



InnoNet-Verbundprojekt

**„Innovative Sensorsysteme zur Erfassung von chemisch-
physikalischen Parametern in der Medizin und
Lebensmitteltechnik“**

Teilprojekt

pH- und CO₂-Sensoren auf Glaskeramik in Dickschichttechnik

Förderkennzeichen: 16IN0009

Laufzeit: 11/2000 bis 02/2004

Schlussbericht

Fraunhofer Gesellschaft
Institut für Keramische Technologien und Sinterwerkstoffe
Winterbergstr. 28
01277 Dresden
Projektleiter: Dr. P. Otschik
Bearbeiter: Dr. C. Feller, Dr. C. Kretzschmar, Dr. M. Kuznecov, Dr. N. Trofimenko
Tel.: 0351 - 2553 788
Fax: 0351 - 2554 123
e-mail: Claudia.Feller@ikts.fraunhofer.de

Inhaltsverzeichnis

1	pH-Sensor.....	4
1.1	Einleitung und Aufgabenstellung.....	4
1.2	pH-Elektrode	5
1.2.1	Anforderungen an das Keramiksubstrat.....	5
1.2.2	Auswahl des Keramiksubstrates.....	6
1.2.3	pH-Elektroden auf $ZrO_2(Y)$ und Forsterit.....	6
1.2.4	Dampfsterilisation.....	11
1.2.5	pH-Elektroden mit Li_2O -haltigen pH-Elektroden mit Li_2O -haltigen.....	12
1.2.6	Zusammenfassung	16
1.3	Referenzelektrode	17
1.3.1	Ag/AgCl/ $NaCl_{ges.}$ -Elektroden.....	17
2	CO_2 -Festelektrolytsensor	21
2.1	Einleitung und Aufgabenstellung.....	21
2.2	Aufbau und Funktionsweise des Dickschicht- CO_2 - Festelektrolytsensors	22
2.3	Festelektrolyt	23
2.4	Na_2CO_3/Au -Elektrode	25
2.5	Referenzelektrode	27
2.6	Elektrochemische Charakterisierung des Sensors.....	28
2.6.1	Messapparatur und Messparameter.....	28
2.6.2	Ansprechverhalten und Zellspannung	28
2.6.3	Vergleich Tablettensensor mit Dickschichtsensor	32
2.6.4	Einfluss von Alterungsprozessen auf die Sensoreigenschaften.....	33
2.6.5	Temperatureinfluss.....	35
2.6.6	Langzeitstabilität	37
2.6.7	Sensorlayout und Lebensdauer	39
2.7	Zusammenfassung	42
3	Dickschichtsauerstoffsensor	43
3.1	Abschätzung zur Morphologie der Diffusionsbarriere	43
3.2	Sauerstoff-Diffusionsbarriere mit einem elektrisch leitfähigen Perowskit	44
3.2.1	Einfluss der Pulverschwindung auf die Gasdurchlässigkeit der Diffusionsbarriere.....	45
3.2.2	Einfluss der Packungsdichte auf die Gasdurchlässigkeit der Diffusionsbarriere.....	45
3.2.3	Perowskitschichten aus Feinkorn/Grobkorn-Pulvermischungen	46

3.2.4	Verdichtung der Perowskitschichten durch Zusatz von Sinteradditiven	49
3.2.5	Zusammenfassung	50
3.3	Herstellung und Charakterisierung der O ₂ -Sensoren.....	51
3.3.1	Herstellung der O ₂ -Sensoren	51
3.3.2	Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung.....	52
3.3.3	Optimierung des Sensors	57
3.3.4	Zusammenfassung	59
3.4	Sensor-Herstellung und Integration.....	59
3.5	Zusammenfassung	60
4	Veröffentlichungen	61
4.1	Vorträge	61
4.2	Messen.....	61
	Literatur	62

1 pH-Sensor

1.1 Einleitung und Aufgabenstellung

Die Erfassung von chemisch-physikalischen Parametern als Vitalparameter in der Medizin oder als Qualitätskenngrößen in der Lebensmitteltechnik auf der Grundlage von physikalischen und chemischen Sensoren gewinnt zunehmend an Bedeutung. Die Kontrolle und Regelung von Prozessparametern erfordert Sensoren, die hinsichtlich ihrer Miniaturisierung und mechanischen Robustheit einsetzbar sind. Dies gilt insbesondere auch für die Überprüfung des pH-Werts. Die konventionelle pH-Elektrode genügt heute nicht mehr den hohen Anforderungen vieler biotechnologischer und großtechnischer Prozesse. Besonders für die Lebensmittelüberwachung besteht ein dringender Entwicklungsbedarf und ein hohes Marktinteresse an einem miniaturisierten pH-Sensor. Seit einiger Zeit ist man daher an der Entwicklung geeigneter Festkörperelektroden mit entsprechenden sensitiven Schichten interessiert. So haben verschiedene Arbeitsgruppen um Afromowitz et al. [1], Parr et al. [2], Belford et al. [3], Wilson et al. [4] und Liu et al. [5] funktionsfähige pH-Elektroden in Dickschichttechnologie auf keramischen Substratmaterialien, wie z. B. Forsterit und Aluminiumoxid realisiert, die jedoch aufgrund der geringen Lebensdauer, geringen Potentialstabilität und sehr geringen Ausbeute für den industriellen Einsatz nicht geeignet sind.

Am IKTS wurden Dickschicht-pH-Elektroden auf einer Stahlkeramik entwickelt [6-8]. Diese Elektroden können mit hoher Zuverlässigkeit und Reproduzierbarkeit hergestellt werden. Der thermische Ausdehnungskoeffizient (TEC) des Stahles liegt über dem der pH-Schicht und damit wurde die Rissanfälligkeit der Schichten, die bei den vorherigen Entwicklungen die häufigste Ausfallursache war, drastisch herabgesetzt.

Da der Einsatz von Stahl vor allem in der Medizin- und Lebensmitteltechnik problematisch sein kann, sollten diese Ergebnisse auf eine in ihrem thermischen Verhalten geeignete Keramik übertragen werden.

Ziel des Vorhabens war es daher, einen pH-Sensor in Dickschichttechnik auf einem keramischen Substrat für zahlreiche Untersuchungen und zur Prozesskontrolle in der Medizin-, Lebensmittel- und Umwelttechnik zu entwickeln. Die Entwicklung einer solchen pH-Elektrode schließt die einer entsprechenden miniaturisierten Referenzelektrode ein.

1.2 pH-Elektrode

1.2.1 Anforderungen an das Keramiksubstrat

Die TEC's einiger in der Dickschicht üblicher Weise verwendeten Keramiken sind in Tab. 1 im Vergleich zu einem pH-selektiven Glas A aufgeführt. Wegen der deutlich geringeren TEC-Werte der Substrate gegenüber dem des Glases A gerät dieses beim Einbrand unter Zugspannung und die gebrannten Schichten sind rissig.

Tab. 1: Thermische Ausdehnungskoeffizienten

pH-Glas	TEC (200...400°C) / $10^{-6}K^{-1}$	Substrat	TEC (200...400°C) / $10^{-6}K^{-1}$
A	11,1...11,9	Al_2O_3	6,2...7,4
		Mg_2SiO_4	8,8...9,5
		ZrO_2	9,8...11,7

Deshalb musste ein Keramiksubstrat gefunden werden, dessen thermisches Dehnungsverhalten etwas oberhalb dem des pH-Glases liegt, damit letzteres unter Druckspannung gerät (Abb. 1).

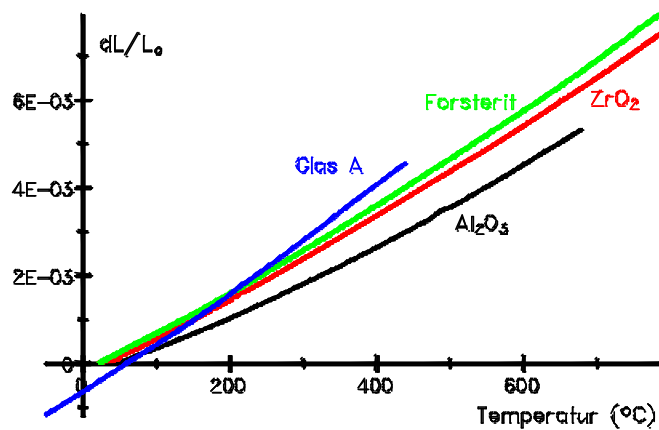


Abb. 1: Thermisches Dehnungsverhalten von pH-selektiven Glas A, Forsterit, ZrO_2 und Al_2O_3

Weitere Auswahlkriterien für die Keramik sind:

- Chemische Stabilität (pH = 2...12, T = -30...130°C)
- Thermische Stabilität (T = 850°C, Luft)

1.2.2 Auswahl des Keramiksubstrates

In Tab. 2 sind die TEC-Werte geeigneter, mit Dickschichttechnik verarbeitbarer pH-selektiver Gläser denen der auf ihre Einsatzfähigkeit untersuchten Keramiken gegenübergestellt.

Tab. 2: TEC von pH-Gläsern und Dickschichtsubstraten

Ausdehnungskoeffizient		α ($10^{-6}K^{-1}$)			
		50...200°C	50...300°C	50...400°C	50...500°C
pH-Glas	G425	10,74	10,75	10,35	10,18
	G435	9,26	9,16	8,45	8,78
	G436	9,02	8,90	8,31	7,94
	G466	11,30	11,16	10,06	11,79
	G469	9,15	9,06	8,37	9,15
Keramik	ZrO ₂ (Y) (HITK)	9,66	9,65	9,36	9,34
	ZrO ₂ (Mg) (HITK)	6,4 (KG2, MG2, MG3)			
	Mg ₂ SiO ₄	8,87	9,24	9,55	9,79
	ZrO ₂ (Kerafol)	8,60	8,96	9,20	9,40

Danach sollten die Gläser G435, G436 und G469 auf ZrO₂(Y) (HITK-Keramik), Forsterit (Mg₂SiO₄) und ZrO₂(Kerafol) rissfreie Schichten bilden.

Der Ausdehnungskoeffizient der vom HITK zur Verfügung gestellten Mg-stabilisierten ZrO₂-Substrate KG2, MG2 und MG3 ist mit $6,4 \times 10^{-6} K^{-1}$ zu klein.

1.2.3 pH-Elektroden auf ZrO₂(Y) und Forsterit

Das Layout und die Druckfolge zur Herstellung von pH-Elektroden auf Keramiksubstraten sind in Abb. 2 dargestellt.

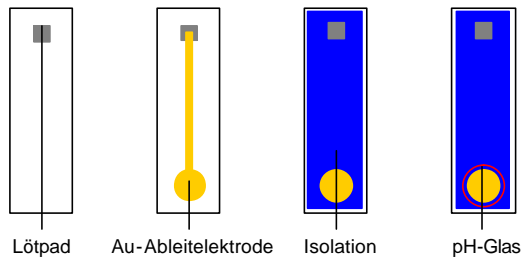


Abb. 2: Layout und Druckfolge von pH-Elektroden auf Keramiksubstraten

Tab. 3 gibt eine Übersicht der hergestellten Elektroden. Neben den thermomechanischen Eigenschaften beeinflussen offensichtlich noch andere Faktoren, wie Wechselwirkungen mit der Keramik oder den Glasbestandteilen der Au-Schicht, den Spannungszustand der Glasschicht. Die Glasschichten G436 und G469 auf ZrO_2 (Y) sollten entsprechend der TEC's unter Druckspannung stehen und damit rissfrei sein. Dem Glas G425 wurde Cordierit ($Mg_2Al_3[AlSi_5O_{18}]$), das einen sehr kleinen TEC hat, in unterschiedlichen Mengen beigemischt. So konnte ein Gradientenaufbau des thermischen Ausdehnungskoeffizienten in den Glasschichten und damit eine stufenweise Anpassung an den TEC von ZrO_2 (Y) erreicht werden.

Tab. 3: pH-Elektroden

pH-Glas	Substrat	Serie	Beobachtung
G435	ZrO_2 (Y)	SE51	Keine Risse
G436	ZrO_2 (Y)		Risse
G469	ZrO_2 (Y)		Risse
G425/Cordierit	ZrO_2 (Y)	SE53	Keine Risse
G435	Forsterit	SE50	Keine Risse

Pro Serie wurden 5 Elektroden charakterisiert. Die Untersuchungen zur pH-Empfindlichkeit erfolgten durch regelmäßige Messungen des Elektrodenpotentials gegen eine Ag/AgCl-Referenzelektrode in 4 Standardpuffern: 1,68 pH; 4,01 pH; 6,86 pH und 9,18 pH. Die Potentialmessungen sind an einem hochohmigen Elektrometer durchgeführt worden. Die Widerstände der pH-Elektroden wurden mittels Impedanzspektroskopie bestimmt. Funktionsfähige, rissfreie pH-Elektroden besitzen Impedanzen von ca. $2 \times 10^9 \Omega$.

Die Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung sind in Tab. 4 zusammengefasst. Vergleichend sind die Ergebnisse von pH-Elektroden auf Stahlkeramik angegeben.

Tab. 4: Vergleich Dickschicht-pH-Elektroden auf Keramik bzw. Stahlkeramik

pH-Glas	G435 (SE50)	G435 (SE51)	G425 / Cordierit (SE53)	G425
Substrat	Forsterit	ZrO ₂	ZrO ₂	Stahlkeramik
Selektivität	> 55 mV/pH	> 53 mV/pH	> 54 mV/pH	> 56 mV/pH
Ausbeute	80%	80%	80%	80%
Einstellzeit	= 8 s	= 8 s	= 8 s	= 8 s
?U ₀	= 2 mV/d (= 0,04 pH/d)	= 2 mV/d (= 0,04 pH/d)	= 2 mV/d (= 0,04 pH/d)	= 1 mV/d (= 0,02 pH/d)
Impedanz	~ 2 x 10 ⁹ ?	~ 2 x 10 ⁹ ?	~ 2 x 10 ⁹ ?	~ 2 x 10 ⁹ ?
Rissanfälligkeit	20. Wo: 3 Elektr. gerissen	bis 25. Wo rissfrei	bis 20. Wo rissfrei	bis > 25. Wo rissfrei
Lebensdauer	5 Monate	6 Monate	5 Monate	6 Monate

In der Serie G435 auf Forsterit (SE50) waren alle Elektroden eine Woche rissfrei. Nach einer Wässerungszeit von 2 Wochen war eine Elektrode über der Isolation gerissen. Nach 20 Wochen wurden an zwei weiteren Elektroden ein Riss in der Glasschicht über der Isolation beobachtet. Da die Risse nicht über der Ableitung sondern über der Isolation verlaufen, sind diese Elektroden nach wie vor pH-selektiv. Die pH-Elektroden mit G435 (SE51) bzw. G425/Cordierit (SE53) auf dem ZrO₂-Substrat sind nach 20 Wochen noch rissfrei und pH-selektiv.

Die Lebensdauer der Elektroden aller drei Serien betrug mindestens 5 Monate. Die Elektroden wiesen eine pH-Sensitivität von 53 ... 58 mV/pH auf (Abb. 3). Diese Werte liegen im Bereich der pH-Selektivitäten von Dickschichtelektroden auf Stahl (SE7) und konventionellen Glasmembranelektroden (GME III).

Die Elektroden aller Serien sprechen schnell auf pH-Wertänderungen an (Abb. 4). Die Ansprechzeit der Elektroden beträgt im pH-Bereich von 1 – 9 pH ≤ 8 s.

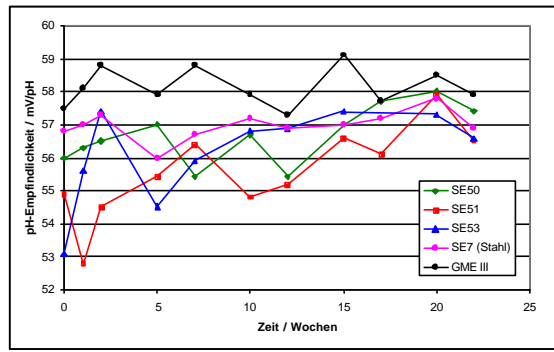


Abb. 3: Zeitliche Änderung der pH-Empfindlichkeit bei 25°C

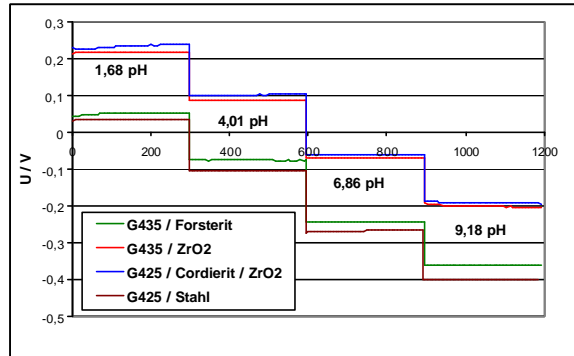


Abb. 4: Ansprechverhalten der pH-Elektroden bei 25°C

Im Alkalischen (pH = 9,18) wurde bei den Gläsern G435 und G425/Cordierit der Alkalifehler beobachtet. In Abb. 5 sind jeweils die U-pH-Kennlinien einer Elektrode jeder Keramikserie dargestellt. Im Vergleich dazu ist der Verlauf nach NERNST abgebildet. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Steilheit der Kennlinien im Puffer pH = 9,18 abnimmt. Aufgrund des Alkalifehlers werden zu hohe Spannungen gemessen. Die Größe des Alkalifehlers ist für die Gläser G435 (SE50,51) und G425/Cordierit (SE53) vergleichbar. Er führt zu einer mittleren Abweichung von $\leq 0,3$ pH bei pH = 9,18. Die Alkalifehler des Glases G425 (SE7) und der konventionellen Glasmembranelektrode (GME) sind mit denen vergleichbar.

