung von B in A und durch das Sintern nicht, weil sie nicht miteinander reagieren. Dadurch ergeben sich die zwei verschiedenen Dreiphasengrenzen Gas/A/YSZ und Gas/B/YSZ von unterschiedlicher Länge in *einer* Elektrode: l<sub>DPG</sub> = l<sub>DPG,A</sub> + l<sub>DPG,B</sub>. An ihnen können die NO<sub>x</sub>- und O<sub>2</sub>-Durchtrittsreaktionen nun gemäß ihrer Austauschstromdichten verschieden ablaufen. Die Ströme an den beiden Dreiphasengrenzen addieren sich dann zum Gesamtstrom an der Elektrode.

Mit dem teilweisen Ersatz von Material A durch Material B wird aus der ursprünglichen Dreiphasengrenze Gas/A/YSZ mit der Gesamtlänge  $l_A$  ein Stück mit der Länge  $\Delta l$  heraus geschnitten und durch die Dreiphasengrenze Gas/B/YSZ mit der Länge  $l_B$  ersetzt, wobei  $l_B$  von  $\Delta l$  verschieden sein kann. Die Veränderungen im Strom beruhen dann auf diesen geometrischen Effekt, der sich durch die Konzentration von B in A und durch die Sintertemperatur steuern lässt (Abb. 4-28) und durch Gl.(43) im Abschnitt 4.1.3.1 beschrieben wird.

Im Gegensatz zum Inselmodell finden nach dem Dotierungsmodell durch die Vermischung der Einzelkomponenten während des Sinterns, beispielsweise durch Korngrenzendiffusion, Dotierungen statt. Diese führen zu veränderten Austauschstromdichten der dotierten Körner. Aus der Mischung gehen also Eigenschaften hervor, welche von denen der Einzelkomponenten abweichen.

#### 5.2.2 Die Körner des Gemisches reagieren miteinander - Das Dotierungsmodell

Wegen der Sinterbedingungen werden die Körner im Au-basierten Metallgemisch der Dickschichtelektrode (Au-Anteil ≥ 70 Gew. %) während der Abkühlung mit Au-Kristalliten überzogen, in welche die Atome der Fremdmetallkörner (Pt, Rh, Sn, Mn, Cr) hinein diffundieren und sich über die rekristallisierte Schicht verteilen können, falls die entsprechenden Korngrenzen-Diffusionskoeffizienten hoch genug, also die Aktivierungsenergien der Korngrenzendiffusion hinreichend klein sind. Die rekristallisierte Au-Schicht ist dann mit Fremd-Metallatomen dotiert. Beispiele hierfür sind die PtAu/YSZ, die RhPtAu/YSZ und die MnRhPtAu/YSZ Elektrode. Im ersten Fall wird die Au-Schicht mit Pt-Atomen im zweiten mit Pt- und Rh-, im dritten schließlich mit Pt-, Rh- und Mn-Atomen im unterschiedlichen Ausmaß gemäß der Diffusionskoeffizienten von Pt, Rh, Mn in Au dotiert. Dabei handelt es sich um lokale Verteilungen der Dotierungsatome: in der Nähe von Mn-Körnern wird die Mn-Atom-Dotierungsdichte in der Au-Schicht höher sein als etwa in der Nähe eines Rh-Korns, wo die Rh-Atom-Dotierungsdichte dominieren wird. Es liegt eine lokal dotierte Au-Rekristallisationsschicht vor. An den lokal dotierten Stellen unterscheiden sich die Elektronendichte und die Oberflächenstruktur von derjenigen nicht dotierter Stellen der miteinander verschmolzenen Au-Körner und wirken damit bezüglich vorgegebener Reaktionen katalytisch oder hemmend. Im Vergleich zur Au/YSZ Elektrode ändert sich durch die Metallzusätze die Austauschstromdichte in der DPG und wird dort infolge der lokalen Dotierung ortsabhängig.

Die Dotierung von Au mit anderen Metallen durch das Schmelzsintern kann neben den metallischen Au-Au-Bindungen zusätzlich auch Au-Pt, Au-Rh, Au-Sn, Au-Mn und Au-Cr-Wechselwirkungen, kurz Au-M-Wechselwirkungen, in der entsprechenden MRhPtAu/Gas Grenzfläche und in der Dreiphasengrenze Gas/MRhPtAu/YSZ erzeugen, die lokal verteilt sind und neben den Au-Au-Bindungen koexistieren. An diesen dotierten Stellen laufen dann O<sub>2</sub> und NO<sub>x</sub>-Adsorption/Desorption sowie die Oberflächendiffusion und der Elektronendurch-tritt in der Dreiphasengrenze verändert ab, weil sich die Aktivierungsenergien der entsprechenden Prozesse verändern. Lokal variieren die jeweiligen Geschwindigkeitskonstanten von Oberflächendiffusion und Ladungsdurchtritt im Vergleich zu denen der porösen Au/YSZ Dickschichtelektrode, die idealer Weise nur die Au-Au-Bindung enthält.

In der durch Metallzusätze M modifizierten Au/YSZ Elektrode können die Atomketten in der Dreiphasengrenze teilweise homogen sein (undotierte Abschnitte: AuAuAuAuAu...) teilweise heterogen (mit Fremdatomen M statistisch dotierte Abschnitte: AuMAuAuM...). Es bestehen dann zwei verschiedene Dreiphasengrenzen mit unterschiedlichen Längen und Austauschstromdichten.

Analog zur Au-Pt/YSZ Depositelektrode (Abschnitt 4.1.2) ist auch bei der auf das Fremdmetallkorn M aufgeschmolzenen Goldschicht denkbar, nicht das gesamte mit der YSZ-Oberfläche kontaktierte Fremdmetallkorn wird bis zur YSZ-Oberfläche hin vollständig mit Au überzogen und dieses eventuell mit M dotiert, so dass ausschließlich die Dreiphasengrenze Au(M)/M/YSZ entsteht, sondern nur ein Teil. Damit wird auch die partielle Ausbildung der Dreiphasengrenzen Gas/M/YSZ und Gas/M(Au)/YSZ möglich, und es können außer an Au und Au(M) auch direkt an M und M(Au) Reaktionen ablaufen, falls M mit Au-Atomen dotiert ist. Das mit Fremdmetallatomen M dotierte Au wird hier mit Au(M) und das mit Au-Atomen dotierte Fremdmetallkorn M mit M(Au) symbolisiert.

An *den* Stellen (Au, M, Au(M), M(Au)) in der Dreiphasengrenze, an denen die Durchtrittsreaktionen am schnellsten ablaufen, entstehen die größten Oberflächen-Konzentrationsgradienten und finden die höchsten Umsätze statt.

Die Veränderung der porösen Dickschichtelektrode durch Zusätze verändert auch die chemische Zusammensetzung der Dreiphasengrenze und ermöglicht so die Ausbildung neuer Übergangskomplexe bei den Elektronen-Durchtrittsreaktionen und damit veränderte Aktivierungsenergien und Geschwindigkeitskonstanten des Ladungsdurchtritts. So bewirkt die Zumischung von Pt zu Au nach Tabelle 4-5 eine Erhöhung der (scheinbaren) Geschwindigkeitskonstanten der NO-Reaktion

$$k_{\text{NO,CT}}^{PtAu} > k_{\text{NO,CT}}^{Au} > k_{\text{NO,CT}}^{Pt}$$
(110)

an der PtAu/YSZ Elektrode im ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch. Offenbar bilden sich an der Dreiphasengrenze dieser Elektrode Bereiche aus, an denen die NO-Reaktion schneller ablaufen kann als an den jeweiligen Dreiphasengrenzen der Au/YSZ oder Pt/YSZ Elektrode. Zudem gilt für den Durchtrittswiderstand der O<sub>2</sub>-Reduktion nach Tabelle 4-4

$$R_{O2,ct} \xrightarrow{RhPtAu} > R_{O2,ct} \xrightarrow{PtAu} > R_{O2,ct} \xrightarrow{Pt}$$
(111)

folglich

$$k_{O2,CT}^{RhPtAu} < k_{O2,CT}^{PtAu} < k_{O2,CT}^{PtAu} < k_{O2,CT}^{Pt}$$
(112)

und damit die gewünschte Gegenläufigkeit von NO- und  $O_2$ -Reaktionen an den entsprechenden Elektroden: gegenüber der einfachen Metallelektrode wird an der Metallgemischelektrode die  $O_2$ -Reduktion gehemmt und die NO-Reaktion beschleunigt.

Außerdem verändern die Zusätze die Morphologie und die Zusammensetzung der Elektrodenoberfläche und damit die lokalen Aktivierungsenergien der Oberflächendiffusion: da, wo bei der Au/YSZ Elektrode das  $O_{ad}$ -Atom oder das  $NO_{ad}$ -Molekül von Au-Atom zu Au-Atom "hüpfte", kann es beispielsweise bei der PtAu/YSZ Elektrode auch vom Au-Atom zum Pt-Atom "hüpfen" und von diesem zum nächsten Au-Atom oder zu einem weiteren Pt-Atom. Diese Heterogenität der Elektrode nimmt durch Zumischung von weiteren Stoffen zu. Damit wächst die Anzahl von Möglichkeiten der Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Gaskomponenten und der porösen Dickschicht-Elektrodenoberfläche einerseits und der DPG andererseits. Analog zur Durchtrittsreaktion sollte sich auch die Geschwindigkeitskonstante  $k_{SD}$  der Oberflächendiffusion (surface diffusion SD) zumindest lokal verändern.

Beide, Oberflächendiffusion und Ladungsdurchtritt sind aktivierte Prozesse. Für beide existieren Aktivierungsenergien, die in die jeweiligen Geschwindigkeitskonstanten k<sub>SD</sub> und k<sub>CT</sub> eingehen. Hier wird vorausgesetzt, der Ladungsdurchtritt ist der langsamste Prozess und deshalb könnte die Oberflächendiffusion im gemessenen Stromsignal höchstens in der elektrochemischen Reaktionsordnung zum Ausdruck kommen (als vorgelagerte Reaktion in einem komplizierten Reaktionsmechanismus). Analoge Betrachtungen gelten für die O<sub>2</sub>-Reduktion. Der Prozess der Oberflächendiffusion eines adsorbierten Moleküls oder eines adsorbierten Atoms umfasst den alternierenden, konsekutiven Wechsel von Adsorptions- und Desorptionsschritten des Moleküls entlang eines Pfades in die entgegengesetzte Richtung eines Oberflächen-Konzentrationsgradienten. Dieser wird durch den ständigen Verbrauch der Ad-Moleküle und Ad-Atome an der DPG erzeugt und aufrecht erhalten. Werden Adsorptions- oder Desorptionsenergien durch Dotierungen erhöht oder verringert, so wird die Oberflächendiffusion auf der Elektrode dementsprechend gehemmt oder beschleunigt.

