

# **Entwicklung keramischer Festelektrolytsensoren zur Messung des Restsauerstoffgehalts im Weltraum**

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

von

**Dipl.-Ing. Roger Förstner**

aus Calw

Hauptberichter: Prof. Dr. rer. nat. E. Messerschmid

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

Tag der mündlichen Prüfung: 21.02.2003

Institut für Raumfahrtssysteme

Universität Stuttgart

2003



# Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von August 1998 bis März 2002 während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Raumfahrtsysteme der Universität Stuttgart.

Mein Dank gilt besonders dem ehemaligen Institutsdirektor Herrn Prof. Dr. rer. nat. Ernst W. Messerschmid, der mir die Durchführung dieser Arbeit ermöglichte und den Hauptbericht übernahm. Frau Prof. Dr.-Ing. habil. Monika Auweter-Kurtz danke ich für ihre Unterstützung, nachdem sie die kommissarische Institutsleitung übernommen hatte.

Besonders danken möchte ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Stefanos Fasoulas für die Übernahme des Mitberichts, vor allem aber dafür, daß er mich und meine Arbeit stets mit Rat und Tat unterstützte, sowohl als Leiter der Sensorgruppe am IRS als auch nachdem er eine Professur an der TU Dresden übernommen hatte.

Ein herzliches Dankeschön geht an meinen Kollegen Dr. Thomas Stöckle, der mit mir zusammen die verschiedenen Flugexperimente bearbeitete und der durch seine Erfahrung vor allem auf dem Gebiet der Hochvakuumtechnik sowie durch zahlreiche Diskussionen maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beitrug. Danken möchte ich außerdem dem Leiter des Elektroniklabors Herrn Manfred Hartling und Frau Manuela Gauweiler für die Unterstützung speziell beim Entwurf der Flughardware. Herrn Dr. Maximilian Sauer und Herrn Dr. Frank Hammer von der ESCUBE GmbH bin ich zu Dank verpflichtet, da sie ihr Wissen über die Sensorfertigung mit mir teilten. Bei allen Kollegen am IRS möchte ich mich für die schöne Zeit und das gute Arbeitsklima bedanken.

Weiterhin gilt mein Dank dem Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR), das die Sensorentwicklung zu einem großen Teil finanzierte, und dem dort verantwortlichen Mitarbeiter Herrn Dr. H.-D. Speckmann sowie der Europäischen Raumfahrtagentur (ESA), für die Möglichkeit, die Sensoren zukünftig auf der Internationalen Raumstation einzusetzen.

Bedanken möchte ich mich bei Herrn Detlef Wilde und Herrn Dr. Marc Steckling von der Astrium GmbH für die sehr angenehme Zusammenarbeit im Rahmen der durchgeführten Flugexperimente auf den russischen Raumkapseln IRDT und IRDT-2.

Abschließend geht ein besonderer Dank an meine Familie, für ihre Unterstützung und das entgegengebrachte Interesse an meiner Arbeit.

Stuttgart, im April 2002

Roger Förstner



# Inhaltsverzeichnis

<b>ZUSAMMENFASSUNG</b> .....	<b>V</b>
<b>LISTE DER SYMBOLE</b> .....	<b>VI</b>
<b>1 EINLEITUNG</b> .....	<b>1</b>
1.1 PROBLEMSTELLUNG .....	1
1.2 BESCHREIBUNG DER ARBEIT .....	2
1.3 KAPITELÜBERSICHT .....	3
<b>2 DIE HOCHATMOSPHERE DER ERDE</b> .....	<b>5</b>
2.1 AUFBAU DER HOCHATMOSPHERE .....	5
2.2 ZEITLICHE VARIATION DER HOCHATMOSPHERE .....	8
2.3 EINFLUSS DER HOCHATMOSPHERE AUF RAUMFAHRZEUGE.....	9
2.4 MESSUNG VON ATOMAREM SAUERSTOFF IM ERDORBIT .....	11
<b>3 GRUNDLAGEN ELEKTROCHEMISCHER SENSOREN</b> .....	<b>15</b>
3.1 FUNKTIONSPRINZIP .....	15
3.2 ELEKTROLYT UND ELEKTRODEN.....	17
3.3 THERMODYNAMIK UND ELEKTROCHEMIE .....	22
<b>4 ENTWURF UND HERSTELLUNG DER SENSOREN</b> .....	<b>29</b>
AUFBAU .....	29
4.2 MATERIALAUSWAHL.....	32
PRODUKTION.....	35
<b>5 PHYSIKALISCH-MATHEMATISCHE MODELLE</b> .....	<b>39</b>
5.1 TRANSIENTE SENSORREAKTION MIT DIFFUSIONSBARRIERE .....	39
5.2 ADSORPTIONS- / DESORPTIONSPROZESSE AN DEN ELEKTRODEN .....	51
5.3 TRANSIENTE SENSORREAKTION OHNE DIFFUSIONSBARRIERE .....	57
5.4 ÄQUIVALENTER STROMKREIS .....	67
<b>6 EXPERIMENTELLES</b> .....	<b>72</b>
6.1 TESTAUFBAU.....	72
6.2 ANGEWANDTE MEßMETHODEN .....	75
<b>7 ERGEBNISSE UND DISKUSSION</b> .....	<b>80</b>
7.1 BAROAMPEROMETRIE .....	80
7.2 IMPEDANZSPEKTROSKOPIE .....	93
7.3 VOLTAMMETRIE.....	101
7.4 ZYKLISCHE VOLTAMMETRIE.....	102
7.5 CHRONOCOULOMBMETRIE .....	105
7.6 DETEKTION VON ATOMAREM SAUERSTOFF .....	107

<b>8 WELTRAUMEXPERIMENTE</b> .....	<b>117</b>
8.1 FIPEX AUF IRDT.....	117
8.2 FIPEX AUF IRDT-2 .....	121
8.3 FIPEX AUF DER INTERNATIONALEN RAUMSTATION .....	122
<b>9 SCHLUßFOLGERUNGEN UND AUSBLICK</b> .....	<b>125</b>
<b>10 LITERATURVERZEICHNIS</b> .....	<b>127</b>
<b>11 ANHÄNGE</b> .....	<b>133</b>
A PARAMETER FÜR DIE PHYSIKALISCH-MATHEMATISCHEN MODELLE .....	133
B FEHLER UND SIGNIFIKANZEN, ÄQUIVALENTER STROMKREIS.....	134
C HERLEITUNG DES PARTIALDRUCKVERHÄLTNISSSES $D$ FÜR SENSOREN MIT PLATINELEKTRODEN.....	135
D FEHLERBETRACHTUNG FÜR DAS PARTIALDRUCKVERHÄLTNIS $D$ (SENSOR MIT PLATINELEKTRODEN) .....	137
E HERLEITUNG DES PARTIALDRUCKVERHÄLTNISSSES $D$ FÜR SENSOREN MIT GOLD- /PLATINELEKTRODEN .....	139
F FEHLERBETRACHTUNG FÜR DAS PARTIALDRUCKVERHÄLTNIS $D$ (SENSOREN MIT GOLD- /PLATINELEKTRODEN) .....	140
<b>12 ENGLISH SUMMARY</b> .....	<b>141</b>
INTRODUCTION .....	141
EARTH'S UPPER ATMOSPHERE .....	141
INTRODUCTION TO ELECTROCHEMICAL SENSORS .....	142
SENSOR DESIGN AND PRODUCTION .....	143
PHYSICAL-MATHEMATICAL MODELS .....	144
EXPERIMENTAL SETUP.....	145
RESULTS AND DISCUSSION .....	145
SPACE EXPERIMENTS .....	147
CONCLUSION .....	148

## Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden keramische Festelektrolytsensoren für die Messung des Sauerstoffpartialdruckes unter Hochvakuumbedingungen entwickelt und für den Einsatz im Weltraum optimiert. Diese Sensoren basieren auf dem amperometrischen Meßprinzip elektrochemischer Zellen, wobei als Elektrolyt 8 mol% Yttriumoxid stabilisiertes Zirkoniumoxid verwendet wurde, das bei erhöhten Temperaturen eine gute Leitfähigkeit für Sauerstoffanionen aufweist. Als Elektrodenmaterialien kamen Platin und Gold zum Einsatz.

Im Rahmen des Optimierungsprozesses wurden außerdem physikalisch-mathematische Modelle entwickelt, die eine tiefere Einsicht in die Funktionsweise der Sensoren und deren Verhalten unter Hochvakuumbedingungen erlauben. Dadurch wurde die Interpretation der durch den Einsatz verschiedener Meßmethoden gefundenen Ergebnisse erleichtert und der Entwicklungsprozeß beschleunigt.

Im Laufe der Entwicklungsarbeit ist es gelungen, die anfänglich unzureichende Meßgenauigkeit der Sensoren unter Hochvakuumbedingungen wesentlich zu verbessern, so daß diese nun verlässliche Signale liefern und für den Einsatz im Weltraum geeignet sind. Erreicht wurde dies zum einen durch eine Optimierung der Elektrodenkonfiguration, zum anderen durch den Einsatz von Mischelektroden. Bei diesen wurden dem jeweiligen Metall 10 % (massenbezogen) des als Elektrolyt eingesetzten Zirkoniumoxidpulvers zugemischt.

Zusätzlich konnte gezeigt werden, daß es durch den parallelen Einsatz von Sensoren mit Platin- und Gold-Mischelektroden nicht nur möglich ist, zwischen atomarem und molekularem Sauerstoff zu unterscheiden, sondern auch die entsprechenden Partialdrücke zu bestimmen.

Außer im Labor wurde das entwickelte Sensorsystem zudem auf einer russischen Wiedereintrittskapsel erfolgreich getestet und die Weltraumtauglichkeit des Gesamtsystems sowie der Sensoren nachgewiesen.

## Liste der Symbole

### Abkürzungen

DEBIE	Debris In orbit Evaluator
ESA	European Space Agency
EuFIDE	EuTEF-FIPEX-DEBIE Module
EuTEF	European Technologies Exposure Facility
FIPEX	Flux- $\phi$ (Phi)-Probe-Experiment
HTG	Hyperschall-Technologie Göttingen
IRDT	Inflatable Reentry and Descent Technology
ISS	International Space Station, Internationale Raumstation
NASA	National Aeronautics and Space Agency
PID	Particle Impact Desorption, stoßinduzierte Desorption
QCM	Quartz Crystal Microbalance
RAFLEX	Reentry Aerodynamic Flow Experiment
STS	Space Transportation System, Space Shuttle
TPB	Three Phase Boundary, Dreiphasengrenze
YSZ	Yttriumoxid stabilisiertes Zirkoniumoxid

### Chemische Symbole

$\text{Al}_2\text{O}_3$	Aluminiumoxid
O	atomarer Sauerstoff
$\text{O}_2$	molekularer Sauerstoff
$\text{O}^{2-}$	zweifach negatives Sauerstoffion
$\text{O}_\text{o}^\times$	neutrale Sauerstofffehlstelle besetzt von Sauerstoff
Pt	Platin
$\text{V}_\text{o}^{\bullet\bullet}$	zweifach positive Sauerstofffehlstelle
$\text{Y}_2\text{O}_3$	Yttriumoxid
$\text{ZrO}_2$	Zirkoniumoxid

### Griechische Symbole

<b>a</b>	-	Exponent des Konstant-Phasen-Elements
<b>a<sub>ox</sub></b>	-	Transferkoeffizient für Oxidationsreaktion
<b>a<sub>rd</sub></b>	-	Transferkoeffizient für Reduktionsreaktion
<b>b</b>	-	Gesamttransferkoeffizient errechnet aus <b>a<sub>ox</sub></b> und <b>a<sub>rd</sub></b>
<b>e</b>	m	Höhe des Zwischenraumes an innerer Elektrode
<b>h<sub>ac</sub></b>	V	Aktivierungsüberpotential
<b>h<sub>st</sub></b>	V	Stofftransportüberpotential
<b>h<sub>w</sub></b>	V	Ohmsches Überpotential
<b>j</b>	°	Phasenwinkel



$S_{ad}$	$\text{mol/m}^2$	Oberflächenkonzentration der adsorbierten Spezies
$S_{el}$	$1/(\Omega \cdot \text{m})$	Leitfähigkeit des Elektrolyts
$S_{f0}$	$\text{mol/m}^2$	Oberflächenkonzentration existierender Adsorptionsplätze
$S_{ion}$	$1/(\Omega \cdot \text{m})$	Ionenleitfähigkeit
$S_n$	$1/(\Omega \cdot \text{m})$	Elektronenleitfähigkeit
$S_p$	$1/(\Omega \cdot \text{m})$	Löcherleitfähigkeit
$w$	$1/\text{s}$	Kreisfrequenz

### Lateinische Symbole

$A$	$1/\text{s}; \text{m}^2$	Arrheniuskonstante; Leitungsquerschnitt
$A_{ad}$	$\text{m}^2$	Adsorptionsfläche
$A_E$	$\text{m}^2$	Einfangfläche (Adsorption)
$A_{El}$	$\text{m}^2$	Elektrodenfläche
$A_{fN}$	$\text{m}^2$	Fläche freier Nachbarplätze (Adsorption)
$A_{N0}$	$\text{m}^2$	Fläche unbesetzter Nachbarplätze (Adsorption)
$B$	-	Proportionalitätskonstante
$c; c_i; c_0$	$\text{mol/m}^3$	Konzentrationen
$C_{ad}$	F	Adsorptionskapazität
$C_O^b$	$\text{mol/m}^3$	Konzentration der oxidierten Spezies in der Umgebung
$C_R^b$	$\text{mol/m}^3$	Konzentration der reduzierten Spezies im Elektrolyt
$C_{ds}$	F	Doppelschichtkapazität
$C_{ek}$	F	Elektrodenkapazität
$C_{kp}$	F	Korngrenzenkapazität
$C_{pg}$	F	Phasengrenzkapazität
$D$	$\text{m}^2/\text{s}; -$	Diffusionskonstante; O/O <sub>2</sub> -Verhältnis
$d$	m	Elektrodenabstand
$d_F$	-	fraktale Dimension
$D_{ob}$	$\text{m/s}$	Diffusionskonstante für Oberflächendiffusion
$E; E_c; E_a$	V	Potentiale
$E_{ad}$	J	Aktivierungsenergie für Adsorption
$E_{des}$	J	Aktivierungsenergie für Desorption
$E_{ion}$	J	Aktivierungsenergie für Ionenleitung
$E_{kin}$	J	kinetische Energie
$E_n$	J	Aktivierungsenergie für Elektronenleitung
$E_p$	J	Aktivierungsenergie für Löcherleitung
$f; f_0$	$1/\text{s}$	Frequenzen
$F_E$	N	Kraft aufgrund einer Potentialdifferenz
$F_K$	N	Kraft aufgrund einer Konzentrationsdifferenz
$G; G_0$	J/mol	molares Gibbsches Potential (freie Enthalpie)
$I_0$	A	Austauschstrom
$I_L$	A	Grenzstrom

$I_p$	A	Spitzenstrom
$I_S$	A	Sensorstrom
$j$	-	imaginäre Einheitsgröße
$j_i; j_{ion}; j_{Diff}$	mol/s	Teilchenströme
$k, k^0$	-	Geschwindigkeitskonstanten
$K_1; K_2$	A/mbar; -	Kalibrierungsfaktoren
$k_{ad}$	mol/(s·mbar)	Geschwindigkeitskonstante nicht dissoziative Adsorption
$k_{ad}^*$	mol/(s·mbar)	Geschwindigkeitskonstante dissoziative Adsorption
$k_{PID}$	1/(s·mbar)	Geschwindigkeitskonstante stoßinduzierte Desorption
$k_{th}$	1/s	Geschwindigkeitskonstante thermische Desorption
$l_{TPB}$	m	Länge der Dreiphasengrenze
$m; m_O; m_{O_2}$	kg	Molekülmassen
$\bar{m}$	kg	mittlere Molekülmasse
$N_{ad}$	-	Anzahl besetzter Adsorptionsplätze
$N_{bN}$	-	Anzahl besetzter Nachbarplätze (Adsorption)
$N_{f0}$	-	Anzahl existierender Adsorptionsplätze
$N_{fN}$	-	Anzahl freier Nachbarplätze (Adsorption)
$N_{GP}$	-	Teilchen in der Gasphase
$N_{NO}$	-	Anzahl existierender Nachbarplätze (Adsorption)
$p; p_c; p_a$	mbar	Drücke
$p_t$	mbar	Totaldruck
$q; q_P; q_G$	-	Exponent für Strom-Druck-Kennlinie
$R$	$\Omega$	Widerstand
$R_{ad}$	$\Omega$	Adsorptionswiderstand
$R_{el}$	$\Omega$	Elektrolytwiderstand
$R_{et}$	$\Omega$	Elektronentransferwiderstand
$R_{kg}$	$\Omega$	Korngrenzenwiderstand
$S$	-	Korrekturfaktor
$s, s'$	-	Wahrscheinlichkeitsfaktoren (Adsorption)
$t$	s	Zeit
$T$	K	Temperatur
$T_{AB}$	K	Temperatur des Adsorbats
$T_{GP}$	K	Temperatur der Gasphase
$U_{eff}$	V	effektive Sensorspannung
$U_N$	V	Nernstsche Spannung
$U_{off}$	V	Offset-Spannung
$U_S$	V	Sensorspannung
$w$	m/s	Geschwindigkeit
$W_E$	-	Wahrscheinlichkeit, daß die Teilchenenergie $E_{ad}$ überschreitet
$W_f$	-	Wahrscheinlichkeit, daß ein Teilchen einen freien Platz trifft
$W_{FN}$	-	Wahrscheinlichkeit, daß ein freier Nachbarplatz getroffen wird
$W_{ob}$	$s^{1/2}/(m \cdot F)$	Warburgparameter für Oberflächendiffusion

$W_{tr}$	-	Trefferwahrscheinlichkeit für ein adsorbiertes Teilchen
$Z$	$\Omega$	Impedanz

**Indizes**

$a$	Anode
$c$	Kathode
$G$	Gold
$P$	Platin
ref	Referenz
0	Zustand bei Umgebungs- bzw. Standardbedingungen

**Konstanten**

$e^-$	Elementarladung	$1.602 \cdot 10^{-19}$	C
$F$	Faradaykonstante	96485	C/mol
$k$	Boltzmannkonstante	$1.38 \cdot 10^{-23}$	J/K
$N_A$	Avogadrozahl	$6.022 \cdot 10^{23}$	1/mol
$\hat{A}$	Universelle Gaskonstante	8.314	J/(mol·K)



# 1 Einleitung

## 1.1 Problemstellung

Im niederen Erdorbit besteht die dort noch vorhandene Restatmosphäre zu einem großen Teil aus atomarem Sauerstoff. Trotz zahlreicher Atmosphärenmodelle ist dessen Dichte und vor allem deren zeitliche Variation entlang eines Orbits nur unzureichend genau vorhersagbar. Ihre genaue Kenntnis ist jedoch für den Entwurf von Raumfahrzeugen und für ein tieferes Verständnis der Vorgänge in der Hochatmosphäre von großem Interesse.

Bedingt durch die hohe Reaktivität des atomaren Sauerstoffs werden die exponierten Flächen von Raumfahrzeugen durch diesen mitunter stark beeinflusst. Um einen sicheren Langzeiteinsatz der Raumfahrzeuge zu gewährleisten, muß bei deren Entwurf dieser Effekt berücksichtigt werden. Da die theoretische Vorhersage jedoch ungenau ist, wurden in der Vergangenheit verschiedene Experimente im niederen Erdorbit durchgeführt, die zum Ziel hatten, die Auswirkungen des atomaren Sauerstoffs auf Materialien zu erforschen. Diese Experimente ließen in der Regel jedoch keine Rückschlüsse auf den zeitlichen Verlauf des Sauerstoffflusses zu; es konnten allenfalls integrale Flüsse ermittelt werden. Dadurch ist es jedoch schwierig, die erhaltenen Ergebnisse zu verallgemeinern und auf andere Systeme zu übertragen.

Es wäre folglich von Vorteil, ein Meßsystem zur Verfügung zu haben, das den Fluß des atomaren Sauerstoffs in einem niederen Erdorbit zeitlich aufgelöst und über einen längeren Zeitraum ermittelt. Damit könnte eine Verbesserung der vorhandenen Atmosphärenmodelle erreicht werden, die wiederum eine zuverlässige Vorhersage der zu erwartenden Sauerstoffflüsse für Raumfahrzeuge ermöglichen würden.

Neben dem Auftreten von atomarem Sauerstoff ist speziell für Raumstationen die Kontamination der direkten Umgebung durch Ausgasung, Lecks und den Betrieb von Manövertriebwerken ein wichtiger Aspekt. Speziell eine Verunreinigung der Umgebung durch Lecks in den bedruckten Modulen, aber mehr noch das Entlüften von Behältnissen in den freien Welt- raum begründen das Vorhandensein von molekularem Sauerstoff in der direkten Umgebung einer Raumstation.

Wäre es nun möglich, molekularen Sauerstoff dort zu detektieren und zudem von atomarem Sauerstoff zu unterscheiden, könnte man gezielt die Ausbreitung von Kontaminationen im Nahbereich einer Raumstation untersuchen. Vorstellbar ist z.B. ein Experiment, bei dem systematisch von verschiedenen Stellen der Raumstation aus molekularer Sauerstoff freigesetzt wird. Über den zeitlichen Verlauf des Partialdruckes des molekularen Sauerstoffes am Ort der eingesetzten Sensoren ist es dann möglich, Schlüsse über die Ausbreitung von Gasen in der Raumstationsumgebung zu ziehen.

Die dieser Arbeit zugrunde liegende Problematik stellt sich somit wie folgt dar: Es wird ein Sensorsystem benötigt, das sehr geringe Sauerstoffpartialdrücke zeitlich aufgelöst detektiert, das in der Lage ist, zwischen molekularem und atomarem Sauerstoff zu unterscheiden und das zudem den speziellen Anforderungen der Raumfahrt genügt.

Am Institut für Raumfahrtsysteme wurden seit 1994 keramische Festelektrolytsensoren zur Detektion von Sauerstoff in Plasmawindkanälen eingesetzt [1]. Bei diesen Sensoren handelte es sich um kommerziell erhältliche Lambdasonden, die lediglich modifiziert wurden. Aus der Verwendung in Plasmawindkanälen entwickelte sich der Einsatz solcher Sensoren für die Untersuchung der oberen Atmosphärenschichten.

Zu diesem Zweck wurde das Experiment FIPEX (Flux- $\phi$ -Probe-EXperiment) konzipiert, wofür zunächst auch kommerziell erhältliche Sensoren in modifizierter Weise eingesetzt wurden. 1996 fand das erste Flugexperiment von FIPEX auf der ballistischen Höhenforschungsrakete TEXUS 34 statt. Dabei wurde der Verlauf des Sauerstoffpartialdruckes bis auf eine Höhe von ca. 250 km untersucht [2]. 1997 flog FIPEX außerdem auf der brasilianischen Höhenforschungsrakete VS30. Mit dem Flug von FIPEX auf TEAMSAT (Start auf Ariane 502) im selben Jahr bestand erstmals die Möglichkeit, über mehrere komplette Orbits Messungen durchzuführen.

Mit diesen Flugexperimenten war die Grundlage für die Anwendung von keramischen Festelektrolytsensoren zur Messung von Sauerstoff im Weltraum gelegt [3]. Es bestand jedoch nicht die Möglichkeit, zwischen atomarem und molekularem Sauerstoff zu unterscheiden. Es zeigte sich außerdem, daß der Einsatz kommerzieller Sensoren im Weltraum nicht optimal ist, da diese zu wenig für die gegebenen Erfordernisse ausgelegt sind, so daß eine Eigenentwicklung unumgänglich wurde.

Neben der Anwendung der Sensoren im Weltraum zeigte sich frühzeitig, daß auch ein großes Potential für den terrestrischen Einsatz vorhanden war. Als Beispiele seien genannt: Verbrennungsregelung, Gasanalytik und Sicherheitstechnik, Emissionskontrolle sowie Untersuchungen in Medizin und Biologie [4]. Infolgedessen wurden am IRS und später in der ESCUBE GmbH Sensoren für diese Bereiche entwickelt. Insbesondere in bezug auf die Optimierung des Herstellungsprozesses der Sensoren konnten die dabei gewonnenen Erkenntnisse und Verfahren für diese Arbeit übernommen werden [5].

## **1.2 Beschreibung der Arbeit**

Basierend auf den geleisteten Vorarbeiten ist es das Ziel dieser Arbeit, Sensoren zu entwickeln, mit denen es möglich ist, unter Weltraumbedingungen atomaren und molekularen Sauerstoff zu unterscheiden und die entsprechenden Partialdrücke zu bestimmen.

Anfangs wurde dabei die Detektion von molekularem Sauerstoff unter Hochvakuumbedingungen in den Vordergrund gestellt. Es galt zunächst, ein passendes Material und eine opti-

male Konfiguration für die Elektroden zu finden, so daß eine verlässliche und reproduzierbare Messung des Sauerstoffpartialdruckes möglich war. Zusätzlich mußte bereits in dieser frühen Phase stets die Endanwendung im Weltraum berücksichtigt werden. Das bedeutet, raumfahrt-spezifische Belastungen und Anforderungen, wie z.B. Vibrationen beim Start, thermische Zyklen, geringe Masse und niedriger Energieverbrauch, wurden von Anfang an bei dem Entwurf der Sensoren und des Gesamtsystems berücksichtigt.

Die Auswahl von Elektrodenmaterialien und -konfigurationen setzte ein tieferes Verständnis der auftretenden Prozesse voraus. Infolgedessen wurden physikalisch-mathematische Modelle erarbeitet, deren Voraussagen mit experimentell ermittelten Ergebnissen verglichen werden konnten. Dafür war es allerdings notwendig, eine Vielzahl von in der Elektrochemie etablierten Meßverfahren einzusetzen. Nur die Kombination dieser Verfahren mit theoretischen Betrachtungen erlaubte eine weitergehende Optimierung der Sensoren. Es bestand außerdem die Möglichkeit, die Weltraumtauglichkeit der Sensoren und des Gesamtsystems während eines Fluges auf einer russischen Wiedereintrittskapsel zu verifizieren.

Nachdem eine verlässliche Detektion von molekularem Sauerstoff unter Hochvakuumbedingungen möglich war, wurden die Untersuchungen auf die Messung von atomarem Sauerstoff ausgedehnt. Eine große Schwierigkeit bestand allerdings darin, atomaren Sauerstoff für die notwendigen Tests quantitativ bereitzustellen, so daß zunächst ein spezieller Versuchsaufbau erarbeitet werden mußte. Auch bei diesen Experimenten spielte der Vergleich von theoretischen Betrachtungen mit experimentell ermittelten Ergebnissen eine wichtige Rolle.

### **1.3 Kapitelübersicht**

Der spezifische Aufbau der Hochatmosphäre, ihre zeitliche Variation sowie die Auswirkungen auf Raumfahrzeuge im niederen Erdorbit werden in Kapitel 2 dargestellt. Damit soll verdeutlicht werden, weshalb ein Interesse an Meßsystemen zur Bestimmung des Restsauerstoffgehalts im niederen Erdorbit besteht. Zusätzlich werden die bisher eingesetzten Methoden für die Untersuchung und Messung des atomaren Sauerstoffs in der Hochatmosphäre vorgestellt und mit den im Rahmen dieser Arbeit weiterentwickelten Sensoren verglichen.

Kapitel 3 führt in die physikalischen, elektrochemischen und thermodynamischen Grundlagen keramischer Festelektrolytsensoren ein. Hiermit soll für die folgenden Betrachtungen und Untersuchungen eine Ausgangsbasis geschaffen werden. Es ist nicht das Ziel dieses Kapitels, einen erschöpfenden Einblick in diese Thematik zu geben. Für eine tiefergehendere Beschäftigung sind jedoch eine Vielzahl von Referenzen angegeben.

Das 4. Kapitel beschreibt die verschiedenen untersuchten Konfigurationen der Sensoren sowie die Überlegungen, die zu der Auswahl der spezifischen Materialien führten. Anschließend wird eine Übersicht über den Herstellungsprozeß der Sensoren gegeben.

Nachdem in den Kapiteln 3 und 4 die Grundlagen der Funktion und des Aufbaus der Sensoren dargestellt wurden, werden in Kapitel 5 verschiedene physikalisch-mathematische Modelle erarbeitet. Diese Modelle sind ganz spezifisch für die untersuchten Sensoren und geben einen tieferen Einblick in die ablaufenden Reaktionsschritte und die daraus resultierenden Sensorreaktionen. Die Modelle erlauben es zudem, das Sensorverhalten zu simulieren, so daß ein Vergleich mit experimentellen Ergebnissen möglich wird.

Nach den theoretischen Betrachtungen über die Funktionsweise der Sensoren in Kapitel 5 beschreibt Kapitel 6 sowohl den experimentellen Aufbau als auch die eingesetzten Meßmethoden. Die Darstellung soll verständlich machen, warum bestimmte Methoden angewandt wurden und wie die im folgenden Kapitel präsentierten Ergebnisse zustande kamen.

In Kapitel 7 werden die gefundenen Ergebnisse dargestellt und unter Einbeziehung der theoretischen Betrachtungen aus Kapitel 5 diskutiert. Es wird dabei ein konsistentes Gesamtbild geformt.

Kapitel 8 stellt das auf einer russischen Wiedereintrittskapsel durchgeführte Flugexperiment und dessen Ergebnisse vor. Außerdem werden die für die Zukunft geplanten Flüge des im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Sensorsystems kurz dargestellt.

Abschließend werden in Kapitel 9 die in der Diskussion gefundenen Erkenntnisse zusammengefaßt und mögliche zukünftige Arbeiten und Anwendungsgebiete aufgeführt.

In den Anhängen finden sich neben den verwendeten Parametern für die physikalisch-mathematischen Modelle vorwiegend Fehlerwerte und -betrachtungen sowie bestimmte Herleitungen, deren Ergebnisse in die Diskussion Eingang fanden.



## 2 Die Hochatmosphäre der Erde

### 2.1 Aufbau der Hochatmosphäre

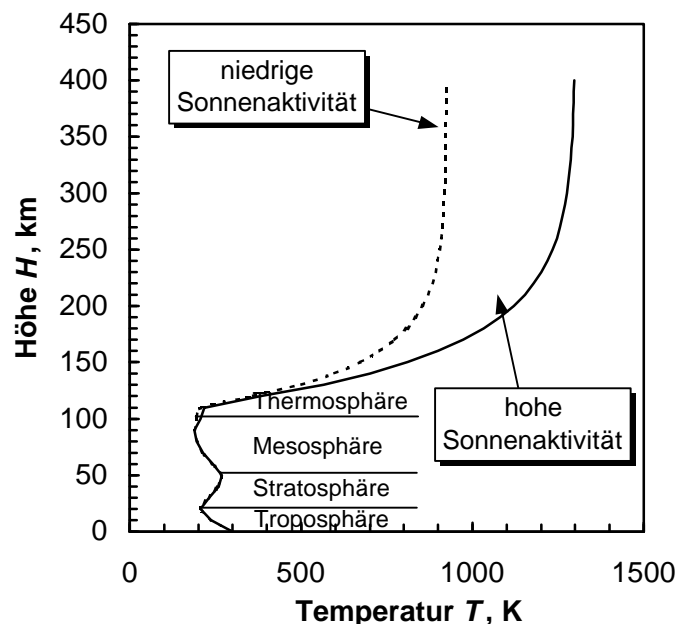
Die Atmosphäre der Erde wird in verschiedene Bereiche eingeteilt, die durch den vertikalen Temperaturverlauf oder die vorherrschenden physikalischen Vorgänge definiert sind. Dieser Unterteilung der Atmosphäre ist die Aufteilung in die sogenannte Homosphäre und Heterosphäre übergeordnet [6].

Die Homosphäre kann mit der unteren und mittleren Erdatmosphäre gleichgesetzt werden. Sie wird weiter unterteilt in die Troposphäre (Oberfläche bis ca. 15 km) – hier findet das Wettergeschehen statt, die Stratosphäre (ca. 15 - 50 km) und die Mesosphäre (ca. 50 - 85 km). Die Übergangsbereiche zwischen den einzelnen Schichten werden als Pausen bezeichnet [6, 7]. Die Zusammenfassung der unteren und mittleren Atmosphärenschichten zur Homosphäre rührt von der Tatsache her, daß die Luft hier als homogene Mischung vorliegt und sich ihre Zusammensetzung mit der Höhe nahezu nicht ändert [6, 8].

An die Schichten der Homosphäre schließt sich die Heterosphäre an, die letztlich in den freien Weltraum übergeht. In dieser Schicht sorgen bestimmte physikalische Vorgänge für eine Entmischung der Luftbestandteile, so daß hier eine heterogene Atmosphäre vorliegt.

Die Heterosphäre läßt sich weiter in die Thermosphäre (ca. 85 - 1000 km) und die Exosphäre (ab ca. 1000 km) unterteilen. Das Merkmal der Exosphäre ist, daß hier die Gravitationskräfte sehr gering sind und kaum noch Kollisionen zwischen den Teilchen auftreten, die somit wegen ihrer thermischen Geschwindigkeit aus dem Gravitationsfeld der Erde in den freien Weltraum entkommen können [7].

Bild 2.1 zeigt den Temperaturverlauf der Atmosphäre in Abhängigkeit der Höhe und die Lage der einzelnen Schichten. Hier wird deutlich, daß die dargestellte Schichteinteilung aufgrund des Temperaturverlaufes definiert wurde: Ein Vorzeichenwechsel des Temperaturgradienten markiert stets den Beginn einer neuen Schicht. Die angegebenen Höhenbereiche der einzelnen Atmosphärenschichten zeigen, daß sich Raumfahrzeuge im niederen Erdorbit ausschließlich in der Thermosphäre aufhalten.



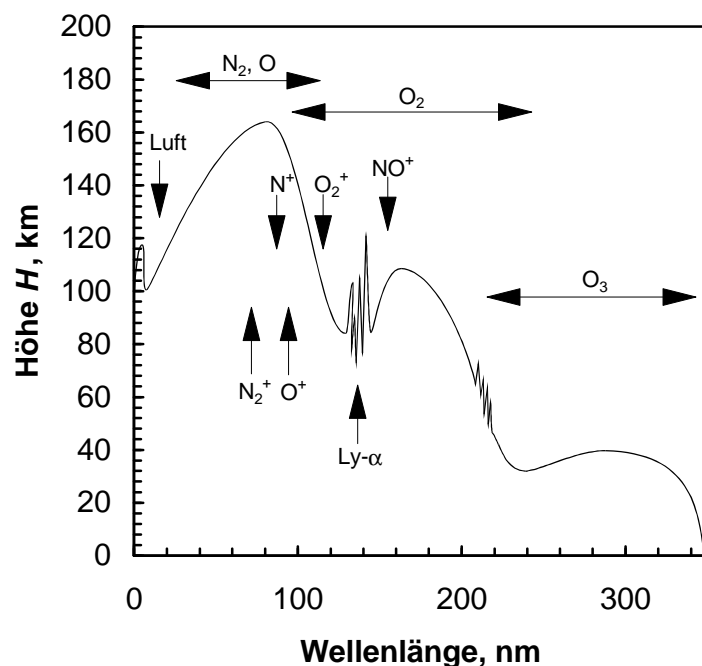
**Bild 2.1:** Temperaturverlauf und Schichtaufbau der Atmosphäre (nach [9]).

Auffälligstes Merkmal der Thermosphäre ist der hohe Temperaturanstieg bis ca. 1300 °C (s. Bild 2.1). Die Zunahme der Temperatur resultiert überwiegend aus der Absorption solarer Ultraviolettstrahlung [10]. Die Absorption hochenergetischer Strahlung hat neben der Temperaturerhöhung den Ablauf von photochemischen Prozessen zur Folge: Die Dissoziation von Molekülen sowie die Ionisation von Molekülen und Atomen. Von den verschiedenen Teilchensorten werden dabei nur bestimmte Wellenlängen der einfallenden Strahlung absorbiert. Die Energie der absorbierten Strahlung entscheidet wiederum darüber, ob das Teilchen dissoziiert (bei Molekülen) oder ionisiert wird. Bild 2.2 zeigt den Zusammenhang zwischen der Wellenlänge – und somit der Energie – der absorbierten Strahlung und den resultierenden photochemischen Prozessen.

Es wird deutlich, daß Strahlung mit Wellenlängen zwischen 200 und 330 nm vom Ozon absorbiert wird und zu dessen Dissoziation führt. Daraus resultiert der Schutzeffekt der Ozonschicht gegen die UV-Strahlung der Sonne. Unterhalb ca. 200 nm setzt die Photodissoziation von molekularem Sauerstoff ein, die sich ab ca. 120 nm mit dem Bereich der Photoionisation der verschiedenen Teilchensorten überlagert [7, 11, 12]. In Bild 2.2 ist zusätzlich die Höhe eingezeichnet, in der die Intensität der Strahlung infolge der Absorption durch die verschiedenen Teilchensorten auf  $1/e$  des Wertes außerhalb der Erdatmosphäre abgefallen ist. Daraus wird ersichtlich, daß der molekulare Sauerstoff hauptsächlich in Höhen zwischen 80 und 160 km dissoziiert wird.

Die Erhöhung der Teilchendichte und der Temperatur durch die Photodissoziation [13] hat außerdem zur Folge, daß der Gesamtdruck mit steigender Höhe weniger schnell abnimmt [14]. Dies ist in Bild 2.3 zu sehen, in dem die Partialdrücke der wichtigsten Atmosphärenbestandteile dargestellt sind. Hier wird deutlich, daß der Druck ab ca. 150 km Höhe wesentlich langsamer abnimmt.

Da der atomare Sauerstoff vorwiegend in Höhen zwischen 80 und 160 km gebildet wird, könnte man erwarten, daß hier auch die höchste Konzentration von atomarem Sauerstoff in der Atmosphäre herrscht. Dies ist jedoch nicht der Fall, da durch den positiven Temperaturgradienten in der Thermosphäre in Kombination mit dem Gravitationsfeld der Erde die leichteren Bestandteile nach oben diffundieren und sich entsprechend ihrer Masse in verschiedenen Höhen anreichern. Durch diesen Prozeß wandert der atomare Sauerstoff in größere Höhen



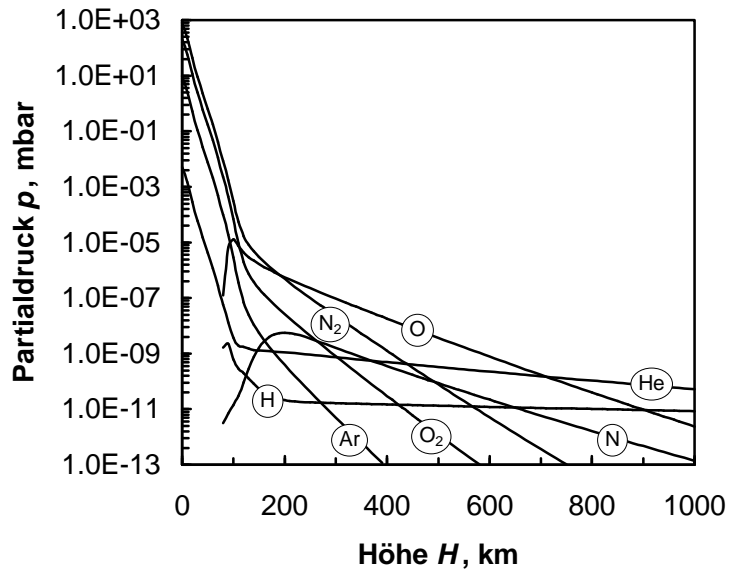
**Bild 2.2:** Photochemische Prozesse in der Hochatmosphäre (aus [7]).

und erreicht seinen maximalen Anteil bei ca. 450 km (s. Bild 2.4).

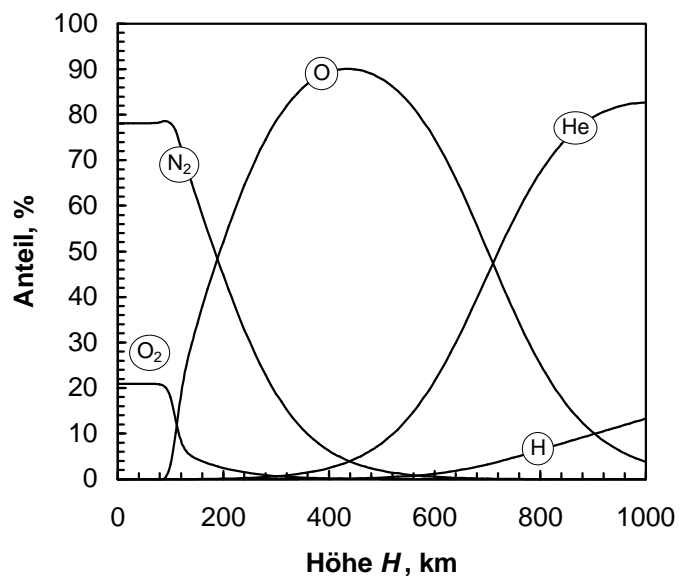
Bild 2.4 zeigt, daß die Zusammensetzung bis fast 100 km Höhe nahezu konstant ist, sich dann aber eine Entmischung einstellt und die einzelnen Bestandteile sich je nach Molekül- bzw. Atommasse in verschiedenen Höhen anreichern. Es finden sich die schwersten Teilchen ( $N_2$ ,  $O_2$ ) an der Basis der Heterosphäre und die leichtesten (He, H) an deren Obergrenze. Oberhalb 250 km Höhe ist auch eine schmale Schicht von N vorhanden, die in Bild 2.4 aufgrund ihrer geringen Ausdehnung nicht eingezeichnet wurde. Sie ist jedoch möglicherweise ein Grund für das Auftreten des so genannten "Shuttle Glow", welches auf angeregte  $NO_2$  Moleküle zurückgeführt wird, die an der Shuttleoberfläche aus den vorhandenen Sauerstoff- und Stickstoffatomen entstehen [15, 16].

Wie in Bild 2.2 verdeutlicht, findet in der Thermosphäre neben der Photodissoziation auch Photoionisation statt. Bild 2.5 gibt einen Überblick über die Teilchendichte der auftretenden Kationen und freien Elektronen in Abhängigkeit der Höhe. Es zeigt sich, daß die  $O^+$ -Ionen die höchste Dichte aufweisen. Dies resultiert aus der Anreicherung von atomarem Sauerstoff in diesem Höhenbereich. Der Ionisationsgrad ist dennoch sehr gering und liegt deutlich unter 1 %. So beträgt z.B. die Teilchendichte von  $O^+$  in 400 km Höhe ca.  $1.5 \cdot 10^6$   $1/cm^3$ , während die Teilchendichte des neutralen atomaren Sauerstoffs in dieser Höhe bei ca.  $1.0 \cdot 10^9$   $1/cm^3$  liegt [9].

Trotz des geringen Anteils der Ionen in der Thermosphäre kann ihr Einfluß auf Raumfahrzeuge, die Kommunikationstechnik und die Atmosphärenphysik nicht vernachlässigt werden. So absorbieren und reflektieren die Ionenschichten z.B. Radiowellen gewisser Frequenzen. Dies hat zur Folge, daß es möglich

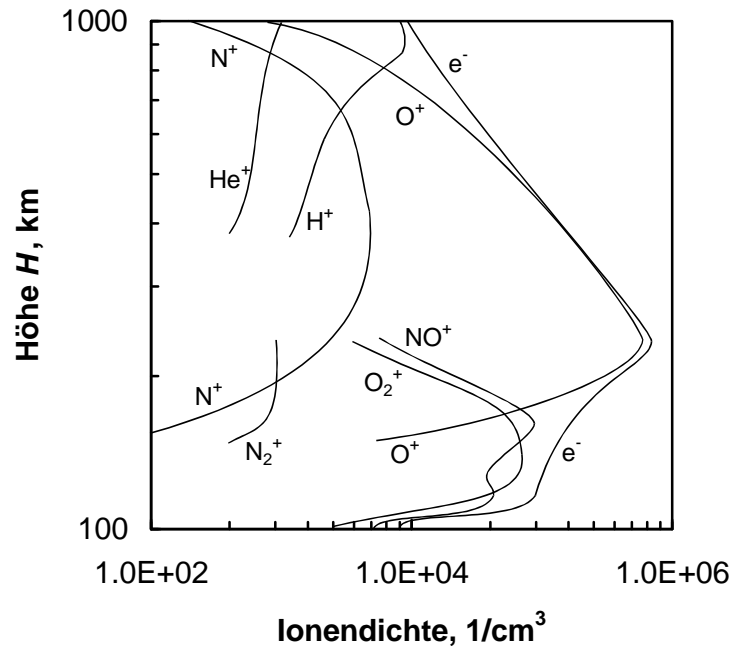


**Bild 2.3:** Partialdrücke der verschiedenen Atmosphärenbestandteile (nach [9]).



**Bild 2.4:** Relativzusammensetzung der Atmosphäre (nach [9]).

ist, eine Funkverbindung zwischen weit entfernten Stationen auf der Erde herzustellen, indem man eine Frequenz wählt, die an der Ionenschicht reflektiert wird [6, 17]. Andererseits ist es nur möglich, Radiowellen in ganz bestimmten Frequenzbereichen in den Weltraum zu senden oder von dort zu empfangen, da diese sonst die Ionenschicht nicht durchdringen können [17]. Weiterhin können die vorhanden Kationen und Elektronen dazu führen, daß sich ein Raumfahrzeug stark elektrisch auflädt und dadurch Störungen oder Schäden an der Elektronik auftreten (s. Kapitel 2.3).



**Bild 2.5:** Dichteverteilung der Ionen in der Hochatmosphäre (aus [11]).

Der starke Einfluß der Ionen in der Thermosphäre hat dazu geführt, daß man diese auch als Ionosphäre bezeichnet. Betrachtet man vorwiegend die Neutralteilchen in diesem Höhenbereich, dann spricht man von der Thermosphäre, stehen jedoch die Ionen im Mittelpunkt des Interesses, dann verwendet man vorzugsweise den Ausdruck Ionosphäre.

## 2.2 Zeitliche Variation der Hochatmosphäre

Die Hochatmosphäre ist zahlreichen Einflüssen unterworfen, so daß sie eine hohe Dynamik besitzt. Dies hat zur Folge, daß für genaue Betrachtungen eine Vielzahl von Faktoren mit unterschiedlichen Auswirkungen berücksichtigt werden müssen.

Einer dieser Faktoren ist die globale Sonnenaktivität, die sich mit einer Periode von ca. 11 Jahren ändert [14]. Eine hohe Sonnenaktivität hat zur Folge, daß mehr Strahlung auf die Erdatmosphäre trifft, somit mehr Teilchen dissoziiert werden, und die Atmosphäre sich infolge der erhöhten Aufheizung ausdehnt [6].

Messungen zeigen neben dem 11-jährigen Zyklus auch einen 27-tägigen Zyklus, in dem sich der Zustand der Hochatmosphäre ändert [6, 18]. Dieser basiert auf der Eigenrotation der Sonne, die sich an ihrem Äquator von der Erde aus gesehen in 27 Tagen einmal um ihre Achse dreht. Da die Sonnenflecken, die eine erhöhte lokale Sonnenaktivität bedeuten [17, 18], nicht gleichmäßig auf der Oberfläche der Sonne verteilt sind, wendet die Sonne innerhalb einer Umdrehung der Erde Gebiete mit unterschiedlicher lokaler Aktivität zu. Dadurch wird dem

11-jährigen von der globalen Sonnenaktivität verursachten Zyklus ein 27-tägiger von der lokalen Sonnenaktivität verursachter Zyklus überlagert.