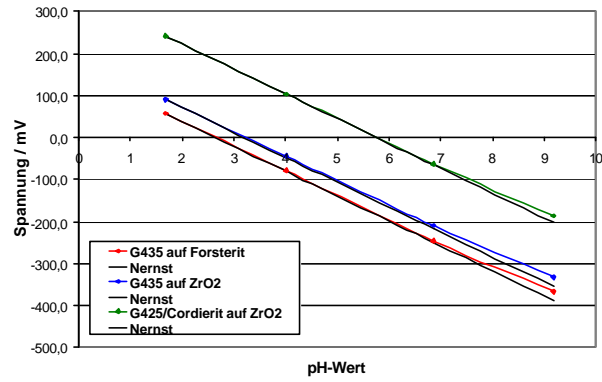


Abb. 5: U-pH-Kennlinien

Die zeitliche Änderung der Offset-Spannung (U_0 -Potential) der Dickschichtelektroden auf Keramik ist im Vergleich zu der von Dickschichtelektroden auf Stahl (SE7) und der von Glasmembranelektroden (GME) in Abb. 6 dargestellt. Die größte U_0 -Drift wiesen die Elektroden mit G435 auf ZrO_2 (SE51) auf. Das Driften der U_0 -Spannung wird durch regelmäßiges Kalibrieren der Elektroden kompensiert.

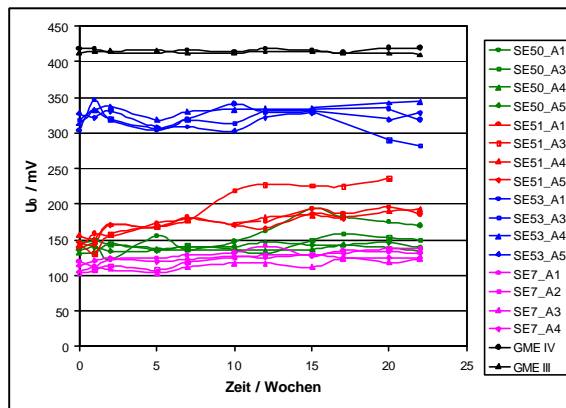


Abb. 6: Zeitliche Änderung der U_0 -Spannung bei 25°C

1.2.4 Dampfsterilisation

Der Einsatz von pH-Sensoren in der Medizin erfordert deren Sterilisierbarkeit bei 130°C. Die Dampfsterilisation erfolgte 20 min bei 130°C und 1,7 bar Wasserdampf. Zum Einsatz kamen pH-Elektroden mit G425-Glasschichten auf Stahlsubstraten, welche im Verlauf der Untersuchungen trocken bzw. in Wasser gelagert worden sind. Die Ergebnisse sind in Tab. 5 zusammengefasst.

Tab. 5: Dampfsterilisation von pH-Elektroden

Lagerung	pH-Empfindlichkeit / (mV/pH) ⁽¹⁾	
trocken (SE 26)	nach 1 d	56,3...60,1
	nach 1 Wo	58,7...59,7
	nach 2 Wo nach Dampfsterilisation	55,6...69,6 Messg. direkt nach Steril.
	1 Elektrode ausgefallen	
	nach 5 Wo	54,5...56,5
	nach 9 Wo	53,3...56,1
	nach 22 Wo vor Dampfsterilisation	56,4...57,9
nach Dampfsterilisation	51,2...57,1 Messg. 12 h nach Steril.	
deion. Wasser (SE 27)	nach 1 d	56,5...57,4
	nach 1 Wo	56,3...56,9
	nach 2 Wo nach Dampfsterilisation	53,5...58,2 Messg. direkt nach Steril.
	nach 5 Wo	55,6...58,2
	nach 9 Wo	55,4...56,6
	nach 22 Wo vor Dampfsterilisation	52,2...57,8
	nach Dampfsterilisation	43,1...56,8 Messg. 12 h nach Steril.

⁽¹⁾Potentialmessungen gegen Ag/AgCl-Referenzelektrode in 4 Standardpufferlösungen (pH = 1,68...9,18)

Die Messungen zeigen, dass die pH-Elektroden nach der Dampfsterilisation prinzipiell funktionsfähig sind. Es kommt nicht zur Rissbildung in den Glasschichten. Sowohl für die trocken als auch nass gelagerten Elektroden werden nach zwei Wochen direkt im Anschluss an die Dampfsterilisation pH-Empfindlichkeiten > 90% des NERNST-Faktors gemessen. Bei einer 12 h-Lagerung der Elektroden zwischen Sterilisation und elektrochemischer Charakterisierung fällt die pH-Selektivität etwas ab. Generell wird durch die Dampfsterilisation eine größere Schwankung der pH-Empfindlichkeiten verursacht.

1.2.5 pH-Elektroden mit Li₂O-haltigen pH-Elektroden mit Li₂O-haltigen

1.2.5.1 Li₂O-Gläser

Lithiumhaltige pH-Gläser weisen gegenüber natriumhaltigen pH-Gläsern einen geringeren Alkalifehler auf und sind bei höheren Temperaturen einsetzbar. Jedoch über Glasschmelzen ($T > 1000^{\circ}\text{C}$) gewonnene und aufgemahlene Li₂O-haltige Gläser neigen beim erneuten Erhitzen (Einbrand der Glaspaste) zur starken Kristallisation und sind deshalb nicht als pH-selektive Gläser in Dickschicht-Elektroden einsetzbar [9].

Obwohl im System Li₂O-CaO-SiO₂ in weiten Zusammensetzungsbereichen Glasbildung erfolgt [10], ist insbesondere beim Tempern der Gläser oberhalb T_g (T_g je nach Zusammensetzung zwischen 450 und 650°C) die Neigung zur Kristallisation von Li-Silikaten hoch [11].

Durch die Verwendung feinkörniger Precursor-Pulver von Li₂O, CaO und SiO₂, dargestellt über ein nicht näher gekennzeichnetes Sol-Gel-Verfahren, sollen entsprechende Dickschichten für pH-Elektroden herstellbar sein. Derartige Dickschicht-pH-Elektroden besitzen eine Empfindlichkeit von ca. 50 mV/pH [5].

Ziel war es daher, durch ein Sol-Gel-Verfahren hochdisperse reaktive Pulver der Einzelkomponenten herzustellen und bezüglich ihres Kristallisationsverhaltens zu charakterisieren. Es wurde erwartet, dass durch die hohe Reaktivität der amorphen Precursor die Herstellung homogener Gläser in einem Temperatur- und Zeitbereich gelingt, in dem die Kristallisation noch nicht stattfindet.

1.2.5.2 Synthese von Precursoren über Sol-Gel-Prozesse

Die reaktiven Einzelkomponenten SiO₂, LiOH·xH₂O und Ca(OH)₂ wurden als hochdisperse lockere Pulver über einen Sol-Gel-ähnlichen Prozess und anschließenden Gefrier Trocknungsprozess hergestellt.

1.2.5.3 „in situ“ Erzeugung von Glasschichten

Aus dem entsprechenden stöchiometrischen Pulvergemenge der Einzelkomponenten SiO₂, LiOH·xH₂O und Ca(OH)₂ wurde eine siebdruckfähige Paste präpariert. An den siebgedruckten Schichten ist der Einfluss der Brennparameter auf die intermediäre Kristallisation von Silikaten während des Brennprozesses untersucht worden.

Bei Einbrenntemperaturen von 900, 925 und 950°C sind die gebrannten Schichten auf Al₂O₃ zum Teil glasig. Sie weisen jedoch eine deutliche Silikatkrystallisation auf (Abb. 7). Der Einbrand bei 975°C führt zu einer glasigen Schicht mit einem geringen Anteil kristalliner Li-Silikate.

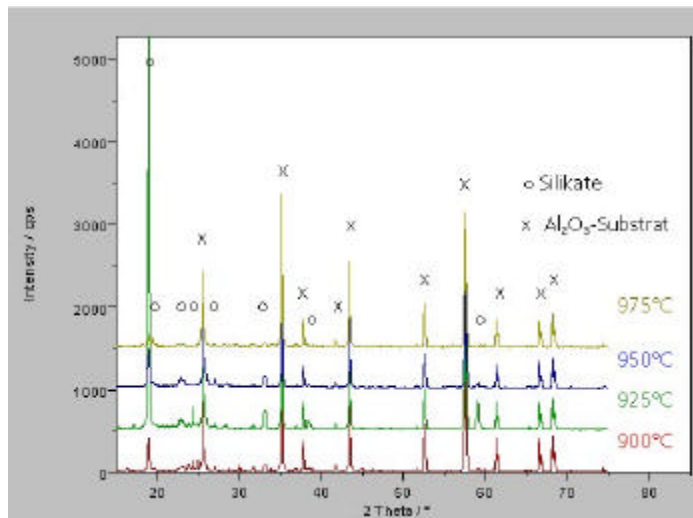


Abb. 7: Röntgendiffraktogramme von bei unterschiedlichen Temperaturen gebrannten Li₂O-haltigen Schichten

Im Folgenden wurde der Einfluss der Aufheiz- und Abkühlraten sowie der Haltezeiten bei 975°C auf die Kristallisation der Silikate untersucht. Das Röntgendiffraktogramm (Abb. 8) der bei 975°C 30 min gebrannten und mit 50 K/min abgekühlten Schicht zeigt einen für amorphe Proben charakteristischen „Glasbuckel“. Die Silikatbildung lässt sich mit diesen Brennparametern nicht vollständig unterdrücken, ist aber im Vergleich zur anderen Probe deutlich geringer.

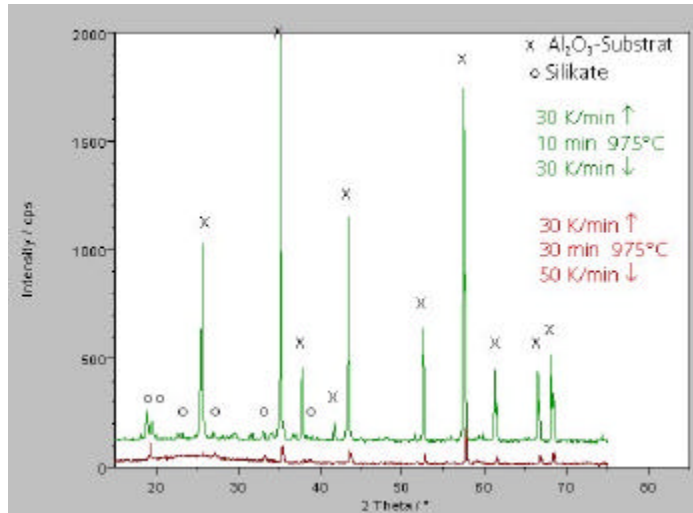


Abb. 8: Röntgendiffraktogramme von bei 975°C mit unterschiedlichen Haltezeiten und Abkühlraten gebrannten Li₂O-haltigen Schichten

1.2.5.4 pH-Elektroden mit Li₂O-Glasschichten

Ausgehend von den Untersuchungen zur „in situ“ Erzeugung von nicht kristallisierenden Li₂O-Gläsern aus angepassten Precursoren sind pH-Elektroden mit pH-sensitivem Li₂O-Glas auf ZrO₂(Y)-Substraten aufgebaut worden.

Die Eigenschaften dieser Elektroden wurden ebenfalls mittels Potentialmessungen in vier Standardpuffern bei 25°C bestimmt. Die Elektroden wiesen während des gesamten Untersuchungszeitraumes keine Risse in den Li₂O-haltigen Glasschichten auf.

Abb. 9 zeigt das Ansprechverhalten einer Elektrode, dass für alle pH-Elektroden mit Li₂O-Glasschichten repräsentativ ist. Im Vergleich zu pH-Elektroden mit Na₂O-Glasschichten besitzen die Elektroden mit Li₂O-haltigen Gläsern im pH-Bereich von 1 – 9 pH signifikant höhere Ansprechzeiten ($t_{90} = 5$ min).

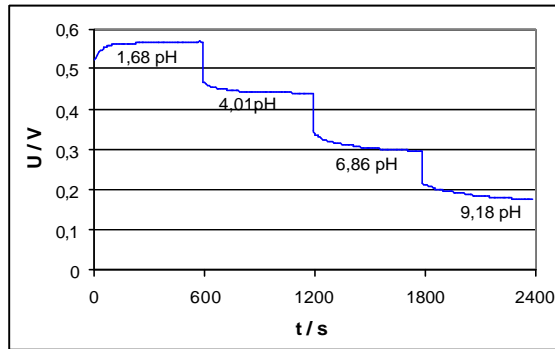


Abb. 9: Ansprechverhalten bei 25°C

In Abb. 10 ist eine der bei 25°C aufgenommenen Elektrodenkennlinien dargestellt. Die pH-Elektroden mit Li_2O -Glasschichten haben eine pH-Empfindlichkeit von ca. 47 ... 54 mV/pH.

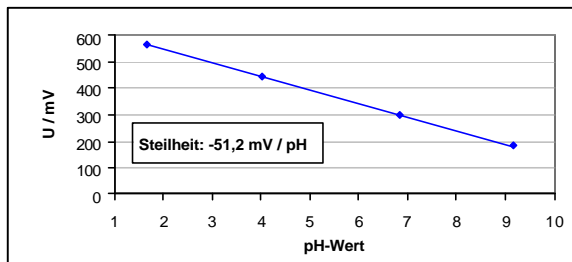


Abb. 10: Kennlinie bei 25°C

1.2.6 Zusammenfassung

- Unter Verwendung der pH-selektiven Gläser G435 bzw. G425/Cordierit sind funktionsfähige Dickschicht-pH-Elektroden auf $ZrO_2(Y)$ - und Forsterit-Substraten aufgebaut worden. Die Elektroden aller Serien sprechen schnell auf pH-Wertänderungen an. Im pH-Bereich von 1 – 9 pH ist $t_{90} \leq 8$ s.
- Die pH-Empfindlichkeiten (mV/pH) der Elektroden aller Serien liegen im Bereich der pH-Selektivitäten von Dickschichtelektroden auf Stahl und konventionellen Glasmembranelektroden (> 90% des NERNST-Faktors).
- Die Elektroden auf Keramiksubstraten weisen eine Streuung des U_0 -Potentials von = 2 mV / d auf. Dies entspricht einer Änderung von = 0,04 pH/d.
- Die Größe des Alkalifehlers von = 0,3 pH ist für die Gläser G435 und G425/Cordierit vergleichbar.
- Die Lebensdauer der Elektroden beträgt mindestens 5 Monate.
- Die Sterilisierung der pH-Elektroden bei 130°C ist möglich.
- Unter Verwendung von über Sol-Gel-Prozesse hergestellten reaktiven Precursoren wurden Elektroden mit pH-sensitiven Li_2O -Glasschichten auf $ZrO_2(Y)$ -Substraten aufgebaut. Diese besitzen pH-Empfindlichkeiten von 47 ... 54 mV/pH.

1.3 Referenzelektrode

1.3.1 Ag/AgCl/NaCl_{ges.}-Elektroden

1.3.1.1 Aufbau

Referenzelektroden sind auf der Grundlage des Systems Metall / Metallsalz / Elektrolyt aufgebaut. Im Siebdruck wurde das System Silber / Silberchlorid / immobilisiertes lösliches Chlorid realisiert. Der prinzipielle Schichtaufbau der Referenzelektrode ist in Abb. 11 schematisch dargestellt.

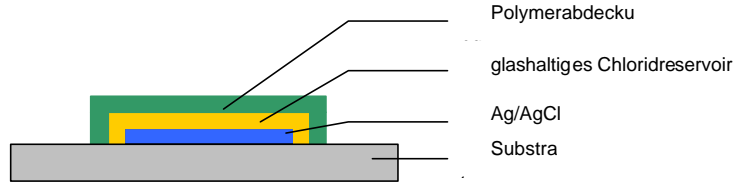


Abb. 11: Aufbau der Dickschichtreferenzelektrode

Um das System Ag/AgCl/Cl⁻_{sa} auf dem Substrat mittels Siebdruck erzeugen zu können, musste eine Ag/AgCl-Paste entwickelt werden. Das Ionenreservoir (Cl⁻) enthielt neben dem Metallsalz zusätzlich ein Glas. Die Glasmatrix bewirkt zum einen die Stabilisierung der Salzsicht und zum anderen die Immobilisierung der Ionen und damit ein funktionsfähiges Ionenreservoir. Die Polymerabdeckung ist wasserdurchlässig und ermöglicht die Elektrolytverbindung.

1.3.1.2 Elektrochemische Charakterisierung

Es wurden Ag/AgCl/NaCl-Referenzelektroden in Dickschichttechnik mit einem glashaltigem Chloridreservoir auf Al₂O₃-Substraten aufgebaut, wobei Chloridreservoirs von 3, 6 und 9 mm³ realisiert worden sind. Diese Referenzelektroden wurden Langzeituntersuchungen in 0,1 N KCl unterworfen, um Aussagen zur Lebensdauer und Potentialdrift in Abhängigkeit von der Größe des Chloridreservoirs zu erhalten (Tab. 6).

Der gegenüber einer kommerziellen Ag/AgCl/KCl-Elektrode gemessene Potential-Zeit-Verlauf in 0,1 N KCl ist in Abb. 12 dargestellt.

