

## Festkörper-Gasensoren

### Bedeutung

Unter dem Begriff Festkörper-Gassensoren werden im allgemeinen Festelektrolyt-Gassensoren, Leitfähigkeitsgassensoren, Halbleiter-Gassensoren (MOS) und Pellistoren zusammengefasst [1].

Festelektrolyt-Gassensoren nehmen heute unter allen chemischen Sensoren einen führenden Platz sowohl hinsichtlich der produzierten Anzahl und der aus ihrer Anwendung resultierenden Effekte ein. Von den praktizierten Prinzipien sind die potentiometrischen Sensoren für „freien“ Sauerstoff und Gleichgewichtssauerstoff aus weitgehend eingestellten Gasgleichgewichten an den Elektroden am gebräuchlichsten. Ihre Funktionsfähigkeit in einem breiten Bereich von Temperatur (400 bis 1600 °C) und Gaspartialdruck (10 bar bis  $10^{-20}$  bar) gestattet die Anwendung in vielen Hochtemperaturprozessen und damit die *In situ*-Bestimmung prozessrelevanter Parameter in Echtzeit (real time) [2]. Hauptanwendung ist die schnelle Sauerstoffmessung in Verbrennungsabgasen von Kraft- und Heizwerken. Durch die Verknüpfung von Informationen der Festelektrolyt-Gassensoren mit stöchiometrischen und thermodynamischen Beziehungen für die Gasreaktionen ist die komplexe Beschreibung des Zustands von Gasphasen möglich.

Solche Messsonden müssen im unbehandelten Abgas häufig extrem hohen Temperaturen (bis 1500 °C), mechanischen Belastungen durch hohe Abgasströme und Staubpartikel, aber auch chemischen Einflüssen durch reduzierende und korrosive Gasbestandteilen über mehrere Jahre hinweg ohne merkliche Alterung standhalten. Die Sonden sollten nach Möglichkeit ohne Kalibrierung betrieben werden, d.h. das Messsignal darf sich mit der Zeit nicht ändern und damit eine andere Abgaszusammensetzung vortäuschen. Weiterhin sollte die Meßmethode frei von Querempfindlichkeiten gegenüber anderen Gasbestandteilen sein.

Nachdem der Einsatz solcher Sensoren zunächst die Qualität der Verbrennungsregelung entscheidend verbessern half und diese als Lambdasensoren in der Automobiltechnik ihre größte Verbreitung gefunden haben [3], sind heute andere Hochtemperaturprozesse wie die Optimierung von Brennern [3], das Herstellen von Glas oder Porzellan [4] und die Vergütung von Stählen Hauptfelder der Entwicklung[5].

### Physikalisch-chemische Grundlagen

Grundlage der Sauerstoffmessung ist die stromlose Spannungsmessung an einer Sauerstoffkonzentrationszelle (Fig. 1) mit festen oxidionenleitenden Elektrolyten.

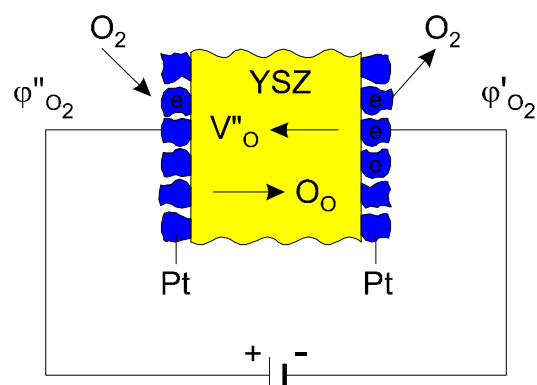
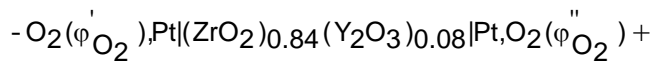
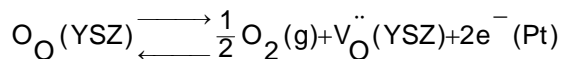
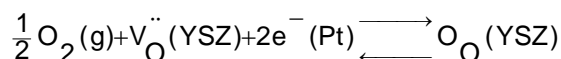
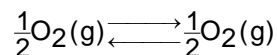