Weitere periodische Schwankungen der Hochatmosphäre sind [14]:

- Die tägliche Variation, die dadurch begründet ist, daß auf der Nachtseite der Erde die photochemischen Prozesse zum Erliegen kommen.
- Variation durch Gezeiteneffekte von Sonne und Mond.
- Eine halbjährliche Variation, deren Herkunft noch nicht eindeutig geklärt ist.
- Die jährliche Variation, verursacht durch Jahreszeit-Effekte in der Homosphäre.
- Thermosphärische Wellen, die durch Schwingungen der Neutralatmosphäre verursacht werden und eine Periode zwischen 30 Minuten und mehrere Stunden haben.

Neben den bisher genannten Effekten fand man unregelmäßige Schwankungen der Temperatur und Dichte der Hochatmosphäre. Verantwortlich hierfür ist die geomagnetische Aktivität [6, 14, 18]. Während eines durch Sonneneruptionen ausgelösten geomagnetischen Sturms kann sich die Dichte der Hochatmosphäre innerhalb weniger Stunden bis um den Faktor 10 erhöhen [6, 19, 20].

Die Hochatmosphäre und ihre Dynamik sind heutzutage relativ gut verstanden, und es existieren verschiedene Atmosphärenmodelle, die den beschriebenen transienten Effekten Rechnung tragen [14, 17, 21]. Dennoch sind Abweichungen um ein bis zwei Größenordnungen bei der Vorhersage der Atmosphärendichte entlang eines Orbits nicht selten [22]!

## 2.3 Einfluß der Hochatmosphäre auf Raumfahrzeuge

Raumfahrzeuge, die sich durch die Hochatmosphäre bewegen, bleiben von dieser trotz der geringen Dichte nicht unbeeinflusst. Dies hat sowohl Auswirkungen auf den Betrieb des Raumfahrzeuges als auch auf Experimente, die auf diesem durchgeführt werden. Andererseits kann die Untersuchung dieser Wechselwirkungen Informationen über die direkte Umgebung liefern.

Ein wichtiger Einfluß ist die Abbremsung von Raumfahrzeugen durch die Restatmosphäre, wodurch eine regelmäßige Bahnanhebung notwendig wird. Ursache ist das Auftreffen der Teilchen – hauptsächlich Sauerstoffatome (s. Kapitel 2.1) – auf die Oberfläche des Raumfahrzeuges. Dabei findet eine Impulsübertragung statt, wobei die Atmosphärenteilchen entweder diffus reflektiert werden oder mit der Oberfläche eine chemische Reaktion eingehen. Welcher Mechanismus überwiegt, hängt von dem verwendeten Oberflächenmaterial ab. So reagieren z.B. Kapton oder Mylar sehr stark mit atomarem Sauerstoff, während für Metalle, abgesehen von Silber und Osmium, keine nennenswerte Reaktivität gefunden wurde [22 - 24].

Die Abbremsung eines Raumfahrzeuges hängt somit unter anderem von der momentanen Dichte und Zusammensetzung der Hochatmosphäre ab. Da die Hochatmosphäre zeitlichen Schwankungen unterliegt, ist auch der Widerstand, den ein Raumfahrzeug erfährt, zeitlich variabel. So hat ein Satellit in 400 km Höhe und bei minimaler solarer Aktivität eine Lebensdauer von ca. 4 Jahren, bevor er in der Atmosphäre verglüht (vorausgesetzt, es erfolgt keine Bahnanhebung). Derselbe Satellit würde bei maximaler solarer Aktivität jedoch bereits nach ca. 6 Monaten verglühen [22].

Das Auftreffen von Sauerstoffteilchen auf ein Raumfahrzeug hat neben der Impulsübertragung oft eine Erosion der Oberflächenmaterialien zur Folge. Dabei trifft ein Sauerstoffatom mit einer Energie von ca. 5 eV (begründet durch die hohe orbitale Geschwindigkeit von ca. 8 km/s) auf die Oberfläche. Diese Energie liegt oberhalb der Aktivierungsenergien für viele chemische Reaktionen. Das Sauerstoffatom bildet dann mit dem Oberflächenmaterial entweder ein flüchtiges Oxid, ein Oxid, das nur schwach an die Oberfläche gebunden ist und von einem nachfolgenden Teilchen freigeschlagen werden kann, oder ein stabiles Oxid, das das darunter liegende Material vor weiteren Reaktionen schützt, z.B. Aluminium.

Welche Reaktion auftritt, hängt vom Material ab, das der direkten Umgebung ausgesetzt ist. Wie bereits angedeutet, ist die Reaktivität von Kapton mit atomarem Sauerstoff sehr hoch, und während der Mission der Long Duration Exposure Facility (LDEF) der NASA waren teilweise ganze Schichten aufgrund der Erosion am Ende der Mission nicht mehr vorhanden [25].

Es besteht zusätzlich eine gewisse Wahrscheinlichkeit, daß Teilchen mit sehr hohen thermischen Energien ( $> 10$  eV) in der Hochatmosphäre auftreten. Treffen diese auf die Oberfläche eines Raumfahrzeuges, können sie daraus, wegen der äußerst hohen Kollisionsenergie, Teilchen direkt freischlagen, ohne daß eine chemische Reaktion stattfindet (sogenanntes Sputtering). Auch dieser Vorgang führt zu Erosionserscheinungen.

Während die Abbremsung von Raumfahrzeugen und die Erosion von Oberflächen die wichtigsten Einflüsse der Neutralteilchen in der Hochatmosphäre darstellen, kommt auch den Einflüssen der geladenen Teilchen ein hoher Stellenwert beim Betrieb von Raumfahrzeugen und Experimenten zu. Der Grund hierfür ist, daß sich die exponierten Oberflächen verschieden stark elektrisch aufladen können, was zu Entladungsvorgängen, Zerstörung von elektronischen Bauteilen und elektromagnetischen Störungen führen kann [17, 22, 24, 26].

Die Aufladung von Oberflächen ist durch die unterschiedlich große Beweglichkeit der Ionen und Elektronen im Plasma begründet. Während die thermische Geschwindigkeit der Elektronen so hoch ist, daß sie jede Fläche eines Raumfahrzeuges unabhängig von deren Orientierung in Bezug auf den Geschwindigkeitsvektor der Anströmung erreichen können, ist die thermische Geschwindigkeit der schweren Ionen so gering, daß sie nur auf Flächen treffen, die der Anströmrichtung zugewandt sind. Besteht nun nicht die Möglichkeit des Ladungsausgleiches zwischen den unterschiedlichen Flächen, so baut sich eine Potentialdifferenz auf, die

bis zu mehreren tausend Volt betragen kann [22, 27]. Entladungen und Beschädigungen, die daraus resultieren können, wurden bereits bei mehreren Missionen beobachtet [28].

Neben den dargestellten Effekten ist ein Raumfahrzeug noch weiteren Einflüssen ausgesetzt [22, 24, 26, 29]:

- elektromagnetische Strahlung
- korpuskulare Strahlung
- Erdmagnetfeld
- Mikrometeoroiden
- Kontamination
- Gravitationsfelder

Diese Einflüsse treten weitgehend unabhängig von der Hochatmosphäre auf, wobei jedoch Wechselwirkungen existieren können.

## **2.4 Messung von atomarem Sauerstoff im Erdorbit**

### **2.4.1 Bisher angewandte Meßmethoden**

Es wurden in der Vergangenheit eine Vielzahl von Experimenten im niederen Erdorbit durchgeführt, die die Auswirkungen des atomaren Sauerstoffs auf Oberflächenmaterialien untersuchten. Als Beispiele seien hier genannt:

- Long Duration Exposure Facility (LDEF) [25]: Es wurden Materialproben für nahezu 6 Jahre im Erdorbit der Weltraumumgebung ausgesetzt.
- Atomic Oxygen Exposure Tray (AOET) auf STS 60 (D2) [30]: Hierbei waren 124 Materialproben in der Shuttle-Bay der Weltraumumgebung ausgesetzt.
- Atomic Oxygen Sample Tray auf der EURECA-Plattform [3]: Dieses Experiment war vom Aufbau her identisch mit dem AOET, verblieb jedoch 11 Monate im Weltraum.
- Surface Effects Sample Monitor (SESAM) auf STS 51 [31]: Während dieser Mission wurden Materialproben verschiedenen Sauerstoffflüssen ausgesetzt.

Diese Art von Experimenten lieferte wichtige Erkenntnisse über die Phänomenologie von Oberflächenveränderungen, verursacht durch die Wechselwirkung mit atomarem Sauerstoff. Daraus wurde deutlich, daß es speziell für Raumfahrzeuge, die sich über längere Zeit im niederen Erdorbit aufhalten, sehr wichtig ist, genaue Informationen über die Teilchendichte des Sauerstoffs und seine zeitliche Variation zu besitzen. Die angeführten Experimente waren jedoch für die quantitative Bestimmung der Teilchendichte von Sauerstoff nur bedingt geeignet. Für eine genauere Bestimmung wurden andere Untersuchungsmethoden eingesetzt:

*Massenspektrometrie [16, 28, 32 - 34]*

Damit können eine Vielzahl von Teilchensorten detektiert und deren zeitliche Dichteveränderung bestimmt werden. Speziell bei atomarem Sauerstoff besteht jedoch die Schwierigkeit, daß dieser teilweise rekombiniert oder abreagiert, bevor er den Detektor erreicht, so daß geeignete Korrekturen notwendig sind [35, 36]. Ein weiterer Nachteil ist der notwendige hohe apparative Aufwand.

*Okkultations-Spektroskopie [12, 13]*

Bei dieser Art der Absorptionsspektroskopie wird Licht der Sonne untersucht, nachdem es kurz vor Sonnenaufgang bzw. nach Sonnenuntergang die Erdatmosphäre durchdrungen hat. Die Nachteile dieser Methode sind neben anderen, daß die erhaltenen Ergebnisse die Summe der vorhandenen Teilchen entlang des Strahlungsweges darstellen, und somit Inhomogenitäten nicht nachweisbar sind, sowie, daß die Messungen nicht kontinuierlich sondern nur zu bestimmten Zeiten (Sonnenaufgang / -untergang) durchgeführt werden können [13].

*Silberoxidation [37 - 39]*

Bei dieser Methode wird der Effekt genutzt, daß sich die elektrischen Eigenschaften einer Silberschicht ändern, wenn Silberoxid entsteht. Wird solch eine Schicht der Weltraumumgebung im niederen Erdorbit ausgesetzt, reagiert das Silber mit dem atomaren Sauerstoff zu Silberoxid [38]. Werden die elektrischen Eigenschaften der Silberschicht vor und nach dem Experiment verglichen, kann bestimmt werden, wieviel Silberoxid entstanden ist. Von diesem Wert kann auf den akkumulierten Fluß des Sauerstoffs geschlossen werden. Diese Methode verbindet somit die phänomenologische Untersuchung von Materialveränderungen durch atomaren Sauerstoff mit der Möglichkeit, quantitative Aussagen zu treffen. Neben dem Vorteil des geringen apparativen Aufwandes besteht der Hauptnachteil darin, daß keine zeitlich aufgelöste Aussage über den Sauerstofffluß möglich ist, sondern nur der Gesamtfluß bestimmt werden kann. Für die Auswertung ist es zusätzlich notwendig, daß die Probe zur Erde rückgeführt wird. Das bedeutet für dieses Experiment eine Beschränkung auf rückkehrfähige Raumflugkörper.

*Massenänderung von Oberflächen [40, 41]*

Bei dieser Untersuchungsmethode wird ein Quarzkristallresonator mit einem Material beschichtet, das mit Sauerstoff reagiert, z.B. Kohlenstoff. Finden solche Reaktionen statt, ändert sich die Masse der Beschichtung, was sich wiederum auf die Schwingungsfrequenz des Resonators auswirkt. Somit kann über die Frequenzänderung auf die Massenänderung und davon auf die Anzahl der aufgetroffenen Sauerstoffatome geschlossen werden. Die Empfindlichkeit solcher Systeme liegt bei  $10^{15}$  O-Atome/(cm<sup>2</sup> Hz). Nachteile dieser Methode sind, daß die auftretenden Oberflächenreaktionen sehr genau bekannt sein müssen, daß jegliche Art von Massenänderung detektiert wird, die jedoch nicht notwendigerweise durch die Reaktion mit Sauerstoff verursacht wurde, sowie daß sich die Oberfläche „verbraucht“, und somit die Missionszeit begrenzt ist.



### *Satellitenabbremmung [22, 42]*

Dies ist eine Methode, mit der die Gesamtdichte der Restatmosphäre bestimmt werden kann, indem man die Bahnänderungen von Satelliten sehr genau bestimmt. Da in Höhen zwischen 200 und 700 km der atomare Sauerstoff der Hauptbestandteil der Thermosphäre ist (s. Kapitel 2.1.1), kann aus der Abbremsung auf die Sauerstoffdichte geschlossen werden. Diese Methode ist jedoch relativ ungenau, da Faktoren wie Satellitengeometrie und verwendete Oberflächenmaterialien einen großen Einfluß haben [22, 24, 42]; zusätzlich muß die relative Zusammensetzung der Atmosphäre bereits bekannt sein.

Jede der dargestellten Methoden hat ihre spezifischen Vor- und Nachteile. Generell sind es jedoch zwei Hauptnachteile, die identifiziert werden können: Entweder sind die Missionszeiten kurz, oder es ist nicht möglich, den Sauerstofffluß zeitlich aufgelöst zu bestimmen. Folglich wäre es von Vorteil, ein Meßsystem zur Verfügung zu haben, das es ermöglicht, den Sauerstofffluß zeitlich aufgelöst und über einen langen Zeitraum zu messen.

## **2.4.2 Das FIPEX-System**

Das Sensorsystem FIPEX (Flux- $\phi$ -Probe-Experiment) stellt eine Möglichkeit dar, Sauerstoffmessungen im Weltraum durchzuführen, ohne die in Kapitel 2.4.1 identifizierten Hauptnachteile der anderen Meßmethoden zu besitzen. In der Vergangenheit wurden bereits Weltraumexperimente mit dem System FIPEX durchgeführt [3]. Damals wurden jedoch noch modifizierte kommerzielle Sauerstoffsensoren benutzt. Diese Versuche zeigten, daß der Einsatz von keramischen Festelektrolytsensoren im Weltraum sehr vielversprechend ist. Es wurde jedoch auch deutlich, daß die kommerziell erhältlichen Sensoren zu wenig auf die Erfordernisse von Weltraumeinsätzen ausgerichtet sind und daß es notwendig ist, Sensoren zu entwickeln, die dafür maßgeschneidert sind.

Bei dieser Neuentwicklung handelt es sich um elektrochemische Sensoren aus einem keramischen Elektrolyt mit katalytisch aktiven Platinelektroden, zwischen denen eine Spannung angelegt wird. Treffen Sauerstoffteilchen auf die negative Elektrode werden sie zu Sauerstoffionen reduziert. Die Ionen werden dann aufgrund der angelegten Spannung durch den keramischen Elektrolyt geleitet und an der positiven Elektrode wieder zu Neutralteilchen oxidiert (s. Kapitel 3). Der bei diesem Prozeß auftretende elektrische Strom hängt direkt von der Anzahl der auftreffenden Sauerstoffteilchen ab und stellt das Meßsignal der Sensoren dar.

Dieses Prinzip ermöglicht es somit, direkt den Sauerstofffluß zu bestimmen. Hinzu kommt die sehr kurze Reaktionszeit der Sensoren, so daß auch kurzzeitige Phänomene mit einer hohen zeitlichen Auflösung erfaßt werden können [43]. Auch der Langzeiteinsatz der Sensoren unter Weltraumbedingungen stellt nach jetzigem Kenntnisstand kein Problem dar, da es keinen „Verbrauch“ des Platins oder des Elektrolyts gibt. Es könnte allenfalls eine allmähliche Verschiebung der Kennlinie infolge von Alterungserscheinungen auftreten.

Die kurze Darstellung des Meßprinzips von FIPEX bringt bereits die Vorteile im Vergleich zu den bisherigen Methoden deutlich zum Ausdruck. Zusammengefaßt sind dies:

- direkte Messung des Sauerstoffflusses
- keine begrenzte Missionszeit
- selektive Detektion von Sauerstoff
- keine Rückführung für die Auswertung notwendig
- hohe zeitliche Auflösung

Es handelt sich bei FIPEX somit um eine vielversprechende Methode, die Sauerstoffdichte in der Thermosphäre zu bestimmen. Zusätzlich besteht auch die Möglichkeit, mit diesem System Messungen während Wiedereintrittsflügen direkt auf den Hitzeschutzoberflächen durchzuführen, da die Sensoren bis zu Temperaturen von 1200 °C eingesetzt werden können. Damit wäre es möglich, theoretische Vorhersagen zu überprüfen. Weitere Einsatzgebiete sind außerdem Messungen in den Atmosphären von anderen Planeten sowie die Lecksuche bei Raumfahrzeugen oder Hochvakuumssystemen.

### 3 Grundlagen elektrochemischer Sensoren

Bei elektrochemischen Sensoren sind die auftretenden chemischen Reaktionen mit Veränderungen elektrischer Kennwerte, wie z.B. Spannung oder Leitfähigkeit, verbunden. Durch die gezielte Auswahl der den Sensor aufbauenden Materialien können bestimmte elektrochemische Reaktionen selektiv hervorgerufen werden. Ist der Reaktionsweg und dessen Kinetik bekannt, kann der Zusammenhang zwischen der Änderung von elektrischen Kennwerten und den Konzentrationen der Reaktanten abgeleitet werden (s. Kapitel 3.3).

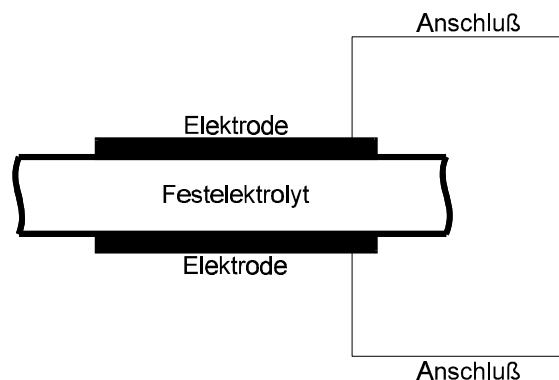
Prinzipiell bestehen elektrochemische Sensoren aus zwei Elektroden, die durch einen Elektrolyt getrennt sind. Der Elektrolyt kann dabei in flüssiger oder fester Form vorliegen. Für den Einsatz unter Hochvakuumbedingungen kommen jedoch nur feste Elektrolyte in Frage, da flüssige Elektrolyte verdampfen würden. Für die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Sensoren wurde ein keramischer Elektrolyt gewählt (s. Kapitel 3.2.1). Diese Art der Festelektrolyte wird bereits seit vielen Jahren für terrestrisch eingesetzte Sensoren angewandt [44 - 46]. Sie zeichnen sich vor allem dadurch aus, daß sie auch unter schwierigen Umgebungsbedingungen, wie hohe Temperaturen, hohe oder niedrige Drücke und aggressive Medien, eingesetzt werden können [47].

#### 3.1 Funktionsprinzip

Die für die Sensoren als Elektrolyt gewählte Keramik weist aufgrund ihrer Gitterstruktur eine selektive Leitfähigkeit für Sauerstoffionen auf (s. Kapitel 3.2.1). Die Elektroden sind in der Regel aus Platin, das eine hohe katalytische Aktivität besitzt, und somit die Reduktion von molekularem und atomarem Sauerstoff zu Sauerstoffanionen ermöglicht (s. Kapitel 3.2.1). In Bild 3.1 ist der prinzipielle Aufbau eines solchen elektrochemischen Sensors dargestellt. Es existieren zwei Methoden, um damit den Sauerstoffpartialdruck in der Umgebung zu bestimmen [44, 45]:

##### *Potentiometrische Methode*

Bei dieser Methode wird die Spannung zwischen den beiden Elektroden gemessen, ohne daß ein Stromfluß vorhanden ist [48]. Dazu ist es jedoch nötig, daß eine der Elektroden sich in einer Umgebung befindet, deren Sauerstoffgehalt bekannt ist und als Referenz dient. Die Spannung zwischen den Elektroden ist ein Maß für die Differenz der Sauerstoffpartialdrücke, denen diese ausgesetzt sind (s. Kapitel 3.3).

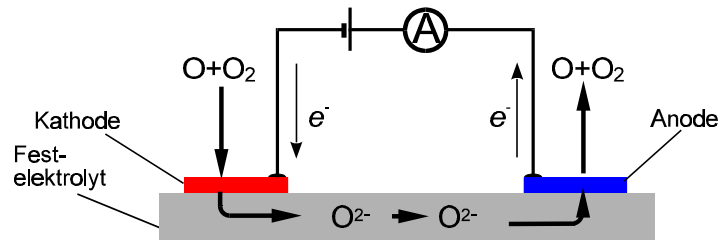


**Bild 3.1:** Prinzipieller Aufbau eines elektrochemischen Sensors.

Hauptnachteil der potentiometrischen Messung ist jedoch, daß eine der Elektroden einem bekannten Referenzdruck ausgesetzt werden muß. Bei terrestrischen Anwendungen kann dafür die Umgebungsluft verwendet werden. Bei Anwendungen im Weltraum bedeutet dies jedoch, daß ein Druckgefäß die nötige Referenz zur Verfügung stellen müßte. Probleme hierbei sind die zusätzliche Masse, der Raumbedarf sowie die Sicherstellung, daß das Gefäß während des operationellen Zeitraumes nicht undicht wird [3]. Diese Art der Sauerstoffmessung ist folglich für den Weltraumeinsatz nicht optimal.

### Amperometrische Methode

Bei dieser Methode wird im Gegensatz zur potentiometrischen Messung eine Spannung zwischen den Elektroden angelegt und der resultierende Strom gemessen [49, 50]. Dieser ist ein Maß dafür, wieviel Sauerstoff auf die negative Elektrode (Kathode) auftrifft, woraus der Sauerstoffpartialdruck bestimmt werden kann. Der Stromkreis wird dabei durch die Sauerstoffionen, die durch den Elektrolyt geleitet werden, geschlossen (s. Abb. 3.2).



**Bild 3.2:** Reaktionsweg des Sauerstoffs beim amperometrischen Sensor.

Treffen Sauerstoffmoleküle und -atome auf die Kathode, dann werden sie dort zu Sauerstoffanionen reduziert (s. Gl. (1), (2)). Diese werden dann aufgrund der angelegten Spannung zur Anode geleitet, wo sie oxidiert werden (Gl. (3), (4)) und wieder in die Umgebung übergehen.



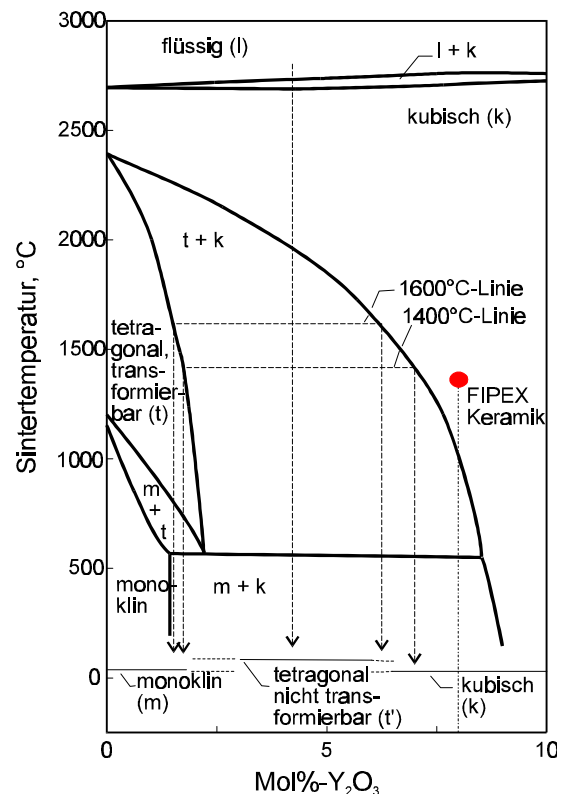
Vorteil hierbei ist, daß beide Elektroden derselben Umgebung ausgesetzt sein können, und somit kein Referenzdruck notwendig ist. Zusätzlich besteht im Gegensatz zur potentiometrischen Methode unter bestimmten Umständen ein linearer Zusammenhang zwischen dem Sauerstoffpartialdruck der Umgebung und dem Sensorstrom (s. Kapitel 5.3.3) [49]. Das amperometrische Prinzip ist für den Einsatz im Weltraum daher besser geeignet und wurde für die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Sensoren ausgewählt.

## 3.2 Elektrolyt und Elektroden

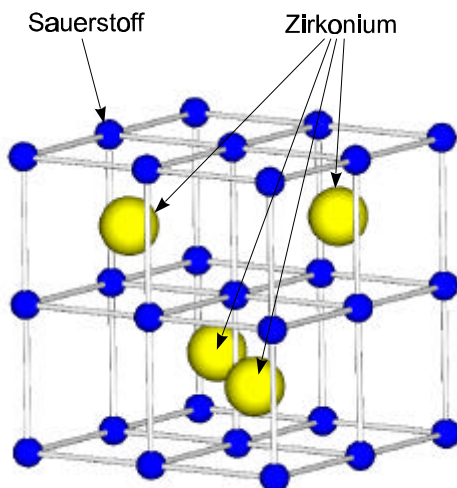
### 3.2.1 Keramische Elektrolyte

Innerhalb eines Kristallgitters können sich Ionen aufgrund von vorhandenen Gitterdefekten (Fehlstellen) bewegen. Dies kann geschehen, indem ein Ion sich von Fehlstelle zu Fehlstelle, von Zwischengitterplatz zu Zwischengitterplatz oder von Zwischengitterplatz zu Gitterplatz (unter Verdrängung des Gitterteilchens ins Zwischengitter) bewegt. Um eine hohe Leitfähigkeit zu erhalten, muß der Elektrolyt eine genügend große Anzahl von Defekten enthalten, die eine hohe Beweglichkeit besitzen. Dies ist der Fall bei hohen Temperaturen und wenn durch die Dotierung mit einem zweiten Metalloxid zusätzliche Fehlstellen induziert wurden [44, 45, 51 - 53].

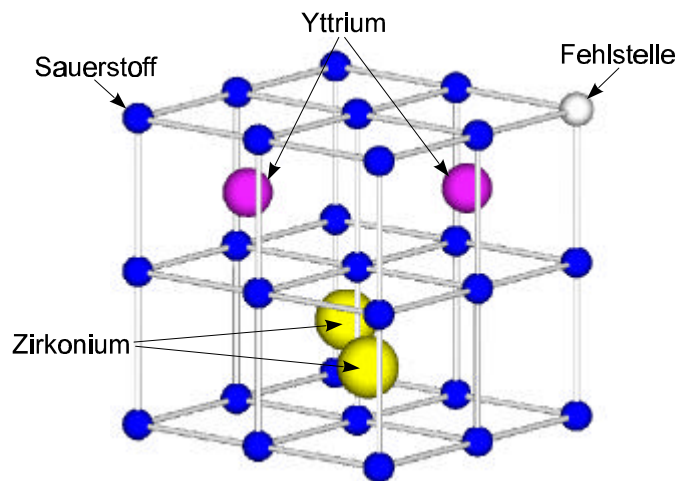
Eine solche weitverbreitete Mischkeramik ist Zirkoniumdioxid ( $ZrO_2$ ), das mit 8 Mol% Yttriumoxid ( $Y_2O_3$ ) dotiert ist (Yttria Stabilized Zirconia: YSZ) [47, 54, 55]. Durch die Dotierung wird während des Sinterprozesses die monoklinische Struktur des Zirkoniumdioxids in eine Fluoritstruktur (kubische Struktur) umgewandelt – wobei Sauerstofffehlstellen entstehen – und stabilisiert, so daß diese auch bei Raumtemperatur erhalten bleibt (s. Bilder 3.3 - 3.5) [46, 47, 52, 56, 57].



**Bild 3.3:** Phasendiagramm von YSZ [nach 58].



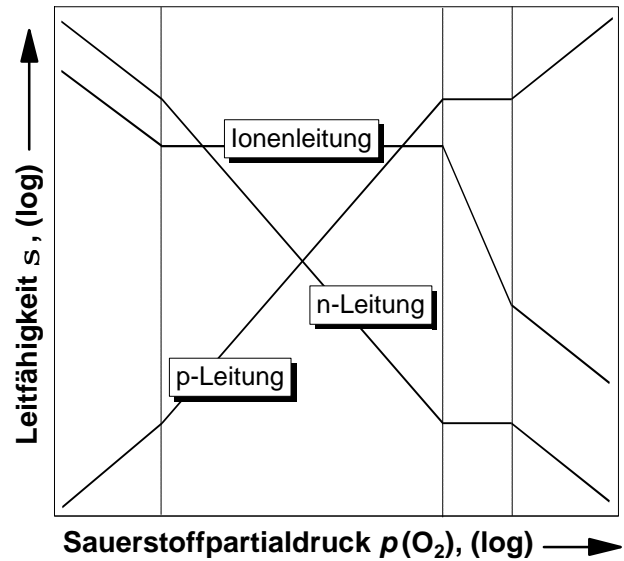
**Bild 3.4:** Elementarzelle des  $ZrO_2$  Kristallgitters.



**Bild 3.5:** Elementarzelle des YSZ Kristallgitters.

Sauerstoffionen können sich aufgrund dieser Fehlstellen durch den Elektrolyt bewegen, indem sie von Fehlstelle zu Fehlstelle springen. Die treibende Kraft hierfür ist entweder ein Konzentrationsgefälle (potentiometrisches Prinzip) oder eine angelegte Spannung (amperometrisches Prinzip). Die Beweglichkeit der Ionen hängt dabei exponentiell von der Temperatur ab, so daß diese Art von Keramiken erst bei hohen Temperaturen ( $> 400$  °C) eine hohe Leitfähigkeit besitzen [52, 59 - 61].

Keramiken mit Fluoritstruktur sind neben Ionen auch für Elektronen (n) und Elektronenlöcher (p), analog zu Halbleitern, leitend. Generell treten alle drei Leitungsmechanismen parallel auf [62], wobei in der Regel die Ionenleitung überwiegt. Dies ändert sich jedoch bei sehr hohen und sehr geringen Sauerstoffpartialdrücken, wie in Bild 3.6 schematisch dargestellt ist [46, 52, 57].



**Bild 3.6:** Abhängigkeit der Leitfähigkeiten von YSZ vom Sauerstoffpartialdruck [52].

Es ist zu sehen, daß in einem bestimmten Druckbereich die Ionenleitfähigkeit druckunabhängig ist und den Hauptleitungsmechanismus darstellt. Die n-Leitfähigkeit steigt mit sinkendem Druck und überwiegt letztendlich die Ionenleitung, die mit weiter sinkendem Druck ebenfalls zu steigen beginnt. Bei sehr hohen Drücken überwiegt die p-Leitung, während die n- und Ionenleitfähigkeiten abnehmen. Für den Druckbereich, in dem die Ionenleitfähigkeit konstant ist, können die Leitfähigkeiten  $s$  wie folgt ausgedrückt werden [52, 57]:

$$s_{ion}(T) = s_{ion}^0 \cdot e^{\frac{-E_{ion}}{k \cdot T}} \quad (5)$$

$$s_n(T, p_{O_2}) = s_n^0 \cdot e^{\frac{-E_n}{k \cdot T}} \cdot p_{O_2}^{-\frac{1}{4}} \quad (6)$$

$$s_p(T, p_{O_2}) = s_p^0 \cdot e^{\frac{-E_p}{k \cdot T}} \cdot p_{O_2}^{+\frac{1}{4}} \quad (7)$$

$E_x$  steht für die jeweilige Aktivierungsenergie,  $k$  für die Boltzmannkonstante,  $T$  für die Temperatur und  $p_{O_2}$  für den Sauerstoffpartialdruck. Für die Parameter wurden folgende Werte verwendet [nach 57]:

$$s_{ion}^0 = 1.63 \cdot 10^2 \frac{1}{\Omega \cdot \text{cm}}; \quad s_n^0 = 7.355 \cdot 10^7 \frac{\text{mbar}^{\frac{1}{4}}}{\Omega \cdot \text{cm}}; \quad s_p^0 = 41.855 \frac{\text{mbar}^{\frac{1}{4}}}{\Omega \cdot \text{cm}};$$

$$E_{ion} = 0.79 \text{ eV}$$

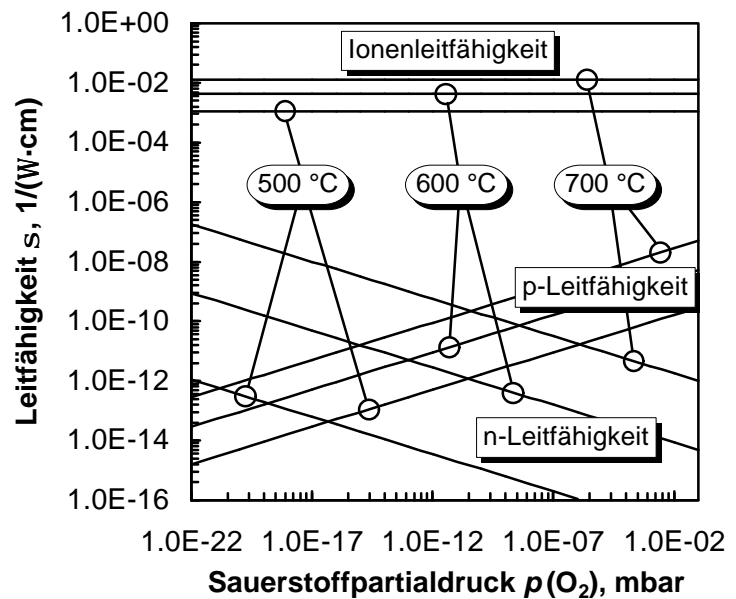
$$E_n = 0.79 \text{ eV}$$

$$E_p = 0.79 \text{ eV}$$

Bild 3.7 zeigt den Verlauf der Leitfähigkeiten als Funktion des Sauerstoffpartialdruckes und der Temperatur gemäß den Gleichungen (5) - (7).

Es wird deutlich, daß die Ionenleitfähigkeit im für den Einsatz im niederen Erdorbit interessanten Druckbereich (vgl. Kapitel 2.1) um mehrere Größenordnungen über denen der n- und p-Leitfähigkeiten

liegt. Zusätzlich sinkt die n-Leitfähigkeit durch die Wahl einer niederen Betriebstemperatur wesentlich stärker als die Ionenleitfähigkeit ab, so daß durch diese Maßnahme der Abstand zwischen den beiden Leitfähigkeiten weiter vergrößert werden kann. Für die weiteren Betrachtungen können die n- und p-Leitungsmechanismen in der Regel vernachlässigt werden, und es kann angenommen werden, daß die Ionenleitfähigkeit konstant ist.



**Bild 3.7:** Leitfähigkeiten von 8 Mol% YSZ.

### 3.2.2 Elektrodenprozesse

Wird Sauerstoff an der Kathode reduziert, müssen Elektronen zugeführt werden (s. Gl. (1), (2)); werden die Sauerstoffanionen an der Anode oxidiert, müssen Elektronen abgeführt werden (s. Gl. (3), (4)). Diese Aufgabe wird von den Elektroden übernommen, die bei den untersuchten Sensoren in der Regel aus Platin bestehen. Nur dort, wo der Sauerstoff, die Elektroden und der Elektrolyt zusammentreffen, kann die Elektronentransferreaktion ablaufen. Dieser Bereich wird als Dreiphasengrenze (engl. Three Phase Boundary: TPB) bezeichnet und stellt den aktiven Teil der Sensoren dar [63] (s. Bild 3.8).

Maßgeblich für die Höhe des Sensorstromes ist die Bildungsrate von Sauerstoffanionen an der Kathode der Sensoren, die dann durch den Elektrolyt geleitet werden. Da die Reduktion des Sauerstoffs über mehrere Zwischenschritte abläuft, ist der Langsamste dieser Zwischenschritte geschwindigkeitsbestimmend für die Bildungsrate der Sauerstoffanionen. Der erste Schritt in dieser Kette ist stets die Diffusion/Effusion der Sauerstoffmoleküle/-atome zur Platinelektrode der Kathode. Für den weiteren Verlauf der Reduktionsreaktion sind jedoch mehrere Reaktionswege möglich [52, 64 - 66] (s. Bild 3.8). (Die Reaktionswege sind im Folgenden für molekularen Sauerstoff dargestellt. Sie gelten jedoch auch für atomaren Sauerstoff, es müssen lediglich die stöchiometrischen Koeffizienten angepaßt werden):

a) Der Sauerstoff wird an der Elektrode dissoziativ adsorbiert:



Er wandert dann infolge von Oberflächendiffusion zur Dreiphasengrenze:



Dort findet die Elektronentransferreaktion statt:



Die entstandenen Sauerstoffanionen werden nachfolgend in das Kristallgitter des Elektrolyts eingebaut:

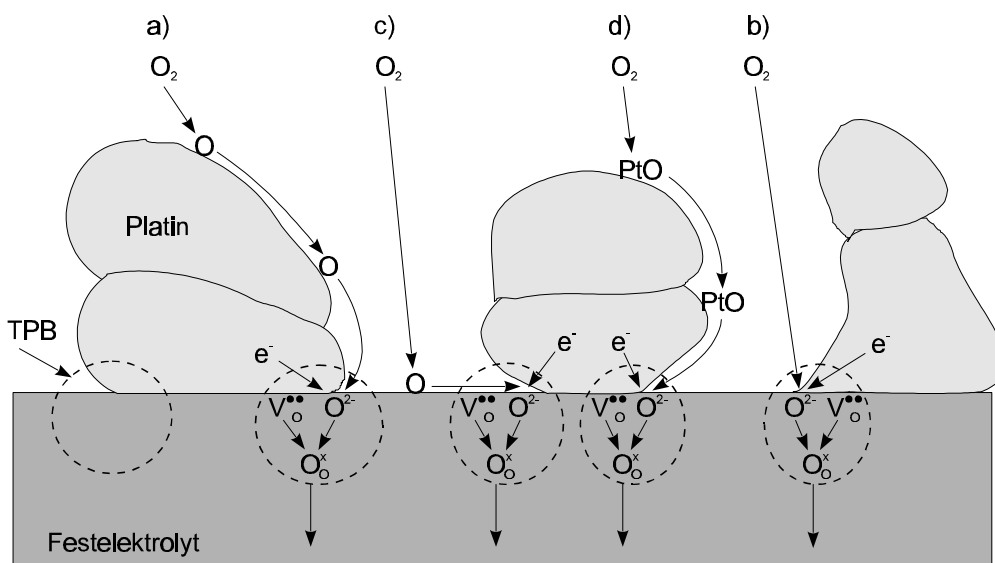


$V_O^{\bullet\bullet}$ : 2-fach positive Sauerstofffehlstelle im Gitter,  $O_O^x$ : eine Sauerstofffehlstelle, die mit einem Sauerstoffanion besetzt ist und nach außen hin neutral ist.

b) Sauerstoff, der nicht an der Platinelektrode adsorbiert wird, diffundiert durch die Poren in der Elektrode direkt zur Dreiphasengrenze:



Die weiteren Schritte sind identisch zu a).



**Bild 3.8:** Mögliche Reaktionswege des Sauerstoffs.



c) Sauerstoff, der durch die Poren der Elektrode diffundiert und nicht direkt auf die Dreiphasengrenze trifft, wird am Elektrolyt adsorbiert und wandert dort aufgrund von Oberflächendiffusion zur Dreiphasengrenze:



d) Neben der einfachen Adsorption von Sauerstoff kann auch eine Chemisorption am Platin auftreten, so daß sich Platinoxid bildet:



Es wandert ebenfalls durch Oberflächendiffusion zur Dreiphasengrenze und wird dort reduziert:



Die Reaktionswege b) und c) treten wahrscheinlich immer auf, sind aber unter Vakuumbedingungen vernachlässigbar, da bei den sehr großen freien Weglängen die Wahrscheinlichkeit sehr gering ist, daß sich Sauerstoffteilchen durch die Poren bewegen, ohne auf deren Wände aufzutreffen. Wichtigster Reaktionsweg ist entweder a) oder d); welcher der beiden vorherrscht ist dabei temperaturabhängig. Es wird davon ausgegangen, daß bis ca. 700 K Reaktionsweg a) vorherrscht, während zwischen 700 K und 1200 K Reaktionsweg d) dominiert [64, 67]. Nicht-dissoziative Adsorption von Sauerstoff an Platin kann ausgeschlossen werden, da diese nur bis ca. 150 K vorherrscht [64, 67, 68].

In der Literatur wurde ein weiterer Reaktionsweg vorgeschlagen, bei dem der Sauerstoff aufgrund von Volumendiffusion durch das Platin zur Zweiphasengrenze zwischen Elektrode und Elektrolyt wandert und dort reduziert wird [52, 66]. Neuere Untersuchungen haben jedoch gezeigt, daß dieser Reaktionsweg bei reinem Platin auszuschließen ist [63 - 65].

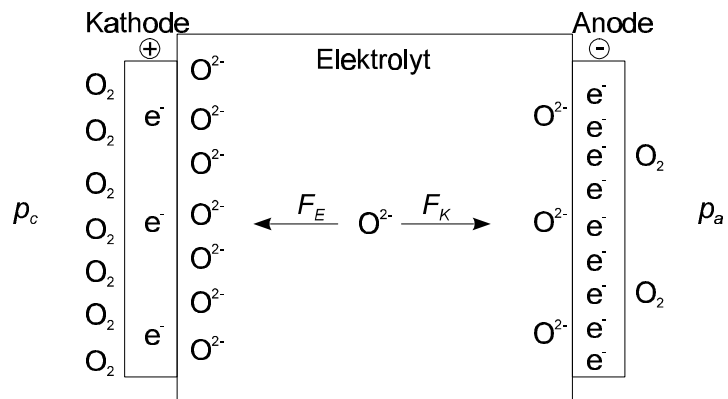
Neben der reinen Elektronenübertragung hat das gewählte Elektrodenmaterial je nach katalytischer Aktivität auch Auswirkungen darauf, ob und wie schnell die Reaktionen ablaufen. In der Regel wird ein Metall mit hoher katalytischer Aktivität, wie z.B. Platin, gewählt, weil dadurch die Reduktionsreaktion schnell abläuft und daraus ein schnelles Ansprechverhalten der Sensoren resultiert. Andererseits kann eine selektive Empfindlichkeit der Sensoren erzeugt werden, indem ein Elektrodenmaterial gewählt wird, das nur für spezielle Reaktionen katalytisch aktiv ist und andere Reaktionen unterdrückt [46]. Mit dieser Methode ist es z.B. möglich, zwischen atomarem und molekularem Sauerstoff zu unterscheiden. Ein Sensor, der mit Platinelektroden ausgerüstet ist, detektiert sowohl molekularen als auch atomaren Sauerstoff,

da das Platin für beide Reaktionen eine hohe katalytische Aktivität besitzt. Wird als Elektrodenmaterial hingegen Gold gewählt, wird vorwiegend nur atomarer Sauerstoff detektiert, da Gold für die Reduktion von molekularem Sauerstoff eine schwächere katalytische Aktivität besitzt als Platin [65].

### 3.3 Thermodynamik und Elektrochemie

#### 3.3.1 Die Nernstsche Spannung

In Kapitel 3.2.1 wurde dargestellt, daß sich die Sauerstoffionen im Kristallgitter des YSZ entweder aufgrund eines Konzentrationsgefälles oder eines elektrischen Feldes bewegen. Dies führt dazu, daß sich zwischen den Elektroden eine Spannung aufbaut, wenn diese unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken ausgesetzt sind.



**Bild 3.9:** Die Entstehung der Nernstschen Spannung durch Konzentrationsunterschiede.

An der Elektrode, die einem höheren Sauerstoffpartialdruck ausgesetzt ist, werden vermehrt Sauerstoffionen in das Kristallgitter eingebaut. Dadurch herrscht dort eine erhöhte Konzentration von Sauerstoffionen, und es baut sich ein Ionenstrom infolge der Diffusion der Ionen vom Bereich hoher Konzentration zum Bereich niedriger Konzentration auf (s. Bild 3.9).

Damit die Sauerstoffteilchen in das Kristallgitter eingebaut werden können, müssen diese, wie in Kapitel 3.1 beschrieben, zu Sauerstoffanionen reduziert werden. (Die Elektrode an der dies geschieht, wird definitionsgemäß als Kathode bezeichnet [69].) Damit diese Reaktion jedoch stattfinden kann, werden Elektronen benötigt (s. Gl. 2.1, 2.2), so daß hier Elektronenmangel herrscht. An der Anode werden hingegen Elektronen bei der Oxidation der Sauerstoffanionen frei, so daß hier ein Elektronenüberschuß herrscht.

Sind die beiden Elektroden über eine externe Leitung verbunden, kann ein Ladungsausgleich stattfinden, und es fließt solange ein elektrischer Strom, bis die Sauerstoffpartialdrücke an der Anode und Kathode ausgeglichen sind. Dies ist das grundlegende Funktionsprinzip von Brennstoffzellen. Bei diesen wird jedoch der Ausgleich der Partialdrücke zwischen Anode und Kathode verhindert, indem an der Anode die durch den Elektrolyt gewanderte Spezies mit einem Brennstoff oder Oxidator – abhängig von der Art der Brennstoffzelle – abreagiert. Somit wird das Konzentrationsgefälle aufrecht erhalten, und in der externen Leitung steht elektrische Energie zur Verfügung. Außerdem ist der Vorgang exotherm, so daß zusätzlich thermische Energie frei wird.

Sind die beiden Elektroden nicht miteinander verbunden, kann kein Ladungsaustausch stattfinden, und zwischen Anode und Kathode baut sich eine Spannung auf. Die Anode hat dabei ein negatives Potential, die Kathode ein positives. An den Sauerstoffanionen im Kristallgitter greift infolge des nun vorhandenen elektrischen Feldes eine Kraft an, die von der Anode zur Kathode gerichtet ist.

Verursacht durch das Konzentrationsgefälle wirkt auf die Anionen somit eine Kraft, die von der Kathode zur Anode gerichtet ist und, bedingt durch das elektrische Feld, eine Kraft, die von der Anode zur Kathode gerichtet ist (s. Bild 3.9). Die Spannung zwischen den beiden Elektroden erhöht sich solange, bis der durch das Konzentrationsgefälle hervorgerufene Ionenstrom zum Erliegen kommt und die Gleichgewichtslage erreicht ist. Diese Gleichgewichtsspannung wird als Nernstsche Spannung  $U_N$  bezeichnet und ist lediglich von den Sauerstoffpartialdrücken an der Anode und Kathode abhängig (s. Gl. (26)).

Verschiedene Herleitungen der Nernstschen Spannung  $U_N$  können in der Literatur gefunden werden [44,70 - 74]. Im Folgenden soll die Herleitung gemäß der Argumentation im vorigen Absatz exemplarisch gegeben werden.