Tab. 6: Eigenschaften von Ag/AgCl/NaCl-Referenzelektroden in 0,1 N KCl
S–separater Schichteneinbrand, G–gemeinsamer Schichteneinbrand

Reservoir (mm ³)	Lebensdauer (h)	Drift (mV/h)
3	130	-0,03
6 (S)	400	0,004
6 (G)	320	0,03
9 (S)	720	0,03
9 (G)	240	0,04

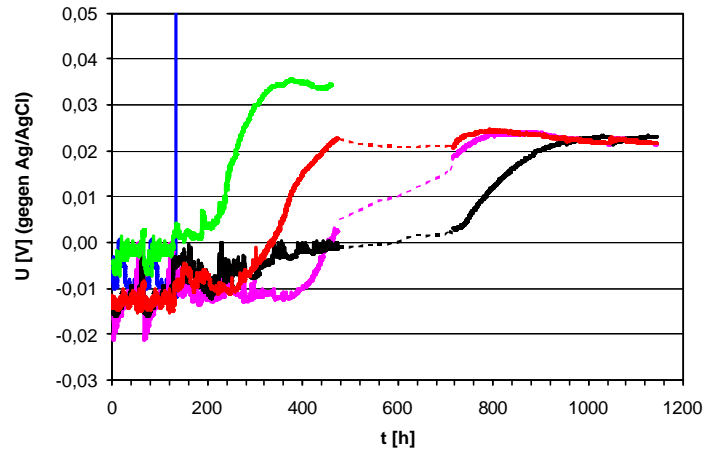


Abb. 12: Potential-Zeit-Verlauf von Ag/AgCl/NaCl-Referenzelektroden in 0,1 N KCl

Wie zu erwarten, besitzt die Elektrode mit dem kleinsten Chloridreservoir von 3 mm³ die geringste Lebensdauer. Die größte Lebensdauer hat die Elektrode mit 9 mm³ Chloridreservoir, bei der die glashaltigen NaCl-Schichten separat eingebrannt worden sind. Diese Elektrode ist bis zu 720 Stunden mit einer geringen Potentialänderung funktionsfähig. Die Potentialdrift beträgt für diesen Zeitraum 0,03 mV/h. Dies würde bei einem 10-stündigen Einsatz der Elektrode pro Arbeitstag (5 Arbeitstage/Woche) zu einer Einsatzdauer von ca. 14 Wochen führen. Die dabei pro Arbeitstag auftretende Potentialänderung von 0,3 mV würde einer pH-Änderung von 0,005 entsprechen. Damit ist bei täglicher Kalibrierung ein ganztägiger Messeinsatz möglich.

Die Ag/AgCl/NaCl-Referenzelektroden zeigen keine Chloridionenempfindlichkeit.

1.3.1.3 Einfluss der Brennbedingungen

Zur Herstellung von pH-Sensoren auf Stahl-Keramik-Substraten soll die pH-Elektrode auf der Vorderseite und die Referenzelektrode auf der Rückseite aufgebaut werden. Dafür sind die Schichtfolgen so zu wählen, dass die Schichten in der Reihenfolge ihrer Brenntemperaturen (hohe Temperatur → niedrige Temperatur) gedruckt werden. Das bedeutet, dass die pH-Elektrode (Brenntemperatur: 650°C) noch weitere 3 Brennschritte für das Einbrennen des Chloridreservoirs bei 400°C durchläuft. Entsprechende Untersuchungen haben gezeigt, dass dabei die pH-Selektivität bei mehr als 50% der pH-Elektroden verloren geht.

Es wurden deshalb Untersuchungen zur Reduzierung der Brennschritte bei der Herstellung der Referenzelektroden auf Stahl-Keramik-Substraten durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Abb. 13 dargestellt.

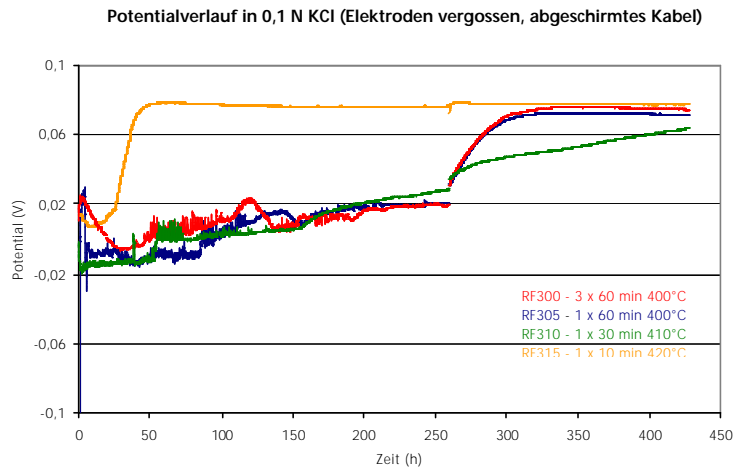


Abb. 13: Potential-Zeit-Verlauf von Referenzelektroden, deren Chloridreservoir unter unterschiedlichen Bedingungen gebrannt worden

Die Referenzelektroden RF300, RF305 und RF310 zeigen ein ähnliches Verhalten. Das Potential steigt langsam auf ca. 20 mV über einen Zeitraum von 250 h, danach erfolgt ein schneller Anstieg auf ca. 80 mV. Bei der Referenzelektrode RF315 steigt das Potential bereits nach ca. 20 h sehr stark an. Das starke Ansteigen des Potentials auf 80 mV bedeutet den Verbrauch des Chloridreservoirs.

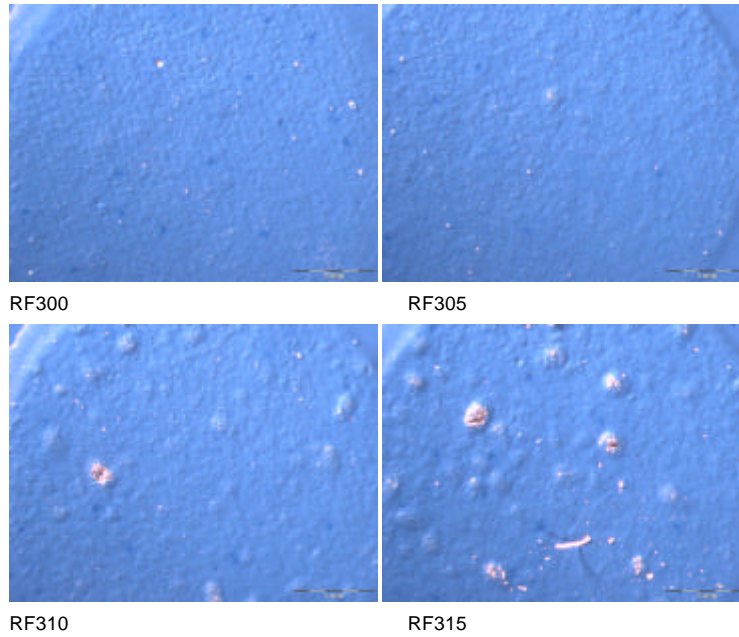


Abb. 14: Oberflächen der Referenzelektroden

Abb. 14 zeigt die Oberflächen der Referenzelektroden. Man erkennt, dass mit steigender Brenntemperatur sich Blasen bilden und die NaCl-Schicht (Chloridreservoir) die Abdeckung aufbricht, was eine schnelle Auslaugung des Chloridreservoirs (RF315) zur Folge hat. Die Probe RF305 zeigt, dass bei vergleichbarer Lebensdauer die Brennzeit für das Chloridreservoir um den Faktor 6 herabgesetzt werden kann.

1.3.1.4 Zusammenfassung

- Die Vergrößerung des Chloridreservoirs bewirkt eine deutlich längere Lebensdauer der Referenzelektroden (~700h).
- Die Reduzierung der Brennzeit des Chloridreservoirs führt zu einer vergleichbaren Lebensdauer der Referenzelektroden.

2 CO₂-Festelektrolytsensor

2.1 Einleitung und Aufgabenstellung

Gassensoren zur Messung der Partialdrücke einer Vielzahl von Gasspezies gewinnen zunehmend an Bedeutung auf den verschiedensten Anwendungsgebieten wie z. B. Prozesskontrolle und Umweltmonitoring. Seit über 20 Jahren ist man daher an der Entwicklung von zuverlässigen, billigen und kompakten CO₂-Sensoren interessiert.

Unter den Sensoren, die eine Änderung ihrer elektrischen Eigenschaften in Gegenwart von Gasspezies erzeugen, zeichnen sich besonders Festelektrolytsensoren aus. Festelektrolytsensoren sind auf Festionenleitern basierende elektrochemische Zellen, die folgende Vorteile aufweisen [12]:

Der zu messende Gaspartialdruck ist direkt in ein elektrisches Signal umwandelbar.

- Das elektrische Signal (Strom, Spannung) ist leicht und mit hoher Präzision messbar.
- Das Messsignal ist für eine Gasspezies selektiv.

Potentiometrisch arbeitende Sensoren besitzen den zusätzlichen Vorteil, dass ihr Messsignal (Spannung) unabhängig von der Sensordimension ist und sie damit die Miniaturisierung des Sensors z. B. mittels Dickschichttechnik ermöglichen.

Herkömmlicherweise werden die Sensoren anhand der Tablettentechnik hergestellt. Die Elektroden und der Festelektrolyt werden dabei als Tabletten aneinander gefügt. Das Siebdruckverfahren ermöglicht jedoch Sensoren mit einfachen Strukturen reproduzierbar und kostengünstiger herzustellen. Trotz der Fortschritte bei der Entwicklung von planaren Dickschicht-CO₂-Sensoren [13-16] sind noch keine zuverlässig arbeitenden potentiometrischen Sensoren kommerziell erhältlich. Gründe dafür sind die nicht gegebene Langzeitstabilität und technologische Schwierigkeiten.

Ziel des Vorhabens war es, einen Festelektrolytsensor zur Messung von CO₂ in Gasen in Dickschichttechnik zu entwickeln, dessen zukünftige Einsatzgebiete das Atemgasmonitoring und die Raumluftüberwachung sind. Den Ausgangspunkt für die Arbeiten bildete der kommerziell erhältliche Festelektrolytsensor der Firma Zirox, welcher bisher mit der Tablettentechnik hergestellt wird (Abb. 15).

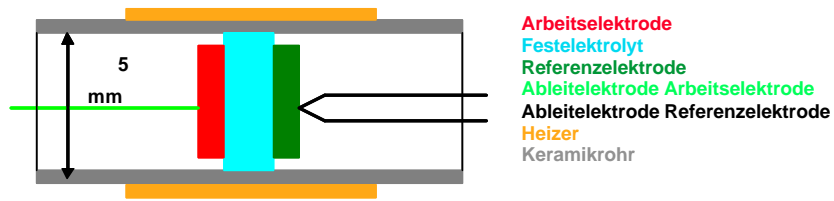


Abb. 15: Festelektrolytsensor in Tablettentechnik der Firma Zirox

2.2 Aufbau und Funktionsweise des Dickschicht-CO₂-Festelektrolytsensors

Ein potentiometrischer Dickschicht-CO₂-Festelektrolytsensor wurde durch die Kombination eines Na⁺-Ionenleiters mit einer Messelektrode, bestehend aus einer festen, gassensitiven Na₂CO₃-Schicht und einer Referenzelektrode aus SiO₂-Na₂Si₂O₅ entwickelt. Der Aufbau des planaren Sensors ist in Abb. 16 dargestellt.



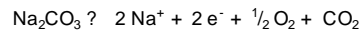
Abb. 16: planarer Dickschicht-CO₂-Festelektrolytsensor

Die Funktionsschichten der Arbeits- und Referenzelektrode werden über Goldschichten auf ein Al₂O₃-Substrat, welches mit dem Festelektrolyten beschichtet ist, siebgedruckt. Die CO₂-empfindliche Arbeitslektrode besteht aus einem Na₂CO₃-Au-Gemenge, die Referenzelektrode aus SiO₂-Na₂Si₂O₅ und Gold. Eine Glasbarriere verhindert das Kriechen des Carbonates von der Arbeitslektrode über die Substratoberfläche zur Referenzelektrode. Die Au-Ableitungslektroden werden für die elektrochemische Charakterisierung mit Golddrähten kontaktiert.

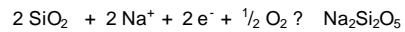
Die Sensorzelle kann wie folgt beschrieben werden:

Au, CO₂, O₂ | Na₂CO₃ | Na-β/β''-alumina | SiO₂, Na₂Si₂O₅ | O₂, Au.

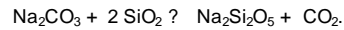
An der Anodenseite (Messelektrode) der Zelle findet die Elektrodenreaktion:



statt, während an der Kathodenseite (Referenzelektrode) die Elektrodenreaktion:



ist. Die Gesamtzellreaktion, welche frei von jedem Q-Einfluss ist, kann durch folgende Gleichung beschrieben werden:



Die Zellspannung hängt damit nur vom CO₂-Partialdruck und der Temperatur ab:

$$U = U^0 + RT/zF \ln p_{\text{CO}_2}$$

2.3 Festelektrolyt

Einer der populärsten Na⁺-Ionenleiter ist Natrium-β-Aluminiumoxid mit der Zusammensetzung Na₂O·n Al₂O₃, in der n Werte von fünf bis elf annehmen kann. β-Aluminiumoxid existiert in zwei Modifikationen: die β-Phase mit dem niedrigeren Na-Anteil (n = 8 ... 11, z.B. Na₂Al₂₂O₃₄) und die β''-Phase mit dem größeren Na-Anteil (n = 5 ... 7, z. B. Na₂Al₁₀O₁₆). Die Ionenleitfähigkeit der β''-Phase ist um ein Vielfaches höher als die der β-Phase, jedoch ist Na-β''-Aluminiumoxid im System Na₂O-Al₂O₃ ohne Zusätze nicht sehr stabil. Durch Dotieren mit MgO kann die β''-Phase stabilisiert und ihr Anteil relativ zur β-Phase erhöht werden [17]. Deshalb wurde ein Na-β''-Aluminiumoxid der Zusammensetzung Na_{1,67}Mg_{0,67}Al_{10,33}O₁₇ als Festelektrolyt verwendet.

Zur Herstellung des Festelektrolyten ist ein 99 %iges Al₂O₃-Substrat mit einem entsprechenden stöchiometrischen Na₂CO₃-MgCO₃-Al₂O₃-Gemenge bei 1350°C beschichtet worden. Als Ergebnis wurde eine 25 bis 30 μm dicke Na⁺-Diffusionsschicht erhalten. Diese Schicht ist mittels Rasterelektronenmikroskopie und Impedanz-spektroskopie charakterisiert worden. Abb. 17 zeigt die REM-Bilder der Bruchflächen eines reinen Al₂O₃-Substrates im Vergleich zu einem mit Na-β/β''-Aluminiumoxid beschichteten Al₂O₃-Substrat. Es ist deutlich der Unterschied der Schichtmorphologie des reinen Al₂O₃ gegenüber der des Na-β/β''-Aluminiumoxids zu sehen. Sowohl die Röntgendiffraktometrie als auch die EDX-Analyse der Na⁺-Diffusionsschicht zeigten, dass die β-Phase gegenüber der β''-Phase einen höheren Anteil besitzt.

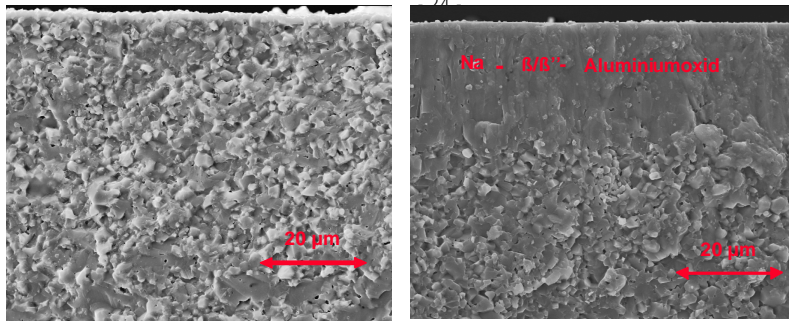


Abb. 17: REM-Bilder eines reinen Al_2O_3 -Substrates im Vergleich zu einem mit Na- β/β'' -Aluminiumoxid beschichteten Al_2O_3 -Substrat

Die Ionenleitfähigkeit der Na- β/β'' -Aluminiumoxidschichten ist aus den bei Temperaturen von 400, 450, 500 und 550°C gemessenen Impedanzspektren ermittelt worden. Anhand der Hochfrequenzimpedanz und der Dicke der Na- β/β'' -Aluminium-oxidschicht wurde die Leitfähigkeit des Festelektrolyten für die jeweilige Temperatur berechnet. Die Temperaturabhängigkeit der Ionenleitfähigkeit beschichteter Al_2O_3 -Substrate ist in Abb. 18 dargestellt.

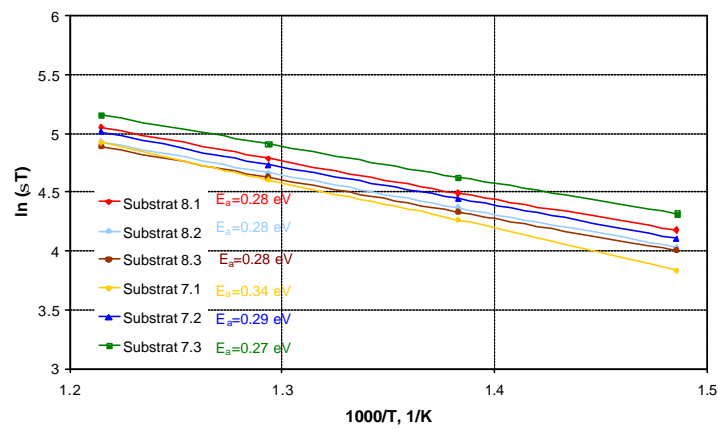


Abb. 18: Ionenleitfähigkeit von Na- β/β'' -Aluminiumoxidschichten auf Al_2O_3 -Substraten

Die durch Beschichten erzeugten Na- β -Aluminiumoxide besitzen bei 500°C eine Leitfähigkeit von 0,13 - 0,17 S / cm. Die Aktivierungsenergien betragen 0,27 – 0,34 eV. Die Streuung der Werte wird verursacht, weil über das Beschichtungsverfahren kein einheitliches Verhältnis der β -Phase zur β'' -Phase erhalten wird, sondern der relative Phasenanteil der sich bildenden Na- β -Aluminiumoxide gering variiert. In sich sind die Werte jedoch konsistent und reproduzierbar.

