

**Entwicklung und Einsatz eines Stickoxidsensors auf der Basis von
Nitrosyl-Kationen leitendem β "-Aluminiumoxid**

**Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität zu Köln**

**vorgelegt von
Armin Hürland
aus Walsrode**

**Print + Copy Dornier GmbH, Immenstaad
2001**

Berichterstatter: Prof. Dr. Hans A. Seck
Prof. Dr. Herbert Palme
Prof. Dr. Ulrich Simon (RWTH Aachen)

Tag der letzten Prüfung: 12.01.2001

Da tust du in die dunkeln Risse
Des Unerforschten einen Blick
Und nimmst in deine Finsternisse
Ein leuchtend Bild der Welt zurück

(aus „Erleuchtung“ von C. F. Hebbel)

Kurzzusammenfassung

Diese Arbeit beschreibt die Herstellung von Nitrosyl-Ionen (NO^+) leitendem β -Aluminiumoxid. Dicht gesinterte Natrium- β -Aluminiumoxid-Scheiben (25mm \varnothing , 0.5mm Dicke) mit porösen Goldelektroden werden auf 350°C aufgeheizt. Eine Spannung von $U \geq 2\text{V}$ wird angelegt. Nach der Zugabe von Stickstoffmonoxid findet an der Kathode die Oxidation von NO zu NO^+ statt. Aufgrund der Potentialdifferenz werden die Na^+ - durch NO^+ -Ionen ersetzt. Mit Hilfe analytischer Methoden (Chronopotentiometrie, Röntgendiffraktometrie, Thermogravimetrie mit Massenspektrometrie und Rasterelektronenmikroskopie mit Röntgenfluoreszenzanalyse) wird der Ausbau von Na^+ -Ionen aus dem Gitter sowie der Einbau von NO^+ -Ionen in die β -Aluminiumoxid-Struktur nachgewiesen.

Der Einsatz des Materials zur potentiometrischen Detektion von Stickoxiden (NO_x : NO und NO_2) wird dargestellt. Aufgrund der Reaktion $\text{NO} \leftrightarrow \text{NO}^+ + e^-$ wird eine Potentialdifferenz erzeugt, wenn das Material zwischen Gasräumen mit unterschiedlichen NO-Konzentrationen eingebaut wird. Das Nernst-Verhalten dieses Sensors wird in einem NO-Partialdruckbereich von 10 bis 1000 Pa (100-10000 ppm) nachgewiesen, dabei beträgt die Nernst-Steigung $n = 1$ (n ist die Anzahl der für die Reaktion benötigten Elektronen). Es wird die Querempfindlichkeit des Sensors gegenüber Sauerstoff, Wasser und anderen Gasen untersucht. Sie ist gering, wie von einer NO^+ -Ionen selektiven Membran erwartet. Abschließend werden Sensoraufbauten für die praktische Anwendung dargestellt.

Abstract

This work reports the preparation of ceramic polycrystalline nitrosyl cation conducting β'' -alumina ($\text{NO}^+-\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$). Ceramic sodium β'' -alumina discs (25mm \varnothing , 0.5mm thickness) with porous gold electrodes are heated to 350 degrees celsius. A voltage of $U \geq 2\text{V}$ is applied. After gaseous NO is added the cathodic oxidation of NO to NO^+ occurs. Driven by the voltage difference Na^+ is replaced by NO^+ cations. Different methods (chronopotentiometry, X-ray powder diffraction, thermogravimetry with mass spectrometry and scanning electron microscopy with X-ray fluorescence analysis) are used to verify both the exorporation of Na^+ from the lattice and the incorporation of nitrosyl cations in the β'' -alumina structure.

The application of the nitrosyl cation conducting β'' -alumina discs as a potentiometric NO_x sensor (NO_x : NO and NO_2) is presented. This sensor is generating a potential difference between different NO partial pressures based on the reaction $\text{NO} \leftrightarrow \text{NO}^+ + \text{e}^-$. The Nernstian behaviour with the Nernst's slope $n=1$ was found (n is the number of electrons involved in the reaction). This Nernstian behavior was verified in a NO partial pressure range of 10 to 1000 Pa (100-10000 ppm NO) with several reference partial pressures. The cross sensitivity of the sensor to oxygen, water and other gaseous compounds was determined and found to be as low as expected from an selective ion conductor. Sensor setups for practical applications were tested.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Analytische Methoden	3
2.1 Röntgenpulverdiffraktometrie	3
2.2 Rasterelektronenmikroskopie	3
2.3 Thermogravimetrie mit angeschlossener Massenspektrometrie	4
2.4 Chronopotentiometrie	4
3. β''-Aluminiumoxide	5
3.1 Struktur	5
3.1.1 β -Aluminiumoxid.....	5
3.1.2 β'' -Aluminiumoxid.....	6
3.2 Ionenleitung	8
3.2.1 β -Aluminiumoxid.....	8
3.2.2 β'' -Aluminiumoxid.....	9
3.3 Nitrosyl-β- und -β''-Aluminiumoxid	10
4. Materialsynthese für den NO^+-Ioneneintausch	11
5. Ionenaustausch in NO-Atmosphäre	16
5.1 Theorie	16
5.2 Ionenaustausch-Experimente	18
5.2.1 Einfluss des Aluminatgehaltes.....	22
5.2.2 Einfluss der Kristallitgröße.....	23
5.2.3 Einfluss der Temperatur.....	24
5.2.4 Einfluss der angelegten Spannung.....	25
5.2.5 Einfluss des NO-Partialdruckes.....	26
5.2.6 Langzeitionenaustausch	28
5.2.7 Untersuchungen an Kalium- β'' -Aluminiumoxid.....	30
5.3 Charakterisierung der β''-Phasen	32
5.3.1 Röntgenpulverdiffraktometrie.....	32
5.3.2 Rasterelektronenmikroskopie	35
5.3.3 Thermogravimetrie mit Massenspektrometrie	37
5.3.4 Chronopotentiometrie.....	41

5.4 Schlussfolgerungen.....	44
6. Einsatz von NO-β"-Aluminiumoxid als Sensor.....	48
6.1 Sensorcharakterisierung.....	48
6.1.1 Grundlagen eines potentiometrischen NO _x -Sensors.....	48
6.1.2 Messaufbau.....	50
6.1.3 Nachweis der Nernst-Abhängigkeit.....	52
6.1.4 Reproduzierbarkeit.....	57
6.1.5 Zulässiger Temperaturbereich.....	59
6.1.6 Querempfindlichkeit.....	64
6.2 Modifizierung des Sensoraufbaus zum Einsatz in der Praxis.....	71
6.2.1 Sensor mit Feststoffreferenz an Stelle der Referenzgasseite.....	72
6.2.2 Amperometrischer Sensor nach dem Grenzstromprinzip.....	74
6.3 Einsatz der Membran zur Messung der Abgasrückführungsrate.....	78
6.3.1 Messprinzip.....	79
6.3.2 Messungen im simulierten Abgas.....	80
6.3.3 Messungen im Realabgas.....	84
6.4 NO-Transport durch die NO-β"-Aluminiumoxid-Membran.....	86
7. Zusammenfassung.....	90
8. Literaturverzeichnis.....	93

1. Einleitung

Stickstoffoxide (NO_x : Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO_2)) sind als Ursache für sauren Regen und photochemischen Smog bekannt. Sie verursachen Schäden am Nervensystem und den Atmungsorganen. Hauptverursacher von NO_x -Emissionen sind Automobile und stationäre Verbrennungsanlagen.

Die Messung von NO_x -Konzentrationen erfolgte bisher mit spektroskopischen Instrumenten basierend auf Chemolumineszenz oder Infrarot-Absorption. Solche Instrumente sind aufgrund ihrer Kosten und Größe nicht für den Einsatz im Automobilbereich geeignet. Es besteht daher eine große Nachfrage nach kompakten, kostengünstigen Festkörper-Sensoren zur Echtzeitmessung des NO_x -Gehaltes in Abgasen von Verbrennungsmaschinen.

Die Anwendung eines keramischen Festelektrolyten der Nitrosyl-Ionen (NO^+) leitet, bietet in Hinsicht auf Selektivität und geringem Bauaufwand ein großes Potential. Die Idee eines amperometrischen Stickoxidsensors auf der Basis eines für Nitrosyl-Ionen (NO^+) durchlässigen Sinterkörpers aus β -Aluminiumoxid findet sich in einem Patent von BAKER et al. [1] aus dem Jahr 1995 wieder. Der Einsatz eines solchen NO^+ -Ionen leitenden Sinterkörpers für die potentiometrische Messung von Stickoxiden ist Gegenstand eines Patents von PLOG et al. [2]. Hier findet sich auch die Idee für die Herstellung eines solchen Werkstoffes durch NO^+ -Eintausch in Stickstoffmonoxid-Atmosphäre.

Ziel dieser Arbeit, die in der Abteilung „Chemisch aktive Oberflächen“ der DaimlerChrysler Forschung bei der Dornier GmbH in Friedrichshafen durchgeführt wurde, ist die Herstellung und Untersuchung von NO^+ - β -Aluminiumoxid aus Natrium- und Kalium- β -Aluminiumoxid durch NO^+ -Eintausch in Stickstoffmonoxid-Atmosphäre, sowie die Charakterisierung dieses Materials für den Einsatz als Stickoxid-Sensor.

Da der NO^+ -Ionen leitende Werkstoff die prinzipielle Möglichkeit bietet selektiv NO durch die Keramik zu transportieren und im potentiometrischen Einsatz eine trennende Funktion zwischen den Gasräumen hat, wird für die Sinterkörper im weiteren Verlauf dieser Arbeit der Begriff Membran verwendet.

Im ersten Teil wird über die Herstellung von geeigneten Natrium- und Kalium- β -Aluminiumoxid-Membranen berichtet und es werden die für den NO^+ -Eintausch bestimmenden Einflussgrößen ermittelt und dargestellt. Der Prozess des NO^+ -Eintausches in die Keramik wird mit verschiedenen analytischen Methoden aufgeklärt und der NO^+ -Einbau nachgewiesen.

Im zweiten Teil wird über die Verwendung des ausgetauschten Materials als Grundlage potentiometrischer und amperometrischer Sensoren berichtet. Dazu werden potentiometrische Messungen bezüglich der Empfindlichkeit, der Selektivität, der Reproduzierbarkeit und der Stabilität präsentiert. Verschiedene Formen des Sensoraufbaus werden beschrieben und die Anwendungsmöglichkeit zur Bestimmung der Abgasrückführungsrate bei Verbrennungsmotoren wird untersucht.

2. Analytische Methoden

Zur Charakterisierung des produzierten NO⁺-Ionen leitenden Materials wurden nachfolgende Analysemethoden eingesetzt.

2.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Röntgenpulverdiffraktogramme wurden mit einem Siemens D5005 Pulverdiffraktometer in Bragg-Brentano-Geometrie mit Kupfer-K_α-Strahlung und Szintillationszähler aufgenommen. Standardmäßig wurden die Präparate bei Raumtemperatur als Pulver auf einem Flachbettträger bzw. als gesinterte Scheiben ohne Standard vermessen. Kleine Probenmengen wurden auf Siliziumeinkristallträger aufgebracht und geröntgt. Für Messungen zur Bestimmung der Gitterkonstanten wurden Pulverproben mit Siliziumpulver (Chempur, Karlsruhe) als interner Standard vermischt und gemessen. Soweit nicht anders erwähnt, wurde mit einer Beschleunigungsspannung von 40 kV, einem Strom von 40 mA und einer Schrittweite von 0.02° bei 2s Zählzeit gemessen.

2.2 Rasterelektronenmikroskopie

Oberflächen- und Materialuntersuchungen wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop Camscan 2/4 durchgeführt. Es bietet die Möglichkeit, durch Rückstreuелеktronen-Bilder den Materialkontrast, bzw. durch Sekundärelektronen-Bilder den Topographiekontrast abzubilden. Die Detektion von charakteristischer Röntgenstrahlung kann sowohl durch ein energiedispersiven (EDX) Detektor (EDAX) mit Berylliumfenster als auch durch einen wellenlängendispersiven (WDX) Vierkristall-Detektor (Microspec) erfolgen.

Es lassen sich quantitative Punktanalysen durch Intensitätsvergleich mit einem geeichten Natrium-β“-Aluminiumoxid-Standard (Elementgehalte naßchemisch ermittelt) gewinnen. Zudem sind qualitative Aussagen für Traversen und

Elementverteilungsbilder möglich. Ein Elementverteilungsbild entsteht durch Abrastern des Bildbereiches mit dem Elektronenstrahl und Analyse der charakteristischen Röntgenstrahlung des gewünschten Elements. An solchen Stellen, an denen ein entsprechendes Signal gemessen wird, wird ein weißer Bildpunkt gesetzt und je nach Häufigkeit und Intensität läßt sich so der Konzentrationsunterschied des Elements abbilden.

2.3 Thermogravimetrie mit angeschlossener Massenspektrometrie

Thermogravimetrische Untersuchungen (TGA) erfolgten am Max-Planck-Institut für Kohleforschung in Mülheim. Mit Hilfe eines angeschlossenen Massenspektrometers (MS) konnte die Massenzahl der beim Erhitzen freiwerdenden Substanzen bestimmt werden (Netzsch STA 449C, Pfeiffer Vacuum Thermostar MID). Die Proben wurden mit einer Aufheizrate von 20 K / min im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 800°C in Luftatmosphäre aufgeheizt.

2.4 Chronopotentiometrie

Hierbei handelt es sich um eine Methode der Elektroanalyse, bei der die Änderung des Potentials einer Elektrode als Funktion der Zeit aufgezeichnet wird, während ein konstant gehaltener Strom fließt. Es lassen sich Aussagen über die Kinetik von Auflösungs- und Austauschprozessen treffen, da die Spannung, die für einen konstanten Strom erforderlich ist, von dem elektrochemischen Potentialverlauf dieser Prozesse abhängt.

Für die Messungen wurde eine programmierbare Stromquelle (Keithley 220) verwendet, welche Ströme zwischen 1 nA und 100mA liefert. Das Potential wurde mit einem Multimeter (Keithley 2000) mit Scannerkarte und angeschlossenem Computer gemessen und aufgezeichnet.

3. β -Aluminiumoxide

3.1 Struktur

Die Gruppe der β -Aluminiumoxide ist durch einen regelmäßigen Schichtaufbau aus Aluminiumoxidblöcken gekennzeichnet. In diesen Blöcken befinden sich die Sauerstoffionen in annähernd kubisch-dichtester Kugelpackung und die Aluminiumionen besetzen, entsprechend einer „normalen“ Spinellstruktur, Tetraeder- und Oktaederlücken. Zwischen diesen Blöcken, die durch Brücken bildende Sauerstoffe verbunden sind, befinden sich die mobilen Kationen. Es lassen sich zwei β -Phasen im $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ -System unterscheiden, die mit β -Aluminiumoxid und β' -Aluminiumoxid bezeichnet werden. Die Struktur dieser Aluminiumoxide wird traditionell auf die Arbeit von BEEVERS und ROSS [3] an β -Aluminiumoxid der idealen Stöchiometrie $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ zurückgeführt. Die kristallographischen Daten für verschiedene β -Aluminiumoxide sind in Tabelle 3-1 angegeben.

Tabelle 3-1. Daten verschiedener β -Aluminiumoxide

Name	Formel	Raumgruppe	Krist. Daten	Quelle
Natrium- β -Aluminiumoxid	$\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$	P $6_3/m m c$ (194)	$a = b = 5.584 \text{ \AA}$ $c = 22.45 \text{ \AA}$	[3]
Kalium- β -Aluminiumoxid	$\text{KAl}_{11}\text{O}_{17}$	P $6_3/m m c$ (194)	$a = b = 5.584 \text{ \AA}$ $c = 22.67 \text{ \AA}$	[3]
Natrium- β' -Aluminiumoxid	NaAl_5O_8	R $\bar{3} m$ (166)	$a = b = 5.592 \text{ \AA}$ $c = 33.79 \text{ \AA}$	[4, 6]
Kalium- β' -Aluminiumoxid	$\text{K}_{1.86}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$	R $\bar{3} m$ (166)	$a = b = 5.614 \text{ \AA}$ $c = 34.17 \text{ \AA}$	[5, 6]

3.1.1 β -Aluminiumoxid

In der Leitungsebene von β -Aluminiumoxid befinden sich die mobilen Kationen und die Brücken-Sauerstoffionen in einer Spiegelebene mit fester c-Koordinate. Die Position der mobilen Kationen in stöchiometrischem β -Aluminiumoxid wird als Beevers-Ross-Platz bezeichnet. Eine perspektivische Darstellung der idealisierten

Struktur für stöchiometrisches β -Aluminiumoxid ($\text{Na Al}_{11} \text{O}_{17}$) findet sich in Bild 3-1. Die Abfolge der Sauerstofflagen lautet: $\dots(\text{ABCA})\text{B}'(\text{ACBA})\text{C}'\dots$. Die Buchstaben in Klammern geben die Sauerstofflagen in den spinell-ähnlichen Blöcken an. B' und C' sind die Spiegelebenen. Die Diffusion der mobilen Kationen findet ausschließlich in diesen Ebenen senkrecht zur c-Achse statt.

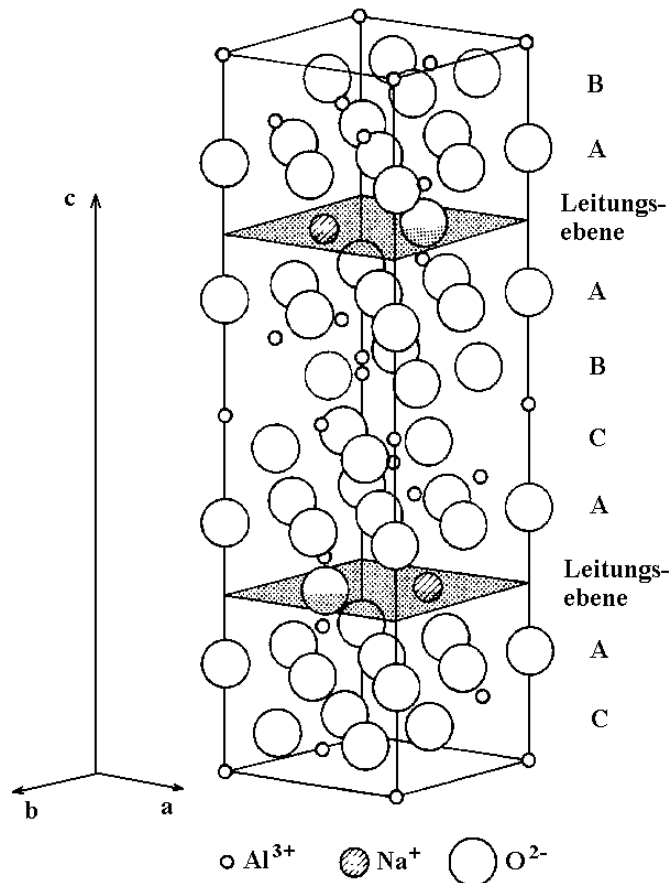


Bild 3-1. Perspektivische Darstellung der Elementarzelle von β -Aluminiumoxid

3.1.2 β'' -Aluminiumoxid

Die β'' -Struktur resultiert aus der Abfolge von drei spinell-ähnlichen Aluminiumoxidblöcken, welche durch die Leitfähigkeitsbereiche, gebildet aus den mobilen Kationen und den Brückensauerstoff-Ionen, getrennt werden (Bild 3-2 für $\text{Na}\beta''$ -Aluminiumoxid). Die Sequenz der Sauerstofflagen entlang der c-Achse ist:



Die Struktur des β'' -Aluminiumoxids ist nur begrenzt stabil und neigt dazu, sich in eine Mischung aus β - und β'' -Aluminiumoxid umzuwandeln. Um phasenreines β'' -Aluminiumoxid zu erhalten, müssen Ionen wie Li^+ , Mg^{2+} oder Ni^{2+} zur Stabilisierung in die spinell-ähnlichen Blöcke an Stelle des Al^{3+} eingebaut werden [7].

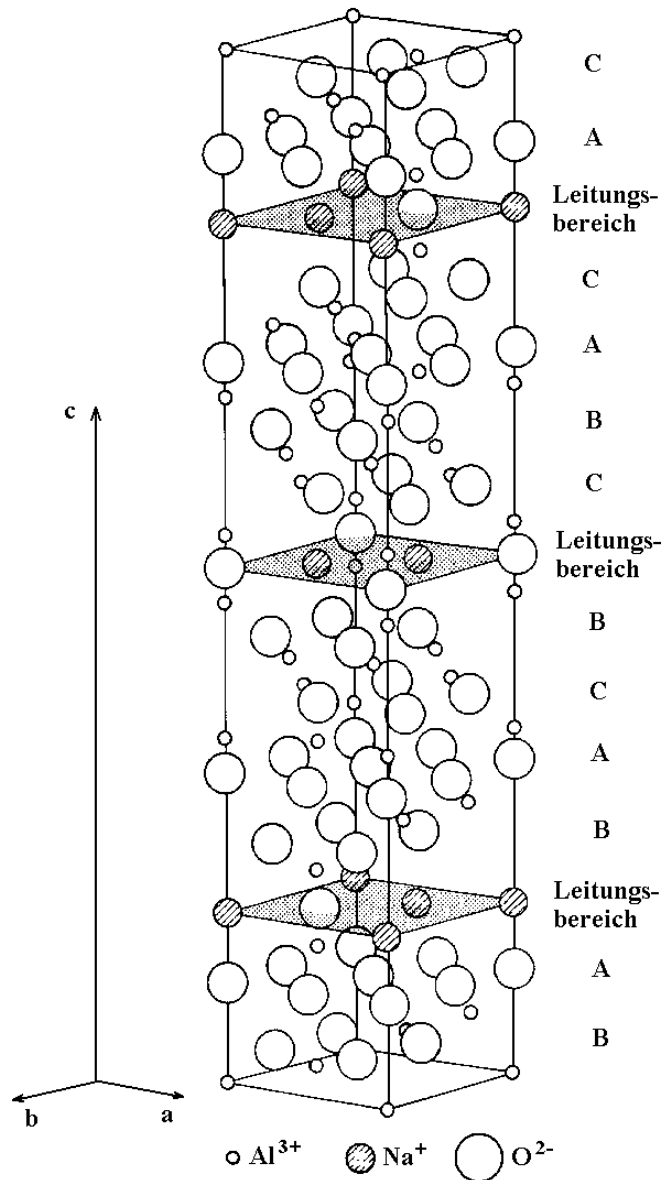


Bild 3-2. Perspektivische Darstellung der Elementarzelle von β'' -Aluminiumoxid

In den Leitungsebenen sind die Sauerstoff-Ionen nur ein Viertel so dicht gepackt wie in den spinell-ähnlichen Blöcken. Die mobilen Kationen befinden sich, ober- und unterhalb der von den Brückensauerstoffen aufgespannten Ebene, die damit im Gegensatz zum β -Aluminiumoxid keine Spiegelebene in der Struktur darstellt.

Aufgrund der räumlichen Ausdehnung wird deshalb der Begriff Leitungsbereich verwendet.

3.2 Ionenleitung

3.2.1 β -Aluminiumoxid

Für technische Anwendungen genutztes β -Aluminiumoxid ist nicht stöchiometrisch. Es enthält einen Überschuss von mobilen Kationen in der Größenordnung von 15% - 30% [8]. Die überschüssigen Ionen besetzen eine in Richtung des Anti-Beevers-Ross-Platz verschobene Position (mid-oxygen mO). Zum Ladungsausgleich muss ein Al^{3+} -Ion auf ein Zwischengitterplatz wandern, wo es in der Lage ist, ein zusätzliches Sauerstoff-Ion auf einem der drei äquivalenten mO Plätze zu binden (siehe Bild 3-3). Jedes zusätzlich eingebaute Sauerstoff-Ion ermöglicht den Einbau von zwei weiteren mobilen einwertigen Kationen in die Leitungsebene.

Die beiden Gitterpositionen der mobilen Kationen in β -Aluminiumoxid sind energetisch nicht gleichwertig. Der Beevers-Ross-Platz (A) ist energetisch günstiger und wird vor dem mO-Platz (B) besetzt. Für die Ionenleitung muss ein mobiles Kation soviel Energie erhalten, daß es die Potentialbarriere zwischen dem Beevers-Ross-Platz und einer freien, energetisch weniger günstigen mO-Position überwinden kann. Anschließend wird ein anderes Kation aus der mO-Lage den frei gewordenen Beevers-Ross-Platz besetzen.

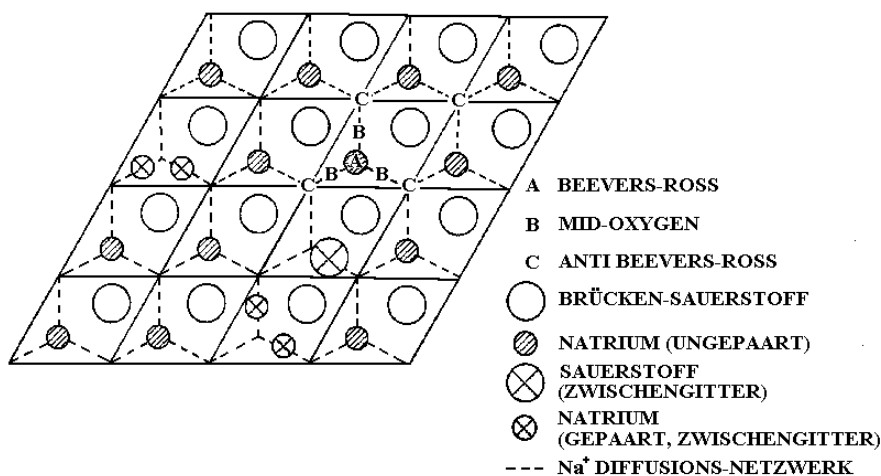


Bild 3-3. Projektion der Leitfähigkeitsebene von β -Aluminiumoxid

3.2.2 β'' -Aluminiumoxid

In β'' -Aluminiumoxid befinden sich die mobilen Kationen auf den, in dieser Struktur energetisch gleichwertigen, Beevers-Ross- und Anti-Beevers-Ross-Plätzen (A und C), die sich nur in ihrer Lage, ober- und unterhalb der von den Brückensauerstoffen aufgespannten Ebene, unterscheiden. Wie aus Bild 3-4 ersichtlich ist, sind nicht alle dieser Plätze durch mobile Kationen besetzt. Ionenleitung findet in β'' -Aluminiumoxid statt, wenn ein mobiles Kation ausreichend Energie hat, um die Potentialbarriere zwischen seinem Platz und einem benachbarten leeren Platz zu überwinden.

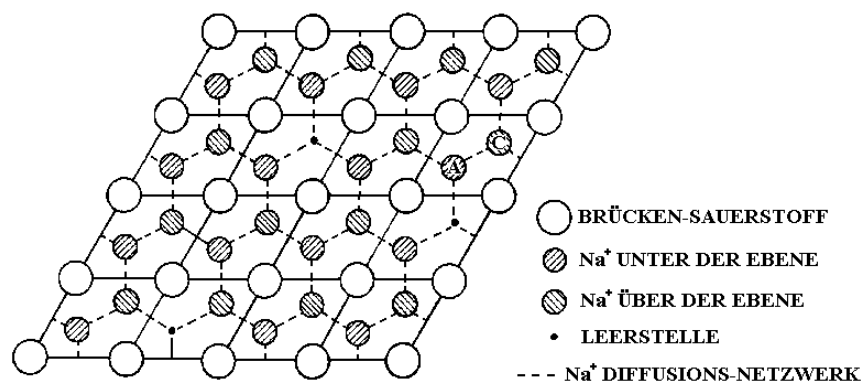


Bild 3-4. Projektion des Leitfähigkeitsbereiches von β'' -Aluminiumoxid

Ein detailliertes Modell für die Überschuss-Ionenleitung in β -Aluminiumoxid und die Leerstellen-Ionenleitung in β'' -Aluminiumoxid findet sich bei SATO und KIKUCHI [9].

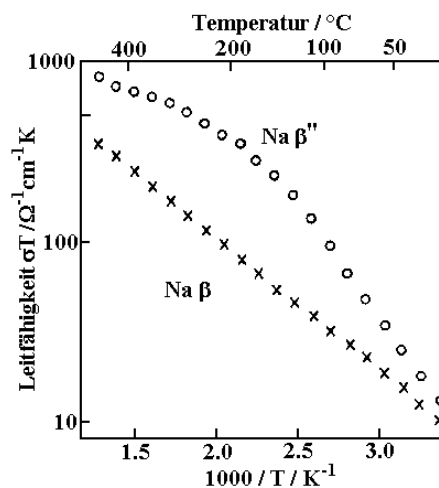


Bild 3-5. Arrhenius-Diagramm (σT gegen $1/T$) der Leitfähigkeiten von Na- β - und β'' -Aluminiumoxid

Die Ionenleitfähigkeit in β'' -Aluminiumoxid wird stark von der Anzahl der mobilen Kationen in den Leitfähigkeitsbereichen beeinflusst. Sie ist damit selbst bei Einkristallen vom Herstellungsverfahren abhängig [10], liegt aber, wie aus Bild 3-5 zu erkennen, deutlich höher als bei β -Aluminiumoxid. Aus diesem Grunde wird für die meisten technischen Anwendung β'' -Aluminiumoxid verwendet.

Eine häufig genutzte Eigenschaft der β -Phasen stellt die Möglichkeit dar, die mobilen Kationen gegen verschiedene ein- und zweiwertige Kationen auszutauschen.

3.3 Nitrosyl- β - und - β'' -Aluminiumoxid

Bereits 1969 wurden Ionenaustausch-Experimente zur Herstellung eines Nitrosyl-Ionenleiters auf der Basis von β -Aluminiumoxid-Einkristallen von RADZIŁOWSKI und KUMMER durchgeführt [11]. Hierbei wurden zunächst die Na^+ - gegen Ag^+ -Ionen in einer Silbernitratschmelze ausgetauscht und diese in einem zweiten Schritt in einer Nitrosylchlorid(NOCl) / Aluminiumchlorid(AlCl_3)-Schmelze weiter gegen NO^+ -Ionen ersetzt. Der NO^+ -Einbau wurde röntgenographisch durch Bestimmung der um 0.261 \AA von 22.45 \AA auf 22.711 \AA gedehnten c-Achsenlänge und durch Nachweis der N-O-Streckschwingung bei 2245 cm^{-1} mittels Infrarot-Spektroskopie nachgewiesen.

Das beschriebene Austauschverfahren benutzen auch BAKER et. al. [1] für die Herstellung von polykristallinem NO^+ - β - und - β'' -Aluminiumoxid. Aufgrund der Wasserempfindlichkeit der $\text{NOCl} \cdot \text{AlCl}_3$ -Schmelze ist es erforderlich eventuelle Schmelzrückstände nach dem Ioneneintausch durch Sublimation unter Vakuum zu entfernen.

In dieser Arbeit wird der Eintausch der NO^+ -Ionen entsprechend dem Patent von PLOG et al. [2] in NO -Atmosphäre durchgeführt.

4. Materialsynthese für den NO^+ -Ioneneintausch

Ziel der Synthese waren, für den NO^+ -Eintausch in NO -Atmosphäre und dem Einsatz im Abgasstrang eines Kraftfahrzeugs geeignete, β -Aluminiumoxid-Sinterkörper. Insbesondere sollte die Phasenreinheit und die Feuchtebeständigkeit gewährleistet sein.

Ausgangsmaterial für alle in dieser Arbeit verwendeten Membranen war lithiumstabilisiertes $\text{Na-}\beta$ -Aluminiumoxid, welches durch Sintern von γ -Aluminiumoxid mit Natriumcarbonat und Lithiumcarbonat, wie bei VAN ZYL et al.[12] beschrieben, hergestellt wurde. Als $\text{Na-}\beta$ -Aluminiumoxid-Ausgangspulver wurde Material genommen, welches aus der Produktion von Natrium/Nickelchlorid-Zellen (ZEBRA) stammte [13]. Dieses Pulver hatte nach Herstellerangaben einen Natriumoxidgehalt von 8.9 Gew% und einen Lithiumoxidgehalt von 0.7 Gew%.

Um möglichst viele mobile Ladungsträger (Natrium-Ionen) in der Keramik zu haben, wird der Sinterprozess in einem geschlossenen Tiegel mit hohem Natrium-Dampfdruck durchgeführt [14, 15]. Bei diesem Prozess bildet sich Natriumaluminat (NaAlO_2) als Zweitphase aus, welches aufgrund seines hygroskopischen Verhaltens die Stabilität der β -Keramik in feuchter Atmosphäre stark herabsetzt.

Es wurde versucht den NaAlO_2 -Gehalt durch die röntgenographische Analyse des starken (102)-Reflexes von NaAlO_2 bei $2\theta = 30.34^\circ$ ($\text{CuK}\alpha$) zu bestimmen. In Bild 4-1 sind die Diffraktogramme für Proben mit unterschiedlichem NaAlO_2 -Gehalt wiedergegeben. Es zeigt sich bei Gehalten von 2.4 und 1.2 Gewichtsprozent ein deutlicher Reflex, dessen Höhe mit dem Anteil an NaAlO_2 korreliert. Für Gehalte von 0.5 und 0.7 Gew% ist jedoch kein Reflex beobachtbar, so dass dieses Verfahren hier versagt. Für die Bestimmung geringerer Aluminatgehalte mußte daher auf ein anderes Verfahren zurückgegriffen werden. Die Ermittlung erfolgte naßchemisch mittels komplexbildender Titrimetrie des Aluminiums in einem wässrigen Auszug.

Bei diesem Verfahren wird eine abgewogene Menge Na-β“-Aluminiumoxid gemahlen und mit einer bestimmten Menge destilliertem Wasser versetzt, um das NaAlO₂ herauszulösen. Nach dem Filtrieren oder Zentrifugieren wird das basische Hydroxoaluminat-Ion durch die Zugabe von Salzsäure protoniert. Der Gehalt an Aluminium-Ionen lässt sich durch Titration mit Titriplex III® (Merck, Darmstadt) und Xylenolorange als Indikator bestimmen [16].

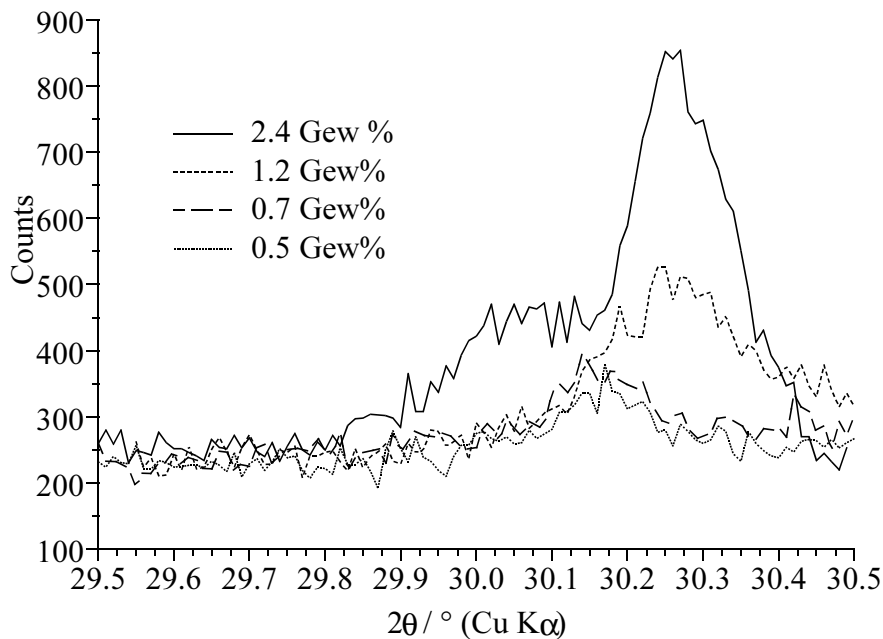


Bild 4-1. Entwicklung des (102)-Reflexes bei $2\theta = 30.34^\circ$ bei verschiedenen NaAlO₂-Gehalten in Na-β“-Aluminiumoxid

Nach der NaAlO₂-Gehaltsbestimmung kann durch Zugabe einer äquivalenten Menge an γ -Al₂O₃ (2 Mol γ -Al₂O₃ pro Mol NaAlO₂) zum Na-β“-Aluminiumoxid-Ausgangspulver vor der weiteren Verarbeitung der Anteil an NaAlO₂ durch die Reaktion mit dem γ -Al₂O₃ zu Na-β“-Aluminiumoxid deutlich gesenkt werden [17]. Die durch Titration bestimmten Werte des Aluminatgehaltes in Bild 4-2 zeigen, dass eine übermäßige Zugabe von γ -Al₂O₃ keine weitere Senkung ergibt, zudem wandelt sich unverbrauchtes γ -Al₂O₃ beim Sintern zu unerwünschtem α -Al₂O₃ um.

Das nach Zumischen der erforderlichen Menge γ -Al₂O₃ erhaltene Pulver wurde uniaxial mit einem Druck von 2 MPa zu Scheiben verpresst und bei Temperaturen zwischen 1580°C und 1620°C mit verschiedenen Haltezeiten zur Variation der Kristallitgrößen gesintert.

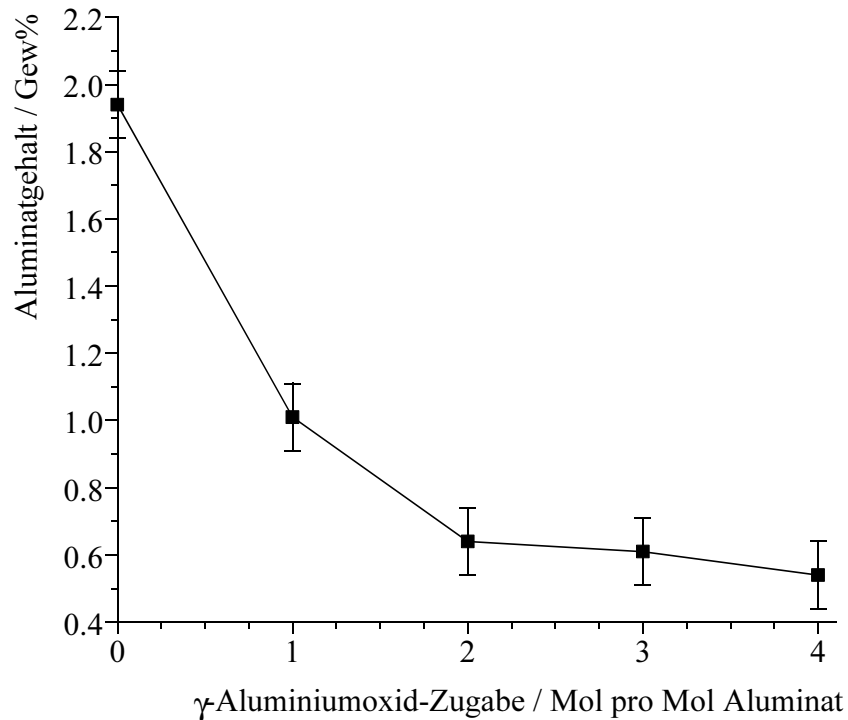


Bild 4-2. Natriumaluminatgehalt in gesintertem Na- β “-Aluminiumoxid in Abhängigkeit von der γ -Al₂O₃-Zugabe

Die fertigen Membranen hatten einen Natriumoxidgehalt von 8.4 ± 0.2 Gew% (Bestimmung durch EDX) und einen NaAlO₂-Gehalt von unter 0.6 Gew% (Bestimmung durch Titration). Es waren kreisrunde Körper mit 25 mm Durchmesser und 500 μ m Dicke.