Die wesentlichen Prozesse bei einer Zelle ohne Diffusionsbarriere sind Adsorption der Reaktionsedukte aus der und Desorption der Reaktionsprodukte in die Gasphase, sowie die Oberflächendiffusion ( $k_{SD}$ ) auf der porösen Dickschichtelektrodenoberfläche zur Dreiphasengrenze (DPG) hin und der Ladungsdurchtritt ( $k_{CT}$ ) an der DPG. Zusätzlich zu diesen Prozessen, von denen jeder durch entsprechende Materialzusätze katalysiert oder gehemmt werden kann, können noch heterogene, katalytische Reaktionen zwischen den adsorbierten Gaskomponenten auftreten, wie hier zwischen adsorbiertem Sauerstoff und adsorbiertem NO. Das Verhältnis  $k_{SD}/k_{CT}$  bestimmt den Verlauf der Strom-Spannungscharakteristiken [192].

#### 5.3 Die Sensorgleichung der Kammelektrodenzelle

5.3.1 Abhängigkeit der Parameter der Sensorgleichung vom Elektrodenmaterial und ihre Deutung

Im ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch mit O<sub>2</sub>-Überschuss setzt sich gemäß den Messungen der Strom-Zeitkurven die Stromantwort der Kammelektrodenzelle (KEZ)

$$I(\phi_{NO}, \phi_{O2}, U, T, ...) = I_{NO}(\phi_{NO}, U, T) + I_{O2}(\phi_{O2}, U, T) + I_{N2}(U, T)$$
(113)

aus den drei Anteilen zusammen:

$$I_{NO}(\phi_{NO}, U, T) = A(\phi_{O2}, U, T) * \phi_{NO}^{x}$$
(114)

für die durch NO-Zumischung bedingte Stromzunahme I<sub>NO</sub> (Pulshöhe),

$$I_{O2}(\varphi_{O2}, U, T) = B(U, T) * \varphi_{O2}^{y}$$
(115)

für die durch O2-Zumischung bedingte Stromzunahme IO2 (Stufenhöhe) und

$$I_{N2}(U, T) = I_{00}$$
(116)

als Grundstrom im Stickstoff in Abwesenheit von O<sub>2</sub> und NO in der Gasphase ("Offset"). Damit lautet die experimentell gefundene allgemeine Sensorgleichung (sensing characteristic) für die Kammelektrodenzelle im ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch

$$I(\phi_{NO}, \phi_{O2}, U, T, ...) = A(\phi_{O2}, U, T) * \phi_{NO}^{x(\phi O2)} + B(U, T) * \phi_{O2}^{y} + I_{00}$$
(117)

mit den Exponenten  $x \le 1$ ,  $y \le 1$  und den Präfaktoren A und B, welche die Ströme für  $\phi_{NO} = 1$  ppm NO und  $\phi_{O2} = 1$  ppm O<sub>2</sub> darstellen. Die Bedeutung der Exponenten und Präfaktoren sowie des Offset-Terms von Gl. (117) wird nun, soweit dies nicht schon in Kapitel 4.2 für die einzelnen Zellen geschehen ist, im folgenden diskutiert.

#### 5.3.2 Deutung des Offset-Terms

Der Offset-Term beschreibt neben den elektrischen Phänomenen der Zelle und des Schaltkreises das hier interessierende Verhalten der Zelle im N<sub>2</sub> als dem Trägergas der untersuchten binären und ternären Gasgemische. Bereits die gassymmetrische Zelle N<sub>2</sub>, X/YSZ/X, N<sub>2</sub> (mit X als porösem Dickschichtelektrodenmaterial) zeigt schon bei geringen Spannungen Ströme, die mit zunehmender Spannung ansteigen und von der Gastemperatur abhängig sind. Die Arrhenius-Darstellung der Temperaturabhängigkeit dieser Ströme ergibt Geraden, aus deren Steigungen scheinbare Aktivierungsenergien bestimmbar sind. Diese wurden hier für einige metallische Elektrodenmaterialien bestimmt und sind in Tabelle 5-1 aufgeführt.

Elektrodematerial X	Scheinbare Aktivierungsenergie / kJ/mol
Pt	90
Au	101
Au-Pt Deposit	88
RhPtAu	110

**Tab. 5-1.** Scheinbare Aktivierungsenergien von porösen Dickschichtelektroden X/YSZ im Trägergas N<sub>2</sub> (Reinheitsgrad: 99,999%).

Demnach findet bereits in bloßer Gegenwart von  $N_2$  ein aktivierter Elektrodenprozess statt. Da die scheinbare Aktivierungsenergie in der Größenordnung der Aktivierungsenergie der O<sup>2-</sup>-Ionen-Eigenleitung von YSZ liegt (ca. 80 kJ/mol [196, 197]), bietet sich die folgende Erklärung an. Fast unabhängig vom Elektrodenmaterial werden unter dem äußeren elektrischen Feldeinfluss und geringem O<sub>2</sub>-Partialdruck (ppm-Bereich im N<sub>2</sub>) an der Anode O<sup>2-</sup>-Ionen aus dem YSZ Gitter ausgebaut und dort elektrochemisch oxidiert. Der ausgebaute Sauerstoff diffundiert durch die Gasphase (bei nicht zu hohen Strömungsgeschwindigkeiten des Gases) zur Kathode hin, wo er elektrochemisch reduziert und wieder ins YSZ eingebaut wird. Damit wäre der Stromkreis geschlossen. Dies würde auch erklären, weshalb der Sauerstoff nicht verbraucht wird und folglich der Untergrundstrom zeitlich konstant bleibt. Andere Autoren interpretieren ihre an der Pt/YSZ Elektrode in N<sub>2</sub> aufgenommenen zyklischen Voltamogramme als Reduktion bzw. Oxidation des in der Elektrode verbliebenen Restsauerstoffs [198]. Denn Platin kann unterhalb seiner Oberfläche Sauerstoff (sub-surface oxygen) enthalten [199]. Zudem kann der Sauerstoff in die Grenzfläche zwischen Elektrode und Festelektrolyt hinein kriechen und dort gespeichert werden [200].

#### 5.3.3 Deutung und Vergleich der Exponenten

Nach den Gleichungen Gl.(114) und Gl.(115) sind die (untergrundkorrigierten) NO- bzw. die O<sub>2</sub>-Charakteristiken der verschiedenen Zellen durch Potenzgleichungen beschreibbar. Die Exponenten x und y in den Charakteristiken sind als scheinbare Reaktionsordnungen Ausdruck der Reaktionsmechanismen der heterogenen NO- und O<sub>2</sub>-Reaktionen an der Elektrode. Diese hängen vom Elektrodenmaterial ab. Die Beimischung anderer Metalle oder Mischoxide zum Gold kann auf veränderte Exponenten in den Charakteristiken führen. Dabei hängt der Exponent der NO-Charakteristik x noch von der O<sub>2</sub>-Konzentration im ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch ab. Dies wird hier auf die Wechselwirkung zwischen adsorbiertem NO und adsorbiertem Sauerstoff zurückgeführt, welche ebenfalls vom Elektrodenmaterial abhängig und bereits diskutiert worden ist (Abschnitte 4.2.6.6, 4.2.8.7). Die Veränderung der Exponenten wird hier als Änderung im Reaktionsmechanismus gedeutet.

Die Tabelle 5-2 zeigt, wie die metallischen Materialzusätze zur Au/YSZ Dickschichtelektrode die Exponenten in den NO- und O<sub>2</sub>-Charakteristiken der Zellen verändern. Wird die Pt-Dickschichtpaste mit der Au-Dickschichtpaste im Gewichtsverhältnis 10/90 gemischt, so beträgt der Exponent der NO-Charakteristik etwa x = 1/2. Dieser Exponent erhöht sich auf etwa x = 2/3 wenn in die PtAu-Paste Rh-Pulver im Gewichtsverhältnis von 10/10/80 hinein gemischt wird. Der Zusatz von Rh zur PtAu-Mischung verändert also den NO-Reaktionsmechanismus. Der weitere Zusatz von Sn, Mn oder Cr-Pulver zur RhPtAu-Paste in den jeweiligen Verhältnissen von 10/10/10/70 erhöht den Wert des Exponenten um jeweils etwa 10 %. Alle diese Metall-Zusätze haben, unter sonst gleichen Sinter- und Betriebsbedingungen wie Spannung, Temperatur, O<sub>2</sub>-Konzentration, auf den NO-Reaktionsmechanismus etwa den gleichen Einfluss. Der Zusatz von Rh zu Pt wird hier nicht betrachtet, weil er in der Literatur hinreichend bekannt ist [27, 109, 209].

In der Tabelle Tab. 5-2 sind insbesondere drei Elektrodenarten aufgeführt:

#### 1. Die Au-basierte Dickschichtelektrode in der Kammelektrodenzelle (Nr. 2 - Nr. 8)

Während das NO-Verhalten mit Ausnahme der PtAu/YSZ Elektrode ziemlich einheitlich ist, ist das O<sub>2</sub>-Verhalten etwas differenzierter. Der Exponent der O<sub>2</sub>-Charakteristik der RhPtAu/YSZ Elektrode ändert sich durch den Zusatz von Cr oder Sn stärker als durch den Zusatz von Mn. Da dies auch für die (Misch-) Oxidelektrode gilt und alle diese Elektroden Rh enthalten, ist anzunehmen, dass das Rhodium das O<sub>2</sub>-Verhalten der Elektrode bestimmt und dieses durch den Sn- und durch den Mn-Zusatz beeinflusst wird. Das Mn-Korn im Metallgemisch mit Pt-, Rh- und Au-Körnern wirkt offenbar anders auf die O<sub>2</sub>-Reduktion ein, als das im Mischoxidkristall eingebaute Mn<sup>2+</sup>-Ion, welches über die O<sup>2-</sup>-Leerstellen an der Kristall-oberfläche wirkt.