Wie die nachfolgende elektrochemische Charakterisierung des Sensors zeigte, ist die ermittelte Ionenleitfähigkeit des Na- β / β'' -Aluminiumoxids für die Funktionsfähigkeit des Sensors ausreichend. Mit dem beschriebenen Beschichtungsverfahren wurde ein einsatzfähiger Festelektrolyt erzeugt. Durch das Abschleifen des beschichteten Substrates wird die Haftfestigkeit der siebgedruckten Schichten, insbesondere die der Carbonatelektrode wesentlich erhöht.

2.4 Na₂CO₃/Au-Elektrode

Die CO₂-empfindliche Schicht besteht aus Na₂CO₃ und Gold. Um die Messelektrode in Dickschichttechnik herzustellen, war es erforderlich, eine entsprechende siebdruck-fähige Paste zu präparieren und diese hinsichtlich Goldgehalt, Schichtdicke und Brennbedingungen zu optimieren.

Für eine funktionsfähige Carbonatelektrode müssen leitfähige Au-Pfade für die Potentialableitung vorhanden sein. Zur Ermittlung der notwendigen Au-Konzentration wurden diese und die Brennbedingungen variiert. Dazu sind Na₂CO₃/Au-Schichten mit unterschiedlichen Au-Gehalten hergestellt und charakterisiert worden. Die Charakterisierung der siebgedruckten Schichten erfolgte mittels Widerstandsmessungen und REM. Die Herstellungs- und Brennbedingungen sind so gewählt worden, dass das Na₂CO₃ beim Brennen möglichst nicht aus der Elektrode austritt, die Schicht gut auf dem Festelektrolyten haftet und sich leitfähige Au-Pfade bilden. Wie die Untersuchungen zeigten, findet bei Au-Konzentrationen ≥ 25 Vol.-% und Brenntemperaturen von 680 bzw. 790 °C die Bildung leitfähiger Pfade statt (Abb. 19). Danach weist eine 25 Vol.-% Au - haltige Carbonatschicht eine für die Potentialableitung ausreichende Leitfähigkeit auf.

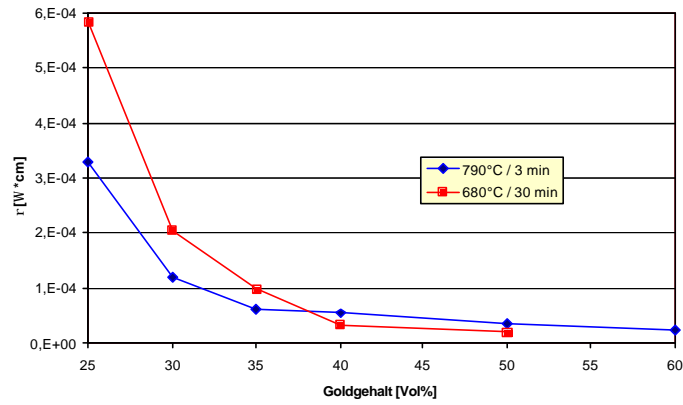


Abb. 19: Spezifischer Widerstand von $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Au}$ -Schichten in Abhängigkeit vom Goldgehalt bei Brenntemperaturen von 680 und 790°C

In Abb. 20 sind die REM-Aufnahmen der Bruchflächen einer getrockneten $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Au}$ -Schicht und einer gebrannten $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Au}$ -Schicht vergleichend dargestellt. In der getrockneten Schicht liegen die Au-Teilchen isoliert vor, während sie in der gebrannten Schicht miteinander versintert sind und damit die Potentialableitung ermöglichen.

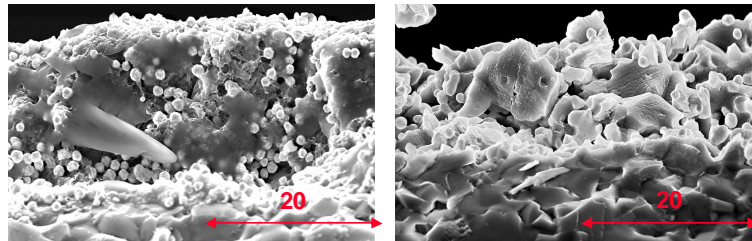


Abb. 20: REM-Bilder einer getrockneten und einer gebrannten $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Au}$ -Schicht

Die gebrannte $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Au}$ -Schicht ist sehr stabil und hat eine hohe Porosität. Durch das Abschleifen der Oberfläche der mit $\text{Na-}\beta/\beta''$ -Aluminiumoxid beschichteten Substrate konnte die Haftfestigkeit der Carbonatelektrode wesentlich erhöht werden.

Die deutlichste Erhöhung der Haftfestigkeit der siebgedruckten $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Au}$ -Schicht konnte jedoch durch die Verringerung der Schichtdicke erzielt werden. Im Vergleich zu Sensoren mit „dicken“ Carbonatschichten, welche sich bei Zyklisierungen bei 600°C im getrockneten Luftstrom teilweise und unter stehender feuchter Luftatmosphäre vollständig ablösen, haften die „dünnen“ Carbonatschichten in jedem Fall fest auf dem Substrat.

Ein weiteres wesentliches Kriterium für Haftfestigkeitsverluste ist Feuchteinfluss. Das für den Aufbau der Carbonatelektrode verwendete kristallwasserfreie Na_2CO_3 ist sehr hygroskopisch. Werden die Sensoren nicht unter Feuchteausschluss gelagert, bindet die Carbonatelektrode Luftfeuchte. Beim Hochfahren der Sensoren auf die Betriebstemperatur wird das Wasser wieder abgegeben. Dies kann zu Rissen in der Carbonatschicht bis hin zur vollständigen Abhebung der Elektrode führen.

Außerdem konnte nachgewiesen werden, dass die Lagerungsbedingungen (trocken, feucht) des Sensors bis zu seiner Inbetriebnahme und der Aufheizprozess (getrockneter Luftstrom, stehende Luft) bis zur Betriebstemperatur einen erheblichen Einfluss auf die Haftfestigkeit der Carbonatelektrode und damit auf die Lebensdauer des Sensors haben.

Es wurden funktionsfähige Dreiphasengrenzen $\text{CO}_2 / \text{Na}_2\text{CO}_3 / \text{Au}$ aufgebaut. Der Aufbau einer funktionsfähigen Carbonatelektrode erfordert bei der Herstellung und Verarbeitung der $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Au}$ -Paste die Vermeidung von Feuchtigkeit sowie die Lagerung der hergestellten Carbonatelektroden unter Feuchteausschluss.

2.5 Referenzelektrode

Die Referenzelektrode ist eine Oxidelektrode. Sie besteht aus einem $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ -Gemenge und Gold. Dafür wurde eine siebdruckfähige Paste entwickelt, die SiO_2 im Überschuss, Na_2CO_3 und Au enthält. Während des Brennprozesses wird das Silikat $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ gebildet. Der Au-Gehalt ist wie bei der Carbonatpaste optimiert worden. Mit einem Goldanteil von 30 bis 35 Vol.-% wird die Potentialableitung innerhalb der Oxidschicht gewährleistet.

Es wurde eine stabile, gebrannte Schicht mit hoher Porosität erhalten (Abb. 21). Die Oxidelektrode besitzt auf dem mit Na- β/β' -Aluminiumoxid beschichteten Substrat eine sehr gute Haftfestigkeit.

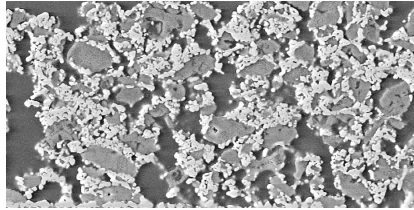


Abb. 21: REM-Bild einer gebrannten $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5/\text{Au}$ -Schicht

2.6 Elektrochemische Charakterisierung des Sensors

2.6.1 Messapparatur und Messparameter

Für die Messung der Sensorzellspannung wurde der Sensor in ein Quarzrohr mit Gaseingang- und Gasausgangsöffnung gebracht. Zur Halterung des Sensors diente eine Keramikmehrfachkapillare, in der sich die Ableitungsdrähte sowie ein direkt unter dem Sensor positioniertes Thermoelement zur unmittelbaren Temperaturmessung am Sensor befanden. Das Quarzrohr wurde in einen Ofen gelegt und der Sensor extern bis zur jeweiligen Betriebstemperatur aufgeheizt. Die Temperatur am Sensor ist über einen Eurothermregler (Proportionaltemperaturkontroller) überwacht worden. Die Änderung der Sensorzellspannung in Abhängigkeit von der CO₂-Konzentration wurde mit einem Digitalmultimeter gemessen. Die Gasregulierung erfolgte über einen konventionellen Gasflussregler (MFC - mass flow controller).

Die Sensoreigenschaften des Dickschicht-CO₂-Festelektrolytsensors sind durch Variieren der CO₂-Konzentration von 2000 bis 440000 Vol.-ppm in einem Temperaturbereich von 500 bis 600°C untersucht worden. Als Trägergas diente synthetische Luft (79 Vol.-% N₂, 21 Vol.-% O₂). Der Sensor wurde üblicherweise einem Volumenstrom von 83 ml / min ausgesetzt.

2.6.2 Ansprechverhalten und Zellspannung

Das Ansprechverhalten eines Sensors gegenüber der stufenweisen Änderung der CO₂-Konzentration zwischen 2000, 8000 und 32000 Vol.-ppm ist in Abb. 22 dargestellt. Der Sensor zeigt gute CO₂-sensitive Eigenschaften. Es ist eine scharfe und reproduzierbare Änderung des Spannungssignals zu beobachten. Abb. 23 zeigt die Zellspannung als lineare Funktion des Logarithmus der CO₂-Konzentration. Zum Vergleich sind die theoretischen Werte entsprechend der Nernst-Gleichung dargestellt. Bei den höheren CO₂-Konzentrationen stimmen die gemessenen sehr gut mit den theoretischen Werten überein, während bei 2000 Vol.-ppm CO₂ eine Differenz von ca. 15 mV auftritt. Von der Firma ZIROX durchgeführte Vergleichsmessungen ergaben, dass diese Diskrepanz durch die am IKTS verwendete Messapparatur verursacht werden muss.

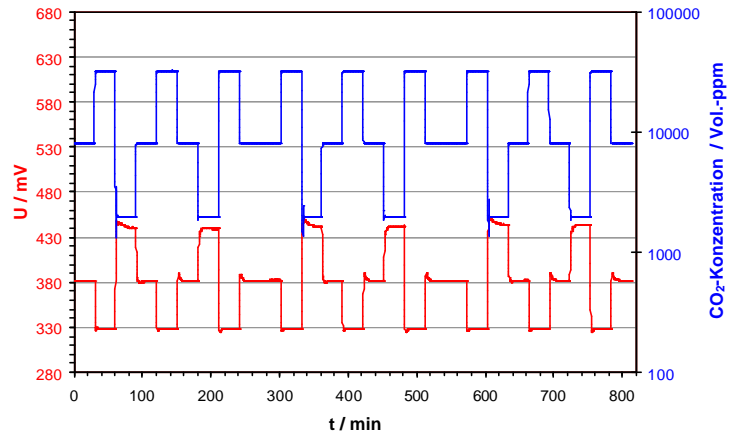


Abb. 22: Ansprechverhalten im Bereich von 2000 bis 32000 Vol.-ppm CO₂ bei 600°C

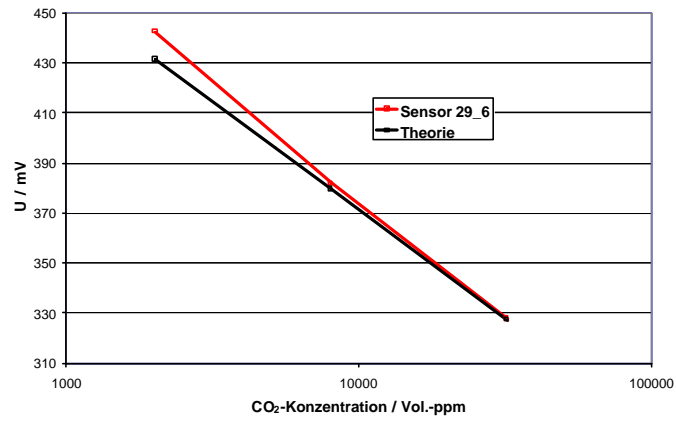


Abb. 23: Sensorkennlinie im Bereich von 2000 bis 32000 Vol.-ppm CO₂ bei 600°C

Die Ergebnisse der von der Firma Zirox durchgeführten Vergleichsmessung sind in Abb. 24 dargestellt. Die Messungen erfolgten im Bereich von 300 bis 1500 Vol.-ppm CO₂ bei ebenfalls 600°C. Der Sensor zeigt nahezu Nernst'sches Verhalten und damit eine sehr gute CO₂-Empfindlichkeit.

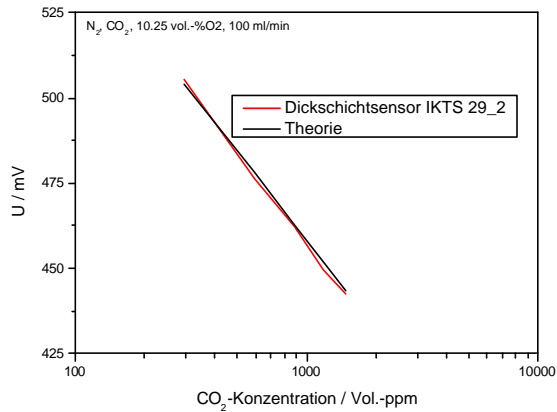


Abb. 24: Sensorkennlinie im Bereich von 300 bis 1500 Vol.-ppm CO₂ bei 600°C

Die elektrochemischen Charakterisierungen der Dickschicht-CO₂-Festelektrolyt-Sensoren am IKTS und durch die Firma ZIROX zeigten, dass die Sensoren im Bereich von 300 bis 32000 Vol.-ppm CO₂ und bei 600°C sehr gute CO₂-sensitive Eigenschaften besitzen. Im Hinblick auf künftige Einsatzgebiete wie die Atemgasanalyse ist der CO₂-Messbereich erweitert worden. Die Sensoren sind im Bereich von 2000 bis 440000 Vol.-ppm CO₂ (0,2 ... 44 Vol.-% CO₂) bei 600°C getestet worden (Abb. 25). Die CO₂-Konzentration wurde wiederum schrittweise geändert. Das Sensorsignal ist im gesamten Bereich scharf und reproduzierbar. Die Sensorkennlinie liegt nahezu deckungsgleich mit dem theoretischen Verlauf entsprechend der Nernst-Gleichung (Abb. 26). Danach besitzen die Sensoren auch bei höheren CO₂-Konzentrationen sehr gute Sensoreigenschaften.

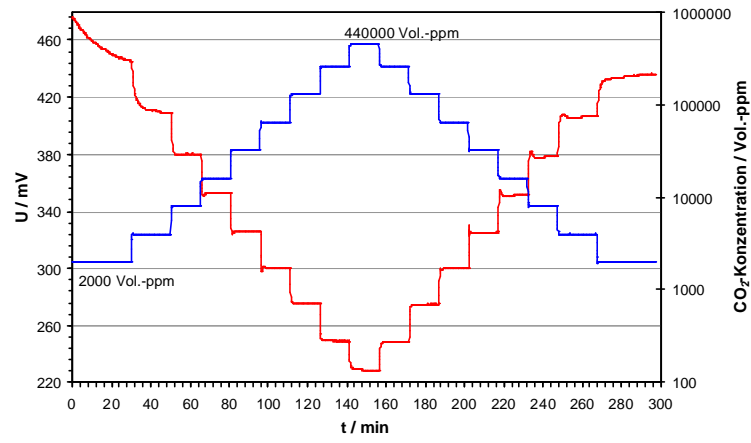


Abb. 25: Ansprechverhalten der Sensoren im Bereich von 2000 bis 440000 Vol.-ppm CO₂ bei 600°C

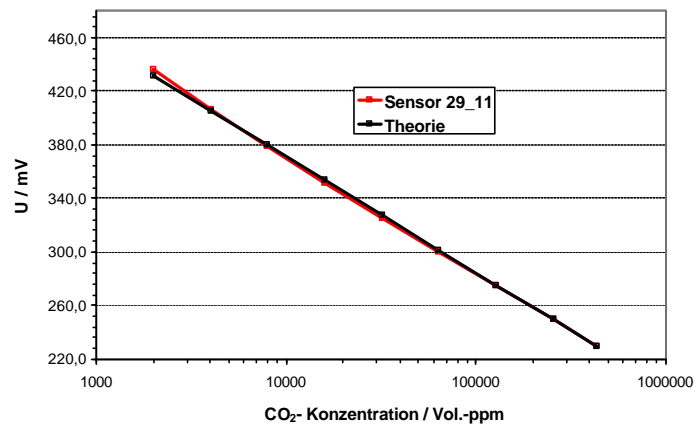


Abb. 26: Sensorkennlinien im Bereich von 2000 bis 440000 Vol.-ppm CO₂ bei 600°C

2.6.3 Vergleich Tablettensensor mit Dickschichtsensor

Das Sensorverhalten des Dickschicht-CO₂-Festelektrolytsensors ist mit dem eines in Tablettentechnik hergestellten und kommerziell erhältlichen CO₂-Sensormoduls TS1-200 der Firma Zirox vergleichbar.

Die Änderung des Sensorsignals in Abhängigkeit von der CO₂-Konzentration im Bereich von 2000 bis 32000 Vol.-ppm bei 600°C ist für den CO₂-Sensor in der Dickschichtvariante bzw. den Sensormodul der Firma Zirox in Abb. 27 dargestellt. Der Dickschichtsensor weist unter den gewählten Messbedingungen bei den kleineren CO₂-Konzentrationen ein schnelleres Ansprechverhalten auf.