Die Dichte der Membranen wurde nach dem Archimedischen Prinzip mittels Auftriebsmessung in n-Heptan bestimmt und betrug im Mittel 3.18 g/cm³. Dies entspricht 98% der theoretischen Dichte von Na- β “-Aluminiumoxid.

Für den Einbau größere Kationen in die β “-Aluminiumoxid-Struktur ist es von Vorteil, die Natrium-Ionen in den produzierten Sinterkörpern in einem weiteren Schritt bei 1200°C in einer Kaliumchlorid-Schmelze gegen Kalium-Ionen auszutauschen [18]. Die Proben wurden dafür in einem Platinkorb gegeben und in das Kaliumchloridpulver gebettet. Nach dem Aufheizen mit 10 K/min wurde die Temperatur für eine Stunde bei 1300°C gehalten. Während des Abkühlprozesses bei ca. 800°C wurden die Proben aus der noch flüssigen Kaliumchlorid-Schmelze entfernt. Anschließend musste nur eine geringe Menge des sehr gut wasserlöslichen Kaliumchlorids abgewaschen werden. Die

Waschzeit wurde möglichst kurz gehalten, um ein Austausch von K^+ - gegen H_3O^+ -Ionen zu verhindern.

Die hohe Temperatur während des Austauschs ist erforderlich, um Spannungen in der Keramik durch den Einbau der größeren Kalium-Ionen zu minimieren. Nach diesem Prozess lässt sich in der Probe per energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) kein Natrium mehr nachweisen, man findet statt dessen einen Kaliumoxidgehalt von 13.0 ± 0.4 Gew%. Rechnerisch müssten demnach noch 0.8 ± 0.2 Gew% Natriumoxid in der Probe vorhanden sein. Da diese Menge über der Nachweisgrenze der EDX-Analytik liegt, muss davon ausgegangen werden, dass entweder die Anzahl der beweglichen Kationen in der Membran abgenommen hat oder ein anderes mobiles Kation, z. B. H_3O^+ ebenfalls eingebaut wurde.

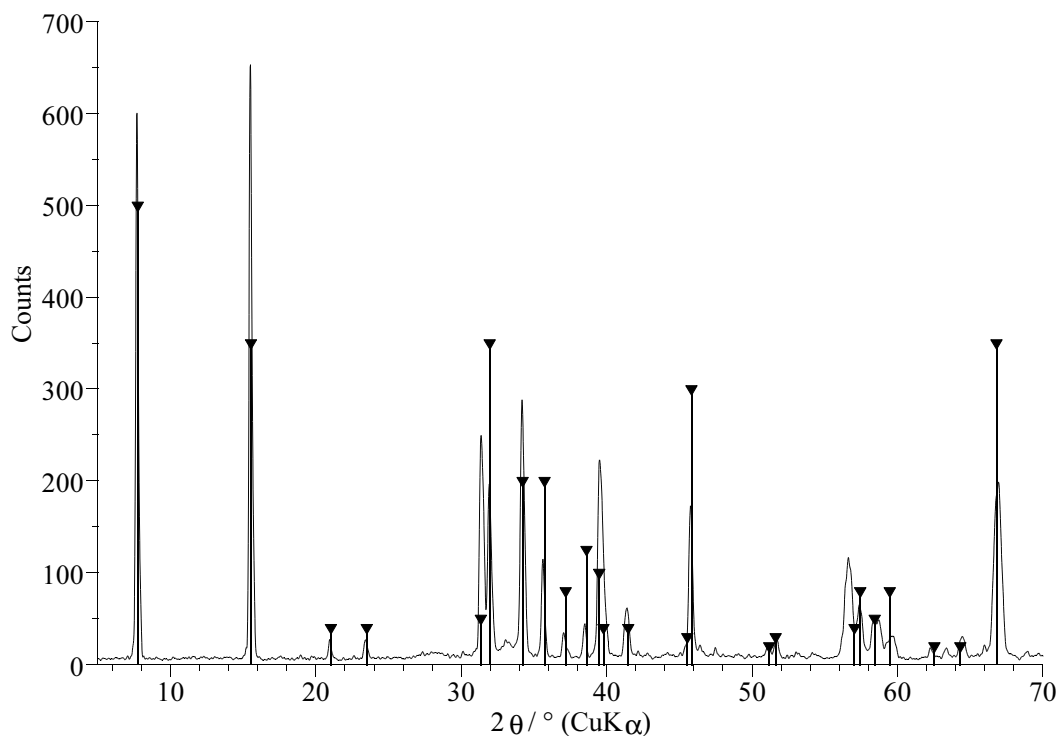


Bild 4-3. Röntgenpulverdiffraktogramm von K- β'' -Aluminiumoxid (Peakmarkierungen nach [7])

Das Röntgenpulverdiffraktogramm in Bild 4-3 zeigt, dass kein β -Aluminiumoxid nachweisbar ist, es sich demnach um phasenreines β'' -Aluminiumoxid handelt. Die Bestimmung der c-Achsenlänge (siehe Kapitel 5.3.1) ergibt einen Wert von 34.15 ± 0.01 Å, der mit dem Wert für β'' (34.17 Å [5]) gut übereinstimmt.

Mit dem oben beschriebenen Verfahren ist es nicht möglich, die Sinterkörper immer rissfrei zu produzieren. Der Einbau des größeren Kalium-Ions führte trotz der hohen Temperaturen zum Teil zu inneren Spannungen, die zur Zerstörung der Membran führen können. Eine Erhöhung der Austauschtemperatur brachte keine Verbesserungen, daher wurde ein Ausschuss von etwa 50% in Kauf genommen.

Die direkte Synthese von phasenreinen dichten K- β -Aluminiumoxid-Sinterkörpern mit größerer Kristallitgröße ist nicht möglich, da bei Temperaturen größer 1400°C eine Umwandlung zu K- β -Aluminiumoxid stattfindet [19].

5. Ionenaustausch in NO-Atmosphäre

5.1 Theorie

Der NO-Ioneneintausch läßt sich in zwei Schritte gliedern, der Erzeugung von NO^+ -Ionen durch Oxidation von NO (Bild 5-1, I.) und dem Einbau dieser Ionen (Bild 5-1, II.) anstelle der in der Probe vorhandenen mobilen Kationen.

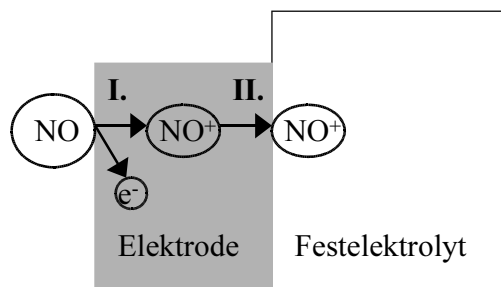


Bild 5-1. Schematische Darstellung der Erzeugung und des Einbaus von NO^+ -Ionen

Bei einem anliegenden elektrischen Feld verschieben sich die mobilen Kationen in Richtung Kathode, so dass an der Anode im Gitter ein Mangel herrscht. Wird nun an der Anode im Bereich der Drei-Phasen-Grenzschicht aufgrund eines ausreichend hohen Potentials ein NO^+ -Ion erzeugt, kann es in das Gitter eintreten und wird aufgrund des elektrischen Feldes zur Kathode wandern. Zur Wahrung der Ladungsneutralität im Gitter wird andererseits ein an der Kathode befindliches Ion reduziert, welches das Gitter verläßt.

Die Oxidation von NO zu NO^+ erfordert eine Potentialdifferenz deren Höhe sich thermodynamisch errechnen läßt.

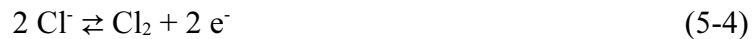
Für die Reaktion



sind in der Literatur keine thermodynamischen Daten vorhanden. Es ist daher notwendig von der Reaktion auszugehen



und diese in die Einzelreaktion



aufzuspalten.

Unter Zuhilfenahme thermodynamischer Tabellen [20] bzw. eines entsprechenden Computerprogramms („HSC Chemistry® for Windows“, Chemical Reaction an Equilibrium Software, Outokumpu Research, Pori, Finland) kann man die freie Standard-Reaktionsenthalpie für die Reaktionen (5-2) und (5-4) berechnen.

Somit ist es möglich

$$\Delta_r G(\text{NO}^+) = \Delta_r G(\text{NOCl}) - [-\Delta_r G(\text{Cl}^-)] \quad (5-5)$$

zu berechnen und mit Hilfe von

$$\Delta_r G = -n \cdot F \cdot E \quad (5-6)$$

mit n = Anzahl der umgesetzten Elektronen

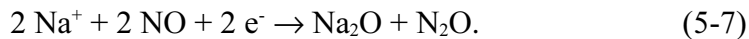
F = Faraday-Konstante (96484.6 C/mol)

kann daraus die elektromotorische Kraft E für die NO-Oxidation berechnet werden. Die Ergebnisse dieser Berechnungen für verschiedene Temperaturen sind in Tabelle 5-1 dargestellt.

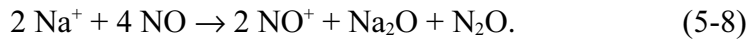
Tabelle 5-1. Berechnung der elektromotorischen Kraft für die NO-Oxidation

Temperatur / °C	$\Delta_r G(\text{NOCl}) / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_r G(\text{Cl}^-) / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_r G(\text{NO}^+) / \text{kJ mol}^{-1}$	E / V
0	64.89	-268.35	199.06	2.06
50	67.30	-256.31	195.46	2.03
100	69.72	-241.99	190.72	1.98
150	72.14	-225.45	184.87	1.92
200	74.57	-206.72	177.93	1.84
250	76.99	-185.86	169.92	1.76
300	79.41	-162.89	160.85	1.67
350	81.83	-137.83	150.74	1.56
400	84.24	-110.71	139.60	1.45
450	86.65	-81.56	127.43	1.32

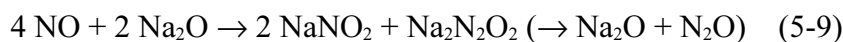
Wie bereits erwähnt, müssen aufgrund der erforderlichen Ladungsneutralität die zur Kathode verschobenen Na^+ -Ionen austreten, sobald NO^+ -Ionen eingebaut werden. Eine mögliche Reaktion hierfür wäre die Bildung von Natriumoxid (Na_2O) nach



Oder als gesamte Zellreaktion geschrieben



Es ist zu vermuten, dass das gebildete Na_2O mit dem Überschuss an NO zu Natriumnitrit (NaNO_2) und dem instabilen Zwischenprodukt Natriumhyponitrit ($\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$) nach



weiter reagiert [21].

Gebildetes Natriumnitrit und -nitrat läßt sich an der Kathode, wie aus Bild 5-2 ersichtlich, röntgenographisch nachweisen. Der Nachweis dieser Komponenten mittels Chronopotentiometrie wird in Kapitel 5.4.4 dargestellt.

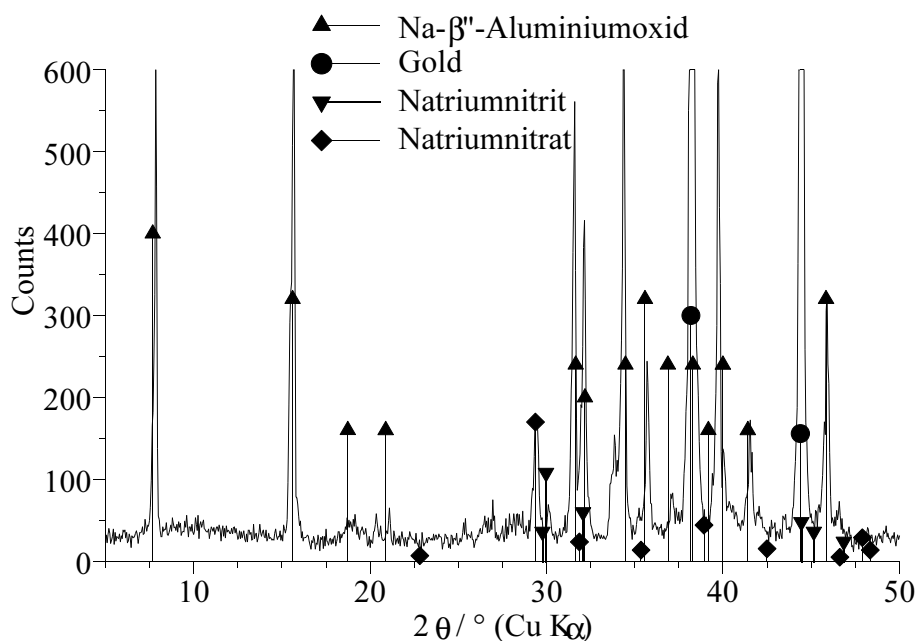


Bild 5-2. Röntgenpulverdiffraktogramm der Kathode nach den Ionenaustausch

5.2 Ionenaustausch-Experimente

Der Ionenaustausch erfolgte in einem geschlossenen Rohrfurnen mit einer Maximaltemperatur von 850°C, an dem eine Gasmischanlage zur Variation des NO-Gehalts in N₂ im Bereich zwischen 5% und 100% angeschlossen war.

Da die Oxidation von NO zu NO⁺ und der anschließende Ioneneintausch nur an der Drei-Phasen-Grenzschicht (Gasatmosphäre/Elektrode/Elektrolyt) stattfindet, sind gut haftende poröse Metallelektroden notwendig. Als Elektrodenmaterial für die Proben kamen aufgrund der aggressiven NO-Atmosphäre nur Edelmetalle wie Platin oder Gold in Frage. Wegen der katalytischen Wirkung von Platin (O₂ und NO adsorbieren sehr gut an Platin) wurden bevorzugt Goldelektroden verwendet. Dazu wurden 58 Gew% der kommerziellen Goldpaste KQ500 (Heraeus, Pforzheim) mit 21 Gew% Graphitpulver (Merck, Darmstadt) und 21 Gew% Verdünner 413 (ESL, Reading, England) vermischt. Die erhaltene Paste ist siebdruckfähig, kann aber auch mit dem Pinsel aufgetragen werden. Das anschließende Einbrennen erfolgt bei 850°C für 20 Minuten. Dabei verbrennt das Graphitpulver sowie der organische Verdünner vollständig und es entsteht eine poröse, leitfähige Elektrode, wie nachfolgende Sekundärelektronen-Bilder mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) zeigen.

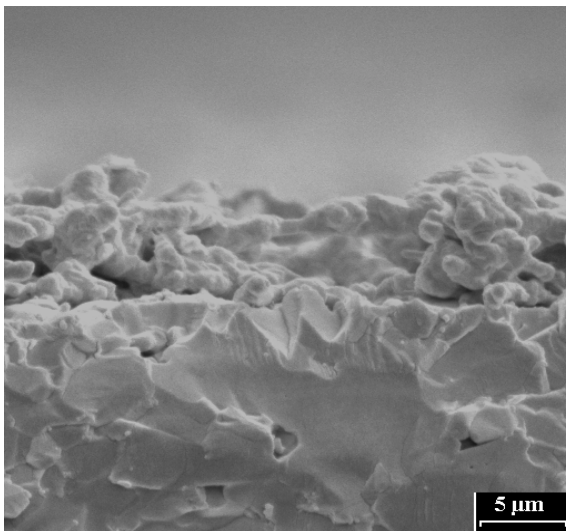


Bild 5-3. REM-Aufnahmen der verwendeten porösen Goldelektroden im Querschnitt

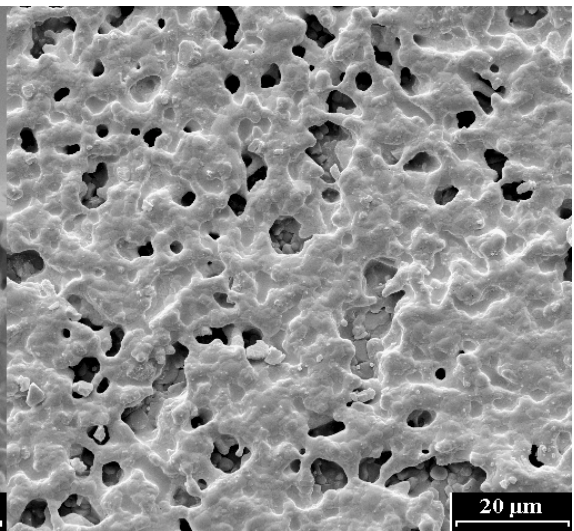


Bild 5-4. REM-Aufnahmen der verwendeten porösen Goldelektroden in der Draufsicht

Die auszutauschenden β“-Aluminiumoxid-Membranen wurden mit Goldelektroden entsprechend Bild 5-5 versehen. Insbesondere wurde eine Elektrode mit einem

Schutzring umgeben. Anschließend wurden die Membranen auf einem Probenträger nach Bild 5-6 elektrisch angeschlossen und in den Rohrofen eingebaut.

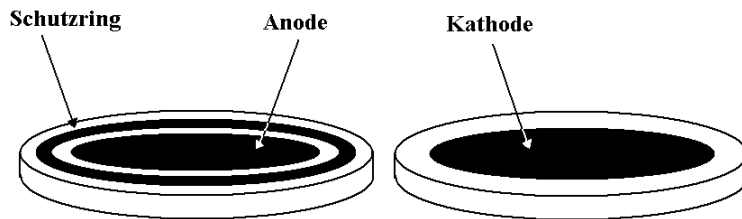


Bild 5-5. Elektrodenkonfiguration

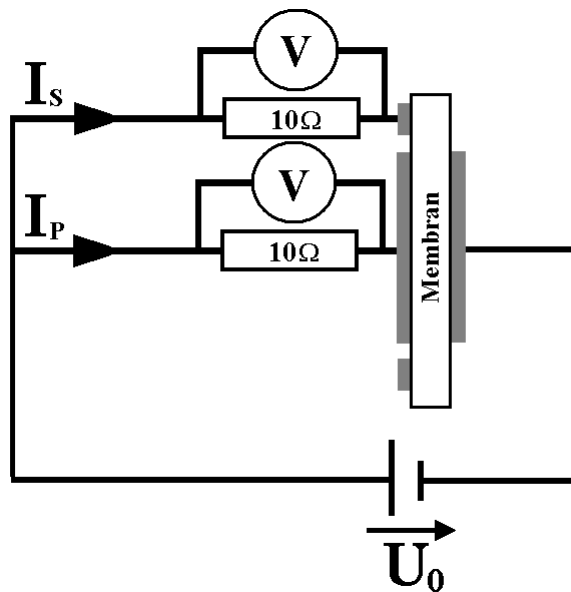


Bild 5-6. Elektrische Anordnung in schematischer Darstellung

Über eine Spannungsquelle (Amrel LTS301) wird eine Potentialdifferenz (U_0) an der Probe erzeugt. Der Stromfluss zwischen Kathode und Anode (I_P) und zwischen Kathode und Schutzring (I_S) wird als Spannungsabfall an einem in Reihe geschalteten 10Ω -Widerstand mit Hilfe eines Multimeters (Keithley 2000) mit Scannerkarte und angeschlossenem Computer gemessen. Da der Spannungsabfall an diesen Strommessenheiten aufgrund des geringen Widerstands gegenüber dem Spannungsabfall an der Probe vernachlässigt werden kann, befinden sich Anode und Schutzringelektrode auf dem gleichen Potential. Es ist somit möglich festzustellen, ob ein Stromfluss über die Probenoberfläche (I_S) oder durch die Probe (I_P) erfolgt.

Bild 5-7 zeigt den typischen Stromverlauf während eines NO^+ -Ioneneintauschexperimentes an einer besonders geeigneten Na- β -Aluminiumoxid-

Probe. Welche Parameter den Stromverlauf positiv oder negativ beeinflussen, wurde durch Versuche, bei denen der Aluminatgehalt, Kristallitgröße, Temperatur, Spannung und NO-Partialdruck variierten, ermittelt.

Für den Ioneneintausch wurde die Probe in reiner N_2 -Atmosphäre auf $350^\circ C$ aufgeheizt. Nach dem Anlegen einer Spannung von $U_0 = 2\text{ V}$ kommt es zu einer Verschiebung der Na^+ -Ionen in Richtung Kathode, was als Polarisationsstrom zu beobachten ist. Nachdem dieser Strom abgeklungen ist, wird die Atmosphäre auf 50 Vol% NO in N_2 geändert. Nach dieser Zugabe von NO kann ein langsam zunehmender Strom durch die Probe beobachtet werden. Der Strom über die Schutzringelektrode fällt sehr viel geringer aus, zeigt aber einen ähnlichen Verlauf. Dies erklärt sich durch die zum einen durch die geringere Elektrodenfläche des Schutzringes und zum anderen dadurch, dass die Kathode der Schutzringelektrode nicht direkt gegenüber liegt, so dass das elektrische Feld zwischen diesen Elektroden schwächer ausfällt.

Versuche, bei denen NO durch Luft, Kohlenmonoxid (CO) oder Kohlendioxid (CO_2) ersetzt wurde, zeigten keine Zunahme bei Proben- oder Schutzringstrom nach Änderung der Atmosphäre.

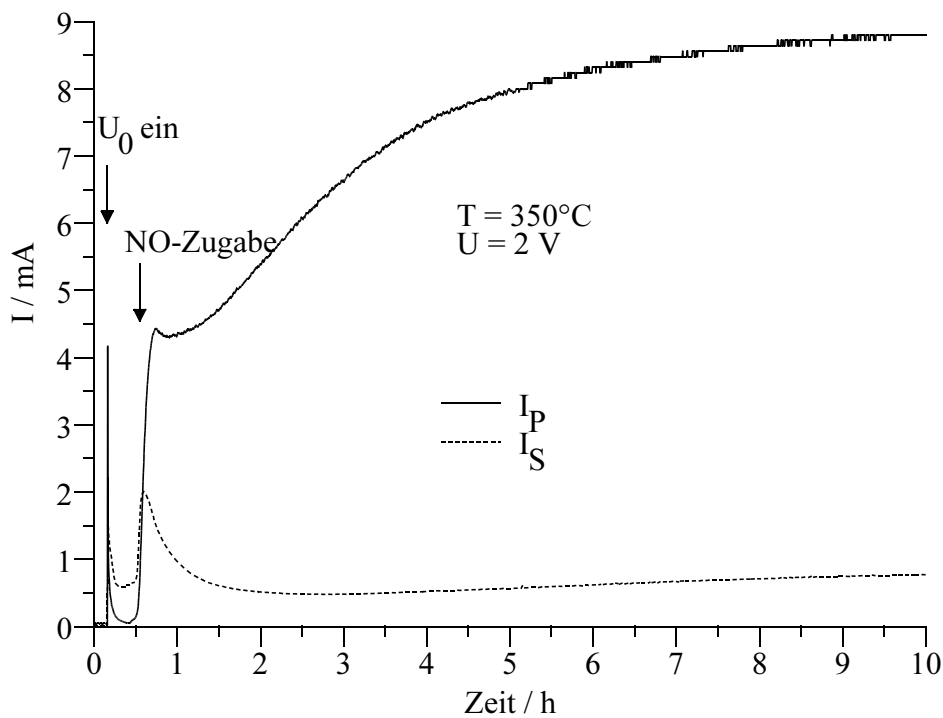


Bild 5-7. Typischer Verlauf von Proben- und Schutzringstrom (I_P und I_S) während des Ioneneintausches

Am Ende des Austauschexperimentes kann die Spannung abgeschaltet und die Temperatur heruntergefahren werden, erst bei einer Temperatur unterhalb 250°C wird die NO-Zufuhr beendet.

5.2.1 Einfluss des Aluminatgehaltes

Wie bereits in Kapitel 4 erwähnt, wirkt sich ein hoher Gehalt an Natriumaluminat negativ auf die Stabilität der Membranen aus. Der Einfluss des Aluminatgehaltes auf die Größe des Probenstromes wurde an zwei kleinkristallinen Na-β“-Aluminiumoxid-Proben untersucht. Der titrimetrisch bestimmte Gehalt an NaAlO₂ betrug 2.2 ± 0.2 Gew% bzw. 0.6 ± 0.1 Gew%, ansonsten waren die Herstellungsbedingungen gleich.

Abbildung 5-8 zeigt den Stromverlauf nach der Zugabe von NO. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die Probenströme wiedergegeben.

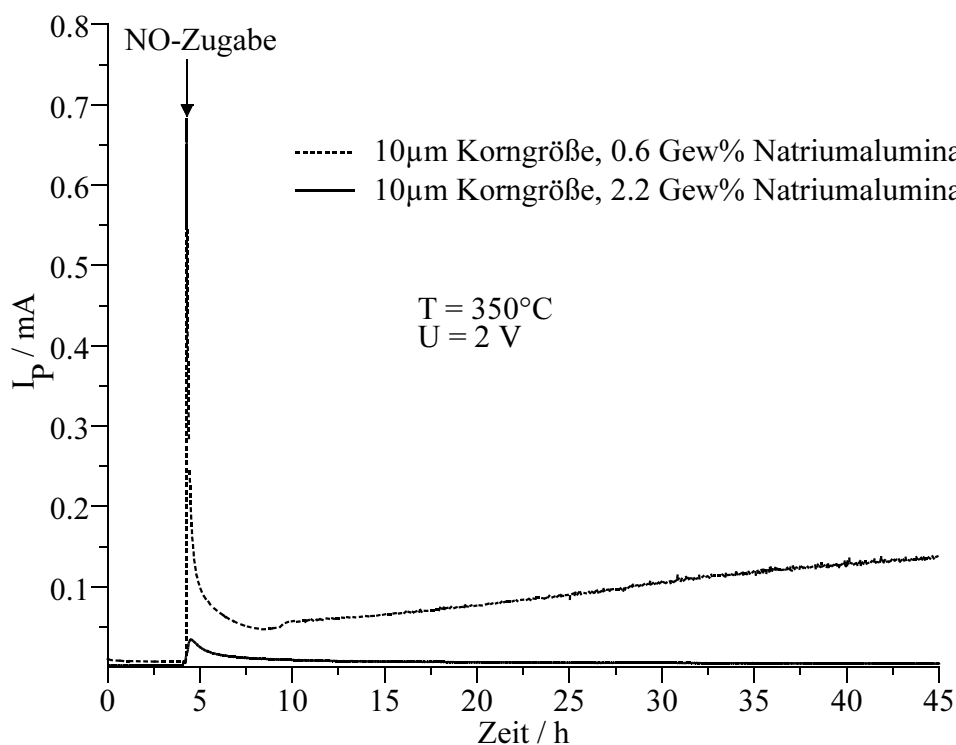


Bild 5-8. Vergleich des Probenstromes zweier Proben mit unterschiedlichem Aluminatgehalt

Es zeigt sich, dass bei dem aluminatarmen Material ein Ansteigen des Probenstromes zu beobachten ist. Ein hoher Gehalt an NaAlO₂ behindert also den Ionenaustausch.

Möglicherweise befindet sich das Aluminat als blockierende Schicht an den Korngrenzen, wo es die Ionenleitung verhindert. Für die weiteren Versuche, insbesondere für Membranen, die Sensorzwecken dienen sollen, wurde nur noch Material verwendet, bei dem der Aluminatgehalt durch das in Kapitel 4 beschriebene Verfahren auf unter 0.6 Gew% reduziert war.

5.2.2 Einfluss der Kristallitgröße

Um zu ermitteln, welchen Einfluss die Größe der Kristallite in der Membran hat, wurden uniaxial verpresste Scheibchen gleicher Dicke verwendet, bei denen durch Variation der Sinterzeit unterschiedliche Kristallitgrößen eingestellt waren. Beide Proben hatten gleiche Gehalte an NaAlO_2 (Titration: 0.6 ± 0.1 Gew%) und Na_2O (EDX: 8.3 ± 0.1 Gew%).

In Abbildung 5-9 ist der Verlauf des Probenstromes bei einem mittleren Kristallitdurchmesser (bestimmt aus REM-Aufnahmen des Materials) von $10\mu\text{m}$ und $200\mu\text{m}$ dargestellt.

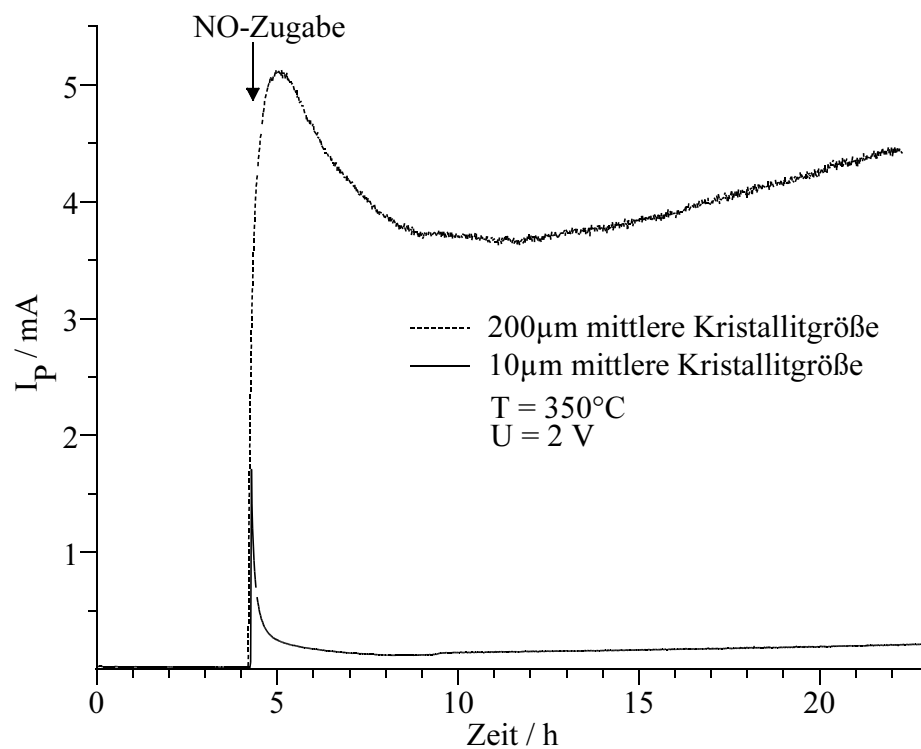


Bild 5-9. Vergleich des Probenstromes aluminatarmer Proben mit verschiedenen Kristallitgrößen

Man erkennt, dass die Kristallitgröße den zeitlichen Verlauf des Probenstromes nicht beeinflusst, denn in beiden Fällen steigt er an. Allerdings zeigt sich ein deutlicher Unterschied in der Höhe des Stromes. Man sieht, dass die feinkristalline Matrix die Leitfähigkeit reduziert.

Der Maximalwert des Probenstromes in Abhängigkeit von der Korngröße schwankte zwischen 1.5 mA und 9 mA bei den verwendeten aluminatarmen und großkristallinen Na-β^o-Aluminiumoxid-Membranen.

5.2.3 Einfluss der Temperatur

Zur Ermittlung des Temperatureinflusses auf den Ionenaustausch wurden Proben bei einer angelegten Spannung von $U_0 = 2V$ in einer Atmosphäre von 50 Vol% NO in N₂ mit 1 K/min aufgeheizt.

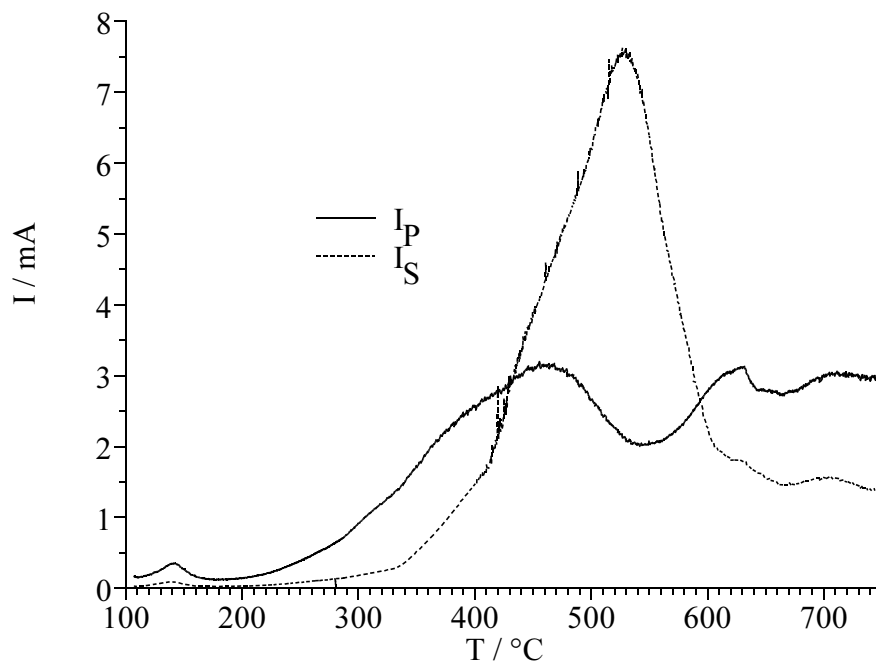


Bild 5-10. Einfluss der Temperatur auf den Stromverlauf ($U_0 = 2V$; $p_{NO} = 50 \text{ kPa}$)

In Abbildung 5-10 ist der Verlauf von Schutzring- und Probenstrom (I_S und I_P) wiedergegeben. Man erkennt ein erstes schwaches Maximum der Ströme bei 140°C, dann nehmen sie einen unterschiedlichen Verlauf. Der Probenstrom beginnt ab 200°C zu steigen und erreicht bei 460°C ein Maximum, fällt bis etwa 550°C ab, steigt dann erneut an und bleibt annähernd konstant. Der zweite Anstieg des Probenstromes im

Bereich von 550°C bis 650°C ist eine Folge der einsetzenden elektronischen Leitfähigkeit und kann auch bei Proben beobachtet werden, die sich nicht in NO-Atmosphäre befinden [22]. Der Schutzringstrom zeigt einen deutlich anderen Verlauf, ab etwa 350°C steigt er steil an und weist damit auf eine einsetzende Oberflächenleitung hin. Er erreicht bei etwa 540°C sein Maximum und fällt anschließend bis er ab etwa 650°C annähernd konstant bleibt. Als Temperatur für den Ionenaustausch wurde für weitere Versuche 350°C gewählt, da sich hier der Probenstrom bereits dem Maximum nähert und der Oberflächenstrom noch vernachlässigbar ist.

5.2.4 Einfluss der angelegten Spannung

In Kapitel 5.1 wurde das für den Ionenaustausch erforderliche elektrochemische Potential bereits thermodynamisch berechnet. Um dieses auch experimentell zu bestimmen, wurde bei 350°C die Spannung U_0 im Bereich von 0 - 2.5V in Schritten von 0.25 V variiert.

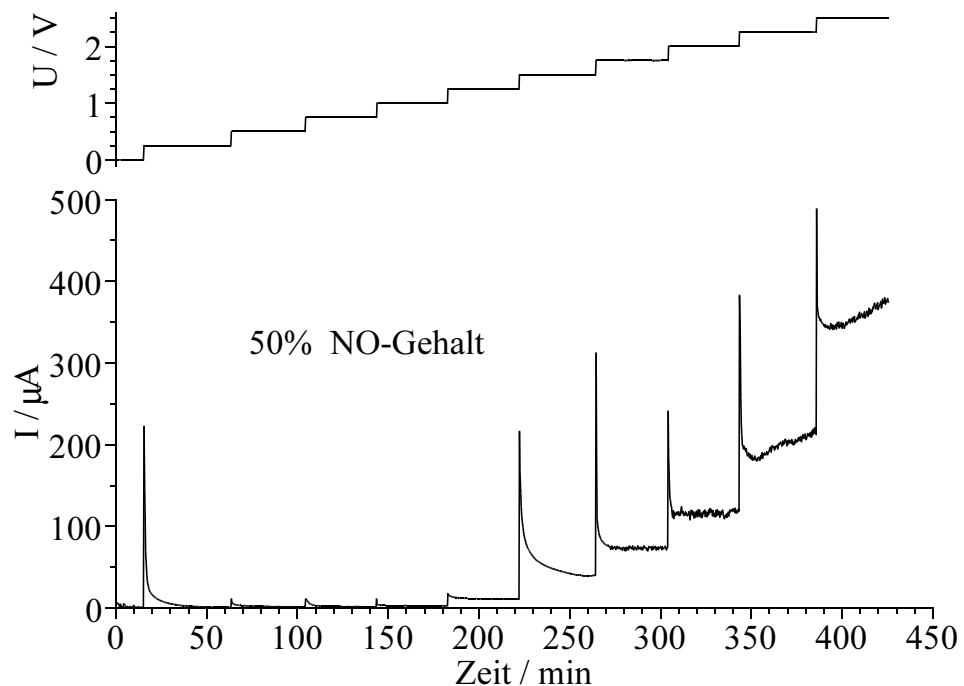


Bild 5-11. Abhängigkeit des Probenstromes I_p von der angelegten Spannung U_0

Der Verlauf des Probenstromes ist in Bild 5-11 dargestellt. Nach jeder Spannungsänderung zeigt sich ein kurzzeitiger Spitzenstrom durch die Polarisation der Natrium-Ionen im Gitter, der jedoch schnell abklingt. Bei Spannungen unterhalb von

1.25V geht der Strom anschließend auf annähernd Null zurück. Im Bereich zwischen 1.25 und 1.75V geht der Polarisationsstrom auf ein Plateau zurück. Das für den Ionenaustausch erforderliche Potential muss demnach in diesem Bereich liegen, was den für diese Temperatur (350°C) berechneten Wert von 1.6 V (Kapitel 5.1) bestätigt. Eine genauere Bestimmung des erforderlichen Potentials war mittels Chronopotentiometrie (Kapitel 5.3.4) möglich.

Bei höheren Spannungen erfolgt nach dem Abfallen des Polarisationsstromes ein erneutes Ansteigen des Stromes. Dieses läßt sich dadurch erklären, dass immer mehr NO⁺-Ionen in die Keramik eingebaut werden. Dieser Einbau findet bis zu einem Maximum statt, ab dem der Strom konstant bleibt. Dieses Maximum wird aufgrund der hier verwendeten kurzen Austauschzeit nicht erreicht.

5.2.5 Einfluss des NO-Partialdruckes

Zur Ermittlung des Einflusses des NO-Partialdruckes wurde in einem ersten Versuch bei konstanter Temperatur und Spannung der Partialdruck zwischen 0 und 100 kPa bei einem Gesamtdruck von 100 kPa variiert.