Fig. 1 Sauerstoffkonzentrationszelle

Die Konzentrationszelle lässt sich durch folgendes Zellsymbol beschreiben:



Sauerstoff auf der Seite der höheren Konzentration (chemischen Potentials) hat das Bestreben auf die Seite mit der kleineren Konzentration zu wandern. Das ist aber bei einem gasdichten Festelektrolyten **nicht** möglich. Ausgleichen können sich aber die elektrochemischen Potentiale., indem Sauerstoff Elektronen aus dem Elektronenleiter, z.B. Platin aufnimmt (Kathode), als Oxidion ( $\text{O}^{2-}$ ) durch den oxidionenleitenden Festelektrolyten über Oxidionenleerstellen wandert und an der anderen Seite unter als molekularer Sauerstoff unter Zurücklassung von Elektronen austritt. Der Stoffumsatz zur Erreichung des elektrochemischen Gleichgewichts ist sehr klein. Formelmäßig lassen sich diese Vorgänge unter Verwendung der Kröger-Vinkschens Fehlstellensymbolik wie folgt beschreiben:



Im Ergebnis lässt sich eine Spannungsdifferenz  $U_{\text{eq}}$  zwischen den beiden Elektroden messen, die nach der NERNSTsche Gleichung dem Logarithmus der Sauerstoffkonzentration  $\varphi(\text{O}_2)$  oder des Sauerstoffpartialdrucks  $p(\text{O}_2)$  proportional ist.

$$U_{\text{eq}} = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p'_{\text{O}_2}}{p''_{\text{O}_2}}$$

$$\frac{p_{\text{O}_2}}{p} = \frac{v_{\text{O}_2}}{v} = x_{\text{O}_2} = \varphi_{\text{O}_2}$$

$$U_{\text{eq}} = \frac{RT}{4F} \ln \frac{\varphi'_{\text{O}_2} p'}{\varphi''_{\text{O}_2} p''}$$

$$p' = p'' \text{ and } T' = T''$$

$$U_{\text{eq}} = \frac{8.3144 \text{ mV Asmol}^{-1} 10^3 2.303 \frac{T}{\text{K}}}{496483 \text{ Asmol}^{-1}} \log \frac{\varphi'_{\text{O}_2}}{\varphi''_{\text{O}_2}}$$

Damit besteht die Möglichkeit unter isothermen Bedingungen bei Verwendung einer Referenzelektrode, z.B. Pt, Luft (20,69 Vol.-%  $\text{O}_2$ ) Sauerstoffkonzentrationen zu bestimmen.

Als Festelektrolyt wird heute meist das mit  $Y_2O_3$  stabilisierte  $ZrO_2$  in Form von Rohren und Scheiben verwendet, das bei einer Temperatur  $> 400\text{ }^\circ\text{C}$  merklich elektrisch (ionisch) leitend wird.

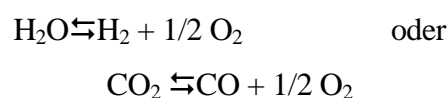
## Anwendungen

Anhand ausgewählter Beispiele wird gezeigt, dass solche Sensoren auch für die Optimierung technologischer Prozesse eingesetzt werden können, wobei auch heute noch neue Anwendungsfälle erschlossen werden können.