Wie dargestellt, muß im Gleichgewicht gelten, daß die angreifende Kraft aufgrund des elektrischen Feldes,

$$F_E = z \cdot e^- \cdot \frac{dE}{dx} \quad (19)$$

( $z$ : Anzahl der Ladungsträger,  $e^-$ : Elementarladung,  $E$ : elektrisches Potential), gleich der Kraft infolge des Konzentrationsgefälles ist. Diese Kraft kann mit Hilfe des Gibbschen Potentials

$$G = G_0 + \Re \cdot T \cdot \ln[O^{2-}] \quad (20)$$

ausgedrückt werden [44].  $G_0$  steht für das Gibbsche Potential bei Standardbedingungen,  $[O^{2-}]$  für die Konzentration der Sauerstoffanionen im Kristallgitter. Die örtliche Ableitung von Gleichung (20) ergibt den Gradienten des Gibbschen Potentials

$$\frac{dG}{dx} = \frac{\Re \cdot T}{[O^{2-}]} \cdot \frac{d[O^{2-}]}{dx} \quad (21)$$

welcher gleich der Kraft ist, die auf ein Mol der Anionen aufgrund des Konzentrationsgefälles wirkt. Wird durch die Avogadrozahl dividiert, erhält man die Kraft  $F_K$ , die auf ein Teilchen wirkt:

$$F_K = \frac{\Re \cdot T}{[O^{2-}] \cdot N_A} \cdot \frac{d[O^{2-}]}{dx} \quad (22)$$

Durch Gleichsetzen dieser Gleichung mit Gleichung (19) ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$F_E = F_K \Rightarrow z \cdot e^- \cdot \frac{dE}{dx} = \frac{\mathfrak{R} \cdot T}{[O^{2-}] \cdot N_A} \cdot \frac{d[O^{2-}]}{dx} \quad (23)$$

$$\Rightarrow z \cdot e^- \cdot dE = \frac{\mathfrak{R} \cdot T}{[O^{2-}] \cdot N_A} \cdot d[O^{2-}]$$

Durch die Integration von den Zuständen an der Anode (Index a) zu den Zuständen an der Kathode (Index c) ergibt sich:

$$z \cdot e^- \cdot \int_{E_a}^{E_c} dE = \frac{\mathfrak{R} \cdot T}{N_A} \cdot \int_{[O^{2-}]_a}^{[O^{2-}]_c} \frac{d[O^{2-}]}{[O^{2-}]} \quad (24)$$

$$z \cdot e^- \cdot \underbrace{(E_c - E_a)}_{U_N} = \frac{\mathfrak{R} \cdot T}{N_A} \cdot \ln \frac{[O^{2-}]_c}{[O^{2-}]_a} \quad (25)$$

Aus den Gleichungen (1) - (4) in Kapitel 3.1 folgt, daß die Anionenkonzentration an den Elektroden proportional zu den jeweiligen Sauerstoffpartialdrücken ist. Somit kann Gleichung (25) wie folgt geschrieben werden (Nernstsche Gleichung):

$$U_N = \frac{\mathfrak{R} \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{p_c}{p_a} \quad (26)$$

mit  $F = N_A \cdot e^-$ ,  $\mathfrak{R}$  die universelle Gaskonstante,  $p_c$  bzw.  $p_a$  die jeweiligen Sauerstoffpartialdrücke und  $z = 2$  für atomaren Sauerstoff bzw.  $z = 4$  für molekularen Sauerstoff.

Ist eine der Elektroden einem bekannten Druck ausgesetzt, und wird die Spannung  $U_N$  zwischen Anode und Kathode gemessen, kann mittels der Nernstschen Gleichung (26) auf den Sauerstoffpartialdruck an der zweiten Elektrode geschlossen werden; dies entspricht der potentiometrischen Methode (s. Kapitel 3.1). Die Nernstsche Spannung tritt generell immer auf, wenn ein Konzentrationsgefälle zwischen Anode und Kathode herrscht, unabhängig davon, ob der Sensor potentiometrisch oder amperometrisch betrieben wird. Sie muß daher auch bei der analytischen Behandlung der amperometrischen Methode berücksichtigt werden (s. Kapitel 3.3.2).

### 3.3.2 Überpotentiale

Im amperometrischen Betriebsmodus der Sensoren fließt im Gegensatz zur potentiometrischen Methode ein Strom durch den Sensor; d.h., als Nettoreaktion wird Sauerstoff von der Kathode zur Anode transportiert. Wie in Kapitel 3.2.2 dargestellt, durchläuft der Sauerstoff

eine Reihe von Reaktionen, bevor er in das Kristallgitter eingebaut wird und zur Anode wandert. Dort werden die an der Kathode auftretenden Reaktionen wieder in umgekehrter Reihenfolge durchlaufen. Jeder dieser Einzelschritte stellt für den Sauerstoff jedoch einen Widerstand dar, vergleichbar zu einer Serie von elektrischen Widerständen in einem Stromkreis, wofür eine gewisse Kraft notwendig ist, um diesen zu überwinden. Die treibende Kraft hierfür resultiert aus der am Sensor angelegten Spannung  $U_S$ . In Analogie zu einem elektrischen Stromkreis fällt an jedem Teilschritt ein gewisser Anteil der Spannung ab, um diesen in Gang zu halten. Diese an einem Teilschritt abfallende Spannung wird als Überspannung oder Überpotential bezeichnet. Prinzipiell treten an den Sensoren drei Arten von Überspannungen auf:

- Ohmsche Überspannung  $\mathbf{h}_W$ : Diese tritt aufgrund von ohmschen Widerständen, wie z.B. Kontaktwiderstände und Elektrolytwiderstände, auf.
- Aktivierungsüberspannung  $\mathbf{h}_{ac}$ : Sie tritt infolge der Elektronentransferreaktion an der Dreiphasengrenze auf (s. Gl. (10) und (18)).
- Stofftransportüberspannung  $\mathbf{h}_{st}$ : Aufgrund der unzureichend schnellen Nachlieferung von Sauerstoff, wie z.B. bei langsamer Effusion oder Oberflächendiffusion zur Dreiphasengrenze, tritt diese Art der Überspannung auf.

Wird an den Sensor eine bestimmte Spannung angelegt, dann stellt sich der Sensorstrom so ein, daß die Summe dieser Überspannungen und der unter Umständen auftretenden Nernstschen Spannung gleich der angelegten Spannung ist:

$$U_S = \mathbf{h}_W(I_S) + \mathbf{h}_{ac}(I_S) + \mathbf{h}_{st}(I_S) - U_N(p_a, p_c) \quad (27)$$

Die Nernstsche Spannung wirkt je nach den Druckverhältnissen entweder in Richtung der Sensorspannung oder entgegengesetzt: Ist der Sauerstoffpartialdruck an der Kathode größer als an der Anode ( $U_N > 0$ , s. Gl. (26)), dann wirkt sie unterstützend. Sind die Verhältnisse umgekehrt ( $U_N < 0$ , s. Gl. (26)), wirkt sie entgegengesetzt. Man kann somit eine effektive Sensorspannung wie folgt definieren:

$$U_{eff} = U_S + U_N(p_a, p_c) = \mathbf{h}_W(I_S) + \mathbf{h}_{ac}(I_S) + \mathbf{h}_{st}(I_S) \quad (28)$$

Es handelt sich dabei um die Spannung, die zur Verfügung steht, um die einzelnen Überspannungen zu kompensieren. Diese können wie folgt analytisch beschrieben werden:

#### *Ohmsche Überspannung*

Die ohmsche Überspannung entspricht dem Spannungsabfall an einem gewöhnlichen ohmschen Widerstand  $R$  [52, 72]:

$$\mathbf{h}_W(I_S) = R \cdot I_S \quad (29)$$

mit dem Sensorstrom  $I_S$ .

### Aktivierungsüberspannung

Der Zusammenhang zwischen dem Sensorstrom und der Aktivierungsüberspannung ist für elektrochemische Systeme durch die Butler-Volmer-Gleichung definiert [52, 74, 75]:

$$I_S = I_0 \cdot \left( e^{\frac{(1-b) \cdot h_{ac} \cdot z \cdot F}{\mathfrak{R} \cdot T}} - e^{-\frac{b \cdot h_{ac} \cdot z \cdot F}{\mathfrak{R} \cdot T}} \right) \quad (30)$$

mit

$$I_0 = A_{El} \cdot z \cdot F \cdot k^o \cdot (C_O^b)^{a_{ox}} \cdot (C_R^b)^{a_{rd}} \quad (31)$$

$$b = \frac{a_{ox} \cdot a_{rd}}{a_{ox} + a_{rd}} \quad (32)$$

$a_{ox}$  und  $a_{rd}$  stehen für die Transferkoeffizienten der Oxidations- bzw. Reduktionsreaktion; sie können Werte zwischen 0 und 1 annehmen.  $T$  ist die Temperatur des Elektrolyts und  $I_0$  der Austauschstrom mit:  $A_{El}$  die Elektrodenfläche,  $k^o$  eine Geschwindigkeitskonstante,  $C_O^b$  die Konzentration der oxidierten Spezies in der Umgebung (für die untersuchten Sensoren ist dies der molekulare bzw. atomare Sauerstoff) und  $C_R^b$  die Konzentration der reduzierten Spezies im Elektrolyt (hier  $O^{2-}$ ) außerhalb des Einflussesbereichs der Dreiphasengrenze.  $C_R^b$  wurde für die numerischen Betrachtungen (s. Kapitel 5) vereinfachend als konstant angenommen, da über dessen Abhängigkeit vom Sensorstrom nichts bekannt war. Es wird jedoch davon ausgegangen, daß aufgrund des bei den untersuchten Sensoren sehr kleinen Stromes diese Vereinfachung nur geringe Auswirkungen auf die Qualität der Ergebnisse hat.

Für einen polarisierten Sensor, d.h. eine Sensorspannung  $U_S$  ist angelegt, kann Gleichung (30) zur sogenannten Tafelgleichung vereinfacht werden [52, 75]:

$$h_{ac} = -\frac{\mathfrak{R} \cdot T}{b \cdot z \cdot F} \ln I_0 + \frac{\mathfrak{R} \cdot T}{b \cdot z \cdot F} \ln I_S \quad (33)$$

Sind die Aktivierungsüberspannungen an der Kathode und Anode getrennt bekannt (s. nächstes Kapitel), dann gilt für die Aktivierungsüberspannung an der Kathode

$$h_{ac,c} = -\frac{\mathfrak{R} \cdot T}{a_{rd} \cdot z \cdot F} \ln I_0 + \frac{\mathfrak{R} \cdot T}{a_{rd} \cdot z \cdot F} \ln I_S \quad (34)$$

und an der Anode

$$h_{ac,a} = -\frac{\mathfrak{R} \cdot T}{a_{ox} \cdot z \cdot F} \ln I_0 + \frac{\mathfrak{R} \cdot T}{a_{ox} \cdot z \cdot F} \ln I_S \quad (35)$$

### Stofftransportüberspannung

Ist der Stofftransport zur Dreiphasengrenze begrenzt, dann kann der Sensorstrom nicht größer werden als der Grenzstrom  $I_L$ , der erreicht wird, wenn jedes ankommende Sauerstoffteilchen an der Dreiphasengrenze reduziert wird. Dieser Strom kann auch dann nicht überschritten werden, wenn die Sensorspannung weiter erhöht wird, da keine weiteren Teilchen mehr vorhanden sind, die an der Elektronentransferreaktion teilnehmen könnten. Dieser Sachverhalt kann folgendermaßen dargestellt werden [52, 72]:

$$h_{st} = \frac{\Re \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left( 1 - \frac{I_S}{I_L} \right) \quad (36)$$

Obwohl während des Betriebs der Sensoren alle Überpotentiale gleichzeitig auftreten, ist es in der Regel so, daß nur einer der Teilschritte geschwindigkeitsbestimmend ist. Dies führt dazu, daß die Überspannung dieses Teilschrittes wesentlich größer ist als die der anderen. Deren Überspannungen können somit oft vernachlässigt werden, ohne daß die Genauigkeit zu sehr beeinträchtigt wird.

Mit den Gleichungen (26) - (36) ist es im Prinzip möglich, das Verhalten der Sensoren analytisch zu beschreiben. Die Schwierigkeit besteht jedoch darin, festzustellen, welcher Teilschritt geschwindigkeitsbestimmend ist, dessen Kinetik zu modellieren und die dazugehörigen teilweise nicht-linearen Differentialgleichungen zu lösen (s. Kapitel 5).

Um diese Schwierigkeiten so gering wie möglich zu halten, ist es von Vorteil, die Sensoren so aufzubauen und zu betreiben, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Diffusion des Sauerstoffs zur Kathode ist. Von diesem Prozeß ist die Kinetik ausreichend genau bekannt, und es besteht der gewünschte lineare Zusammenhang zwischen Sensorstrom und Sauerstoffpartialdruck. Dies setzt jedoch voraus, daß die Diffusion zur Kathode über eine Diffusionsbarriere kontrolliert wird, da sonst andere Teilschritte geschwindigkeitsbestimmend sind. Der Einsatz solch einer Diffusionsbarriere im Hochvakuum ist jedoch nachteilig, da man dadurch das Ansprechverhalten der Sensoren ungünstig beeinflusst. Wird auf sie verzichtet, ist es jedoch notwendig, die Kinetik der auftretenden Adsorptions- und Desorptionsvorgänge zu berücksichtigen, da diese dann geschwindigkeitsbestimmend sein können (s. Kapitel 5).

### 3.3.3 Die Referenzelektrode

Die im vorigen Kapitel dargestellten Überspannungen treten bei den Sensoren sowohl an der Kathode als auch an der Anode auf. Somit ergibt sich die Gesamtspannung zwischen diesen beiden Elektroden aus der Addition der Überspannungen an der Kathode, der Anode und der ohmschen Überspannung des Elektrolyts. Es ist jedoch nicht möglich festzustellen, wie sich die Gesamtspannung auf die einzelnen Elektroden und den Elektrolyt aufteilt. Für das Verhalten des Sensorstromes ist jedoch nur die Summe der auftretenden Überspannungen an der Kathode ausschlaggebend, da sie ein Maß für die reduzierende „Kraft“ ist, die auf den auftretenden Sauerstoff wirkt. Die Überspannungen an der Anode hingegen haben nur insoweit ei-

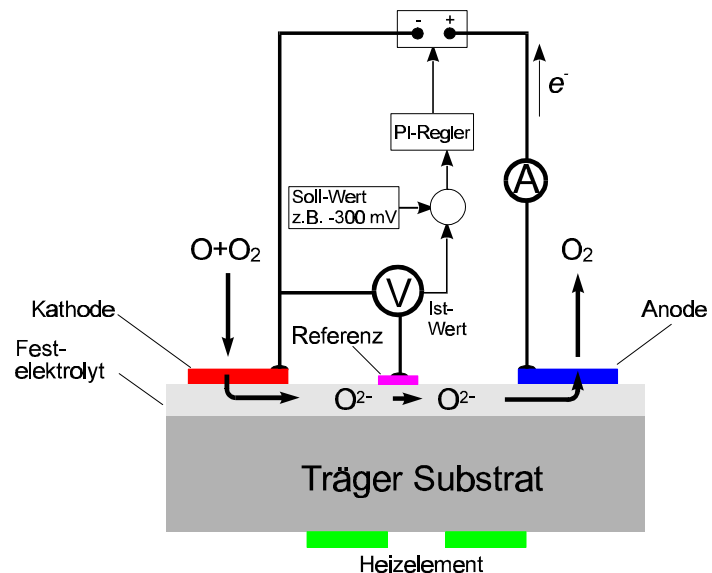
nen Einfluß auf den Sensorbetrieb, daß die Gesamtspannung davon abhängt. Diese versucht man in der Regel so gering wie möglich zu halten, um Einflüsse auf den Elektrolyt – z.B. Zersetzung des Kristallgitters – zu vermeiden.

Eine Möglichkeit, die Überspannungen für die einzelnen Elektroden getrennt zu bestimmen, besteht darin, eine dritte Elektrode einzuführen. Wichtig ist hierbei, daß diese Elektrode stromlos ist, wodurch vermieden wird, daß an ihr Überspannungen auftreten. Sie befindet sich somit in einem „ungestörten“ Zustand und wird als Referenzelektrode bezeichnet. Die Spannung, die zwischen der Referenzelektrode und der Kathode bzw. der Anode gemessen werden kann, ist somit gleich der an diesen Elektroden jeweils auftretenden Überspannungen [71, 74].

Da man hauptsächlich an den Überspannungen der Kathode interessiert ist, bestimmt man in der Regel die Spannung zwischen der Referenzelektrode und der Kathode. Ist die Spannung zwischen diesen beiden Elektroden konstant, d.h. die Überspannungen sind konstant, bedeutet dies, daß der auftreffende Sauerstoff eine konstante reduzierende Kraft erfährt. Diese Tatsache wurde bei den untersuchten Sensoren dazu genutzt, an der Kathode gleichbleibende und reproduzierbare Verhältnisse sicherzustellen, unabhängig von den Umgebungsbedingungen. Dabei wurde über eine Regelung die Gesamtspannung so variiert, daß die Spannung zwischen der Kathode und der Referenzelektrode konstant blieb (s. Bild 3.10).

Bei dem Entwurf der Referenzelektrode ist zu beachten, daß entlang ihrer Fläche keine großen Potentialdifferenzen auftreten, um Querströme zu vermeiden (Stromlosigkeit). Dies wird erreicht, indem ihre geometrische Ausdehnung so klein wie möglich gehalten wird. Zusätzlich sollte sie so nah wie möglich an der Kathode platziert werden, um den ohmschen Widerstand zwischen diesen beiden Elektroden klein zu halten. Diese Maßnahmen tragen wesentlich zu einer genauen Bestimmung des Überpotentials an der Kathode bei.

Heutzutage werden nahezu alle elektrochemischen Sensoren mit Referenzelektroden ausgestattet, da dadurch die Einflüsse der Anode auf die Regelung der Gesamtspannung ausgeblendet werden. Dies ist wiederum eine wichtige Voraussetzung, um ein konstantes und zuverlässiges Sensorsignal zu erhalten.



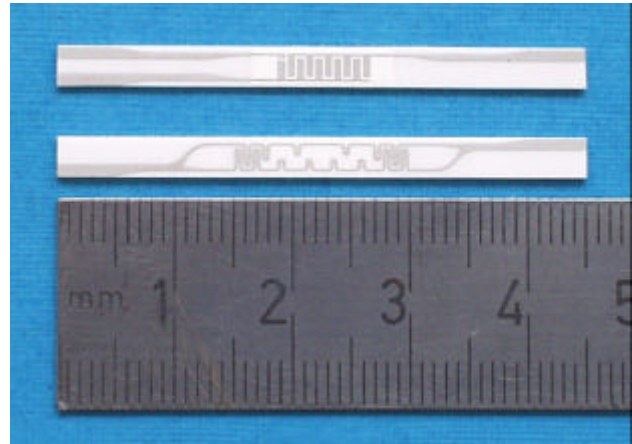
**Bild 3.10:** Regelung der Sensorspannung mittels einer Referenzelektrode.



## 4 Entwurf und Herstellung der Sensoren

### 4.1 Aufbau

Für die zu entwickelnden Sensoren wurde ein planarer Schichtaufbau gewählt. Dadurch ist es möglich, die Sensoren mittels der Siebdrucktechnik herzustellen (s. Kapitel 4.3). Auf ein Trägersubstrat werden auf der „Vorderseite“ die Schichten der aktiven Sensorkomponenten aufgedruckt, während auf der „Rückseite“ das Heizelement platziert ist (s. Bild 3.10 und 4.1).



**Bild 4.1:** Vorder- und Rückansicht eines fertigen Sensors (4. Konfiguration).

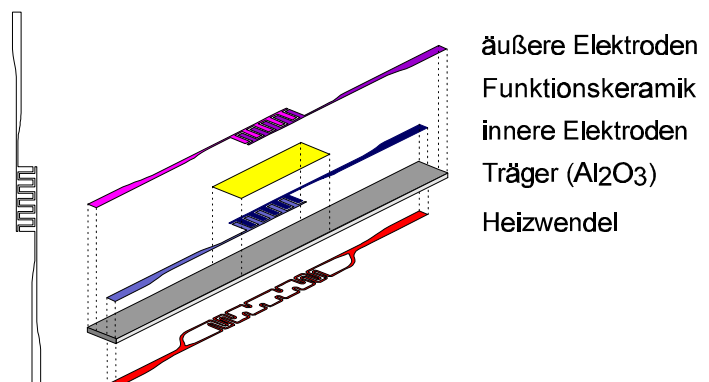
Dieses Konzept der Sensorherstellung ist durch Arbeiten – zuerst am IRS, später in der ESCUBE GmbH – begründet, bei denen Festelektrolytsensoren für den terrestrischen Einsatz entwickelt werden. Neben Sensoren zur Detektion von Sauerstoff werden dabei außerdem Sensoren zur Messung von anderen Gasarten, wie z.B. CO, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>, verwirklicht [4, 5].

Basierend auf den dabei gemachten Erfahrungen sind die in dieser Arbeit vorgestellten Sensoren für den Einsatz unter Hochvakuumbedingungen entwickelt worden. Obgleich sich dadurch völlig neue Konfigurationen ergaben, wurde speziell auf die durch die anderen Arbeiten optimierte Produktionstechnik zurückgegriffen.

#### 4.1.1 Elektrodenkonfigurationen

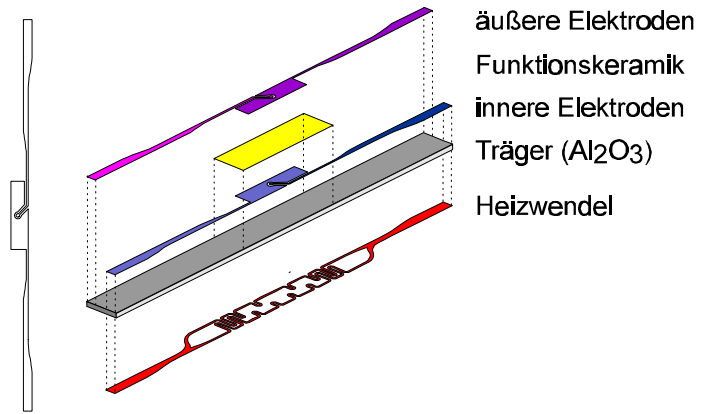
Im Laufe der Arbeit wurden verschiedene Elektrodenkonfigurationen getestet. In den Bildern 4.2 - 4.6 sind diese dargestellt.

Bild 4.2 zeigt die 1. Konfiguration. Sie wurde gewählt, da sie es erlaubt, verschiedene Verschaltungen der einzelnen Elektroden zu testen, ohne dafür jedesmal neue Sensoren herstellen und einbauen zu müssen. Folgende Möglichkeiten wurden getestet:



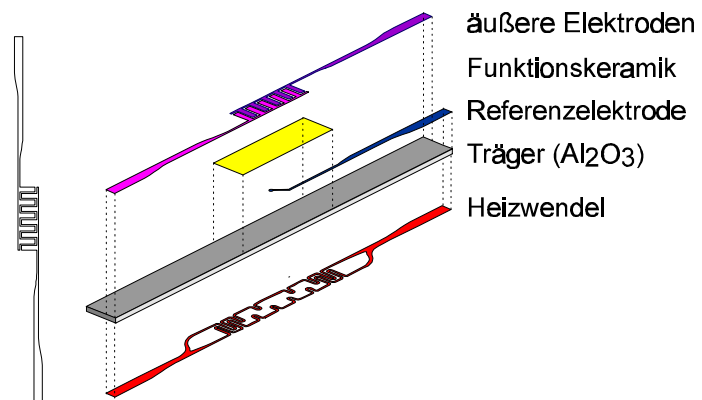
**Bild 4.2:** 1. Elektrodenkonfiguration.

- Anode und Kathode als äußere Elektroden, die Referenzelektrode innen.
- Die Anode als innere Elektrode und sowohl die Kathode als auch die Referenz als äußere Elektroden.
- Die Kathode als innere Elektrode, die Anode als äußere und die Referenz sowohl innen als auch außen.

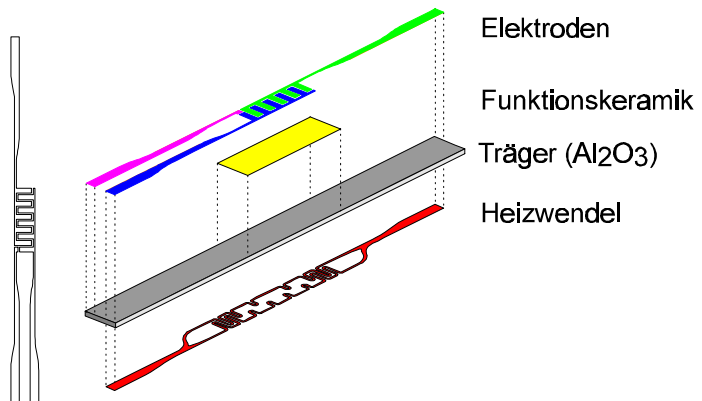


**Bild 4.3:** 2. Elektrodenkonfiguration.

Bild 4.3 zeigt die 2. Elektrodenkonfiguration, bei der die Anode und Kathode stets auf unterschiedlichen Seiten der Funktionskeramik liegen. Dabei kann sowohl die äußere als auch die innere Elektrode als Kathode dienen. Die Referenzelektrode kann unabhängig davon ebenfalls außen oder innen liegen. Im Vergleich zur 1. Anordnung wurden die Flächen der Arbeitselektroden (Anode und Kathode) vergrößert, während die Referenzelektroden verkleinert wurden. Eine Vergrößerung der Kathode bewirkt eine Erhöhung des Sensorstromes, da dieser direkt proportional zur Kathodenfläche ist (s. Kapitel 5). Eine Verkleinerung der Referenzelektrode verbessert das Verhalten des Sensors (s. Kapitel 3.3.3).



**Bild 4.4:** 3. Elektrodenkonfiguration.



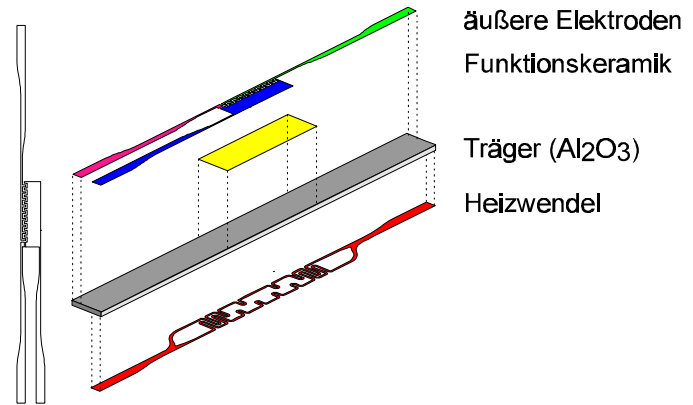
**Bild 4.5:** 4. Elektrodenkonfiguration.

Neben der 2. Konfiguration wurde ergänzend eine 3. Konfiguration mit parallelen Elektroden entworfen (s. Bild 4.4). Bei dieser liegen Anode und Kathode nebeneinander auf der Funktionskeramik, während die ebenfalls verkleinerte Referenzelektrode innen liegt.

Die 4. Elektrodenkonfiguration ist in Bild 4.5 dargestellt. Sie resultiert aus den Erfahrungen, die mit den vorhergehenden Konfigurationen gemacht wurden. Hier sind sowohl die Arbeitselektroden als auch die Referenzelektrode auf der Funktionskeramik (parallel) platziert.

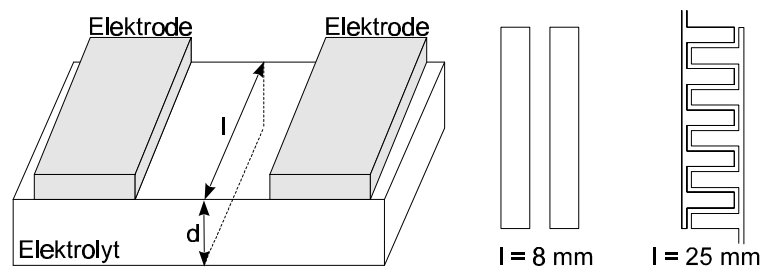
Auch hier ist die Referenz klein gehalten, muß aber wegen der Lage der Arbeitselektroden an den Rand gesetzt werden.

Die 5. und letzte getestete Konfiguration ist in Bild 4.6 gezeigt. Hier besteht im Vergleich zur 4. Konfiguration lediglich der Unterschied, daß die Oberfläche der Kathode auf Kosten der Anode vergrößert wurde. Hiermit sollte wiederum eine Erhöhung des Sensorstromes erreicht werden.



**Bild 4.6:** 5. Elektrodenkonfiguration.

Generell wurde bei allen parallelen Konfigurationen eine „verzahnte“ Struktur der Elektroden gewählt. Durch diese Maßnahme ist es möglich, den ohmschen Widerstand aufgrund der Leitung durch die Funktionskeramik zu reduzieren. Der Grund



**Bild 4.7:** Vergrößerung des Leitungsquerschnitts durch verzahnte Elektroden.

hierfür ist, daß durch die Verzahnung die Fläche, durch die der Ionenstrom fließt, vergrößert wird. Diese berechnet sich aus der Dicke der Funktionskeramik  $d$  multipliziert mit der Länge  $l$  der Elektrodenränder, die sich gegenüberliegen (s. Bild 4.7 links). Durch die „verzahnte“ Anordnung wird diese Länge von 8 mm auf 25 mm erhöht (s. Bild 4.7 rechts).

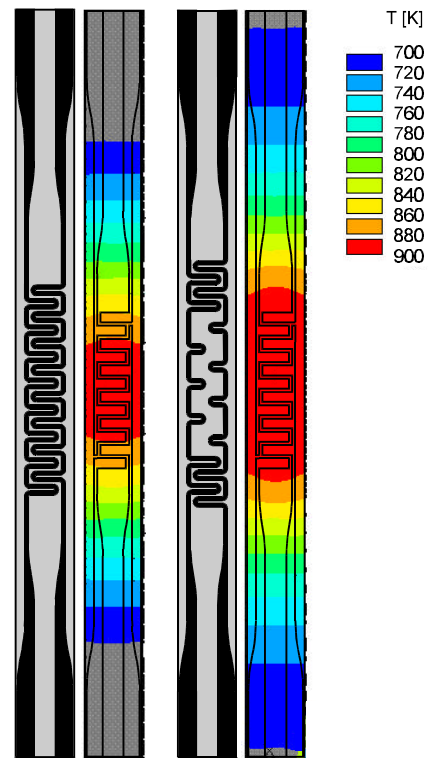
#### 4.1.2 Entwurf des Heizelements

Der Ausgangsentwurf für das Heizelement bestand aus zwei parallel verlaufenden mäanderförmigen Bahnen, die auf der Rückseite des Trägersubstrats aufgedruckt waren. Analysen mit dem Finite Elemente Programm ANSYS 5.4 zeigten jedoch, daß dieser Entwurf eine ungleichmäßige Temperaturverteilung auf der Funktionskeramik zur Folge hat (s. Bild 4.8 links). Dies gilt es jedoch zu vermeiden, da die Leitfähigkeit der Funktionskeramik exponentiell von der Temperatur abhängt (s. Kapitel 3.2.1). Liegt keine homogene Temperaturverteilung vor, hat dies zur Folge, daß an den verschieden heißen Stellen unterschiedliche Überspannungen auftreten (s. Kapitel 3.3.2). Dies führt dann zu Querströmen zwischen diesen Stellen, und die Meßergebnisse werden verfälscht.

Der Entwurf des Heizelements wurde deshalb mittels ANSYS optimiert. Bild 4.8 zeigt einen Vergleich der Temperaturverteilungen des einfachen und des optimierten Heizelements. Es ist zu sehen, daß die Funktionskeramik bei dem einfachen Entwurf in einem Bereich liegt, in

dem sich die Temperatur deutlich ändert, während bei dem optimierten Hezelement eine homogene Temperaturverteilung zu beobachten ist.

Wie in Bild 4.8 zu sehen ist, wurden für beide Entwürfe zwei parallele Leiterbahnen gewählt. Bei dem einfachen Entwurf sollte damit eine einfache Redundanz verwirklicht werden. Bei dem optimierten Hezelement sind jedoch zwei getrennte Leiterbahnen notwendig, um eine homogene Temperaturverteilung zu erreichen. Dies bedeutet jedoch auch, daß hier nur eine eingeschränkte Redundanz vorhanden ist. Denn sollte eine der Leiterbahnen ausfallen, kann die zweite zwar die fehlende Heizleistung kompensieren, die Temperaturverteilung ist dann jedoch wesentlich ungünstiger im Vergleich zum einfachen Entwurf. Dennoch wurde das optimierte Hezelement verwendet, da in der Regel bei einem Weltraumexperiment die kompletten Sensoren redundant eingesetzt werden (s. Kapitel 8).



**Bild 4.8:** Simulierte Temperaturverteilung.

## 4.2 Materialauswahl

Wie aus Kapitel 4.1 deutlich wird, sind die Sensoren schichtweise aus verschiedenen Materialien aufgebaut. Eine Übersicht über die eingesetzten Materialien enthält Tabelle 4.1. Die anschließenden Kapitel geben eine kurze Übersicht über die Aspekte der Materialauswahl.

**Tabelle 4.1:** Eingesetzte Materialien.

Material	Hersteller	Produktbez.	Verwendung
Platin	Ferro	6412 0410	Elektroden, Hezelement
Gold	Heraeus	C5754 B	Elektroden
YSZ	Tosoh	TZ-8Y	Funktionskeramik, Elektroden
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nautiluseel	Rubalit 708S	Trägersubstrat

### 4.2.1 Funktionskeramik

Für die Sensoren wurde YSZ als Funktionskeramik gewählt. Wie in Kapitel 3.2.1 bereits dargestellt, ist YSZ für den Einsatz bei Sauerstoffsensoren sehr gut geeignet, da es ab Temperaturen von ca. 400 °C für Sauerstoff eine genügend hohe Leitfähigkeit besitzt [60]. Zusätzlich ist es bereits sehr gut erforscht und wird auf breiter Basis eingesetzt [46, 52]. Neben den funktionellen Vorteilen bietet diese Oxidkeramik auch operationelle Vorteile: Sie besitzt eine hohe chemische Stabilität, thermische Beständigkeit und mechanische Festigkeit bei hohen Temperaturen (Biegefestigkeit ca. 400 MPa und E-Modul ca. 200 GPa bei 1000 K) [52].

Bei der Materialauswahl gilt es auch die Kompatibilität zu beachten. Insbesondere sollten sich die Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen Trägersubstrat und Funktionskeramik nicht zu sehr unterscheiden, da dies zu hohen thermischen Spannungen und Biegemomenten führen kann. Als Folge davon wird die Lebensdauer der Sensoren bei Belastung mit thermischen Zyklen stark vermindert. Der Wärmeausdehnungskoeffizient des YSZ liegt bei  $10,4 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$  [52].

Nachteil des YSZ ist neben seiner aufwendigen Herstellung und Verarbeitung seine geringe Wärmeleitfähigkeit von ca.  $2,5 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$  [5]. Dies kann bewirken, daß entlang der Funktionskeramik hohe Temperaturgradienten auftreten. Dies hat jedoch, wie in Kapitel 4.1.2 bereits dargestellt, negative Einflüsse auf die Meßergebnisse.

## 4.2.2 Trägersubstrat

Das Trägersubstrat dient dazu, die mechanische Integrität der Sensoren zu gewährleisten und eine galvanische Trennung zwischen den Elektroden und dem Heizelement sicherzustellen. Der vorige Abschnitt macht zudem deutlich, daß das Trägermaterial auf die Funktionskeramik abgestimmt sein muß. Die Wahl fiel für die entwickelten Sensoren auf Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), da es Eigenschaften besitzt, die für einen zuverlässigen Einsatz der Sensoren unerlässlich sind [5]:

- a) hohe Biegefestigkeit von über 550 MPa und ein E-Modul von 296 MPa bei 1000 K
- b) gute Temperaturwechselbeständigkeit
- c) hohe chemische Stabilität
- d) für Keramiken sehr gute Wärmeleitfähigkeit von  $11,5 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$  bei 1000 K
- e) Wärmeausdehnungskoeffizient von  $7,7 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$  bei 1000 K
- f) geringe elektrische Leitfähigkeit von  $2 \cdot 10^{-4} \text{ 1/(\Omega}\cdot\text{m)}$  bei 1000 K

Die Punkte a) und b) sind relevant, da die Sensoren bei ca.  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  betrieben werden müssen, damit die Leitfähigkeit der Funktionskeramik (YSZ) ausreichend groß ist (s. Kapitel 3.2.1) und sie gleichzeitig sowohl mechanischen Lasten als auch thermischen Zyklen ausgesetzt sind. Der Punkt c) stellt sicher, daß das Substrat keine störenden Reaktionen mit den aktiven Sensorelementen und den Stoffen in der Umgebung eingeht.

Die in d) angegebene sehr gute Wärmeleitfähigkeit unterstützt die homogene Temperaturverteilung über das aktive Sensorelement. Wie im vorigen Abschnitt dargestellt, ist die Wärmeleitfähigkeit des YSZ zu gering, um dies zu gewährleisten. Da die Funktionskeramik jedoch als dünne Schicht auf den Träger aufgebracht wird, können durch dessen hohe Wärmeleitfähigkeit starke Temperaturgradienten vermieden werden.

Die hohe Wärmeleitfähigkeit hat jedoch den Nachteil, daß die Kontaktflächen an den Enden der Sensoren deutlich über  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  heiß werden, und somit keine herkömmlichen Stecker-

elemente verwendet werden können. Diese würden unter Hochvakuumbedingungen und erhöhten Temperaturen zu sehr ausgasen und die Meßumgebung kontaminieren. Es mußte deshalb eine Sensorhalterung und -kontaktierung konstruiert werden, die für diese Einsatzbedingungen geeignet ist (s. Kapitel 6.1.2).

Der in e) angegebene Wärmeausdehnungskoeffizient liegt nahe genug am Wert für YSZ, so daß die induzierten thermischen Spannungen und Biegemomente gering sind. Während der Entwicklung der Sensoren traten trotz hoher Belastung durch thermische Zyklen keinerlei Probleme infolge induzierter thermischer Spannungen und Momente auf.

Zuletzt stellt die Eigenschaft der geringen elektrischen Leitfähigkeit gemäß f) sicher, daß keine relevanten Ströme zwischen den einzelnen Elektroden als auch zwischen den Elektroden und dem Heizelement fließen. Diese Leckströme könnten ebenfalls zu einer Verfälschung des Sensorstromes führen.

### 4.2.3 Elektroden

Die Elektroden der Sensoren wurden aus Platin hergestellt. Es ist chemisch sehr stabil und besitzt eine hohe katalytische Aktivität für die Redox-Reaktion von Sauerstoff (s. Kapitel 3.2.2). Ferner ist durch seine hohe Schmelztemperatur von 1770 °C gewährleistet, daß Betriebstemperaturen von bis zu 1200 °C möglich sind, ohne daß eine Destabilisierung der Platinschichten stattfindet.

Wie in Kapitel 3.2.2 dargestellt, ist die Dreiphasengrenze die aktive Zone der Sensoren. Es muß daher vermieden werden, daß diese in irgendeiner Weise beeinflußt oder verändert wird. Kommerziell erhältliche Platinpasten enthalten in der Regel Zusätze von Haftoxiden oder Glasfritten, um die Haftung auf den Trägersubstraten zu erhöhen. Speziell die Glasfritten verändern jedoch die Dreiphasengrenze in einer Weise, daß keine ausreichende Sensitivität der Sensoren mehr gegeben ist. Es wurden deshalb spezielle hochreine Pasten von dem Hersteller Degussa verwendet.

Teilweise wurde zu dem Platin zusätzlich YSZ gemischt, um damit das Überpotential der Elektronentransferreaktion zu reduzieren [76]. Durch das YSZ im Platin besteht die Möglichkeit, daß Sauerstoffionen nicht nur an der Dreiphasengrenze die Elektronentransferreaktion durchlaufen, sondern auch an der Zweiphasengrenze, an der das Platin und der Elektrolyt aufeinandertreffen. Wie in Kapitel 3.2.2 dargestellt, kann eine Volumendiffusion des Sauerstoffs durch das Platin zur Zweiphasengrenze ausgeschlossen werden. Wird jedoch YSZ, das für Sauerstoffionen leitfähig ist, dem Platin zugesetzt, kann dadurch der Sauerstoff die Zweiphasengrenze erreichen. Das bedeutet, die ganze Oberfläche des Elektrolyts und nicht nur die Dreiphasengrenze steht für die Elektronentransferreaktion zur Verfügung.

Zur Unterscheidung von atomarem und molekularem Sauerstoff ist neben Platin auch der Einsatz von Goldelektroden erforderlich (s. Kapitel 3.2.2). Hierfür wurde eine Goldpaste der

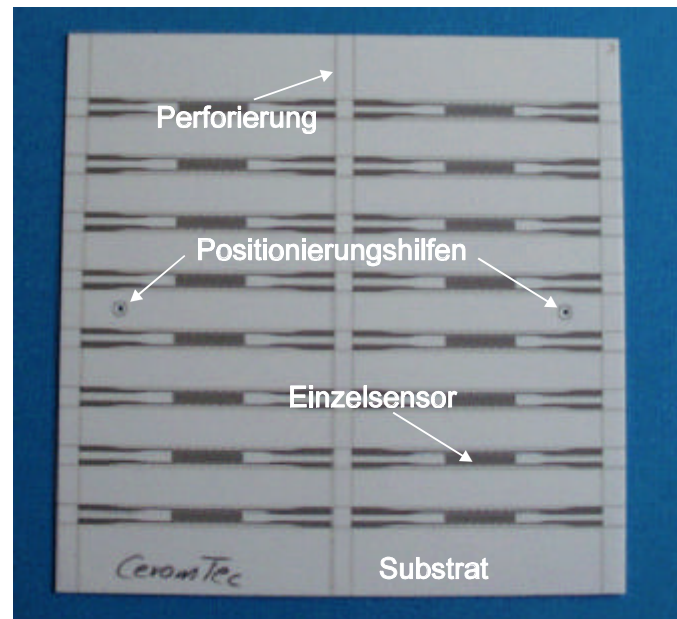
Firma Heraeus verwendet, bei der jedoch Haftoxide zugesetzt sind. Eine Goldpaste ohne Additive war nicht erhältlich.

#### 4.2.4 Heizelement

Das Heizelement wurde aus Platin (Degussa) gefertigt. Gründe hierfür sind wiederum die chemische Stabilität und die hohe Schmelztemperatur.

### 4.3 Produktion

Die Herstellung der Sensoren basiert auf der Siebdrucktechnik. Mit ihr ist der Schichtaufbau präzise und reproduzierbar zu verwirklichen. Zusätzlich können pro Arbeitsgang mehrere Sensoren bearbeitet werden. In Bild 4.9 ist ein 101,6 x 101,6 mm großes und 0,5 mm dickes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Substrat dargestellt, auf das bereits die Heizelemente der Sensoren aufgedruckt sind. Es ist zu sehen, daß es möglich ist, 16 Sensoren auf einem Substrat herzustellen.



**Bild 4.9:** Substrat mit aufgedruckten Heizelementen.

Um später die einzelnen Sensoren zu erhalten, müssen die Substrate allerdings vor dem Druck perforiert werden. Dies geschieht mittels eines  $\text{CO}_2$ -Lasers, wobei die Substrate an den Perforationsstellen auf 1/3 ihrer ursprünglichen Dicke reduziert werden [5]. Dadurch können die einzelnen Sensoren am Ende des Herstellungsprozesses leicht aus den Substraten herausgehoben werden.

#### 4.3.1 Pasten

Für den Herstellungsprozeß müssen unter anderem siebdruckfähige Pasten der einzelnen Materialien zur Verfügung stehen. Platin und Goldpasten sind in verschiedensten Ausführungen kommerziell von den Firmen Degussa und Heraeus erhältlich, so daß hier keine besonderen Beschaffungsprobleme auftreten. Schwieriger ist die Bereitstellung einer Keramikpaste aus YSZ. Eine kommerzielle Beschaffung war nicht möglich, so daß diese Paste selbst hergestellt werden muß. Dadurch wird die Komplexität des Produktionsprozesses deutlich erhöht.

Als Ausgangsmaterial wurde YSZ-Pulver der Firma Tosoh verwendet, das einen mittleren Korndurchmesser von 24 nm hat. Die sehr feine Körnung wirkt sich speziell auf die Sinter-temperatur aus, die dadurch reduziert werden kann (s. Kapitel 4.3.3). Um eine siebdruck-

**Tabelle 4.2:** Bestandteile des Siebdruckmediums und ihre Wirkung.

Bestandteil	Wirkung
Lösungsmittel	Löst die verschiedenen Zusätze, steuert die Viskosität
Bindemittel	Hält die Keramikpartikel während des Trocknungsprozesses zusammen
Dispergiermittel	Verhindert das Absetzen der Keramikpartikel in der Paste
Plastifiziermittel	Verleiht den ungesinterten Schichten Flexibilität
Stabilisatoren	Verhindert ein Ausfällen der Bestandteile
Feuchthaltemittel	Verhindert ein zu schnelles Trocknen der Paste
Entschäumungsmittel	Verhindert Lufteinschlüsse und Blasen

fähige Keramikpaste zu erhalten, muß das Pulver in einem passenden Siebdruckmedium dispergiert werden. Das Siebdruckmedium hat dabei eine Reihe von Aufgaben zu erfüllen, wodurch dessen Zusammensetzung schon bis zu einem gewissen Grad festgelegt wird. Tabelle 4.2 gibt einen Überblick über die notwendigen Bestandteile und Aufgaben, welche die Paste erfüllen muß [5, 77].

Es ist ersichtlich, wie vielfältig die notwendigen Eigenschaften des Siebdruckmediums sind, und wie dadurch dessen Herstellung an Komplexität zunimmt. Für jeden benötigten Bestandteil stehen eine große Zahl von möglichen Stoffen zur Verfügung. Es ist daher nur durch einen langwierigen Optimierungsprozeß möglich, eine Stoffkombination und -dosierung zu finden, die letztlich zu einer rißfreien und gut haftenden Keramikschicht führt [5].

Mittels einer Planetenmühle muß das YSZ-Pulver in dem hergestellten Siebdruckmedium über mehrere Stunden dispergiert werden. Durch die hohe auftretende „Mahlarbeit“ erwärmt sich die Paste dabei auf ca. 70 °C, so daß sie vor der Verarbeitung mit der Siebdruckmaschine unter ständiger Umwälzung auf Raumtemperatur abgekühlt werden muß.

### 4.3.2 Druckvorgang

Die einzelnen Schichten der Sensoren werden entsprechend ihrer Anordnung nacheinander aufgedruckt. Zwischen den einzelnen Druckvorgängen müssen die Schichten jedoch gesintert werden (s. Kapitel 4.3.3). Die genaue Ausrichtung der Substrate war durch ein optisches Positionierungssystem gewährleistet. Dieses orientiert sich an Referenzmarken, die sowohl auf den Substraten als auch auf den Sieben und Schablonen vorhanden sind. Durch dieses System ist eine Ausrichtgenauigkeit von ca. 10 µm gewährleistet, was eine genaue Positionierung der einzelnen Schichten übereinander sicherstellt.

Für den Druck der Platin- und Goldschichten werden Siebe eingesetzt. Mit ihnen ist es möglich, sehr feine Strukturen präzise zu drucken. Es können dabei Schichtdicken von ca. 10 µm realisiert werden. Diese geringen Schichtdicken gewährleisten, daß die Elektroden genügend porös sind, um eine ausreichende Anzahl von Dreiphasengrenzen zu bilden, und daß der Widerstand der Heizelemente hoch genug ist, so daß ausreichend Wärme produziert wird.