Nr.	Zelle ohne DFB *	X NO	y 02
1	Pt / YSZ / Pt	0,75	-
2	PtAu / YSZ / PtAu	0,47	-
3	RhAu / YSZ / RhAu	0,63	-
4	RhPtAu / YSZ / RhPtAu	0,63	0,88
5	Sn RhPtAu / YSZ / SnRhPtAu	0,71	0,62
6	Mn RhPtAu / YSZ / MnRhPtAu	0,70	0,85
7	Cr RhPtAu / YSZ / CrRhPtAu	0,69	0,72
8	Au(LSMR) / YSZ /Au(LSMR)	0,64	0,91
9	LSMR / YSZ / LSMR	0,56	0,33
	Zelle mit DFB **		
10	LGC / YSZ / LGC	1,00	1,00
11	$Pt(Ga_2O_3) / YSZ / Pt(Ga_2O_3)$	1,00	- 0,24
12	Pt(ZrO <sub>2</sub> ) / YSZ / Pt	1,00	0,50

**Tab. 5-2.** Die aus den untergrundkorrigierten NO- und entsprechenden  $O_2$ -Charakteristiken bestimmten Exponenten  $x_{NO}$  und  $y_{O2}$  in Abhängigkeit vom Elektrodenmaterial der Zelle.

\* im ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch mit 10 Vol. % O<sub>2</sub>, \*\* im binären NO, N<sub>2</sub> Gasgemisch

#### 2. Die Mischoxid / YSZ Dickschichtelektrode (Nr. 9, 10):

Die Kammelektrodenzelle LSMR/YSZ/LSMR (Zelle Nr. 9) enthält als Elektrodenmaterial das mit Rh dotierte Lanthan-Strontium-Manganit LSM, welches ein p-halbleitendes Mischoxid mit Perowskit-Struktur ist. Die Exponenten der Sensorgleichung dieser Zelle weichen von denen der Kammelektrodenzelle RhPtAu/YSZ/RhPtAu (Zelle Nr. 4) signifikant ab. Wegen der unterschiedlichen Kristallit-Strukturen und Leitungsbänder gelten in beiden Zellen in Gegenwart ternärer NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemische verschiedene Reaktionsmechanismen. Dieser Unterschied in den Exponenten wird weitgehend aufgehoben, wenn das LSMR der Au/YSZ Elektrode im Gewichtsverhältnis 5:95 beigemischt wird (Zelle Nr. 8). Bezüglich der Reaktionsmechanismen sind die Metallzusätze Pt und Rh zur Au/YSZ Dickschichtelektrode durch den Perowskit-Zusatz LSMR ersetzbar.

Mit der Zelle LGC/YSZ/LGC werden Diffusionsgrenzströme gemessen. Deshalb betragen die Exponenten in den Charakteristiken x = y = 1.

#### 3. Pt-basierte Metalloxid / YSZ Komposit Elektroden (Nr. 11, 12):

Bei gleicher Zusammensetzung von Arbeits- und Gegenelektrode gelten für die O<sub>2</sub>-Konzentrationsabhängigkeit des Zellstroms I( $\varphi_{O2}$ ) und für diejenige der elektronischen Leitfähigkeit des Metalloxids der Elektrode  $\sigma(\varphi_{O2})$  analoge Potenzgleichungen:

$$I(\phi_{O2}) = f_1 (U, T) * \phi_{O2}^{-1/4} \text{ und } \sigma (\phi_{O2}) \sim \phi_{O2}^{-1/4}$$
(118)

für die Zelle Pt(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/YSZ/Pt(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) mit Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als n-Halbleiter.

Das Potenzgesetz der elektronischen Leitfähigkeit folgt aus der defektchemischen Betrachtung des O<sub>2</sub>-Einbau/Ausbau-Gleichgewichts für das entsprechende halbleitende Metalloxid [194]. Die O<sub>2</sub>-Charakteristik entspricht hier diesem Potenzgesetz. Deshalb werden die gemessenen Ströme wegen I( $\varphi_{O2}$ ) ~  $\sigma(\varphi_{O2})$  sehr wahrscheinlich vom O<sub>2</sub>-Einbau/Ausbau-Gleichgewicht in die Oxid-Komponente der Gegenelektrode in Gegenwart der Metallkomponente (hier: Pt) dominiert. Bekanntlich katalysiert Pt den O<sub>2</sub>-Einbau ins Oxid [194].

Ohne Oxidkomponente in der Gegenelektrode gilt ein anderes Potenzgesetz, wie es auch das Beispiel der Pt(ZrO<sub>2</sub>)/YSZ Elektrode zeigt (Abschnitt 4.1.4).

#### 5.3.4 Deutung der Vorfaktoren

Während die Exponenten x und y in den Charakteristiken von den Reaktionsmechanismen an der Elektrode bestimmt werden, stehen die Vorfaktoren A und B in Gl. (117) für die elektrokatalytische Wirksamkeit der Elektrode. Sie sind nach den Ratengleichungen Gl. (60) und Gl. (67) mit den scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten der entsprechenden Reaktionen (I) NO +  $2e \rightarrow \frac{1}{2} N_2 + O^{2-}$  und (II) O<sub>2</sub> +  $4e \rightarrow 2 O^{2-}$  verknüpft: A =  $2e_*k_{NO}$  und B =  $4e_*k_{O2}$ . Dabei hängt  $k_{NO}$  für die einzelnen Elektrodenmaterialien in unterschiedlicher Weise von der O<sub>2</sub>-Konzentration im ternären NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Gasgemisch ab. Diese Abhängigkeiten wurden in den Abschnitten 4.2.6.5, 4.2.7.4 und 4.2.8.6 für den jeweiligen Sn-, Mn- und Cr-Zusatz zur RhPtAu/YSZ Elektrode bereits diskutiert.

## 6 Zusammenfassung

Es wurden zwei miniaturisierte, amperometrische Hochtemperatur-NO-Gassensortypen dickschichttechnisch entwickelt und der Einfluss des Elektrodenmaterials auf ihre Charakteristiken voltammetrisch und teilweise auch impedanzspektroskopisch untersucht. Das Ziel war die Konstruktion eines Hochtemperatur-NO-Gassensor-Prototypen für den Einsatz in den Abgasanlagen der Dieselmotoren von Schwerlastfahrzeugen (heavy duty trucks), welche voraussichtlich noch auf Jahrzehnte den Landtransport von Gütern bestimmen werden, falls es keine grundlegenden Veränderungen im Gütertransportwesen gibt.

Beide planare Sensortypen basieren auf dem YSZ-Festelektrolyten und unterscheiden sich in der Anzahl und der geometrischen Anordnung ihrer Arbeitselektroden und Gegenelektroden. Der erste Typ ist eine zentrosymmetrische Doppelzelle mit Diffusionsbarriere, bei der die erste Zelle den Sauerstoff auspumpt und die zweite Zelle den NO-Gehalt misst. Der zweite Typ ist eine einfache Zelle mit ineinander greifenden Kammelektroden, die ohne vorheriger Sauerstoffentfernung den NO-Gehalt im sauerstoffhaltigen Abgas direkt misst.

In den Doppelzellen wird bereits ein Teil des NO auf der Pt/YSZ Arbeitselektrode der Sauerstoffpumpzelle katalytisch zersetzt. Die Beschichtung dieser Elektrode mit dünnen Goldfilmen oder der Zusatz von Metalloxiden verringert zwar die NO-Selektivität, jedoch in einem ungleich stärkeren Ausmaß auch die O<sub>2</sub>-Selektivität. Die Au/YSZ Elektrode und die LGC/YSZ Perowskit-Elektrode zeigen gegenüber der Pt/YSZ Elektrode ein verbessertes NO-Signalverhalten, sind aber im Doppelzellen-Sensor wegen der hohen Überspannungen für die vollständige Sauerstoffreduktion als Sauerstoffpumpe nicht einsetzbar.

Metallzusätze von Rh und Pt zur Au/YSZ Elektrode setzen deren O<sub>2</sub>-Empfindlichkeit weiter herab und erhöhen gleichzeitig die NO-Empfindlichkeit um ein Mehrhundertfaches der O<sub>2</sub>-Empfindlichkeit. Dieser gegenläufige Effekt der selektiven Verstärkung des NO-Signals lässt sich durch den weiteren Metallzusatz zur RhPtAu/YSZ Elektrode, wie Zinn, Mangan oder Chrom nicht weiter vergrößern, da die O<sub>2</sub>-Empfindlichkeit wieder zunimmt. Jedoch erhöht der Sn-Zusatz die Stabilität und die Reproduzierbarkeit des Gesamtsignals. Der Cr-Zusatz verstärkt die NO-Empfindlichkeit um ein Vielfaches, steigert aber auch die O<sub>2</sub>-Empfindlichkeit. Die LSMR/YSZ Perowskit-Elektrode zeigt ebenfalls ein hohes Verhältnis der NO-Empfindlichkeit zur O<sub>2</sub>-Empfindlichkeit wie die RhPtAu/YSZ Elektrode, jedoch ist ihr Gesamtsignal wesentlich kleiner. Der Zusatz des oxidischen Perowskits LSMR zur Au/YSZ Elektrode ergibt ähnliche Werte wie bei der RhPtAu/YSZ Elektrode, erhöht aber noch den Effekt der selektiven NO-Signalverstärkung um ein Vielfaches.

Auf der Grundlage dieser experimentellen Befunde ist der Prototyp eines amperometrischen Hochtemperatur-NO-Gassensors mit indirekt beheizbarer Kammelektrodenzelle entwickelt und analog zum European Stationary Cycle Test im Labor erprobt worden. Als NO-sensitive Arbeitselektrode wurde die poröse RhPtAu/YSZ Dickschichtelektrode verwendet.

Zur qualitativen Deutung von Messergebnissen an den verschiedenen Dickschichtelektroden werden einfache Elektrodenmodelle und Reaktionsmechanismen vorgeschlagen.