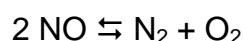
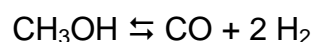
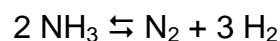
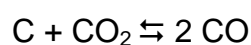
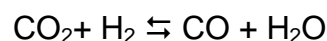
Die Minimierung des Brennstoffbedarfs und die Verminderung der Schadstoffemission aus technologischen Prozessen ist angesichts der bereits sichtbaren Umweltschäden heute wichtiger denn je. So werden z.B. mehr als 30 % der Emissionsbelastung in Ballungsgebieten während der Heizperiode von kleinen und mittleren Feuerungsanlagen hervorgerufen [1]. Hauptemittenten sind Feuerungen, die auf Grund von Störungen oder Fehleinstellungen eine unzureichende Verbrennungsqualität aufweisen. Zu geringe Luftzufuhr führt zu einer unvollständigen Verbrennung und damit zu einem erhöhtem Ausstoß von unverbrannten Schadstoffen (Ruß, CO und HC), eine zu hohe Luftkonzentration vermindert den Wirkungsgrad und erhöht die  $NO_x$ -Emission. Die kontinuierliche Kontrolle und Einstellung der für die Verbrennung optimalen Luftmenge erfolgt vorteilhaft mit Hilfe einer schnellen *In situ*-Sauerstoffmessung im Abgas mit keramischen  $ZrO_2$ -Gassensoren.

Neben Elektroden, an denen sich Gasgleichgewichte einstellen, sind auch solche interessant, an denen in einem Multikomponentensystem im Nichtgleichgewicht vorzugsweise eine Komponente umgesetzt wird. Auf diese Weise gelingt es, z.B.  $NH_3$  mit Festelektrolytzellen zu bestimmen.

Auch in reduzierenden Gasen ist die Sauerstoffbestimmung möglich, obwohl in diesem Fall kein freier Sauerstoff vorliegt. Da der Sauerstoff mit den Brenngasen im chemischen Gleichgewicht steht:



kann in reduzierenden Gasen neben der Gleichgewichts-Sauerstoffkonzentration auch das  $H_2/H_2O$ - oder  $CO/CO_2$ -Verhältnis ermittelt werden. Durch die gezielte Ausnutzung vorgelagerter Reaktionen (Zersetzungs- oder Oxydationsreaktionen) an speziellen Elektroden können auch andere Gasbestandteile quantitativ bestimmt werden, die mit Sauerstoff durch Reaktionen gekoppelt sind, z.B.



Ein weiteres Beispiel für die Notwendigkeit einer kontinuierlichen Sauerstoffbestimmung liefert die Porzellanindustrie. Bekanntlich ist die "Weiße" und damit die Güte des Porzellans abhängig vom Oxidationszustand der im Kaolin/Ton-Gemisch enthaltenen Eisensparten. Ein reduzierender Brand bei Luftmangel führt zu einer Reduktion der Fe-Ionen in feinverteiltes metallisches Eisen und damit zu einer Grauverfärbung des Scherbens. Durch den oxydierenden Brand bei Luftüberschuß werden die Fe<sup>2+</sup>-Ionen zum Fe<sup>3+</sup> aufoxydiert, der Scherben weist eine rötliche Färbung auf. Eine gleichbleibende Produktqualität kann deshalb nur durch die Einstellung einer optimalen Brenngas-/Luftzusammensetzung gewährleistet werden. Bisher wurde oft das Abgas über einen Bypass abgesaugt und mit optischen Verfahren die CO- oder CO<sub>2</sub>-Konzentration gemessen. Bedingt durch dieses Verfahren ergibt sich eine relativ große Totzeit (ca. 3 min) und eine Verfälschung des Messergebnisses durch die Änderung der Gaszusammensetzung beim Abkühlen. Günstiger ist auch in diesem Fall die Echtzeit-Sauerstoffbestimmung direkt im Brennprozess mit einer keramischen Sauerstoffmesssonde [6].

Große Bedeutung haben Festelektrolyt-Sensoren bei der Kontrolle des Oberflächenhärtens von Stählen erlangt. Entsprechend dem jeweiligen Verfahren unterscheidet man Aufkohlen, Gasnitrieren und – nitrocarburieren [7].

