

Festelektrolytsensoren zur Messung von atomarem Sauerstoff auf Forschungsraketen

Von der Fakultät für Luft- und Raumfahrttechnik und Geodäsie
der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

Martin Eberhart

aus Schwäbisch Hall

Hauptberichter: Prof. Dr.-Ing. S. Fasoulas

Mitberichter: Prof. Dr. M. Rapp

Tag der mündlichen Prüfung: 30. 11. 2018

Institut für Raumfahrtsysteme der Universität Stuttgart

2019

Geduld nur, Geduld!
– **Tomte Tummetott**

Vorwort

Diese Arbeit entstand an so unterschiedlichen Orten wie dem IRS-Labor im Pfaffenwaldring und dem Andøya Space Center jenseits des Polarkreises. Dazwischen spannen sich mehr als 20 Breitengrade mit einer wichtigen Gemeinsamkeit: Ich konnte mich überall auf vielfältige Unterstützung vieler Menschen verlassen, denen dieses Vorwort gewidmet sei.

Ich bedanke mich bei meinem Doktorvater, Prof. Stefanos Fasoulas, für sein Vertrauen in mich und meine Arbeitsweise und für die lange Leine, die auch thematische Abzweigungen, einige Holzwege eingeschlossen, ermöglicht hat. Prof. Markus Rapp danke ich für den Mitbericht zu dieser Dissertation, für sein Interesse an meiner Arbeit und den Austausch im Rahmen des WADIS-Projekts.

Das Wesen der Wissenschaft ist die Auseinandersetzung, der Disput, die Diskussion, und davon gab es reichlich am Kaffeetisch der *High Enthalpy Flow Diagnostics*-Gruppe. Für viele wertvolle, unterhaltsame, kontroverse Gespräche zunächst besonderen Dank an Stefan Löhle. Ich bin beeindruckt von vielen Jahren voller Motivation und Inspiration auf ganz verschiedenen Ebenen. Merci.

Andreas Steinbeck, Christoph Eichhorn, Hannes Fulge, Thomas Marynowski, Ulf Fuchs, Tobias Hermann, Fabian Zander, Fabian Hufgard, David Leiser, Rainer Öfele, Igor Hörner, Felix Grigat: Danke für alle Ideen, Fragen, Zweifel, Anregungen. Die Tour zu den Raketenstarts mit Arne Meindl (im Dunklen) und Stefan Löhle (im Licht) ist unvergesslich. Danke für die Unterstützung.

Die numerischen Untersuchungen zur Aerodynamik der Nutzlast wurden von Tilmann Binder durchgeführt, vielen Dank.

Die Raketenkampagnen sind undenkbar ohne die unermüdliche Arbeit der MORABA des DLR in Oberpfaffenhofen. Danke für alles an die ganze Truppe. Ebenso danke ich der Mannschaft des IAP in Kühlungsborn, stellvertretend Boris Strelnikov, für die Federführung der WADIS-Mission, für viele Diskussionen und Anregungen.

Bei Prof. Carsten Schwandt von der Universität Cambridge und bei Rotraut Merkle vom Max-Planck-Institut für Festkörperforschung bedanke ich mich für ihr Interesse an meinen Untersuchungen und die Diskussionen über die Elektrochemie der Sensoren. Helmut Kammerlander von der Glaswerkstatt des Max-Planck-Instituts für Intelligente Systeme reparierte mehrmals, kurzfristig und beeindruckend unbürokratisch meine gebrochenen Quarzröhren, vielen Dank dafür. Andreas Schulz vom IGVP danke ich für seine Neugier und den Austausch zu Mikrowellenplasmen. Für elektronenmikroskopische Aufnahmen von Sensorprototypen danke ich Thomas Stöckle von der Laure Plasmatechnologie GmbH und Kai Bubenheim, Airbus Ottobrunn.

Ein Festelektrolytsensor hat keinen großen Wert ohne eine Elektronik, die ihn ausliest und regelt, und ohne maßgeschneiderte Vorrichtungen kann er nicht montiert werden: Für die wertvolle Unterstützung der Werkstätten des Instituts danke ich stellvertretend Manfred Hartling und Karlheinz Schneider.

In diese Dissertation sind die studentischen Arbeiten von Roman Keller, Felix Berndt, Sjut Brethauer und Marius Koch eingeflossen. Danke für wichtige Ergebnisse, Engagement und neue Ideen.

Zwischen Polarkreis und Pfaffenwald steht der Schreibtisch zuhause, an dem ein großer Teil der schriftlichen Arbeit stattfand. An dieser prominenten Stelle, am Ende dieses Vorworts, danke ich von ganzem Herzen meiner Familie, Marina, Mara und Ella, für ihre Liebe, ihr Verständnis, ihre Unterstützung. Unschätzbar.

Stuttgart, Dezember 2018

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	12
Abstract	13
1. Einleitung	15
1.1. Aufbau der Erdatmosphäre	15
1.2. Chemische und dynamische Einflüsse auf das Energiebudget und die Rolle des atomaren Sauerstoffs	17
1.3. Historie des FIPEX-Sensors	21
1.4. Ziele der Arbeit	22
2. Grundlagen	23
2.1. Festelektrolytsensoren	23
2.2. Der Elektrolyt YSZ	24
2.3. Chemisches Potential und elektrochemisches Gleichgewicht	26
2.4. Elektrodenprozesse	30
2.4.1. Adsorption	31
2.4.2. Oberflächendiffusion	35
2.4.3. Elektronentransferreaktion	36
2.4.4. Diffusionsbegrenzung	40
2.4.5. Referenzelektrode	42
2.5. Potentiometrische und amperometrische Sensoren	43
2.6. Theoretische Druckabhängigkeit der Sensorsignale	44
2.7. Aufbau und Herstellung	47
2.8. Massenspektrometrie	49
3. Elektrodenkinetik und Sensorcharakteristik	55
3.1. Experimentelle Untersuchungen	56
3.1.1. Temperaturverteilung	56
3.1.2. Stationäres Verhalten	59
3.1.3. Richtungsabhängigkeit	65
3.1.4. Transiente Reaktion auf Druckänderung	66
3.2. Mathematisches Modell	76
3.2.1. Simulationsergebnisse	79
3.2.2. Erkenntnisse für schnelle Sensoren	87
4. Kalibrierung für atomaren Sauerstoff	89
4.1. Kalibrierung des Massenspektrometers	90
4.2. Mikrowellenplasma	92
4.3. Molekularstrahlen	93
4.4. Aufbau und Kalibrierung	96
4.4.1. Einfluss von Ionen, Ozon und angeregtem Sauerstoff	107

4.4.2.	Einfluss der Temperatur auf den Massenstrom	108
5.	WADIS: Raketenmessungen	111
5.1.	Numerische Untersuchung	113
5.2.	WADIS-2	116
5.3.	WADIS-1	125
5.4.	Fazit	128
6.	Zusammenfassung	131
A.	Unsicherheiten	133
B.	Potentialverläufe	139
C.	Konstanten der Simulation	142

Symbolverzeichnis

V_{ad}	Adsorptionsplatz einer Oberfläche	[-]
ΔG	Änderung der freien Enthalpie	J
\dot{N}	integraler Teilchenstrom	1/s
\bar{c}	mittlere Teilchengeschwindigkeit	m/s
\bar{G}	molare freie Enthalpie oder molare Gibbs-Energie	J/mol
A	Fläche	m ²
a	Aktivität	[-]
C_s	Konzentration an Adsorptionsstellen	mol/m ²
c_i	Teilchengeschwindigkeit von Spezies i	m/s
D	Diffusionskoeffizient	m ² /s
D	Durchmesser	m
$d\omega$	Raumwinkelelement	sr
D^*	Selbstdiffusionskoeffizient	m ² /s
d_{IQ}	Abstand Ionenquelle/Austritt des Molekularstrahls	mm
E_0	elektromotorische Kraft (EMK)	V
E_d	Aktivierungsenergie der Oberflächendiffusion	J
E_i	kinetische Energie eines auftreffenden Teilchens	J
G	freie Enthalpie oder Gibbs-Energie	J
i	Stromdichte	A/m ²
i_0	Austauschstromdichte	A/m ²
I_e	Elektronenstrom in der Ionenquelle	A
I_S	Sensorsignal, Stromstärke	A
j	Teilchenflussdichte	mol / m ² /s
k_0	temperaturunabhängiger Anteil der Ratenkonstante	1/s
k_{ad}	Ratenkonstante der Adsorptionsreaktion	1/s

Symbolverzeichnis

k_{des}	Ratenkonstante der Desorptionsreaktion.....	1/s
L	Länge.....	m
l_i	Länge des Ionisationsraums.....	m
M	molare Masse.....	kg/mol
m_i	Teilchenmasse von Spezies i.....	kg
n_i	Stoffmenge der Spezies i.....	mol
n_i	Teilchendichte der Spezies i.....	1/m ³
p	Druck.....	Pa
r_{ad}	Rate der Adsorptionsreaktion.....	(m ³ /mol) ^{Ordnung-1} · 1/s
r_{des}	Rate der Desorptionsreaktion.....	(m ³ /mol) ^{Ordnung-1} · 1/s
R_{VSZ}	(ionischer) Elektrolytwiderstand.....	Ω
S	Entropie.....	J/K
S_0	Haftkoeffizient.....	[-]
T	absolute Temperatur.....	K
t	Zeit.....	s
t_b	Ansprechzeit, definiert über Toleranzband.....	s
T_i	Transmissionseffizienz des Quadrupols.....	[-]
t_{90}	Ansprechzeit, definiert über 90%-Grenze.....	s
U_S	Sensorspannung, elektrische Potentialdifferenz zwischen Anode und Kathode.....	V
U_{ref}	Referenzspannung, entspricht der kathodischen Überspannung.....	V
V	Volumen.....	m ³
z	Ladungszahl.....	[-]
B	Parameter der Tafelgleichung (Tafel-Neigung).....	V

Griechische Symbole

α	Durchgriffsfaktor.....	[-]
β	Extraktionseffizienz der Ionenquelle.....	[-]
β	Quotient der beiden Ratenkonstanten, Langmuir-Isotherme.....	[-]
$\Delta\phi$	elektrische Potentialdifferenz.....	V
ΔH_{ad}	Adsorptionsenthalpie.....	J

δ	Länge der Diffusionsschicht	m
δ	Teilchendurchmesser	m
η	Überspannung	V
μ	chemisches Potential	J/mol
ν	stöchiometrischer Koeffizient	[-]
ϕ	Fugazitätskoeffizient	[-]
ϕ	elektrisches Potential	V
ϕ_i	Einfallswinkel eines Teilchens	°
Ψ_i^n	partielle Teilchenstromdichte von Spezies i	1/m ² /s
σ	Akkommodationskoeffizient	[-]
σ	Leitfähigkeit	$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$
σ	Wirkungsquerschnitt	cm ⁻²
Θ	Bedeckungsgrad einer Oberfläche	[-]
θ	Winkel zur Strahlachse	°
Θ_D	Detektorsensitivität	[-]
$\tilde{\mu}$	elektrochemischen Potential	J/mol

Indizes

o	Gleichgewicht
o	Standard
O ₂	molekularer Sauerstoff
O	atomarer Sauerstoff
a	Anode
ads	Adsorption
AE	Arbeits Elektrode
bg	<i>background</i>
c	Kathode
D	Ladungsdurchtritt
des	Desorption
E	Edukte

Symbolverzeichnis

e	elektronisch
g	gasförmig
GE	Gegenelektrode
ges	gesamt
mess	gemessen
norm	normiert
P	Produkte
tpb	Dreiphasengrenze

Konstanten

π	Kreiszahl	3.1415926535
eV	Elektronenvolt	$1.602 \cdot 10^{-19} J$
F	Faraday-Konstante	96485.33 C/mol
k	Boltzmann-Konstante	$1.38065 \cdot 10^{-23} J/K$
N_A	Avogadro-Konstante	$6.022145 \cdot 10^{23} 1/mol$
R	universelle Gaskonstante	8.314 J/mol K
e	Eulersche Zahl	2.71828

Abkürzungen

APMS	Auftrittspotential-Massenspektrometrie
CONE	COMbined measurement of Neutrals and Electrons
EMK	elektromotorische Kraft
FCKW	Fluorchlorkohlenwasserstoffe
FIPEX	Flux Probe Experiment
FSZ	<i>fully stabilized zirconia</i> , vollstabilisiertes Zirkoniumoxid
IAP	Institut für Atmosphärenphysik, Kühlungsborn
IRDT	Inflatable Reentry and Descent Technology
IRS	Institut für Raumfahrtsysteme, Stuttgart
ISS	International Space Station
LIF	laserinduzierte Fluoreszenz
MLT	Mesosphere / Lower Thermosphere

NRLMSISE Atmosphärenmodell der NASA

O-STATES Oxygen Species and Thermospheric Airglow in The Earth's Sky

PHLUX Pyrometric Heat Flux Experiment

PSZ *partially stabilized zirconia*, teilstabilisiertes Zirkoniumoxid

QMS Quadrupol-Massenspektrometer

TEAMSAT Technology, science and Education experiments Added to MaqSat

TEXUS Technologische Experimente unter Schwerelosigkeit

TF Temperaturfaktor

TPB *triple phase boundary*, Dreiphasengrenze

WADIS Wellenausbreitung und Dissipation in der mittleren Atmosphäre

YSZ Yttrium-stabilisiertes Zirkoniumoxid

Kurzfassung

Die vorliegende Dissertation behandelt die Untersuchung, Entwicklung und Anwendung von amperometrischen Festelektrolytsensoren zur lokal aufgelösten Messung der Teilchendichten von atomarem und molekularem Sauerstoff auf Höhenforschungsraketen im Rahmen der Mission WADIS. Die Teilchendichten dieser Spezies sind für die Physik der Atmosphäre von großer Bedeutung und werden in Raketenexperimenten in der sogenannten MLT-Region im Höhenbereich zwischen 75 und 110 km bestimmt. Die grundlegende Untersuchung der Reaktionen an den Sensorelektroden zeigt zunächst, dass neben reinem Gold auch eine Gold/Platin-Legierung eine selektive Adsorption von atomarem Sauerstoff bietet. Diese Eigenschaft ist eine entscheidende Voraussetzung für die gezielte Messung dieser Spezies. Für die Bestimmung von schnellen Dichteschwankungen entlang der Flugbahn ist das transiente Verhalten der Sensoren entscheidend, das in dieser Arbeit erstmalig sowohl numerisch als auch experimentell behandelt wird. Das erstellte mathematische Modell der Sensordynamik ermöglicht die Berechnung des zeitlichen und räumlichen Verlaufs der Sauerstoffkonzentration auf der Kathodenoberfläche und simuliert somit das Sensorsignal nach einer sprunghaften Druckänderung. Dies erlaubt die Interpretation der Versuchsdaten, die in einem neuartigen Aufbau unter Verwendung eines *Shutters* in einem Molekularstrahl gewonnen wurden. Für Platinelektroden liegen die erstmals direkt bestimmten Ansprechzeiten im O_2 -Hochvakuum im Bereich von Sekunden und sind abhängig von Druck, Temperatur und Betriebsweise. Die aktive Regelung der kathodischen Überspannung durch einen Potentiostaten beschleunigt die transiente Reaktion deutlich gegenüber dem ungeregelten Fall. Die experimentellen und numerischen Untersuchungen deuten auf eine Co-Limitierung der Sensorreaktion durch Adsorption und Oberflächendiffusion hin. Für die Kalibrierung der Sensoren auf atomaren Sauerstoff wird eine neue Methode entwickelt, die ein Massenspektrometer in Cross-Beam-Konfiguration als Referenzinstrument verwendet, dessen Ionenquelle nahe dem Austrittspotential von O^+ betrieben wird. Die direkte Messung des Massenstroms im eingesetzten O/O_2 -Molekularstrahl, der durch ein Mikrowellenplasma erzeugt wird, ermöglicht nun die absolute Bestimmung der Teilchenflussdichte an der Sensorposition. Damit erlaubt das neu entwickelte Verfahren eine Kalibrierung mit deutlich verbesserter Genauigkeit. Das bisher erforderliche zwischenzeitliche Öffnen der Vakuumkammer entfällt. Die Arbeit präsentiert die Ergebnisse der Messungen auf zwei Raketenflügen des Projekts WADIS. Dabei wurden jeweils mehrere Sensoren parallel eingesetzt, die sich teilweise in Aufbau, Betriebsweise und Orientierung unterscheiden. Die Berücksichtigung der aerodynamischen Verhältnisse erfolgt durch Anwendung von Korrekturfaktoren, die aus numerischen Simulationen der Umströmung der Nutzlaststruktur an mehreren Trajektorienpunkten gewonnen wurden. Unter zusätzlicher Einbeziehung der berechneten Strömungsgeschwindigkeiten an den Sensorpositionen lassen sich aus den Messdaten Teilchendichten von atomarem Sauerstoff bestimmen. Es zeigt sich, dass eine Orientierung der sensitiven Elektrodenfläche senkrecht zur Raketenachse vorteilhaft ist. Sowohl qualitativ als auch in absoluten Werten liegen die Ergebnisse dieser Sensoren in sehr guter Übereinstimmung mit den Atmosphärenmodellen. Die verwendeten Festelektrolytsensoren präsentieren sich somit als Instrumente, mit denen die quantitative Bestimmung der Teilchendichte von atomarem Sauerstoff entlang der Raketenflugbahn mit hoher Ortsauflösung möglich ist. Raum für Weiterentwicklungen bietet vor allem das zeitliche Ansprechverhalten der Sensoren. Hier werden Ansätze zur Verbesserung der transienten Reaktion besprochen.

Abstract

This dissertation covers the investigation, development and application of solid electrolyte sensors in amperometric configuration for the locally resolved measurement of atomic and molecular oxygen on sounding rockets within the framework of the WADIS project. Number densities of these species are of high importance for atmospheric physics and are determined during rocket experiments in the region of the mesosphere and the lower thermosphere (MLT) at altitudes between 75 and 110 km. The fundamental investigation of processes at the sensor electrodes shows that a selective adsorption of atomic oxygen is not only a feature of pure gold but also of a gold/platinum alloy. This is an important prerequisite for the specific detection of this species. For the first time, the present work numerically and experimentally analyzes the transient response of the sensors, which is critical for the measurement of small scale density variations along the trajectory. The interpretation of the experimental results is made possible by a mathematical model of the sensor dynamics. It allows the calculation of the spatial and temporal distribution of adsorbed oxygen on the cathode surface and simulates the sensor signal after a stepwise pressure change. Measurements are taken in a novel setup where a molecular beam is controlled by a shutter. Response times for platinum electrodes in a high vacuum O_2 environment are determined directly for the first time. They are in the range of seconds and depend on pressure, temperature and the mode of operation. Active control of the cathodic overpotential by a potentiostat clearly accelerates the transient reaction compared to the uncontrolled case. A guideline for tuning the operational parameters of the sensors for quicker response is developed. Results of the investigations indicate a co-limitation of the reaction by adsorption and surface diffusion. A novel calibration method for atomic oxygen is developed using a mass spectrometer in cross beam configuration as a reference, with the ion source tuned to energies close to the appearance potential of O^+ . This is beneficial for the measurement of radicals in a gaseous mixture which also contains their mother molecule. Atomic oxygen is produced by a microwave discharge within a quartz tube, and direct measurement of the mass flow of the resulting O/O_2 molecular beam allows for the determination of the absolute flux density at the sensor position. This new procedure considerably increases the calibration precision and avoids the intermediate step of venting the vacuum chamber. The thesis presents results obtained during two rocket flights of the WADIS project. On each flight, several solid electrolyte sensors were operated in parallel, some of which differed in design, mode of operation and orientation. Aerodynamic conditions are taken into account by means of correction factors that relate the local densities to their values in the undisturbed environment. They are the result of three-dimensional numerical flow simulations around the payload structure which have been conducted at several points of the trajectory. In addition, with consideration of the calculated flow velocities at the sensor positions, number densities of atomic oxygen can be derived after application of the individual calibration curves to the measured sensor signals. Mounting the sensors with their sensitive electrode surface oriented perpendicular to the rocket axis proves to be beneficial. Results from such sensors are in excellent agreement with atmospheric models, in both qualitative and absolute measures. This work demonstrates that the utilized solid electrolyte sensors enable the quantitative determination of atomic oxygen number densities with high spatial resolution along the rocket trajectory. A particularly interesting field for further research is the transient behavior of the sensors. Approaches for the reduction of the response time are discussed.

1. Einleitung

Die Bedeutung des Klimas unserer Erde geht weit über den Wetterbericht und die Vorhersage von Regenschauern und Sonnenschein hinaus. Spätestens mit Bekanntwerden des Ozonlochs in den 80er Jahren wuchs in der breiten Bevölkerung die Erkenntnis, dass die Atmosphäre durch komplexe Vorgänge bestimmt ist, die auch durch den Menschen empfindlich gestört werden können. Neben den FCKW-Verbindungen, deren Produktion seit 1989 durch das Montreal-Protokoll verboten ist, wird das atmosphärische Zusammenspiel durch eine ganze Reihe weiterer industrieller Stoffe beeinflusst [1]. Die dadurch bewirkte Klimaveränderung ist heutzutage mehrheitlich anerkannt und ihre Folgen lassen sich plakativ beispielsweise am Zurückweichen der alpinen Gletscher beobachten. Die Prognose der weiteren Veränderungen in den kommenden Jahren und Jahrzehnten basiert auf computergestützten Simulationen, in denen die vielfältigen atmosphärischen Prozesse und ihre Wechselwirkungen modelliert sind [1].

Auch schon ohne die Berücksichtigung des menschlichen Einflusses sind diese Prozesse und ihre gegenseitigen Verknüpfungen äußerst komplex. Zur Entwicklung von Modellen und den zugrundeliegenden Theorien sind empirische Daten erforderlich, die über Jahrzehnte mit einer Vielzahl von Messmethoden an unzähligen Positionen rund um den Globus erhoben wurden und werden [2]. Eine wichtige Erkenntnis hierbei ist, dass sich das Klima der Erde nicht nur auf die untere Atmosphärenschicht beschränkt, in der sich das alltägliche Wettergeschehen abspielt. Vielmehr sind die Prozesse der verschiedenen Schichten komplex miteinander verbunden, so dass Vorgänge in großen Höhen auch Veränderungen in unserem unmittelbaren Lebensraum nach sich ziehen können [3]. Das Projekt WADIS¹, das gemeinsam vom Leibniz-Institut für Atmosphärenphysik (IAP) in Kühlungsborn und dem Institut für Raumfahrtssysteme (IRS) der Universität Stuttgart initiiert wurde, widmet sich der Untersuchung von zwei Bausteinen des atmosphärischen Puzzles: Der Ausbreitung und Dissipation von Schwerewellen sowie der Verteilung von atomarem Sauerstoff in der Mesosphäre und unteren Thermosphäre, also im Höhenbereich zwischen 70 und 110 km. Beide Aspekte haben eine große Bedeutung für das Energiebudget der Atmosphäre und damit auch für das Verständnis der globalen Zusammenhänge. Die direkte Messung der Teilchendichte des atomaren Sauerstoffs n_{O} ist dabei Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

Die folgenden Abschnitte geben eine kurze Einführung in den Aufbau der Erdatmosphäre sowie in ihre dynamischen und energetischen Prozesse. Aus diesem Rahmen leitet sich die Motivation für das Projekt WADIS ab, das auch die Ziele für diese Dissertation definiert.

1.1. Aufbau der Erdatmosphäre

Die Atmosphäre der Erde wird üblicherweise in verschiedene Schichten unterteilt, die in Bild 1.1 dargestellt sind. Die Schichten oder Sphären sind dabei anhand des Temperaturverlaufs entlang der Höhe definiert, so dass innerhalb einer Schicht der Gradient der Temperatur jeweils ein konstantes Vorzeichen besitzt. Die Maxima und Minima der Temperatur markieren somit die Grenze zwischen zwei Sphären, die als Pausen bezeichnet werden. In der untersten Schicht, der Troposphäre, spielt sich das Wettergeschehen ab, und hier deckt sich das Verhalten der Temperatur mit der

¹WADIS: Wellenausbreitung und Dissipation in der mittleren Atmosphäre

1. Einleitung

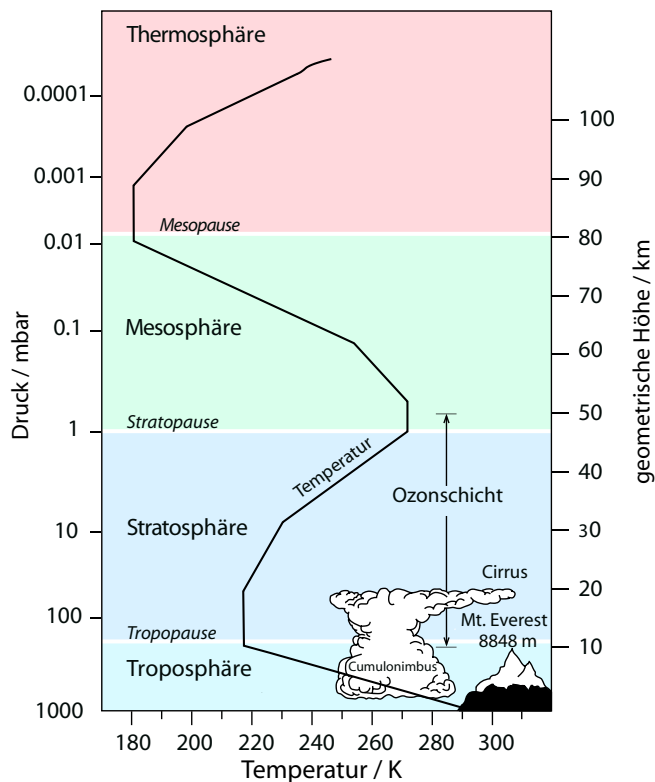


Bild 1.1. Unterteilung der Erdatmosphäre in Schichten und ihre üblichen Bezeichnungen. Zusätzlich ist der Temperaturverlauf entlang der Höhe eingezeichnet und der Bereich der Ozonschicht angedeutet. Aus [4] (verändert).

alltäglichen Erfahrung: Sie nimmt mit zunehmender Höhe ab, bis sie schließlich in der Tropopause ein erstes Minimum erreicht. Die genaue Lage der Tropopause ist, wie die gesamte atmosphärische Schichtung, abhängig vom Breitengrad und der Jahreszeit [4].

Die dominierende Wärmequelle in der Troposphäre ist die Aufheizung am Erdboden, die direkte Erwärmung durch solare Strahlung ist hier vernachlässigbar [1]. Die erwärmten Luftmassen steigen auf, und durch adiabate Expansion sinkt ihre Temperatur linear mit der Höhe ab.

An die Tropopause schließt sich die Stratosphäre an, in deren Bereich auch die sogenannte Ozonschicht liegt. Hier steigt die Temperatur mit zunehmender Höhe wieder an, um in der Stratopause ungefähr 0°C zu erreichen. Die größte Wärmequelle ist hier die Absorption von solarer UV-Strahlung, hauptsächlich durch Ozon. Abkühlung erfolgt dagegen durch Emission im infraroten Spektralbereich, vor allem durch CO_2 [4]. Im Gegensatz zur Troposphäre wird Wärme

hier nicht mehr durch den Transport und Austausch von Luftmassen transportiert, und die Temperatur ist weitestgehend durch das Strahlungsgleichgewicht bestimmt [1].

In der darüber liegenden Mesosphäre ist die Dichte des Ozons sehr gering, erst an ihrem oberen Ende findet Absorption von Strahlung durch molekularen Sauerstoff statt. Die Temperatur sinkt mit steigender Höhe, um in der Mesopause, in ungefähr 80 - 100 km Höhe, ihr absolutes Minimum zu erreichen.

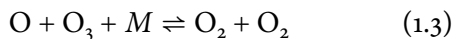
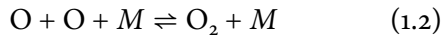
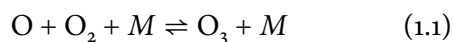
Die Gaszusammensetzung in diesen drei Schichten bleibt über die Höhe nahezu konstant, die Anteile der Hauptbestandteile N_2 und O_2 liegen bei ungefähr 80% beziehungsweise 20%. Kollektive turbulente Prozesse bewirken eine ständige Durchmischung der Luft und sorgen für eine homogene Verteilung der Spezies [1]. Aus diesem Grund werden Tropo-, Strato- und Mesosphäre zusammengenommen auch als Homosphäre bezeichnet. Die Verhältnisse ändern sich oberhalb der Mesopause: In der angrenzenden Thermosphäre ist die Gasdichte äußerst gering, die mittlere freie Weglänge der Teilchen folglich sehr hoch. Hier dominieren gaskinetische Prozesse gegenüber den turbulenten Vorgängen und es setzt eine diffusive Entmischung in Abhängigkeit der Teilchenmasse ein. Der Anteil der leichteren Teilchen nimmt mit zunehmender Höhe ständig zu, so dass oberhalb von ungefähr 130 km der relative Anteil von atomarem Sauerstoff größer wird als derjenige von N_2 und O_2 [4]. Die Temperatur steigt in diesem Bereich, vor allem durch Absorption von solarem UV-Licht durch molekularen Sauerstoff, mit der Höhe stark an.

Das Projekt WADIS sowie die in dieser Arbeit weiterentwickelte Gassensorik sind fokussiert auf die Untersuchung der mittleren Atmosphäre, insbesondere auf die Mesosphäre und untere Thermosphäre, zusammengenommen als MLT (*Mesosphere / Lower Thermosphere*) bezeichnet. In diesem Bereich herrscht eine komplexe Wechselwirkung zwischen Strahlung sowie chemischen und dynamischen Prozessen, die einen großen Einfluss auf das Energiebudget haben. Der folgende Abschnitt gibt einen Überblick über das gegenseitige Zusammenspiel.

1.2. Chemische und dynamische Einflüsse auf das Energiebudget und die Rolle des atomaren Sauerstoffs

Die hauptsächliche Energiequelle der mittleren Atmosphäre ist solare UV-Strahlung [5]. Das Licht wird von Gasteilchen, vor allem von Ozon und molekularem Sauerstoff, absorbiert. Gleichzeitig laufen verschiedene Prozesse ab, die letztlich eine Erwärmung bewirken: Zu einem Teil führt die Aufnahme der solaren Energie direkt zu einer Erhöhung der Translationsenergie der Teilchen und damit auch ihrer Temperatur. Dieser Beitrag sei hier als *solar* bezeichnet.

Bei der Photolyse dagegen führt die aufgenommene Energie zum Aufbrechen der molekularen Bindungen, die Strahlungsenergie ist somit in chemischer Form in den Spaltprodukten gespeichert. Ein entscheidendes Produkt der Photolyse ist dabei atomarer Sauerstoff. In darauffolgenden exothermen Reaktionen wird schließlich die chemische Energie in Wärme umgewandelt, wobei den folgenden Reaktionen des „ungeraden“ Sauerstoffs (*odd oxygen*), d.h. O und O₃, große Bedeutung zukommt [5]:



Dies ist der *chemische* Beitrag zum energetischen Budget. Es ist dabei zu beachten, dass die Reaktionen nicht unmittelbar nach der Photolyse stattfinden müssen. Durch die niedrige Teilchendichte in der mittleren Atmosphäre ist die Kollisionsrate ebenfalls gering, und die reaktiven Stoffe besitzen teilweise eine lange Lebensdauer. Sie können daher durch verschiedene Transportprozesse um den Globus herum verlagert werden, so dass die Erwärmung schließlich weit entfernt von der ursprünglichen Strahlungsabsorption stattfindet [5].

Die dritte wichtige lokale Wärmequelle in der MLT ist die Dissipation atmosphärischer Wellen. Diese Prozesse sind untenstehend etwas näher beschrieben und bilden den *dynamischen* Beitrag zum Energiebudget. Die gemittelten Anteile der verschiedenen Prozesse

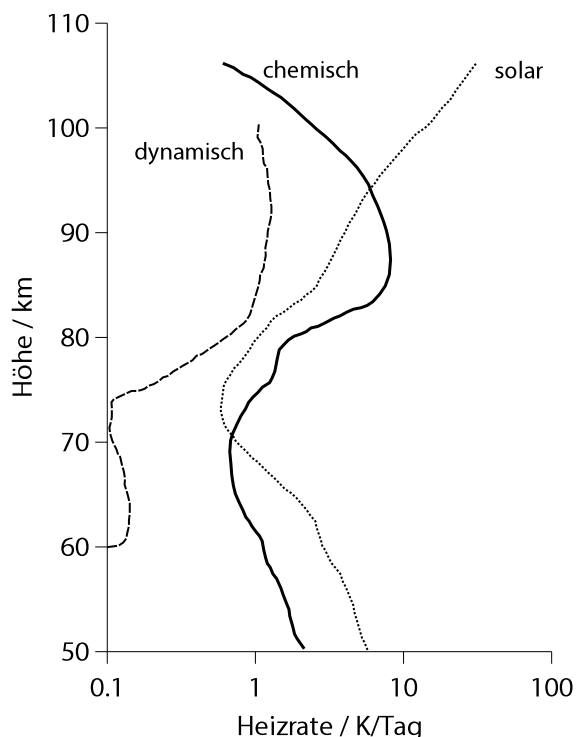


Bild 1.2. Heizraten der verschiedenen Prozesse in der mittleren Atmosphäre. Reproduziert aus [5].

1. Einleitung

am gesamten Wärmeeintrag im Höhenbereich der mittleren Atmosphäre sind in Bild 1.2 dargestellt. Daraus ist zu erkennen, dass in der MLT-Region die einzelnen Beiträge in sehr ähnlichen Größenordnungen liegen und damit keiner gegenüber den anderen vernachlässigt werden kann. Zusätzlich sind die einzelnen Prozesse offensichtlich miteinander gekoppelt: Die Absorption solarer Strahlung hängt von der lokalen Zusammensetzung der Atmosphäre ab, die wiederum durch chemische Prozesse beeinflusst wird. Dynamische Vorgänge führen darüber hinaus zu einer Verlagerung von einzelnen Stoffen und verändern damit wiederum die Gaszusammensetzung.

Neben den beschriebenen Wärmequellen existieren in der mittleren Atmosphäre auch Verlustmechanismen, durch die Wärme verloren geht. Teilweise bilden sich bei der Photolyse Reaktionsprodukte in elektronisch angeregten Zuständen, die über Strahlungsemission relaxieren. Beispiele dafür sind die *airglow*-Emissionen von $O_2(^1\Delta)$ und $O_2(^1\Sigma)$. Weiterhin können Stöße von Teilchen untereinander zur vibratorischen Anregung von Molekülen führen [6], deren Energie ebenfalls in Form von Strahlung verloren geht. Auf diese Weise kommt es unter anderem zur wichtigsten Wärmesenke im MLT-Bereich, der Abstrahlung von CO_2 im infraroten 15 μm -Band. Die satellitengestützte Messung dieser Strahlung bildet die Grundlage einer wichtigen Methode zur Bestimmung des Temperaturprofils in der Mesopausenregion. Dabei ist allerdings eine Schwierigkeit zu berücksichtigen: Oberhalb von etwa 70 km Höhe ist die Dichte der Atmosphäre und damit die Kollisionshäufigkeit so gering, dass sich die Besetzung der vibratorischen Niveaus von CO_2 nicht mehr im lokalen thermischen Gleichgewicht befindet. Stattdessen wird sie entscheidend durch Stöße der Moleküle mit atomarem Sauerstoff bestimmt [6], so dass Unsicherheiten in dessen Konzentration zu großen Fehlern bei der Temperaturbestimmung führen können [7].

Atomarer Sauerstoff spielt somit sowohl bei den Prozessen der chemischen Wärmequellen als auch beim dominierenden Verlustmechanismus eine entscheidende Rolle. Die Kenntnis der lokalen Konzentrationen dieser Spezies ist daher von großer Bedeutung für das theoretische Verständnis und die Modellierung der energetischen Prozesse im MLT-Bereich.

Die Dynamik der Atmosphäre ist sowohl durch Bewegungen im globalen Maßstab als auch durch Prozesse mit lokal beschränkter Ausdehnung geprägt. Die großskaligen Verschiebungen der Luftmassen sind getrieben durch Druckgradienten, die infolge unterschiedlicher Aufheizung der Atmosphärenschichten in Pol- und Äquaturnähe bestehen. Durch die Erdrotation wirken Corioliskräfte, so dass die entstehenden Winde und Zirkulationen sowohl *zonale* (Ost-West) als auch *meridionale* (Nord-Süd) Komponenten besitzen. Aufsteigende Luftpakete, die adiabat expandieren, kühlen dabei ab, wohingegen die Kompression während des Abstiegs zu einer Erwärmung führt.

Ein bedeutendes Phänomen mit lokaler Dimension sind atmosphärische Schwerewellen, die durch Überströmung von Erhebungen am Boden, beispielsweise Gebirgszügen, angeregt werden. Derartige Wellen entstehen in stabil geschichteten Medien, in denen die Dichte mit der Höhe abnimmt. Bei Auslenkung eines Fluidpakets wirken hier Auftrieb bzw. Gravitation als rückstellende Kräfte. Schwerewellen breiten sich sowohl horizontal als auch vertikal aus und reichen von ihrem Entstehungsort in der Troposphäre bis in die Meso- und untere Thermosphäre. Die transportierte Energie ist dabei von der Luftdichte und der Auslenkungsgeschwindigkeit und somit von der Amplitude der Welle abhängig. Da mit zunehmender Höhe die Dichte abnimmt, fordert die Energieerhaltung ein Anwachsen der Amplitude: Sie nimmt mit der Höhe exponentiell zu [4]. Ab einem gewissen Punkt in der Region der Mesopause wird die Welle jedoch instabil, sie „bricht“. Diese Dissipation hat dreierlei bedeutende Folgen: Zum einen wird die Energie der Welle letztlich durch Turbulenz in Wärme umgewandelt und trägt zur Aufheizung der Atmosphäre bei. Die Heizraten sind dabei

1.2. Chemische und dynamische Einflüsse auf das Energiebudget und die Rolle des atomaren Sauerstoffs

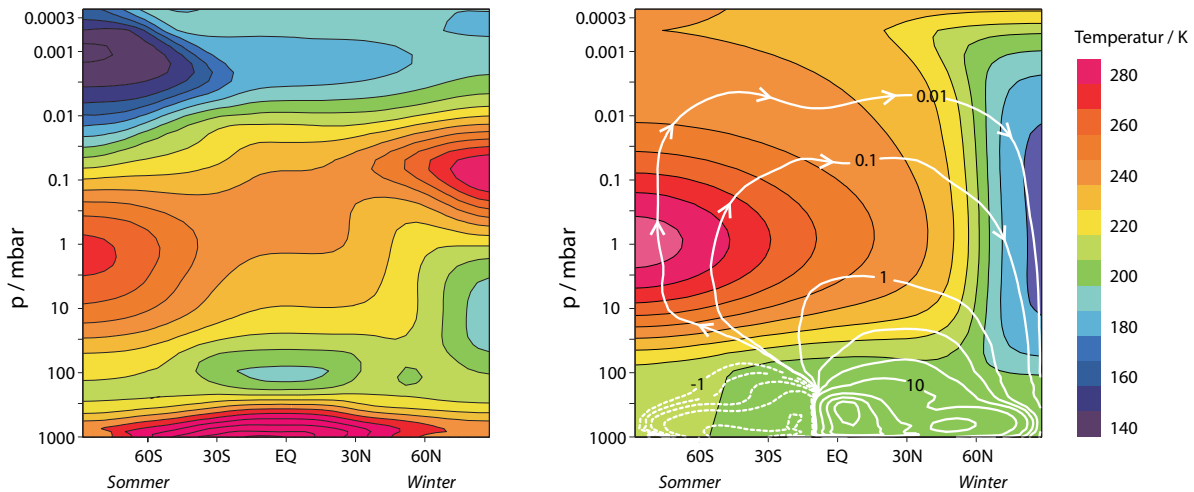


Bild 1.3. Rechts: Temperaturverteilung einer hypothetischen Atmosphäre im Strahlungsgleichgewicht. Die weißen Linien skizzieren die realen Zirkulationsbewegungen, die durch die Welle-Grundstromwechselwirkung beeinflusst werden. Links: Resultierende Temperaturverteilung mit absolutem Minimum in der polaren Sommermesopause. Nach [9].

gegenüber den anderen Prozessen keineswegs vernachlässigbar, wie aus Bild 1.2 abzulesen ist. Teilweise können die Beiträge im polaren Sommer um 10 K/Tag liegen [8] und bewegen sich damit in der Größenordnung der chemischen und solaren Anteile.

Weiterhin führt das Brechen der Wellen zu einer turbulenten Vermischung und damit zu einem Transportvorgang. Diese sogenannte *Eddy-Diffusion* ist im Bereich der Mesopause vor allem für die Verteilung von atomarem Sauerstoff relevant und bildet eine Kopplung zwischen den chemischen und dynamischen Effekten.

Die Schwerewellen transportieren ebenfalls einen Impuls, der als dritte entscheidende Folge ihrer Dissipation auf die herrschende Grundströmung übertragen wird. Deren Beschleunigung führt in der Mesosphäre letzten Endes zu einer meridionalen Zirkulation, einem Austausch vom Sommer- hin zum Winterpol. Bedingt durch die Massenkontinuität steigt dadurch die Luft im Bereich des Sommerpols auf und kühlt adiabatisch ab; dagegen findet am Winterpol ein Absinken verbunden mit einer Erwärmung statt [4]. Dieser Vorgang der sogenannten Welle-Grundstromwechselwirkung hat eine dramatische Wirkung, die in Bild 1.3 illustriert ist. Auf der rechten Seite ist hier in farbigen Flächen die Temperaturverteilung einer hypothetischen Atmosphäre gezeichnet, die sich überall im Strahlungsgleichgewicht befindet. Zusätzlich sind durch weiße Konturlinien die angesprochenen Zirkulationsbewegungen skizziert, als deren Folge sich das Temperaturfeld im linken Bild entwickelt. Trotz der dort starken solaren und dynamischen Aufheizung finden sich in der polaren Sommermesopause äußerst niedrige Temperaturen um 130 K. Dies ist das absolute Temperaturminimum der Erdatmosphäre.

Das Projekt WADIS widmet sich den dynamischen und chemischen Prozessen, die das Energiebudget der MLT-Region bestimmen. Einen wichtigen Anteil daran hat die Untersuchung der Ausbreitung von Schwerewellen und ihre Dissipation bis in Höhenbereiche von 120 km. Als zentrales Instrument misst dazu der vom IAP entwickelte CONE²-Sensor Neutralgasdichte, Temperatur und turbulente Energiedissipationsraten.

Die entscheidende Bedeutung des atomaren Sauerstoffs wurde im vorangehenden Abschnitt her-

²Combined measurement of Neutrals and Electrons

1. Einleitung

ausgestellt. Diesem Aspekt widmet sich das zweite Hauptinstrument: Der elektrochemische Sensor FIPEX³, der am IRS entworfen und an der TU Dresden weiterentwickelt wurde, bestimmt die Teilchendichte von atomarem Sauerstoff n_{O} , um eine direkte Abschätzung des chemischen Beitrags dieser Spezies zum Energiebudget zu ermöglichen und damit einen wichtigen Beitrag zum Verständnis der Zusammenhänge in der MLT leisten. Die gleichzeitige Messung von Turbulenz und atomarem Sauerstoff schafft weitere Bausteine für das komplexe Ineinandergreifen von dynamischen und chemischen Prozessen.

Durch symmetrische Instrumentierung der Nutzlast mit CONE- bzw. FIPEX-Sensoren an Bug und Heck soll außerdem erreicht werden, dass atmosphärische Strukturen sowohl während des Auf- als auch des Abstiegs vermessen werden können, um somit Schlüsse auf deren horizontale Ausbreitung ziehen zu können.

Messungen der atmosphärischen Konzentration an atomarem Sauerstoff wurden in den vergangenen Jahrzehnten in unterschiedlichen Höhenbereichen mit verschiedenartigen Methoden durchgeführt. Eine umfangreiche Übersicht und Gegenüberstellung der eingesetzten Instrumente wurde von OSBORNE und Kollegen verfasst [10]. Aus dieser Veröffentlichung ist die in der folgenden Tabelle dargestellte Zusammenfassung entnommen:

<i>Methode</i>	<i>Prinzip</i>	<i>Vorteile</i>	<i>Nachteile</i>
Massenspektrometer	von Teilchenmasse abhängiger Einfluss von magnetischen bzw. elektrischen Feldern	mehrere Spezies messbar, Ionen und Neutralteilchen, zeitlich aufgelöst	Komplexität, Gewicht, Größe, Leistungsbedarf, Rekombinationsreaktionen an Oberflächen
Quartz Crystal Microbalance	Massenänderung von dünnen Schichten durch Reaktion mit atomarem Sauerstoff	hohe Sensibilität, raumfahrt-erprobt, gute Verfügbarkeit, zeitaufgelöste Messung	komplexe Elektronik, Unsicherheit der Reaktionsraten, sensibel gegenüber Verunreinigung
Dünnschicht-Widerstand	Änderung des elektrischen Widerstands dünner Schichten durch Reaktion mit atomarem Sauerstoff	geringes Gewicht, billig, einfache Elektronik, zeitaufgelöste Messung	Unsicherheit der Reaktionsraten, sensibel gegenüber Verunreinigung
katalytische Sonde	Messung der bei der Rekombination von atomarem Sauerstoff freigesetzten Wärme	geringe Masse und Leistungsaufnahme, geringes Gewicht, zeitaufgelöste Messung	lange Ansprechzeiten, Unsicherheit der Rekombinationskoeffizienten, Beeinflussung durch andere Wärmequellen (Sonne)
Chemiluminiszenz	Strahlungsemission durch Reaktion von atomarem Sauerstoff mit freigesetztem NO	Reaktion sehr spezifisch für atomaren Sauerstoff, prinzipiell einfache Technik	komplizierte Auswertung, schwierige quantitative Analyse, Unsicherheit der Ratenkonstanten
Airglow	Strahlungsemission durch Reaktion von atomarem Sauerstoff mit natürlich vorkommenden Gasen	kein Reaktionsmittel erforderlich, prinzipiell einfache Technik	komplizierte Auswertung, schwierige quantitative Analyse, Unsicherheit der Ratenkonstanten
resonante Fluoreszenz	resonante Fluoreszenz von atomarem Sauerstoff infolge Anregung durch VUV-Strahlung	sehr spezifisch, hohe Empfindlichkeit, zeitaufgelöste Messung	Kalibrierung der Lampen erforderlich, Doppler-Verschiebung der emittierten Strahlung

Tabelle 1.1. Übersicht verschiedener Messmethoden, die bisher für die Bestimmung von atomarem Sauerstoff auf Forschungsraketen eingesetzt wurden. Nach [10].

Die Daten, die in einer Vielzahl an Messkampagnen mit gewonnen wurden, bilden die Grundlage der aktuellen empirischen Atmosphärenmodelle, beispielsweise des NRLMSISE-00 [11]. Dieses Modell ermöglicht die Berechnung der globalen Atmosphärenzusammensetzung in Abhängigkeit

³Flux Probe Experiment

von Parametern wie geographischer Position, Datum und Höhe. Für die Ziele des WADIS-Projekts ist die Verwendung dieser Modelldaten allerdings nicht ausreichend. Hier ist eine quantitative *in situ*-Bestimmung des Höhenprofils von n_{O} erforderlich, die gleichzeitig mit den CONE-Messungen stattfindet und eine hohe zeitliche und damit auch räumliche Auflösung entlang der Raketentrajektorie ermöglicht.

Die FIPEX-Sensoren, die in dieser Arbeit erstmals für die Untersuchung von atomarem Sauerstoff im MLT-Bereich eingesetzt werden, füllen dabei eine Nische, die sich zwischen den in Tabelle 1.1 aufgeführten Messmethoden findet: Diese Instrumente sind klein, haben ein geringes Gewicht und einen niedrigen Leistungsbedarf, versprechen eine hohe zeitliche Auflösung und die quantitative Bestimmung lokaler Teilchendichten. Sie messen direkt den Teilchenfluss von atomarem Sauerstoff auf ihre Oberfläche und sind, im Gegensatz zu optischen Methoden, nicht auf die Annahme eines photochemischen Gleichgewichts angewiesen. Der folgende Abschnitt gibt einen kurzen Überblick über die FIPEX-Entwicklung und die bisher durchgeführten Flugmissionen.

1.3. Historie des FIPEX-Sensors

FIPEX ist ein sogenannter Festelektrolytsensor, ein Prinzip, das industriell in großem Maßstab durch die λ -Sonden vertreten wird. Diese Instrumente messen den Sauerstoffgehalt im Abgas von Automobilen, und ein solcher kommerzieller Sensor wurde zu Beginn der FIPEX-Historie zur Bestimmung der Sauerstoffkonzentration in den Plasmawindkanälen des IRS getestet [12, 13]. Daraufhin wurden modifizierte λ -Sonden in den Jahren 1996 und 1997 auf den Höhenforschungsraketen TEXUS⁴ 34 beziehungsweise VS 30 zur Messung der O_2 -Dichte verwendet [14], gefolgt von einem Einsatz auf dem Satellit TEAMSAT/Ariane 502 [15]. Miniaturisierte Eigenentwicklungen des IRS flogen erstmals auf den europäisch-russischen Missionen IRDT⁵ und IRDT-2 in den Jahren 2000 und 2002 [16, 17]. Diese Sensoren wurden in Siebdrucktechnik hergestellt und besaßen nun einen planaren Aufbau. Durch die gegenüber den λ -Sonden geänderte Betriebsweise musste außerdem kein Referenzvolumen mit bekanntem Sauerstoffdruck mehr mitgeführt werden.

Bis zu diesem Zeitpunkt wurden ausschließlich Sensoren mit Platinelektroden eingesetzt, die keine Unterscheidung zwischen molekularem und atomarem Sauerstoff erlaubten. Im Februar 2008 schließlich starteten FIPEX-Sensoren, die mittlerweile an der TU Dresden weiterentwickelt wurden, an Bord eines Space Shuttles zur Internationalen Raumstation ISS. Dabei wurden sowohl reine Platinsensoren als auch Versionen mit einer Kathode aus Gold verwendet, um gezielt die zeitliche Variation der Konzentration von atomarem Sauerstoff während mehrerer Orbits zu untersuchen [18].

Für die Mission WADIS soll eine nochmals deutlich miniaturisierte FIPEX-Generation zum Einsatz kommen. Diese Sensoren gelten als schnell, und ihre sehr geringe Masse, der niedrige Leistungsbedarf und die absolute Kalibrierbarkeit sind entscheidende Vorteile für den Einsatz auf Forschungsraketen.

Die vorliegende Arbeit steht in einer Linie mit einer Reihe von Vorgängerarbeiten, in denen die Entwicklung und Untersuchung der FIPEX-Sensoren vorangetrieben wurde. FASOULAS legte den Grundstein für die Verwendung von Festelektrolytsensoren im Bereich der Weltraumforschung [12]. In der Arbeit von SCHREMPP wurde der Einsatz dieser Messmethode für die Atmosphärenforschung an Bord von ballistischen Raketen untersucht und weiterentwickelt [15]. FÖRSTNER erar-

⁴Technologische Experimente unter Schwerelosigkeit

⁵Inflatable Reentry and Descent Technology

1. Einleitung

beitete die Grundlagen für die neuartigen planaren Sensoren und für die selektive Detektion von atomarem Sauerstoff [17]. Hier findet sich ebenfalls die Basis für das Kalibrierverfahren für atomaren Sauerstoff. SCHMIEL führte diese Untersuchungen fort und erweiterte den Kalibrier- und Messbereich der Sensoren für Langzeitmissionen auf der ISS. Die Vorteile der miniaturisierten Festelektrolytsensoren machen sie ebenfalls für die terrestrische Anwendung interessant. SAUER und HAMMER entwickelten Varianten der Sensoren, die beispielsweise zur Prozesskontrolle oder Verbrennungsregelung eingesetzt werden können [19, 20].

1.4. Ziele der Arbeit

Das übergeordnete Ziel dieser Arbeit ist die Anwendung von FIPEX-Sensoren zur Bestimmung der Teilchendichte von atomarem Sauerstoff im Bereich der MLT im Rahmen der Anforderungen der Mission WADIS. Neben der Auslegung des Sensorsystems für den Einsatz an Bord einer Rakete ist hier vor allem die vorbereitende Arbeit im Labor von entscheidender Bedeutung. Einen großen Anteil hat die Untersuchung der grundsätzlichen Eigenschaften der Sensoren, auf deren Basis die Interpretation der Messergebnisse erfolgt. Ein wichtiger, jedoch bisher unbekannter Parameter ist dabei die Ansprechzeit, also die transiente Reaktion der Instrumente auf Druckänderungen, die insbesondere bei der zeitlich hochaufgelösten Bestimmung von schnellen Schwankungen entlang der Raketentrajektorie von großer Relevanz ist. Die bisher einzige Untersuchung dazu wurde mit einer früheren Generation eines O_2 -Sensors in einem Hyperschall-Windkanal durchgeführt und ergab Werte um 5 ms für die sogenannte t_{95} -Zeit [21]. Die Totaldrücke lagen dabei allerdings um mehr als 6 Größenordnungen über dem WADIS-Einsatzbereich. Ein Ziel der vorliegenden Arbeit ist daher die experimentelle Bestimmung des transienten Verhaltens der FIPEX-Sensoren im Hochvakuum und die Analyse der elektrochemischen Reaktionsschritte, die die Geschwindigkeit bestimmen. Die Untersuchungen selbst und ihre Ergebnisse werden in Kapitel 3 vorgestellt und diskutiert.

Grundlage für die Analyse der Messwerte ist die Kalibrierung der Sensoren, die vor allem für atomaren Sauerstoff eine Herausforderung darstellt. Dazu soll in dieser Arbeit das Verfahren, das von FÖRSTNER und SCHMIEL verwendet wurde, weiterentwickelt werden, um genauere Absolutwerte für die Kennlinien zu erreichen. Die detaillierte Beschreibung der neuen Methode und der eingesetzten Komponenten sowie die Ergebnisse der Kalibrierungen sind in Kapitel 4 zu finden.

Die beiden Raketenflüge des WADIS-Projekts fanden im Juni 2013 bzw. im März 2015 statt. Die Auswertung der gewonnenen Messdaten und die Bestimmung von quantitativen Höhenprofilen der Teilchendichte von atomarem Sauerstoff sind weitere Bestandteile dieser Arbeit. Die Ergebnisse werden in Kapitel 5 dargestellt. Zur Anwendung kommen dabei die ermittelten Kennlinien der Sensoren sowie die numerische Simulation der Aerodynamik der Raketenstruktur.

Zur Interpretation der Messwerte und zum Verständnis der Sensorreaktionen ist eine Auseinandersetzung mit den Vorgängen an den Sensorelektroden von großer Bedeutung. Das folgende Kapitel 2 bildet deshalb eine Einführung in die elektrochemischen Grundlagen der Festelektrolytsensoren und beschreibt die Prozesse, aus denen sich die Reaktion der Sensoren zusammensetzt.

Eine Betrachtung der Unsicherheiten und Einflüsse auf das Sensorsignal sind schließlich im Anhang A zu finden.

2. Grundlagen

Bei Messinstrumenten besteht eine feste, eindeutige Abhängigkeit zwischen der zu messenden Größe und dem Ausgangssignal, die oft durch ein mathematisch-physikalisches Modell beschrieben werden kann. Bei einem sogenannten *first-principles*-Modell lässt sich das Signal ausschließlich auf Grundlage etablierter physikalischer Gesetze und ohne Verwendung empirisch gewonnener Daten ausdrücken [22]. Meist ist allerdings eine Kalibrierung des Instruments gegen geeignete Referenzen erforderlich, um gewisse unbekannte Modellparameter zu bestimmen. Auch wenn sich das Signal nicht auf theoretischer Basis modellieren lässt, kann seine Abhängigkeit von der Messgröße durch eine punktweise Kalibrierung bestimmt werden. Dieses Vorgehen ist auch bei den in dieser Arbeit eingesetzten Festelektrolytsensoren erforderlich, mit denen die Teilchendichten von atomarem und molekularem Sauerstoff gemessen werden sollen. Als Referenzinstrument diente dabei ein Massenspektrometer, das für diese Aufgabe allerdings nicht mit den Standardeinstellungen betrieben werden konnte und seinerseits kalibriert werden musste.

Sowohl bei den Sensoren, die als ein experimentelles System zu verstehen sind, als auch bei dem Massenspektrometer ist für die sinnvolle Anwendung und für die Interpretation der daraus gewonnenen Messdaten die genaue Kenntnis der Funktionsweise von großer Bedeutung. Dieses Kapitel widmet sich darum den theoretischen Grundlagen der beiden sehr verschiedenen Instrumente. Zunächst werden die elektrochemischen Prozesse dargestellt, die bei einem Festelektrolytsensor das Messsignal erzeugen und beeinflussen. Der darauf folgende Abschnitt beschreibt die Prinzipien des eingesetzten Massenspektrometers und die sich daraus ergebenden Anforderungen für den Einsatz als Referenzgerät in der Kalibrierung für atomaren Sauerstoff.

2.1. Festelektrolytsensoren

Festelektrolytsensoren gehören zur Klasse der elektrochemischen Sensoren. Sie sind eng verwandt mit Brennstoffzellen und Batterien, mit einem sehr ähnlichen prinzipiellen Aufbau: Zwei metallische, elektrisch leitfähige Elektroden sind durch einen Ionen leitenden, aber elektrisch isolierenden Elektrolyten voneinander getrennt. Durch diese Trennung wird die ablaufende chemische Redoxreaktion räumlich auseinandergesogen; die Reduktion, verbunden mit einer Elektronenaufnahme, läuft an der Kathode ab, die Oxidation und damit die Elektronenabgabe dagegen an der Anode. Formal betrachtet wird durch den Elektrolyten das chemische Potential des Gases, das detektiert werden soll, mit einem elektrischen Potential verknüpft [23]. Der Elektronenaustausch kann hier über einen äußeren Stromkreis stattfinden. Im Fall einer Brennstoffzelle oder Batterie lässt sich der fließende elektrische Strom dort entnehmen, bei einem Sensor stellt er ein Messsignal dar.

Die Beschreibung der gesamten Sensorreaktion beginnt hier bei den Bewegungen der Ionen im Elektrolyten und führt damit zum zentralen Begriff des chemischen Potentials als wichtiger treibender Kraft.

2.2. Der Elektrolyt YSZ

Die erste kommerzielle Anwendung fand Yttrium-stabilisiertes Zirkoniumoxid (YSZ) schon Ende des 19. Jahrhunderts. Es wurde in den sogenannten Nernst-Lampen als Leuchtelement eingesetzt, für die W. NERNST ab 1897 mehrere Patente angemeldet hatte. Die darin enthaltenen Zirkonoxid-Stifte wurden durch elektrischen Strom zum Glühen gebracht und hatten gegenüber Kohlefadenlampen den großen Vorteil, dass sie kein Vakuum benötigten. Genaugenommen konnten sie nicht ohne Luft betrieben werden, auch wenn der Mechanismus damals noch nicht genau verstanden war: Nicht Elektronen, sondern Sauerstoffionen transportieren in diesem Material die elektrischen Ladungen.

Reines Zirkonium(IV)oxid kommt in drei verschiedenen Modifikationen vor. Bei Raumtemperatur ist es monoklin (stark verzerrte Calciumfluorid-Struktur), oberhalb von $1170\text{ }^{\circ}\text{C}$ tetragonal (verzerrte CaF_2 -Struktur) und oberhalb von $2370\text{ }^{\circ}\text{C}$ kubisch (reguläre CaF_2 -Struktur) [24]. Diese Übergänge sind mit Volumenänderungen verbunden, die zum Zerreißen von Werkstücken führen würden. Durch Addition von ca. 10 Mol-% Yttrium(III)oxid (Y_2O_3)¹ kann die Kristallstruktur allerdings bis hinunter zur Raumtemperatur in der kubischen Modifikation stabilisiert werden und es bildet sich das sogenannte voll-stabilisierte Zirkoniumoxid (*fully stabilized zirconia, FSZ*). Die Veränderungen in der Kristallstruktur sind in Bild 2.1 dargestellt. Die Zugabe von geringeren Mengen Yttriumoxid bewirkt eine ebenfalls stabile Mischung der kubischen und tetragonalen Modifikationen, es entsteht das teil-stabilisierte Zirkoniumoxid (*partially stabilized zirconia, PSZ*). Der Einbau von Yttriumoxid verändert sowohl die mechanischen als auch die elektrochemischen Eigenschaften des Materials. Durch die Unterdrückung der Phasenumwandlungen kann YSZ als Hochtemperaturwerkstoff eingesetzt werden und zeichnet sich außerdem durch hohe chemische Beständigkeit und Härte aus. Elektrochemisch betrachtet werden durch die Dotierung Leerstellen im Gitter erzeugt, die eine Leitung von Sauerstoffanionen O^{2-} in der Keramik ermöglichen. Diese Eigenschaft macht YSZ zu einem bedeutenden festen Elektrolyten, der sowohl in Brennstoffzellen als auch in elektrochemischen Sensoren Verwendung findet.

Die Keramik ist ein nahezu reiner Sauerstoffionenleiter; zusätzlich kann auch eine Leitung über die elektronischen Minoritätsladungsträger, Elektronen (n) und Defektelektronen (p), stattfinden. Diese elektronische Leitfähigkeit ist stark vom Sauerstoffpartialdruck der Umgebung abhängig, wohingegen die Ionenleitfähigkeit von diesem in einem weiten Druckbereich unbeeinflusst bleibt.

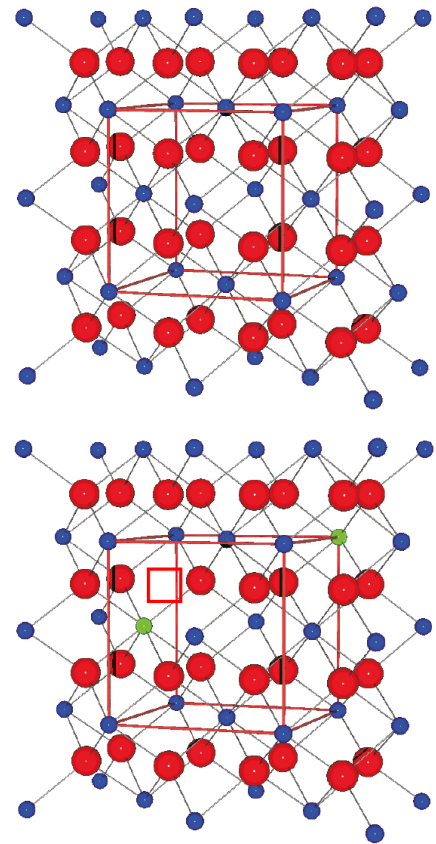


Bild 2.1. Kristallstruktur von Zirkoniumoxid, aus [24]. Sauerstoffatome in rot, Zirkoniumatome in blau. *Oben:* undotiertes, kubisches Zirkonium(IV)-oxid. *Unten:* kubisches Zirkonium(IV)-oxid, stabilisiert durch Yttrium(III)-oxid. Zusätzlich sind hier die Yttriumatome (grün) und die Leerstellen (\square) infolge der Dotierung eingezeichnet.

¹allgemein können Oxide zwei- oder dreiwertiger Metalle verwendet werden, beispielsweise auch Magnesiumoxid (MgO), Calciumoxid (CaO) oder Scandiumoxid (Sc_2O_3).

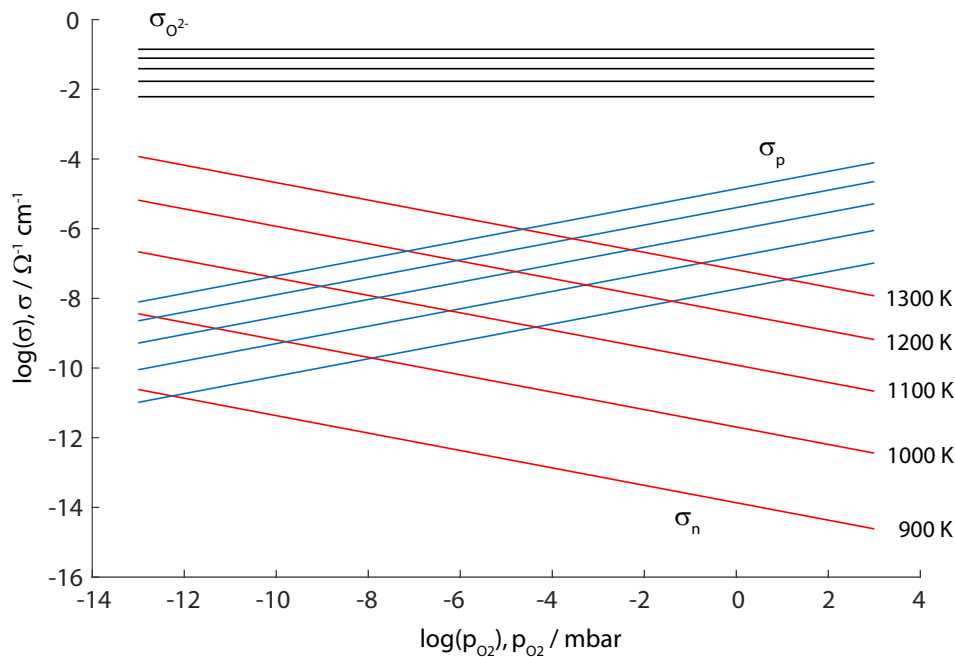


Bild 2.2. Leitfähigkeit σ von YSZ für O^{2-} und für die elektronischen Spezies in Abhängigkeit von der Temperatur und dem äußeren Sauerstoffpartialdruck, berechnet nach [25]. Logarithmische Darstellung.

Die durch die Dotierung im Gitter erzeugte Leerstellenkonzentration ist so hoch, dass die Änderungen infolge von äußerem Sauerstoff vernachlässigbar bleiben und sie als konstant angesehen werden kann [24]. Die Abhängigkeit der Leitfähigkeiten vom Sauerstoffpartialdruck und von der Temperatur ist in Bild 2.2 eingezeichnet und wird durch folgende Gleichungen beschrieben [25]:

$$\sigma_{O^{2-}} = 1.63 \cdot 10^2 \cdot \exp(-0.79 \text{ eV}/kT) \quad (2.1)$$

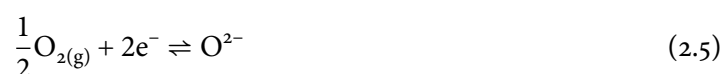
$$\sigma_n = 1.31 \cdot 10^7 \cdot \exp(-3.88 \text{ eV}/kT) \cdot p_{O_2}^{-1/4} \quad (2.2)$$

$$\sigma_p = 2.35 \cdot 10^2 \cdot \exp(-1.67 \text{ eV}/kT) \cdot p_{O_2}^{+1/4} \quad (2.3)$$

Dabei steht k für die Boltzmann-Konstante, T für die Temperatur und p_{O_2} für den Partialdruck des Sauerstoffs, der in dieser Gleichung in der Einheit *atm* eingesetzt werden muss². Ein Elektronenvolt (eV) entspricht $1.602 \cdot 10^{-19}$ J. Die Ionenleitfähigkeit liegt in einem weiten Partialdruckbereich mehrere Größenordnungen über den elektronischen Leitfähigkeiten und nimmt mit der Temperatur zu. Bei niedrigen Temperaturen ist $\sigma_{O^{2-}}$ sehr gering, bei Raumtemperatur ist YSZ ein Isolator; die Nernst-Lampen mussten durch einen externen Heizer oder eine Flamme „angezündet“ werden. Gasförmiger Sauerstoff kann über die Fehlstellen in die Kristallstruktur eingebaut werden. In der Kröger-Vink-Notation lautet die zugehörige Einbaugleichung



Unter Verbrauch einer Sauerstoff-Fehlstelle $V_O^{\bullet\bullet}$ und zweier Elektronen wandert demnach ein ursprünglich neutrales Sauerstoffatom auf einen Gitterplatz O_O^{\times} . Ein Zwischenschritt ist dabei die Reduktion des Sauerstoffs zum Anion:



²1 atm entspricht 101325 Pa=1.01325 bar

2.3. Chemisches Potential und elektrochemisches Gleichgewicht

Die spontane Bewegung von Teilchen oder auch von makroskopischen Objekten verläuft ganz allgemein entlang von Potentialgradienten, bei denen es sich beispielsweise um Gradienten des Gravitationspotentials oder auch, bei geladenen Teilchen, des elektrischen Potentials handeln kann. Das chemische Potential μ eines Stoffs kann in diesem Sinne anschaulich als seine Tendenz zur Veränderung beschrieben werden [26], wodurch sowohl chemische Reaktionen als auch Phasenübergänge und Migration durch Diffusion eingeschlossen sind. Es ist definiert als die molare freie Enthalpie \bar{G} , besitzt damit die Einheit einer Energie und ein Teilchen wird sich entlang seines Gradienten in Richtung niedriger Energie bewegen. Bei Systemen mit zunächst konstanter Zusammensetzung lassen sich Diffusionsprozesse, die in Gasen, Festkörpern oder auf Oberflächen ablaufen, durch die Untersuchung der Druckabhängigkeit des chemischen Potentials erläutern. Sie ergibt sich über die Definition der freien Enthalpie

$$dG = -SdT + Vdp \quad (2.6)$$

mit der Entropie S , der absoluten Temperatur T und dem Druck p . Wird der Druck ausgehend von einem Wert p_0 auf p_1 geändert, so berechnet sich die molare freie Enthalpie im neuen Zustand bei *konstanter* Temperatur durch

$$\begin{aligned} \bar{G}(T, p_1) &\equiv \mu(T, p_1) \\ \bar{G}(T, p_1) &= \bar{G}(T, p_0) + \int_{p_0}^{p_1} v dp \\ &= \bar{G}(T, p_0) + RT \ln \frac{p_1}{p_0} \quad \text{mit } \bar{G} = \frac{G}{n}, v = \frac{V}{n} = \frac{RT}{p} \end{aligned} \quad (2.7)$$

mit der universellen Gaskonstante R und der Voraussetzung eines idealen Gases. Wird der Zustand mit $T_0=0^\circ\text{C}$ und $p_0=1\text{ bar}$ als Standardzustand definiert, so lässt sich das chemische Potential für einen allgemeinen Druck p schreiben als

$$\mu(T, p) = \mu^0(T) + RT \ln \frac{p}{p_0} \quad (2.8)$$

wobei μ^0 das chemische Potential im Standardzustand beschreibt. In idealen Gasen wird die Wechselwirkung zwischen den Teilchen untereinander vernachlässigt. In realen Systemen muss stattdessen mit der dimensionslosen Aktivität a gerechnet werden, die für Gase als

$$a = \phi \frac{p}{p_0} \quad (2.9)$$

definiert ist. Hier wird die Wechselwirkung durch den Fugazitätskoeffizienten ϕ berücksichtigt, der bei sehr kleinen Drücken gegen 1 tendiert. Gleichung 2.8 schreibt sich damit als

$$\mu(T, p) = \mu^0(T) + RT \ln a \quad (2.10)$$

Diese Abhängigkeit wird immer wieder von Bedeutung sein, beispielsweise bei der Behandlung der fundamentalen Nernst-Gleichung. Die zunächst triviale Erkenntnis daraus ist, dass sich Teilchen aus Bereichen hohen Drucks oder Konzentration zu Bereichen mit niedriger Konzentration bewegen werden. Das passiert so lange, bis sich ein Gleichgewicht eingestellt hat und das chemische Potential überall gleich ist. Es existieren auch Fälle, in denen die Diffusion in Richtung der höheren

Konzentration abläuft, beispielsweise die Migration eines gelösten Stoffes zwischen zwei verschiedenen Lösemitteln [26]. Das schmälert jedoch nicht die Richtigkeit dieser Darstellung, sondern zeigt vielmehr, dass tatsächlich der Gradient des chemischen Potentials die treibende Kraft ist und nicht der Konzentrationsgradient alleine.

Der Begriff des chemischen Potentials ist nicht nur auf einkomponentige Systeme anwendbar. Im allgemeinen Fall mehrerer Spezies, die chemischen Reaktionen oder Phasenumwandlungen unterworfen sein können, wird für jede einzelne Spezies i das chemische Potential wiederum definiert als die jeweilige molare freie Enthalpie,

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p} \quad (2.11)$$

d.h. als freie Enthalpie pro Stoffmenge n_i bei konstanter Temperatur und Druck. Bei unveränderlichen Stoffmengen laufen räumliche Mischprozesse ab, und im Gleichgewicht gilt nun, dass die *jeweiligen* chemischen Potentiale μ_i überall gleich sind.

Für Systeme, bei denen sich die Stoffmengen der Spezies ändern, erweitert sich Gleichung 2.6 zu

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i \quad (2.12)$$

Für eine allgemeine chemische Reaktion mit gasförmigen Stoffen



beträgt die Differenz der molaren freien Enthalpie zwischen Edukten (E) und Produkten (P)

$$\Delta \bar{G} = \sum \bar{G}_{i,P} - \sum \bar{G}_{j,E} \quad (2.14)$$

$$= \left[\sum \nu_i \mu_i^0 + RT \sum \nu_i \ln(a_i) \right]_P - \left[\sum \nu_j \mu_j^0 + RT \sum \nu_j \ln(a_j) \right]_E \quad (2.15)$$

$$= \Delta \bar{G}^0 + RT \ln \left(\frac{\prod a_i^{\nu_i}}{\prod a_j^{\nu_j}} \right) \quad (2.16)$$

Die stöchiometrischen Koeffizienten der jeweiligen Stoffe sind dabei durch ν_i bezeichnet. Diese Differenz stellt bei den vorliegenden Aktivitäten der Edukte und Produkte die maximal gewinnbare Arbeit dar, falls Druck und Temperatur konstant sind [27]. Der Term $\Delta \bar{G}^0$ ist dabei der Anteil für den Fall, dass alle Stoffe bei Standardbedingungen vorliegen.

Im chemischen Gleichgewicht verschwindet die Potentialdifferenz zwischen Edukten und Produkten, die Summen der chemischen Potentiale, multipliziert mit ihren jeweiligen stöchiometrischen Koeffizienten ν , sind gleich:

$$\sum_{\text{Produkte}} \nu_i \mu_i = \sum_{\text{Edukte}} \nu_j \mu_j \quad (2.17)$$

Geladene Teilchen stehen außerdem unter dem Einfluss elektrischer Felder, die eine zusätzliche potentielle Energie definieren. Elektrisches und chemisches Potential werden dann zum elektrochemischen Potential $\tilde{\mu}$ zusammengefasst:

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi \quad (2.18)$$

Hier steht z für die Anzahl der Ladungen, F für die Faraday-Konstante und ϕ für das elektrische Potential. Betrachtet man den konkreten Fall eines Sauerstoffanions O^{2-} im Kristallgitter eines Elektrolyten, so ist seine Bewegung nun getrieben vom Gradienten des elektrochemischen Potentials.

2. Grundlagen

Es wird also sowohl von elektrischen Feldern als auch von Unterschieden im chemischen Potential beeinflusst, wobei beide Effekte wechselseitig voneinander abhängen: Die Bewegung von Ladungsträgern baut ein rückstellendes elektrisches Feld auf, solange, bis die elektrischen Kräfte mit den Diffusionskräften im Gleichgewicht stehen.

In der Bedingung 2.17 muss nun μ_i durch $\tilde{\mu}_i$ ersetzt werden und mit den Gleichungen 2.18 und 2.10 ergibt sich das elektrochemische Gleichgewicht:

$$\sum v_i (\mu_i^0 + RT \ln a_i) + zF\phi_P = \sum v_j (\mu_j^0 + RT \ln a_j) + zF\phi_E \quad (2.19)$$

Mit ϕ_E und ϕ_P sind hier die elektrischen Potentiale der Edukt- bzw. Produktseite bezeichnet. Auch hierbei handelt es sich um ein dynamisches Gleichgewicht. Die Hin- und Rückreaktionen laufen parallel mit derselben Rate ab. Wird die elektrische Potentialdifferenz mit $\Delta\phi$ bezeichnet und fasst man die Terme der Standardbedingungen in $\Delta\phi^0$ zusammen, so erhält man dafür folgenden Ausdruck:

$$\Delta\phi = \Delta\phi^0 - \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{\prod a_i^{v_i}}{\prod a_j^{v_j}} \right) = \phi_P - \phi_E \quad (2.20)$$

Dies ist die **Nernst-Gleichung** in allgemeiner Form. Die Gleichung beschreibt eine Energieerhaltung: Die maximal gewinnbare elektrische Arbeit $zF\Delta\phi$ ist gleich der maximal gewinnbaren chemischen Arbeit $\Delta\bar{G}$. Für ein Redoxpaar



wird daraus die **spezielle Nernst-Gleichung**:

$$\Delta\phi = \Delta\phi^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad (2.22)$$

Bild 2.3 skizziert die Zusammenhänge anhand des Sauerstoff-Einbaus in den Elektrolyten, mit dem Redoxpaar aus Gleichung 2.5. Die oxidierte Form, das Edukt, ist hier das gasförmige Sauerstoffmolekül, die reduzierte Form oder das Produkt stellt das Anion O^{2-} im Kristallgitter dar. Eine metallische Elektrode bildet die Grenzfläche zwischen Gasphase und Elektrolyt. Die Beschaffenheit dieser Elektrode ist von entscheidender Bedeutung für das Verhalten eines Sensors und die ablaufenden Reaktionen; sie werden im folgenden Abschnitt ausführlich behandelt. Für den Moment soll die Elektrode auf ihre Funktion als Elektronenquelle reduziert werden. Tatsächlich entscheidend sind hier die Konzentrationen der Spezies auf der Elektroden- bzw. Elektrolytseite der sogenannten Dreiphasengrenze. Eine detaillierte Beschreibung hierzu ist im Abschnitt 2.4.3 zu finden.