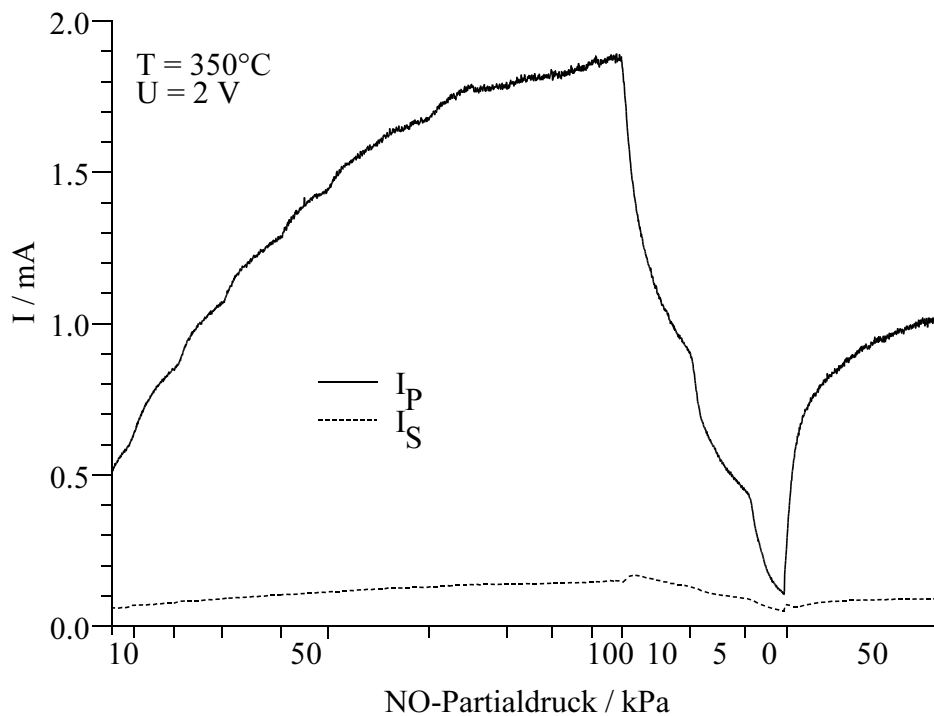


Bild 5-12. Verlauf des Probenstromes in Abhängigkeit vom NO-Partialdruck im Bereich 0-100 kPa

Den daraus resultierenden Stromverlauf gibt Bild 5-12 wieder. Man erkennt, dass jede Erhöhung des NO-Partialdruckes zu einem Anstieg im Probenstrom führt. Der Schutzringstrom fällt sehr viel geringer aus, zeigt aber einen ähnlichen Verlauf. Bis 60 kPa ist der erreichte Maximalwert des Probenstromes annähernd linear vom NO-Partialdruck abhängig, wie Bild 5-13 zeigt. Hier sind die Maximalwerte für den Probenstrom gegen den Partialdruck aufgetragen. Erhöht man den NO-Partialdruck über 60 kPa nimmt der Probenstrom nur noch geringfügig zu und erreicht eine Sättigung. Es existiert demnach ein begrenzender Faktor für den Eintausch von NO^+ -Ionen in die Keramik, d.h. in einer bestimmten Zeitspanne kann nur eine bestimmte Anzahl an Ionen ausgetauscht werden. Eine größere Anzahl an NO-Molekülen an der Anode durch die Partialdruckerhöhung führt nicht zu einem vermehrten Einbau von NO als NO^+ in die Keramik.

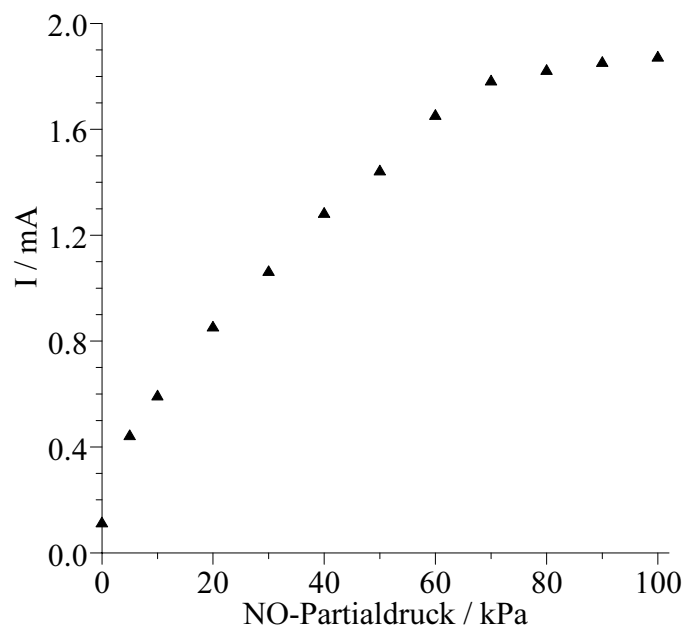


Bild 5-13. Maximalwerte des Probenstromes in Abhängigkeit vom NO-Partialdruck

Versuche in einem Autoklaven an der Universität zu Köln, unter Verwendung der in Kapitel 5.2 beschriebenen Messtechnik bestätigen diese Beobachtung. Hier wurde bei Zimmertemperatur NO unter einem Druck von 5 MPa in den Autoklaven eingefüllt und dieser anschließend auf 350°C erhitzt, wobei sich ein Innendruck von 8 MPa einstellte.

Der Stromverlauf in Bild 5-14 zeigt, dass nach Anlegen einer Spannung von $U_0 = 2\text{V}$ der Austauschstrom I_p einen konstanten Wert erreicht. Anschließend wurde der Druck

in Schritten von 2 MPa bis auf einen Druck von 2 MPa abgesenkt. Niedrigere Partialdrücke ließen sich aufgrund des Messbereiches des angeschlossenen Manometers nicht einstellen.

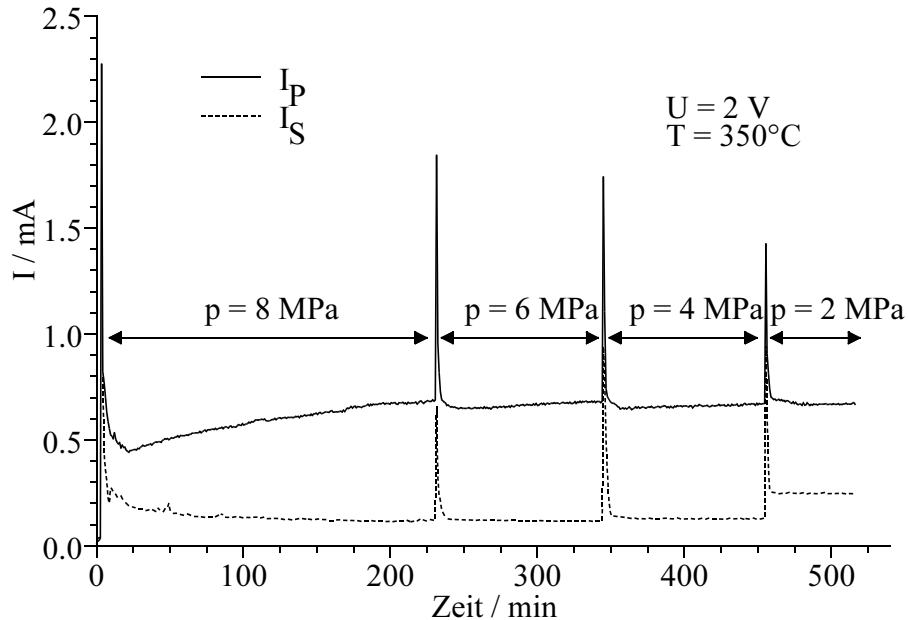


Bild 5-14. Stromverlauf in Abhängigkeit vom NO-Partialdruck im Bereich 8 - 2 MPa

Die Druckänderungen führen zu Strompeaks die sich durch die Änderung der Belegungsichte mit NO^+ -Ionen an der Kathode erklären lassen. Aufgrund des Prinzips von Le Chatelier ermöglicht ein niedrigerer Druck die Reaktion von mehr NO^+ zu NO und die Abgabe in die Gasphase, was aufgrund der benötigten Elektronen zu einem kurzzeitigen Stromanstieg führt. Nach dem Abklingen des Stromes liegt der Probenstrom nur geringfügig unter dem Wert bei höheren Drücken. Der Schutzringstrom zeigt einen anderen Verlauf, hier findet sich ein Anstieg mit der Druckabnahme, die Oberflächenleitung nimmt also zu.

5.2.6 Langzeitionenaustausch

Ein Langzeitaustausch sollte klären, ob es möglich ist einen vollständigen Ioneneintausch zu erreichen, bzw. ob eine elektrolytische Zersetzung des Materials stattfindet. In Bild 5-15 ist der Stromverlauf des Probenstroms I_P während des Ioneneintausches an einer $\text{Na-}\beta\text{-Alumini-oxid-Membran}$ über einen Zeitraum von mehr als fünf Tagen wiedergegeben.

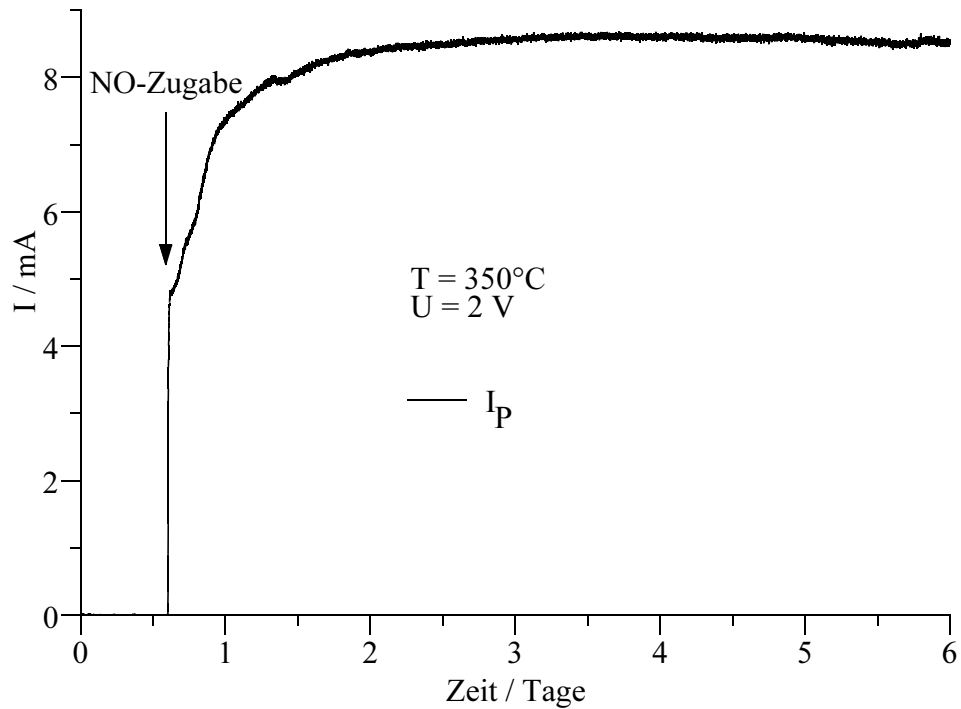


Bild 5-15. Verlauf des Probenstromes während des Ioneneintausches

Die Tatsache, dass der Strom nach dem Anstieg auf einen Wert von über 8 mA für den gesamten Zeitraum konstant bleibt, spricht gegen eine elektrolytische Zersetzung des Materials, da es hierbei zu einer Abnahme des Stromes aufgrund der sich ändernden Ionenkonzentration entsprechend

$$I = z \cdot u \cdot c_v \cdot F \cdot A \cdot \Delta\phi / l \quad (5-10)$$

mit $z =$ Ladungszahl

$u =$ Ionenbeweglichkeit

$c_v =$ Ionenkonzentration

$F =$ Faraday-Konstante (96484.6 C/mol)

$A =$ Elektrodenfläche

$\Delta\phi / l =$ Gradient des anliegenden Potentials

kommen sollte [23].

Unter der Annahme, dass der Probenstrom nur von einem ionischen Ladungstransport stammt, läßt sich ausgehend von einem mittleren Wert für $I_P = 8\text{ mA}$ und einem Zeitraum von 110 Stunden eine transportierte Ladungsmenge $Q = 3168\text{ C}$ errechnen. Dividiert man dieses Ergebnis durch die Elementarladung $e = 1.6021 \times 10^{-19}\text{ C}$ und die Loschmidtsche Zahl $N_L = 6.0225 \times 10^{23}\text{ Mol}^{-1}$, erhält man 0.032 Mol an ausgetauschten

bzw. transportierten einwertigen Ionen. Die eingesetzte Probe hatte vor dem Austausch einen Natriumoxidgehalt von 8.3 ± 0.2 Gew% (bestimmt durch EDX), was bei einem Probengewicht von 0.75 g etwa 0.002 Mol an Na^+ entspricht. Es ist somit klar, dass der Stromfluss nicht allein durch den Natriumaustausch erklärt werden kann, da die transportierte Ladungsmenge weitaus größer ist als die Anzahl der vorhandenen Natrium-Ionen in der Keramik, vielmehr müssen auch die eingebauten NO^+ -Ionen am Ladungstransport teilnehmen.

5.2.7 Untersuchungen an Kalium- β'' -Aluminiumoxid

Aufgrund der ähnlichen Ionengröße von K^+ und NO^+ (1.51 \AA [24] und 1.45 \AA [25] in 8er-Koordination) liegt die Verwendung von K- β'' -Aluminiumoxid nahe, da der Ionenaustausch geringere Gitterspannungen als bei Na- β'' -Aluminiumoxid bewirken sollte.

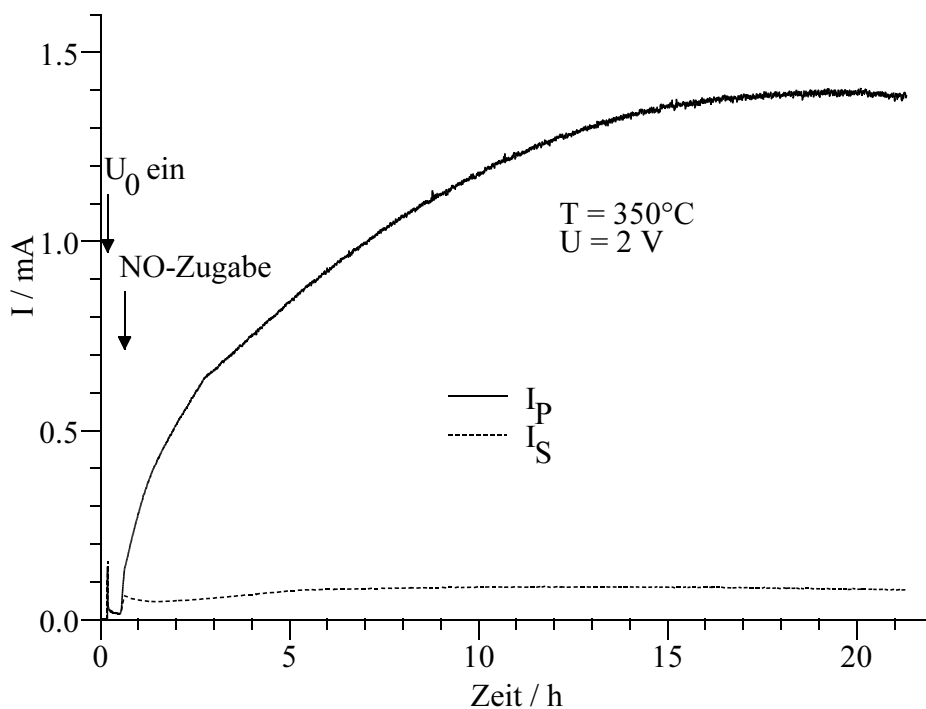


Bild 5-16. Stromverlauf während des Ioneneintausches bei K- β'' -Aluminiumoxid ($p_{\text{NO}} = 50 \text{ kPa}$)

Den Stromverlauf für den Ionenaustausch einer K- β'' -Aluminiumoxid-Membran zeigt Bild 5-16. Nach der NO -Zugabe kommt es zu einem langsamen Anstieg des Probenstromes, bis ein Plateau erreicht wird. Im Vergleich zu einer Na- β'' -

Aluminiumoxid-Membran fällt die Steigung nach der NO-Zugabe flacher aus. Eine Erklärung hierfür liefert die im Gegensatz zu Na-β“-Aluminiumoxid um mehrere Größenordnungen geringere Ionenleitfähigkeit dieses Materials (Bild 5-17). Durch die geringere Beweglichkeit dauert der Austausch der K⁺- gegen die NO⁺-Ionen entsprechend länger. Die geringere Leitfähigkeit des K-β“-Aluminiumoxids sollte im Falle eines auf K⁺-Ionen beruhenden Ladungstransports zu einem entsprechend geringen Stromfluss pro Zeiteinheit führen. Da der Endwert des Austauschstromes jedoch in der Größenordnung der Na-β“-Aluminiumoxid-Membranen liegt, weist dies auf einen gleichen Ladungstransportmechanismus wie in Na-β“-Aluminiumoxid hin.

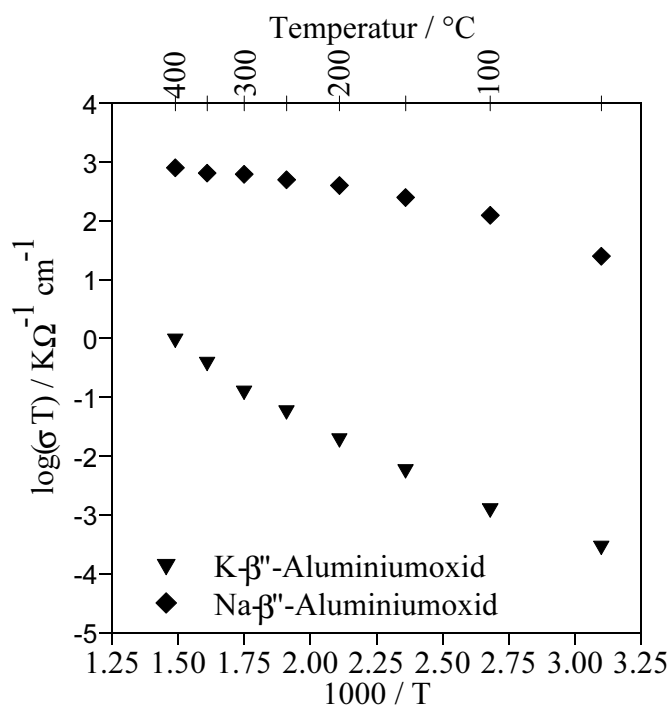


Bild 5-17. Ionenleitfähigkeit von Na- und K-β“-Aluminiumoxid im Vergleich (Werte für K-β“-Aluminiumoxid nach ALDINGER et al. [26])

5.3 Charakterisierung der β'' -Phasen

5.3.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Röntgenographische Untersuchungen sollten zeigen, ob es während des Ionenaustauschs zu einer Phasenveränderung kommt. Dazu wurde eine kontaktierte Na- β'' -Aluminiumoxid-Membran nach dem Abschleifen der Goldelektroden im Achatmörser gepulvert und untersucht. An einer zweiten Membran der gleichen Charge wurde für 70 Stunden ein Ionenaustausch in NO-Atmosphäre durchgeführt. Auch diese Probe wurde nach dem Abschleifen der Elektroden und dem Pulverisieren im Mörser geröntgt.

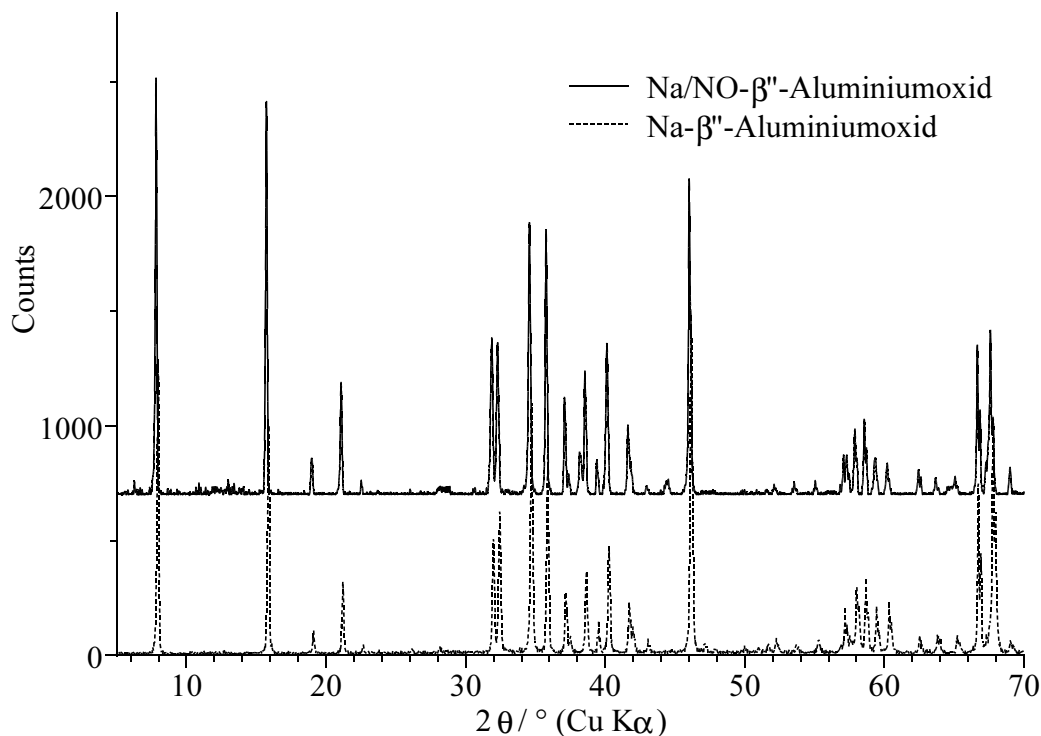


Bild 5-18. Röntgenpulverdiffraktogramme von Na- β'' -Aluminiumoxid vor und nach dem Ionenaustausch

Der Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme in Bild 5-18 zeigt, dass es nicht zur Bildung einer weiteren Phase kommt, sondern nur die β'' -Aluminiumoxid-Phase nachweisbar ist. Dies beweist, dass es bei dem NO-Austauschexperiment nicht zu einer elektrolytischen Zerlegung des Materials kommt.

Ein Austausch von Natrium- gegen Nitrosyl-Ionen in der Keramik sollte sich aufgrund der unterschiedlichen Ionenradien in einer Dehnung der c-Achse beim β'' -Aluminiumoxid bemerkbar machen. Zur Bestimmung der c-Achsenlänge wurde die ausgetauschte Probe mit Siliziumpulver (Chempur, Karlsruhe) als internen Standard versehen und mit einer Auflösung von 0.01° bei einer Zählzeit von 15s auf einem Siliziumeinkristallträger im Bereich $2\theta = 15 - 30^\circ$ ($\text{CuK}\alpha$) geröntgt. Es wird der (111) Reflex des Siliziums bei $2\theta = 28.44^\circ$ zur Eichung der Messung verwendet. Durch Auswerten von Lage und Form des (006) Peaks von β'' -Aluminiumoxid kann eine Aussage über die Änderung der c-Achsenlänge nach dem Austausch gemacht werden.

Mit Hilfe eines Peakentfaltungsprogrammes („WinFit!“, Package for Complete Profile-Analysis of X-ray Reflections, S. Krumm, Erlangen) unter Verwendung der Gaußschen Profilkfunktion läßt sich der Reflex im Bereich $2\theta = 15.5 - 15.7^\circ$ ($\text{CuK}\alpha$) als Überlagerung zweier Reflexe mit Maxima bei $2\theta = 15.74 \pm 0.005^\circ$ und bei $2\theta = 15.58 \pm 0.005^\circ$ identifizieren, wie Bild 5-19 zeigt. Entsprechend der kristallographischen Daten (vgl. Tabelle 2-1) kann der Hauptreflex, der einer c-Achsenlänge von 33.78 \AA entspricht, $\text{Na-}\beta''$ -Aluminiumoxid zugeordnet werden, der schwache Reflex mit einer c-Achsenlänge von 34.12 \AA wird deshalb $\text{NO-}\beta''$ -Aluminiumoxid zugeschrieben.

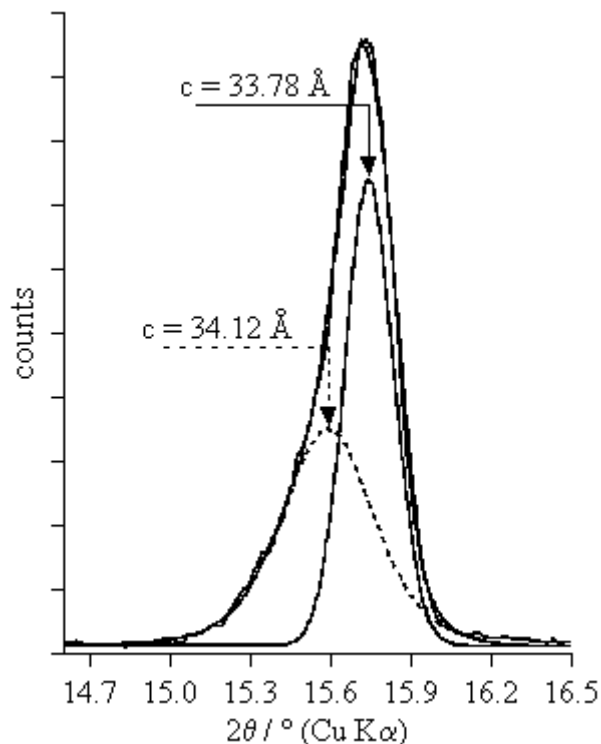


Bild 5-19. Bereich des (006) Reflexes von NO-ausgetauschtem $\text{Na-}\beta''$ -Aluminiumoxid

In Bild 5-20 wird der Bereich des (006) Reflexes einer in NO-Atmosphäre ausgetauschten mit dem einer in $\text{NOCl}\cdot\text{AlCl}_3$ -Schmelze ausgetauschten $\text{Na}\text{-}\beta''$ -Aluminiumoxid-Probe verglichen. Man erkennt, dass bei der schmelzphasenausgetauschten Probe der Hauptreflex einer c-Achsenlänge von $34.24 \pm 0.01 \text{ \AA}$ entspricht, während er bei der gasphasenausgetauschten Probe eine c-Achsenlänge von $33.78 \pm 0.01 \text{ \AA}$ ergibt. Dies deutet daraufhin, dass das gasphasenausgetauschte Material weit weniger $\text{NO}\text{-}\beta''$ -Aluminiumoxid enthält als das Material aus dem Schmelzphasenaustausch. Die Tatsache, dass in beiden Fällen der schwächere Reflex eine größere Halbwertsbreite hat und nicht symmetrisch ist, sondern in Richtung des Hauptreflexes stärker verbreitert ist, erklärt sich durch die Existenz von Mischkristallen, die sowohl Na^+ - als auch NO^+ -Ionen im β'' -Aluminiumoxid-Gitter enthalten und einen Konzentrationsgradienten in Richtung der Hauptphase aufweisen. Für $\text{NO}\text{-}\beta''$ -Aluminiumoxid läßt sich aus diesen Untersuchungen eine c-Achsenlänge von 34.24 \AA angeben.

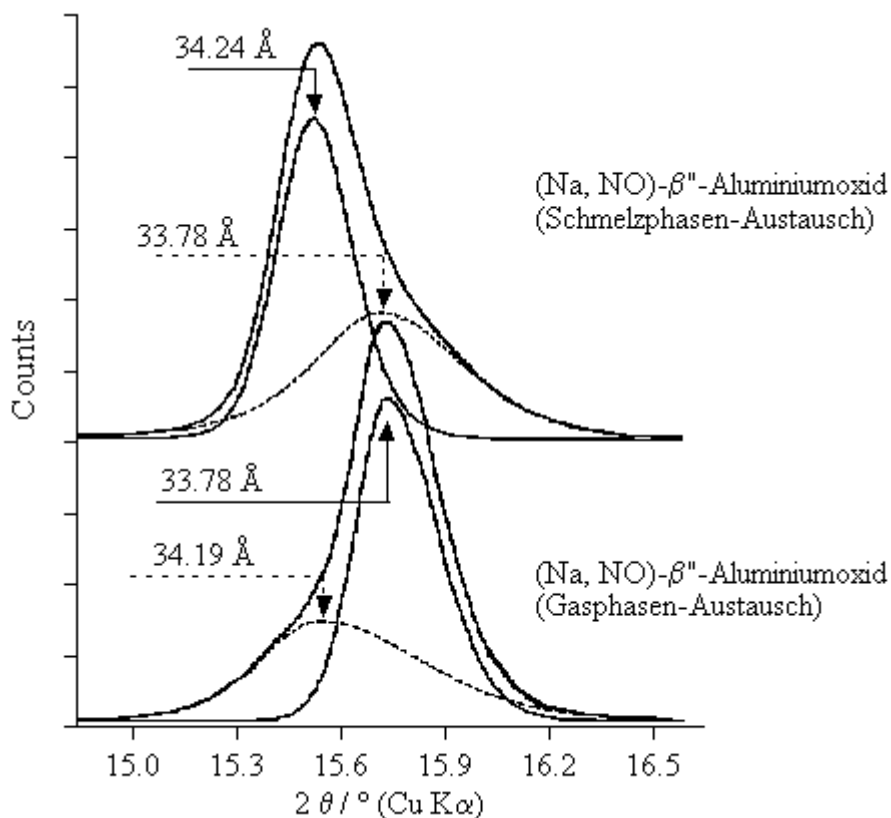


Bild 5-20. Vergleich des (006) Reflexes von $(\text{Na}, \text{NO})\text{-}\beta''$ -Aluminiumoxid aus verschiedenen Herstellungsprozessen

Das Abschätzen des Austauschgrades aus den Peakintensitäten macht aufgrund der extremen Peakbreite des (Na, NO)- β -Aluminiumoxids und des damit vorhandenen großen Übergangsbereiches wenig Sinn.

Untersuchungen an ausgetauschten K- β -Aluminiumoxid können aufgrund der fast gleichen c-Achsenlänge im Vergleich zum NO- β -Aluminiumoxid nicht durchgeführt werden.

5.3.2 Rasterelektronenmikroskopie

Für die Untersuchungen der ausgetauschten Proben am Rasterelektronenmikroskop wurde sowohl wellenlängen- als auch energiedispersive Röntgenanalyse eingesetzt. Besonderes Augenmerk wurde auf die Verteilung von Natrium in der Probe gelegt, da sich seine Konzentration beim Ionenaustausch ändern sollte. Ein direkter Nachweis des Stickstoffmonoxid-Einbaus ist nicht möglich, da Stickstoff mit dieser Analysemethode nicht detektiert werden kann. In Bild 5-21 ist die Bruchfläche einer in NO-Atmosphäre ausgetauschten Probe mit EDX-Punktanalysen sowie ein WDX-Bild der Natriumverteilung wiedergegeben.

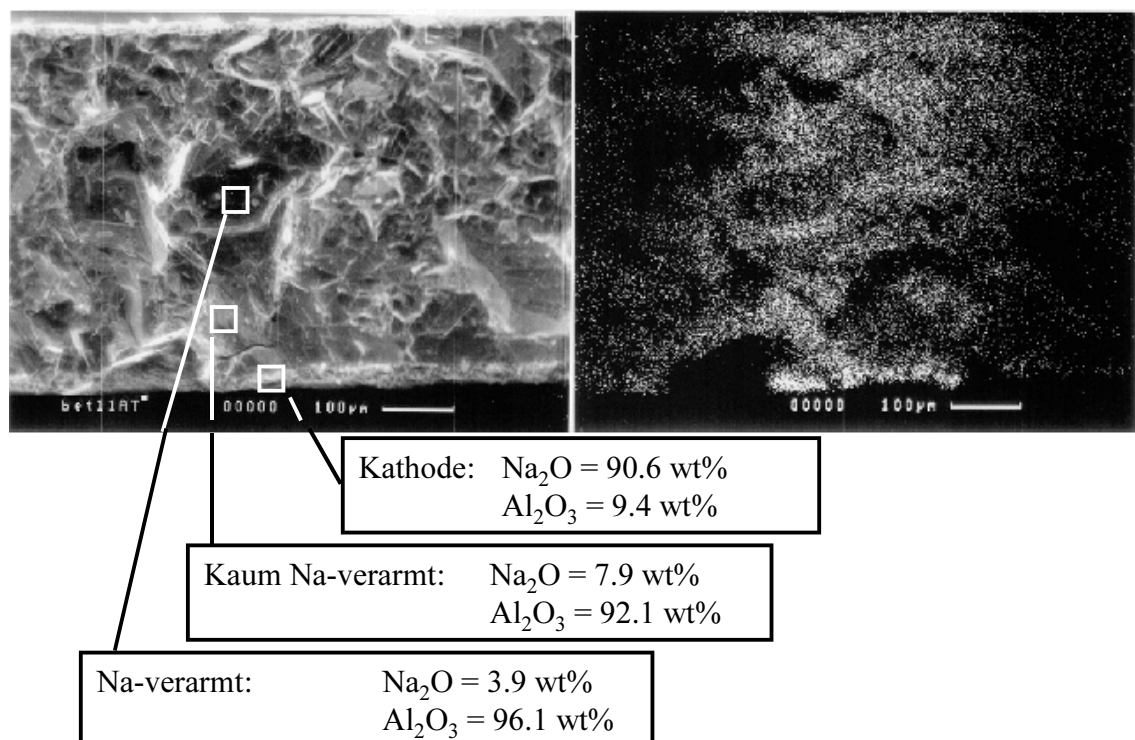


Bild 5-21. REM-Untersuchung an NO-ausgetauschtem Na- β -Aluminiumoxid

β'' -Aluminiumoxid-Kristalle zeigen ein anisotropes Wachstumsverhalten und bilden bevorzugt hexagonale Plättchen aus, deren hexagonale Grundfläche der a-b-Ebene entspricht. Somit sind die Kristalle mit großflächiger Ausbildung in der a-b-Ebene solche deren c-Achse senkrecht zur beobachteten Bruckkante und damit auch senkrecht zum angelegten elektrischen Feld verlaufen. Die Untersuchungen zeigen, dass besonders solche Kristalle an Natrium verarmt sind, während feinkristalline Matrix oder Kristalle mit einer Lage parallel zu den Elektroden keine Natriumverarmung zeigen.

Die Tatsache, daß Kristalle existieren, die weniger als die Hälfte ihres ursprünglichen Natriumgehalts aufweisen, deren β'' -Struktur jedoch erhalten bleibt, wie in Kapitel 5.3.1 röntgenographisch gezeigt, ist ein sicheres Indiz für den Einbau eines anderen Ions, vermutlich NO^+ . An der Kathode findet sich die erwartete hohe Konzentration an Natrium, welches die β'' -Struktur verlassen hat. Die Tatsache, dass nur bestimmte Kristalle an Natrium verarmt sind, lässt die Existenz NO^+ -Ionen leitender Pfade vermuten, in denen die Na^+ -Ionen durch NO^+ -Ionen ersetzt sind.

Die Natriumverarmung von großflächig in der a-b-Ebene ausgebildeten Kristallen mit einer Lage der c-Achse senkrecht zum elektrischen Feld bestätigen die Aufnahmen im Bereich der Anode, die in Bild 5-22 dargestellt ist.

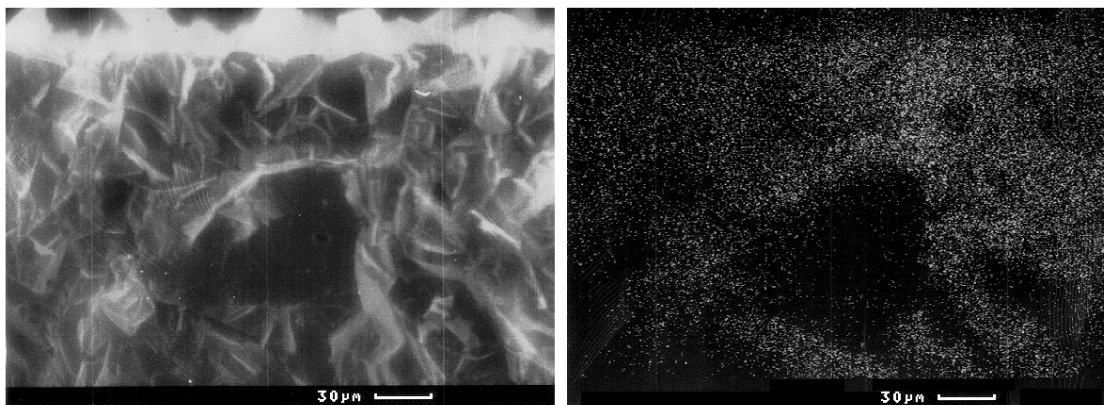


Bild 5-22. REM-Untersuchung im Bereich der Anode von NO -ausgetauschtem $\text{Na-}\beta''$ -Aluminiumoxid

5.3.3 Thermogravimetrie mit Massenspektrometrie

Thermogravimetrische Analysen gekoppelt mit Massenspektrometrie wurden an NO^+ -gasphasenausgetauschten Proben von Na- und $\text{K-}\beta''$ -Aluminiumoxid am Max-Planck-

Institut für Kohleforschung in Mühlheim durchgeführt. Das Aufheizen erfolgte jeweils mit 20 K/min in Luftatmosphäre von Zimmertemperatur bis auf 800°C.

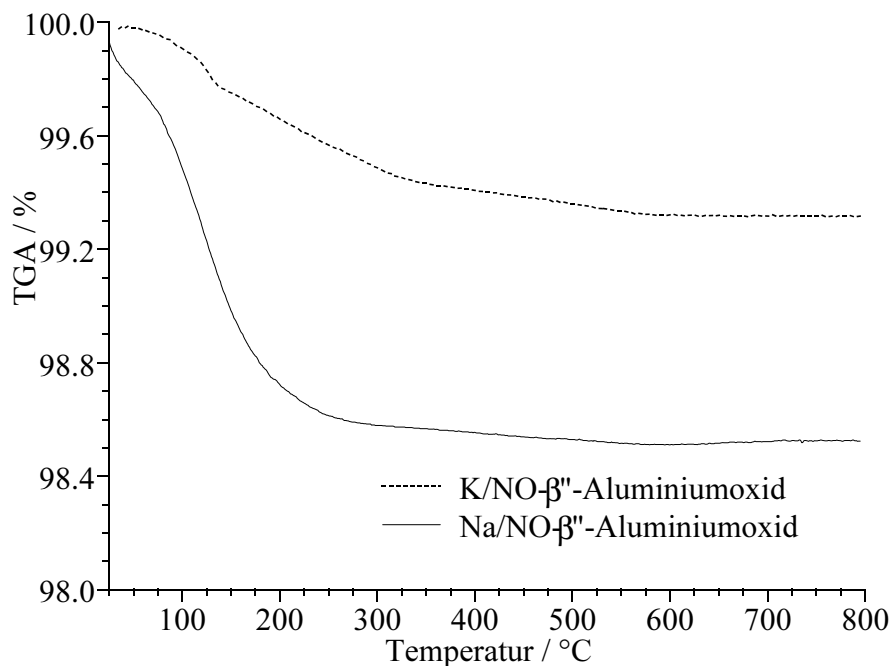


Bild 5-23. Thermogravimetrie von NO-ausgetauschtem Na- und K-beta-Aluminiumoxid

Bild 5-23 zeigt den Verlauf des Gewichtsverlustes in Abhängigkeit von der Temperatur. Zunächst beobachtet man eine stetig größer werdende Gewichtsabnahme bis ca. 150°C, die durch die Abgabe von adsorbierten Wasser an der Oberfläche herrührt, danach erfolgt eine sehr geringe Gewichtsabnahme im Bereich von 300°C bis 550°C. Trotz weiterer Erhöhung der Temperatur erfolgt keine Gewichtsreduzierung mehr. Der Verlauf ist bei beiden Proben ähnlich, für die Kaliumprobe fällt die Gewichtsabnahme jedoch geringer aus.