Für den Druck der Funktionskeramik werden Schablonen eingesetzt. Es gibt hierfür mehrere Gründe: Zum einen ist die nötige Naßschichtdicke von ca. 100  $\mu\text{m}$  mit Sieben nicht realisierbar, zum anderen besteht die Gefahr, daß die Struktur der Siebe Fehler in der Oberfläche der Funktionskeramik induziert. Die notwendige Naßschichtdicke der Keramikschicht kann jedoch auch mit Schablonen nicht in einem einzelnen Druckvorgang bewerkstelligt werden. Es ist deshalb nötig, zwei Schichten der Funktionskeramik übereinander zu drucken, was sich auf die Herstellungsdauer jedoch negativ auswirkt.

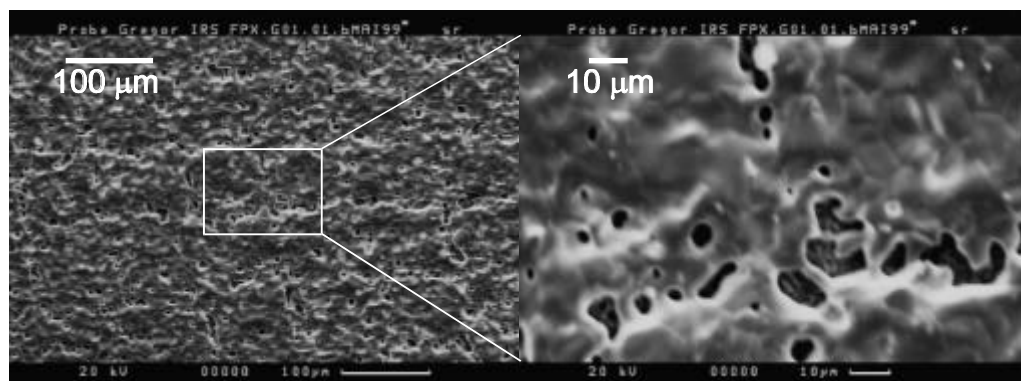
### 4.3.3 Sintervorgang

Wie im vorigen Kapitel erwähnt, muß jede Schicht vor dem Druck der Folgeschicht ausgesintert werden. Dies ist notwendig, da die verschiedenen Materialien unterschiedliche Sinterprogramme benötigen und weil zu Beginn des Sintervorganges die Inhaltsstoffe des Siebdruckmediums verdampfen. Bei mehreren nicht gesinterten Schichten übereinander würde dies zu Ribbildung führen.

Während des Sinterprozesses lagern sich die Metall- oder Keramikkörner über mehrere Zwischenschritte zusammen und verbinden sich [77]. Dadurch und zusätzlich durch das Verdampfen des Siebdruckmediums ist mit dem Sinterprozeß stets eine Schrumpfung der Schichten verbunden. Aus diesem Grund muß die Naßschichtdicke der Keramik ausreichend groß gewählt werden. Bei der für diese Arbeit verwendeten Keramikpaste liegt die Schrumpfung der Schichtdicke in Abhängigkeit von der maximalen Sintertemperatur bei bis zu 80 %. Solch eine hohe Schrumpfung deutet darauf hin, daß die gesinterte Keramikschicht sehr dicht ist, d.h. wenige oder sehr kleine Poren enthält. Für einen geringen Elektrolytwiderstand ist dies eine Grundvoraussetzung.

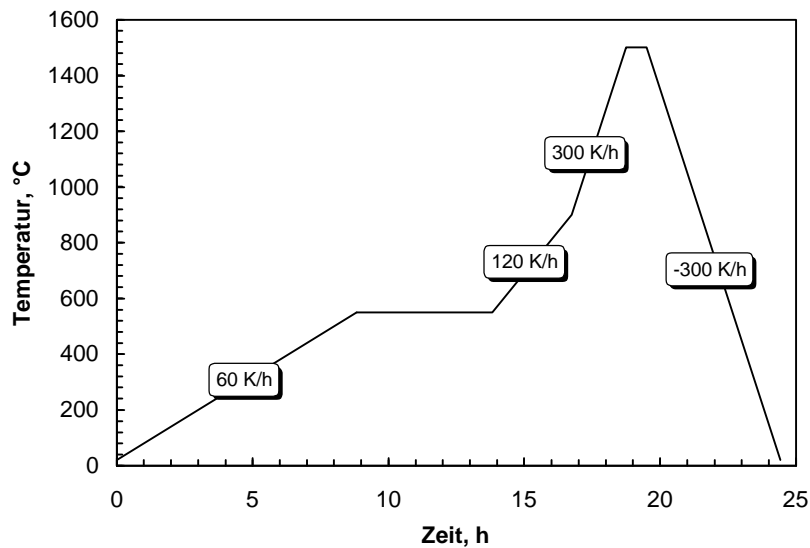
Bei den Metallpasten ist die Abnahme der Schichtdicke nicht so ausgeprägt. Vielmehr bildet sich ein Netzwerk von Poren. Bild 4.10 zeigt eine elektronenmikroskopische Aufnahme einer Platinschicht nach dem Einsintern. Deutlich ist hier die poröse Struktur zu erkennen, die für eine gute Funktion der Sensoren unabdingbar ist (s. Kapitel 3.2.2).

Wie die Pastenherstellung muß auch der genaue Ablauf des Sinterprozesses optimiert werden. Es werden dabei Parameter wie Temperaturgradient, Anzahl und Temperatur von



**Bild 4.10:** Elektronenmikroskopische Aufnahmen einer gesinterten Platinschicht.

Plateauphasen und Maximaltemperatur variiert. Da beim Sintern innerhalb des Materials eine Reihe von Prozessen abläuft, die von diesen Parametern stark beeinflusst wird, haben kleine Veränderungen im Ablauf oft deutliche Auswirkungen auf das Ergebnis. Erschwerend kommt hinzu, daß die Vorgänge während des Sinterns noch nicht vollständig erfaßt und verstanden sind [77], so daß hier empirisch vorgegangen werden muß. Bild 4.11 zeigt einen typischen Temperaturverlauf für den Sinterprozeß der Funktionskeramik. Generell ist das Sintern der Metallschichten wesentlich unkritischer als das der Keramikschichten [5].



**Bild 4.11:** Typisches Sinterprogramm für die Funktionskeramik.

## 5 Physikalisch-mathematische Modelle

Parallel zu den Laborexperimenten wurde die Kinetik der Vorgänge, die als geschwindigkeitsbestimmend in Frage kamen, mathematisch modelliert. Auf diese Weise sollte ein tieferes Verständnis des Sensorverhaltens erzielt werden.

Wie in Kapitel 4.1.1 dargestellt, wurden verschiedene Elektrodenkonfigurationen untersucht. Für die 1. und 2. Konfiguration, bei denen mindestens eine der Arbeitselektroden von der Funktionskeramik bedeckt war, wurde davon ausgegangen, daß die Diffusion zur Kathode oder die dortige Elektronentransferreaktion geschwindigkeitsbestimmend ist. Bei den Konfigurationen 3 - 5 – beide Arbeitselektroden außen – wurde die Adsorptionsrate oder ebenfalls die Elektronentransferreaktion als geschwindigkeitsbestimmend betrachtet.

Gemäß diesen Vorüberlegungen wurden zwei unterschiedliche mathematische Modelle entworfen, um das transiente Sensorverhalten zu simulieren und damit zu klären, ob das beobachtete Verhalten durch bekannte Vorgänge erklärbar ist. Für das Modell der 3. - 5. Konfiguration war es jedoch zunächst notwendig, die Kinetik der auftretenden Adsorptions- / Desorptionsprozesse detailliert zu betrachten.

Zusätzlich zu den Modellen für das transiente Verhalten bei Druckänderung wurde auch ein sogenannter äquivalenter Stromkreis modelliert, der das Sensorverhalten bei einer angelegten Wechselspannung repräsentiert. Mit dieser Art von Modell ist es möglich, weitere Informationen über die chemisch-physikalischen Vorgänge zu erhalten.

### 5.1 Transiente Sensorreaktion mit Diffusionsbarriere

Bei den Konfigurationen mit innenliegenden Arbeitselektroden – unabhängig davon, ob es sich um die Anode oder Kathode handelt – bestimmen zwei Teilchenströme die Sauerstoffkonzentration an der inneren Elektrode. Dies ist zum einen der Diffusionsstrom des Sauerstoffs durch die Poren der Funktionskeramik und zum anderen der Sauerstoffionenstrom, der durch das Kristallgitter der Funktionskeramik geleitet wird. Die Änderung der Sauerstoffkonzentration an der inneren Elektrode ist gleich der Summe dieser Teilchenströme:

$$\frac{dc_i}{dt} = \frac{j_i}{A_{El} \cdot e} = \frac{j_{Diff} + \frac{j_{ion}}{2}}{A_{El} \cdot e} \quad (37)$$

Hierbei bezeichnet  $c_i$  die Konzentration an der inneren Elektrode,  $j_i$  den Nettoteilchenstrom zur inneren Elektrode,  $j_{Diff}$  den Teilchenstrom aufgrund der Diffusion,  $j_{ion}$  den Teilchenstrom infolge der Ionenleitung,  $A_{El}$  die Elektrodenfläche und  $e$  die Höhe des inneren Volumens



Der Diffusionsstrom  $j_{k-1/k}$  von Element  $k-1$  zu Element  $k$  ist:

$$j_{k-1/k} = -A_{El} \cdot D \cdot \frac{c_k - c_{k-1}}{\mathbf{D}x} \quad (40)$$

und zu Element  $k+1$ :

$$j_{k/k+1} = -A_{El} \cdot D \cdot \frac{c_{k+1} - c_k}{\mathbf{D}x} \quad (41)$$

Die Differenz der Gleichungen (40) und (41) ergibt den Nettoteilchenstrom  $j_k$  für das Element  $k$ :

$$j_k = j_{k-1,k} - j_{k,k+1} = \frac{A_{El} \cdot D}{\mathbf{D}x} (c_{k-1} - 2 \cdot c_k + c_{k+1}) \quad (42)$$

Daraus kann die Konzentrationsänderung  $\mathbf{D}c_k$  im Element  $k$  nach dem Zeitinkrement  $\mathbf{D}t$  bestimmt werden:

$$\mathbf{D}c_k = \frac{j_k \cdot \mathbf{D}t}{A_{El} \cdot \mathbf{D}x} = D \cdot \frac{\mathbf{D}t}{\mathbf{D}x^2} (c_{k-1}(t) - 2 \cdot c_k(t) + c_{k+1}(t)) \quad (43)$$

Daraus folgt für den Konzentrationsverlauf eines innenliegenden Elementes folgende diskretisierte Gleichung:

$$c_k(t + \mathbf{D}t) = c_k(t) + D \cdot \frac{\mathbf{D}t}{\mathbf{D}x^2} (c_{k-1}(t) - 2 \cdot c_k(t) + c_{k+1}(t)) \quad (44)$$

Diese Gleichung kann jedoch nicht auf die Randelemente angewandt werden, da hier der Abstand zur Umgebung bzw. zur inneren Elektrode nicht  $\mathbf{D}x$  sondern  $\mathbf{D}x/2$  ist (s. Bild 5.1). Wird dies berücksichtigt und folgt man der obigen Herleitung, erhält man die diskretisierten Gleichungen für die Randelemente:

$$c_1(t + \mathbf{D}t) = c_1(t) + D \cdot \frac{\mathbf{D}t}{\mathbf{D}x^2} (2 \cdot c_0(t) - 3 \cdot c_1(t) + c_2(t)) \quad (45)$$

für das äußere Element und

$$c_N(t + \mathbf{D}t) = c_N(t) + D \cdot \frac{\mathbf{D}t}{\mathbf{D}x^2} (c_{N-1}(t) - 3 \cdot c_N(t) + 2 \cdot c_i(t)) \quad (46)$$

für das innere Element.

Für den Nettoteilchenstrom zur inneren Elektrode  $j_i$  gemäß Gleichung (37) gilt nun:

$$j_i = j_{N,i} \pm \frac{j_{ion}}{2} = -2 \cdot A_{El} \cdot D \cdot \frac{c_i - c_N}{\mathbf{D}x} \pm \frac{j_{ion}}{2} \quad (47)$$

Das Vorzeichen ist abhängig davon, ob die Ionen zur inneren Elektrode hin (+, Anode innen) oder von ihr weg (-, Kathode innen) transportiert werden. Abhängig von der Elektrodenkonfiguration und dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wurden vier Szenarien betrachtet:

1. Kathode innenliegend, Diffusion geschwindigkeitsbestimmend
2. Kathode innenliegend, Elektronentransfer geschwindigkeitsbestimmend
3. Kathode außenliegend, Effusion geschwindigkeitsbestimmend
4. Kathode außenliegend, Elektronentransfer geschwindigkeitsbestimmend

### 5.1.2 Diskretisierung für die einzelnen Szenarien

*Szenario 1: Kathode innenliegend, Diffusion geschwindigkeitsbestimmend*

In diesem Szenario wird angenommen, daß der Sensorstrom durch die Diffusion des Sauerstoffs durch die poröse Funktionskeramik limitiert wird. Das bedeutet, daß nur das Stofftransportüberpotential aufgrund der Diffusion berücksichtigt werden muß. Es gilt somit (s. Gl. (36)):

$$I_s = I_L \cdot \left( 1 - e^{-\frac{z \cdot F}{\mathfrak{R} \cdot T} h_{st}} \right) \quad (48)$$

Da alle anderen Überpotentiale vernachlässigt werden, gilt gemäß Gleichung (27)

$$h_{st} = U_s + U_N \quad (49)$$

Der limitierende Strom  $I_L$  ist durch den Sauerstofffluß zur Kathode gegeben:

$$I_L = 2 \cdot e^- \cdot 2 \cdot j_{N,i} \cdot N_A = A_{El} \cdot \frac{4 \cdot 2 \cdot e^- \cdot D}{Dx} \cdot (c_N - c_i) \cdot N_A \quad (50)$$

Wird  $U_N$  in Gleichung (49) durch Gleichung (26) ausgedrückt und werden die Partialdrücke durch die Konzentrationen ersetzt, ergibt sich aus den Gleichungen (48) bis (50) der Zusammenhang zwischen dem Sensorstrom und den Konzentrationen an der Anode und der Kathode:

$$I_s(t) = A_{El} \cdot \frac{4 \cdot 2 \cdot e^- \cdot D}{Dx} \cdot [c_N(t) - c_i(t)] \cdot N_A \cdot \left( 1 - e^{-\frac{z \cdot F}{\mathfrak{R} \cdot T} \left( U_s + \frac{\mathfrak{R} \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left( \frac{c_i(t)}{c_0(t)} \right) \right)} \right) \quad (51)$$

Über die Relation zwischen Sensorstrom und Ionenstrom aus Gleichung (39) in Kombination mit Gleichung (37) ergibt sich die diskretisierte Gleichung für die Konzentration an der inneren Elektrode (Kathode):

$$c_i(t + \mathbf{D}t) = c_i(t) + \frac{2 \cdot D \cdot \mathbf{D}t}{e \cdot \mathbf{D}x} \cdot [c_N(t) - c_i(t)] \cdot e^{-\frac{z \cdot F}{\mathfrak{R} \cdot T} \left( U_s + \frac{\mathfrak{R} \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left( \frac{c_i(t)}{c_0(t)} \right) \right)} \quad (52)$$

*Szenario 2: Kathode innenliegend, Elektronentransferreaktion geschwindigkeitsbestimmend*

Bei diesem Szenario ist wie beim ersten die Kathode innenliegend. Im Gegensatz dazu wird der Sensorstrom nun jedoch durch die Elektronentransferreaktion begrenzt. Somit können alle Überpotentiale, ausgenommen das Aktivierungsüberpotential, vernachlässigt werden, und aus Gleichung (33) ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$I_s(t) = I_0 \cdot e^{\frac{b \cdot z \cdot F}{\mathfrak{R} \cdot T} h_{ac}(t)} = I_0 \cdot e^{\frac{b \cdot z \cdot F}{\mathfrak{R} \cdot T} \left( U_s + \frac{\mathfrak{R} \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left( \frac{c_i(t)}{c_0(t)} \right) \right)} \quad (53)$$

Gemäß Gleichung (39) ergibt sich daraus der Ionenstrom

$$j_{ion} = \frac{I_0}{2 \cdot e^- \cdot N_A} \cdot e^{\frac{b \cdot z \cdot F}{\mathfrak{R} \cdot T} \left( U_s + \frac{\mathfrak{R} \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left( \frac{c_i}{c_0} \right) \right)} \quad (54)$$

der zusammen mit Gleichung (37) zur diskretisierten Gleichung für die Konzentration an der inneren Elektrode (Kathode) des 2. Szenarios führt:

$$c_i(t + \mathbf{D}t) = c_i(t) + \frac{\mathbf{D}t}{e} \cdot \left( \frac{2 \cdot D}{\mathbf{D}x} \cdot [c_N(t) - c_i(t)] - \frac{I_0}{2 \cdot A_{El} \cdot 2 \cdot e^- \cdot N_A} \cdot e^{\frac{b \cdot z \cdot F}{\mathfrak{R} \cdot T} \left( U_s + \frac{\mathfrak{R} \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left( \frac{c_i(t)}{c_0(t)} \right) \right)} \right) \quad (55)$$

*Szenario 3: Kathode außenliegend, Effusion geschwindigkeitsbestimmend*

Bei diesem Szenario liegt die Kathode außen und es wird davon ausgegangen, daß die Anzahl der pro Zeiteinheit auf die Kathode auftreffenden Sauerstoffmoleküle (Effusion) den Sensorstrom limitieren. Das Effusionsüberpotential gehört somit auch zur Gruppe der Stofftransportüberpotentiale und folgender Zusammenhang, der sich aus den Gleichungen (26), (27) und (36) ergibt, ist gültig:

$$I_s = I_L \cdot \left( 1 - e^{-\frac{z \cdot F}{\mathfrak{R} \cdot T} h_{st}} \right) = I_L \cdot \left( 1 - e^{-\frac{z \cdot F}{\mathfrak{R} \cdot T} \left( U_s + \frac{\mathfrak{R} \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left( \frac{c_0(t)}{c_i(t)} \right) \right)} \right) \quad (56)$$

Im Gegensatz zum 1. Szenario ist hier der limitierende Strom vom Effusionsstrom abhängig und kann folgendermaßen ausgedrückt werden ( $m_{O_2}$ : Masse eines Sauerstoffmoleküls):

$$I_L = \frac{4 \cdot e^-}{4} \cdot A_{El} \cdot c_0 \cdot N_A \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot k \cdot T}{p \cdot m_{O_2}}} \quad (57)$$

In Kombination mit den Gleichungen (39) und (56) erhält man den Ionenstrom:

$$j_{ion} = \frac{A_{EL} \cdot c_0}{2} \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot k \cdot T}{\mathbf{p} \cdot m_{O_2}}} \cdot \left( 1 - e^{-\frac{z \cdot F}{\mathfrak{R} \cdot T} \left( U_s + \frac{\mathfrak{R} \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left( \frac{c_0(t)}{c_i(t)} \right) \right)} \right) \quad (58)$$

Zusammen mit Gleichung (37) ergibt sich daraus die diskretisierte Gleichung für die Konzentration an der inneren Elektrode (Anode):

$$c_i(t + Dt) = c_i(t) + \frac{Dt}{e} \cdot \left( \frac{2 \cdot D}{Dx} \cdot [c_N(t) - c_i(t)] + \frac{c_0(t)}{4} \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot k \cdot T}{\mathbf{p} \cdot m_{O_2}}} \cdot \left( 1 - e^{-\frac{z \cdot F}{\mathfrak{R} \cdot T} \left( U_s + \frac{\mathfrak{R} \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left( \frac{c_0(t)}{c_i(t)} \right) \right)} \right) \right) \quad (59)$$

Der Sensorstrom für jeden Zeitschritt ergibt sich aus Gleichung (56) zusammen mit Gleichung (57).

#### *Szenario 4: Kathode außenliegend, Elektronentransferreaktion geschwindigkeitsbestimmend*

In Szenario 4 wird wie bei Szenario 2 angenommen, daß die Elektronentransferreaktion den Sensorstrom begrenzt. Die diskretisierte Gleichung kann deshalb wie für das zweite Szenario hergeleitet werden. Es muß lediglich berücksichtigt werden, daß die Kathode nun außen liegt, während die Anode innen angeordnet ist. Es ergibt sich somit folgende diskretisierte Gleichung für die Konzentration an der inneren Elektrode (Anode):

$$c_i(t + Dt) = c_i(t) + \frac{Dt}{e} \cdot \left( \frac{2 \cdot D}{Dx} \cdot [c_N(t) - c_i(t)] + \frac{I_0}{2 \cdot A_{EL} \cdot 2 \cdot e^- \cdot N_A} \cdot e^{-\frac{b \cdot z \cdot F}{\mathfrak{R} \cdot T} \left( U_s + \frac{\mathfrak{R} \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left( \frac{c_0(t)}{c_i(t)} \right) \right)} \right) \quad (60)$$

Der Sensorstrom kann über folgende Gleichung errechnet werden:

$$I_s(t) = I_0 \cdot e^{-\frac{b \cdot z \cdot F}{\mathfrak{R} \cdot T} h_{ac}(t)} = I_0 \cdot e^{-\frac{b \cdot z \cdot F}{\mathfrak{R} \cdot T} \left( U_s + \frac{\mathfrak{R} \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left( \frac{c_0(t)}{c_i(t)} \right) \right)} \quad (61)$$

### **5.1.3 Numerische Lösungen bei Druckänderung**

Zur Lösung der Gleichungen wurde das Programm MS Excel eingesetzt. Um eine gute Konvergenz zu erreichen, war es notwendig, ein Rechengitter mit ca. 200 000 Knoten aufzubauen. Trotz der großen Zahl an nötigen Einzelrechnungen betrug die CPU-Zeit jeweils nur ca. 15 s.

Die Simulationen lieferten den zeitlichen Verlauf des Sensorstromes und der Sauerstoffkonzentration innerhalb des Elektrolyts, verursacht durch eine zeitliche Änderung der Konzentration bzw. des Partialdruckes in der Umgebung. Generell wurden keine Skalenwerte



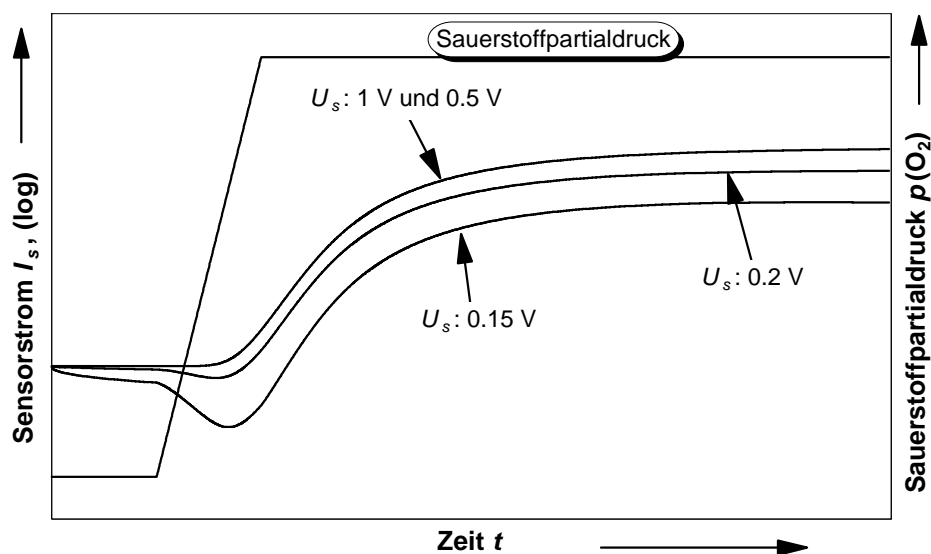
angegeben, da durch die Simulationen lediglich der qualitative Verlauf des Sensorstromes untersucht werden sollte. Jedoch wurden die Skalierungen aller Bilder gleich gewählt, so daß ein Vergleich möglich ist. In Anhang A sind zusätzlich die für die Simulationen verwendeten Parameter gegeben.

*Szenario 1: Kathode innenliegend, Diffusion geschwindigkeitsbestimmend*

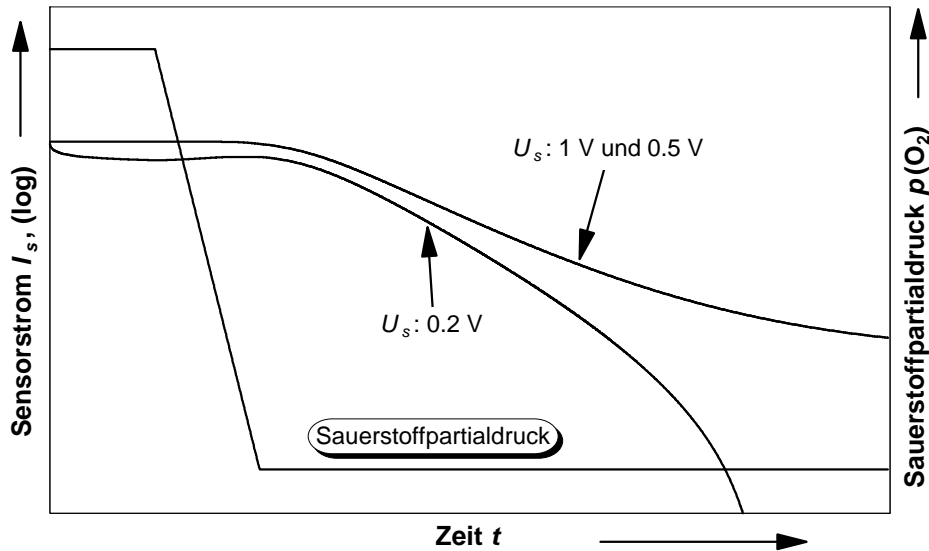
Die numerischen Lösungen des 1. Szenarios sind für einen positiven und einen negativen Drucksprung bei verschiedenen Sensorspannungen  $U_s$  in den Bildern 5.2 und 5.3 dargestellt.

Aus Bild 5.2 wird deutlich, daß nur bei genügend hoher Spannung  $U_s$  die Diffusionsbegrenzung gewährleistet ist. So ist kein Unterschied zwischen  $U_s = 1\text{ V}$  und  $U_s = 0.5\text{ V}$  zu erkennen, was anzeigt, daß bei diesen Spannungen der Sensorstrom diffusionsbegrenzt ist. Bei  $0.2\text{ V}$  ist bereits ein leichtes Absinken des Stromes zu sehen, was sich bei  $0.15\text{ V}$  noch verstärkt. Dies ist ein Zeichen dafür, daß keine reine Diffusionsbegrenzung mehr herrscht.

Zusätzlich wird als Folge der Druckerhöhung zunächst ein Absinken des Stromes beobachtet. Ursache hierfür ist, daß die Differenz der Sauerstoffkonzentrationen zwischen der innenliegenden Kathode und der Anode im ersten Moment deutlich zunimmt, da die Konzentration an der Kathode zeitverzögert auf die äußere Druckerhöhung reagiert. In diesem Zeitraum nimmt die Nernstsche Spannung zu und reduziert dadurch die effektive Sensorspannung erheblich. Dies führt dann zu dem beobachteten initialen Absinken des Sensorstromes, das von der Geschwindigkeit der Druckänderung abhängt. Würde die Spannung  $U_s$  noch weiter reduziert, könnten sogar negative Ströme beobachtet werden. Da das verwendete Modell für das 1. Szenario jedoch nur gültig ist, wenn der Sensorstrom diffusionsbegrenzt ist, muß für kleinere Spannungen das Modell des 2. Szenarios herangezogen werden.



**Bild 5.2:** Sensorreaktion bei Druckerhöhung. Kathode innen, diffusionsbegrenzt.

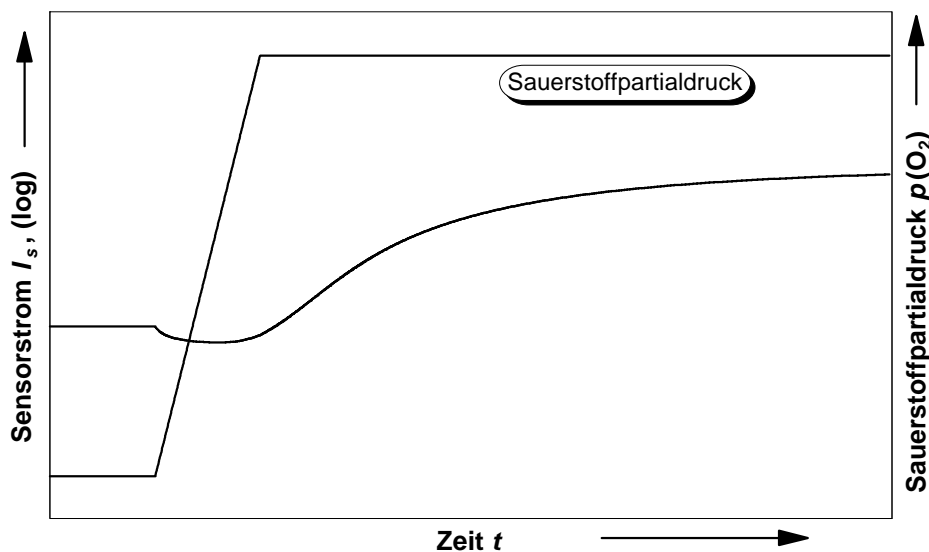


**Bild 5.3:** Sensorreaktion bei Druckreduzierung. Kathode innen, diffusionsbegrenzt.

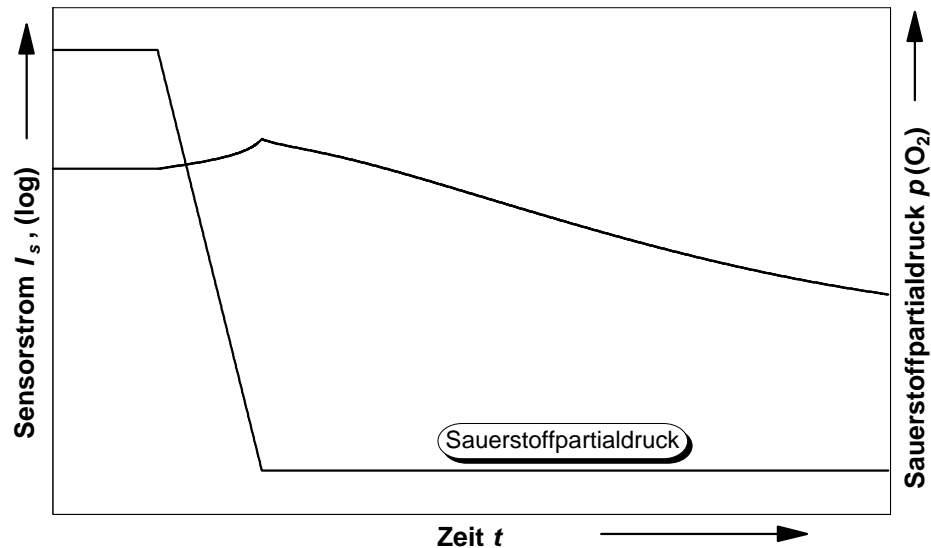
Bild 5.3 zeigt den Verlauf des Sensorstromes bei einer Druckreduzierung. Auch hier ist bei hohen Sensorspannungen kein Unterschied in der Höhe des Stromes zu sehen. Dies bestätigt, daß bei diesen Spannungen der Sensor völlig diffusionsbegrenzt arbeitet. Bei 0.2 V wird hier jedoch mehr noch als bei einem Druckanstieg deutlich, daß keine Diffusionsbegrenzung mehr herrscht und daß das verwendete Modell dann seine Gültigkeit verliert. Es gilt zu bemerken, daß das Modell auch bei diesen niedrigen Spannungen numerisch stabil bleibt, lediglich der Sensorstrom wird negativ, was aufgrund der logarithmischen Skalierung nicht dargestellt wurde.

*Szenario 2: Kathode innenliegend, Elektronentransferreaktion geschwindigkeitsbestimmend*

Die Simulationen des 1. Szenarios zeigten, daß für Spannungen unter 0.5 V keine reine Diffusionsbegrenzung mehr gegeben ist. Für kleinere Spannungen wurde folglich das Modell



**Bild 5.4:** Sensorreaktion bei Druckerhöhung,  $U_s = 0.1\text{ V}$ . Kathode innen, elektronentransferbegrenzt.



**Bild 5.5:** Sensorreaktion bei Druckreduzierung,  $U_s = 0.1$  V. Kathode innen, elektronentransferbegrenzt.

des 2. Szenarios eingesetzt. Die Ergebnisse dieses Modells sind in den Bildern 5.4 und 5.5 dargestellt.

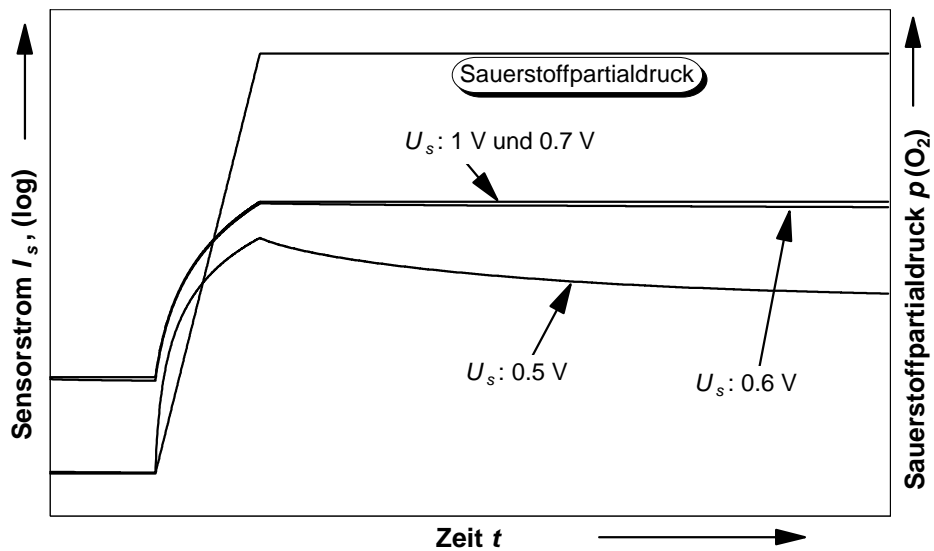
Die Bilder zeigen, daß bei reiner Elektronentransferbegrenzung sowohl bei einer Druckerhöhung als auch bei einer Druckerniedrigung zunächst ein gegenläufiges Verhalten des Sensorstromes beobachtet werden kann. Dies liegt, wie schon für den Grenzfall bei Szenario 1 dargestellt, an der zeitverzögerten Konzentrationsänderung an der innenliegenden Kathode, wenn der Umgebungsdruck verändert wird.

Generell muß beachtet werden, daß die einzelnen Szenarien Grenzfälle darstellen, die in der Realität nicht sprunghaft, sondern kontinuierlich ineinander übergehen. Es ist somit nicht immer eine klare Unterscheidung möglich, welche Art der Strombegrenzung vorliegt.

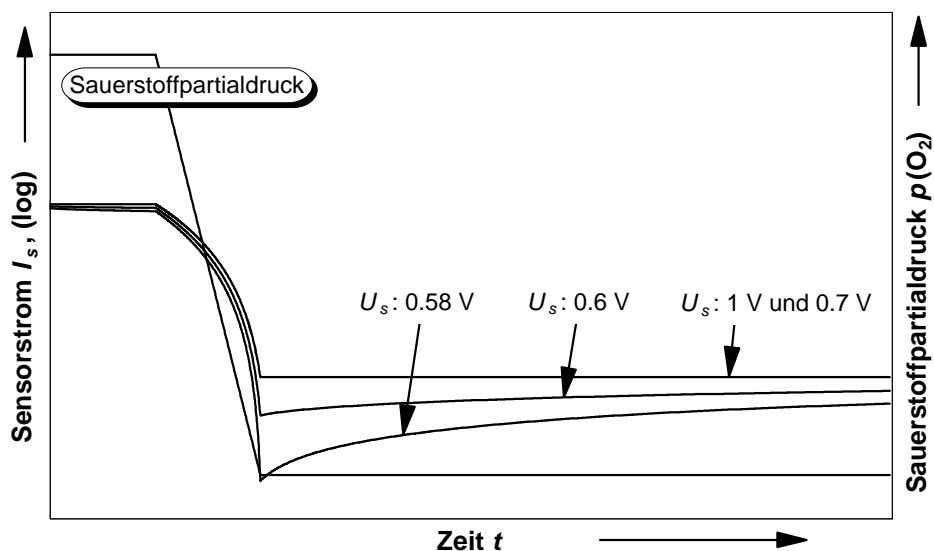
### *Szenario 3: Kathode außenliegend, Effusion geschwindigkeitsbestimmend*

Der Stromverlauf für dieses Szenario ist in den Bildern 5.6 und 5.7 dargestellt. Es fällt im Vergleich zu Szenario 1 auf, daß der Sensorstrom schnell auf eine Druckänderung reagiert. Dies erklärt sich aus der Tatsache, daß die Kathode direkt der Umgebung ausgesetzt ist und bei einer Druckänderung keine Zeitverzögerung infolge der Diffusion durch den Elektrolyt vorhanden ist.

Bei hohen Spannungen (1 V, 0.7 V) ist eine vollständige Effusionsbegrenzung gegeben. Ab 0.6 V ist jedoch bereits ein Absinken des Stromes sichtbar. Verglichen mit Szenario 1 liegt diese Spannung höher, da aufgrund der fehlenden Diffusionsbarriere bei gleichem Druck ein höherer Strom fließt, so daß die Effusionsüberspannung größer ist als die Diffusionsüberspannung bei Szenario 1. Daraus resultiert, daß die Effusionsbegrenzung bei Spannungen  $< 0.6$  V nicht mehr vollständig gegeben ist.



**Bild 5.6:** Sensorreaktion bei Druckerhöhung. Kathode außen, effusionsbegrenzt.



**Bild 5.7:** Sensorreaktion bei Druckreduzierung. Kathode außen, effusionsbegrenzt.

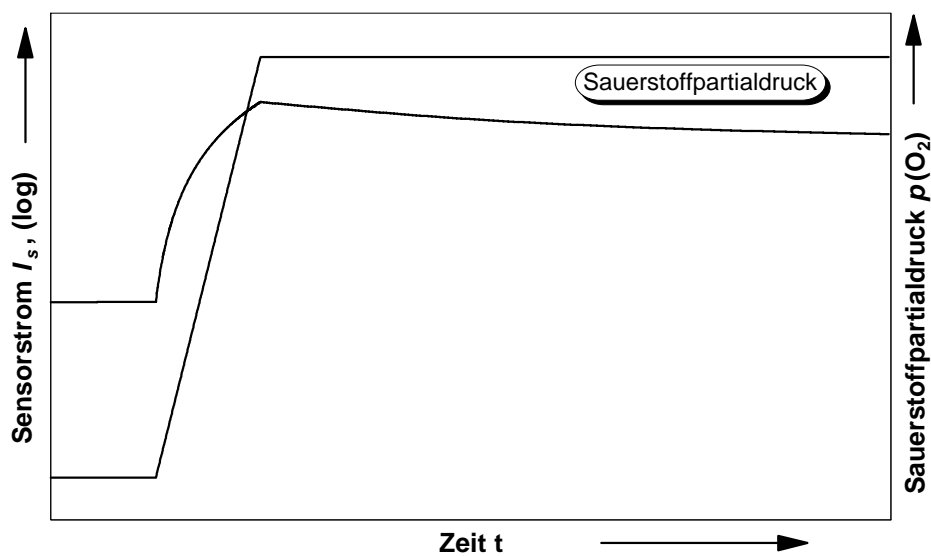
Ist keine reine Effusionsbegrenzung mehr vorhanden, fällt bei diesem Szenario auf, daß im Gegensatz zu Szenario 1 bei einer Druckänderung initial kein gegenläufiges Verhalten des Sensorstromes zu beobachten ist, sondern daß der Strom sofort dem Druck folgt, dann aber eine Art Überschwingen stattfindet. Dieses Überschwingen basiert auf demselben Effekt wie die gegenläufige Reaktion bei Szenario 1.

Wird der Druck erhöht, dann steigt die Konzentration an der außenliegenden Kathode an, während die Konzentration an der innenliegenden Anode erst zeitverzögert folgt. Während dieser Zeit erhöht sich die Konzentrationsdifferenz und somit die Nernstsche Spannung. In diesem Fall wirkt sie aber nicht entgegen der angelegten Sensorspannung wie bei Szenario 1, sondern in Richtung der angelegten Spannung, so daß die effektive Spannung erhöht wird. Dies führt zu einem höheren Sensorstrom. Bei einer Druckerniedrigung sind die Verhältnisse umgekehrt, so daß hier zunächst eine Reduzierung des Stromes auftritt.

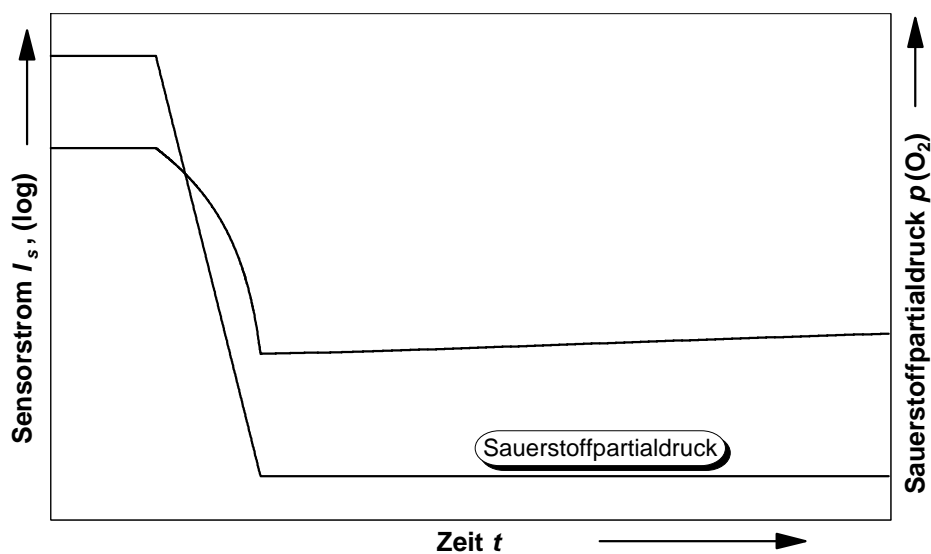
Wie schon bei Szenario 1 gilt auch hier, daß das Modell nicht mehr gültig ist, wenn keine reine Effusionsbegrenzung mehr vorhanden ist. Deshalb muß für kleinere Spannungen das Modell des 4. Szenarios eingesetzt werden.

*Szenario 4: Kathode außenliegend, Elektronentransferreaktion geschwindigkeitsbestimmend*

In den Bildern 5.8 und 5.9 ist das Sensorverhalten auf Druckänderungen dargestellt, wenn die Elektronentransferreaktion geschwindigkeitsbestimmend ist. Es ist ein Überschwingen des Sensorstromes zu beobachten, wie es als Grenzfall des 3. Szenarios bereits auftrat. Die Gründe liegen hier ebenfalls in der zeitverzögerten Konzentrationsänderung an der innenliegenden Elektrode.



**Bild 5.8:** Sensorreaktion bei Druckerhöhung,  $U_s = 0.1$ . Kathode außen, elektronentransferbegrenzt.



**Bild 5.9:** Sensorreaktion bei Druckreduzierung,  $U_s = 0.1$  V. Kathode außen, elektronentransferbegrenzt.

Wie bei den ersten beiden Szenarien gilt auch hier, daß zwischen dem 3. und 4. Szenario in der Realität kontinuierliche Übergänge existieren, bei denen der Sensorstrom nicht eindeutig effusions- oder elektronentransferbegrenzt ist, und somit ein Sensorverhalten beobachtbar sein kann, das eine Mischung beider Grenzfälle darstellt.

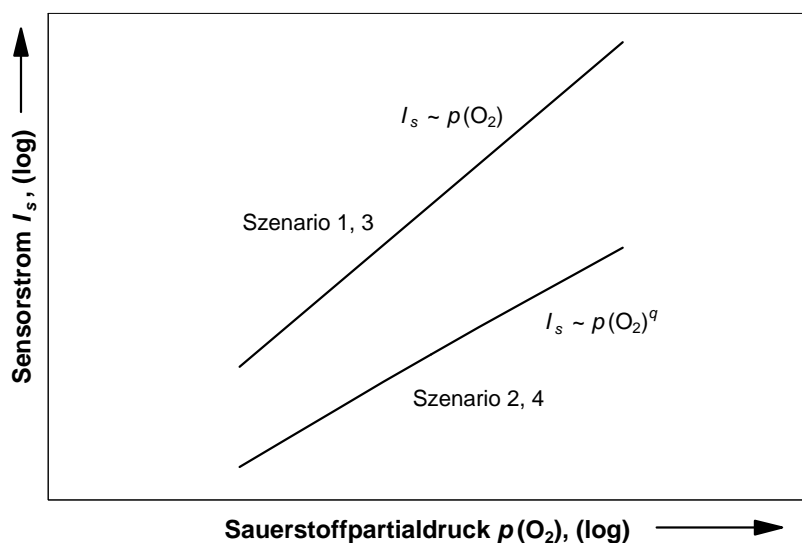
### 5.1.4 Strom-Druck-Kennlinie

Neben dem transienten Stromverlauf konnte mittels der Simulationen auch die Strom-Druck-Kennlinie für den stationären Fall berechnet werden. Dafür wurde statt eines zeitlich variierenden Druckverlaufs lediglich ein konstanter Druck vorgegeben und der sich daraufhin einstellende stationäre Strom berechnet.

Bild 5.10 zeigt die Kennlinien für die 4 betrachteten Szenarien. Ihre analytische Beschreibung durch Potenzfunktionen ergibt dabei, daß die Kennlinien bei gleicher geschwindigkeitsbestimmender Kinetik qualitativ identisch sind, lediglich die Proportionalitätsfaktoren unterscheiden sich.

So gilt bei Diffusions- und Effusionsbegrenzung ein linearer Zusammenhang zwischen Sensorstrom und Sauerstoffpartialdruck:  $I_s \sim p(\text{O}_2)$ . (Das bedeutet, der Exponent der Potenzfunktion ist 1.) Die Beschreibung der Abhängigkeit des Sensorstromes vom Sauerstoffpartialdruck bei Elektronentransferbegrenzung mit einer Potenzfunktion ergibt folgenden Zusammenhang:  $I_s \sim p(\text{O}_2)^q$ ; mit  $q < \alpha(\text{ox})$ .

Generell gilt, daß die Kennlinien für Diffusions- und Effusionsbegrenzung über der für Elektronentransferbegrenzung liegen. Aus Bild 5.10 wird jedoch deutlich, daß sich die Kennlinien, wenn sie zu sehr tiefen Drücken verlängert werden, schneiden. Ist dieser Punkt erreicht, wird ein zuvor elektronentransferbegrenzter Sensor ebenfalls durch die Diffusion bzw. Effusion begrenzt, und es gilt für Drücke unterhalb des Schnittpunktes der lineare Zusammenhang zwischen Sensorstrom und Sauerstoffpartialdruck.



**Bild 5.10:** Strom-Druck-Kennlinie.

## 5.2 Adsorptions- / Desorptionsprozesse an den Elektroden

Wie in Kapitel 4.1.1 dargestellt, wurden neben Sensoren mit innenliegenden Elektroden auch Sensoren getestet, bei denen sowohl die Kathode als auch die Anode außen angeordnet waren (3. - 5. Konfiguration). Es existiert somit keine Diffusionsbarriere, die eine relativ große Konzentrationsdifferenz zwischen den beiden Arbeitselektroden verursacht und eine verzögerte Sensorreaktion auf Druckänderungen mit sich bringt.