Das Redoxpaar ist somit räumlich voneinander getrennt, es steht aber im elektrochemischen Gleichgewicht und die Nernst-Gleichung beschreibt die elektrische Potentialdifferenz zwischen der Elektrode und

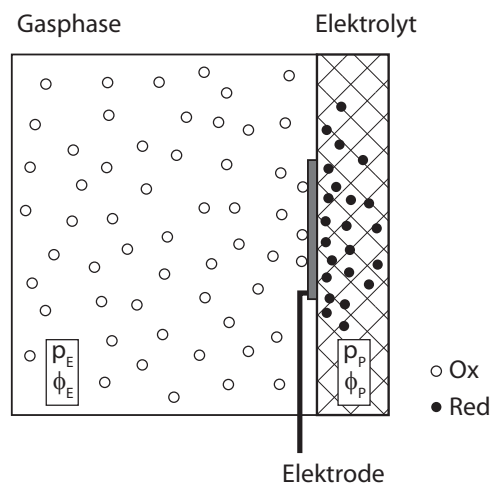


Bild 2.3. Elektrochemisches Gleichgewicht eines Redoxpaars in einer Halbzelle. Die elektrische Potentialdifferenz zwischen Gasphase/Elektrode und Elektrolyt ist durch die Nernst-Gleichung definiert.

dem Elektrolyten aufgrund der Differenz der chemischen Potentiale. Direkt messbar ist diese Potentialdifferenz allerdings nicht; durch Einführen einer Messelektrode in den Elektrolyten würde sich daran sofort wieder ein elektrochemisches Gleichgewicht mit einem eigenen $\Delta\phi$ einstellen [28].

Die Potentialdifferenz, die zwischen zwei Elektroden A und B gemessen werden kann, ist die sogenannte elektromotorische Kraft (EMK) E_0 :

$$E_0 = \Delta\phi_A - \Delta\phi_B \quad (2.23)$$

Eine entsprechende Anordnung zeigt Bild 2.4, wieder am Beispiel des Sauerstoffeinbaus. Die beiden Elektroden sind hier unterschiedlichen Teilchendichten, aber identischen Teilchenarten, ausgesetzt, das chemische Potential des Sauerstoffs auf beiden Seiten ist verschieden. Es handelt sich um eine sogenannte Konzentrationszelle, bei der auf beiden Seiten dieselbe Reaktion abläuft. Zwischen den Elektroden und dem Elektrolyten stellt sich jeweils nach Gleichung 2.22 eine elektrische Potentialdifferenz $\Delta\phi$ ein. Die messbare EMK ist dann eine Funktion der Aktivitäten³:

$$E_0 = \Delta\phi_A^0 - \Delta\phi_B^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_A}{a_B} \quad (2.24)$$

$$= -\frac{\Delta\bar{G}_{AB}}{zF} \quad (2.25)$$

Der Unterschied im $\Delta\phi^0$ der beiden Seiten kann sich beispielsweise durch unterschiedliche Elektrodenmaterialien oder auch -Temperaturen⁴ ergeben. Falls diese Unterschiede vernachlässigbar klein sind und der Fugazitätskoeffizient für niedrige Drücke näherungsweise gleich eins gesetzt wird, so vereinfacht sich die Gleichung zu

$$E_0 = \frac{RT}{zF} \ln \frac{p_A}{p_B} \quad (2.26)$$

Im Extremfall eines Partialdrucks nahe Null strebt E_0 entsprechend dieser Gleichung gegen $\pm\infty$, was physikalisch unsinnig ist. Bei sehr geringen Drücken ist die sogenannte Austauschstromdichte (siehe Abschnitt 2.4.3) extrem gering und Nebenreaktionen gewinnen an Bedeutung, wodurch die Gültigkeit der Nernst-Gleichung eingeschränkt wird [28].

Verbindet man die Elektroden über einen äußeren Kreis, dann beginnt dort ein elektrischer Strom zu fließen. Durch den Elektrolyten hindurch setzt ein Netto-Strom von Ionen in Richtung des niedrigeren chemischen Potentials ein. Die Ströme fließen so lange, bis sich die

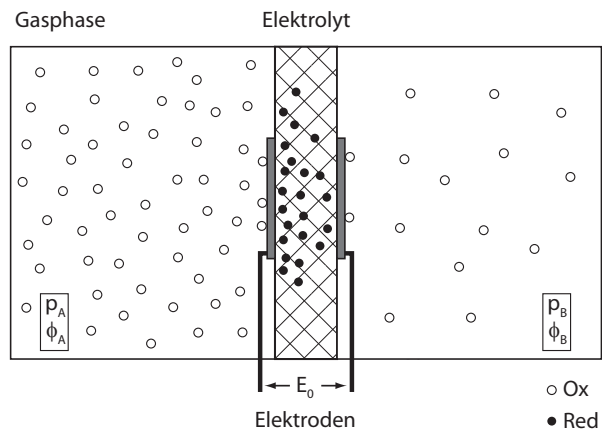


Bild 2.4. Elektromotorische Kraft in einer Konzentrationszelle. Der Elektrolyt ist auf beiden Seiten von derselben Teilchensorte in unterschiedlichen Konzentrationen umgeben.

³Hier ist schon vorausgesetzt, dass bei beiden Elektrodenreaktionen dieselbe Anzahl an Elektronen z beteiligt ist und eine einheitliche Temperatur herrscht. Weiterhin ist die übliche Annahme getroffen, dass das chemische Potential der Sauerstoffionen im Kristall unveränderlich ist.

⁴Allgemein gilt für die Temperaturabhängigkeit $\partial E_0 / \partial T = -\partial \Delta\bar{G} / \partial T \cdot (zF)^{-1}$. Sie hängt bei konstantem Druck von der Entropieänderung der chemischen Reaktion ab: $(\partial E_0 / \partial T)_p = \Delta S_{p,T} / zF$. Herleitung und Erläuterungen bspw. in [28], Abschnitt 3.1.8

2. Grundlagen

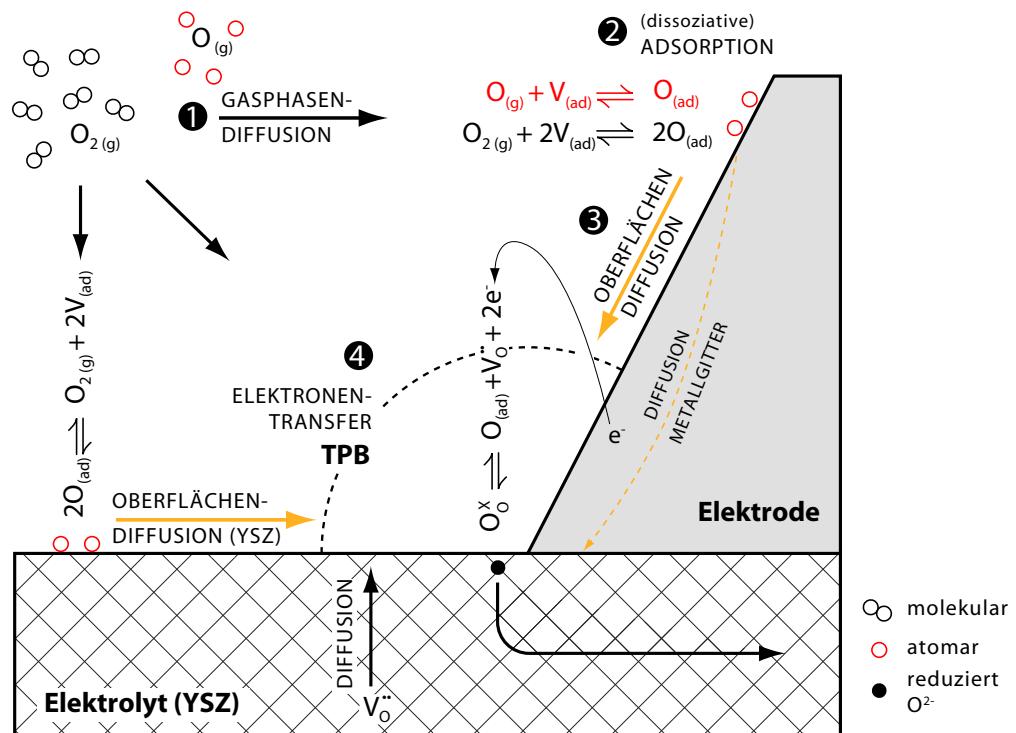


Bild 2.5. Reaktionswege zum Einbau von Sauerstoff (molekular und atomar) aus der Gasphase ins Gitter von YSZ an der Dreiphasengrenze (*triple phase boundary* tpb), vereinfacht nach [29].

Potentiale auf beiden Seiten, im Beispiel der Konzentrationszelle also auch die Partialdrücke, ausgeglichen haben. Dies ist dann wieder der Gleichgewichtsfall mit $E_0 = 0$.

Die Interpretation der Nernst-Gleichung ist auch in der anderen Richtung möglich: Die Konzentrationen definieren nicht nur die elektrische Potentialdifferenz; durch Festlegen von E_0 auf einen gewissen Wert werden sich die Konzentrationen solange verschieben, bis sich wieder ein elektrochemisches Gleichgewicht eingestellt hat, dessen Verhältnisse durch die Nernst-Gleichung beschrieben werden.

2.4. Elektrodenprozesse

Im Folgenden soll der Fokus auf dem System Sauerstoff|Metallelektrode|YSZ liegen, das für die untersuchten Festelektrolytsensoren relevant ist. Die Gaszusammensetzung wird dabei als unveränderlich betrachtet.

Der Einbau von Sauerstoff aus der Gasphase der Umgebung in das YSZ-Gitter ist ein komplexer Prozess, der aus mehreren Zwischenschritten besteht. Eine entscheidende Rolle in der Reaktionskette spielt die Elektrode, die sowohl mit dem Elektrolyten als auch mit der Gasphase in direktem Kontakt steht. Neben Parametern wie Temperatur und Druck haben die Eigenschaften der Elektrode, vor allem ihr Material und ihre Morphologie, einen großen Einfluss darauf, über welche Wege die Reaktion abläuft und welcher Zwischenschritt dominiert. Sie bestimmt somit in großem Maße die Sensitivität, Selektivität und auch die Stabilität eines Sensors.

In der Literatur wird eine Vielzahl an möglichen Zwischenschritten beschrieben. Die Diskussion darüber, welche Schritte prinzipiell auftreten und welcher die Geschwindigkeit der Gesamtreakti-

on bestimmt, ist teilweise kontrovers. Aufgrund der vielen Einflussfaktoren auf die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen ist es denkbar, dass in den verschiedenen Studien tatsächlich unterschiedliche Mechanismen auftraten und hier keine allgemeine Erklärung existiert [30].

Ein stark vereinfachtes Modell mit möglichen Reaktionswegen ist in Bild 2.5 skizziert. Es lassen sich vier grundlegende Prozesse identifizieren:

1. Massentransport des molekularen oder atomaren Sauerstoffs zur Oberfläche durch Gasphasendiffusion.
2. Adsorption des Sauerstoffs an der Oberfläche
3. Diffusion der adsorbierten Teilchen entlang der Oberfläche zum Ort der Reduktionsreaktion
4. Reduktion des Sauerstoffs in einer Elektronentransferreaktion und Einbau ins Gitter des Elektrolyten

Die Doppelpfeile im Bild deuten an, dass hier wiederum dynamische Gleichgewichte vorliegen; neben der Adsorption findet auch Desorption statt, der Ladungstransfer geschieht in beide Richtungen. Die Einzelprozesse der Wechselwirkung zwischen Sauerstoff und Metall/YSZ nach erfolgter Gasphasendiffusion sollen im Folgenden diskutiert werden.

2.4.1. Adsorption (2)

Die Adsorption von Gasteilchen an der Metalloberfläche der Elektrode ist Voraussetzung für die weitere elektrochemische Reaktion. Da sie auch Grundlage der technisch wichtigen heterogenen Katalyse ist, wurde die Wechselwirkung einiger Gas/Festkörper-Systeme intensiv untersucht. Für die Thematik dieser Arbeit ist vor allem das Adsorptionsverhalten von Sauerstoff auf Platin und Gold von Bedeutung, aus dem sich auch die selektive Empfindlichkeit für atomaren Sauerstoff von Sensoren mit Goldelektroden erklärt.

In erster Näherung lässt sich die Adsorption eines Atoms oder Moleküls an einer Metalloberfläche als eine chemische Bindung auffassen [28]. Diese sogenannte Chemisorption unterscheidet sich von der Physisorption, bei der das Gasteilchen lediglich schwach durch elektrostatische oder van-der-Waals Kräfte gebunden wird.

Auf der Metalloberfläche existieren gewisse ausgezeichnete Stellen, die aktiven Zentren, an denen die Adsorption bevorzugt stattfindet. Diese Zentren befinden sich oft an Stufen oder anderen Verwerfungen der metallischen Gitterstruktur, so dass ihre Anzahl deshalb auch von der mikroskopischen Morphologie abhängt. Das Metall selbst, die Dichte an aktiven Zentren und deren Beschaffenheit definieren somit den energetischen Zustand der Oberfläche [28]. Ihre Wechselwirkung mit Gasteilchen kann vereinfacht durch ein 1-dimensionales Lennard-Jones-Potential beschrieben werden, das in

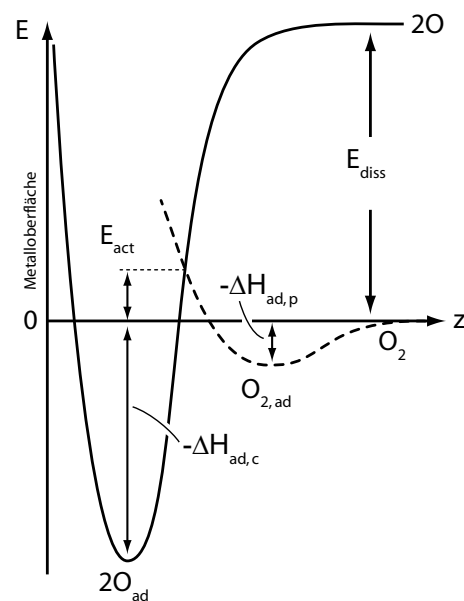


Bild 2.6. Lennard-Jones-Potentiale für Sauerstoff über einer Metalloberfläche, nach [31, 32]. Die gestrichelte Linie beschreibt die Physisorption von O_2 , die durchgezogene Linie die Chemisorption von Sauerstoff in atomarer Form. Der Abstand z ist in der Größenordnung < 1 nm.

2. Grundlagen

Bild 2.6 für Sauerstoff als Funktion des Oberflächenabstands z skizziert ist. Bei Annäherung an das Metall werden die O_2 -Moleküle in einer flachen Potentialsenke gefangen (gestrichelte Linie), die der Physisorption mit einer Adsorptionseenthalpie $\Delta H_{ad,p}$ entspricht. Für atomaren Sauerstoff existiert eine wesentlich tiefere Senke mit der Adsorptionseenthalpie $\Delta H_{ad,c}$, die eine Chemisorption mit deutlich festerer Bindung darstellt. Da sich die beiden Potentialkurven kreuzen, ist ein Übergang zwischen physisorbiertem und chemisorbiertem Zustand möglich [32]. Dabei ist gegebenenfalls eine Aktivierungsenergie aufzubringen, die in der Skizze mit E_{act} eingezeichnet ist. Dieser Vorgang wird als *dissoziative Adsorption* bezeichnet, da auf diesem Weg ursprünglich molekularer Sauerstoff in atomarer Form gebunden wird. Die (thermische) Aktivierung zurück bis zum Kreuzungspunkt der Kurven ermöglicht dann die Umkehrung der Reaktion, die *assoziative Desorption*, bei der atomar gebundener Sauerstoff in molekularer Form von der Oberfläche freigesetzt wird.

Mit welchem Mechanismus eine Adsorption stattfindet, hängt stark von den Reaktionspartnern und den Bedingungen ab. Insbesondere die Wechselwirkung zwischen Sauerstoff und Platin ist in weiten Temperatur- und Druckbereichen intensiv untersucht worden. In der Literatur herrscht weitgehend Einigkeit darüber, dass hier eine dissoziative Chemisorption auftritt, wobei verschiedene Zwischenschritte über physisorbierte Spezies diskutiert werden [33, 31, 34, 35]. Im Fall von Gold werden dagegen unterschiedliche Auffassungen vertreten. Es verdichten sich jedoch die Hinweise darauf, dass Sauerstoff auch bei hohen Drücken >700 mbar nicht dissoziativ adsorbiert wird, sondern lediglich eine schwach gebundene molekulare Form vorliegt [36, 37, 38, 39, 40, 41]. Andere Veröffentlichungen berichten im Gegensatz dazu über die Adsorption von O_2 an Goldoberflächen, teilweise erst bei hohen Temperaturen über 900 K, teilweise katalysiert durch Verunreinigungen wie Silizium oder Calcium [42, 43, 44]. Theoretische Studien sehen eine leichte Erhöhung der Adsorptionswahrscheinlichkeit im Fall von Stufen, Dehnungen oder speziellen Kristallorientierungen [45]. Im Vergleich zu der Reaktion auf Platinoberflächen lässt sich im Fall von Gold eine – wenn überhaupt vorhandene – sehr geringe Adsorption von O_2 ableiten, so dass eine reine Goldelektrode zumindest unter Vakuumbedingungen als nahezu inert gegenüber molekularem Sauerstoff angesehen werden kann. Ein anderes Bild ergibt sich, wenn der Sauerstoff der Gasphase in atomarer Form vorliegt. Hier ist wie bei Platinoberflächen [46] eine direkte Adsorption auch auf Gold zu beobachten [38, 41, 42, 47, 48].

Das Adsorptionsverhalten von Goldoberflächen bietet somit die Möglichkeit, Sensorelektroden mit selektiver Empfindlichkeit für atomaren Sauerstoff herzustellen, während Platinelektroden sowohl auf O als auch auf O_2 reagieren.

Adsorption und Desorption sind zwei parallel ablaufende Prozesse, so dass sich abhängig von Bedingungen wie Druck und Temperatur ein dynamisches Gleichgewicht einstellt. Die jeweiligen Reaktionsraten hängen vom Bedeckungsgrad der Oberfläche Θ ab, definiert als Verhältnis zwischen bereits belegten und insgesamt vorhandenen Adsorptionsplätzen. Θ kann damit als Konzentration der belegten Plätze verstanden werden, während der Term $(1 - \Theta)$ die Konzentration der freien Stellen darstellt. Eine interessante Größe ist der Bedeckungsgrad im Gleichgewicht; meist werden zu dessen Bestimmung Vorgänge bei konstanter Temperatur betrachtet und die entsprechende Abhängigkeit wird deshalb als *Adsorptionsisotherme* bezeichnet.

Die Adsorption kann modelliert werden durch



d.h. als Reaktion eines Gasteilchens A mit einem freien Platz V_{ad} . Für die Rate, d.h. die Geschwindigkeit, einer allgemeinen chemischen Reaktion $aA + bB \rightleftharpoons uU + vV$ gilt

$$r_1 = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k_1 [A]^m [B]^n \quad (2.28)$$

bzw. für die Rückreaktion

$$r_2 = -\frac{1}{u} \frac{d[U]}{dt} = k_2 [U]^m [V]^n \quad (2.29)$$

mit den Ratenkonstanten k und der Konzentration $[X]$ einer Spezies. Bei einfachen, elementaren Reaktionen entsprechen die Exponenten m und n den jeweiligen stöchiometrischen Koeffizienten. Für komplexere Reaktionen, die Zwischenschritte beinhalten, hängt die Ratengleichung vom genauen Reaktionsmechanismus ab und muss experimentell bestimmt werden.

Für die Raten der Adsorption und ihrer Rückreaktion, der Desorption, gilt [28]:

$$r_{\text{ad}} = \frac{d\Theta}{dt} = k_{\text{ad}} p_A (1 - \Theta) \quad \text{bzw.} \quad (2.30)$$

$$r_{\text{des}} = -\frac{d\Theta}{dt} = k_{\text{des}} \cdot \Theta \quad (2.31)$$

Hier beschreiben k_{ad} und k_{des} die Ratenkonstanten der Teilreaktionen, Θ bzw. $(1-\Theta)$ stehen für die Konzentrationen der belegten bzw. der freien Adsorptionsplätze und der Partialdruck p_A repräsentiert die Konzentration der Spezies A in Gleichung 2.27. Im Gleichgewicht laufen Adsorption und Desorption mit derselben Geschwindigkeit ab und durch Gleichsetzen der Reaktionsraten erhält man die sogenannte *Langmuir-Isotherme* für den Bedeckungsgrad:

$$\Theta_0 = \frac{\beta p_A}{1 + \beta p_A} \quad (2.32)$$

Dabei ist mit β der Quotient der beiden Ratenkonstanten zusammengefasst. In dieser Form gilt die Gleichung beispielsweise für die Adsorption von atomarem Sauerstoff auf einer Metalloberfläche. Für die dissoziative Adsorption von O_2 sind pro Molekül zwei freie Adsorptionsplätze erforderlich, die außerdem nebeneinander liegen müssen:



Auch die Rückreaktion, die assoziative Desorption, benötigt ein Paar nebeneinander gebundener Atome. Die Reaktionsraten hängen daher von den Konzentrationen dieser Paare auf der Oberfläche ab, so dass sich die Ordnung der Reaktion ändert und sich folgende Ratengleichungen ergeben:

$$r_{\text{ad}} = k_{\text{ad}} p_{O_2} (1 - \Theta)^2 \quad (2.34)$$

$$r_{\text{des}} = k_{\text{des}} \Theta^2 \quad (2.35)$$

Gleichsetzen dieser Ausdrücke liefert dann die Langmuir-Isotherme der dissoziativen Adsorption [32, 49]:

$$\Theta_0 = \frac{(\beta p_{O_2})^{1/2}}{1 + (\beta p_{O_2})^{1/2}} \quad (2.36)$$

Die Wechselwirkung zwischen Gasteilchen und Oberflächen ist ein energetischer Prozess, und somit sind die Ratenkonstanten der beschriebenen Reaktionen genauer betrachtet Funktionen der Temperatur. In dieser Abhängigkeit spielt die Änderung der freien Enthalpie, in diesem Fall die Adsorptionenthalpie ΔG_{ad} , eine wichtige Rolle und die Ratenkonstanten schreiben sich als

$$k = k(T) = k_0 e^{-\Delta G_{\text{ad}}/RT} \quad (2.37)$$

mit einem temperaturunabhängigen Anteil k_0 .

2. Grundlagen

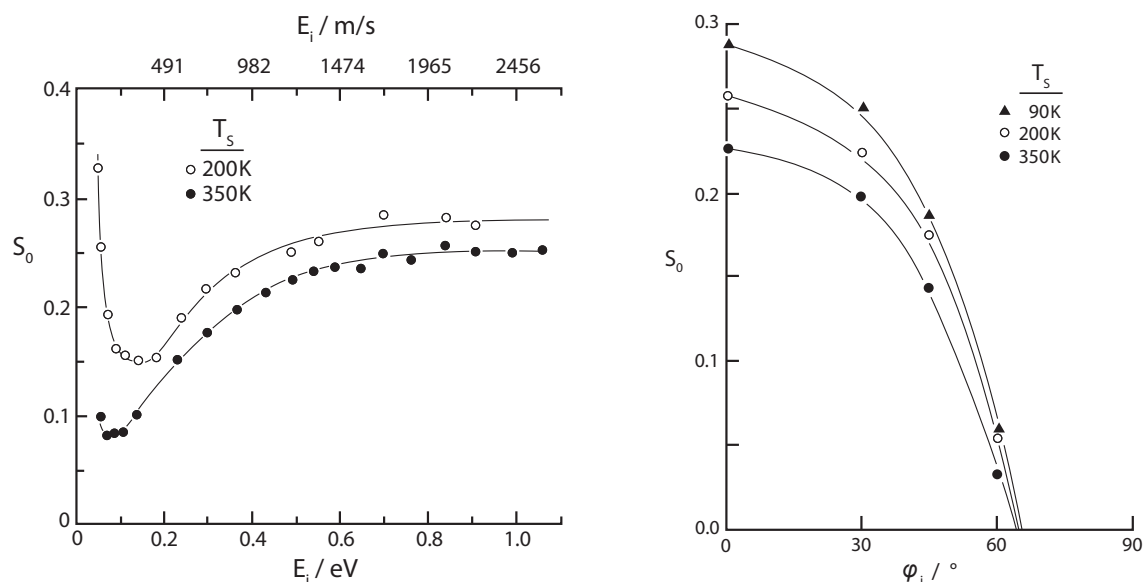


Bild 2.7. Adsorptionswahrscheinlichkeit von O_2 auf Platin, ausgedrückt durch den Haftkoeffizienten S_0 , in Abhängigkeit von der kinetischen Energie der Teilchen E_i (links) und des Einfallswinkels ϕ_i (rechts, $E_i=0.9\text{ eV}$) bei verschiedenen Oberflächentemperaturen T_s , reproduziert aus [31].

Die Langmuir-Isothermen setzen voraus, dass zwischen den adsorbierten Teilchen untereinander und den Teilchen der Gasphase keine Wechselwirkungen bestehen. Diese Voraussetzung ist nur für niedrige Bedeckungsgrade gegeben; tatsächlich ist die Adsorptionenthalpie von Θ abhängig und auch das einfache 1-dimensionale Potentialmodell in Bild 2.6 beschreibt die Verhältnisse nur näherungsweise [31].

Für die Adsorptionswahrscheinlichkeit eines Moleküls oder Atoms spielen neben dem Bedeckungsgrad und der Oberflächentemperatur noch weitere Parameter eine Rolle. Die Abhängigkeit von der kinetischen Energie E_i der Teilchen und ihrem Einfallswinkel ϕ_i kann auch für die praktische Anwendung von Sensoren zur Messung auf Raketen von Bedeutung sein. Untersuchungen dazu wurden von LUNTZ et. al für die Adsorption von O_2 auf kristallinem Platin(111) durchgeführt; einige experimentelle Ergebnisse sind in Bild 2.7 gegeben [31]. Der Haftkoeffizient S_0 spiegelt dabei die Wahrscheinlichkeit für das Anhaften oder *sticking* auf der Oberfläche, also die Adsorption, wider. Es zeigt sich dabei, dass S_0 keine monotone Funktion von E_i ist, sondern zwei Regime existieren, denen unterschiedliche Zwischenschritte zur Adsorption zugeordnet werden. Bei sehr hohen Energien mit Geschwindigkeiten über 1500 m/s wird der Haftkoeffizient dann von der Teilchengeschwindigkeit unabhängig.

Der Einfallswinkel der Moleküle auf die Oberfläche hat ebenfalls einen großen Einfluss auf die Adsorptionswahrscheinlichkeit; sie sinkt mit steigender Abweichung von der Normalen, wie in Bild 2.7 rechts dargestellt.

Es ist anzumerken, dass diese Untersuchungen an ideal präparierten Proben, d.h. an glatten, ebenen Platinoberflächen mit definierter Kristallorientierung durchgeführt wurden. Die technischen Oberflächen einer Sensorelektrode, wie sie in dieser Arbeit verwendet wurden, sind dagegen uneben und porös, so dass die Winkelabhängigkeit des Sensorsignals klein ausfallen wird, wie in Abschnitt 3.1.3 beschrieben. Dennoch zeigen diese Ergebnisse sehr deutlich, dass schon die Adsorption, der erste Schritt einer Sensorreaktion, ein komplexes Zusammenspiel verschiedener Grundlagenphänomene darstellt. Exemplarisch sei dazu die Arbeit von ZAMBELLI et al. genannt [50]. Hier wurde die dissoziative Adsorption von O_2 auf Platin mit Hilfe von flächigen Aufnahmen ei-

nes Raster-Tunnel-Mikroskops untersucht. Die Versuche wurden bei tiefen Temperaturen <160 K durchgeführt und es zeigte sich deutlich ein temperaturabhängiges, anisotropes Wachstum von Inseln aneinanderhafter Sauerstoffatome. Die Vernachlässigung der Wechselwirkung zwischen adsorbierten Teilchen ist bei genauer Betrachtung also tatsächlich ebenfalls eine Näherung.

2.4.2. Oberflächendiffusion (3)

Nach erfolgter Adsorption müssen die Gasteilchen entlang der metallischen Elektrode zum Ort des Ladungstransfers transportiert werden. Dieser Schritt wird durch die Oberflächendiffusion gebildet.

Die aktiven Zentren der Metalloberfläche stellen Minima der potentiellen Energie für die Adsorption von Gasteilchen dar und repräsentieren damit die Orte der stärksten Bindung. Eine demgegenüber schwächere Bindung bieten Positionen zwischen solchen Adsorptionsplätzen, so dass die Bindungsenergie mit den Ortskoordinaten variiert. Ein vereinfachtes Modell dafür ist in Bild 2.8 oben skizziert, wobei die energetisch günstigere Position 1 in der Senke zwischen zwei Substratteilchen und die Zwischenposition 2 an einem Sattelpunkt gezeichnet ist. Bewegt sich ein Teilchen senkrecht zur Oberfläche, dann wird der Verlauf der potentiellen Energie an beiden Positionen durch Lennard-Jones-Potentiale beschrieben, dargestellt im mittleren Bild, deren Tiefe sich durch die Energie E_d voneinander unterscheidet.

Bei einer Bewegung parallel zur Oberfläche durchquert ein Teilchen daher eine Potentiallandschaft, deren Schnitt modellhaft im unteren Teil von Bild 2.8 gezeigt ist. Adsorbierte Moleküle oder Atome, die sogenannten Adsorbate, sind somit nicht fest an ein Zentrum gebunden. Durch Aufnahme der Aktivierungsenergie E_d , die deutlich geringer als die Desorptionsenergie ist, können sie sich in dieser Landschaft von einem Adsorptionsplatz zum benachbarten bewegen. Der Energieaustausch mit der Oberfläche findet dabei über die Schwingungen der Substratteilchen, dem *phonon bath*, statt [51]. Die damit verbundenen ständigen Energiefluktuationen heben das adsorbierte Teilchen immer wieder über die Barriere E_d und ermöglichen so stochastische Sprünge zu benachbarten Adsorptionsplätzen [52]. Die Bewegung eines einzelnen Teilchens ist somit ein zweidimensionaler *random walk* auf der Oberfläche, und seine mittlere quadratische Verschiebung $\langle r^2 \rangle$ ist proportional zur Zeit und dem Diffusionskoeffizienten D^* [51]:

$$\langle r^2 \rangle = 4D^* t \quad (2.38)$$

Die Temperaturabhängigkeit von D^* lässt sich als Arrhenius-Gesetz mit der Aktivierungsenergie E_d darstellen.

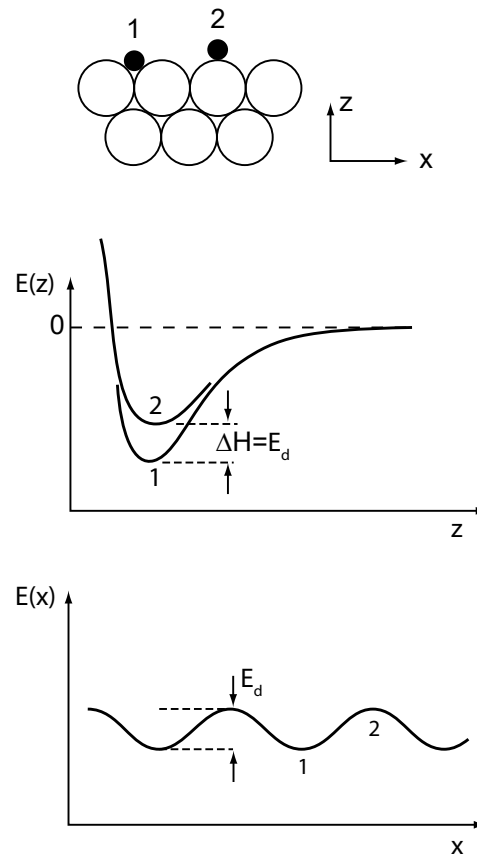


Bild 2.8. Modellartige Vorstellung zur Oberflächendiffusion. *Oben:* adsorbierte Teilchen (schwarz) an einem Potentialminimum (1) und an einem Sattelpunkt (2) einer Oberfläche. Die offenen Kreise stellen Substratteilchen dar. *Mitte:* Lennard-Jones-Potentiale für die beiden Positionen. *Unten:* Schnitt durch die Potentiallandschaft bei Bewegung parallel zur Oberfläche. Reproduziert aus [51].

2. Grundlagen

Hierdurch ist bisher lediglich die Bewegung eines einzelnen Teilchens ohne Wechselwirkungen mit anderen Adsorbaten beschrieben und der Vorgang wird als Selbstdiffusion bezeichnet. Meist wird die Oberfläche dagegen mit einem gewissen Bedeckungsgrad von adsorbierten Teilchen belegt sein, die im einfachsten Fall die Bewegung eines Partikels durch simples Blockieren von Adsorptionsstellen beeinflussen.

Ist nun auf der Oberfläche ein Gradient in der Adsorbatkonzentration bzw. im Bedeckungsgrad vorhanden, so entsteht auf diese Weise ein Nettofluss an Teilchen und damit ein Massentransport in Richtung der geringeren Konzentration⁵. Im Gegensatz zur mikroskopischen Betrachtung der Bewegung von einzelnen Teilchen kann dieser Prozess makroskopisch beschrieben werden und entspricht der klassischen oder auch kollektiven Diffusion. Der Vorgang wird durch das erste Fick'sche Diffusionsgesetz beschrieben, in dem die Teilchenflussdichte j mit dem Konzentrationsgradienten entlang der Ortskoordinate r verknüpft ist:

$$j = -D\nabla_r \Theta(r, t) \quad (2.39)$$

Die Konzentration ist hier in Form des lokalen Bedeckungsgrads ausgedrückt. Durch Kombination mit der Kontinuitätsgleichung ergibt sich dann das zweite Fick'sche Gesetz, das die zeitliche Änderung der Konzentration an einem Ort r beschreibt⁶:

$$\partial_t \Theta(r, t) = D\nabla_r^2 \Theta(r, t) \quad (2.40)$$

Der Diffusionskoeffizient D in diesen beiden Formulierungen unterscheidet sich vom Selbstdiffusionskoeffizienten D^* in Gleichung 2.38. Die dort definierte Proportionalität bleibt aber grundsätzlich erhalten. In umgekehrter Richtung gelesen ist also die Diffusionszeit proportional zum Quadrat der Diffusionsstrecke. Auch die klassische Diffusion ist somit das Resultat von zufälligen Teilchenbewegungen in Form von „Sprüngen“ zwischen freien Adsorptionsstellen auf der Oberfläche.

2.4.3. Elektronentransferreaktion (4)

In der Elektronentransferreaktion werden die neutralen Sauerstoffteilchen unter Aufnahme von Elektronen reduziert. Dies ist die Voraussetzung für die anschließende Leitung durch das Kristallgitter des Elektrolyten hindurch.

Als Ort der Elektronentransferreaktion wird in der Literatur weitgehend übereinstimmend die sogenannte Dreiphasengrenze (engl. *triple phase boundary* oder *tpb*) diskutiert [24, 30]. An dieser Grenzlinie stehen Elektrolyt, Elektrode und die Gasphase miteinander in unmittelbarem Kontakt, so dass adsorbierter Sauerstoff O_{tpb} , Elektronen und Sauerstoffstellen des Kristallgitters $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ aufeinandertreffen. Nach dem Ladungstransfer besetzen die reduzierten Anionen einen Gitterplatz O_{O}^{\times} , eine freie Adsorptionsstelle V_{ad} auf der Elektrode bleibt zurück:



Bei der Herleitung der Nernst-Gleichung wurde implizit angenommen, dass die Elektronentransferreaktion, d.h. die Reduktion des Sauerstoffs zu seinem Anion, ungestört ablaufen kann und

⁵Genaugenommen ist hier der Gradient des chemischen Potentials die treibende Kraft. In einem System mit einer einzelnen Spezies und ohne chemische Reaktionen ist das gleichbedeutend mit einem Konzentrationsgradienten.

⁶Der Diffusionskoeffizient D kann stark vom Bedeckungsgrad abhängen, was in der Formulierung berücksichtigt werden muss. Die Gleichung schreibt sich dann als $\partial_t \Theta(r, t) = \nabla_r D(\Theta) \nabla_r \Theta(r, t)$

die elektrochemischen Potentiale der Gasphase und des Elektrolyten ins Gleichgewicht kommen. Der Fall eines Nichtgleichgewichts, bei dem eine von außen angelegte Potentialdifferenz zu einem Netto-Strom an Sauerstoff führt, wird dabei als Zwischenzustand betrachtet, der sich nach gewisser Zeit wieder in einer neuen Gleichgewichtslage einpendelt. Die Partialdruckdifferenz zwischen den beiden Elektroden entspricht dann wieder den von der Nernst-Gleichung definierten Verhältnissen.

Sind die Gasräume, die durch den Elektrolyten voneinander getrennt werden, sehr groß, dann findet dieser Ausgleich in endlicher Zeit nicht statt; die Elektrode befindet sich stationär im Nichtgleichgewicht und es fließt dabei ein ständiger Ionenstrom sowie ein elektronischer Strom im äußeren Kreis. Der Zusammenhang zwischen der angelegten Potentialdifferenz und der resultierenden Stromdichte soll im Folgenden untersucht werden und lehnt sich an die Beschreibung von HAMANN/VIELSTICH an [28].

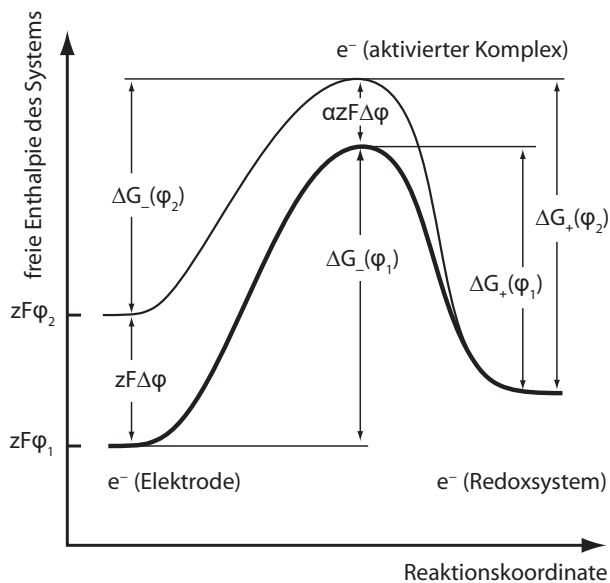


Bild 2.9. Verlauf der freien Enthalpie bei der Redoxreaktion $\text{Ox} + z e^- \rightleftharpoons \text{Red}$ an einer Metallelektrode, dicke Linie, über den Zwischenzustand eines aktivierten Komplexes. Die dünne Linie beschreibt den Verlauf bei einem um $\Delta\phi$ erniedrigten Elektrodenpotential. Reproduziert aus [28].

Die Energiedifferenz beider Kurven am Sattelpunkt beträgt $\alpha z F \Delta\phi$, wobei α den sogenannten Durchtrittsfaktor bezeichnet, der zwischen 1 und 0 liegt.

Auch die freien Aktivierungsenthalpien ändern sich; sie sind mit ΔG_+ und ΔG_- für die anodische bzw. kathodische Reaktion bezeichnet. Der Term $z F \Delta\phi$ entspricht einer freien Enthalpie und so gilt für die Änderungen:

$$\Delta G_-(\phi_2) = \Delta G_-(\phi_1) + (1 - \alpha) z F \Delta\phi \quad (2.42)$$

$$\Delta G_+(\phi_2) = \Delta G_+(\phi_1) - \alpha z F \Delta\phi \quad (2.43)$$

Eine Potentialänderung in negativer Richtung bewirkt somit eine Erhöhung von ΔG der anodi-

⁷ Auch bei Festelektrolyten bildet sich an der Grenzfläche zur Elektrode eine sogenannte Doppelschicht aus entgegengesetzt geladenen Teilchen aus, die das Innere des Elektrolyten gegen eine Potentialänderung der Elektrode abschirmt.

2. Grundlagen

schen Reaktion, während die freie Aktivierungsenthalpie der kathodischen Reaktion gesenkt wird. Dadurch ändern sich die Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion. In kathodischer Richtung ergibt sich dann analog zu Gleichung 2.37

$$k^-(\phi_2) = k_0^- \exp\left(-\frac{\Delta G_-(\phi_1) + (1-\alpha)zF\Delta\phi}{RT}\right) \quad (2.44)$$

Zur Vereinfachung sei nun angenommen, dass ϕ_1 dem Nullpunkt einer ausgewählten Potentialskala entspricht⁸, so dass ϕ_2 und $\Delta\phi$ jeweils mit ϕ bezeichnet werden können. Der Anteil aus $\Delta G_-(\phi_1)$ wird in die Konstante k^- einbezogen. Nach dem ersten Faraday-Gesetz ist der elektrische Strom proportional zum Stoffumsatz; so lassen sich die elektrischen Teilstromdichten der Redoxreaktion in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential ϕ aus den Reaktionsraten, vgl. Gleichung 2.31, berechnen, indem man sie mit der Ladungszahl und der Faraday-Konstanten multipliziert. Die Konzentration an adsorbiertem Sauerstoff entspricht dabei dem Bedeckungsgrad Θ , d.h. dem Anteil der belegten Adsorptionsplätze. Damit erhält man für die kathodische Richtung von Gleichung 2.41 sowie für die anodische Gegenreaktion $\text{O}_\text{O}^\times + \text{V}_\text{ad} \rightarrow \text{O}_\text{tpb} + \text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet} + 2e^-$

$$i_D^-(\phi) = -\Theta zF k_0^- \exp\left(-\frac{(1-\alpha)zF\phi}{RT}\right) \quad (2.45)$$

$$i_D^+(\phi) = (1-\Theta) zF k_0^+ \exp\left(\frac{\alpha zF\phi}{RT}\right) \quad (2.46)$$

mit i_D als elektrischer Stromdichte des Ladungsdurchtritts. Die Konzentration der freien Adsorptionsplätze ist dabei mit $(1-\Theta)$ gegeben, die Konzentrationen der Elektronen im Metall der Elektrode, der Sauerstofffehlstellen im Elektrolyten sowie der Anionen auf Gitterplätzen kann dabei als konstant angenommen und ebenfalls in die Konstante k_0 einbezogen werden. Das negative Vorzeichen des kathodischen Stroms erklärt sich dabei aus der umgekehrten Stromrichtung.

Im Gleichgewicht, beim Ruhepotential ϕ_0 , ist die Elektrode insgesamt stromlos. Es ist wichtig zu erkennen, dass dann zwar der Nettostrom über die Grenzfläche verschwindet, die entgegengesetzten Teilströme aber dennoch vorhanden sind. Die Stromdichten der anodischen und kathodischen Reaktionen, die sich auch in diesem Fall aus Gleichung 2.45 und ihrer anodischen Variante ergeben, sind im Betrag gleich groß und heben sich gegenseitig auf. Ihre Stromdichte wird als Austauschstromdichte $i_0 = i_0^+ = |i_0^-|$ bezeichnet und es gilt für die beiden Teilreaktionen:

$$i_0 = -i_D^-(\phi_0) = \Theta zF k_0^- \exp\left(-\frac{(1-\alpha)zF\phi_0}{RT}\right) \quad (2.47)$$

$$i_0 = i_D^+(\phi_0) = (1-\Theta) zF k_0^+ \exp\left(\frac{\alpha zF\phi_0}{RT}\right) \quad (2.48)$$

Die Austauschstromdichte ist von den Stoffkonzentrationen, der Temperatur und der freien Aktivierungsenthalpie $\Delta G(\phi_1)$ abhängig, die in der Konstante k_0 enthalten ist. Die Aktivierungsenthalpie ist wiederum durch das Elektrodenmaterial und dessen elektrokatalytischer Aktivität beeinflusst.

Die Abweichung des Elektrodenpotentials von seinem Gleichgewichtswert, dem Ruhepotential ϕ_0 , wird als Überspannung des Durchtritts $\eta_D = \phi - \phi_0$ bezeichnet. Unter Verwendung der Austauschstromdichte kann dann Gleichung 2.45 und ihr Pendant für die anodische Teilreaktion

⁸ dies kann das Potential einer definierten Bezugselektrode, beispielsweise der Wasserstoffelektrode, sein.

geschrieben werden als

$$i_D^- = -i_0 \exp\left(-\frac{(1-\alpha)zF\eta_D}{RT}\right) \quad (2.49)$$

$$i_D^+ = i_0 \exp\left(\frac{\alpha zF\eta_D}{RT}\right) \quad (2.50)$$

Für einen elektrochemischen Sensor ist vor allem der Nettostrom, also die Summe dieser beiden Teilströme, von Bedeutung:

$$i_D = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha zF}{RT}\eta_D\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)zF}{RT}\eta_D\right) \right] \quad (2.51)$$

Dies ist die **Butler-Volmer-Gleichung**, die den Zusammenhang zwischen der Durchtrittsström-dichte der Elektronentransferreaktion und der Überspannung beschreibt. In Bild 2.10 ist diese Beziehung qualitativ skizziert. Für $\alpha = 0.5$ sind die Kurven der kathodischen (i_D^-) und anodischen Teilströme (i_D^+) (dünne durchgezogene Linien) genau spiegelbildlich zueinander und es resultiert ein punktsymmetrischer Verlauf der Summenstromdichte i_D (dicke Linie). Die Austauschstromdichte ist in diesem Diagramm als Ordinatenabschnitt der Teilstromkurven eingetragen. Bei höheren Werten von α verläuft der anodische Ast der Kurve steiler als der kathodische, für niedrige α -Werte ist es umgekehrt. Für die Grenzfälle hoher und sehr niedriger Überspannungen kann die Butler-Volmer-Gleichung vereinfacht werden. Nahe dem Ruhpotential, mit kleinen Beträgen von η_D , lassen sich die Exponentialfunktionen durch Reihenentwicklung linearisieren und es gilt

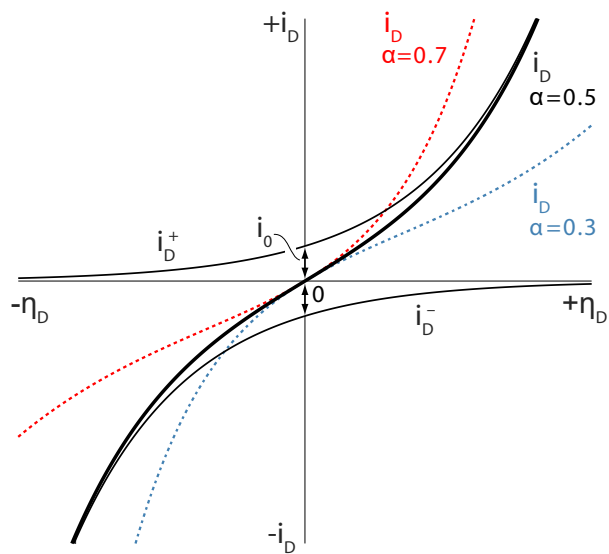


Bild 2.10. Graphische Darstellung der Butler-Volmer-Gleichung für verschiedene Werte des Durchtrittsfaktors α .

$$i_D = i_0 \frac{zF}{RT} \eta_D \quad (2.52)$$

In Analogie zu einem elektrischen Stromkreis kann daraus ein Widerstand des Ladungstransfers abgeleitet werden:

$$\frac{\eta_D}{i_D} = \frac{RT}{i_0 zF} \quad (2.53)$$

Dieser Widerstand findet sich als Steigung des linearen Bereichs um $\eta_D = 0$ in Bild 2.10.

Für $|\eta_D| \gg \frac{RT}{zF}$ kann die jeweilige Gegenreaktion vernachlässigt werden und die Durchtrittsstrom-

2. Grundlagen

dichte ist näherungsweise gleich der kathodischen bzw. anodischen Teilstromdichte der Gleichungen 2.49 und 2.50. In halblogarithmischer Auftragung ergibt sich daher im Bereich hoher $|\eta_D|$ ein linearer Verlauf, der in allgemeiner Form durch

$$\lg |i_D| = \lg i_0 + B\eta_D \quad (2.54)$$

beschrieben wird.

Dies ist eine Form der sogenannten **Tafel-Gleichung**, die in Bild 2.11 für $\alpha > 0.5$ dargestellt ist. Der Logarithmus der Austauschstromdichte i_0 ist somit als Ordinatenabschnitt ablesbar. Die Neigung der Geraden ist definiert durch den Parameter B , der für den kathodischen bzw. anodischen Ast die Werte

$$B = \frac{(1-\alpha)zF}{2.3RT} \quad \text{bzw.} \quad (2.55)$$

$$B = \frac{\alpha zF}{2.3RT} \quad (2.56)$$

annimmt⁹. Bei experimentellen Daten kann aus einer solchen Auftragung prinzipiell die Austauschstromdichte und, bei genau bekannter Temperatur, auch der Wert von α bestimmt werden. Die Voraussetzung dafür ist allerdings, dass die Reaktion über den ganzen Potentialbereich von der Elektronentransferreaktion und nicht von anderen Teilschritten bestimmt wird. Tatsächlich kann abhängig vom Elektrodenpotential auch ein Übergang zwischen verschiedenen geschwindigkeitsbestimmenden Schritten stattfinden.

2.4.4. Diffusionsbegrenzung

Ist der Transport von Teilchen zum Reaktionsort zu langsam, um bei Erhöhung der elektrischen Spannung auch den Stoffumsatz weiter steigern zu können, dann liegt eine Stofftransporthemmung vor. Limitierend kann dabei die Diffusion in der Gasphase hin zur Elektrode sein, die Knudsen-Diffusion durch deren Poren hindurch oder die Oberflächendiffusion entlang der Elektrode in Richtung der Dreiphasengrenze. Die Reaktion wird dann *diffusionsbegrenzt*. Der Fall einer Hemmung durch die Oberflächendiffusion soll hier etwas ausführlicher diskutiert werden.

Von der Dreiphasengrenze ausgehend besteht entlang der Elektrodenoberfläche ein Konzentrationsgradient an adsorbiertem Sauerstoff, ähnlich zu dem links in Bild 2.12 skizzierten Modell. Der Bedeckungsgrad sinkt dabei innerhalb einer Diffusionsschicht der Länge δ vom Wert des Adsorptionsgleichgewichts Θ_0 auf Θ_{tpb} an der Dreiphasengrenze. Nimmt man nun an, dass die Oberflächendiffusion entlang dieses Gradienten die Gesamtreaktion begrenzt, dann ergibt sich der Stoffumsatz und damit auch die elektrische Stromdichte aus der Teilchenstromdichte j gemäß dem ersten Fick'schen Gesetz aus Gleichung 2.39 [28]:

$$i = zF j = zFD \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{\text{tpb}} \quad (2.57)$$

⁹Der Faktor $2.3 \approx \ln(10)$ resultiert aus dem Basiswechsel des Logarithmus.

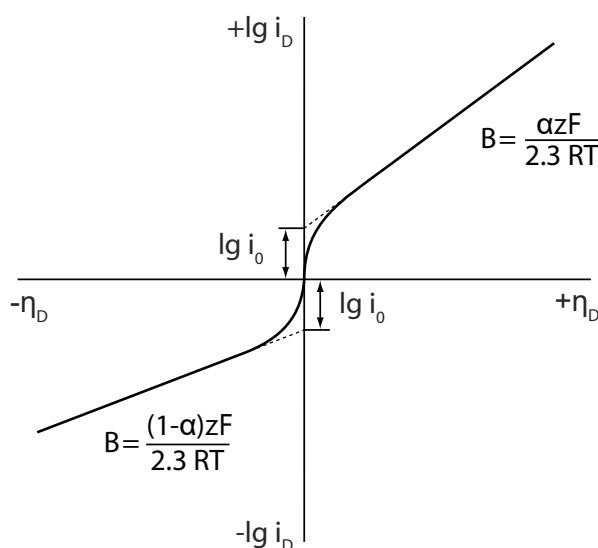


Bild 2.11. Darstellung der Tafelgleichung für $\alpha > 0.5$

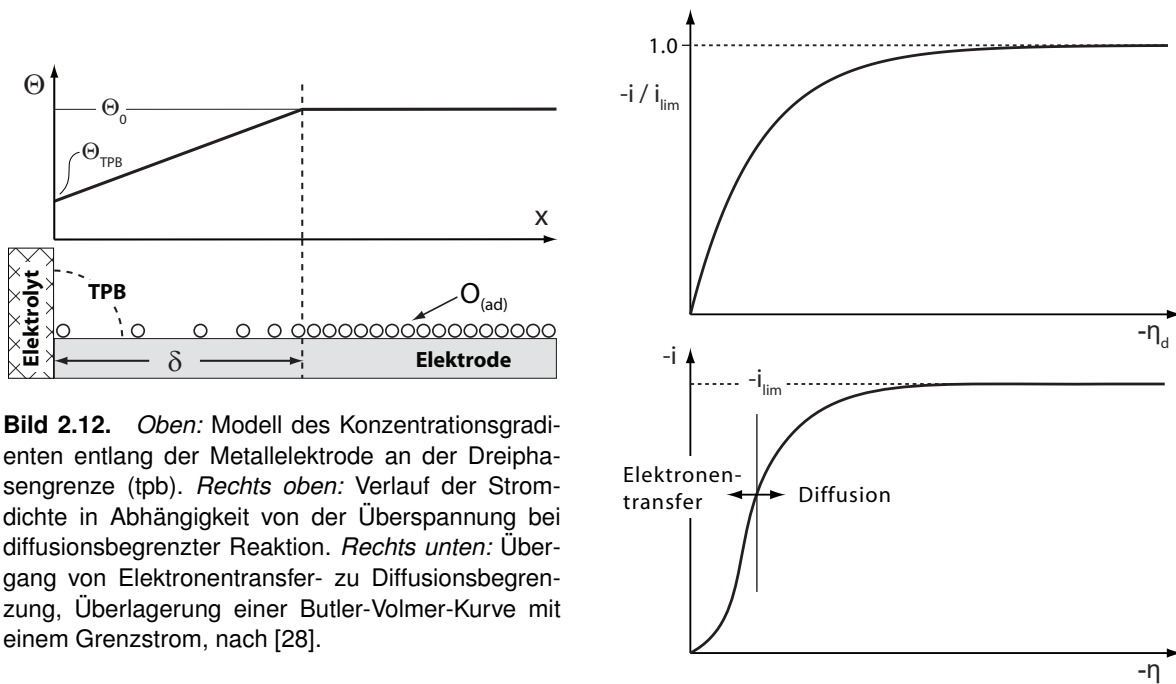


Bild 2.12. Oben: Modell des Konzentrationsgradienten entlang der Metallelektrode an der Dreiphasengrenze (tpb). Rechts oben: Verlauf der Stromdichte in Abhängigkeit von der Überspannung bei diffusionsbegrenzter Reaktion. Rechts unten: Übergang von Elektronentransfer- zu Diffusionsbegrenzung, Überlagerung einer Butler-Volmer-Kurve mit einem Grenzstrom, nach [28].

Unter der Annahme eines linearen Gradienten erhält man dann:

$$= zFD \frac{\Theta_0 - \Theta_{\text{tpb}}}{\delta} \quad (2.58)$$

Durch Erhöhung der Überspannung sinkt die Konzentration an der Dreiphasengrenze weiter ab. Der Gradient wird steiler, da die Länge der Diffusionsschicht von den Stoffeigenschaften abhängt und näherungsweise konstant bleibt. Im Grenzfall ist die Konzentration Θ_{tpb} null, so dass für die Grenzstromdichte (*limiting current*) gilt

$$i_{\text{lim}} = zFD \frac{\Theta_0}{\delta} \quad (2.59)$$

Der Konzentrationsunterschied $\Theta_0 - \Theta_{\text{tpb}}$ kann über die Nernst-Gleichung durch eine Potentialdifferenz, die Diffusionsüberspannung η_d , ausgedrückt werden:

$$\eta_d = \frac{RT}{zF} \ln \frac{\Theta_{\text{tpb}}}{\Theta_0} \quad (2.60)$$

Allgemein kann eine solche *Stofftransportüberspannung* auch durch andere Mechanismen, die den Stofftransport begrenzen, entstehen. Beispielsweise kommt grundsätzlich auch die Adsorption als begrenzender Schritt in Betracht. Der Wert von η_d entspricht somit der Differenz des Elektrodenpotentials zwischen dem tatsächlichen Zustand und dem Fall, dass die ungestörte Konzentration Θ_0 an der Dreiphasengrenze anliegt. Durch Kombination mit den Gleichungen 2.58 und 2.59 erhält man folgenden Ausdruck für die Stromdichte in Abhängigkeit der Überspannung:

$$\frac{i}{i_{\text{lim}}} = 1 - \exp\left(-\frac{zF}{RT} \eta_d\right) \quad (2.61)$$

Ein solcher Verlauf ist rechts oben in Bild 2.12 gezeichnet. Die Voraussetzung für diese Zusammenhänge ist der schnelle Ladungsdurchtritt in der Elektronentransferreaktion, so dass die Überspannung η_D dann gegenüber η_d vernachlässigt werden kann. In Experimenten findet oft ein Wechsel

2. Grundlagen

des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts statt. Bei kleinen Überspannungen ist oft der Elektronentransfer langsam, während bei höheren Spannungen der Stofftransport limitierend wird. Daraus ergibt sich dann, wie im unteren Teil von Bild 2.12 gezeigt, eine Überlagerung der Butler-Volmer-Kurve mit einem Grenzstrom. Die Ausdehnung der Potentialbereiche, in denen die Elektronentransfer- oder die Diffusionshemmung überwiegt, hängt dabei stark von der jeweiligen Reaktion und den Parametern i_0 und α ab [28].

Die beschriebenen Überspannungen können grundsätzlich an beiden Elektroden einer elektrochemischen Zelle, jeweils an Anode und Kathode, auftreten. Zusätzlich existiert eine ohmsche Überspannung η_R infolge des Widerstands R_{ysz} des Elektrolyten gegen den Ionenstrom. Dieser Widerstand ist vom Strom unabhängig, so dass sich η_R als einfacher Spannungsabfall berechnet:

$$\eta_R = I R_{\text{ysz}} \quad (2.62)$$

Die Summe aller bei Stromfluss auftretenden Überspannungen an beiden Elektroden und im Elektrolyten ist somit gleich der Spannung, die zwischen Anode und Kathode angelegt wurde. Für die Entwicklung von Brennstoffzellen ist es wichtig, die einzelnen Überspannungen zu reduzieren. Sie stellen hier Verlustmechanismen dar, die die nutzbare Spannung des Systems verringern. Im Fall der hier betrachteten Festelektrolytsensoren dagegen ist diese Reduktion nicht relevant. Für die Anwendung der Sensoren und die Analyse ihrer Reaktionen müssen allerdings die Zusammenhänge zwischen angelegtem elektrischen Potential und den Überspannungen berücksichtigt werden. Vor allem die Überspannungen an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt, der Dreiphasengrenze, sind von großer Bedeutung. Sie beschreiben die Auslenkung der Elektrode aus ihrem stromlosen Gleichgewichtszustand und werden, wie im folgenden Abschnitt beschrieben, gegen eine geeignete Referenzelektrode gemessen.

2.4.5. Referenzelektrode

Alle bisherigen Betrachtungen wurden für eine Anordnung von (maximal) zwei Elektroden durchgeführt, die als Kathode bzw. Anode fungierten. Oft wird diejenige Elektrode, an der die Reaktionen untersucht werden, als Arbeits- oder Messelektrode und die andere als Gegenelektrode bezeichnet. Die sogenannte Sensorspannung U_S definiert eine zwischen diesen Elektroden angelegte elektrische Potentialdifferenz. In dieser Arbeit wird durchgängig die Kathode als Arbeitselektrode betrachtet.

In einem Experiment kann das Potential einer stromdurchflossenen Arbeitselektrode nicht gegen die dann ebenfalls stromdurchflossene Gegenelektrode gemessen werden, an der wiederum Überspannungen auftreten. Stattdessen wird dieser Bezugspunkt durch eine zusätzliche dritte Elektrode, die Referenzelektrode, bereitgestellt. Um sie stromlos zu halten, müssen die Potentialmessungen sehr hochpräzise durchgeführt werden. Dadurch steht diese Elektrode im thermodynamischen Gleichgewicht mit der Gasphase, der Nettostrom über die Grenzfläche zum Elektrolyten ist Null. Dieses Gleichgewicht ist wiederum dynamisch: Betragsmäßig identische Ströme der entgegengesetzt ablaufenden Teilreaktion heben sich auf. Auch an der Referenzelektrode besteht somit eine Austauschstromdichte i_0 .

Bei Festelektrolytsensoren wird in der Regel eine Metallelektrode als Referenz verwendet, die ebenfalls auf dem Elektrolyten aufgebracht ist. Um Unterschiede im Ruhepotential ϕ_0 zwischen Referenz- und Arbeitselektrode zu vermeiden, sollten beide in Material, Morphologie und Temperatur identisch sein.

Durch die Flusslinien des ionischen Stroms zwischen Arbeits- und Gegenelektrode kann auch die ansonsten stromlose Referenzelektrode beeinflusst werden [53]: Es kommt am Elektrolytwider-

stand R_{YSZ} zwischen diesen Elektroden zu einem ohmschen Spannungsabfall (*IR-drop*), um den die gemessene Potentialdifferenz η korrigiert werden muss [53, 24, 54]. In der Praxis ist dieser Einfluss schwer zu quantifizieren; durch eine Positionierung der Referenzelektrode in geringem Abstand zur Arbeitselektrode versucht man, R_{YSZ} zu verringern, um den *IR-drop* möglichst vernachlässigbar klein zu halten.

Das gegen diese Referenz gemessene Elektrodenpotential entspricht nun der Überspannung η an der Arbeitselektrode und wird auch als Referenzspannung U_{ref} bezeichnet. Ihr Wert hängt nun sowohl von der Sensorspannung U_S als auch von den Druckverhältnissen der Umgebung ab. Um U_{ref} während Experimenten oder im Betrieb eines Sensors konstant zu halten, kann U_S über einen Potentiostaten geregelt werden.

2.5. Potentiometrische und amperometrische Sensoren

Mit den beschriebenen elektrochemischen Grundlagen lässt sich das Funktionsprinzip von technischen Sensoren beschreiben, die auf Basis von Festelektrolyten zur Messung von Sauerstoff entwickelt werden. Dabei können zwei unterschiedliche Betriebsweisen umgesetzt werden, die im Folgenden kurz gegenübergestellt werden.

Das Grundelement des *potentiometrischen* Sensors ist die Konzentrationszelle in Bild 2.4, die Grundgleichung bildet die Nernst-Gleichung 2.26. Die beiden Elektroden sind stromlos und stehen im Gleichgewicht mit der Gasphase ihrer jeweiligen Umgebung. Die Gasräume sind durch den Elektrolyten voneinander getrennt, wobei eine Seite als Referenzvolumen mit bekanntem Sauerstoffpartialdruck ausgeführt ist. Das Sensorsignal bildet hier die elektromotorische Kraft E_0 , die durch eine hochohmige Messung als elektrische Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden bestimmt wird. In der Kennlinie eines solchen Sensors zeigt sich eine logarithmische Abhängigkeit des Signals vom Sauerstoffpartialdruck. Dadurch kann dieses Messprinzip über einen Druckbereich von mehreren Dekaden eingesetzt werden, wobei die absolute Auflösung bei hohen Drücken geringer wird. Da die Elektroden stromlos bleiben, ist eine zusätzliche Referenzelektrode nicht erforderlich. Ein bekanntes Beispiel der technischen Umsetzung ist die Lambda-Sonde, durch die im Abgas von Automotoren der Restsauerstoffgehalt bestimmt wird. Das Referenzvolumen bildet hier die Umgebungsluft.

Die Notwendigkeit eines Gasraums mit konstantem Referenzpartialdruck bedeutet allerdings einen Nachteil für die Anwendung in der Raumfahrt und auf atmosphärischen Raketenmissionen. Die Gültigkeitsgrenzen der Nernst-Gleichung bei extrem geringen Drücken bzw. chemischen Potentialen des Sauerstoffs (vgl. S. 29) beschränken den Einsatz weiter.

Wie schon beschrieben, können elektrische Potentialdifferenzen zwischen den Elektroden nicht nur aufgrund von Konzentrationsunterschieden in der Gasphase, sondern auch durch Unterschiede in der Elektrodentemperatur oder im abweichenden Adsorptionsverhalten an verschiedenen Elektrodenmaterialien entstehen. Diese Einflüsse führen zu Offset-Spannungen, könnten andererseits aber die Konstruktion eines potentiometrischen Sensors ermöglichen, bei dem beide Elektroden demselben Gasraum ausgesetzt sind.

Bei einem Sensor in *amperometrischer* Betriebsweise wird zwischen den Elektroden eine äußere elektrische Spannung U_S angelegt. Es setzt im Elektrolyt ein Ionenstrom von der Kathode zur Anode ein, der im äußeren Stromkreis gemessen werden kann und das Sensorsignal bildet. Die Elektroden sind stromdurchflossen, die Sauerstoffkonzentration an der Dreiphasengrenze steht nicht mehr im thermodynamischen Gleichgewicht mit der Gasphase. Daher ist eine Referenzelektrode erforderlich, wenn die Überspannung an der Kathode gemessen oder geregelt werden soll.

2. Grundlagen

Das Stromsignal ist wiederum vom Partialdruck des Sauerstoffs in der Umgebung abhängig. Die Signal-Druck-Kennlinie des Sensors hängt nun von der Elektrodenkinetik, d.h. vom geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktionskette, ab und wird im folgenden Abschnitt diskutiert. Im Gegensatz zum potentiometrischen Prinzip ist es in diesem Fall von Vorteil, wenn beide Elektroden derselben Atmosphäre ausgesetzt sind: Andernfalls bildet sich durch den Konzentrationsunterschied eine elektrische Potentialdifferenz (Nernst'sche Spannung) aus, die sich der angelegten Spannung überlagert.

Eine detaillierte Beschreibung der Zusammenhänge zwischen den elektrochemischen Potentialen der verschiedenen Spezies, die an der Sensorreaktion beteiligt sind, ist im Anhang B gegeben. Potentiometrische und amperometrische Betriebsweise sind hier nochmals auf formeller Ebene diskutiert.

Aufgrund der beschriebenen Nachteile der potentiometrischen Betriebsweise für den volumen- und massekritischen Einsatz auf Raketen bei gleichzeitig sehr geringen Sauerstoffkonzentrationen wurden die Sensoren dieser Arbeit für die amperometrische Methode ausgelegt. Der unterschiedliche Aufbau für die Messung von atomarem und molekularem Sauerstoff und die Herstellung der Sensoren wird in Abschnitt 2.7 beschrieben.

2.6. Theoretische Druckabhängigkeit der Sensorsignale

Im Folgenden soll die Abhängigkeit der Sensorsignale vom Partialdruck des Sauerstoffs auf Grundlage einfacher theoretischer Zusammenhänge abgeschätzt werden. Dabei ist zwischen den verschiedenen Mechanismen zu unterscheiden, die als limitierende Reaktionsschritte in Betracht kommen. In der Praxis sind diese Limitierungen oft nicht scharf gegeneinander abgegrenzt und vereinfachende Annahmen nicht zutreffend. Dennoch können diese Betrachtungen erste Hinweise für die Interpretation von experimentellen Daten geben.

Im Fall einer reinen Elektronentransferbegrenzung beschreibt die Butler-Volmer-Gleichung 2.51 den Zusammenhang zwischen Stromdichte und der Überspannung η_D an der Elektrode. Bei konstant gehaltenem η_D wird die Kennlinie dann durch die Konzentrationsabhängigkeit der Austauschstromdichte definiert. Dazu lässt sich durch Kombination der Gleichungen 2.47 und 2.48 das Ruhepotential ϕ_0 eliminieren [55, 49]: Bezeichnet man für bessere Übersichtlichkeit α als anodischen Durchtrittsfaktor α_a , entsprechend $(1-\alpha)$ als α_c und berücksichtigt weiterhin $\alpha_c + \alpha_a = 1$, dann erkennt man, dass gilt

$$i_{0c}^{\alpha_a} i_{0a}^{\alpha_c} = i_0 \quad (2.63)$$

$$i_0 = zF [(1-\Theta)k_0^+]^{\alpha_c} (\Theta k_0^-)^{\alpha_a} \quad (2.64)$$

$$= k (1-\Theta)^{\alpha_c} \Theta^{\alpha_a} \quad (2.65)$$

Dabei steht i_{0c} für die kathodische Formulierung nach Gleichung 2.47, i_{0a} dagegen für die anodische Form aus Gleichung 2.48, wobei notwendigerweise gilt $i_{0c} = i_{0a} = i_0$. Der Term $zF(k_0^+)^{\alpha_c} (k_0^-)^{\alpha_a}$ ist in der Konstanten k zusammengefasst. Für sehr geringe Bedeckungsgrade $\Theta \ll 1$, wie sie im Hochvakuum zu erwarten sind, zeigt sich für die Austauschstromdichte und damit auch für die elektrische Stromdichte über die Elektrode die Proportionalität

$$i \propto \Theta^{\alpha_a} \quad (2.66)$$

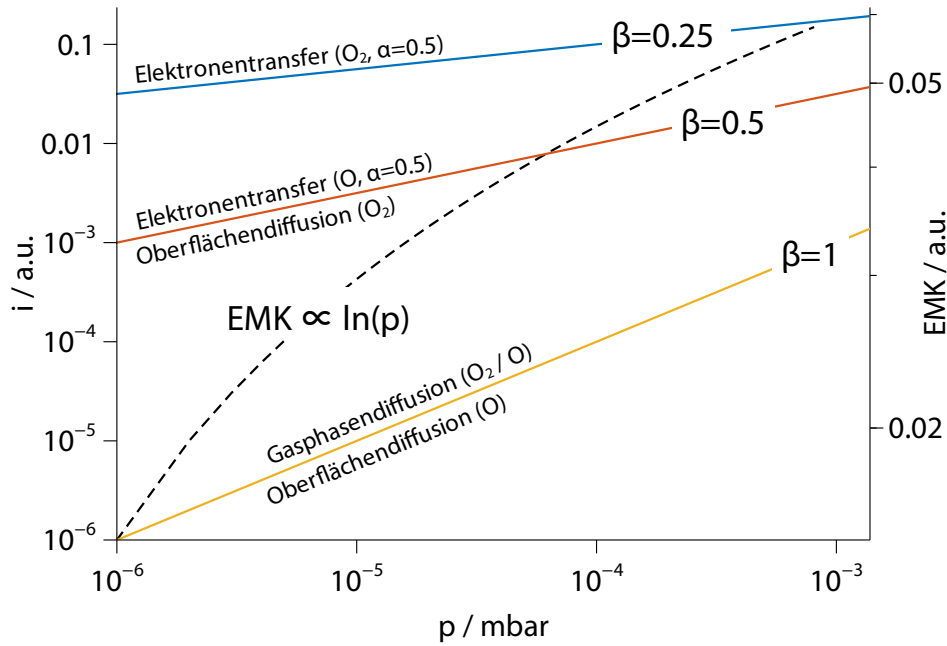


Bild 2.13. Qualitativer Verlauf der Stromdichte-Partialdruck-Kennlinien in Abhängigkeit vom limitierenden Reaktionsschritt im doppelt logarithmischen Diagramm. Zum Vergleich ist die potentiometrische EMK eingetragen. Hier bezeichnet α den anodischen Durchtrittsfaktor und β die Steigung der Geraden.

Maßgeblich ist hier der Bedeckungsgrad an der Dreiphasengrenze. Unter der Voraussetzung von sehr schneller Adsorption ist hier Θ über die Langmuir-Isotherme (Gleichung 2.32 bzw. 2.36) mit dem Druck der Umgebung verknüpft. Damit gilt näherungsweise für molekularen bzw. atomaren Sauerstoff, wiederum unter der Annahme sehr kleiner Werte für Θ [49]

$$i \propto p_{\text{O}_2}^{\alpha_a/2} \quad \text{bzw.} \quad i \propto p_{\text{O}}^{\alpha_a} \quad (2.67)$$

Eine erste Annahme für den Durchtrittsfaktor ist oft $\alpha_a = \alpha_c = 0.5$.

Für den Fall einer Limitierung durch Oberflächendiffusion müssen die Proportionalitäten in Abhängigkeit von der Diffusionsüberspannung η_d diskutiert werden. Bei hohen Werten von η_d ist die elektrische Stromdichte gleich der Grenzstromdichte i_{lim} , wie in Bild 2.12 oben rechts skizziert. Nach Gleichung 2.59 hängt die Grenzstromdichte linear von der Sauerstoffkonzentration Θ ab. Unter der Annahme einer Langmuir-Isotherme und dissoziativer Adsorption von O_2 erhält man wiederum für sehr kleine Θ :

$$i \propto \Theta \quad \rightarrow \quad i \propto p_{\text{O}_2}^{1/2} \quad \text{bzw.} \quad i \propto p_{\text{O}} \quad (2.68)$$

Dabei ist weiterhin ein linearer Konzentrationsgradient an der Dreiphasengrenze sowie eine druckunabhängige Länge der Diffusionschicht vorausgesetzt.

Bei sehr geringen Überspannungen, nahe dem stromlosen Gleichgewicht, wurde unter denselben Voraussetzung von SCHWANDT und WEPPNER die Proportionalität $i \propto \Theta (1 - \Theta)$ abgeleitet¹⁰, die ein Maximum bei $\Theta = 1/2$ zeigt [49]. Im Grenzfall sehr niedriger Bedeckungsgrade ergibt sich

¹⁰In der Literatur ist diese Proportionalität im stromlosen Zustand genau genommen für die Elektrodenleitfähigkeit $\sigma = \lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{di}{d\eta}$ definiert.

2. Grundlagen

dann:

$$i \propto p_{\text{O}_2}^{1/2} \quad \text{bzw.} \quad i \propto p_{\text{O}} \quad (2.69)$$

Ein weiterer Fall, der in der technischen Umsetzung eine Bedeutung hat, soll abschließend diskutiert werden. Die Gasphasendiffusion hin zur Oberfläche der Kathode lässt sich künstlich begrenzen, indem man über den Elektroden beispielsweise eine Platte mit einer feinen Bohrung anbringt, eine Diffusionsbarriere. Auch eine Beschichtung mit einer porösen Keramik kann dazu eingesetzt werden. Durch den Elektrolyten hindurch kann dann elektrochemisch nicht mehr Sauerstoff transportiert werden, als per Diffusion nachgeliefert wird. Der Diffusionsstrom ist über das erste Fick'sche Gesetz aus Gleichung 2.39 definiert und wird maximal, wenn durch eine entsprechend hohe Überspannung die Konzentration an der Kathode gegen Null geht, so dass der Konzentrationsgradient über die Bohrung hinweg am größten ist. Für den elektrischen Grenzstrom eines Sensors gilt dann [56]

$$I = zFD \frac{A}{L} \frac{p}{RT} \quad (2.70)$$

Dabei beschreibt D den Diffusionskoeffizienten, A die Querschnittsfläche der Bohrung, L deren Länge und T die Temperatur der Gasphase. Für die Stromdichte i der Elektrode erhält man somit eine lineare Proportionalität zum Sauerstoffpartialdruck:

$$i \propto p_{\text{O}_2} \quad \text{bzw.} \quad i \propto p_{\text{O}} \quad (2.71)$$

In Bild 2.13 sind die gefundenen theoretischen Proportionalitäten der Form $i \propto p^\beta$ in doppelt logarithmischer Auftragung qualitativ miteinander verglichen. Zusätzlich ist die elektromotorische Kraft bei potentiometrischer Messung eingetragen. Wie schon beschrieben, kann im Experiment der geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsschritt unter Umständen wechseln, oder die Reaktion ist in einem Übergangsbereich gemischt durch zwei Schritte limitiert, so dass die gefundenen Proportionalitäten von den theoretischen abweichen.