Die beim Aufheizen freigesetzten, gasförmigen Komponenten werden einem angeschlossenen Massenspektrometer zugeführt. Die Größe der Ionenströme für die einzelnen Massen können nicht direkt verglichen werden, da bei den verschiedenen Proben der Verstärker des Massenspektrometers unterschiedlich eingestellt war. Deshalb wird in der anschließenden Auswertung nur der Verlauf der Ionenströme, nicht aber die Höhe beurteilt.

In Bild 5-24 ist der Ionenstrom für die Masse 18 (Wasser) des Massenspektrometers wiedergegeben. Sowohl bei dem ausgetauschten Na- als auch beim K- β'' -Aluminiumoxid gibt es ein Maximum der Wasserabgabe bei etwa 130°C, welches die Abgabe von oberflächlich adsorbiertem Wasser erklärt wird.

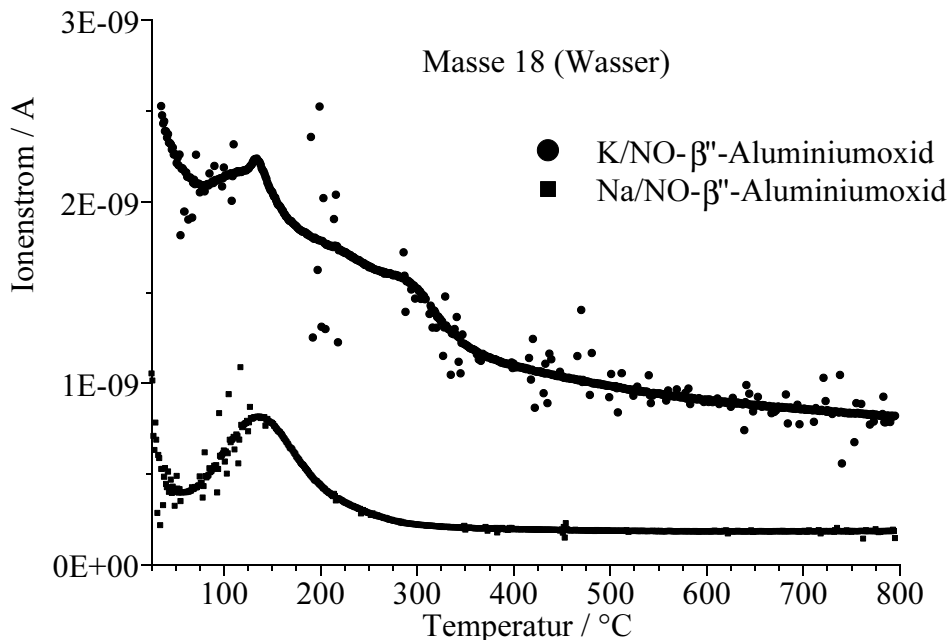


Bild 5-24. Ionenstrom des Massenspektrometers für Wasser

Während bei der Natriumform der Ionenstrom dann stark abfällt, wird bei der Kaliumform zunächst eine flachere Abnahme bis 300°C beobachtet, der ein starker Abfall folgt. Dieser Verlauf der Wasserabgabe oberhalb von 130°C kann durch die Dehydratation von H_3O^+ - β'' -Aluminiumoxid erklärt werden [27], welches bereits beim Waschen der K- β'' -Aluminiumoxid-Probe nach dem Ionenaustausch in der KCl-Schmelze (vgl. Kapitel 4) entsteht. Die Wasserabgabe deckt sich in ihrem Verlauf mit dem Ergebnis der Thermogravimetrie in Bild 5-23.

Der Verlauf des Ionenstromes für Stickstoffmonoxid bei den beiden Proben ist in Bild 5-25 zu sehen. Aufgrund der unterschiedlichen Verstärkereinstellungen wird nur der Signalverlauf, nicht aber die Signalhöhe verglichen.

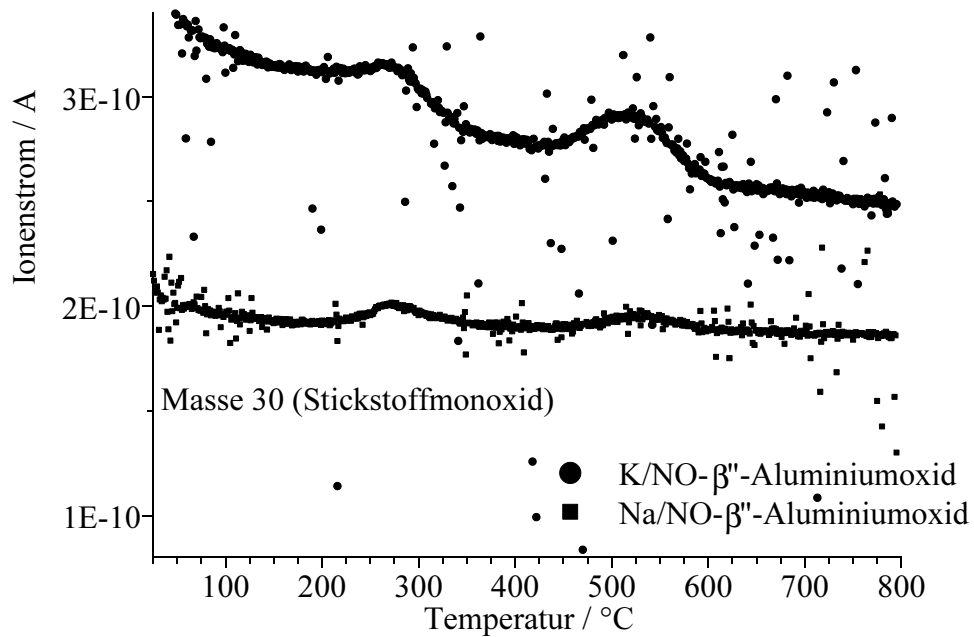


Bild 5-25. Ionenstrom des Massenspektrometers für Stickstoffmonoxid

Es gibt zwei Maxima der NO-Abgabe bei 290°C und bei 520°C. Die Möglichkeit, diese Maxima durch den Zerfall von Nitriten oder Nitraten zu erklären, scheidet aus folgenden Gründen aus.

- Die Proben wurden nach dem Ionenaustausch in NO-Atmosphäre gewaschen, so dass die gut wasserlöslichen Alkalinitrite bzw. -nitrate entfernt wurden.
- Die Goldelektroden, an denen sich die Nitrit- oder Nitratreste befinden würden, wurden sorgfältig abgeschliffen.
- Die Kaliumprobe enthielt laut EDX-Analyse kein Natrium. Die Natrium- und Kaliumformen dieser Nitrit- bzw Nitratverbindungen haben jedoch unterschiedliche Zersetzungstemperaturen.
- Natriumnitrit käme wohl mit einer Zersetzungstemperatur von 290°C für das erste Maximum in Frage, für das zweite Maximum bei 520°C existiert aber keine Verbindung mit entsprechend ähnlicher Zersetzungstemperatur.

In einer Atmosphäre mit geringem oder nicht vorhandenem NO-Partialdruck tritt NO bereits bei 280°C aus der Struktur aus. Aufgrund der erforderlichen Ladungsneutralität müsste der Ausbau von NO zum Zerfall des Gitters führen. Dies lässt sich an NO⁺-reichen Material, wie es durch einen Austausch in NOCl·AlCl₃-Schmelze gewonnen wird, zeigen. Das Röntgenpulverdiffraktogramm von ausgeheiztem, schmelzphasenausgetauschtem Material in Bild 5-26 zeigt nur geringe Intensitäten des (003)- und (006)-Reflexes, welche die Leitfähigkeitsbereiche abbilden. In diesen Leitungsbereichen findet die Bewegung der mobilen Kationen statt. Verlassen mobile Kationen, in diesem Fall NO⁺-Ionen, die Struktur so rutschen die Spinellblöcke aufeinander [28], was die geringe Intensität der beiden Reflexe erklärt. Es finden sich zusätzliche Reflexe der β -Aluminiumoxid-Struktur, welche deutlich weniger bewegliche Kationen enthält, was ebenfalls zeigt, dass NO⁺-Ionen die Struktur verlassen.

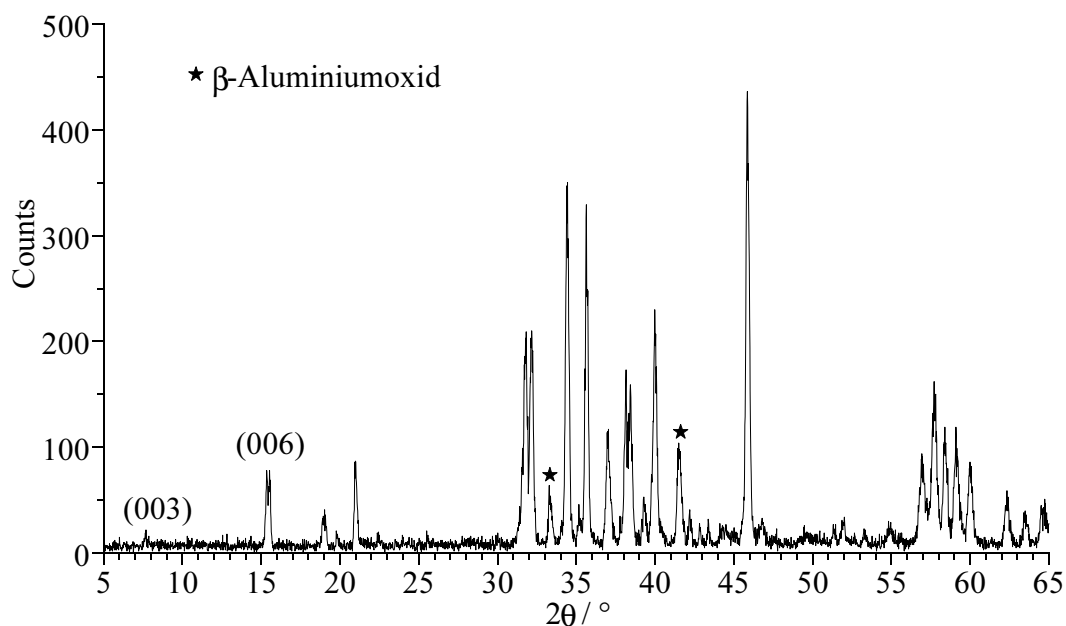


Bild 5-26. Röntgenpulverdiffraktogramm von schmelzphasenausgetauschtem NO- β'' -Aluminiumoxid nach dem Ausheizen bei 500°C

Die Existenz von zwei Maxima bei verschiedenen Temperaturen bedeutet, dass es zwei Prozesse der NO-Abgabe gibt. Diese Prozesse können durch verschieden hohe Bindungsenergien für das NO⁺-Ion im β'' -Gitter erklärt werden. In einem vollständig ausgetauschtem NO- β'' -Aluminiumoxid-Kristall ist die Beweglichkeit des NO⁺-Ions höher, als in einem Kristall, der noch Na⁺-Ionen enthält. Da die kleinste Lücke, die bei

der Ionenleitung passiert werden muß, 3 Å groß ist, haben Ionen mit einem entsprechenden Radius eine gute Passung in diese Lücke und somit eine geringe Aktivierungsenergie für die Ionenwanderung [29]. NO⁺-Ionen in diesen Kristallen sind beweglicher und damit für das erste Maximum der NO-Abgabe bei 280°C verantwortlich. Andererseits ist die Beweglichkeit bei Kristallen, die sowohl NO⁺- als auch Na⁺- oder K⁺-Ionen enthalten, aufgrund des sogenannten „Mixed-Alkali“-Effektes erniedrigt. Dieser Effekt wird auf mobile Defekte und die unterschiedliche Tendenz verschiedener mobiler Kationen an diesen Defekten teilzunehmen, zurückgeführt [30]. Solche Kristalle, in denen die NO⁺-Ionen aufgrund des „Mixed-Alkali“-Effektes weniger beweglich sind, können für das zweite Maximum der NO-Abgabe bei 520°C verantwortlich sein.

Die ebenfalls erfassten Ionenströme für Stickstoffdioxid (Masse 46) ergaben bei beiden Proben kein auswertbares Signal. D. h. beim Aufheizen wird kein NO₂ freigesetzt.

5.3.4 Chronopotentiometrie

Die Chronopotentiometrie wurde eingesetzt, um Aussagen über die während des NO⁺-Ionenaustauschs gebildeten Natriumverbindungen zu machen. Eine aluminatarmer, großkristalline Na-β“-Aluminiumoxid-Membran wurde für sechs Stunden bei 300°C in NO-Atmosphäre ausgetaucht, dabei stellte sich ein Maximalwert des Probenstromes von 0.5 mA ein. Anschließend wurde diese Probe bei 200°C in Luft einem Konstantstrom von 10 µA ausgesetzt, wobei die Stromrichtung der des Austauschstroms entgegengesetzt war und der resultierende Spannungsverlauf gemessen. Der Strom führt zur elektrolytischen Zersetzung der während des NO⁺-Eintausches gebildeten Natriumverbindungen, wobei die gemessene Spannung Aussagen über die Art der Verbindungen erlaubt.

In Bild 5-27 ist das Chronopotentiogramm dieses Versuches dargestellt. Es ergeben sich zwei Potentialplateaus (1 und 2), bevor das Potential stark ansteigt und damit das Ende der elektrolytischen Zersetzung der Natriumverbindungen anzeigt. Diese Potentialplateaus haben ein Viertelwellenpotential $E_{\tau/4}$ [31] von 0.024 V und 0.210 V. Sie lassen sich entsprechend einer Arbeit von ONO et al. [32] dem Abbau von NaNO₂ und NaNO₃ zuordnen. Die Zeitdauer der Plateaus ist unterschiedlich lang und gibt damit

die unterschiedlichen Mengen der beiden Verbindungen wieder. Es befindet sich an der Membranoberfläche demnach drei- bis viermal soviel NaNO_3 wie NaNO_2 .

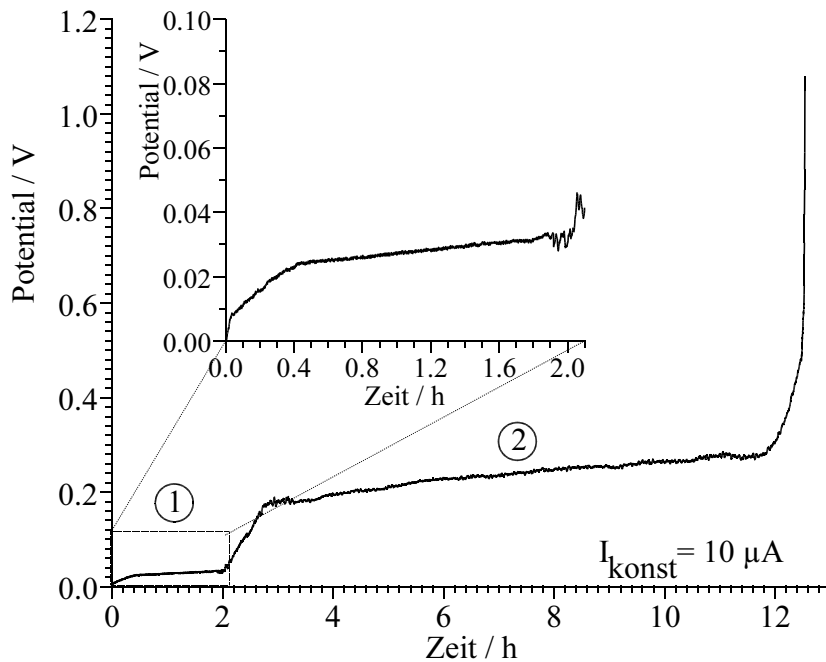


Bild 5-27: Chronopotentiogramm einer ausgetauschten Membran bei 200°C in Luft, Konstantstrom 10 μA

Die für die Zerlegung der Natriumverbindungen benötigte Ladungsmenge lässt sich aus dem fließenden Konstantstrom und der Zeit bis zum Ende der elektrolytischen Zersetzung zu $Q = 0.432 \text{ C}$ bestimmen. Dividiert man dies durch die Elementarladung $e = 1.6021 \times 10^{-19} \text{ C}$ und die Loschmidtsche Zahl $N_L = 6.0225 \times 10^{23} \text{ Mol}^{-1}$, ergibt sich eine Menge an Na^+ -Ionen, die in den Ionenleiter eingebaut werden, von $5 \times 10^{-6} \text{ Mol}$. Geht man von einer Na^+ -Menge von 0.002 Mol in der Keramik aus (siehe Kapitel 5.2.6), kann der Austauschgrad zu 0.25% berechnet werden. Dieser Wert ist eine grobe Abschätzung, da die gesamte Membran betrachtet wird, ein Austausch aber nur zwischen den Elektrodenflächen zu erwarten ist. Dennoch wird der Austauschgrad 1% nicht übersteigen. Dies Ergebnis deutet auf die Existenz bevorzugter NO^+ -leitenden Pfaden hin. Ausgehend von einem durchschnittliche Austauschstrom von $500 \mu\text{A}$ für die Austauschzeit von 6 Stunden ergibt sich eine transportierte Ladungsmenge von $Q \approx 10 \text{ C}$. Diese Ladungsmenge ist sehr viel größer, als die für die Zersetzung der Natriumverbindungen und somit während des Austauschprozesses auch für deren Bildung benötigte.

Der in Bild 5-27 beobachtete starke Anstieg des Potentials nach der Zersetzung der Natriumverbindungen führte zu der Überlegung, ob es mit Hilfe der Chronopotentiometrie möglich ist, das für die Erzeugung der NO^+ -Ionen erforderliche Potential zu ermitteln. Dazu wurde in einer Atmosphäre aus 50% NO in N_2 bei 350°C ein Konstantstrom vorgegeben.

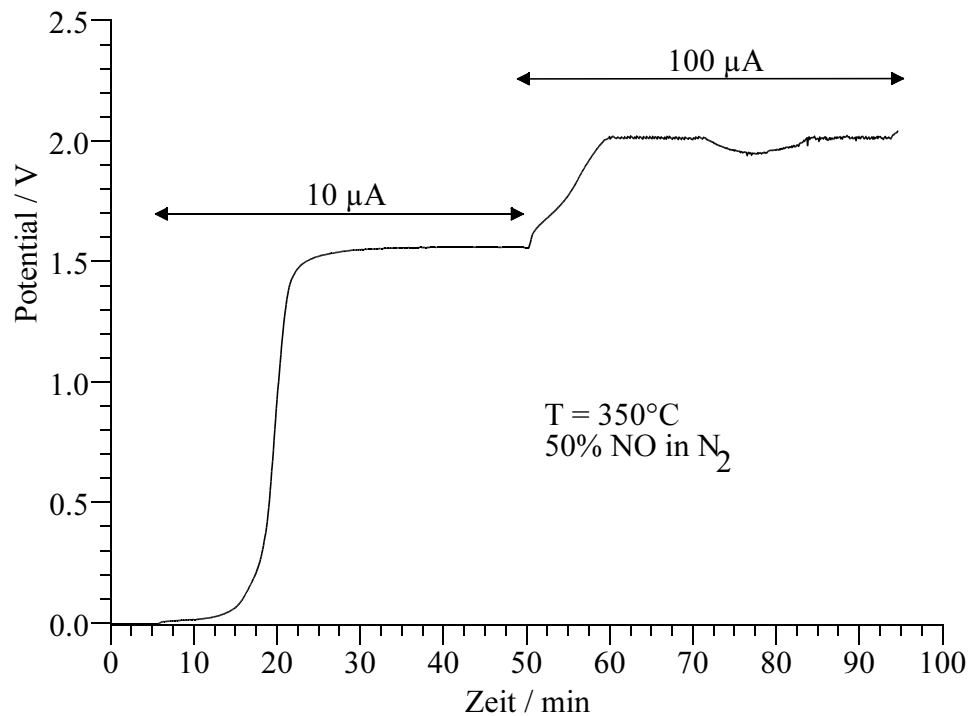


Bild 5-28. Chronopotentiogramm des NO^+ -Ionenaustausch einer $\text{Na-}\beta^{\prime\prime}$ -Aluminiumoxid-Membran bei verschiedenen Konstantströmen

In Bild 5-28 ist das Chronopotentiogramm dieses Versuches wiedergegeben. Es wurde zunächst ein Konstantstrom von $10\mu\text{A}$ vorgegeben, nach 45 Minuten wurde der Strom auf $100\mu\text{A}$ erhöht. Als Ergebnis beobachtet man nach dem Zuschalten der Konstantstromquelle eine zuerst langsame, dann immer stärkere Zunahme des Potentials, bis bei 1.6 V ein konstanter Wert erreicht wird. Im ersten Teil dieser Messung wird der Strom durch die Verschiebung der Na^+ -Ionen in der Keramik geliefert, weshalb anfangs nur ein geringes Potential erforderlich ist. Um den Strom konstant zu halten wird ein immer höheres Potential benötigt, es steigt exponentiell an. Ab 1.6 V wird der geforderte Stromfluss von $10\mu\text{A}$ erreicht und das Potential bleibt konstant. Jetzt werden aus dem NO der Gasphase NO^+ -Ionen gebildet, die in die $\beta^{\prime\prime}$ -Keramik eingebaut werden und für einen Stromfluss sorgen. Der so ermittelte

Potentialwert für die NO-Oxidation stimmt mit der in Kapitel 5.1 für diese Temperatur berechneten Spannung von 1.56 V sehr gut überein.

Erhöht man den Strom um den Faktor 10 auf 100 μA , steigt das Potential auf 2 V an und bleibt konstant. Dieses höhere Potential läßt sich durch den Innenwiderstand der Membran erklären. Für den Strom, der von der Wanderung von Kationen herrührt, gilt wiederum Gleichung 5-10 aus Kapitel 5.2.6:

$$I = z \cdot u \cdot c_v \cdot F \cdot A \cdot \Delta\phi / l \quad (5-10)$$

Fasst man die während des Experiments unveränderlichen Größen z , F , A und l zu einer Konstanten C zusammen, ergibt sich

$$I = C \cdot u \cdot c_v \cdot \Delta\phi. \quad (5-11)$$

mit u = Ionenbeweglichkeit

c_v = Ionenkonzentration

Daraus folgt, dass ein höherer Ionenstrom nur dann erreicht wird, wenn sich die Beweglichkeit oder Konzentration der mobilen Kationen erhöht, was, wenn überhaupt, nur im geringen Maße möglich ist, oder wenn sich, wie hier beobachtet, die Potentialdifferenz vergrößert.

5.4 Schlussfolgerungen

Zusammenfassend ergeben die Analysen folgendes Bild:

- Ein Eintausch von NO^+ -Ionen in polykristallines Na- oder K- β -Aluminiumoxid in NO-Atmosphäre ist möglich, wenn die zur NO-Oxidation erforderliche Spannung angelegt wird.
- Während des NO^+ -Ioneneinbaus verlassen Na^+ -Ionen die Struktur an der Kathodenseite und bilden dort NaNO_2 und NaNO_3 .
- Ein hoher Gehalt an Natriumaluminat (NaAlO_2) bzw. eine geringe Kristallitgröße behindern den NO^+ -Ioneneinbau.

- Es existiert ein maximaler NO-Partialdruck, ab dem eine weitere Steigerung nicht zu einer Erhöhung des Stromflusses führt.
- NO^+ -Ionen enthaltendes β'' -Aluminiumoxid gibt NO in zwei Stufen bei 280°C und bei 520°C, unabhängig ob als Ausgangsmaterial Na- oder K- β'' -Aluminiumoxid verwendet wird.
- Ein vollständiger Eintausch von Na^+ - oder K^+ -Ionen gegen NO^+ -Ionen ist in dem polykristallinen β'' -Aluminiumoxid-Membranen nicht möglich.
- Ein Einbau von NO^+ findet bevorzugt in solchen Kristallen statt, deren kristallographische c-Achse senkrecht zum angelegten elektrischen Feld verläuft, deren Leitfähigkeitsbereich also parallel zum elektrischen Feld liegt.
- Ein Einbau von NO^+ -Ionen über längere Zeit führt nicht zu einem vollständigen Austausch aller mobilen Kationen, sondern zur Ausbildung bevorzugter Leitungspfade, über die ein Ladungstransport allein durch NO^+ -Ionen erfolgt. Das NO wird an der Anode oxidiert, wandert als NO^+ -Ion in den Leitungspfad, wird an der Kathode reduziert und als NO abgegeben. Dieser Prozess kann über lange Zeit aufrecht erhalten werden.

Zur Erklärung wird ein vereinfachtes Pfadwahrscheinlichkeitsmodell verwendet, in dem zwei verschiedene Fälle für die Lage des elektrischen Feldes betrachtet werden. Im Fall 1 liegt das elektrische Feld parallel zum Leitungsbereich. Wir betrachten ein Kation auf dem Platz A (Bild 5-29), umgeben von drei Leerstellen auf die es sich bewegen kann. Für den Fall, dass das elektrische Feld gleich Null ist, beträgt die Wahrscheinlichkeit, dass sich das Kation auf einen der drei Plätze begibt oder auf seinem Platz verbleibt, jeweils 1/4, da die Potentialbarriere zwischen den Plätzen gleich hoch ist [33]. Ist das elektrische Feld jedoch nicht Null, sondern übt eine Kraft auf das Kation in Pfeilrichtung aus, so ist die Potentialbarriere für die Bewegung auf Platz B um den Betrag des elektrischen Feldes erniedrigt, für ein Besetzen von Platz C ist sie um diesen Betrag erhöht, die Potentialbarriere für einen Wechsel auf Platz D bleibt unverändert. Das Besetzen von Platz B ist somit am wahrscheinlichsten und diese Wahrscheinlichkeit steigt mit der Höhe des elektrischen Feldes.

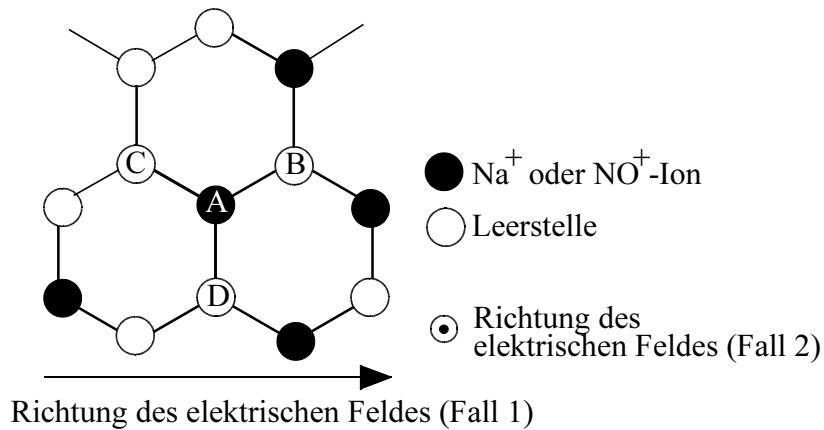


Bild 5-29. Zweidimensionale Darstellung des Leitungsbereiches in β -Aluminiumoxid (Brückensauerstoffe sind nicht eingezeichnet)

Ist das elektrische Feld wie im Fall 2 senkrecht zum Leitungsrichtung ausgerichtet, in Bild 5-29 ein Pfeil, der senkrecht auf der Bildebene steht, ändert sich die Situation. Es sind hier zwei Unterfälle zu betrachten, da in der β -Struktur die mobilen Kationen oberhalb und unterhalb einer Ebene angeordnet sind. Befindet sich das Kation auf A in der unteren Position wird es vom elektrischen Feld in Pfeilrichtung nach oben gezogen. Ein Platzwechsel auf B, C oder D, die sich in der oberen Position befinden, ist also wahrscheinlicher als ein Verbleiben auf Platz A. Befindet sich das Kation bereits in der oberen Position, wird das zu überwindende Potential für einen Platzwechsel in die unteren Positionen B, C oder D um die Größe des elektrischen Feldes erhöht. Die Wahrscheinlichkeit, dass das mobile Kation auf seinem Platz verbleibt, nimmt mit der Größe des elektrischen Feldes zu. Dies bedeutet, dass die mobilen Kationen in einem mit der a-b-Ebene senkrecht zum elektrischen Feld liegenden Kristall in eine Lage in Richtung des Feldes verschoben werden und diese, wenn das Feld hoch genug ist, nicht verlassen können. Die hier besprochenen Lagen parallel und senkrecht zum elektrischen Feld stellen Sonderfälle dar. Die Frage, wie weit ein Kristall von der Ideallage abweichen darf, um Ladungstransport dennoch zu ermöglichen, wäre nur durch Einkristalluntersuchungen klärbar gewesen. Bei polykristallinem Material kommt als weitere Forderung hinzu, dass sich anschließende Kristalle eine Lage haben, die den Ladungstransport ebenfalls ermöglichen und damit die Entstehung von Leitungspfaden ermöglichen. Der beobachtete geringe Austauschgrad läßt vermuten, dass die Abweichung von der Ideallage nicht allzu groß sein darf und daher die Ausbildung durchgehender Leitungspfade eher selten ist.

Das obige Modell gibt eine gute Erklärung für das beobachtete Verhalten der Na- und K- β -Aluminiumoxid-Membranen während des Ionenaustausches in NO-Atmosphäre. Es zeigt, warum eine Natriumabreicherung nur in Kristallen mit einer Lage des Leitungsbereiches parallel zum elektrischen Feld zu beobachten ist. Ein vollständiger Austausch der mobilen Kationen gegen NO^+ in polykristallinem β -Aluminiumoxid ist mit diesem Verfahren somit nicht möglich.

Die Anzahl und die Lage der sich ausbildenden Pfade hängt stark vom Gefüge der Keramik ab. Daher ist die Höhe des sich einstellenden Maximalstromes selbst bei Proben aus einer Charge variabel.

Die Anzahl der Leitungspfade begrenzt die Menge der NO^+ -Ionen, die durch die Keramik wandern können. Es wird somit klar, weshalb es einen maximalen NO-Partialdruck gibt, ab dem kein Stromanstieg mehr beobachtet wird.

Die Leitfähigkeit von NO^+ -Ionen in (Na,NO)- β -Aluminiumoxid lässt sich durch die Betrachtung einer Hochstromprobe berechnen. Bei einer Temperatur von 350°C und einer Spannung von 2V ergab sich ein konstanter Maximalstrom von 9 mA. Der Widerstand beträgt demnach 222Ω . Der Elektrodendurchmesser beträgt 1 cm, die Elektrodenfläche somit 0.785 cm^2 , bei einer Membrandicke von 0.05 cm ergibt sich eine spezifische Leitfähigkeit von $\sigma = 2.868 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Zur Angabe der Ionenleitfähigkeit wird in der Literatur $\log(\sigma T)$ verwendet, das (Na,NO)- β -Aluminiumoxid liefert somit bei 623 K einen Wert von -0.75 und liegt damit um etwa eine Größenordnung unter der Leitfähigkeit von K- β -Aluminiumoxid.

6. Einsatz von NO-β“-Aluminiumoxid als Sensor

Festelektrolyte sind in der Sensortechnik schon längere Zeit im Einsatz. Das bekannteste Beispiel ist die im Automobilbereich verwendete Lambdasprungs-sonde auf der Basis von O²⁻-Ionen leitendem Zirkonoxid [34].

Kationen leitende Membranen in Kombination mit einem entsprechenden Metallsalz (z.B. Natriumnitrit oder Natriumnitrat bei Natriumionenleitern) sind für den Aufbau potentiometrischer NO_x-Sensoren beschrieben [35, 36]. Solche Sensoren sind aber aufgrund der Reaktivität des verwendeten Metallsalzes querempfindlich auf andere Gase und benötigen für die Reaktion mit Stickstoffmonoxid zusätzlich Sauerstoff zur Bildung von Stickstoffdioxid und den entsprechenden Nitriten und Nitraten [37].

Die Verwendung einer NO⁺-Ionen leitenden Membran bietet im Hinblick auf Selektivität und geringem Bauaufwand einen neuen Ansatz für den Aufbau eines potentiometrischen NO_x-Sensors [1, 2].

Obwohl der NO⁺-Einbau in die Keramik, wie in den vorherigen Kapiteln gezeigt, nur partiell gelingt, wurden die so produzierten NO⁺-Ionen leitenden Membranen für den Aufbau von Sensoren getestet.

6.1 Sensorcharakterisierung

6.1.1 Grundlagen eines potentiometrischen NO_x-Sensors

Ein möglicher potentiometrischer Sensor auf der Basis von NO⁺-Ionen leitenden β“-Aluminiumoxid kann durch folgende Festelektrolytkette beschrieben werden:

$$p''_{\text{NO}}, \text{ Messelektrode} / \text{NO-}\beta''\text{-Aluminiumoxid} / \text{Referenzelektrode}, p'_{\text{NO}} \quad (6-1)$$

Der mit porösen Metallelektroden versehene Festelektrolyt trennt zwei Gasräume mit unterschiedlichen Stickstoffmonoxidpartialdrücken (p_{NO}) bzw. Stickstoffmonoxidkonzentrationen (c_{NO}) voneinander (siehe Bild 6-1). Der eine Gasraum wird mit dem

Messgas mit unbekannter NO-Konzentration gespült, während im anderen Gasraum ein Gas mit bekannter NO-Konzentration vorhanden ist.

Die Reaktion an der Dreiphasengrenze lautet:



Stickstoffmonoxid (NO) gibt nach der Adsorption an der Metallelektrode ein Elektron ab und kann als NO⁺-Ion einen regulären Kationenplatz im NO-β“-Aluminiumoxid besetzen. Aufgrund unterschiedlicher Partialdrücke in den beiden Gasräumen entsteht über dem Festelektrolyten eine Diffusionskraft (Gradient des elektrochemischen Potentials), welche die NO⁺-Ionen von der Seite mit höherem Partialdruck zur Seite mit niedrigerem Partialdruck diffundieren läßt.

Die Reduktion des neutralen Stickoxids an der Elektrode mit höherem Partialdruck und die Oxidation der NO⁺-Ionen an der Elektrode mit niedrigerem Partialdruck führen zur Ausbildung von entgegengesetzten Flächenladungen an den Elektroden. Diese Flächenladungen erzeugen ein konstantes elektrisches Feld, welches der Diffusionskraft entgegen wirkt und diese im thermischen Gleichgewicht ausgleicht. Da das Potentialfeld auch auf Elektronen wirkt, entsteht eine elektrostatische Potentialdifferenz Δφ. Die Differenz der chemischen Potentiale Δμ_{NO} des Stickoxids beiderseits des Festelektrolyten kann durch die Differenz der elektrostatischen Potentiale Δφ der Elektronen an den Metallelektroden ausgedrückt werden [38].

$$\Delta \mu_{NO} = \mu''_{NO} - \mu'_{NO} = n|e| \Delta \phi \quad (6-3)$$

mit n = Ionenladungszahl oder Wertigkeit
und e = Elementarladung

Diese Potentialdifferenz wird üblicherweise als Elektromotorische Kraft (EMK) bezeichnet.

$$EMK = \Delta \phi = \frac{1}{n|e|} \Delta \mu_{NO} \quad (6-4)$$

Ausgehend von der Beziehung

$$\mu_{NO} = \mu_{NO}^0 + kT \ln p_{NO} \quad (6-5)$$

mit μ_{NO}⁰ = Standardpotential von Stickstoffmonoxid

erhält man für die Differenz der chemischen Potentiale

$$\Delta \mu_{NO} = kT (\ln p''_{NO} - \ln p'_{NO}) = kT \ln \frac{p''_{NO}}{p'_{NO}} \quad (6-6)$$

Durch Einsetzen in 6-4 ergibt sich für die EMK die bekannte Nernst-Gleichung

$$EMK = U_N = \frac{(kT)}{n|e|} \ln \frac{p''_{NO}}{p'_{NO}} \quad (6-7)$$

Sie beschreibt den funktionalen Zusammenhang zwischen dem Verhältnis der NO-Partialdrücke auf beiden Seiten eines idealen NO⁺-Ionenleiters mit der an den Metallelektroden abfallenden Nernst-Spannung (U_N), wobei die Ionenwertigkeit n=1 ist. Für einen Stickoxidsensor auf der Basis von NO-β⁺-Aluminiumoxid wird die Nernst-Spannung wie folgt beschrieben

$$U_N = \frac{(RT)}{(1F)} \ln \frac{p''_{NO}}{p'_{NO}} = \frac{(RT)}{(1F)} \ln \frac{c''_{NO}}{c'_{NO}} \quad (6-8)$$

mit R = allgemeine Gaskonstante 8.3143 J K⁻¹ mol⁻¹

F = Faraday-Konstante 96487 C mol⁻¹

T = Temperatur

p^{''}_{NO} = NO-Partialdruck bzw. c^{''}_{NO} = NO-Konzentration im Messgas

p[']_{NO} = NO-Partialdruck bzw. c[']_{NO} = NO-Konzentration im Referenzgas

6.1.2 Messaufbau

Für die Messungen, die in einem Rohrofen stattfanden, wurde ein Proben­träger verwendet, in dem das Sensorelement so eingebaut war, dass eine Elektrode mit dem Messgas und die andere mit dem Referenzgas umspült wird (Bild 6-1). Da das Sensorelement die Trennwand zwischen der Mess- und Referenzgasseite bildet, ist es notwendig, dieses gasdicht mit dem Proben­träger zu verbinden. Für diese Verbindung wurde ein Keramikkleber (Cotronics 7030) verwendet, der für gasdichte Verklebungen bis 900°C geeignet ist.

Das Potential zwischen Messgas- und Referenzgaselektrode wurde mit einem Multimeter (Keithley 2000) mit Scannerkarte und angeschlossenem Computer gemessen und aufgezeichnet.

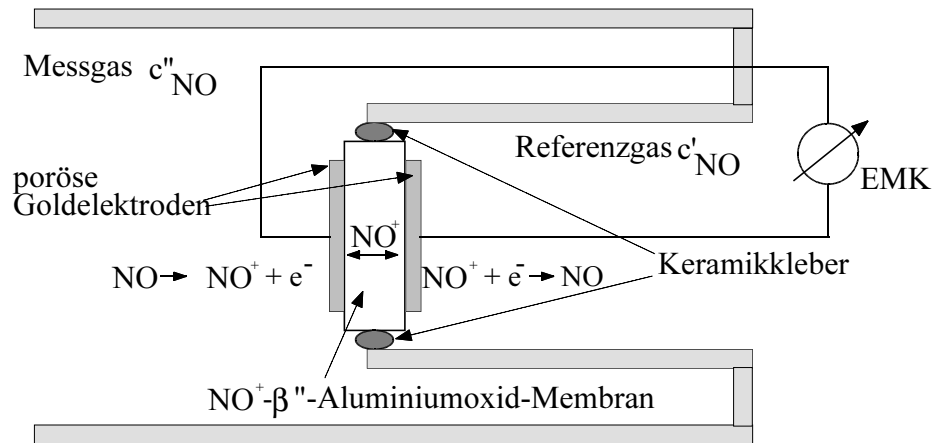


Bild 6-1. Schematischer Aufbau für potentiometrische Messungen

An der verwendeten Messanlage konnte die Zusammensetzung des Messgases variiert werden. Als Trägergas wurde Stickstoff (N_2) verwendet. Es war möglich, den NO-Gehalt zwischen 100 ppm und 10000 ppm einzustellen. Weiterhin konnten andere, im Abgas eines Verbrennungsmotors vorkommende Gase wie Sauerstoff, Wasser, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid in unterschiedlichen Anteilen dem Messgas beigegeben werden.