Für die Betrachtung von Elektrodenkonfigurationen ohne Diffusionsbarriere muß näher auf den Reaktionsweg eingegangen werden, da hier nicht mehr nur die Geschwindigkeiten der Diffusion oder der Elektronentransferreaktion ausschlaggebend sind. Vielmehr werden nun die Adsorptions- und Desorptionsprozesse an den Elektroden wichtig. Wie in Kapitel 3.2.2 dargestellt, ist der maßgebliche Reaktionsweg des Sauerstoffs zur Dreiphasengrenze die Oberflächendiffusion (s. Bild 3.8 Reaktionswege a) und d)). Damit diese auftreten kann, muß zunächst der Sauerstoff adsorbiert werden. Folglich ist die Adsorptionsrate bzw. die Oberflächenbesetzung der Elektroden mit Sauerstoff die maßgebliche Größe.

Die Adsorptions- und Desorptionsvorgänge an den Elektroden der Sensoren wurden mittels eines gaskinetischen Ansatzes beschrieben, wobei vier Einzelprozesse berücksichtigt wurden:

- Nicht-dissoziative Adsorption
- Dissoziative Adsorption
- Thermische Desorption
- Stoßinduzierte Desorption

### 5.2.1 Nicht-dissoziative Adsorption

Bei der nicht-dissoziativen Adsorption wird davon ausgegangen, daß zur Adsorption eines Teilchens – dem Adsorptiv – lediglich ein freier Platz auf der Oberfläche – dem Adsorbens – vorhanden sein muß. Die folgende Herleitung ist daher sowohl für die Adsorption von atomarem Sauerstoff als auch von molekularem Sauerstoff gültig; dieser muß dann jedoch in der adsorbierten Phase – dem Adsorbat – ebenfalls molekular vorliegen (d.h., er wurde nicht-dissoziativ adsorbiert).

Aufgrund des Einsatzes der Sensoren im Hochvakuum können vereinfachende Annahmen getroffen werden. So kann man davon ausgehen, daß das Adsorbens nur eine monomolekulare Schicht bildet. Überdies ist die Besetzungsdichte der Oberfläche so gering, daß Wechselwirkungen zwischen den Teilchen des Adsorbens vernachlässigbar sind. Allgemein gilt für die Adsorptionsrate folgender Zusammenhang:

$\frac{dN_{ad}}{dt} \sim$  Zahl der auftreffenden Teilchen  $\dot{N}_{GP}$  · Wahrscheinlichkeit  $W_f$ , einen freien Platz zu treffen · Wahrscheinlichkeit  $W_E$ , daß die Teilchenenergie höher ist als die Adsorptionsenthalpie

$N_{ad}$  steht für die Zahl der besetzten Adsorptionsplätze.

Die Zahl der auftreffenden Teilchen ist über die Effusion gegeben und kann durch Gleichung (62) ausgedrückt werden [80, 81].

$$\frac{dN_{GP}}{dt} = \dot{N}_{GP} = \frac{p \cdot A_{El}}{\sqrt{2 \cdot p \cdot m \cdot k \cdot T_{GP}}} \quad (62)$$

Der Index  $GP$  bezeichnet die Gasphase,  $p$  ist der Partialdruck der betrachteten Spezies und  $A_{El}$  die Elektrodenfläche.

Die Wahrscheinlichkeit  $W_f$ , daß ein freier Platz getroffen wird, ist durch das Verhältnis von zwei Flächen gegeben. Die Fläche, die zum Einfangen von Teilchen aus der Gasphase zur Verfügung steht, muß dabei durch die Gesamtfläche der Elektrode dividiert werden. Die gesamte „Einfangfläche“ erhält man, wenn man die „Einfangfläche“  $A_E$  eines freien Adsorptionsplatzes mit der Anzahl der freien Plätze  $N_f$  multipliziert. Die Anzahl der freien Plätze erhält man wiederum, wenn man von der Gesamtzahl der vorhandenen Adsorptionsplätze  $N_{f0}$  die Zahl der bereits besetzten Plätze  $N_{ad}$  subtrahiert. Somit ist folgender Zusammenhang gültig:

$$W_f = \frac{A_E}{A_{El}} \cdot (N_{f0} - N_{ad}) = \frac{A_E}{A_{El}} \cdot N_{f0} \cdot \left(1 - \frac{N_{ad}}{N_{f0}}\right) \quad (63)$$

Die Wahrscheinlichkeit  $W_E$ , daß die Teilchenenergie höher ist als die zur Adsorption notwendige Energie  $E_{ad}$  (Adsorptionsenthalpie) ist für ein Gas, dessen Teilchengeschwindigkeiten einer Maxwellverteilung gehorchen, durch folgenden Zusammenhang gegeben [73, 80]:

$$W_E = \sqrt{\frac{E_{ad}}{p \cdot \mathfrak{R} \cdot T_{GP}}} \cdot e^{-\frac{E_{ad}}{\mathfrak{R} \cdot T_{GP}}} \quad (64)$$

Es muß beachtet werden, daß Gleichung (64) nur für  $E_{ad} > \hat{A} \cdot T$  gültig ist. Dies ist jedoch für eine Sensortemperatur von 650 °C sowohl für die Physisorption ( $E_{ad} \approx 21$  kJ/mol) als auch für die Chemisorption ( $E_{ad} \approx 293$  kJ/mol) von Sauerstoff an Platin gegeben [82].

Für Messungen im Weltraum muß Gleichung (64) modifiziert werden, da der Maxwell-Geschwindigkeitsverteilung die Eigengeschwindigkeit des Raumfahrzeuges überlagert ist, die im niederen Erdorbit knapp 8 km/s beträgt. Wird diese Geschwindigkeit in die kinetische



Teilchenenergie  $E_{kin}$  umgerechnet, und es gilt  $E_{kin} > E_{ad}$ , dann kann  $W_E$  durch folgende Näherung angegeben werden:

$$W_E = 1 - \sqrt{\frac{(E_{kin} - E_{ad})}{\mathbf{p} \cdot \mathfrak{R} \cdot T_{GP}}} \cdot e^{-\frac{(E_{kin} - E_{ad})}{\mathfrak{R} \cdot T_{GP}}} \quad (65)$$

Zusätzlich muß in Gleichung (62) der statische Druck  $p$  durch den Totaldruck  $p_t$  ersetzt werden:

$$p_t = p \cdot \left( 1 + \frac{w^2 \cdot M}{2 \cdot \mathfrak{R} \cdot T_{GP}} \right) \quad (66)$$

mit  $w$  die Eigengeschwindigkeit des Raumfahrzeuges und  $M$  die molare Masse der betrachteten Spezies. Da im Rahmen der Laborexperimente jedoch keine hochenergetischen Sauerstoffteilchen erzeugt werden konnten, wird im Folgenden Gleichung (64) verwendet. Aus den Gleichungen (62) - (64) ergibt sich somit für die Adsorptionsrate:

$$\frac{dN_{ad}}{dt} = \frac{s \cdot p \cdot A_E \cdot e^{-\frac{E_{ad}}{\mathfrak{R} \cdot T_{GP}}}}{\mathbf{p} \cdot T_{GP}} \cdot \sqrt{\frac{E_{ad}}{2 \cdot m \cdot \mathfrak{R} \cdot k}} \cdot N_{f0} \cdot \left( 1 - \frac{N_{ad}}{N_{f0}} \right) \quad (67)$$

Es wurde zusätzlich noch die Adsorptionswahrscheinlichkeit  $s$  eingeführt. Sie trägt der Tatsache Rechnung, daß selbst wenn ein Teilchen alle Voraussetzungen, um adsorbiert zu werden, erfüllt, es dennoch nicht mit 100 % Wahrscheinlichkeit adsorbiert wird. Dividiert man Gleichung (67) noch durch die Avogadrozahl und die Elektrodenoberfläche, erhält man die Änderungsgeschwindigkeit der Oberflächenkonzentration  $\mathbf{s}_{ad}$  des Adsorbats.

$$\frac{d\mathbf{s}_{ad}}{dt} = \frac{s \cdot A_E \cdot e^{-\frac{E_{ad}}{\mathfrak{R} \cdot T_{GP}}}}{\mathbf{p} \cdot T_{GP}} \cdot \underbrace{\sqrt{\frac{E_{ad}}{2 \cdot m \cdot \mathfrak{R} \cdot k}}}_{k_{ad}^*} \cdot \mathbf{s}_{f0} \cdot p \cdot \left( 1 - \frac{\mathbf{s}_{ad}}{\mathbf{s}_{f0}} \right) \quad (68)$$

wobei  $\mathbf{s}_{f0}$  die Oberflächenkonzentration der insgesamt vorhandenen Adsorptionsplätze bezeichnet, und alle konstanten Faktoren zu  $k_{ad}^*$  zusammengefaßt werden können [81 - 83].

## 5.2.2 Dissoziative Adsorption

Die dissoziative Adsorption tritt nur bei Molekülen auf. Es wird angenommen, daß ein  $O_2$ -Molekül während der Adsorption aufgespalten wird und zwei Plätze auf der Oberfläche besetzt. Folglich muß Gleichung (67) bzw. (68) mit 2 und mit der Wahrscheinlichkeit  $W_{FN}$ , daß ein freier Nachbarplatz getroffen wird, multipliziert werden.

Für die Herleitung der Wahrscheinlichkeit  $W_{FN}$  wird gemäß Bild 5.11 davon ausgegangen, daß der primäre Adsorptionsplatz  $N_{N0}$  direkte Nachbarplätze besitzt (in Bild 5.11 ist  $N_{N0} = 8$ ). Sind alle Nachbarplätze frei, gilt  $W_{FN} = 1$ . Sind alle besetzt, gilt  $W_{FN} = 0$ .

Jedem Adsorptionsplatz kann eine hypothetische Fläche  $A_{ad}$  zugeordnet werden (kleine Quadrate in Bild 5.11), woraus die Gesamtfläche der Nachbarplätze  $A_{N0}$  berechnet werden kann (gestrichelte Umrahmung in Bild 5.11):

$$A_{N0} = N_{N0} \cdot A_{ad} \quad (69)$$

Die Fläche  $A_{ad}$  erhält man durch die Division der Gesamtfläche  $A_{El}$  (Elektrodenfläche) durch die Gesamtzahl vorhandener Adsorptionsplätze  $N_{f0}$ :

$$A_{ad} = \frac{A_{El}}{N_{f0}} \quad (70)$$

$W_{FN}$  errechnet sich aus dem Verhältnis der freien Nachbarfläche  $A_{fN}$  zur gesamten Nachbarfläche  $A_{N0}$ :

$$W_{FN} = \frac{\text{Fläche der freien Nachbarplätze}}{\text{Fläche aller vorhandener Nachbarplätze}} = \frac{A_{fN}}{A_{N0}} = \frac{N_{fN} \cdot A_{ad}}{A_{N0}} \quad (71)$$

mit der Anzahl der freien Nachbarplätze

$$N_{fN} = N_{N0} - N_{bN} \quad (72)$$

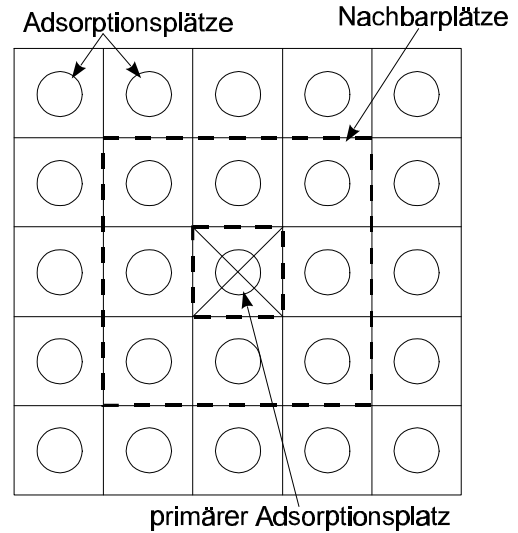
Für die Anzahl der besetzten Nachbarplätze  $N_{bN}$  gilt bei bekannter Gesamtzahl der besetzten Adsorptionsplätze  $N_{ad}$ :

$$N_{bN} = N_{N0} \cdot A_{ad} \cdot \frac{N_{ad}}{A_{El}} \quad (73)$$

Aus der Kombination der Gleichungen (69) - (73) ergibt sich somit [81 - 84]:

$$W_{FN} = 1 - \frac{N_{ad}}{N_{f0}} \quad (74)$$

Die Adsorptionsrate ergibt sich nun, indem Gleichung (67) mit 2 und  $W_{FN}$  multipliziert wird:



**Bild 5.11:** Angenommene Verteilung von Adsorptionsplätzen.

$$\frac{dN_{ad}}{dt} = 2 \cdot \frac{s \cdot p \cdot A_E \cdot e^{-\frac{E_{ad}}{\mathfrak{R} \cdot T_{GP}}}}{p \cdot T_{GP}} \cdot \sqrt{\frac{E_{ad}}{2 \cdot m \cdot \mathfrak{R} \cdot k}} \cdot N_{f0} \cdot \left(1 - \frac{N_{ad}}{N_{f0}}\right)^2 \quad (75)$$

Die Gleichung kann ebenfalls in Abhängigkeit von der Oberflächenkonzentration  $s_{ad}$  dargestellt werden:

$$\frac{ds_{ad}}{dt} = 2 \cdot \underbrace{\frac{s \cdot A_E \cdot e^{-\frac{E_{ad}}{\mathfrak{R} \cdot T_{GP}}}}{p \cdot T_{GP}} \cdot \sqrt{\frac{E_{ad}}{2 \cdot m \cdot \mathfrak{R} \cdot k}} \cdot s_{f0} \cdot p}_{k_{ad}} \cdot \left(1 - \frac{s_{ad}}{s_{f0}}\right)^2 \quad (76)$$

### 5.2.3 Thermische Desorption

Adsorbierte Teilchen können die Oberfläche wieder verlassen, wenn ihnen genügend Energie zugeführt wird. Dies kann unter anderem durch Gitterschwingungen des Adsorbens (thermische Desorption) und durch Stöße von freien Gasteilchen (stoßinduzierte Desorption, s. Kapitel 5.2.4) geschehen.

Bei der thermischen Desorption ist die Desorptionsrate proportional zur Oberflächenkonzentration (je mehr adsorbiert ist, desto mehr kann auch wieder desorbieren). Weiterhin ist die Temperatur des Adsorbens  $T_{AB}$  geschwindigkeitsbestimmend, da von ihr abhängt, wie sehr das Festkörpergitter schwingt und wie groß die Wahrscheinlichkeit ist, daß eine ausreichend große Energie auf ein adsorbiertes Teilchen übergeht. Dieser Zusammenhang kann mittels des Arrhenius-Ansatzes ausgedrückt werden [82, 84]:

$$-\frac{ds_{ad}}{dt} = \underbrace{A \cdot e^{-\frac{E_{des}}{\mathfrak{R} \cdot T_{AB}}}}_{k_{th}} \cdot s_{ad} \quad (77)$$

$A$  ist eine Konstante und  $E_{des}$  die Aktivierungsenergie für die Desorption. Das Minuszeichen muß eingeführt werden, da durch die Desorption die Oberflächenkonzentration abnimmt.

### 5.2.4 Stoßinduzierte Desorption

Wie in Kapitel 5.2.3 schon angedeutet, kann einem adsorbierten Teilchen die nötige Desorptionsenergie  $E_{des}$  auch über einen Stoß mit einem energiereichen Gasteilchen zugeführt werden. Diese Art der Desorption wird als stoßinduzierte Desorption (engl. „Particle Impact Desorption“, PID) bezeichnet. Ähnlich wie bei der Adsorption gilt für die Desorptionsrate aufgrund von Stößen:

$$-\frac{dN_{ad}}{dt} \sim \text{Zahl der auftreffenden Teilchen } \dot{N}_{GP} \cdot \text{Wahrscheinlichkeit } W_{tr}, \text{ ein adsorbiertes Teilchen zu treffen} \cdot \text{Wahrscheinlichkeit } W_E, \text{ daß die Teilchenenergie höher ist als die Desorptionsenergie}$$

Die Zahl der auftreffenden Teilchen  $\dot{N}_{GP}$  ist durch Gleichung (62) gegeben.  $W_{tr}$  kann gemäß der Argumentation für die Herleitung von  $W_f$  in Kapitel 5.2.1 gefunden werden. Es muß lediglich anstatt der freien Fläche die besetzte Fläche zur Gesamtfläche in Bezug gesetzt werden. Damit ergibt sich (vgl. Gleichung (63)):

$$W_{tr} = \frac{A_E}{A_{El}} \cdot N_{ad} \quad (78)$$

Die Wahrscheinlichkeit  $W_E$ , daß die Energie des auftreffenden Teilchens größer ist als die Desorptionsenergie ist durch Gleichung (64) gegeben, wobei  $E_{ad}$  durch  $E_{des}$  ersetzt werden muß.

$$W_E = \sqrt{\frac{E_{des}}{\mathbf{p} \cdot \mathfrak{R} \cdot T_{GP}}} \cdot e^{-\frac{E_{des}}{\mathfrak{R} \cdot T_{GP}}} \quad (79)$$

Durch die Kombination mit den Gleichungen (62) und (78) ergibt sich die Desorptionsrate infolge von Stößen mit Gasteilchen:

$$-\frac{dN_{ad}}{dt} = \frac{s' \cdot p_{ges} \cdot A_E \cdot e^{-\frac{E_{des}}{\mathfrak{R} \cdot T_{GP}}}}{\mathbf{p} \cdot T_{GP}} \cdot \sqrt{\frac{E_{des}}{2 \cdot \bar{m} \cdot \mathfrak{R} \cdot k}} \cdot N_{ad} \quad (80)$$

bzw.

$$-\frac{d\mathbf{s}_{ad}}{dt} = \underbrace{\frac{s' \cdot A_E \cdot e^{-\frac{E_{des}}{\mathfrak{R} \cdot T_{GP}}}}{\mathbf{p} \cdot T_{GP}}}_{k_{PID}} \cdot \sqrt{\frac{E_{des}}{2 \cdot \bar{m} \cdot \mathfrak{R} \cdot k}} \cdot p_{ges} \cdot \mathbf{s}_{ad} \quad (81)$$

Es muß beachtet werden, daß zu der stoßinduzierten Desorption jede Teilchenart beiträgt, so daß hier nicht der Sauerstoffpartialdruck und die Masse eines Sauerstoffteilchens sondern der Gesamtdruck  $p_{ges}$  und die mittlere Teilchenmasse  $\bar{m}$  eingesetzt werden müssen.  $s'$  steht ähnlich wie bei der Adsorption dafür, daß selbst wenn alle Bedingungen erfüllt sind, es nicht immer zu einer Desorptionsreaktion kommt.

## 5.2.5 Zeitliche Änderung der Oberflächenkonzentration

Durch die Superposition der verschiedenen Adsorptions- / Desorptionsmechanismen kann nun die Differentialgleichung für die Oberflächenkonzentration  $\mathbf{s}_{ad}$  aufgestellt werden. Die Summe der Gleichungen (77), (81) und (68) bzw. (76) ergeben für die nicht-dissoziative Adsorption:

$$\frac{d\mathbf{s}_{ad}}{dt} = k_{ad}^* \cdot p \cdot \left(1 - \frac{\mathbf{s}_{ad}}{\mathbf{s}_{f0}}\right) - k_{th} \cdot \mathbf{s}_{ad} - k_{PID} \cdot p_{ges} \cdot \mathbf{s}_{ad} \quad (82)$$

und für die dissoziative Adsorption:

$$\frac{d\mathbf{s}_{ad}}{dt} = k_{ad} \cdot p \cdot \left(1 - \frac{\mathbf{s}_{ad}}{\mathbf{s}_{f0}}\right)^2 - k_{th} \cdot \mathbf{s}_{ad} - k_{PID} \cdot p_{ges} \cdot \mathbf{s}_{ad} \quad (83)$$

Mit diesen Gleichungen ist es in Kombination mit den in Kapitel 3.3 gegebenen Zusammenhängen möglich, die transiente Reaktion des Sensorstromes auf Druckänderungen zu simulieren, wenn keine Diffusionsbarriere vorhanden ist. Da hierbei jedoch der Druck und die Oberflächenkonzentration zeitabhängig sind, können die Gleichungen (82) bzw. (83) in der Regel nicht analytisch gelöst werden. Wird dagegen als Sonderfall ein konstanter Druck angenommen, sind die Gleichungen analytisch lösbar. Für nicht-dissoziative Adsorption ergibt sich die zeitliche Abhängigkeit der Oberflächenkonzentration wie folgt:

$$\mathbf{s}_{ad}(t) = \frac{k_{ad}^* \cdot p \cdot \mathbf{s}_{f0}}{k_{ad}^* \cdot p + \mathbf{s}_{f0} \cdot (k_{th} + k_{PID} \cdot p_{ges})} \cdot \left(1 - e^{-\left(\frac{k_{ad}^* \cdot p}{\mathbf{s}_{f0}} + k_{th} + k_{PID} \cdot p_{ges}\right)t}\right) \quad (84)$$

Für dissoziative Adsorption gilt:

$$\mathbf{s}_{ad}(t) = \frac{k'}{W} + \frac{\sqrt{-D}}{W} \cdot \frac{1 + Q \cdot e^{\sqrt{-D} \cdot t}}{1 - Q \cdot e^{\sqrt{-D} \cdot t}}$$

mit  $Q = \frac{-k' - \sqrt{-D}}{-k' + \sqrt{-D}}$ ;  $D = \frac{4 \cdot k''^2}{\mathbf{s}_{f0}^2} - k'^2$ ;  $W = \frac{2 \cdot k''}{\mathbf{s}_{f0}^2}$  (85)

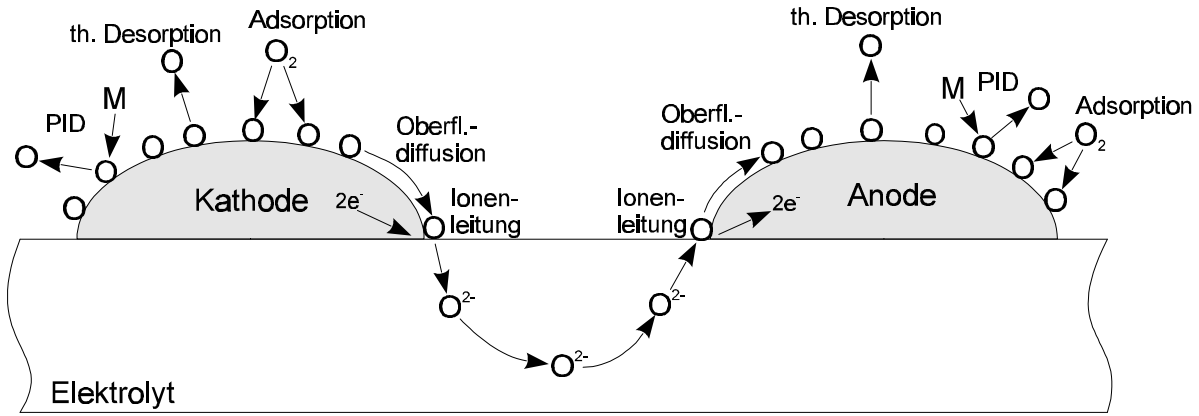
$$k' = \frac{2 \cdot k_{ad} \cdot p}{\mathbf{s}_{f0}} + k_{th} + k_{PID} \cdot p_{ges}; \quad k'' = k_{ad} \cdot p$$

Im Folgenden wird ausschließlich die dissoziative Adsorption betrachtet. Der Grund hierfür ist, daß der Großteil der Messungen mit molekularem Sauerstoff durchgeführt wurde, für den das Auftreten der nicht-dissoziativen Adsorption bei den notwendigen Sensortemperaturen ausgeschlossen werden kann (s. Kapitel 3.2.2).

### 5.3 Transiente Sensorreaktion ohne Diffusionsbarriere

Die ablaufenden Reaktionsschritte für einen Sensor ohne Diffusionsbarriere sind in Bild 5.12 schematisch dargestellt.

Die Änderung der Oberflächenkonzentration an der Kathode setzt sich zusammen aus dem Netto-Stofftransport aus der Gasphase und dem Abtransport des Sauerstoffs durch den Elektrolyt. Somit ergibt sich für ihre zeitliche Änderung unter der Annahme dissoziativer Adsorption für die Kathode:



**Bild 5.12:** Teilchenströme bei einem Sensor ohne Diffusionsbarriere.

$$\frac{ds_{ad,c}}{dt} = k_{ad} \cdot p \cdot \left(1 - \frac{s_{ad,c}}{s_{f0}}\right)^2 - k_{th} \cdot s_{ad,c} - k_{PID} \cdot p_{ges} \cdot s_{ad,c} - \frac{I_s}{2 \cdot e^- \cdot N_A \cdot A_{El}} \quad (86)$$

Bei der Anode muß lediglich der Teilchenstrom aufgrund der Ionenleitung addiert anstatt subtrahiert werden:

$$\frac{ds_{ad,a}}{dt} = k_{ad} \cdot p \cdot \left(1 - \frac{s_{ad,a}}{s_{f0}}\right)^2 - k_{th} \cdot s_{ad,a} - k_{PID} \cdot p_{ges} \cdot s_{ad,a} + \frac{I_s}{2 \cdot e^- \cdot N_A \cdot A_{El}} \quad (87)$$

Zur numerischen Berechnung der Oberflächenkonzentrationen wurde wiederum das Explizite-Finite-Differenz Verfahren eingesetzt (wobei nach jedem Zeitschritt zusätzlich  $I_s$  bestimmt werden mußte). Die diskretisierte Gleichung für die Oberflächenkonzentrationen lautet:

$$s_{ad,x}(t + Dt) = s_{ad,x}(t) + \left( k_{ad} \cdot p \cdot \left(1 - \frac{s_{ad,x}(t)}{s_{f0}}\right)^2 - k_{th} \cdot s_{ad,x}(t) - k_{PID} \cdot p_{ges} \cdot s_{ad,x}(t) \mp \frac{I_s(t)}{2 \cdot e^- \cdot N_A \cdot A_{El}} \right) \cdot Dt \quad (88)$$

Die Gleichung gilt für die Kathode, wenn das Minuszeichen verwendet wird, wobei der Index x durch c ersetzt werden muß. Entsprechend gilt sie für die Anode, wenn das Pluszeichen eingesetzt und x durch a ersetzt wird.

Für die Simulation der Sensorreaktion ohne Diffusionsbarriere wurden zwei Szenarien berücksichtigt:

1. Adsorption geschwindigkeitsbestimmend
2. Elektronentransferreaktion geschwindigkeitsbestimmend

### 5.3.1 Diskretisierung für die einzelnen Szenarien

#### *Szenario 1: Adsorption geschwindigkeitsbestimmend*

Bei diesem Szenario ist ähnlich wie bei der Diffusionsbegrenzung der Stofftransport zur Kathode begrenzt. Der maximal mögliche Stofftransport wird in diesem Fall jedoch durch die Adsorptionsgeschwindigkeit bestimmt, d.h., es steht maximal der adsorbierte Sauerstoff für die Ionenleitung zur Verfügung. Die Adsorptionsrate ist durch Gleichung (76) gegeben, woraus sich der limitierende Strom  $I_L$  ergibt:

$$I_L = 2 \cdot A_{EL} \cdot e^- \cdot N_A \cdot k_{ad} \cdot p \cdot \left( 1 - \frac{s_{ad,c}}{s_{f0}} \right)^2 \quad (89)$$

Durch die Multiplikation mit 2 wird berücksichtigt, daß ein adsorbiertes Sauerstoffatom zwei Elektronen aufnimmt. Der Sensorstrom  $I_s$  für das 1. Szenario ist somit durch folgenden Zusammenhang gegeben:

$$I_s = I_L \cdot \left( 1 - e^{-\frac{2 \cdot F}{\mathfrak{R} \cdot T} \left( U_s - \frac{\mathfrak{R} \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \frac{s_{ad,a}}{s_{ad,c}} \right)} \right) \quad (90)$$

Mit dieser Gleichung wird, wie im vorigen Kapitel dargestellt, nach jedem Zeitschritt der aktuelle Sensorstrom berechnet, der dann wiederum in Gleichung (88) für den nachfolgenden Zeitschritt Eingang findet.

#### *Szenario 2: Elektronentransferreaktion geschwindigkeitsbestimmend*

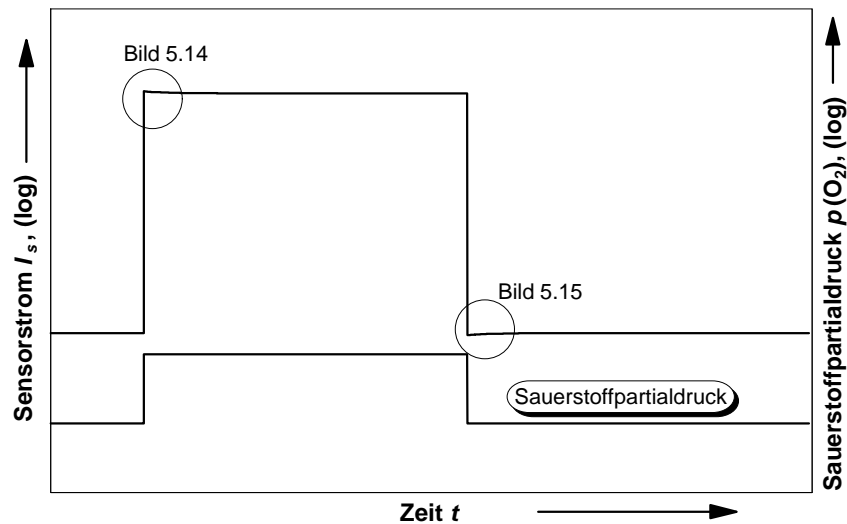
Bei diesem Szenario ist die Elektronentransferreaktion an der Dreiphasengrenze geschwindigkeitsbestimmend. Daraus folgt, daß der Sensorstrom  $I_s$  durch Gleichung (30) gegeben ist. Die Vorgehensweise bei der numerischen Lösung unterscheidet sich nicht von der in Szenario 1.

### 5.3.2 Numerische Lösungen bei Druckänderung

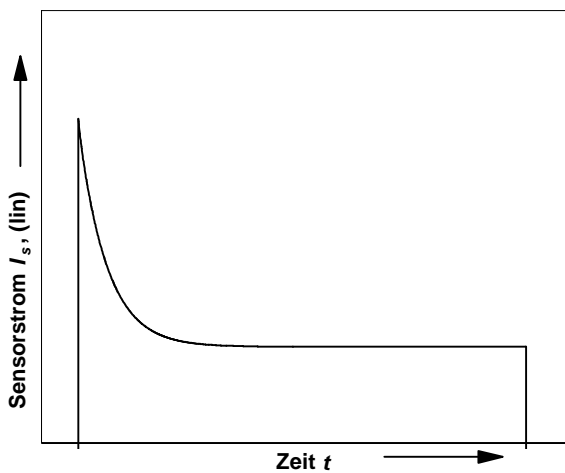
#### *Szenario 1: Adsorption geschwindigkeitsbestimmend*

Bild 5.13 zeigt die Reaktion des Sensorstromes auf einen positiven und negativen Drucksprung. Es wird deutlich, daß der Strom initial minimal überschwingt und sich dann dem Endwert nähert.

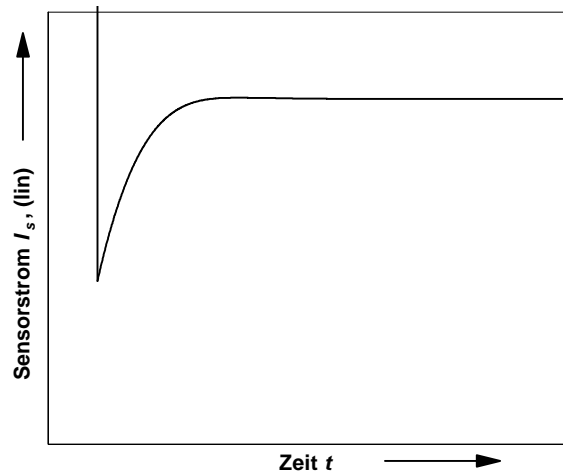
In den Bildern 5.14 und 5.15 sind die Bereiche des Überschwingens vergrößert dargestellt. Durch die lineare Skalierung der Ordinate wird der Stromverlauf sehr deutlich. Dennoch überschreitet bzw. unterschreitet dieser den Endwert nur um maximal ca. 2 %, so daß dieses Verhalten vernachlässigbar ist.



**Bild 5.13:** Stromverlauf bei Begrenzung durch Adsorptionsrate.



**Bild 5.14:** Überschwingen des Sensorstromes bei Druckerhöhung.



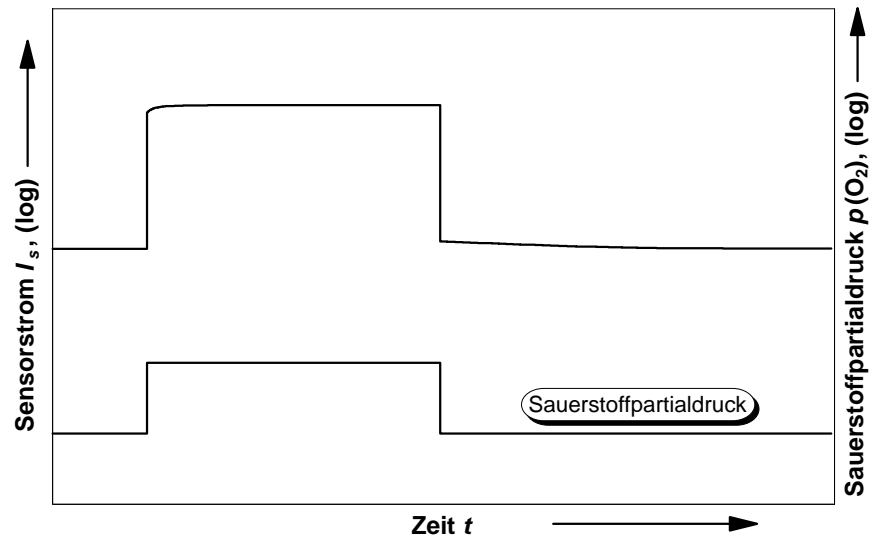
**Bild 5.15:** Überschwingen des Sensorstromes bei Druckreduzierung.

### *Szenario 2: Elektronentransferreaktion geschwindigkeitsbestimmend*

Bild 5.16 zeigt den Stromverlauf bei Elektronentransferbegrenzung. Es wird deutlich, daß in diesem Fall kein Überschwingen zu beobachten ist. Jedoch nähert sich der Strom seinem Endwert langsamer als in Szenario 1. Diese Annäherung kann je nach Druckbereich bis zu mehreren Stunden in Anspruch nehmen. Die Simulation gibt somit einen Hinweis darauf, daß nach einer Druckänderung eine langsame Drift des Stromes auftreten kann, wenn die Elektronentransferreaktion geschwindigkeitsbestimmend ist.

Das Verhalten gemäß Bild 5.16 ist jedoch nur bei Drücken oberhalb einer bestimmten Grenze gegeben. Die Simulationen zeigten nämlich, daß der Stromverlauf eines Sensors bei tiefen Drücken und Elektronentransferbegrenzung nicht von einem effusions- oder adsorptionsbegrenzten Sensor zu unterscheiden ist (s. Kapitel 5.3.3). Das bedeutet, daß in diesem Druckbereich die Geschwindigkeit der Elektronentransferreaktion ebenfalls direkt proportional zum Umgebungsdruck ist.



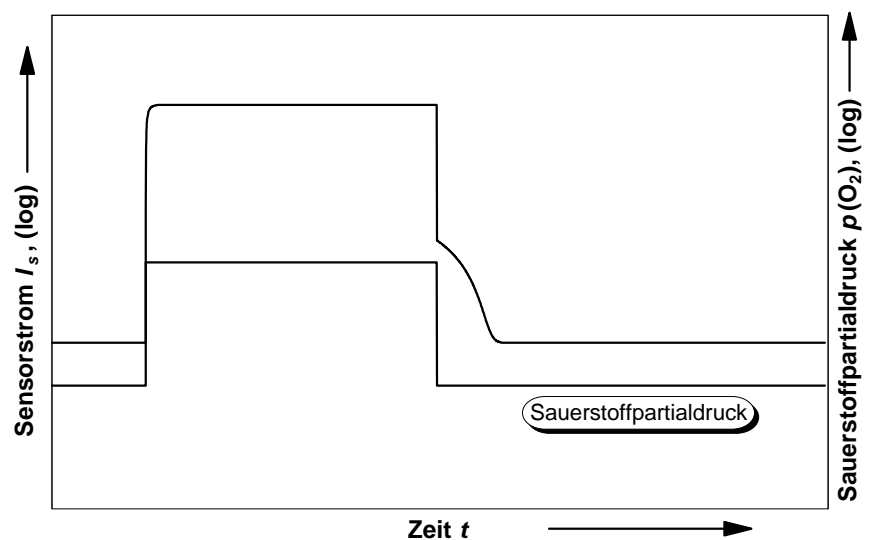


**Bild 5.16:** Stromverlauf bei reiner Elektronentransferbegrenzung.

Ein besonderer Stromverlauf wurde innerhalb des Übergangsbereiches gefunden, in dem die Kinetik der Elektronentransferreaktion in die der Effusions- oder Adsorptionsbegrenzung übergeht. Bild 5.17 zeigt den Sensorstrom bei Druckänderungen innerhalb dieses Übergangsbereichs.

Während bei einer Druckerhöhung keine qualitativen Unterschiede im Vergleich zu Bild 5.16 zu sehen sind, wird bei einer Druckreduzierung der initial steile Stromabfall nach einer gewissen Höhe abrupt verlangsamt, nähert sich dann jedoch dem Endwert schneller als bei reiner Elektronentransferbegrenzung.

Verglichen mit dem Stromverlauf bei vorhandener Diffusionsbarriere kann generell gesagt werden, daß ein Sensor ohne Diffusionsbarriere direkter auf Druckänderungen reagiert. (Die in diesem Kapitel behandelten Desorptions- und Adsorptionsprozesse treten auch bei den Sensoren mit Diffusionsbarriere auf, ihre Auswirkungen sind dort jedoch vernachlässigbar.)



**Bild 5.17:** Stromverlauf im Übergangsbereich.

### 5.3.3 Strom-Druck-Kennlinie

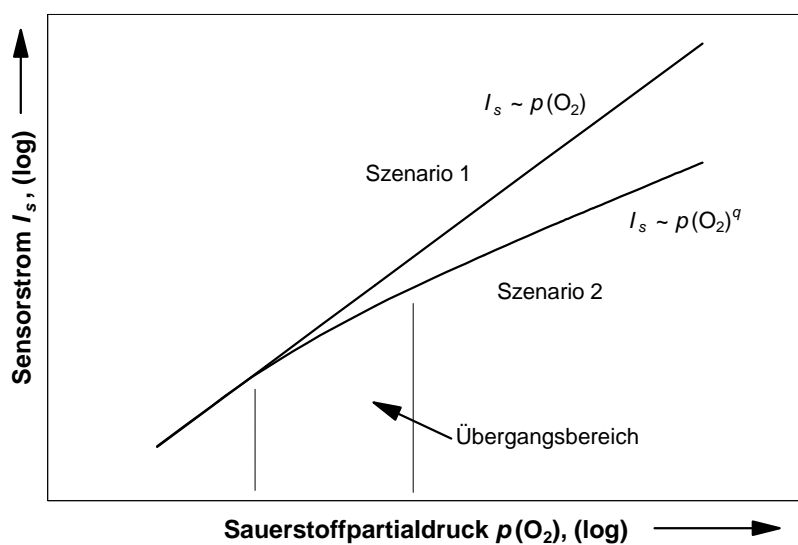
Wie für die Szenarien mit Diffusionsbarriere (s. Kapitel 5.1.4) konnte auch die Strom-Druck-Kennlinie für Sensoren ohne Diffusionsbarriere simuliert werden.

Bild 5.18 zeigt die Kennlinien für Adsorptionsbegrenzung (Szenario 1) und für Elektronentransferbegrenzung (Szenario 2). Es wird deutlich, daß die Kennlinie für Szenario 1 eine über den kompletten Druckbereich konstante Steigung aufweist. Bei der Beschreibung der Geraden mittels einer Potenzfunktion ergab eine Analyse für den Wert des Exponenten ca. 1. Somit ist in diesem Fall ein linearer Zusammenhang zwischen Strom und Druck gegeben.

Die Kennlinie für die Elektronentransferbegrenzung ist bei hohen Drücken in der log-log-Darstellung zunächst eine Gerade mit einer kleineren Steigung als die Kennlinie des 1. Szenarios. Sie geht dann jedoch mit abnehmendem Druck asymptotisch in die steilere Kennlinie über.

Wie bereits im vorigen Kapitel dargestellt, zeigt Bild 5.18 deutlich, daß bei Elektronentransferbegrenzung das Sensorverhalten für kleine Drücke in das Verhalten eines stofftransportbegrenzten Sensors übergeht. Hier wird auch deutlich, daß der Übergangsbereich, in dem der besondere Stromverlauf auftritt (s. Bild 5.17) relativ klein ist, und es somit zu erwarten ist, daß dieses Verhalten in der Realität nicht immer beobachtet werden kann.

Bei einer Näherung der Strom-Druck-Kennlinie für Szenario 2 bei Drücken oberhalb des Übergangsbereichs durch eine Potenzfunktion ergab sich für den Zusammenhang zwischen Strom und Druck:  $I_s \sim p(\text{O}_2)^q$ ; mit  $q < a(\text{ox})$ .



**Bild 5.18:** Strom-Druck-Kennlinie für Szenario 1 und 2.

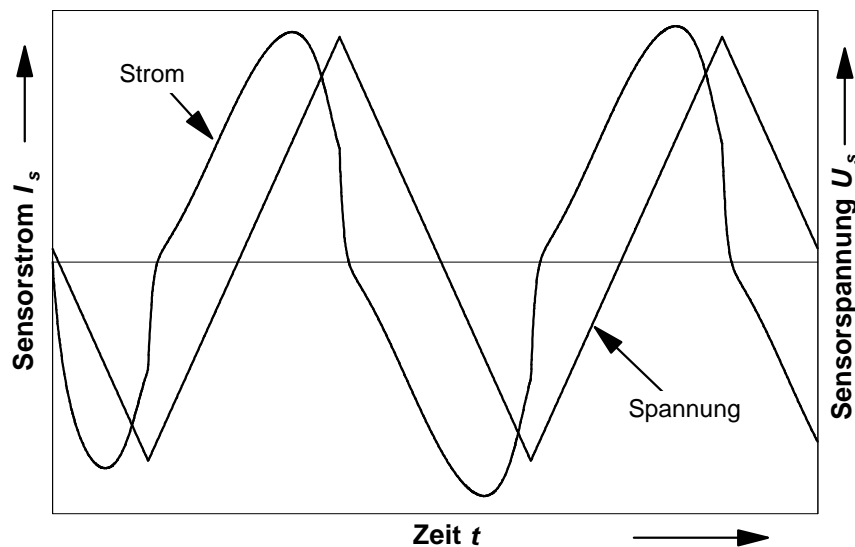
### 5.3.4 Numerische Lösung bei Spannungsänderung

Neben der Simulation der Sensorreaktion auf eine Druckänderung besteht auch die Möglichkeit, den Druck konstant zu halten und die Sensorspannung zu verändern. Wird die Spannung dabei zyklisch zwischen einem Minimal- und einem Maximalwert variiert (s. Bild 5.19), spricht man von Zyklischer Voltammetrie (engl. Cyclic Voltammetry, CV) (s. Kapitel 6.2.4 [79]).