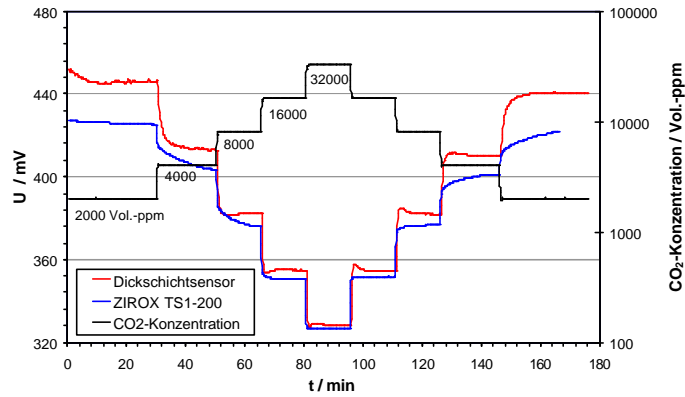


Abb. 27: Ansprechverhalten des Dickschichtensors und des Sensormoduls TS1-200 der Firma Zirox im Bereich von 2000 bis 32000 Vol.-ppm CO₂ bei 600°C

Die CO₂-Empfindlichkeit beider Sensortypen ist vergleichbar. Bei einer CO₂-Konzentration oberhalb 4000 Vol.-ppm liegen die Sensorkennlinien nahezu deckungsgleich zum theoretischen Verlauf nach Nernst (Abb. 28).

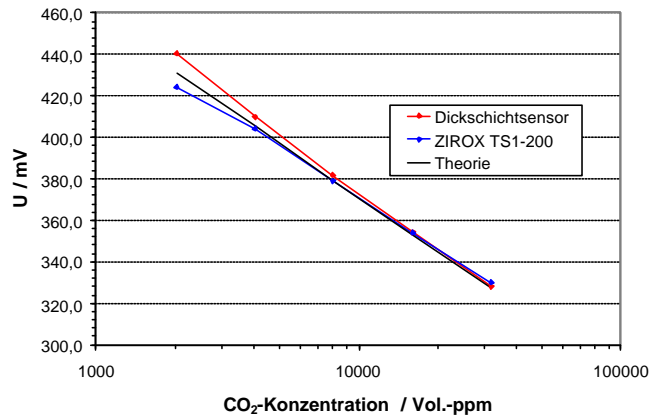


Abb. 28: Sensorkennlinien des Dickschichtensors und des Sensormoduls TS1-200 der Firma Zirox bei 600°C

2.6.4 Einfluss von Alterungsprozessen auf die Sensoreigenschaften

Um den Einfluss von Alterungsprozessen auf das Sensorverhalten zu beschreiben, wurde ein Sensor bei der Betriebstemperatur von 600°C ausgelagert. In Abb. 29 sind die Kennlinien des Sensors 14_1 dargestellt, die unmittelbar nach seiner Herstellung und jeweils nach 1, 3 und 12 Wochen Lagerung bei 600°C aufgenommen wurden. Die CO₂-Empfindlichkeit liegt über den gesamten Messzeitraum zwischen 93 und 98% des NERNST-Faktors. Die Zellspannung beträgt bei 8000 Vol.-ppm CO₂ für t = 0 362 mV, für t = 1 Wo 386 mV, für t = 3 Wo 385 mV und für t = 12 Wo ebenfalls 386 mV. Damit hat der Sensor bereits nach einer Woche Auslagerung bei 600°C ein stabiles Zellpotential erreicht.

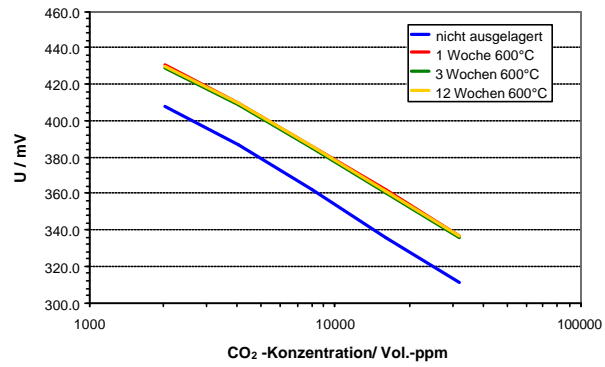


Abb. 29: Sensorkennlinien bei 600°C in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit

Die Drift des Zellpotentials bzw. die Einlaufzeit der Sensoren kann durch Auslagerung bei der Messtemperatur oder durch Zyklisierung stark verringert werden. In Abb. 30 sind die Kennlinien für 600°C von 2 Sensoren dargestellt. Die Kennlinie des Sensors 17_7 wurde ohne zuvor durchgeführte Voralterungsprozesse aufgenommen. Der Sensor 17_5 ist dagegen vor der elektrochemischen Charakterisierung bei 600°C zyklisiert worden. Diese Voralterung bewirkt ein „Einlaufen“ des Sensors. Als Bewertungskriterium für den Einlaufprozess kann das bei der CO₂-Konzentration von 32000 Vol.-ppm gemessene Potential herangezogen werden. Für den Sensor 17_5 wird eine Spannung von 332 mV und für den Sensor 17_7 314 mV gemessen. Damit liegt der Wert des Sensors 17_5 nahe dem theoretischen Wert von -327 mV.

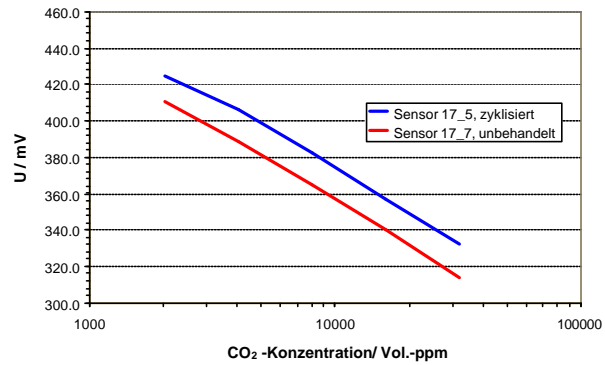


Abb. 30: Sensorkennlinien bei 600°C in Abhängigkeit von der Voralterung

Die Zyklisierung wirkt sich positiv auf das Sensorverhalten aus. Durch diesen Alterungsprozess sintern die Schichten der Carbonat- und der Referenzelektroden dichter zusammen und es wird die Stabilität innerhalb der Schichten erhöht. Die Nachsinterung bewirkt außerdem die Bildung von $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ in der Referenzelektrode und damit ihre Funktionsfähigkeit. Der Sensor ist „eingelaufen“ und es tritt keine Drift der Zellspannung auf.

2.6.5 Temperatureinfluss

Weiterhin wurden die Sensoreigenschaften bei 500 und 550°C untersucht. Das Ansprechverhalten der Sensoren bei diesen Temperaturen ist in Abb. 31 im Vergleich zu dem bei 600°C im Bereich von 2000 bis 32000 Vol.-ppm CO_2 dargestellt. Die Sensoren sprechen auch bei den niedrigeren Temperaturen schnell und reproduzierbar an. Abb. 32 zeigt die gemessene Zellspannung in Abhängigkeit von der Temperatur bei der jeweiligen CO_2 -Konzentration. Bei einer definierten Temperatur (z. B. 500°C) nimmt mit Zunahme der CO_2 -Konzentration die Zellspannung kontinuierlich ab. Lässt man dagegen die CO_2 -Konzentration konstant (z. B. 32000 Vol.-ppm), steigt die Zellspannung bei Temperaturerhöhung kontinuierlich an. Analog zu den Ergebnissen bei 600°C wird die Zellspannung bei 500 und 550°C als lineare Funktion des Logarithmus der CO_2 -Konzentration erhalten (Abb. 33). Die Sensoren zeigen im Temperaturbereich von 500 bis 600°C gute CO_2 -empfindliche Eigenschaften.

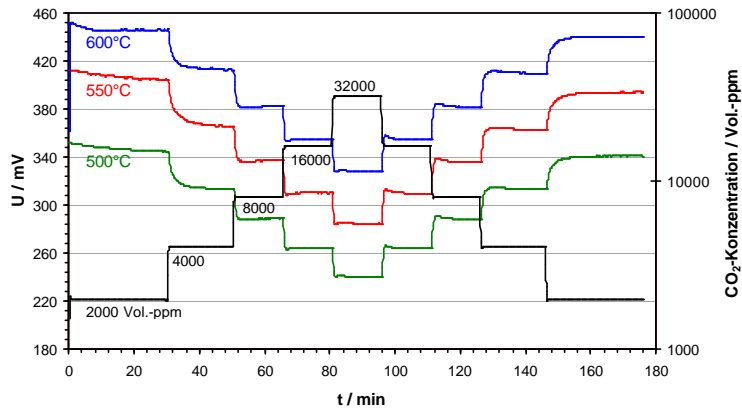


Abb. 31: Ansprechverhalten im Bereich von 2000 bis 32000 Vol.-ppm CO₂ bei 500°C, 550°C und 600°C

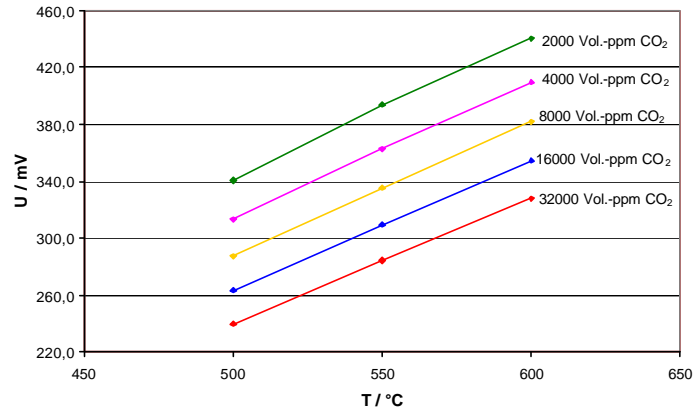


Abb. 32: Zellspannung in Abhängigkeit von der Temperatur im Bereich von 2000 bis 32000 Vol.-ppm CO₂

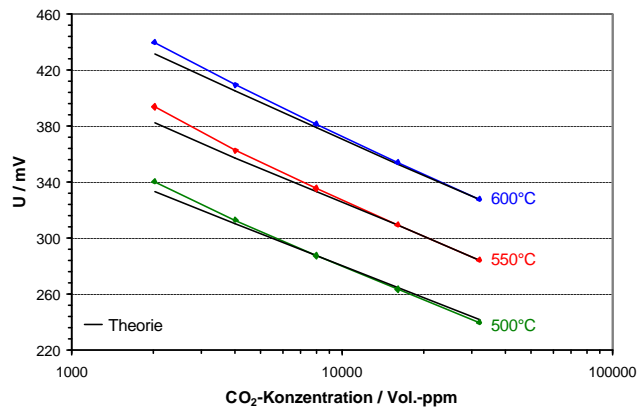


Abb. 33: Sensorkennlinien im Bereich von 2000 bis 32000 Vol.-ppm CO_2 bei 500°C, 550°C und 600°C

2.6.6 Langzeitstabilität

Des Weiteren sind Langzeituntersuchungen zur Potentialstabilität von Sensoren durchgeführt worden. Dazu wurde das Sensorsignal bei 32000 Vol.-ppm CO_2 und 600°C über einen Zeitraum von 20 Wochen diskontinuierlich verfolgt (Tab. 7, Abb. 34). Die Dauer einer Messperiode betrug ca. 4 – 6 Tage. Zwischen den jeweiligen Potentialmessungen wurde der Sensor bei 600°C ausgelagert.

Tab. 7: Sensorzellspannung bei 32000 Vol.-ppm CO_2 und 600°C

Messzeitpunkt Wochen	Zellspannung mV
1 Wo	329,5 ± 0,3
2 Wo	330,6 ± 0,2
3 Wo	326,9 ± 0,1
10 Wo	322,1 ± 1,3
13 Wo	326,4 ± 0,2
20 Wo	326,1 ± 0,9

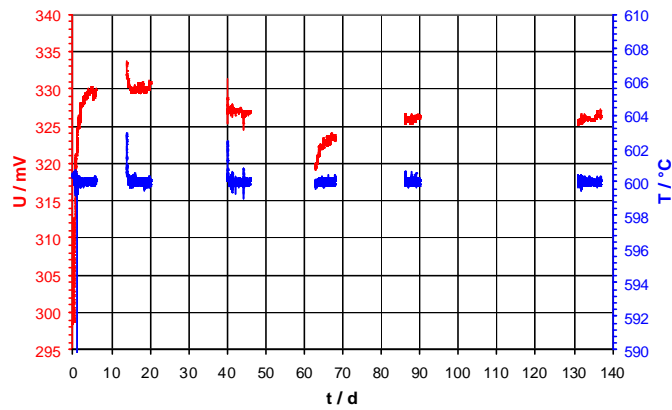


Abb. 34: Langzeitverhalten bei 32000 Vol.-ppm CO₂ und 600°C

Anhand des Potentialverlaufs erkennt man, dass der thermisch nicht vorgealterte Sensor in den ersten vier Tagen „einläuft“ und schließlich eine Zellspannung von $329,5 \pm 0,3$ (s) mV erreicht. Die Mittelwerte der jeweils in der 2., 3., 10., 13. und 20. Woche gemessenen Zellspannungen sind in Tab. 1 zusammengefasst. Bildet man über die gesamte Messperiode einen Mittelwert, so weist der Sensor bei 32000 Vol.-ppm CO₂ und 600°C über 20 Wochen ein sehr stabiles Sensorsignal von $326,9 \pm 2,7$ (s) mV auf. Die Temperaturgenauigkeit betrug $\pm 0,1$ (s) °C.

Die ermittelte Spannungsdifferenz entspricht einer Änderung von ca. ± 2000 Vol.-ppm CO₂ und damit einer Abweichung von $\pm 6\%$ von der eingestellten CO₂-Konzentration.

Am Ende jeder Messperiode ist bei 600°C im Bereich von 2000 bis 32000 Vol.-ppm CO₂ die Sensorkennlinie aufgenommen wurden (Abb. 35). Innerhalb dieses CO₂-Konzentrationsbereiches weisen die Kennlinien eine geringe Streuung auf. Sie liegen nahezu deckungsgleich übereinander, was wiederum für ein sehr stabiles Sensorverhalten innerhalb der 20 Wochen spricht.

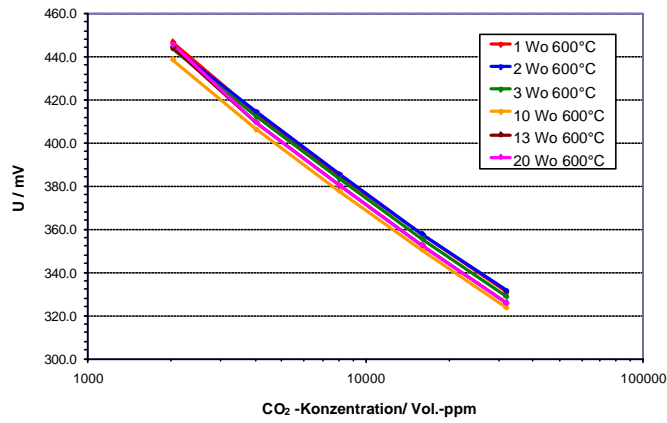
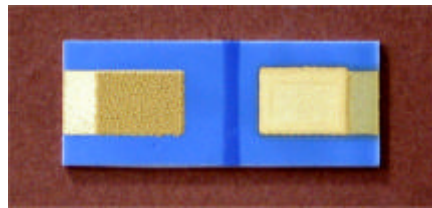


Abb. 35: Sensorkennlinien im Bereich von 2000 bis 32000 Vol.-ppm CO₂ bei 600°C

2.6.7 Sensorlayout und Lebensdauer

Anhand der Messungen zum Langzeitverhalten konnten außerdem Rückschlüsse auf die Lebensdauer der Sensoren in Abhängigkeit vom Sensorlayout geschlossen werden.

In Absprache mit der Firma ZIROX sind drei verschiedene Sensorlayouts getestet worden. Diese werden als IKTS-Layout, ZIROX-Layout I und ZIROX-Layout II bezeichnet und unterscheiden sich hinsichtlich Substratgröße sowie Dimension und Positionierung der Sensorfunktionsschichten (Abb. 36). Während die effektiven Flächen der Carbonat- bzw. Referenzelektroden der Layouts IKTS und ZIROX I nahezu gleich groß sind, sind die des Layouts ZIROX II um das ca. Sechsfache kleiner (Tab. 8).



IKTS-Layout

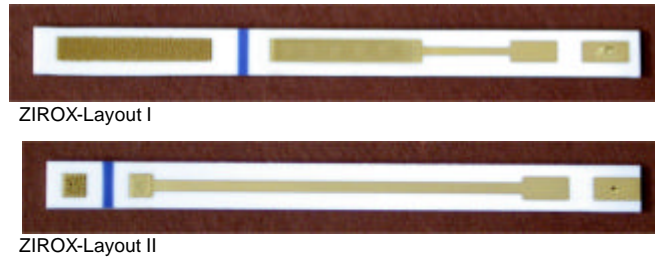


Abb. 36: Sensorlayouts

Wie die Untersuchungen zeigten, hat die Schichtdicke der gebrannten Carbonatschicht einen erheblichen Einfluss auf die Haftfestigkeit der siebgedruckten $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Au}$ – Schicht auf dem Substrat. Des Weiteren beeinflussen die Schichtdicke der Messelektrode sowie das Sensorlayout die Lebensdauer der Sensoren signifikant.