### 7 Literaturverzeichnis

- [1] A. Heintz, G.A. Reinhardt, Chemie und Umwelt Ein Studienbuch für Chemiker, Physiker, Biologen und Geologen, Springer, Berlin, 1996.
- [2] H. Greim, W. Hillesheim, H. Esch, H. Höke, I. Zwirner-Baier, Vergleich der Wirkungseigenschaften von Dieselmotorabgasen der 1960er Jahre und heute, Institut für Toxikologie und Umwelthygiene, TU München, Endbericht 2003, pp 127.
- [3] M. Krzyzanowski, B. Kuna-Dibbert, J. Schneider, Health effects of transport related air pollution, WHO study, WHO Regional Office for Europe, 2005.
- [4] USA Federal Standards: Tier 1/ Tier 2, Clean Air Act Amendments (CAAA) of 1990 and following years, Tier 1standards: 1994, 1997; Tier 2 standards: 1999, 2004.
- [5] European Union emission regulations, Directives 93/59/EEC (Euro 1 standards), 96/69/EC (Euro 2 standards), <u>98/69/EC</u>, <u>2002/80/EC</u> (Euro 3/4 standards), proposed regulation COM(2005) 683 (Euro 5 standards, 2008).
- [6] M. Koebel, M. Elsener, G. Madia, NO<sub>x</sub>-Verminderung in Dieselabgasen mit Harnstoff-SCR bei tiefen Temperaturen, MTZ Motortechnische Zeitschrift **62** (2001) 166.
- [7] N. Kato, N. Ina, Y. Watanabe, T. Murase, EP patent 0769693 (1995).
- [8] N. Kato, K. Nakagaki, N. Ina, Thick film ZrO<sub>2</sub> sensor, SAE 960334 (1996).
- [9] T. Takahashi, N. Ogawa, T. Yoshida, NO<sub>x</sub> sensor, Eur. Pat. Appl. EP 737859 A1(1996) 13 pp.
- [10] N. Kato, Sensor and method for measuring NO<sub>x</sub>, Eur. Pat. Appl. EP 769694 A1(1997) 28 pp.
- [11] N. Kato, K. Nakagaki, Nitrogen oxide sensor for analysis of air and exhaust gases, Eur. Pat. Appl. EP 791827 A1(1997) 29 pp.
- [12] N. Kato, N. Kokune, Long term stable NO<sub>x</sub> sensor with integrated in-connector control electronics, SAE Tech. Paper Ser. 1999-01-020 (1999).
- [13] P. Schmidt-Zhang, K.-P. Sandow, F. Adolf, W. Göpel, U. Guth; A novel thick film sensor for simultaneous O<sub>2</sub> and NO monitoring in exhaust gases, Sens. Actuators B 70 (2000) 25-29.
- [14] P. Schmidt-Zhang, U. Guth: Instationäre Verfahren mit miniaturisierten Festelektrolytzellen, in D.M. Kolb, K. Mund, J. Russow (Hrsg.) "Elektrochemische Verfahren für neue Technologien"; GDCh Monographie Bd. 21 (2000) S. 290.
- [15] W.F. Zhang, F. Gerlach, K. Ahlborn, P. Schmidt-Zhang, U. Guth, A new method for characterization of solid electrolyte electrodes at room temperature, ELACH 5, 2001, Abstracts, P18.

- [16] U. Guth, J. Zosel, P. Schmidt-Zhang, Sensoren für die Abgaskontrolle in Kraftfahrzeugen. Dresdner Transferbrief 10 (2002) 1, p. 20-21.
- [17] W.-F. Zhang, P. Schmidt-Zhang, U. Guth, Electrochemical studies on M/YSZ/Pt cells (M=Pt, Pt-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) in NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> gas mixtures, 53<sup>th</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Düsseldorf, Germany, 2002, Book of Abstracts, p. 315.
- [18] P. Schmidt-Zhang, W.-F. Zhang, F. Gerlach, K. Ahlborn, U. Guth, Electrochemical studies on Pt alloy/YSZ electrodes for amperometric NO gas sensors, 54<sup>th</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, São Pedro, Brazil, 2003, Book of Abstracts, p. 207.
- [19] P. Schmidt-Zhang, U. Guth, A planar thick film sensor for hydrocarbon monitoring in exhaust gases, Sens. Actuators B **99** (2004) pp 258-263.
- [20] W.F. Zhang, P. Schmidt-Zhang, U. Guth, Electrochemical studies on cells M/YSZ/Pt (M=Pt, Pt-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) in NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> gas mixtures, Solid State Ionics **169** (2004), pp. 127 – 134.
- [21] A. Palmqvist, E. Jobson, L. Andersson, R. Granbro, M. Wendin, L. Megas, T. Klang, P. Nisius, A. Wiartalla, G. Lepperhoff, P. Blakeman, T. Ilkenhans, D. Webster, G. Haeffler, P. Van de Voorde, P. Schmidt-Zhang, U. Guth, M. Wallin, LOTUS: A Cooperation for Low Temperature Urea-Based Selective Catalytic Reduction of NO<sub>x</sub>, SAE Tech. Paper Ser., SP-1835 (2004) 691-702.
- [22] U. Guth, P. Schmidt-Zhang, W.-F. Zhang, F. Gerlach, K. Ahlborn, Electrochemical Investigations on Platinum Alloy/YSZ Electrodes for Amperometric NO Gas Sensors. 10th Int. Meeting on Chemical Sensors. Technical Digest, Chemical Sensors Vol. 20 Suppl. B (2004) 90-91.
- [23] U. Guth, P. Schmidt-Zhang, Festelektrolytsensor zur NO<sub>x</sub>-Bestimmung. Offenlegungsschrift beim DPMA München, DE 103 40 992, Offenlegung: 21.04.2005.
- [24] P. Schmidt-Zhang, W. Zhang, F. Gerlach, K. Ahlborn, U. Guth: Electrochemical investigations on multi metallic electrodes for amperometric NO gas sensors, Sens. Actuators B 108 (2005) pp 797-802.
- [25] P. Schmidt-Zhang, W. Zhang, F. Gerlach, K. Ahlborn, U. Guth, Elektrochemische Untersuchungen an Pt-Legierung/YSZ-Elektroden für amperometrische Gassensoren, in H. Kaden, H. Hennig (Hrsg.) "Elektrochemie im 21. Jahrhundert", Abhandlungen der Sächsischen Akademie der Wissenschaften zu Leipzig, Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse, Band 63, Heft 5 Hirzel Verlag, Stuttgart /Leipzig (2006) S. 123-126.
- [26] W. Göpel, G. Reinhardt, M. Rösch, Trends in the development of solid state amperometric and potentiometric high temperature sensors, Solid State Ionics 136-137 (2000) 519-531.
- [27] F. Menil, V. Coillard, C. Lucat, Critical review of nitrogen monoxide sensors for exhaust gases of lean burn engines, Sens. Actuators B **67** (2000) 1-23.

- [28] N. Miura, N. Yamazoe, Approach to high-performance electrochemical NO<sub>x</sub> sensors based on solid electrolytes, Sens. Update 6 (2001) 191-210.
- [29] G. Reinhardt, R. Mayer, M. Rösch, Sensing small molecules with amperometric sensors, Solid State Ionics **150** (2002) 79-92.
- [30] S. Zhuiykov, N. Miura, Solid-state electrochemical sensors for emission control, in: C.C: Sorrell, J. Nowotny, S. Sugihara (Eds.), Materials for Energy Conversion Devices, Woodhead Publishing, Cambridge, U.K. (2005) pp. 303-335 (Chapter 12).
- [31] S. Zhuiykov, N. Miura, Development of zirconia-based potentiometric  $NO_x$  sensors for automotive and energy industries in the early 21st century: What are the prospects for sensors?, Sens. Actuators B **121** (2007) 639 651.
- [32] J.W. Fergus, Materials for high temperature electrochemical NO<sub>x</sub> gas sensors, Sens. Actuators B **121** (2007) 652 663.
- [33] U. Schönauer, G. Reinhardt, Ein amperometrischer Stickoxidsensor auf Festelektrolytbasis, in: Sensor **93** Kongressband I (1993) 149-156.
- [34] N. Yamazoe, M. Ono, K. Shimanoe, N. Miura, Approach to Amperometric Sensor for Nitrogen Oxides, Proc. of The 3nd Korea-Japan Joint Seminar on Electrochemistry (1997) 179.
- [35] N. Miura, G. Lu, N. Yamazoe, Solid-State Amperometric NO Sensor Based on Stabilized Zirconia and Oxide Electrode, 11th International Conference on Solid State Ionics, Honolulu, (1997) 150.
- [36] N. Miura, G. Lu, M. Ono, N. Yamazoe, Selective Detection of NO by Using Amperometric Sensor Based on Stabilized Zirconia and Oxide Electrode, ,Solid State Ionics 117 (1998) 1-8.
- [37] G. Lu, N. Miura, N. Yamazoe, High Temperature Amperometric NO Sensor Based on Stabilized Zirconia and CdCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Electrode, J. Appl. Electrochem, 28 (1998) 1009-1011.
- [38] N. Miura, G. Lu, N. Yamazoe, High-Temperature Potentiometric/Amperometric NO<sub>x</sub> Sensors Combining Stabilized Zirconia with Mixed-Metal Oxide Electrode, , Sens. Actuators, B 52 (1998) 169-178.
- [39] N. Miura, G. Lu, N. Yamazoe, Solid-State Amperometric NO Sensor Based on Stabilized Zirconia and Oxide Electrode, Tech. Digest. of The 16th Sensor Symp., (1998) 147-152.
- [40] M. Ono, K. Shimanoe, N. Miura, N. Yamazoe, Sodium Ion Conductor-Based Amperometric Sensor for Detection of Total NO<sub>x</sub> in Atmospheric Environments, Proc. 12th Int. Conf. on Solid State Ionics (1999) 550-551.
- [41] N. Miura, T. Harada, T. Raisen, N. Yamazoe, Solid-State Amperometric NO<sub>x</sub> Sensor Using Proton Conductor Operative at Ordinary Temperature, Proc. Second Int. Meet. Pacific Rim Ceramic Soc. 2, (1999) 44-50.