Es muß allerdings beachtet werden, daß je nach Höhe der angelegten Sensorspannung unterschiedliche Reaktionsschritte geschwindigkeitsbestimmend sind. Da jedoch nicht bekannt war, bei welchen Spannungen welche Reaktion am langsamsten abläuft, war es schwierig, eine Gesetzmäßigkeit für den Sensorstrom  $I_s$  zu finden. Mehrere Testsimulationen mit unterschiedlichen Ansätzen zeigten zudem, daß nur mit der Annahme eines konstanten Grenzstromes numerisch stabile Ergebnisse erzielbar waren. Somit war eine Simulation mit variablen Sensorspannungen nur für Szenario 1 unter der Annahme eines konstanten Grenzstromes möglich. Für die numerische Lösung mußte zusätzlich noch eine Fallunterscheidung für die Berechnung des Sensorstromes  $I_s$  eingeführt werden, da die angelegte Sensorspannung nun auch negative Werte annehmen konnte. Gleichung (90) wurde dabei durch folgende Beziehungen ersetzt:

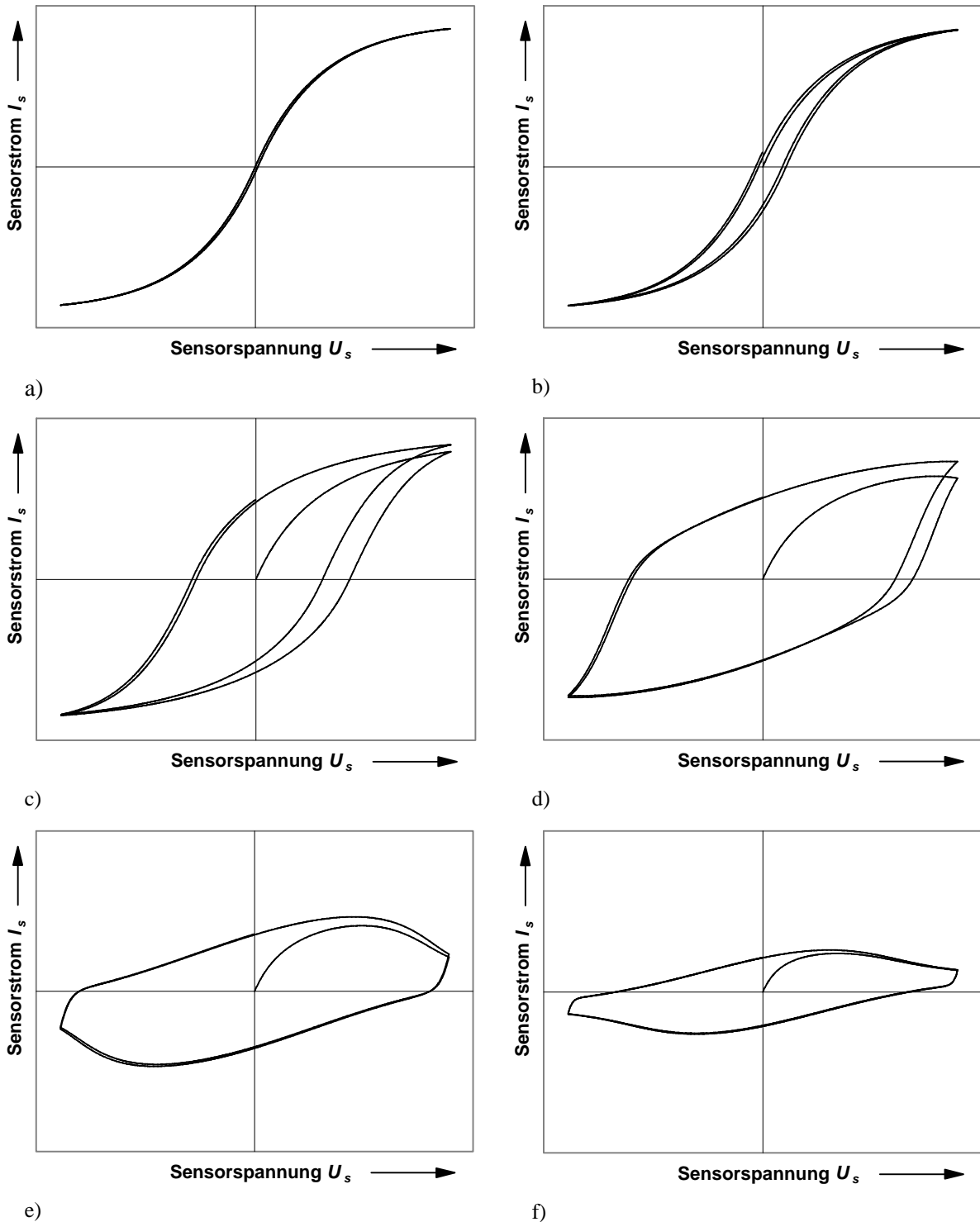
$$I_s = I_L \cdot \left( 1 - e^{-\frac{2 \cdot F}{\mathfrak{R} \cdot T} \left| U_s - \frac{\mathfrak{R} \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \frac{s_{ad,a}}{s_{ad,c}} \right|} \right) \quad \text{für } U_s - \frac{\mathfrak{R} \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \frac{s_{ad,a}}{s_{ad,c}} \geq 0$$

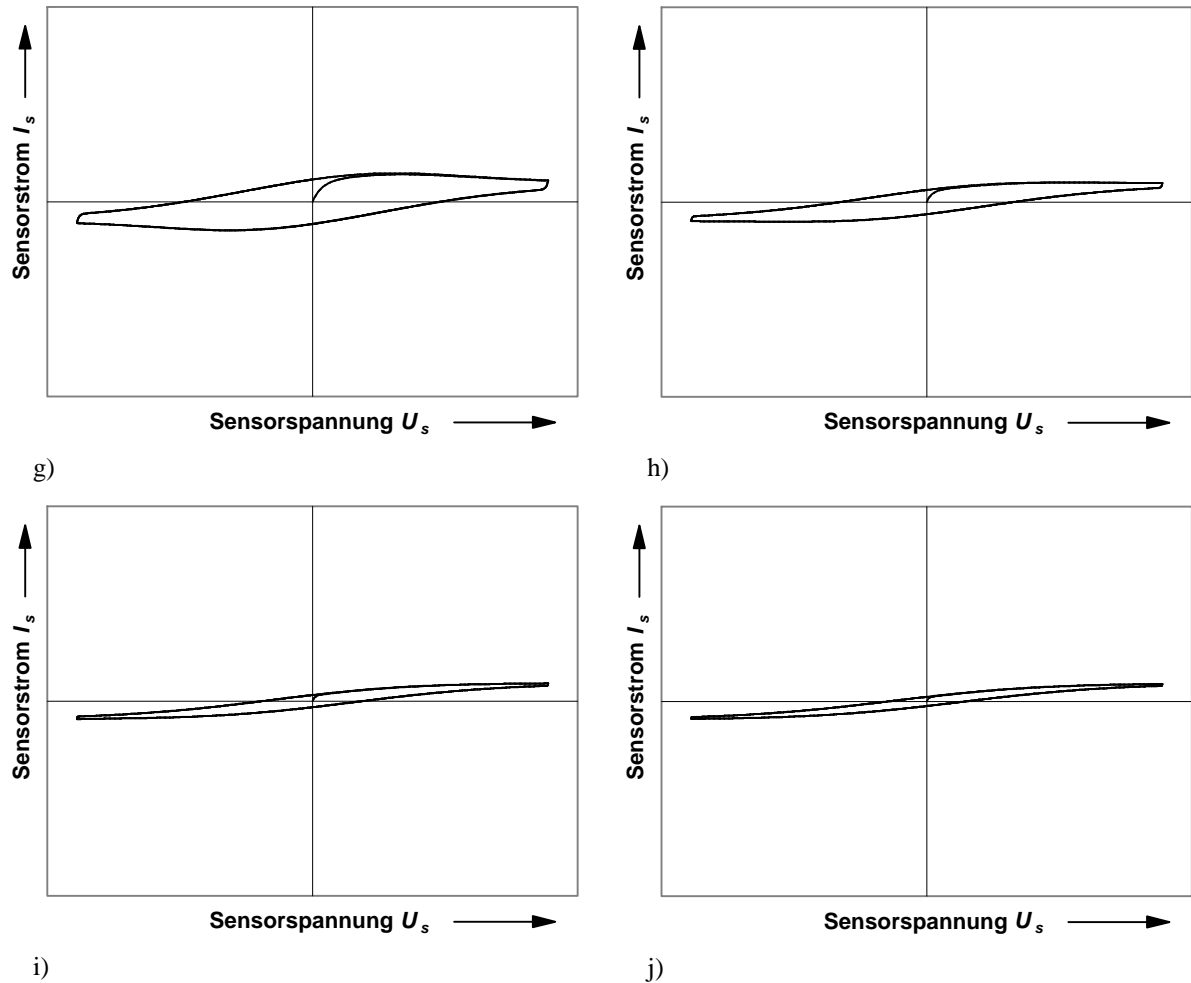
$$I_s = -I_L \cdot \left( 1 - e^{-\frac{2 \cdot F}{\mathfrak{R} \cdot T} \left| U_s - \frac{\mathfrak{R} \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \frac{s_{ad,a}}{s_{ad,c}} \right|} \right) \quad \text{für } U_s - \frac{\mathfrak{R} \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \frac{s_{ad,a}}{s_{ad,c}} \leq 0$$
(91)



**Bild 5.19:** Zeitlicher Verlauf des Sensorstromes und der Sensorspannung.

Bild 5.19 zeigt exemplarisch den zeitlichen Verlauf der Sensorspannung und des Sensorstromes. Es ist zu sehen, daß die Maxima der Sensorspannung und des Sensorstromes nicht gleichzeitig, sondern nacheinander auftreten, wobei der Strom vor der Spannung das Maximum erreicht. Dies ist dadurch zu erklären, daß nach einem Nulldurchgang die Anode zur Kathode wird und umgekehrt. Das bedeutet, daß nun an der Kathode viel Sauerstoff adsorbiert ist, der durch den Elektrolyten geleitet werden kann. Mit der Zeit wird dieser adsorbierte Sauerstoff jedoch abgebaut, und der Strom fängt an zu sinken, obwohl die Spannung weiter steigt.





**Bild 5.20:** Serie von CV-Diagrammen mit abnehmender Änderungsrate der Sensorspannung  $dU_s/dt$ .

Üblicherweise wird bei der zyklischen Voltammetrie der Strom über der Spannung aufgetragen (s. Kapitel 6.2.4). Bild 5.20 zeigt eine Serie von qualitativen Verläufen des Sensorstromes für abnehmende Änderungsraten  $dU_s/dt$ .

In Bild 5.20 a) und b) ist zu sehen, daß bei schneller Änderung der Sensorspannung nur eine sehr geringe Hysterese auftritt. Bei hohen Änderungsraten sind die Elektroden jeweils nur sehr kurz in einer Richtung polarisiert. Somit ändern sich die Oberflächenkonzentrationen kaum, und der Strom hängt hauptsächlich von der Kinetik des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes ab.

Wird die Änderungsrate verringert, sind die einzelnen Elektroden immer länger in eine Richtung polarisiert, und die Oberflächenkonzentrationen der Elektroden beginnen sich deutlich zu unterscheiden. Dies führt zu einer weiteren Zunahme der Hysterese (s. Bild 5.20 c)).

Im Folgenden kann man beobachten (s. Bild 5.20 d)), daß der Sensorstrom nach Erreichen der maximalen bzw. minimalen Spannung sehr schnell abfällt bzw. ansteigt und sein Vorzeichen wechselt. Der Strom fließt somit entgegen der angelegten Spannung. Begründet ist dieses Verhalten durch die Tatsache, daß die Elektroden immer länger in eine Richtung polarisiert

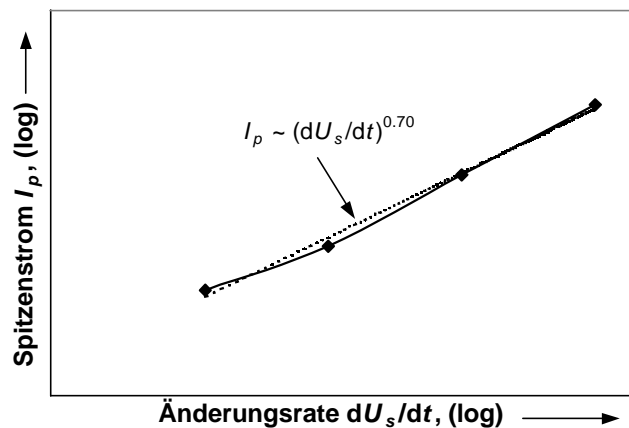
sind, so daß sich die Oberflächenkonzentrationen zwischen der momentanen Anode und Kathode sehr stark unterscheiden. Dies hat zur Folge, daß die dadurch aufgebaute Nernstsche Spannung nahezu den Betrag der angelegten Spannung, jedoch dieser entgegengesetzt, erreicht. Wird nun am Umkehrpunkt der Betrag der Sensorspannung wieder reduziert, überwiegt die Nernstsche Spannung, so daß die effektive Spannung am Sensor entgegengesetzt der angelegten Sensorspannung gerichtet ist und somit eine Umkehr des Stromflusses bewirkt (s. Kapitel 3.3.2).

Bei weiterer Reduktion der Änderungsrate ist zu sehen (s. Bild 5.20 e) – g)), daß der Sensorstrom sein Maximum vor der maximalen Spannung erreicht. Wie schon weiter oben angedeutet, rührt dies von dem überschüssigen Sauerstoff her, der sich während der entgegengesetzten Polarisation auf der momentanen Kathode angesammelt hat. Solange dieser Überschuß vorhanden ist, liegt der Sensorstrom über dem Wert, den ein Sensor ohne vorherige Umpolung hätte. Ändert sich die Sensorspannung sehr langsam, ist dieser Überschuß jedoch bereits abgebaut, bevor die Spannung ihr Maximum erreicht. Somit sinkt der Strom, obwohl die Spannung weiter ansteigt.

Wird die Änderungsrate weiter reduziert, nimmt das durch den Sauerstoffüberschuß hervorgerufene Maximum wieder ab und ist letztendlich nicht mehr vorhanden (s. Bild 5.20 h) – j)). In diesem Fall ändert sich die Spannung so langsam, daß der überschüssige Sauerstoff bereits bei sehr niedrigen Spannungen abgebaut wird. Diese Spannungen sind jedoch so klein, daß sich kein nennenswertes Maximum mehr ausbilden kann.

Eine weitere Reduktion der Änderungsrate hat zur Folge (nicht mehr dargestellt), daß sich der Sensorstrom mehr und mehr dem entsprechenden Gleichgewichtswert der jeweiligen Spannung nähert. Letztendlich verschwindet die Hysterese wieder vollständig, und man erhält eine Gleichgewichtskennlinie, die jeder Spannung einen Strom zuordnet. Dies entspricht dann der statischen  $U_s$ - $I_s$ -Kennlinie (Voltamogramm) des Sensors und nicht mehr der dynamischen CV-Kennlinie (s. Kapitel 6.2).

Die Höhe der Maxima (Spitzenstrom  $I_p$ ) in den Bildern 5.20 e) - h) hängt charakteristisch von der Änderungsgeschwindigkeit der Spannung ab. Der Zusammenhang zwischen Änderungsrate und Spitzenstrom ist spezifisch für die auftretenden Reaktionsmechanismen. Bei reiner Diffusionsbegrenzung ergibt sich z.B.  $I_p \sim (dU_s/dt)^{0.5}$  [78, 79, 85]. Bild 5.21 zeigt diese Abhängigkeit für den Spitzenstrom  $I_p$  der Bilder 5.20 e) - h). Es wird



**Bild 5.21:** Abhängigkeit des Spitzenstromes  $I_p$  von der Änderungsrate  $dU_s/dt$ .

deutlich, daß in diesem Fall keine einfache Gesetzmäßigkeit für den Zusammenhang gegeben ist. Der Verlauf kann jedoch durch eine Potenzfunktion genähert werden, wobei die Steigung der Geraden bei doppelt logarithmischer Darstellung durch den Exponenten mit 0.70 gegeben ist.

## 5.4 Äquivalenter Stromkreis

Neben einer Gleichspannung oder einer sich langsam ändernden Spannung, kann an einen Sensor auch eine Wechselfspannung mit unterschiedlicher Frequenz angelegt werden (s. Kapitel 6.2.2). Bei einer angelegten Gleichspannung tragen alle elektrochemischen Teilprozesse (s. Kapitel 3.3) zur Gesamtüberspannung bei. Sie werden damit im Stromkreis zusätzlich zum Elektrolytwiderstand als ohmsche Widerstände sichtbar. Handelt es sich bei dem fließenden Strom um einen Wechselstrom, ist zwischen den ohmschen Widerständen und den Wechselstromwiderständen zu unterscheiden. Nur erstere hängen nicht von der Frequenz ab. In allen anderen Fällen liegen frequenzabhängige Widerstände, sogenannte Impedanzen, vor.

Diese Frequenzabhängigkeit ist jedoch für jeden elektrochemischen Teilschritt unterschiedlich. Die Summe aller elektrochemischen Impedanzen ergibt eine Gesamtimpedanz, die je nach Art der beteiligten Teilreaktionen eine charakteristische Frequenzabhängigkeit aufweist. Man kann nun versuchen, mit vordefinierten Impedanzen einen äquivalenten Stromkreis numerisch zu simulieren, der dieselbe charakteristische Frequenzabhängigkeit der Gesamtimpedanz aufweist wie der untersuchte Sensor. Die dafür notwendige mathematische Beschreibung verschiedener Impedanzen und ihr Bezug zu spezifischen elektrochemischen Reaktionen kann in der Literatur gefunden werden [71, 72, 74, 78, 85 - 88].

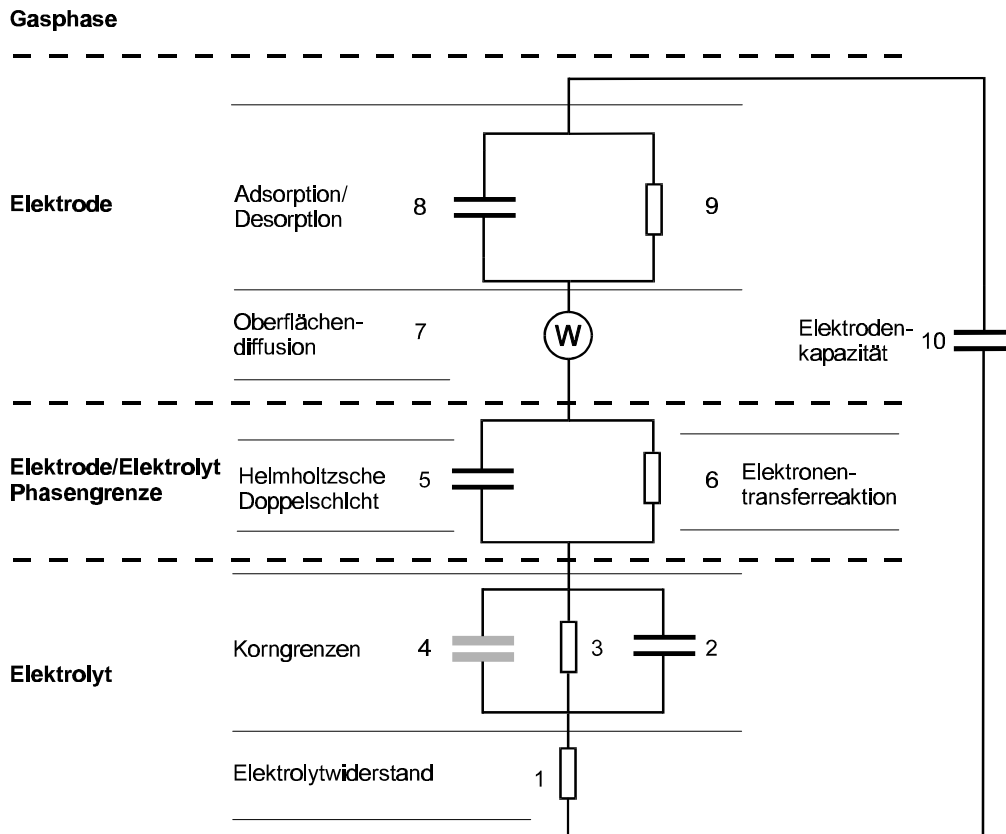
In Bild 5.22 ist ein äquivalenter Stromkreis dargestellt, der auf dem physikalischen Modell eines Sensors der 4. Elektrodenkonfiguration (s. Kapitel 4.1.1) beruht. Die hierfür verwendeten Impedanzen wurden gemäß den Angaben in der Literatur ausgewählt [87, 89, 90].

### *Impedanz Nr. 1: Elektrolytwiderstand*

Dieser ohmsche Widerstand entspricht dem Widerstand des reinen Elektrolyts. Der keramische Elektrolyt ist jedoch polykristallin und besteht somit aus einzelnen sehr kleinen Körnern, die eng aneinander gelagert sind [87]. Der Elektrolytwiderstand steht daher nur für den Widerstand im Innern eines solchen Korns, der gleich dem Widerstand eines Einkristalls der Keramik ist. Die mathematische Darstellung lautet:

$$Z_1 = R_{el} = \frac{d}{A \cdot \mathbf{s}_{el}} \quad (92)$$

$d$  bezeichnet den Abstand zwischen den Elektroden,  $A$  den Leitungsquerschnitt (s. Kapitel 4.1.1) und  $\mathbf{s}_{el}$  die Leitfähigkeit der idealen Keramik (Einkristall).



**Bild 5.22:** Äquivalenter Stromkreis eines Sensors.

#### Impedanz Nr. 2 - 4: Korngrenzenwiderstand

Die Impedanzen 2 - 4 repräsentieren den Übergang von einem Korn zum Nachbarkorn (Korngrenze) innerhalb der Keramik. Dies sind:

Ein ohmscher Widerstand, der den Übergangswiderstand der Korngrenze wiedergibt:

$$Z_3 = R_{kg} \quad (93)$$

(Im Gegensatz zum Elektrolytwiderstand kann der Korngrenzenwiderstand nicht ohne weiteres auf geometrische und elektrische Eigenschaften der Keramik zurückgeführt werden.)

Eine Kapazität, die stets auftritt, wenn sich zwei Phasengrenzflächen berühren [70]:

$$Z_2 = \frac{1}{j \cdot \omega \cdot C_{pg}} \quad (94)$$

mit der imaginären Einheitsgröße  $j$ , der Kreisfrequenz  $\omega$  des Wechselstromes und der Phasengrenzkapazität  $C_{pg}$ .



Ein sogenanntes Konstant-Phasen-Element, das aufgrund von empirischen Daten eingeführt wurde [87], trägt möglicherweise der fraktalen Gestalt der Korngrenzen Rechnung, da innerhalb der Keramik unzählige solcher Übergänge existieren.

$$Z_4 = \frac{1}{\omega_0 \cdot C_{kp} \cdot \left( \frac{j \cdot \omega}{\omega_0} \right)^a} \quad (95)$$

mit

$$a = \frac{1}{d_F - 1} \quad (96)$$

$\omega_0 = 2 \cdot \pi \cdot f_0$  dient zur Normalisierung auf die „ideale“ Kapazität bei  $f_0 = 1000$  Hz,  $C_{kp}$  ist die Kapazität der Korngrenzen und  $d_F$  ihre fraktale Dimension. Für eine genauere Beschreibung der Zusammenhänge sei auf die Literatur verwiesen [71, 72, 74, 78, 85, 87 - 89].

#### *Impedanz Nr. 5: Helmholtzsche Doppelschicht*

Die sogenannte Helmholtzsche Doppelschicht entsteht an der Grenzfläche zwischen Metallelektrode und Elektrolyt wegen der unterschiedlichen Strukturen und Ladungsverteilungen der beiden Materialien [70]. Diese Ladungsdoppelschicht wirkt dabei wie eine Kapazität und kann folgendermaßen beschrieben werden:

$$Z_5 = \frac{1}{j \cdot \omega \cdot C_{ds}} \quad (97)$$

mit  $C_{ds}$  die Kapazität der Doppelschicht.

#### *Impedanz Nr. 6: Elektronentransferreaktion*

Die Elektronentransferreaktion, aus der das Aktivierungsüberpotential resultiert (s. Kapitel 3.3.2), wird durch einen ohmschen Widerstand beschrieben. Dieser kann wie folgt mit den elektrochemischen Parametern der Elektronentransferreaktion in Bezug gebracht werden:

$$Z_6 = R_{et} = \frac{\mathfrak{R} \cdot T}{z \cdot F \cdot a \cdot I} \quad (98)$$

Mit  $\mathfrak{A}$ : universelle Gaskonstante,  $F$ : Faradaykonstante,  $T$ : Temperatur,  $z$ : Anzahl der beteiligten Elektronen pro Transferreaktion,  $a$ : Transferkoeffizient,  $I$ : Strom.

#### *Impedanz Nr. 7: Oberflächendiffusion*

Wie in Kapitel 3.2.2 und 5.3.1 dargestellt, erreicht der Sauerstoff die Dreiphasengrenze hauptsächlich über Oberflächendiffusion. Dies wird im äquivalenten Stromkreis durch eine sogenannte Warburg-Impedanz dargestellt.

$$Z_7 = \frac{W_{ob}}{\sqrt{j \cdot \omega}} \quad (99)$$

mit dem Warburgparameter

$$W_{ob} = \frac{\mathfrak{R} \cdot T}{z^2 \cdot F^2 \cdot s_{ad} \cdot \sqrt{2 \cdot D_{ob}} \cdot l_{TPB}} \quad (100)$$

$s_{ad}$  ist die Oberflächenkonzentration,  $D_{ob}$  die Oberflächendiffusionskonstante und  $l_{TPB}$  die Länge der Dreiphasengrenze.

#### *Impedanz Nr. 8 - 9: Adsorption / Desorption*

Der Adsorptions- / Desorptionsprozeß an der Elektrode kann nur mittels einer Kombination von Impedanzen angenähert werden. Die Kapazität (Nr. 8) ist notwendig, da auf der Oberfläche Sauerstoffteilchen „zwischengespeichert“ werden können. Das bedeutet, die Oberfläche hat eine Speicherkapazität für Sauerstoff und wirkt sich auf den Stromkreis wie ein Kondensator aus. Der Zusammenhang zwischen Impedanz, Kapazität und Adsorption lautet wie folgt:

$$Z_8 = \frac{1}{j \cdot \omega \cdot C_{ad}} = \frac{z^2 \cdot F^2 \cdot s_{ad}}{\mathfrak{R} \cdot T} \quad (101)$$

mit  $s_{ad}$  die Oberflächenkonzentration und  $C_{ad}$  die „Adsorptionskapazität“.

Der ohmsche Widerstand  $R_{ad}$  steht für den Prozeß der Adsorption des Sauerstoffs.

$$Z_9 = R_{ad} \quad (102)$$

#### *Impedanz Nr. 11: Elektrodenkapazität*

Diese Kapazität muß eingeführt werden, da die Elektroden selbst als Kondensator wirken.

$$Z_{10} = \frac{1}{j \cdot \omega \cdot C_{ek}} \quad (103)$$

mit  $C_{ek}$  die Kapazität der Elektroden.

Aufgrund der Darstellung der Einzelimpedanzen als komplexe Widerstände ist es möglich, die Gesamtimpedanz des äquivalenten Stromkreises gemäß den Kirchhoffschen Gesetzen zu berechnen [91]. Für den in Bild 5.22 dargestellten äquivalenten Stromkreis ergibt sich die Gesamtimpedanz  $Z_{ges}$  wie folgt:

$$Z_{ges} = \frac{\left( Z_1 + \frac{Z_2 \cdot Z_3 \cdot Z_4}{Z_3 \cdot Z_4 + Z_2 \cdot Z_3 + Z_2 \cdot Z_4} + \frac{Z_5 \cdot Z_6}{Z_5 + Z_6} + Z_7 + \frac{Z_8 \cdot Z_9}{Z_8 + Z_9} \right) \cdot Z_{10}}{Z_1 + \frac{Z_2 \cdot Z_3 \cdot Z_4}{Z_3 \cdot Z_4 + Z_2 \cdot Z_3 + Z_2 \cdot Z_4} + \frac{Z_5 \cdot Z_6}{Z_5 + Z_6} + Z_7 + \frac{Z_8 \cdot Z_9}{Z_8 + Z_9} + Z_{10}} \quad (104)$$

Die Gleichungen (92) bis (104) ergeben ein mathematisches Modell des Sensors in Bezug auf sein Frequenzverhalten bei einer angelegten Wechselspannung. Es ist deshalb möglich, die Impedanz und den Phasenwinkel für verschiedene Frequenzen der Wechselspannung zu berechnen. Die Abhängigkeit von der Frequenz ist dabei charakteristisch für die Kombination der verwendeten Impedanzen. Wird zusätzlich die Sensorantwort auf Wechselspannungen mit verschiedenen Frequenzen experimentell ermittelt (Elektrochemische Impedanzspektroskopie, s. Kapitel 6.2), so können durch den Vergleich der analytischen mit den realen Frequenzabhängigkeiten der Impedanz und des Phasenwinkels Informationen über die auftretenden elektrochemischen und physikalischen Vorgänge gewonnen werden (s. Kapitel 7.2).

Man geht dabei so vor, daß die Parameter der Gleichungen (92) bis (102) in der Regel mittels der „Complex Nonlinear Least Squares“ (CNLS) Methode [87] so verändert werden, daß die analytisch und experimentell ermittelten Kurven optimal übereinstimmen. Dies setzt zunächst voraus, daß durch den äquivalenten Stromkreis alle wesentlichen elektrochemischen und physikalischen Vorgänge erfaßt werden. Ist eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Rechnung vorhanden, dann kann man daraus bereits schließen, daß für den Aufbau des äquivalenten Stromkreises korrekte elektrochemische und physikalische Mechanismen ausgewählt wurden. Dadurch ist es möglich, verschiedene physikalisch/mathematische Modelle auf ihre generelle Richtigkeit zu überprüfen, indem man den entsprechenden äquivalenten Stromkreis bildet und mit experimentellen Daten vergleicht.

Es muß angemerkt werden, daß für jedes Frequenzverhalten theoretisch unzählige äquivalente Stromkreise existieren. Es ist daher wichtig, daß der Stromkreis stets auf der Basis vernünftiger physikalischer und chemischer Annahmen beruht und möglichst einfach gehalten wird.

## 6 Experimentelles

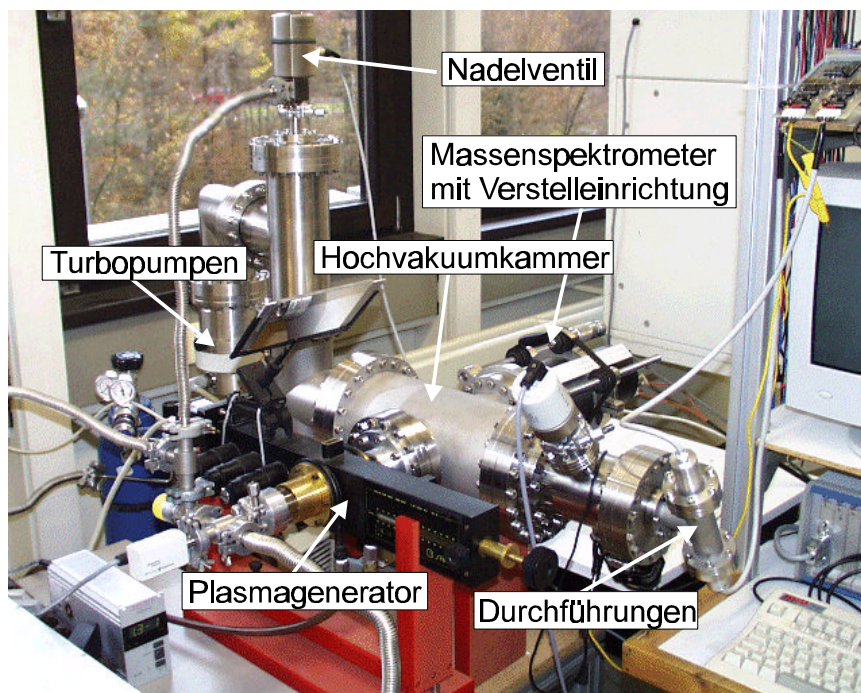
### 6.1 Testaufbau

#### 6.1.1 Die Hochvakuum-Testkammer

Der geplante Einsatz der Sensoren im niederen Erdorbit (z.B. auf der Internationalen Raumstation) liegt bei ca. 400 km Höhe. Wie aus Bild 2.3 (Kapitel 2.1) ersichtlich ist, herrscht dort ein Gesamtdruck von ca.  $10^{-7}$  mbar. Um diesen Druckbereich im Labor zu erreichen, war der Einsatz einer Hochvakuumkammer notwendig. Die Kammer bestand aus Edelstahl und war mit vier CF100 Verbindungsflanschen ausgestattet (s. Bild 6.1).

Zur Evakuierung der Testkammer stand ein Pumpensystem bestehend aus zwei Drehschiebervorpumpen und zwei Turbomolekularpumpen zur Verfügung. Den Turbopumpen vorgeschaltet waren Zeolith-Molekularsiebe, die die Rückdiffusion von Pumpenölen aus den Vorpumpen reduzierten. Bei sorgfältiger Abdichtung der Kammer mit Metalldichtringen konnten minimale Gesamtdrücke von ca.  $10^{-8}$  mbar erreicht werden.

Um den Druck in der Vakuumkammer zu variieren bzw. zu regeln, wurde eine Druckregelung der Firma Balzers in Kombination mit einem Penning-Druckmeßfühler verwendet. Mit diesem System konnten Drücke zwischen  $10^{-8}$  mbar und  $10^{-2}$  mbar eingestellt werden. Durch eine Ansteuerung der Druckregelung über ein PC-basiertes Labview-Programm war es außerdem möglich, vordefinierte Drucksequenzen abzufahren. Dies erlaubte die vollautomatische Durchführung von Messungen.



**Bild 6.1:** Hochvakuum-Testkammer mit Plasmagenerator.

Über das Nadelventil der Druckregelung konnten zusätzlich unterschiedliche Gase und Gasgemische zugeführt werden. Der Sauerstoffpartialdruck konnte dadurch innerhalb gewisser Grenzen unabhängig vom Gesamtdruck variiert werden. Wurde z.B. reiner Stickstoff zugeführt, lag der Sauerstoffpartialdruck unter 1 % des Gesamtdruckes, wohingegen bei Zufuhr von reinem Sauerstoff der Sauerstoffpartialdruck für Drücke über  $10^{-6}$  mbar ca. 85 % des Gesamtdruckes betrug.

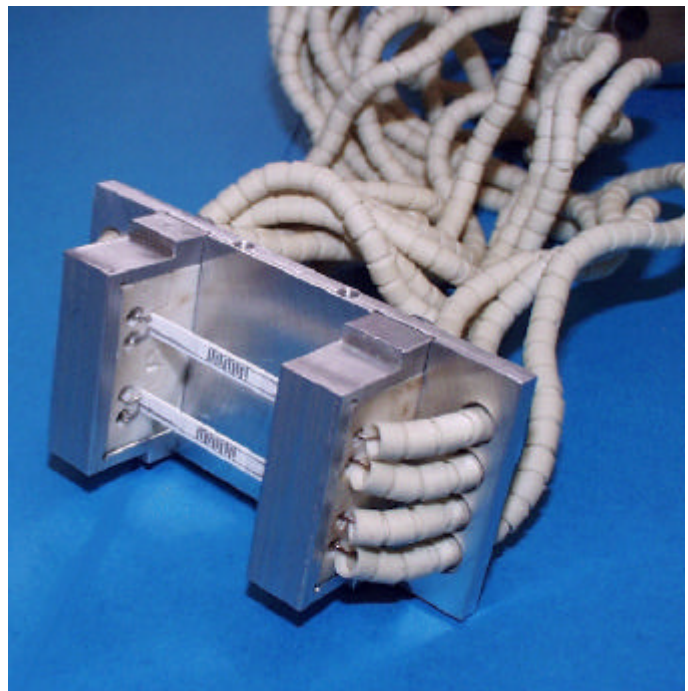
Unterhalb von  $6 \cdot 10^{-7}$  mbar Gesamtdruck nahm der relative Einfluß von Restgasen zu. Dies lag darin begründet, daß mit sinkendem Druck die Öffnung des Nadelventils immer mehr geschlossen war und folglich weniger Gas von außen zugeführt wurde. Bild 7.4 (Kapitel 7.1.1) zeigt den relativen Anteil von Sauerstoff, gemessen mit einem Massenspektrometer, bei verschiedenen Gesamtdrücken, wenn reiner Sauerstoff über das Nadelventil zugeführt wird. Es ist deutlich zu erkennen, daß der Sauerstoffanteil immer weiter absinkt und bei Minimaldruck (Nadelventil komplett geschlossen) nur noch ca. 4 % beträgt. Dies war einer der Gründe, warum die Zusammensetzung der Atmosphäre in der Vakuumkammer wiederholt mit Hilfe des Massenspektrometers überprüft wurde.

Die Vakuumkammer wurde im Laufe der Arbeit für die Erzeugung von atomarem Sauerstoff ausgerüstet (s. Kapitel 6.1.4). Um dabei verschiedene Flüsse des atomaren Sauerstoffs auf die Sensoren bzw. das Massenspektrometer zu erhalten, war es nötig, deren Abstand von der Atomquelle zu variieren. Hierfür war eine Verstelleinrichtung entworfen worden, die es erlaubte, den Abstand stufenlos um 200 mm zu verändern (s. Bild 6.1).

### 6.1.2 Sensorhalterung

In Kapitel 4.2.1 wurde bereits dargelegt, daß aufgrund der hohen Wärmeleitfähigkeit des Aluminiumoxids hohe Temperaturen an den Enden der Sensoren auftraten (ca. 100 °C). Es mußte daher für die Halterung der Sensoren ein Material eingesetzt werden, das bei erhöhten Temperaturen in Kombination mit einer Hochvakuumumgebung keine störenden Ausgasungen freisetzt und gleichzeitig elektrisch isolierend ist.

Die üblicherweise in der Steckerentwicklung eingesetzten Kunststoffbauteile waren daher nicht geeignet. Es wurde daraufhin eine Glaskeramik ausgewählt, die unter dem



**Bild 6.2:** Sensorhalterung mit zwei Sensoren.



**Bild 6.3:** Sensorhalterung verbunden mit den Vakuumdurchführungen.

Handelsnamen Macor<sup>®</sup> bekannt ist. Ihr Schmelzpunkt liegt bei über 800 °C, und sie setzt auch bei erhöhten Temperaturen unter Hochvakuumbedingungen keine störenden Ausgasungen frei. Die Wahl dieses Materials wurde zusätzlich dadurch begünstigt, daß es mit herkömmlichen Werkzeugen mechanisch bearbeitet werden kann.

Bild 6.2 zeigt die Sensorhalterung mit zwei eingebauten Sensoren. Zwei Aluminiumbügel pressen die Macorteile auf die Sensoren. Integriert darin waren Zuleitungsdrähte, über die die einzelnen Elektroden und das Heizelement kontaktiert wurden. Die Zuleitungsdrähte waren mit Keramikperlen isoliert, wodurch Ausgasungen von Kunststoffisolierungen vermieden wurden. Über spezielle Vakuumdurchführungen wurden die elektrischen Verbindungen mit den Laborgeräten hergestellt (s. Bild 6.3).

Für die einzelnen Flugexperimente wurden Sensorhalter eingesetzt, die prinzipiell dem beschriebenen ähnlich waren. Es wurden jedoch Optimierungen vorgenommen, so daß ein verlässlicher Weltraumeinsatz gewährleistet war (s. Kapitel 8).

### 6.1.3 Meßgeräte

Zur Untersuchung der Sensoreigenschaften wurde hauptsächlich das Impedanzspektrometer IM6 von der Zahner Elektrik GmbH eingesetzt. Dieses Gerät ist speziell für den Einsatz auf dem Gebiet der Elektrochemie vorgesehen. Neben der Impedanzspektroskopie stellt es außerdem folgende Meßmethoden zur Verfügung (s. Kapitel 6.2): Voltammetrie, zyklische Voltammetrie, Amperometrie, Chronoamperometrie, Chronocoulombmetrie. Diese Methoden werden zudem durch eine umfangreiche Auswertungssoftware ergänzt.

Um Messungen mit mehreren Sensoren simultan durchführen zu können, wurde zusätzlich eine am IRS entwickelte Elektronik eingesetzt. Sie stellte gleichzeitig das Labormodell für die im Rahmen der Flugexperimente benötigten Elektroniken dar (s. Kapitel 8), und ein Labview-Programm diente dazu, sie anzusteuern und die Daten auszulesen.

Zur genauen Charakterisierung des Vakuums wurde ein Quadrupol-Massenspektrometer der Firma VG-Quadrupol (0 - 300 amu) eingesetzt. Hauptsächlich wurde damit der Anteil des molekularen und atomaren Sauerstoffs in der Vakuumkammer bestimmt. Zusätzlich konnten eventuelle Kontaminationen und Lecks festgestellt werden.

#### **6.1.4 Die Erzeugung von atomarem Sauerstoff**

Zur Erzeugung von atomarem Sauerstoff wurde ein Mikrowellengenerator der Firma Sairem eingesetzt. Dieser erzeugt in einem Hohlraumresonator eine stehende Welle [92], in deren Maximum ein Quarzglasrohr plaziert ist. Auf der einen Seite des Quarzrohres wurde reiner Sauerstoff zugeführt, während die gegenüberliegende Seite über eine Blende ( $d < 0.2$  mm) mit der Hochvakuumumgebung der Testkammer verbunden war (s. Bild 6.1).

In dem Quarzrohr war es nun möglich, mittels des Mikrowellengenerators ein Sauerstoffplasma zu zünden. Dafür mußte im Rohr ein Druck von ca. 2 mbar vorhanden sein. Nach der Zündung konnte dieser auf ca. 0.1 mbar reduziert werden; bei tieferen Drücken erlosch das Plasma jedoch.

Über die kleine Blende im Quarzglasrohr wurde unter anderem der im Plasma enthaltene atomare Sauerstoff in die Hochvakuumumgebung der Testkammer isentrop expandiert. Aufgrund des sehr hohen Druckunterschieds zwischen dem Plasma und der Testkammer von mehr als 4 Größenordnungen konnte angenommen werden, daß die Strömung „eingefroren“ und daher die Rekombinationsrate des atomaren Sauerstoffs sehr gering war. Nachteilig war jedoch, daß wegen des stetigen Massenflusses durch die Blende in die Testkammer der dortige Druck infolge der begrenzten Saugleistung des Pumpensystems nicht unter  $5 \cdot 10^{-6}$  mbar abgesenkt werden konnte.

Messungen mit dem Massenspektrometer zeigten, daß mit dieser Anordnung bis zu 15 % des molekularen Sauerstoffs dissoziiert werden konnte. Es stellte sich dabei heraus, daß die in das Plasma eingekoppelte Leistung kaum einen Einfluß auf den Dissoziationsgrad hatte, dafür jedoch der Abstand der Sensoren bzw. des Massenspektrometers von der Blende. Um den Anteil des atomaren Sauerstoffs zu variieren, wurde deshalb die in Kapitel 6.1.1 beschriebene Verstelleinrichtung benötigt.

## **6.2 Angewandte Meßmethoden**

In den folgenden Kapiteln sollen kurz die eingesetzten Meßmethoden vorgestellt werden. Zu den theoretischen Hintergründen der Methoden ist in der Literatur ausführliches Material

vorhanden [44, 71, 72, 74, 78, 79, 85, 87, 88, 90]. Wenn nicht anders angegeben, wurde für die beschriebenen Messungen das Impedanzspektrometer der Firma Zahner Elektrik GmbH eingesetzt.

### 6.2.1 Baroamperometrie

Bei dieser Methode wird der Strom (*-ampero-*) in Abhängigkeit des Druckes (*Baro-*) gemessen (*-metrie*). Sie stellte die wichtigste Methode für die funktionelle Beurteilung der Sensoren dar, da sie deren eigentlicher Meßaufgabe – die Bestimmung des Sauerstoffpartialdruckes – entsprach.

Im Laufe der Arbeit wurden zwei Varianten angewandt: Bei der statischen Messung wurde der Sensorstrom erst ausgelesen bzw. gespeichert, nachdem er nach einer Druckänderung einen konstanten Wert erreicht hatte. Daraus konnte eine Strom-Druck-Kennlinie für den Gleichgewichtsfall ermittelt werden. Diese Art von Kennlinie war deshalb von großem Interesse, da sie der Kalibrierungskurve des getesteten Sensors entsprach.

Bei der dynamischen Messung wurden der Druckverlauf und der Sensorstromverlauf simultan aufgezeichnet und über der Zeit aufgetragen. Mit dieser Variante war es möglich, den transienten Verlauf des Sensorstromes aufgrund einer Druckänderung zu bestimmen. Die daraus erhaltenen Informationen ließen qualitative Rückschlüsse auf die auftretenden Reaktionsmechanismen und deren Kinetik zu (s. Kapitel 5 und 7.1).

### 6.2.2 Impedanzspektroskopie

Die Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) ist in Kombination mit dem Entwurf von äquivalenten Stromkreisen eine wichtige Analyseverfahren in der Elektrochemie. Hierbei wird der angelegten Sensor(gleich)spannung eine Wechselfrequenz überlagert. Die Frequenz wird im Laufe der Messung kontinuierlich verändert, wobei in der Praxis der Bereich zwischen  $10^{-3}$  und  $10^6$  Hz relevant ist.

Während des Durchfahrens der Frequenzen wird kontinuierlich die Impedanz des Gesamtsystems und die Phasenverschiebung zwischen Strom und Spannung aufgezeichnet. Man erhält dadurch Informationen darüber, wie sich beide Parameter in Abhängigkeit der Frequenz verändern (dargestellt in sogenannten Bode-Diagrammen). Diese Meßergebnisse können dann wiederum mit den Simulationen eines zuvor entworfenen äquivalenten Stromkreises verglichen werden. Auf diese Weise ist es möglich, anhand der experimentell ermittelten Daten, den äquivalenten Stromkreis weiter zu optimieren. Mit diesem kann dann die Gesamtimpedanz in die Impedanzen der einzelnen Reaktionsschritte aufgespalten werden (s. Kapitel 5.4), woraus sich mitunter reaktionskinetische Parameter ermitteln lassen.

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurde die EIS hauptsächlich zur qualitativen Beurteilung der Einflüsse einzelner Parameter (wie z.B. des Druckes) auf die Sensoren eingesetzt. Die Durchführung der EIS-Messungen war dabei durch den



Einsatz des Impedanzspektrometers IM6 in der Regel unproblematisch, solange durch eine gute Abschirmung sichergestellt war, daß keine elektromagnetischen Störungen auftraten.

Ein weiterer wichtiger Punkt für die Durchführung von aussagekräftigen Messungen mittels der EIS ist, daß die „Auslenkung“ (Amplitude) des Systems durch die Wechselspannung so klein wie möglich gewählt wird. Diesen Punkt gilt es deshalb zu beachten, da die für den Entwurf von äquivalenten Stromkreisen eingesetzten Impedanzen nur für den linearen Fall gültig sind. Elektrochemische Prozesse sind in der Regel jedoch nichtlinear. Es kann aber gezeigt werden, daß die grundlegenden Differentialgleichungen, die die Antwort eines elektrochemischen Systems auf eine Wechselspannung beschreiben, in guter Näherung linear werden, wenn die Amplitude der angelegten Wechselspannung kleiner als die thermische Spannung ( $U_{th} = k \cdot T / e$ ) des Systems ist [87, 90]. Für die untersuchten Sensoren, die bei ca. 650 °C betrieben wurden, lag die thermische Spannung bei ca. 120 mV. Die während den Messungen üblichen Amplituden von 5 - 20 mV waren damit deutlich kleiner, so daß ein lineares Verhalten des Systems sichergestellt und der Vergleich mit dem entworfenen äquivalenten Stromkreis legitim war.

### 6.2.3 Voltammetrie

Bei der Voltammetrie handelt es sich um die Messung (*-metrie*) des Sensorstromes (*-ampere*) in Abhängigkeit der Spannung (*Volt-*). Wird keine weitere Angabe gemacht (s. Kapitel 6.2.4 und 6.2.5), ist das Strom-Spannungsverhältnis für stationäre Zustände gemeint, d.h., die gefundenen Ergebnisse sind im Idealfall zeitunabhängig.

Das mit der Voltammetrie gemessene zeitunabhängige Strom-Spannungsverhältnis kann mit den in Kapitel 3.3 gegebenen Gleichungen beschrieben werden, welche den stationären Zusammenhang zwischen Strom und Spannung wiedergeben. Da das Strom-Spannungsverhältnis in der Regel durch den langsamsten Reaktionsschritt bestimmt wird, kann außerdem festgestellt werden, welcher Schritt dies ist, und es können teilweise einzelne Parameter der entsprechenden Gleichung ermittelt werden.

Bei der praktischen Durchführung solch einer Messung wird eine Spannung an den Sensor angelegt und die Höhe des Stromes festgehalten, der sich einstellt, nachdem transiente Effekte abgeklungen sind. Erst dann wird eine neue Spannung an den Sensor angelegt, die sich nur wenig von der vorigen unterscheidet, so daß sich der neue stationäre Zustand schnell einstellt.

Das eingesetzte IM6 stellte speziell eine Funktion zur Verfügung, die die automatische Durchführung von voltammetrischen Messungen erlaubte. Es konnten dabei mehrere Bedingungen definiert werden, die sicherstellten, daß der Strom erst aufgezeichnet wurde, nachdem das System einen stationären Zustand erreicht hatte.

## 6.2.4 Zyklische Voltammetrie

Bei der zyklischen Voltammetrie wird ebenfalls der Strom in Abhängigkeit der angelegten Spannung bestimmt. Der entscheidende Unterschied zur Voltammetrie besteht jedoch darin, daß in diesem Fall nicht der stationäre Zustand von Interesse ist; vielmehr wird die Spannung nicht mehr stufenweise erhöht, sondern kontinuierlich mit einer vorgegebenen Änderungsrate. Die Spannung wird außerdem mit der gegebenen Geschwindigkeit zwischen vordefinierten Maximal- und Minimalwerten zyklisch variiert (s. Bild 5.19).

Mit dieser Art der Messung können transiente Effekte erfaßt werden, die bei der stationären voltammetrischen Messung keinen Eingang finden. Dazu zählen z.B. Diffusionsprozesse, Adsorption / Desorption und gekoppelte homogene Reaktionen. Dabei wird unter anderem die Abhängigkeit der Stromantwort von der Änderungsrate der Spannung untersucht.

## 6.2.5 Chronoamperometrie / Chronocoulombmetrie

Bei der Chronoamperometrie wird der zeitliche (*Chrono-*) Verlauf des Sensorstromes (*-ampero-*) nach einem Spannungssprung aufgezeichnet (*-metrie*). Diese Methode wird deshalb in der Literatur auch häufig als „Potential Step Chronoamperometrie“ bezeichnet.