Eine wichtige Voraussetzung für diese Proportionalitäten ist eine konstante Überspannung η an der Kathode. Sie definiert den Betriebspunkt des Sensors in einem i - η -Diagramm (z.B. Bild 2.12) und muss im Experiment durch einen Potentiostaten geregelt werden.

In den vorangegangenen Beschreibungen war die Stromdichte i an der Elektrode die maßgebliche Größe. Tatsächlich wird bei einem Sensor aber der integrale elektrische Strom I gemessen. Der Ladungstransfer findet an der Dreiphasengrenze statt, so dass nicht die Fläche der Elektrode, sondern die Länge der Dreiphasengrenze die Bezugsgröße für die Stromdichte darstellt. Daraus ist zu erkennen, dass bei einem amperometrischen Sensor das Signal von der Größe der Elektrode bzw. genauer auch von deren Geometrie und Morphologie abhängig ist. Die elektromotorische Kraft bei potentiometrischer Betriebsweise ist dagegen von der Elektrodengröße unabhängig.

Aus der Diskussion der Elektrodenreaktionen wird eine Eigenschaft der Sensoren klar, die allgemein bei der Anwendung in strömenden Medien und speziell für den Einsatz auf Raketen von Bedeutung ist: Entscheidend für die Höhe des Messsignals ist der Teilchenfluss auf die Elektrodenoberfläche. Die Messgröße ist damit der totale (Partial-) Druck, der bei bewegtem Gas auch eine dynamische Komponente enthält. Dies steht im Gegensatz zur Druckmessung mittels Ionisationsvakuummeter oder Massenspektrometer, wo tatsächlich die statische Teilchendichte bestimmt wird, die sich in einen Druck umrechnen lässt. Dieser Umstand ist sowohl bei der Kalibrierung der Sensoren als auch bei der Analyse der Flugdaten von Bedeutung.

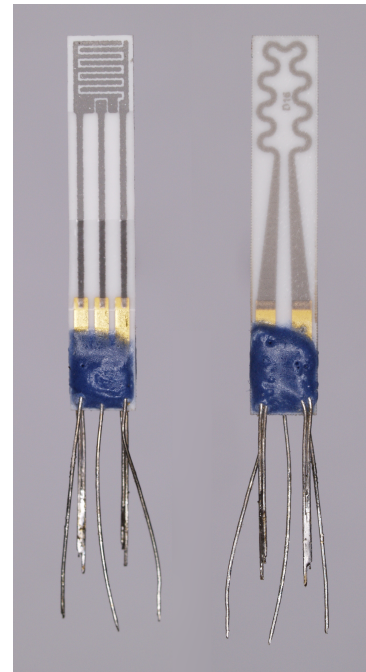
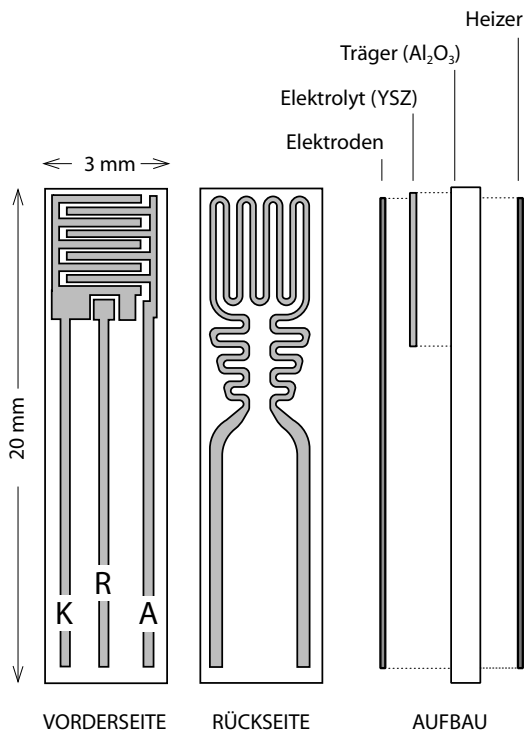


Bild 2.15. Schematischer Aufbau der Festelektrolytsensoren. Der Elektrolyt besteht aus YSZ, der Träger aus Al_2O_3 . Links: Vorderseite mit Elektrodenlayout, Rückseite mit Heizerstruktur und Aufbau der verschiedenen Schichten. Rechts: Foto eines siebgedruckten Sensors mit Pt-Elektroden. Die Anschlussdrähte sind mit blauem Glas fixiert.

2.7. Aufbau und Herstellung

Die amperometrische Messung, bei der beide Elektroden derselben Gasatmosphäre ausgesetzt sind, ermöglicht einen planaren Aufbau der Sensoren. Der Herstellungsprozess und Überlegungen zu Aufbau und Elektrodengeometrie wurden detailliert von FÖRSTNER und SCHMIEL diskutiert und sollen hier lediglich umrissen werden [17, 18]. In Bild 2.15 ist links der Aufbau der verwendeten Sensoren schematisch beschrieben, die rechte Seite zeigt ein Foto eines siebgedruckten Sensors mit Platinelektroden. Die Sensoren wurden bei der ESCUBE GmbH in Stuttgart, einer Ausgründung des IRS, hergestellt.

Anode (A) und Kathode (K) sind durch ein interdigitales Layout miteinander verzahnt, um eine lange Grenzlinie zwischen den Elektroden zu erreichen. Die Referenzelektrode (R) ist als kleine Punktelektrode ausgeführt und zur Verringerung des IR -drops (vgl. Abschnitt 2.4.5) in geringem Abstand zur Kathode platziert.

Da die Ionenleitfähigkeit von YSZ erst bei erhöhten Temperaturen $>500^\circ\text{C}$ gegeben ist, wird der Sensor auf der Rückseite durch eine Widerstandsbahn aus Platin

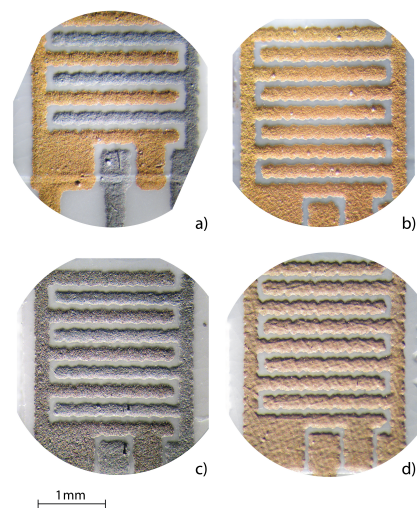


Bild 2.14. Schräglicht-Mikroskopaufnahmen von Sensorelektroden. Oben: siebgedrucktes Platin, in a) linke Elektrode, in b) alle Elektroden galvanisch vergoldet. Unten: c) siebgedrucktes Platin, linke Elektrode galvanisch vergoldet, nach erstem Betrieb, in d) siebgedrucktes Gold.

2. Grundlagen

elektrisch geheizt. Alle funktionalen Schichten, Elektroden, Elektrolyt und Heizer, wurden in Dickschicht-Siebdrucktechnik auf ein Trägersubstrat aus Al_2O_3 aufgebracht. Als Elektrolyt wurde mit 8 mol% Y_2O_3 stabilisiertes ZrO_2 (8YSZ, Tosoh Corporation, Japan, Typ TZ-8Y) in einer Siebdruckpaste verwendet und als rechteckige Fläche (ca. 3×3 mm) auf dem Substrat aufgebracht und gesintert. Die Elektroden wurden als sogenannte Cermet-Elektroden ausgeführt, bei denen durch Beimischung von YSZ-Pulver zur Platin-Siebdruckpaste (Ferro GmbH, Typ 64120410) die Dreiphasengrenze vergrößert werden soll. Nach dem Sintern ergaben sich poröse Elektroden mit einer Dicke von ca. $10 \mu\text{m}$. Für die Heizerbahn wurde dieselbe Platinpaste, allerdings ohne YSZ-Beimischung, verwendet. Zur Kontaktierung wurden die Enden der Platinbahnen jeweils mit Anschlussflächen aus Gold versehen, an die als Zuleitung platierte Nickeldrähte per Spaltschweißen angebracht wurden. Aufgrund ihrer Adsorptionseigenschaften, vgl. Abschnitt 2.4.1, eignen sich Goldelektroden zur selektiven Messung von atomarem Sauerstoff. Die Haftung von Gold auf Keramik oder Glas ist, im Gegensatz zu Platin, allerdings prinzipiell sehr schlecht [57]; daher wurden die Goldelektroden nicht aus einer entsprechenden Siebdruckpaste hergestellt. Stattdessen wurden fertig produzierte Platinelektroden nachträglich galvanisch vergoldet. Der Prozess wurde für 3 Minuten in einem galvanischen Bad (Dr. Ropertz GmbH, Typ 530522) mit einer Gegenelektrode aus Edelstahl unter einer elektrischen Spannung von 3 V durchgeführt. Leichte Vibrationen am Sensor verhinderten das Anhaften von Gasbläschen. Bild 2.14 zeigt im oberen Teil Mikroskopaufnahmen im Schräglicht von Sensoren mit derart vergoldeten Platinelektroden. Auf der linken Seite ist lediglich die als Kathode geschaltete linke Elektrode vergoldet, im rechten Bild dagegen alle drei Elektroden. Am unteren Rand des linken Bilds ist die Grenze der YSZ-Schicht zu erkennen, die unter den Elektroden aufgedruckt ist.

Bei den hohen Betriebstemperaturen bildet sich auf den Elektroden eine Gold-Platinlegierung mit dunkelgrauer Färbung, wie in Bild 2.14 c) bei der linken Elektrode zu sehen. Bei der experimentellen Untersuchung zeigte sich, dass diese Legierung im Vakuum ebenfalls eine selektive Adsorption von atomarem Sauerstoff aufweist, so dass Sensoren mit diesen Elektroden in den relevanten Druckbereichen weitgehend inert gegenüber molekularem Sauerstoff sind. In der Literatur ist das Verhalten von derartig legierten Elektroden nicht beschrieben, so dass zur besseren Vergleichbarkeit außerdem Versuche an siebgedruckten Elektroden aus „reinem“ Gold durchgeführt wurden. Eine Mikroskopaufnahme davon zeigt Bild 2.14 d). Zur Herstellung wurde eine geeignete Siebdruckpaste (Heraeus, Typ C 5754 B) wiederum mit YSZ-Pulver versetzt. Die Haftung der Elektroden auf dem Elektrolyten war allerdings schlecht, so dass diese Sensoren lediglich für Laborexperimente verwendet wurden und nicht auf den Raketenflügen zum Einsatz kamen.

Die Sensoren wurden meist in Dreielektrodenkonfiguration betrieben. Die erforderliche Elektronik wurde am IRS entwickelt und beinhaltet einen Potentiostaten zur Regelung der Überspannung η sowie eine Heizungsregelung, um die Temperatur des Sensors konstant zu halten. Grundlage dafür ist die Bestimmung des temperaturabhängigen elektrischen Widerstands der Heizerbahn

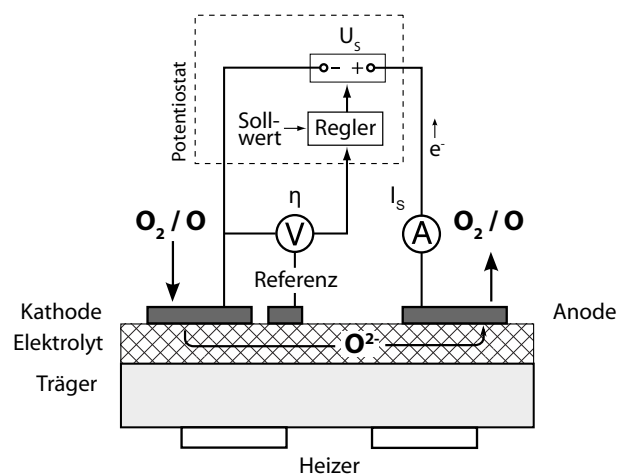


Bild 2.16. Schema der Verschaltung der Sensorelektroden mit der Betriebselektronik.

R_H , der durch Variation der Heizleistung auf einem definierten Wert gehalten wird. In Bild 2.16 ist ein Querschnitt durch einen Sensor skizziert und die grundlegende Verschaltung der Elektroden-seite mit der Betriebselektronik dargestellt. Dabei sind die relevanten Mess- und Stellgrößen sowie die elektronischen und ionischen Ströme im amperometrischen Betrieb eingezeichnet.

2.8. Massenspektrometrie

Ein Massenspektrum kann als Häufigkeitsverteilung der Teilchenmassen verstanden werden, die in einem Gemisch enthalten sind. Je nach Anwendung und den verwendeten Geräten kann das zu analysierende Gemisch grundsätzlich fester, flüssiger oder gasförmiger Natur sein, wobei sich die Beschreibung hier auf die Untersuchung von Gasen beschränken soll.

Das zentrale Element eines Massenspektrometers ist der Massenfilter, durch den die „Sortierung“ der Bestandteile nach ihrer Masse erfolgt. Die Entwicklungsgeschichte dieser Geräte, für die seit Anfang des 20. Jahrhunderts eine ganze Reihe von Nobelpreisen vergeben wurden, hat verschiedene physikalische Prinzipien hervorgebracht, mit denen die Massentrennung erreicht werden kann. Sie arbeiten alle in verschiedener Weise mit elektrischen oder magnetischen Feldern und stellen gemeinsam die grundlegende Anforderung, dass die zu untersuchenden Teilchen geladen sein müssen. Das zweite wesentliche Element eines Massenspektrometers ist daher die Ionenquelle, um die neutralen Gasbestandteile mit einer elektrischen Ladung zu versehen und damit manipulierbar zu machen. Der Grad der Ionisierung bestimmt die Kräfte, die im Massenfilter auf die Teilchen wirken. Somit ist die tatsächliche Messgröße nicht die Masse selbst, sondern das Verhältnis zwischen Masse und Ladung. Mehrfach ionisierte Teilchen spielten bei den Experimenten dieser Arbeit allerdings keine Rolle; der Einfachheit halber soll deshalb die Masse als Unterscheidungsmerkmal betrachtet werden. Die Ionisierung ist ein komplexer Prozess, und neben den eigentlich erwünschten Ionen kommt es, vor allem bei größeren Molekülen, zur Fragmentierung. Die Art und Häufigkeit der Bruchstücke ist dabei charakteristisch für die Arbeitsweise der Ionenquelle und ihre

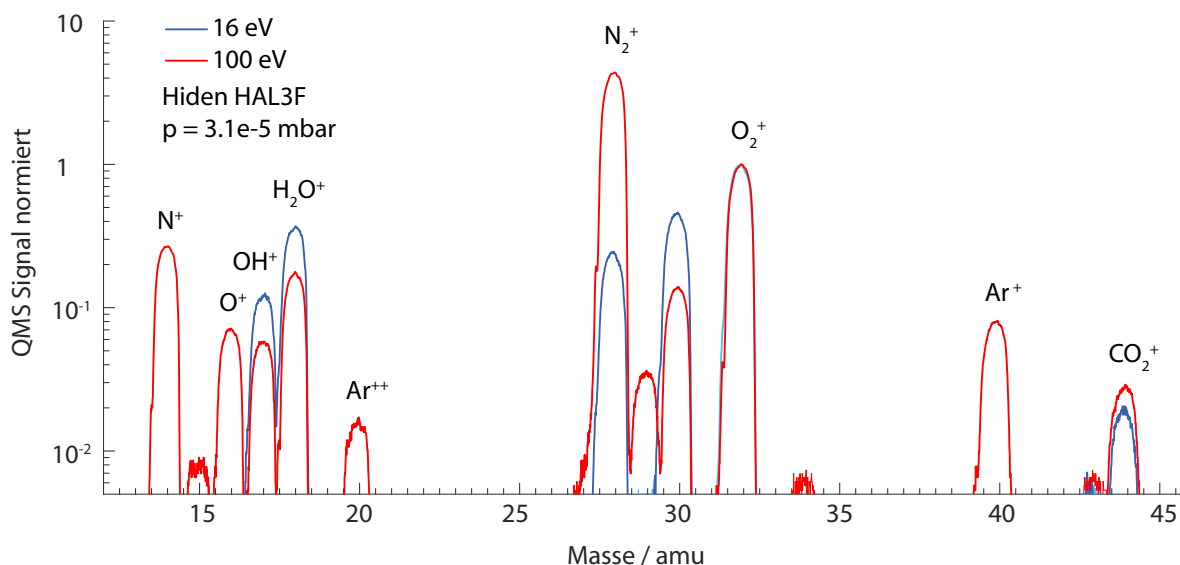


Bild 2.17. Typische Restgas-Massenspektren bei einem Gesamtdruck von $3.1 \cdot 10^{-5}$ mbar, Elektronenstoß-Ionenquelle bei 16 eV bzw. 100 eV, jeweils normiert auf das O_2 -Signal. Untersuchtes Medium ist Luft. Die Peaks bei 29 und 30 amu stammen vermutlich von Verunreinigungen, z.B. Aminen und Alkanen.

2. Grundlagen

Einstellungen. Für die Analyse eines Massenspektrums ist es daher wichtig, das Funktionsprinzip und die verwendeten Parameter zu kennen. Als drittes Grundelement misst schließlich ein Detektor die nach ihrer Masse aufgeschlüsselte Teilchenhäufigkeit.

Ein typisches qualitatives Restgas-Massenspektrum in einer Hochvakuumkammer, normiert auf die Signalstärke von O_2 , ist in Bild 2.17 dargestellt. Der vom Detektor gemessene Ionenstrom wird dabei über der Teilchenmasse, ausgedrückt in atomaren Masseinheiten (*atomic mass unit*, amu), aufgetragen. Die unterschiedlichen Ergebnisse für die beiden verwendeten Elektronenenergien sind weiter unten diskutiert.

In diesem Abschnitt soll der Fokus auf den Eigenschaften des Geräts liegen, das in dieser Arbeit zur Kalibrierung der Festelektrolytsensoren verwendet wurde (HAL 3F, Hiden Analytical, UK). Es handelt sich dabei um ein sogenanntes Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) mit Elektronenstoßionenquelle und Detektion mittels Faraday-Auffänger bzw. Sekundärelektronenvervielfacher. Für die Beschreibung anderer Prinzipien zur Massentrennung und Ionisierung sei auf die Literatur verwiesen, beispielsweise auf das Vorlesungsskript der Universität Mainz von BLAUM [58]. Im Folgenden ist die Funktionsweise des Quadrupols lediglich umrissen; für die Problematik der quantitativen Messung von atomarem Sauerstoff ist das Verständnis der Vorgänge in der Ionenquelle von höherer Bedeutung.

Quadrupol-Massenfilter

Ein Quadrupol zählt zur Klasse der dynamischen Massenfilter und macht sich die stabilisierende Wirkung von Wechselfeldern zunutze: Es lässt sich in einfachen Versuchen zeigen, dass ein Permanentmagnet nicht mit Hilfe einer Anordnung weiterer Magnete stabil in der Schwebe gehalten werden kann. Diese Tatsache wird theoretisch durch das Earnshaw-Theorem beschrieben, das auch auf elektrische Felder angewandt werden kann. Demnach ist es nicht möglich, die Position eines geladenen Teilchens lediglich durch *statische* magnetische oder aber *statische* elektrische Felder zu stabilisieren. Unter Verwendung von *dynamischen* Wechselfeldern gelang W. PAUL dagegen der Einschluss von Ionen in der nach ihm benannten Ionenfalle, in der die Teilchen sich auf komplexen, aber stabilen Bahnen bewegen und sowohl in radialer als auch in axialer Richtung eingeschlossen sind. Der Quadrupol-Massenfilter kann nun als lineare Variante dieser Falle verstanden werden, bei der auf den Einschluss in axialer Richtung verzichtet wird. Stattdessen werden Ionen durch den Quadrupol in Richtung Detektor transmittiert, sofern die Frequenz des Wechselfelds¹¹ bei der betrachteten Teilchenmasse zu radial stabilen Bahnen führt. Andernfalls stoßen die Ionen auf die Elektroden des Quadrupols und werden entladen. Durch Variation der elektrischen Parameter des Quadrupolfelds erhält man nun ein Massenspektrum, indem sukzessive für steigende Ionenmassen stabile Bedingungen erzeugt werden.

Das Feld des Quadrupols ist links in Bild 2.18 in Form seiner Äquipotentiallinien dargestellt. Die Potentialfläche hat die Form eines Sattels und wird durch vier Elektroden aufgespannt, die geometrisches Modell zur stabilisierenden Wirkung eines Quadrupol-Wechselfelds.

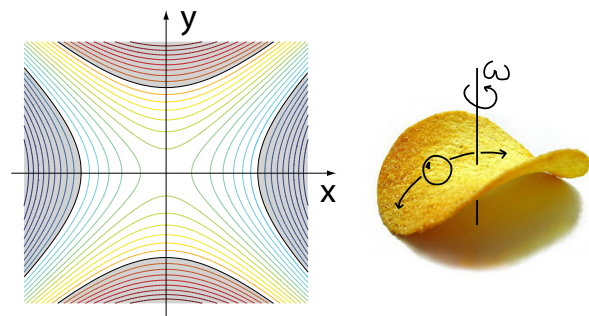


Bild 2.18. Links: Äquipotentiallinien eines Quadrupolfelds. Rechts: Geometrisches Modell zur stabilisierenden Wirkung eines Quadrupol-Wechselfelds.

Das Feld des Quadrupols ist links in Bild 2.18 in Form seiner Äquipotentiallinien dargestellt. Die Potentialfläche hat die Form eines Sattels und wird durch vier Elektroden aufgespannt, die geometrisches Modell zur stabilisierenden Wirkung eines Quadrupol-Wechselfelds.

¹¹genau genommen handelt es sich um die Überlagerung eines stationären und eines oszillierenden elektrischen Felds. Neben der Frequenz sind außerdem der Wert der Gleichspannung und die Amplitude des Wechselfelds entscheidend für die Stabilität der Bahn.

trisch auf den Ecken eines Quadrats liegen. Die jeweils gegenüberliegenden Elektroden besitzen dabei dieselbe Polarität.

Die stabilisierende Wirkung des Wechselfelds lässt sich anschaulich durch ein geometrisches Äquivalent zeigen: Im rechten Teil des Bilds rollt eine Kugel frei auf einer Sattelfläche, und das Herunterrollen wird durch Rotation des Sattels mit einer passenden Drehgeschwindigkeit verhindert¹².

Die Kontur einer idealen Elektrode folgt dem Verlauf einer Äquipotentiallinie und ist somit hyperbelförmig. Da derart geformte Elektroden nur schwer mit der erforderlichen Präzision hergestellt werden können, verwendet man in der technischen Umsetzung meist stabförmige Elektroden mit kreisrundem Querschnitt, gezeigt in Bild 2.19. Zusätzlich ist hier die Verschaltung der Elektroden skizziert. Der Einschuss der Ionen in den Massenfilter erfolgt hier in der vorderen x-y-Ebene und sie werden in z-Richtung zum dahinterliegenden Detektor transmittiert.

Elektronenstoßionenquelle

In Elektronenstoßionenquellen erfolgt die Ionisierung neutraler Moleküle oder Atome durch Kollision mit einem freien Elektron (*electron impact*). Dabei werden ein oder mehrere gebundene Elektronen aus der äußersten Schale herausgeschlagen, so dass ein positiv geladenes Ion zurückbleibt¹³. Die Elektronen werden von einem heißen Filament freigesetzt und durch eine elektrische Spannung auf eine definierte Geschwindigkeit in Richtung des Ionisationsraums beschleunigt, in dem die Stoßreaktionen stattfinden. Diese Reaktionen setzen eine Mindestenergie der freien Elektronen voraus, die sogenannte Ionisierungsenergie, die für verschiedene Atome oder Moleküle stark unterschiedlich sein kann. Oft wird hierfür synonym der Begriff Auftrittspotential (*appearance potential*) verwendet. Jenseits dieser Schwelle ist die Ionisierungswahrscheinlichkeit eine Funktion der Elektronenenergie, erreicht bei den meisten Gasen um etwa 100 eV ein Maximum und fällt bei noch höheren Energien wieder ab. Die Wahrscheinlichkeit einer Ionisierung wird in der Literatur üblicherweise durch den sogenannten Wirkungsquerschnitt σ ausgedrückt. Dieser etwas abstrakten Größe liegt die Vorstellung zugrunde, dass ein Teilchen mit räumlich homogen verteilten Elektronen mit identischer Richtung und Geschwindigkeit beschossen wird. Pro Zeiteinheit findet eine gewisse Anzahl an Ionisierungsreaktionen statt. Dem Teilchen wird nun eine geometrische Fläche zugeordnet, die senkrecht zum Elektronenstrom steht. Sie ist so dimensioniert, dass die Zahl der Elektronen, die pro Zeiteinheit durch sie hindurch fliegen, der Anzahl der stattfindenden Reaktionen entspricht. Diese Fläche ist der Wirkungsquerschnitt.

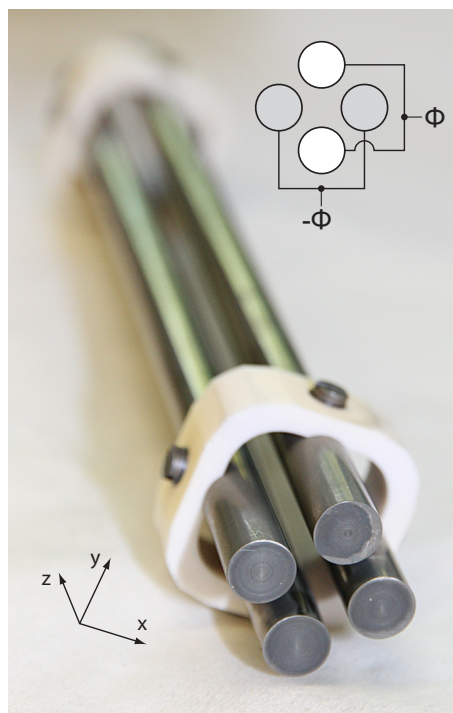


Bild 2.19. Technische Ausführung eines Quadrupols mit kreisrunden Stabelektroden. Oben ist schematisch die Verschaltung der Elektroden dargestellt.

¹²Eine Ungenauigkeit hat dieses Modell: Die Beschleunigung der Kugel infolge der Schwerkraft hängt nicht von der Masse ab; die korrekte Drehgeschwindigkeit ist also hier keine Funktion der „Teilchen“-Masse.

¹³es existiert auch die Möglichkeit, durch Einfangen sehr langsamer Elektronen negative Ionen zu erzeugen (*electron attachment* oder *-capture*). Dieser Spezialfall sei hier vernachlässigt.

2. Grundlagen

In Bild 2.20 sind auf der linken Seite Literaturwerte für die Querschnitte der Ionisierung einiger Gase in Abhängigkeit von der Elektronenenergie eingezeichnet [59, 60, 61, 62, 63]. In dieser Zusammenstellung sind lediglich Reaktionen berücksichtigt, bei denen das Molekül intakt bleibt. Der Prozess der Fragmentierung, die Aufspaltung in geladene oder auch neutrale Bruchstücke, ist dagegen im rechten Teil des Bilds am Beispiel von molekularem Sauerstoff illustriert. Neben dem eigentlich erwünschten Produkt O_2^+ entsteht mit etwas höherer Ionisierungsenergie auch ionisierter atomarer Sauerstoff O^+ sowie doppelt ionisierte Moleküle O_2^{++} . Auch neutraler atomarer Sauerstoff kann als Fragment auftreten. Ein Peak im Spektrum bei 16 amu kann nun mehrere Quellen haben: atomaren Sauerstoff, dissoziativ ionisierten molekularen Sauerstoff oder doppelt ionisiertes O_2 . Zusätzlich kommt noch die Fragmentierung von anderen sauerstoffhaltigen Molekülen in Betracht. Zur quantitativen Analyse eines Spektrums ist daher die Kenntnis der verwendeten Elektronenenergie erforderlich. Diese Tatsache zeigt sich auch in den Spektren in Bild 2.17, die bei sehr verschiedenen Elektronenenergien aufgenommen wurden. Die Gasatmosphäre war jeweils identisch und bestand aus Luft bei einem Gesamtdruck von $3.1 \cdot 10^{-5}$ mbar. Die Messungen sind auf das Sauerstoffsignal (32 amu) normiert. Die rote Kurve ist das Ergebnis einer Messung mit 100 eV und zeigt eine deutliche Fragmentierung von O_2 , N_2 und H_2O , die Signale bei atomarem Sauerstoff (16 amu), atomarem Stickstoff (14 amu) und OH (17 amu) entstehen lässt. Bei stark reduzierter Elektronenenergie von 16 eV erhält man dagegen das Spektrum der blauen Kurve. Ein wichtiger Unterschied ist hier die Unterdrückung der Fragmente N und O. Durch die unterschiedlichen Abhängigkeiten des Ionisierungsquerschnitts von der Elektronenenergie verschieben sich auch die relativen Verhältnisse der Peaks.

Nahe des Auftrittspotentials kann die Abhängigkeit des Ionisierungsquerschnitts von der Elektronenenergie in guter Näherung durch eine lineare Funktion beschrieben werden [64]. Eine entsprechende Messung zeigt Bild 2.21 auf der linken Seite. Hier wurde das Signal des Massenspektrometers für Argon (40 amu) unter Variation der Elektronenenergie aufgezeichnet. Die Gerade durch den linearen Abschnitt kreuzt die horizontale Achse beim Auftrittspotential. Die Ausrun-

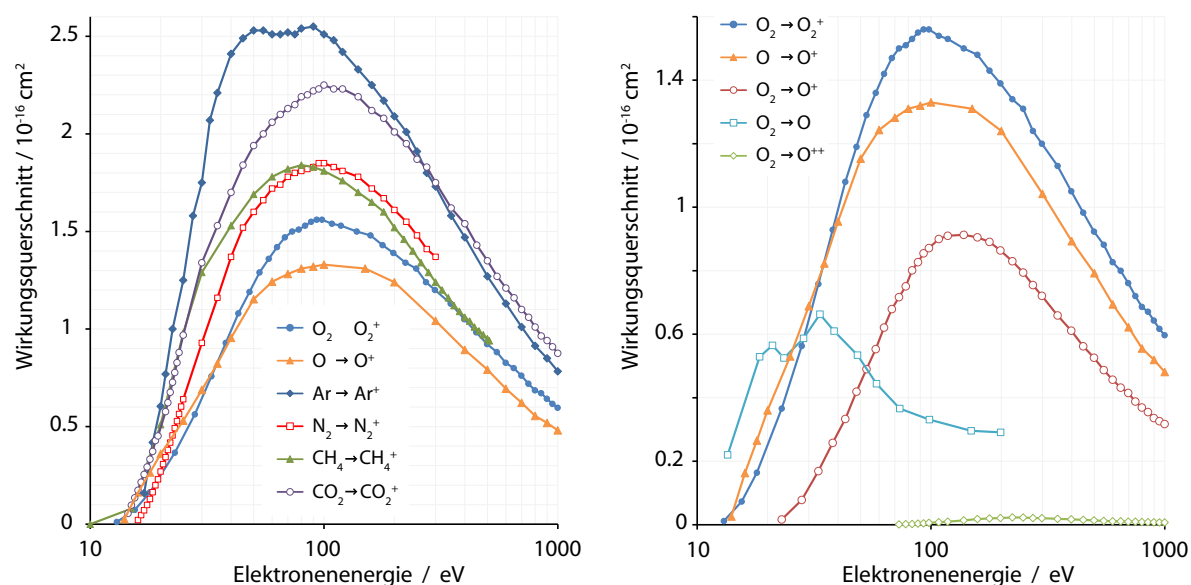


Bild 2.20. Links: Ionisierungsquerschnitte in Abhängigkeit von der Elektronenenergie für verschiedene Gase, nur nicht-dissoziative Reaktionen. Rechts: Querschnitte für Elektronenstoßreaktionen mit O_2 und O inklusive dissoziativer Reaktionen.

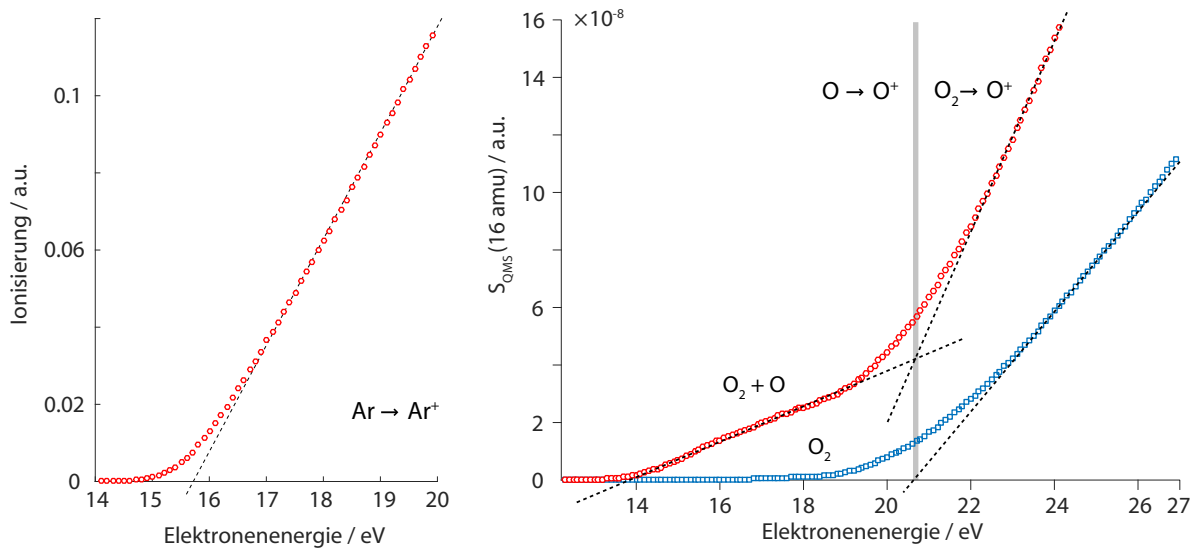


Bild 2.21. Links: Abhängigkeit der Ionisierungswahrscheinlichkeit von Argon von der Elektronenenergie in der Nähe des Aufttrittspotentials. Rechts: Signal für atomaren Sauerstoff (16 amu) als Funktion der Elektronenenergie. Bei der blauen Kurve bestand das analysierte Gas aus reinem O_2 , bei der roten Kurve aus einer Mischung aus atomarem und molekularem Sauerstoff.

derung der Messkurve am unteren Ende ist auf die Energieunschärfe der Ionenquelle zurückzuführen, die durch die thermische Emission der Elektronen aus einem heißen Filament entsteht. Im rechten Teil von Bild 2.21 wurden entsprechende Untersuchungen an reinem O_2 (blaue Kurve) und an einer Mischung aus atomarem und molekularem Sauerstoff (rote Kurve) durchgeführt. Hier wurde jeweils das Signal von atomarem Sauerstoff (16 amu) aufgezeichnet. Im letzteren Fall ist deutlich zu erkennen, dass die Kurve aus zwei Abschnitten besteht, da ab dem Aufttrittspotential der dissoziativen Ionisierung ein zusätzliches Signal aus dieser Reaktion entsteht.

Bei Massenspektrometern weicht die tatsächliche Elektronenenergie oft vom eingestellten Wert ab. Zur Kalibrierung werden dann die experimentell ermittelten Ionisierungsenergien, beispielsweise von Argon, mit Literaturwerten verglichen und die Energieskala des Geräts entsprechend angepasst.

Neben dem Wirkungsquerschnitt ist für die absolute Rate der Ionisierung der Elektronenstrom I_e sowie die bauartbedingte Länge des Ionisationsraums l_i entscheidend. Das Signal des Massenspektrometers wird zusätzlich noch durch eine Reihe weiterer Parameter beeinflusst: Die Extraktionseffizienz der Ionen aus der Quelle β , der Transmissionseffizienz der Ionen durch den Quadrupol T_i und der Sensitivität des verwendeten Detektors Θ_D . Die Abhängigkeit des Signals S von der Teilchendichte einer Spezies n_i schreibt sich dann als

$$S = n_i \sigma_i I_e \beta l_i T_i \Theta_D \quad (2.72)$$

Dabei ist der Ionisationsquerschnitt σ_i eine Funktion der Elektronenenergie. Von der Masse abhängig sind dagegen die Transmissionseffizienz sowie, je nach verwendetem Detektor, die Sensitivität. In dieser Gleichung zeigt sich eine wichtige Eigenschaft des Massenspektrometers: Auch wenn diese Instrumente häufig als Partialdruckmessgeräte bezeichnet werden, bestimmen sie tatsächlich die Teilchendichten der Gase. Das gilt auch dann, wenn es sich um bewegte Medien handelt, beispielsweise bei der Messung in einem Molekularstrahl. Eine derartige Strömung wurde in dieser Arbeit zur Kalibrierung der Festelektrolytsensoren eingesetzt. Die Geschwindigkeit des Gases im Strahl hat dabei keinen Einfluss auf das Messergebnis [64]. Im Gegensatz dazu messen die Sensoren den

2. Grundlagen

Gesamtdruck inklusive der dynamischen Komponente, wie in Abschnitt 2.5 beschrieben. Zusammengefasst bestimmt das Massenspektrometer als Referenzinstrument die Teilchendichte, die Sensoren erfassen dagegen die Teilchenstromdichte, so dass für das Kalibrierverfahren zusätzliche Überlegungen erforderlich sind.

In dieser Arbeit wurde eine offene Cross-Beam-Ionenquelle verwendet, siehe Bild 2.22, die für die Analyse von Molekularstrahlen ausgelegt ist. Das Gas tritt hier im rechten Winkel zur Quadrupol-Achse in die Quelle ein, ohne dabei Gitter oder ähnliche Bauteile passieren zu müssen, an denen hochreaktive Spezies wie atomarer Sauerstoff verloren gehen könnten. Nach Durchlaufen des Ionisationsraums kann der Molekularstrahl wieder ungehindert austreten. Die Filamente bestehen aus yttriertem Iridium.

Für die Kalibrierung der Festelektrolytsensoren auf atomarem Sauerstoff wurde eine Methode angewandt, die als *appearance potential mass spectrometry* (APMS) bezeichnet wird [64, 65]. Dabei macht man sich zunutze, dass das Aufttrittspotential der dissoziativen Ionisationsprodukte von O_2 höher liegt als im Fall der direkten Ionisation von atomarem Sauerstoff. Durch die Verwendung von sehr niedrigen Elektronenenergien können somit diese Produkte im Spektrum unterdrückt werden. Dafür ist wiederum eine Kalibrierung des Massenspektrometers erforderlich, die in Abschnitt 4.1 beschrieben ist.

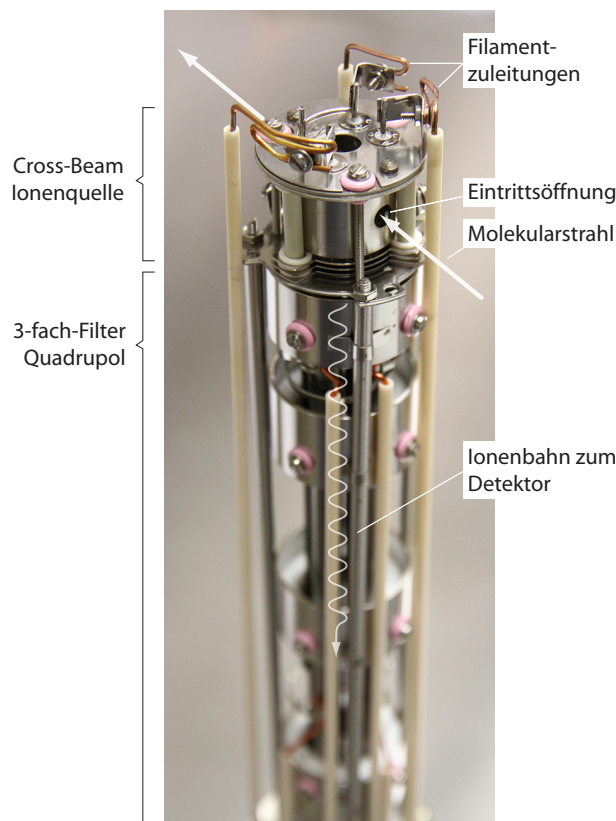


Bild 2.22. Cross-Beam-Ionenquelle des verwendeten Quadrupol-Massenspektrometers Hiden HAL 3F. Die Filamente und Beschleunigungsgitter für den Elektronenstrahl sind im Inneren des Ionisationsraums nicht sichtbar.

3. Elektrodenkinetik und Sensorcharakteristik

Die Kinetik im Sinne der physikalischen Chemie beschreibt ganz allgemein den zeitlichen Verlauf von chemischen Reaktionen bis hin zu einem Gleichgewichtszustand. Die Untersuchung der Kinetik eines Systems durch Experimente, oft im Zusammenspiel mit mathematischen Modellen, lässt Rückschlüsse auf die ablaufenden Teilreaktionen und ihren Einfluss auf die Gesamtgeschwindigkeit zu. Im Fall der hier verwendeten Sensoren ist dabei von Bedeutung, welcher der Teilschritte, die in Abschnitt 2.4 beschrieben wurden, die Reaktion limitieren.

Die Sensorcharakteristik beschreibt die Abhängigkeit des Sensorsignals von Betriebsparametern wie Temperatur und Spannung sowie von der Messgröße, dem Sauerstoffpartialdruck. Sie ist also durch stationäre Zustände definiert, mit Ausnahme der transienten Antwort auf einen Drucksprung, die auch durch den Begriff der Charakteristik erfasst werden soll.

Die Entschlüsselung der Kinetik liefert Hinweise darauf, unter welchen Parametern ein günstiges Sensorverhalten zu erwarten ist, und durch welche Änderungen die Charakteristik, beispielsweise das zeitliche Ansprechverhalten, verbessert werden könnte.

In der Literatur ist eine Reihe von grundlegenden Untersuchungen beschrieben, bei denen die Elektrodenkinetik der Systeme $O_2|Pt|YSZ$ und $O_2|Au|YSZ$ analysiert wurde. Im Fall von Platin schließen die Autoren mehrheitlich auf eine Limitierung durch die Oberflächendiffusion von adsorbiertem Sauerstoff hin zur Dreiphasengrenze [49, 54] bzw. diskutieren eine zusätzliche Co-Limitierung durch die Adsorptions-/Desorptionsreaktion, abhängig vom Temperatur- und Druckbereich [54, 66]. Für Goldelektroden sind die Resultate weniger eindeutig; diskutiert wird hier die Unterdrückung der Oberflächendiffusion infolge der äußerst geringen Adsorption von O_2 auf dem Metall, so dass in der Gesamtreaktion dann lediglich diejenigen Sauerstoffmoleküle eine Rolle spielen, die direkt in der unmittelbaren Umgebung der Dreiphasengrenze adsorbiert werden [49]. Limitierend wirkt in diesem Fall der Schritt des Ladungstransfers. In allen Studien erfolgten die Experimente unter idealisierten Bedingungen mit exakt definierten Materialproben. Auch das Layout der Elektroden konnte den Untersuchungen angepasst werden, um beispielsweise den Einfluss des *IR-drops*, vgl. Abschnitt 2.4.5, zu minimieren. Die Sensoren, die in dieser Arbeit zur Verfügung standen, sind demgegenüber für den realen messtechnischen Einsatz ausgelegt. Die Resultate der Literatur sind somit nicht direkt übertragbar. Die Charakteristik der Sensoren wurde deshalb experimentell untersucht und hinsichtlich des limitierenden Reaktionsschritts analysiert. Die Elektrodenanordnung, Fertigungstoleranzen und auch eventuell vorhandene Temperaturgradienten erschweren dabei allerdings die Auswertung von Versuchsdaten nach grundlegenden elektrochemischen Fragestellungen.

Die experimentelle Untersuchung der Sensorreaktionen gliedert sich in zwei Teile: Auf der einen Seite steht die Messung der stationären Signale in Abhängigkeit der Parameter Temperatur, elektrische Spannung und Sauerstoffpartialdruck. Die andere Seite bildet die direkte Bestimmung des transienten Signalverlaufs nach einem abrupten Drucksprung. Zusätzlich zu den Untersuchungen mit O_2 an Platin- und Goldelektroden wurden die Versuche mit atomarem Sauerstoff auf Gold durchgeführt. Für dieses $O|Au|YSZ$ -System, das für die atmosphärischen Messungen dieser Arbeit relevant ist, sind in der Literatur bisher keine Untersuchungen zur Elektrodenkinetik zu finden.

Zur Unterstützung der Interpretation der experimentellen Ergebnisse wurde ein mathematisches Modell des Sensors erstellt, das neben den stationären Signalen auch die transiente Reaktion auf Druck- und Spannungssprünge simuliert. Darüber hinaus erlaubt es auf theoretischer Ebene Parametervariationen, die im realen Versuch nicht möglich sind.

Dieses Kapitel beginnt mit der Vorstellung der experimentellen Methoden, der Ergebnisse und ihrer Diskussion. Darauf folgt die Beschreibung des Modells mit seinen Grundlagen und Einschränkungen, um dann aus den Simulationen heraus die Vorgänge an den Elektroden zu diskutieren.

3.1. Experimentelle Untersuchungen

3.1.1. Temperaturverteilung

Einen entscheidenden Einfluss auf die Sensorreaktionen hat die Temperatur der Elektroden und des Elektrolyten. Da die Sensoren über eine diskrete Heizbahn auf der Rückseite des Trägersubstrats beheizt werden, ist die Temperatur auf der Vorderseite nicht homogen, sondern weist eine Verteilung auf. Die Temperatur des Heizers selbst kann über die Änderung des elektrischen Widerstands abgeschätzt werden. Das Verhältnis der Widerstände im Betrieb und bei Raumtemperatur wird dabei als Temperaturfaktor T_F bezeichnet und zur Regelung des Betriebspunkts verwendet. Die tatsächliche Elektrodentemperatur und vor allem deren Verteilung ist allerdings unbekannt. Als vorbereitende Untersuchung wurde daher die Temperaturverteilung auf der elektrodenseitigen Oberfläche des Sensors bestimmt.

Für die flächige Temperaturbestimmung bieten sich optische Methoden an, und die Messung sollte während des Betriebs im Vakuum durchgeführt werden, um den Einfluss der Konvektion bei höheren Drücken auszuschließen. Naheliegender ist die Anwendung einer Thermokamera, die allerdings nur unter gewissen Voraussetzungen möglich ist: Zum einen müssen geeignete Vakuumfenster gewählt werden, beispielsweise aus Calciumfluorid, die eine Transmission im Infrarotbereich aufweisen. Zum anderen ist für die quantitative Interpretation der Messwerte der Emissionsgrad der Oberfläche erforderlich, der neben dem Material auch von dessen Beschaffenheit abhängt.

In einer Veröffentlichung von MEYER und Kollegen wurde die Temperaturverteilung auf einem ähnlich aufgebauten Sensor mit Hilfe einer Thermokamera vermessen [67]. Zur Homogenisierung wurde die Oberfläche mit Graphit beschichtet, für dessen Emissionsverhalten genauere Daten vorlagen. Allerdings konnte die Struktur der Elektroden durch die Graphitschicht hindurch nicht

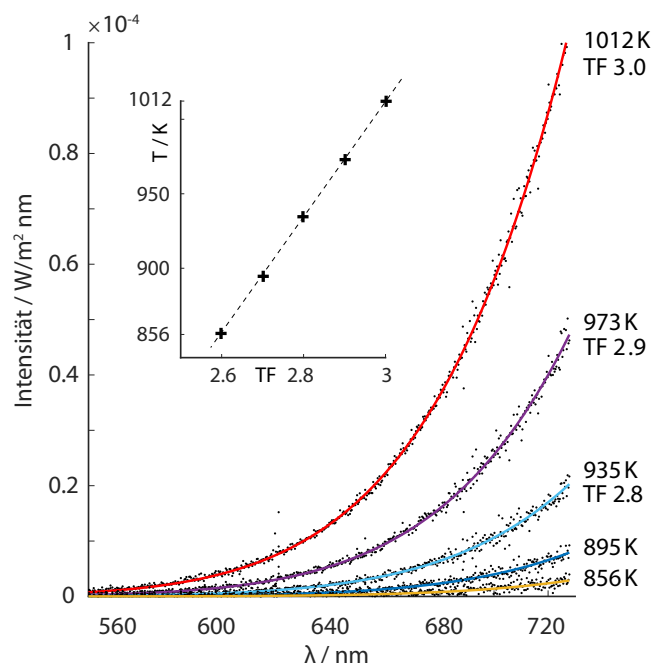


Bild 3.1. Emissionsspektren der Elektrodenseite bei verschiedenen Temperaturfaktoren T_F . An die Datenpunkte angepasste Planck-Kurven sind als durchgezogene Linien eingezeichnet und mit den daraus bestimmten Temperaturen bezeichnet. Der Einsatz zeigt diese Temperaturen über dem Temperaturfaktor.

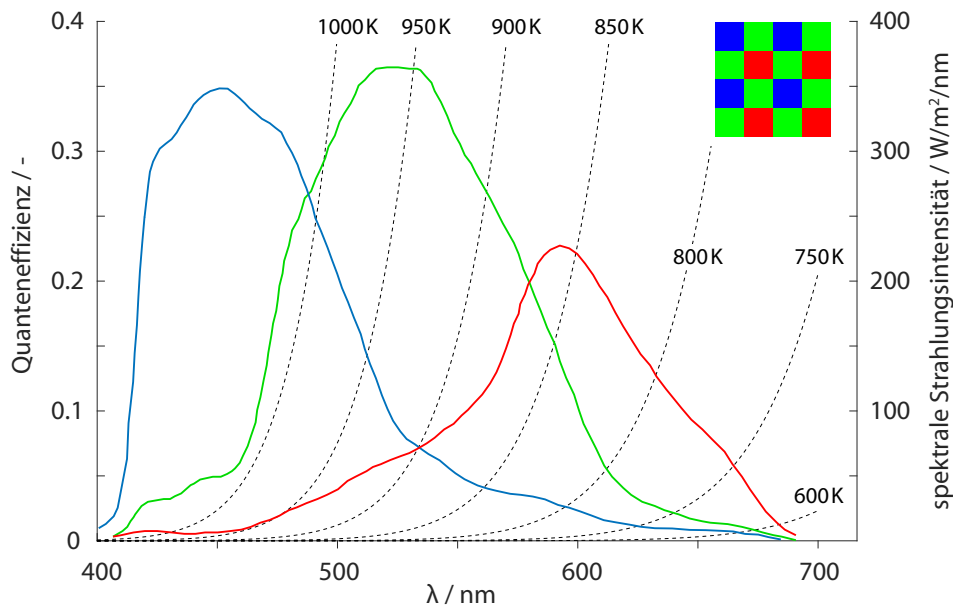


Bild 3.2. Spektrale Quanteneffizienz der Blau-, Grün- und Rot-Pixel einer digitalen Spiegelreflexkamera (Canon EOS 50D, reproduziert aus [68]). Die Pixelanordnung des in der Kamera verwendeten RGBG-Bayer-Filters ist oben rechts skizziert. Zusätzlich sind die Planck-Kurven eines schwarzen Strahlers bei verschiedenen Temperaturen eingezeichnet (gestrichelte Linien, rechte Achse).

mehr aufgelöst werden. In dieser Arbeit wurde ein alternativer Ansatz gewählt, der näherungsweise die Kenntnis des Emissionsgrads überflüssig macht. Grundlage dafür ist die Kombination einer flächigen fotografischen Aufnahme im sichtbaren Spektralbereich mit einer integralen emissionspektroskopischen Messung.

Für die im Folgenden beschriebenen Untersuchungen war der Sensor in einer Vakuumkammer bei einem Gesamtdruck von 10^{-5} mbar montiert. Die Elektrodenseite war dabei parallel zu einem optischen Fenster ausgerichtet, durch das die Messungen stattfanden. Das Emissionsspektrum wurde in einem ersten Schritt mit Hilfe eines Spektrometers (Ocean Optics S2000) im Wellenlängenbereich zwischen 500 und 730 nm gemessen. Die Wellenlängenskala des Spektrometers wurde zuvor an einer Quecksilberdampfampe kalibriert, die Intensität an einer Ulbricht-Kugel (Gigahertz-Optik BN-0102-1). Das Ergebnis der Sensoruntersuchung ist hierbei eine flächig integrale Messung, die durch Verwendung eines Lichtwellenleiters mit kleinem Öffnungswinkel auf die Elektrodenfläche beschränkt wurde. Streng genommen entsteht jedes gemessene Spektrum aus der Überlagerung der Beiträge verschiedener strahlender Punkte mit unterschiedlichen Temperaturen. Da nach dem Stefan-Boltzmann-Gesetz die Strahlungsleistung von der vierten Potenz der Temperatur abhängt, wird hier jedoch die Annahme getroffen, dass das Spektrum durch die heißesten Bereiche dominiert wird. Der Emissionsgrad einer metallischen Platinoberfläche liegt in diesem Wellenlängenbereich außerdem deutlich über dem einer Keramik, so dass wiederum die Elektrodenfläche gegenüber dem YSZ dominiert [69].

Die Spektren für verschiedene eingestellte Temperaturfaktoren sind in Bild 3.1 dargestellt. An die Messwerte konnten numerisch Planck-Kurven angepasst werden, die als durchgezogene Linien im Bild eingezeichnet sind. Sie zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den Datenpunkten, so dass die Annahme der Elektrodenfläche als Graustrahler mit einem wellenlängenunabhängigen Emissionsgrad gerechtfertigt ist. Die Temperaturen, die den jeweiligen Planck-Kurven zugrunde liegen, sind im Bild eingetragen. Der Einsatz zeigt diese Temperatur über dem Temperaturfaktor T_F . Die Abhängigkeit ist annähernd linear, entsprechend der Temperaturabhängigkeit des spezifi-

3. Elektrodenkinetik und Sensorcharakteristik

schen Widerstands von Platin, die beispielsweise bei Pt100-Widerstandsthermometern ausgenutzt wird.

Die flächige Auflösung der Temperaturverteilung wird dann in einem zweiten Schritt auf Basis einer fotografischen Aufnahme mittels einer digitalen Spiegelreflexkamera (Canon EOS 7D) erreicht. Diese Vorgehensweise ist im Detail in der Arbeit von ZANDER beschrieben [70]. Dort wird das Signalverhältnis der roten, grünen und blauen Pixel verwendet, um die Temperatur zu berechnen, ebenfalls ohne Kenntnis des Emissionsgrads der Oberfläche. Allerdings ist diese sogenannte *Two Colour Ratio Pyrometry* nur bei deutlich höheren Temperaturen anwendbar, bei denen die Bit-Auflösung der Kamera auch im kurzwelligen Blau-Kanal noch einen ausreichenden Informationsgehalt ermöglicht. Im vorliegenden Fall musste der Schritt über die Messung des Emissionsspektrums hinzugezogen werden.

Der Bildsensor einer digitalen Fotokamera ist mit einer Anordnung aus Farbfiltern, dem sogenannten Bayer-Array, versehen, die den Pixeln unterschiedliche spektrale Empfindlichkeiten verleiht und dadurch die Aufnahme von Farbinformationen einer Szene ermöglicht. Die Verteilung der Rot-, Grün- und Blaupixel ist in Bild 3.2 oben rechts schematisch dargestellt. Die durchgezogenen Kurven zeigen hier die Empfindlichkeit der drei Farbkanäle in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Für das in dieser Arbeit verwendete Kameramodell EOS 7D wurden diese Daten vom Hersteller Canon nicht zur Verfügung gestellt. Deshalb musste auf die im Bild dargestellten Werte des Modells EOS 50D mit einem ähnlichen Sensor zurückgegriffen werden [68].

Die Signale der unterschiedlichen Pixel werden von der Kamera direkt durch verschiedene digitale Filter bearbeitet, um Parameter wie Weißabgleich, Kontrast oder Schärfe anzupassen. Für die quantitative Analyse der Bildinformationen müssen allerdings die Rohwerte des Sensors verwendet werden, die mit Hilfe der Software *dcraw* aus einer Aufnahme im RAW-Format ausgelesen werden können [71]. Im untersuchten Temperaturbereich wiesen die Informationen des grünen Kanals die höchste Dynamik auf. Da im Bayer-Array außerdem die Anzahl der grünen Pixel doppelt so hoch ist wie die der blauen und roten wurde die Temperaturbestimmung auf Basis des Grünkanals durchgeführt.

Das Signal eines Pixels entsteht durch Gewichtung der einfallenden Strahlungsintensität mit der spektralen Empfindlichkeit und anschließender Integration über den sensitiven Wellenlängenbereich. In Bild 3.2 sind als gestrichelte Linien die Planck-Kurven bei verschiedenen Temperaturen eingezeichnet. Deren Multiplikation mit der ebenfalls dargestellten Empfindlichkeitskurve

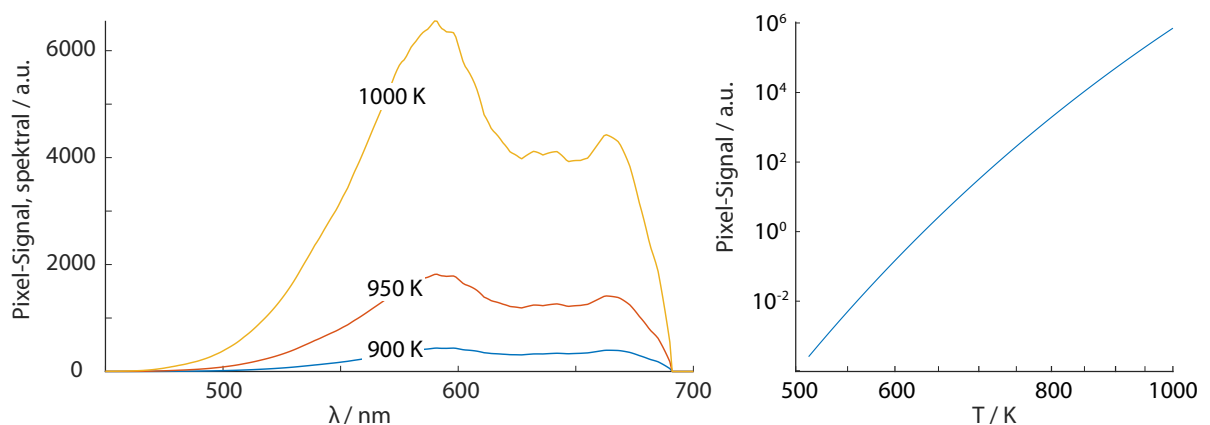


Bild 3.3. Links: simulierte spektrale Reaktion der Grün-Pixel (Canon EOS 50D) auf eine Schwarzkörperstrahlung bei verschiedenen Temperaturen. Rechts: daraus berechnetes, spektral integriertes Signal eines Grün-Pixels als Funktion der Schwarzkörpertemperatur.

des Grünkanals ergibt dann als Zwischenergebnis ein spektrales Pixelsignal, das in Bild 3.3 auf der linken Seite gezeigt ist. Auf diese Weise kann also die Temperaturabhängigkeit der Pixelreaktion simuliert werden, und in Bild 3.3 ist schließlich rechts das spektral integrierte Signal in einem halb-logarithmischen Diagramm über der Temperatur aufgetragen. Entscheidend ist dabei der qualitative Verlauf dieser Kurve; die absoluten Signalwerte, die vom realen Emissionsgrad beeinflusst sind, haben dagegen keine Bedeutung.

Die aus dem Emissionsspektrum im ersten Schritt bestimmten Temperaturen werden nun, gemäß den oben getroffenen Annahmen, dem Bildpunkt mit dem höchsten Signal zugewiesen. Aus der gefundenen Signal-Temperatur-Abhängigkeit können dann die Temperaturen aller weiteren

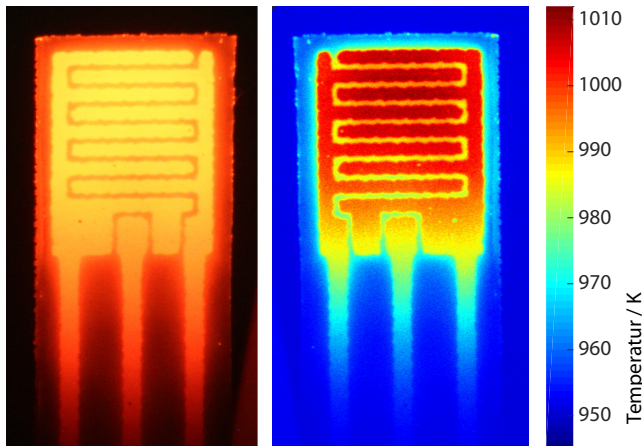


Bild 3.4. Foto der Sensorelektroden bei einem Temperaturfaktor von 3.0 (*links*) und mittels der beschriebenen Methode bestimmte Temperaturverteilung (*rechts*).

Bildpunkte berechnet werden. Das Ergebnis zeigt Bild 3.4. Auf der linken Seite ist das von der Kamera bei einem Temperaturfaktor von 3.0 aufgenommene Farbfoto dargestellt, auf der rechten Seite die nach der beschriebenen Methode bestimmte Temperaturverteilung der Elektroden. Es ist deutlich zu erkennen, dass über die Elektroden hinweg ein Temperaturgradient existiert und vor allem zwischen Kathode und Referenzelektrode ein Unterschied von bis zu 25 K besteht. Diese Untersuchungen wurden für eine Reihe von Temperaturfaktoren durchgeführt. Das Spektrometer war allerdings auf der langwelligen Seite auf 730 nm beschränkt, so dass unterhalb von $TF=2.6$ keine Auswertung möglich war.

3.1.2. Stationäres Verhalten

Zur Charakterisierung des stationären Sensorverhaltens wurde der Sensorstrom unter Variation von Temperatur, kathodischer Überspannung und Druck bestimmt. Alle Messungen wurden mit Gold- und mit Platinelektroden vorgenommen, jeweils in einer O_2 -Atmosphäre; für die Goldelektroden wurden zusätzlich Versuche in einem Gemisch aus atomarem und molekularem Sauerstoff durchgeführt. Zwischen zwei Parametervariationen lagen jeweils zwischen 30 und 60 Minuten, um dann von einem stationären Messwert ausgehen zu können. Die gesamten Messreihen spannten sich somit über bis zu 70 Stunden. Für diese Versuchsreihen stand kein Potentiostat zur Verfügung, so dass stattdessen eine feste Spannung U_S zwischen Anode und Kathode vorgegeben und die Überspannung als Messwert aufgenommen wurde. Um den Sensor nicht durch irreversible Prozesse zu verändern, war die Spannung dabei auf unter 1.5 V beschränkt.

Platinelektroden, molekularer Sauerstoff

Die Abhängigkeit des Signals eines Sensors mit Platinelektroden von der Überspannung η zeigt Bild 3.5 auf der linken Seite. Bei einem O_2 -Partialdruck von 10^{-5} mbar wurden die Messreihen bei drei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Die Messungen wurden ergänzt durch eine zweite Reihe mit deutlich kleineren η -Intervallen, um den qualitativen Verlauf bei niedrigeren Spannungen besser abbilden zu können. Dieser Ausschnitt ist im Bild auf der rechten Seite dargestellt, zusammen mit einer Vergrößerung der Kurven um den Gleichgewichtszustand $\eta = 0$ herum.

3. Elektrodenkinetik und Sensorcharakteristik

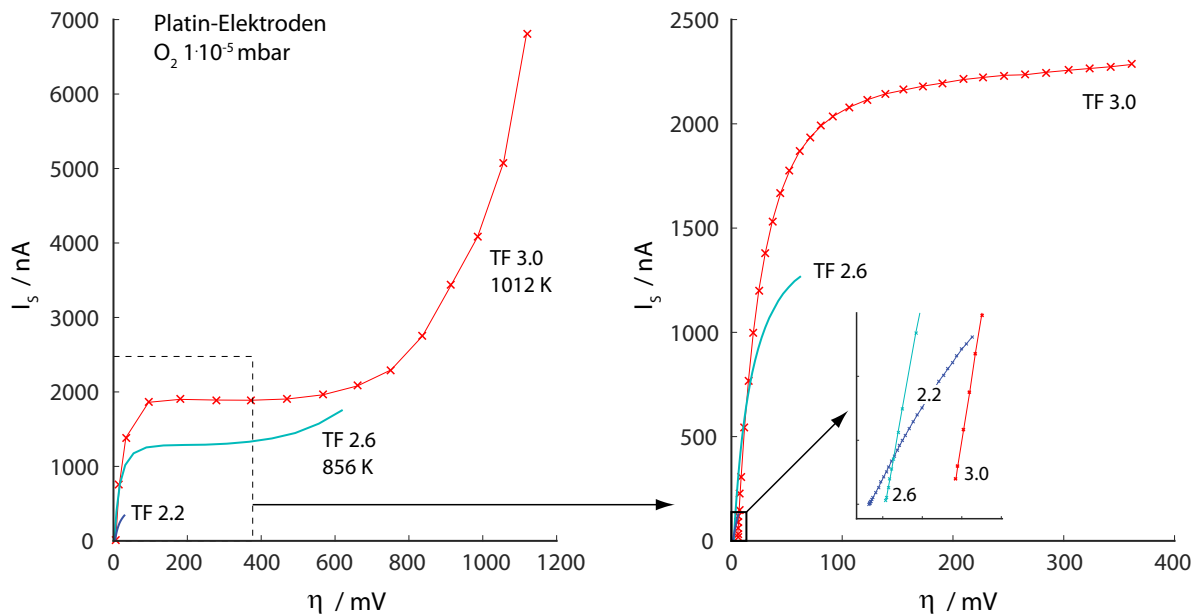


Bild 3.5. Signal eines Sensors mit Platinelektroden bei einem O_2 -Partialdruck von 10^{-5} mbar in Abhängigkeit von der Überspannung η . Die Versuche wurden bei drei unterschiedlichen Sensortemperaturen durchgeführt. Die Ausschnitte in den Rechtecken sind zusätzlich jeweils vergrößert dargestellt.

Im Bereich sehr niedriger Überspannungen zeigen die Kurven zunächst einen nahezu linearen Anstieg, um dann abzufachen und in ein ausgeprägtes Plateau zu laufen. An das Plateau schließt sich ein steiler Anstieg im Sensorstrom an, der bei der mittleren Temperatur von ca. 850 K noch schwach, bei der niedrigsten Temperatur gar nicht mehr zu erkennen ist.

Die Startpunkte der Kurven verschieben sich bei steigender Temperatur in Richtung höherer Überspannung. Ursache dafür ist der nicht kompensierte *IR-drop*: Durch Temperaturerhöhung steigt der absolute Sensorstrom, und bei identischer, fester Spannung U_S wird dann eine höhere Überspannung gegen die Referenzelektrode gemessen.

Weitere derartige Messreihen wurden bei jeweils der höchsten Temperatur, aber unterschiedlichen Sauerstoffdrücken durchgeführt. In Bild 3.6 sind die Ergebnisse zusammengefasst: Links ist der Strom gegen die gemessene Überspannung aufgetragen, die rechte Seite zeigt im Detail den Bereich des Signalanstiegs. Hier ist der Strom logarithmisch über η gezeichnet. Der Grenzstrom der verwendeten Elektronik lag bei $20 \mu A$ und ist im Bild eingetragen. Die Kurven sind qualitativ sehr ähnlich: Es bildet sich jeweils das beschriebene Plateau aus, das bei ungefähr $\eta = 200$ mV beginnt. In allen Fällen folgt anschließend der starke Signalanstieg, der sich beim höchsten Druck von 10^{-4} mbar mit der Plateaubildung vermischt. Die Überspannung, bei der ein Anstieg im Strom beobachtet wird, hängt deutlich vom Druck ab. Dagegen lässt sich aus dem rechten Diagramm in Bild 3.6 ablesen, dass der Anstieg jeweils bei einer angelegten Spannung U_S von ca. 800 mV beginnt.

Diskussion Aus dem anfänglich linearen Verlauf der Strom-Spannungs-Kurve in Bild 3.5 lässt sich schließen, dass die Reaktion wahrscheinlich auch bei sehr niedrigen Überspannungen nicht durch die Elektronentransferreaktion begrenzt wird. Andernfalls wäre zu Beginn, ähnlich der Darstellung in Bild 2.12 unten rechts, ein exponentieller Anstieg zu erwarten, der eine Butler-Volmer-Kinetik repräsentiert. Eine lineare Abhängigkeit des Sensorstroms von der Überspannung lässt sich dagegen nahe des Gleichgewichts für den Fall einer Limitierung durch die Oberflächendiffusion zeigen [49]. Die Ursache für den Grenzstrom, der mit dem Plateau erreicht wird, ist eine Stofftransportlimitie-

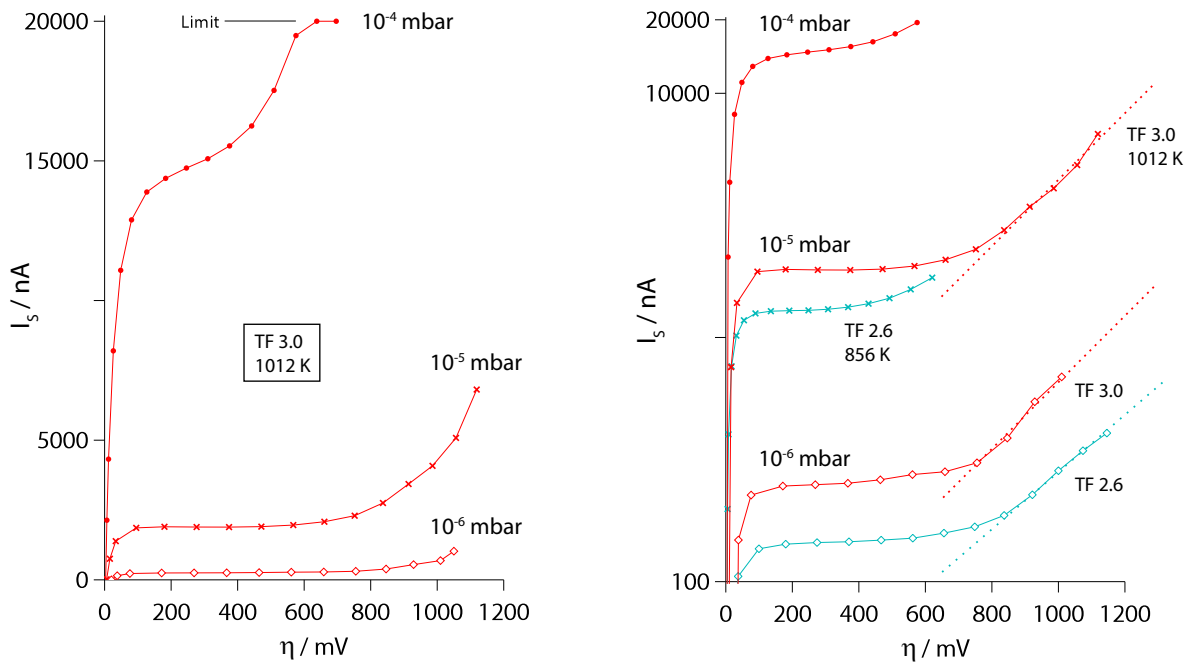


Bild 3.6. Links: Signal eines Sensors mit Platinelektroden bei verschiedenen O_2 -Partialdrücken von 10^{-6} , 10^{-5} und 10^{-4} mbar in Abhängigkeit von der Überspannung η . Die Versuche wurden jeweils bei der höchsten Sensortemperatur von ca. 1000 K durchgeführt. Rechts: Halb-logarithmischer Plot der Ströme bei zwei verschiedenen Temperaturen.

ung. Als begrenzende Reaktionsschritte kommen dabei, wie in Abschnitt 2.4.4 beschrieben, die Gasphasendiffusion, die Adsorption an der Elektrode, die Diffusion durch die Poren der Elektrode hindurch und die Oberflächendiffusion hin zur Dreiphasengrenze in Betracht. Die Gasphasendiffusion ist von der Sensortemperatur unabhängig, der Grenzstrom jedoch nicht, so dass diese Reaktion als Ursache ausscheidet. Eine eindeutige Entscheidung für einen der verbleibenden Reaktionsschritte ist aufgrund der vorliegenden Daten nicht möglich; der Koeffizient der Knudsendiffusion innerhalb von Poren der Elektrode ist jedoch proportional zu $T^{1/2}$ [72], so dass in den Daten aus Bild 3.5 ein geringerer Unterschied in den Grenzströmen zu erwarten wäre. Grundsätzlich zeigen sowohl die Oberflächendiffusion als auch die Adsorption dieselben Proportionalitäten hinsichtlich einer Temperatur- oder Druckänderung: Die Grenzströme steigen sowohl mit dem Druck als auch mit der Temperatur. Zur weiteren Analyse sind in Bild 3.7 für eine Reihe von Platin-Sensoren die Abhängigkeit der gemessenen Stromstärke vom O_2 -Partialdruck dargestellt. Alle Sensoren wurden dabei mit einer auf 300 mV geregelten Referenzspannung η und einem Temperaturfaktor von 2.7 betrieben. Dieser Betriebspunkt liegt gemäß Bild 3.5 im Bereich des Plateaus. In der gezeigten doppelt-logarithmischen Auftragung liegen die Kennlinien aller Sensoren auf Geraden. Dies entspricht der Proportionalität $I \propto p_{O_2}^\beta$, wobei die Steigung β zwischen etwa 0.68 und 1.0 beträgt. Für eine Co-Limitierung der Sensorreaktion durch Adsorption und Oberflächendiffusion wird von MITTERDORFER und Kollegen eine Proportionalität des Grenzstroms $I_{lim} \propto p_{O_2}^{3/4}$ abgeleitet [66]. Ein derartiger Mechanismus liegt vermutlich auch bei den hier untersuchten Sensoren zugrunde, und ein entsprechendes Verhalten zeigt sich ebenfalls in den Simulationen mit Hilfe des später beschriebenen mathematischen Modells.

3. Elektrodenkinetik und Sensorcharakteristik

Bei der Interpretation des Signalanstiegs jenseits des Plateaus liegt eine einfache Lösung nahe: Auch andere sauerstoffhaltige Verbindungen in der Umgebung des Sensors könnten prinzipiell zum gemessenen Strom beitragen. In diesem Fall läuft in der Bilanz zwischen Kathode und Anode eine chemische Netto-Reaktion ab; das Molekül wird an der Kathode gespalten, Sauerstoff als Anion durch den Elektrolyten transportiert und an der Anode wieder freigesetzt. Eine solche Reaktion erfordert eine Mindestenergie und setzt daher erst ab einer gewissen Spannung ein. Allerdings war die Kammer, in der die Tests durchgeführt wurden, ausgeheizt und auf einen Basisdruck im Bereich von 10^{-8} mbar evakuiert, so dass eventuell noch vorhandene Spuren von beispielsweise Wasser oder CO_2 keinen Anstieg in diesem Maß erklären können.

Vermutlich spielt hier stattdessen die elektronische Leitfähigkeit des Elektrolyten eine Rolle. Dabei sind unterschiedliche Mechanismen denkbar: zum einen die direkte Beteiligung der Minoritätsladungsträger am Ladungstransport und zum anderen eine Erweiterung der Reaktionszone um die Dreiphasengrenze.

Im Abschnitt 2.2 wurde beschrieben, dass YSZ eine Leitfähigkeit für Elektronen (n) und Defektelektronen (p) aufweist, die deutlich unter derjenigen für Sauerstoffanionen liegt und die vom Partialdruck des Sauerstoffs abhängt. Für den Fall einer rein elektronischen Leitung, d.h. bei vollständig blockierender Kathode, kann die Abhängigkeit der Stromdichte i_e von der Polarisationsspannung η durch

$$i_e = \frac{RT}{FL} \left\{ \sigma_n \left[1 - \exp\left(-\frac{\eta F}{RT}\right) \right] + \sigma_p \left[\exp\left(\frac{\eta F}{RT}\right) - 1 \right] \right\} \quad (3.1)$$

angegeben werden [73, 74]. Dieser Zustand mit einer Elektrode, die den ionischen Strom vollständig blockiert, ist im Anhang B näher ausgeführt. Hier steht L für die Länge der Elektrode bzw. der Dreiphasengrenze und σ_n bzw. σ_p für die Leitfähigkeit des Elektrolyten für Elektronen bzw. Defektelektronen. Abhängig von den tatsächlichen Werten der Leitfähigkeiten σ_p und σ_n führt dies ab einer gewissen Spannung zu einem exponentiellen Stromanstieg. Bei einem realen Sensor mit lediglich teilweise blockierenden Elektroden ist parallel zu diesem rein elektronischen Strom ein ionischer Strom vorhanden [75, 76]. Legt man die Abhängigkeit der Leitfähigkeiten von Druck und Temperatur zugrunde, die in Bild 2.2 eingezeichnet sind, so führt ein höherer Wert von p_{O_2} tendenziell zum Einsetzen des Stromanstiegs schon bei geringeren Spannungen. Die Steigung der Gerade im logarithmischen Plot ist dabei proportional zu F/RT . Diese Zusammenhänge lassen sich auch in den Ergebnissen in Bild 3.6 wiederfinden.