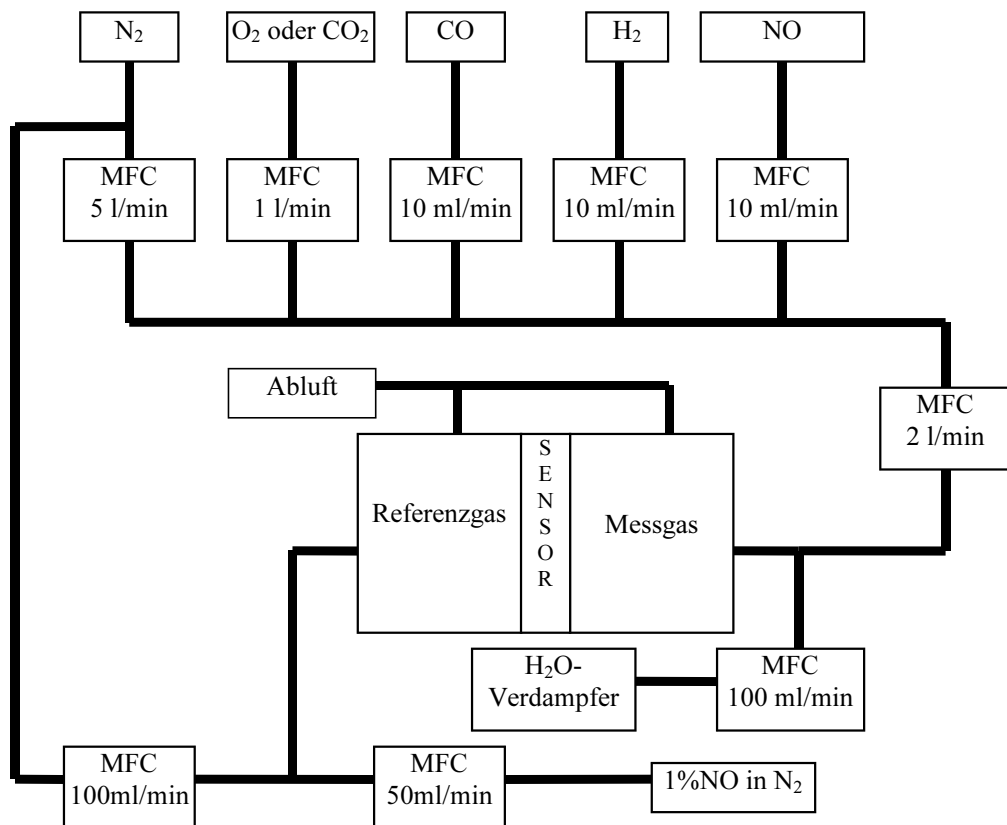


Bild 6-2. Schematische Darstellung des Gasflusses in der Messanlage (MFC = Massenflussregler)

Auf der Referenzgasseite erfolgte die Einstellung der NO-Konzentration durch das Mischen von N₂ als Trägergas mit einem Prüfgas bestehend aus 10000ppm NO in N₂. Damit war eine Einstellung der NO-Konzentration auf der Referenzgasseite zwischen 500 ppm und 10000 ppm möglich.

Der schematische Aufbau der Gassteuerung, die über verschiedene Massenflussregler (MFC) erfolgte, ist in Bild 6-2 wiedergegeben. Für die Versuche zur Messung der Querempfindlichkeit des Sensors wurden teilweise zusätzliche Massenflussregler eingebaut, was an entsprechender Stelle im Text vermerkt ist.

6.1.3 Nachweis der Nernst-Abhängigkeit

Ziel der ersten Versuche war es nachzuweisen, dass die EMK-Änderung des Sensors auf verschiedene NO-Konzentrationen der hergeleiteten Gleichung 6-8 gehorcht.

Bei einer Temperatur von 250°C wurde eine NO-Konzentration c'_{NO} im Referenzgas von 1000 ppm eingestellt und die NO-Konzentration c''_{NO} im Messgas zwischen 100 ppm und 10000 ppm variiert. Wie in Bild 6-3 zu sehen, zeigt das Sensorelement eine deutliche Reaktion auf die Veränderung der NO-Konzentration im Messgas. Die Signaländerung läuft sehr schnell ab, eine typische Eigenschaft für einen potentiometrischen Sensor. Bei einer niedrigen NO-Konzentration von 100ppm verlangsamt sich die Signaländerung. Da NO aufgrund seiner ungeraden Elektronenzahl sehr gut an Oberflächen adsorbiert, muss es bei niedrigeren Konzentration erst von den Wänden der Edelstahlzuleitungen desorbieren. Bei gleichen NO-Konzentrationen in Mess- und Referenzgas sollte das Messsignal nach Gleichung 6-8 bei 0 V liegen. Man erkennt jedoch, daß in diesem Falle ein Messsignal von ca. 70 mV besteht. Diese Spannung wird als Offsetspannung bezeichnet.

Für die sich wiederholenden Messungen bei 1000 ppm NO im Messgas weist das Signal eine Drift von 2mV auf.

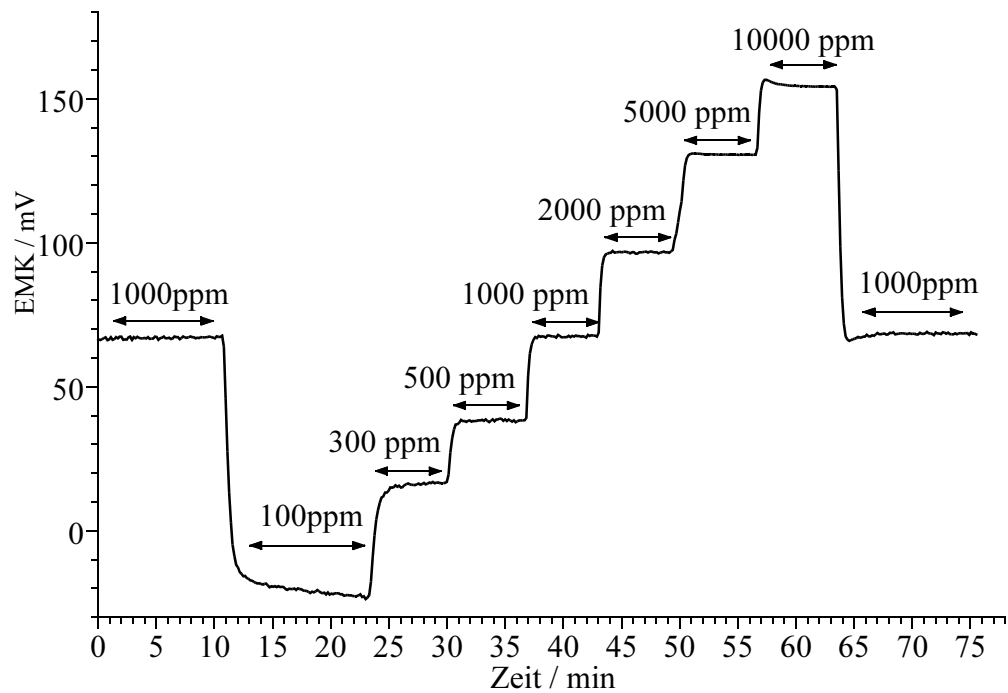


Bild 6-3. Ansprechverhalten des Sensorelementes auf NO in N₂ bei 250°C. NO-Konzentration im Referenzgas c'_{NO} = 1000ppm

In Bild 6-4 ist das gemessene EMK-Signal in Abhängigkeit von der NO-Konzentration aufgetragen. Die eingezeichnete Gerade entspricht dem Verlauf nach Gleichung 6-8 bei dieser Temperatur, wobei eine Offsetspannung von 70 mV hinzu addiert wurde. Es ist zu erkennen, dass das Signalverhalten des Sensorelementes annähernd dem theoretisch zu erwartenden Verlauf entspricht.

Zum Vergleich des Signalverhaltens der Sensorelemente mit den theoretisch zu erwartenden Messsignaländerungen wurde die Ionenwertigkeit n herangezogen.

Betrachtet man die EMK-Differenz für zwei unterschiedliche NO-Konzentrationen im Messgas und bei konstanter NO-Konzentration im Referenzgas, gilt ausgehend von Gleichung 6-7:

$$\Delta EMK = U_0 + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{c''_{NO(1)}}{c'_{NO}}\right) - \left(U_0 + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{c''_{NO(2)}}{c'_{NO}}\right) \right) = \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{c''_{NO(1)}}{c''_{NO(2)}}\right) \quad (6-9)$$

- mit $c''_{NO(1)}$ = NO-Konzentration 1 im Messgas
- $c''_{NO(2)}$ = NO-Konzentration 2 im Messgas
- U_0 = Offsetspannung

Die Ionenwertigkeit n berechnet sich somit nach

$$n = \frac{RT}{\Delta EMK F} \ln \left(\frac{c''_{NO(1)}}{c''_{NO(2)}} \right) \quad (6-10)$$

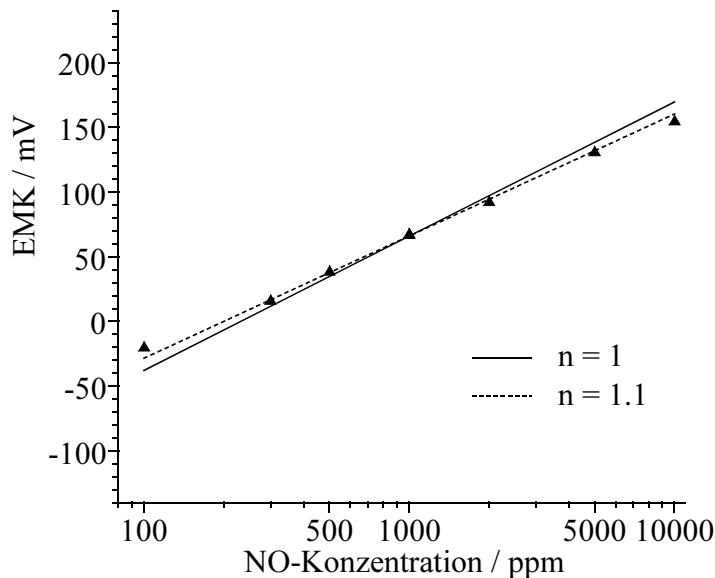


Bild 6-4. Abhängigkeit der EMK vom Logarithmus der NO-Konzentration im Messgas bei 250°C

Da die Ionenwertigkeit die Größe ist, die den Anstieg der EMK in Abhängigkeit von der NO-Konzentration bestimmt, läßt sich mit ihrer Hilfe schnell eine Aussage treffen, ob die Signaländerung der Sensorelemente auf die Gleichung 6-8 zurückzuführen sind. Aus den Messwerten in Bild 6-4 ergibt sich eine Ionenwertigkeit von $n=1.1$. Für die geringe Abweichung vom theoretischen Wert können z. B. Fehler in der Gasmischeinrichtung verantwortlich gemacht werden.

Zum Nachweis, dass das Ausgangssignal der Sensorelemente auf den Dreiphasengrenzreaktionen an den Elektroden der Mess- bzw. Referenzgasseite beruhen, wurden Messungen mit verschiedenen NO-Konzentrationen auf der Referenzgasseite durchgeführt.

Bild 6-5 zeigt den zeitlichen Signalverlauf bei der Variation der NO-Konzentration im Messgas bei Referenzgaskonzentrationen von 500ppm und 1000ppm NO. Bei gleichen Konzentrationen in Mess- und Referenzgas stimmt die Offsetspannung in beiden Fällen überein.

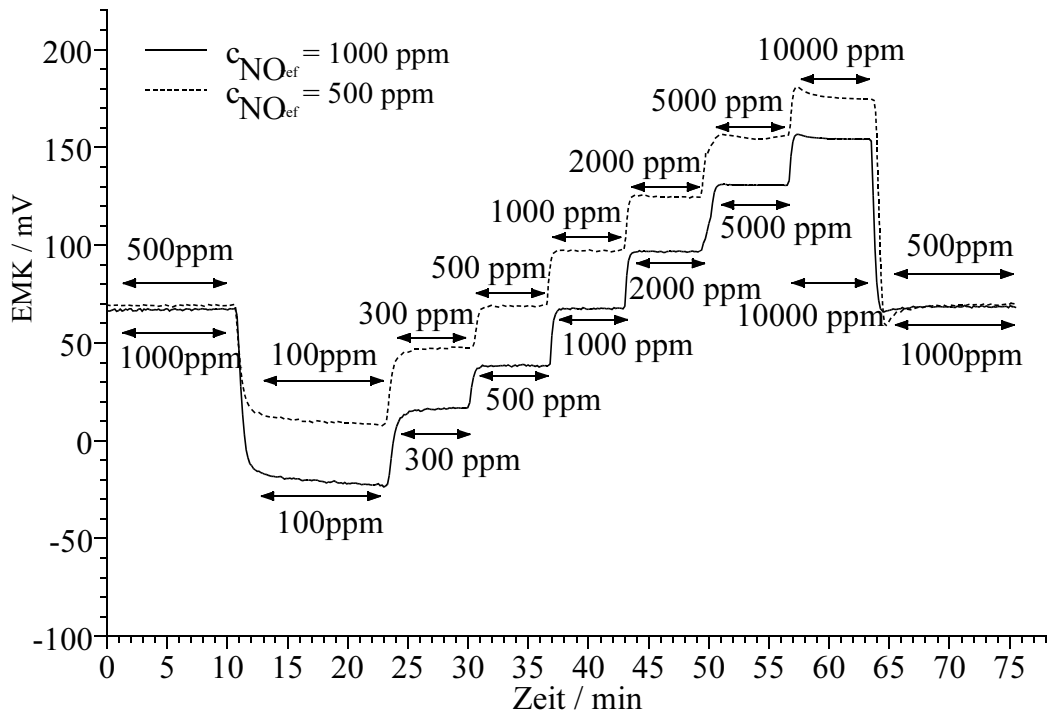


Bild 6-5. Ansprechverhalten des Sensorelementes auf NO in N₂ bei verschiedenen Referenzgaskonzentrationen (T=250°C)

Nach Gleichung 6-9, die auch für unterschiedliche Referenzgaskonzentrationen angewendet werden kann, ist eine Signalverschiebung von 31 mV zu erwarten. Der gemessene Signalverlauf zeigt eine Verschiebung von 30mV und bestätigt den erwarteten Zusammenhang. Die Empfindlichkeit des Sensorelementes wird somit durch die Änderung der Konzentration im Referenzgas nicht beeinflusst.

In Bild 6-6 sind die EMK-Werte der Messungen aus Bild 6-5 sowie die einer weiteren Messung mit 10000ppm NO im Referenzgas gegen den logarithmischen Anteil der Nernst-Gleichung aufgetragen. Die gemessenen Spannungen zeigen trotz der unterschiedlichen Referenzgaskonzentrationen die gleiche lineare Abhängigkeit.

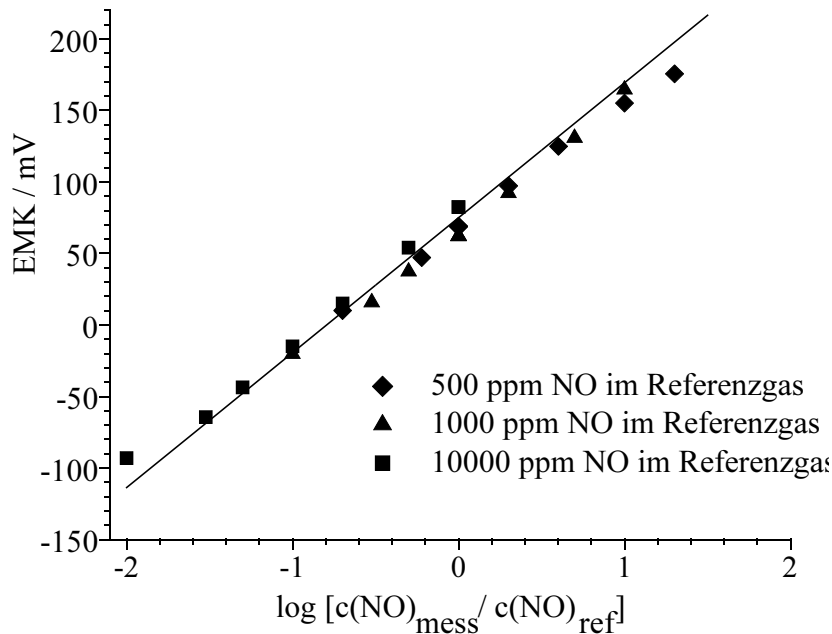


Bild 6-6. Abhängigkeit des Messsignals vom logarithmischen Faktor der Nernst-Gleichung. Die Steigung der eingezeichneten Geraden entspricht einer Ionenwertigkeit von $n = 1.1$

Das Sensorsignal folgt über einen Konzentrationsbereich von $3\frac{1}{2}$ Dekaden der hergeleiteten Gleichung 6-8. Eine den Signalverlauf bestimmende Dreiphasengrenzreaktion findet sowohl an der Mess- als auch an der Referenzgaselektrode statt.

Um abzusichern, dass der Ionenaustausch in NO-Atmosphäre für die Empfindlichkeit der Sensorelemente verantwortlich ist, wurde eine unausgetauschte Na-β“-Aluminiumoxid-Membran kontaktiert und in der potentiometrischen Anordnung vermessen.

Bild 6-7 gibt den Signalverlauf in Abhängigkeit von der NO-Konzentration im Messgas wieder. Zum Vergleich ist der Signalverlauf einer NO-ausgetauschten Probe ebenfalls angegeben. Es zeigt sich, dass für die unausgetauschte Na-β“-Aluminiumoxid-Membran keine Abhängigkeit der EMK von der NO-Konzentration im Messgas besteht.

Diese Messergebnisse zeigen, dass die durch den NO⁺-Ionenaustausch in der Gasphase hergestellten Membranen trotz des geringen Anteils an NO-β“-Aluminiumoxid für den Einsatz als potentiometrische Sensoren geeignet sind. Dies steht im Einklang mit der in Kapitel 5.4 vorgeschlagenen Pfadtheorie. Schon wenige durchgehende Pfade, über die

die Konzentrationsunterschiede der NO^+ -Ionen zwischen Mess- und Referenzgaseite vermittelt werden, reichen zum Ausbilden der Nernst-Spannung aus.

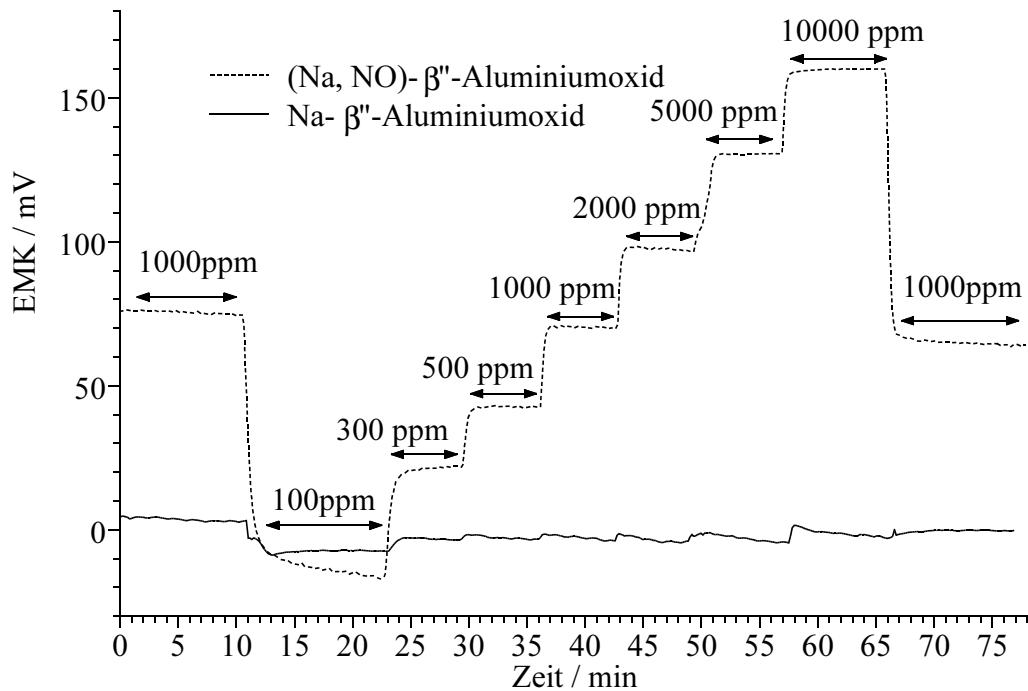


Bild 6-7. Vergleich des Signalverlaufs von Sensoren auf der Basis von (Na, NO)- und Na-β''-Aluminiumoxid ($T = 250^{\circ}\text{C}$, 1000 ppm NO im Referenzgas)

6.1.4 Reproduzierbarkeit

Die Reproduzierbarkeit wurde an drei verschiedenen $(\text{Na}^+, \text{NO}^+)\text{-}\beta''\text{-Aluminiumoxid}$ -Membranen (012, 013, 015) und einer $(\text{K}^+, \text{NO}^+)\text{-}\beta''\text{-Aluminiumoxid}$ -Membran (016) getestet. Alle Messungen wurden bei einer Temperatur von 250°C und einer NO-Konzentration von 1000ppm auf der Referenzgaseite durchgeführt. Mit jeweils zehn Minuten Haltezeit wurde die NO-Konzentration in N_2 im Messgas folgendermaßen variiert: 1000 ppm - 100 ppm - 1000 ppm - 10000 ppm.

In Bild 6-8 ist der Verlauf der EMK der verschiedenen Sensorelemente wiedergegeben. Man erkennt, dass die Sensoren unterschiedliche Offset-Spannungen haben, der Signalverlauf und die Signalhöhe ansonsten aber sehr ähnlich sind.

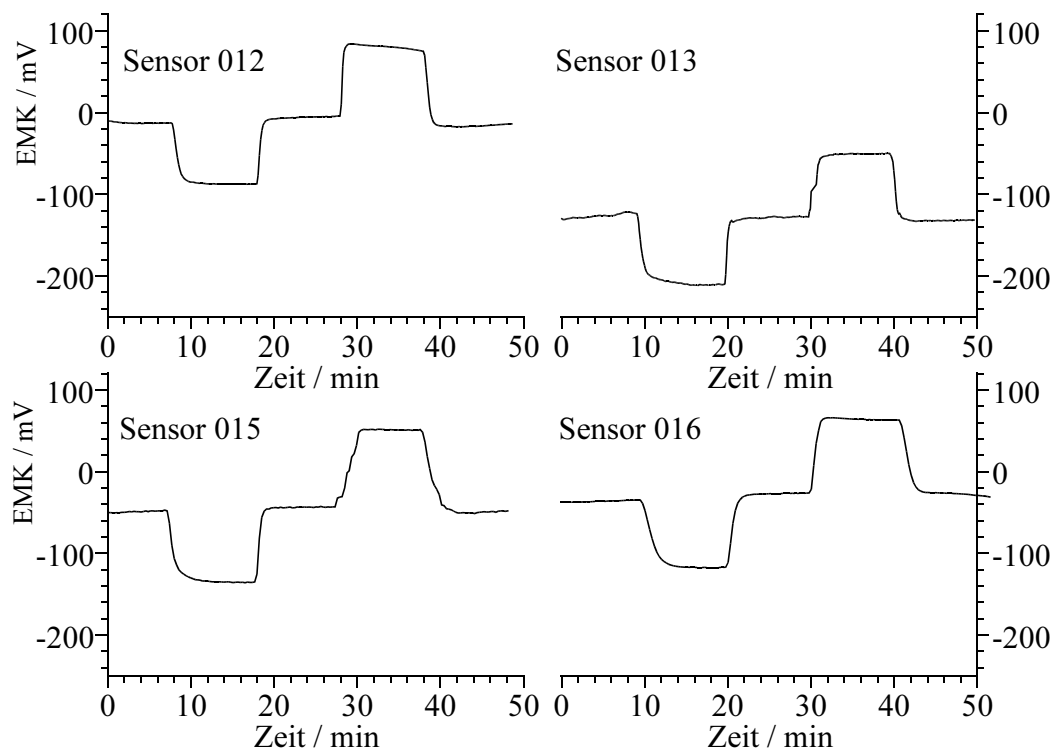


Bild 6-8. EMK-Messung verschiedener Sensorelemente ($T = 250^{\circ}\text{C}$, 1000 ppm NO im Referenzgas)

Für die Offset-Spannung ist die Prozedur am Ende des Ionenaustauschprozesses verantwortlich. Der Zeitpunkt, zu dem die Spannung nach dem Ionenaustausch abgeschaltet wird, spielt die entscheidende Rolle. Membranen, bei denen die Abschaltung erst erfolgte, nachdem die Temperatur bereits um 100°C auf 250°C abgesunken war, zeigten z. T. Offsetspannungen von bis zu 200 mV.

Es existieren demnach Ladungsträger, die im elektrischen Feld verschoben wurden, jedoch nach dem Absinken der Temperatur in ihrer Position „eingefroren“ sind. Es liegt die Vermutung nahe, dass es sich hierbei um NO^+ -Ionen handelt, die sich mit Na^+ -Ionen in einem gemeinsamen Leitungsbereich befinden und aufgrund des „Mixed-Alkali“-Effektes (siehe Kapitel 5.3.3) nach der Temperaturniedrigung unbeweglich sind.

In Bild 6-9 sind die Spannungswerte gegen die NO-Konzentrationen aufgetragen. Aus den Steigungen der eingezeichneten Geraden wurde die Ionenwertigkeit n berechnet.

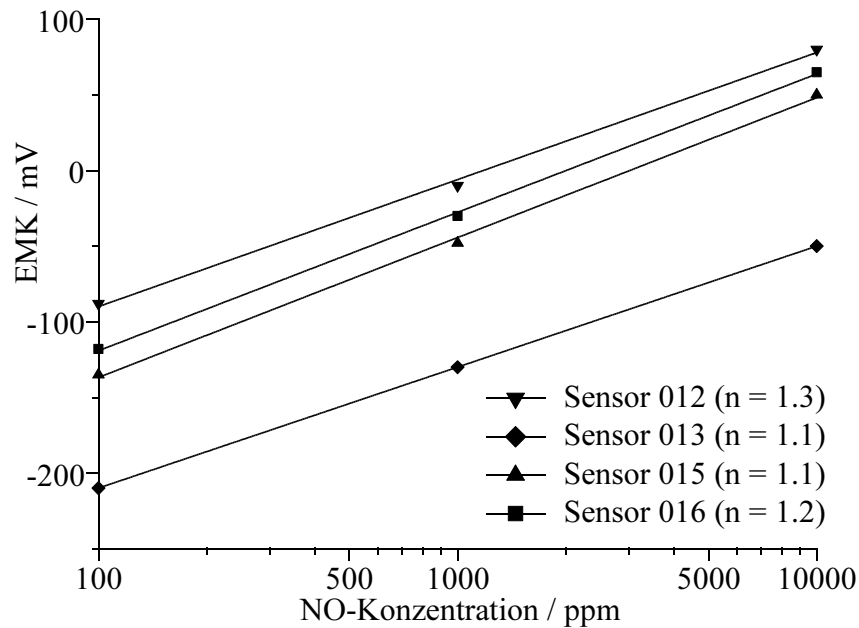


Bild 6-9. Ausgangsspannung für die Sensorelemente bei verschiedenen NO-Konzentrationen

Tabelle 6-1. Maximalwerte von Proben- und Schutzringstrom der eingesetzten Membranen

Nr.	Probenstrom (μA)	Schutzringstrom (μA)
012	800	60
013	7800	230
015	270	25
016	550	35

In Tabelle 6-1 ist der jeweilige Maximalwert des Probenstromes für die vier verwendeten Membranen angegeben. Es zeigt sich, daß für den Einsatz als potentiometrischer Sensor die Höhe des Austauschstromes keinen Einfluss hat.

6.1.5 Zulässiger Temperaturbereich

Zur Bestimmung des Temperaturbereiches in dem ein Einsatz des Sensors möglich ist, wurden bei einer NO-Konzentration von 1000ppm im Referenzgas Sensormessungen bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Die NO-Konzentration in N_2 auf der Messgasseite wurde in der Reihenfolge 1000 ppm - 100 ppm - 300 ppm - 500 ppm - 1000 ppm - 2000 ppm - 5000 ppm - 10000 ppm - 1000 ppm variiert.

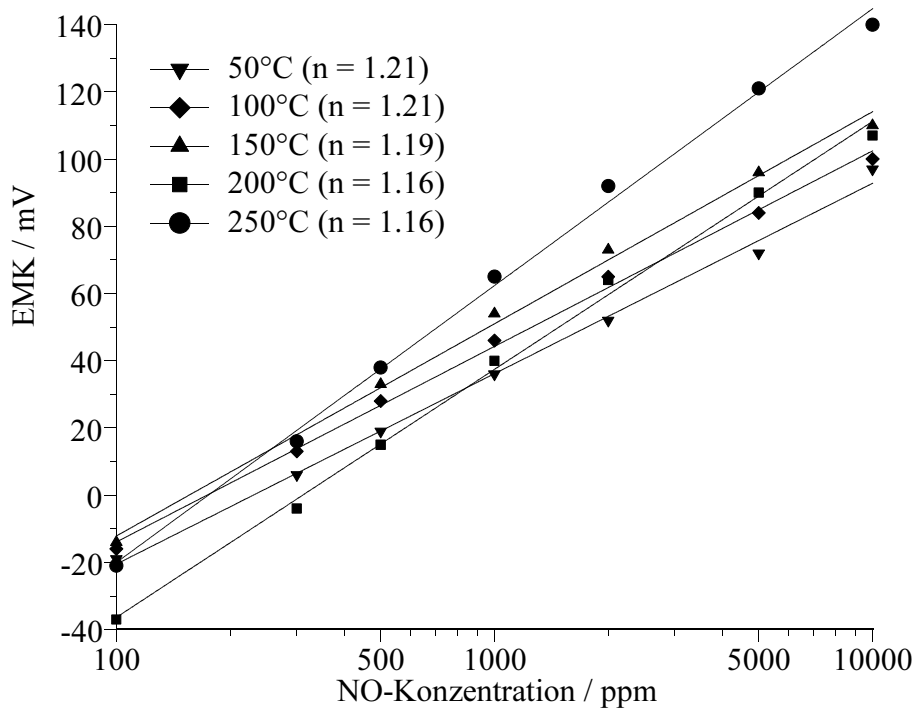


Bild 6-10. Ausgangsspannung in Abhängigkeit von der NO-Konzentration bei Temperaturen von 50°C bis 250°C

Die Reihenfolge der Versuche wurde so gewählt, dass mit der ersten Messung bei 250°C gezeigt werden konnte, dass das Sensorelement der Nernst-Gleichung entsprechend reagiert. Die Temperatur wurde in 50°C Schritten abgesenkt, bevor sie anschließend ausgehend von 250°C bis auf 550°C erhöht wurde.

In Bild 6-10 sind die Spannungswerte bei Temperaturen von 50°C bis 250°C gegen die NO-Konzentrationen aufgetragen. Aus den Steigungen der eingezeichneten Geraden wurde die Ionenwertigkeit n berechnet. Man erkennt, dass der Sensor in diesem Temperaturbereich das erwartete Nernst-Verhalten zeigt.

Für den Temperaturbereich von 300°C bis 550°C verhält sich das Sensorelement nicht mehr entsprechend der erwarteten Nernst-Gleichung. Wie aus Bild 6-11 zu erkennen, nimmt die Empfindlichkeit mit zunehmender Temperatur stark ab.

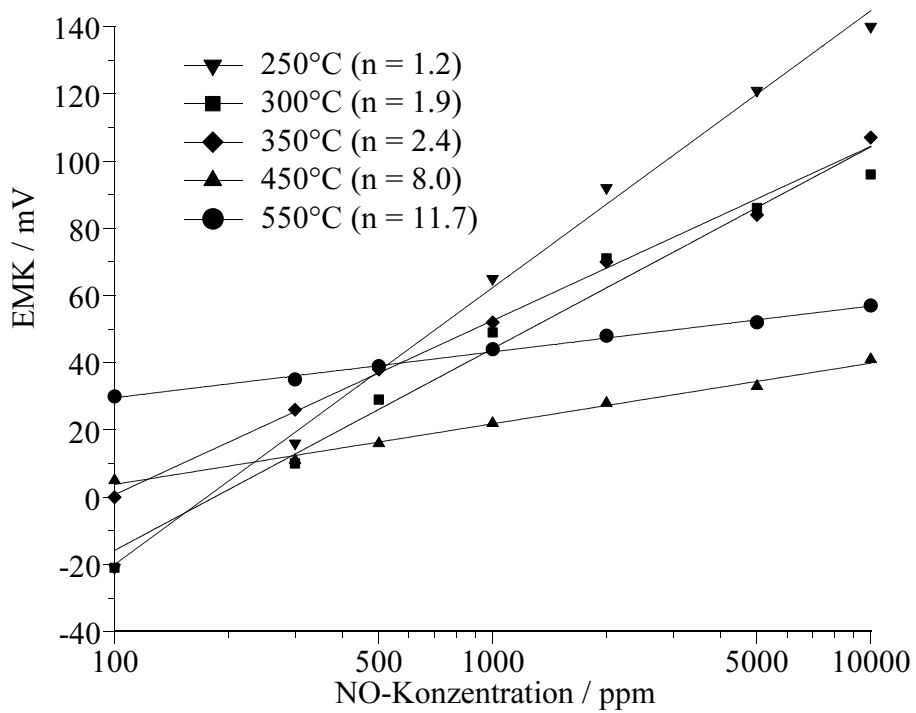


Bild 6-11. Ausgangsspannung in Abhängigkeit von der NO-Konzentration bei Temperaturen von 250°C bis 550°C

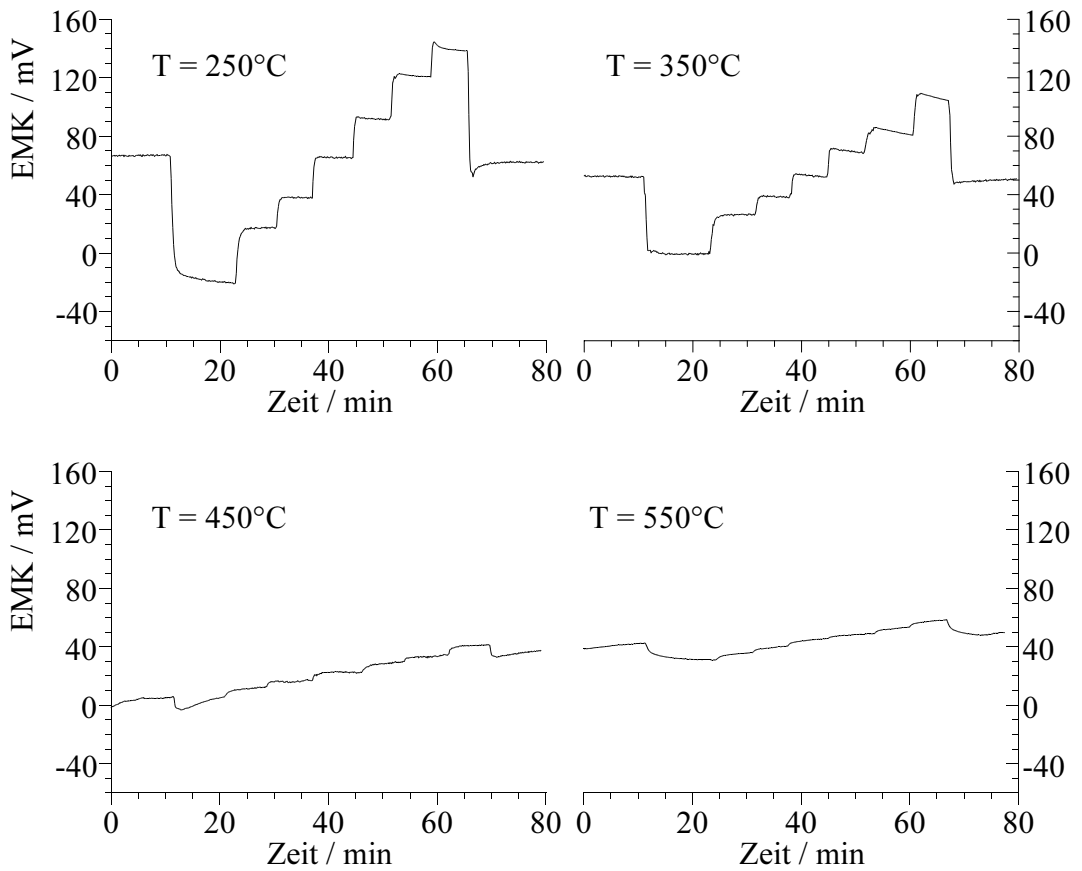


Bild 6-12. EMK-Messungen bei mehreren Temperaturen (1000 ppm NO im Referenzgas, Variation NO im Messgas: 1000ppm-100ppm-300ppm-500ppm-1000ppm-2000ppm-5000ppm-10000ppm-1000ppm)

In Bild 6-12 ist das Sensorsignal für verschiedene NO-Konzentrationen bei 250°C, 350°C, 450°C und 550°C dargestellt. Man erkennt, dass sich das Verhalten bei höheren Temperaturen im Vergleich zur Messung bei 250°C deutlich ändert. Bei 350°C spricht das Sensorelement auf die veränderten NO-Konzentrationen schwächer aber noch messbar an. Bei 450°C und 550°C ist die Reaktion sehr viel schwächer und es zeigt sich eine zunehmende Drift.

Zwischen 250°C und 350°C findet demnach ein Prozess statt, der die Sensoreigenschaften der Membran stark verändert. Ausgehend von dem Ergebnis der Thermogravimetrie mit gekoppelter Massenspektrometrie (Kapitel 5.3.3) ist anzunehmen, dass die beweglichen NO^+ -Ionen die Struktur verlassen und damit die Funktionsfähigkeit des Sensors zerstört wird. Um dies zu überprüfen, wurde eine erneute Messung bei 250°C durchgeführt.