In Tab. 8 sind die Parameter einzelner Sensoren der drei verschiedenen Layouts aufgeführt. Die Schicht der Carbonatelektrode aller Sensoren wurde aus einem Na_2CO_3 -Au-Gemenge hergestellt und einheitlich bei 790°C gebrannt. Im Fall der Serie 29 sind die Sensoren während der Abkühlphase des Einbrennprozesses 30 min bzw. 4 h bei der späteren Betriebstemperatur von 600°C gesintert worden. Dies führte bei der längeren Sinterzeit zu einer dichter gesinterten Carbonatschicht. Die anschließend bei einzelnen Sensoren durchgeführte Zyklisierung bei 600°C hat keinen Einfluss auf die Lebensdauer. Sie bewirkt lediglich, dass der Sensor nicht erst „einläuft“ sondern sofort eine stabile Sensorspannung erreicht. Durch Zyklisierung oder durch Auslagerung des Sensors bei der Messtemperatur wird die „Einlaufzeit“ des Sensors stark verringert (Kap. 2.6.4).

Die Funktionsfähigkeit der Sensoren ist durch regelmäßige Aufnahme der Sensorkennlinie bei 600°C im Bereich von 2000 bis 32000 Vol.-ppm CO_2 überprüft worden. Zwischen den einzelnen Messungen wurden die Sensoren bei der Betriebstemperatur von 600°C ausgelagert. Damit ist ein applikationsrelevanter Sensortest realisiert worden.

Tab. 8: Vergleich der Sensoren der Layouts IKTS, ZIROX I und ZIROX II

Layout	IKTS			ZIROX I	ZIROX II
Substrat / mm ²	20 x 8			50 x 3,9	50 x 3,9
Elektrode / mm ²	22 (5,5 x 4)			24,13 (12,7 x 1,9)	4 (2 x 2)
Serie	22_4	29_6	29_11	30_1	31_7
Zusammensetzung Carb.el.	Na ₂ CO ₃ / Au				
Einbrenntemp. Carb.el./ °C	3 min 790°C				
	-	30 min 600°C bei Abkühlung	4 h 600°C bei Abkühlung	-	-
Gebr. Schichtdicke Carb.el./ µm	30	46	35	45	38
Thermische Voralterung	Zyklisier. 600°C	-	-	Zyklisierung 600°C	-
Lagertemp./°C	600°C				
Lebensdauer	8 Wo	20 Wo	12 Wo	7 Wo	2 d

Unabhängig vom Sensorlayout wurde bei allen Sensoren der Auslaufeffekt des Carbonats an der Carbonatelektrode beobachtet (Abb. 37). Der Umfang der Elektroden und damit die Kontaktfläche von auslaufendem Carbonat und Substrat ist unterschiedlich: 19 mm (IKTS-Layout) im Vergleich zu 29,2 mm (ZIROX-Layout I) bzw. 8 mm (ZIROX-Layout II).

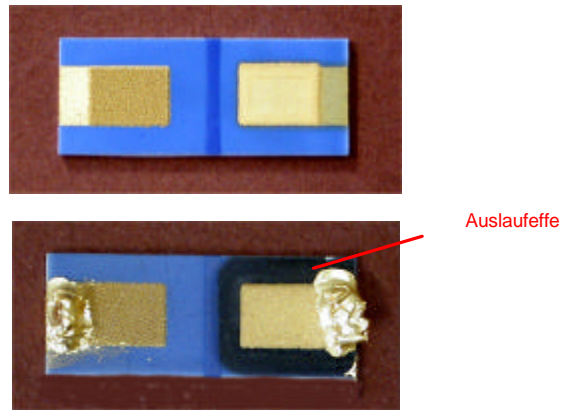


Abb. 37: Frisch hergestellter und 20 Wochen arbeitender Sensor

Die Abhängigkeit der Lebensdauer der Sensoren von der Schichtdicke der Carbonatelektrode ist sehr deutlich bei den Sensoren mit dem IKTS-Layout zu beobachten. Mit Erhöhung der Schichtdicke von 30 auf 46 μm steigt die Lebensdauer von 8 auf 20 Wochen.

Dass sich das IKTS-Layout günstiger als das ZIROX-Layout I auf die Lebensdauer auswirkt, zeigt der Vergleich der Sensoren 29_6 und 30_1. Obwohl Größe, Zusammensetzung, Einbrenntemperatur und Schichtdicke der Carbonatelektrode vergleichbar sind, sind die Sensoren 30_1 nur 7 Wochen CO_2 -empfindlich.

Noch ungünstiger beeinflusst das ZIROX-Layout II die Lebensdauer der Sensoren. Hier zeigten Sensoren schon unmittelbar nach der Zyklisierung bei 600°C keine CO_2 -Empfindlichkeit. Thermisch nicht vorgealterte Sensoren sind nur 2 Tage funktionsfähig. Die Ursache dafür sind in der sehr kleinen Elektrodenfläche und der damit bedingten geringen Na_2CO_3 -Menge zu sehen. Aufgrund der Abnahme der Haftfestigkeit der siebgedruckten $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Au}$ – Schicht mit Zunahme der Dicke ist man hinsichtlich dieses Parameters beim Siebdruck begrenzt.

2.7 Zusammenfassung

- Durch Kombination eines Na^+ -Ionenleiters wie Natrium- β/β' -Aluminiumoxid mit einer Messelektrode, bestehend aus einer festen, gassensitiven Na_2CO_3 -Schicht, und einer Referenzelektrode aus SiO_2 und $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ist ein planarer CO_2 -Festelektrolytsensor in Dickschichttechnik entwickelt worden. Die Sensorzelle ist wie folgt beschreibbar:
 $\text{Au, CO}_2, \text{O}_2 \mid \text{Na}_2\text{CO}_3 \mid \text{Na-}\beta/\beta'\text{-alumina} \mid \text{SiO}_2, \text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \mid \text{O}_2, \text{Au}$.
- Der Sensor zeigt in einem weiten Konzentrationsbereich von 300 bis 440000 Vol-ppm CO_2 bei Betriebstemperaturen von 500 bis 600°C sehr gute CO_2 -sensitive Eigenschaften, die dem Nernst-Verhalten entsprechen.
- CO_2 -Empfindlichkeit und Ansprechverhalten des in Dickschichttechnik gefertigten Sensors sind mit denen eines in Tablettentechnik hergestellten und kommerziell erhältlichen Sensors vergleichbar.
- Die Schichtdicke der Messelektrode und das Sensorlayout beeinflussen die Lebensdauer der Sensoren signifikant.
- Sensoren mit dem IKTS-Layout weisen im Vergleich zu Sensoren mit dem ZIROX-Layout I und ZIROX-Layout II eine wesentlich größere Lebensdauer auf.
- Die größte Lebensdauer von 20 Wochen besitzt ein Sensor mit IKTS-Layout.
- Unabhängig vom Sensorlayout tritt bei allen Sensoren der Auslauffeffekt des Carbonats an der Carbonatelektrode auf.

3 Dickschichtsauerstoffsensor

3.1 Abschätzung zur Morphologie der Diffusionsbarriere

Das Arbeitsprinzip des amperometrischen Sauerstoffsensors beruht auf der Bestimmung des elektrischen Grenzstromes durch eine sauerstoffionenleitende Membran [18, 19]. Der Grenzstrom stellt sich durch die Sauerstoffverarmung des Gases im Porenraum der Elektrode ein. Um die Sauerstoffzuführung aus der Umgebung in die Elektrode zu behindern, ist die Elektrode mit einer Diffusionsbarriere abgedeckt. Die Diffusionsbarriere stellt eine poröse Schicht mit geringer Gasdurchlässigkeit dar. Die Gasdurchlässigkeit der Diffusionsbarriere, die für die Funktionstüchtigkeit des Sensors erforderlich ist, wird im folgenden abgeschätzt.

Die Parameter, die die Gasdurchlässigkeit einer porösen Schicht beeinflussen, sind Schichtdicke, Porengröße und Porosität. Aus der Stokes-Gleichung (1845) kann die Gasdurchflussmenge q durch eine zylindrische Pore (Porenlänge l und Porenradius R) bei der Druckdifferenz ΔP berechnet werden:

$$q = \frac{\rho \Delta P r R^4}{8\eta l}$$

mit η – Viskosität des Gases

ρ – Dichte des Gases.

In der porösen Schicht existiert eine Verteilung der Porenradien. Im Weiteren wird der mittlere Porenradius als rechnerische Größe benutzt. Die Porenlänge l hängt von der Porosität der Schicht und der Schichtdicke (h) ab:

$$l = t h$$

mit t – Verzweigungsfaktor der offenen Poren in der Schicht.

Für eine poröse Schicht mit offener Porosität p resultiert für die Durchlässigkeit Q :

$$Q = \frac{\Delta P r R^2}{8\eta l} p.$$

Die maximale Druckdifferenz ist durch den Sauerstoffpartialdruck im Gas X_{O_2} vorgegeben:

$$\Delta P_{\max} = X_{O_2} \Delta P.$$

Dann resultiert für die Gasdurchlässigkeit:

$$Q_{\max} = \frac{\Delta P_{\max} r R^2}{8\eta l} p.$$

Der Sauerstoffionenfluss j_{O_2} durch die Membran ist über das Faradaysche Gesetz aus der Stromdichte i wie folgt bestimmbar:

$$j_{O_2} = \frac{i}{zF}$$

Bei einer Stromdichte von $100 \text{ mA} / \text{cm}^2$ ist der Sauerstofffluss durch die Membran $0,25 \times 10^{-6} \text{ mol} / (\text{s} \cdot \text{cm}^2)$.

Der Grenzstrom stellt sich ein, wenn die durch die Membran gepumpte Sauerstoffmenge größer ist als die Sauerstoffmenge, die durch die Diffusionsbarriere bei der Druckdifferenz ΔP_{max} nachgeliefert werden kann:

$$j_{O_2} > X_{O_2} \cdot Q_{\text{max}}$$

Mit den Daten für Luft bei 20°C ($\rho = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ g} / \text{cm}^3$, $\eta = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ g} / (\text{s} \cdot \text{cm})$) und mit $\Delta P = 1 \text{ bar}$ ($X_{O_2} = 1$) erhält man eine Möglichkeit, z. B. den erforderlichen Porenradius abzuschätzen.

$$\frac{R^2}{l} p \leq 0,3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

Für eine poröse Schicht (20 % Porosität) mit einer Dicke von $h = 20 \text{ }\mu\text{m}$ ergibt sich ein mittlerer Porendurchmesser von ca. 200 nm.

Die Porosität der Diffusionsbarriere kann deutlich verringert bzw. die Schichtdicke deutlich erhöht werden. Dadurch wird der Weg l für die Sauerstoffmoleküle aufgrund einer größerer Verzweigung der Poren durch die Schicht wesentlich länger. Für eine Diffusionsbarriere mit 8 % Porosität und $60 \text{ }\mu\text{m}$ Dicke steigt der mittlere Porendurchmesser auf ca. $2 \text{ }\mu\text{m}$.

3.2 Sauerstoff-Diffusionsbarriere mit einem elektrisch leitfähigen Perowskit

Eine geeignete Diffusionsbarriere für O_2 -Sensoren ist durch Schichten mit einer Leckrate $< 6 \times 10^{-2} \text{ mbar} \cdot \text{l} / (\text{s} \cdot \text{cm}^2)$ gegeben. So eine Barriere kann mit Perowskit-schichten realisiert werden, die zum ZrO_2 -Substrat thermomechanisch kompatibel sind.

Um solche Perowskitschichten bei 1300°C zu erzeugen, muss die Sinterfähigkeit des Perowskitpulvers bei dieser Temperatur gegeben sein. Aus diesem Grund wurde versucht, die vorhandenen $La_{0,75}Sr_{0,2}MnO_3$ -Pulver (uLSM-Pulver) durch:

- Auswahl der Pulver mit geeigneter Schwindung
- Erhöhung des Feststoffgehaltes in der Paste
- Pulvermischungen mit unterschiedlicher Korngröße
- Zusatz von Sinteradditiven dicht zu sintern.

3.2.1 Einfluss der Pulverschwindung auf die Gasdurchlässigkeit der Diffusionsbarriere

Abb. 38 zeigt, dass die Teilchengröße und die spezifische freie Oberfläche der Pulver die Sinterfähigkeit des Perowskites wesentlich beeinflussen. Die höchste lineare Schwindung zeigt das uLSM-Pulver Ch. 1862 mit der größten spezifischen Oberfläche und der kleinsten Teilchengröße.

Aus der linearen Schwindung (SL) kann die Volumenschwindung (SV) für das uLSM-Pulver Ch. 1862 berechnet werden:

$$S_v = [1 - (1 - S_L)^3] \cdot 100 \% = 48,8 \%$$

Anhand dieser Ergebnisse wurden Pasten aus dem uLSM-Pulver Ch. 1862 und dem uLSM-Pulver mit einer spezifischen Oberfläche BET = 1,3 m² / g hergestellt. Allerdings konnten beim uLSM-Pulver Ch. 1862 nur Packungsdichten < 50 % in den siebgedruckten Schichten realisiert werden. Bei weiterer Sinterung beobachtete man Risse in der Schicht mit der höchsten Schwindung, was die hohe Durchlässigkeit dieser Schicht zur Folge hat.

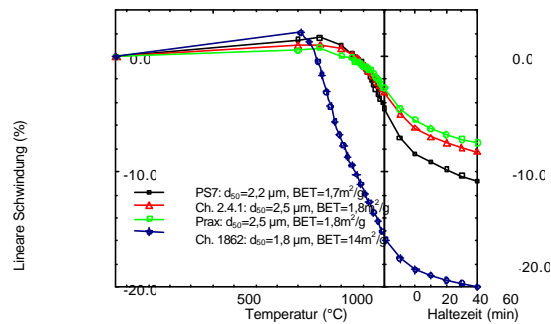


Abb. 38: Schwindung der uLSM-Pulverproben beim Aufheizen (10 K / min) und während der Haltezeit bei 1300°C

3.2.2 Einfluss der Packungsdichte auf die Gasdurchlässigkeit der Diffusionsbarriere

Auf porösen CaSZ-Substraten (21 x 23) mm² gleicher Dicke wurden Perowskitschichten über Siebdruck erzeugt. Diese sind bei 1300°C eingebrannt worden. Die Schichtdicken vor und nach dem Einbrand sind in Tab. 9 zusammengefasst.

Tab. 9: Perovskitschichten ($\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ (uLSM)) auf CaSZ-Substrat

Paste	FSG* %	Dicke getrocknet μm	Ts $^{\circ}\text{C}$	Dicke gebrannt μm	Schwindung %
FZ798	75	ca. 60	1300	48-50	17-20
FZ1030	60	ca. 55	1300	38-40	27-31
FZ1050	80,4	ca. 60	1300	50-52	13-17
FZ1051	75	ca. 65	1300	51-53	18-21

* FSG – Feststoffgehalt der Paste

Die Leckraten der hergestellten Schichten sind in Abb. 39 dargestellt. Die gebrannte Schicht der Paste FZ1050 besitzt die geringste Leckrate. Dies ist auf den hohen Feststoffgehalt der Paste zurückzuführen. Unter Verwendung dieser Paste als Diffusionsbarriere sind die ersten Sensor-Muster gefertigt worden.

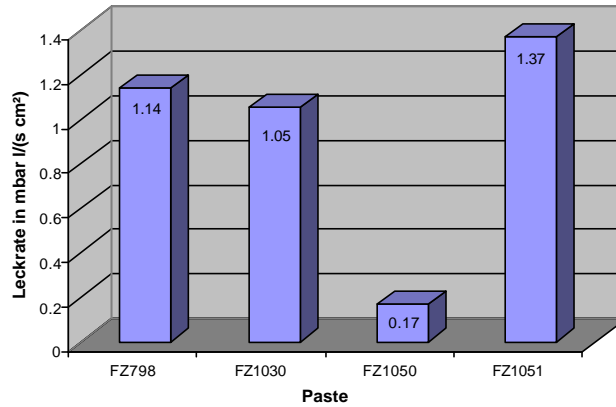


Abb. 39: Leckraten der uLSM-Schichten

3.2.3 Perovskitschichten aus Feinkorn/Grobkorn-Pulvermischungen

Für die Verbesserung der Sinterfähigkeit von uLSM-Schichten ($\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$) sind Pasten aus zwei uLSM-Pulvern mit unterschiedlicher Korngröße ($d_{50} = 2,5 \mu\text{m}$ und $d_{50} = 1,8 \mu\text{m}$) hergestellt worden. Die Perovskitschichten wurden auf einem porösen CaSZ-Substrat (21×23) mm² mit gleicher Dicke siebgedruckt und getrocknet. Danach wurden sie bei 1300°C eingebrannt. Die Schichtdicken vor und nach dem Einbrand sind in der Tab. 10 zusammengefasst.

Tab. 10: Perowskitschichten ($\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ (uLSM)) auf dem CaSZ-Substrat

Paste	FSG* %	Feinkorn-Anteil %	Dicke getrocknet μm	Ts $^{\circ}\text{C}$	Dicke gebrannt μm	Schwindung %
FZ1050	80,4	0	ca. 60	1300	47	22
FZ1054	84,4	10	ca. 65	1300	52	20
FZ1055	83,6	14	ca. 65	1300	55	15
FZ1051	75	33	ca. 65	1300	58	12

* FSG – Feststoffgehalt der Paste

Die berechnete Schwindung der Schichten liegt bei 12 - 22 % und entspricht der Volumenschwindung. Bei einer Feinkornzumischung von 14 Gew.-% wird ein maximaler Feststoffgehalt erzielt. Damit wäre bei gleicher Schwindung aller Schichten ein dichteres Gefüge bei der Paste mit dem höchsten Feststoffgehalt zu erwarten.

Die Leckraten der hergestellten Schichten sind in Abb. 40 dargestellt. Die Schicht mit der Paste FZ1050 weist die geringste Leckrate auf. Dies ist auf eine höhere Schwindung dieser Schicht zurückzuführen (Tab. 10).