Beim zweiten denkbaren Mechanismus tragen die elektronischen Spezies nicht direkt zum messbaren Strom bei; vielmehr werden die Eigenschaften des Elektrolyten verändert, so dass der Ladungstransfer nicht mehr nur unmittelbar an der Dreiphasengrenze, sondern in einem erweiter-

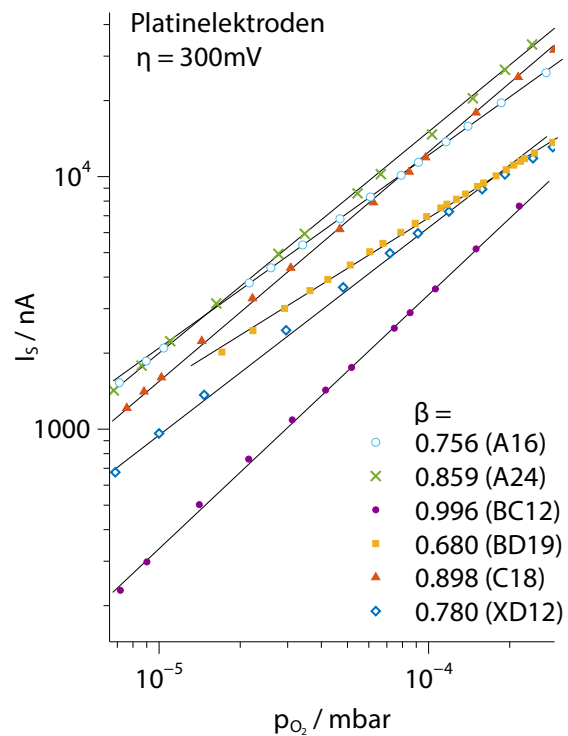


Bild 3.7. Kennlinien für verschiedene Sensoren mit Platin-Elektroden gegenüber dem O_2 -Partialdruck in doppelt-logarithmischer Auftragung. Mit β ist die Steigung der angepassten Geraden angegeben.

ten Bereich auch auf der Oberfläche des Elektrolyten stattfinden kann. Ist die Kathode zumindest teilweise blockierend, so kann dort das chemische Potential des Sauerstoffs durch eine angelegte Spannung soweit abgesenkt werden, dass es zur Reduktion des Elektrolyten kommt. Im extremen Fall führt dies zur Zersetzung unter Bildung von metallischem Zirkonium [24]. Schon vorher kommt es allerdings infolge der äußeren Spannung zu einer Erhöhung der Elektronenkonzentration im Elektrolyten, wodurch Zirkonium in niedrigere Oxidationsstufen überführt wird. Dieser Prozess beginnt an der Dreiphasengrenze und breitet sich von dort flächig über den Elektrolyten aus [77, 75, 78]. Dieses oberflächlich reduzierte YSZ zeigt eine erhöhte elektronische Leitfähigkeit und kann somit Elektronen für die Ladungstransferreaktion bereitstellen: Die aktive Zone der Elektrode hat sich dadurch vergrößert, der Stoffumsatz wird gesteigert. Der Ladungstransfer findet in diesem Bereich dann an einer Zweiphasengrenze mit vermutlich verändertem Reaktionsmechanismus statt, in dem möglicherweise auch ein anderer Zwischenschritt limitierend wirkt. Die genaue Natur des Prozesses, der zu dem starken Stromanstieg jenseits des Plateaus führt, kann somit nicht eindeutig bestimmt werden. In den beschriebenen Modellen ist hier jeweils die elektronische Leitung im YSZ von Bedeutung, und für die Sensoren sollte ein Betriebspunkt außerhalb dieses Bereichs gewählt werden, um eine eindeutige Abhängigkeit des Signals von der Sauerstoffkonzentration zu gewährleisten und eine mögliche Schädigung durch Reduktion des Elektrolyten zu vermeiden.

Goldelektroden, molekularer Sauerstoff

Auch für Sensoren mit Goldelektroden wurden entsprechende Untersuchungen durchgeführt. Es handelte sich dabei um Elektroden aus siebgedrucktem Gold mit YSZ-Beimischung, wie in Bild 2.14 gezeigt, und nicht um vergoldete Platinelektroden, um die Vergleichbarkeit mit Literaturergebnissen zu vereinfachen.

Bild 3.8 zeigt die Ergebnisse. Auf der linken Seite sind Messungen bei einem Sauerstoffpartialdruck von 10^{-4} mbar unter Variation der Sensortemperatur dargestellt und die Stromstärke über der gemessenen Überspannung aufgetragen. Es zeigt sich ein völlig anderes Verhalten als bei Sensoren mit Platinelektroden. Die Signale sind um mehr als zwei Größenordnung kleiner und steigen stetig mit der Spannung an; bei keiner Temperatur bilden sich hier Plateaus oder Wendepunkte. Die rechte Seite des Bilds zeigt Ergebnisse bei jeweils identischer Temperatur, aber unterschiedlichen Werten von p_{O_2} . Hier ist die Stromstärke logarithmisch nicht gegen die Überspannung, sondern gegen die angelegte Spannung U_S gezeichnet. Alle Kurven bilden hier mit steigender Spannung schließlich einen linearen Verlauf, dessen Steigung vom Druck nahezu unabhängig ist.

Diskussion An die Messergebnisse lassen sich gut Butler-Volmer-Kurven nach Gleichung 2.51 anpassen, die im linken Teil von Bild 3.8 zusätzlich eingezeichnet sind. Die freien Parameter waren dabei unter der Voraussetzung $\alpha_a + \alpha_c = 1$: AI_0 , die mit der Elektrodenfläche multiplizierte Austauschstromdichte, die Temperatur T sowie der Durchtrittsfaktor α . Eine solche Strom-Spannungs-Abhängigkeit ist charakteristisch für einen Reaktionsweg, der durch den Ladungstransfer kontrolliert wird. Eine mögliche Interpretation dazu, die schon in der Einleitung des Kapitels angesprochen wurde, geben SCHWANDT und WEPPNER [49]: Durch die geringe Adsorption von O_2 auf Gold ist der Bedeckungsgrad auf der Elektrode so gering, dass die Oberflächendiffusion hin zur Reaktionszone vernachlässigbar wird. Nur Sauerstoff, der aus der Gasphase direkt in der unmittelbaren Umgebung der Dreiphasengrenze adsorbiert wird, kann in die Reaktionskette einbezogen werden. In diesem neuen Mechanismus wird dann der Ladungstransfer zum limitierenden Schritt. Die formale Ähnlichkeit zwischen der Butler-Volmer-Gleichung und Gleichung 3.1 lässt allerdings auch die Interpretation zu, dass es sich bei den Messwerten um einen reinen elektronischen Strom

3. Elektrodenkinetik und Sensorcharakteristik

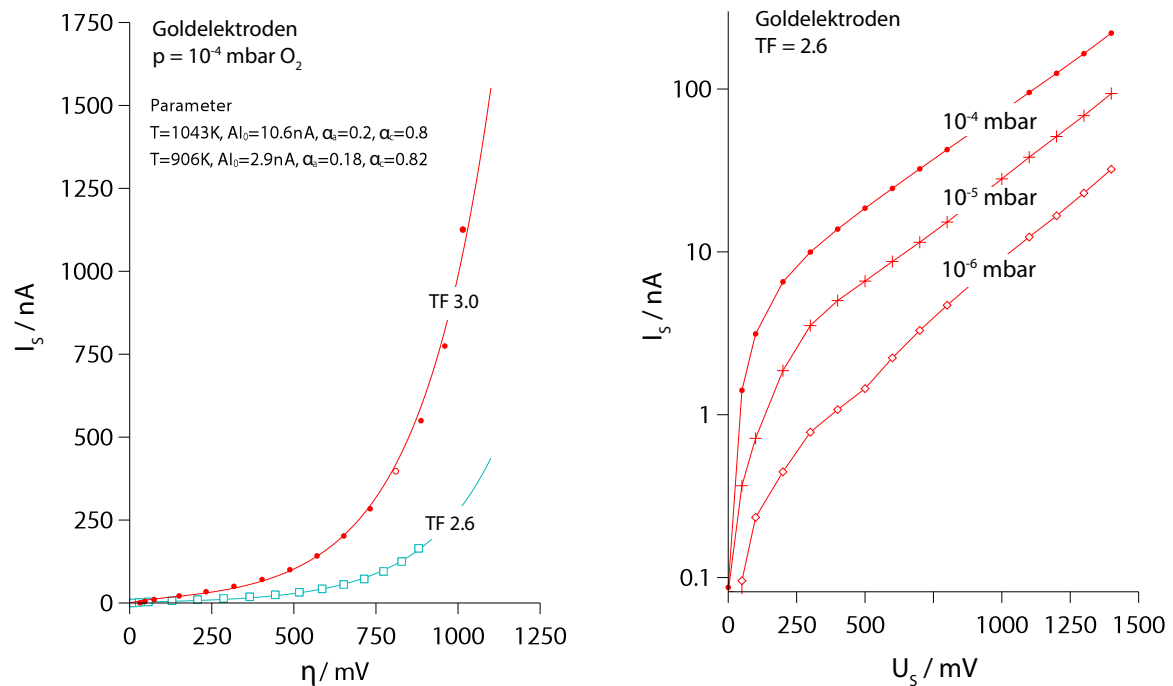


Bild 3.8. Links: Signal eines Sensors mit Goldelektroden bei einem O_2 -Partialdruck von 10^{-4} mbar in Abhängigkeit von der Überspannung η . Eingezeichnet sind die Messergebnisse bei zwei unterschiedlichen Sensortemperaturen und angepasste Butler-Volmer-Kurven. Rechts: Messergebnisse bei jeweils identischer Temperatur unter Variation des Sauerstoffpartialdrucks, halb-logarithmische Auftragung gegen U_s .

infolge einer vollständig blockierenden Elektrode handelt. Auch in diesem Fall würden sich qualitativ Strom-Spannungs-Abhängigkeiten zeigen, wie sie in Bild 3.8 dargestellt sind. Eine erhöhte elektronische Leitfähigkeit des Elektrolyten verringert die gemessene Potentialdifferenz zwischen Kathode und Referenzelektrode. Dass sich die linearen Kurvenverläufe im rechten Teil des Bilds nicht bei Auftragung des Stroms gegen η , sondern gegen U_s ergeben, könnte ein Hinweis auf den Einfluss dieses Mechanismus sein.

Im Gegensatz zu den Messungen mit Platinelektroden setzt hier der exponentielle Anstieg nicht erst bei höheren Spannungen ein; im Fall von Platin ist der Anstieg über das Plateauniveau hinaus außerdem deutlich größer als die gemessenen Stromstärken mit Goldelektroden. Bei den unterschiedlichen Elektrodenmaterialien sind daher vermutlich auch unterschiedliche Mechanismen für das Anwachsen des Stroms verantwortlich. Die Ausweitung der Reaktionszone hat möglicherweise nur dann einen merklichen Einfluss auf das Sensorsignal, wenn über die Platinelektrode ein großer Diffusionsstrom an Sauerstoff in die Reaktionszone geleitet wird.

Goldelektroden, atomarer Sauerstoff

Im Gegensatz zu O_2 wird atomarer Sauerstoff, wie in Abschnitt 2.4.1 beschrieben, an Goldoberflächen adsorbiert, so dass hier eine andere Sensorcharakteristik zu erwarten ist. Zur Untersuchung der Strom-Spannungs-Abhängigkeit wurde ein Sensor mit Goldelektroden in einem Molekularstrahl positioniert, der aus einem Gemisch aus molekularem und atomarem Sauerstoff bestand. Der Aufbau und die Erzeugung des atomaren Sauerstoffs ist detailliert in Kapitel 4 beschrieben. Für die hier behandelten grundlegenden Versuche wurde allerdings eine andere Vakuumkammer verwendet, und aufgrund der geometrischen Verhältnisse lag der Anteil an atomarem Sauerstoff

Ψ_O im Strahl deutlich unter 0,1, wesentlich niedriger als bei der späteren Kalibrierung.

Das Ergebnis der Versuchsreihe zeigt Bild 3.9, in dem das Sensorsignal über der gemessenen Überspannung aufgetragen ist. Der zunächst steile Verlauf der Kurve flacht ab, um bei ca. 600 mV einen Wendepunkt zu erreichen und danach wieder steil anzusteigen.

Diskussion Qualitativ ähnelt die Kurve den Ergebnissen an Platinelektroden in O_2 , und tatsächlich würde man für atomaren Sauerstoff auf Gold einen ähnlichen Mechanismus erwarten: Eine Reaktion, die bei höheren Spannungen einen Grenzstrom infolge der Transportlimitierung von adsorbierten Teilchen erreicht. Ein ausgeprägtes Plateau wird in dieser Messung nicht beobachtet. Durch den hohen Anteil an molekularem Sauerstoff geht die Kurve stattdessen in den exponentiellen Verlauf über, der im vorhergehenden Abschnitt für O_2 auf Gold diskutiert wurde. Vermutlich laufen hier zwei Reaktionsmechanismen parallel ab, deren Beiträge sich im Ergebnis summieren: Zum einen die direkte Adsorption von molekularem Sauerstoff in der Nähe der Dreiphasengrenze, ohne vorgelagerten Diffusionsschritt, mit dem Ladungstransfer als begrenzendem Schritt. Zum anderen die Adsorption von atomarem Sauerstoff auf der Goldelektrode, gefolgt von der Oberflächendiffusion zur Reaktionszone, die zusammen mit der Adsorption den limitierenden Schritt darstellt.

Das hiermit gezeigte, deutlich unterschiedliche Verhalten von Sensoren mit Gold- und Platinelektroden, vor allem die wesentlich geringere Sensitivität von Goldelektroden für molekularen Sauerstoff, ist die Basis für die selektive Messung von atomarem Sauerstoff. Die Abhängigkeit des Signals vom Partialdruck des atomaren Sauerstoffs ist das Ergebnis der Kalibrierung und in Kapitel 4 beschrieben.

3.1.3. Richtungsabhängigkeit

In Abschnitt 2.4.1 wurde die Adsorption von Gasteilchen an Metalloberflächen beschrieben und angemerkt, dass hier der Einfallswinkel der Teilchen eine Rolle spielt. Bild 2.7 zeigt dazu auf der rechten Seite, dass die Wahrscheinlichkeit der Adsorption mit zunehmendem Einfallswinkel deutlich absinkt. Der Winkel ist hier gegenüber der Oberflächennormalen definiert. Eine derartige Richtungsabhängigkeit würde demzufolge auch für das Signal eines Sensors bestehen. Allerdings wurden die beschriebenen Untersuchungen an glatten, ebenen Platinoberflächen mit definierter Kristallorientierung durchgeführt, die Sensorelektroden dagegen sind auf mikroskopischer Ebene sehr rau und porös. Deshalb sollten experimentelle Untersuchungen die tatsächliche Abhängigkeit der Sensorreaktion von der Anströmrichtung zeigen. Dazu wurde ein zuvor kalibrierter Sensor mit Platinelektroden einem Molekularstrahl aus reinem O_2 ausgesetzt und die Teilchenstromdichte als

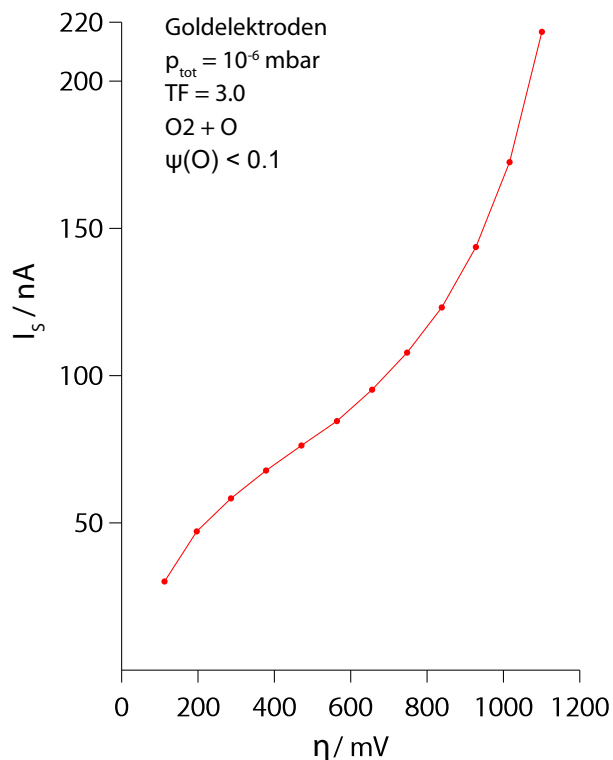


Bild 3.9. Abhängigkeit des Stroms eines Sensors mit Goldelektroden von der Überspannung η in einem Gemisch aus molekularem und atomarem Sauerstoff.

Funktion der radialen Position bestimmt. Die Teilchenstromdichte auf der Elektrodenfläche entspricht einem dynamischen Druck und kann unter Anwendung der Kennlinie aus den gemessenen Sensorsignalen berechnet werden. Molekularstrahlen werden auch zur Kalibrierung der Sensoren für atomaren Sauerstoff verwendet und sind ausführlich in Abschnitt 4.3 beschrieben. Derartige Strömungen entstehen bei niedrigen Drücken beim Ausströmen eines Gases durch eine kleine Öffnung ins Vakuum. Der Aufbau und die Vorgehensweise des Versuchs entspricht prinzipiell der Skizze in Bild 4.2. Allerdings war anstatt der eingezeichneten Glasröhre ein Rohr eingebaut, an dem an der Hochvakuumseite eine sehr dünne Blende mit kleinem Durchmesser angebracht war. Hinter einer solchen Blende entsteht eine reine Effusionsströmung, deren radiales Stromdichteprofil theoretisch sehr gut formuliert werden kann. Bild 3.10 zeigt das Ergebnis des Versuchs. Über der radialen Position im Strahl ist hier der normierte Verlauf der gemessenen Teilchenstromdichte eingetragen. Der Sensor wurde an einem Manipulator aus positiver Richtung durch den Strahl geschoben, wobei sich der Einfallswinkel der Teilchen mit der Position änderte. Zusätzlich ist das theoretische Profil einer Effusionströmung eingezeichnet, wobei die Ausdehnung der Elektrodenfläche über eine Faltung einberechnet wurde. Details dazu sind auf Seite 100 beschrieben.

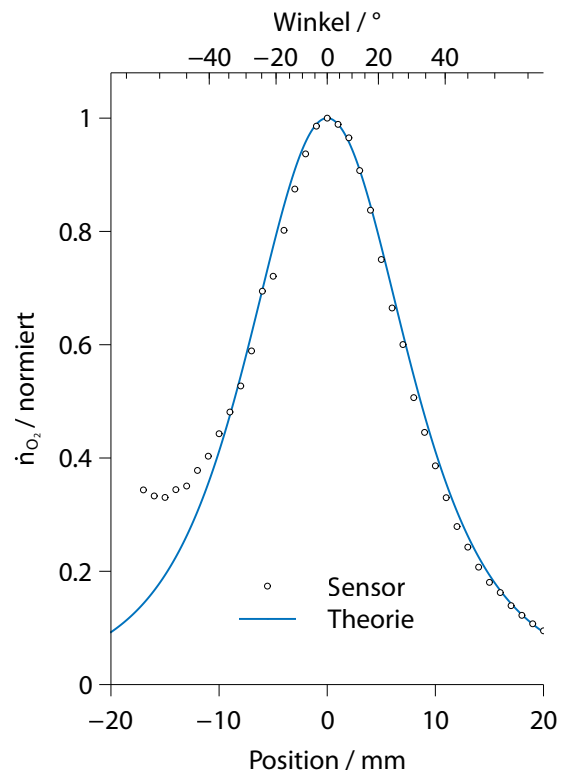


Bild 3.10. Untersuchung der Richtungsabhängigkeit der FIPEX-Sensoren: Vergleich des gemessenen Profils der Teilchenstromdichte einer Effusionsströmung mit dem theoretischen Verlauf. Kalibrierter Sensor mit Platinelektroden, reines O_2 .

Der Vergleich zeigt eine sehr gute Übereinstimmung des Experiments mit der Theorie. In Richtung negativer Positionen weichen die Messwerte immer weiter ab. Hier ist der Strahl allerdings zu einem großen Teil durch die Sensorhalterung am Manipulator blockiert, so dass nicht mehr der theoretische Verlauf der Teilchenstromdichte angenommen werden kann.

Als Resultat dieser Untersuchung lässt sich festhalten, dass die technische Oberfläche der Sensorelektroden im Gegensatz zu den in der Literatur beschriebenen Grundlagenuntersuchungen offensichtlich keine Richtungsabhängigkeit zeigt. Aufgrund der sehr ähnlichen Morphologie der Goldelektroden kann dies auch für die Sensoren für atomaren Sauerstoff vorausgesetzt werden.

3.1.4. Transiente Reaktion auf Druckänderung

Zusätzlich zur Untersuchung des stationären Sensorverhaltens wurden umfangreiche Versuche zur transienten Reaktion der Sensoren durchgeführt. Auch diese Experimente können grundsätzlich Aufschluss über die Kinetik der Elektroden und den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt geben. Im Vordergrund standen dabei allerdings praktische Fragestellungen: Wie schnell reagiert der Sensor auf Druckänderungen, wie hoch sind die Ansprechzeiten? Wie hängt die transiente Reaktion von den Betriebsparametern ab, in welcher Weise vom Messwert selbst, dem Sauerstoffpartialdruck? Experimentelle Untersuchungen zum zeitaufgelösten Verhalten von Sensoren in der vorliegenden Bauweise wurden in den vorangegangenen Arbeiten nicht durchgeführt. Von FÖR-

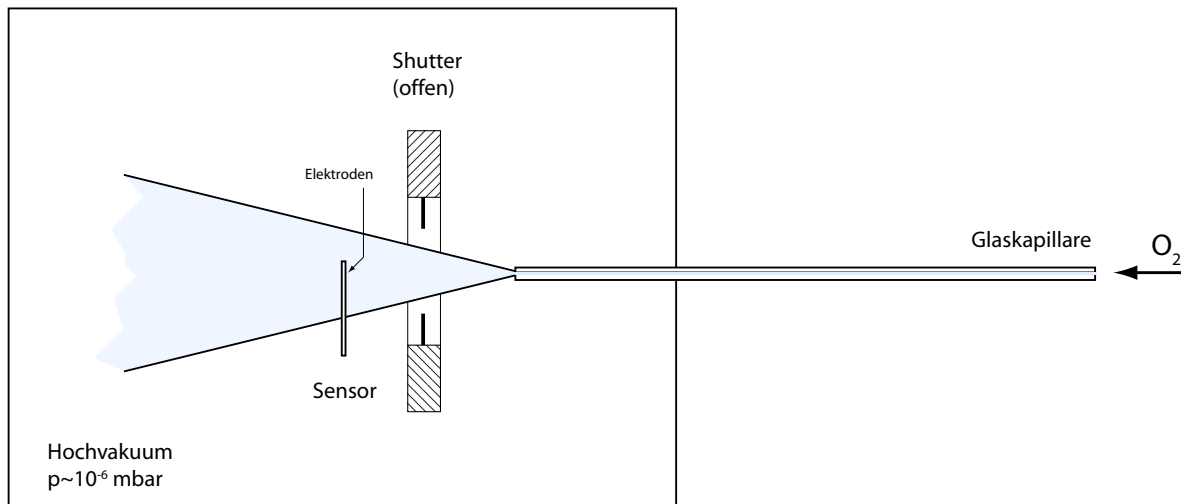


Bild 3.11. Aufbau zur Untersuchung der transienten Sensorreaktion auf Druckänderung. Der Druck in der Zuführung zur Kapillare lag bei ungefähr 5 mbar.

STNER wurde ein theoretisches Modell erstellt, mit dem das Signalverhalten von unterschiedlichen Sensorkonfigurationen nach Druck- und Spannungssprüngen simuliert wurde [17]. Ohne Kenntnis der tatsächlichen physikalischen Parameter lässt sich daraus allerdings keine quantitative Aussage über eine Ansprechzeit gewinnen. In derselben Arbeit wurden Versuche zur Adsorption auf Platinelektroden bei sehr geringen Sauerstoffdrücken um 10^{-9} mbar durchgeführt. Aus den Ergebnissen wurde geschlossen, dass zumindest unter diesen Bedingungen mehrere Stunden vergehen, bis sich das Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption vollständig eingestellt hat. Für potentiometrische Sensoren mit Platinelektroden wurden beispielsweise von ANDERSON und GRAVES Untersuchungen zur transienten Reaktion auf O_2 -Drucksprünge durchgeführt [79]. DUBBE und Kollegen verwendeten dagegen sinusförmige Druckschwankungen aus einem Lautsprecher zur Bestimmung des zeitlichen Ansprechverhaltens [80]. In beiden Veröffentlichungen lagen die Sauerstoffdrücke allerdings um mehrere Größenordnungen höher als in der vorliegenden Arbeit; Sensoren nach amperometrischen Prinzip wurden dort nicht untersucht.

Für den Einsatz auf Forschungsraketen, bei dem möglichst kleinskalige Konzentrationsschwankungen erfasst werden sollen, ist dagegen die Kenntnis des zeitlichen Verhaltens des realen Sensorsignals von großer Bedeutung. Um darauf Antworten zu finden, wurde ein Versuchsaufbau entwickelt, der in Bild 3.11 schematisch gezeichnet ist. Der Sensor wurde dabei in einem Molekularstrahl positioniert, der sich durch Expansion von Sauerstoff durch eine kleine Öffnung ins Hochvakuum ausbildete. Zwischen Sensor und Öffnung befand sich ein elektromechanischer Shutter, der im geschlossenen Zustand den Strahl blockierte und ihn beim Öffnen schlagartig frei gab. Dadurch entstand am Ort des Sensors eine sehr abrupte Änderung des Teilchenflusses, und die Reaktion des Sensorsignals wurde zeitlich aufgelöst gemessen. Durch Verwendung einer langen Kapillare wurde der Öffnungswinkel des Strahls gering gehalten und damit der Drucksprung intensiviert. Die Zeit, die der Shutter zum vollständigen Öffnen benötigte, wurde in Vorversuchen mittels einer Lichtquelle und einer Photodiode vermessen und betrug weniger als 15 ms.

Vor der Beschreibung der Ergebnisse zur Sensorgeschwindigkeit soll zunächst anhand von Bild 3.12 die Definition der Ansprechzeit diskutiert werden. Üblich ist hier beispielsweise die Angabe in Form von t_{90} . Das ist das Zeitintervall, das vergeht, bis sich das Sensorsignal nach einer sprunghaften Änderung der Messgröße aus einem stationären Zustand heraus auf 90% des Endwerts ver-

3. Elektrodenkinetik und Sensorcharakteristik

ändert hat. Entsprechend ist t_{63} anhand der 63%-Marke definiert. Hier hat sich das Signal seinem Endwert bis auf das $1/e$ -Fache angenähert. Beide Definitionen sind im Bild an der stetig wachsenden blauen Kurve eingezeichnet. In analoger Weise lassen sich diese Parameter auch bei einem sprunghaften Abfall der Messgröße erheben. In dieser Form ist die Angabe einer Ansprechzeit allerdings nur bei monoton steigenden bzw. fallenden Signalverläufen sinnvoll. Hat der Sensor ein zeitliches Verhalten, das durch eine Kurve mit Extrem- und Wendepunkten beschrieben wird, so haben t_{90} bzw. t_{63} keine große Aussagekraft. Ein solcher Signalverlauf wird beispielsweise durch die rote Kurve in Bild 3.12 beschrieben. Es soll deshalb eine alternative Formulierung für die Ansprechzeit gefunden werden.

Unabhängig vom genauen Verlauf wird sich das Signal nach einer gewissen Zeit auf einen neuen, stationären Wert einpendeln. Um diesen Wert herum lässt sich ein Toleranzband mit einer gewissen Breite legen. Als Maß für die Geschwindigkeit, mit der das neue Signallevel erreicht wird, bietet sich nun die Zeit bis zum Eintauchen des Signals in dieses Band um den stationären Endwert an. Dieser Zeitpunkt ist im Bild mit t_b bezeichnet. Eine solche Definition lässt sich universell bei beliebigen Signalverläufen ansetzen. Die Breite des Bands kann beispielsweise durch die Standardabweichung des verrauschten Signals beschrieben werden, so wie im Bild skizziert dargestellt. Die Rauschbandbreite ist allerdings vom Absolutwert unabhängig; um eine Definition ähnlich zu den verbreiteten t_{90}/t_{63} -Begriffen zu schaffen, kann die Breite stattdessen auch durch einen Bruchteil der stationären Signaldifferenz vor/nach dem Drucksprung beschrieben werden.

Der grundlegende Verlauf einer Messreihe zur Untersuchung der Ansprechzeit ist in Bild 3.13 gezeigt. Der Shutter wurde bei konstanten Druck- und damit auch Strömungsverhältnissen abwechselnd geöffnet und geschlossen und im jeweils geschlossenen Zustand ein Betriebsparameter des Sensors geändert, im Bild die Überspannung η . Der Sensorstrom wurde kontinuierlich aufgezeichnet und nach jeder Änderung eine ausreichend lange Zeit abgewartet, um einen stationären Zustand sicherzustellen. Im Versuch lag diese Wartezeit bei 30 bis 60 Minuten. Die Messreihen waren in zwei Blöcke mit unterschiedlicher Betriebsweisen geteilt. Im ersten Block wurden die Sensoren, wie bei den stationären Messungen im vorangehenden Abschnitt, mit einer fest angelegten Spannung U_S zwischen Kathode und Anode betrieben. Im zweiten Block wurde stattdessen mit Hilfe eines präzisen Potentiostats (Agilent/Keysight B2901A in Potentiostatenschaltung) die

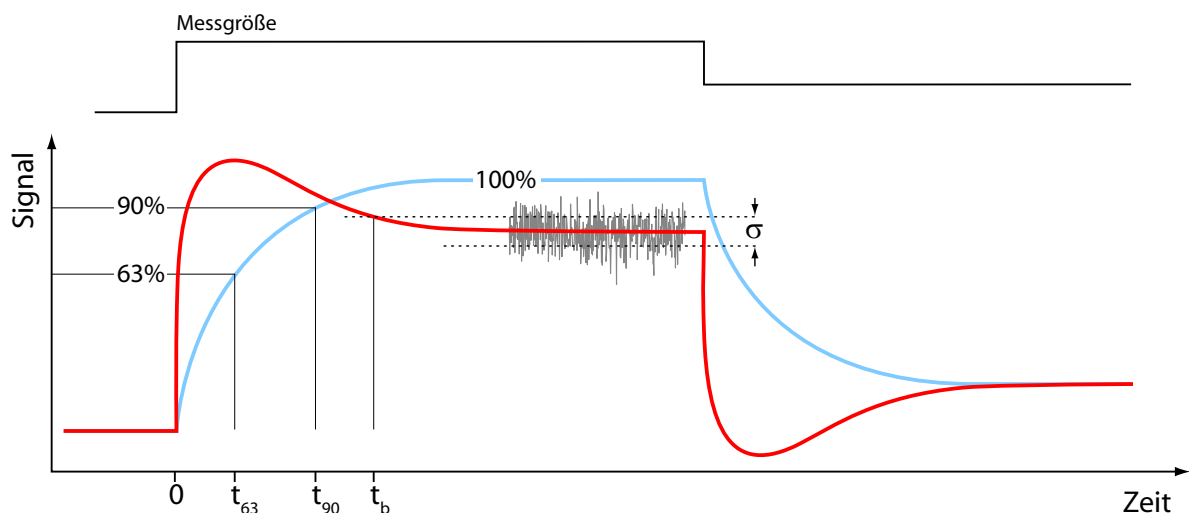


Bild 3.12. Zur Definition der Ansprechzeit: Die beiden Kurven repräsentieren qualitativ unterschiedliche Antworten eines Sensors auf abrupte Drucksprünge.

Überspannung η konstant gehalten. Die Interpretation des experimentellen Verhaltens wird durch die Ergebnisse der anschließend beschriebenen Simulation vereinfacht. Die Diskussion soll daher nach der Beschreibung des mathematischen Modells erfolgen.

Platinelektroden, O₂, U_S-Variation

Die transienten Signale nach positivem Drucksprung (Shutter auf) bei verschiedenen Werten von U_S zeigt Bild 3.14. Im linken Teilbild ist der Zeitbereich vom Drucksprung bis 50 s herausgegriffen, die rechte Seite zeigt den Signalverlauf über die gesamte Dauer. Der Druck in der Vakuumkammer lag während des Versuchs bei $5.3 \cdot 10^{-6}$ mbar. Durch eine zusätzlich durchgeführte O₂-Druckkalibrierung der Sensoren konnte der Absolutwert des Sauerstofftotaldrucks an der Sensorposition bestimmt werden. Er lag bei $7 \cdot 10^{-6}$ mbar mit geschlossenem Shutter und bei $2 \cdot 10^{-5}$ mbar im geöffneten Zustand.

Betrachtet man das linke Teilbild, so sind die Signalverläufe bei allen Spannungen qualitativ sehr ähnlich. Insbesondere bei den mittleren Werten von U_S , die im Bereich des Plateaus der Strom-Spannungs-Kurve liegen (vgl. Bild 3.6 links), sind die Kurven nahezu identisch. Im weiteren zeitlichen Verlauf zeigt sich allerdings bei höheren Spannungen jenseits des Plateaus ein langsamer, aber deutlicher Abfall im Signal. Aus diesen transienten Verläufen wurden Kennwerte für das zeitliche Ansprechverhalten der Sensoren bestimmt. Dabei wurde zum einen das t_{90} -Kriterium, zum anderen die oben beschriebene Definition über ein Toleranzband mit einer Breite von 10% der Sprungdifferenz verwendet. Die Ergebnisse zeigt Bild 3.15. Hier sind zusätzlich Werte einer weiteren Messreihe mit höherem Druck eingetragen. Dabei betrug der Sauerstoffdruck in der Vakuumkammer $1 \cdot 10^{-5}$ mbar, und die Totaldrücke an der Sensorposition lagen bei $1.5 \cdot 10^{-5}$ mbar und $6 \cdot 10^{-5}$ mbar für geschlossenen bzw. geöffneten Shutter. Neben dem positiven Drucksprung wurde auch der negative Sprung beim Schließen des Shutters entsprechend ausgewertet. Die t_{90} -Werte im linken Teil von Bild 3.15 steigen mit der Spannung U_S zunächst stetig an, erreichen dann ein kurzes

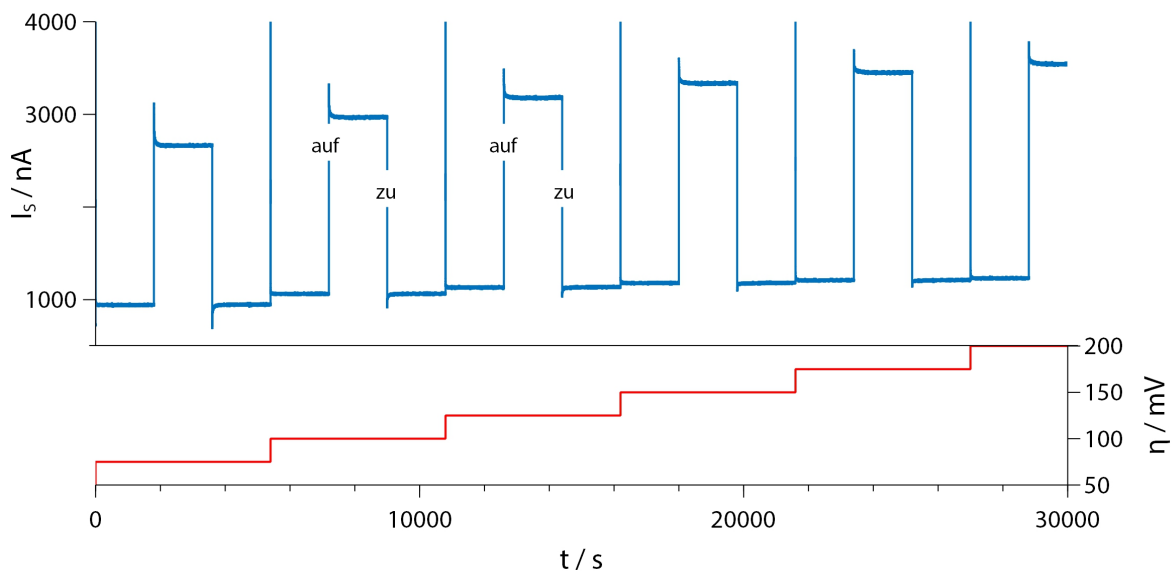


Bild 3.13. Prinzipieller Verlauf einer Messreihe zur Bestimmung des transienten Sensorverhaltens. Im Beispiel wird die Überspannung η stufenweise geändert. Der Signalverlauf zeigt die Reaktion auf das Öffnen und Schließen des Shutters sowie auf die Spannungsänderung.

3. Elektrodenkinetik und Sensorcharakteristik

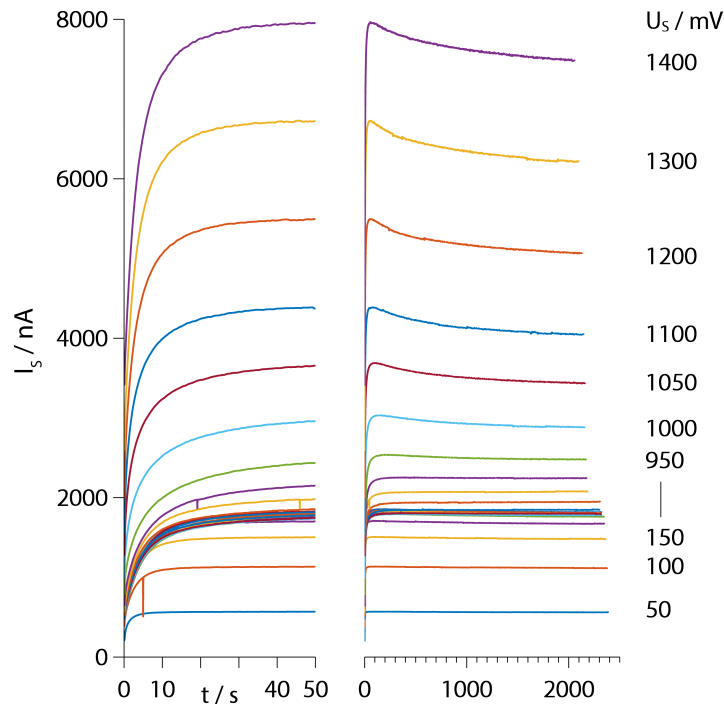


Bild 3.14. Zeitlicher Verlauf der Sensorsignale nach einem positiven Drucksprung (Shutter auf) bei verschiedenen festen Werten von U_S . Das linke Teilbild zeigt einen Ausschnitt der ersten 50 Sekunden, rechts ist die gesamte Messdauer dargestellt. Parameter im Versuch: Platinelektroden, $TF=3.0$ (ca. 1000K), Drucksprung Δp_{O_2} ca. $2.3 \cdot 10^{-5}$ mbar.

Plateau bzw. eine flache Senke und bilden danach ein deutliches Maximum, das je nach Bedingung zwischen 850 und 1100 mV liegt. Die niedrigsten auf diese Weise bestimmten Ansprechzeiten lagen bei 0.7 s und traten beim höheren Drucklevel, positivem Drucksprung und $U_S=10$ mV auf. Bei gleicher Spannung waren die t_{90} -Werte bei höherem Druck (rote Kurve) grundsätzlich geringer als bei der Messreihe mit niedrigerem Druck (blaue Kurve).

Das rechte Teilbild zeigt die Auswertung des positiven Drucksprungs mittels eines Toleranzbands um den stationären Endwert. Die Absolutwerte eines derart bestimmten t_b sind für zeitlich monoton steigende Signalverläufe identisch zu t_{90} . Das zeigt sich im Bereich niedriger und mittlerer Spannungen. Starke Abweichungen ergeben sich bei den hohen Spannungen, durch die sich ein langsamer Signalabfall nach dem initialen Anstieg ausbildet, der deutlich in Bild 3.14 zu erkennen ist. Die Werte von t_b werden dadurch sehr groß; zur besseren Darstellung sind sie nur bis $U_S=1000$ mV gezeichnet. Auch für sehr geringe Spannungen zeigen sich beim höheren Druckniveau (rote Kurve) deutliche Abweichungen zwischen den unterschiedlichen Auswertungen. Hier bilden sich kurz nach dem Drucksprung schmale Maxima, nach denen das Signal wieder absinkt. Die kurzen Ansprechzeiten nach der t_{90} -Definition werden dadurch relativiert.

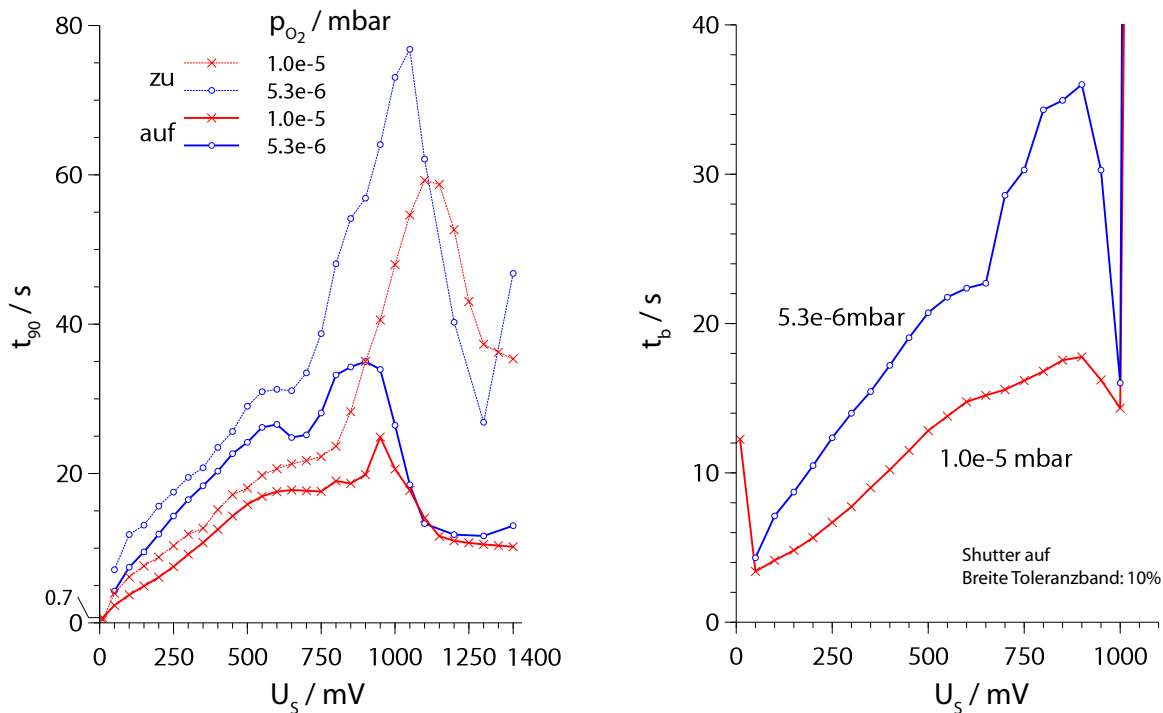


Bild 3.15. Links: Ansprechzeiten in Form des t_{90} -Werts für einen Sensor mit Platinelektroden in Abhängigkeit von der fest angelegten Spannung U_s . Die durchgezogenen Linien repräsentieren einen positiven Drucksprung (Shutter auf), die gepunkteten einen negativen (Shutter zu). Parameter im Versuch: $TF=3.0$ (ca. 1000 K), Drucksprung $|\Delta p_{O_2}|=2.3 \cdot 10^{-5}$ bzw. $4.5 \cdot 10^{-5}$. Eingetragene Drücke sind Hintergrunddrücke. Rechts: Auswertung für positiven Sprung mittels eines Toleranzbands der Breite 10%, Ausschnitt bis 1000 mV.

Platinelektroden, O_2 , η -Variation

Bei den Versuchsreihen mit konstant gehaltenem η zeigen sich schon in den ersten Sekunden nach einem Drucksprung qualitative Unterschiede in den zeitlichen Signalverläufen. Die Ergebnisse für unterschiedliche Werte von η und einem positiven Drucksprung zeigt Bild 3.17. Bei kleinen Überspannungen bildet sich zu Beginn ein schmales Maximum mit einem darauf folgenden langsamen Absinken des Stroms. Mit höherem η stülpt sich dieser Verlauf um, die Kurve wird monoton steigend. Ähnlich zu den Messungen mit konstant gehaltenem U_s sind die absoluten und qualitativen Änderungen im Spannungsbereich des I - η -Plateaus gering. Jenseits dieses Plateaus sind sehr langsame Signaldrifts zu beobachten. Der Zusammenhang zwischen dem qualitativen Verlauf der zeitlichen Sensorreaktion und der Position in der Strom-Spannungs-Charakteristik ist in Bild 3.16 verdeutlicht. Auf der linken Seite sind die stationären Stromstärken über der Überspannung η aufgetragen, jeweils für offenen und geschlossenem Shutter. Bei einem transienten Experiment bewegt sich der Sensor bei konstantem η somit zwischen den Niveaus, die durch die beiden Kurven definiert sind. Im rechten Teil des Bilds sind die zeitlichen Reaktionen des Sensors auf einen positiven Drucksprung für ausgewählte η -Zustände a-g dargestellt. Bei sehr kleinen Überspannungen von 25 mV (a) ist deutlich der steile initiale Stromanstieg mit dem folgenden Signalabfall zu erkennen. Mit steigender Überspannung (b) wird das anfängliche Maximum breiter und das fallende Signal erreicht schneller einen Stationärwert. Punkt (c) markiert den Beginn des Plateaubereichs der offen-Charakteristik, hier zeigt sich ein monoton steigender Stromverlauf. Mit weiter steigender Überspannung (d) wird dieser Verlauf flacher und bildet bei hohen η -Werten (e-f) zunehmend

3. Elektrodenkinetik und Sensorcharakteristik

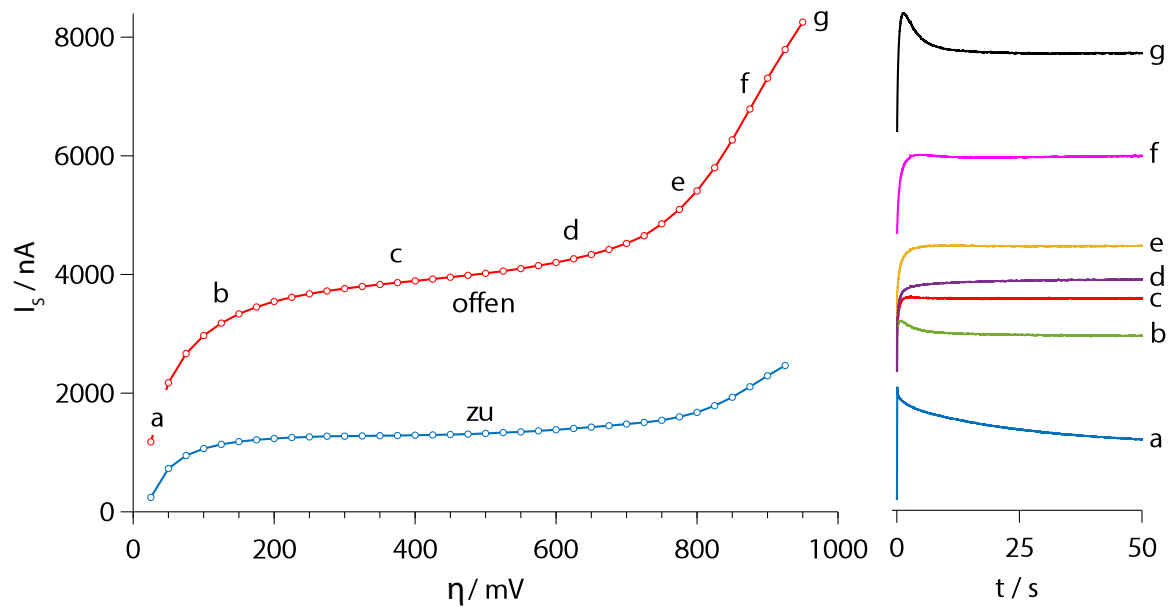


Bild 3.16. Zusammenhang zwischen qualitativem Verlauf der zeitlichen Reaktion auf einen positiven Drucksprung und der Position in der Strom-Spannungs-Charakteristik. Links: stationäres Sensorsignal über η jeweils für offenen und geschlossenen Shutter. Rechts: Zeitlicher Signalverlauf für ausgewählte Positionen a-g. Parameter im Versuch: TF=3.0 (ca. 1000K), Drucksprung $\Delta p_{O_2} = 2 \cdot 10^{-5}$ mbar, Hintergrunddruck $1.5 \cdot 10^{-5}$ mbar.

wieder Maxima aus. Die langsame Signaldrift in diesem Bereich, vgl. Bild 3.17, ist in den hier dargestellten ersten 50 s nicht zu erkennen.

Die Auswertung dieser Versuchsreihen in Form von Ansprechzeiten nach verschiedener Definition zeigt Bild 3.18. Im linken Teilbild sind die jeweiligen Ergebnisse über den gesamten untersuchten η -Bereich dargestellt, auf der rechten Seite ist vergrößert ein Ausschnitt der t_b -Kurven jeweils für einen positiven und negativen Drucksprung (Shutter zu) gezeichnet. Dabei ist die unterschiedliche Achsenskalierung zu beachten: Durch die initial schnelle Änderung des Signals, vor allem bei kleinen Überspannungen, ergeben sich sehr kurze Werte für t_{90} , das folgende langsame Abfallen bedingt aber deutlich höhere t_b -Werte. Die t_{90} -Definition bildet das transiente Sensorverhalten nicht adäquat ab.

Die t_b -Ansprechzeit sinkt mit steigender Überspannung von zunächst sehr hohen Werten stark ab. Für den positiven Drucksprung (rote Kurve im Bild) erreicht sie bei 335 mV abrupt ein Minimum von ca. 0.4 s und steigt dann mit höherem η stetig wieder an. Wie

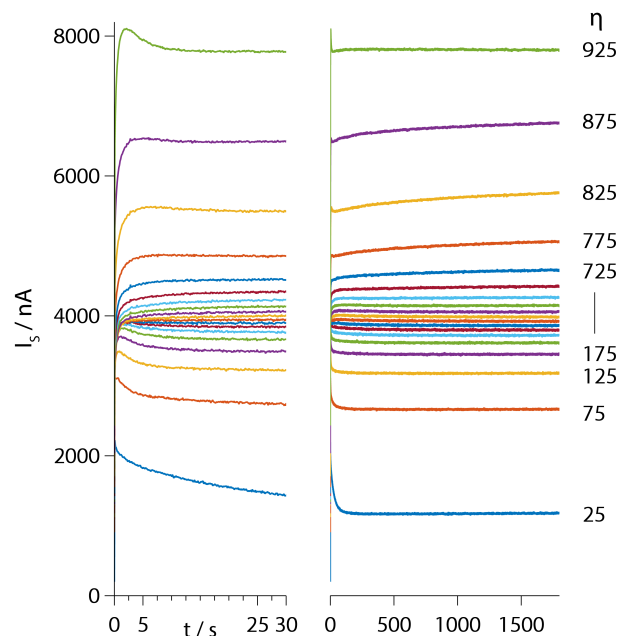


Bild 3.17. Zeitlicher Verlauf der Sensorsignale nach einem positiven Drucksprung (Shutter auf) bei verschiedenen festen Werten von η . Das linke Teilbild zeigt einen Ausschnitt der ersten 30 Sekunden, rechts ist die gesamte Messdauer dargestellt. Parameter im Versuch: Platinelektroden, TF=3.0 (ca. 1000 K), Drucksprung Δp_{O_2} ca. $2 \cdot 10^{-5}$ mbar, Hintergrunddruck $1.5 \cdot 10^{-5}$ mbar.

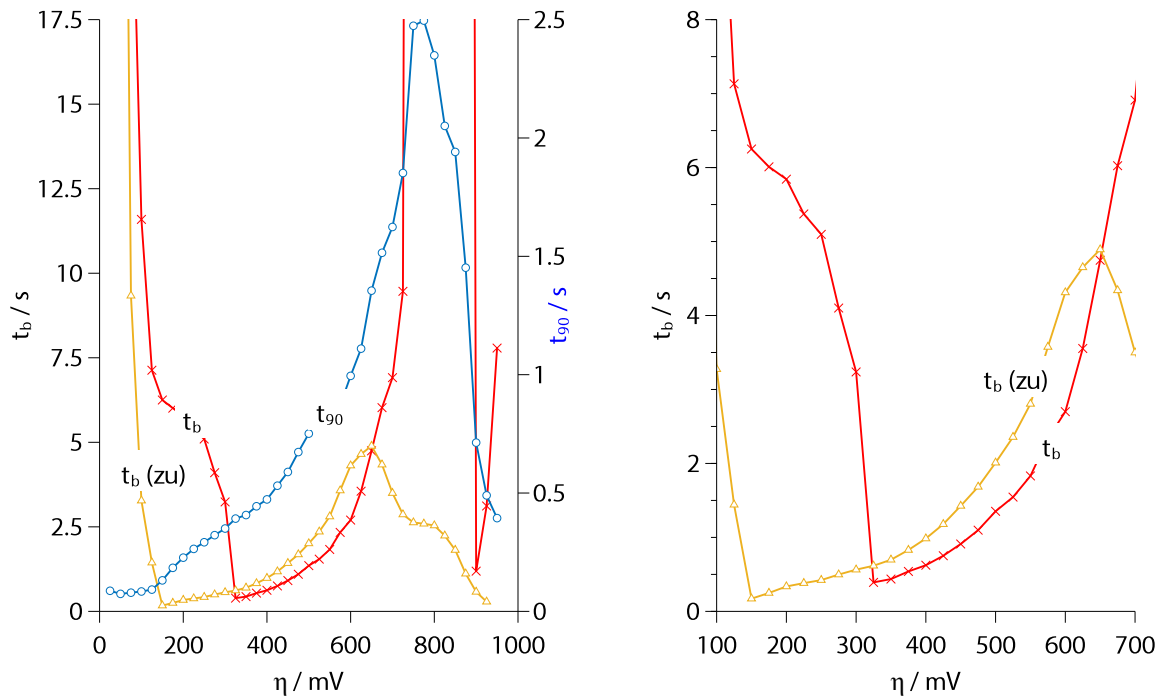


Bild 3.18. Links: Ansprechzeiten nach verschiedenen Definitionen für einen Sensor mit Platinelektroden in Abhängigkeit von der konstant geregelten Überspannung η . Toleranzbandbreite 5 % für t_b . Parameter im Versuch: TF=3.0 (ca. 1000 K), Drucksprung $\Delta p_{O_2}=2.3 \cdot 10^{-5}$ mbar, Hintergrunddruck $1.5 \cdot 10^{-5}$ mbar. Rechts: Ausschnitt der t_b -Kurve und Vergleich der Werte für positiven und negativen (Shutter zu) Drucksprung.

auch bei der t_{90} -Kurve bildet sich um 800 mV ein Maximum aus. Die t_b -Werte liegen hier bei über 350 s. Durch Vergleich mit Bild 3.16 ist zu erkennen, dass das Minimum im Bereich von Punkt c liegt, dem Beginn des Plateaubereichs bei offenem Shutter. Das Maximum korrespondiert mit Punkt e, der im Bereich des Stromanstiegs jenseits des Plateaus liegt.

Für den negativen Drucksprung erhält man eine qualitativ sehr ähnliche Abhängigkeit der Ansprechzeit von der Überspannung. Das Minimum (ca. 0.2 s) findet sich hier bei geringeren η -Werten von 175 mV. Aus Bild 3.16 lässt sich wiederum ablesen, dass dieser Wert den Beginn des Plateaus für den geschlossenen Shutter markiert. Eine Diskussion zu den detaillierten Vorgängen an Elektroden wird später bei der Behandlung des mathematischen Modells in Abschnitt 3.2 erfolgen.

Durch Vergleich der Werte in den Bildern 3.15 und 3.18 lässt sich als wichtiges Ergebnis festhalten, dass die Reaktion bei konstant geregelter Überspannung η deutlich schneller ist als im Fall einer konstant angelegten Spannung U_S . Mit Ausnahme des Bereichs des Maximums um 800 mV liegen die Ansprechzeiten wesentlich niedriger.

Durch die Regelung von η auf einen jeweils konstanten Wert bleibt bei diesen Versuchen der elektrochemische Zustand der Elektrode im Gegensatz zu den Messungen mit konstanten U_S definiert. Dadurch können auch deutlich besser Aussagen über den Einfluss einer veränderten Sensortemperatur getroffen werden. Bild 3.19 zeigt die Ergebnisse einer Messreihe, bei der die Sensorantwort auf einen positiven Drucksprung unter Variation der Temperatur untersucht wurde. Auf der linken Seite ist der transiente Signalverlauf dargestellt, wobei die ersten 3 Sekunden zusätzlich im Detail herausgegriffen sind. Zwischen dem Temperaturfaktor TF und der tatsächlichen Tempe-

3. Elektrodenkinetik und Sensorcharakteristik

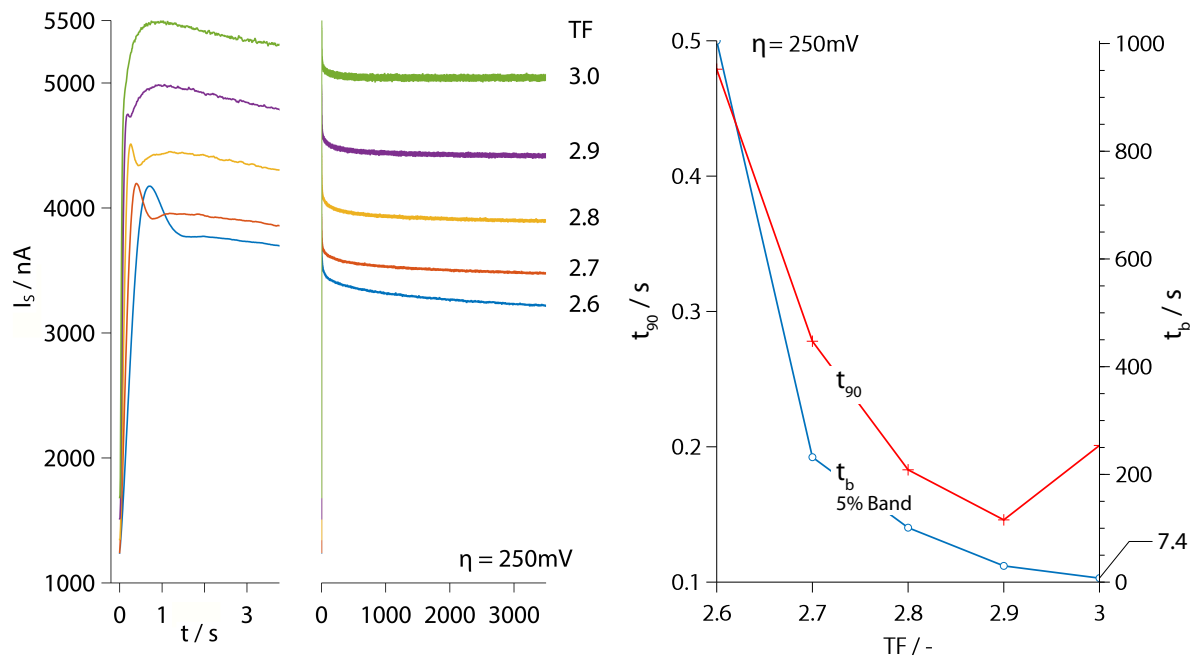


Bild 3.19. Einfluss der Sensortemperatur auf das transiente Verhalten. *Links:* zeitliche Reaktion nach positivem Drucksprung bei verschiedenen Temperaturen, mit detailliertem Verlauf in den ersten 3 Sekunden. *Rechts:* Ansprechzeiten über dem Temperaturfaktor TF. Parameter im Versuch: $\eta=250$ mV, TF=2.6 (ca. 850 K) bis 3.0 (ca. 1000 K), Drucksprung $\Delta p_{O_2}=2 \cdot 10^{-5}$ mbar, Hintergrunddruck $1.3 \cdot 10^{-5}$ mbar.

ratur der Elektroden besteht dabei ein nahezu linearer Zusammenhang, siehe Bild 3.1. Die Überspannung lag jeweils bei konstant 250 mV. Es zeigt sich in allen Fällen ein initial starker Anstieg des Signals, gefolgt von einem langsamen Abfall. Die Dauer bis zum Einstellen eines stationären Endzustands nimmt dabei mit sinkender Temperatur deutlich zu; bei einem TF von 2.6 (ca. 850 K) wird er auch nach 3000 s nicht erreicht.

Die aus diesen Messungen bestimmten Ansprechzeiten sind im Bild auf der rechten Seite gezeigt. Die t_{90} -Zeit ist bei diesem Signalverlauf wiederum kein geeignetes Kriterium und liefert sehr kurze Werte auf der linken Skala. Die Ansprechzeit nach der t_b -Definition sinkt von den extrem hohen Werten bei TF=2.6 mit steigender Temperatur annähernd exponentiell ab.

Die Mechanismen, die auf den beiden Seiten des t_b -Minimums (Bild 3.18) die Ansprechzeit bestimmen, müssen nicht identisch sein. Eine allgemeine Aussage über den Temperatureinfluss für den gesamten Überspannungsbereich lässt sich daher aus dieser exemplarischen Messung mit $\eta = 250$ mV noch nicht ableiten. Da jedoch sowohl die Oberflächendiffusion als auch das Einstellen eines Adsorptions-/Desorptionsgleichgewichts bei höheren Temperaturen beschleunigt ablaufen, ist zu vermuten, dass durch Temperaturerhöhung die Ansprechzeit verkürzt wird.

Goldelektroden, $O_2 + O$, U_s -Variation

Die Untersuchungen zum transienten Verhalten von Goldelektroden auf veränderliche Konzentrationen an atomarem Sauerstoff wurden, wie auch die stationären Experimente, in einem O_2/O -Molekularstrahl durchgeführt. Auch hier lag der Anteil an atomarem Sauerstoff aus geometrischen Gründen deutlich niedriger als bei der in Kapitel 4 beschriebenen Kalibrierung. In den hier vorgestellten Ergebnissen sind daher die Einflüsse der molekularen und atomaren Spezies nicht klar

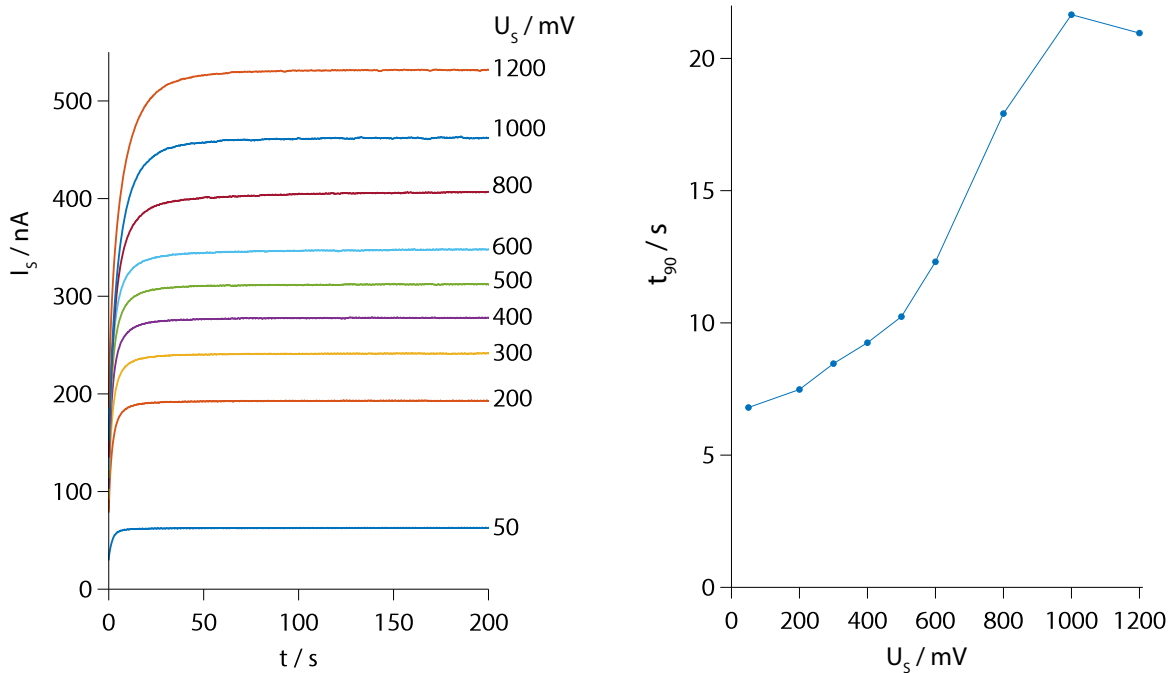


Bild 3.20. Links: Zeitlicher Verlauf des Sensorsignals nach einem positiven Drucksprung (Shutter auf) bei verschiedenen festen Werten von U_S . Rechts: Ansprechzeiten in Form des t_{90} -Werts in Abhängigkeit von U_S . Parameter im Versuch: Goldelektroden, $TF=2.6$ (ca. 850 K), O_2+O .

zu trennen; auch lässt sich die Partialdruckänderung infolge der Öffnung des Shutters nicht quantifizieren. Der Aufwand für Versuche mit atomarem Sauerstoff ist wesentlich höher als für O_2 . Die Messreihen an Platinelektroden erstreckten sich jeweils über mehrere Tage. Das Mikrowellenplasma, das zur Erzeugung von atomarem Sauerstoff erforderlich war (siehe Abschnitt 4.2), konnte nicht über solch lange Zeiträume stationär betrieben werden. Daher liegen insgesamt deutlich weniger Daten für die Reaktionen auf atomaren Sauerstoff vor. Dennoch geben die Versuche einen Einblick in die zeitliche Reaktion eines Sensors mit Goldelektroden, wie er für die Messung von atomarem Sauerstoff verwendet wird. An dieser Stelle könnten weitere Versuche ansetzen, die in einer geänderten Vakuumkammer höhere Konzentrationen an atomarem Sauerstoff ermöglichen.

Bild 3.20 zeigt auf der linken Seite den transienten Stromverlauf nach einem positivem Drucksprung in Abhängigkeit von der fest angelegten Spannung U_S . Das Signal folgt einer monoton steigenden Kurve, im Gegensatz zu den Platinelektroden zeigt sich hier auch auf langer Zeitskala kein Signalabfall. In diesem Fall entsprechen sich die Definitionen der Ansprechzeit nach t_{90} und über ein Toleranzband, und im rechten Bild sind die t_{90} -Werte über der jeweiligen Spannung U_S aufgetragen. Die Reaktion des Sensors wird mit steigender Spannung stetig langsamer und erreicht bei 1000 mV ein Maximum von 21.7 s. Der geringste Wert liegt mit 6.8 s bei 50 mV.

Zusätzliche Experimente mit Hilfe eines Potentiostaten müssen hier das Bild vom transienten Verhalten eines Sensors mit Goldelektroden erweitern und den Einfluss auf die Messungen entlang der Raketentrajektorie untersuchen. Die meisten Sensoren, die auf den beiden WADIS-Missionen eingesetzt wurde, waren mittels Potentiostat geregelt. Die weitere Diskussion der experimentellen Ergebnisse zur transienten Reaktion soll im Rahmen der folgenden Beschreibung des mathematischen Modells und der damit durchgeführten Simulationen erfolgen.

3.2. Mathematisches Modell

Das im Folgenden vorgestellte Modell simuliert das $O_2|Pt|YSZ$ -System, d.h. das Verhalten von Platinelektroden in molekularem Sauerstoff. Für die Reaktionen an Goldelektroden liegen deutlich weniger experimentelle Vergleichsdaten vor. Für die Untersuchung der Kinetik des Systems $O|Au|YSZ$ muss das Modell in zukünftigen Arbeiten um zusätzliche Reaktionsschritte erweitert werden, die an Goldelektroden limitierend wirken können. Das Modell in seiner bisherigen Form bietet dennoch Einblicke in die allgemeinen Zusammenhänge, die hinter den Sensorsignalen stehen, und kann auch für Sensoren mit Goldelektroden Hinweise für die Weiterentwicklung geben. Eine grundlegende Annahme des hier vorgestellten Modells für das $O_2|Pt|YSZ$ -System ist der schnelle Ladungstransfer an der Dreiphasengrenze. Diese Annahme wird gestützt durch die Diskussionen zur Elektrodenkinetik in der Literatur und die im vorangehenden Abschnitt dargestellten experimentellen Ergebnisse.

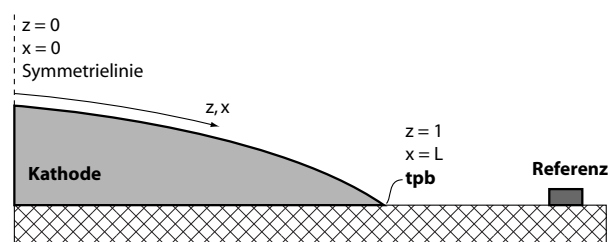


Bild 3.21. Eindimensionales Modell zur Reaktion an der Kathode. Die Referenzelektrode ist in der zugehörigen Gleichung nicht diskretisiert.

Die entscheidenden Teilschritte der Sensorreaktion sind dann die Adsorption bzw. Desorption von Sauerstoff aus der Gasphase an der Elektrode und die folgende Diffusion entlang der Metalloberfläche hin zur Dreiphasengrenze. Dieser zweite Schritt wird durch die eindimensionale Fick'sche Diffusionsgleichung 2.40 beschrieben:

$$\frac{\partial \Theta}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \Theta}{\partial x^2} \quad (3.2)$$

Das geometrische Modell dieser Reaktion ist in Bild 3.21 skizziert. Die Kathode ist dabei symmetrisch zum Punkt $x=0$, und die Raumkoordinate x verläuft vom Ursprung bis zur Dreiphasengrenze bei $x=L$. Die gesamte Elektrode besitzt somit die Länge $2L$.

Ein zusätzlicher Quellterm entsprechend den Gleichungen 2.34 und 2.35 repräsentiert die Adsorptions- und Desorptionsreaktion in zweiter Ordnung:

$$\frac{\partial \Theta}{\partial t} = k_{ad} p_{O_2} (1 - \Theta)^2 - k_{des} \Theta^2 \quad (3.3)$$

Die Ratenkonstanten sind dabei nach Gleichung 2.37 wiederum Funktionen der Temperatur. Durch die Substitutionen $z = x/L$ und $\tau = tD/L^2$ erhält man dann folgende dimensionslose partielle Differentialgleichung:

$$\frac{\partial \Theta}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \Theta}{\partial z^2} + \frac{L^2}{D} [k_{ad} p_{O_2} (1 - \Theta)^2 - k_{des} \Theta^2] \quad (3.4)$$

Der Term L^2/D in der Einheit [s] stellt dabei die charakteristische Zeit der Oberflächendiffusion dar, die, wie im Abschnitt 2.4.2 beschrieben, vom Quadrat der Diffusionsstrecke abhängt. Die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten ist durch einen Arrhenius-Ansatz berücksichtigt. Durch die Symmetrie ergibt sich als Randbedingung eine horizontale Tangente des Konzentrationsprofils bei $z=0$:

$$\left. \frac{d\Theta}{dz} \right|_{z=0} = 0 \quad (3.5)$$

Da der Ladungsdurchtritt als schnell angenommen wird, ist die Konzentration an der Dreiphasengrenze Θ_{tpb} stets über die Nernst-Gleichung mit der Gleichgewichtskonzentration auf der Referenzelektrode und der Überspannung verknüpft. Als weitere Randbedingung erhält man somit

$$\Theta|_{z=1} = \Theta_0 \exp\left(-\frac{2F}{RT}\eta\right) \quad (3.6)$$

Diese Grundgleichung wurde beispielsweise von ROBERTSON et al. verwendet, um die transiente Reaktion eines $\text{O}_2|\text{Pt}|\text{YSZ}$ -Systems auf einen Sprung in der Überspannung η zu modellieren [81]. Dazu wurde als Anfangsbedingung Θ_{tpb} gleich Θ_0 gesetzt, was einem Zustand mit $\eta = 0$ entspricht, um dann bei $t = 0$ eine konstante Überspannung anzusetzen.

Dieses Modell wurde nun erweitert, um zusätzlich die Sensorreaktion auf Änderung des Sauerstoffpartialdrucks p_{O_2} auf p'_{O_2} bei $t = t'$ untersuchen zu können. Eine Druckänderung beeinflusst direkt die Raten der Adsorption und Desorption und indirekt, über die Verschiebung der lokalen Oberflächenkonzentrationen, auch die Diffusionsreaktion auf der Kathode. Der Quellterm aus Gleichung 3.3 ändert sich dadurch zum Zeitpunkt t' . Auch die Konzentration auf der Referenzelektrode bleibt nicht konstant: Hier stellt sich nach dem Drucksprung eine neue Gleichgewichtskonzentration Θ'_0 auf der Oberfläche ein, die dann wiederum über die Langmuir-Isotherme definiert ist. Hier ist der zeitliche Verlauf der Konzentration bis zum Erreichen des stationären Zustands durch Gleichung 3.3 beschrieben; diese Differentialgleichung besitzt eine analytische Lösung, die mit Hilfe der Substitutionen

$$A = \frac{L^2}{D} k_{\text{ad}} p'_{\text{O}_2} \quad (3.7)$$

$$B = \frac{L^2}{D} k_{\text{des}} \quad (3.8)$$

$$\tau_2 = \tau - t' \quad (3.9)$$

geschrieben werden kann als

$$\Theta_{\text{ref}}(\tau_2) = \frac{1}{A - B} \left[A - \sqrt{AB} \tanh(\sqrt{AB}(\tau_2 + c_1)) \right] \quad (3.10)$$

Mit der Anfangsbedingung $\Theta_{\text{ref}}(0) = \Theta_0$ ergibt sich die Konstante c_1 zu

$$c_1 = \frac{1}{\sqrt{AB}} \tanh^{-1} \left(\frac{A + \Theta_0(B - A)}{\sqrt{AB}} \right) \quad (3.11)$$

Auch in der instationären Phase nach der Druckänderung ist die Konzentration an der Dreiphasengrenze weiterhin durch Gleichung 3.6 definiert, wobei hier die veränderliche Größe Θ_{ref} statt der Gleichgewichtskonzentration zu verwenden ist. Die Überspannung η bleibt stets konstant. Dadurch ergibt sich nun eine zeitabhängige Randbedingung der partiellen Differentialgleichung 3.4, die numerisch in MATLAB gelöst wurde. Als Lösung erhält man zu jedem Zeitpunkt das Konzentrationsprofil an adsorbiertem Sauerstoff entlang der Kathodenoberfläche $\Theta(x, t)$.

Unter der getroffenen Annahme eines schnellen Ladungstransfers wird die Rate der Transferreaktion und damit der Sensorstrom von der Diffusionsgeschwindigkeit bestimmt. Die entscheidende Größe ist dabei der Konzentrationsgradient an der Dreiphasengrenze, so dass sich die Stromdichte i schreibt als

$$i = F D C_s \left. \frac{d\Theta}{dx} \right|_{z=0} \quad (3.12)$$

3. Elektrodenkinetik und Sensorcharakteristik

Die zusätzliche Größe C_s steht für die Konzentration an Adsorptionsstellen auf der Oberfläche. Die Stromdichte i hat die Einheit [A/m] und beschreibt den elektrischen Strom pro Länge der Dreiphasengrenze.