Eine wichtige Anwendungsmöglichkeit potentiometrischer ZrO<sub>2</sub>-Festelektrolytsensoren, die mit herkömmlichen Verfahren nicht gelöst werden kann, ist die Bestimmung der Sauerstoffkonzentration in Schmelzen. Bekanntlich ist der Kohlenstoffgehalt von Stählen bestimmend für die Materialeigenschaften. Durch die gezielte Zugabe von Sauerstoff lässt sich die Kohlenstoffkonzentration innerhalb geringer Toleranzen genau einstellen. Voraussetzung dafür ist die Messung der Sauerstoffkonzentration, die vorteilhaft mit galvanischen ZrO<sub>2</sub>-Festelektrolytzellen mit festen Bezugssystemen (Metall-, Oxidgemische, z.B. Cr, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) bestimmt werden kann.

### **Amperometrische Festelektrolyt-Gassensoren**

Sauerstoffsensoren mit oxidionenleitenden Elektrolyten lassen sich auch amperometrisch betreiben. An die Elektroden wird eine so große Spannung gelegt, dass der an die Kathode gelangende Sauerstoff vollständig reduziert wird. Der fließende Strom ist proportional der Sauerstoffkonzentration. Große Sauerstoffkonzentrationen lassen sich messen, wenn der Kathode eine diffusionslimitierende Schicht vorgeschaltet wird, die dafür sorgt, dass ein der Gesamtkonzentration proportionaler Sauerstoffteilstrom die Kathode erreicht und dort einen elektrischen Strom entsprechend dem FARADAYschen Gesetzes hervorruft.

$$I_{\text{lim}} = -\frac{4FD_{\text{O}_2} A}{RTl}$$

$I_{\text{lim}}$  = Grenzstrom

$D_{\text{O}_2}$  = Diffusionskoeffizient

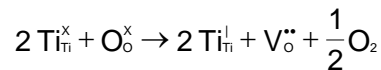
$A$  = Diffusionsquerschnitt

$l$  = Diffusionslänge

Verwendet man zwei hintereinander befindliche unterschiedlich polarisierte Elektroden, so lassen amperometrisch O<sub>2</sub> und NO<sub>x</sub> [8] oder O<sub>2</sub> und HC [9] simultan bestimmen .

### Leitfähigkeitsgassensoren

Bestimmte Oxide, z.B. SrTiO<sub>3</sub> ändern je nach Angebot von Sauerstoff in der Gasphase ihre Sauerstoffstöchiometrie, indem Sauerstoff aus dem Kristallgitter ausgebaut oder eingebaut wird. Zur Ladungskompensation entstehen, chemisch betrachtet aus Ti<sup>4+</sup> Ti<sup>3+</sup>-Ionen oder Überschusselektronen



[Ti<sub>n</sub><sup>l</sup> = e<sup>-</sup>], was zu einem Anstieg der Leitfähigkeit σ<sub>e</sub> führt. Die Konzentration der Überschusselektronen und damit die Leitfähigkeit ist dabei thermodynamisch in Form einer Wurzelfunktion vom Sauerstoffdruck abhängig, z.B.:

$$\sigma_e = \text{const} \cdot p_{\text{O}_2}^{-1/6} \quad <1000 \text{ °C}>.$$

### Metalloxidhalbleiter (MOS)

Auf der Chemisorption organischer Moleküle an der Oberfläche eines oxidischen Halbleiter, z.B. von SnO<sub>2</sub> und der damit verbundenen Änderung der Elektronenkonzentration basieren die Halbleiter-Gassensoren, die auch als Tagushi- oder Figaro-Gassensoren bekannt sind. Der Mechanismus der Leitfähigkeitsänderung wird durch die Verdrängung des chemisorbierten Sauerstoffs an der Oberfläche erklärt, der seine Elektronen in den Festkörper zurückgibt, somit also die Elektronenkonzentration erhöht:

$$G = \frac{1}{R}$$

G = Leitwert

R = elektrischer Widerstand

Letztere Sensoren reagieren mehr oder weniger auf alle reduzierenden Gase sind daher wenig selektiv und am besten dort einsetzbar, wo man nur eine bestimmte Gasart erwartet. Der Zusammenhang zwischen Gaspartialdruck p<sub>Gas</sub> und Sensitivität S ist durch folgende Beziehung gegeben:

$$S = \frac{G_{\text{Gas}} - G_{\text{Luft}}}{G_{\text{Luft}}}$$

$$S = \text{Const} \cdot p_{\text{Gas}}^n$$

S = Sensitivität

n = Empfindlichkeitsexponent

Diese Sensoren können isotherm bei Temperaturen zwischen 200 und 450 °C oder mit einer programmierten periodischen Aufheizung und Abkühlung betrieben werden.

Diese Sensoren, die sich auch in Dickschichttechnik fertigen lassen, werden für halbquantitative Bestimmungen in Gaswarnsystemen, Rauchmeldern und zur Arbeitsplatzkontrolle eingesetzt [10].

## Pellistoren

Eine breite Anwendung haben auch nach konventionellen Methoden gefertigte Pellistoren gefunden, die aus keramischen mit Katalysatoren getränkten Pillen bestehen, in die eine Platinwendel eingebettet ist. Letztere dient zur Beheizung und zur Temperaturmessung des Pellistors. Die bei der katalytischen Verbrennung, z.B. von Kohlenwasserstoffen entstehende Wärme bewirkt eine Temperaturerhöhung und damit eine Widerstandserhöhung des Platindrahts, die gegenüber einem Pellistor ohne Katalysatorschicht in einer Brückenschaltung gemessen wird.

## Literatur

- [1] H. ULLMANN, Keramische Gassensoren, Akademie Verlag, Berlin 1993
- [2] H.-H. Möbius, in *Sensors* ed. W. Göpel, J. Hesse and J. N. Zemel, VCH, Weinheim, 1991, p. 1118.
- [3] H.-H. MÖBIUS, H. SANDOW, R. HARTUNG, S. JAKOBS, U. GUTH, J. BUHROW  
Entwicklung neuer Sensorsysteme mit galvanischen Hochtemperatur-Festelektrolytzellen  
DECHEMA Monographie Bd. 126 (1992) 329-344, Elektrochemische Sensorik, Herausg. W. GÖPEL und G. SANDSTEDT
- [4] W. HARBECK, U. GUTH  
Ermittlung der Ausbrandgrenze von Gasflammen mit Hilfe gaspotentiometrischer Bestimmungsmethoden  
Gas-Wärme-International (Essen) 39(1990)10-24
- [5] J. RIEGEL, H. NEUMANN, H.-M. WIEDENMANN, Exhaust gas sensors for automotive emission control, *Solide State Ionics*, 152-153 (2002) 783-800.
- [6] T. HANDLER, H.-H. MÖBIUS, Regelung der Gaszusammensetzung beim Brennprozeß zur Gewährleistung der Färbung von Keramiken,  
*Keramische Zeitschrift* 50 (1998) 918-933
- [7] H.-H. MÖBIUS, R. HARTUNG, Potentiometrische Gassensoren mit Zirconiumdioxid-Festelektrolyten zum Gasnitrieren und -nitrocarburieren *HTM* 53 (1998) 245-254
- [8] G. REINHARDT, S.I. SOMOV, U. SCHÖNAUER, U. GUTH, W. GÖPEL:  
8th Intern. Conf. on Solid-State Sensors and Actuators, Eurosensors IX, Transducers '95, June 25-29, 1995, Stockholm, Sweden, Digest of technical papers, Vol. 1, 799-802
- [9] S. SOMOV, U. GUTH, A parallel analysis of oxygen and combustibles in solid electrolyte amperometric cells, *Sensors and Actuators B* 47 (1998) 131-138
- [10] A. HETZNECKER, H. KOHLER, U. SCHÖNAUER, U. GUTH  
Investigation of the Influence of Solid Ionic Conductor Admixtures on the Performance of Gas Sensors Based on Tin Oxide, *Ionics* 8 (2002) 234-243