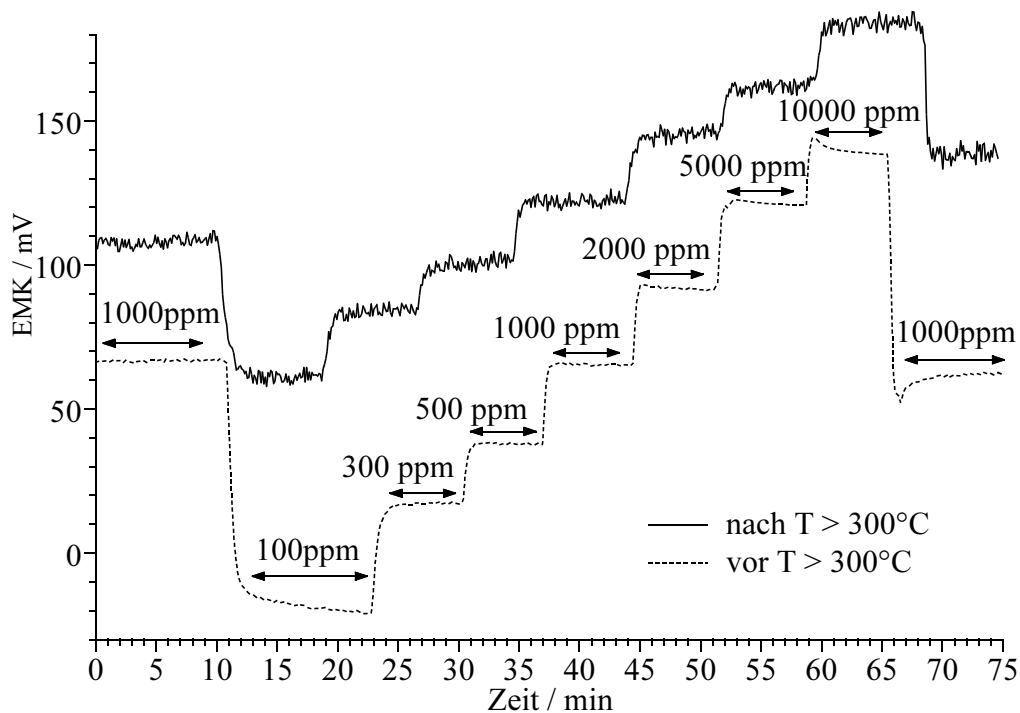


Bild 6-13. EMK-Messungen bei verschiedenen NO-Konzentrationen in N_2 vor und nach dem Ausheizen des Sensorelementes ($T = 250^\circ\text{C}$, 1000 ppm NO im Referenzgas)

Das Ergebnis dieser Messung zeigt Bild 6-13. Hier wird das ursprüngliche Sensorsignal der $(\text{Na},\text{NO})\text{-}\beta\text{-Aluminiumoxid}$ -Membran und das Signal der ausgeheizten Membran verglichen. Es ist zu erkennen, dass das Signal für gegebene Differenzen der NO-Konzentrationen bei der ausgeheizten Membran deutlich schwächer ausfällt und

weniger stabil ist. Zudem zeigt sich ein Offset von 40 mV gegenüber dem ursprünglichen Signal.

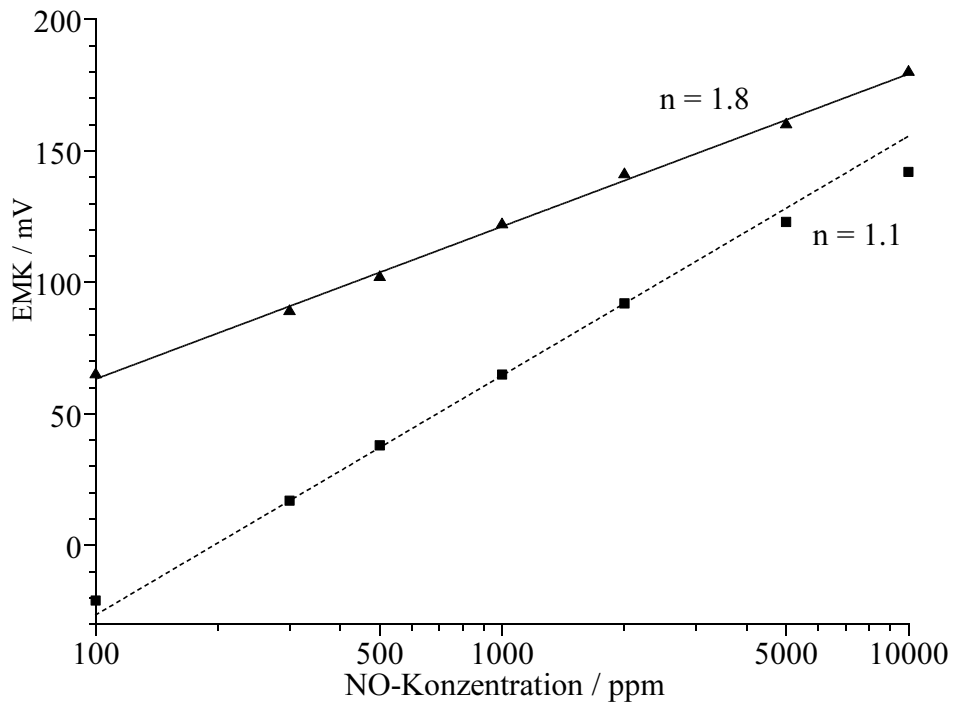
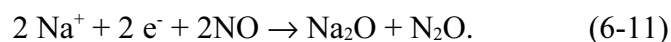


Bild 6-14. Vergleich der Ausgangsspannung in Abhängigkeit von der NO-Konzentration vor und nach dem Ausheizen des Sensorelementes ($T = 250^{\circ}\text{C}$, 1000ppm NO im Referenzgas)

Trägt man das Sensorsignal gegen die logarithmischen NO-Konzentrationen auf, wie in Bild 6-14 geschehen, läßt sich für die ausgeheizte Membran $n = 1.8$ aus der Steigung berechnen. Die Reaktion des Sensors beruht demnach nach dem Ausheizen auf einem Zwei-Elektronen-Prozess. Möglich wäre eine Reaktion über die in der Membran verbliebenen Natrium-Ionen nach der Gleichung



Zu beachten ist, dass mit dem Potential nur die Tendenz zu dieser Reaktion gemessen wird, da die beiden Elektroden, an denen sie stattfindet, durch ein Messgerät mit sehr hohem Innenwiderstand getrennt sind. Das Potential dieses Zwei-Elektronen-Prozesses wird, solange eine NO^+ -Ionenleitfähigkeit besteht, von dem des Ein-Elektronen-Prozesses überlagert.

Ein Einsatz des Sensorelementes im Abgasstrang eines Kraftfahrzeugs scheidet damit aus, da hier eine Temperaturstabilität bis mindestens 600°C gefordert ist.

6.1.6 Querempfindlichkeit

Um über die Einsatzmöglichkeiten des Sensorelementes im Abgasstrom eines Kraftfahrzeugs zu entscheiden, ist es weiterhin wichtig die Querempfindlichkeit gegenüber anderen Gasen, insbesondere gegenüber Abgaskomponenten zu ermitteln. Die Reaktion auf Sauerstoff (O₂), Kohlenmonoxid (CO), Kohlendioxid (CO₂) und Wasser (H₂O) sind in diesem Zusammenhang von Interesse. Weitere Untersuchungen wurden mit Stickstoffdioxid (NO₂) durchgeführt.

Tabelle 6-2. Versuchsplan zur Untersuchung des Einflusses verschiedener Gase auf das Sensorsignal

Nr.	NO / ppm	O ₂ / %	CO ₂ / %	H ₂ O / %	CO / ppm	EMK / mV
1	100	2	1	1	1000	-21
2	1000	2	10	10	100	70
3	100	2	1	10	100	-22
4	100	20	10	1	1000	-17
5	1000	20	10	10	1000	97
6	100	20	1	10	1000	-15
7	1000	2	10	1	1000	65
8	1000	20	10	1	100	98
9	100	20	10	10	100	-20
10	1000	20	1	10	100	89
11	100	2	10	10	1000	-20
12	100	2	10	1	100	-19
13	1000	20	1	1	1000	96
14	1000	2	1	1	100	67
15	1000	2	1	10	1000	67
16	100	20	1	1	100	-24

Um die Anzahl der Versuche zu minimieren, die zur Ermittlung eventuelle Querempfindlichkeiten notwendig sind und dennoch aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten, wurde auf das Prinzip der statistischen Versuchsplanung zurückgegriffen. Mit Hilfe von statistischen Versuchsprogrammen (z. B. „StatGraphics“, Manugistics, Rockville) ist es möglich, komplexere Systeme zu analysieren, auch wenn die Ausgangsgröße von mehreren Einflussgrößen abhängig ist.

Für die Untersuchung der Querempfindlichkeit auf O₂, CO₂, H₂O und CO wurde ein Versuchsplan erster Ordnung verwendet, d.h die zu untersuchenden Größen wurden nur mit einem Minimal- und einem Maximalwert vermessen. Damit an der Messanlage CO₂ und O₂ gleichzeitig variiert werden konnte, wurde provisorisch ein zusätzlicher Massenflussregler für CO₂ eingebaut. Tabelle 6-2 gibt die von dem Programm StatGraphics (Manugistics, Rockville) erstellte Messreihe wieder. In der letzten Spalte ist bereits die resultierende EMK des bei 250°C vermessenen Sensorelementes für die entsprechenden Messgaszusammensetzungen wiedergegeben.

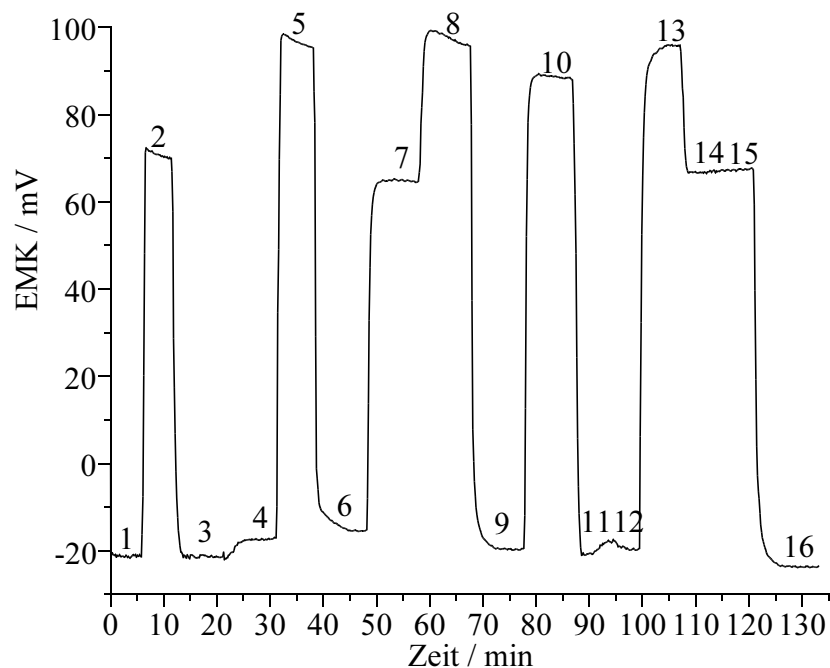


Bild 6-15. EMK-Messung entsprechend des Versuchsplanes in Tabelle 6-2 (Referenzgas: 1000ppm NO)

In Bild 6-15 ist der Signalverlauf des Sensors bei den verschiedenen in Tabelle 6-2 vorgegebenen Messgaszusammensetzungen wiedergegeben.

Die gemessenen EMK-Werte wurden mit Hilfe des erwähnten statistischen Versuchsprogrammes StatGraphics ausgewertet. Es werden die Wirkungen der einzelnen Einflussgrößen analysiert und in Form eines Wirkungsdiagramms (Bild 6-16) dargestellt.

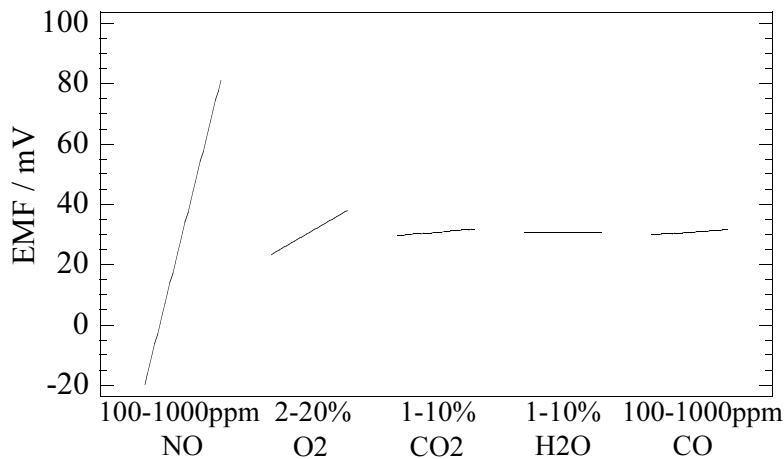


Bild 6-16. Wirkung der jeweiligen Komponenten aus das Ausgangssignal des Sensorelementes

Eine zunehmende NO-Konzentration bewirkt einen Spannungsanstieg entsprechend der Nernst-Gleichung. Von den anderen Gasen beeinflusst nur Sauerstoff das Signalverhalten des Sensorelementes. Zur genaueren Analyse der Sauerstoff-Querempfindlichkeit wurde ein Versuchsplan zweiter Ordnung im 3²-Design verwendet. Dabei beschreibt die Zahl im Exponenten die Anzahl der Einflussgrößen (NO und O₂) und die Basis gibt die Zahl der zu untersuchenden Konzentrationen an. Zusätzlich wird der Centerpoint, dessen Wert in der Mitte zwischen den oberen und unteren Niveau der Faktoren liegt, zweimal vermessen. Damit lassen sich Aussagen über eine eventuelle Drift des Sensorelementes machen. Die Messgaszusammensetzungen des so ermittelten Versuchsplans sind in Tabelle 6-3 angegeben.

Tabelle 6-3. Versuchsplan zur Untersuchung des Einflusses von Sauerstoff auf das Sensorsignal

Nr.	log (NO)	NO / ppm	O ₂ / %	EMK / mV
1	2.65	450	10	92
2	3.3	2000	2	151
3	3.3	2000	10	173
4	2.65	450	18	97
5	2	100	10	34
6	2	100	18	38
7	2.65	450	2	87
8	2	100	2	39
9	3.3	2000	18	187
10	2.65	450	10	99

In der letzten Spalte sind bereits die bei 250°C gemessenen EMK-Werte für die entsprechenden Messgaszusammensetzungen angegeben.

Der Sauerstoffgehalt wurde für diesen Versuch zwischen 2 % und 18 % variiert, um einen Bereich abzudecken, der den Sauerstoffkonzentrationen in dieselmotorischen Abgasen entspricht.

Bild 6-17 gibt den Signalverlauf für diese Messung bei 250°C wieder. Die hieraus ermittelten EMK-Werte wurden ebenfalls mit dem Programm StatGraphics (Manugistics, Rockville) ausgewertet und als Wirkungsdiagramm in Bild 6-18 dargestellt.

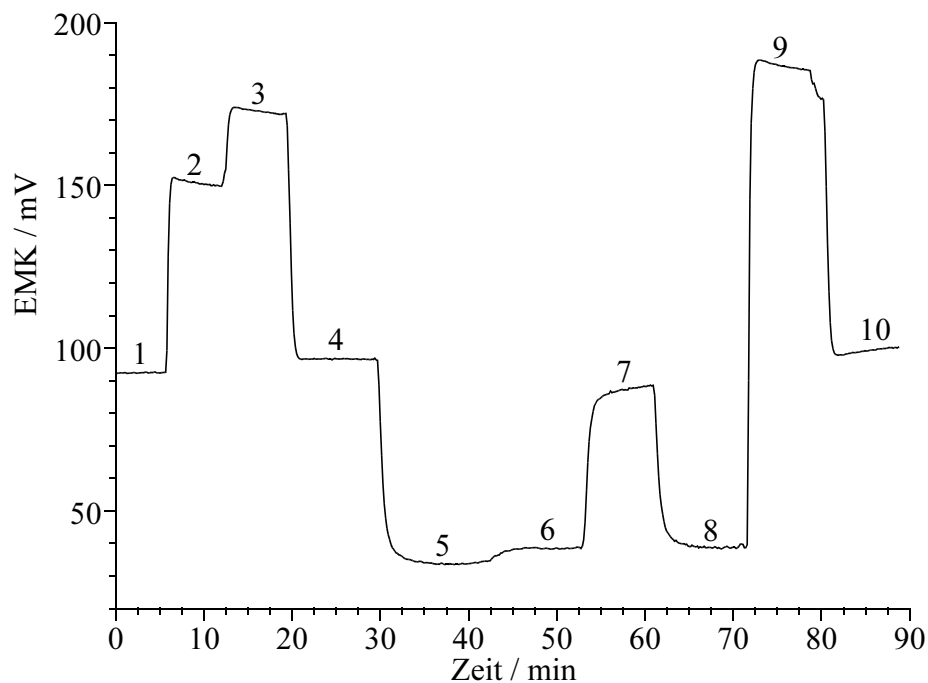


Bild 6-17: EMK-Messung entsprechend des Versuchsplanes in Tabelle 6-3 (Referenzgas: 1000 ppm NO)

Es zeigt die Abhängigkeit des Sensorsignals von der NO-Konzentration entsprechend der Nernst-Gleichung. Die vom Sauerstoff bedingte Signaländerung verläuft nicht linear, sondern nimmt mit steigender O₂-Konzentration ab.

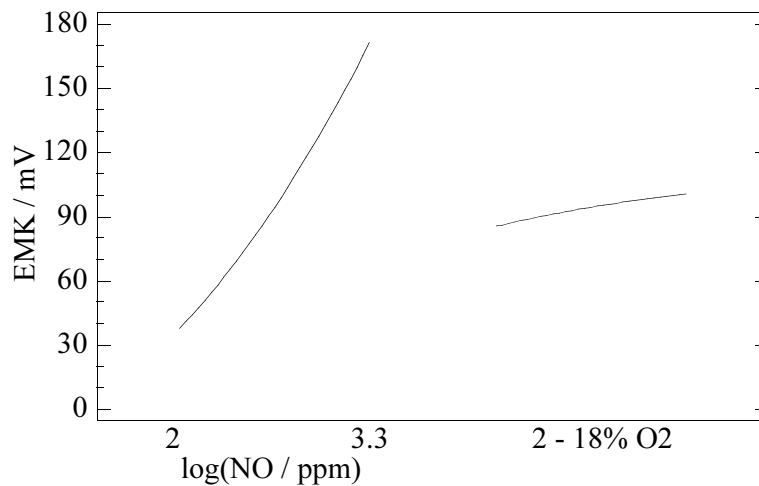


Bild 6-18. Wirkung von NO und O₂ auf das Ausgangssignal des Sensorelementes

Eine Aussage, ob dieser Prozess nur durch den vorhandenen Sauerstoff oder durch eine Reaktion zwischen O₂ und NO hervorgerufen wird, liefert die Untersuchung der Wechselwirkung der Einflussgrößen. In Bild 6-19 ist die Abhängigkeit des Messsignals von der NO-Konzentration bei 2 % und 18 % O₂ dargestellt.

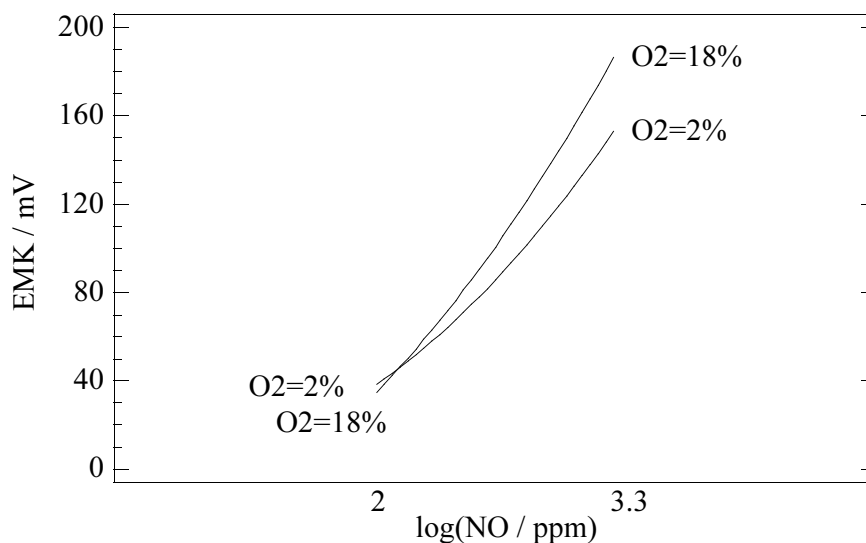


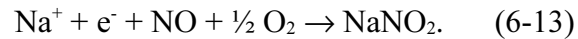
Bild 6-19. Wechselwirkung der Einflussgrößen bezogen auf das Ausgangssignal des Sensorelementes

Es zeigt sich das der Anstieg der Geraden bei 18 % Sauerstoff größer ist als bei 2 % Sauerstoff im Messgas. Bei niedriger NO-Konzentration gibt es zwischen hoher und niedriger Sauerstoffkonzentration keinen Signalunterschied. Das Signal der hohen NO-Konzentration zeigt einen deutlichen Unterschied zwischen hoher und niedriger O₂-Konzentration. Es liegt also ein Wechselwirkungseffekt zwischen O₂ und NO vor. Gleichung 6-12 erklärt eine solche Wechselwirkung nur dann, wenn der Sensor ausschließlich auf NO₂ reagiert, für eine Reaktion auf NO muss der O₂-Einfluss

entgegengesetzt verlaufen. Die Möglichkeit einer ausschließlichen Reaktion auf NO_2 wird durch die vorherigen Versuche in sauerstofffreier Atmosphäre widerlegt.



Eine andere Möglichkeit wäre eine Reaktion über die in der Membran noch vorhandenen Na^+ -Ionen etwa durch die Reaktion



Auf der Referenzgasseite ist bei diesem Versuch kein Sauerstoff vorhanden, daher kann die Reaktion nur einseitig stattfinden, womit Aussagen nach der Nernst-Gleichung nicht möglich sind. Da in der Gleichung 6-13 die Gleichung 6-12 enthalten ist, stellt diese im Prinzip eine Reaktion auf NO_2 dar. Die Reaktion des Sensorelementes auf NO_2 wurde aus diesem Grund ebenfalls getestet.

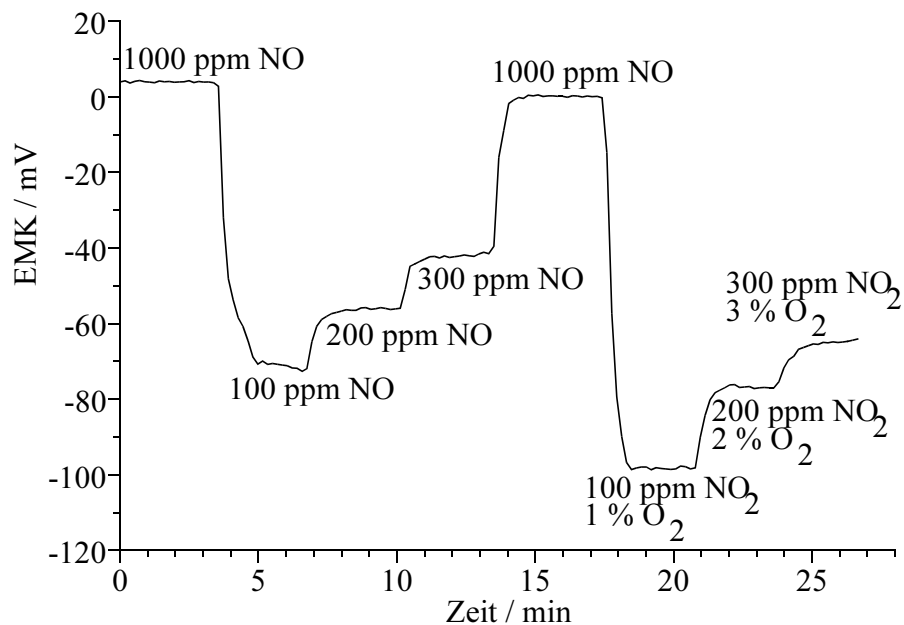


Bild 6-20. EMK-Messung für verschiedene NO - und NO_2 -Konzentrationen im Messgas (1000 ppm NO im Referenzgas, $T = 250^\circ\text{C}$)

In Bild 6-20 ist das Sensorsignal bei 250°C und 1000 ppm NO im Referenzgas für verschiedene NO - und NO_2 -Konzentrationen im Messgas wiedergegeben. Zur NO_2 -Dosierung wurde provisorisch ein zusätzlicher Massenflussregler in die Anlage eingebaut. Da ein Prüfgas mit 1% NO_2 in O_2 verwendet wurde, ändert sich mit dem NO_2 -Gehalt auch die O_2 -Konzentration im Messgas.

Man erkennt, dass das Signal für 100 ppm NO₂ unter dem für 100 ppm NO liegt, der Signalverlauf bei der Konzentrationsvariation für NO₂ und NO aber ähnlich ist. Deutlich wird dies, wenn man den Signalverlauf gegen die logarithmischen Konzentrationen wie in Bild 6-21 aufträgt. Die beiden Geraden verlaufen parallel und sind lediglich durch eine Offsetspannung voneinander getrennt.

Bei höheren NO₂-Konzentrationen zeigte sich eine starke Drift des Sensorsignals, zudem wurde der Keramikkleber (Cotronics 7030) so stark angegriffen, dass sich die Verklebung der Membran löste.

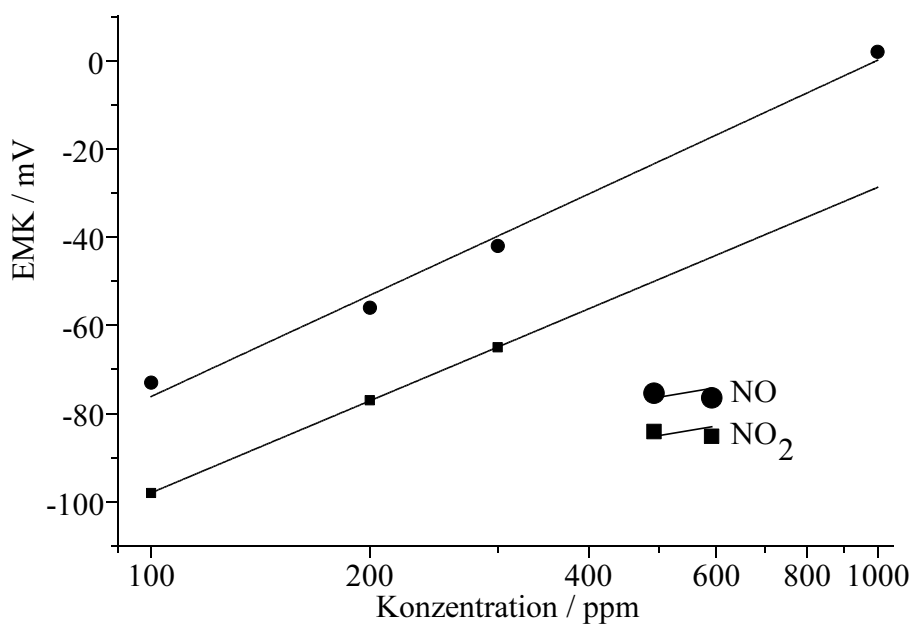
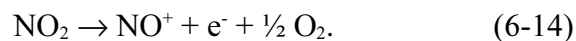


Bild 6-21. Ausgangsspannung in Abhängigkeit von der NO- und NO₂-Konzentration.

Eine EDX-Untersuchung an der dem NO₂ ausgesetzten Membran zeigte auf der Elektrode eine erhöhte Konzentration an Zirkon, dessen Oxid ein Hauptbestandteil des Keramikklebers ist. Es ist daher anzunehmen, dass das NO₂ mit Bestandteilen des Klebers reagiert und niedrighschmelzende Nitrate bildet, die die Sensoroberfläche belegen.

Die ähnliche Reaktion des Sensors auf NO und NO₂ lässt sich dadurch erklären, dass auch NO₂ zur Bildung von NO⁺-Ionen tendiert, z. B. nach:



Damit ändert sich die Nernstabhängigkeit in Gleichung 6-8 für NO₂ im Messgas in

$$U_N = \frac{(RT)}{(1F)} \ln \frac{p''_{NO_2} p''_{O_2}{}^{\frac{1}{2}}}{p'_{NO}} = \frac{(RT)}{(1F)} \ln \frac{c''_{NO_2} c''_{O_2}{}^{\frac{1}{2}}}{c'_{NO}} \quad (6-15)$$

mit R = allgemeine Gaskonstante 8.3143 J K⁻¹ mol⁻¹

F = Faraday-Konstante 96487 C mol⁻¹

T = Temperatur

p'_{NO} = NO-Partialdruck bzw. c'_{NO} = NO-Konzentration im Referenzgas

p''_{NO₂} = NO₂-Partialdruck bzw. c''_{NO₂} = NO₂-Konzentration im Messgas

p''_{O₂} = O₂-Partialdruck bzw. c''_{O₂} = O₂-Konzentration im Messgas

Aus der, durch Auftragen des Sensorsignals gegen die logarithmische NO₂-Konzentration in Bild 6-21, gewonnen Geraden, läßt sich n = 1.08 berechnen. Das Sensorverhalten entspricht demnach der Gleichung 6-15. Die parallele Versetzung der beiden Geraden ist auf den Einfluss von Sauerstoff zurückzuführen.

Diese Untersuchungen haben gezeigt, dass ein Sensorelement auf der Basis von NO⁺-Ionen leitenden β“-Aluminiumoxid auch auf NO₂ reagiert. Da bei vielen umwelttechnischen Anwendungen der NO_x-Gehalt gemessen werden soll, d.h. NO und NO₂, ist eine solche Reaktion durchaus wünschenswert.

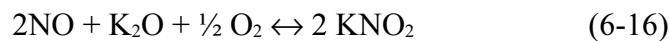
6.2 Modifizierung des Sensoraufbaus zum Einsatz in der Praxis

Der bisher gezeigte potentiometrische Aufbau unter Verwendung eines Referenzgasraumes ist für den praktischen Einsatz wenig geeignet. Ein abgeschlossener Gasraum mit einem definierten NO-Partialdruck, der dauerhaft konstant bleiben muss, ist technisch nur schwer zu realisieren. Schon kleinste Undichtigkeit würden zu einer Änderung im Referenzgasraum und damit zu falschen Messergebnissen führen. Es boten sich mehrere Möglichkeiten durch geänderte Sensoraufbauten dieses Problem zu lösen. Zum einen wurde versucht, die Referenzgasseite durch eine Feststoffreferenz zu ersetzen. Zum anderen wurde die Membran als amperometrischer Grenzstromsensor getestet.

6.2.1 Sensor mit Feststoffreferenz an Stelle der Referenzgasseite

Um das Problem einer undichten Referenzgasseite zu umgehen, wurde ein Feststoff gesucht, über dem sich bei höheren Temperaturen ein definierter NO-Partialdruck einstellt, der als Referenz dienen kann.

Als Feststoffreferenz wurde eine mit Kaliumnitrit (KNO_2) gefüllte Glaskappe gewählt, auf welche die (Na, NO)- β -Aluminiumoxid-Membran mit Keramikkleber (Cotronics 7030) aufgeklebt wurde (Bild 6-22). Aufgrund des Gleichgewichts zwischen KNO_2 und K_2O stellt sich über der Festreferenz ein konstanter, nur von der Temperatur abhängiger, NO-Partialdruck nach



ein [39].

Beim Aufkleben der Sensormembran auf die Glaskappe wurde darauf geachtet, dass sich Membran und Kaliumnitrit-Festreferenz nicht berühren, um den Eintausch von K^+ - gegen Na^+ - oder NO^+ -Ionen zu vermeiden.

K_2O und KNO_2 sind bei der Arbeitstemperatur des Sensors von 250°C fest. Durch die gasdichte Trennung der Referenzelektrode vom Messgas sind die Partialdrücke von NO und O_2 über der KNO_2 -Referenz konstant. Da die Membran nur NO^+ - und Na^+ -Ionen leitet, gibt es keinen Einfluss durch die chemischen Aktivitäten der Kaliumverbindungen. Die Nernst-Gleichung vereinfacht sich damit zu

$$U_N = \frac{RT}{F} \ln(p''_{\text{NO}}) \quad (6-17)$$

mit R = allgemeine Gaskonstante $8.3143 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

F = Faraday-Konstante 96487 C mol^{-1}

T = Temperatur

p''_{NO} = NO-Partialdruck im Messgas.

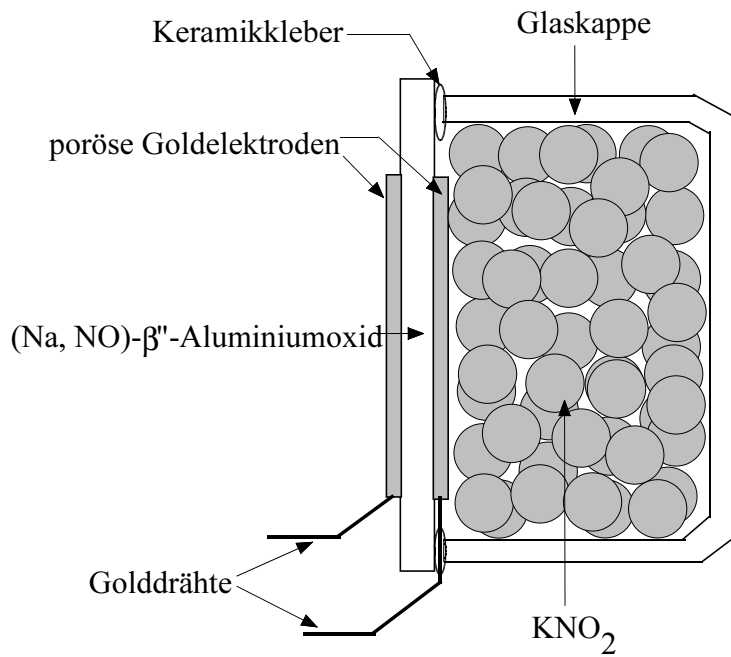


Bild 6-22. Schematischer Aufbau des Festreferenz-Sensors

Der Signalverlauf einer Messung bei 250°C und variablen NO-Partialdrücken in N₂-Atmosphäre im Messgas ist in Bild 6-23 dargestellt.

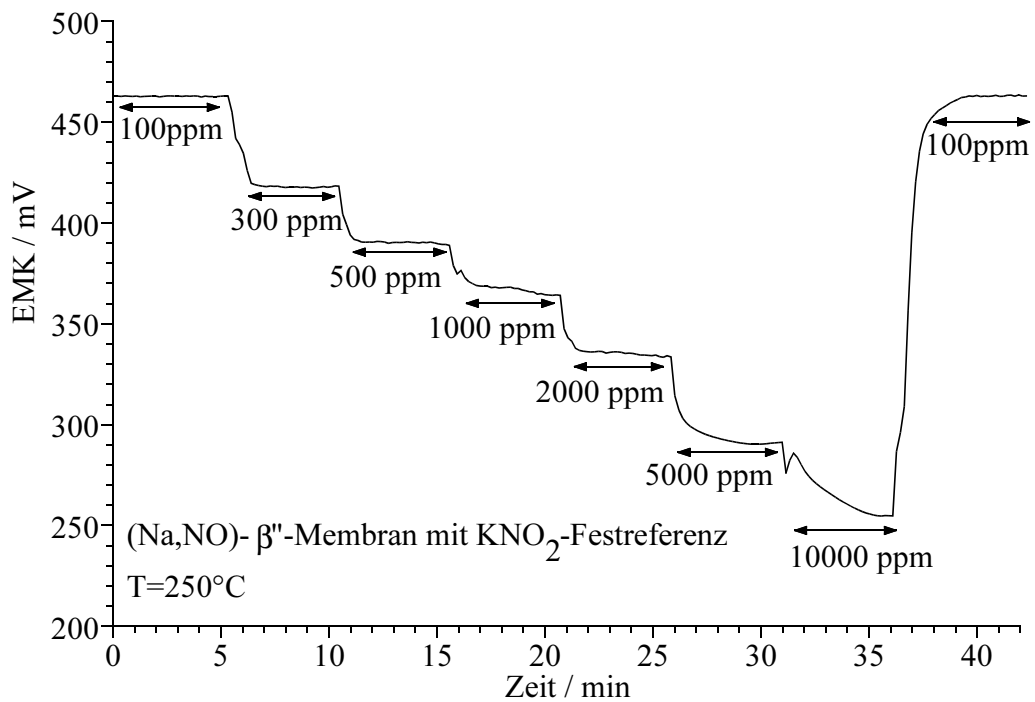


Bild 6-23. Signalverlauf des Festreferenz-Sensorelementes bei verschiedenen NO-Konzentrationen

Der Sensor reagiert reproduzierbar auf die sich ändernden NO-Konzentrationen. Das Sensorsignal ist direkt proportional zum logarithmischen NO-Gehalt, wie aus Bild 6-24 ersichtlich. Aus der Steigung der Geraden läßt sich $n = 1.01$ in sehr guter Übereinstimmung mit der Nernst-Gleichung berechnen. Es besteht somit die Möglichkeit, mit diesem Aufbau einen einsatzfähigen NO_x -Sensor zu realisieren. Es muß jedoch eine genaue Temperaturregelung erfolgen, da die Temperatur nicht nur über die Nernst-Gleichung in das Signal einfließt, sondern auch über die Beeinflussung des NO-Partialdrucks über der Feststoffreferenz.

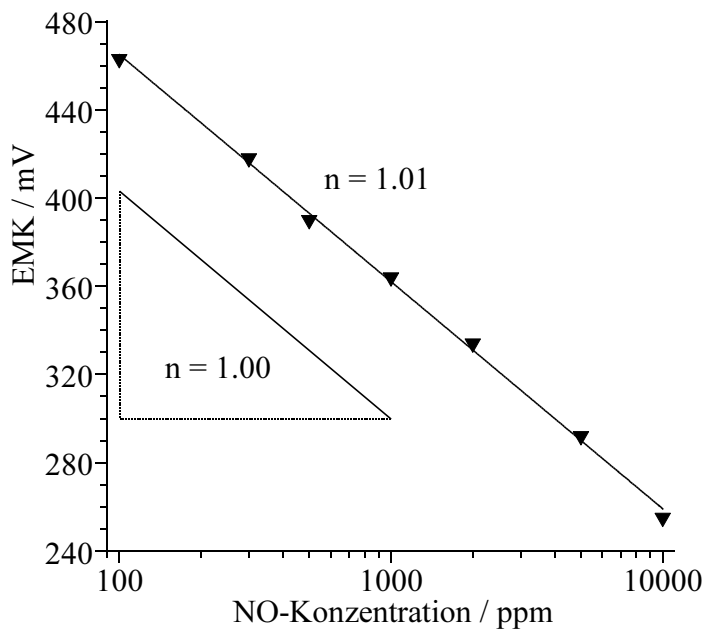


Bild 6-24. Abhängigkeit des Sensorsignals von der NO-Konzentration bei 250°C

6.2.2 Amperometrischer Sensor nach dem Grenzstromprinzip

Bei diesem Sensorprinzip wird der Zutritt des Messgases zur Dreiphasengrenze durch eine Diffusionsbarriere oder ein Diffusionsloch limitiert. Der prinzipielle Aufbau eines solchen Sensors ist in Bild 6-25 wiedergegeben. Das Messgas diffundiert durch das Loch und gelangt zur Anode, wo NO zu NO^+ oxidiert wird. Die Ionen werden durch den Festelektrolyten transportiert und treten nach der Reduktion an der Kathode aus. Ist die Spannung an den Elektroden ausreichend hoch, wird der Ionenstrom durch den Diffusionsfluss des Messgases durch das Diffusionsloch begrenzt.