- [42] N. Miura, G. Lu, M. Ono, N. Yamazoe, Selective Detection of NO by Using an Amperometric Sensor Based on Stabilized Zirconia and Oxide Electrode, Solid State Ionics, 117 (1999) 283-290.
- [43] M. Ono, K. Shimanoe, N. Miura, N. Yamazoe, Amperometric sensor based on NASICON and NO oxidation catalysts for detection of total NO<sub>x</sub> in atmospheric environment, Solid State Ionics, 136-137 (2000) 583-588.
- [44] V. Coillard, L. Juste, C. Lucat, F. Menil, Nitrogen oxide sensing with a commercial lambda gauge biased in amperometric mode, Meas. Sci. Technol. 11 (2000) 212-220.
- [45] V. Coillard, H. Debeda, C. Lucat, F. Menil, Nitrogen monoxide detection with a planar spinel coated amperometric sensor, Sens. Actuators, B **78** (2001) 113 118.
- [46] H. Imamura, K. Mitzutani, D. Makino, T. Saito, NO<sub>x</sub> sensor having Rh or Pt-Rh electrode for testing exhaust gas from internal combustion engine, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 141 (2001) 696.
- [47] Jing-Shan Do, Kanq-Jiuan Wu, Ming-Liao Tsai, Amperometric NO gas sensor in presence of diffusion barrier: selectivity, mass transfer of NO and effect of temperature, Sens. Actuators, B 86 (2002) 98 – 105.
- [48] S.-W. Roh, J.R. Stetter, Amperometric sensing of NO<sub>x</sub> with cyclic voltammetry, J. Electrochem. Soc. **150** (2003) H266-H271.
- [49] A. Dutta, T. Ishihara, Sensitive amperometric NO sensor using LaGaO<sub>3</sub>-based oxide ion conducting electrolyte, Electrochem. Solid-State Lett. **8** (2005) H46-H48.
- [50] A. Dutta, T. Ishihara, Amperometric  $NO_x$  sensor based on oxygen pumping current by using LaGaO<sub>3</sub>-based solid electrolyte for monitoring exhaust gas, Sens. Actuators, B **108** (2005) 309-313.
- [51] D.N. Campbell, R.C. Davis, J.C. Schmidt, Amperometric gas sensor containing a solid electrolyte, U.S. Patent 4,744,954, May 17, 1988.
- [52] M. Noda, N. Kato, H. Kurachi, Electrochemical NO<sub>x</sub> sensor, U.S. Patent 4,770,760, Sep. 13, 1988.
- [53] Y. Mitzutani, H. Nishizawa, NO<sub>x</sub> sensor having catalyst for decomposing NO<sub>x</sub>, U.S. Patent 4,927,517, May 22, 1990.
- [54] H. Dietz, W. Gruenwald, Electrochemical sensor for determination of nitrogen oxides in gas mixtures such as exhaust gases, German patent DE 4439901 A1 (1998) 5 pp.
- [55] A. Joshi, L.J. Li, A. Virkar, M. Liu, Multi-functional and NO<sub>x</sub> sensor for combustion systems, U.S. Patent 6,051,123, Apr. 18, 2000.
- [56] E. Kurowasa, T. Kawase, Gas concentration measuring apparatus compensating for error component of output signal, Europ. Pat. Appl. EP 0999442A2, Bulletin 2000.

- [57] H. Takahashi, K. Saji, J. Sakata, T. Inaba, T. Nakamura, Y. Masuoka, NO<sub>x</sub>-Gasdetektionsvorrichtung, DPMA, DE 10109676A1, Offenlegung 13.9.2001.
- [58] H.-H. Möbius, Solid State electrochemical potentiometric sensors for gas analysis, in W. Göpel, J. Hesse, J.N. Zemel (eds.), Chemical and Biochemical Sensors – Part II, vol. 3of Sensors – A Comprehensive Survey, Wiley-VCH, Weinheim 1991, p. 1105-1154.
- [59] S. Yao, Y. Shimizu, N. Miura, N. Yamazoe, Solid Electrolyte NO<sub>x</sub> Sensor Using Binary Nitrate Electrode, Technical Digest of the 10th Sensor Symposium, **57** (1991).
- [60] N. Yamazoe, S. Yao, Y. Shimizu, N. Miura, An Approach to Solid Electrolyte NO<sub>x</sub> Sensor, Proc. of the Korea-Japan Joint Symposium on Chemical Sensors '91, 122 (1991).
- [61] N. Miura, S. Yao, Y. Shimizu, N. Yamazoe, Development of High Performance Solid Electrolyte Sensors for NO and NO<sub>2</sub>, Technical Digest of the 4th IMCS, 450 (1992).
- [62] R. Lalauze, E. Visconte, L. Montanaro, C. Pijolat, A new type of mixed potential sensor using a thick film of  $\beta$ -alumina, Sens. Actuators, B **13** (1993) 241-243.
- [63] V. Brüser, U. Lawrenz, S. Jacobs, H.-H. Möbius, U. Schönauer, NO<sub>x</sub>-determination with galvanic zirconia electrolyte cells, Solid State Phenomena, Vol. 39/40, Scitec Publications, Switzerland, 1994, pp. 269-272.
- [64] U. Lawrenz, S. Jacobs, H.-H. Möbius, U. Schönauer, Investigations on the determination of NO with galvanic ZrO<sub>2</sub> solid electrolyte cells, Fresenius' J. Anal. Chem. **349** (1994) 679-683.
- [65] H. Kurosawa, Y. Yan, N. Miura, N. Yamazoe, Stabilized zirconia-based potentiometric sensor for nitrogen oxides, Chem. Lett. **9** (1994) 1773-1776.
- [66] H. Kurosawa, Y. Yan, N. Miura, N. Yamazoe, Stabilized zirconia-based NO<sub>x</sub> sensor operative at high temperature, Solid State Ionics **79** (1995) 338-343.
- [67] U. Lawrenz, Untersuchungen zur Entwicklung potentiometrischer NO<sub>x</sub>-Sensoren mit ZrO<sub>2</sub>-Festelektrolyten, Greifswald, Univ., Diss., 1995.
- [68] N. Miura, G. Lu, N. Yamazoe, H. Kurosawa, M. Hasei, Mixed Potential Type NOx Sensor Based on Stabilized Zirconia and Oxide Electrode, J. Electrochem. Soc.143, 1996) L33-L35.
- [69] G. Lu, N. Miura, N. Yamazoe, High-temperature sensors for NO and NO<sub>2</sub> based on stabilized zirconia and spinel-type oxide electrodes, J. Mater. Chem. **7** (1997) 1445-1449.
- [70] A. Kunimoto, M. Hasei, Y. Yan, Y. Gao, T. Ono, Y. Nakanouchi, New total-NO<sub>x</sub> sensor based on mixed potential for automobiles, SAE Tech. Pap. Ser. 1999-01-1280 (1999).

- [71] S. Käding, Untersuchungen an NO-sensitiven Festelektrolyt-Elektroden, Greifswald, Univ., Diss., 2001.
- [72] N. Miura, S. Zhuiykov, N. Yamazoe, T. Ono, A. Kunimoto, Mixed potential type NO<sub>x</sub> sensor based on stabilized zirconia and oxide sensing electrode for automotive applications, Proc. of Activities of Kyushu University for Industry-Academia Collaboration, 2001 Conference of Asian University Presents (2001) p.44-45.
- [73] S. Zhuiykov, T. Nakano, A. Kunimoto, N. Yamazoe, N. Miura, Potentiometric NO<sub>x</sub> sensor based on stabilized zirconia and NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sensing electrode operating at high temperatures, Electrochemistry Communications **3** (2001) p.97-101.
- [74] S. Zhuiykov, T. Ono, N. Yamazoe, N. Miura, High-temperature NO<sub>x</sub> sensors using zirconia solid electrolyte and zinc-family oxide sensing electrode, Solid State Ionics 152-153 (2002) 801-807.
- [75] N. F. Szabo, H. Du, S. A. Akbar, A. Soliman, P.K. Dutta, Microporous zeolite modified yttria stabilized zirconia (YSZ) sensors for nitric oxide (NO) determination in harsh environments, Sens. Actuators, B **82** (2002) 142-149.
- [76] N. Miura, S. Zhuiykov, T. Ono, M. Hasei, N. Yamazoe, Mixed potential type sensor using stabilized zirconia and ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sensing electrode for NO<sub>x</sub> detection at high temperature, Sens. Actuators, B 83 (2002) 222-229.
- [77] D.J. Kubinski, J.H. Visser, R.E. Soltis, M.H. Parsons, K.E. Nietering, S.G. Ejakov, Zirconia-based potentiometric NO<sub>x</sub> sensor utilizing Pt and Au electrodes, Chem. Sens. Hostile Environ., Ceram. Trans. **130** (2002) 11-18.
- [78] L. Chen, S. Tsang, Ag doped WO<sub>3</sub>-based powder sensor for the detection of NO gas in air, Sens. Actuators, B **89** (2003) 68-75.
- [79] A. Oda, N. Imanaka, G. Adachi, New type of nitrogen oxide sensor with multivalent cation- and anion-conducting solid electrolytes, Sens. Actuators, B 93 (2003) 229-232.
- [80] V.P. Kotzeva, R.V. Kumar, Nasicon sensor for NO detection in the automotive gas, Ionics 9 (2003) 127-133.
- [81] S. Käding, S. Jakobs, U.Guth, YSZ-cells for potentiometric nitric oxide sensors, Ionics 9 (2003) 151-154.
- [82] E.D. Wachsman, Selective potentiometric detection of NO<sub>x</sub> by differential electrode equilibria, Solid-State Ionic Dev. III, Electrochem. Soc. Proc. 2002-26 (2003) 215-221.
- [83] E. Di Bartolomeo, M.L. Grilli, E. Traversa, Sensing mechanism of potentiometric gas sensors based on stabilized zirconia with oxide electrodes: is it always mixed potential? Solid State Ionic Dev. III, Electrochem. Soc. Proc. 2002-26 (2003) 222-235.

- [84] T. Ono, M. Hasei, A. Kunimoto, N. Miura, Sensing Performances of Mixed-potential Type NO<sub>x</sub> Sensor Attached with Oxidation-catalyst Electrode, Electrochemistry 71 (2003) p.405-407.
- [85] D.L. West, F.C. Montgomery, T.R. Armstrong, Electrode materials for mixed-potential NO<sub>x</sub> sensors, Ceram. Eng. Sci. Proc. **25** (2004) 493-498.
- [86] N.F. Szabo, P.K. Dutta, Correlation of sensing behavior of mixed potential sensors with chemical and electrochemical properties of electrodes, Solid State Ionics 171 (2004) 183-190.
- [87] E. Di Bartolomeo, M.L. Grilli, E. Traversa, Sensing mechanism of potentiometric gas sensors based on stabilized zirconia with oxide electrodes, J. Electrochem. Soc. 151 (2004) H133-H139.
- [88] N. Miura, K. Akisada, J. Wang, S. Zhuiykov, T. Ono, Mixed-Potential-Type NO<sub>x</sub> Sensor Based on YSZ and Zinc Oxide Sensing Electrode, Ionics **10** (2004) 1-9.
- [89] E. Di Bartolomeo, M.L. Grilli, YSZ-based electrochemical sensors: from materials preparation to testing in the exhaust of an engine bench test, J. Eur. Ceram. Soc. **25** (2005) 2959-2964.
- [90] N. Miura, J. Wang, M. Nakatou, P. Elumalai, S. Zhuiykov, D. Terada, T. Ono, Zirconia-based gas sensors using oxide sensing electrode for monitoring NO<sub>x</sub> in car exhaust, Ceram. Eng. Sci. Proc. 26 (2005) 3-13.
- [91] V. V. Plachnitsa, N. Miura, Nano-Sized NiO Sensing Electrodes with Different Additives Using in Mixed-Potential-Type YSZ-Based Planar Sensors, Technical Digest of The 6th East Asia Conference on Chemical Sensors (2005) 72-73.
- [92] P. Elumalai, M. Hasei, N. Miura, Influence of Thickness of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Sensing-electrode on Sensing Characteristics of Mixed-potential-type NO<sub>2</sub> Based on Stabilized Zirconia, Electrochemistry,**74** (2006) 197-201.
- [93] R. Wama, M. Utiyama, N. Miura, Highly Sensitive NO<sub>2</sub> Sensor Based on Stabilizedzirconia Tube and Nitrite-based Auxiliary Sensing-electrode, Electrochemistry, 74 (2006) 145-148.
- [94] C. O. Park, N. Miura, Absolute Potential Analysis of the Mixed Potential Occurring at the Oxide/YSZ Electrode at High Temperature in NO<sub>x</sub>-Containing Air, Sens. Actuators, B **113** (2006) 316-319.
- [95] R.M. Sinkevitch, Solid electrolyte exhaust gas sensor with increased NO<sub>x</sub> sensitivity, U.S. Patent 4,199,425 (Apr, 1980).
- [96] M. Noda, N. Kato, H. Kurachi, Electrochemical nitrogen oxide (NO<sub>x</sub>) sensor, Eur. Pat. Appl. EP 257842 A2 (1988) 17 pp.
- [97] T. Takahashi, N. Ogawa, T. Yoshida, NO<sub>x</sub> sensor, Eur. Pat. Appl. EP 737859 A1 (1996) 13 pp.