Mit Hilfe dieses Modells lassen sich sowohl die stationären als auch die transienten Signale eines Sensors mit Platinelektroden in einer O_2 -Atmosphäre simulieren. Aus den stationären Ergebnissen kann der Sensorstrom als Funktion des Partialdrucks, der Überspannung und der Temperatur berechnet werden. Die transiente Rechnung zeigt das dynamische Verhalten des Sensors wiederum in Abhängigkeit der genannten Parameter. In beiden Fällen können die simulierten Ergebnisse mit den experimentellen Daten verglichen werden. Zusätzlich lässt sich in der Simulation, im Gegensatz zum Experiment, die Elektrodenlänge variieren, um deren Einfluss auf das Sensorverhalten zu untersuchen. Insbesondere für die transiente Reaktion und damit auch für die Sensorgeschwindigkeit im Sinne eines Ansprechverhaltens ist diese Variation interessant.

Zur Simulation der Reaktion eines Sensors mit Goldelektroden auf atomarem Sauerstoff muss das Modell angepasst werden. Betroffen sind dabei die Quellterme der Gleichung 3.4. Wenn die Adsorption in erster und die Desorption in zweiter Ordnung verläuft [42], so ergibt sich der entsprechende Term zu

$$\frac{\partial \Theta}{\partial t} = k_{ad} p_{O_2} (1 - \Theta) - k_{des} \Theta^2 \quad (3.13)$$

Da für die Reaktion mit molekularem Sauerstoff deutlich mehr experimentelle Daten vorlagen konzentriert sich die folgende Darstellung der Simulationsergebnisse auf das $O_2|Pt|YSZ$ -Modell. Die detaillierte numerische und experimentelle Untersuchung für atomaren Sauerstoff wird Teil zukünftiger Arbeiten sein.

Die getroffenen Vereinfachungen bei der Modellierung bestimmen auch die Grenzen des Modells. Die Simulation berücksichtigt nur die Vorgänge an der Kathode. Bei hohen Drücken und hohen Bedeckungsgraden der Elektroden kann aber auch die anodische Teilreaktion limitierend werden. Bei sehr tiefen Drücken und den damit verbundenen niedrigen Bedeckungsgraden wird der Konzentrationsgradient an der Dreiphasengrenze sehr flach, die Oberflächendiffusion kommt zum Erliegen. In diesem Fall kann die Gesamtreaktion durch den Ladungstransfer bestimmt sein, der hier aber als schnell vorausgesetzt wurde.

Der Oberflächendiffusionskoeffizient D ist tatsächlich ebenfalls eine Funktion der Konzentration. Diese Abhängigkeit ist nicht modelliert.

Nicht berücksichtigt ist weiterhin die Gasphasendiffusion durch die Poren einer dicken Elektrode. Das Modell beschreibt damit vor allem Elektroden mit einer homogenen (Mikro-) Struktur der Oberfläche.

Ein Modell, das von MITTERDORFER und Kollegen vorgestellt wurde, berücksichtigt darüber hinaus komplexe Adsorptionsvorgänge, die über Zwischenschritte verlaufen können [82, 83].

3.2.1. Simulationsergebnisse

Mit Hilfe des beschriebenen Modells wurde sowohl das stationäre als auch das transiente Verhalten der Sensoren simuliert. Da die tatsächlichen Werte der physikalischen Parameter mit großen Unsicherheiten behaftet sowie die Länge der Dreiphasengrenze nicht bekannt sind, sollen hier vor allem die qualitativen Ergebnisse diskutiert werden.

Die Lösung der Differentialgleichungen liefert zunächst die Konzentrationsprofile $\Theta(x, t)$ von adsorbiertem Sauerstoff entlang der Elektrode im zeitlichen Verlauf. In Bild 3.22 links diese Profile exemplarisch nach einem positiven Drucksprung zum Zeitpunkt $t=0$ dargestellt. Hier bezeichnet $z = x/L$ die dimensionslose Koordinate. Die Elektrode ist symmetrisch zur Mitte bei $z=0$, die Dreiphasengrenze befindet sich bei $z=1$.

Infolge der Druckänderung stellt sich auf der Referenzelektrode eine neue Gleichgewichtskonzentration ein. Damit ändert sich auch die Konzentration an der Dreiphasengrenze $\Theta(z = 1)$, da sie über die Nernst-Beziehung in Gleichung 3.6 stets eindeutig mit den Vorgängen an der Referenzelektrode verknüpft ist. Durch die kombinierten Adsorptions- und Diffusionsprozesse verschieben sich außerdem die Konzentrationen im Elektrodeninneren, das Profil ändert sich. Unter den getroffenen Annahmen bestimmt nun der Gradient an der Dreiphasengrenze die Stromdichte und damit das Sensorsignal. Im Bild kennzeichnen rote Linien einen steigenden Gradienten, und auf der rechten Seite ist die resultierende Stromdichte über der Zeit nach dem Drucksprung aufgetragen: In diesem Beispiel ergibt sich ein monoton steigendes Signal, das nach gewisser Dauer in einen stationären Zustand mündet.

Im Gegensatz zum Experiment lässt sich im Modell leicht die Temperaturdifferenz zwischen Kathode und Referenzelektrode variieren, indem bei der Bestimmung der Ratenkonstanten der Adsorption und Desorption sowie des Diffusionskoeffizienten unterschiedliche Temperaturen einge-

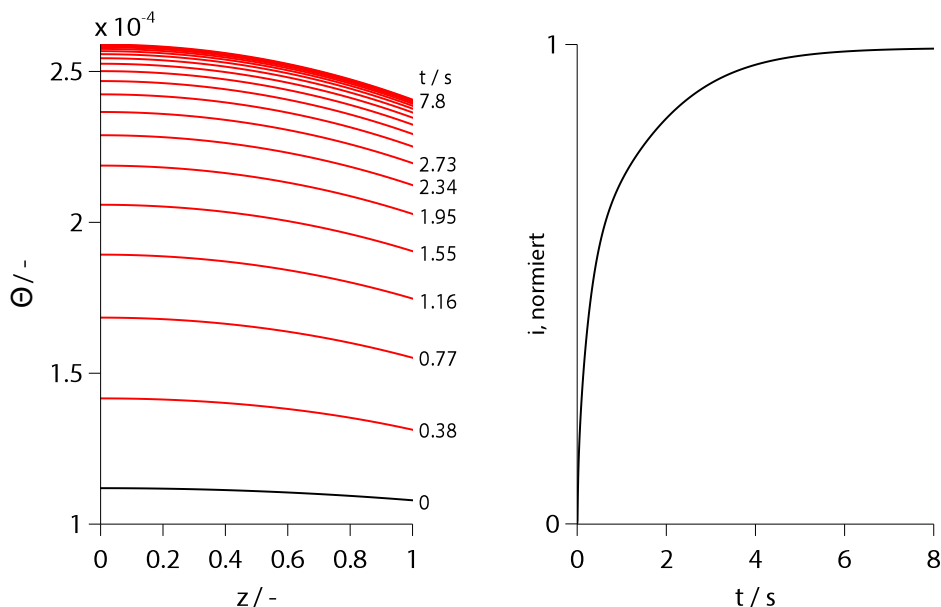


Bild 3.22. Links: Zeitlicher Verlauf der Konzentrationsprofile $\Theta(z)$ nach einem positiven Drucksprung. Elektrodenmitte bei $z=0$, Dreiphasengrenze bei $z=1$. Rote Linien kennzeichnen zunehmende Steigung. Nur jedes 50. Profil ist dargestellt. Rechts: Resultierende Stromdichte i über der Zeit. Simulationsparameter: Platinelektroden, Elektrodenlänge $30 \mu\text{m}$, $p_{\text{O}_2} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$, Elektrodentemperatur 1000 K , $\eta = 13 \text{ mV}$.

3. Elektrodenkinetik und Sensorcharakteristik

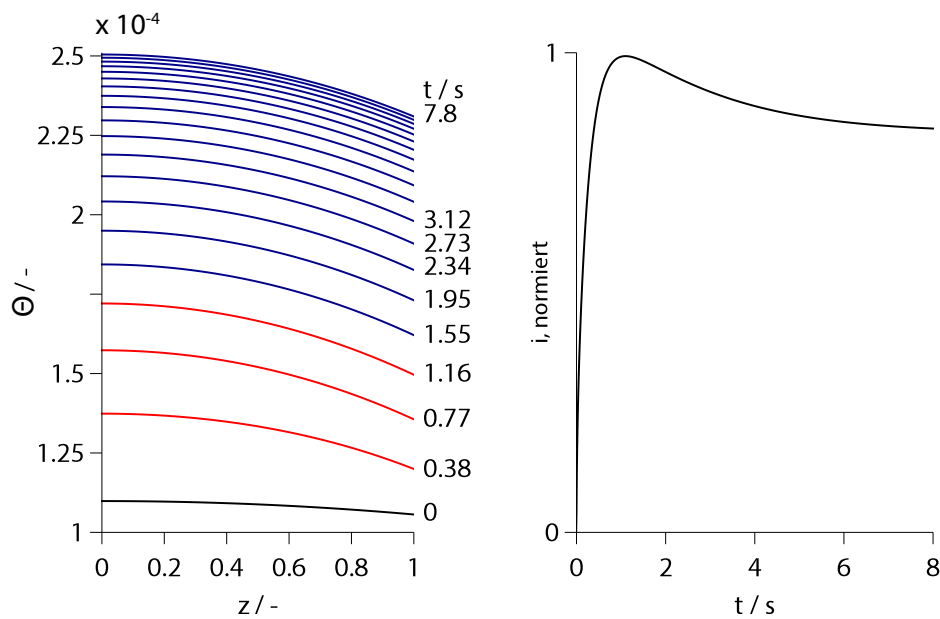


Bild 3.23. Links: Zeitlicher Verlauf der Konzentrationsprofile $\Theta(z)$ nach einem positiven Drucksprung. Elektrodenmitte bei $z=0$, Dreiphasengrenze bei $z=1$. Rote Linien kennzeichnen zunehmende Steigung, blaue eine abnehmende. Nur jedes 50. Profil ist dargestellt. Rechts: Resultierende Stromdichte i über der Zeit. Simulationsparameter: Platinelektroden, Elektrodenlänge $30 \mu\text{m}$, $p_{\text{O}_2}=1 \cdot 10^{-5}$ mbar, Kathodentemperatur 1000 K, Referenzelektrode 820 K, $\eta=13$ mV.

setzt werden. Dadurch ändert sich die zeitliche Abhängigkeit der Konzentrationsprofile und damit auch der Verlauf der Stromdichte nach einem Drucksprung. Analog zu Bild 3.22 zeigt Bild 3.23 die Simulationsergebnisse für die Konzentrationsprofile und die daraus bestimmte Änderung der Stromdichte. Die Temperatur der Kathode lag wieder bei 1000 K, die der Referenzelektrode allerdings bei nur 820 K. Unter ansonsten identischen Bedingungen erkennt man eine deutliche Änderung des Verhaltens. Im linken Teilbild zeigen jetzt blaue Linien einen abnehmenden Konzentrationsgradienten an der Dreiphasengrenze an. Entsprechend bildet der Verlauf der Stromdichte zunächst ein Maximum aus, um danach langsam abzufallen und mit der Zeit einen stationären Zustand anzunehmen. Tatsächlich ist dieses Verhalten auch im Experiment zu beobachten (vgl. Bild 3.16), wenn, wie in der Simulation, die Überspannung während des Versuchs konstant gehalten wird. Die beobachtete Temperaturdifferenz zwischen Kathode und Referenzelektrode wurde im Abschnitt 3.1.1 diskutiert.

Ein qualitativer Vergleich zwischen den transienten, experimentellen Daten aus Bild 3.16 und der Simulation eines Drucksprungs zeigt Bild 3.24. Unter Beibehaltung aller übrigen Parameter lassen sich die simulierten Signalverläufe unter Variation von η gut an die Versuchsergebnisse anpassen. Die Referenzelektrode ist mit 820 K allerdings kälter als in der Realität. Es fällt außerdem auf, dass in der Simulation deutlich niedrigere Werte für die Überspannung angesetzt werden müssen. Diese Diskrepanzen sind vermutlich auf die großen Unsicherheiten bei der Wahl der physikalischen Parameter zurückzuführen.

Den Einfluss des Temperaturunterschieds zwischen Kathode und Referenzelektrode zeigt in anderer Form nochmals Bild 3.25. Hier ist der normierte Verlauf der Stromdichte, wiederum nach positivem Drucksprung, für verschiedene Werte des Sauerstoffdrucks p_{O_2} gezeichnet. Auf der linken Seite wurde dabei für alle Elektroden eine Temperatur von 1000 K angesetzt, auf der rechten Seite wurde die Referenzelektrode dagegen mit 820 K modelliert. Der im Bild angegebene Druck

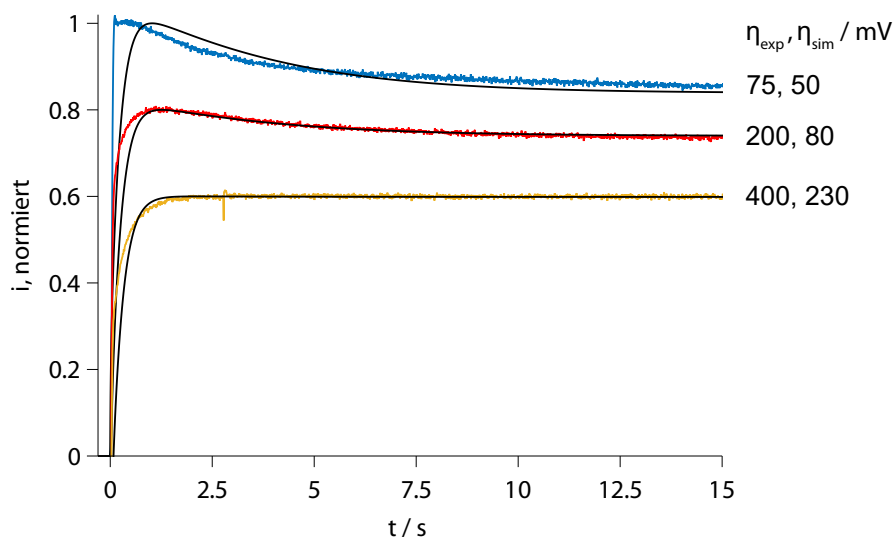


Bild 3.24. Vergleich von Experiment und simulierten Signalverläufen nach positivem Drucksprung. Die normierten Kurven der Stromdichte sind zur besseren Übersichtlichkeit gegeneinander verschoben. Parameter im Versuch: Platinelektroden, $TF=3.0$ (ca. 1000 K), Drucksprung $\Delta p_{O_2}=2 \cdot 10^{-5}$ mbar. Simulationsparameter: Platinelektroden, Elektrodenlänge $30 \mu\text{m}$, $p_{O_2}=1 \cdot 10^{-5}$ mbar, Drucksprung $\Delta p_{O_2}=4 \cdot 10^{-5}$ mbar, Kathodentemperatur 1200 K, Referenzelektrode 1025 K.

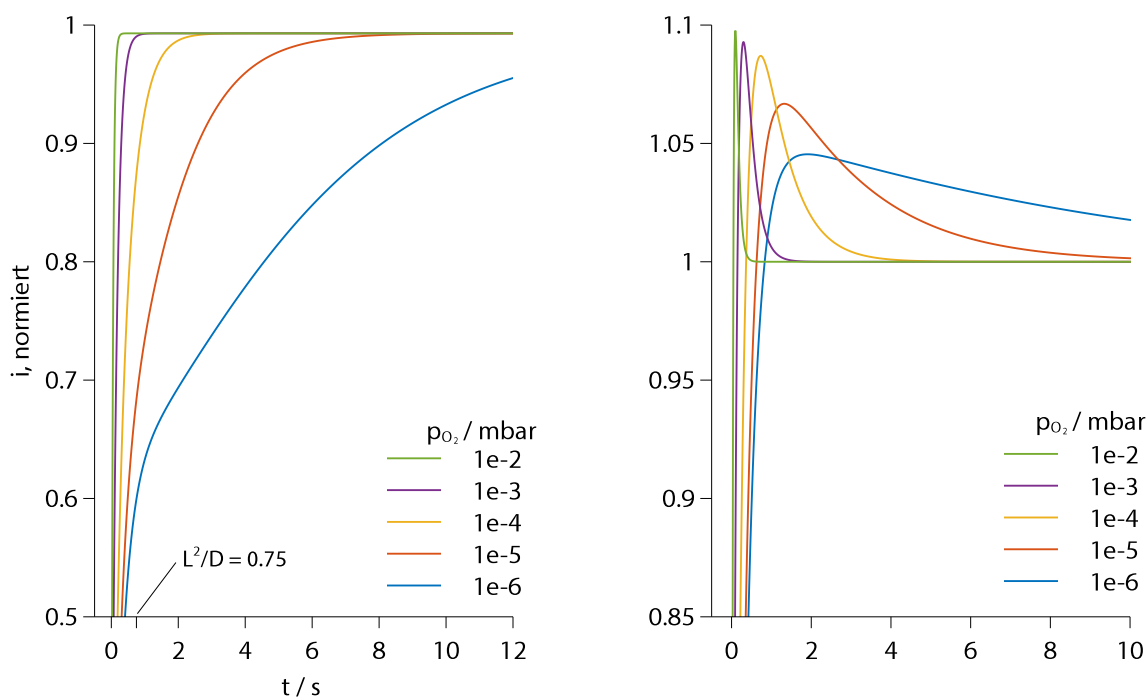


Bild 3.25. Einfluss des Sauerstoffdrucks auf das transiente Verhalten nach positivem Drucksprung, simulierter Verlauf der Stromdichte. *Links*: identische Temperatur von 1000 K auf allen Elektroden. *Rechts*: Kathode 1000 K, Referenzelektrode 820 K. Simulationsparameter: Elektrodenlänge $30 \mu\text{m}$, $\eta = 13$ mV, Druck vor Sprung $p_{O_2}=10^{-6}$ bis 10^{-2} mbar, Sprung auf $5p_{O_2}$.

3. Elektrodenkinetik und Sensorcharakteristik

herrscht dabei vor dem Sprung und ändert sich bei $t=0$ auf jeweils $5 \cdot p_{O_2}$.

Der qualitative Unterschied zwischen den beiden Modellierungen ist deutlich: Während sich bei homogener Temperatur monoton steigende Signalverläufe ergeben, bilden sich im anderen Fall nach einem schnellen, initialen Anstieg Maxima mit anschließendem Abfall aus.

Eine Druckerhöhung hat jeweils eine schnellere Reaktion zur Folge; auch bei den Verläufen mit Maximum findet die Stromdichte dann schneller zu einem Stationärwert. Im linken Bild ist am Knick in der Kurve für den niedrigsten Druck deutlich die charakteristische Zeit der Oberflächendiffusion L^2/D ablesbar.

Der Einfluss dieses Werts zeigt sich ebenfalls in Bild 3.26: Hier ist die transiente Reaktion unter Variation der halben Elektrodenlänge bei homogener Temperaturverteilung dargestellt, auf der linken Seite für eine Überspannung von 20 mV. Für sehr kleine Längen zeigt sich initial ein schneller Anstieg der Stromdichte, die dann nach der jeweiligen charakteristischen Zeit mit einem Knick in einen allmählich steigenden Teil übergeht. Über alle Längen hinweg existiert eine Art Hüllkurve für diesen Abschnitt des Verlaufs. Der Wert von L^2/D markiert den Zeitpunkt, an dem nicht mehr die Oberflächendiffusion, sondern die Adsorptions-/Desorptionsreaktion die transiente Reaktion bestimmt.

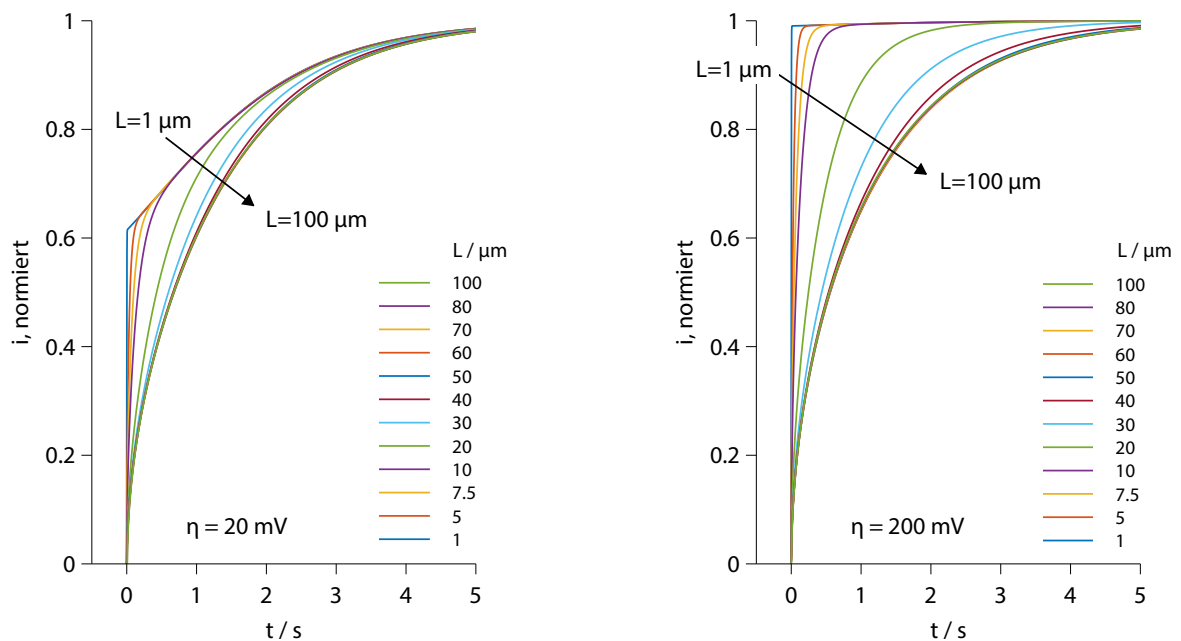


Bild 3.26. Einfluss der Elektrodenbreite auf das transiente Verhalten nach positivem Drucksprung, simulierter Verlauf der Stromdichte. Links: $\eta=20$ mV Rechts: $\eta=200$ mV. Simulationsparameter: $T = 1000$ K, homogene Temperaturverteilung, Druck vor Sprung $p_{O_2}=10^{-5}$ mbar, Sprung auf $5 \cdot p_{O_2}$.

Auf der rechten Seite des Bilds ist ein derartiger Knick nicht zu erkennen. Die Simulationen wurden hier mit $\eta=200$ mV durchgeführt. Für sinkende Elektrodenlängen sinken auch die Reaktionszeiten, der Verlauf wird immer kantiger, ohne in eine Hüllkurve einzumünden. Die Begründung für dieses unterschiedliche Verhalten liefert die Untersuchung der zeitlichen Änderung der Konzentrationsprofile auf der Kathode, die in Bild 3.27 eingezeichnet sind. Die linke Seite zeigt wiederum die Ergebnisse für $\eta=20$ mV, die rechte für $\eta=200$ mV. Der Anstieg von Θ an der Dreiphasengrenze bei $z=1$ ist dabei über die Nernst-Beziehung direkt mit der steigenden Bedeckung der Referenzelektrode infolge des Drucksprungs verknüpft. Durch die geringe Länge der Elektrode liegt die Kon-

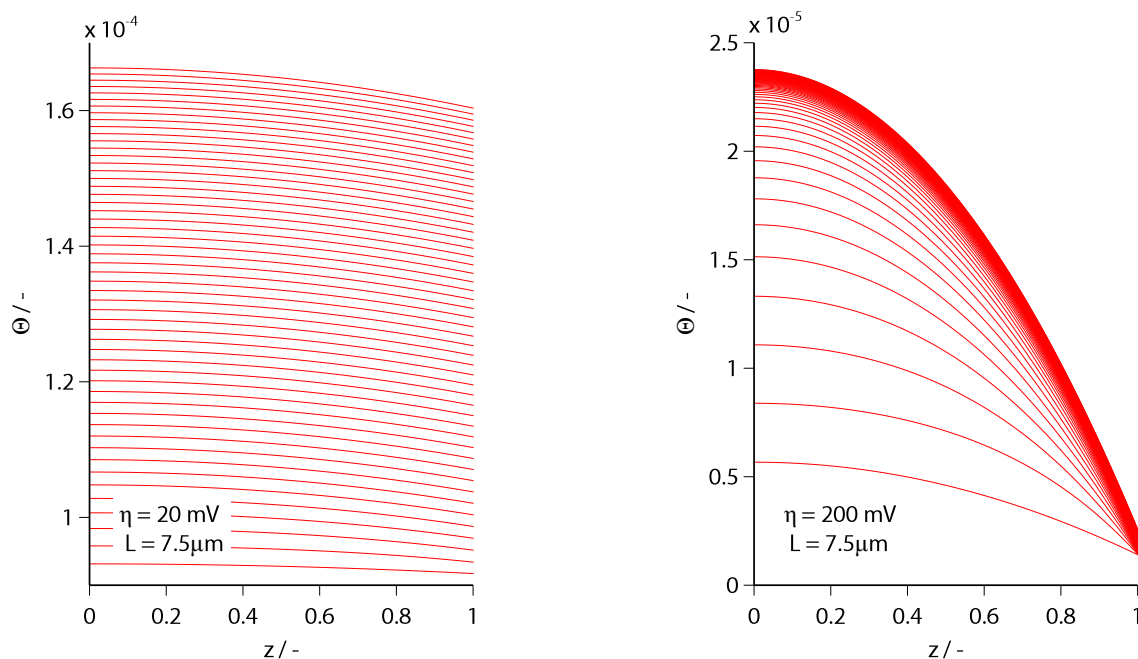


Bild 3.27. Zeitliche Änderung der Konzentrationsprofile im Bereich $0 \text{ s} < t < 4 \text{ s}$. Simulationsparameter: $T = 1000 \text{ K}$, homogene Temperaturverteilung, Druck vor Sprung $p_{\text{O}_2} = 10^{-5} \text{ mbar}$, Sprung auf $5p_{\text{O}_2}$, halbe Elektrodenlänge $L = 7.5 \mu\text{m}$.

zentration in der Mitte ($z=0$) für die höhere Überspannung deutlich unter dem Gleichgewichtswert. Das langsame Einstellen der neuen Gleichgewichtskonzentration auf der Referenzelektrode fällt hier gegenüber der schnellen, starken Änderung auf der schwach bedeckten Kathode nicht ins Gewicht. Als wichtiges Resultat kann an dieser Stelle festgehalten werden: Im Rahmen der Grenzen, die durch die Adsorptions-/Desorptionsreaktion gesetzt sind, lässt sich die transiente Reaktion durch Verkürzung der Elektrodenlänge deutlich beschleunigen.

Die Simulationsergebnisse lassen sich nun analog zu den experimentellen Daten hinsichtlich der Ansprechzeit auswerten. Die Abhängigkeit des t_b -Werts von der Überspannung ist in Bild 3.28 dargestellt. Dabei wurden Rechnungen mit jeweils positivem Drucksprung sowohl für eine homogene Temperaturverteilung (gestrichelte Linie) als auch für eine Temperaturdifferenz zwischen Kathode und Referenzelektrode (durchgezogene Kurve) durchgeführt. In letzterem Fall zeigt sich ein Minimum um 170 mV, bei identischer Elektrodentemperatur sinkt die Ansprechzeit monoton mit steigendem η . In beiden Simulationen ändert sich der Wert von t_b ab ca. 400 mV mit weiterer Erhöhung der Überspannung nicht mehr.

Das Absinken der Ansprechzeit mit steigendem η ist in Übereinstimmung mit den Messdaten in Bild 3.18. Nach Erreichen des Plateaus steigt im Versuch die Ansprechzeit bei weiterer Erhöhung der Überspannung wieder an. Der dabei zugrundeliegende Mechanismus beruht auf der elektronischen Leitfähigkeit des Elektrolyten und ist, wie bereits diskutiert, im Modell nicht implementiert.

3. Elektrodenkinetik und Sensorcharakteristik

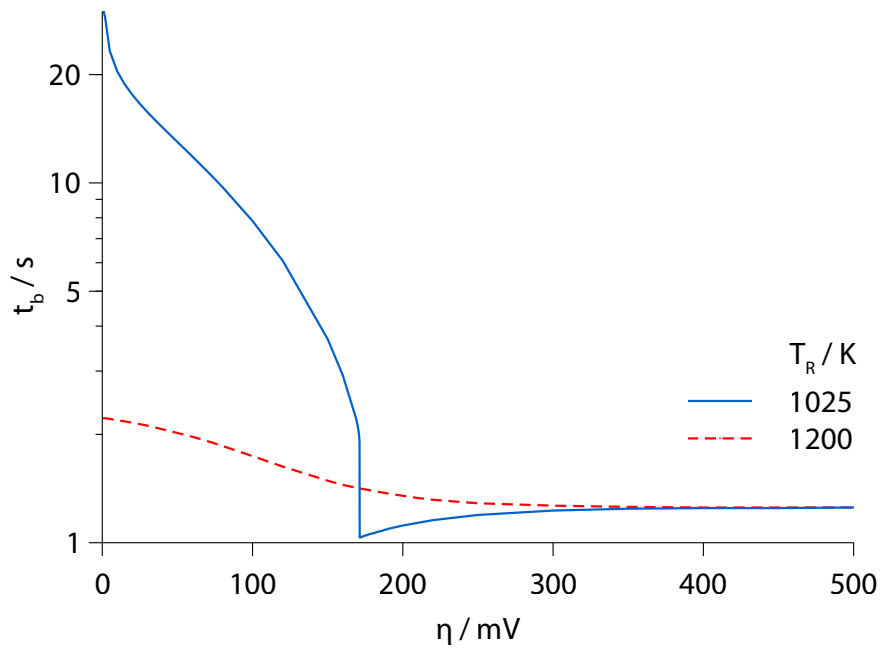


Bild 3.28. Einfluss der Überspannung auf die Reaktionszeit t_b , definiert über ein 0.5%-Toleranzband. Gestrichelte Linie: Verlauf bei homogener Temperaturverteilung mit 1200 K. Durchgezogene Linie: Referenzelektrode mit nur 1025 K. Jeweils halb-logarithmische Auftragung. Simulationsparameter: Elektrodenlänge $30 \mu\text{m}$, $p_{\text{O}_2} = 1 \cdot 10^{-5}$ mbar, Drucksprung $\Delta p_{\text{O}_2} = 4 \cdot 10^{-5}$ mbar.

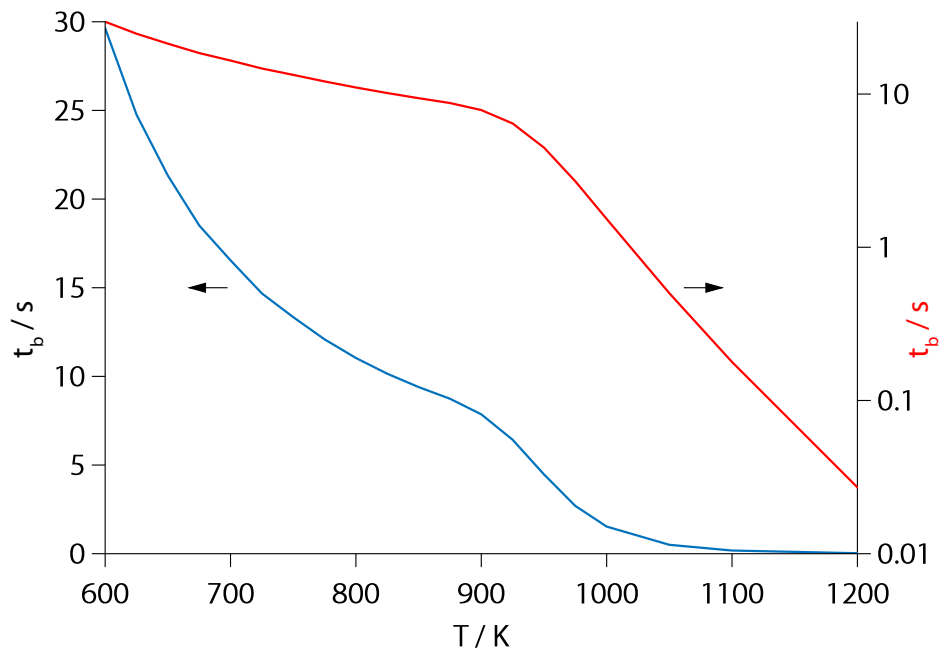


Bild 3.29. Einfluss der Sensortemperatur (homogene Verteilung) auf die Reaktionszeit t_b , definiert über ein 0.5%-Toleranzband, in halb-logarithmischer Auftragung. Zur besseren Übersicht sind dieselben Daten auf einer linearen Skala (linke Achse) und einer logarithmischen (rechte Achse) eingetragen. Simulationsparameter: Elektrodenlänge $30 \mu\text{m}$, $\eta = 300$ mV, $p_{\text{O}_2} = 1 \cdot 10^{-5}$ mbar, Drucksprung $\Delta p_{\text{O}_2} = 4 \cdot 10^{-5}$ mbar.

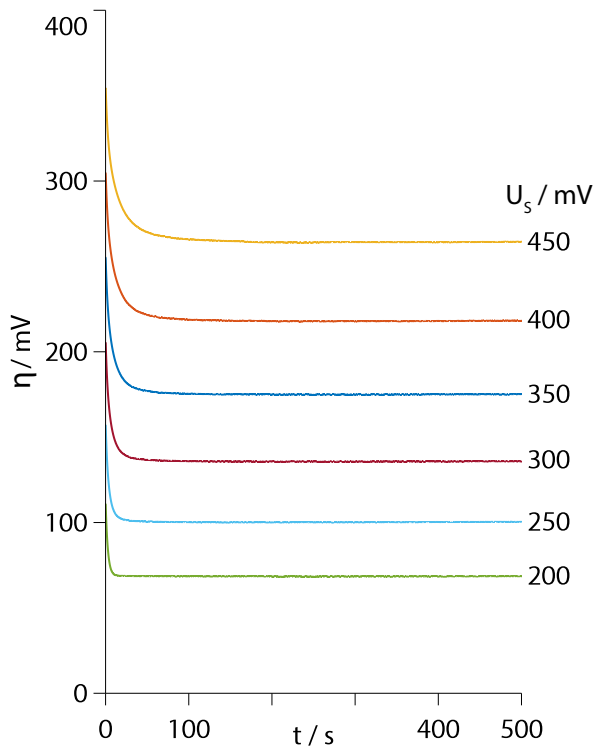


Bild 3.30. Experimentell ermittelter zeitlicher Verlauf von η nach positivem Drucksprung bei festem U_s .

Die Abhängigkeit der Reaktionszeit t_b von der Sensortemperatur zeigt Bild 3.29. Bei der gewählten Überspannung von 300 mV sind die Ansprechzeiten für homogene und inhomogene Temperaturverteilung identisch und sinken mit steigender Temperatur ab. Zur besseren Übersicht sind im Bild dieselben Daten sowohl auf einer linearen als auch auf einer logarithmischen Skala eingetragen. Es zeigen sich dabei deutlich zwei Abschnitte, die im log-Plot einen annähernd linearen Verlauf aufweisen, der jenseits von ca. 900 K deutlich steiler ist. Ursache für diese Zweiteilung ist vermutlich die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten bzw. der Ratenkonstanten der Adsorptions-/Desorptionsreaktion. Derselbe tendenzielle Einfluss der Temperatur auf die Reaktionszeit wurde auch im Experiment gefunden (vgl. Bild 3.19). Der dramatischere Anstieg in Richtung niedriger Temperatur liegt möglicherweise an der dann verringerten ionischen Leitfähigkeit des Elektrolyten, die in der Simulation nicht modelliert ist.

Der Fall einer fest angelegten Spannung U_s , der im Experiment untersucht wurde, kann mit diesem Modell nicht nachgebildet werden; hier fehlt die Randbedingung einer konstanten Überspannung η , die Konzentration an der Dreiphasengrenze ist damit unbekannt. Dennoch liefert es eine mögliche Erklärung für die langsamere Reaktion bei festem U_s . In Bild 3.30 ist der zeitliche Verlauf der gemessenen Überspannung nach einem positivem Drucksprung dargestellt. Der Wert von U_s blieb dabei konstant auf den im Bild eingetragenen Werten, die korrespondierenden Verläufe des Sensorsignals wurden in Bild 3.14 gezeigt. Nach der Druckerhöhung sinkt η deutlich ab; damit verbunden ist ein Anstieg der Konzentration an der Dreiphasengrenze, der wesentlich stärker ausfällt, als in Bild 3.27 für konstante Überspannung dargestellt. Insgesamt ist hier der Einfluss der langsameren Adsorptions-/Desorptionsreaktion stärker, die Ansprechzeit wird erhöht. Ergebnisse für die stationären Stromdichten in Abhängigkeit von den Betriebsparametern zeigt exemplarisch Bild 3.31. Auf der linken Seite sind die simulierten Werte für drei unterschiedliche Temperaturen bei jeweils identischem Sauerstoffpartialdruck eingezeichnet; im rechten Teil sind dagegen Kurven für unterschiedliche Drücke bei jeweils identischer Temperatur dargestellt. Die simulierten Verläufe lassen sich qualitativ gut mit den experimentellen Daten der Platinelektroden in Bild 3.5 und 3.6 vergleichen: Nach zunächst steilem Anstieg flacht die Kurve ab und bildet ein Plateau. Bei Erreichen dieser Grenzstromdichte ist die Konzentration an der Dreiphasengrenze auf sehr niedrige Werte nahe Null gefallen, der Gradient ändert sich mit weiter steigender Spannung nicht mehr. Die Grenzstromdichte sinkt mit fallender Temperatur (linkes Bild) und bei verringertem Druck (rechtes Bild) deutlich ab. Im Experiment schließt sich an das Plateau ein steiler Signalanstieg an; die zugrundeliegenden Mechanismen, die auf der elektronischen Leitfähigkeit des Elektrolyten beruhen, werden durch das vorgestellte Modell nicht berücksichtigt.

3. Elektrodenkinetik und Sensorcharakteristik

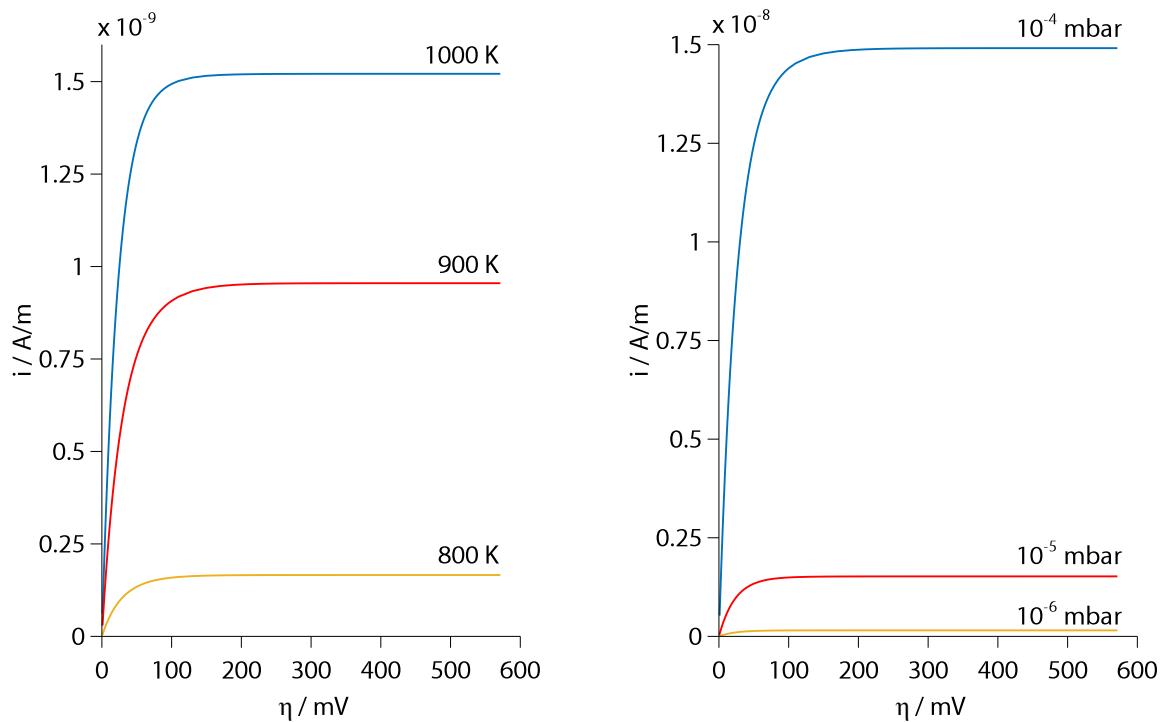


Bild 3.31. Stationäre Stromdichten bei verschiedenen Bedingungen. *Links:* Abhängigkeit des simulierten Signals von der Überspannung η bei verschiedenen Temperaturen und $p_{\text{O}_2} = 1 \cdot 10^{-5}$ mbar. *Rechts:* Abhängigkeit des simulierten Signals von der Überspannung η bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken und $T=1000$ K. Simulationsparameter: Platinelektroden, homogene Temperatur, Elektrodenlänge $30 \mu\text{m}$.

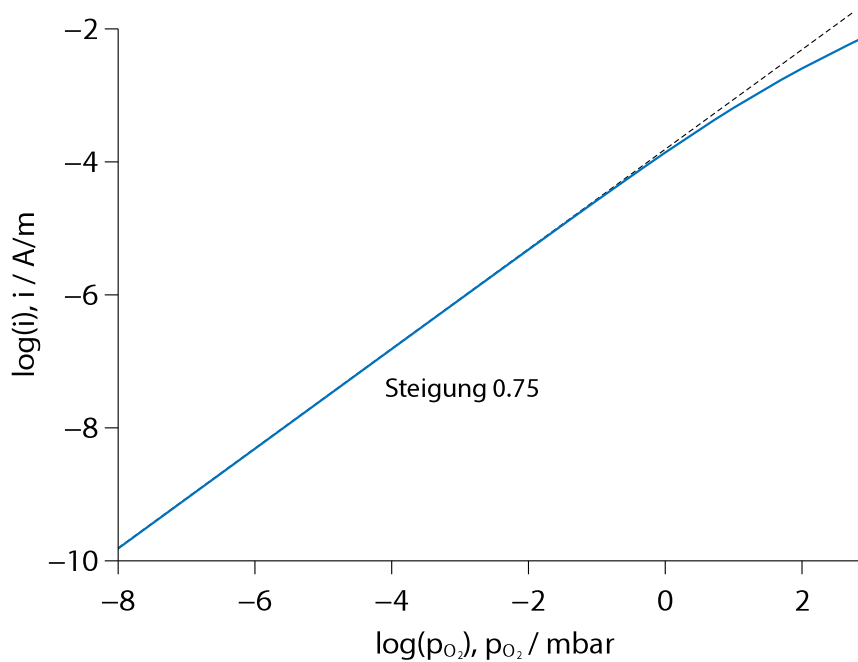


Bild 3.32. Abhängigkeit der stationären Stromdichte vom Sauerstoffpartialdruck in doppelt-logarithmischer Auftragung. Die Überspannung η lag in der Simulation mit 300 mV im Bereich des Plateaus. Simulationsparameter: Elektrodenlänge $30 \mu\text{m}$, homogene Temperaturverteilung, 1000 K .

Durch die Simulation der Stromdichten in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck bei ansonsten gleichbleibenden Parametern erhält man schließlich eine Kalibrierkurve des Modellsensors, die in Bild 3.32 gezeichnet ist. In doppelt-logarithmischer Auftragung ergibt sich eine Gerade mit der Steigung 0,75, die in Richtung hoher Drücke abflacht. Die Überspannung lag in der Simulation mit 300 mV im Bereich des i - η -Plateaus, die Stromdichte ist somit als Grenzstromdichte i_{lim} zu betrachten. Die gefundene Proportionalität $i_{\text{lim}} \propto p_{\text{O}_2}^{3/4}$ wird von MITTERDORFER und Kollegen einer Co-Limitierung der Sensorreaktion durch den Adsorptionsprozess und die Oberflächendiffusion zugeschrieben [66]. Die Abflachung im Bereich hoher Drücke ist auf den steigenden Bedeckungsgrad der Elektrode und die damit verringerte Adsorptionswahrscheinlichkeit von Sauerstoff zurückzuführen [49, 54].

3.2.2. Erkenntnisse für schnelle Sensoren

Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen und der numerischen Simulationen sollen nun dazu verwendet werden, geeignete Betriebsparameter für eine möglichst schnelle Reaktion der Sensoren auf Druckänderungen abzuleiten. Weiterhin führen die Erkenntnisse aus den diskutierten Analysen zu Vorschlägen für Modifikationen des Sensorlayouts, um die Ansprechzeiten in kommenden Entwicklungen zu verringern. Diese Erkenntnisse gelten zunächst für Sensoren mit Platinelektroden zur Messung von molekularem Sauerstoff. Für Goldelektroden und ihre Reaktion liegen wesentlich weniger Mess- und Literaturdaten vor, der geschwindigkeitsbestimmende Schritt kann nicht eindeutig definiert werden. Sollte sich in zukünftigen Untersuchungen herausbilden, dass die Begrenzung durch die Ad-/Desorption sowie durch die Oberflächendiffusion zumindest anteilig auch das Signal eines Goldsensors in atomarem Sauerstoff bestimmt, dann könnten die beschriebenen Modifikationen auch für dieses System zu schnelleren Reaktionen führen. Erste Hinweise geben die Messungen mit einem Prototypen, die kurz in Abschnitt 5.4 beschrieben sind.

Betriebsweise/Spannung

Das druckabhängige Messsignal ist in allen diskutierten Fällen der elektrische Strom, der aufgrund einer zwischen Kathode und Anode angelegten Spannung U_S im äußeren Stromkreis des Sensors fließt. Es sind dabei zwei Betriebsweisen zu unterscheiden: Im einen Fall ist die Spannung U_S auf einen festen Wert eingestellt, im anderen wird durch einen Potentiostat so geregelt, dass die Überspannung η konstant bleibt. Die experimentell ermittelten Ansprechzeiten sind, jeweils für Platinelektroden in O_2 , für den ersten Fall in Bild 3.15, für letzteren in Bild 3.18 zusammengefasst.

Bei festem U_S liegen die geringsten Ansprechzeiten bei sehr niedrigen Spannungen, bei geregelten Elektroden dagegen am Beginn des Plateaubereichs im I - η -Diagramm. Aufgrund der qualitativ unterschiedlichen transienten Signalverläufe ist ein Vergleich nur auf Grundlage der t_b -Werte sinnvoll, die über ein Toleranzband definiert sind. Hier liegen die Ergebnisse im Fall eines festen U_S deutlich über den Ansprechzeiten der geregelten Sensoren. Weiterhin ist das Stromniveau und damit auch das Signal-Rausch-Verhältnis im geregelten Fall mit höheren Spannungen deutlich besser. **Die Sensoren sollten daher mittels Potentiostat betrieben werden. Der Sollwert der Überspannung η liegt dabei am Beginn des Plateaubereichs.** Mit dem Druck verschiebt sich allerdings auch der Beginn des Plateaus und damit der hinsichtlich der Ansprechzeit optimale η -Wert. Das transiente Verhalten lässt sich damit genau genommen nur für ein Druckniveau optimieren.

Für Goldelektroden in atomarem Sauerstoff liegen nur Daten von Versuchen mit festem U_S vor, siehe Bild 3.9. Aufgrund des vergleichbaren Verhaltens zur Kombination Platin/ O_2 ist

3. Elektrodenkinetik und Sensorcharakteristik

davon auszugehen, dass auch zur Messung von atomarem Sauerstoff der geregelte Betrieb vorzuziehen ist.

Temperatur

Der Einfluss der Temperatur auf die Ansprechzeit wurde sowohl experimentell als auch in der Simulation untersucht. Die Versuchsdaten wurden in geregeltem Betrieb bei einem η -Wert am Beginn des Plateaubereichs erhoben und sind in Bild 3.19 dargestellt. Die Simulationsergebnisse zeigt Bild 3.29. Übereinstimmend sinken die Reaktionszeiten bei Temperaturerhöhung deutlich ab. **Eine hohe Temperatur begünstigt daher ein schnelles Sensorverhalten.**

Die Simulationen ergeben für den Fall einer inhomogenen Temperaturverteilung, mit kälterer Referenzelektrode, ein schmales Minimum mit kurzen Ansprechzeiten bei geringen Spannungen. Dieser Einfluss eines Temperaturgradienten muss allerdings experimentell weiter untersucht werden. Für die selektive Messung von atomarem Sauerstoff mit Goldelektroden ist zu bedenken, dass hohe Temperaturen unter Umständen die Adsorption von O_2 auf Gold begünstigen [42] und damit die Selektivität reduzieren könnte.

Elektrodenbeschaffenheit

In der Simulation konnte im eindimensionalen Fall die Auswirkung einer Änderung der Elektrodenbreite betrachtet werden, die Ergebnisse sind in Bild 3.26 gezeichnet. Bei höheren Überspannungen im Bereich des Plateaus zeigte sich ein deutlich schnelleres transientes Verhalten, wenn die Breite reduziert wurde. Diese Breite repräsentiert die maximale Länge eines Diffusionspfads auf einer realen Elektrode, hin zur Dreiphasengrenze. **Die Länge der Diffusionspfade sollte somit klein sein.** Entscheidend für das Ansprechverhalten ist dabei jedoch nur indirekt diejenige Zeit, die ein einzelnes adsorbiertes Teilchen für die Diffusion hin zum Reaktionsort benötigt. Nach einer Druckänderung ist die Dauer bis zum Einstellen eines neuen stationären Konzentrationsgradienten von Bedeutung. Die Elektroden sollten als sehr dünne, poröse Schichten ausgeführt sein, auf denen die Wege zur Dreiphasengrenze überall sehr kurz sind.

In der analytischen Chemie werden mikroskopisch kleine Elektroden, sogenannte Ultra-Mikro-Elektroden, eingesetzt, die eine Reihe von Vorteilen aufweisen [28, 84]. Durch die starke Krümmung der Grenzlinie findet im Gegensatz zu großflächigen Elektroden keine planare, sondern eine konvergente Diffusion statt. Da sich die Konzentrationsprofile nach Spannungsänderungen wesentlich schneller neu einstellen, können beispielsweise voltammetrische Untersuchungen mit sehr hohen Scan-Geschwindigkeiten durchgeführt werden. Es wäre interessant, die Auswirkungen von derart stark konvex gekrümmten Dreiphasengrenzen auf das Verhalten eines Sauerstoffsensors zu untersuchen. Mikroskopisch kleine Elektroden sind hier aufgrund der äußerst kleinen Ströme allerdings nicht zweckmäßig; eine Analogie könnte stattdessen eine hohe Zahl von fein verteilten, extrem kleinen Poren in einer Dünnschicht-Elektrode darstellen. Eine Möglichkeit zur technischen Umsetzung der dünnen Schichten bietet beispielsweise das reaktive Co-Sputtern von Platin und YSZ [23]. Dadurch entsteht ein gemischt elektronisch-ionischer Leiter mit Korngrößen im Nanometerbereich, bei dem sich die Dreiphasengrenze über die gesamte Elektrodenfläche erstreckt. Raum für weitere Untersuchungen bietet hier das Co-Sputtern von Gold und YSZ oder die nachträgliche Vergoldung der Pt-YSZ-Strukturen.

4. Kalibrierung für atomaren Sauerstoff

Ziel einer Kalibrierung ist die eindeutige Zuordnung der Sensorsignale zur Messgröße. Bei der Kalibrierung für atomaren Sauerstoff stellen sich dabei zwei grundsätzliche Herausforderungen. Zum einen muss der atomare Sauerstoff reproduzierbar in ausreichenden, dosierbaren Konzentrationen im Labor hergestellt werden. Zum anderen ist seine quantitative Messung durch ein Referenzmessgerät, auf dessen Basis die Kalibrierkurven erstellt werden, keineswegs trivial; auch ein Massenspektrometer (siehe Abschnitt 2.8), das routinemäßig zur genauen quantitativen Bestimmung von Gaskonzentrationen verwendet wird, muss im Fall von atomarem Sauerstoff unter nicht-Standardbedingungen betrieben und wiederum speziell kalibriert werden.

Die hier beschriebene Kalibriermethode ist eine Weiterentwicklung des Verfahrens, das von FÖRSTNER und SCHMIEL verwendet wurde [17, 18]. In groben Zügen erläutert wurde dort der atomare Sauerstoff durch ein Mikrowellenplasma in einer Glasröhre erzeugt und durch eine kleine Öffnung in eine Hochvakuumkammer expandiert. In dem dadurch entstehenden Molekularstrahl konnten dann die Sensoren oder ein Massenspektrometer zur Referenzmessung positioniert werden. Massenspektrometer bestimmen die Teilchendichte, nicht aber den relevanten Teilchenfluss des atomaren Sauerstoffs, der dann aus dem gemessenen Dissoziationsgrad $n_{\text{O}}/n_{\text{O}_2}$ und dem Gesamt-Teilchenfluss berechnet werden musste. Letzterer wurde bei ausgeschalteter Plasmaquelle, d.h. in einem reinen O_2 -Strahl, mittels eines kalibrierten Platin-Sensors bestimmt. Die erforderliche Variation der O-Partialdrücke konnte durch Veränderung des axialen Abstands zwischen der Austrittsöffnung und den Messinstrumenten realisiert werden.

Bei dieser Methode sind folgende Punkte problematisch:

- Die Sensoren und das Massenspektrometer können nicht gleichzeitig eingesetzt werden. Stattdessen muss zum Wechsel des Instruments die Vakuumkammer geöffnet und neu evakuiert werden. Die Messung mittels Sensor und die Referenzmessung finden somit in unterschiedlichen Messreihen statt. Auch wenn sich durch sehr sorgfältiges Arbeiten und exakt wiederholte Abläufe die Reproduzierbarkeit der Bedingungen erhöhen lässt, bleibt die Unsicherheit darüber bestehen, ob in beiden Messungen tatsächlich gleiche Verhältnisse herrschen. Die Konzentration an atomarem Sauerstoff reagiert beispielsweise empfindlich auf die Einstellungen des Mikrowellenresonators, die zum Zünden des Plasmas aber oft in größeren Amplituden variiert werden müssen.
- Der Gesamt-Teilchenfluss ist nur näherungsweise bestimmbar. Die Messung über einen weiteren Festelektrolytsensor im reinen O_2 -Strahl vernachlässigt die Auswirkung des Plasmas auf den Massenstrom im Molekularstrahl. Die hohe Temperatur der Teilchen im Plasma und die deutlich erhöhte Wandtemperatur der Öffnung zum Hochvakuum haben hier allerdings einen großen Einfluss, wie später beschriebene numerische Simulationen und experimentelle Daten zeigen.
- Der mittels Massenspektrometer bestimmte Dissoziationsgrad in Form des Quotienten der statischen Teilchendichten $n_{\text{O}}/n_{\text{O}_2}$ berücksichtigt nicht, dass molekularer und atomarer Sau-

4. Kalibrierung für atomaren Sauerstoff

erstoff aufgrund ihrer unterschiedlichen Masse auch unterschiedliche Teilchengeschwindigkeiten besitzen. Die Geschwindigkeit beeinflusst allerdings die Teilchenstromdichte auf die Elektrodenoberfläche, die effektiv vom Sensor gemessen wird.

Zur Vermeidung dieser Schwierigkeiten wurde die Kalibriermethode modifiziert. Die Variation der Partialdrücke von atomarem Sauerstoff erfolgt nicht mehr durch axiale, sondern durch radiale Verschiebung der Instrumente. Sowohl die Sensoren als auch das Massenspektrometer können dadurch in derselben Messreihe verwendet werden. Der Gesamtmassenstrom des Molekularstrahls in der Größenordnung von wenigen $\mu\text{g/s}$ wird durch ein sogenanntes *Bubble Flowmeter* direkt gemessen und ist Grundlage für die Bestimmung der absoluten Teilchenflüsse im Strahl.

Die folgenden Abschnitte beschreiben zunächst die grundlegenden Elemente der Kalibrierung, bevor anschließend die Methode und der verwendete Aufbau im Detail beschrieben werden.

Wie in Abschnitt 2.7 erläutert, war die Haftung der siebgedruckten Elektroden aus Gold auf der Keramik sehr schlecht, so dass für den Flug stattdessen vergoldete Platinelektroden eingesetzt wurden. Sie sind im weiteren Verlauf synonym als Goldelektroden bezeichnet.

4.1. Kalibrierung des Massenspektrometers

Ein Massenspektrometer wird vom Hersteller in der Regel kalibriert ausgeliefert und gibt die Messergebnisse direkt als Partialdruck aus. Diese Kalibrierung ist allerdings nur bei Betrieb mit Standardparametern gültig und in der Regel auf ein Referenzgas, beispielsweise Stickstoff, bezogen. Für andere Gase müssen zur absoluten Auswertung die unterschiedlichen Wirkungsquerschnitte der Ionisierung in der Ionenquelle berücksichtigt werden. Zur quantitativen Bestimmung der Konzentration von atomarem Sauerstoff sollte, wie in Abschnitt 2.8 ausgeführt, eine sehr geringe Elektronenenergie gewählt werden, um die dissoziative Ionisierung von O_2 zu unterdrücken. Für diese Einstellungen muss das Spektrometer neu kalibriert werden.

Im Fall von O_2 oder auch N_2 ist diese Kalibrierung vergleichsweise einfach. In einer ausgeheizten Vakuumkammer mit möglichst geringem Hintergrundsdruck wird der Druck durch Einlass des Testgases variiert und die Spektrometersignale gegen ein Gesamtdruckmessgerät vermessen. In dieser Arbeit stand dafür ein hochpräzises und gasartunabhängiges Instrument zur Verfügung (MKS Baratron 690A), das nach Herstellerangaben bis 10^{-5} mbar betrieben werden kann. Für tiefere Drücke wurde eine Kaltkathoden-Messröhre (Pfeiffer FullRange PKR251) eingesetzt, deren Kennlinien im oberen Druckbereich mit dem präziseren Instrument abgeglichen wurden.

Die Kalibrierung für atomaren Sauerstoff erfordert aufgrund dessen hoher Reaktivität ein aufwendigeres Verfahren.

Wie schon in Abschnitt 2.8 beschrieben, kann das Signal S eines Massenspektrometers als Funktion stoffabhängiger Größen und verschiedener Geräteparameter ausgedrückt werden als

$$S = n_i \sigma_i I_e \alpha \quad (4.1)$$

Diese Form entspricht Gleichung 2.72 mit der Teilchendichte n_i der jeweiligen Spezies i , dem Ionisationsquerschnitt σ_i und dem Elektronenstrom I_e . In α sind hier alle geräteabhängigen Größen zusammengefasst:

$$\alpha(m) = \beta l T_i(m) \Theta_D(m) \quad (4.2)$$

Darin steht β für die Extraktionseffizienz der Ionen aus der Quelle, l für die Länge des Ionisationsraums, T_i für die Transmissionseffizienz des Massenfilters und Θ_D für die Sensitivität des Detektors. Die beiden letzten Parameter und damit auch der Wert von α sind von der jeweiligen Teilchenmasse abhängig, genauer vom Masse/Ladungsverhältnis. Die meisten dieser Größen, vor

allem die geräteabhängigen, sind nicht ausreichend genau bekannt, um Gleichung 4.1 direkt auf atomaren Sauerstoff anzuwenden. Stattdessen lassen sich diese unbekannt Parameter durch eine Referenzmessung eliminieren. Man nutzt dabei aus, dass T_i sowie Θ_D lediglich von der Masse, aber nicht von der Art des Teilchens abhängen [65]. Ein einfach zu handhabendes Gas, das mit atomarem Sauerstoff die Massenzahl 16 teilt, ist Methan (CH_4). Für diese beiden Stoffe schreibt sich Gleichung 4.1 als

$$S_{\text{CH}_4} = n_{\text{CH}_4} \cdot \sigma_{\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_4^+} I_e \alpha_{m=16} \quad (4.3)$$

$$S_{\text{O}} = n_{\text{O}} \cdot \sigma_{\text{O} \rightarrow \text{O}^+} I_e \alpha_{m=16} \quad (4.4)$$

Der Messwert für S_{CH_4} wird bei bekannter Teilchendichte n_{CH_4} aufgenommen und dabei derselbe Elektronenstrom sowie dieselbe Elektronenenergie wie für die Messung von atomarem Sauerstoff verwendet. Durch Division dieser beiden Gleichungen werden I_e sowie der Geräteparameter α eliminiert und die Methan-spezifischen Größen lassen sich in einer Variablen γ zusammenfassen:

$$\gamma = \frac{S_{\text{CH}_4}}{n_{\text{CH}_4} \cdot \sigma_{\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_4^+}} \quad (4.5)$$

Der Wert von γ kann nun einmalig in einer Referenzmessung bestimmt werden und die Teilchendichte von atomarem Sauerstoff errechnet sich aus dem Signal des Spektrometers durch

$$n_{\text{O}} = \frac{S_{\text{O}}}{\gamma \sigma_{\text{O} \rightarrow \text{O}^+}} \quad (4.6)$$

Es sei angemerkt, dass anstatt der Verwendung von Methan auch grundsätzlich die dissoziative Ionisationsreaktion $\text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{O}$ als Referenzmessung gemäß Gleichung 4.3 denkbar ist. Allerdings kann gezeigt werden, dass die Extraktionseffizienz dieser Dissoziationsprodukte aus der Ionenquelle um bis zu einem Faktor von 50 gegenüber den direkt ionisierten Sauerstoffatomen reduziert ist [64]. Diese Methode führt daher zu einer Überschätzung von n_{O} .

Für die Messung von n_{O} wurde in dieser Arbeit eine Elektronenenergie von 16 eV verwendet. Dieser Wert liegt unter dem Auftrittspotential der dissoziativen Ionisierung von O_2 und in der Literatur findet sich ein direkter Wert für den Ionisationsquerschnitt $\sigma_{\text{O} \rightarrow \text{O}^+}$. Für 16 eV beträgt er $0.163 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ [60]. Der entsprechende Wert für Methan $\sigma_{\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_4^+}$ wurde zu $0.326 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ bestimmt [85]. Bild 4.1 zeigt Ergebnisse der Kalibrierkurven des Massenspektrometers für molekularen Sauerstoff und Methan. Die Elektronenenergie der Ionenquelle war dabei, wie in Abschnitt 2.8 beschrieben, anhand des Auftrittspotentials von Argon kalibriert. Aus der Methan-Kurve wurde der Wert für

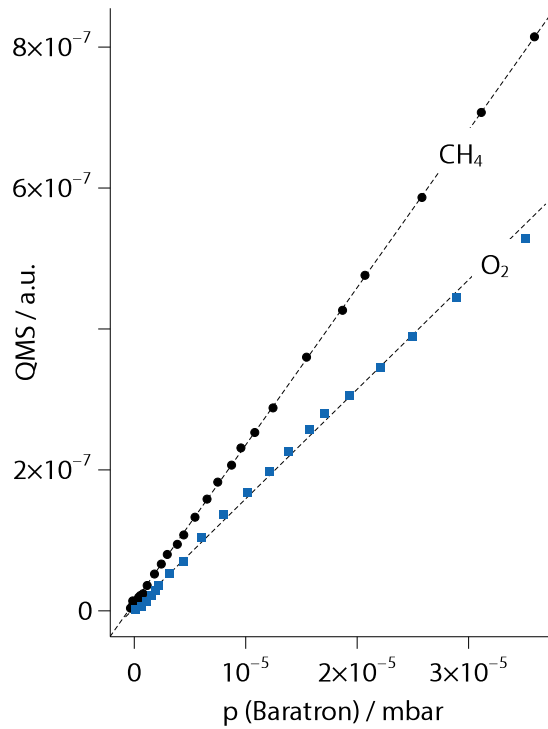


Bild 4.1. Kalibrierkurven des Massenspektrometers für Methan und molekularen Sauerstoff, gemessen gegen MKS Baratron 690A. Einstellungen des QMS: Elektronenenergie 16 eV, Elektronenstrom 120 μA , Sekundärelektronenvervielfacher mit 1300 V. Methan gemessen auf 16 amu, O_2 auf 32 amu.

4. Kalibrierung für atomaren Sauerstoff

γ zu $2.63 \cdot 10^{-8}$ bestimmt. Diese Technik wird als Auftrittspotential-Massenspektrometrie (APMS) bezeichnet und ist vorteilhaft bei der Messung von Radikalen in einem Gasgemisch, das auch das Muttermolekül enthält, aus dem sie durch dissoziative Ionisation entstehen können. Bei den Standard-Elektronenenergien um 100 eV dominiert ansonsten das Signal aufgrund dieser dissoziativen Ionisationsprodukte, und es ist schwierig, daraus den kleinen Anteil aus der direkten Ionisierung des Radikals zu extrahieren.

4.2. Mikrowellenplasma

Der für die Kalibrierung erforderliche atomare Sauerstoff wird in einem Plasma erzeugt, das durch Mikrowellenenergie aufrecht erhalten wird. Das elektrische Feld der Mikrowellen beschleunigt die Elektronen im Plasma, und die aufgenommene Energie wird durch Kollisionen dissipiert [86]. Für die Einkopplung der Mikrowellen in das Plasma existieren unterschiedliche Konfigurationen, mit denen sich Plasmen in einer Vielzahl an Arbeitsgasen, bei Drücken zwischen 10^{-5} mbar und Atmosphärendruck¹ und bei Leistungen von wenigen Watt bis in den Kilowattbereich erzeugen lassen. In dieser Arbeit wurde eine Quelle verwendet, bei der das Plasma in einer zylindrischen Röhre mit dielektrischer Wand (Quarzglas) brennt. Bild 4.2 zeigt ein Schema des für die Kalibrierung verwendeten Aufbaus. Die Entladungsröhre (5) ist hier in einen Mikrowellen-Hohlleiter (1) eingelassen. Es bildet sich eine Oberflächenwelle aus, die der Plasmasäule entlang läuft und deren Energie durch die freien Elektronen absorbiert wird [87]. Ein Kurzschlusschieber (3) und ein stabförmiger Turner (2) dienen der Impedanzanpassung. Die Mikrowellen werden durch ein Magnetron erzeugt und aus einem Koaxialleiter (4) in den Hohlleiter eingekoppelt. Wie in der Skizze angedeutet, ist die Ausdehnung der Plasmasäule größer als die Breite des Hohlleiters und steigt mit sinkendem Innendruck der Röhre.

Die Quarzröhre ist an eine Hochvakuumkammer (8) angeflanscht; über einer kleinen Öffnung wird das Gas als Molekularstrahl entspannt.

Als Arbeitsgas wurde reines O_2 verwendet, in dem atomarer Sauerstoff als Dissoziationsprodukt durch Stoßreaktionen produziert wird. Dabei existiert eine Reihe unterschiedlicher Reaktionen mit verschiedenen Stoßpartnern – Elektronen, Neutralteilchen, Ionen –, in denen sich atomarer Sauerstoff bildet. Für eine detaillierte Beschreibung der Schemata und ihrer Ratenkonstanten sei auf die Literatur verwiesen [87]. Neben atomarem Sauerstoff existiert eine Reihe von Nebenprodukten, durch die das Sensorsignal beeinflusst werden kann. Hier ist insbesondere Ozon O_3 und molekularer Sauerstoff in angeregten Zuständen O_2^* von Bedeutung. Dabei ist vor allem der metastabile Singlet-Zustand $^1\Delta_g$, der nicht durch Strahlung abgeregt werden kann, zu berücksichtigen. Untersuchungen zu diesen Spezies im Molekularstrahl sind später beschrieben.

Verschiedene Autoren berichten von erhöhter Produktion von atomarem Sauerstoff, wenn in der Entladungsröhre neben O_2 weitere Gase zugemischt sind oder andere sauerstoffhaltige Verbindungen dissoziiert werden [88, 89, 90]. Dadurch steigt allerdings auch die Zahl möglicher Nebenprodukte, die grundsätzlich die Sensorreaktion beeinflussen können. Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit reines O_2 als Ausgangsstoff verwendet.

Neben den Dissoziationsreaktionen laufen ebenfalls Rekombinationsprozesse ab, in denen atomarer Sauerstoff verloren geht. Zur Energieerhaltung sind in solchen Dreierstoß-Rekombinationen drei Reaktionspartner erforderlich. Zusätzlich existieren Verlustmechanismen an den Oberflächen der Entladungsröhre. Die Wahrscheinlichkeit, mit der eine Rekombination stattfindet, steigt mit

¹Für sehr niedrige Drücke sind zusätzliche Magnetfeldern in sogenannten Elektron-Zyklotronresonanz-Quellen (ECR) erforderlich.

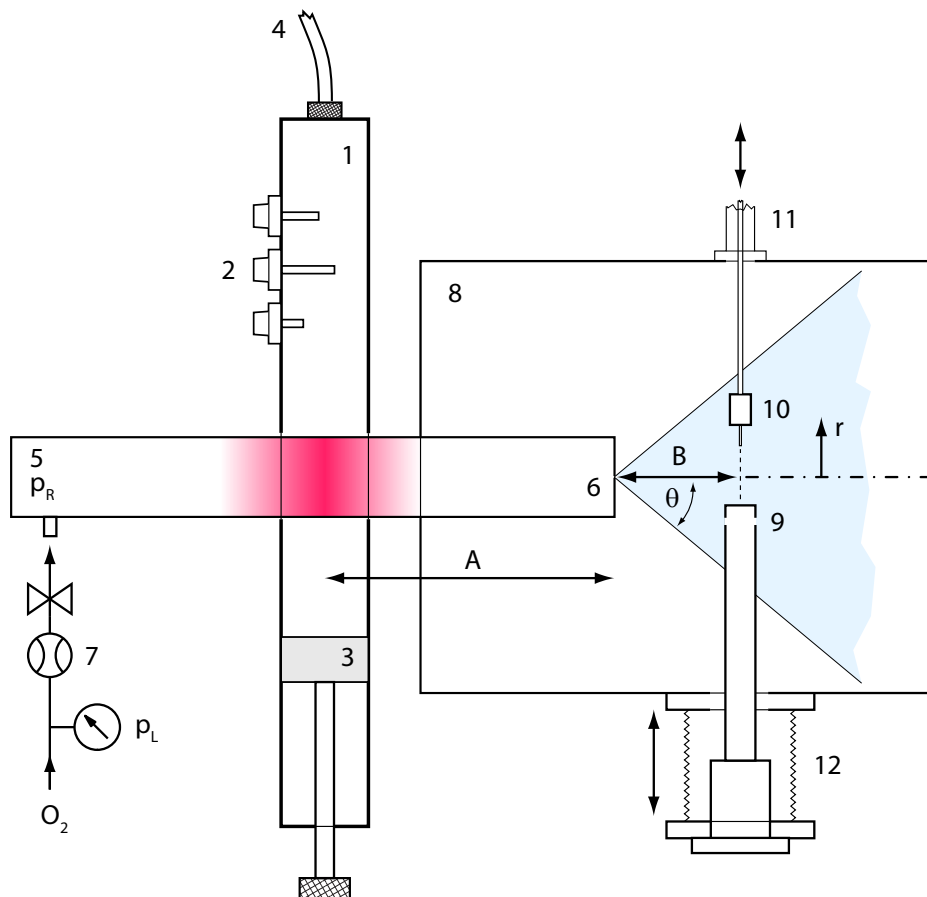


Bild 4.2. Aufbau zur Kalibrierung für atomaren Sauerstoff. 1 - Mikrowellen-Hohlleiter, 2/3 - Stabtuner und Kurzschlusschieber zur Impedanzanpassung, 4 - Koaxialleiter, 5 - Quarzglasröhre, 6 - Öffnung, 7 - O₂-Zuleitung mit Durchflussmesser (*bubble flowmeter*) und Manometer, 8 - Hochvakuumkammer, 9 - Massenspektrometer mit Cross-Beam Ionenquelle, 10 - Festelektrolytsensor in Halterung, 11 - verschiebbarer Vakuummanipulator, 12 - verschiebbarer Membranbalg.

der Teilchendichte und dem Weg, den der atomare Sauerstoff bis zur Öffnung ins Hochvakuum zurücklegt. In diesem Sinne ist die in der Zeichnung mit A beschriebene Strecke klein zu halten.

Der verwendete Mikrowellengenerator mit einer Maximalleistung von 300 W sowie der Hohlleiter mit den Tuningelementen wurden von der Firma Sairem hergestellt. Die Quarzröhre ist eine Sonderanfertigung mit einer Länge von 60 cm, einem Durchmesser von 50 mm, einer Wandstärke von 2.5 mm und einer zentralen Öffnung ins Hochvakuum mit einem Durchmesser von 0.3 mm. Der Druck im Inneren der Röhre lag während der Kalibrierung um 1 mbar. Eine Erhöhung der Mikrowellenleistung hatte ebenfalls eine Steigerung des Dissoziationsgrads zur Folge, so dass die Messungen meist bei maximaler Leistung durchgeführt wurden.

4.3. Molekularstrahlen

Als Molekularstrahl wird eine gerichtete Partikelströmung bezeichnet, in der die Abstände zwischen den Teilchen so groß sind, dass Wechselwirkungen untereinander ausgeschlossen werden können. Ein solcher Strahl entsteht durch die Expansion eines Gases durch eine Lochblende ins Vakuum. Molekularstrahlen haben eine Bedeutung in der technischen Anwendung, beispielswei-

4. Kalibrierung für atomaren Sauerstoff

se bei der Beschichtung von Oberflächen mit Hilfe der sogenannten Molekularstrahlepitaxie. Sie spielen ebenfalls eine große Rolle in der Grundlagenforschung, zum Beispiel bei der Untersuchung von Stoßreaktionen in zwei gekreuzten Strahlen. Die Theorie und Praxis der Molekularstrahlen ist deshalb in der Literatur ausführlich behandelt.

Bei sehr dünnen Blenden, deren Durchmesser klein ist gegenüber der mittleren freien Weglänge der Teilchen, liegt eine reine Effusion vor. Die lokale Teilchenflussdichte \dot{n} ist eine Funktion der Position im Strahl, die meist über den Winkel θ , der in Bild 4.2 zwischen der Strahlachse und der Teilchenbahn eingetragen ist, definiert wird. Bei konstantem Abstand von der Austrittsöffnung gilt hier:

$$\dot{n}(\Theta) \propto \cos \theta \quad (4.7)$$

Die Größe \dot{n} beschreibt hier den Teilchenfluss pro Sekunde in ein Raumwinkelement $d\omega$ in Richtung Θ .

Wie im Bild skizziert, werden das Massenspektrometer (9) sowie die Sensoren (10) allerdings senkrecht zur Strahlachse verschoben, um diese Größe aufzunehmen. Die so gewonnenen radialen Strahlprofile bilden in dieser Arbeit die Grundlage für die Kalibrierung der Sensoren. In diesem Fall ist der Raumwinkel, unter dem die Quelle vom Detektor gesehen wird, von der Position abhängig und verhält sich proportional zu $\cos^3(\Theta)$ [91]. Für die Teilchenflussdichte ergibt sich dann

$$\dot{n}(\Theta) \propto \cos^4 \theta \quad (4.8)$$

Die Austrittsöffnung der Glasröhre hat bei einem Durchmesser von 0.3 mm eine Länge von 2.5 mm; sie kann somit nicht als dünne Blende betrachtet werden. Hier finden Stöße der Teilchen untereinander und mit den Wänden statt und beeinflussen ihre Geschwindigkeit, Richtung und Temperatur. Diese Parameter werden zudem von den Eigenschaften der Wand abhängig, beispielsweise von ihrer Temperatur oder Oberflächenbeschaffenheit. Das Strahlprofil weicht von dem der Effusionsblende ab.

Für den integralen Teilchenstrom durch die Öffnung geben RUGAMAS und Kollegen folgende Beziehung an [91]:

$$\dot{N} = A \frac{nD(N_A k T)^{1/2}}{3L(2\pi M)^{1/2}} \left(1 + \frac{3\sqrt{\pi}\delta^2 n}{10\sqrt{2}} D\right) \quad (4.9)$$

Darin beschreibt D den Durchmesser der röhrenförmigen Öffnung, A ihre Querschnittsfläche und L ihre Länge. Mit M wird die molare Masse des Teilchens bezeichnet, δ steht für den Teilchendurchmesser.

Die Temperatur T der Teilchen wird zum einen durch die Parameter des Mikrowellenplasmas bestimmt, zum anderen aber auch durch die Wandeigenschaften der Öffnung beeinflusst: Abhängig vom thermischen Akkomodationskoeffizienten wird das Teilchen nach einer gewissen Anzahl an Stößen mit der Wand deren Temperatur annehmen [92]. Zusammen mit \dot{N} ändert sich auch der Teilchenfluss auf die Oberfläche eines im Strahl positionierten Sensors.