Üblicherweise wird dabei an einem unpolarisierten ( $I_s = 0$  A) Sensor die Spannung sprunghaft auf einen Wert erhöht, der eine deutliche Polarisierung ( $I_s > 0$  A) des Sensors zur Folge hat. Anschließend zeichnet man mittels eines Transientenrekorders oder eines Speicheroszilloskops den zeitlichen Verlauf des Sensorstromes auf. Mit dieser Methode können, wie bei der zyklischen Voltammetrie, instationäre Vorgänge erfaßt werden. In diesem Fall handelt es sich jedoch um eine Sprungantwort des Sensors, die mit zeitlich hochauflösenden Geräten aufgezeichnet wird, so daß auch Vorgänge mit sehr kleinen Zeitkonstanten erfaßt werden können, wie z.B. die Aufladung der Helmholtzschen Doppelschicht (s. Kapitel 5.4).

Generell steigt der Sensorstrom nach einem Spannungssprung kurzzeitig stark an und nähert sich dann mit einer bestimmten Rate dem Gleichgewichtswert. Die zeitliche Abnahme des Stromes ist dabei charakteristisch für den geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt. Ist dies z.B. die Diffusion, dann wird der zeitliche Verlauf des Sensorstromes nach einem Spannungssprung durch die Cottrell-Gleichung beschrieben [74]:

$$I_s = \frac{A_{El} \cdot z \cdot e^- \cdot p_{O/O_2}}{k \cdot T} \cdot \sqrt{\frac{D}{p \cdot t}} \quad (105)$$

Zeigt eine chronoamperometrische Messung, daß der Strom proportional zu  $t^{-1/2}$  abnimmt, dann ist mit hoher Wahrscheinlichkeit die Diffusion geschwindigkeitsbestimmend, und es ist möglich, aus Gleichung (105) die Diffusionskonstante zu errechnen.

Eng verwandt mit der Chronoamperometrie ist die Chronocoulombmetrie, bei der die geflossene Ladung (*-coulomb-*) in Abhängigkeit von der Zeit (*Chrono-*) aufgezeichnet (*-metrie*) wird. Die Ladung wird dabei durch die zeitliche Integration des Stromes ermittelt.

Die Chronocoulombmetrie liefert daher prinzipiell dieselben Informationen wie die Chronoamperometrie. Ihr Vorteil besteht jedoch darin, daß Vorgänge, die nur einen geringen Ladungstransport verursachen (z.B. die Aufladung der Helmholtzschen Doppelschicht), bei längeren Integrationszeiten kaum mehr ins Gewicht fallen.

In der vorliegenden Arbeit wurde diese Methode speziell zur Untersuchung von Adsorptions- / Desorptionsvorgängen eingesetzt, die mitunter sehr große Ladungsflüsse verursachen.

## 7 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die gefundenen Meßergebnisse, geordnet nach den zugrundeliegenden Meßmethoden, vorgestellt und diskutiert. Um eine Trennung zwischen den Messungen und deren Interpretation zu gewährleisten, findet zunächst jeweils eine allgemeine Beschreibung der Ergebnisse statt, bevor sie anschließend diskutiert werden.

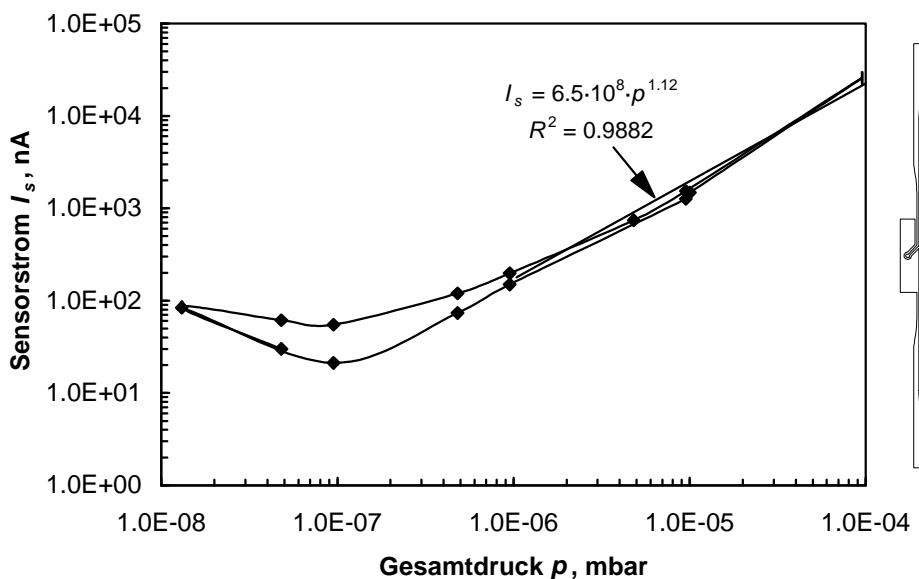
Naturgemäß stellen die vorgestellten Ergebnisse nur einen Bruchteil der durchgeführten Messungen dar. Sie wurden jedoch so ausgewählt, daß sie als repräsentativ betrachtet werden können und den hervorzuhebenden Sachverhalt verdeutlichen.

### 7.1 Baroamperometrie

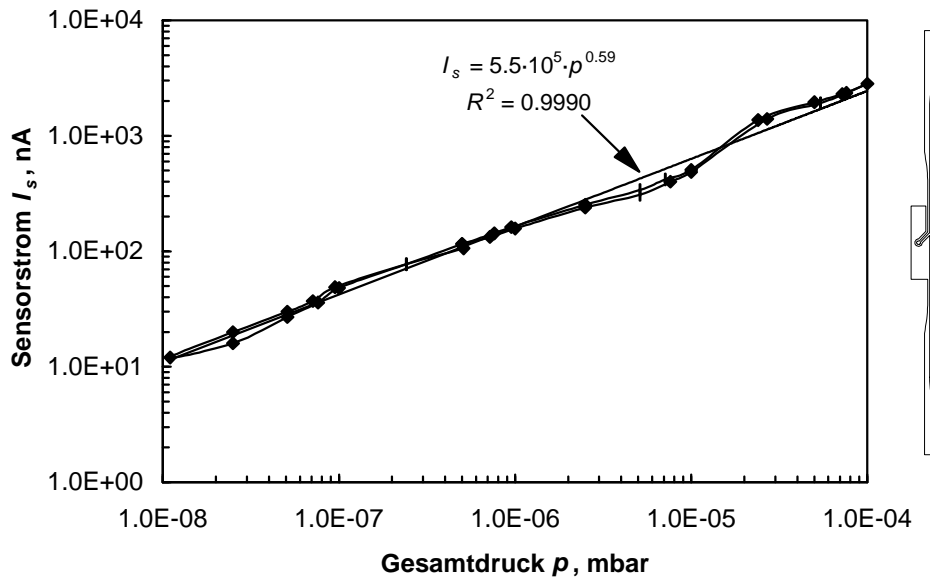
#### 7.1.1 Strom-Druck-Kennlinie – Ergebnisse

In den folgenden Bildern sind die Strom-Druck-Kennlinien der verschiedenen Elektrodenkonfigurationen (s. Kapitel 4.1.1) dargestellt. Der Strom wurde sowohl bei Druckerhöhung als auch bei Druckreduzierung aufgezeichnet.

Bild 7.1 zeigt die Kennlinie der 2. Elektrodenkonfiguration, wobei die Kathode vom Elektrolyt bedeckt war, während die Anode direkten Kontakt zur Umgebung hatte. Es fällt auf, daß der Strom bei Drücken unterhalb von  $10^{-7}$  mbar wieder ansteigt. Zusätzlich weist die Kurve eine Hysterese auf, die darauf hindeutet, daß der Strom zum Zeitpunkt der Meßwertaufnahme noch nicht konstant war. Die Trendlinie für Drücke über  $1 \cdot 10^{-6}$  mbar wurde mittels der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelt. Der Wert  $R^2$  stellt dabei ein Maß für die Abweichung zwischen den Meßpunkten und der Trendlinie dar, wobei  $R^2 = 1$  völlige Übereinstimmung bedeutet.



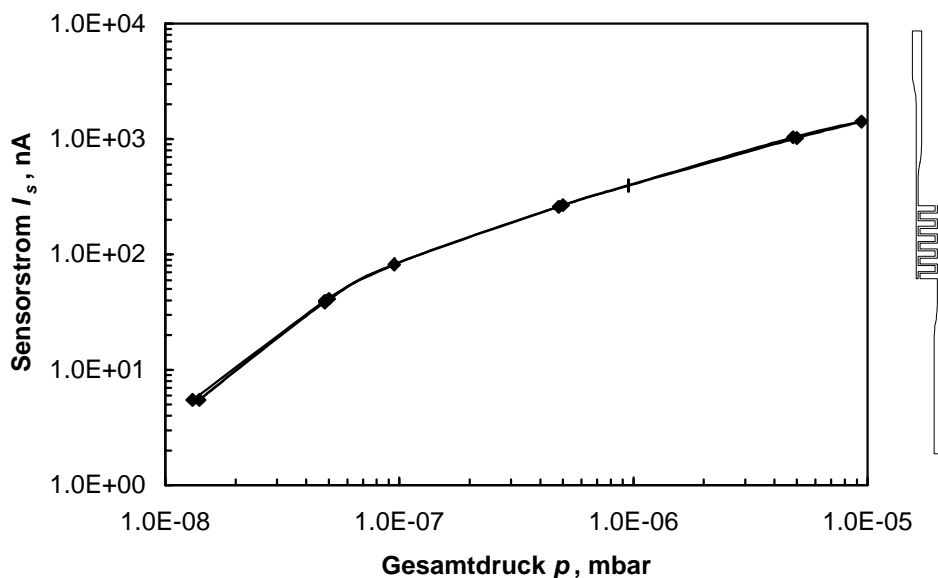
**Bild 7.1:** Kennlinie der 2. Elektrodenkonfiguration mit innenliegender Kathode.



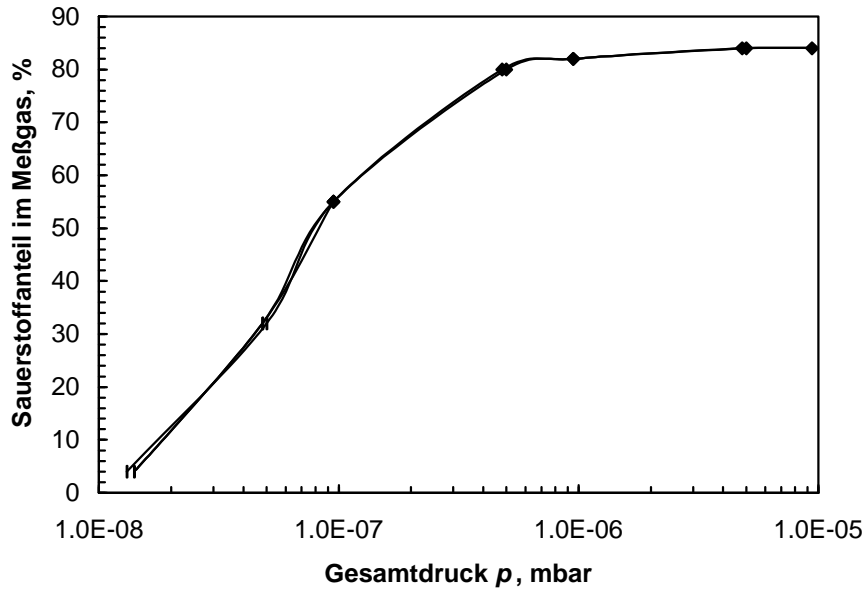
**Bild 7.2:** Kennlinie der 2. Elektrodenkonfiguration mit außenliegender Kathode.

Bild 7.2 zeigt ebenfalls eine Kennlinie der 2. Elektrodenkonfiguration, diesmal jedoch mit außenliegender Kathode. Der Strom fällt monoton mit fallendem Druck, und es ist nahezu keine Hysterese vorhanden. Die eingefügte Trendlinie macht deutlich, daß der Zusammenhang zwischen Sensorstrom und Druck in guter Näherung und über den gesamten Druckbereich einem Potenzgesetz gehorcht.

Die Kennlinie der 3. Elektrodenkonfiguration – bei der beide Elektroden direkt der Umgebung ausgesetzt waren – in Bild 7.3 zeigt keine Hysterese und fällt monoton mit fallendem Druck. Es fällt jedoch auf, daß sich ab einem Druck von  $10^{-7}$  mbar die Steigung der Kurve ändert. Da vermutet wurde, daß der Sauerstoffanteil bei sehr tiefen Drücken nicht mehr konstant ist, wurden Messungen mit dem Massenspektrometer durchgeführt, die dies bestätigten. In Bild 7.4 ist der gemessene Sauerstoffanteil über dem Gesamtdruck aufgetragen. Es ist er-



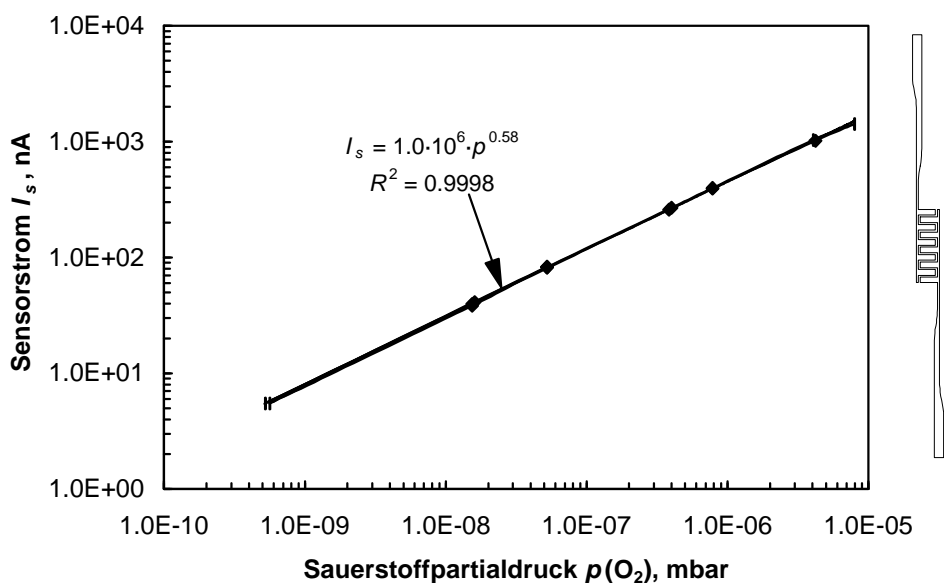
**Bild 7.3:** Kennlinie der 3. Elektrodenkonfiguration mit parallelen Elektroden.



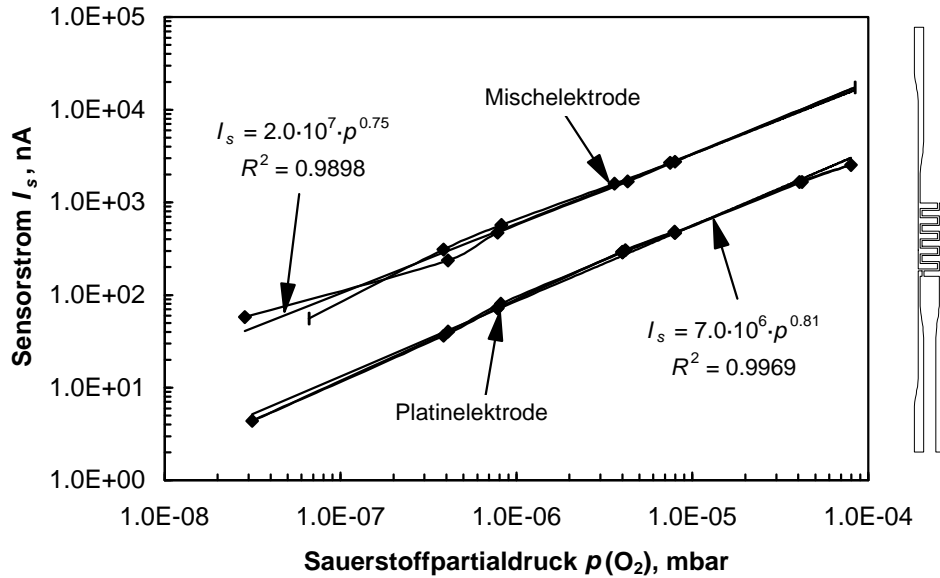
**Bild 7.4:** Sauerstoffanteil im Meßgas bei verschiedenen Drücken.

sichtlich, daß der Sauerstoffanteil bis zu einem Druck von ca.  $5 \cdot 10^{-7}$  mbar konstant bei 85 % liegt, dann aber abnimmt, bis er bei  $1.3 \cdot 10^{-8}$  mbar nur noch 4 % beträgt. Diese Ergebnisse wurden im Weiteren dazu benutzt, um aus den Gesamtdrücken die jeweiligen Sauerstoffpartialdrücke zu bestimmen.

Werden die Daten aus Bild 7.3 auf den Sauerstoffpartialdruck bezogen, ergibt sich der in Bild 7.5 gezeigte Verlauf der Kennlinie. Es ist keine Änderung der Steigung mehr zu beobachten, und die angegebene Formel der Trendlinie zeigt, daß der Zusammenhang zwischen Strom und Druck wiederum durch ein Potenzgesetz gegeben ist. Die Tatsache, daß die Trendlinie nicht mehr von der Kennlinie unterscheidbar ist ( $R^2 \approx 1$ ), belegt die gute Übereinstimmung der beiden Linien.



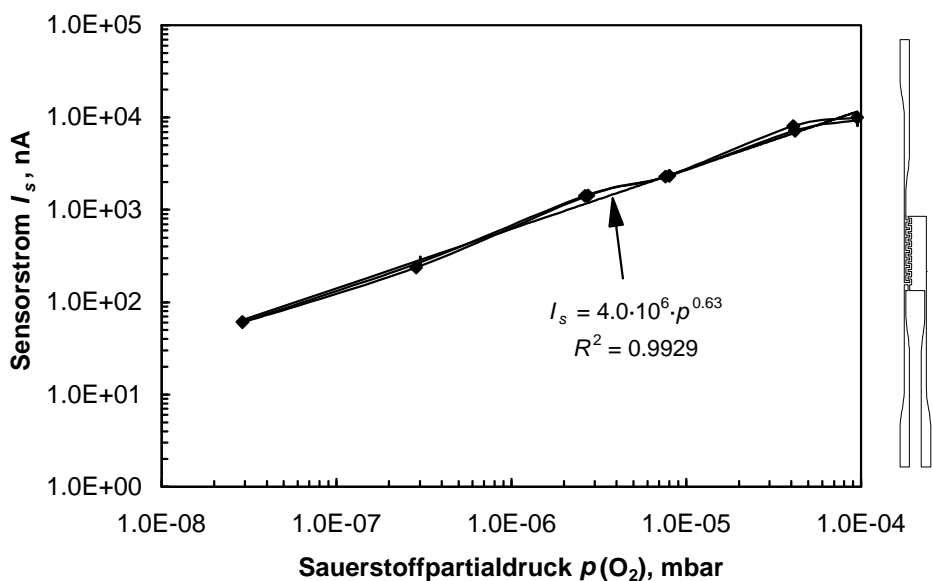
**Bild 7.5:** Kennlinie der 3. Elektrodenkonfiguration bezogen auf den Sauerstoffpartialdruck.



**Bild 7.6:** Kennlinien der 4. Elektrodenkonfiguration mit unterschiedlichen Elektrodenmaterialien.

Bild 7.6 zeigt zwei Kennlinien der 4. Elektrodenkonfiguration, bei der alle drei Elektroden auf dem Elektrolyt platziert waren, wobei ein Sensor mit Elektroden aus reinem Platin und ein Sensor mit Mischelektroden versehen war. Die Mischelektroden bestanden aus Platin, dem 10 % YSZ-Pulver (massenbezogen) beigemischt worden war. Beide Kennlinien können wiederum gut durch ein Potenzgesetz angenähert werden. Es fällt jedoch auf, daß der Exponent im Vergleich zur 2. und 3. Elektrodenkonfiguration größer ist. Aus Bild 7.6 wird außerdem deutlich, daß der Einsatz von Mischelektroden einen deutlich höheren Strom zur Folge hat.

Die Kennlinie eines Sensors der 5. Elektrodenkonfiguration, bei der die Fläche der Kathode vergrößert wurde, ist in Bild 7.7 dargestellt. Der Vergleich mit der 4. Elektrodenkonfiguration



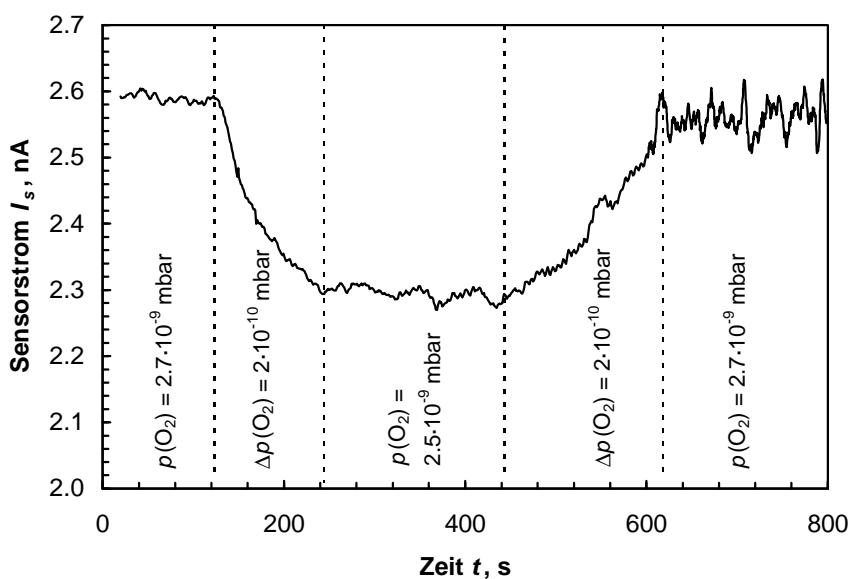
**Bild 7.7:** Kennlinie der 5. Elektrodenkonfiguration mit vergrößerter Kathodenfläche.

in Bild 7.6 zeigt, daß der Strom bezogen auf den Sensor mit reinen Platinelektroden deutlich größer ist. Auch hier kann die Kennlinie durch eine Potenzfunktion gut wiedergegeben werden.

Neben der Kennlinie ist außerdem von Interesse, wie empfindlich die Sensoren auf eine Druckänderung reagieren. Dazu wurde bei Minimaldruck in der Testkammer die Drehzahl der Turbopumpen variiert. Der Einsatz der Druckregelung war hier nicht mehr möglich, da die notwendige Druckänderung sehr klein war. Bild 7.8 zeigt den Verlauf des Stromes eines Sensors mit 4. Elektrodenkonfiguration und Mischelektroden bei einer Änderung der Pumpendrehzahl von 66 % auf 100 % und zurück auf 66 % der Nominaldrehzahl. Aufgrund des sehr kleinen Stromes wurde zur Reduktion des Rauschens jeweils über 20 Meßwerte gemittelt. Es ist zu sehen, daß eine Sauerstoffpartialdruckänderung von  $2 \cdot 10^{-10}$  mbar eine deutliche Stromänderung um ca. 300 pA verursachte.

Bei den bislang beschriebenen Messungen war die Änderung des Sauerstoffpartialdruckes zwangsläufig mit einer Änderung des Gesamtdruckes verknüpft. Dadurch war es nicht möglich auszuschließen, daß die Sensoren lediglich auf die Gesamtdruckänderung reagierten und vom Sauerstoffpartialdruck unbeeinflusst blieben. Deshalb wurde ein Experiment durchgeführt, bei dem der Gesamtdruck während einer Sauerstoffpartialdruckänderung konstant gehalten wurde. Verwirklicht wurde dies, indem in der Testkammer ein Druck von  $5 \cdot 10^{-6}$  mbar eingestellt wurde, so daß das Nadelventil der Regelung nicht vollständig geschlossen war. Auf diesem Weg konnten unterschiedliche Gase in die Testkammer eingelassen werden, worauf sich der Sauerstoffanteil veränderte, während der Gesamtdruck konstant blieb.

In Bild 7.9 ist der zeitliche Stromverlauf während der Zuführung verschiedener Gase dargestellt. Bei reinem Sauerstoff stellte sich der höchste Strom ein. Nachdem die Sauerstoffzufuhr entfernt war und Umgebungsluft angesaugt wurde, zeigte sich sofort ein deutlicher



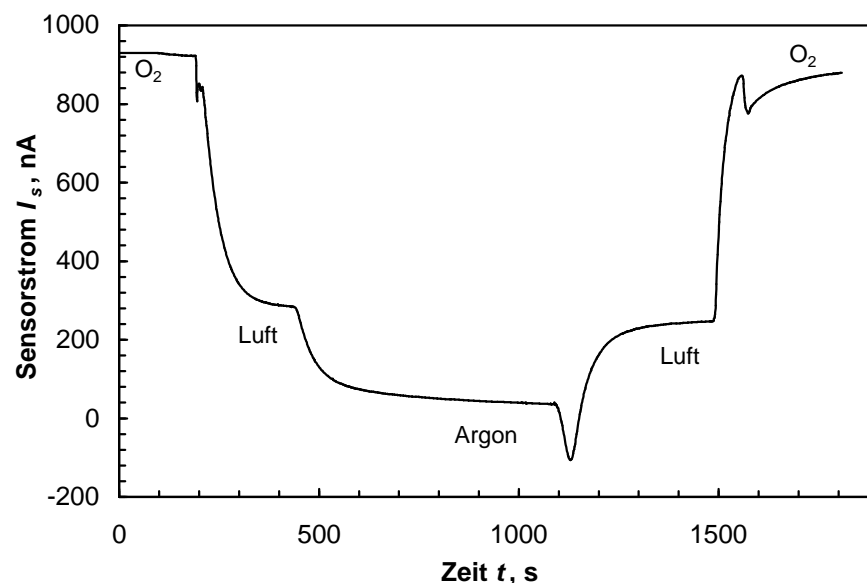
**Bild 7.8:** Reaktion eines Sensors mit 4. Elektrodenkonfiguration und Mischelektroden auf sehr geringe Druckänderungen.



Abfall des Stromes. Die Zuführung von reinem Argon führte zu einer weiteren Reduzierung des Stromes. Beim dann folgenden Übergang von Argon zu Luft fällt auf, daß der Sensorstrom kurzzeitig negativ wurde, bevor er den höheren Wert für Luft erreichte. Das Überschwingen, das sich anschließend bei der Zufuhr von reinem Sauerstoff zeigte, war im Gegensatz zu dem gerade beschriebenen Stromverlauf durch die Trägheit der Druckregelung begründet.

Für die Zufuhr des Sauerstoffs wurde an das Nadelventil eine entsprechende Zuleitung angeschlossen, die jedoch unter einem höheren Druck als die Umgebung stand. Dies hatte zur Folge, daß im ersten Moment nach dem Anschließen der Sauerstoffleitung das Nadelventil noch zu weit offen war und der Druck in der Testkammer schnell stieg. Als Reaktion auf den rapiden Druckanstieg reagierte die Druckregelung mit einer deutlichen Verminderung der Durchflußmenge, was wiederum eine zu starke Reduktion des Gesamtdruckes bewirkte.

Es muß angemerkt werden, daß der Gesamtdruck, obwohl von der Regelung konstant gehalten, für Argon in der Realität etwas niedriger war. Dies resultiert aus der Tatsache, daß der eingesetzte Penning-Druckmeßfühler für Argon einen um ca. 15 % zu hohen Meßwert anzeigt. Diese Abweichung hatte jedoch qualitativ keine Auswirkung auf die Ergebnisse.



**Bild 7.9:** Stromverlauf eines Sensors der 4. Elektrodenkonfiguration mit Mischelektroden bei konstantem Gesamtdruck  $p = 5 \cdot 10^{-6}$  mbar. Variation des Sauerstoffpartialdruckes durch die Zuführung von unterschiedlichen Gasen.

### 7.1.2 Strom-Druck-Kennlinie – Diskussion

In Kapitel 5.1.4 ergab die numerische Auswertung für diffusions- (Szenario 1) und effusionsbegrenzte (Szenario 3) Sensoren einen linearen Zusammenhang zwischen Sensorstrom und Sauerstoffpartialdruck (s. Bild 5.10). Betrachtet man die Gleichungen zur Berechnung

des Sensorstromes für diese Fälle (s. Gl. (50), (51), (56), (57)) erklärt sich das Ergebnis aus der Tatsache, daß der Grenzstrom  $I_L$  direkt von der Sauerstoffkonzentration – und damit vom Sauerstoffpartialdruck – in der Umgebung abhängt. Leichte Abweichungen von der Linearität der Kennlinie sind durch den Einfluß der Nernstschen Spannung im Exponenten der Gleichungen zur Berechnung des Stromes (s. Gl. (51), (56)) begründet. Dies ist der Fall, da die Nernstsche Spannung vom Verhältnis der Sauerstoffkonzentrationen an der Anode und der Kathode abhängt (s. Gl. (26)), welches sich für unterschiedliche Drücke leicht ändert.

Betrachtet man die Näherungsgleichungen der experimentell bestimmten Strom-Druck-Kennlinien, fällt auf, daß nur die Kennlinie der 2. Elektrodenkonfiguration mit innenliegender Kathode (s. Bild 7.1) einen Exponenten nahe eins besitzt. Daraus kann geschlossen werden, daß in diesem Fall eine Diffusionsbegrenzung des Sensors gegeben war, während bei allen Sensoren mit außenliegender Kathode keine reine Effusionsbegrenzung auftrat, da sonst ebenfalls Exponenten nahe Eins gefunden worden wären. Diese Beobachtung führt somit zu der Erkenntnis, daß selbst unter Hochvakuumbedingungen keine reine Effusionsbegrenzung gegeben ist und nur das Vorhandensein einer Diffusionsbarriere zu einer nahezu linearen Strom-Druck-Kennlinie führt.

Prinzipiell wäre eine lineare Kennlinie zu bevorzugen und der Einsatz einer Diffusionsbarriere daher sinnvoll. Bild 7.1 zeigt jedoch, daß bei Diffusionsbegrenzung und sehr niedrigen Drücken Probleme auftreten, da der Sensorstrom trotz Reduzierung des Druckes ansteigt. Dieses Verhalten rührt mit hoher Wahrscheinlichkeit daher, daß bei sehr tiefen Drücken der Sauerstoffpartialdruck an der Kathode so gering wird, daß die Elektronenleitung im Elektrolyt nicht mehr vernachlässigt werden kann (s. Kapitel 3.2.1). Somit geht die Eindeutigkeit der Messung verloren, und der Einsatz von Sensoren mit Diffusionsbarriere ist nur für deutlich höhere Drücke, wie sie im Weltraum jedoch nicht auftreten, praktikabel. Aufgrund dieser Erkenntnis wurden die Sensoren von diesem Zeitpunkt an nur noch mit außenliegender Kathode betrieben. Dies führte jedoch zu der Notwendigkeit, auch andere geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsschritte, wie die Adsorption und die Elektronentransferreaktion, zu betrachten.

Die Analyse in Kapitel 5.3.3 ergab für die Strom-Druck-Kennlinie bei Adsorptionsbegrenzung wiederum einen linearen Zusammenhang. Das bedeutet, eine lineare Kennlinie könnte bei außenliegender Kathode durch Adsorptionsbegrenzung oder Effusionsbegrenzung begründet sein. Ein Vergleich mit den experimentell ermittelten Kennlinien für Sensoren mit außenliegender Kathode zeigt, wie schon weiter oben erwähnt, daß diese keine reine Effusions- oder Adsorptionsbegrenzung aufweisen, da die Exponenten der Näherungsgleichungen deutlich von eins abweichen.

Für die Kennlinie von Sensoren mit reiner Elektronentransferbegrenzung ergeben die physikalisch-mathematischen Modelle folgenden Zusammenhang zwischen Strom und Sauerstoffpartialdruck:  $I_s \sim p(\text{O}_2)^q$  mit  $q < \mathbf{a}(ox)$ , wobei für sehr tiefe Drücke ein Übergang zu  $I_s \sim p(\text{O}_2)$  gefunden wurde (s. Kapitel 5.1.4 und 5.3.3). Die Werte für  $q$  lagen bei den experi-

mentell gefundenen Kennlinien für Sensoren mit außenliegender Kathode zwischen 0.58 und 0.81. Geht man von einem Transferkoeffizienten der Oxidationsreaktion  $\alpha(ox) \approx 0.70$  aus (s. Kapitel 7.3), wird deutlich, daß die Exponenten sowohl darüber als auch darunter liegen. Da bei reiner Elektronentransferbegrenzung der Exponent  $q$  deutlich unter  $\alpha(ox)$  liegen sollte, bedeuten Exponenten nahe oder größer  $\alpha(ox)$ , daß keine reine Elektronentransferbegrenzung vorliegt, sondern zusätzlich die Effusions- oder Adsorptionsbegrenzung eine Rolle spielt. Die kleinsten Werte für  $q$  ergaben sich für die 2. (0.59), 3. (0.58) und 5. (0.63) Elektrodenkonfigurationen. Bei diesen war entweder eine Elektrode innenliegend (Anode (2.), Referenz (3.)) oder die Anodenfläche war wesentlich kleiner als die der Kathode (5.). Die gefundenen Werte für  $q$  deuten darauf hin, daß für diese Konfigurationen die Elektronentransferbegrenzung dominiert. Lagen alle Elektroden außen und war die Fläche der Anode und Kathode gleich (4. Elektrodenkonfiguration), wurden für  $q$  Werte von 0.81 (Platinelektroden) und 0.75 (Mischelektroden) gefunden. Dies deutet darauf hin, daß bei diesen Sensoren eine Mischung von Elektronentransferbegrenzung und Effusions- oder Adsorptionsbegrenzung vorlag. Generell gilt, daß hohe Werte von  $q$  positiv zu bewerten sind. Der Grund dafür ist, daß in diesem Fall die Geschwindigkeit der Elektronentransferreaktion in der Größenordnung der Effusions- oder Adsorptionsgeschwindigkeit liegt, was eine Erhöhung der Empfindlichkeit bedeutet. Dies wird besonders durch eine doppelt-logarithmische Darstellung der Kennlinien deutlich, bei der ein hohes  $q$  gleichbedeutend mit einer großen Steigung der Geraden ist.

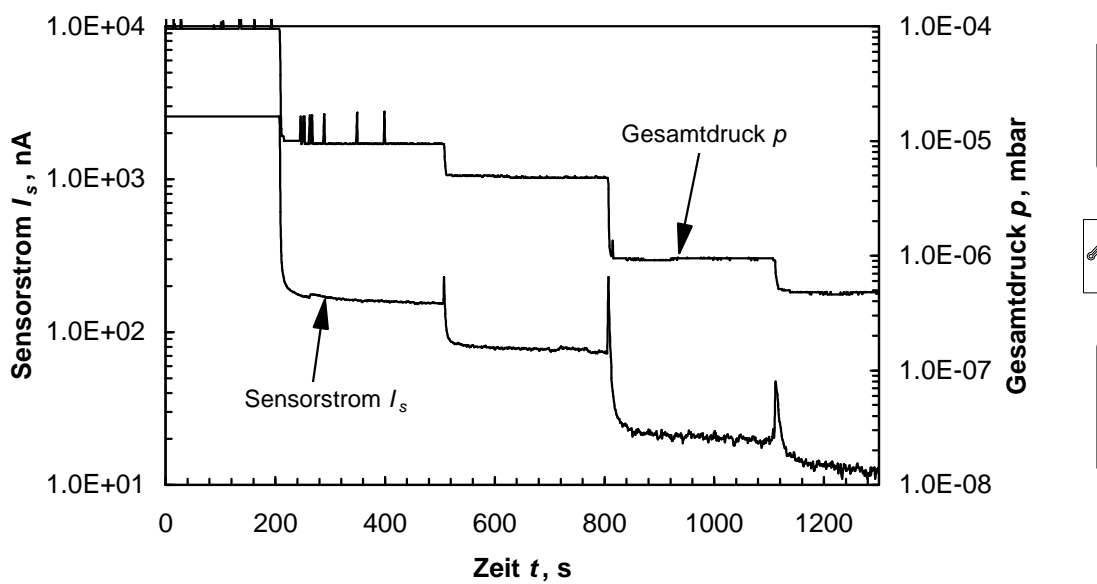
Vergleicht man neben den Exponenten der Kennlinien zusätzlich die Stromhöhen, wird deutlich, daß die Sensoren der 4. Elektrodenanordnung mit Mischelektroden als optimal betrachtet werden können, da diese einen hohen Sensorstrom mit einer hohen Empfindlichkeit verbinden. Wie Bild 7.8 zeigt, kann mit solch einem Sensor eine Sauerstoffpartialdruckänderung von  $2 \cdot 10^{-10}$  mbar eindeutig detektiert werden.

Die Kennlinien der Sensoren wurden bestimmt, indem der Gesamtdruck in der Testkammer geändert und der Sauerstoffpartialdruck basierend auf den Daten des eingesetzten Massenspektrometers berechnet wurde. Durch diese Vorgehensweise war es allerdings nicht möglich auszuschließen, daß die Sensoren nicht auf eine Änderung des Sauerstoffpartialdruckes sondern lediglich auf eine Gesamtdruckänderung reagieren. Deshalb wurde der Sauerstoffpartialdruck unter Beibehaltung des Gesamtdruckes durch die Zufuhr von verschiedenen Gasen über das Nadelventil variiert. Das in Bild 7.9 dargestellte Ergebnis macht deutlich, daß trotz konstantem Gesamtdruck eine ausgeprägte Sensorreaktion bei der Zufuhr verschiedener Gase gegeben ist. Daraus kann geschlossen werden, daß der Sauerstoffpartialdruck die für das Zustandekommen des Sensorsignals relevante Größe ist. Auffällig in Bild 7.9 ist jedoch, daß der Sensorstrom beim Übergang von Argon zu Luft – was einer Erhöhung des Sauerstoffpartialdruckes entspricht – zunächst negativ wurde, bevor er den höheren Wert erreichte. Dieses Verhalten konnte nicht abschließend geklärt werden. Es wurde im Laufe der Experimente jedoch deutlich, daß es nur dann auftritt, wenn der Sauerstoffpartialdruck von Werten unter  $1 \cdot 10^{-7}$  mbar auf Werte über  $5 \cdot 10^{-7}$  mbar erhöht wird. Möglicherweise spielt hier die Einlagerung von Sauerstoff in das Kristallgitter des Elektrolyts eine Rolle.

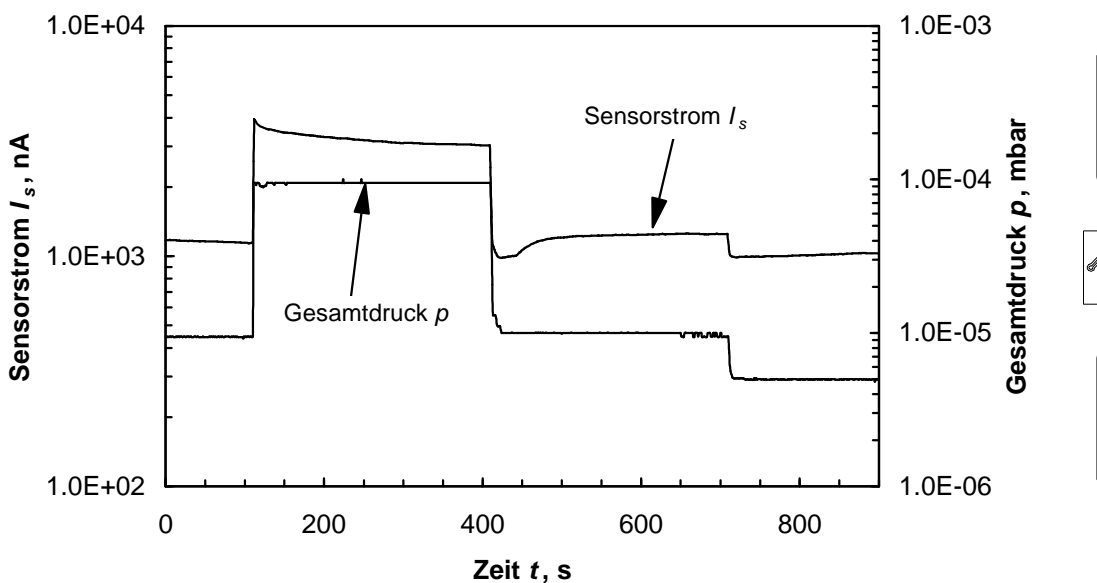
### 7.1.3 Transiente Sensorreaktion – Ergebnisse

Wie in Kapitel 5 gezeigt, unterscheiden sich die zeitlichen Stromverläufe nach einer Druckänderung je nach betrachteter Elektrodenkonfiguration. Um dieses transiente Verhalten zu untersuchen, wurden die verschiedenen Sensoren schnellen Druckänderungen ausgesetzt und der resultierende Stromverlauf aufgezeichnet, wobei stets reiner Sauerstoff zugeführt wurde.

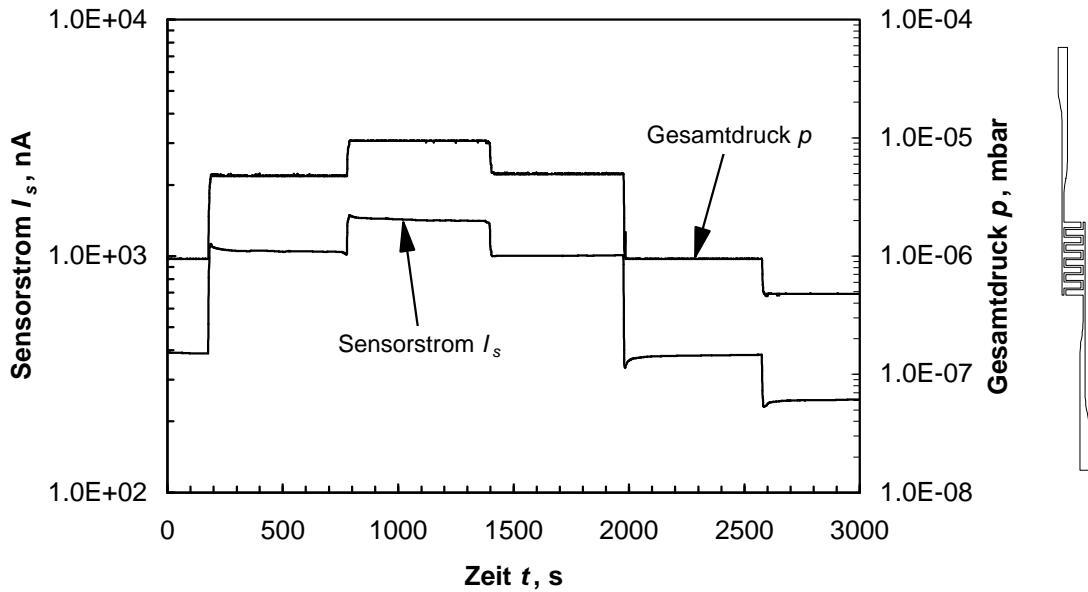
Bild 7.10 zeigt den Strom- und Druckverlauf für einen Sensor der 2. Elektrodenkonfiguration mit innenliegender Kathode. Es zeigt sich, daß der Strom generell dem Druck folgt, jedoch initial kurz ansteigt.



**Bild 7.10:** Stromverlauf bei Druckvariation eines Sensors mit 2. Elektrodenkonfiguration und innenliegender Kathode.



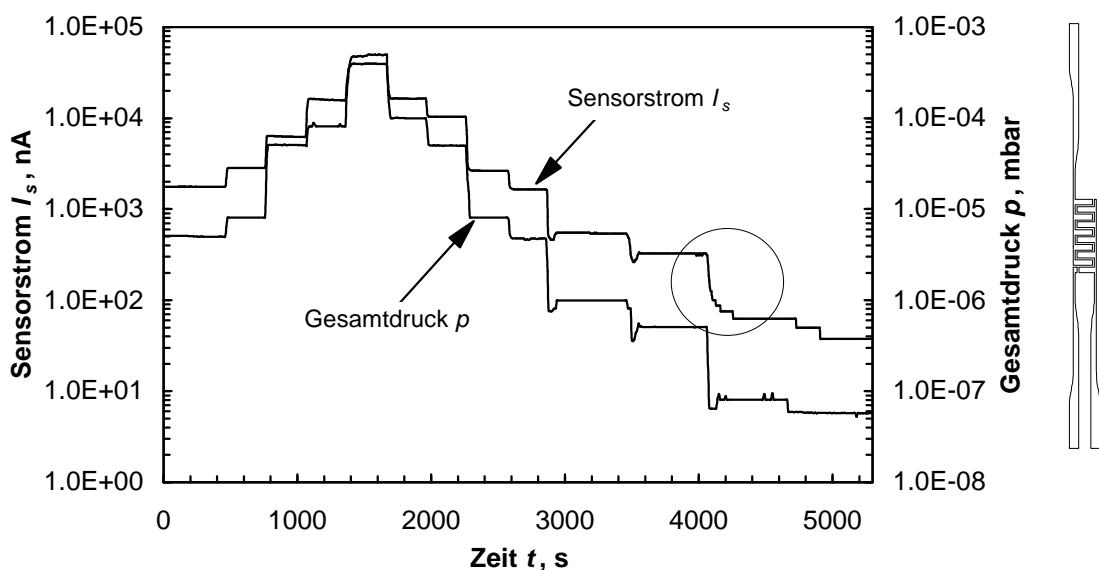
**Bild 7.11:** Stromverlauf bei Druckvariation eines Sensors mit 2. Elektrodenkonfiguration und außenliegender Kathode.



**Bild 7.12:** Stromverlauf eines Sensors mit 3. Elektrodenkonfiguration.

Wird die Kathode der 2. Elektrodenkonfiguration außen plaziert, ergibt sich der in Bild 7.11 dargestellte Verlauf. Hier ist kein gegenläufiges Verhalten sondern ein „Überschwingen“ des Stromes zu beobachten.

Der Verlauf des Stromes für einen Sensor der 3. Elektrodenkonfiguration ist in Bild 7.12 wiedergegeben. Bei dieser Konfiguration waren Anode und Kathode auf dem Elektrolyt plaziert, und lediglich die Referenzelektrode war durch den Elektrolyt bedeckt. Auch hier folgt der Strom bis auf ein geringes Überschwingen eng dem Druckverlauf. Das Überschwingen ist in diesem Fall jedoch nicht so ausgeprägt wie bei der 2. Elektrodenanordnung mit innenliegender Anode (s. Bild 7.11).



**Bild 7.13:** Stromverlauf eines Sensors mit 4. Elektrodenkonfiguration und Misch-elektroden als Beispiel für alle Sensoren mit vollständig außenliegenden Elektroden.

Bild 7.13 zeigt den Stromverlauf eines Sensors mit 4. Elektrodenkonfiguration und Mischelektroden für eine größere Anzahl von Druckänderungen. Hier zeigt sich weder ein gegenläufiges Verhalten noch ein Überschwingen. Außerdem wird deutlich, wie gut der Strom dem realen Druckverlauf folgt. Dieses Ergebnis ist für alle Sensoren gültig, bei denen alle drei Elektroden auf dem Elektrolyt plaziert waren, d.h. für die 4. Elektrodenanordnung ebenso wie für Sensoren mit der 5. Elektrodenkonfiguration. Lediglich eine parallele Verschiebung gemäß der unterschiedlichen Strom-Druck-Kennlinien wurde beobachtet, so daß diese Diagramme nicht explizit dargestellt sind.