- [98] N. Kato, Sensor and method for measuring NO<sub>x</sub>. Eur. Pat. Appl. EP 769694 A1 (1997) 28 pp.
- [99] N. Miura, NOx Sensor U.S. Patent 5,897,759 (Apr. 27, 1999).
- [100] U. Lawrenz, U. Guth, S. Jakobs, S. Käding, Verfahren und Einrichtung zur Messung von Stickoxiden, DPMA München, Offenlegungsschrift DE 19838028 A1 (2.3.2000).
- [101] D.Y. Wang, Gas sensor design and method for using the same, WO 01/27602 A3 (19.4.2001).
- [102] M. Komachiya, Gas component measuring device, Eur. Pat. Appl. EP 99909299-2 (23.1.2002) Bulletin 2002 / 04.
- [103] M. Nakatou, N. Miura, Sensing Characteristics of Impedancemetric Zirconia-based Total-NO<sub>x</sub> sensor Operating at High Temperature, Proceedings of the 4th Cross Straits Symposium on Materials, Energy and Environmental Sciences (2002) 24-25.
- [104] N. Miura, M. Nakatou, S. Zhuiykov, Impedance-based total  $NO_x$  sensor using stabilized zirconia and  $ZnCr_2O_4$  sensor electrode operating at high temperature, Electrochem. Commun. 4 (2002) 284-287.
- [105] M. Nakatou, N. Miura, Sensing Performances of Complex Impedance-Based Zirconia Sensors Using Oxide Electrode for Detecting NO<sub>x</sub> or HC at High Temperatures, Meeting Abstracts of 204th Meeting of the Electrochemical Society, p.1116 (2003).
- [106] N. Miura, M. Nakatou, S. Zhuiykov, Impedancemetric Gas Sensor Based on Zirconia Solid Electrolyte and Oxide Sensing Electrode for Detecting Total NO<sub>x</sub> at High Temperature, Sens. Actuators, B 93 (2003) 221-228.
- [107] N. Miura, M. Nakatou, New-Type Impedancemetric Gas Sensors Based on YSZ Electrolyte and Oxide Sensing-Electrode for High-Temperature Operation, Technical Digest of The 6<sup>th</sup> East Asia Conference on Chemical Sensors 76 (2005). , Eur. Pat. Appl. EP 0995896 A2 (26.4.2000) Bulletin 2000 / 1.
- [108] T. Karawase, Gas concentration sensing apparatus, Eur. Pat. Appl. EP 0995896 A2 (26.4.2000) Bulletin 2000 / 17.
- [109] S. Somov, G. Reinhardt, U. Guth, W. Göpel, Gas analysis with arrays of solid state electrochemical sensors: implications to monitor HCs and  $NO_x$  in exhausts, Sens. Actuators B **35-36** (1996) 409-418.
- [110] G. Reinhardt, I. Rohlfs, R. Mayer, M. Rösch, and W. Göpel, Amperometric multielectrode-sensors for NO<sub>x</sub> and hydrocarbons: Numerical optimisation of operation parameters and cell geometries, Conf. Roc. Sensor 99 Nürnberg (Germany), volume II B6.3.
- [111] R. Mayer, G. Reinhardt, and W. Göpel, Thick film sensor for the parallel detection of O<sub>2</sub> and NO in exhaust gas. Conf. Proc. EUROSENSORS XIII, The Hague (The Netherlands), pages 247-255, (1999).

- [112] S. I. Somov, G. Reinhardt, U. Guth, W. Göpel, Tubular amperometric high temperature sensors: simultaneous determination of oxygen, nitrogen oxides and combustible compounds, Sens. Actuators, B **65** (2000) 68-69.
- [113] S. I. Somov, G. Reinhardt, U. Guth, W. Göpel, Multi-electrode zirconia electrolyte amperometric sensors, Solid State Ionics 136-137 (2000) 543-547.
- [114] G. Reinhardt, I. Rohlfs, R. Mayer, W. Göpel, Selectivity-optimization of planar amperometric multi-electrode sensors: identification of  $O_2$ ,  $NO_x$  and combustible gases in exhausts at high temperatures, Sens. Actuators **B 65** (2000) 76-78.
- [115] E. Magori, G. Reinhardt, M. Fleischer, R. Mayer, H. Meixner, Thick film device for the detection of NO and oxygen in exhaust gases, Sens. Actuators B 95 (2003) 162-169.
- [116] J.-H. Lee, Review on zirconia air-fuel ratio sensors for automotive applications, Journal of Material Science **38** (2003) 4247-4257.
- [117] J. Liu, W. Weppner, Limiting current oxygen sensors for the percentage to ppm range, Ionics 3 (1997) 457-463.
- [118] H. Okamoto, G. Kawamura, T. Kudo, Study of oxygen adsorption on platinum through observation of exchange current in a solid electrolyte concentration cell, Electrochimica Acta 28 (1983) 379-382.
- [119] J. Mizusaki, K. Amano, S. Yamauchi, K. Fueki, Electrode reaction at Pt,O<sub>2</sub>(g)/stabilized zirconia interfaces. Part I: Theoretical consideration of reaction model, Solid State Ionics 22 (1987) 313-322.
- [120] J. Mizusaki, K. Amano, S. Yamauchi, K. Fueki, Electrode reaction at Pt, O<sub>2</sub>(g)/stabilized zirconia interfaces. Part II: Electrochemical measurements and analysis, Solid State Ionics 22 (1987) 323-330.
- [121] O.J. Velle, T. Norby, P. Kofstad, The electrode system O<sub>2</sub>/Pt/ZrO<sub>2</sub>:8Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> investigated by impedance spectroscopy, Solid State Ionics **47** (1991) 161-167.
- [122] A. Mittendorfer, L.J. Gauckler, Identification of reaction mechanism of the Pt,  $O_2(g)$ /yttria stabilized zirconia system. Part I: General framework, modelling, and structural investigation, Solid State Ionics **117** (1999) 187-202.
- [123] A. Mittendorfer, L.J. Gauckler, Identification of reaction mechanism of the Pt,  $O_2(g)$ /yttria stabilized zirconia system. Part II: Model implementation, parameter estimation, and validation, Solid State Ionics **117** (1999) 203-217.
- [124] A. Mittendorfer, L.J. Gauckler, Reaction kinetics of the Pt, O<sub>2</sub>(g)/*c*-ZrO<sub>2</sub> system: precursor mediated adsorption, Solid State Ionics **120** (1999) 211-225.
- [125] D.Y. Wang, A.S. Nowick, Cathodic and anodic polarization phenomena at platinum electrodes with doped CeO<sub>2</sub> as electrolyte. Part I: Steady-state over-potential, J. Electrochem. Soc. **126** (1979) 1155-1165.

- [126] D.Y. Wang, A.S. Nowick, Cathodic and anodic polarization phenomena at platinum electrodes with doped CeO<sub>2</sub> as electrolyte. Part II: Transient over-potential and AC impedance, J. Electrochem. Soc. **126** (1979) 1166-1172.
- [127] D.Y. Wang, A.S. Nowick, Diffusion-controlled polarization of Pt, Ag, and Au electrodes with doped ceria electrolyte, J. Electrochem. Soc. **128** (1981) 55-63.
- [128] J. O'M. Bockris, A. K. N. Reddy, Modern Electrochemistry, Vol. 2, Plenum Press, New York, 1970.
- [129] S. Sugai, K. Takeuchi, T. Ban, H. Miki. Kawasaki, T. Kioka, Adsorption and dissociation of NO on Pt(100) and (310) studied by AES, UPS, and XPS, Surf. Sci. 282 (1993) 67-75.
- [130] A.J. Bard, L.R. Faulkner, Electrochemical methods: fundamentals and applications. John Wiley, New York, 2001, pp. 204.
- [131] M. Kleitz, E. Siebert, P. Fabry, J. Fouletier, in: W. Göpel, J. Hesse, J.N. Zemel (Eds.), Sensors: A Comprehensive Survey, Vol. 2, VCH, Weinheim, 1991.
- [132] E.M. Logothetis, J.H. Visser, R.E. Soltis, L. Rimai, Chemical and physical sensors based on oxygen pumping with solid-state electrochemical cells, Sens. Actuators B 9 (1992) 183-189.
- [133] G. Reinhardt, S.I. Somov, U. Schönauer, U. Guth, W. Göpel, Solid electrolytes for gas sensing at high temperatures, multi electrode setup to analyze gas mixtures, Dig. Tech. Pap. Eurosensors IX and Transducers 95 (1995) 799-802.
- [134] T. Nakamura, Y. Sakamoto, K. Saji, J. Sakata, NO<sub>x</sub> decomposition mechanism on the electrodes of a zirconia-based amperometric NO<sub>x</sub> sensor, Actuators B 93 (2003) 214-220.
- [135] E.M. Logothetis, Automotive oxygen sensors, Chem. Sens. Technol. 3 (1991) 89-104.
- [136] Firmenschrift, BAL-TEC, BU 300 247 BD, Witten, 1993.
- [137] O. Hjortsberg, S. Lundgren, U. Aerlig, Sensor and method for detecting oxides of nitrogen, PCT Int. Appl. WO 9513533 A1 950518 (1995) 21 pp.
- [138] M. Liu, L. Li, A. Joshi, Multifunctional sensors based on ceramic electrolytes, Proc. Electrochem. Soc. 93 (1993) 421-427.
- [139] G. Niebling, Identification of gases with classical pattern-recognition methods and artificial neural networks, Sens. Actuators B **18-19** (1994) 259-263.
- [140] P. M. S. Monk, Fundamentals of Electroanalytical Chemistry, Wiley, Chichester, 2001.
- [141] C.H. Hamann, W. Vielstich, Elektrochemie, Wiley-VCH, Weinheim, 1995.