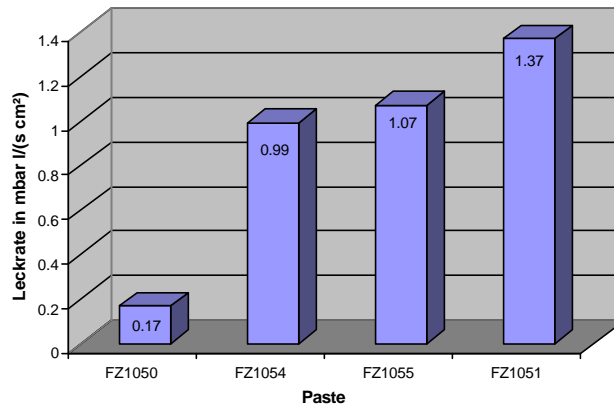


Abb. 40: Leckraten der uLSM-Schichten

Abb. 41 zeigt die Bruchflächen und die Oberflächen der gesinterten Schichten. Die Schicht der Paste FZ1050 hat die kleinste Porosität und dadurch auch die geringste Gasdurchlässigkeit. Damit hat die Zumischung von feinerem uLSM-Korn nicht zur Verbesserung der Sinterfähigkeit bei 1300°C beigetragen. Der Grund für eine schlechtere Leckrate der mit Feinkorn versehenen uLSM-Pulver ist wahrscheinlich eine ungünstigere Packungsdichte der Teilchen in der Schicht im Vergleich zum grobkörnigen Ausgangspulver.

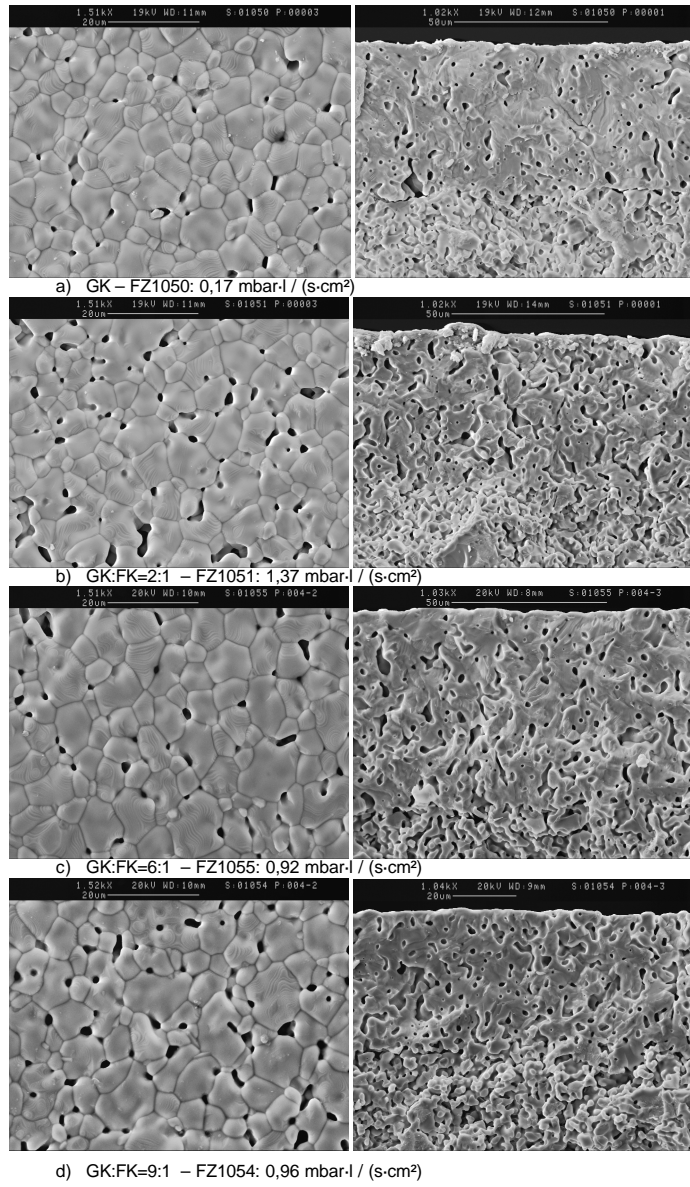


Abb. 41: Einfluss der uLSM-Feinkornzusammensetzung auf das Gefüge

3.2.4 Verdichtung der Perowskitschichten durch Zusatz von Sinteradditiven

Um eine angestrebte Leckrate der Perowskitschicht von 10^{-2} - 10^{-3} mbar·l / (s·cm²) zu erreichen, wurden unterschiedliche Pulvergemenge realisiert und zu Pasten verarbeitet (Tab. 11): La_{0,75}Sr_{0,2}MnO₃/Ag (85/15 Gew.-%), La_{0,8}Sr_{0,2}Mn_{0,9}Co_{0,1}O₃ (85/15 Gew.-%), La_{0,75}Ca_{0,2}MnO₃/La_{0,8}Sr_{0,2}CoO₃/Bi₂O₃ (47,5/47,5/5 Gew.-%), La_{0,75}Sr_{0,2}MnO₃/8YSZ (72,4/27,6 Gew.-%) und La_{0,75}Sr_{0,2}MnO₃/Flüssigphasenbildner (97,5/2,5 Gew.-%). Die Perowskitschichten wurden auf einem porösen CaSZ-Substrat (21 x 23) mm² mit gleicher Dicke siebgedruckt und getrocknet. Die Schichtdicke aller Schichten nach dem Trocknen betrug ca. 65 µm.

Der Zusatz von 8YSZ und Flüssigphasenbildner hat zu dichteren Schichten geführt. Ursache für die noch zu hohen Leckraten der Schichten der Pasten FZ1082 und FZ1083 sind makroskopische Defekte auf der Schichtoberfläche, die durch Al₂O₃-Staub im Ofen verursacht werden.

Tab. 11: Perowskitpasten mit Sinteradditiven

Paste	FSG* %	Zusammensetzung	Ts °C	Dicke µm	Leckrate Mbar·l/(s·cm ²)
FZ1062	69,4	La _{0,75} Ca _{0,2} MnO ₃ / La _{0,8} Sr _{0,2} CoO ₃ /Bi ₂ O ₃	1300	56	1,43
FZ1062	69,4	La _{0,75} Ca _{0,2} MnO ₃ / La _{0,8} Sr _{0,2} CoO ₃ /Bi ₂ O ₃	1040	63	1,57
FZ1065	82,8	La _{0,75} Sr _{0,2} MnO ₃ /Ag	1300	50	1,39
FZ1065	82,8	La _{0,75} Sr _{0,2} MnO ₃ /Ag	1040	45	1,35
FZ980-2	71,1	La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,9} Co _{0,1} O ₃	1300	50	1,41
FZ980-2	71,1	La _{0,8} Sr _{0,2} Mn _{0,9} Co _{0,1} O ₃	1040	50	1,41
FZ1050	80,4	La _{0,75} Sr _{0,2} MnO ₃	1300	47	1,4 x 10 ⁻¹
FZ1083	77,6	La _{0,75} Sr _{0,2} MnO ₃ /8YSZ	1300	40	7,9 x 10 ⁻²
FZ1083	77,6	La _{0,75} Sr _{0,2} MnO ₃ /8YSZ	1350	40	2 x 10 ⁻²
FZ1082	83,6	uLSM / Flüssigphasenbildner	1300	38	5,3 x 10 ⁻¹
FZ1082	83,6	uLSM / Flüssigphasenbildner	1200	35	1,1 x 10 ⁻¹

* FSG – Feststoffgehalt der Paste

Es zeigte sich, dass ein Einbrand mit Flüssigphasenbildner bei 1200°C zu gasdichten Schichten führt. In Abb. 42 ist ein porenfreies Gefüge mit groß gewachsenen uLSM-Körnern und Resten der Flüssigphase dargestellt. Die Absenkung der Sintertemperatur von 1300°C auf 1200°C hat eine Verringerung des Polarisationswiderstandes der Elektroden zur Folge.

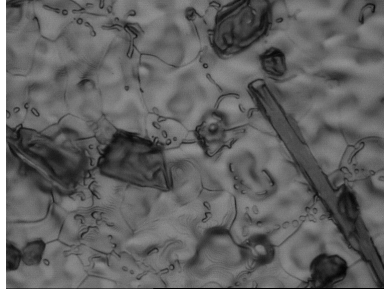


Abb. 42: Lichtmikroskopische Aufnahme der Perowskitoberfläche ($T_s = 1200^\circ\text{C}$)

3.2.5 Zusammenfassung

- Die Verwendung sehr feiner Pulver mit hoher Schwindigkeit führt zur Rissbildung beim Sintern auf einem gesinterten Substrat und kann daher beim Sintern ohne Sinteradditiv nicht zur Bildung von gasdichten Schichten führen.
- Eine Erhöhung der Packungsdichte der Teilchen in der Paste führt zur dichteren Schichten.
- Die Feinkornzumischung zum uLSM-Pulver bewirkt keine Verbesserung der Leckrate der gesinterten Schichten.
- Die zusätzliche Verdichtung der Perowskitschicht konnte durch Zusatz von 8YSZ oder von Flüssigphasenbildner erreicht werden. Es werden Leckraten von $10^{-2} \text{ mbar}\cdot\text{l} / (\text{s}\cdot\text{cm}^2)$ erreicht. Eine weitere Verbesserung der Leckrate ist durch die Optimierung der Sinterbedingungen / Schichtaufbau möglich.
- Durch das Flüssigphasensintern kann die Sintertemperatur auf 1200°C herabgesetzt werden, was die elektrochemische Eigenschaften der Elektrode positiv beeinflusst.

3.3 Herstellung und Charakterisierung der O₂-Sensoren

3.3.1 Herstellung der O₂-Sensoren

Durch den Zusatz von 8YSZ zum uLSM-Pulver (La_{0,75}Sr_{0,2}MnO₃) sowie durch den Zusatz von Sinteradditiven (Paste FZ1082) findet eine stärkere Verdichtung der uLSM-Diffusionsbarriere beim Sintern statt. Bei gesinterten uLSM/8YSZ-Diffusionsschichten konnte eine Leckrate von 2×10^{-2} mbar·l / (s·cm²) erreicht werden. Um das Verhalten des Sensors mit unterschiedlich dichten Diffusionsbarrieren zu untersuchen, wurden die O₂-Sensoren mit den Pasten FZ979, FZ1050, FZ1082, FZ1083 hergestellt (Tab. 12).

Die O₂-Sensoren wurden auf gasdichten 8YSZ-Substraten (Fa. Kerafol) aufgebaut. Die Substrate sind beidseitig mit der uLSM/8YSZ-Interlayerpaste und uLSM-Abdeckpaste bedruckt und an Luft gesintert worden. Auf der Seite der Arbeitselektrode wurden die dichtsinternden Pasten FZ1050, FZ1083, FZ1082 für die Herstellung der Diffusionsbarriere verwendet. Für die Abdeckung der Gegenelektrode ist eine porös sinternde FZ979-Paste eingesetzt worden. Die elektrochemisch aktive uLSM/8YSZ-Arbeitselektrode (Paste FZ978) hatte laterale Abmessungen von 3 x 3 mm² und wurde mit der Diffusionsbarriere überdeckt (Abb. 43).

Tab. 12: Herstellungsparameter für O₂-Sensoren

Proben - Nr.	Arbeitselektrode		Gegenelektrode		Ts °C	Dicke µm
	Interlayer- Schicht	Diffusions- barriere	Interlayer- Schicht	Kontakt- schicht		
9-56	FZ978	FZ979	FZ978	FZ979	1300	50
22-14	FZ978	FZ1050	FZ978	FZ979	1300	65
33-10	FZ978	FZ1082	FZ978	FZ979	1200	47
34-3	FZ978	FZ1083	FZ978	FZ979	1350	40

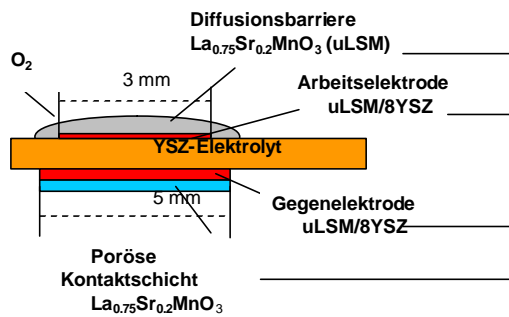


Abb. 43: Sensor-Aufbau

Für den Vergleich wurden Sensoren mit symmetrischem Elektrodenaufbau (Probe 9-56) hergestellt. Diese Sensoren hatten anstelle der Diffusionsbarriere eine poröse Kontaktschicht aus $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$.

Die Sensoren sind im Ofen bis 600°C mit $5 \text{ K} / \text{min}$ hoch geheizt und bei dieser Temperatur charakterisiert worden. Es wurden die Strom-Spannungskennlinien bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken sowie die I - p_{O_2} -Abhängigkeit gemessen.

3.3.2 Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung

Die Strom-Spannungskennlinien wurden bei $575 - 600^\circ\text{C}$ mit einer Spannungsrampe von $40 \text{ mV} / \text{min}$ aufgenommen. Sie sind in Abb. 44 für 600°C dargestellt.

Der Sensor mit poröser Diffusionsbarriere (Probe 9-56, Paste FZ979) zeigt eine nichtlineare U - I -Abhängigkeit. Für die Sensoren mit dichteren Diffusionsbarrieren (Pasten FZ1050, FZ1082, FZ1083) wurde ein geringerer Stromanstieg als für den Sensor 9-56 beobachtet. Beim Sensor 34-3 (Diffusionsbarriere FZ1083) wurde ab $0,3 \text{ V}$ ein Grenzstromverhalten beobachtet. Bei Spannungen $> 0,3 \text{ V}$ steigt der Strom des Sensors 34-3 nur langsam mit steigender Spannung an. Dieser Anstieg kann durch folgende Gründe zustande kommen:

- Anwesenheit von lokalen Undichtheiten in der Diffusionsbarriere, wodurch die Teile der Arbeitselektrode den Grenzstrom erst bei höheren Spannungen bzw. höheren lokalen Stromdichten erreichen.
- Sauerstoffabgabe aus dem Perowskitmaterial, verursacht durch niedrigen Sauerstoffpartialdruck in den Poren.

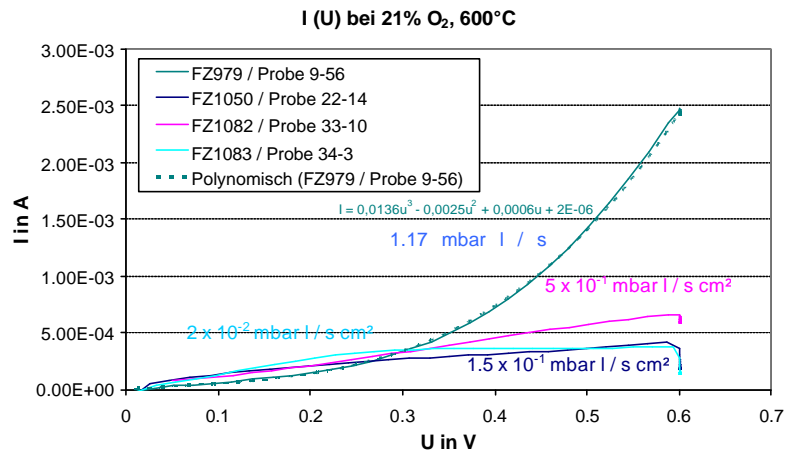


Abb. 44: Strom-Spannungskennlinien unterschiedlicher O₂-Sensoren

Bei der Rückkehr der Spannung (Abb. 45) bei den Sensoren 22-14 und 34-3 nimmt der Strom sprunghaft negative Werte an und kehrt dann allmählich zum Nullwert zurück.

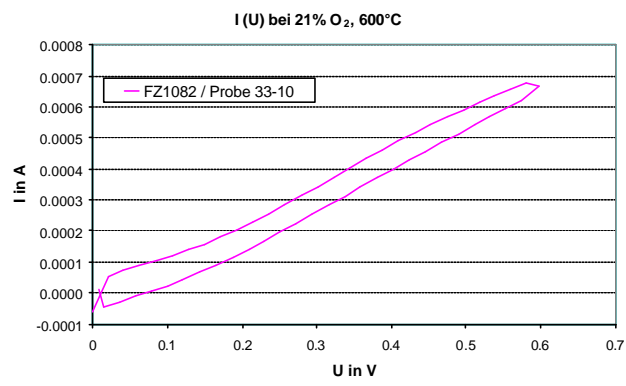
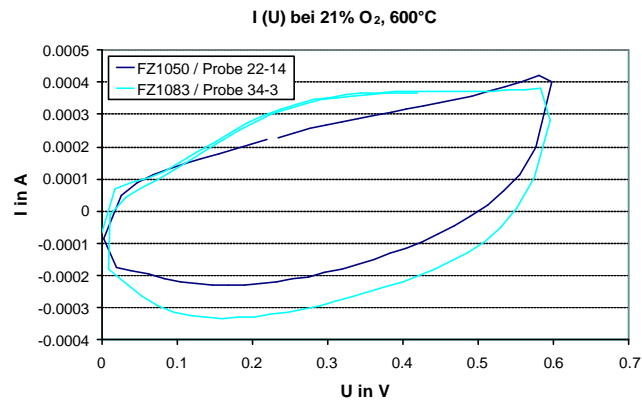


Abb. 45: Strom-Spannungskennlinie bei einer wiederholten Spannungsrampe

Dieses Verhalten der Sensoren kann durch die Anwesenheit von geschlossenen Poren im Gefüge der elektrochemisch aktiven Interlayer-Schicht erklärt werden. Durch das Anlegen der Spannung entsteht in den Poren der Interlayer-Schicht ein Sauerstoffpartialdruck, der der Spannungsdifferenz U_0 zwischen der Arbeitselektrode und der Gegenelektrode entspricht:

$$U_0 = U - IR$$

mit U – an die Elektroden angelegte Spannung,

R – Widerstand des Sensors (ca. 1 k Ω)

I – Strom durch den Sensor (0,05-0,6 mA).

$$U_0 = RT/zF \ln (pO_2^{GE}/pO_2^{AE})$$

$$pO_2^{AE} = pO_2^{GE} \exp (-zFU_0 / RT)$$

mit pO_2^{AE} – Sauerstoffpartialdruck in den Poren der Arbeitselektrode,

pO_2^{GE} – Sauerstoffpartialdruck an der Gegenelektrode.