Der integrale Teilchenstrom im Molekularstrahl konnte über die Zuleitung zur Glasröhre gemessen werden. Für die sehr geringen Massenströme wurde dazu ein *Bubble Flowmeter* (Sigma Aldrich) als Durchflussmesser verwendet. In diesem Instrument drückt der Gasstrom einen dünnen Seifenfilm durch eine Kapillare mit genau bekanntem Volumen. Die Zeit, die der Film zum Durchwandern der Kapillare benötigt, ist direkt proportional zum Volumenstrom. Die typische Dauer hierfür lag bei ca. 2 Minuten und konnte genau gemessen werden. Trotz des einfachen Aufbaus lassen sich mit diesen Instrumenten sehr geringe Gasströme mit Fehlern unter 2% äußerst präzise bestimmen [93]. Durch zusätzliche Messung des Gasdrucks in der Zuleitung mittels eines Absolutdruckaufnehmers (HBM P4A) kann der Volumen- in einen Massenstrom umgerechnet werden.

Für kaltes O₂, bei einem Röhreninnen- druck von 1.0 mbar und einem Druck in der Hochvakuumkammer von $5 \cdot 10^{-5}$ mbar lag der gemessene Volumenstrom bei 3.93 $\mu\text{L/s}$. Nach Zündung des Plasmas mit einer Leistung von 300 W sank dieser Wert bei identischen Druckbedingungen auf 3.1 $\mu\text{L/s}$ ab, eine Reduktion um mehr als 20%.

Die Verteilung der Teilchenstromdichte innerhalb eines Strahls, der aus einer länglichen Öffnung austritt, wurde von GIORDMAINE und WANG theoretisch untersucht [94]. Sie beschreiben die Winkelabhängigkeit von \dot{n} durch

$$\dot{n}(\theta) = \frac{(3\dot{N} a \bar{c} \cos^3 \theta)^{0.5}}{2^{0.25} \pi^2 \delta} \int_0^1 (1 - z'^2)^{\frac{1}{2}} \int_0^{2kz'} \exp(-y^2) dy dz' \quad (4.10)$$

$$z' = \frac{z \tan \theta}{2a} \quad (4.11)$$

$$k = \frac{2a}{\tan \theta} \left(\frac{\pi \delta^2 r}{\sqrt{2} \cos \theta} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.12)$$

$$r = \frac{3\dot{N}}{2\pi \bar{c} a^3} \quad (4.13)$$

Dabei steht a für den Radius der kreisförmigen Öffnung, \bar{c} beschreibt die mittlere Geschwindigkeit der Teilchen, \dot{N} den Gesamtteilchenstrom durch die Öffnung, δ den Teilchendurchmesser und z die Koordinate entlang der Öffnung. Die mittlere Geschwindigkeit ist durch

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \quad (4.14)$$

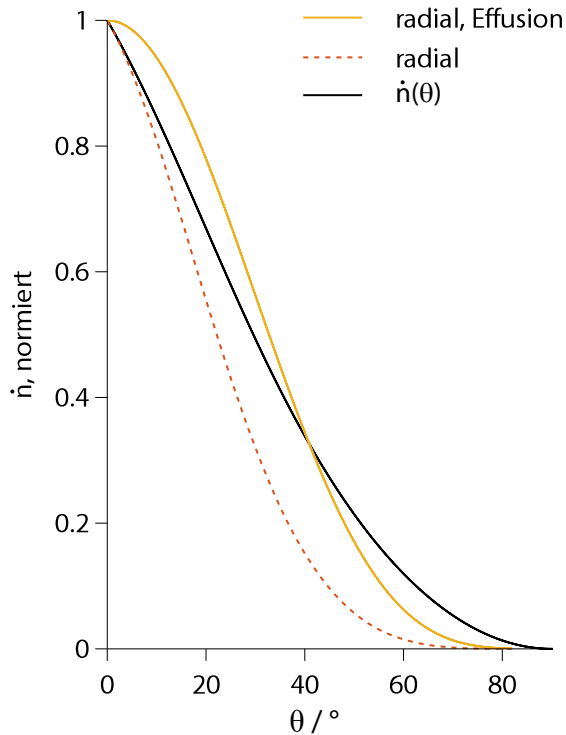


Bild 4.3. Normierte Teilchenstromdichte \dot{n} als Funktion des Winkels Θ für die Strömung aus einer länglichen Öffnung. Zusätzlich eingezeichnet: Profil, das bei radialer Verschiebung eines Detektors gemessen wird und Vergleich mit dem Verlauf hinter einer Effusionsblende.

4. Kalibrierung für atomaren Sauerstoff

gegeben und somit von der Temperatur T und der Teilchenmasse m abhängig. Die Teilchenmasse beeinflusst damit auch qualitativ das Profil der Teilchenstromdichte. Die lokale Zusammensetzung eines Gasgemischs ist deshalb eine Funktion sowohl der radialen als auch der axialen Position im Molekularstrahl. Dadurch erklärt sich die von FÖRSTNER und SCHMIEL gefundene Variation des Dissoziationsgrads, also des $n_{\text{O}}/n_{\text{O}_2}$ -Verhältnisses, entlang der Strahlachse.

Wird das Strömungsprofil durch radiales Verschieben eines Detektors gemessen, dann muss, wie auch im Fall der Effusionsblende, die Veränderung des Raumwinkels mit der Position berücksichtigt werden. Auch für Strömungen aus länglichen Öffnungen muss deshalb die Funktion $\dot{n}(\theta)$ aus Gleichung 4.10 mit $\cos^3(\theta)$ multipliziert werden.

Bild 4.3 zeigt das normierte \dot{n} -Profil, das nach Gleichung 4.10 mit exemplarischen Parametern für O_2 und einem Öffnungsdurchmesser von 0.4 mm berechnet wurde (schwarze Kurve). Die rote Kurve beschreibt den Verlauf, wie er bei radialer Verschiebung eines Detektors gemessen werden würde. Zum Vergleich ist das Profil hinter einer Effusionsblende, ebenfalls für radiale Verschiebung, eingetragen.

Die radialen Profile der Teilchenstromdichte von atomarem Sauerstoff bilden die Grundlage für das in dieser Arbeit entwickelte Kalibrierverfahren.

4.4. Aufbau und Kalibrierung

Der grundlegende Aufbau für die Kalibrierung wurde schon kurz beschrieben und in Bild 4.2 skizziert. Zur Erläuterung der Methode ist dabei entscheidend: Aus einer kleinen Öffnung (6) in der Quarzglasröhre (5) tritt ein Molekularstrahl, der aus einer Mischung aus molekularem und atomarem Sauerstoff besteht, ins Hochvakuum (8). Der Gesamtmassenstrom dieser Strömung kann im μg -Bereich in der Zuleitung (7) gemessen werden. Der zu kalibrierende Sensor ist an einem Vakuummanipulator (11) montiert und kann in einem axialen Abstand B von der Öffnung in radialer Richtung durch den Strahl geschoben werden. Das Massenspektrometer steht dem Sensor koaxial gegenüber und kann mit Hilfe einer linearen Verstelleinrichtung (12) ebenfalls in radialer Richtung den Strahl durchfahren. Unter der Voraussetzung einer radialsymmetrischen Strömung vermessen also Sensor und Spektrometer jeweils die Hälfte eines radialen Profils. Die beiden Messungen erfolgen dabei nacheinander, aber in einer ununterbrochenen Messreihe bei kontinuierlich brennendem Plasma ohne Umbau und Belüftung des Vakuumsystems. Ziel der Kalibrierung ist der Vergleich der Sensormesswerte mit denen eines Referenzinstruments, hier eines Massenspektrometers, in einer definierten Konzentration an atomarem Sauerstoff. Aufgrund der Funktionsprinzipien unterscheiden sich allerdings bei den beiden Instrumenten die Messgrößen: Während das Massenspektrometer die Teilchendichte bestimmt, messen die Sensoren die Teilchenstromdichte in Form des Flusses auf ihre Oberfläche. Im bewegten Medium des Molekularstrahls unterscheiden sich diese Größen durch die Teilchengeschwindigkeit. Diese Geschwindigkeit kann nicht direkt gemessen werden, auch eine Abschätzung über die mittlere Teilchengeschwindigkeit nach Gleichung 4.14 ist problematisch: Selbst wenn die Temperatur im Plasma genau bekannt wäre, so würden die Teilchen durch Stöße mit der Wand innerhalb der Öffnung nach und nach deren Temperatur annehmen, abhängig vom thermischen Akkomodationskoeffizienten. Die zusätzliche Information, die zur Referenzmessung der Teilchenstromdichte erforderlich ist, erhält man stattdessen in Form des präzise bestimmbaren Gesamtmassenflusses.

Beim radialen Durchfahren des Strahls misst das Massenspektrometer zunächst die Teilchendichten der verschiedenen enthaltenen Spezies n_i in Abhängigkeit von der Position r :

$$n_i^{\text{QMS}} = n_i^{\text{QMS}}(r) \quad \text{bzw.} \quad n_i^{\text{QMS}} = n_i^{\text{QMS}}(\theta) \quad \text{mit} \quad \theta = \arctan(r/B) \quad (4.15)$$

Dabei ist zu beachten, dass sich bei radialer Verschiebung der Abstand zwischen Strahlaustritt und der Ionenquelle ändert. Das Profil der Teilchendichte als reine Funktion des Winkels θ , d.h. unter konstantem Abstand, erhält man daraus durch ²

$$n_i(\theta) = n_i^{\text{QMS}}(\theta) / \cos^2(\theta) \quad (4.16)$$

Für die Geschwindigkeit eines Teilchens c_i kann angenommen werden, dass sich ihr Wert nach Austritt aus der länglichen Öffnung umgekehrt proportional zur Wurzel der Masse verhält, vgl. Gleichung 4.14, so dass für die Teilchenstromdichte gilt:

$$\dot{n}_i(\theta) = v_i n_i = \gamma \frac{n_i(\theta)}{\sqrt{m_i}} \quad (4.17)$$

Über alle Spezies summiert erhält man die gesamte Teilchenstromdichte:

$$\dot{n}_{\text{ges}}(\theta) = \gamma \sum_i \frac{n_i(\theta)}{\sqrt{m_i}} \quad (4.18)$$

Der Proportionalitätsfaktor $\gamma = \sqrt{8k_B T / \pi}$ enthält dabei die unbekannte Temperatur.

Numerische Untersuchungen zur Ausströmung aus einer länglichen Öffnung, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, zeigen, dass die Geschwindigkeit der Teilchen im Strahl nahezu unabhängig von der radialen Position ist [92]. Bild 4.4 zeigt die Ergebnisse bei einem axialen Abstand zur Öffnung von 100 mm für drei unterschiedliche Werte des Akkomodationskoeffizienten σ . Der Faktor γ ist daher tatsächlich ebenfalls keine Funktion der Position und kann als Konstante betrachtet werden.

Eine nützliche Größe ist die partielle Teilchenstromdichte Ψ_i^n einer Spezies, die sich aus dem Quotient der Gleichungen 4.17 und 4.18 ergibt.

$$\Psi_i^n = \frac{n_i m_i^{-1/2}}{\sum n_i m_i^{-1/2}} \quad (4.19)$$

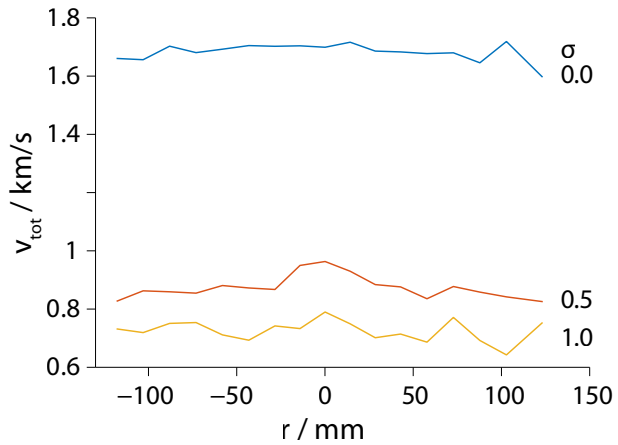


Bild 4.4. Ergebnisse der numerische Simulation der Teilchengeschwindigkeit im Strahl für verschiedene Werte des Akkomodationskoeffizienten σ , aufgetragen über dem radialen Abstand von der Strahlachse.

²Für die Teilchenstromdichte beträgt der Korrekturterm $\cos^3(\theta)$, wie auf Seite 94 beschrieben, im Fall der Teilchendichte dagegen $\cos^2(\theta)$. Hier ist lediglich der winkelabhängige Abstand zwischen Öffnung und Detektor zu berücksichtigen. Die Änderung der Fläche, unter der ein Sensor vom Strahl „gesehen“ wird, spielt dagegen keine Rolle.

4. Kalibrierung für atomaren Sauerstoff

Das Profil der Massenstromdichte einer Spezies berechnet sich durch Multiplikation von Gleichung 4.17 mit der jeweiligen Teilchenmasse, und daraus die gesamte Massenstromdichte \dot{m}_{ges} durch Summation:

$$\dot{m}_i(\Theta) = \dot{n}_i(\Theta) m_i = \gamma n_i(\Theta) \cdot \sqrt{m_i} \quad (4.20)$$

$$\dot{m}_{\text{ges}}(\Theta) = \gamma \sum_i n_i(\Theta) \sqrt{m_i} \quad (4.21)$$

Den integralen Massenstrom im Molekularstrahl erhält man durch Integration dieses Profils über den Halbraum jenseits der Öffnung:

$$\dot{m} = 2\pi \int_0^{\pi/2} \dot{m}_{\text{ges}}(\theta) \sin \theta \, d\theta \quad (4.22)$$

Da dieser Massenstrom auch experimentell bestimmt wurde, kann durch Vergleich des Messwerts mit dem obigen Term die darin enthaltene unbekannte Größe γ ermittelt werden. Zusammen mit den Messwerten des Massenspektrometers ergibt sich daraus das Radialprofil der Teilchenstromdichte des atomaren Sauerstoffs:

$$\dot{n}_O(r) = \gamma \frac{n_O^{\text{QMS}(r)}}{\sqrt{m_O}} \quad (4.23)$$

Als zweiter Schritt wird daraufhin durch lineare Verschiebung des Sensors durch den Strahl hindurch ein Radialprofil der Sensorsignale $I_S(r)$ aufgenommen. Die Gegenüberstellung mit dem Profil der atomaren Teilchenstromdichte aus Gleichung 4.23 liefert dann die Kalibrierkurve, also das Signal in Abhängigkeit von \dot{n}_O . Von tatsächlichem Interesse für die Anwendung ist allerdings das Sensorsignal als Funktion der Teilchendichte. Im Fall einer Maxwellverteilung der Geschwindigkeiten ist diese Teilchendichte in einem ruhenden Medium mit der Teilchenstromdichte auf eine Oberfläche über

$$n = \dot{n} \frac{4}{\bar{c}} \quad (4.24)$$

miteinander verknüpft [95]. Da in der mittleren Geschwindigkeit \bar{c} die Temperatur enthalten ist, muss zur Bestimmung der Teilchendichte aus den Sensordaten die lokale Temperatur am Messort bekannt sein.

Für eine beliebig gewählte Referenztemperatur erhält man nun also eine Kalibrierkurve in Form von

$$n_O = f(I_S) \quad (4.25)$$

Diese Herleitung ermöglicht damit die Kalibrierung eines Sensors, der auf den Teilchenfluss von atomarem Sauerstoff reagiert, mittels Referenzmessung durch ein Massenspektrometer. In der Anwendung traten allerdings Probleme bei der Auswertung der QMS-Profile

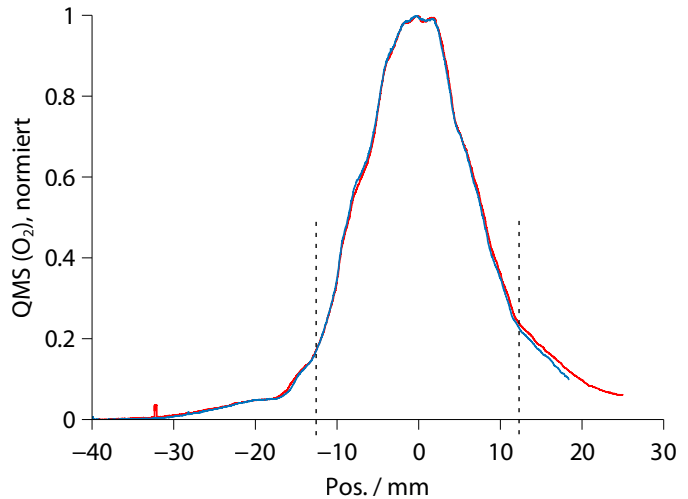


Bild 4.5. Normiertes Signal des Massenspektrometers (Massenzahl 32) in einem kalten, reinen O_2 -Strahl über der radialen Position. Zwei unterschiedliche Messungen im Abstand von einigen Tagen mit deutlich erkennbaren Ausbuchtungen im Profil. Die gestrichelten Linien deuten den *acceptance angle* der Ionenquelle von 35° an.

auf. Bild 4.5 zeigt die normierten Daten aus zwei Messreihen, die an unterschiedlichen Tagen hinter einer Effusionsblende in einem O_2 -Strahl aufgenommen wurden. Das Spektrometersignal ist hier über der radialen Position aufgetragen. Die gestrichelte Linie markiert dabei einen Winkel Θ von $\pm 35^\circ$. Dieser Wert entspricht dem sogenannten *acceptance angle*, der vom Hersteller Hiden für eine ähnliche Cross-Beam-Ionenquelle angegeben wird. Außerhalb dieses Winkelbereichs zeigt die Empfindlichkeit des Spektrometers eine deutliche Richtungsabhängigkeit, die durch entsprechende Methoden kalibriert werden müsste.

Zusätzlich treten im Profilverlauf reproduzierbar Ausbuchtungen auf, für die verschiedene Ursachen denkbar sind:

- Die mechanische Verstelleinrichtung, die das Spektrometer radial durch den Strahl schiebt, arbeitet nicht präzise linear. Möglicherweise tritt an gewissen Positionen ein Verkanten an den Führungswellen auf, wodurch die Ionenquelle zusätzlich senkrecht zur Verstellachse ausgelenkt wird.
- Wie schon ausgeführt muss zum Erreichen eines hohen Anteils an atomarem Sauerstoff im Strahl der Abstand zwischen Mikrowellenresonator und Sensor, in Bild 4.2 mit A bezeichnet, möglichst gering gehalten werden. Die Geometrie der ursprünglich verwendeten großen Vakuumkammer war in dieser Hinsicht ungünstig, so dass die Quarzröhre, das Massenspektrometer und der Manipulator mit dem Sensor in ein zusätzliches Kreuzstück eingebaut wurden. Durch dessen geringes Volumen könnten Strömungsstrukturen mit Dichteunterschieden entstanden sein, die sich in den QMS-Daten zeigen. Allerdings müssten diese Schwankungen dann auch in den Sensorprofilen zu erkennen sein.
- Der geringe Durchmesser des Rohrs, in dem das Massenspektrometer montiert war, könnte dazu geführt haben, dass die elektrischen Felder in der Ionenquelle von der Position abhängig waren.
- Die gaskinetische Durchströmung der offenen Ionenquelle selbst führt zu positionsabhängiger Sensitivität.

Der tatsächliche Grund für die Schwankungen in den Messwerten ist unklar. Die Auswertung nach der oben beschriebenen Methode unter direkter Verwendung der QMS-Profile wurde dadurch allerdings problematisch. Deshalb wurde ein alternativer Ansatz gewählt, bei dem lediglich die Signalverhältnisse der verschiedenen Spezies erforderlich waren, die jeweils denselben Schwankungsmechanismen unterworfen waren.

Bild 4.6 zeigt die normierten Ergebnisse von drei Messreihen eines Sensors mit Platinelektroden unter Variation seiner radialen Position im Strahl. Zunächst wurde im kalten Zustand eine reine O_2 -Strömung vermessen, um anschließend das Mikrowellenplasma mit zwei verschiedenen Leistungen zu betreiben. Der Druck in der Quarzglasröhre war dabei jeweils identisch.

Die Platin-Sensoren reagieren sowohl auf molekularen als auch auf atomaren Sauerstoff und messen somit, unter der vereinfachenden Annahme gleicher Empfindlichkeit für die Spezies, das radiale Profil der Gesamteilchenstromdichte. Auch wenn sich die absoluten Werte der Sensorsignale für die drei Fälle unterscheiden zeigt sich, dass die normierten Profile jeweils nahezu identisch sind. Das führt nun zu der Annahme, dass die Referenzmessung mit einem Platin-Sensor in einer kalten O_2 -Strömung zwar weiterhin ungeeignet ist, um Absolutwerte der Gesamteilchenstromdichte für die Kalibrierung zu bestimmen; die normierten radialen Profile dagegen können als Basis für das oben beschriebene Verfahren dienen. Die Sensoren müssen dazu für molekularen Sauerstoff kalibriert sein, um aus den Signaldaten normierte Totaldruckprofile abzuleiten,

4. Kalibrierung für atomaren Sauerstoff

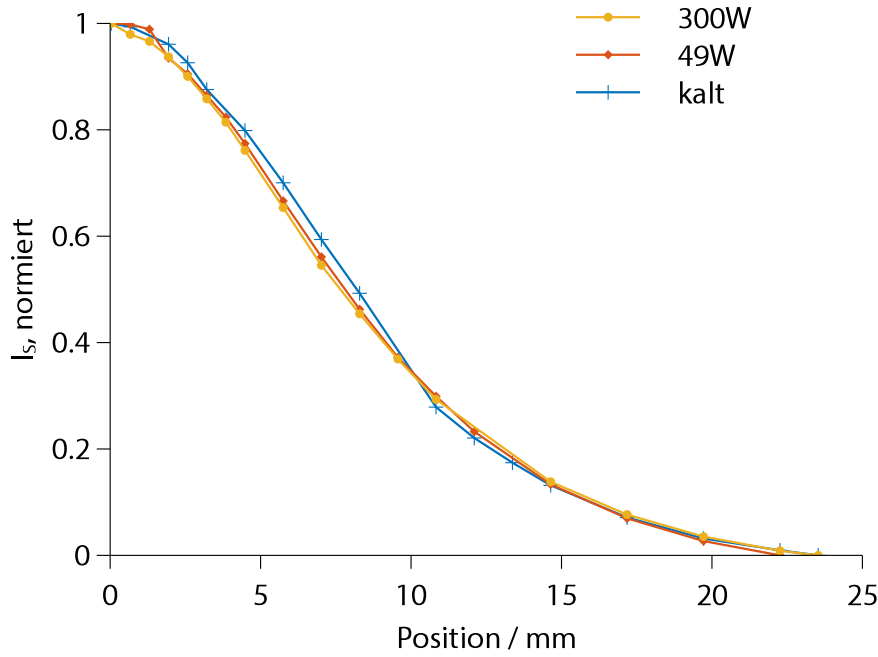


Bild 4.6. Signalprofile eines Platin-Sensors über der radialen Position im Strahl für unterschiedliche Mikrowellenleistungen eines Sauerstoffplasmas. Im kalten Zustand herrscht eine reine O₂-Strömung.

die den Verlauf der Teilchenstromdichte $\dot{n}_{\text{ges}}^{\text{norm}}$ repräsentieren. Diese Profile werden verwendet, um analog zu Gleichung 4.22 den Gesamtmassenstrom zu bestimmen:

$$\dot{m}_{\text{mess}} \equiv 2\pi \int_0^{\pi/2} g \dot{n}_{\text{ges}}^{\text{norm}}(\theta) \bar{m}^*(\theta) \sin \theta \, d\theta \quad (4.26)$$

Der unbekannte Faktor g wird wiederum durch Vergleich mit dem gemessenen Massenstrom bestimmt. Dabei ist eine mittlere Teilchenmasse \bar{m}^* erforderlich, die in dieser Form auch die unterschiedliche Geschwindigkeit der Spezies berücksichtigt:

$$\bar{m}^* = \sum_i \Psi_i^n m_i \quad (4.27)$$

Die direkte Verwendung der gemessenen Profile führt jedoch aus zwei Gründen zu Ungenauigkeiten. Zum einen stellen die Messdaten nicht den tatsächlichen Verlauf der Teilchenstromdichte dar. Selbst ein perfekter Sensor hat eine gewisse flächige Ausdehnung und damit eine begrenzte örtliche Auflösung. Das gemessene Profil entsteht deshalb als Faltung des wahren Profils mit der Sensorfläche. Eine Entfaltung der Messwerte ist lediglich theoretisch möglich. In der Praxis werden die Unsicherheiten der Messung durch diesen Prozess extrem verstärkt, so dass unbrauchbare Profile entstehen.

Zum anderen ist der Bereich des θ -Winkels, der mit der radialen Verschiebung der Detektoren durchgemessen werden kann, durch die Geometrie der Vakuumkammer auf etwa $\pm 60^\circ$ beschränkt. Für die Bestimmung der absoluten Massenströme nach Gleichung 4.26 sollte das Profil allerdings möglichst über den gesamten Winkelbereich bis $\pm 90^\circ$ vorliegen.

Stattdessen konnte an die Messdaten ein theoretisches Profil angepasst werden, das nach Gleichung 4.10 berechnet wurde. Dazu wurden die Sensorsignale, die Bild 4.6 zugrunde liegen, unter Anwendung der O₂-Kalibrierkurve in ein Totaldruckprofil umgerechnet. Die Funktion des theoretischen Profils wurde zunächst mit der Länge der Sensorelektroden gefaltet und mit Hilfe eines

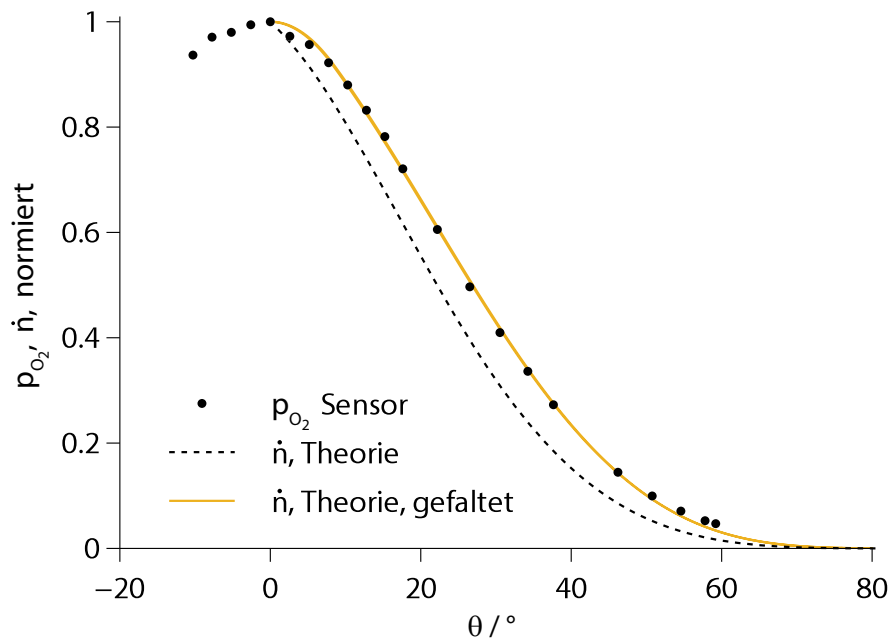


Bild 4.7. Theoretisches Profil der Teilchenstromdichte nach GIORDMAINE et al., gefaltet mit der Elektrodenlänge und angepasst an die Messdaten des Platin-Sensors. Zusätzlich ist das nicht-gefaltete Profil mit denselben Parametern eingezeichnet. Resultierende freie Parameter: $a = 0.26$ mm, $T = 795$ K, $B = 17$ mm.

nichtlinearen Optimierungsalgorithmus in MATLAB an die experimentellen Daten angepasst. Die freien Parameter, die dabei variiert wurden, waren der nicht exakt bekannte Radius a der Öffnung, die unbekannte Gastemperatur T sowie der Abstand der Sensoren zur Öffnung B . Dieser Abstand konnte nur im belüfteten Vakuumtank gemessen werden. Die Quarzröhre war jedoch über einen O-Ring aus Gummi an der Kammer montiert und änderte ihre Position beim Evakuieren leicht. Die Ergebnisse zeigt Bild 4.7. Hier sind in normierter Darstellung die Totaldrücke, die aus den Sensordaten berechnet wurden, über dem Winkel θ eingezeichnet. Das mit der Elektrodenlänge gefaltete und angepasste theoretische Profil ist als durchgezogene Linie dargestellt und zeigt eine sehr gute Übereinstimmung. Die resultierenden freien Parameter waren dabei $a = 0.26$ mm, $T = 795$ K und $B = 17$ mm.

Zusätzlich ist im Bild das theoretische Profil ohne die Faltung als gestrichelte Linie gezeichnet, für das dieselben Parameter verwendet wurden. Beide theoretischen Profile sind jeweils mit dem Faktor $\cos^3(\Theta)$ multipliziert, um der radialen Verschiebung der Sensoren während der Messung zu entsprechen.

Das ungefaltete theoretische Profil repräsentiert nun die wahre Verteilung der Teilchenstromdichte im Molekularstrahl, die in Gleichung 4.26 benötigt wird. Da dieses Profil in analytischer Form vorliegt, kann dort die Integration über den gesamten Halbraum bis $\theta = \pm 90^\circ$ durchgeführt werden. Ergebnisse der Zwischenschritte des Kalibrierverfahrens sind in Bild 4.8 dargestellt. Im Teilbild oben links sind die gemessenen Sensorsignale eines Sensors mit Goldelektroden über der radialen Position im Molekularstrahl aufgetragen. Die Messreihen wurden hier bei zwei unterschiedlichen Mikrowellenleistungen durchgeführt, um einerseits den Kalibrierbereich auszudehnen und andererseits die Konsistenz der gewonnenen Kalibrierkurven zu überprüfen. Das rechte obere Teilbild zeigt den radialen Verlauf der partiellen Teilchenstromdichte von atomarem Sauerstoff Ψ_{O} , die nach Gleichung 4.19 aus den Messwerten des Massenspektrometers berechnet wurde.

4. Kalibrierung für atomaren Sauerstoff

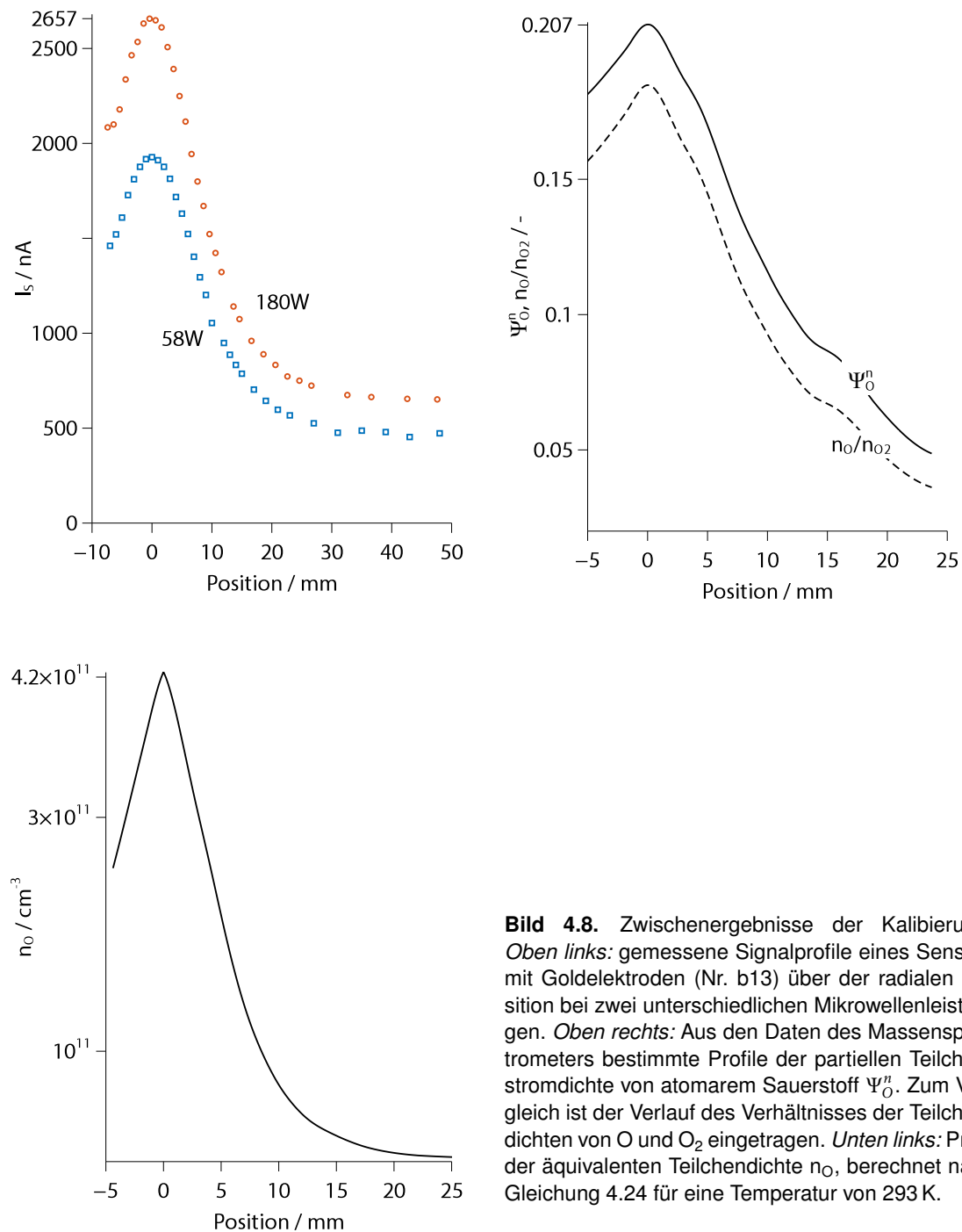


Bild 4.8. Zwischenergebnisse der Kalibrierung. *Oben links:* gemessene Signalprofile eines Sensors mit Goldelektroden (Nr. b13) über der radialen Position bei zwei unterschiedlichen Mikrowellenleistungen. *Oben rechts:* Aus den Daten des Massenspektrometers bestimmte Profile der partiellen Teilchenstromdichte von atomarem Sauerstoff Ψ_O^n . Zum Vergleich ist der Verlauf des Verhältnisses der Teilchendichten von O und O_2 eingetragen. *Unten links:* Profil der äquivalenten Teilchendichte n_O , berechnet nach Gleichung 4.24 für eine Temperatur von 293 K.

Zum Vergleich ist das Profil des Verhältnisses der Teilchendichten von O und O_2 , n_O/n_{O_2} , eingezeichnet; die höhere mittlere Geschwindigkeit des atomaren Sauerstoffs zeigt sich deutlich in den höheren Werten von Ψ_O^n mit einem Maximum von etwa 20% im Strahlzentrum. In beiden Kurven zeigt sich noch ein leicht welliger Verlauf, dessen Ursache in den schon diskutierten Ausbuchtungen der QMS-Profile zu suchen ist, die auch durch die Verhältnisbildung nicht vollständig egalisiert wurden.

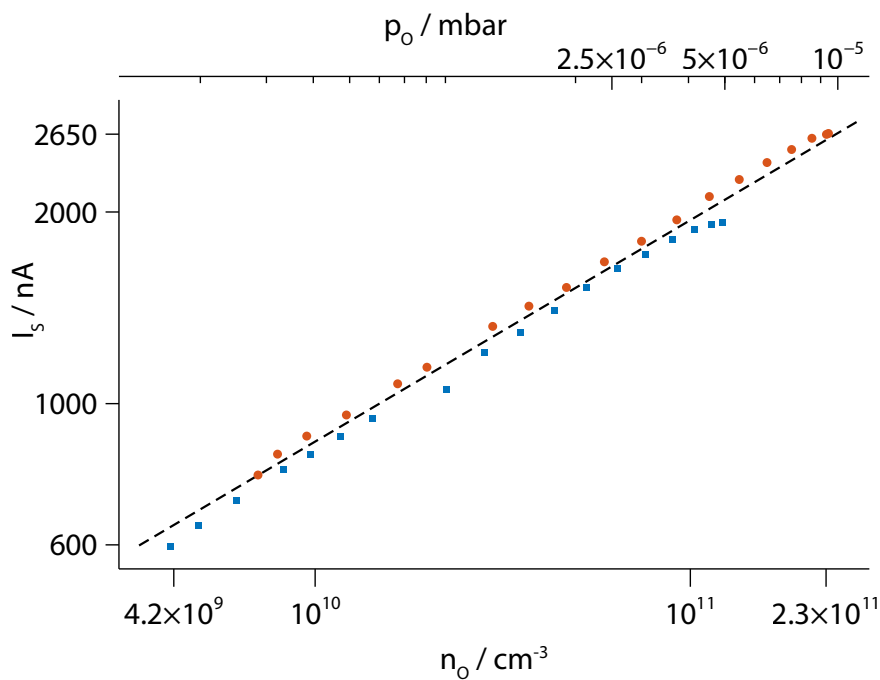


Bild 4.9. Kalibrierkurve für atomaren Sauerstoff für den Sensor b13 mit Goldelektroden in doppelt-logarithmischer Darstellung. Die eingetragenen Teilchendichten n_O und Partialdrücke p_O sind für eine Temperatur von 293 K gültig.

Mit Hilfe des gemessenen Gesamtmassenstroms, des gemessenen Verlaufs der lokalen Teilchenstromdichte, Anpassung nach Gleichung 4.26 und unter Verwendung der Ψ_O^n -Verläufe erhält man das Profil der lokalen Teilchenstromdichte von atomarem Sauerstoff, das mit Gleichung 4.24 wiederum in Teilchendichten umgerechnet werden kann. Das so gewonnene Profil ist im Teilbild unten links dargestellt.

Die Kombination der Sensormesswerte und des n_O -Verlaufs führt dann zur Kalibrierkurve des Sensors, die in Bild 4.9 in doppelt-logarithmischer Auftragung gezeichnet ist. Die hier dargestellte Kurve ist das Ergebnis von zwei separaten Messungen bei unterschiedlichen Mikrowellenleistungen, von denen die Profile der Sensorsignale schon in Bild 4.8 gezeigt wurden. Die Punkte beider Messungen liegen nahezu kollinear auf einer Geraden mit der Steigung 0.35. Insgesamt konnte ein Bereich von knapp zwei Größenordnungen der Teilchendichte von atomarem Sauerstoff erfasst werden, mit einer einzelnen Messung reduziert sich die Spanne auf den Faktor 35. Für die axiale Kalibriermethode geben FÖRSTNER und SCHMIEL jeweils einen Bereich von etwas mehr als einer Größenordnung an.

Das leichte Abknicken der Kurven am oberen Ende liegt vermutlich daran, dass auch das Massenspektrometer keine ideale Punktmessung durchführt; die Ionenquelle hat, wie auch die Sensoren, eine gewisse flächige Ausdehnung, die die Ortsauflösung des Instruments limitiert. Eine Anpassung theoretischer Profile an die Messwerte, die eine Rekonstruktion der tatsächlichen Verteilung ermöglicht, könnte hier vorteilhaft sein.

Diese Kalibrierkurve ist nicht allgemeingültig. Zwischen einzelnen Sensoren bestehen Unterschiede, die zum großen Teil durch gewisse Toleranzen bei der Fertigung entstehen. Die Elektrodengeometrie ist somit nicht exakt identisch. Die Positionierung der Elektroden relativ zur Heizerstruktur

4. Kalibrierung für atomaren Sauerstoff

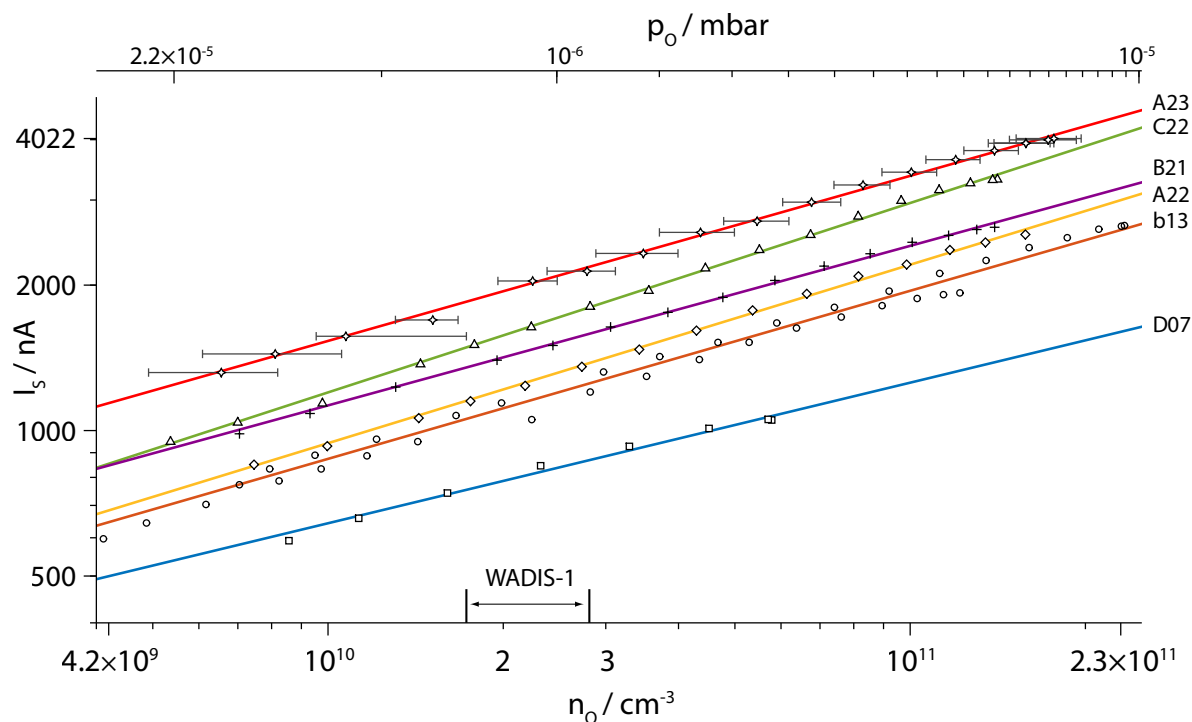


Bild 4.10. Kalibrierkurven für atomaren Sauerstoff für die Sensoren der WADIS-2 Kampagne in doppelt-logarithmischer Darstellung. Zusätzlich sind Kurven von Potenzfunktionen eingetragen, die an die Messwerte angepasst wurden. Die Teilchendichten n_{O_2} und Partialdrücke p_{O_2} sind für eine Temperatur von 293 K gültig. Alle Sensoren wurden mit einer geregelten Referenzspannung von $\eta=300$ mV betrieben. Ausnahme: D07 und A23 mit konstant $U_S=800$ mV zwischen Kathode und Anode. Für den Sensor A23 ist exemplarisch die Unsicherheit der Kalibrierung angegeben. Der Kalibrierbereich von WADIS-1 ist skizziert.

kann unterschiedliche Temperaturgradienten hervorrufen. Im mikroskopischen Maßstab sind beispielsweise Variationen in der Porosität der Elektroden eine Ursache für unterschiedliches Sensorverhalten. Vor allem die mikroskopischen Eigenschaften können sich zu Beginn des Betriebs eines neuen Sensors verändern. Vor der Kalibrierung sollten die Sensoren deshalb eine ausreichend lange Zeit, in dieser Arbeit zwischen 70 und 90 Stunden, unter realen Bedingungen betrieben worden sein.

Für jeden Sensor muss dann eine individuelle Kennlinie im Experiment bestimmt werden. In Bild 4.10 sind die Ergebnisse für alle Sensoren, die in der WADIS-2 Kampagne verwendet wurden, zusammengestellt. Das Bild zeigt die Resultate in doppelt-logarithmischer Darstellung. An die Messwerte wurden jeweils Potenzfunktionen vom Typ $I_s = \alpha \cdot n_{O_2}^\beta$ angepasst, die zusätzlich eingezeichnet sind und hier als Geraden erscheinen. Der Parameter β repräsentiert deren Steigung und ist charakteristisch für den bestimmenden Reaktionsmechanismus an den Elektroden. Für alle Sensoren liegt der Wert für β nahe 0.35. Der y-Achsenabschnitt im doppelt-logarithmischen Graph wird durch α bestimmt und zeigt die unterschiedliche Sensitivität der einzelnen Sensoren.

Ein Exponent von 0.35 lässt sich nicht direkt durch die einfachen Modellfälle, die in Bild 2.13 zusammengestellt sind, erklären. Möglicherweise liegen die Betriebspunkte der Sensoren in einem Übergangsbereich, in dem sowohl der Ladungstransfer als auch eine Transportlimitierung das Signal bestimmen. Der anodische Durchtrittsfaktor α beträgt dabei lediglich in einer ersten Näherung 0.5 und kann grundsätzlich Werte zwischen 0 und 1 annehmen. Weiterhin ist auch eine Abweichung der Adsorption/Desorption von der Langmuir-Isotherme denkbar sowie alternative Reaktionswege, bei denen beispielsweise Adsorption und Oberflächendiffusion eher über das YSZ

als über die Goldoberfläche verlaufen. Die Kinetik des O|Au|YSZ-Systems ist somit aufgrund der vorliegenden Daten nicht eindeutig zu klären. Tatsächlich handelt es sich hier bei den Goldelektroden um eine vergoldete Platinelektrode, auf deren Oberfläche sich eine Au/Pt-Legierung gebildet hat, wodurch die Interpretation der Ergebnisse weiter erschwert wird.

Für den Sensor A23 ist exemplarisch die Unsicherheit der Kalibrierung eingezeichnet, die bei maximal bei +35/-28% liegt. Die Bestimmung dieser Unsicherheiten ist im Detail im Anhang A ausgeführt.

Zur Kalibrierung waren die Sensoren bereits in den Halterungen des späteren Flugs (siehe Bild 5.1) montiert, es wurden weiterhin dieselben Kabel und Elektronik wie auf der Rakete verwendet. Alle Sensoren wurden mit den Flugparametern betrieben. Die Referenzspannung η war auf 300 mV geregelt. Eine Ausnahme davon bilden die Sensoren Do7 und A23. Hier war stattdessen eine feste Spannung U_S von 800 mV zwischen Kathode und Anode angelegt. Der Heizerwiderstand war für alle Sensoren auf 24.7Ω geregelt, was je nach individuellem Kaltwiderstand einem Temperaturfaktor von ungefähr 3.0 und damit einer Temperatur im Vakuum um 1000 K entsprach.

Eine entscheidende Voraussetzung für die Anwendung der Sensoren in der WADIS Mission ist ihre selektive Empfindlichkeit für atomaren Sauerstoff aufgrund der Adsorptionseigenschaften der Goldelektroden. Bild 4.11 zeigt die Ergebnisse einer Messreihe, in der die Abhängigkeit der Signale zweier Sensoren mit Goldelektroden von molekularem Sauerstoff untersucht wurden. Die Sensoren wurden dabei in reinem O_2 betrieben. Die gemessenen Ströme sind äußerst gering. Für Sensor b13 beginnen sie erst oberhalb von etwa $5 \cdot 10^{-4}$ mbar anzusteigen. Nach dem NRLMSISE-00 Atmosphärenmodell liegen die höchsten zu erwartenden Partialdrücke von O_2 während der Messphase des Flugs in 80 km Höhe bei etwa $1.6 \cdot 10^{-3}$ mbar [96]. Das Signal für diesen Druck liegt eine Größenordnung unter den geringsten Werten, die bei der Kalibrierung desselben Sensors für atomaren Sauerstoff gemessen wurden. Die Beeinflussung der Messergebnisse durch molekularen Sauerstoff ist somit gering und wird im Zusammenhang mit den Ergebnissen der Raketenmessung diskutiert werden.

Es zeigt sich aber auch hier, dass verschiedene Sensoren ein unterschiedliches Verhalten aufweisen. Der Signalanstieg setzt bei Sensor B21 schon bei etwa $1 \cdot 10^{-5}$ mbar ein, die Signale sind im gesamten Druckbereich höher. Ursache hierfür kann beispielsweise eine etwas dünnere oder ungleichmäßigere Vergoldung der Elektroden als bei Sensor b13 sein.

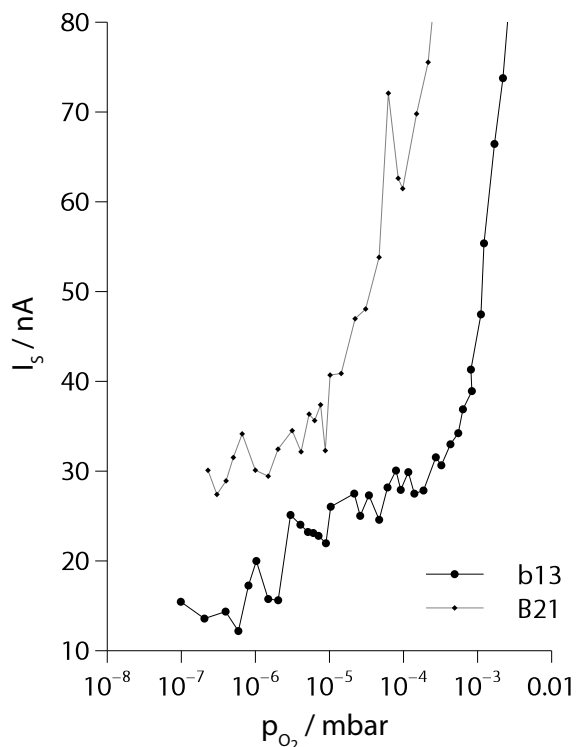


Bild 4.11. Signal der Sensoren b13 und B21 mit Goldelektroden in rein molekularem Sauerstoff.

4. Kalibrierung für atomaren Sauerstoff

Die Kalibrierung der Sensoren für die WADIS-1 Kampagne erfolgte mit einer vereinfachten Methode, die an das Verfahren von FÖRSTNER und SCHMIEL angelehnt war. Auch hier wurde der Molekularstrahl radial vermessen, die lokale Teilchenstromdichte wurde jedoch näherungsweise durch einen Sensor mit Platinelektroden im kalten O₂-Strahl bestimmt. Ergebnisse der Messungen sind in Bild 4.12 in linearer Auftragung dargestellt [97]. Bedingt durch die geometrischen Verhältnisse der Vakuumkammer, die zu diesem Zeitpunkt zur Verfügung stand, lag hier die maximal erreichbare Teilchendichte n_0 deutlich niedriger. Auch der Dichtebereich, der während der Kalibrierung vermessen werden konnte und zum Vergleich in Bild 4.10 eingetragen ist, war wesentlich kleiner. Die Kennlinien aller Sensoren erscheinen hier nahezu linear. Durch den geringen Kalibrierbereich ist diese Analyse allerdings unsicher, über den weiteren Signalverlauf bei höheren Dichten kann aus diesen Daten keine Aussage abgeleitet werden.

Bei dieser Methode besteht zudem das schon beschriebene Problem, dass sich die Gesamtteilchenströme durch die Öffnung der Glasröhre im kalten Zustand und bei bren-

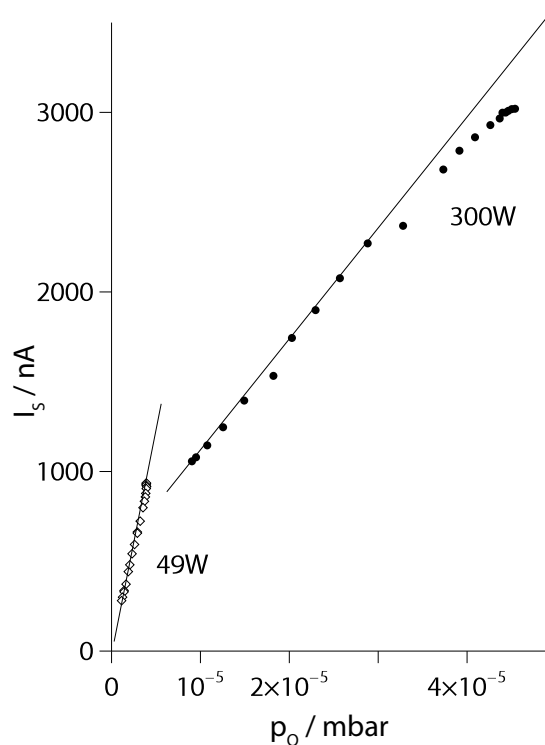


Bild 4.13. Kalibrierkurven eines Goldsensors (BD29) für atomaren Sauerstoff, bestimmt nach der für WADIS-1 verwendeten Methode bei zwei unterschiedlichen Mikrowellenleistungen.

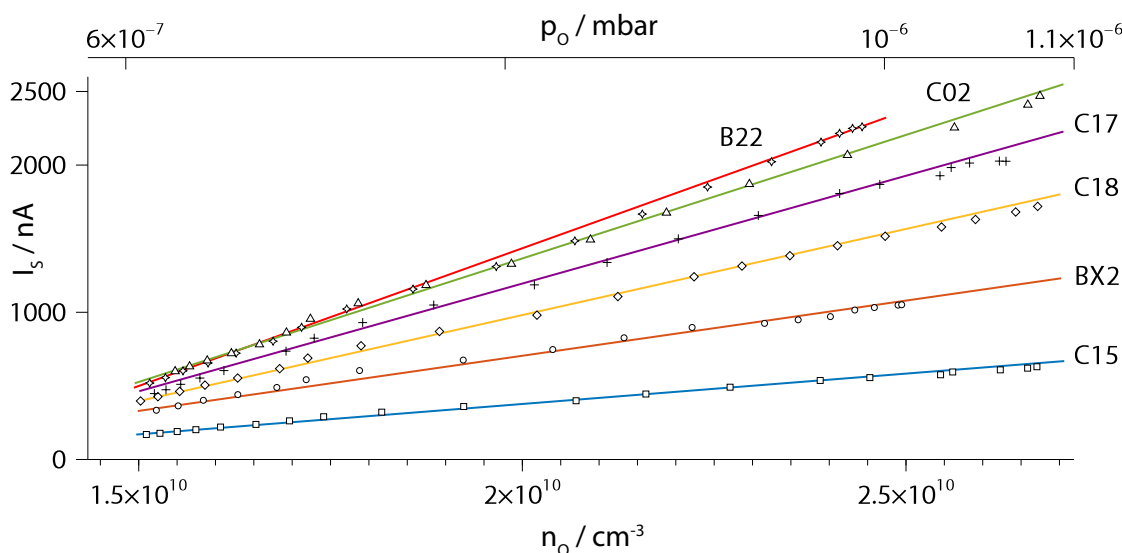


Bild 4.12. Kalibrierkurven für atomaren Sauerstoff für die Sensoren der WADIS-1 Kampagne in linearer Darstellung. Alle Sensoren wurden mit einer geregelten Referenzspannung von $\eta=300$ mV betrieben. Die eingetragenen Teilchendichten n_0 und Partialdrücke p_0 sind für eine Temperatur von 293 K gültig.

nendem Plasma deutlich unterscheiden. Diesen Umstand illustriert Bild 4.13. Hier sind die Ergebnisse zweier Kalibriermessungen eines Goldsensors für atomaren Sauerstoff nach der für WADIS-1 verwendeten Methode dargestellt. Die Messreihen wurden bei unterschiedlichen Mikrowellenleistungen durchgeführt und jeweils mit dem Kaltgas-O₂-Profil verrechnet. Es zeigt sich eine deutliche Diskontinuität zwischen den jeweiligen Kennlinien: Da der Teilchenstrom im heißeren Zustand bei 300 W durch die Methode überschätzt wird, ergeben sich hier ebenfalls zu hohe Werte für den Partialdruck des atomaren Sauerstoffs.

Das in diesem Kapitel beschriebene Verfahren, das den präzise messbaren Gesamtmassenstrom zur Bestimmung der absoluten Teilchenstromdichten einsetzt, ist daher vorzuziehen.

Die individuellen Kennlinien der Sensoren können nun auf die Flugdaten angewandt werden, um den Verlauf der Teilchendichte des atomaren Sauerstoffs entlang der Trajektorie zu berechnen. Die beiden folgenden Abschnitte behandeln kurz den Einfluss verschiedener Faktoren, die einen Einfluss auf das Ergebnis der Kalibrierung haben können und damit potenzielle Fehlerquellen darstellen.

4.4.1. Einfluss von Ionen, Ozon und angeregtem Sauerstoff

Wie beschrieben, besteht der Molekularstrahl zum größten Teil aus O₂ mit einem je nach Position variierenden Anteil an atomarem Sauerstoff. Daneben können im Mikrowellenplasma allerdings noch weitere Produkte entstehen, die möglicherweise einen Einfluss auf das Sensorsignal haben. Dabei sind Ionen, Ozon und elektronisch angeregter molekularer Sauerstoff O₂^{*} zu nennen, letzterer vor allem im langlebigen ¹Δ_g-Zustand. Dass elektrisch geladene Teilchen die Ströme zwischen metallischen Elektroden verändern können, liegt auf der Hand; im Fall der beiden Sauerstoff-Spezies ist zunächst zu betrachten, ob sie im Hochvakuum auf Goldoberflächen adsorbiert werden oder nicht.

Für Ozon finden sich in der Literatur Untersuchungen die zeigen, dass diese Spezies auf Gold adsorbiert wird und somit zum Sensorsignal beitragen kann [98, 40]. Bei angeregtem Sauerstoff dagegen existieren praktisch keine Veröffentlichungen zum Adsorptionsverhalten auf Gold. Ein Hinweis findet sich in der Arbeit von GOTTFRIED und Kollegen, in der schwach gebundenes physisorbiertes O₂ durch Elektronenbeschuss schließlich adsorbiert wird, wobei eine Elektronenenergie von mindestens 3.5 eV erforderlich ist [39]. Die Anregungsenergie von O₂(¹Δ_g) liegt dagegen bei 0.98 eV [99]. Dies lässt Raum für die Spekulation, dass diese Spezies nicht die erforderliche Aktivierungsenergie für die Adsorption auf einer Goldoberfläche besitzt. Allerdings sind die zugrundeliegenden Prozesse unterschiedlich und lassen keinen eindeutigen Schluss zu.

Hinsichtlich der Fehlerquellen für die Kalibrierung ist weiterhin zu untersuchen, ob die angesprochenen Produkte im Molekularstrahl enthalten sind. Dieser Nachweis erfolgt mit Hilfe des Massenspektrometers.

Ozon wird auf der Massenzahl 48 detektiert. Es findet sich im Strahl lediglich in geringen Spuren, obwohl der Querschnitt für die Elektronenstoßionisation höher liegt als derjenige von O₂ [101]. Ozon wird typischerweise nicht direkt in der Plasmaentladung gebildet, sondern durch die Rekombination von atomarem Sauerstoff in deren Nachlauf [102]. Im verwendeten Aufbau ist dieser Nachlauf vermutlich zu kurz beziehungsweise die Teilchendichte in der Entladungsröhre zu gering, um relevante Mengen an Ozon zu produzieren.

Ionen im Strahl lassen sich grundsätzlich bei ausgeschalteter Ionenquelle nachweisen. Es zeigen sich dabei allerdings keine Signale im gesamten Massenbereich.

Der Nachweis von angeregtem O₂^{*} lässt sich nur mit größerem Aufwand führen. Die geringere Energie, die bei bereits angeregten Molekülen zur Ionisation erforderlich ist, zeigt sich bei der

4. Kalibrierung für atomaren Sauerstoff

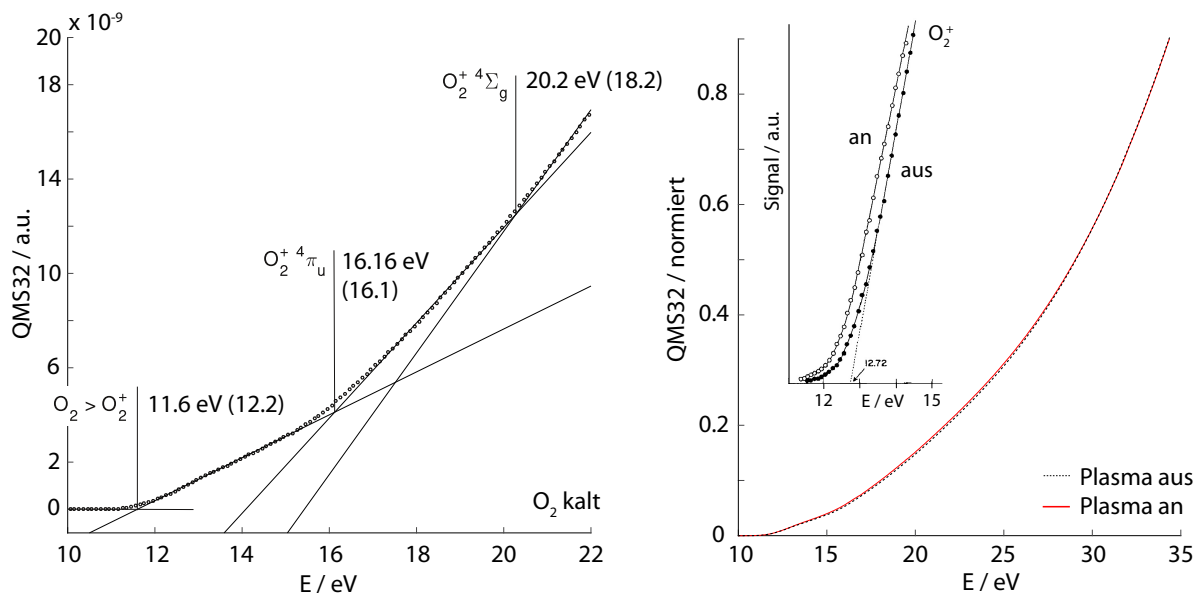


Bild 4.14. Untersuchung der Auftrittspotentiale von O_2^+ zum Nachweis von angeregtem molekularem Sauerstoff. *Links:* Signal des Massenspektrometers in kaltem O_2 bei Variation der Elektronenenergie in der Ionenquelle. Eingezeichnet sind die gemessenen Auftrittspotentiale von O_2^+ in verschiedenen energetischen Zuständen. In Klammern entsprechende Literaturwerte. *Rechts:* Vergleich der Ergebnisse für Kaltgas und O_2 -Plasma. Der Einsatz zeigt die Resultate von HERRON [100].

Untersuchung des Auftrittspotentials [100, 103]. Dazu wurde, wie in Bild 2.21 illustriert, die Elektronenenergie in feinen Stufen variiert und das Signal des Massenspektrometers aufgezeichnet. Das Ergebnis für die Massenzahl 32 zeigt Bild 4.14. Im linken Teilbild wird deutlich, dass auch in kaltem O_2 die Ionisation in der Ionenquelle ein komplexer Vorgang ist, bei dem in mehreren Teilprozessen Sauerstoffionen in verschiedenen Konfigurationen entstehen. Diese Teilprozesse sind an den jeweils linearen Abschnitten zu identifizieren, und im Bild werden die jeweiligen Auftrittspotentiale mit Literaturwerten verglichen. Das rechte Teilbild zeigt dieselben Messergebnisse über einen etwas größeren Energiebereich. Hier wurde die rote, durchgezogene Kurve bei laufendem O_2 -Plasma, die gestrichelte dagegen im kalten Zustand aufgenommen. Die Elektronenenergien wurden wiederum am Auftrittspotential von Argon kalibriert und die Ergebnisse jeweils über etwa 100 Einzelmessungen gemittelt. Zur Vermeidung anderer Quellen für O_2^+ waren alle Ionisationsmanometer abgeschaltet. Die Kurven für Plasma an- und aus-Zustand sind deckungsgleich. Der Einsatz im Bild zeigt zum Vergleich das Ergebnis aus der Arbeit von HERRON und Kollegen [100]: Hier ergibt sich bei Vorhandensein von angeregtem Sauerstoff eine deutliche Verschiebung des Auftrittspotentials, das in guter Übereinstimmung mit der Anregungsenergie von $^1\Delta_g$ liegt. Aufgrund dieser Untersuchungen kann angeregter molekularer Sauerstoff als Fehlerquelle bei der Kalibrierung ausgeschlossen werden.

4.4.2. Einfluss der Temperatur auf den Massenstrom

Wie eingangs des Kapitels kurz beschrieben, war eine Voraussetzung des Kalibrierverfahrens, das in den Vorgängerarbeiten angewandt wurde, dass der Gesamtmassenstrom des Molekularstrahls im kalten Zustand sowie bei gezündetem Plasma gleich blieb. Diese Voraussetzung ist in der Realität nicht gegeben, wie die folgenden Untersuchungen zeigen.

Während der Kalibrierung wurde der Massenfluss jeweils experimentell mit Hilfe eines präzisen *bubble flowmeter* (Nr. 7 in Bild 4.2) bestimmt. Entsprechende Messungen können auf einfache Weise auch mit einer kalten O₂-Strömung durchgeführt werden. Die Drücke in der Glasröhre sowie in der Hochvakuumkammer wurden für den Vergleich der heißen und kalten Strömung identisch eingestellt und konstant geregelt. Abhängig von der Mikrowellenleistung und somit von der Gastemperatur verringerte sich der Gesamtmassenstrom gegenüber dem kalten Zustand deutlich um bis zu 20%.

Aus den schon angesprochenen numerischen Simulationen des Molekularstrahls kann ebenfalls der Gesamtmassenstrom durch die Öffnung der Glasröhre abgeleitet werden [92]. Dabei wurden zwei unterschiedliche Zustände berücksichtigt: eine Kaltgasströmung mit reinem O₂ und einer Gastemperatur von 293 K sowie eine Strömung mit heißem, teilweise dissoziiertem Sauerstoff und einer Gastemperatur von 2000 K. Die Wandtemperatur der Bohrung wurde im kalten Zustand mit ebenfalls 293 K, im heißen mit 393 K angesetzt. Der Druck in der Glasröhre lag in beiden Fällen bei 1 mbar. Die Gastemperatur des Plasmas wurde auf Grundlage von zusätzlich durchgeführten Messungen mittels laserinduzierter Fluoreszenz (LIF)³ gewählt, die Wandtemperatur aus der gemessenen Oberflächentemperatur der Glasröhre im Betrieb abgeschätzt. Ein unbekannter Parameter der Rechnung war der sogenannte Akkomodationskoeffizient σ , der zwischen 0 und 1 liegen kann. Die Simulation wurde jeweils mit exemplarisch angenommenen σ -Werten von 0,0, 0,5 und 1,0 durchgeführt. Die Reduktion des Massenstroms des heißen Gases gegenüber der Kaltgasströmung lag dann bei 33%, 59% bzw. 64%.

³Eine detaillierte Beschreibung der Messmethode ist in der Arbeit von MARYNOWSKI zu finden [104].

5. WADIS: Raketenmessungen

Eines der Ziele der Mission WADIS war, wie in Kapitel 1 beschrieben, die Untersuchung der Ausbreitung und Dissipation von Schwerewellen, die einen wichtigen Beitrag zum Energiebudget in der Mesosphäre und unteren Thermosphäre darstellen. Die hierfür relevanten Messungen wurden vom IAP mit dem Instrument CONE (Combined measurement of Neutrals and Electrons) durchgeführt, mit dessen Hilfe die turbulente Energiedissipationsrate, die Neutralgasdichte sowie die Temperatur zeitlich hochaufgelöst bestimmt werden konnten [105].

Ein weiterer wichtiger Baustein zum Verständnis der energetischen Zusammenhänge in der Mesopausenregion ist der atomare Sauerstoff, dessen Teilchendichte mit drei unterschiedlichen Instrumenten bestimmt wurde: auf optischem Wege durch Photometer mit schmalbandigen Filtern [106, 107], mittels dem auf katalytischen Effekten basierenden Instrument PHLUX [108] sowie durch die in dieser Arbeit behandelten FIPEX-Sensoren.

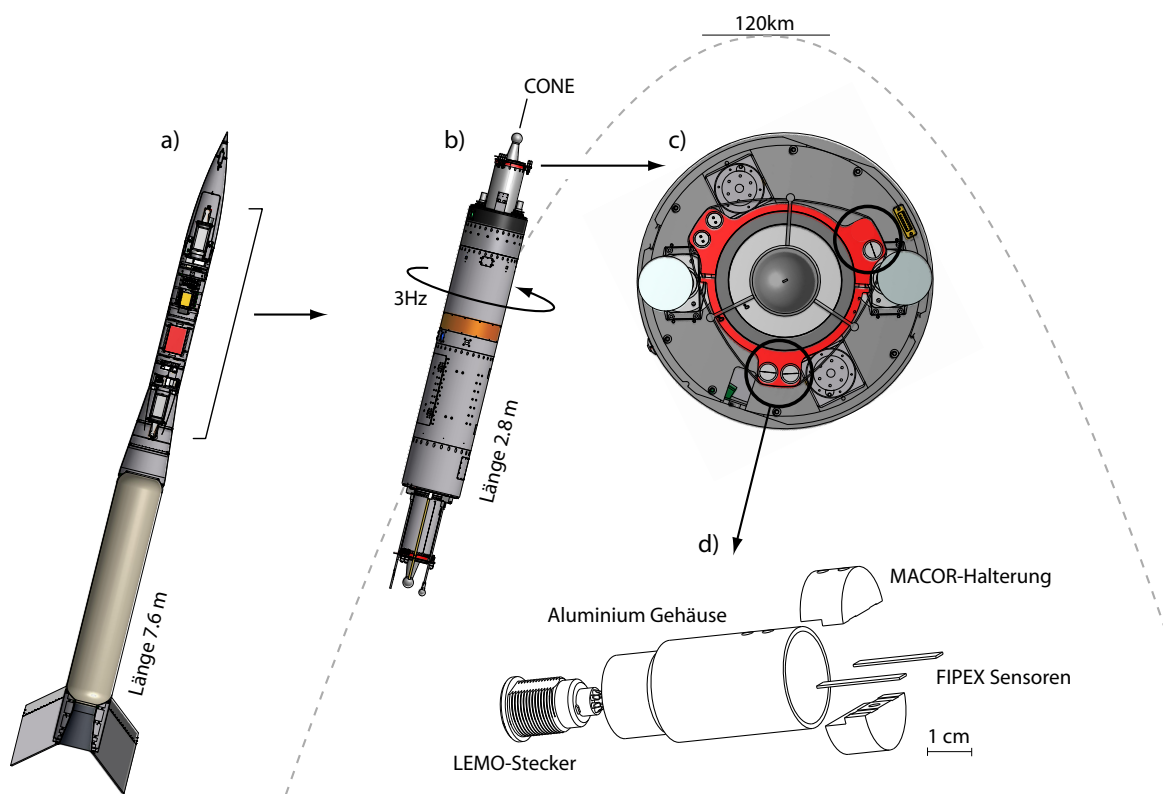


Bild 5.1. Raketenkonfiguration für die WADIS-Mission. a) Gesamtansicht mit Motor und Nasenkappe. b) Spin-stabilisierte Nutzlast mit Instrumentendecks jeweils an Bug und Heck mit angedeuteter Trajektorie. c) Detailansicht des vorderen Instrumentendecks. Die Positionen der drei FIPEX-Sensorköpfe sind hervorgehoben. d) Aufbau eines Sensorkopfs. Zwei Sensoren sind mittels keramischer Halbschalen in einem Aluminiumgehäuse montiert.

5. WADIS: Raketenmessungen

Für die Untersuchungen kamen instrumentierte Höhenforschungsraketen zum Einsatz, die von einem einstufigen VS-30 Feststoffmotor angetrieben wurden. Die Nutzlast war sowohl am Bug als auch am Heck mit einem Instrumentendeck ausgestattet, das jeweils ein CONE-Instrument sowie drei FIPEX-Sensorköpfe trug. Weitere Instrumente an Bord umfassten einen Partikeldetektor, eine Sonde für positive Ionen, eine Faraday-Antenne zur Messung der Elektronendichte und eine Langmuir-Sonde. Die Nutzlast war spinstabilisiert, wobei die Drehrate während der Experimentierphase konstant bei ungefähr 3 Hz lag. In Bild 5.1 ist schematisch der Aufbau der Rakete gezeichnet. Teilbild a) zeigt die Startkonfiguration mit einer Gesamtlänge von 7.6 m, in Teilbild b) ist die Nutzlast nach Abspaltung von Nasenkappe und Motor dargestellt. Sie behielt ihre Orientierung entlang der Trajektorie bei, so dass während des Aufstiegs die Instrumente des vorderen Decks in Luv lagen, während des Abstiegs dagegen die Heck-Sensoren. Teilbild c) zeigt das Layout des Bug-Decks mit dem zentralen CONE-Instrument, um das herum die FIPEX-Sensoren auf einem Adapterring montiert waren. Aus Gründen der Redundanz wurden insgesamt drei Sensorköpfe auf jedem Instrumentendeck untergebracht. In Teilbild d) ist schließlich ein Sensorkopf im Detail gezeichnet. Je ein Sensor mit Gold- und Platinelektroden zur Messung von atomarem bzw. molekularem Sauerstoff waren durch zwei Halbschalen aus Keramik in einem Aluminiumgehäuse fixiert. Die Anschlüsse der Sensoren waren im Inneren des Gehäuses über angelötete Drähte mit einem Stecker verbunden, ein geschirmtes Kabel führte von dort zur Elektroneinheit. Die digitalisierten Messwerte der Sensoren wurden an die Datenerfassung der Bordelektronik weitergegeben und die Datenübertragung an den Boden erfolgte per Funk direkt während des Flugs.

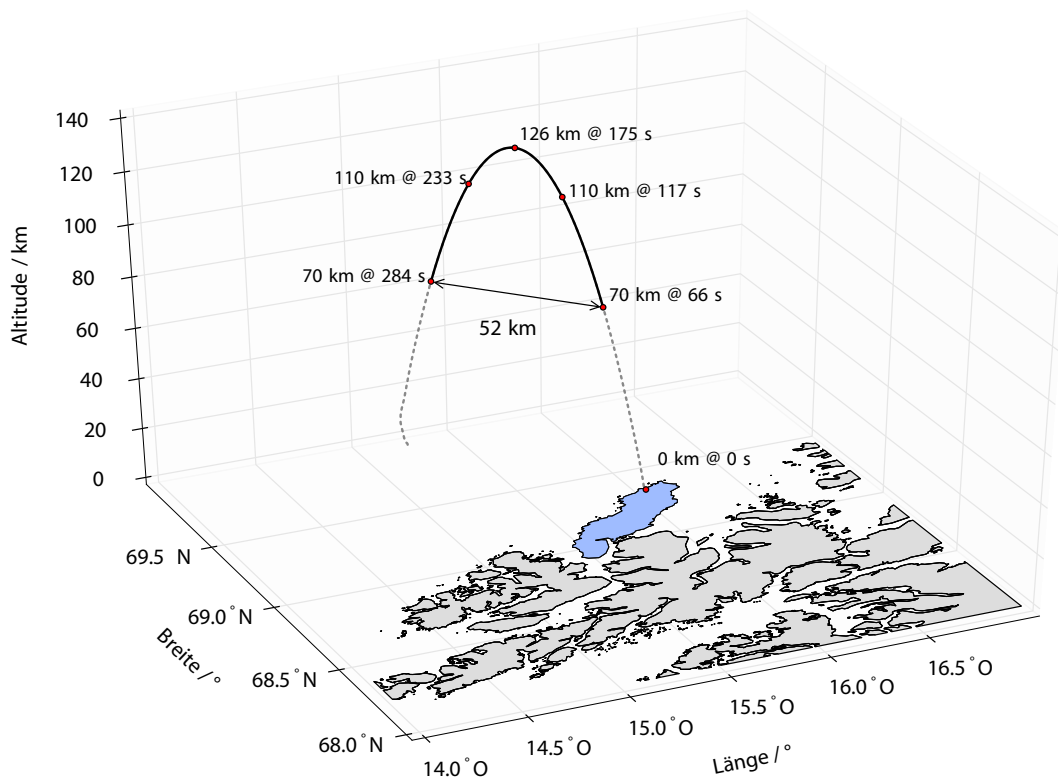


Bild 5.2. Trajektorie der WADIS-2 Mission mit Start im Andøya Space Center auf der Insel Andøya im Norden Norwegens. Die durchgezogene Linie markiert die Experimentierphase. Grafik: Heiner Asmus, IAP Kühlungsborn (verändert).

Auf beiden Instrumentendecks wurde je eine Elektronikeinheit eingesetzt, an der jeweils drei Sensorköpfe à 2 Sensoren betrieben wurden. Der Sensorstrom wurde mit einer Auflösung von 16 Bit gemessen und war für die Sensoren mit Goldelektroden in die drei Messbereiche 200 nA, 2 μ A und 20 μ A unterteilt. Die Abtastrate lag konstant bei 100 Hz. Die Orientierung der Sensoren wurde so gewählt, dass ihre Längsachse parallel zur Raketenachse verlief, mit der Normalen der Elektrodenfläche radial nach außen gerichtet. Da die Anströmgeschwindigkeit eine deutlich geringere Queral- als Längskomponente besitzt, sollte dadurch eine möglichst geringe Beeinflussung der Messwerte durch die Strömung um die Nutzlast erreicht werden.