- [142] M. Fleischer, H. Meixner, Gallium oxide thin films: a new material for high-temperature oxygen sensors, Sens. Actuators B 4 (1991) 437-441.
- [143] M. Fleischer, S. Kornly, T. Weh, J. Frank, H. Meixner, Selective gas detection with high-temperature operated metal oxides using catalytic filters, Sens. Actuators B 69 (2000) 205-210.
- [144] Y. Li, A. Trinchi, W. Wlodarski, K. Galatsis, K. Kalantar-Zadeh, Investigation of the oxygen gas sensing performance of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films with different dopants, Sens. Actuators B **93** (2003) 431-434.
- [145] S. Käding, Untersuchungen an NO-sensitiven Festelektrolyt-Elektroden, Greifswald, Univ., Diss., 2001.
- [146] J.R. Macdonald (Hrsg.), Impedance spectroscopy, Wiley & Sons, New York, 1987.
- [147] D.D. Macdonald, Impedance spectroscopy: old problems and new developments, Electrochimica Acta **35** (1990) 1483-1492.
- [148] D.D. Macdonald, Review of mechanistic analysis by electrochemical impedance spectroscopy, Electrochimica Acta **35** (1990) 1509-1525.
- [149] T. Wang, R.F. Novak, R.E. Soltis, A study of factors that influence zirconia/platinum interfacial impedance using equivalent circuit analysis, Sens. Actuators B 77 (2001) 132-138.
- [150] U. Lawrenz, Untersuchungen zur Entwicklung potentiometrischer NO<sub>x</sub>-Sensoren mit ZrO<sub>2</sub>-Festelektrolyten, Greifswald, Univ., Diss., 1995.
- [151] M. Rösch, Spektroskopie an Silberelektroden auf yttriumstabilisiertem Zirconiumdioxid, Tübingen, Univ., Diss., 2001.
- [152] P. Fabry, M. Kleitz, Influence of the metal and the electrolyte composition on the characteristics of the oxygen electrode on solid oxide electrolyte, J. Electroanal. Chem. 57 (1974) 165-177.
- [153] C. Schwandt, W. Weppner, Kinetics of oxygen, platinum/stabilised zirconia and oxygen, gold stabilised zirconia electrodes under equilibrium conditions, J. Electrochem. Soc. 144 (1997) 3728-3738.
- [154] R. Mayer, Entwicklung von amperometrischen Multielektrodengassensoren, Diplomarbeit, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, 1997.
- [155] K.-P.Sandow, Beiträge zur Entwicklung von Festelektrolytgassansoren für brennbare Gase in Nichtgleichgewichtsgasmischungen, Greifswald, Univ., Diss., 2002.
- [156] S. Thiemann, R. Hartung, H.Wulff, J.Klimke, H.-H.Möbius, U.Guth, U.Schönauer, Modified Au/YSZ electrodes-preparation, characterisation and electrode behaviour at higher temperatures, Solid State Ionics, 86 (1996) 873.

- [157] S. Sherin, S. Primdal, M. Mogensen, Polarisation resistance of the  $O_2$ , Au/O<sup>2-</sup> and H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, Au/O<sup>2-</sup> electrode systems, Ionics **9** (2003) 140-150.
- [158] Jing-Shan Do, Kanq-Jiuan Wu, Amperometric nitric oxide gas sensor: preparation of Au/SPE and sensing behavior, Sens. Actuators B **67** (2000) 209-216.
- [159] S. Oh, A planar type sensor for detection of oxidizing and reducing gases, Sens. Actuators B **20** (1994) 33-41.
- [160] G. Gottstein, Physikalische Grundlagen der Materialkunde, Springer, Berlin, 1998.
- [161] J.A. Geguzin, Physik des Sinterns, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1973.
- [162] F. Gerlach, K. Ahlborn, F. Berthold, U. Guth, Untersuchungen an mittels Dickschichttechnik erzeugten Elektrodenmaterialien, Mittweida Scientific Reports, J. Univ. of Appl. Sci. Mittweida, Bd. I: Moderne Verfahren der Oberflächentechnik, 13 (2000) 33-44.
- [163] R.M. Lambert, M.E. Bridge, in Chemistry and Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis (Eds.: D.A. King, D.P. Woodruff), Vol. 3, Elsevier, Amsterdam, 1984, pp. 83-101.
- [164] T.M. Gür, R.A. Huggins, Decomposition of nitric oxide on zirconia in a solid-state electrochemical cell, J. Electochem. Soc. **126** (1979) 1067-1075.
- [165] K.-P. Sandow, S. Jakobs, S. Thiemann, R. Hartung, U. Guth, U. Schönauer, Dotierte Lanthan-Chrom-Mischoxide als Elektrodenmaterialien für ZrO<sub>2</sub>-Festelektrolyte, DECHEMA-Monographien Bd. 3 (1996) 377-389, GDCh Frankfurt.
- [166] F. Adolf, K.-P. Sandow, R. Hartung, S. Jakobs, H. Runge, A. Kruth, O. Schäf, U. Guth, Catalytical and electrochemical characterisation of gallium doped lanthan chromite perovskites, Ionics **5** (1999) 109-114.
- [167] J. Zosel, K. Ahlborn, W. Fichtner, R. Müller, U. Guth, Investigations on Selected Gallium Doped Lanthanum Chromites as Electrode Materials for HC Detection, Ionics 6 (2000) 359-363.
- [168] Perovskites (Ed. M. Misono, E.A. Lombardo) in: Catalysis Today, Elsevier Science Publ. Amsterdam 1990.
- [169] L.G: Tejuca, J.L.G. Fierro, J.M.D. Tascon, Structure and Reactivity of Perovskite-Type Oxide, in Advances in Catalysis Vol. 36, Academic Press 1989.
- [170] P.J. Gellings, H.J.M. Bouwmeester (Ed.), The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry, CRC Press, Boca Raton, 1997, Chapter 7.
- [171] G. Reinhardt, Quantitative Analyse von Gaskonzentrationen mit festen Sauerstoffionenleitern: Verfahren und Mechanismen, Tübingen, Univ., Habil., 2002.

- [172] S. Jakobs, U. Lawerenz, R. Hartung, K.-P. Sandow, S. Thiemann, U. Schönauer, U. Guth, Possibilities of  $NO_x$  and  $CH_x$  determination using galvanic cells with Perovskite/YSZ electrodes, Ionics **2** (1996) 451-458.
- [173] K.-P. Sandow, R. Hartung, S. Jakobs D. Westphal, U. Schönauer, U. Guth, Chemical modification of Chromite-YSZ electrode and their influence on the non-NERNST behaviour, Ionics 2 (1996) 435-441.
- [174] J. Zosel, K. Ahlborn, W. Fichtner, R. Müller, U. Guth, Investigations on Selected Gallium Doped Lanthanum Chromites as Electrode Materials for HC Detection, Ionics 6 (2000) 359-363.
- [175] J. Zosel, K. Ahlborn, R. Müller, D. Westphal, V. Vashook, U. Guth, Selectivity of HC-sensitive Electrode Materials for Mixed Potential Gas Sensors, Solid State Ionics 169 (2004) 115-119.
- [176] J. Zosel, R. Müller, V. Vashook, U. Guth, Response Behavior of Perovskites and Au/oxide Composites as HC-electrodes in Different Combustibles, Solid State Ionics 175 (2004) 531-533.
- [177] G. Reinhardt, H.-D. Wiemhöfer, W. Göpel, Electrode reactions of  $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3\pm\delta}$  electrodes on stabilized zirconia with oxygen and the nitrogen oxides NO and NO<sub>2</sub>, Ionics **1** (1995) 32-39.
- [178] G. Reinhardt, V. Baltinger, W. Göpel, Oxygen electrodes of zirconia electrolytes: Fundamentals and application to analysis of oxygen containing gases, Ionics 1 (1995) 504-513.
- [179] K.-P. Sandow, S. Jakobs, D. Westphal, S. Thiemann, R. Hartung, U. Schönauer, U. Guth, Chemical modification of chromite-YSZ electrodes and their influence on the non-Nernst behaviour, Ionics 2, (1996) 435-441.
- [180] F. Menil, V. Coillard, H. Debeda, C. Lucat, A simplified model for evaluating the electrical resistance of a zirconia substrate with co-planar electrodes, Sens. Actuators B 77 (2001) 84-89.
- [181] G. Reinhardt, Phasengrenzreaktionen an Perowskit-Elektroden auf stabilisiertem ZrO<sub>2</sub>: Implikationen für die Abgassensorik. Diss., Uni., Tübingen, 1994.
- [182] S. Hiromoto, T. Hanawa, Re-passivation current of amorphous  $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$  alloy in a Hanks' balanced solution, Electrochimica Acta 47 (2002) 1343-1349.
- [183] Y. Zhang, L.-X. Chen, Y.-Q. Lei, Q.-D. Lei, Q.-D. Wang, The effect of partial substitution of Ti with Zr, Cr or V in the Mg<sub>35</sub>Ti<sub>10</sub>Ni<sub>55</sub> electrode alloy on its electrochemical performance, Electrochimica Acta 47 (2002) 1739-1746.
- [184] T. Wang, R.F. Novak, R.E. Soltis, A study of factors that influence zirconia/platinum interfacial impedance using equivalent circuit analysis, Sens. Actuators B 77 (2001) 132-138.
- [185] H. Ghobarkar, Tabellarische Einführung in die Mineralogie, VWB, Berlin, 1996.