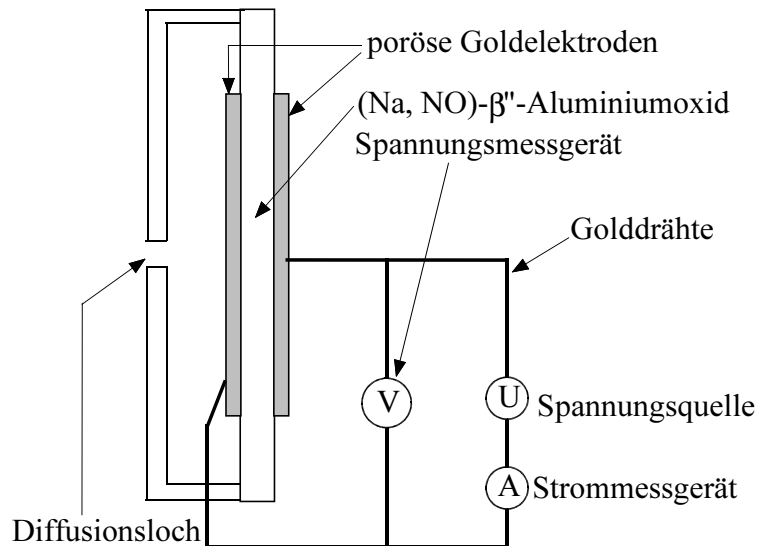


Bild 6-25. Schematischer Aufbau eines Grenzstromsensor

Die grundlegende Bedingung für die Messung eines Grenzstroms ist demnach, dass die Reaktionsrate an der Elektrode und somit der fließende Strom einzig durch Diffusion bestimmt wird [40]. Dann gilt

$$I_{\text{grenz}} = 4FD \frac{Q}{L} c_{\text{NO}} \quad (6-18)$$

mit F = Faraday-Konstante (96484.6 C/mol)

D = Diffusionskoeffizient

Q = effektiver Querschnitt der Diffusionsregion

L = effektive Länge der Diffusionsregion

c_{NO} = NO-Konzentration.

Die Diffusionsströme in Gasen sind normalerweise so hoch, dass die Elektrode nicht in der Lage ist, alles eindiffundierende Gas umzusetzen. Es ist daher notwendig, durch eine Diffusionsbarriere die Menge des eindiffundierenden Gases zu begrenzen. Im einfachsten Fall dient die poröse Elektrode selbst als Diffusionsbarriere. Die Porenöffnung der hier verwendeten Goldelektroden liegt im Bereich von 1 μm und ist somit bei Normaldruck im Bereich der freien Weglänge der Gasmoleküle, d. h. ihre Bewegung wird sowohl von Kollisionen mit den Porenwänden als auch von Kollisionen untereinander bestimmt. Da es sich hier weder um reine Knudsen-Diffusion, noch um eine reine Massendiffusion handelt, spricht man von Mischdiffusion [41]. Die verwendete 10 μm dicke Goldelektrode bietet eine ausreichende Durchlässigkeit um einen Grenzstrom zu erzeugen, wie nachfolgender Versuch zeigt.

Eine (K, NO)- β -Aluminiumoxid-Membran mit einem Austauschstrom von 0.8 mA wurde, nach dem Abwaschen der gebildeten Nitrite bzw. Nitrate erneut in den Messaufbau für den Ionenaustausch (Kapitel 5.2) eingebaut. Bei einer Temperatur von 350°C und verschiedenen NO-Gehalten von 5 - 100% in N₂ wurden Strom-Spannungskennlinien aufgenommen.

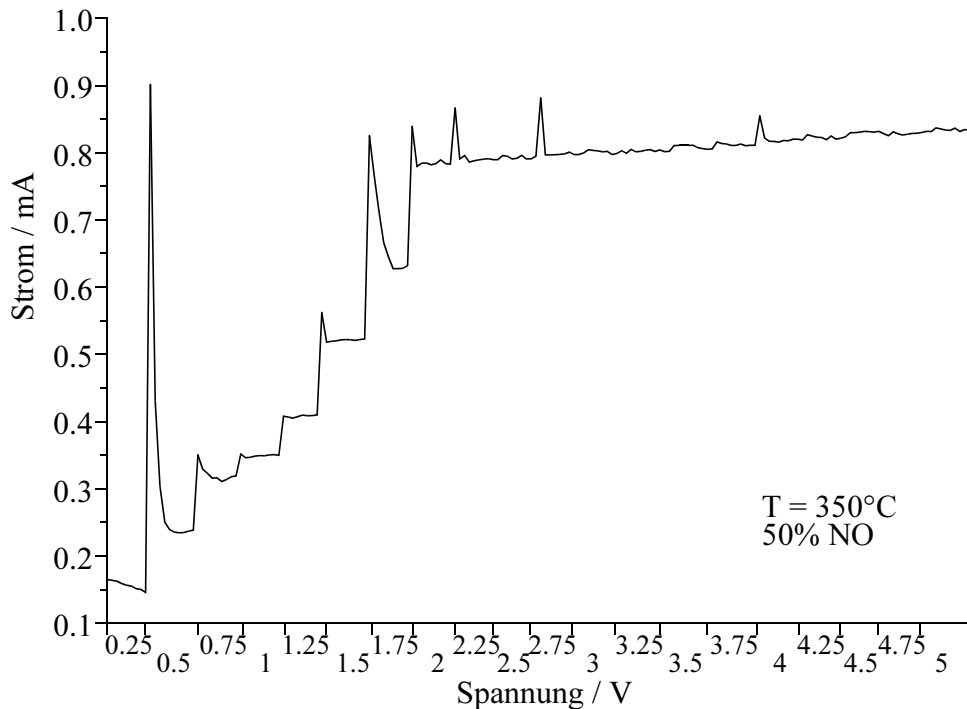


Bild 6-26. Strom-Spannungsmessung bei einer konstanten NO-Konzentration von 50%

In Bild 6-26 ist das Messprotokoll für 50% NO wiedergegeben. Es zeigt sich, dass der Strom mit jeder Spannungsänderung ansteigt, bis ab 1.75 V eine Steigerung der Spannung keine Erhöhung des Stromes ergibt.

In Bild 6-27 sind die so ermittelten Strom-Spannung-Kennlinien für die verschiedenen NO-Konzentrationen aufgetragen. Man erkennt, dass ab einer Spannung von 2 V ein von der NO-Konzentration abhängiger Grenzstrom erreicht wird.

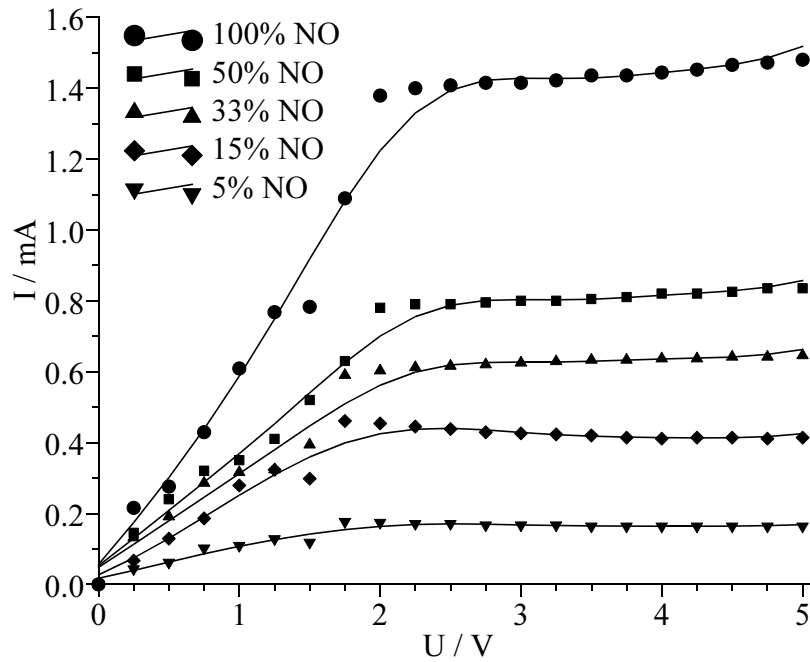


Bild 6-27. Strom-Spannungscharakteristik des Grenzstromsensorelementes

Trägt man diesen Grenzstrom gegen die NO-Konzentration auf (Bild 6-28), zeigt sich eine lineare Abhängigkeit für einen NO-Gehalt größer 15%. Da die Gerade nicht durch den Ursprung geht, muss es einen zusätzlichen Prozess geben, der zum Stromfluss führt. Da der Wert für 5% NO unterhalb der Geraden liegt, muss dieser Prozess ab einer NO-Mindestkonzentration einen konstanten Strom liefern.

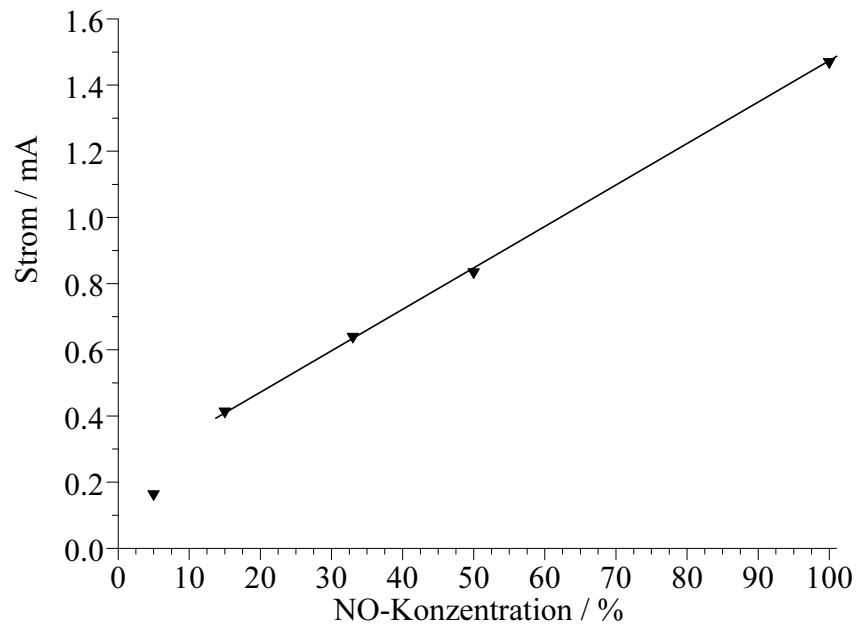


Bild 6-28. Abhängigkeit des Grenzstroms von der NO-Konzentration

Wie die thermogravimetrischen Untersuchungen in Kapitel 5.4.3 gezeigt haben, verlassen die NO^+ -Ionen die β -Aluminiumoxid-Struktur in NO-freier Atmosphäre bereits bei Temperaturen größer 280°C . Da diese Messungen bei einer Temperatur von 350°C durchgeführt wurden, existiert ein Gleichgewicht zwischen NO^+ -Ionen, die aus der Struktur austreten und solchen die in die Struktur eingebaut werden. Der durch diesen Prozess erzeugte Strom hängt für den Fall, dass eine erforderliche Mindestkonzentration an NO gegeben ist, nur von der Temperatur ab. Eine NO-Konzentration von 5% ist nicht mehr ausreichend, um die austretenden NO^+ -Ionen zu kompensieren. Der Strom fällt daher zu gering aus.

Zur Messung der im Abgasstrom eines Kraftfahrzeuges auftretenden NO-Konzentrationen ist dieser Sensor nicht geeignet, da der Verlust der NO^+ -Ionen bei einer Temperatur von 350°C das Sensorelement zerstören würde. Ein Absenken der Arbeitstemperatur unter die Zersetzungstemperatur von 280°C führt aufgrund der geringen NO-Konzentrationen zu Strömen unterhalb des Messbereiches.

6.3 Einsatz der Membran zur Messung der Abgasrückführungsrate

Ein vielversprechendes Anwendungsgebiet der NO^+ -Ionen leitenden Membran kann aufgrund der Schnelligkeit der potentiometrischen NO-Messung in der Verwendung als Sensor zur Messung der Abgasrückführungsrate (AGR-Rate) liegen, entsprechend einem Patent von Moos et al.[42].

Die gekühlte Abgasrückführung ist eine seit langem bekannte Möglichkeit, NO_x -Emissionen abzusenken [43]. Durch das Zumischen von Abgasen zur Zuluft vor der Verbrennung wird die Verbrennungstemperatur im Motorraum herabgesetzt und die temperaturbedingte NO_x -Emission kann deutlich gesenkt werden [44]. Die Kenntnis der Rückführungsrate ist von großer Bedeutung, da es oberhalb einer gewissen Rate zu einer starken Zunahme der Ruß- bzw. Partikelemissionen kommt [45]. Zudem erhöht sich der Kraftstoffverbrauch, und die Laufruhe des Motors nimmt ab. Zur Regelung der AGR-Rate im Kraftfahrzeug ist es notwendig, diese schnell und genau zu erfassen, um auf auftretende Lastwechsel rechtzeitig reagieren zu können..

6.3.1 Messprinzip

In Bild 6-29 ist das System der Abgasrückführung und der Einbauort des Sensors, wie im Patent von Moos et al. [42] vorgeschlagen, skizziert.

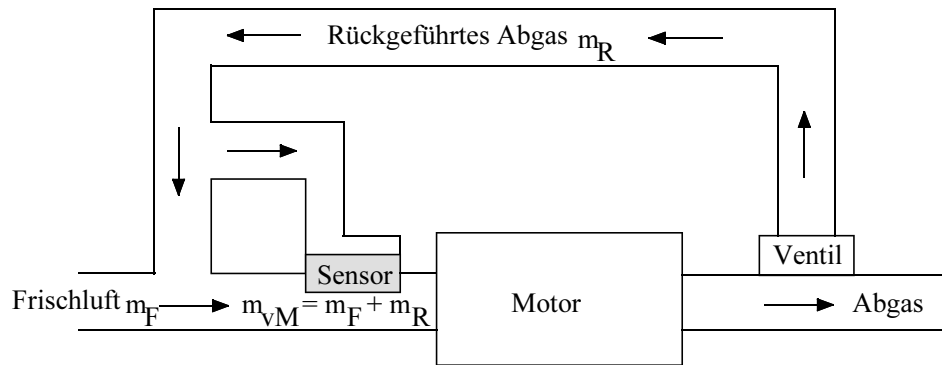


Bild 6-29. Schematischer Aufbau einer Sensoreinheit zur Messung der Abgasrückführungsrate

Ein Teil des Abgases wird durch ein Ventil oder eine gesteuerte Klappe einem Kühler zugeführt: Nach der Kühlung wird dieses Abgas mit der für die Verbrennung benötigten Frischluft vermischt und dem Motor zugeführt.

Der Massenstrom der dem Motor zugeführten Luft (Index vM) ist die Summe aus dem Frischluftstrom und dem rückgeführten Abgas. Die Rückführungsrate R_{AGR} ist definiert als

$$R_{AGR} = \frac{m_R}{m_{vM}} = \frac{m_R}{m_R + m_F} \quad (6-19)$$

Für die Konzentration eines beliebigen Gases in der dem Motor zugeführten Luft $c(x)_{vM}$ gilt

$$c(x)_{vM} = a_x \frac{c(x)_R m_R + c(x)_F m_F}{m_R + m_F} \quad (6-20)$$

mit a_x = Umrechnungsfaktor von Volumenprozent in Massenprozent

$c(x)_R$ = Konzentration des Gases x im Abgas

$c(x)_F$ = Konzentration des Gases x in der Frischluft

Der Umrechnungsfaktor a_x ist für jedes Gas etwas verschieden, kann aber als näherungsweise unabhängig vom Betriebspunkt des Motors angesehen werden. Ist x ein

Gas, das bei der Verbrennung von Kraftstoff im Motor entsteht, in der Umgebungsluft aber praktisch nicht vorkommt, kann man den Term $c(x)_F m_F$ vernachlässigen und man erhält zum Beispiel für das Gas NO

$$c(NO)_{vM} = a_{NO} \frac{c(NO)_R m_R}{m_R + m_F} = a_{NO} c(NO)_R R_{AGR} \quad (6-21)$$

oder aufgelöst nach der Abgasrückführungsrate R_{AGR}

$$R_{AGR} = \frac{1}{a_{NO}} \frac{c(NO)_{vM}}{c(NO)_R} \quad (6-22)$$

Somit bietet sich der Einsatz des Sensors auf Basis einer NO-selektiven Membran zur Ermittlung der AGR-Rate an. Eingebaut an der in Bild 6-26 eingezeichneten Stelle gilt für die Nernst-Spannung

$$U_N = U_0 + \frac{(RT)}{(1F)} \ln \frac{c(NO)_{vM}}{c(NO)_R} = U_0 + \frac{(RT)}{(1F)} \ln (a_{NO} R_{AGR}) \quad (6-23)$$

mit R = allgemeine Gaskonstante $8.3143 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

F = Faraday-Konstante 96487 C mol^{-1}

T = Temperatur

U_0 = Offsetspannung

Die AGR-Rate R_{AGR} läßt sich somit berechnen, nach

$$R_{AGR} = \frac{1}{a_{NO}} e^{\left(\frac{U_N - U_0}{\frac{RT}{F}} \right)} \quad (6-24)$$

Da U_0 , R und F Konstanten sind, hängt die AGR-Rate R_{AGR} nur von der gemessenen Nernst-Spannung U_N und der Temperatur T ab.

6.3.2 Messungen im simulierten Abgas

Für diese Messungen wurde die in Kapitel 6.1.2 vorgestellte potentiometrische Messapparatur verwendet. Die Gasversorgung der Referenzgasseite wurde von einer baugleichen Anlage geleistet. Da die Verbindung mit dieser Anlage über einen

ungeheizten Schlauch erfolgte, waren keine Messungen mit Wasserdampf möglich. Die Abgasrückführungsrate konnte zwischen 2.4 % und 100 % für NO in Luft simuliert werden. Soll ein Abgas mit zusätzlichen Komponenten, insbesondere mit CO₂ oder mit einem geringeren O₂-Gehalt verwendet werden, ist eine Variation der AGR-Rate nur zwischen 10 % und 100% möglich.

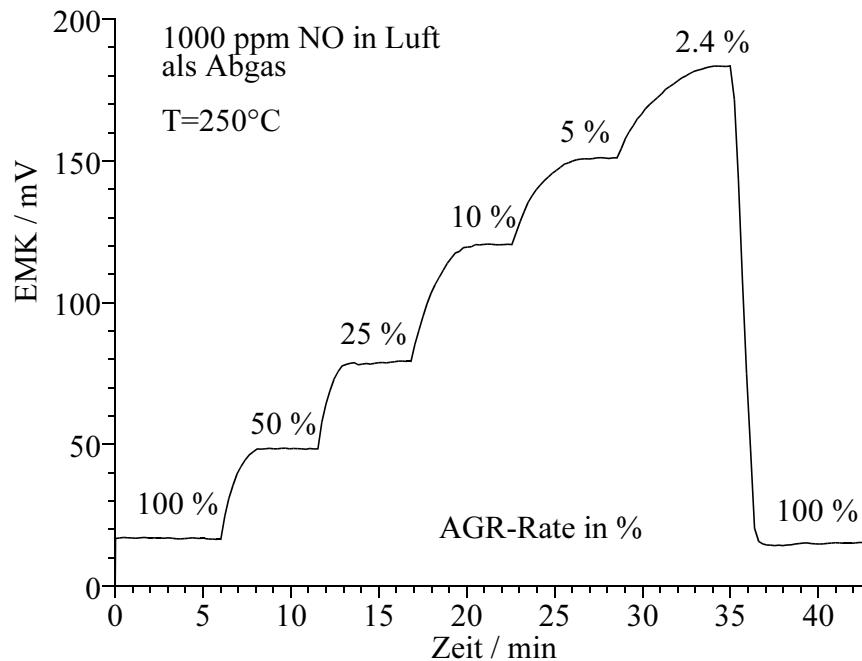


Bild 6-30. EMK-Messung als AGR-Sensor bei 250°C (1000ppm NO in Luft als simuliertes Abgas)

In Bild 6-30 ist das Messprotokoll einer AGR-Messung mit einer (K, NO)- β -Aluminiumoxid-Membran wiedergegeben. Als Abgas dienten 1000ppm NO in Luft, welches entsprechend den AGR-Raten mit Luft verdünnt wurde. Das Sensorelement zeigt eine schnelle Reaktion auf die sich ändernden AGR-Raten und die damit veränderten NO-Verhältnisse.

Trägt man das Sensorsignal gegen den Logarithmus der AGR-Rate auf, wie in Bild 6-31 geschehen, zeigt sich, dass das Sensorelement der in Gleichung 6-23 angegebenen Beziehung folgt. Aus der Steigung der Geraden läßt sich, wie in Kapitel 6.1.3 hergeleitet, eine Ionenwertigkeit von $n = 1.1$ errechnen, die mit den bisherigen Werten für die NO⁺-Ionen leitenden Membranen übereinstimmt.

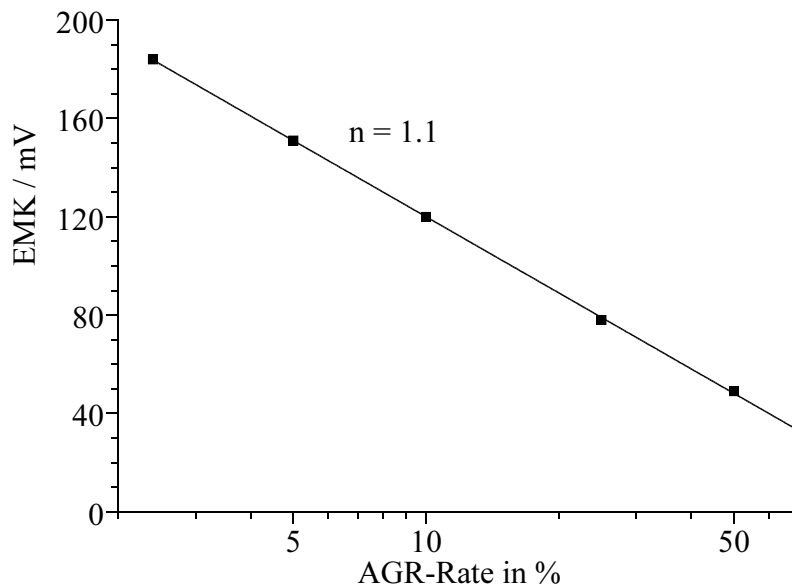


Bild 6-31. Ausgangsspannung in Abhängigkeit vom Logarithmus der AGR-Rate

Aus den Querempfindlichkeitsmessungen in Kapitel 6.1.6 ist bekannt, dass das Sensorsignal durch den O₂-Gehalt des Meßgases beeinflusst wird. Um festzustellen, welchen Einfluß der Sauerstoffgehalt auf das Signal als AGR-Sensor hat, wurde eine AGR-Simulation mit fettem (sauerstoffarmen) und mageren (sauerstoffreichen) Abgas durchgeführt. Es wurden Abgase mit unterschiedlichen λ -Werten (Luft-Kraftstoff-Verhältnissen) entsprechend Tabelle 6-4 simuliert und AGR-Messungen durchgeführt. In Bild 6-32 ist das Messprotokoll für diese Versuche dargestellt.

Tabelle 6-4. Gaszusammensetzung für die AGR-Simulation mit fettem und mageren Abgas

AGR-Rate	Fett ($\lambda = 1.1$)		Mager ($\lambda = 2$)	
	Abgas-Seite	AGR-Seite	Abgas-Seite	AGR-Seite
100 %	1000ppm NO 1000ppm CO 10% CO ₂ 2 % O ₂	1000ppm NO 1000ppm CO 10% CO ₂ 2 % O ₂	1000ppm NO 1000ppm CO 10% CO ₂ 10 % O ₂	1000ppm NO 1000ppm CO 10% CO ₂ 10 % O ₂
30 %	1000ppm NO 1000ppm CO 10% CO ₂ 2 % O ₂	300ppm NO 300ppm CO 3% CO ₂ 15 % O ₂	1000ppm NO 1000ppm CO 10% CO ₂ 10 % O ₂	1000ppm NO 300ppm CO 3% CO ₂ 17 % O ₂
10 %	1000ppm NO 1000ppm CO 10% CO ₂ 2 % O ₂	100ppm NO 100ppm CO 1% CO ₂ 18 % O ₂	1000ppm NO 1000ppm CO 10% CO ₂ 10 % O ₂	1000ppm NO 100ppm CO 1% CO ₂ 19 % O ₂

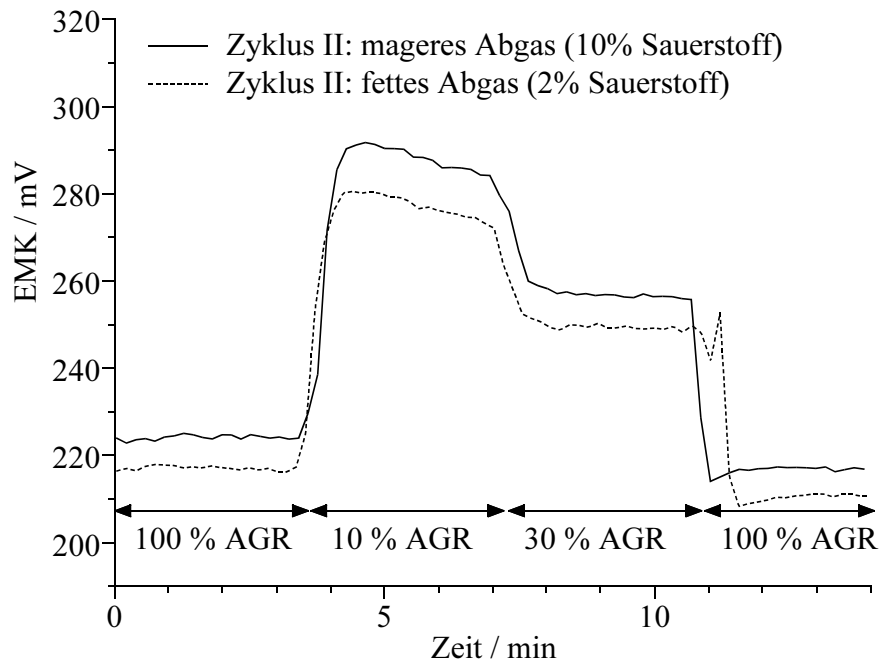


Bild 6-32. EMK-Messung als AGR-Sensor bei 150°C (Fett-Mager-Simulation)

Der unterschiedliche O_2 -Gehalt hat wenig Auswirkungen auf die Höhe des Sensorsignals, beeinflusst jedoch den Offset. Die Messung bei mageren ist um 10 - 15 mV gegenüber der bei fetten Bedingungen verschoben. Die Offset-Verschiebung wird besonders deutlich, wenn man das Sensorsignal gegen den Logarithmus der AGR-Rate aufträgt (Bild 6-33).

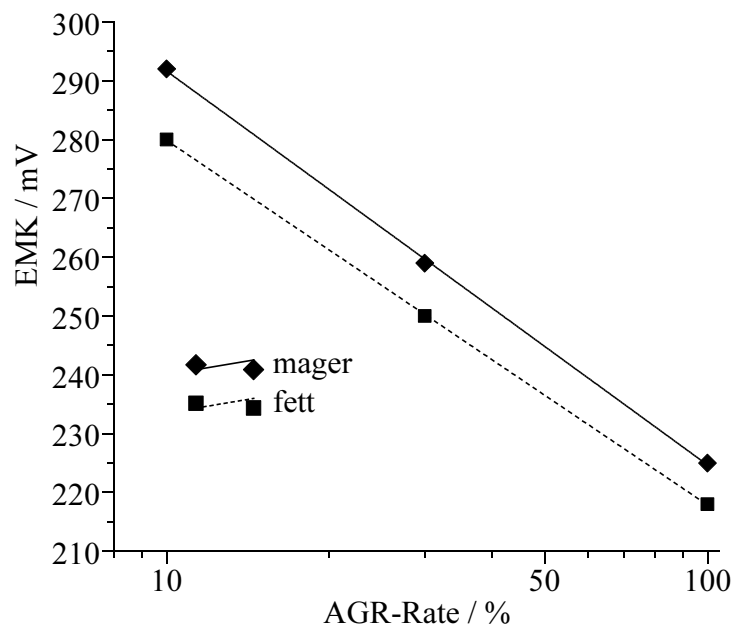


Bild 6-33. Ausgangsspannung in Abhängigkeit vom Logarithmus der AGR-Rate (Fett-Mager-Simulation)

Es ergeben sich zwei Geraden mit ähnlicher Steigung, die nur um den erwähnten Offset verschoben sind. Der Grund hierfür liegt in der, schon bei den Querempfindlichkeitsmessungen auf NO₂ in Kapitel 6.1.6 beobachteten, Reaktion mit Komponenten des verwendeten Keramikklebers (Cotronics 7030).

6.3.3 Messungen im Realabgas

Aufgrund dieser positiven Ergebnisse wurden Messungen im Realabgas an einer zusätzlichen Benzin-Verbrennungsanlage durchgeführt. Diese besteht aus einem Standheizungsmodul (Ebersbächer, Esslingen), welches bleifreies Superbenzin bei einem Luft-Kraftstoff-Verhältnis von $\lambda = 2$, was einem O₂-Gehalt von 10% im Abgas entspricht, verbrennt. Da dieses Modul kompressionsfrei arbeitet und wassergekühlt ist, ist das entstehende Abgas NO-frei. Aus diesem Grund wurde mit Hilfe eines Massenflussreglers NO zudosiert. Das so erzeugte Abgas wies Konzentrationen von 900 ppm NO und 80 ppm NO₂ (gemessen mit einem NO_x-Analyzer, EcoPhysics CLD 700EL) auf.

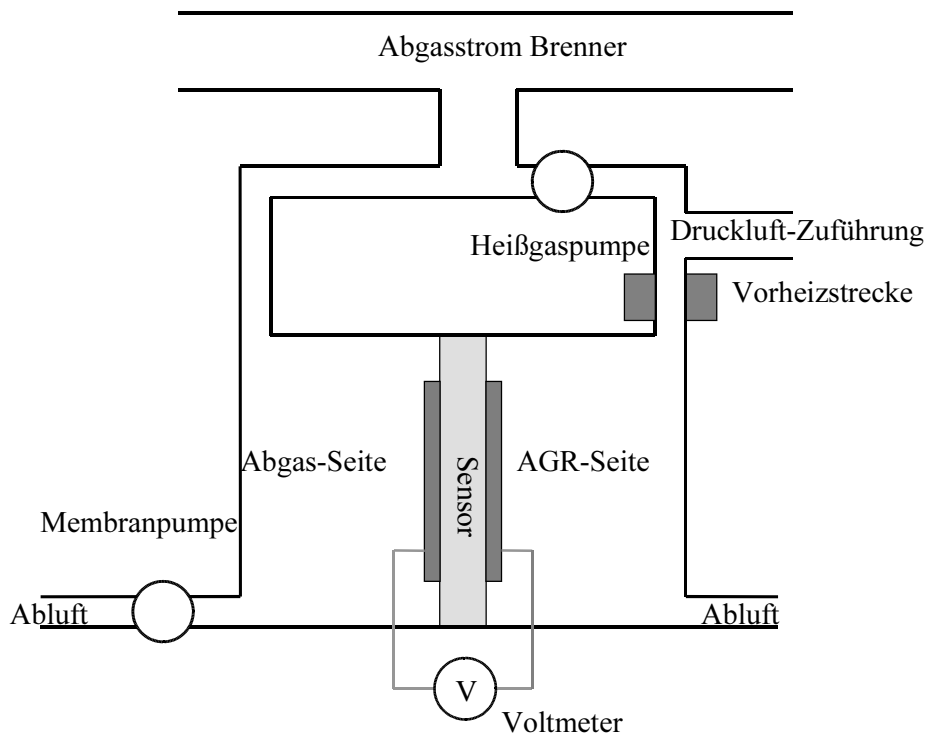


Bild 6-34. Schematischer Aufbau der AGR-Erweiterung der Brenneranlage

Durch eine Erweiterung dieser Brenneranlage (der schematischer Aufbau der Erweiterung ist in Bild 6-34 dargestellt), war es möglich AGR-Raten im Bereich von

2 % bis 100 % zu simulieren. Eine Heißgaspumpe saugt aus dem Abgasstrom des Brenners Abgas an, welches mit Druckluft, entsprechend der gewünschten AGR-Rate, verdünnt werden kann. Für die niedrigste AGR-Rate von 2% wurde ein Abgasstrom von 0.5 Litern pro Minute mit einer Luftmenge von 25 Litern pro Minute vermischt. Durch die ungeheizte Luftmenge kühlt sich das Gemisch stark ab und muß über eine Vorheizstrecke aufgeheizt werden. Auf der Abgasseite wird das Brennerabgas von einer Membranpumpe am Sensor vorbei gesaugt. Um die Kondensation des im Abgas enthaltenen Wassers zu verhindern, werden die Zuleitungen und die den Sensor enthaltende Kammer geheizt. Die Temperatur des Sensorelementes betrug bei den durchgeführten Messungen 150°C.

Aufgrund der beobachteten Reaktionen des Keramikklebers mit, in sauerstoffreicher Atmosphäre entstehendem NO₂ wurden die Sensoren beim Realabgas-Test mit einem Silikonkleber (Elastosil E43, Wacker) eingeklebt.

In Bild 6-35 ist der Signalverlauf des Sensorelementes beim Test im Realabgas der Brenneranlage dargestellt. Das Sensorelement reagiert schnell auf die sich ändernden AGR-Raten. Dabei ist Messsignal stabil und kehrt nach den Messungen auf den Ausgangswert zurück.

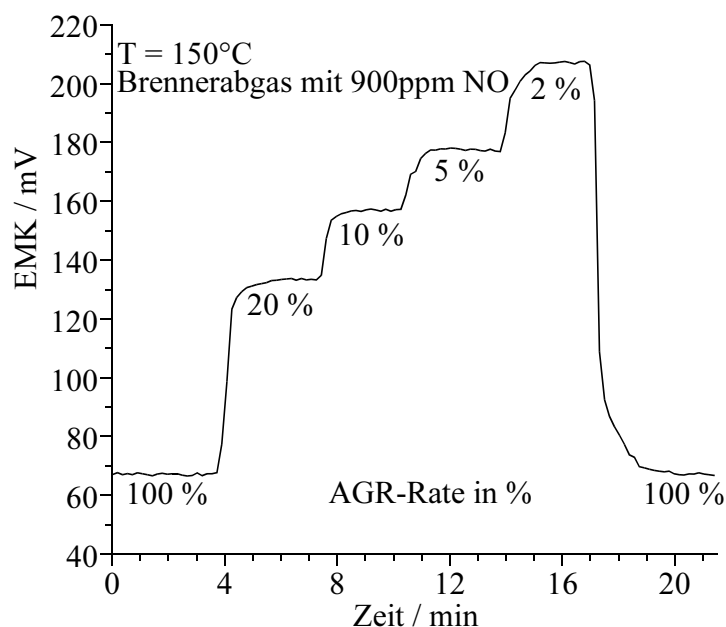


Bild 6-35. EMK-Messung als AGR-Sensor bei 150°C (Brennerabgas mit 900ppm NO)

Trägt man das Sensorsignal gegen den Logarithmus der AGR-Rate auf (Bild 6-36), ergibt sich die aus Gleichung 6-23 zu erwartende Gerade mit einer entsprechenden Steigung aus der die Ionenwertigkeit zu $n = 1.1$ berechnet werden kann.

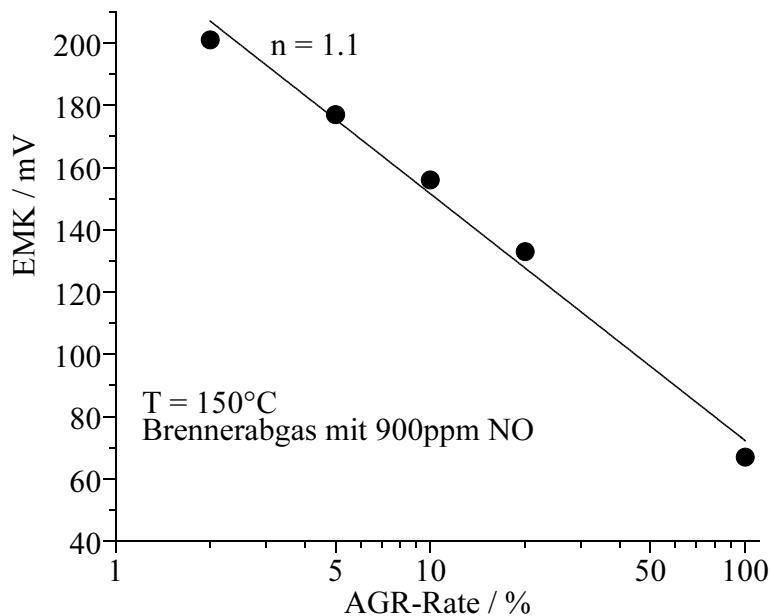


Bild 6-36. Ausgangsspannung in Abhängigkeit vom Logarithmus der AGR-Rate

Die Messungen im simulierten und im realen Abgas haben gezeigt, dass die NO^+ -Ionen leitende Membran für den Aufbau eines Sensors zur Messung der Abgasrückführungsrate geeignet ist.

6.4 NO-Transport durch die NO^+ -Aluminiumoxid-Membran

Ein Schlüsselexperiment für den Beweis der Existenz von Pfaden, durch die NO^+ -Ionen transportiert werden, stellt der Einsatz der Membran als NO-Pumpe dar. In diesem Fall wird NO an der einen Anode der Membran zum NO^+ -Ion oxidiert, wandert aufgrund des elektrischen Feldes durch die Membran und wird an der Kathode zu NO reduziert. Das Grenzstromexperiment in Kapitel 6.2.2 ist nur ein indirekter Beweis für diesen Ionentransport, da lediglich die Abhängigkeit des Stromflusses von der NO-Konzentration nachgewiesen wurde. Einen direkten Beweis kann nur die Messung von Änderungen im NO-Gehalt eines durch die Membran abgetrennten Gasraumes in Abhängigkeit des angelegten elektrischen Feldes liefern. Da durch eine Probe mit einem hohem Austauschstrom bei einer Temperatur kleiner als 280°C nur ein Maximalstrom von 2 mA fließt, ergibt sich bei einem Ladungstransport durch NO^+ -Ionen eine Menge

von 2×10^{-8} Mol NO pro Sekunde, die transportiert wird. Dies entspricht einem NO-Fluss von etwa $0.5 \mu\text{l/s}$, deren Nachweis erfordert entweder eine äußerst empfindliche Nachweismethode oder einen sehr kleinen Raum, in den die Menge eingepumpt wird.

Da in Kapitel 6.1 gezeigt wurde, dass die (Na, NO)- β -Aluminiumoxid-Membran alle Anforderungen eines potentiometrische NO-Sensors erfüllt, lag es nahe das Pumpverhalten einer zweiten Membran damit zu untersuchen. Zwei ausgetauschte (Na, NO)- β -Aluminiumoxid-Membranen mit Austauschströmen bei 350°C von 2.8 mA bzw. 5.5 mA wurden mit Keramikkleber (Cotronics 7030) so verklebt, dass ein geschlossener Raum zwischen ihnen entsteht und die inneren Elektroden keinen Kontakt haben (Bild 6-37). Bei einer Temperatur von 250°C in einer Atmosphäre mit 20% NO in N_2 wurde an der einen Membran mit einer Spannungsquelle ein elektrisches Feld angelegt, während der EMK-Verlauf an der anderen Membran gemessen wurde. Durch das elektrische Feld ergibt sich ein NO^+ -Ionenstrom durch die Keramik, so dass in Abhängigkeit von der Feldrichtung NO in den Raum oder aus dem Raum zwischen den Membranen gepumpt werden kann.