Durch das Konstanthalten der Spannung wird der Sauerstoffpartialdruck in den Poren „eingefroren“. Bei einer Verringerung der Spannung zwischen den Elektroden fließen die Sauerstoffionen von der Gegenelektrode durch den Elektrolyt, um die geschlossenen Poren in der Arbeitselektrode mit O_2 zu füllen und damit die O_2 - Partialdruckdifferenz zwischen Arbeitselektrode und Gegenelektrode ins Gleichgewicht mit aktueller Spannungsdifferenz (U) zu bringen. Dieser Strom ist der Spannungsdifferenz entgegen gerichtet und sorgt dafür, dass der Gesamtstrom negativ ausfällt, falls die Anzahl der geschlossenen Poren hoch ist. Die offenen Poren in der Interlayer-Schicht werden durch die Leckage in der Diffusionsbarriere mit Sauerstoff gefüllt. Falls die Interlayer-Schicht im Wesentlichen eine offene Porosität besitzt, ist bei der Rückkehr der Spannung nur ein geringer Abfall des Stroms zu erwarten (Sensor 33-10).

Die I - pO_2 -Kennlinien der Sensoren bei 600°C und $U = 0,6$ V sind in Abb. 46 dargestellt. Die I - pO_2 -Abhängigkeit aller Sensoren für $pO_2 = 1 - 21$ % ist nicht linear und kann mit dem Polynom vierten Grades approximiert werden. Für Sensoren mit poröserer Diffusionsbarriere (Leckrate 7×10^{-1} mbar-l / (s-cm²)) ist die Stromänderung wesentlich höher als bei einer relativ dichten Diffusionsbarriere (Leckrate 2×10^{-2} mbar-l / (s-cm²)). Das Grenzstromverhalten ist dagegen bei einer dichteren Diffusionsbarriere wesentlich stärker ausgeprägt.

Bei allen Sensoren wurde eine ähnliche Temperaturabhängigkeit des Signals beobachtet (Abb. 47). Diese Temperaturabhängigkeit wird durch die Temperaturabhängigkeit des Sauerstoff-Diffusionskoeffizienten in der Gasmischung N_2/O_2 und / oder Temperaturabhängigkeit des Polarisationswiderstandes der Elektrode verursacht.

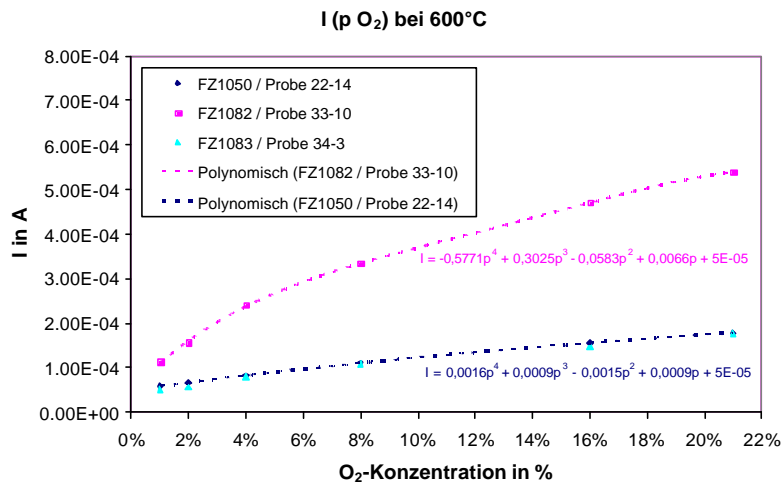


Abb. 46: Sauerstoffempfindlichkeit der hergestellten O₂-Sensoren

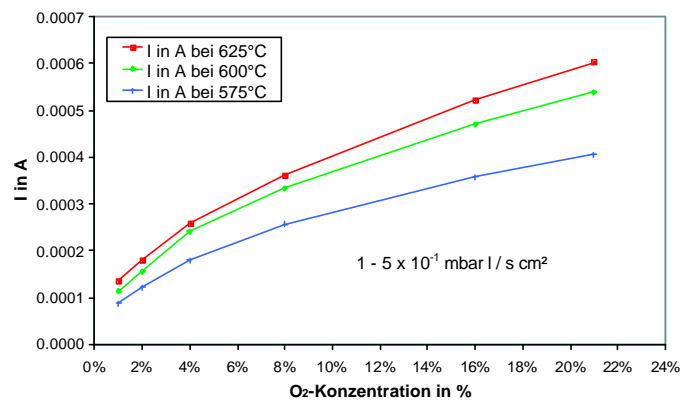


Abb. 47: I-pO₂-Kennlinien des Sensors 33-10 bei unterschiedlichen Betriebstemperaturen

3.3.3 Optimierung des Sensors

Durch Zusatz von Sinteradditiven können uLSM-Diffusionsbarrieren mit unterschiedlicher Dichtheit (Leckrate von $1,17$ bis 2×10^{-3} mbar-l / (s-cm²)) hergestellt werden. Dabei findet auch eine starke Versinterung der darunter liegenden Arbeitselektrode statt. Die höchste O₂-Empfindlichkeit im gesamten O₂-Konzentrationsbereich (1 - 21%) konnte durch eine Diffusionsbarriere mit der Leckrate von $1,4 - 5 \times 10^{-1}$ mbar-l / (s-cm²) erreicht werden. Allerdings beobachtet man in den U-I-Kennlinien keine Strom-Sättigung bis U = 0,6 V. Dies deutet auf eine noch zu große Leckrate der Diffusionsbarriere hin. Aus diesem Grund wurde versucht, die Leckrate der Diffusionsbarriere durch die Dicke der Diffusionsbarriere zu verringern.

Gleichzeitig sollte die elektrochemische Aktivität der verdichteten Arbeitselektrode verbessert werden, um die Empfindlichkeit des Sensors zu steigern. Um das Versintern der Arbeitselektrode zu vermeiden, sind Sensoren mit einer Perowskit-Zwischenlage zwischen der Arbeitselektrode und der sinteradditivhaltigen Diffusionsbarriere versehen worden (Tab. 13).

Tab. 13: Herstellungsparameter für O₂-Sensoren

Proben -Nr.	Arbeitselektrode			Gegenelektrode		Ts °C	Dicke µm
	Interlayer- Schicht	Zwischen- lage	Diffusions- barriere	Interlayer- Schicht	Kontakt- schicht		
33-2,3,4,10	FZ978	Keine	FZ1082	FZ978	FZ1026	1200	56
33-9,13,14	FZ978	Keine	FZ1082	FZ978	FZ1026	1200	65
60-1,2	FZ978	FZ1026	FZ1082	FZ978	FZ1026	1200	50

Die Strom-Spannungskennlinien bei 600°C sind in Abb. 48 dargestellt. Der Strom des Sensors wird durch die geringe Porosität der Arbeitselektrode (Proben 33-2..14) und durch die höhere Dichtheit der Diffusionsbarriere (Proben 33-9,13,14) negativ beeinflusst. Das Grenzstromverhalten in der U-I-Kennlinie wird nur bei der dickeren Diffusionsbarriere (55 µm, Proben 33-9,13,14) beobachtet. Die aus der I-t-pO₂-Kennlinie ermittelten Ansprechzeiten steigen von ca. 0,5 s bei der porösen Arbeitselektrode (Probe 60-1) auf ca. 3 min bei der verdichteten Arbeitselektrode (Probe 33-13).

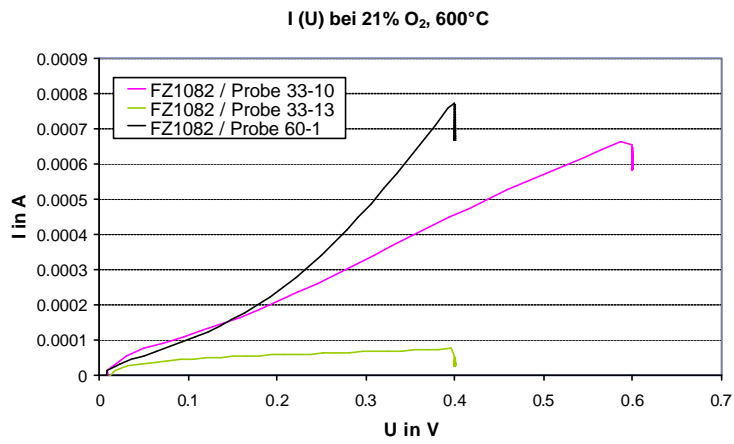


Abb. 48: Strom-Spannungskennlinien der hergestellten O₂-Sensoren

Die Empfindlichkeit der O₂-Sensoren hängt stark von der Dichte der Arbeitselektrode ab (Abb. 49). Sie steigt mit zunehmender Porosität der Arbeitselektrode. Eine optimale Empfindlichkeit kann durch eine Diffusionsbarriere mit der Leckrate von 10⁻² mbar·l / (s·cm²) erreicht werden.

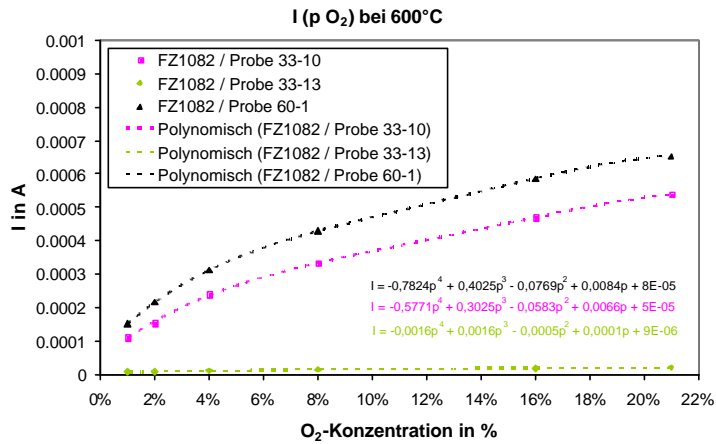


Abb. 49: Sauerstoffempfindlichkeit der hergestellten O₂-Sensoren

3.3.4 Zusammenfassung

- Das Grenzstromverhalten wurde an Sensoren mit einer Leckrate der Diffusionsbarriere von 2×10^{-2} mbar-l / (s-cm²) beobachtet. Bei einer höheren Leck-rate konnte der Grenzstrom bis zur Betriebsspannung von 0,6 V nicht erreicht werden.
- Eine Leckrate $< 10^{-1}$ mbar-l / (s-cm²) konnte nur bei der Diffusionsbarriere mit der Dicke = 50 µm erreicht werden.
- Die zusätzliche Verdichtung der Diffusionsbarriere hat eine Verdichtung der Arbeitselektrode und damit geringere Empfindlichkeit des Sensors und längere Ansprechzeiten zur Folge. Durch die Verwendung von Zwischenschichten ohne Sinteradditiv kann die Porosität der Arbeitsschicht beibehalten werden, wodurch eine höhere Empfindlichkeit erreicht wird.
- Bei allen Sensoren wurde eine nichtlineare I_{pO_2} -Kennlinie beobachtet. Sie kann mit einem Polynom des vierten Grades beschrieben werden.
- Die I_{pO_2} -Kennlinie ist von der Temperatur abhängig. Diese Temperatur-abhängigkeit wird durch die Temperaturabhängigkeit des Sauerstoff-Diffusions-koeffizienten in der Gasmischung und des Polarisationswiderstandes der Elektrode verursacht.

3.4 Sensor-Herstellung und Integration

Die Sensor-Muster sind der Fa. Zirox zur Charakterisierung übergeben worden. Das Layout für den integrierten Sensor wurde mit der Fa. Zirox abgestimmt (Abb. 50). Diese Sensoren wurden vom IKTS der Fa. Zirox ebenfalls zur Verfügung gestellt.

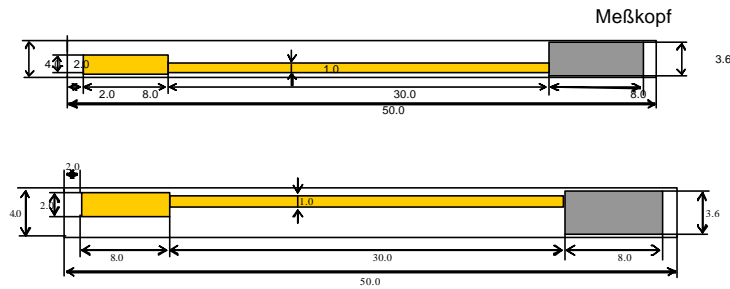


Abb. 50: Sensor-Layout für die Fa. Zirox

3.5 Zusammenfassung

Als Ergebnis der durchgeführten Arbeiten ist ein Prototyp für den amperometrischen O₂-Sensor auf Basis eines YSZ-Substrates mit einer nichtedelmetallhaltigen Arbeitselektrode und Diffusionsbarriere hergestellt worden. Der Sensor wurde für pO₂-Messungen im Bereich pO₂ = 1 – 25% optimiert und besitzt folgende Eigenschaften:

- Betriebstemperatur: 575 – 625°C
- Betriebsspannung: 0,4 V
- Ansprechzeit (t₉₀): < 5 s
- Empfindlichkeit: 0,5 mA (1 – 21 % O₂, nicht linear).

4 Veröffentlichungen

4.1 Vorträge

C. Kretzschmar, C. Feller:

Festelektrolyt-CO₂-Sensor in Dickschichttechnik

3. Meinsberger Workshop über Elektrochemie mit festen Elektrolyten KSI,
Meinsberg, 25.-26. 06. 2002

C. Feller, C. Kretzschmar, D. Westphal:

CO₂ solid electrolyte sensor with screen printing

48. Internationales wissenschaftliches Kolloquium, Technische Universität Ilmenau
22.-25.09.2003

C. Feller, C. Kretzschmar:

pH- und CO₂-Sensoren auf Keramik in Dickschichttechnik

Öffentliches Statusseminar zum InnoNet-Verbundprojekt, IKTS Dresden
04.11.2003

4.2 Messen

Sensor

Nürnberg, 13.-15.05. 2003

SMT 2004, Nürnberg

Electronica 2003

Literatur

- [1] M. A. Afromowitz, S. S. Yee, XII. Int. Conf. on Medical & Biological Engineering Jerusalem, 19.-24.08.1979
- [2] R. Parr, J. C. Wilson, R. G. Kelly, Anal. Proc. 23 (1986) 291-293
- [3] R. E. Belford, A. E. Owen, R. G. Kelly, J. Sensors and Actuators B11 (1987) 387-398
- [4] J. C. Wilson, R. G. Kelly, K. T. V. Grattan (Hrsg.), Sensors: technology, systems and applications, Verlag Adam Hilger, Bristol (1991) 63-68
- [5] J. H. Liu, Y. H. Zhang, Z. Y. Zhang, L. Ni, H. X. Li, Sensors and Actuators B 13-14 (1993) 566
- [6] C. Kretzschmar, P. Otschik, A. Schultrich, W. Vonau, H. Kaden, M. Große, W. Woithe, IHMS Deutschland, München (Oktober 1997)
- [7] C. Kretzschmar, A. Schultrich, P. Otschik, W. Vonau, H. Kaden, 7. Seminar des Arbeitskreises Elektrochemie in Sachsen, Kurt-Schwabe-Institut für Mess- und Sensortechnik Meinsberg (23.04.1999)
- [8] P. Otschik, C. Kretzschmar, A. Schultrich, W. Vonau, 7th Int. Symp. Ceramic Materials and Components for Engines, Goslar (19.-21.06.2000)
- [9] P. Otschik, C. Kretzschmar, A. Schultrich, pH-Sensoren mit dickschichtkompatibler Referenzelektrode, Zwischenbericht, Dresden (1999)
- [10] O. V. Mazurin, M. V. Streltsina, T. P. Shvaiko-Shvaikovskaya, Handbook of Glass Data, Part C, Ternary Silicate Glasses, Elsevier Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo (1987) 92
- [11] V. N. Filipovich, A. M. Kalinina, Neorg. Mater. 6 (1970) 351
- [12] W. Weppner, Proc. of the 2nd. Int. Meeting on Chemical Sensors, Bordeaux (1986) 59

- [13] W. F. Chu, D. Fischer, H. Erdmann, M. Ilgenstein, H. Köppen, V. Leonhard, *Solid State Ionics* 53-56 (1992) 80-84
- [14] V. Leonhard, H. Erdmann, D. Fischer, U. Guth, M. Ilgenstein, H. Köppen, *Proceedings Sensor 93*, 11.-14.Okt., Vol. 6, 81-88
- [15] T. Kida, Y. Miyachi, K. Shimano, N. Yamazoe, *Sensors and Actuators B* 80 (2001) 28-32
- [16] L. Wang, R. V. Kumar, *Solid State Ionics* 158 (2003) 309-315
- [17] A. R. West, *Grundlagen der Festkörperchemie*, Weinheim, New York, Cambridge, Basel: VCH (1992)
- [18] H. Diez, *Solid State Ionics* 6 [2] (1982) 175-83
- [19] T. Usui, A. Asada, *Science and Technology of Zirconia III*, Vol. 24 (1988) 845-53