Die Mission beinhaltete zwei Raketenflüge in unterschiedlichen geophysikalischen Bedingungen, die jeweils vom Andøya Space Center im Norden Norwegens gestartet wurden. Die erste Kampagne, WADIS-1, fand am 27. Juni 2013 statt. WADIS-2 flog am 5. März 2015. Bild 5.2 zeigt die Trajektorie der Rakete bis zur Landung im Meer. Die nominelle Experimentierphase ab 70 km Höhe ist mit durchgezogener Linie gezeichnet. Die horizontale Distanz des auf- und absteigenden Asts der Flugbahn in dieser Höhe betrug 52 km. Durch die symmetrische Instrumentierung der Rakete an Bug und Heck sollten deshalb Rückschlüsse auf die horizontale Variabilität der verschiedenen Messgrößen ermöglicht werden, da ihre Höhenprofile auf beiden Seiten des Apogäums verglichen werden können.

Im Folgenden werden die Messungen mittels der FIPEX-Sensoren vorgestellt, mit Fokus auf den Ergebnissen für atomaren Sauerstoff. Die Diskussion konzentriert sich dabei auf die technischen Aspekte. Eine Interpretation der Resultate aus Sicht der Atmosphärenphysik ist nicht Teil dieser Arbeit, sondern wird im Austausch mit dem IAP in Kühlungsborn erfolgen.

5.1. Numerische Untersuchung

Die Messung mit Hilfe von Sensoren an Bord einer Forschungsrakete ist eine invasive Messmethode, bei der die Messgröße durch die Anwesenheit des Sensors selbst verändert wird. Die Teilchendichten oder auch die Temperaturen an der Stelle des Instruments entsprechen nicht denjenigen

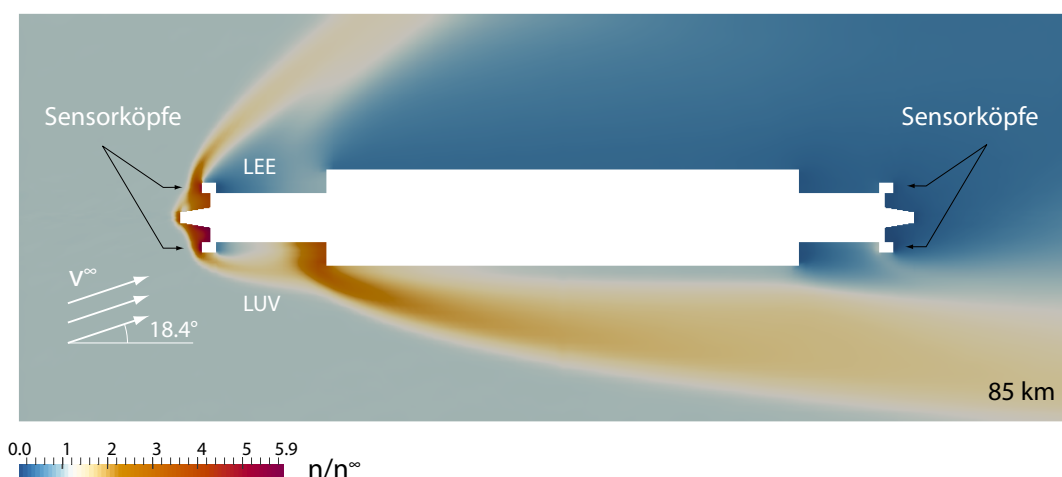


Bild 5.3. Ergebnis der numerischen Simulation der Aerodynamik um die Nutzlast an einem Trajektorienpunkt in 85 km Höhe. Farblich dargestellt ist das Verhältnis der Teilchendichte n an der Sensorposition zum Wert der ungestörten Umgebung n^∞ . Zusätzlich ist der Vektor der Anströmung v^∞ eingezeichnet.

der ungestörten Umgebung, sondern werden durch die aerodynamischen Verhältnisse um die Rakete beeinflusst. Vor allem für die quantitative Auswertung der Daten ist es daher wichtig, die Art und das Maß dieser Beeinflussung zu kennen.

Im Überschall baut sich in Strömungsrichtung vorn ein Verdichtungsstoß auf, die Sensoren befinden sich in einem Gebiet, in dem die Dichte gegenüber der Umgebung erhöht ist. Dagegen entsteht auf der anderen Seite ein Bereich verdünnter Strömung. Zur Datenanalyse sind in beiden Fällen Korrekturfaktoren erforderlich, durch die die unterschiedlichen Druck- bzw. Dichteverhältnisse berücksichtigt werden.

Zur Berechnung dieser Faktoren wurden numerische Simulationen zur Umströmung der Nutzlast durchgeführt [97]. Zum Einsatz kam dafür der Strömungscode PICLas, durch den der Übergang zwischen Kontinuums- und freier Molekularströmung im Bereich der Mesopause berücksichtigt werden konnte [109]. Durch die schräge Anströmung entlang der Trajektorie war die Berechnung nicht rotationssymmetrisch, sondern musste dreidimensional erfolgen. Bild 5.3 zeigt das Ergebnis der Simulation für den Trajektorienpunkt in 85 km Höhe. Farblich dargestellt ist das Strömungsfeld in Form des Verhältnisses der lokalen Gesamteilchendichte n zum Wert der ungestörten Umgebung n^∞ . Eingabeparameter für die Rechnung waren dabei die realen Geschwindigkeitskomponenten des Flugs, die von CONE bestimmten Neutralteilchendichten und Temperaturen sowie die Luftzusammensetzung aus dem NRLMSISE-00 Atmosphärenmodell.

Durch die Spinstabilisierung der Rakete bewegte sich ein Sensor während einer Umdrehung durch unterschiedliche Strömungsbereiche. Für die Simulation wurde das Rechengitter deshalb so entworfen, dass an Bug und Heck jeweils ein Sensorkopf an den Extrempositionen einer Rotationsperiode berücksichtigt wurde, einmal in Luv (im Bild unten) und einmal in Lee (oben) bezüglich der Queranströmung.

Derartige Simulationen wurden nun für eine Reihe von Trajektorienpunkten durchgeführt und das Verhältnis n/n^∞ an den Sensorpositionen ausgewertet, um somit den Verlauf des aerodynamischen Korrekturfaktors entlang der Flugbahn zu bestimmen. Die Ergebnisse sind in Bild 5.4 dargestellt. Die mit *ram* bezeichnete Kurve gilt dabei für die in Strömungsrichtung vorn liegenden

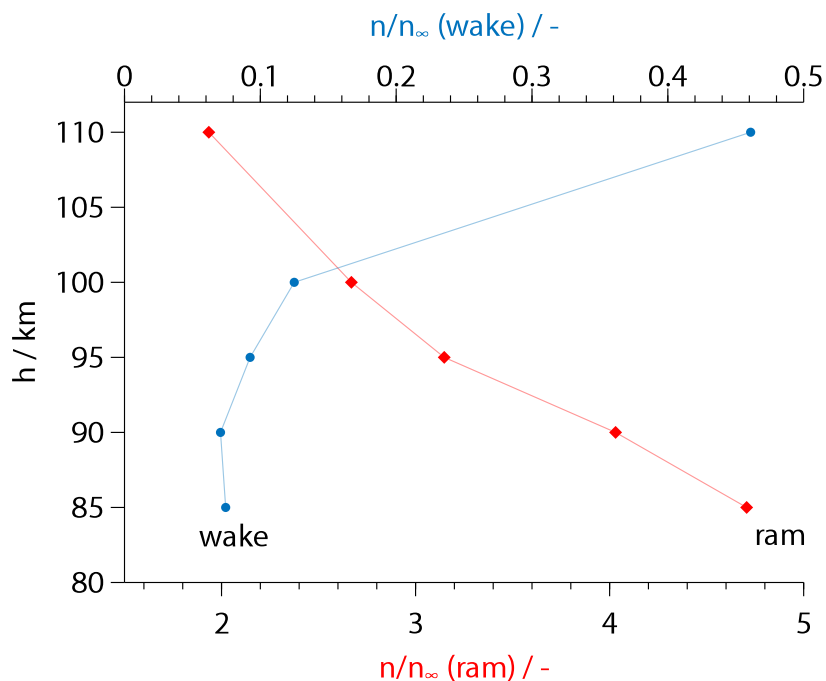


Bild 5.4. Aerodynamische Korrekturfaktoren, die aus der numerischen Simulation ermittelt wurden. Für in Anströmrichtung vorn liegende Sensoren gelten die *ram*-Faktoren, für hinten liegenden dagegen die *wake*-Faktoren.

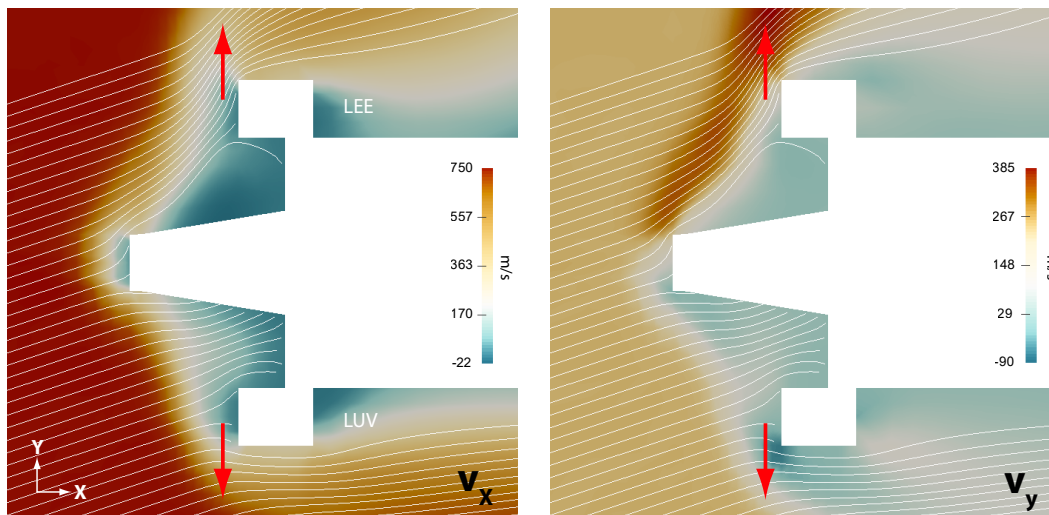


Bild 5.5. Ergebnis der numerischen Simulation der Aerodynamik um die Nutzlast an einem Trajektorienpunkt in 85 km Höhe. Farblich dargestellt sind die Komponenten des Geschwindigkeitsvektors. *Links*: Längskomponente (x), *Rechts*: Querkomponente (y). Die roten Pfeile markieren die Sensorposition und die Orientierung der Elektrodenfläche.

Sensoren im Bereich erhöhter Dichte, die *wake*-Faktoren repräsentieren dagegen die Position im hinteren Gebiet der verdünnten Strömung. Alle Werte wurden für die Luv-Position ausgewertet, also für die in Bild 5.3 unten eingezeichneten Sensorköpfe. Die dargestellten Ergebnisse wurden für WADIS-2 berechnet. Hier unterscheidet sich die Position der Sensoren leicht gegenüber derjenigen auf WADIS-1, so dass auch die Faktoren von den publizierten Verläufen abweichen [97]. Mit diesen aerodynamischen Faktoren müssen nun die aus den Sensormesswerten bestimmten Teilchendichten korrigiert werden, um die gewünschten Werte der ungestörten Atmosphäre zu bestimmen.

Da die verwendeten Sensoren nicht direkt die Teilchendichte, sondern den Teilchenfluss auf ihre Elektroden messen, ist weiterhin die Strömungsgeschwindigkeit an der Sensorposition von Bedeutung. Bild 5,5 zeigt einen Ausschnitt des simulierten Strömungsfelds am Trajektorienpunkt in 85 km Höhe. Farblich dargestellt sind dabei die Komponenten des lokalen Geschwindigkeitsvektors, auf der linken Seite der Längs(x)-, auf der rechten Seite der Quer(y)-Anteil. Die roten Pfeile markieren die Position der Sensoren und die Orientierung ihrer Elektrodenflächen. Der Wert von v_x liegt sowohl in Luv als auch in Lee im Bereich von 100 m/s. Im Gegensatz dazu unterscheiden sich die Luv- und Lee-Werte von v_y sehr deutlich voneinander, mit nahe Null in Luv und annähernd 200 m/s in Lee.

In der Simulation wurden keine chemischen Reaktionen berücksichtigt, so dass eine eventuelle Veränderung der Luftzusammensetzung und damit der Dichte an atomarem Sauerstoff über den Stoß hinweg in den Faktoren nicht enthalten ist. Die Temperaturen innerhalb des Stoßes bewegen sich allerdings unter 450 K, so dass der Einfluss entsprechender Reaktionen gering ausfällt [110]. Auch ohne Verdichtungsstoß und daraus resultierende chemische Reaktionen kann das Vorhandensein einer Wand im gaskinetischen Bereich zu einer Entmischung führen. Aufgrund ihrer unterschiedlichen Masse besitzen die verschiedenen Spezies auch unterschiedliche thermische Geschwindigkeiten und unterscheiden sich in ihrem Reflektionsverhalten. Als Resultat kann in der Nähe der Wand eine andere Gaszusammensetzung als in der Umgebung herrschen [111]. Die Untersuchung dieser Einflussfaktoren wird Teil zukünftiger Arbeiten sein.

Die folgenden Abschnitte präsentieren und diskutieren im Detail die Ergebnisse der beiden Raketenkampagnen WADIS-1 und 2. Der Fokus liegt dabei auf dem zweiten Flug, in dessen Vorbereitung einige Erkenntnisse aus WADIS-1 eingearbeitet wurden und dessen Ergebnisse damit als verlässlicher gelten dürfen.

5.2. WADIS-2

In Tabelle 5.1 sind relevante Ereignisse für den Flug von WADIS-2 zusammengefasst. Ungefähr 15 Minuten vor dem Start wird die Bordelektronik der Rakete eingeschaltet, und 3 Minuten vor dem Start beginnt die Sensorelektronik, die Heizungen der einzelnen Sensoren sukzessive hochzufahren. Die Elektroden stehen ab diesem Zeitpunkt unter Spannung und die Datenerfassung beginnt. Dass dies schon einige Zeit vor dem Start geschieht, wird später bei der Diskussion der Ergebnisse von Bedeutung sein. Die eigentliche Messung beginnt mit dem Absprengen von Nasenkappe (Bug) bzw. Motor (Heck), wodurch die Sensoren der freien Atmosphäre ausgesetzt werden. Die Bugsensoren liegen dabei in Strömungsrichtung vorn, die Hecksensoren im Bereich der verdünnten Strömung. Diese Konstellation kehrt sich nach Erreichen des Apogäums um: Die Rakete behält ihre Orientierung bei, so dass nun die Hecksensoren hinsichtlich der Anströmung vorn liegen. Nach ungefähr 281 s, in 72 km Höhe, beginnt die Rakete, langsam instabil zu werden und endet in einem Flachtrudeln (*flatspin*).

Zeit	Ereignis
t - 15 min	Einschalten Bordelektronik
t - 3 min	Aufheizen Sensoren Elektroden unter Spannung Beginn Datenerfassung
t - 0 s	Start
t + 29 s	Brennschluss Motor
t + 52.4 s	Absprengen Nasenkappe 53.2 km Messbeginn Bugsensoren
t + 60.4 s	Absprengen Motor 64.5 km Messbeginn Hecksensoren
t + 175 s	Apogäum in 126 km
t + 281 s	Flatspin
t + 445 s	Öffnung Hauptfallschirm
t + 669 s	Landung im Wasser

Tabelle 5.1. relevante Ereignisse während des Flugs von WADIS-2.

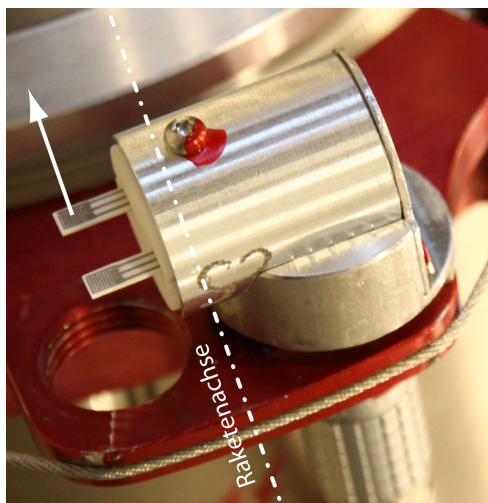


Bild 5.6. Modifizierter Sensorkopf mit Orientierung der Elektrodenfläche senkrecht zur Raketenachse. Der hintere Sensor besitzt Gold-, der vordere Platinelektroden.

Anstatt wie bei WADIS-1 drei identische Sensorsysteme pro Instrumentendeck zu fliegen, wurden bei der zweiten Kampagne drei verschiedene Modifikationen eingesetzt: Zwei Sensortypen wurden wie zuvor mit geregelter Referenzspannung η von 300 mV betrieben. Der eine davon wurde mit der schon beschriebenen Orientierung montiert, der andere dagegen so gedreht, dass die Elektrodenfläche senkrecht zur Raketenachse stand. Bild 5.6 zeigt ein Foto eines derart modifizierten Sensorkopfs. Ziel dieser Änderung war ein geringerer Einfluss der Querströmungskomponente auf das Messsignal. Die dritte Modifikation schließlich wurde in Standardorientierung montiert, allerdings war hier die Referenzspannung nicht geregelt, sondern stattdessen eine feste Spannung U_S von 800 mV zwischen Kathode und Anode angelegt. Tabelle 5.2 gibt einen Überblick der FIPEX-Sensoren, die auf WADIS-2 zur Messung des atomaren Sauerstoffs verwendet wurden. Über die eingetragene *ID*

kann in Bild 4.10 die korrespondierende Kalibrierkurve zugeordnet werden.

Die Rohwerte der Sensordaten bestehen aus den zeitlich aufgelöst gemessenen Stromstärken. Bild 5.7 zeigt auf der linken Seite exemplarisch einen Ausschnitt mit einer Länge von ungefähr 10 s. Dabei sind periodische Schwankungen mit großer Amplitude zu erkennen, die auf die Rotation der Nutzlast um ihre Achse zurückzuführen sind. Während einer Umdrehung durchläuft der Sensor unterschiedliche aerodynamische Bereiche mit Maxima und Minima der Teilchendichte in Luv bzw. Lee der Querströmungskomponente. Die Frequenzanalyse der Signale, die im Bild auf der rechten Seite dargestellt ist, ergibt klare Spitzen bei der nominellen Rotationsfrequenz von ca. 3.3 Hz und deren Harmonischen. Diese Frequenzen können im Signal jeweils durch schmalbandige Kerbfilter unterdrückt werden. Die rote, mittlere Linie im linken Teil von Bild 5.7 zeigt das Ergebnis einer derartigen Filterung der Rohdaten.

ID	Position	Orientierung	η -Regelung
Do7	Bug-0	0°	nein
B21	Bug-1	0°	ja
C22	Bug-2	90°	ja
A23	Heck-0	0°	nein
b13	Heck-1	0°	ja
A22	Heck-2	90°	ja

Tabelle 5.2. Übersicht der Sensoren für atomaren Sauerstoff auf WADIS-2.

Zur Berechnung der Teilchendichten müssen die für jeden Sensor erstellten Kalibrierkurven (Abschnitt 4.4 bzw. Seite 104) auf die Messwerte angewendet werden. Es ist zu beachten, dass die Kalibrierkurve, wie im Zusammenhang mit Gleichung 4.24 erläutert, für eine gewisse Referenztemperatur gültig ist und zur Umrechnung die Kenntnis der lokalen Temperatur in der Atmosphäre erforderlich ist. Diese lokale Temperatur kann aus den Messwerten des CONE-Sensors bestimmt werden und wurde vom IAP bereitgestellt.

Aus den gefilterten Rohdaten erhält man somit den zeitlichen Verlauf der Teilchendichte an der Sensorposition entlang der Trajektorie. Die Werte für die ungestörte Atmosphäre lassen sich daraus durch Berücksichtigung der aerodynamischen Verhältnisse bestimmen.

Im Fall eines ruhenden Mediums ist der Zusammenhang zwischen der Teilchendichte n und der Teilchenstromdichte \dot{n} auf die Sensorfläche durch Gleichung 4.24 gegeben. Bei strömenden Medien ist ein Anteil aufgrund der gerichteten Teilchenbewegung zu berücksichtigen:

$$\dot{n} = n \left(\frac{\bar{c}}{4} + v_n \right) \quad (5.1)$$

Hier beschreibt v_n die Geschwindigkeitskomponente senkrecht zur Oberfläche. Für die Sensoren in 0°-Orientierung entspricht dies der Quer(y)-Komponente, die auf der Luv-Seite nahe Null liegt und näherungsweise vernachlässigbar ist. Die Sensoren in 90°-Orientierung dagegen werden, siehe Bild 5.5, mit einer Längs(x)-Komponente um 100 m/s angeströmt, die gemäß obiger Gleichung bei der Bestimmung der Teilchendichte n eingerechnet werden muss. Der Wert von n muss daraufhin mittels der aerodynamischen Korrekturfaktoren auf das Ergebnis der ungestörten Umgebung umgerechnet werden. Da diese Faktoren aus der Simulation, wie in Bild 5.4 dargestellt, nur an den ausgewiesenen Extrempositionen in Luv bekannt sind, ist allerdings ein Zwischenschritt erforderlich. Die direkte Anwendung auf die gefilterten Daten würde zu niedrige Resultate ergeben. Bei ausschließlicher Verwendung der Maxima wäre dagegen die zeitliche Auflösung der Messung mit ca. 3 Hz sehr niedrig. Daher wird der gefilterte Verlauf der Teilchendichten lokal so angepasst, dass er jeweils zum Zeitpunkt der Maxima mit deren Werten übereinstimmt. Dieser angepasste Verlauf ist auf der linken Seite von Bild 5.7 als blaue, obere Linie eingezeichnet. Die aerodynamischen Korrekturfaktoren werden für Höhen, die zwischen den simulierten Trajektorienpunkten liegen, linear

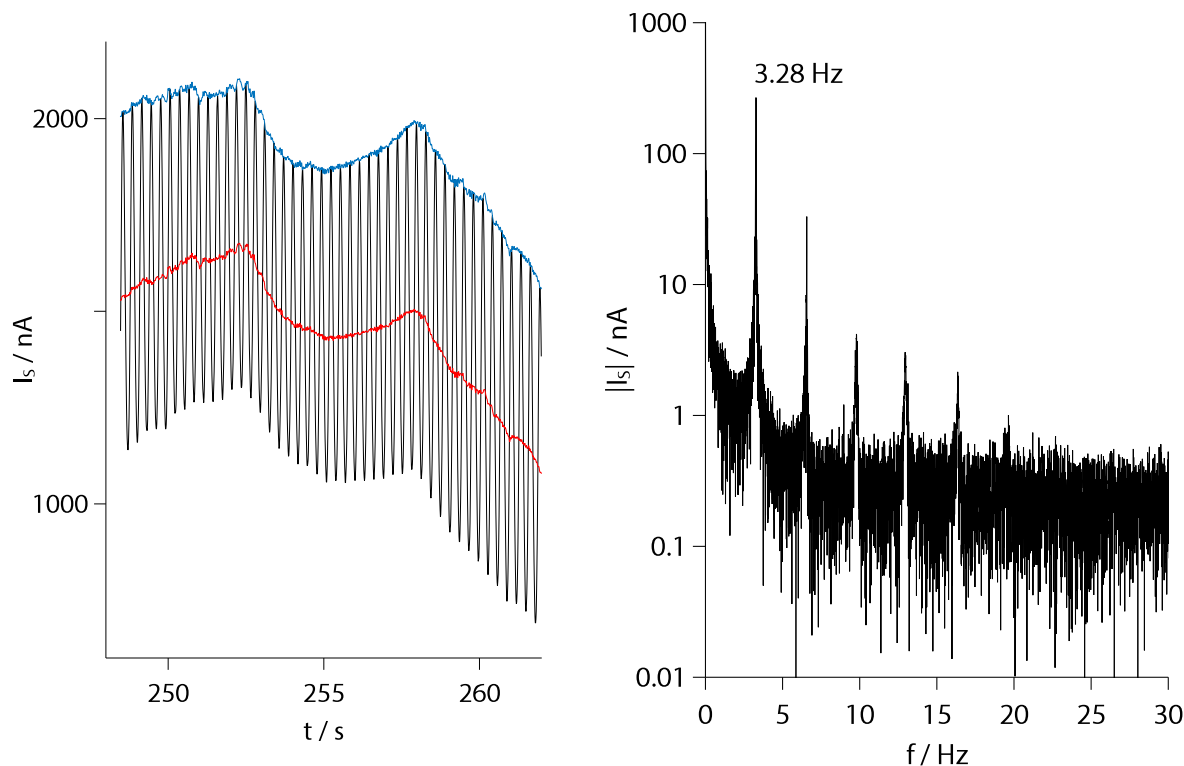


Bild 5.7. Links: Ausschnitt des zeitlichen Verlaufs eines Sensorsignals, in dem periodische Oszillationen aufgrund der Rotation der Nutzlast enthalten sind. Die rote Kurve entstand daraus durch Filterung mit mehreren schmalbandigen Kerbfiltern, die blaue durch anschließende Anpassung an die Maxima. Rechts: Frequenzspektrum des Rohsignals mit deutlichen Spitzen bei der Rotationsfrequenz und deren Harmonischen.

interpoliert und in die zuvor bestimmten Teilchendichten eingerechnet.

Über den GPS-Empfänger an Bord der Nutzlast ist der zeitliche Verlauf der Flughöhe bekannt. Da die interne Zeiterfassung der Sensorelektronik mit der Bordelektronik synchronisiert wurde, kann somit der Verlauf der Teilchendichte des atomaren Sauerstoffs als Höhenprofil dargestellt werden. Aus der Abtastrate von 100 Hz und dem Geschwindigkeitsverlauf ergibt sich innerhalb der Experimentierphase eine nominelle vertikale Ortsauflösung von besser als 10 m.

Aufstieg

Bild 5.8 zeigt den während des Aufstiegs gemessenen Verlauf der Teilchendichte des atomaren Sauerstoffs n_{O} in Abhängigkeit von der Höhe. Die Ergebnisse der insgesamt 6 verwendeten FIPEX-Sensoren sind jeweils als separate Kurve eingezeichnet. Wie in Publikationen zur Atmosphärenphysik üblich, liegt dabei die Messgröße auf der Abszisse, die Höhe auf der Ordinate. Die Bug-Sensoren befanden sich in dieser Phase in Strömungsrichtung vorn (*ram*), die Heck-Sensoren dagegen im Bereich verdünnter Strömung (*wake*). In den Resultaten ist die entsprechende aerodynamische Korrektur enthalten. Die Beschränkung auf Höhen zwischen 75 und 110 km ist darauf zurückzuführen, dass die Temperaturdaten von CONE lediglich in diesem Bereich zur Verfügung

standen. Zusätzlich zu den Messdaten ist der Verlauf nach dem NRLMSISE-00 Atmosphärenmodell eingetragen, zur besseren Darstellung skaliert mit einem Faktor von 0.25. Der linke Teil des Bilds zeigt die Daten in linearer, der rechte Teil dagegen in halblogarithmischer Auftragung. Die Ergebnisse der einzelnen Sensoren sind sowohl qualitativ als auch quantitativ uneinheitlich. Die Werte der Heck-Sensoren bleiben sehr niedrig und zeigen erst ab 97 km einen Anstieg, Sensor Nr. 2 bleibt während des gesamten Aufstiegs auf exakt Null.

Am Bug ist bei den beiden Sensoren mit Referenzspannungsregelung (Nr. 1 und 2) ein kurzer Ausschlag um 83 km zu erkennen, bevor das Signal einbricht. Nur Nr. 1 zeigt dann einen erneuten signifikanten Anstieg, der bei etwa 92 km beginnt und ungefähr in derselben Höhe wie die NRLMSISE-Kurve ein Maximum aufweist. Der unregelmäßige Bug-Sensor Nr. 0 misst ab etwa 80 km einen eher gleichmäßigen Anstieg, mit einem Maximum, das wie beim unregelmäßigen Heck-Sensor Nr. 0 um 101 km liegt. Die Schattierung um das Profil von Sensor Bug-0 kennzeichnet dabei die Unsicherheit der Kalibrierung von +35/-28%, die in Anhang A näher ausgeführt ist.

Abstieg

In Bild 5.9 sind die Ergebnisse der einzelnen Sensoren für den absteigenden Ast der Flugbahn zusammengefasst. In dieser Phase befanden sich die Heck-Sensoren in *ram*, die Bug-Sensoren in *wake*. Im linken Teilbild sind die Daten wiederum linear, im rechten dagegen halblogarithmisch aufgetragen. Zusätzlich ist der Verlauf nach dem NRLMSISE-00 Atmosphärenmodell eingezeichnet.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen des aufsteigenden Asts zeigt sich während des *downlegs* ein deutlich einheitlicheres Bild, auch im Vergleich der Profile der Heck- und Bug-Sensoren. Bei den Heck-Sensoren fällt zunächst auf, dass die Ergebnisse von Heck-2 um mehr als eine Größenordnung höher liegen als diejenigen der anderen Sensoren. Sie sind sowohl qualitativ als auch in absoluten Werten in sehr guter Übereinstimmung mit dem NRLMSISE-Atmosphärenmodell. Ursache dafür ist die gedrehte Orientierung der Elektrodenfläche, deren Normale in Flugrichtung nach vorn gerichtet ist, und die damit verbundenen aerodynamischen Verhältnisse. Gegenüber dem Atmosphärenmodell weist das Sensorprofil eine deutlich höhere Ortsauflösung auf. Die Profile der beiden längsgerichteten Sensoren Heck-0 und Heck-1 sind sowohl qualitativ als auch quantitativ sehr ähnlich, sie sind unterhalb von ca. 92 km nahezu deckungsgleich.

Die Bug-Sensoren befinden sich während des Abstiegs im Gebiet verdünnter Strömung. Durch die Korrektur mittels der aerodynamischen Faktoren werden die Werte also erhöht, was sich direkt erkennbar auch in verstärktem Rauschen niederschlägt. Die Teilchengeschwindigkeit ist hier weniger gerichtet als im Bereich hinter dem Verdichtungsstoß, so dass die Orientierung der Elektrodenfläche einen geringeren Einfluss hat. Die Werte des quergestellten Sensors Bug-2 sind deshalb denen des längsgerichteten Modells Bug-0 sehr ähnlich. Auffällig sind dagegen die sehr geringen Werte für den Sensor Bug-1, dessen qualitative Reaktionen allerdings in Übereinstimmung mit den anderen Sensoren bleiben. In Bild 4.11 wurde schon die erhöhte Sensitivität dieses Sensors gegenüber molekularem Sauerstoff dargestellt. Durch eine ungleichmäßige Beschichtung der Elektroden mit Gold kann das in der Atmosphäre vorhandene O₂ dazu führen, dass infolge der Referenzspannungsregelung die Spannung U_S gegenüber der Kalibrierung verändert wird. Diese feine Stellschraube besitzt einen großen Hebel und kann zur Folge haben, dass zusätzlicher molekularer Sauerstoff das Signal nicht anhebt, sondern absinken lässt.

Die Profile der Sensoren Bug-0 und Bug-2 schließlich sind qualitativ gut mit dem Atmosphärenmodell vergleichbar. Der absolute Wert am Maximum liegt demgegenüber um etwa 50% tiefer. Das geringere Rauschen von Sensor Bug-0 erklärt sich durch die fehlende Referenzspannungsregelung. Dieser Effekt ist auch bei Sensor Heck-0 zu erkennen.

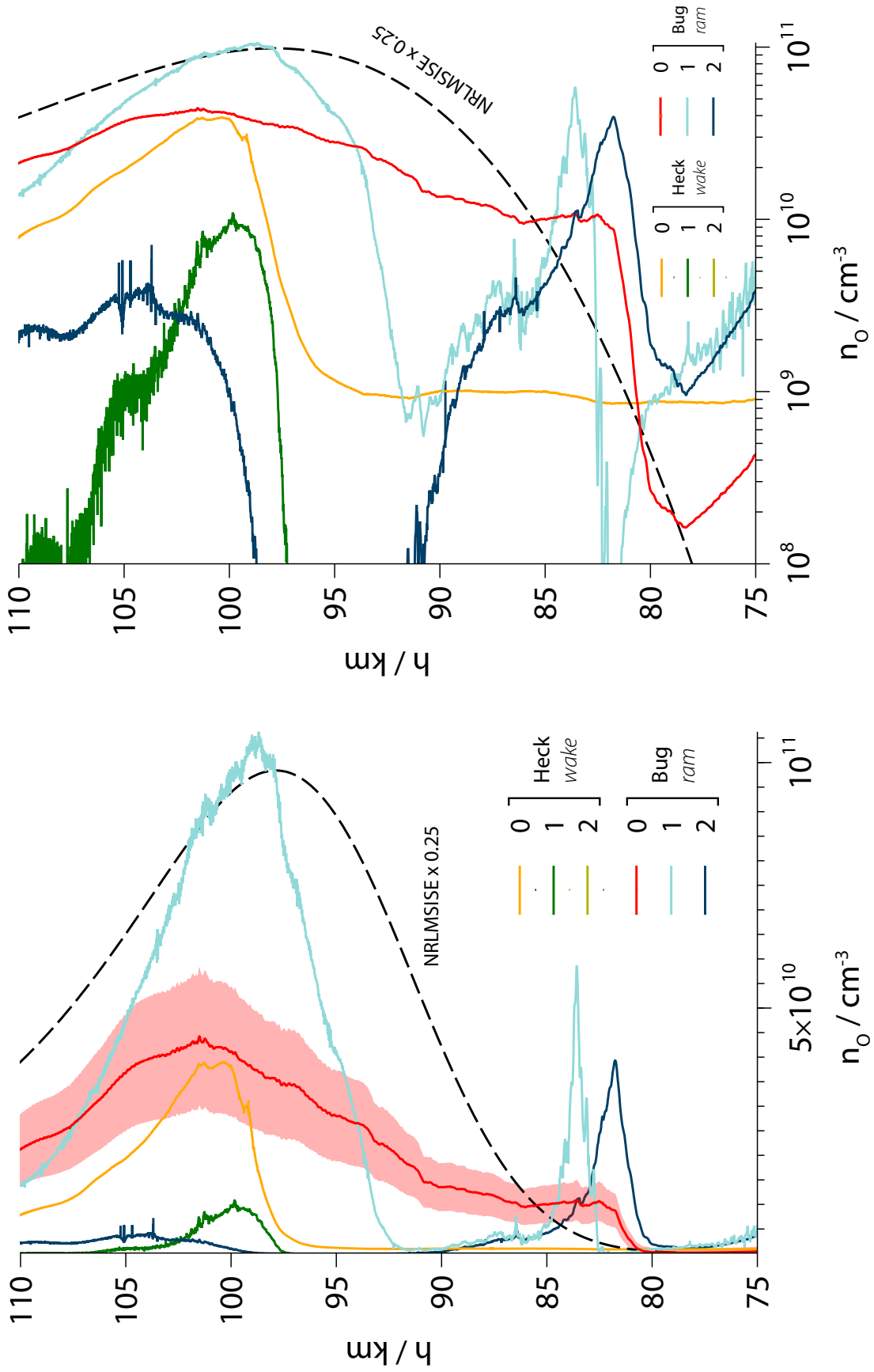


Bild 5.8. Links: Höhenprofil der Teilchendichte von atomarem Sauerstoff entlang des aufsteigenden Asts (upleg) der Trajektorie von WADIS-2. Die Bug-Sensoren befinden sich in Strömungsrichtung vorn (ram), die Heck-Sensoren im Gebiet verdünnter Strömung. Aerodynamische Korrekturen sind eingerechnet. Die Werte des Sensors Heck 2 sind Null. Die Schattierung um das Profil von Sensor Bug-0 kennzeichnet die Unsicherheit der Kalibrierung. Zum Vergleich sind die Werte des NRLMISE-00 Atmosphärenmodells eingetragen. Rechts: halblogarithmische Auftragung.

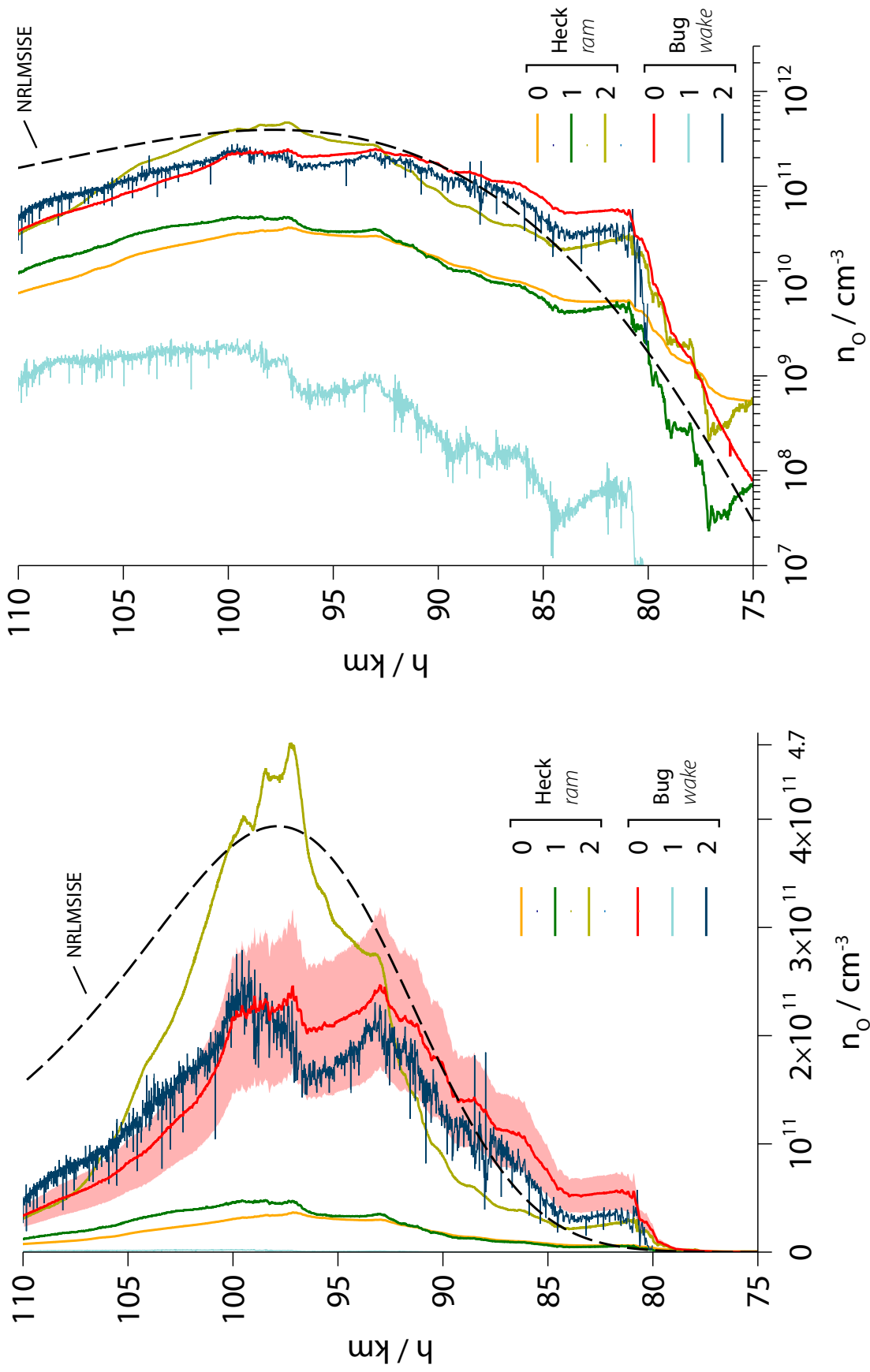


Bild 5.9. Links: Höhenprofil der Teilchendichte von atomarem Sauerstoff entlang des absteigenden Asts (*downleg*) der Trajektorie von WADIS-2. Die Heck-Sensoren befinden sich in Strömungsrichtung vorn (*ram*), die Bug-Sensoren im Gebiet verdünnter Strömung. Aerodynamische Korrekturen sind eingerechnet. Die Schattierung um das Profil von Sensor Bug-0 kennzeichnet die Unsicherheit der Kalibrierung. Zum Vergleich sind die Werte des NRLMISE-00 Atmosphärenmodells eingetragen. Rechts: halblogarithmische Auftragung.

Diskussion

Es ist deutlich zu erkennen, dass die gegenseitige Übereinstimmung der von den einzelnen Sensoren gemessenen Profile für den absteigenden Ast der Flugbahn wesentlich besser ist als für den Aufstieg. Dies gilt sowohl für den Vergleich der Sensoren innerhalb eines Instrumentendecks wie auch für den Vergleich zwischen Bug und Heck.

Nach Absprengung von Motor bzw. Nasenkappe zeigen alle Sensoren zunächst ein sehr instabiles und uneinheitliches Verhalten. Das Signal von Sensor Heck-2 ist während des Aufstiegs exakt Null, was einen negativen Strom bedeutet, der von der Elektronik nicht aufgelöst werden kann. Der Grund dafür ist in der Vorgeschichte des Starts zu suchen. Wie eingangs des Kapitels erwähnt, wurden die Sensoren bereits einige Minuten vor dem Start auf Temperatur gebracht und unter Spannung gesetzt. Unter Umgebungsbedingung findet offensichtlich auch an den Goldelektroden genügend Adsorption von molekularem Sauerstoff statt, um einen hohen Stromfluss zu erzeugen. Trotz Spülung der Nasenkappe mit Stickstoff lagen die Werte am Bug vor dem Start um $14 \mu\text{A}$, am ungespülten Heck jenseits der Messgrenze von $20 \mu\text{A}$. Nach dem Start sinkt die Sauerstoffkonzentration sehr schnell um mehrere Größenordnungen und es vergeht eine gewisse Zeit, bis sich wieder ein stabiler Zustand mit neuem Adsorptions- / Desorptionsgleichgewicht an den Elektroden eingestellt hat. Im Zusammenspiel mit der Referenzspannungsregelung und möglicherweise leicht unterschiedlichen Materialeigenschaften der Elektroden untereinander wird dieser Prozess zusätzlich verlangsamt: Die unregulierten Sensoren an Bug und Heck, in Bild 5.8 in gelben und roten Kurven gezeichnet, finden besser und mit weniger drastischen Signalausschlägen in ein stabiles Verhalten als die regulierten Modellen des jeweiligen Decks.

Interessanterweise findet sich die anfängliche Instabilität nicht bei den Sensoren mit Platinelektroden. Bild 5.10 zeigt exemplarisch das von Sensor Heck-4 gemessene Profil von molekularem Sauerstoff¹ in halblogarithmischer Auftragung. Während des Aufstiegs (*upleg*) liegen die Messwerte in guter Übereinstimmung mit dem ebenfalls eingezeichneten Profil des NRLMSISE-Modells. Diese Tatsache kann als Indiz für die deutlich langsamere Reaktionskinetik von O_2 auf Goldelektroden verstanden werden. Sie lässt allerdings auch Raum für eine weitere Interpretation: Während des Starts und bei der pyrotechnischen Absprengung von Nasenkappe bzw. Motor könnten oxidierbare Gase in den Bereich der Sensoren gelangt sein, die schnell mit atomarem Sauerstoff reagieren und seine Teilchendichte reduzieren.

Mit den vorliegenden Daten ist keine ein-

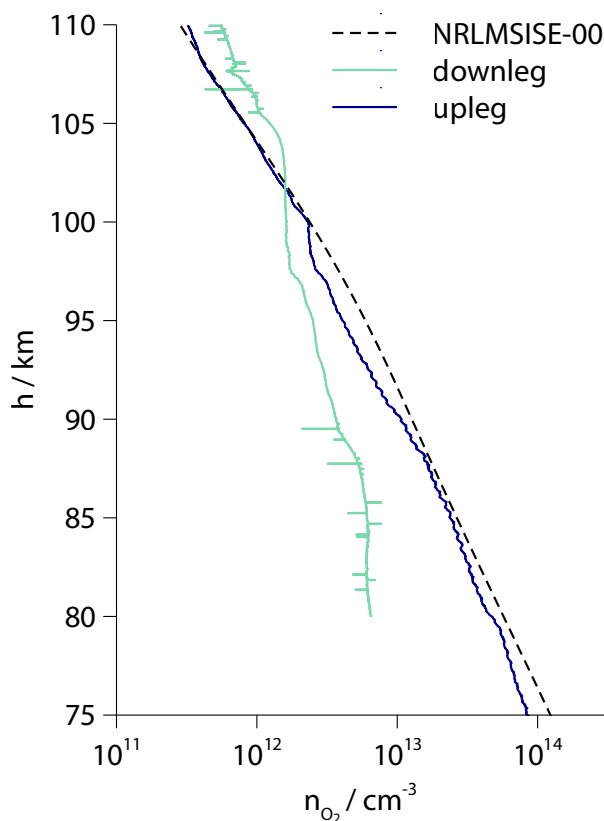


Bild 5.10. Höhenprofil der Teilchendichte von molekularem Sauerstoff, gemessen von Sensor Heck-4 (Längsorientierung, unreguliert) während Aufstieg (*upleg*, *wake*) sowie Abstieg (*downleg*, *ram*).

¹genaugenommen handelt es sich um ein Mischprofil aus molekularem und atomarem Sauerstoff, da Platinelektroden nicht selektiv auf O_2 reagieren.

deutige Entscheidung für eine der Erklärungen möglich. Denkbar ist jedoch eine Maßnahme für zukünftige Missionen, die in beiden Fällen die Probleme verhindern würde. Ähnlich wie bereits beim CONE-Instrument praktiziert, sollten die Sensorköpfe unter evakuierten Hauben verborgen werden, die bei der Abspregung von Nasenkappe bzw. Motor abgezogen werden. Dadurch ließen sich sowohl langsame Angleichungsvorgänge zwischen Boden- und Mesosphärenbedingungen als auch eine eventuelle Kontamination nach der Startphase verhindern.

Die Ergebnisse des um 90° gedrehten Sensors Heck-2 während des Abstiegs (*ram*) liegen in sehr guter Übereinstimmung mit dem Atmosphärenmodell und den parallel durchgeführten Photometermessungen. Dies zeigt zum einen die korrekte Kalibrierung des Sensors mit der neu entwickelten Methode und zum anderen, dass die numerische Simulation in diesem Bereich gut die reale aerodynamische Situation abbildet.

In Bild 5.11 sind auf der linken Seite drei unterschiedliche *ram*-Profile zusammengefasst: Sensor Bug-0 während des Aufstiegs und die beiden Heck-Sensoren 0 und 1 während des Abstiegs. Auch wenn alle Ergebnisse gegenüber dem ebenfalls eingezeichneten, mit einem Faktor von 0.15 skalierten Profil des Atmosphärenmodells wesentlich niedriger ausfallen, so zeigen sie untereinander eine deutliche qualitative und quantitative Übereinstimmung. Die Ursache für die gegenüber dem Modell verringerten Werte ist die Ansprechzeit der Sensoren im Zusammenspiel mit der 3 Hz-Rotation der Nutzlast: Wie aus den Bildern 5.7, 5.3 und 5.5 ersichtlich durchlaufen die Sensoren während einer Rotationsperiode Bereiche unterschiedlicher Teilchendichte und unterschiedlicher aerodynamischer Verhältnisse in Lee und Luv. Die langsame Kinetik auf den Goldelektroden führt nun dazu, dass die FIPEX-Signale nicht die vollen Amplituden erreichen. In Lee besitzt die Strömung dabei eine hohe Quergeschwindigkeitskomponente, die von der Sensorfläche weg gerichtet ist. Dadurch wird die Teilchenflussdichte auf die Elektroden deutlich reduziert und die Amplitude auf der Luv-Seite, wiederum aufgrund der langsamen Kinetik, nochmals stark reduziert.

Da im linken Teil von Bild 5.11 das Profil des Bug-Sensors einerseits und die beiden Heck-Profile andererseits auf unterschiedlichen Seiten des Apogäums gemessen wurden, trennt sie eine horizontale Distanz, die in 70 km Höhe 52 km beträgt (vgl. Bild 5.2). Auffällig ist hier beispielsweise, dass die Einbuchtung im Profil, die von den Heck-Sensoren während des Abstiegs um 95 km gemessen wurde, im Profil des aufsteigenden Asts (Bug-0) nicht vorhanden ist. Dies ist wahrscheinlich auf die horizontale Variabilität der Atmosphäre zurückzuführen, deren Untersuchung ein definiertes Ziel der WADIS-Mission ist. Ursache für die Einbuchtung mit einer vertikalen Ausdehnung von ungefähr 4 km könnte eine Schwerewelle mit kurzer Periode sein.

In Bild 5.11 ist auf der rechten Seite eine Zusammenstellung der auf ihr Maximum normierten *downleg*-Profile gezeichnet. Es ist zu erkennen, dass alle sechs Sensoren trotz ihrer teilweise unterschiedlichen Orientierung, Betriebsweise und Position auf den Instrumentendecks in qualitativer Hinsicht vergleichbare Ergebnisse zeigen. Die beiden Maxima in 93 km und 97 km Höhe werden von allen Sensoren an derselben Position abgebildet. Der unterschiedliche Verlauf zwischen diesen Maxima kann seine Ursache in unterschiedlichen transienten Reaktionen der einzelnen Sensoren haben. In Abschnitt 3.1.4 wurde festgestellt, dass eine aktive Regelung der Referenzspannung η auf einen konstanten Wert eine Verkürzung der Ansprechzeit gegenüber dem Fall einer festen Spannung U_S bewirkt. Beim Vergleich der beiden Heck-Sensoren 0 und 1 fällt auf, dass die Senke zwischen den Maxima beim unregulierten Sensor 0 erkennbar flacher verläuft, was ein Hinweis auf diesen Effekt sein könnte: Der langsamere Sensor reagiert träger auf die schnelle Dichteänderung. Eine lange Ansprechzeit bedeutet nicht, dass schnelle Schwankungen – bis zu einer gewissen Grenze – im Messwert nicht abgebildet werden. Allerdings wird die Signalamplitude dadurch gedämpft und repräsentiert dann nicht mehr korrekt den Absolutwert der Messgröße. Dieser Zusammenhang wird im Anhang A nochmals aufgegriffen.

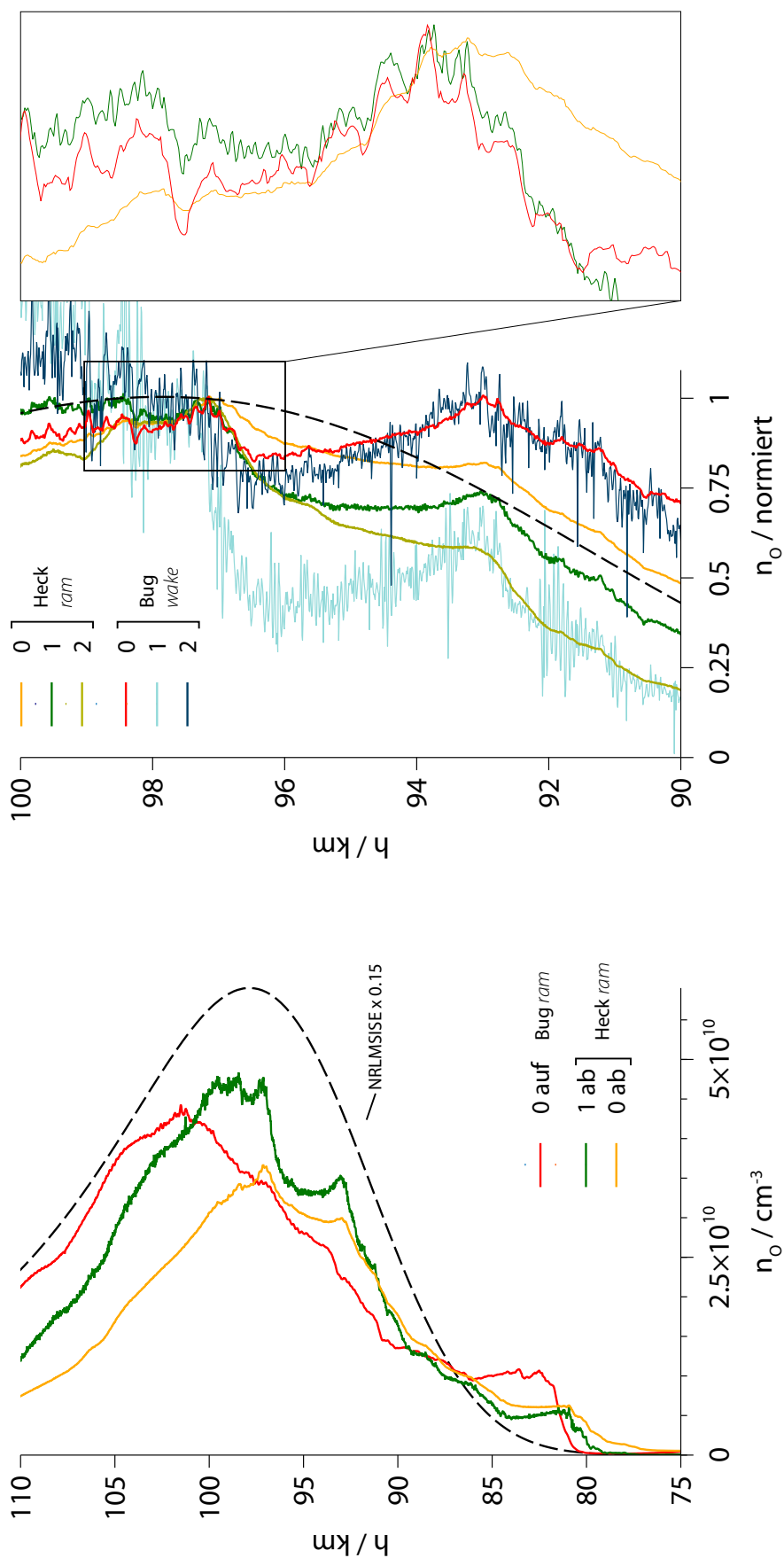


Bild 5.11. Links: Vergleich der ram-Profilen verschiedener Sensoren, gemessen von Bug-0 während des Aufstiegs sowie von Heck-0 und Heck-1 während des Abstiegs. Die Werte des NRLMISE-00 Atmosphärenmodells sind mit 0.15 skaliert. Rechts: normierte Profile aller Sensoren während des Abstiegs, mit den Heck-Sensoren in ram- und den Bug-Sensoren in wake-Position. Der Einsatz zeigt einen vergrößerten Ausschnitt von drei Profilen mit kleinskaligen Schwankungen.

Der Einsatz im rechten Teil von Bild 5.11 zeigt einen vergrößerten Ausschnitt der Profile von drei Sensoren, in denen auch kleinskalige Signalschwankungen sichtbar werden. Abgesehen von einem gewissen Rauschanteil sind diese Schwankung in den Messwerten von allen drei Sensoren zu erkennen. Die Signalausläge treten an identischen Höhenpositionen auf, obwohl die Sensoren auf unterschiedlichen Positionen der Instrumentendecks montiert sind und ihre Rohsignale infolge der Rotation der Nutzlast eine leichte Phasenverschiebung aufweisen. Diese Tatsache lässt darauf schließen, dass die Sensoren hier tatsächlich kleinskalige Schwankungen der Teilchendichte von atomarem Sauerstoff abbilden und nicht zufällig synchrone Artefakte der Signalfilterung für die Schwankungen verantwortlich sind. Die Amplituden der Schwankungen sind für den unregulierten Sensor Heck-0 gegenüber Heck-1 auch auf dieser Skala geringer.

Es liegt die Frage auf der Hand, ob die wahre Amplitude der Dichteschwankungen aus dem Signalverlauf rekonstruiert werden kann, wenn die transiente Reaktion eines Sensors bekannt ist. Falls sich das Signal als Faltung des Verlaufs der Messgröße mit der Impulsantwort des Sensors darstellen lässt, dann könnten möglicherweise Entfaltungsmethoden zur Lösung dieser Aufgabe eingesetzt werden. Die Impulsantwort ließe sich experimentell gewinnen, wie in Abschnitt 3.1.4 beschrieben. Im Fall der FIPEX-Sensoren ergeben sich hier allerdings zwei grundlegende Schwierigkeiten: Zum einen ist die transiente Reaktion, wie sich in den experimentellen und numerischen Untersuchungen gezeigt hat, vom Druck und damit von der Messgröße selbst abhängig. Auch wenn Ansätze bestehen, derart veränderliche Impulsantworten in der Rekonstruktion zu berücksichtigen [112], so wird das Verfahren dadurch deutlich komplexer. Der zweite Punkt ist gravierender: Die Voraussetzung dafür, dass ein Signalverlauf durch eine Faltung dargestellt werden kann, ist die Linearität des Systems. Da die Kennlinie der Sensoren, also die Abhängigkeit des Signals von der Messgröße, nichtlinear ist, kann auch die Entfaltung mit der Impulsantwort nicht zur gewünschten Rekonstruktion führen. Für eine präzisere Bestimmung der Amplituden von schnellen Dichteänderungen ist daher die Entwicklung schnellerer Sensoren erforderlich.

Die räumlich hochaufgelösten Profile der O-Teilchendichte erlauben aus Sicht der Atmosphärenphysik eine Reihe von Untersuchungen. So lassen sich beispielsweise durch Frequenzanalyse der FIPEX- und CONE-Messungen Rückschlüsse auf die Wechselwirkungen zwischen Turbulenz und atomarem Sauerstoff ziehen [113]. Die simultane *in-situ*-Messung von n_O zusammen mit weiteren Parametern wie Temperatur, Neutralgasdichte und der volumetrischen Emissionsrate aus den Photometerdaten ermöglicht weiterhin die Untersuchung der Anregungsmechanismen von molekularem Sauerstoff [114].

5.3. WADIS-1

Zwischen den beiden WADIS-Kampagnen gab es auf Seiten von FIPEX eine Reihe von Unterschieden. Die Kalibriermethode wurde für WADIS-2 verbessert und ermöglichte dann sowohl deutlich höhere Teilchendichten an atomarem Sauerstoff als auch einen wesentlich weiteren Dichtebereich. Wie am Ende von Abschnitt 4.4 beschrieben und in Bild 4.12 gezeigt, erscheinen die Kalibrierkurven aller Sensoren der ersten Kampagne im damals realisierbaren kleinen Bereich nahezu linear. Die Signale der Sensoren lagen während des Flugs allerdings über weite Strecken deutlich oberhalb der Werte, die durch die Kalibrierung abgedeckt werden konnten. Zur Bestimmung der Teilchendichten mussten die Kalibrierkurven deshalb auf Grundlage der vorliegenden linearen Verläufe extrapoliert werden. Die dabei nicht erfasste Nichtlinearität der Kennlinien führt zu einer Unterschätzung der Teilchendichten. Da bei der vereinfachten Methode der Massenstrom im Molekularstrahl nicht direkt gemessen werden konnte, ist der Teilchenstrom an atomarem Sauerstoff nur mit deutlich größerer Unsicherheit zu bestimmen.

Die Sensoren waren alle in Längsrichtung montiert und wurden mit einer Referenzspannungsregelung betrieben. Im Aufbau der Sensoren selbst bestand ein entscheidender Unterschied: Im Gegensatz zu den bei WADIS-2 verwendeten Sensoren waren bei WADIS-1 nicht alle Elektroden vergoldet. So wie bei den Arbeiten von FÖRSTNER [17] und SCHMIEL [18] besaßen die Sensoren lediglich eine Gold-Kathode, Referenzelektrode und Anode bestanden dagegen aus Platin. Die Auswirkungen davon werden anhand der Flugergebnisse diskutiert werden.

Bild 5.12 zeigt die auf WADIS-1 gemessenen Profile von atomarem Sauerstoff mit jeweils eingerechneten aerodynamischen Korrekturfaktoren. Auf der linken Seite sind dabei die Ergebnisse aller Sensoren in ihrer jeweiligen *ram*-Phase zusammengestellt. Somit sind für die Bug-Sensoren die Profile des Aufstiegs, für die Heck-Sensoren dagegen die Messungen des Abstiegs eingezeichnet. Wie auch bei WADIS-2 zeigt sich zu Beginn des Aufstiegs eine instabile Phase, in der sich die Werte der Bug-Sensoren qualitativ und quantitativ unterscheiden, bevor sie sich ab etwa 90 km langsam angleichen. Die Heck-Sensoren zeigen während ihres Abstiegs bei 105 km zunächst jeweils eine sehr ausgeprägte Vertiefung, bevor das Profil um 96 km Höhe ein Maximum ausbildet. Das Signal der Heck-Sensoren während des Aufstiegs ist im Bild nicht dargestellt, es bleibt bei konstant Null. Die rechte Seite des Bilds stellt die Ergebnisse aller Sensoren während des Abstiegs dar, mit den Bug-Sensoren in *ram* und den Heck-Sensoren in *wake*. Auch hier können qualitative Übereinstimmungen zwischen den Ergebnissen der beiden Instrumentendecks an markanten Positionen des Profils erkannt werden. Die Kurven der Sensoren Bug-C17 und Bug-B22 sind bis 93 km praktisch deckungsgleich und laufen dann in Richtung niedrigerer Höhe auseinander.

Diskussion

Auffällig ist zunächst die starke Vertiefung im Profil der Heck-Sensoren zu Beginn des Abstiegs, die von den Bug-Sensoren weder bei Ab- noch bei Aufstieg gemessen wird. Es ist daher unwahrscheinlich, dass es sich dabei um eine tatsächliche Veränderung der Sauerstoffkonzentration handelt. An derselben Position ist in den Rohdaten der Sensoren ein starker Abfall der Spannung U_S und des Verhältnisses zwischen U_S und dem Signal I_S zu erkennen. Es ist nicht eindeutig nachzuweisen, ob die Spannung infolge eines tatsächlichen Abfalls der Dichte heruntergeregelt wurde² oder ob eine fehlgeleitete Regelung für das Absinken des Stroms verantwortlich ist. Wahrscheinlicher ist letzteres: Der Abfall geschieht kurz nach dem Apogäum, als die Heck-Sensoren aus dem Windschatten der Nutzlast heraus in die direkte Anströmung mit deutlich höherem Gesamtdruck drehen. Die goldene Kathode ist inert gegenüber der gestiegenen O_2 -Dichte, nicht jedoch die Referenzelektrode aus Platin. Hier wird der molekulare Sauerstoff adsorbiert und erhöht das chemische Potential an der Dreiphasengrenze, so dass eine geringere Spannung U_S ausreicht, um die Potentialdifferenz zwischen Kathode und Referenzelektrode konstant zu halten. Das Zusammenspiel zwischen η -Regelung und unterschiedlichen Elektrodenmaterialien führt somit zum Fehlverhalten. Trotz einer Kathode aus Gold wird das Sensorsignal durch molekularen Sauerstoff beeinflusst. Aus diesem Grund wurden für WADIS-2 ausschließlich vergoldete Elektroden eingesetzt, ein ähnlicher Effekt trat deshalb nicht auf.

Wie im rechten Teil von Bild 5.12 zu erkennen sind die Absolutwerte, die mit den *wake*-Sensoren im verdünnten Strömungsberich bestimmt wurden, höher als die Werte der *ram*-Sensoren. Dieses Phänomen ist wie schon bei WADIS-2 auf die aerodynamischen Korrekturfaktoren zurückzuführen und deutet darauf hin, dass die numerische Simulation angepasst werden muss.

²Um die Referenzspannung η bei sinkender Dichte konstant zu halten, muss die Spannung U_S zwischen Anode und Kathode ebenfalls auf tiefere Werte geregelt werden. Für die genauen Zusammenhänge siehe Kapitel 2.

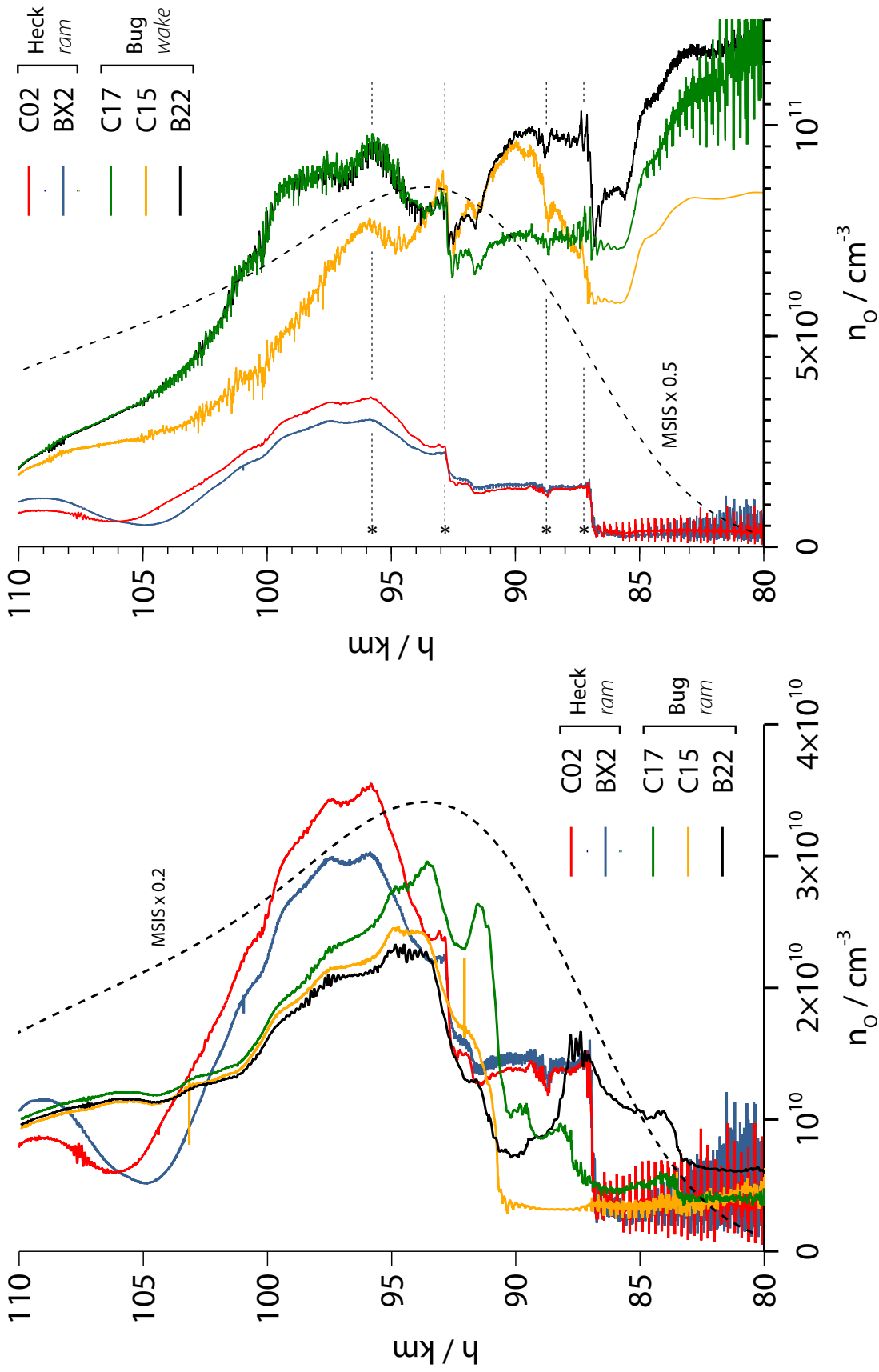


Bild 5.12. Höhenprofile der Teilchendichte von atomarem Sauerstoff entlang der Trajektorie von WADIS-1. Die skalierten Verläufe nach dem MSIS-Atmosphärenmodell sind zusätzlich eingezeichnet. *Links:* Ergebnisse aller Sensoren während ihrer jeweiligen *ram*-Phase, Aufstieg für Bug-Sensoren, Abstieg für Heck-Sensoren. *Rechts:* Profile aller Sensoren für den absteigenden Ast der Flugbahn, mit den Heck-Sensoren in *ram* und den Bug-Sensoren in *wake*.

Die gegenüber dem Profil des MSIS-Atmosphärenmodells niedrigen Asolutwerte sind darüberhinaus durch die vereinfachte Kalibrierung bedingt, in der lediglich ein schmaler Dichtebereich von atomarem Sauerstoff abgedeckt werden konnte.

5.4. Fazit

Im praktischen Einsatz auf den WADIS-Kampagnen erweisen sich die FIPEX-Sensoren als Instrument, mit denen sich der Verlauf der Teilchendichte von atomarem Sauerstoff im Bereich der Mesosphäre und unteren Thermosphäre qualitativ und quantitativ mit hoher Ortsauflösung bestimmen lässt. Die Anforderungen an Kalibrierung und Analyse sind allerdings hoch. Neben den in Abschnitt 3.2.2 definierten Voraussetzungen für Entwicklung und Betrieb von Sensoren mit kurzen Ansprechzeiten lassen sich aus den beiden WADIS-Kampagnen weitere Erkenntnisse ableiten. Die entscheidenden Punkte sind im Folgenden zusammengefasst.

Goldelektroden: Die Sensoren sollten ausschließlich Elektroden aus Gold aufweisen, um eine Beeinflussung der Messung durch molekularen Sauerstoff über die Referenzspannungsregelung auszuschließen. Diese Maßnahme verringert auch die Querempfindlichkeit gegenüber anderen Gasen, die an katalytisch aktiven Platinelektroden Reaktionen eingehen, die Sauerstoffkonzentration an den Elektroden ändern und somit das Messsignal verfälschen. Bei vergoldeten Platinelektroden muss die Beschichtung ausreichend geschlossen und gleichmäßig sein, was durch Voruntersuchung überprüft werden sollte.

Sensororientierung: Eine sehr gute quantitative Vergleichbarkeit der Messwerte mit dem Profil des Atmosphärenmodells wurde mit dem auf WADIS-2 eingesetzten Sensor erreicht, dessen Elektrodenfläche so gedreht war, dass ihre Normale parallel zur Raketenachse lag. Vorteilhaft ist hier, dass die Längskomponente der Anströmung an der Sensorposition sich während einer Umdrehung der Nutzlast kaum ändert. Die Sensoren, deren Elektrodenflächen radial nach außen weisen, werden dagegen von der Quergeschwindigkeit beeinflusst, deren Werte sich zwischen Luv und Lee stark unterscheiden. Die Rotation der Rakete im Zusammenspiel mit der vergleichbar langsamen Sensorreaktion führt dann zu einer Verzerrung der Messwerte.

Schutzhauben: Die Sensoren sollten bis zu dem Zeitpunkt, an dem sie durch das Absprennen der Nasenkappe bzw. des Motors der Strömung ausgesetzt werden, durch eine evakuierte Haube geschützt werden. Die Verhältnisse unter dieser Haube sollten dabei so gewählt werden, wie sie zum Zeitpunkt des Öffnens in der Atmosphäre zu erwarten sind. Dadurch befinden sich die Sensoren schon zu Beginn der Messung in einem stabilen Gleichgewicht mit der Umgebung. Ferner kann der Einfluss durch Kontaminationen mit Fremdgasen aus dem Motor oder den pyrotechnischen Systemen ausgeschlossen werden.

Simulation: Es hat sich gezeigt, dass die aerodynamischen Korrekturfaktoren in Kombination mit den simulierten Geschwindigkeiten für den gedrehten Sensor auf WADIS-2 sehr gute Ergebnisse im *ram*-Fall lieferten. Für die Sensoren mit nach außen orientierter Elektrodenfläche liegen die Resultate der *wake*-Position zwar deutlich niedriger als das Atmosphärenmodell, aber näher an den erwarteten Werten als die *ram*-Sensoren. In der numerischen Simulation ist der *wake*-Bereich allerdings schwieriger zu erfassen, da in der verdünnten Strömung die Partikelzahl pro Zelle klein wird. Hier ist eine detaillierte Berechnung erforderlich. Wünschenswert ist auch die Berücksichtigung von Reaktionen an der Wand, die den Einfluss der stromauf liegenden Raketenstruktur auf

den atomaren Sauerstoff abbildet. Ein Montage der Sensoren an einem Ausleger, der nach dem Öffnen nach außen klappt, würde die Komplexität der Aerodynamik am Sensor verringern und damit unter Umständen auch die Simulation vereinfachen.

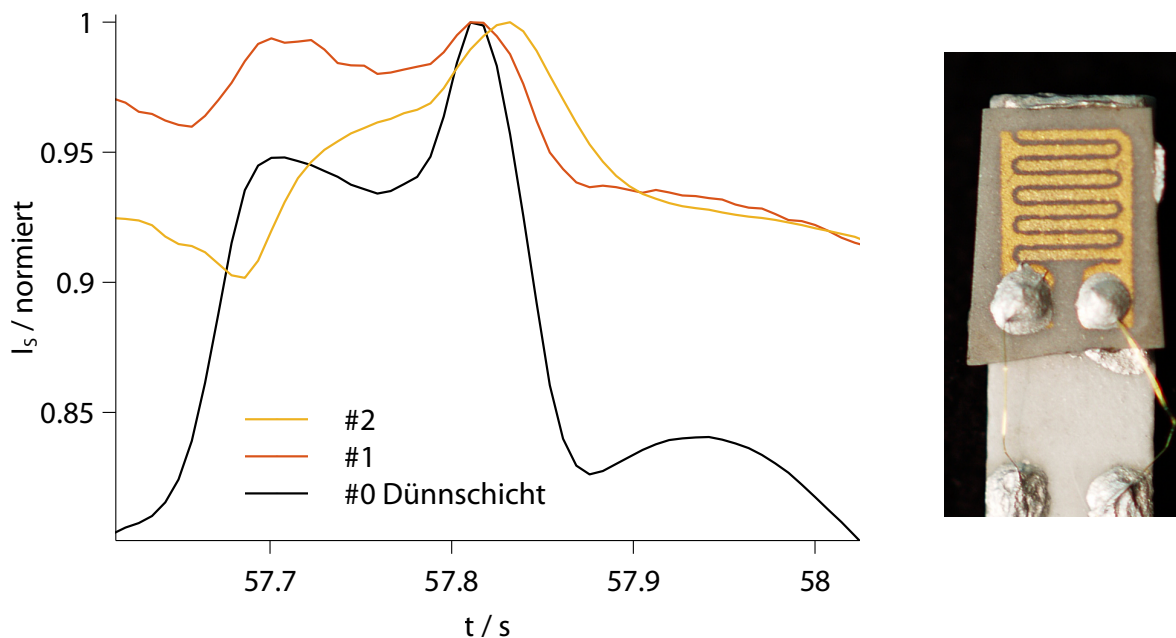


Bild 5.13. Rechts: Foto eines Sensorprototyps mit Dünnschicht-Goldelektroden für die Raketenkampagne O-STATES-2. Links: Normierte Sensorsignale des Prototypen #0 und zweier Siebdruck-Sensoren #1 und #2, aufgetragen über der Flugzeit. Der Raketenspin ist herausgefiltert.

Zukünftige Entwicklungen von Sensoren mit dünnen, porösen Elektroden, die zu schnellem transienten Verhalten führen, besitzen zusammen mit den beschriebenen Anforderungen und einer sorgfältigen, individuellen Kalibrierung das Potential, auch sehr kleinskalige Schwankungen der Konzentration an atomarem Sauerstoff an Bord von Forschungsraketen zuverlässig quantitativ zu vermessen.

Die Schlussfolgerungen, die in Abschnitt 3.2.2 für die Entwicklung von schnellen Sensoren getroffen wurden, basieren weitgehend auf Untersuchungen an Platinelektroden in molekularem Sauerstoff. Für Goldelektroden in atomarem Sauerstoff liegen nur wenige experimentelle Daten vor. Aus den Exponenten der Kalibrierkurven lässt sich allerdings ableiten, dass die Oberflächendiffusion zumindest nicht der einzige geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsschritt ist. Ergebnisse mit Dünnschicht-Elektroden, die im Rahmen dieser Arbeit neu entwickelt und in der schwedischen Raketenkampagne O-STATES eingesetzt wurden, zeigen jedoch, dass sich vermutlich auch bei Goldelektroden das zeitliche Verhalten durch Verkürzung der Diffusionswege verbessern lässt. Bild 5.13 zeigt auf der rechten Seite ein Foto des Prototypen. Die Elektrodenstruktur wurde zunächst aus einer Platinsalzlösung [115] unter Verwendung einer Maske auf einem YSZ-Plättchen hergestellt und in einem zweiten Schritt galvanisch vergoldet. Die Dicke der mit diesem Verfahren erzeugten porösen Metallschichten wurde durch elektronenmikroskopische Aufnahmen auf ungefähr 100 nm bestimmt. Das Plättchen wurde mit einer keramischen Masse auf den Heizer eines konventionellen Sensors geklebt und die Elektroden über dünne Golddrähte kontaktiert. Dieser Prototyp war zusammen mit zwei konventionellen Sensoren auf dem Instrumentendeck von O-STATES-2 mon-

5. WADIS: Raketenmessungen

tiert, die am 19. Oktober 2015 im schwedischen Kiruna startete. In Bild 5.13 ist auf der linken Seite ein Ausschnitt der Messwerte aller drei Sensoren über der Flugzeit dargestellt. Die Sensorströme sind dabei auf eines der Maxima normiert. Die Signalausschläge des Dünnschicht-Sensors #0 sind deutlich größer als diejenigen der Siebdruck-Sensoren #1 und #2, was auf eine schnellere Reaktion bei hochfrequenten Druckschwankungen schließen lässt. Zukünftige Laboruntersuchungen mit direkter Messung des transienten Verhaltens müssen den Zusammenhang zwischen der mikroskopischen Elektrodenstruktur und der Ansprechzeit bestätigen.

6. Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die lokal aufgelöste Bestimmung der Teilchendichte von atomarem Sauerstoff (O) in der Atmosphäre mit Hilfe der Festelektrolytsensoren FIPEX, die auf yttriumstabilisiertem Zirkoniumoxid (YSZ) mit siebgedruckten Elektroden basieren und auf amperometrische Betriebsweise ausgelegt sind. Relevant für das Projekt WADIS war dabei die sogenannte MLT-Region, die im Höhenbereich von etwa 75-110 km durch Messung entlang einer Raketentrajektorie erschlossen wurde.

Die Interpretation der Messwerte erfordert eine genaue Kenntnis der Vorgänge, die das Signal der Sensoren bilden. Dazu wurden grundlegende Untersuchungen durchgeführt. Es zeigte sich zunächst, dass die selektive Adsorption von atomarem Sauerstoff, die eine Voraussetzung für die Bestimmung der O-Dichten ist, nicht nur an reinen Goldelektroden, sondern auch an Elektroden aus einer Gold/Platin-Legierung gegeben ist. Diese Legierung bildete sich auf den siebgedruckten und galvanisch vergoldeten Platinelektroden, und hat den Vorteil einer verbesserten Haftung auf dem keramischen Elektrolyten. Die Versuche zur Reaktionskinetik deuten im Fall von Platinelektroden in O₂ auf eine Co-Limitierung durch Adsorption und Oberflächendiffusion hin. Für Goldelektroden in atomarem Sauerstoff sind die Ergebnisse weniger eindeutig. Hier kommt der zusätzliche Einfluss der Elektronentransferreaktion in Betracht. Weiterhin denkbar sind die Abweichung der Ad-/Desorption von der Langmuir-Isothermen sowie Reaktionswege, bei denen eine Adsorption direkt an der Dreiphasengrenze bzw. auf der Oberfläche des Elektrolyten erfolgt. Der starke Signalanstieg bei erhöhten kathodischen Überspannungen konnte mit dem Einfluss der elektronischen Leitfähigkeiten des Elektrolyten erklärt werden, der entweder zu einer Ausweitung der Reaktionszone um die Dreiphasengrenze führt oder die Überlagerung des ionischen Stroms mit einer elektronischen Komponente zur Folge hat. Das transiente Verhalten der Sensoren bei schnellen Druckänderungen, das für die Messung entlang einer Raketentrajektorie entscheidend ist, wurde in dieser Arbeit erstmals für den Hochvakuumbereich direkt vermessen. Dazu wurde ein Experiment entwickelt, bei dem Sensoren mit Platinelektroden in einem O₂-Molekularstrahl platziert waren, der durch einen elektromechanischen *Shutter* freigegeben wurde und somit abrupte Drucksprünge erzeugte. Die Ansprechzeit wurde unter Variation von Druck, Temperatur und elektrischer Spannung sowie der Betriebsweise der Sensoren untersucht. Es zeigte sich, dass die transiente Reaktion durch die Regelung der kathodischen Überspannung mittels Potentiostat deutlich beschleunigt werden konnte gegenüber dem Fall einer konstanten Spannung zwischen Kathode und Anode. Für eine Temperatur von etwa 1000 K bei einem O₂-Druck von $1.5 \cdot 10^{-5}$ mbar lag die Ansprechzeit für Platinelektroden bei ca. 0.4 Sekunden. Es zeigte sich eine deutliche Abhängigkeit von der gewählten Überspannung und war minimal am Beginn des Plateaus der Signal-Spannungs-Charakteristik. Tendenziell führten sowohl eine Temperatur- als auch eine Druckerhöhung zu beschleunigter Reaktion. Zum besseren Verständnis der transienten Reaktion wurde ein mathematisches Modell der Platinelektrode entwickelt, das die Vorgänge an Kathode und Referenzelektrode unter Einsatz eines Potentiostaten abbildet. Dadurch konnten die experimentell gefundenen zeitlichen Signalverläufe nach einem Drucksprung qualitativ durch einen Temperaturgradienten zwischen Kathode und Referenzelektrode erklärt werden. Eine derartig inhomogene Temperaturverteilung wurde auch bei realen Sensoren unter Anwendung einer optischen Methode festgestellt. Die Simulation von unterschiedlichen Elektrodenbreiten zeigte deutlich, dass sich bei erhöhten Überspannungen die

6. Zusammenfassung

Sensorreaktion durch Verkürzung der Diffusionslängen drastisch beschleunigen lässt. Für die Reaktionen auf Goldelektroden lagen deutlich weniger experimentelle Daten vor. Zur Simulation ist in diesem Fall die Erweiterung des Modells um den Ladungstransfer erforderlich.

Für die Kalibrierung der FIPEX-Sensoren für atomaren Sauerstoff wurde ein Verfahren weiterentwickelt, in dem ein Mikrowellenplasma zur Erzeugung atomaren Sauerstoffs und ein Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) als Referenzinstrument eingesetzt werden. Der atomare Sauerstoff entsteht im Plasma durch Dissoziation von O_2 und wird als Molekularstrahl ins Hochvakuum expandiert, in dem die Sensoren und das QMS positioniert werden. Im Unterschied zu der bisherigen Methode wurde die Ionenquelle des Spektrometers bei Elektronenenergien nahe dem Auftrittspotential von O^+ betrieben. Dadurch lassen sich Signale infolge der dissoziativen Ionisierung von O_2 unterdrücken und die selektive Detektion von atomarem Sauerstoff im O/O_2 -Gemisch verbessern. Das Massenspektrometer war mit einer Cross-Beam-Ionenquelle ausgestattet, und die Variation der Teilchenflussdichte an atomarem Sauerstoff wurde nicht mehr durch axiale, sondern durch radiale Verschiebung des QMS bzw. der Sensoren im Molekularstrahl erreicht. Dadurch konnten beide Messungen in derselben Messreihe bei stationärem Plasmazustand durchgeführt werden. Das bisher zum Instrumentenwechsel erforderliche Belüften der Vakuumkammer wurde vermieden. Die Bestimmung der lokalen Teilchenstromdichte im Molekularstrahl erfolgte nun durch direkte Messung des Gesamtmassenstroms im Bereich weniger Mikrogramm pro Sekunde. Bisher wurde hierzu eine zusätzliche Messung in einem kalten O_2 -Strahl herangezogen. In dieser Arbeit wurde allerdings experimentell und numerisch gezeigt, dass der Massenstrom infolge der Temperaturerhöhung bei Plasmabetrieb um mindestens 20% reduziert war. Für alle FIPEX-Sensoren, die auf den Raketenflügen zum Einsatz kamen, wurden individuelle Kennlinien bestimmt. Die Abhängigkeit des Signals von der O-Teilchendichte folgte dabei einem Potenzgesetz, wobei der Exponent jeweils um 0.35 lag. Die Unsicherheit der Kalibrierung liegt bei maximal +35/-28%. Mit Hilfe der Kennlinien konnten die auf den Raketenkampagnen WADIS-1 (2013) und WADIS-2 (2015) gemessenen Signalverläufe in quantitative Höhenprofile der Teilchendichte von atomarem Sauerstoff umgerechnet werden. Auffällig sind dabei die äußerst niedrigen und instabilen Werte, die während des Aufstiegs gemessen wurden. Die Ursache dafür ist wahrscheinlich im langsamen Adsorptions-/Desorptionsprozess auf den Goldoberflächen zu suchen, über den sich der Zustand der Elektroden von den Boden- an die Hochvakuumbedingungen angleicht. Während des Abstiegs zeigen die Profile aller Sensoren eine gute qualitative Übereinstimmung mit dem Atmosphärenmodell. Das Profil des Sensors, dessen Elektrodenfläche senkrecht zur Raketenachse stand, ist außerdem auch quantitativ sehr gut mit dem Modell vergleichbar. Die Absolutwerte der anderen in Strömungsrichtung vorn liegenden Sensoren sind geringer, als es das Modell und die parallel durchgeführten Photometermessungen erwarten lassen. Der Grund ist vermutlich die Ansprechzeit der Sensoren in Verbindung mit der 3 Hz-Rotation der Nutzlast, die dazu führt, dass die Sensorsignale während einer Rotationsperiode nicht die volle Amplitude erreichen. In den gemessenen Profilen können sehr kleinskalige Dichteschwankungen mit vertikaler Ausdehnung von weniger als 200 m aufgelöst werden, die synchron in den Ergebnissen mehrerer Sensoren auftreten.

Die FIPEX-Sensoren präsentieren sich somit als Instrument, das die quantitative Bestimmung von atmosphärischen Höhenprofilen der Teilchendichte von atomarem Sauerstoff mit hoher Ortsauflösung ermöglicht. Die Untersuchungen dieser Arbeit zeigen, dass für zukünftige Entwicklungen vor allem die Beschleunigung der transienten Sensorreaktion auf Druckänderungen ein wichtiges Ziel darstellt. Die Verringerung der Diffusionslänge, die für Platinelektroden als Maßnahme zur Verkürzung der Ansprechzeit identifiziert wurde, ließe sich beispielsweise durch Verwendung von sehr dünnen, porösen Elektroden realisieren. Erste Daten eines Prototypen mit Dünnschicht-Elektroden, die auf einem Raketenflug der O-STATES-Kampagne aufgenommen wurden, zeigen, dass hier Potential für weitere Verbesserungen liegt.

A. Unsicherheiten

Die Messung atmosphärischer Teilchendichten mittels FIPEX-Sensoren erfordert eine Reihe von Einzelschritten, die jeweils Quellen von Unsicherheiten darstellen und damit die Genauigkeit des Ergebnisses beeinflussen. Grob unterteilt handelt es sich dabei um die Unsicherheit des Kalibrierverfahrens sowie um Unsicherheiten, die aus dem Sensorverhalten selbst und aus den Einflüssen des Flugfalls entstehen.

Kalibrierung

Wie in Kapitel 4 im Detail beschrieben, sind zur Kalibrierung der Sensoren für atomaren Sauerstoff mehrere Einzelmessungen erforderlich, die über Zwischenschritte in einem Algorithmus miteinander kombiniert werden. Bei Anwendung einer analytischen Fehlerfortpflanzung wird die Unsicherheit des Ergebnisses ΔR in Abhängigkeit der Unsicherheiten ΔX_i der N Eingangsgrößen über

$$\Delta R = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial R}{\partial X_i} \Delta X_i \right)^2} \quad (\text{A.1})$$

berechnet. Der Ausdruck $\partial R / \partial X_i$ beschreibt dabei den analytisch formulierbaren Sensitivitätskoeffizienten des Ergebnisses R bezüglich der jeweiligen Eingangsgröße X_i .

Im vorliegenden Fall beinhalten die Zwischenschritte jedoch Interpolationen, numerische Integrationen und die Anpassung von theoretischen Verläufen an Messwerte, so dass die analytische Vorgehensweise nicht angewandt werden kann [116]. Stattdessen wird die Methode nach MOFFAT verwendet, die den Auswertalgorithmus selbst zur Untersuchung der Unsicherheiten benutzt [116]. Dazu werden nacheinander die einzelnen Eingangsgrößen um ihre jeweiligen Unsicherheiten ΔX_i ausgelenkt und die daraus folgende Abweichung ΔR_i des Ergebnisses bestimmt. Die Gesamtunsicherheit ΔR ergibt sich daraus durch eine sogenannte *root-sum-square* (RSS) ähnlich zu Gleichung A.1:

$$\Delta R = \sqrt{\sum_{i=1}^N \Delta R_i^2} \quad (\text{A.2})$$

Da das Verfahren nichtlinear ist, werden die Auslenkungen sowohl in positive als auch in negative Richtung ausgeführt und die resultierenden Abweichungen je nach Vorzeichen getrennt als ΔR_i^+ bzw. ΔR_i^- behandelt. Für die Kalibrierung der Sensoren stellt die Teilchendichte des atomaren Sauerstoffs n_{O} das Ergebnis dar.

Bei der Kalibrierung wird die lokale Teilchenflussdichte an atomarem Sauerstoff an der Position des Sensors aus den Daten des Massenspektrometers und einem integral gemessenen Massenfluss des Molekularstrahls bestimmt. Die Unsicherheit des Ergebnisses setzt sich daher im Wesentlichen zusammen aus den Unsicherheiten des Spektrometers, der Massenflussmessung und der Ungenauigkeit der Sensorpositionierung bzw. weiterer geometrischer Größen.

A. Unsicherheiten

Das verwendete Massenspektrometer Hiden HAL3F ist ein sogenanntes *Triple-Filter-Instrument*, das eine hohe Linearität aufweist. Es wurde für alle in der Kalibrierung relevanten Gase gegen einen sehr präzisen, gasartunabhängigen Drucksensor vom Typ MKS Baratron 690A kalibriert, der eine Genauigkeit von 0.12% ¹ im Bereich oberhalb von $1 \cdot 10^{-5}$ mbar aufweist [117].

Für die größten Unsicherheiten des Spektrometersignals sind diejenigen Abweichungen verantwortlich, die mit den Ionisierungsquerschnitten der verschiedenen Gase in Zusammenhang stehen. Die tatsächliche Elektronenenergie der Ionenquelle kann aus den Argon-Messungen (siehe Abschnitt 2.8) mit einer Genauigkeit von etwa 0.1 eV bestimmt werden. Die Einstellgenauigkeit des Spektrometers für diesen Wert beträgt wiederum 0.1 eV. Die Literaturwerte der Ionisationsquerschnitte, die in Abhängigkeit von der Elektronenenergie angegeben werden, sind ebenfalls mit einer Unsicherheit behaftet. Zusammengenommen ergeben sich für die relevantesten Spezies CH₄, O₂ und O die in Tabelle A.1 unter a) - c) eingetragenen Unsicherheiten.

Zur Bestimmung des Gesamtmassenstroms \dot{m} des Molekularstrahls wurde ein *Bubble Flowmeter* zur Messung des Volumenstroms eingesetzt, das trotz seiner einfachen Konstruktion auch bei sehr geringen Strömen hohe Genauigkeiten mit Unsicherheiten unter 1% erreicht [93]. Für den verwendeten Aufbau wurde der Fehler aus den Einzelmessungen zu ungefähr $\pm 3\%$ abgeschätzt. Die Unsicherheit des Druckaufnehmers HBM P4A, mit dessen Hilfe der Volumen- in den Massenstrom umgerechnet wurde, ist demgegenüber vernachlässigbar [118]. Die Abweichungen von \dot{m} sind in Zeile d) eingetragen.

Zur Korrelation der FIPEX-Signale mit den lokalen Teilchenstromdichten müssen die Profile, die im Molekularstrahl mittels Sensor bzw. Massenspektrometer gemessen wurden, zur Deckung gebracht werden. Die Genauigkeit der Sensorpositionierung wird mit 0.25 mm abgeschätzt und ist unter Punkt e) in der Tabelle enthalten.

Ein weiterer relevanter Parameter ist der Abstand zwischen der Öffnung, aus der der Molekularstrahl entweicht, und dem Einlass der Ionenquelle. Dieser Wert d_{IQ} kann im Vakuumtank mit einer Genauigkeit von etwa 0.5 mm gemessen werden (Punkt f)). Der Abstand der Öffnung zum Sensor ist dagegen das Ergebnis einer Anpassung an die theoretische Profilkurve, siehe Abschnitt 4.4.

Für die Verwendung der gemessenen Teilchendichteprofile des Molekularstrahls müssen diese rechnerisch vom Hintergrund der Vakuumkammer getrennt werden, der aufgrund des beschränkten Saugvermögens der Pumpen nicht vernachlässigbar war. Die Ausdehnung der Kammer selbst sowie der lineare Weg des Massenspektrometers waren allerdings zu gering, um die tatsächlichen Werte außerhalb des Strahls zu erfassen. Stattdessen wurden sie aus den Werten am Rand des gemessenen Profils, reduziert um einen Faktor f_{bg} von 0.8, angenähert. Die Unsicherheit dieses Faktors wird nach oben mit +12.5% und nach unten mit -25% abgeschätzt (Zeile g)).

Unter Variation dieser insgesamt sieben Eingangsgrößen entsprechend ihrer Unsicherheiten wurden nun jeweils Kalibrierkurven für atomaren Sauerstoff berechnet und für jeden Wert des Sensorsignals die Abweichung der Teilchendichte n_O von ihrem Nominalwert bestimmt. Diese Abweichungen bilden die ΔR_i in Gleichung A.2 und ergeben die Gesamtunsicherheit der Kalibrierwerte.

	Parameter	Unsicherheit
a	$\sigma_{CH_4^+}$	$\pm 9.5 \%$
b	$\sigma_{O_2^+}$	+11.3 / -10.8 %
c	σ_{O^+}	+13.5 / -15.5 %
d	\dot{m}	$\pm 3 \%$
e	Sensorposition	$\pm 0.25 \text{ mm}$
f	d_{IQ}	$\pm 0.5 \text{ mm}$
g	f_{bg}	+12.5 / -25.0 %

Tabelle A.1. Übersicht der Eingangsgrößen der Kalibrierung für atomaren Sauerstoff und ihre Unsicherheiten.

¹Accuracy % of Reading

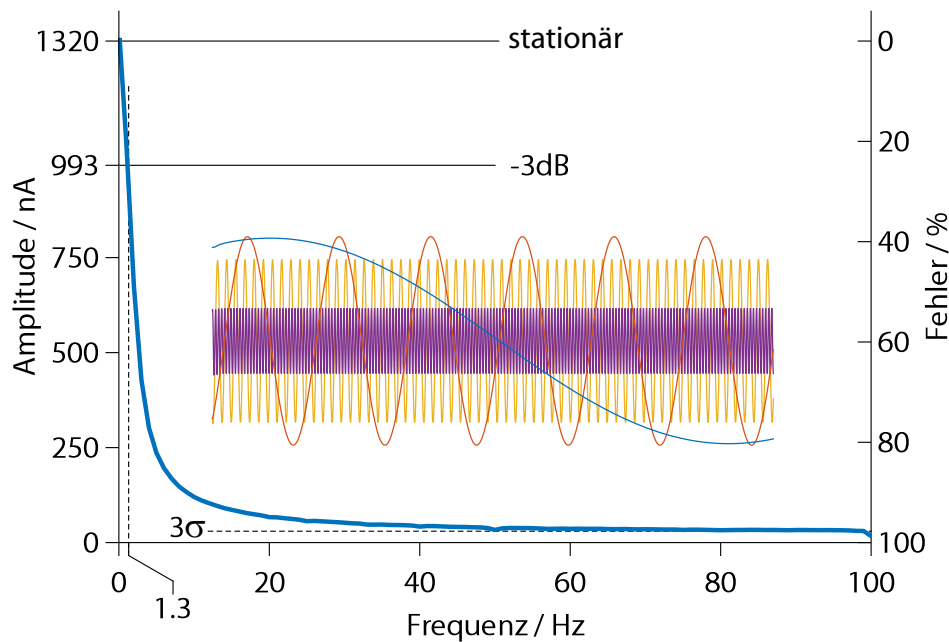


Bild A.1. Abhängigkeit der Amplitude des Sensorsignals von der Frequenz einer hypothetischen, sinusförmigen Druckschwankung. Auf der rechten Ordinate ist der Fehler gegenüber den Werten einer stationären Messung eingetragen. Bei der Bandbreite von 1.3 Hz ist die Amplitude um 3 dB abgesunken. Mit der dreifachen Standardabweichung 3σ ist das reale Rauschen des Sensors eingezeichnet. In der Mitte ist exemplarisch das Sensorsignal für Frequenzen von 0.01, 0.1, 1 und 3 Hz dargestellt.

In Bild 4.10 sind diese Unsicherheiten exemplarisch für den Sensor A23 eingetragen. Sie zeigen eine leichte Abhängigkeit von der Sensorposition innerhalb des Molekularstrahls, im Bild erkennbar als Variation entlang des Sensorsignals. Die maximale positive Unsicherheit liegt dabei um +35%, die negative um -28%. Diese Werte sind in Bild 5.8 und 5.9 exemplarisch als Schattierung um das Höhenprofil eines Sensors eingezeichnet.

Sensorverhalten

In der Anwendung erzeugt insbesondere die transiente Reaktion der Sensoren auf eine Änderung der Teilchendichte eine beträchtliche Unsicherheit. Wie in Abschnitt 3.1.4 ausgeführt, zeigt das zeitliche Sensorverhalten eine komplexe Abhängigkeit sowohl von den Betriebsparametern als auch von der Messgröße selbst. Eine detaillierte Analyse der Unsicherheiten während des Flugs ist auf Grundlage der vorliegenden Daten zur transienten Reaktion nicht möglich. Stattdessen soll im Folgenden eine Abschätzung der zu erwartenden Fehler gegeben werden.

Grundlage dafür ist die gemessene Signalantwort auf einen Drucksprung. Da für atomaren Sauerstoff und Sensoren mit Goldelektroden keine Untersuchungen mit geregelter Referenzspannung durchgeführt wurden, wird für diese Abschätzung exemplarisch das Ergebnis von Platin-Sensoren und O_2 verwendet (Bild 3.17). Die geringste Ansprechzeit (positiver Drucksprung) wurde dabei mit einem η um 325 mV gemessen. Aus der entsprechenden Sprungantwort kann durch Differentiation eine Impulsantwort gebildet werden. Trotz der Nichtlinearität des Sensorsystems soll diese Impulsantwort verwendet werden, um durch Faltung mit hypothetischen Eingangssignalen den Einfluss des zeitlichen Verhaltens abzuschätzen. Dazu wurden sinusförmige Schwingungen ver-

A. Unsicherheiten

schiedener Frequenz zur Simulation von Druckschwankungen verwendet. Die Niveaus, zwischen denen der Druck pendelte, entsprachen dabei denjenigen während des Experiments, bei dem die Sprungantwort bestimmt wurde.

Das Ergebnis zeigt Bild A.1. Hier ist auf der linken Ordinate die Amplitude des Ausgangssignals des Sensors über der Frequenz der Druckschwingung eingetragen. Zur Illustration ist mittig das Sensorsignal für Frequenzen von 0.01, 0.1, 1 und 3 Hz eingezeichnet. Für sehr langsame Druckschwankungen <0.1 Hz entspricht die Amplitude dabei dem Unterschied zwischen den Stationärwerten, die auf dem oberen bzw. unteren Druckniveau erreicht werden. Mit steigender Frequenz sinkt sie jedoch stark ab. Entsprechend der Definition, die beispielsweise bei Oszilloskopen gebräuchlich ist, kann die Bandbreite des Systems bei derjenigen Frequenz abgelesen werden, an der die Amplitude um 3 dB abgesunken ist. Sie liegt für den betrachteten Sensor bei 1.3 Hz.

Auf der rechten Ordinate ist der relative Fehler der Amplitude eingetragen, der bei höheren Frequenzen gegenüber dem Wert einer stationären Messung zu erwarten ist. Auch wenn es sich um eine grobe Abschätzung handelt, wird deutlich, dass bei den Flugdaten der Sensoren die schnellen Schwankungen tendenziell unterdrückt werden. Je nach Frequenz überwiegen die dadurch verursachten Fehler in den Absolutwerten die Unsicherheiten der Kalibrierung.

Für gewisse Untersuchungen können statt der absoluten Amplitude des Signals auch die Frequenzen selbst, die im Signal enthalten sind, von Bedeutung sein. Dazu muss das Signalniveau zur Analyse allerdings über dem Rauschen liegen. In Bild A.1 ist deshalb mit 3σ das Dreifache der Standardabweichung des Messsignals der Sensoren eingetragen. Mit steigender Frequenz nähert sich die Amplitude des Ausgangssignals dieser Grenze asymptotisch an, bis sie bei ungefähr 60 Hz die Ausdehnung des Rauschbands erreicht.

Eine weitere Unsicherheit besteht hinsichtlich der Langzeitstabilität des Sensorverhaltens. Über längere Zeit hinweg können sich, vor allem unter den hohen Temperaturen während des Betriebs, Änderungen in den Eigenschaften des Sensors ergeben. Verantwortlich sind dafür eine Reihe verschiedener Prozesse, wie etwa die Segregation von Verunreinigungen an den Korngrenzen innerhalb des Elektrolyten oder morphologische Veränderungen der metallischen Elektroden [23]. Bild A.2 zeigt die Kennlinien eines Sensors mit Platinelektroden, die in drei Messreihen zu unterschiedlichen Zeitpunkten in reiner O_2 -Atmosphäre aufgenommen wurden. Die Messungen 2 und 3 fanden unmittelbar nacheinander, aber im Abstand von einem dreiviertel Jahr und mehreren hundert Betriebsstunden zur ersten Messung statt. Das Sensorsignalniveau ist in diesem Zeitraum deutlich gesunken, während der Exponent in der Strom-Druck-Proportionalität annähernd gleich blieb. Die Kennlinien 2 und 3 sind dagegen nahezu identisch.

Auch wenn derartige Daten für Sensoren mit Goldelektroden in atomarem Sauerstoff nicht

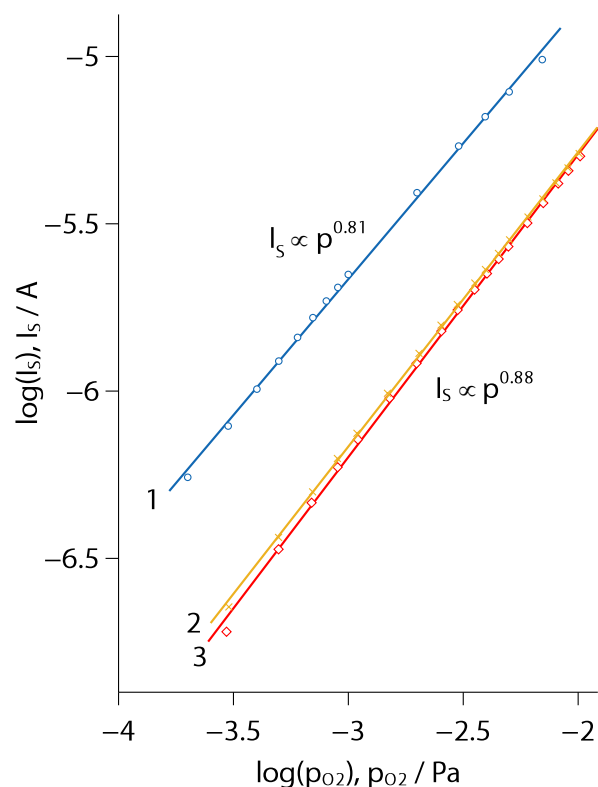


Bild A.2. Abhängigkeit des Sensorsignals vom Sauerstoffpartialdruck. Zwischen Messung 1 und 2/3 liegt ein dreiviertel Jahr und mehrere hundert Betriebsstunden.

vorliegen, so sind hier ähnliche Mechanismen zu vermuten. Für Raketenmissionen gilt daher, dass die Kalibrierung der Sensoren erst unmittelbar vor dem Starttermin erfolgen sollte.

Es lässt sich zeigen, dass die morphologischen Veränderungen von Platinelektroden durch eine dünne, keramische Beschichtung mit Dicken im Nanometerbereich verhindert werden können und sich das Signal von Sensoren dadurch stabilisieren lässt [119]. Diese Behandlung ist auch für Goldelektroden denkbar. Allerdings ist zu untersuchen, ob dadurch die selektive Sensitivität für atomaren Sauerstoff erhalten bleibt.

Umgebung

In diesem Abschnitt sollen diejenigen Unsicherheiten zusammengefasst werden, die im weiteren Sinne aus der Beschaffenheit der Atmosphäre in der Umgebung der Rakete/Sensorposition entstehen.

Im Kapitel über die Sensorkalibrierung wurde der mögliche Einfluss von Ionen, Ozon und elektronisch angeregtem molekularem Sauerstoff auf das Sensorsignal diskutiert. Diese drei Teilchenarten konnten im Labor jeweils nicht nachgewiesen werden; sie treten im Gegensatz dazu in der Atmosphäre allerdings auf. Bild A.3 zeigt den Verlauf der Teilchendichte an angeregtem Sauerstoff $O_2(^1\Delta_g)$ entlang der Höhe im Bereich zwischen 30 und 90 km [120]. Die durchgezogene Linie stellt dabei Messwerte, die beiden gestrichelten Linien stellen rechnerische Ergebnisse dar. In dem für WADIS relevanten Höhenbereich der MLT zwischen 75 und 110 km liegen demnach die Teilchendichten von $O_2(^1\Delta_g)$ unter $0.5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ und damit knapp zwei Größenordnungen unter der maximalen Teilchendichte an atomarem Sauerstoff. In den unteren Höhen um 80 km allerdings befinden sich die lokalen Konzentrationen beider Spezies in derselben Größenordnung. In diesem Bereich wäre der Anteil an angeregtem molekularem Sauerstoff somit nicht vernachlässigbar, falls sich eine Beeinflussung der Sensorreaktion bei Verwendung von Goldelektroden nachweisen ließe. In der Literatur sind dazu, wie bereits angemerkt, allerdings keine klaren Hinweise zu finden.

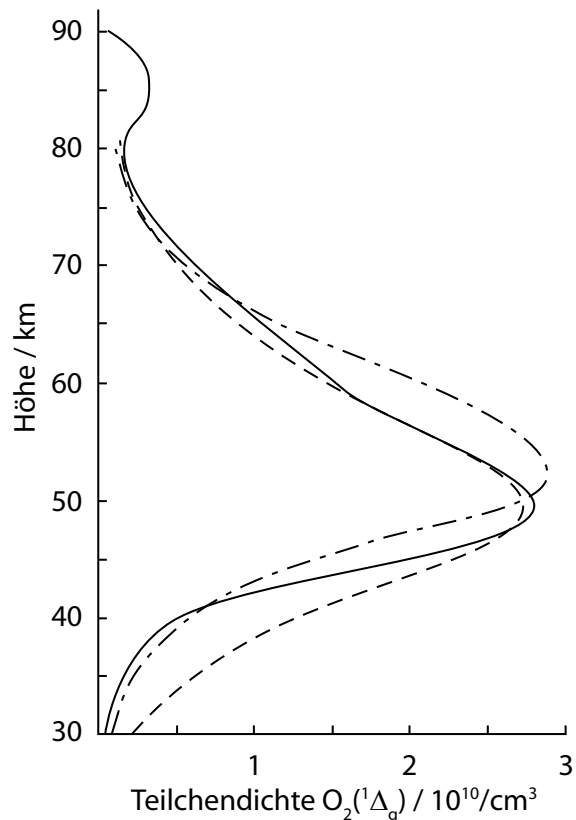


Bild A.3. Höhenprofil der Teilchendichte von angeregtem molekularem Sauerstoff. Durchgezogene Linie: Messwerte, gestrichelte Linien: rechnerische Ergebnisse. Reproduziert aus [120].

Im Gegensatz zur Stratosphäre ist die Konzentration an Ozon in der MLT gering. Die maximale Teilchendichte liegt unterhalb von 10^8 cm^{-3} und ist deshalb gegenüber anderen Unsicherheiten vernachlässigbar [121].

Freie Ladungsträger, Ionen und Elektronen, treten unterhalb der Thermosphäre im Vergleich zu atomarem Sauerstoff nur in sehr geringen Konzentrationen auf. Ihre Teilchendichte liegt im Be-

A. Unsicherheiten

reich der MLT unter 10^5 cm^{-3} [122]. Allerdings unterscheidet sich der Mechanismus, über den diese Ladungsträger den Sensorstrom beeinflussen könnten, von demjenigen einer „normalen“ Elektrodenreaktion. Hier sind daher weitere experimentelle Untersuchungen erforderlich, um die Unsicherheit aufgrund von freien Elektronen oder Ionen abschätzen zu können.

Zur Bestimmung der Teilchendichten aus den Sensorsignalen ist die lokale Temperatur der Umgebung erforderlich, die linear in das Ergebnis eingeht. Die Unsicherheit der Temperaturbestimmung überträgt sich somit auf die Berechnung der Teilchendichten. Im Fall der CONE-Messung liegt die Abweichung bei maximal 5 K [123]; für die Temperaturen der WADIS-Mission bedeutet das eine Unsicherheit von weniger als 3%.

B. Potentialverläufe

Das Prinzip des elektrochemischen Gleichgewichts und des elektrochemischen Potentials als treibender Kraft ist auf alle Grenzflächen einer Zelle der allgemeinen Konfiguration Arbeitselektrode|Elektrolyt|Gegenelektrode anwendbar. In diesem Abschnitt sollen die Verläufe der (elektro-)chemischen Potentiale über eine solche Zelle hinweg diskutiert werden, um formal das Entstehen einer EMK und die Bedeutung der Überspannungen im Nichtgleichgewicht zu illustrieren. Die Beschreibung ist weitgehend der Veröffentlichung von JANEK et al. entnommen, wo auch eine ausführliche Diskussion zu finden ist [124]. Ohne die allgemeine Bedeutung einzuschränken, soll dabei konkret eine Zelle angenommen werden, wie sie auch bei Sauerstoffsensoren verwendet wird: Zwei metallische Elektroden aus Platin, eine Arbeits- und Gegenelektrode, sind durch einen Elektrolyten aus YSZ voneinander getrennt. Die Gegenelektrode ist der Einfachheit halber als ideal reversibel vorausgesetzt. Auch bei Stromfluss entstehen hier somit keinerlei Überspannungen und die Elektrode kann als Gleichgewichtsreferenz betrachtet werden.

An der Dreiphasengrenze der Elektroden wird nun die Elektronenaustauschreaktion betrachtet, d.h. die Reduktion des adsorbierten atomaren Sauerstoffs an der Kathode bzw. ihre anodische Gegenreaktion:



Unter der Voraussetzung, dass der Ladungstransfer an der Dreiphasengrenze schnell und ungehindert abläuft, ist das lokale elektrochemische Gleichgewicht an der Grenzfläche gegeben durch

$$\mu_{\text{O}}(\text{tpb}) + 2\tilde{\mu}_{e^-}(\text{Pt}) = \tilde{\mu}_{\text{O}^{2-}}(\text{YSZ}) \quad (\text{B.2})$$

Trennt man dabei die chemischen und elektrischen Anteile voneinander, so erhält man eine Formulierung für den elektrischen Potentialabfall $\Delta\phi$ zwischen Elektrode und Elektrolyt an der Dreiphasengrenze:

$$F\Delta\phi = \frac{1}{2} [\mu_{\text{O}}(\text{tpb}) - \mu_{\text{O}^{2-}}(\text{YSZ}) + 2\mu_{e^-}(\text{Pt})] \quad (\text{B.3})$$

Dies ist die detaillierte Formulierung des elektrochemischen Gleichgewichts nach Gleichung 2.17. Die chemische Zusammensetzung des Elektrolyten und auch die metallische Elektrode können als unveränderlich angesehen werden, so dass dort die chemischen Potentiale der Sauerstoffionen $\mu_{\text{O}^{2-}}(\text{YSZ})$ und der Elektronen $\mu_{e^-}(\text{Pt})$ in allen Fällen konstant sind. Diese Beziehung behält auch bei Nichtgleichgewicht unter Stromfluss ihre Gültigkeit, sofern die Bedingung des schnellen Ladungstransfers bestehen bleibt: Die dann an der Elektrode auftretende Überspannung ist somit eine reine Stofftransportüberspannung η_d . In Gleichung 2.60 wurde η_d mittels der Nernst-Gleichung durch einen Konzentrationsunterschied ausgedrückt. Die obige Formulierung zeigt jetzt genauer: Die Überspannung an der Elektrode bedeutet eine Abweichung des chemischen Potentials des Sauerstoffs an der Dreiphasengrenze $\mu_{\text{O}}(\text{tpb})$ von seinem Gleichgewichtswert, der in der Gasphase der Umgebung und auf der Oberfläche einer stromlosen Referenzelektrode besteht.

In Bild B.1 sind die Potentialverläufe für verschiedene Fälle skizziert. Der einfachste ist der stromlose Gleichgewichtszustand mit zwei reversiblen Elektroden (Fall a)), die denselben Gasatmosphären ausgesetzt sind. An Arbeits- und Gegenelektrode stellen sich identische elektrische Potentialsprünge oder Kontaktpotentiale $\Delta\phi_{\text{AE}} = \Delta\phi_{\text{GE}}$ ein.

B. Potentialverläufe

Fall b) entspricht der Konzentrationszelle, die schon bei der Diskussion der Nernst-Gleichung in Bild 2.4 dargestellt wurde: Zwei reversible Elektroden im Gleichgewicht, die von unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen umgeben sind. Das System ist stromlos, es existiert also auch keine trei-

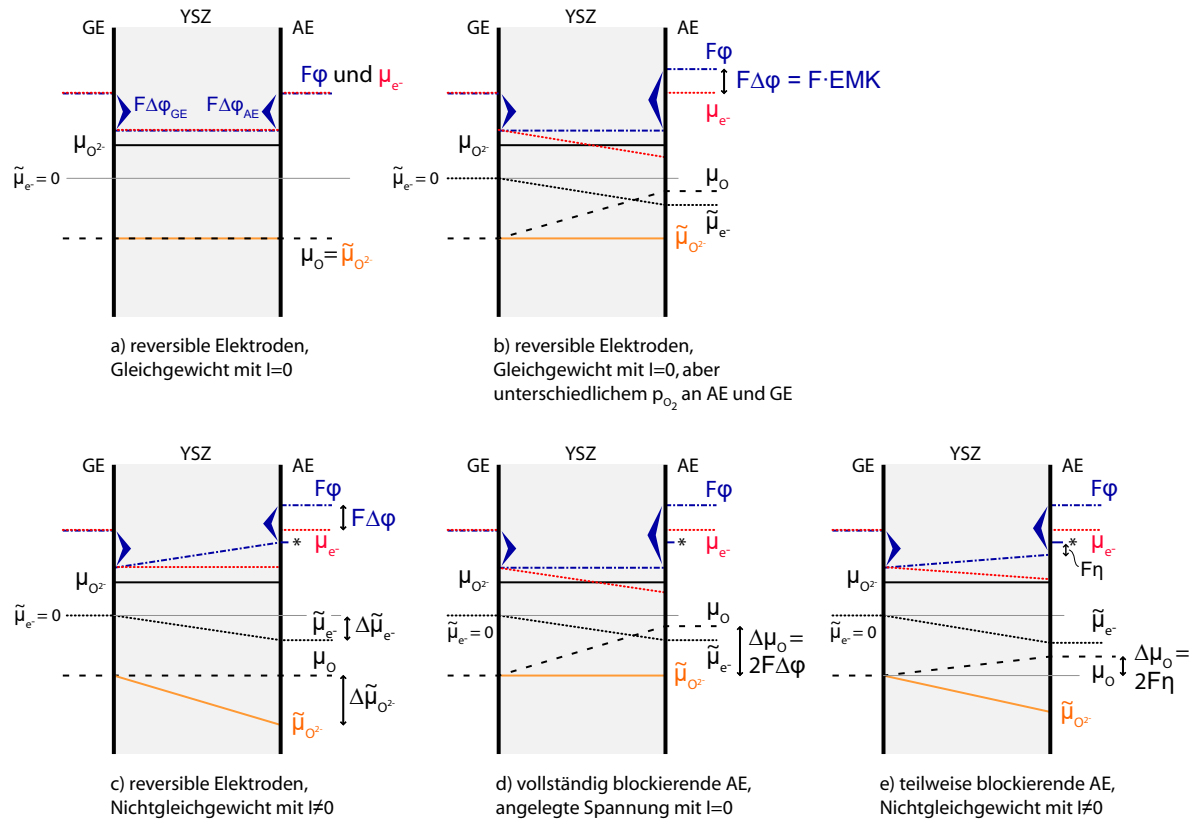


Bild B.1. Potentialverläufe über eine elektrochemische Zelle GE|YSZ|AE, nach [124]. Die blauen Dreieckssymbole verdeutlichen jeweils den Potentialabfall an der Grenzfläche Elektrode-Elektrolyt.

bende Kraft für den Ionenstrom: Der Gradient des elektrochemischen Potentials der Sauerstoffionen über den Elektrolyten hinweg ist null:

$$\nabla \tilde{\mu}_{O^{2-}} = \nabla (\mu_{O^{2-}} + 2F\phi) = 0 \quad (\text{B.4})$$

Da das chemische Potential $\mu_{O^{2-}}$ konstant bleibt, ist das Innere des Elektrolyten somit feldfrei, der Gradient des elektrischen Potentials verschwindet. Durch das generelle chemische Gleichgewicht hinsichtlich der dissoziativen Adsorption von O_2 auf der Elektrodenoberfläche besteht ein eindeutiger Zusammenhang zwischen den chemischen Potentials des adsorbierten Sauerstoffs der Dreiphasengrenze und der Gasphase:

$$\mu_O(\text{tpb}) = \frac{1}{2} \mu_{O_2}(\text{gas}) \quad (\text{B.5})$$

Die elektromotorische Kraft E_0 ist die Differenz der Kontaktpotentiale beider Elektroden, vgl. Gleichung 2.23, und berechnet sich aus den Gleichungen B.3 und B.5 zu

$$E_0 = \Delta\phi_{AE} - \Delta\phi_{GE} \quad (\text{B.6})$$

$$= \frac{1}{4F} [\mu_{O_2}(\text{AE, gas}) - \mu_{O_2}(\text{GE, gas})] \quad (\text{B.7})$$

Diese Beziehung ist wiederum eine Form der Nernst-Gleichung 2.26. Die elektrische Potentialdifferenz zwischen den Elektroden bedeutet einen Gradienten des elektrochemischen Potentials der Elektronen im YSZ, das aufgrund der Feldfreiheit des Elektrolyten dem chemischem Potential μ_e^- entspricht. Dem Sauerstoff kann als Komponente des YSZ ebenfalls ein chemisches Potential zugeordnet werden. Unter der Annahme eines lokalen Gleichgewichts innerhalb des Elektrolyten [125] in der Form $\mu_O = \mu_{O^{2-}} - 2\mu_e^-$ baut sich durch den Gradienten des chemischen Potentials der Elektronen auch ein Gradient im chemischen Potential des Sauerstoffs auf:

$$\nabla\mu_O(\text{YSZ}) = -2\nabla\mu_e^-(\text{YSZ}) \quad (\text{B.8})$$

Die Potentialverläufe in der unteren Hälfte von Bild B.1 stehen jeweils für elektrochemische Zellen im Nichtgleichgewicht unter Stromfluss. Der einfachste Fall mit vollständig reversiblen Elektroden ist dabei in c) skizziert. Die von außen zwischen Arbeits- und Gegenelektrode angelegte elektrische Potentialdifferenz $\Delta\phi$, hier anodisch (positiv) dargestellt, erzeugt nun einen Gradienten im elektrochemischen Potential der Sauerstoffionen, treibende Kraft für den Ionenstrom durch den Elektrolyten:

$$\nabla\tilde{\mu}_{O^{2-}}(\text{YSZ}) = -2F\nabla\phi \quad (\text{B.9})$$

Auch für die Elektronen besteht ein Gradient ihres elektrochemischen Potentials, wobei der elektronische Strom in YSZ einen sehr hohen Widerstand erfährt. Die Kontaktpotentiale an beiden Elektroden bleiben dabei unverändert.

In d) ist der Sonderfall dargestellt, bei dem die Arbeitselektrode den Ionenstrom vollständig blockiert. Experimentell wird dazu die Elektrode beispielsweise aus einem massiven, gasundurchlässigen Platinblech hergestellt, das die Nachlieferung von Sauerstoff zur Dreiphasengrenze unterbindet. Bei blockiertem Ionenstrom gilt hier ebenfalls Gleichung B.4, und mit derselben Argumentation wie in Fall b) ergibt sich auch hier die Feldfreiheit des Elektrolyten mit $\nabla\phi(\text{YSZ}) = 0$. Der Gradient des (elektro-) chemischen Potentials der Elektronen stellt in dieser Konfiguration die einzige treibende Kraft dar. Derartige Anordnungen werden deshalb bei sogenannten Wagner-Hebb-Messungen zur Untersuchung der rein elektronischen Leitung in Festelektrolyten eingesetzt. Durch den chemischen Potentialgradienten der Elektronen kommt es nach Gleichung B.8 auch hier zu einem Gradienten des chemischen Potentials der Sauerstoffkomponente im Elektrolyten. Wird μ_O bei starker kathodischer Polarisation zu weit abgesenkt, so kommt es zur Zersetzung des YSZ-Kristalls.

Der Fall e) repräsentiert nun eine Konfiguration, bei der die Arbeitselektrode weder ideal reversibel noch vollständig blockierend ist, sondern den Ionenstrom lediglich teilweise behindert. Bei realen Systemen ist beispielsweise die Transportlimitierung durch Oberflächendiffusion, vgl. Abschnitt 2.4.4, für eine solche Behinderung verantwortlich. Das chemische Potential des Sauerstoffs an der Dreiphasengrenze weicht von seinem Gleichgewichtswert ab und die damit verbundene Überspannung ist, wie schon beschrieben, die Differenz des Kontaktpotentials zum stromlosen Zustand:

$$\eta = \frac{1}{2F}[\mu_O(\text{tpb}, I = 0) - \mu_O(\text{tpb}, I \neq 0)] \quad (\text{B.10})$$

Im Potentialdiagramm ist das Niveau des Kontaktpotentials im Gleichgewichtszustand mit * markiert, so dass die Differenz $F\eta$ ersichtlich wird ¹. Die angelegte elektrische Potentialdifferenz wird nicht mehr im vollen Umfang zum Aufbau eines elektrischen Feldes und damit zum Antrieb des Ionenstroms umgesetzt, der Gradient des elektrochemischen Potentials der Ionen ist kleiner als im ideal reversiblen Fall.

¹da im Fall c) alle Elektroden als ideal reversibel angenommen sind, entspricht der Potentialsprung an der AE demjenigen des stromlosen Gleichgewichts.

C. Konstanten der Simulation

Die in der folgenden Tabelle aufgeführten Konstanten wurden in der numerischen Simulation der Sensorreaktion auf Druckänderungen (Abschnitt 3.2) verwendet. Die Temperaturabhängigkeit der verschiedenen Koeffizienten K_i wurde mit einem Arrhenius-Ansatz gemäß

$$K = k_{i0} e^{-E_i/RT} \quad (\text{C.1})$$

berücksichtigt, mit dem jeweiligen Vorfaktor k_{i0} und den Aktivierungsenergien E_i .

<i>Bezeichnung</i>	<i>Symbol</i>	<i>Literaturwert</i>	<i>verwendet</i>	<i>Einheit</i>	<i>Ref.</i>
Temperatur Kathode	T		800-1200	K	
Temperatur Referenzelektrode	T_R		800-1200	K	
halbe Elektrodenlänge	L		1 - 100	μm	
Konzentration an Adsorptionsstellen	C_s	$1.6603 \cdot 10^{-5}$	$1.6603 \cdot 10^{-5}$	mol/m^2	[66]
Vorfaktor des Diffusionskoeffizienten	D_0		13.5828	m^2/s	
Aktivierungsenergie der Oberflächendiffusion	H_{ad}	171	204	kJ/mol	[126]
		142			[127]
		192			[128]
		204			[49]
		142			[33]
Vorfaktor der Ratenkonstanten	k_{a0}	$1.21 \cdot 10^5$	$6.38 \cdot 10^3$	$\text{m}/(\text{mol s Pa})$	[66]
Vorfaktor der Ratenkonstanten	k_{d0}	$1.25 \cdot 10^9$	$2.5 \cdot 10^8$	$\text{m}/(\text{mol s})$	[66]
Aktivierungsenergie der Adsorption	E_{ad}	272	113	kJ/mol	[129]
		450 - 160			[130]
		222			[126]
Aktivierungsenergie der Desorption	E_d	213 - 171.5	116	kJ/mol	[129]
		450 - 160			[130]

Tabelle C.1. Konstanten der numerischen Simulation mit Hilfe des mathematischen Modells.

Literaturverzeichnis

- [1] Roedel, W. und Wagner, T.: *Physik unserer Umwelt: Die Atmosphäre*. Springer, Heidelberg, 2011, ISBN 978-3-642-15728-8.
- [2] Hedin, A. E.: *Extension of the MSIS Thermosphere Model into the middle and lower atmosphere*. Journal of Geophysical Research, 96(A2):1159–1172, 1991.
- [3] Bundesministerium für Bildung und Forschung: *Richtlinie zur Förderung von Forschungsvorhaben zum Thema Role Of the Middle atmosphere In Climate (ROMIC-II)*. Bundesanzeiger BAnz AT 25.10.2017 B5, 2017.
- [4] Brasseur, G. und Solomon, S.: *Aeronomy of the Middle Atmosphere*. Springer, Dordrecht, Holland, 2005, ISBN 1-4020-3284-6.
- [5] Mlynczak, M. G.: *Energetics of the Middle Atmosphere: Theory and Observation Requirements*. Adv. Space Res., 17(11), 1996.
- [6] Sharma, R. D.: *Handbook of Geophysics and the Space Environment*. National Technical Information Servic, Springfield, USA, 1985.
- [7] Kutepov, A., Feofilov, A., Marshall, B., Pesnell, W. D., Goldberg, R. und Russell, J.: *SABER temperature observations in the summer polar mesosphere and lower thermosphere: Importance of accounting for the CO₂ v₂ quanta V–V exchange*. Geophysical Research Letters, 33(21), 2006, ISSN 1944-8007.
- [8] Lübken, F. J., Rapp, M. und Hoffmann, P.: *Neutral air turbulence and temperatures in the vicinity of polar mesosphere summer echoes*. J. Geophys. Res., 107(D15):ACL 9–1 – ACL 9–10, 2002.
- [9] Becker, E.: *Direct heating rates associated with gravity wave saturation*. Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics, 66(6-9):635–696, 2004.
- [10] Osborne, J. J., Harris, I. L., Roberts, G. T. und Chambers, A. R.: *Satellite and rocket-borne atomic oxygen sensor techniques*. Review of Scientific Instruments, 72(11):4025–4041, 2001.
- [11] Picone, J. M., Hedin, A. E., Drob, D. P. und Aikin, A. C.: *NRLMSISE-00 empirical model of the atmosphere: Statistical comparisons and scientific issues*. J. Geophys. Res., 107(A12):SIA 15–1 – SIA 15–16, 2002.
- [12] Fasoulas, S.: *Experimentelle und theoretische Charakterisierung einer hochenthalpen Stickstoffströmung zur Wiedereintrittssimulation*. Dissertation, Universität Stuttgart, 1995.
- [13] Fasoulas, S.: *Measurement of Oxygen Partial Pressure in Low Pressure and High-Enthalpy Flows*. In: *19th AIAA Advanced Measurement and Ground Testing Technology Conference*, Nummer AIAA 96-2213, New Orleans, 1996.

- [14] Schrempp, C.: *Direct Measurement of Oxygen during a Ballistic Flight on a Sounding Rocket*. In: *19th Advanced Measurement and Ground Testing Technology*, New Orleans, 1996.
- [15] Schrempp, C.: *Qualifikation von Festkörperelektrolytsensoren zur Bestimmung des Sauerstoffpartialdrucks im Weltraum*. Dissertation, Universität Stuttgart, 1999.
- [16] Fasoulas, S., Förstner, R. und Stöckle, T.: *Flight Test of Solid Oxide Micro-Sensors on a Russian Reentry Probe*. Nummer 2001-4724, Space 2001 Conference and Exposition, 2001. AIAA.
- [17] Förstner, R.: *Entwicklung keramischer Festelektrolytsensoren zur Messung des Restsauerstoffgehalts im Weltraum*. Dissertation, Universität Stuttgart, 2003.
- [18] Schmiel, T.: *Entwicklung, Weltraumqualifikation und erste Ergebnisse eines Sensorinstruments zur Messung von atomarem Sauerstoff im niedrigen Erdorbit*. Dissertation, Universität Dresden, 2009.
- [19] Sauer, M.: *Entwicklung von Festkörperelektrolytsensoren zur Charakterisierung von Gaspartialdrücken und Massenströmen*. Dissertation, Universität Stuttgart, 2000.
- [20] Hammer, F.: *Entwicklung eines miniaturisierten Festkörperelektrolytsensors aus der Raumfahrt zur Optimierung von Verbrennungsprozessen*. Dissertation, Universität Stuttgart, 2001.
- [21] Fasoulas, S., Förstner, R. und Stöckle, T.: *Entwicklung von Sensoren zur Messung des Restsauerstoffs unter Hochvakuumbedingungen für den Einsatz im Weltraum*. In: *DGLR Jahrbuch 2001*. DGLR-Jahrestagung, Hamburg, 17. bis 20. September 2001, 2001.
- [22] Kilian, U. und Weber, C.: *Lexikon der Physik*. Spektrum Akademischer Verlag, 2003, ISBN 978-3860252963.
- [23] Hertz, J. L.: *Microfabrication Methods to Improve the Kinetics of the Yttria Stabilized Zirconia – Platinum – Oxygen Electrode*. Dissertation, Massachusetts Institute of Technology, 2006.
- [24] Luerßen, B.: *In situ-mikrospektroskopische Untersuchungen an Pt/YSZ-Elektroden*. Dissertation, Universität Gießen, 2003.
- [25] Park, J. H. und Blumenthal, R. N.: *Electronic Transport in 8 Mole Percent $Y_2O_3-ZrO_2$* . Journal of The Electrochemical Society, 136(10):2867–2876, 1989.
- [26] Job, G. und Herrmann, F.: *Chemical potential—a quantity in search of recognition*. European Journal of Physics, 27(2):353–371, 2006.
- [27] Schroeder, D. V.: *An Introduction to Thermal Physics*. Addison Wesley, Boston, 1999, ISBN ISBN-10 0-201-38027-7.
- [28] Hamann, C. H. und Vielstich, W.: *Elektrochemie*. Wiley-VCH, Weinheim, 2005, ISBN 978-3-527-31068-5.
- [29] Nowotny, J., Bak, T., Nowotny, M. K. und Sorrell, C. C.: *Charge transfer at oxygen/zirconia interface at elevated temperatures: Part 2: Oxidation of zirconia*. Advances in Applied Ceramics, 104(4):154–164, 2005.
- [30] Adler, S. B.: *Factors Governing Oxygen Reduction in Solid Oxide Fuel Cell Cathodes*. Chem. Rev, 104(10):4791–4843, 2004.

- [31] Luntz, A., Williams, M. und Bethune, D.: *The sticking of O₂ on a Pt(111) surface*. Journal of Chemical Physics, 89:4381–4395, 1988.
- [32] Davis, M. E. und Davis, R. J.: *Fundamentals of Chemical Reaction Engineering*. McGraw-Hill, New York, USA, 2003, ISBN 0-07-245007-X.
- [33] Lewis, R. und Gomer, R.: *Adsorption of oxygen on platinum*. Surface Science, 12(2):157–176, 1968.
- [34] Eichler, A. und Hafner, J.: *Molecular Precursors in the Dissociative Adsorption of O₂ on Pt(111)*. Phys. Rev. Lett., 79(22):4481–4484, 1997.
- [35] Luntz, A. C., Grimblot, J. und Fowler, D. E.: *Sequential precursors in dissociative chemisorption: O₂ on Pt(111)*. Phys. Rev. B, 39:12903–12906, 1989.
- [36] Eley, D. D. und Moore, P. B.: *Adsorption of oxygen on gold*. Surface Science, 76(2):L599–L602, 1978.
- [37] Pireaux, J. J., Chtaïb, M., Delrue, J. P., Thiry, P. A., Liehr, M. und Caudano, R.: *Electron spectroscopic characterization of oxygen adsorption on gold surfaces: I. Substrate impurity effects on molecular oxygen adsorption in ultra high vacuum*. Surface Science, 141(1):211–220, 1984.
- [38] Sault, A. G., Madix, R. J. und Campbell, C. T.: *Adsorption of oxygen and hydrogen on Au(110)-(1 × 2)*. Surface Science, 169(2-3):347–356, 1986.
- [39] Gottfried, J., Schmidt, K. J., Schroeder, S. L. M. und Christmann, K.: *Spontaneous and electron-induced adsorption of oxygen on Au(110)-(1x2)*. Surface Science, 511(1-3):65–82, 2002.
- [40] Kim, J., Samano, E. und Koel, B. E.: *Oxygen adsorption and oxidation reactions on Au(211) surfaces: Exposures using O₂ at high pressures and ozone (O₃) in UHV*. Surface Science, 600:4622–4632, 2006.
- [41] Canning, N. D. S., Outka, D. und Madix, R. J.: *The Adsorption of Oxygen on Gold*. Surface Science, 141:240–254, 1984.
- [42] Bazhutin, N. B., Borekov, G. K. und Savchenko, V. I.: *Adsorption of molecular and atomic oxygen on gold*. Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 10(4):337–340, 1979.
- [43] Chesters, M. A. und Somorjai, G. A.: *The chemisorption of oxygen, water and selected hydrocarbons on the (111) and stepped gold surfaces*. Surface Science, 52(1):21–28, 1975.
- [44] Légaré, P., Hilaire, L., Sotto, M. und Maire, G.: *Interaction of oxygen with Au surfaces: A LEED, AES and ELS study*. Surface Science, 91(1):175–186, 1980.
- [45] Xu, Y. und Mavrikakis, M.: *Adsorption and Dissociation of O₂ on Gold Surfaces: Effect of Steps and Strain*. J. Phys. Chem. B, 107(35):9298–9307, 2003.
- [46] Parkinson, C. R., Walker, M. und McConville, C. F.: *Reaction of atomic oxygen with a Pt(1 1 1) surface: chemical and structural determination using XPS, CAICISS and LEED*. Surface Science, 545:19–33, 2003.
- [47] Ford, R. R. und Pritchard, J.: *Chemisorption of oxygen on gold*. Chemical Communications (London), 7:362–363, 1968.

- [48] Linsmeier, Ch. und Wanner, J.: *Reactions of oxygen atoms and molecules with Au, Be, and W surfaces*. Surface Science, 454-456:305-309, 2000.
- [49] Schwandt, C. und Weppner, W.: *Kinetics of Oxygen Platinum-Stabilized Zirconia and Gold-Stabilized Zirconia Electrodes under Equilibrium Conditions*. Journal of The Electrochemical Society, 144(11):3728-3738, 1997.
- [50] Zambelli, T., Barth, J. V., Wintterlin, J. und Ertl, G.: *Complex pathways in dissociative adsorption of oxygen on platinum*. Nature, 390:495-497, 1997.
- [51] Gomer, R.: *Diffusion of Adsorbates on Metal Surfaces*. Reports on Progress in Physics, 53:917-1002, 1990.
- [52] Barth, J. V.: *Transport of adsorbates at metal surfaces: from thermal migration to hot precursors*. Surface Science Reports, 40:75-149, 2000.
- [53] Boukamp, B. A., Vinke, I., Seshan, K., Vries, K. de und Burggraaf, A. J.: *Influence of electrode geometry and NLLS fit analysis of I-V measurements in a three-electrode cell*. Solid State Ionics, 28-30:1187-1191, 1988.
- [54] Mizusaki, J., Amano, K., Yamauchi, S. und Fueki, K.: *Electrode reaction at Pt, O₂(g)/stabilized zirconia interfaces. Part I: Theoretical consideration of reaction model*. Solid State Ionics, 22(4):313-322, 1987.
- [55] Wang, D. und Nowick, A. S.: *Cathodic and Anodic Polarization Phenomena at Platinum Electrodes with Doped CeO₂ as Electrolyte: I. Steady-State Overpotential*. J. Electrochem. Soc., 126(7):1155-1165, 1979.
- [56] Liaw, B. und Weppner, W.: *Low Temperature Limiting-Current Oxygen Sensors using Tetragonal Zirconia as Solid Electrolytes*. Solid State Ionics, 40/41:428-432, 1990.
- [57] Riemer, D.: *High-Adhesion Thick-Film Gold Without Glass or Metal-Oxide Powder Additives*. IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology, 8(4):474-480, 1985.
- [58] Blaum, K.: *Massenspektrometrie und Teilchenfallen*. Vorlesungsmanuskript, Universität Mainz, 2007.
- [59] Itikawa, Y.: *Cross Sections for Electron Collisions with Oxygen Molecules*. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 38(1), 2009.
- [60] Laher, R. R. und Gilmore, F. R.: *Updated Excitation and Ionization Cross Sections for Electron Impact on Atomic Oxygen*. J. Phys. Chem. Ref. Data, 19:277-305, 1990.
- [61] Itikawa, Y.: *Cross Sections for Electron Collisions with Nitrogen Molecules*. J. Phys. Chem. Ref. Data, 35(1):31-53, 2006.
- [62] Orient, O. J. und Strivastava, S. K.: *Electron impact ionisation of H₂O, CO, CO₂ and CH₄*. Journal of Physics B: Atomic, Molecular, and Optical Physics, 20(15):3923-3936, 1987.
- [63] Itikawa, Y.: *Cross Sections for Electron Collisions With Carbon Dioxide*. J. Phys. Chem. Ref. Data, 31(3):749-767, 2002.

- [64] Singh, H., Coburn, J. W. und Graves, D. B.: *Appearance potential mass spectrometry: Discrimination of dissociative ionization products*. J. Vac. Sci. Technol. A, 18(2), März 2000.
- [65] Agarwal, S., Quax, G., Sanden, M. C. M. van de, Maroudas, D. und Aydil, E.: *Measurement of absolute radical densities in a plasma using modulated-beam line-of-sight threshold ionization mass spectrometry*. J. Vac. Sci. Technol. A, 22(1):71–81, Januar 2004.
- [66] Mitterdorfer, A. und Gauckler, L. J.: *Reaction kinetics of the Pt, O₂(g)|c-ZrO₂ system: precursor-mediated adsorption*. Solid State Ionics, 120(1-4):211–225, 1999.
- [67] Meyer, C., Baumann, R., Günther, A., Vashook, V., Schmiel, T., Guth, U. und Fasoulas, S.: *Development of a solid state sensor for nitrogen oxides with a nitrate electrolyte*. Sensors and Actuators B: Chemical, 181:77–84, 2013.
- [68] Buil, C.: *CANON 40D, 50D, 5D, 5D Mark II COMPARISON*, 2012. <http://www.astrosurf.com/buil/50d/test.htm>.
- [69] Delmas, A., Robin-Carillon, L., Oelhoffen, F. und Lanternier, T.: *Experimental and Theoretical Characterization of Emission from Ceramics at High Temperature: Investigation on Yttria-Stabilized Zirconia and Alumina*. International Journal of Thermophysics, 31(6):1092–1110, 2010.
- [70] Zander, F.: *Hot Wall Testing in Hypersonic Impulse Facilities*. Dissertation, The University of Queensland, 2013.
- [71] Coffin, D.: *Decoding raw digital photos in Linux*, 2011. www.cybercom.net/~dcoffin/dcraw/.
- [72] Welty, J., Rorrer, G. L. und Foster, D. G.: *Fundamentals of Momentum, Heat and Mass Transfer*. John Wiley & Sons, 2014, ISBN 978-1-118-80887-0.
- [73] Wagner, C.: *Galvanische Zellen mit festen Elektrolyten mit gemischter Stromleitung*. Z. Elektrochem., 60(1):4–7, 1956.
- [74] Patterson, J. W., Bogren, E. C. und Rapp, R. A.: *Mixed Conduction in Zr_{0.85}Ca_{0.15}O_{1.85} and Th_{0.85}Y_{0.15}O_{1.925} Solid Electrolytes*. J. Electrochem. Soc., 114(7):752–758, 1967.
- [75] Brook, R. J., Pelzmann, W. L. und Kröger, F. A.: *Platinum Electrodes and Calcia-Stabilized Zirconia*. Journal of The Electrochemical Society, 118(2):185–192, Februar 1971.
- [76] Wang, D. Y. und Nowick, A. S.: *Polarization Phenomena Associated with Reduction of a Doped Ceria Electrolyte*. J. Electrochem. Soc., 127(1):113–122, 1980.
- [77] Luerßen, B., Janek, J., Günther, S., Kiskinova, M. und Imbihl, R.: *Microspectroscopy at a moving reduction front in zirconia solid electrolyte*. Phys. Chem. Chem. Phys., 4:2673–2679, 2002.
- [78] Schwandt, C. und Weppner, W.: *Electrode reactions at oxygen, noble metal / stabilized zirconia interfaces*. Ionics, 2(2):113–122, 1996.
- [79] Anderson, J. und Graves, Y.: *The transient response of ZrO₂ oxygen sensors to step changes in gas composition*. Journal of Applied Electrochemistry, 12(3):335–341, 1982, ISSN 0021-891X.

- [80] Dubbe, A., Wiemhöfer, H. D. und Göpel, W.: *Frequency response study of the kinetic behaviour of nernstian solid-electrolyte gas sensors by pressure modulation*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 371(1-2):43–51, 1994.
- [81] Robertson, N. L. und Michaels, J. N.: *Oxygen Exchange on Platinum Electrodes in Zirconia Cells Location of Electrochemical Reaction Sites*. Journal of The Electrochemical Society, 137(1):129–135, 1990.
- [82] Mitterdorfer, A. und Gauckler, L. J.: *Identification of the reaction mechanism of the Pt, O₂(g)|yttria-stabilized zirconia system: Part I: General framework, modelling, and structural investigation*. Solid State Ionics, 117(3-4):187–202, 1999.
- [83] Mitterdorfer, A. und Gauckler, L. J.: *Identification of the reaction mechanism of the Pt, O₂(g)|yttria-stabilized zirconia system: Part II: Model implementation, parameter estimation, and validation*. Solid State Ionics, 117(3-4):203–217, 1999.
- [84] Heinze, J.: *Elektrochemie mit Ultramikroelektroden*. Angewandte Chemie, 105(9):1327–1349, September 1993.
- [85] Straub, H. C., Lin, D., Lindsay, B. G., Smith, K. A. und Stebbings, R. F.: *Absolute partial cross sections for electron-impact ionization of CH₄ from threshold to 1000 eV*. Journal of Chemical Physics, 106(11), 1997.
- [86] Moinsan, M., Ferreira, C. M., Hajlaoui, Y., Henry, D., Hubert, J., Pantel, R., Ricard, A. und Zakrzewski, Z.: *Properties and applications of surface wave produced plasmas*. Rev. Phys. Appl., 17(11):707–727, 1982.
- [87] Lieberman, M. A. und Lichtenberg, A. J.: *Principles of Plasma Discharges and Material Processing*. John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2005.
- [88] Ershov, A. und Borysow, J.: *Atomic oxygen densities in a downstream microwave O₂/Ar plasma source*. Plasma Sources Sci. Technol., 16:798–802, 2007.
- [89] Piper, L. G. und Rawlins, W. T.: *O-Atom Yields from Microwave Discharges in N₂O/Ar Mixtures*. Journal of Physical Chemistry, 90(2):320–325, 1986.
- [90] Ung, A. Y. M.: *A microwave discharge in N₂O-N₂ mixtures: A prolific source of oxygen atoms*. Chemical Physics Letters, 32(2):351–354, 1975.
- [91] Rugamas, F., Roundy, D., Mikaelian, G., Vitug, G., Rudner, M., Shih, J., Smith, D., Segura, J. und Khakoo, M. A.: *Angular profiles of molecular beams from effusive tube sources: I. Experiment*. Measurement Science and Technology, 11(12):1750–1765, 2000.
- [92] Koch, M.: *Implementierung von konstanten Druckbedingungen und numerische Untersuchung eines Teststandes für Sauerstoffsensoren mit dem PIC-DSMC Code FLEXI*. Bachelorarbeit, Universität Stuttgart, Oktober 2013. IRS-13-S100.
- [93] Levy, A.: *The accuracy of the bubble meter method for gas flow measurements*. Journal of Scientific Instruments, 41(7):449–453, 1964.
- [94] Giordmaine, J. A. und Wang, T. C.: *Molecular Beam Formation by Long Parallel Tubes*. Journal of Applied Physics, 31(3):463–471, 1960.

- [95] Frohn, A.: *Einführung in die kinetische Gastheorie*. Aula Verlag, Wiesbaden, 2. Auflage, 1988.
- [96] NASA: *MSIS-E-90 Atmosphere Model*, 2013. http://omniweb.gsfc.nasa.gov/vitmo/msis_vitmo.html.
- [97] Eberhart, M., Loehle, S., Steinbeck, A., Binder, T. und Fasoulas, S.: *Measurement of atomic oxygen in the middle atmosphere using solid electrolyte sensors and catalytic probes*. *Atmos. Meas. Tech.*, 8(9):3701–3714, 2015.
- [98] Saliba, N., Parker, D. H. und Koel, B. E.: *Adsorption of oxygen on Au(111) by exposure to ozone*. *Surface Science*, 410:470–482, 1998.
- [99] Herzberg, G.: *Molecular spectra and molecular structure. Vol.1: Spectra of diatomic molecules*. D.Van Nostrand Company Inc., Princeton, New Jersey, USA, 1950.
- [100] Herron, J. T. und Schiff, H. I.: *A Mass Spectrometric Study of Normal Oxygen and Oxygen subjected to Electrical Discharge*. *Canadian Journal of Chemistry*, 36(8):1159–1170, 1958.
- [101] McConkey, J. W., Malone, C. P., Johnson, P. V., Winstead, C., McKoy, V. und Kanik, I.: *Electron impact dissociation of oxygen-containing molecules– A critical review*. *Physics Reports*, 466:1–103, 2008.
- [102] Normand, F., Granier, A., Leprince, P., Marec, J., Shi, M. K. und Clouet, F.: *Polymer Treatment in the Flowing Afterglow of an Oxygen Microwave Discharge: Active Species Profile Concentrations and Kinetics of the Functionalization*. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 15(2):173–198, 1995.
- [103] Pulpytel, J., Arefi-Khonsari, F. und Morscheidt, W.: *Threshold ionization mass spectrometry study of singlet molecular oxygen in the deposition of SnO₂ by PACVD*. *J. Phys. D*, 38:1390–1395, 2005.
- [104] Marynowski, T.: *Charakterisierung von Kohlendioxid-Plasmaströmungen für Eintrittsmanöver in der Marsatmosphäre*. Dissertation, Universität Stuttgart, 2016.
- [105] Rapp, M., Gumbel, J. und Lübken, F. J.: *Absolute density measurements in the middle atmosphere*. *Annales Geophysicae*, 19:571–580, 2001.
- [106] Hedin, J., Gumbel, J., Khaplanov, M., Witt, G. und Stegman, J.: *Optical studies of noctilucent clouds in the extreme ultraviolet*. *Ann. Geophys.*, 26:1109–1119, 2008.
- [107] Hedin, J., Gumbel, J., Stegman, J. und Witt, G.: *Use of O₂ airglow for calibrating direct atomic oxygen measurements from sounding rockets*. *Atmos. Meas. Tech.*, 2:801–812, 2009.
- [108] Steinbeck, A.: *Methode zur Messung von atomarem Sauerstoff mittels katalytischem Prinzip*. Dissertation, Institut für Raumfahrtssysteme, Universität Stuttgart, 2016.
- [109] Munz, C. D.: *Coupled Particle-In-Cell and Direct Simulation Monte Carlo method for simulating reactive plasma flows*. *C. R. Mécanique*, 342(10-11):662–670, 2014.
- [110] Campbell, I. M. und Gray, C. N.: *Rate constants for O(3P) recombination and association with N(4S)*. *Chemical Physics Letters*, 18(4):607–609, 1973.
- [111] Bird, G. A.: *Aerodynamic Effects on Atmospheric Composition Measurements from Rocket Vehicles in the Thermosphere*. *Planet. Space Sci.*, 36(9):921–926, 1988.

- [112] Loehle, S., Fuchs, U., Digel, P., Hermann, T. und Battaglia, J. L.: *Analysing Inverse Heat Conduction Problems by the Analysis of the System Impulse Response*. Inverse Problems in Science and Engineering, 2013.
- [113] Strelnikov, B., Staszak, T., Strelnikova, I., Lübken, F. J., Grygalashvyly, M., Hedin, J., Khaplanov, M., Gumbel, J., Eberhart, M., Löhle, S., Fasoulas, S., Baumgarten, G., Höffner, J., Wörl, R., Rapp, M. und Friedrich, M.: *Simultaneous in situ measurements of small-scale structures in neutral, plasma, and atomic oxygen densities during WADIS sounding rocket project*. Atmospheric Chemistry and Physics, in Vorbereitung.
- [114] Grygalashvyly, M., Eberhart, M., Hedin, J., Strelnikov, B., Lübken, F. J., Rapp, M., Löhle, S., Fasoulas, S., Khaplanov, M., Gumbel, J. und Vorobeva, E.: *Self-Consistent Atmospheric Band Fitting Coefficients Derived from WADIS Rocket Experiment*. Atmospheric Chemistry and Physics, in Vorbereitung.
- [115] Berndt, F.: *Untersuchung der Eigenschaften von Festkörperelektrolytsensoren in Abhängigkeit der Elektrodendicke*. Bachelorarbeit, Universität Stuttgart, 2013. IRS-13-S74.
- [116] Moffat, Robert J.: *Describing the uncertainties in experimental results*. Experimental Thermal and Fluid Science, 1(1):3 – 17, 1988, ISSN 0894-1777.
- [117] Datenblatt/Kalibrierschein: MKS Baratron 690A.
- [118] Datenblatt: HBM Absolutdruckaufnehmer P4A.
- [119] Richter, D., Sakharov, S., Forsén, E., Mayer, E., Reindl, L. und Fritze, H.: *Thin Film Electrodes for High Temperature Surface Acoustic Wave Devices*. Procedia Engineering, 25:168–171, 2011.
- [120] Schiff, H. I.: *Role of Singlet Oxygen in Upper Atmosphere Chemistry*. Annals of the New York Academy of Sciences, 171(1):188–198, 1970.
- [121] Allen, M., Lunine, J. I. und Yung, Y. L.: *The vertical distribution of ozone in the mesosphere and lower thermosphere*. Geophys. Res., 89(D3):4841–4872, 1984.
- [122] Friedrich, M., Rapp, M., Blix, T., Hoppe, U. P., Torkar, K., Robertson, S., Dickson, S. und Lynch, K.: *Electron loss and meteoric dust in the mesosphere*. Ann. Geophys., 30, 2012.
- [123] Strelnikov, B.: *Unsicherheit der Temperaturbestimmung mit CONE*. persönliche Kommunikation, 2017.
- [124] Janek, J., Rohnke, M., Luerßen, B. und Imbühl, R.: *Promotion of catalytic reactions by electrochemical polarization*. Phys. Chem. Chem. Phys., 2:1935–1941, 2000.
- [125] Janek, J. und Korte, C.: *Electrochemical blackening of yttria-stabilized zirconia – morphological instability of the moving reaction front*. Solid State Ionics, 116(3-4):181–195, Januar 1999.
- [126] Mizusaki, J., Amano, K., Yamauchi, S. und Fueki, K.: *Electrode reaction at Pt, O₂(g)/stabilized zirconia interfaces. Part II: Electrochemical measurements and analysis*. Solid State Ionics, 22(4):323–330, 1987.
- [127] Kuzin, B. L. und Komarov, M. A.: *Adsorption of O₂ at Pt and kinetics of the oxygen reaction at a porous Pt electrode in contact with a solid oxide electrolyte*. Solid State Ionics, 39(3-4):163–172, 1990.

- [128] Okamoto, H., Kawamura, G. und Kudo, T.: *Study of oxygen adsorption on platinum through observation of exchange current in a solid electrolyte concentration cell*. *Electrochimica Acta*, 28(3):379–382, März 1983.
- [129] Campbell, C. T., Ertl, G., Kuipers, H. und Segner, J.: *A molecular beam study of the adsorption and desorption of oxygen from a Pt(111) surface*. *Surface Science*, 107(1):220–236, Mai 1981.
- [130] Gland, J. L., Sexton, B. A. und Fisher, G. B.: *Oxygen interactions with the Pt(111) surface*. *Surface Science*, 95(2-3):587–602, Mai 1980.