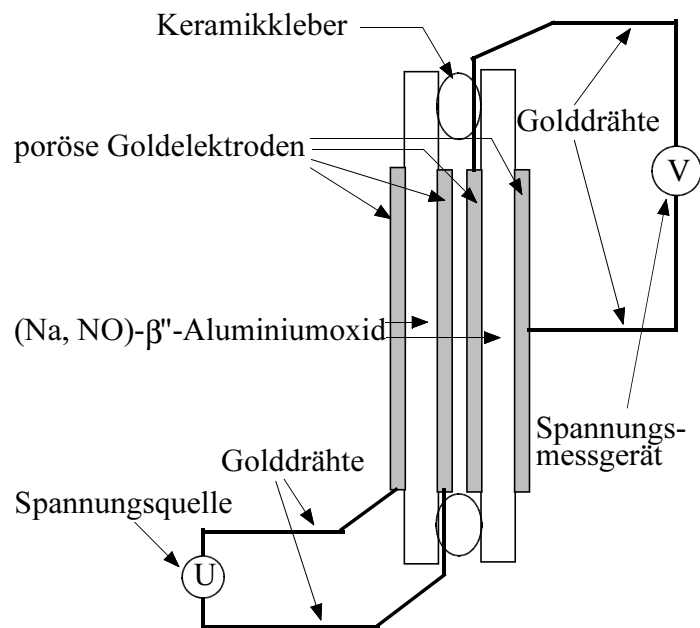


Bild 6-37. Aufbau aus zwei (Na, NO)- β -Aluminiumoxid-Membranen für einen NO-Pumpversuch

In Bild 6-38 sind die Verläufe von Probenstrom und Sensorsignal in Abhängigkeit vom angelegten elektrischen Feld wiedergegeben. Die Tatsache, dass das EMK-Signal in den ersten Minuten, in denen noch kein elektrisches Feld angelegt ist, auf einen konstanten

Wert steigt, kann durch eindiffundierendes NO in den Raum zwischen den Membranen erklärt werden. Wird ein elektrisches Feld so angelegt, dass NO in den Raum zwischen die Membranen gepumpt wird, führt beim Sensorsignal zu einem Peak und einem anschließenden Absinken auf einen konstanten Wert. Durch das elektrische Feld wird NO in den Zwischenraum gepumpt und führt zu dem Signalpeak, aufgrund der Undichtigkeit der Verklebung verlässt ein Teil des eingepumpten NO den Raum wieder, bis ein Gleichgewicht zwischen herausdiffundierendem und eingepumpten NO besteht. Schaltet man jetzt das elektrische Feld ab, beginnt das Sensorsignal abzusinken, da das herausdiffundierende NO nicht mehr durch hereingepumptes ersetzt wird. Wird das Feld umgepolt, so dass NO aus dem Zwischenraum herausgepumpt wird, ergibt sich ein Sensorsignal in die entgegengesetzte Richtung. Das Signal fällt ab und bleibt annähernd konstant, da herausgepumptes NO und durch die Undichtigkeit eindiffundierendes NO im Gleichgewicht stehen. Das Abschalten des elektrischen Feldes führt aufgrund des eindiffundierenden NO zum langsamen Anstieg des Sensorsignals.

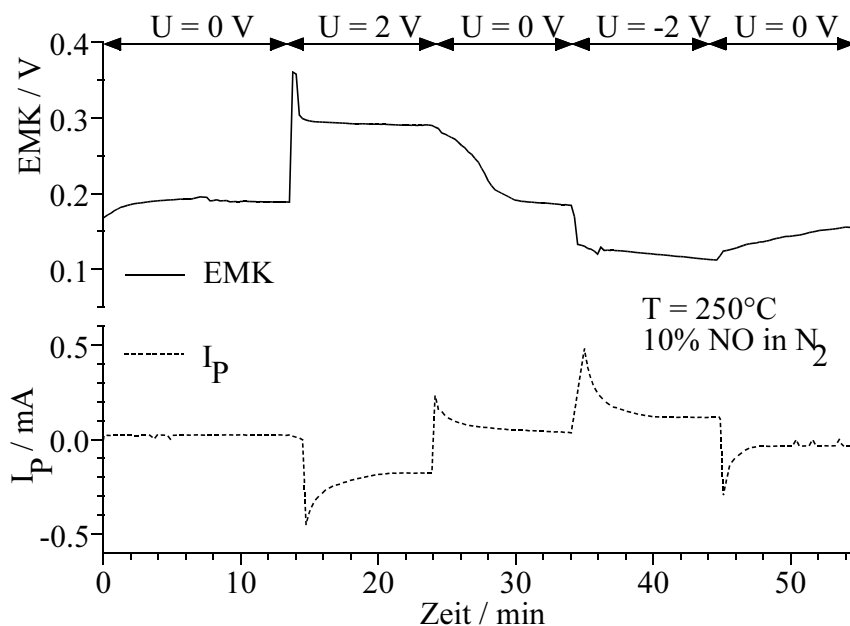


Bild 6-38. Messprotokoll von Probenstrom und EMK während des Pumpversuches

Dieser Versuch zeigt, dass es prinzipiell möglich ist, mit Hilfe einer NO⁺-Ionen leitenden Keramik NO zu pumpen. Dies ermöglicht den Einsatz einer solchen Membran zur NO-Entfernung aus motorischen Abgasen nach Bild 6-39 [46]. Im praktischen Einsatz müsste die Membran eine entsprechend große Fläche mit möglichst vielen Leitungspfaden haben.

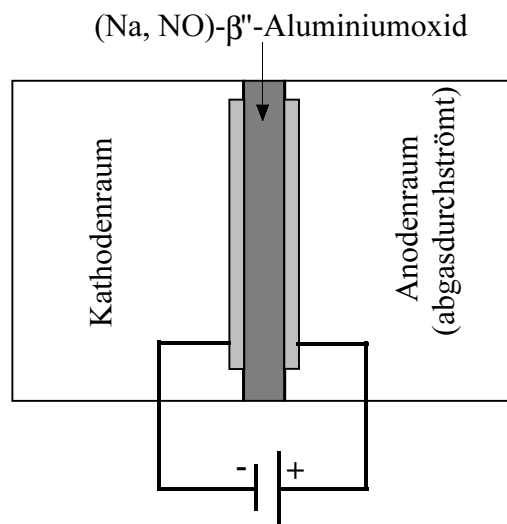


Bild 6-39. Schematischer Aufbau für die Entstickungsvorrichtung nach [44]

7. Zusammenfassung

Nitrosyl-Ionen (NO^+) leitendes β -Aluminiumoxid wurde durch Ionenaustausch in einer Stickstoffmonoxid(NO)-Atmosphäre hergestellt. Für diesen Prozess hat sich ein großkristallines (mittlerer Kristallitdurchmesser $200\ \mu\text{m}$) und aluminatarmes (NaAlO_2 -Gehalt kleiner $0.7\ \text{Gew}\%$) Natrium- β -Aluminiumoxid als ideales Ausgangsmaterial erwiesen. Für den Austausch der Na^+ - gegen NO^+ -Ionen in der dichten, keramischen, mit porösen Goldelektroden versehenen Membran ($25\ \text{mm}\ \varnothing$, $0.5\ \text{mm}$ Dicke) wurde auf eine Temperatur von 350°C aufgeheizt und ein elektrisches Potential angelegt. Nur in NO -Atmosphäre kommt es zur Ausbildung eines konstanten Stromflusses durch die Keramik, der über lange Zeit aufrecht erhalten werden kann. Die Höhe des erforderlichen elektrischen Potentials bei dieser Temperatur von ca. $1.6\ \text{V}$ für die Oxidation des NO zum NO^+ wurde thermodynamisch berechnet und mittels Spannungsvariation und Chronopotentiometrie experimentell bestätigt.

Mit Hilfe verschiedener analytischer Methoden konnte die Substitution von Na^+ - durch NO^+ -Ionen nachgewiesen werden. Röntgenographisch zeigte sich eine Längenausdehnung der c-Achse des Na^+ - β -Aluminiumoxid von $33.78\ \text{\AA}$ auf $34.11\ \text{\AA}$ durch den Einbau des größeren NO^+ -Ions. Die Analyse der Natriumverteilung in der ausgetauschten Keramik zeigte eine Natriumabreicherung nur in solchen Kristalliten, deren c-Achse senkrecht und deren Leitfähigkeitsbereiche damit parallel zum angelegten elektrischen Feld verliefen. Nach dem Ionenaustausch konnten Abscheidungen von Natriumnitrit und -nitrat an der Kathode röntgenographisch nachgewiesen werden. Die abgelagerte Menge dieser Natriumverbindungen konnte durch chronopotentiometrische Zersetzung bestimmt und damit der Austauschgrad, d. h. die Zahl der ausgetauschten Na^+ -Ionen, als kleiner 1% ermittelt werden. Thermogravimetrische Messungen mit angeschlossener Massenspektrometrie zeigten eine NO -Abgabe des ausgetauschten Materials bei 280°C und 520°C .

Für den Prozess des NO^+ -Ioneneintausches und der NO^+ -Ionenleitung wurde ein Modell entwickelt, welches die Ausbildung NO^+ -Ionen leitender Pfade postuliert. Demnach kommt es durch das anliegende elektrische Feld zu einer Verschiebung der Na^+ -Ionen in

Richtung Kathode. An der, an Kationen verarmten Anode kann bei ausreichend hohem Potential NO zu NO^+ oxidiert werden und in die β -Struktur eintreten, wenn deren Leitungsbereiche parallel zum elektrischen Feld ausgerichtet ist. Zur Wahrung der Ladungsneutralität tritt für jedes eingebaute NO^+ -Ion ein Na^+ -Ion an der Kathode aus. Dieser Prozess wird solange fortgesetzt, bis entlang von Pfaden aus β -Aluminiumoxid-Kristalliten, deren Leitungsbereiche parallel zum elektrischen Feld verlaufen, sämtliche Na^+ -Ionen durch NO^+ -Ionen ersetzt sind. Von diesem Zeitpunkt erfolgt der Ladungstransport durch die Membran durch NO^+ -Ionen, die an der Anode aus NO gebildet werden und an der Kathode als NO die Struktur verlassen. Das „Pumpen“ von NO durch die Keramik konnte sowohl durch einen amperometrischen Grenzstrom, als auch durch eine Koppelung mit einem NO-Sensor nachgewiesen werden.

Obwohl nur wenige NO^+ -Ionen leitende Pfade in den β -Aluminiumoxid-Membranen existieren, eignen sie sich doch zum Aufbau von NO_x -Sensoren. Ein potentiometrischer Messaufbau, bei dem die NO^+ -Ionen leitende Membran einen Referenzgasraum von einem Messgasraum trennt, wurde zur Charakterisierung verwendet. Das Sensorsignal entspricht dem, mittels der Nernst-Gleichung für eine NO^+ -Ionen selektive Membran vorausgesagtem Verhalten. Das Sensorelement zeigt keine Querempfindlichkeit auf Wasser, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid. Ein Einfluss von Sauerstoff auf das Messsignal kann durch eine mögliche Reaktion über die in der Keramik verbliebenen Na^+ -Ionen erklärt werden. Messungen mit NO_2 im Messgas machten deutlich, dass der Sensor bei NO_2 die gleiche Reaktion wie bei NO zeigt, eine wichtige Voraussetzung für den Einsatz als NO_x -Sensor. Der zulässige Temperaturbereich für den Einsatz als NO_x -Sensor konnte mit einer Obergrenze von $T = 280^\circ\text{C}$, in Übereinstimmung mit den aus der Thermogravimetrie bekannten Ergebnissen, ermittelt werden. Der Einsatz bei höheren Temperaturen führt zum Verlust der bisherigen Sensoreigenschaften. Damit wird ein Einsatz im Abgasstrang eines Kraftfahrzeugs unwahrscheinlich, da hier eine Temperaturstabilität bis mindestens 600°C gefordert wird.

Da Sensoraufbauten mit einem Referenzgasraum technisch kaum machbar sind, wurde ein Aufbau mit einer Kaliumnitrit-Festreferenz realisiert und erfolgreich getestet. Ein amperometrischer Aufbau nach dem Grenzstromprinzip wurde ebenfalls erprobt. Die zur Ausbildung eines Grenzstromes erforderlichen hohen Temperaturen vom mehr als 300°C und dem daraus resultierenden Ausbau der NO^+ -Ionen insbesondere bei

niedrigen NO-Konzentrationen, wie sie im Abgasstrang eines Kraftfahrzeuges existieren, machen einen Einsatz in diesem Bereich unmöglich.

Ein mögliches Einsatzgebiet wurde als Sensor zur Messung der Abgasrückführungsrate bei Kraftfahrzeugen gefunden. Hierfür erfüllt der Sensor in Bezug auf Schnelligkeit, Reproduzierbarkeit und Stabilität alle Kriterien, auch im Hinblick auf den geforderten Temperaturbereich bietet sich ein Einsatz an. Die NO⁺-Ionen leitende Membran wurde als Abgasrückführungsrate-Sensor sowohl mit simulierten als auch mit realem Abgas erfolgreich vermessen.

8. Literaturverzeichnis

- [1] Baker, C. K.; Ram, M. R. A.; Willinghoff, S. T.: Selective Electrochemical Detector for Nitric Oxide and Method. United States Patent, Patent Number: 5.409.591.
- [2] Plog, C. et. al.: Verfahren zum NO-Nachweis in fluiden Medien. Deutsches Patent, Patent Nummer: 197 14 364.
- [3] Beevers, C. A.; Ross, M. A. S.: The Crystal Structure of "Beta Alumina" $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$. In: Zeitschrift für Kristallografie 69 (1928), 59-66.
- [4] Schmid, C.: X-ray Characterization of β - and β' -Alumina. In: Journal of Materials Science Letters 5 (1986), 263-266.
- [5] Schäfer, G. W.; Kim, H. J.; Aldinger, F.: Direct Synthesis of K- β' -Alumina: A new Route to Proton Conducting $\text{NH}_4 \text{H}_3\text{O}$ - β' -Alumina Polycrystals. In: Solid State Ionics 77 (1995), 234-239.
- [6] Yamaguchi, G.; Suzuki, K.: On the Structures of Alkali Polyaluminates. In: Bulletin of the Chemical Society of Japan 41 (1968), 93-99.
- [7] Harbach, F.: Spinel Block Doping and Conductivity of Sodium Beta"-Alumina ceramics. In: Solid State Ionics 13 (1984), 53-61.
- [8] Wang, J. C.; Pickett Jr., D. F.: One-dimensional Models for Superionic Conductors. In: Journal of Chemical Physics 65 (1976), 5378-5384.
- [9] Sato, H.; Kikuchi, R.: Cation Diffusion and Conductivity in Solid Electrolytes I. In: Journal of Chemical Physics 55 (1971), 677-702.
- [10] Briant, J. L.; Farrington, G. C.: Ionic Conductivity in Na^+ , K^+ and Ag^+ β' -Alumina. In: Journal of Solid State Chemistry 33 (1980) 385-390 .
- [11] Radzilowski, R. H.; Kummer, J. T.: The Preparation of Nitrosonium- β -Alumina. In: Inorganic Chemistry 8 (1969), 2531-2533.
- [12] van Zyl, A. et al.: The Synthesis of Beta Alumina from Aluminium Hydroxide and Oxyhydroxide Precursors. In: Material Research Bulletin 28 (1993), 145-157.
- [13] van Zyl, A.: Review of the Zebra battery system developement. In: Solid State Ionics 86-88 (1996), 883-889.
- [14] Hodge, J. D.: Kinetics in the β' - to β -Transformation in the System $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$. In: Journal of the American Ceramic Society 66 (1983), 166-169.

- [15] Vogel, E. M.; Johnson, D. W., Yan, M. F.: Homogenization, phase formation, and sintering of spray-dried β'' - Al_2O_3 . In American Ceramic Society Bulletin 60 (1981), 494-496.
- [16] Hürland, A.: Assessment of Analytical and Corresponding Sample Preparation Methods for the Quantitative Chemical and Phase Analysis of β'' - Al_2O_3 and γ - Al_2O_3 in the View of an Industrial Production. Diplomarb. Universität Köln 1997, 36-41.
- [17] Hürland, A. et al.: Nitrosyl-Ionen leitender Werkstoff aus NO^+ - β'' - Al_2O_3 und Verfahren zu seiner Herstellung. Deutsches Patent, Patent Nummer: 198 37 505.
- [18] Tan, A.; Nicholson, P. S.: The Development of Stress during Na-K-Ion Exchange of Polycrystalline β , β'' - Al_2O_3 and its Influence on the Ion-exchange Process. In: Solid State Ionics 26 (1988), 217-228.
- [19] de Kroon, A. P.; Schäfer, G. W.; Aldinger, F.: Direct Synthesis of Binary K- β - and K- β'' -Alumina. 1. Phase Relations and Influence of Precursor Chemistry. In: Chemical Materials 7 (1995), 878-887.
- [20] Barin, I.: Thermodynamical Data of Pure Substances. 2. Aufl. New York: VCH 1993.
- [21] Wiberg, N.: Lehrbuch der Anorganischen Chemie. 101. Aufl. Berlin: de Gruyter 1995, 694.
- [22] Näfe, H.: Thermodynamic Stability and Electronic Conductivity of Na-beta-Alumina. In: Journal of the Electrochemical Society 143 (1996), 943-948.
- [23] Atkins, P. W.: Physikalische Chemie. 2., korr. Nachdr. d. 1. Aufl. Weinheim: VCH 1990, 686.
- [24] Weast, R. C. (Hrsg): CRC Handbook of Chemistry and Physics. 73. Aufl. Boca Raton: CRC Press 1992.
- [25] Rootbottom, H. K. et al.: Thermochemical Radii of Complex Ions. In: Journal of Chemical Education 76 (1999), 1570 - 1573.
- [26] Aldinger, F. et. al.: Flüssigkeitsphasensinterprozess für Aluminat-Keramiken. Deutsches Patent, Patent Nummer: 196 21 413.
- [27] DeNuzzio, J. D.; Farrington, G. C.: Protonic Solid Electrolytes: Thermal Stability and Conductivity of Ammonium/Hydronium β'' -Alumina. In: Journal of Solid State Chemistry 79 (1989), 65 - 74.
- [28] Bovin, J.-O.: Blocking Defects in β'' -alumina observed by High Resolution Electron Microscopy. In: Nature 273 (1978), 136-138.
- [29] Briant, J. L., Farrington, G. C.: Ionic Conductivity in Na^+ , K^+ , and Ag^+ β'' -Alumina. In: Journal of Solid State Chemistry 33 (1980), 385-390.

- [30] Meyer, M. et al.: Mixed Alkali Effect in Crystals of β and β' -Alumina Structure. In: Physical Review Letters 76 (1996), 2338-2341.
- [31] Henze, G.: Analytical Voltametry and Polarography. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 6.Aufl. Weinheim: VCH 1998, elektronische Ausgabe.
- [32] Ono, M. Et al.: Reaction Analysis on Sensing Electrode of Amperometric NO₂ Sensor based on Sodium Ion Conductor by using Chronopotentiometry. In: Abstract Book CSI 2000, Basel: Elsevier Science 2000, 147.
- [33] Meyer, M.; Maass, P.; Bunde, A.: A Unified Model for Ion Conduction in Crystals of β - and β' -Alumina Structure. In: Journal of Chemical Physics 109 (1998), 2316-2324.
- [34] Moseley, P. T., Tofield, B. C.: Solid state gas sensors. 1. Aufl. Bristol: IO Publishing 1987, 1-16.
- [35] Rao, N., van den Bleek, C. M., Schoonman, J.: Potentiometric NO_x (x = 1, 2) sensors with Ag⁺- β' -alumina as solid electrolyte and Ag metal as solid reference. In: Solid State Ionics 52 (1992), 339-346.
- [36] Hötzel, G., Weppner, W.: Application of Fast Ionic Conductors in Solid State Galvanic Cells for Gas Sensors. In: Solid State Ionics 18/19 (1986), 1223-1227.
- [37] Hötzel, G.: Festkörper-Elektrochemische Bestimmung der Aktivitäten von Gasen über sekundäre Gleichgewichte. Diss. Universität Stuttgart 1986
- [38] Kleitz, M. et al.: Solid State Electrochemical Sensor. In: Sensors. A comprehensive Survey. Chemical and Biochemical Sensors I. 1. Aufl. Weinheim: VCH-Verlag 1991, 356-358.
- [39] Imanaka, N., Yamamoto, T., Adachi, G.: Nitrogen Monoxide Sensing with Nitrosonium Ion Conducting Solid Electrolytes. In: Electrochemical and Solid-State Letters 2 (1999), 409-411.
- [40] Dietz, H.: Gas-Diffusion-Controlled Solid-Electrolyte Oxygen Sensors. In: Solid State Ionics 6 (1982), 175-183.
- [41] Mase, S., Nishizawa, H.: Mixed Diffusion Type Zirconia Oxygen Sensor which Combines Bulk Diffusion and Porous Diffusion. In: Denki Kagaku 62 (1994), 434-437.
- [42] Moos, R. et al.: Regelung der Abgasrückführungsrate mit Hilfe von Gassensoren. Deutsches Patent, Patent Nummer: 100 070 10.
- [43] Lösing, K-H., Lutz, R.: Einhaltung zukünftiger Emissionsvorschriften durch gekühlte Abgasrückführung. In: Motortechnische Zeitschrift 60 (1999), 470-475.
- [44] Ladommatos, S. M., Abdelhalim, S. M., Zhao, H.: Effect of Exhaust Gas Recirculation Temperature on Diesel Engine Combustion and Emissions. In: Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers 212 D (1998), 479-500.

[45] Rimmels, W., Velij, A.: Einfluss der Abgasrückführung auf die Russemission. In: MTZ Motortechnische Zeitschrift 57 (1996), 144-152.

[46] Plog, C. et. al.: Verfahren zur NO-Entfernung aus motorischen Abgasen. Deutsches Patent, Patent Nummer: 197 13 633.

Stichwortverzeichnis

Abgasrückführung	79
Abgasrückführungsrate	siehe AGR-Rate
AGR-Rate	78, 80ff, 83
Aluminatgehalt	12, 22f
Aluminiumchlorid	10
Amperometrischer Sensor	74
Analytische Methoden	3
Ansprechverhalten	53, 55
Austauschgrad	35, 42
Austauschzeit	26
Autoklav	27
β -Aluminiumoxid	5f,
β'' -Aluminiumoxid	5f, 9
Beevers-Ross-Platz	5, 8
c-Achsenlänge	14, 33ff
Chronopotentiogramm	41, 43
Chronopotentiometrie	4, 41, 43
Dichte	13
Diffusionskraft	49
Dreiphasengrenze	49
Dreiphasengrenzreaktion	54, 56
Drei-Phasen-Grenzschicht	19
Druck	28
Elektrode	19f
Elektrolytische Zersetzung	29
Elektromotorische Kraft	17, 49
Elementarladung	29, 42
EMK-Signal	53
Empfindlichkeit	55f
Faraday-Konstante	17
Festelektrolyte	48
Festreferenz	72f
γ -Aluminiumoxid	11
Grenzstrom	75f
Ionenbeweglichkeit	29, 44
Ionenkonzentration	29
Ionenladungszahl	49
Ionenleitfähigkeit	10, 47
Ionenleitung	8f
Ionenwertigkeit	53f, 58, 60, 81
Kalium- β'' -Aluminiumoxid	14f, 30,35,38
Kaliumchlorid	13
Kaliumnitrit	72
Konstantstromquelle	43

Kristallitdurchmesser	23
Kristallitgröße	12, 23f
Langzeitionenaustausch	28
Leerstellen-Ionenleitung	9
Leitfähigkeit	9
Leitfähigkeitsbereich	6, 8
Leitfähigkeitsebene	5, 7f
Loschmidtsche Zahl	29, 42
Manometer	28
Massenspektrometer	37f
Massenspektrometrie	4, 36
Mischdiffusion	75
"Mixed-Alkali"-Effekt	41, 58
Na-β"-Aluminiumoxid	13
Natriumaluminat	13, 44
Natriumgehalt	36
Natriumhyponitrit	18
Natriumnitrit	18
Natriumoxid	18
Natriumoxidgehalt	13
Natriumverteilung	35
Nernst-Abhängigkeit	52
Nernst-Gleichung	52, 56, 60, 72
Nernst-Spannung	50, 57
Nitrosylchlorid	10
Nitrosyl-Ionenleiter	10
Nitrosyl-β- und β"-Aluminiumoxid	10
NO ⁺ -Ioneneinbau	35, 44
NOCl·AlCl ₃ -Schmelze	10, 34, 40
NO-Ioneneintausch	16
NO-Oxidation	17
NO-Partialdruck	26ff, 45
NO-Pumpe	86
NO _x -Sensor	48
Offsetspannung	52, 54, 58, 70
Peakentfaltung	33
Peakintensität	35
Pfadwahrscheinlichkeitsmodell	45
Polarisationsstrom	21
Potentialbarriere	8f, 45
Potentialdifferenz	16, 20, 49
Potentiometrische Messung	51
Probenstrom	22, 24, 27f
Querempfindlichkeit	64ff, 82
Rasterelektronenmikroskopie	3, 35f
Reproduzierbarkeit	57
Röntgenpulverdiffraktometrie	3, 32
Schutzringelektrode	20
Schutzringstrom	2
Standard-Reaktionsenthalpie	17
Temperaturbereich	59f

Temperatureinfluss	24
Thermogravimetrie	4, 36
Versuchsplan	65f
Wechselwirkung	68
Wirkungsdiagramm	65, 67
Zwei-Elektronen-Prozess	63

Abbildungsverzeichnis

Bild 3-1. Perspektivische Darstellung der Elementarzelle von β -Aluminiumoxid	6
Bild 3-2. Perspektivische Darstellung der Elementarzelle von β'' -Aluminiumoxid	7
Bild 3-3. Projektion der Leitfähigkeitsebene von β -Aluminiumoxid	8
Bild 3-4. Projektion des Leitfähigkeitsbereiches von β'' -Aluminiumoxid	9
Bild 3-5. Arrhenius-Diagramm (σT gegen $1/T$) der Leitfähigkeiten von Na- β - und β'' -Aluminiumoxid	9
Bild 4-1. Entwicklung des (102)-Reflexes bei verschiedenen NaAlO ₂ -Gehalten in Na- β'' -Aluminiumoxid	12
Bild 4-2. Natriumaluminatgehalt in gesintertem Na- β'' -Aluminiumoxid in Abhängigkeit von der γ -Al ₂ O ₃ -Zugabe	13
Bild 4-3. Röntgenpulverdiffraktogramm von K- β'' -Aluminiumoxid	14
Bild 5-1. Schematische Darstellung der Erzeugung und des Einbaus von NO ⁺ -Ionen	16
Bild 5-2. Röntgenpulverdiffraktogramm der Kathode nach dem Ionenaustausch	18
Bild 5-3. REM-Aufnahmen der verwendeten porösen Goldelektroden (Querschnitt)	19
Bild 5-4. REM-Aufnahmen der verwendeten porösen Goldelektroden (Draufsicht)	19
Bild 5-5. Elektrodenkonfiguration	20
Bild 5-6. Elektrische Anordnung in schematischer Darstellung	20
Bild 5-7. Typischer Verlauf von Proben- und Schutzringstrom während des Ioneneintausches	21
Bild 5-8. Vergleich des Probenstromes zweier Proben mit unterschiedlichem Aluminatgehalt	22
Bild 5-9. Vergleich des Probenstromes aluminatarmer Proben mit verschiedenen Kristallitgrößen	23
Bild 5-10. Einfluss der Temperatur auf den Stromverlauf	24
Bild 5-11. Abhängigkeit des Probenstromes von der angelegten Spannung	25

Bild 5-12. Verlauf des Probenstromes in Abhängigkeit vom NO-Partialdruck	26
Bild 5-13. Maximalwerte des Probenstromes in Abhängigkeit vom NO-Partialdruck	27
Bild 5-14. Stromverlauf in Abhängigkeit vom NO-Partialdruck im Bereich 8-2 Mpa	28
Bild 5-15. Verlauf des Probenstromes während des Ioneneintausches	29
Bild 5-16. Stromverlauf während des Ioneneintausches bei K-β ^{''} -Aluminiumoxid	30
Bild 5-17. Ionenleitfähigkeit von Na- und K-β ^{''} -Aluminiumoxid im Vergleich	31
Bild 5-18. Röntgenpulverdiffraktogramme von Na-β ^{''} -Aluminiumoxid vor und nach dem Ionenaustausch	32
Bild 5-19. Bereich des (006) Reflexes von NO-ausgetauschtem Na-β ^{''} -Aluminiumoxid	33
Bild 5-20. Vergleich des (006) Reflexes von (Na, NO)-β ^{''} -Aluminiumoxid aus verschiedenen Herstellungsprozessen	34
Bild 5-21. REM-Untersuchung an NO-ausgetauschtem Na-β ^{''} -Aluminiumoxid	35
Bild 5-22. REM-Untersuchung im Bereich der Anode von NO-ausgetauschtem Na-β ^{''} -Aluminiumoxid	36
Bild 5-23. Thermogravimetrie von NO-ausgetauschtem Na- und K-β ^{''} -Aluminiumoxid	37
Bild 5-24. Ionenstrom des Massenspektrometers für Wasser	38
Bild 5-25. Ionenstrom des Massenspektrometers für Stickstoffmonoxid	39
Bild 5-26. Röntgenpulverdiffraktogramm von schmelzphasenausgetauschten NO-β ^{''} -Aluminiumoxid nach dem Ausheizen bei 500°C	40
Bild 5-27: Chronopotentiogramm einer ausgetauschten Membran bei 200°C	42
Bild 5-28. Chronopotentiogramm des NO ⁺ -Ionenaustausch einer Na-β ^{''} -Aluminiumoxid-Membran bei verschiedenen Konstantströmen	43
Bild 5-29. Zweidimensionale Darstellung des Leitungsbereiches in β ^{''} -Aluminiumoxid	46
Bild 6-1. Schematischer Aufbau für potentiometrische Messungen	51
Bild 6-2. Schematische Darstellung des Gasflusses in der Messanlage	51
Bild 6-3. Ansprechverhalten des Sensorelementes auf NO in N ₂ bei 250°C	53

Bild 6-4. Abhängigkeit der EMK vom Logarithmus der NO-Konzentration im Messgas bei 250°C	54
Bild 6-5. Ansprechverhalten des Sensorelementes auf NO in N ₂ bei verschiedenen Referenzgaskonzentrationen	55
Bild 6-6. Abhängigkeit des Messsignals vom logarithmischen Faktor der Nernst-Gleichung	56
Bild 6-7. Vergleich des Signalverlaufs von Sensoren auf der Basis von (Na, NO)- und Na-β“-Aluminiumoxid	57
Bild 6-8. EMK-Messung verschiedener Sensorelemente	58
Bild 6-9. Ausgangsspannung für die Sensorelemente bei verschiedenen NO-Konzentrationen	59
Bild 6-10. Ausgangsspannung in Abhängigkeit von der NO-Konzentration bei Temperaturen von 50°C bis 250°C	60
Bild 6-11. Ausgangsspannung in Abhängigkeit von der NO-Konzentration bei Temperaturen von 250°C bis 550°C	61
Bild 6-12. EMK-Messungen bei mehreren Temperaturen	61
Bild 6-13. EMK-Messungen bei verschiedenen NO-Konzentrationen in N ₂ vor und nach dem Ausheizen des Sensorelementes	62
Bild 6-14. Vergleich der Ausgangsspannung in Abhängigkeit von der NO-Konzentration vor und nach dem Ausheizen des Sensorelementes	63
Bild 6-15. EMK-Messung entsprechend des Versuchsplanes in Tabelle 6-2	65
Bild 6-16. Wirkung der jeweiligen Komponenten aus das Ausgangssignal des Sensorelementes	66
Bild 6-17: EMK-Messung entsprechend des Versuchsplanes in Tabelle 6-3	67
Bild 6-18. Wirkung von NO und O ₂ auf das Ausgangssignal des Sensorelementes	68
Bild 6-19. Wechselwirkung der Einflussgrößen bezogen auf das Ausgangssignal des Sensorelementes	68
Bild 6-20. EMK-Messung für verschiedene NO- und NO ₂ -Konzentrationen	69
Bild 6-21. Ausgangsspannung in Abhängigkeit von der NO- und NO ₂ -Konzentration	70
Bild 6-22. Schematischer Aufbau des Festreferenz-Sensors	73

Bild 6-23. Signalverlauf des Festreferenz-Sensorelementes bei verschiedenen NO-Konzentrationen	73
Bild 6-24. Abhängigkeit des Sensorsignals von der NO-Konzentration bei 250°C	74
Bild 6-25. Schematischer Aufbau eines Grenzstromsensor	75
Bild 6-26. Strom-Spannungsmessung bei einer konstanten NO-Konzentration	76
Bild 6-27. Strom-Spannungscharakteristik des Grenzstromsensorelementes	77
Bild 6-28. Abhängigkeit des Grenzstromes von der NO-Konzentration	77
Bild 6-29. Schematischer Aufbau einer Sensoreinheit zur Messung der Abgasrückführungsrate	79
Bild 6-30. EMK-Messung als AGR-Sensor bei 250°C	81
Bild 6-31. Ausgangsspannung in Abhängigkeit vom Logarithmus der AGR-Rate	82
Bild 6-32. EMK-Messung als AGR-Sensor bei 150°C (Fett-Mager-Simulation)	83
Bild 6-33. Ausgangsspannung in Abhängigkeit vom Logarithmus der AGR-Rate (Fett-Mager-Simulation)	83
Bild 6-34. Schematischer Aufbau der AGR-Erweiterung der Brenneranlage	84
Bild 6-35. EMK-Messung als AGR-Sensor bei 150°C	85
Bild 6-36. Ausgangsspannung in Abhängigkeit vom Logarithmus der AGR-Rate	86
Bild 6-37. Aufbau aus zwei (Na, NO)- β -Aluminiumoxid-Membranen für einen NO-Pumpversuch	87
Bild 6-38. Messprotokoll von Probenstrom und EMK während des Pumpversuches	88
Bild 6-39. Schematischer Aufbau für die Entstickungsvorrichtung	89

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3-1. Daten verschiedener β -Aluminiumoxide	5
Tabelle 5-1. Berechnung der elektromotorischen Kraft für die NO-Oxidation	17
Tabelle 6-1. Maximalwerte von Proben- und Schutzringstrom der eingesetzten Membranen	59
Tabelle 6-2. Versuchsplan zur Untersuchung des Einflusses verschiedener Gase auf das Sensorsignal	64
Tabelle 6-3. Versuchsplan zur Untersuchung des Einflusses von Sauerstoff auf das Sensorsignal	66
Tabelle 6-4. Gaszusammensetzung für die AGR-Simulation mit fettem und mageren Abgas	82

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit in der Abteilung „Chemisch aktive Oberflächen“ der DaimlerChrysler Forschung in Friedrichshafen unter Leitung von Dr. C. Plog. Ihm gebührt mein Dank für die Vergabe des überaus abwechslungsreichen und interessanten Themas.

Meinem Projektleiter Dr. R. Moos danke ich für den regen Gedankenaustausch und die Möglichkeit zur intensive Mitarbeit an Forschungs- und Entwicklungsprojekten. Erst durch diese Projektstätigkeiten konnte die vorliegende praxisbezogene Promotion entstehen.

Mein besonderer Dank gilt dem Betreuer meiner Arbeit, Herrn Prof. Dr. H. A. Seck, für sein stetiges Interesse am Fortgang der Arbeit und seine zahlreichen Tipps, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Herrn Prof. Dr. U. Simon, danke ich für die vielen interessanten Gespräche und Diskussionen und für seine Bereitschaft ein Koreferat zu übernehmen.

Herrn Prof. Dr. H. Palme gilt mein Dank für die freundliche Übernahme eines Koreferats.

Ebenso danke ich Herrn Prof. Dr. M. Mühlberg für die Übernahme des Vorsitz der Prüfungskommission.

Ich danke der gesamten Abteilung FT4/SC in Friedrichshafen für das freundliche Arbeitsklima und die stete Diskussionsbereitschaft. Mein besonderer Dank geht an die Diplomanden Herrn T. Fell, Frau J. Roether sowie Herrn B. Reetmeyer für die gute Zusammenarbeit. An dieser Stelle sei zudem Frau A. Stemmer für die REM-Aufnahmen, sowie die EDX- und WDX-Spektren gedankt.

Weiterhin danke ich Herrn Dipl. Chem. Stephan Maraun von der Uni Essen für die Bereitstellung der schmelzphasenausgetauschten Proben, die Organisation der TGA-MS-Messungen und für die interessanten Gespräche.

Vom Institut für Mineralogie und Geochemie der Universität zu Köln geht besonderer Dank an Herrn Dr. M. Klein für seine stete Hilfsbereitschaft, an Herrn M. Scheid für den Aufbau der Druckversuche und besonders an Frau K. Schmidt für die glänzende Organisation und die vielen Aufmunterungen.

Zudem danke ich allen, die diese Arbeit ganz oder in Auszügen zur Korrektur gelesen haben, insbesondere Frau A. Malucha.

Großer Dank gilt meiner Mutter für ihre Kraft und ihre Liebe, die mich trotz der Entfernung all die Jahre während meines Studiums begleitet haben.

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit – einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen –, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie – abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen – noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen dieser Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. Hans A. Seck betreut worden.

Teilpublikationen:

Hürland, A., Moos, R., Kayser, A., Plog, C.: Nitrosyl-Ionen leitender Werkstoff aus NO^+ - β - Al_2O_3 und Verfahren zu seiner Herstellung. Deutsches Patent, Patent Nummer: 198 37 505.

Huerland, A., Moos, R., Mueller, R., Plog, C., Maraun, S., Simon, U.: Development of a Polycrystalline Nitrosyl Cation Conducting Membrane. In: Proceedings CIMTEC International Conference on 'Mass Transport in Inorganic Materials' May 28 - June 2, 2000, Venedig (im Druck).

Lebenslauf

Persönliche Daten: Armin Hürland
Markdorfer Str. 101
88048 Friedrichshafen

geb. am 21. September 1967
in Walsrode (Deutschland)

Schulbildung:
1973 - 1974 Grundschule in Burgdorf
1974 - 1977 Grundschule in Schwarmstedt
1977 - 1979 Orientierungsstufe in Schwarmstedt
1979 - 1987 Gymnasium in Walsrode
Abschluss: Abitur

Wehrdienst:
07/1987 - 09/1991 Dienst als Offizieranwärter und Offizier in der
Luftwaffe

Studium:
10/1991 - 08/1997 Studium der Mineralogie am Institut für
Mineralogie und Geochemie der Universität zu
Köln
Abschluss: Diplom-Mineraloge

Berufstätigkeit:
09/1997 - 12/1997 Wissenschaftliche Hilfskraft bei Prof. Dr. Seck,
Universität zu Köln
01/ 2001 - Wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Abteilung
„Chemisch aktive Oberflächen“ der
DaimlerChrysler Forschung in Friedrichshafen.

Dissertation:
01/1998 – 12/2000 Arbeiten zur Dissertation in der Abteilung
„Chemisch aktive Oberflächen“ der
DaimlerChrysler Forschung in Friedrichshafen.
Betreuung: Prof. Dr. Seck, Universität zu Köln