- [186] M. Wallin, M. Cruise, U. Klement, A. Palmqvist, M. Skoglundh, Preparation of Mn, Fe and Co based Perovskite Catalysts using Microemulsions, Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp. 238, (2004) 27-35.
- [187] K. Höner, R. Cervellati, Freie Radikale, Antioxidanzien und die oszillierende Briggs-Rauscher-Reaktion, LIT Verlag, Münster, 2004.
- [188] M. Kuznecov, P. Otschik, K. Eichler, W. Schaffrath, Structure and electrochemical properties of the cathode/electrolyte interface in the planar SOFC, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **102** (1998) 1410-1417.
- [189] European Parliament and the Council of Environment Ministers, <u>Directive</u> <u>1999/96/EC</u> of December 13, 1999, amending the Heavy Duty Diesel emissions <u>Directive 88/77/EEC</u>.
- [190] A. Zangwill, Physics at surfaces, Cambridge University Press, Cambridge, 1990, reprinted.
- [191] K.W. Kolasinski, Surface Science, Wiley, Chichester, England, 2002.
- [192] P.H. Rieger, Electrochemistry, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1987.
- [193] E. Heitz, G. Kreysa, Grundlagen der Technischen Elektrochemie, Verlag Chemie, Weinheim, 1980, 2. Auflage.
- [194] J. Maier, Festkörper Fehler und Funktion. Prinzipien der Physikalischen Festkörperchemie B.G. Teubner, Stuttgart, Leipzig, 2000.
- [195] W. Göpel, H.-D. Wiemhöfer, Statistische Thermodynamik, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 2000.
- [196] J.-H. Park, R.N. Blumenthal, Electronic transport in 8 mole percent Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>, J. Electrochem. Soc. **136** (1989) 2867-2876.
- [197] K. Sasaki, J. Maier, Re-analysis of defect equilibria and transport parameters in Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>stabilized ZrO<sub>2</sub> using EPR and optical relaxation, Solis State Ionics **134** (2000) 303-321.
- [198] E.L. Shoemaker, M.C. Vogt, F.J. Dudek, T. Turner, Gas microsensors using cyclic voltammetry with a cermet electrochemical cell, Sens. Actuators B **42** (1997) 1-9.
- [199] R.P.H. Gasser, An introduction to chemisorption and catalysis by metals, Clarendon Press, Oxford, 1985.
- [200] A.M. Svensson, K. Nisancioglu, Current Distribution at Porous Electrode-Solid Oxide Electrolyte Interface, J. Electrochem. Soc. **145** (1998) 3130-3134.
- [201] R. Memming, Semiconductor Electrochemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 2001.
- [202] L. Pauling, Nature of the Chemical Bond, 3<sup>rd</sup> ed., Cornell University Press, Ithaca, N.Y. 1960.

- [203] I.V. Yentekakis, A. Palermo, M.S. Tikhov, N.C. Filkin, R.M. Lambert, Electrochemical Promotion in Emission Control Catalysis: The Role of Na for the Pt-Catalysed Reduction of NO by Propene, in N. Kruse, A. Frennet, J.M. Bastin (Eds.) CATALYSIS AND AUTOMOTIVE POLLUTION CONTROL IV, Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 116 (1998) 255-264.
- [204] S. Zhuyikov, Electrochemistry of Zirconia Gas Sensors, CRC Press, New York, 2007.
- [205] F. Keil, Diffusion und Chemische Reaktionen in der Gas/Feststoff-Katalyse, Springer-Verlag, Berlin, 1999, S.99.
- [206] D.C. Skelton, R.G. Tobin. D.K. Lambert, C.L. Di Maggio, G.B. Fisher, A surfacescience-based model for the selectivity of platinum-gold alloy electrodes in zirconiabased NO<sub>x</sub> sensors, Sens. Actuators B 96 (2003) 46-52.
- [207] E.D. Bartolomeo, M.L. Grilli, E. Traversa, Sensing mechanism of potentiometric gas sensors based on stabilized zirconia with oxide electrodes: Is it always mixed potential? J. Electrochem. Soc. 151 (2004) H133-H139.
- [208] E.D. Bartolomeo et al., Nano-structured perovskite oxide electrodes for planar electrochemical sensors using tape casted YSZ layers, J. Euro. Ceram. Soc. 24 (2004) 1187-1190.
- [209] P. Kurek, S. Thiemann-Handler, M. Marzantowicz, M. Wasiucionek, Effect of Oxygen Content on Impedance Spectra of PtRh Electrodes for NO<sub>x</sub> Sensing Applications, Materials Science Forum Vols. 514-516 (2006) 1379-1384

Teile dieser Arbeit sind vorab veröffentlicht worden in:

- <u>P. Schmidt-Zhang</u>, W. Zhang, F. Gerlach, K. Ahlborn, U. Guth, Elektrochemische Untersuchungen an Pt-Legierung/YSZ-Elektroden f
  ür amperometrische Gassensoren, in H. Kaden, H. Hennig (Hrsg.) "Elektrochemie im 21. Jahrhundert", Abhandlungen der S
  ächsischen Akademie der Wissenschaften zu Leipzig, Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse, Band 63, Heft 5, (2006) 123-126 (Referenz [25])
- P. Schmidt-Zhang, W. Zhang, F. Gerlach, K. Ahlborn, U. Guth, Electrochemical investigations on multi-metallic electrodes for amperometric NO gas sensors, Sens. Actuators B 108 (2005) 797-802 (Referenz [24])
- W. Zhang, <u>P. Schmidt-Zhang</u>, U. Guth, Electrochemical studies on M/YSZ/Pt (M=Pt,Pt-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) in NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> gas mixtures, Solid State Ionics 169 (2004) 127-134 (Referenz [20])
- P. Schmidt-Zhang, U. Guth, A planar thick film sensor for hydrocarbon monitoring in exhaust gases, Sens. Actuators B 99 (2004) 258-263 (Referenz [19])
- A. Palmqvist, E. Jobson, L. Andersson, R. Granbro, Marcus Wendin, L. Megas, T. Klang, P. Nisius, A. Wiartalla, G. Lepperhoff, P. Blakeman, T. Ilkenhans, D. Webster, G. Haeffler, P. Van de Voorde, <u>P. Schmidt-Zhang</u>, U. Guth and M. Wallin, LOTUS: A Cooperation for Low Temperature Urea-Based Selective Catalytic Reduction of NO<sub>x</sub>, Society of Automotive Engineers Technical Paper Series, **SP-1835** (2004) 691-702 (Referenz [21])
- P. Schmidt-Zhang, K.-P. Sandow, F. Adolf, W.Göpel, U. Guth : A novel thick film sensor for simultaneous O<sub>2</sub> and NO monitoring in exhaust gases, Sensors and Actuators B 70 (2000) 25-29 (Referenz [13])
- U. Guth, <u>P. Schmidt-Zhang</u>, Festelektrolytsensor zur NO<sub>x</sub>-Bestimmung. Offenlegungsschrift beim DPMA München, DE 103 40 992, Offenlegung: 21.04.2005. (Referenz [23])

Die Referenz-Angaben beziehen sich auf das Literaturverzeichnis dieser Arbeit.

# Erläuterung und Danksagung

Die dieser Dissertation zugrunde liegenden Projekt übergreifenden, kontinuierlichen Sensor-Entwicklungen und Messungen wurden an folgenden Institutionen innerhalb verschiedener Projekte durchgeführt:

- am Forschungszentrum Sensorik Greifswald (FSG,) im Rahmen des Verbund-Projektes "Multi-Elektroden-Gas-Analyse", MEGA (Juli bis Dezember 1998, Projektleitung Prof. Dr. U. Guth, Projekt-Management Peter Sandow, Projektfinanzierung BMBW), Kapitel 4.1.1 (Referenz [13]), 4.1.5, 4.1.8.
- am Kurt-Schwabe-Institut für Mess- und Sensortechnik Meinsberg (KSI Meinsberg), Fachgebiet Automobile, Leitung Prof. Dr. U. Guth, im Rahmen des Projektes "Mobile Emissionsmessung", MEM (April 1999 bis Januar 2000, Projektleitung Prof. Dr. U. Guth, Projekt-Management Frank Gerlach, Projektfinanzierung Sachsenring AG), Kapitel 4.1.3 (Referenz [20]), 4.1.4, 4.1.5.3 (Referenz [19]).
- am Kurt-Schwabe-Institut für Mess- und Sensortechnik Meinsberg (KSI Meinsberg), Fachgebiet Automobile, Leitung Prof. Dr. U. Guth, im Rahmen des EU Projektes "Low temperature active urea based selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub>", LOTUS (Februar 2000 bis Mai 2003, Projektleitung Prof. Dr. U. Guth, Projekt-Management Peter Schmidt-Zhang, Projektfinanzierung European Commission), Kapitel 4.1.2, 4.1.6, 4.1.7 (Referenzen [23], [25]), 4.2., 4.2.9 (Referenz [21]), 4.3, 4.3.2 (Referenz [24]).

Ich bedanke mich bei folgenden Personen und Einrichtungen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

- Dr. O. Schäf (Wissenschaftlicher Leiter am FSG) und Prof. U. Guth (Vorstand des FSG) f
  ür die Einstellung als Wissenschaftlicher Mitarbeiter am FSG von Juli 1998 bis Juli 1999;
- KSI Direktor Prof. U. Guth f
  ür die befristete BAT IIa Vollzeit-Stelle als Wissenschaftlicher Mitarbeiter von August 1999 bis Dezember 2003 in den Projekten "MEM" und "LOTUS";
- B. Roth und P. Engler vom FSG, K. Ahlborn, B. Hahnebach, F. Gerlach und T. Lamz vom KSI für die Anfertigung der Dickschicht-Elektroden
- F. Gerlach und T. Lamz für die REM- Aufnahmen; Dr. W. Zhang vom KSI für die EIS Messungen
- M. Hernier von der FEV Motorentechnik GmbH Aachen f
  ür die Überlassung von ESC-Messdaten am Volvo Diesel-Motor D12 f
  ür meine Labor-Simulationstests der Sensoren;
- M. Wallin von der Chalmers University of Technology, Göteborg für die Präparationen und Zusendung der LSMR-Perowskit-Pulver;
- allen Kollegen des EU Projektes "LOTUS" für die angenehme Zusammenarbeit und für wissenschaftliche Diskussionen in den Projekt-Treffen.

Ich bedanke mich insbesondere bei Herrn Prof. M. Lerch und Herrn Prof. T. Ressler von der Technischen Universität Berlin, Institut für Chemie für die Übernahme der Betreuung der Dissertation, für die Durchsicht meines Dissertationsmanuskriptes und für ihre Korrektur- und Verbesserungsvorschläge. Herrn Priv.-Doz. Dr. Th. Schedel-Niedrig vom HZB (vormals HMI Berlin) danke ich für die externe Begutachtung der Dissertation.