Der durch einen Kreis markierte Stromverlauf, der bei Sensoren mit Mischelektroden häufig zu beobachten war, stellt einen möglichen Hinweis auf die Existenz des in Kapitel 5.3.2 identifizierten Übergangsbereichs dar.

### 7.1.4 Transiente Sensorreaktion – Diskussion

Die numerischen Simulationen der Sensorreaktion auf Druckänderungen in Kapitel 5 zeigen, daß der Sensorstrom initial nicht zwangsläufig direkt dem Druckverlauf folgt. So wurden gegenläufige und überschwingende Stromverläufe in Abhängigkeit vom angenommenen geschwindigkeitsbegrenzenden Reaktionsschritt gefunden.

Die Analyse der Strom-Druck-Kennlinie eines Sensors der 2. Elektrodenkonfiguration mit innenliegender Kathode ergab, daß von einer Diffusionsbegrenzung des Sensorstromes ausgegangen werden kann (s. Kapitel 7.1.2). Somit müßte der transiente Stromverlauf durch Szenario 1 (s. Kapitel 5.1) beschrieben werden. Dort wurde für reine Diffusionsbegrenzung weder ein Überschwingen noch ein gegenläufiger Stromverlauf gefunden (s. Bilder 5.2 und 5.3). Betrachtet man den in Bild 7.10 dargestellten Stromverlauf bei Druckreduzierung, ist jedoch ab einem Druck von  $1 \cdot 10^{-5}$  mbar deutlich eine kurzzeitige Stromerhöhung als Reaktion auf eine Druckreduzierung zu erkennen. Eine mögliche Erklärung wäre, daß der Sensor nicht diffusions- sondern elektronentransferbegrenzt ist. Die numerische Simulation ergibt für diesen Fall tatsächlich einen initial gegenläufigen Stromverlauf bei Druckänderungen. Gegen diesen Erklärungsansatz spricht jedoch die nahezu lineare Strom-Druck-Kennlinie und die Tatsache, daß das beobachtete gegenläufige Verhalten nur für Drücke unterhalb  $1 \cdot 10^{-5}$  mbar auftritt. Würde der Strom durch die Elektronentransferreaktion begrenzt, müßte man insbesondere für hohe Drücke das dementsprechende Verhalten vorfinden, denn gerade dort ist die Diffusion zur Kathode sehr groß. Mit anderen Worten, wenn bei geringen Drücken Elektronentransferbegrenzung vorliegt, muß dies bei höheren Drücken ebenso der Fall sein. Hinzu kommt noch, daß sehr scharfe und hohe Stromspitzen auftreten, die durch die numerische Simulation für Elektronentransferbegrenzung in dieser Art nicht vorhergesagt werden. Betrachtet man die Höhe der Stromspitzen, fällt auf, daß bei der Reduktion des Druckes auf  $1 \cdot 10^{-6}$  mbar der höchste (relative) Wert auftritt. Oberhalb und unterhalb dieses Druckes sind die relativen Stromspitzen deutlich kleiner, was ein Hinweis darauf sein könnte, daß in diesem Druckbereich bei einer Druckreduzierung Sauerstoff aus dem Kristallgitter des Elektrolyts frei wird und damit der Sensorstrom zunächst ansteigt. Diese Erklärung steht außerdem in

Einklang mit der bereits geäußerten Vermutung, daß bei einer Druckerhöhung in diesem Druckbereich Sauerstoff in das Kristallgitter eingelagert wird, was zu einer Reduktion des Sensorsignals führt (s. Kapitel 7.1.2). Zusammengefaßt bedeutet dies, es könnte eine Druckschwelle existieren, bei der Sauerstoff in das Kristallgitter eingelagert bzw. aus dem Kristallgitter frei wird, je nachdem, ob der aktuelle Druck unterhalb oder oberhalb liegt und dann bei einer Druckänderung diese Schwelle über- bzw. unterschritten wird. Der daraus resultierende temporäre Sauerstoffmangel bzw. -überschuß würde dann das vorgefundene Sensorverhalten begründen.

Wendet man diese Hypothese konkret auf die Sensoren an, gelangt man zu dem Ergebnis, daß dieser Effekt bei einer Erhöhung des Druckes knapp über diese Schwelle bei allen Sensorkonfigurationen deutlich vorhanden sein sollte, da in diesem Fall kurzzeitig ein genereller Sauerstoffmangel auftritt. Wird der Druck dagegen erniedrigt, wirkt sich das auf einen Sensor mit innenliegender Kathode wesentlich stärker aus, da sich dort der freiwerdende Sauerstoff ansammelt, während bei Sensoren mit außenliegender Kathode ein schneller Abtransport in die Umgebung erfolgt. Die durchgeführten Experimente stehen in Einklang mit dieser Überlegung, da grundsätzlich bei allen Sensoren in einem bestimmten Druckbereich ein gegenläufiger Stromverlauf bei Druckerhöhung gefunden wurde. Bei einer Druckreduktion wurde dagegen nur für die Sensoren der 2. Elektrodenkonfiguration und innenliegender Kathode eine gegenläufige Reaktion beobachtet. Trotz dieser Bestätigung ist der beschriebene Effekt noch zu wenig untersucht, um ein abschließendes Urteil abgeben zu können. Die vorgeschlagene Erklärung ist deshalb als Arbeitshypothese zu betrachten.

Die maßgebliche Strombegrenzung von Sensoren der 2. Elektrodenkonfiguration mit außenliegender Kathode ist gemäß der Strom-Druck-Kennlinie die Elektronentransferreaktion. Folglich müßte das transiente Sensorverhalten durch Szenario 4 (s. Kapitel 5.1.3) beschrieben werden. Betrachtet man den dafür gefundenen Stromverlauf (s. Bilder 5.8 und 5.9), erkennt man ein leichtes Überschwingen des Stromes bevor dieser nach einer Druckänderung den neuen Gleichgewichtswert erreicht. Beim Vergleich des numerisch bestimmten Stromverlaufs mit dem experimentell gefundenen (s. Bild 7.11) fällt auf, daß der reale Verlauf tatsächlich ein Überschwingen zeigt. Dieses scheint jedoch ausgeprägter zu sein, als aufgrund der Simulation zu erwarten wäre. Wird dagegen die zweite, kleinere Druckreduzierung von  $1 \cdot 10^{-5}$  mbar auf  $5 \cdot 10^{-6}$  mbar betrachtet, erkennt man den durch die Simulation vorhergesagten Stromverlauf: Ein leichtes Überschwingen und darauffolgend einen langsamen Anstieg des Stromes bis zum Gleichgewichtswert. Ursache hierfür ist, daß die in Bild 7.11 gezeigte Druckerhöhung und die nachfolgende Druckreduzierung eine ganze Größenordnung umfassen und daraus resultierend die Änderungsgeschwindigkeiten größer sind als dies bei der Simulation der Fall war. Die Abhängigkeit der Ausprägung des Überschwingens von der Geschwindigkeit der Druckänderung erschließt sich, wenn man den verursachenden Mechanismus näher betrachtet.

Wird der Druck erhöht, steigt der Sauerstoffpartialdruck an der außenliegenden Kathode sofort an, während dies an der innenliegenden Anode erst nach einer gewissen Zeitverzögerung

rung infolge der Diffusionsbarriere geschieht. Das bedeutet, daß initial die Sauerstoffpartialdruckdifferenz zwischen Anode und Kathode abnimmt, da der Sauerstoffpartialdruck an der Anode im Gleichgewicht (d.h. vor der Druckerhöhung) größer ist als an der Kathode. Eine reduzierte Sauerstoffpartialdruckdifferenz bedeutet jedoch auch eine Reduktion der Nernstschen Spannung, die entgegen der angelegten Sensorspannung wirkt (s. Kapitel 3.3.2). Somit erhöht sich die effektive Sensorspannung (s. Gl. (28)), was wiederum eine Erhöhung des initialen Sensorstromes nach sich zieht. Der initial erhöhte Sensorstrom sinkt in dem Maße, wie sich der Sauerstoffpartialdruck an der Anode seinem neuen, höheren Gleichgewichtswert nähert. Bei einer Druckreduktion liegen die Verhältnisse umgekehrt: Der Sauerstoffpartialdruck sinkt an der Kathode schneller als an der Anode und die Sauerstoffpartialdruckdifferenz nimmt zu, was eine Erhöhung der Nernstschen Spannung zur Folge hat. Die effektive Sensorspannung wird dadurch reduziert, wodurch initial ein kleinerer Sensorstrom fließt. Dieser steigt mit zunehmender Annäherung des Sauerstoffpartialdruckes an der Anode bis zum aktuellen Gleichgewichtswert. Wie stark sich die Sauerstoffpartialdruckdifferenz ändert, hängt primär von der Geschwindigkeit der Druckvariation ab. Je schneller diese erfolgt, desto stärker ändert sich die Sauerstoffpartialdruckdifferenz und folglich die Nernstsche Spannung. Das bedeutet, eine schnelle Druckänderung bewirkt ein ausgeprägtes Überschwingen des Sensorstromes, während eine langsame Druckänderung nur ein geringes Überschwingen nach sich zieht. Der für die 2. Elektrodenkonfiguration mit außenliegender Kathode gefundene transiente Stromverlauf entspricht somit dem eines elektronentransferbegrenzten Sensors. Dieses Ergebnis steht in Einklang mit den Erkenntnissen aus der Analyse der Strom-Druck-Kennlinie.

Für den in Bild 7.12 dargestellten Stromverlauf eines Sensors der 3. Elektrodenkonfiguration wurde keine entsprechende numerische Simulation durchgeführt, da in diesem Fall zwar alle Arbeitselektroden auf dem Elektrolyt lagen, die Referenzelektrode jedoch durch diesen bedeckt war und es deshalb kein adäquates physikalisch-mathematisches Modell gab. Aufgrund der Ergebnisse für die 2. Elektrodenkonfiguration mit außenliegender Kathode und den im Folgenden diskutierten Ergebnissen der 4. Elektrodenkonfiguration kann dennoch ebenfalls von einer Elektronentransferbegrenzung ausgegangen werden. Speziell im Vergleich zur 4. Elektrodenkonfiguration (s.u.) kann gesagt werden, daß durch innenliegende Elektroden generell die Zeit bis zum Erreichen eines neuen Gleichgewichtsstromes verlängert wird. Dies kann insbesondere bei der Erfassung von kurzzeitigen Effekten von Nachteil sein.

Die numerischen Simulationen des Stromverlaufes für Sensoren mit komplett außenliegenden Elektroden (4. und 5. Elektrodenkonfiguration) zeigen, daß sowohl für adsorptionsbegrenzte als auch für elektronentransferbegrenzte Sensoren eine sehr direkte Reaktion auf Druckänderungen zu erwarten ist (s. Kapitel 5.3.2). Der in Bild 7.13 stellvertretend dargestellte Stromverlauf eines Sensors der 4. Elektrodenkonfiguration bestätigt das vorhergesagte Verhalten, und der Sensorstrom folgt eng dem Druckverlauf. Da für Adsorptionsbegrenzung nur ein minimales und für Elektronentransferbegrenzung kein Überschwingen durch die physikalisch-mathematischen Modelle vorhergesagt wird, ist es aufgrund des generellen Druckverlaufes in Bild 7.13 nicht möglich, zu entscheiden, welcher Mechanismus überwiegt.



Bei vorherrschender Elektronentransferbegrenzung (Szenario 2, Kapitel 5.3.1) wird jedoch ein sehr charakteristischer Stromverlauf bei einer Druckreduktion vorhergesagt (s. Bild 5.17). Dieser tritt allerdings nur auf, wenn der Sensor einem Druck ausgesetzt ist, bei dem die Potenzabhängigkeit der Strom-Druck-Kennlinie in eine lineare Abhängigkeit übergeht (s. Bild 5.18, Kapitel 5.3.3). Zunächst wurde der vorhergesagte spezifische Verlauf als ein numerischer Artefakt betrachtet. Im Laufe der Messungen zeigte sich allerdings, daß der Sensorstrom bei einer Druckreduktion von  $5 \cdot 10^{-6}$  mbar auf  $1 \cdot 10^{-7}$  mbar leicht verzögert dem Druck folgte (s. Kreis in Bild 7.13), obgleich bei allen anderen Druckänderungen keine verzögerte Reaktion beobachtet werden konnte. In Kombination mit der Erkenntnis aus der Strom-Druck-Kennlinie, daß die Sensoren mit außenliegenden Elektroden elektronentransferbegrenzt sind, könnte dieses Verhalten ein Hinweis darauf sein, daß der durch das physikalisch-mathematische Modell vorhergesagte charakteristische Stromverlauf tatsächlich existiert.

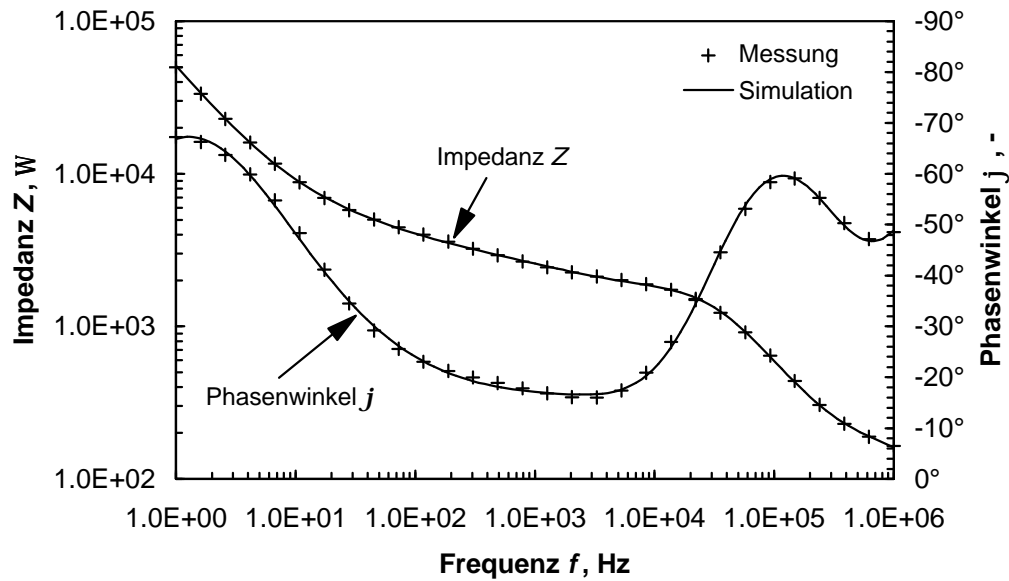
Vergleicht man abschließend die Ergebnisse aller Sensoren, kommt man zu dem Schluß, daß die Sensoren der 4. Elektrodenkonfiguration mit Mischelektroden als optimal betrachtet werden können. Wie in Kapitel 7.1.2 bereits abgeleitet, verbinden sie ein hohes Signal und eine hohe Empfindlichkeit mit einer schnellen und direkten Reaktion auf Druckänderungen. Die im Weiteren diskutierten Ergebnisse konzentrieren sich daher hauptsächlich auf diese Sensoren.

Generell kann gesagt werden, daß die mittels der Baroamperometrie durchgeführten Untersuchungen in Kombination mit den entsprechenden physikalisch-mathematischen Modellen das Verständnis für das Verhalten der Sensoren deutlich erweiterten. Dieser Methode kommt daher für die Entwicklung der Sensoren ein sehr hoher Stellenwert zu.

## 7.2 Impedanzspektroskopie

### 7.2.1 Ergebnisse

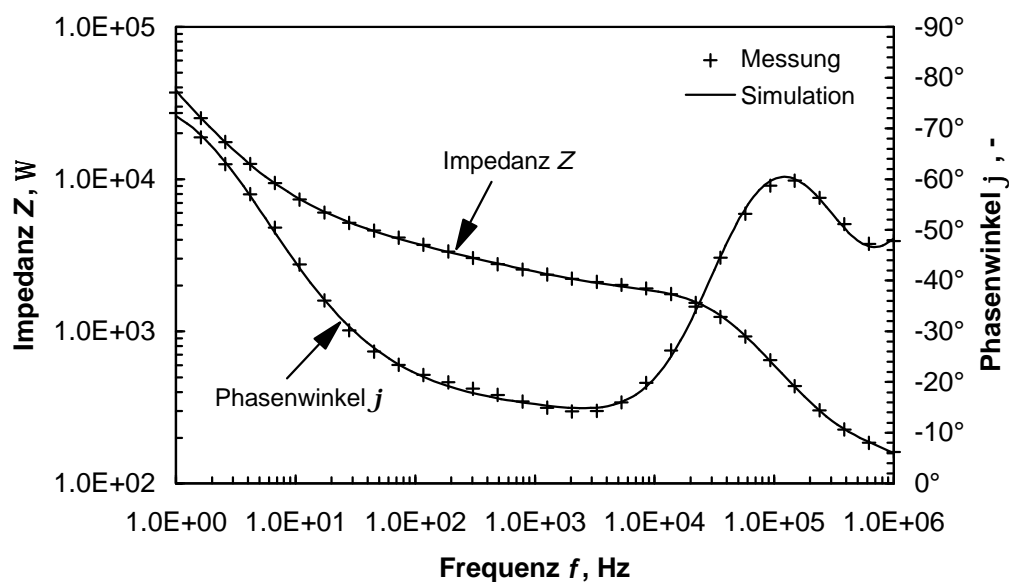
Im Folgenden sind gemessene und simulierte Impedanzspektren für Sensoren der 4. Elektrodenanordnung dargestellt. Die simulierten Spektren wurden mittels des in Kapitel 5.4 beschriebenen äquivalenten Stromkreises und der CNLS-Methode berechnet. Die Impedanzspektren der 4. Elektrodenkonfiguration wurden gewählt, da der entworfene äquivalente Stromkreis nur für Sensoren mit außenliegenden Elektroden und identischen Elektrodenflächen gültig ist. Es sind die Spektren für reine Platinelektroden und Mischelektroden bei drei verschiedenen Gesamtdrücken unter Zufuhr von reinem Sauerstoff gezeigt. Alle Sensoren waren mit  $-300$  mV zwischen Kathode und Referenz polarisiert. Dieser Spannung wurde im Verlauf der Messungen eine Wechselspannung mit einer Amplitude von  $20$  mV überlagert. Wie in der Elektrochemie üblich, sind in den dargestellten Bode-Diagrammen die Phasenwinkel mit der negativen Achse nach oben aufgetragen.



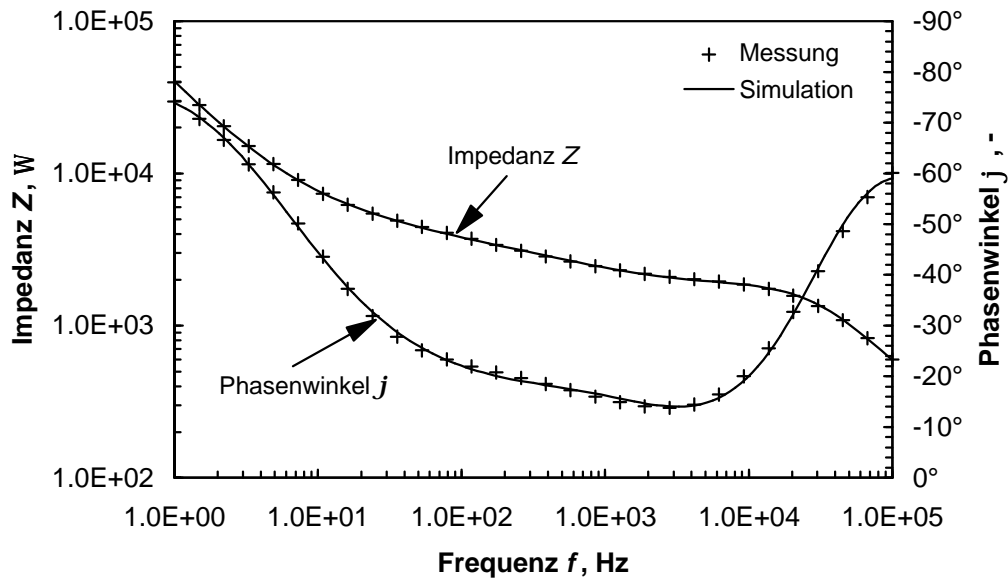
**Bild 7.14:** Impedanzspektrum eines Sensors mit 4. Elektrodenkonfiguration und Platinelektroden bei  $p = 1 \cdot 10^{-7}$  mbar.

Bild 7.14 zeigt den charakteristischen Verlauf der Impedanz  $Z$  und des Phasenwinkels  $j$  über der Frequenz. Es wird deutlich, daß der simulierte Verlauf sehr gut mit den Meßpunkten übereinstimmt.

Das in Bild 7.15 dargestellte Impedanzspektrum wurde bei einem Druck von  $p = 1 \cdot 10^{-5}$  mbar aufgezeichnet. Der Verlauf der Impedanz und des Phasenwinkels entspricht qualitativ dem Verlauf bei  $p = 1 \cdot 10^{-7}$  mbar in Bild 7.14. Auch dieses Impedanzspektrum wird durch die Simulation sehr gut angenähert.



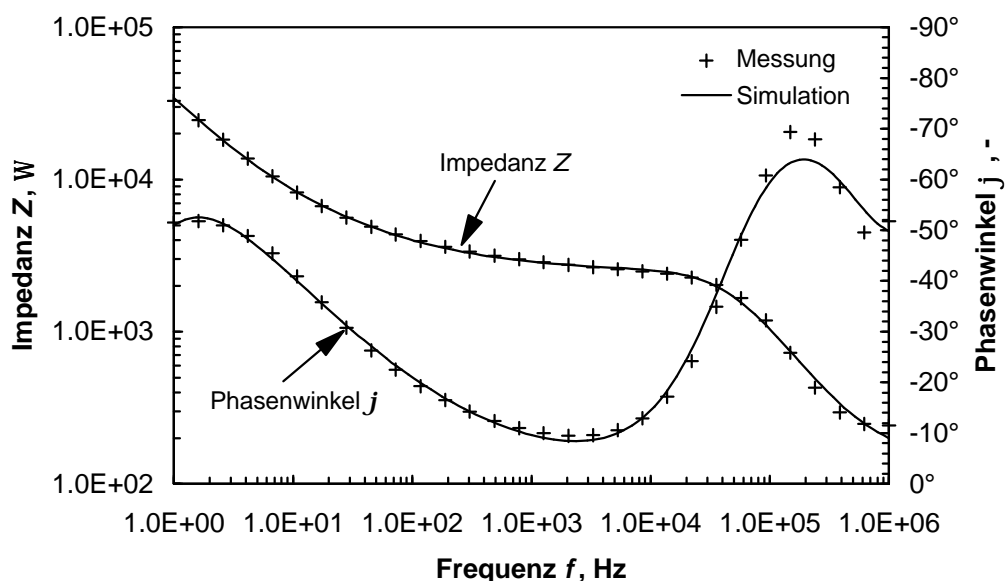
**Bild 7.15:** Impedanzspektrum eines Sensors mit 4. Elektrodenkonfiguration und Platinelektroden bei  $p = 1 \cdot 10^{-5}$  mbar.



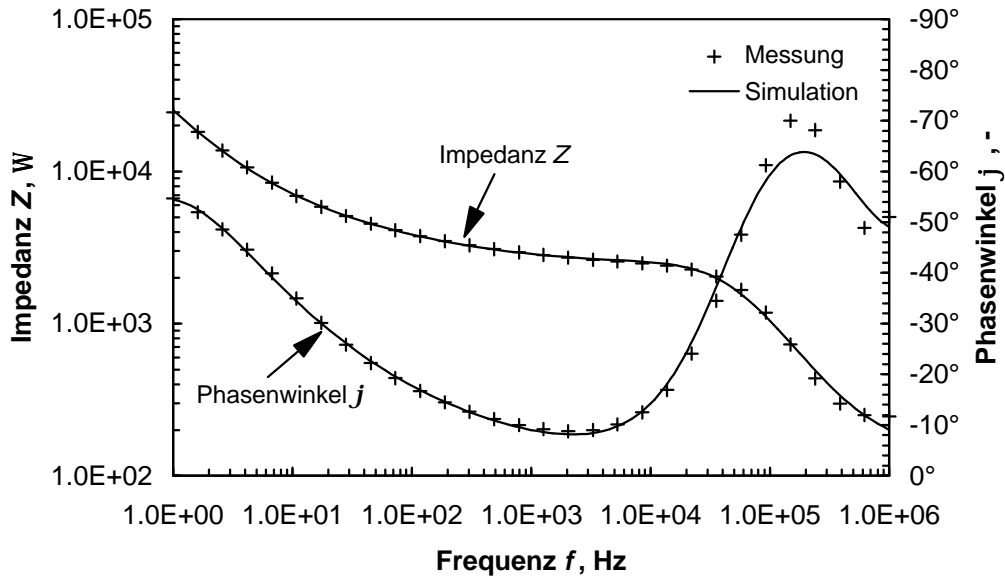
**Bild 7.16:** Impedanzspektrum eines Sensors mit 4. Elektrodenkonfiguration und Platinelektroden bei  $p = 1 \cdot 10^{-3}$  mbar.

Bild 7.16 zeigt das Impedanzspektrum bei einem relativ hohen Druck von  $p = 1 \cdot 10^{-3}$  mbar. Qualitativ unterscheidet es sich im Vergleich zu dem in Bild 7.15 dargestellten Spektrum für  $p = 1 \cdot 10^{-5}$  mbar nur gering. Es muß beachtet werden, daß dieses Spektrum nur bis zu einer Frequenz von 100 000 Hz angegeben ist. Oberhalb dieses Wertes waren die eingekoppelten Störungen so groß, daß keine sinnvollen Meßwerte mehr gewonnen werden konnten.

In den Bildern 7.17 - 7.19 sind die entsprechenden Impedanzspektren für Sensoren mit Mischelektroden dargestellt. Qualitativ ist wieder ein ähnlicher Verlauf wie für die Sensoren mit Platinelektroden zu finden. Im Gegensatz zu diesen, ist hier ein deutlicher Unterschied zwischen dem Phasenwinkelverlauf bei  $p = 1 \cdot 10^{-5}$  mbar und  $p = 1 \cdot 10^{-3}$  mbar zu erkennen.



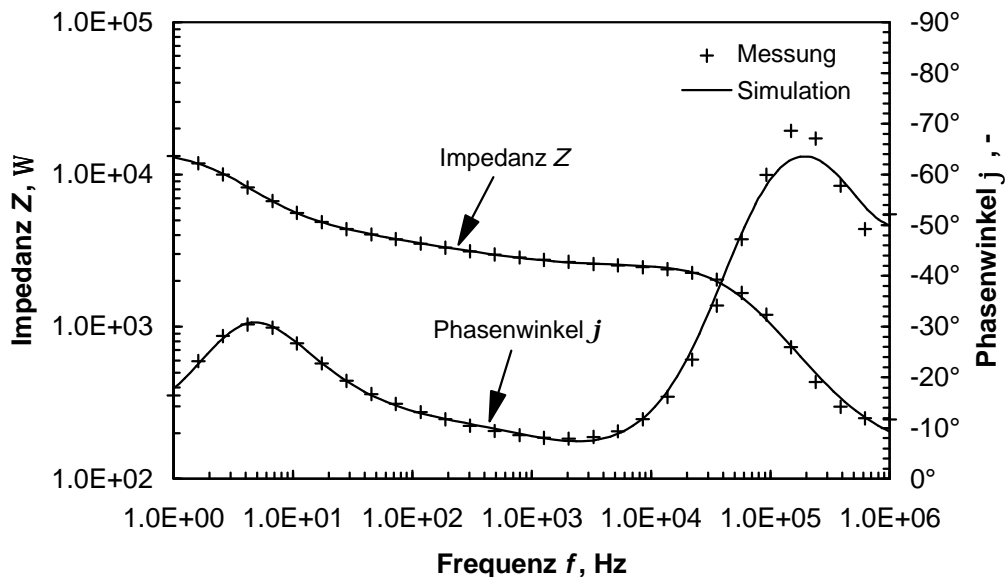
**Bild 7.17:** Impedanzspektrum eines Sensors mit 4. Elektrodenkonfiguration und Mischelektroden bei  $p = 1 \cdot 10^{-7}$  mbar.



**Bild 7.18:** Impedanzspektrum eines Sensors mit 4. Elektrodenkonfiguration und Mischelektroden bei  $p = 1 \cdot 10^{-5}$  mbar.

Außerdem ist eine Abweichung zwischen den Meßwerten und der Simulation bei Frequenzen größer  $100\,000 \text{ Hz}$  zu sehen. Dies ist hauptsächlich durch eingekoppelte hochfrequente Störungen begründet, die trotz guter Abschirmung des Meßaufbaus nicht völlig verhindert werden konnten.

Eine Interpretation der Impedanzspektren basierend auf den Diagrammen ist kaum möglich. Erst die Auswertung der durch die Simulationen gefundenen Parameter des äquivalenten Stromkreises erlaubt dies.



**Bild 7.19:** Impedanzspektrum eines Sensors mit 4. Elektrodenkonfiguration und Mischelektroden bei  $p = 1 \cdot 10^{-3}$  mbar.

**Tabelle 7.1:** Parameter des äquivalenten Stromkreises für 4. Elektrodenkonfiguration.

Druck, mbar	Platinelektroden			Mischelektroden			Einheit	Trend für steigenden Druck	Platin- ⇒ Mischelektrode
	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-3}$			
Parameter									
$R_{el}$ (1)	217.00	210.30	224.40	224.50	222.20	240.30	$\Omega$	konstant	konstant
$C_{pg}$ (2)	70.42	107.30	147.80	112.90	172.00	243.40	nF	steigend	steigend
$R_{kg}$ (3)	26.97	18.58	15.35	488.30	205.70	7.517	k $\Omega$	sinkend	steigend
$C_{kg}$ (4)	162.50	173.70	159.00	389.60	365.60	243.40	nF	indifferent	steigend
$\mathbf{a}$ (4)	0.2768	0.2834	0.2757	0.4664	0.3903	0.3164	-	indifferent	steigend
$C_{ds}$ (5)	2.613	2.521	2.598	1.264	1.264	1.231	nF	konstant	sinkend
$R_{et}$ (6)	1.549	1.630	1.648	2.280	2.295	2.284	k $\Omega$	konstant	steigend
$W_{ob}$ (7)	15.78	11.54	10.06	15.62	13.70	2.679	s <sup>1/2</sup> /mF	sinkend	konstant
$C_{ad}$ (8)	3.733	5.034	4.655	8.488	11.46	9.281	$\mu$ F	indifferent	steigend
$R_{ad}$ (9)	196.30	531.00	693.30	41.12	58.04	6.666	k $\Omega$	indifferent	sinkend
$C_{ek}$ (10)	549.90	539.10	522.10	322.90	309.00	333.60	pF	konstant	sinkend

In Tabelle 7.1 sind für die einzelnen Impedanzen des äquivalenten Stromkreises (s. Kapitel 5.4) die mittels der CNLS-Methode gefundenen Parameter für Sensoren mit Platin- und Mischelektroden aufgelistet. Zusätzlich ist die tendenzielle Veränderung der Werte mit steigendem Druck und deren Unterschied für Platin- und Mischelektroden beschrieben. In Anhang B sind ergänzend die zugehörigen Signifikanzen und Fehlerabweichungen gegeben.

## 7.2.2 Diskussion

Während mittels der Baroamperometrie die funktionale Qualität der einzelnen Sensoren untersucht wurde, diente der Einsatz der Impedanzspektroskopie in Verbindung mit dem entworfenen äquivalenten Stromkreis dazu, mehr über die einzelnen Reaktionsschritte zu erfahren. Insbesondere war deren Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck und die Wirkung des Einsatzes von Mischelektroden anstatt reiner Platinelektroden von Interesse.

In den Bildern 7.14 bis 7.19 wird aus dem Vergleich der experimentell bestimmten mit den mittels des äquivalenten Stromkreises simulierten Impedanzspektren deutlich, daß stets eine gute Übereinstimmung besteht. Dies deutet darauf hin, daß der verwendete äquivalente Stromkreis alle relevanten Reaktionsschritte berücksichtigt und das Sensorverhalten richtig wiedergibt. Die in Tabelle 7.1 angegebenen Parameter der einzelnen Impedanzen des äquivalenten Stromkreises (s. Kapitel 5.4) sollen im Folgenden näher betrachtet werden. Dabei steht der Einfluß des Druckes und der Unterschied zwischen Platin- und Mischelektroden im Vordergrund. Grundsätzlich soll eine qualitative Interpretation stattfinden, so daß die absoluten Werte der einzelnen Parameter nicht von primärem Interesse sind. (Ihre Auswertung erfordert eine tiefere Beschäftigung mit den theoretischen Hintergründen der transienten Elektrochemie und der Impedanzspektroskopie, was jedoch nicht der Zielsetzung dieser Arbeit entspricht.)

### *Elektrolytwiderstand (Impedanz Nr. 1)*

Der Elektrolytwiderstand  $R_{el}$  zeigt keine signifikante Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck. Das bedeutet, daß die einzelnen Körner der Keramik im untersuchten Druckbereich keine Veränderungen erfahren. Auch der Unterschied zwischen reinen Platinelektroden und Mischelektroden ist sehr gering. Die leichte Abweichung ist darauf zurückzuführen, daß die Sensoren aus verschiedenen Produktionszyklen stammten.

### *Korngrenzenwiderstand (Impedanzen Nr. 2 - 4)*

Der Korngrenzenwiderstand zeigt insgesamt eine deutliche Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck. Während die Phasengrenzkapazität  $C_{pg}$  ansteigt, sinkt der Übergangswiderstand  $R_{kg}$  mit zunehmendem Druck. Die Korngrenzenkapazität  $C_{kg}$  und der Parameter  $a$  zeigen hingegen kein eindeutiges Verhalten. Insbesondere der abnehmende Übergangswiderstand deutet darauf hin, daß bei höherem Druck ein leichterer Übergang der Sauerstoffanionen zwischen den einzelnen Körnern der Keramik erfolgt.

Für Sensoren mit Mischelektroden haben alle Parameter des Korngrenzenwiderstandes einen höheren Wert als für reine Platinelektroden. Prinzipiell scheint es nicht sinnvoll, diese Änderung auf einen Einfluß des Elektrodenmaterials auf den Elektrolyt zurückzuführen, da nur an der Elektrolytoberfläche Kontakt zu den Elektroden besteht. Möglicherweise spielt jedoch das zusätzlich in den Mischelektroden enthaltene YSZ eine Rolle.

### *Helmholtzsche Doppelschicht (Impedanz Nr. 5)*

Die Kapazität der Helmholtzschen Doppelschicht  $C_{ds}$  zeigt keine Beeinflussung durch den Sauerstoffpartialdruck. Dies war zu erwarten, da hier letztlich nur die unterschiedliche Ladungsverteilung in den sich berührenden Materialien eine Rolle spielt.

Beim Vergleich zwischen den Platin- und den Mischelektroden findet sich hingegen ein deutlich geringerer Wert für letztere. Das bedeutet, die Doppelschicht ist bei den Mischelektroden nicht so ausgeprägt wie bei reinen Platinelektroden. Der Grund hierfür könnte darin zu finden sein, daß die Mischelektroden einen gewissen Anteil an Keramik enthalten und folglich der Unterschied in der Ladungsverteilung zwischen den Elektroden und dem Elektrolyt geringer ist als bei reinen Platinelektroden.

### *Elektronentransferreaktion (Impedanz Nr. 6)*

Der Widerstand der Elektronentransferreaktion  $R_{et}$  wird durch den Umgebungsdruck ebenfalls nicht beeinflusst. Daraus kann gefolgert werden, daß die Geschwindigkeit dieser Reaktion im untersuchten Druckbereich nahezu konstant ist.

Für die Sensoren mit Mischelektroden wird ein insgesamt höherer Wert für  $R_{et}$  gefunden. Dieses Ergebnis ist überraschend, da ursprünglich erwartet wurde, daß die Zumischung der Keramik eine Vergrößerung der Fläche, an der die Elektronentransferreaktion ablaufen kann, bewirkt. Wäre dies der Fall müßte allerdings eine Reduktion des Widerstandes  $R_{et}$  beobachtet

werden. Der gefundene Anstieg des Widerstandes für Mischelektroden deutet hingegen darauf hin, daß in diesem Fall die Reaktionsrate des Elektronentransfers geringer ist als für reine Platinelektroden. Es muß daraus gefolgert werden, daß die Zumischung der Keramik nicht, wie beabsichtigt, das Auftreten von Volumendiffusion zur Zweiphasengrenze bewirkt (s. Kapitel 4.2.3). Vielmehr scheint der Einsatz von Mischelektroden eine Verminderung der Reaktionsrate zu verursachen. Da die Ergebnisse der Baroamperometrie dennoch eine bessere Charakteristik der Sensoren mit Mischelektroden im Vergleich zu Sensoren mit reinen Platinelektroden zeigen, muß dies durch einen anderen Mechanismus bewirkt werden.

#### *Oberflächendiffusion (Impedanz Nr. 7)*

Der Warburgparameter  $W_{ob}$  sinkt mit steigendem Druck, was eine zunehmende Oberflächendiffusionsrate bedeutet. Dieses Verhalten wird verständlich, wenn man die Beziehung des Warburgparameters zu chemischen und physikalischen Größen betrachtet (s. Gl. (100)). Es wird dabei eine umgekehrt proportionale Abhängigkeit von der Oberflächenkonzentration gefunden. Das bedeutet, daß die bei zunehmendem Druck ansteigende Oberflächenkonzentration  $s_{ad}$  (s. Gl. (83) und (85)) eine Abnahme des Warburgparameters bewirkt. Die Erhöhung der Diffusionsrate ergibt sich schließlich daraus, daß die Oberflächenkonzentration an der Dreiphasengrenze sehr niedrig ist (begründet durch den ständigen Abtransport von Sauerstoff zur Anode), während sie auf der restlichen Oberfläche durch die Druckerhöhung zunimmt. Somit wird die Konzentrationsdifferenz größer, und die Diffusionsrate steigt.

Ein erkennbarer Unterschied zwischen Platin- und Mischelektroden ist nicht vorhanden. Demzufolge scheint die Oberflächendiffusion durch die zugemischte Keramik nicht beeinflußt zu werden.

#### *Adsorption / Desorption (Impedanzen Nr. 8 und 9)*

Sowohl die Adsorptionskapazität  $C_{ad}$  als auch der Adsorptionswiderstand  $R_{ad}$  zeigen keine eindeutige Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck. Die Adsorptionskapazität steigt zunächst an, fällt dann aber bei weiterer Druckerhöhung wieder ab. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten kann derzeit nicht gegeben werden.

Sieht man bei der Betrachtung des Adsorptionswiderstandes  $R_{ad}$  vom Meßwert für Mischelektroden bei  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar ab, kann ein Ansteigen mit zunehmendem Druck beobachtet werden. Eine Erklärung dafür könnte sein, daß die Adsorptionswahrscheinlichkeit mit zunehmendem Druck und der daraus resultierenden Erhöhung der Oberflächenkonzentration abnimmt (s. Gl. (76)). Dadurch reduziert sich die Adsorptionsrate und  $R_{ad}$  steigt.

Vergleicht man die Werte der Sensoren mit Platin- und Mischelektroden, findet man für letztere etwas höhere Werte für  $C_{ad}$ , im Gegensatz dazu allerdings deutlich niedrigere Werte für  $R_{ad}$ . Beides deutet auf eine Vergrößerung der zur Verfügung stehenden Adsorptionsfläche bei Mischelektroden hin. Ist dies der Fall, so ergibt sich bei gleichem Druck im Vergleich zu einer reinen Platinelektrode eine geringere Oberflächenkonzentration, da bei gleicher Effu-

sionsrate der Teilchen zur Elektrode mehr Fläche für die Oberflächendiffusion zur Verfügung steht. Aus Gleichung (101) folgt dann, daß  $C_{ad}$  größer wird. Eine geringere Oberflächenkonzentration hat außerdem zur Folge, daß die Adsorptionswahrscheinlichkeit steigt, wodurch  $R_{ad}$  abnimmt. Da die Adsorptionswahrscheinlichkeit bei dissoziativer Adsorption quadratisch von der Oberflächenkonzentration abhängt (s. Gl. (76)), ist der Unterschied zwischen dem Adsorptionswiderstand  $R_{ad}$  für Platin- und Mischelektroden wesentlich ausgeprägter als zwischen der Adsorptionskapazität  $C_{ad}$ , welche umgekehrt proportional zu  $s_{ad}$  ist. Eine vergrößerte Adsorptionsfläche bei Sensoren mit Mischelektroden bedeutet somit, daß eine höhere Adsorptionsrate vorliegt. Das heißt andererseits, daß der Einfluß der Adsorption als geschwindigkeitsbestimmender Schritt abnehmen sollte.

Betrachtet man die gefundenen Exponenten für die Strom-Druck-Kennlinien in Bild 7.6 für Sensoren mit Platin- und Mischelektroden, findet man für erstere einen Exponenten von 0.81 und für letztere von 0.75. Zusammen mit der Tatsache, daß der Exponent mit zunehmendem Einfluß der Adsorptionsbegrenzung gegen 1 strebt (s. Kapitel 5.3.3), wird deutlich, daß die Adsorption als geschwindigkeitsbestimmender Schritt für Sensoren mit Platinelektroden stärker ins Gewicht fällt als für Sensoren mit Mischelektroden. Diese Erkenntnis unterstützt daher die Annahme, daß bei Mischelektroden die Adsorptionsfläche deutlich größer ist als bei Platinelektroden. Da die verbesserte Funktionalität von Sensoren mit Mischelektroden nicht durch eine Reduktion des Elektronentransferwiderstandes erklärt werden konnte, liegt es nahe, daß die Vergrößerung der Adsorptionsfläche die Ursache dafür ist.

#### *Elektrodenkapazität (Impedanz Nr. 10)*

Wie zu erwarten, zeigt die Elektrodenkapazität  $C_{ek}$  keine Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck, da diese hauptsächlich von der Elektrodengeometrie abhängt.

Für Sensoren mit Mischelektroden wird eine etwas geringere Kapazität gefunden als für Sensoren mit Platinelektroden. Möglicherweise spielen hier fertigungstechnische Abweichungen oder die veränderte Porosität der Mischelektroden eine Rolle.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Impedanzspektroskopie in Verbindung mit dem entworfenen äquivalenten Stromkreis erste Erkenntnisse über die im einzelnen ablaufenden Reaktionsschritte sowie deren Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck und Elektrodenmaterial lieferte. Als wichtigstes Ergebnis kann gewertet werden, daß – entgegen der Annahme – der Einsatz von Mischelektroden keine verbesserte Funktionalität der Sensoren aufgrund von Volumendiffusion zur Zweiphasengrenze, sondern infolge einer Vergrößerung der Adsorptionsfläche bewirkt.



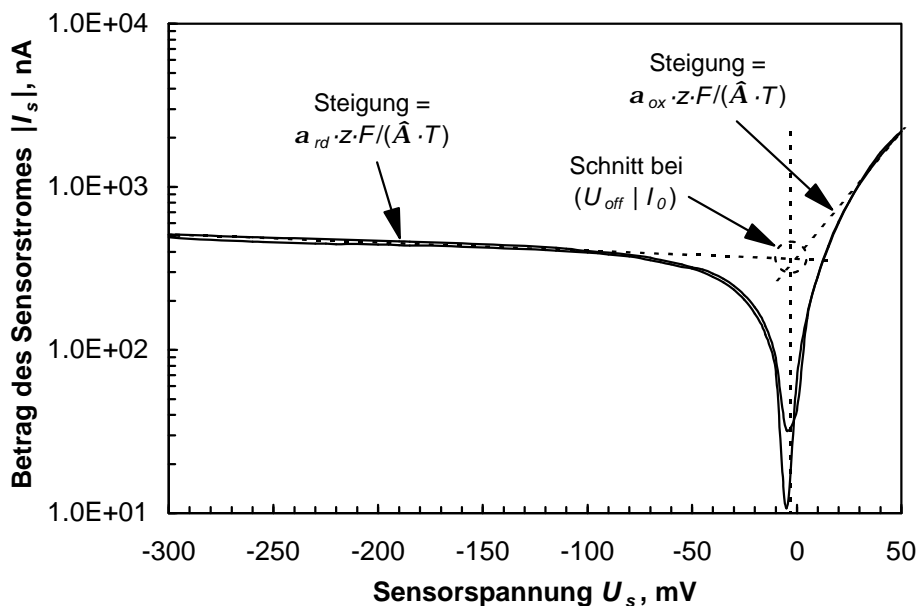
## 7.3 Voltammetrie

### 7.3.1 Ergebnisse

In Bild 7.20 ist das Voltamogramm eines Sensors der 4. Elektrodenkonfiguration mit Mischelektroden dargestellt. Der Sensor war zuvor für mehrere Tage mit  $U_s = -300$  mV polarisiert. Die Spannung  $U_s$  wurde während der Messung zwischen -300 mV und +50 mV variiert. (Sie konnte nicht über +50 mV erhöht werden, da der Sensorstrom für das Meßgerät zu groß wurde.)  $U_s$  ist hierbei die zwischen der Testelektrode und der Referenzelektrode eingestellte Spannung. Ist  $U_s < 0$  V, dann fungiert die Testelektrode als Kathode und Sauerstoff wird reduziert; ist  $U_s > 0$  V wird die Testelektrode zur Anode und Sauerstoff wird oxidiert. Um eine logarithmische Darstellung des negativen Sensorstromes bei negativen Spannungen zu ermöglichen, wurde in Bild 7.20 dessen Betrag aufgetragen.

### 7.3.2 Diskussion

Das dargestellte Voltamogramm zeigt nahezu keine Hysterese. Dies bestätigt, daß sich der Sensor bei der Aufnahme der Meßwerte im Gleichgewicht befand. Da die Analyse der baroamperometrischen Messungen ergab, daß der untersuchte Sensor primär elektronentransferbegrenzt war, kann bei ausreichend hoher Spannung die Strom-Spannungs-Beziehung durch die Tafelgleichungen für den kathodischen ( $U_s < 0$  V) und den anodischen ( $U_s > 0$  V) Ast beschrieben werden (s. Gl. (34) und (35)). Deren Auswertung liefert die Transferkoeffizienten, den Austauschstrom und die Offset-Spannung.



**Bild 7.20:** Voltamogramm, 4. Elektrodenkonfiguration mit Mischelektroden ( $p_{ges} = 9.5 \cdot 10^{-7}$  mbar).

Die Analyse von Bild 7.20 ergibt für die Transferkoeffizienten der Oxidations- und Reduktionsreaktionen:

$$\mathbf{a}_{ox} = 0.72 \qquad \mathbf{a}_{rd} = 0.02$$

und für den Austauschstrom sowie für die Offset-Spannung:

$$I_0 = 374 \text{ nA} \qquad U_{off} = -5 \text{ mV}$$

Auffällig ist, daß keine Symmetrie zwischen anodischem und kathodischem Ast beobachtet werden kann. Da der untersuchte Sensor identische Elektroden als Anode und Kathode besaß, sollte ein symmetrischer Verlauf erwartet werden. Als Grund für die beobachtete Abweichung ist die Tatsache zu sehen, daß der Sensor vor der Messung für mehrere Tage polarisiert war. Es muß daher gefolgert werden, daß durch eine Polarisation die Gleichwertigkeit der ansonsten identischen Elektroden verloren geht [93]. Als Folge davon ergibt sich, daß es wesentlich ist, die Vorgeschichte der zu untersuchenden Sensoren, insbesondere die Polung der Elektroden, zu kennen.

Weitergehende Schlußfolgerungen können aus der Messung nicht gezogen werden. Ihre Bedeutung ergibt sich vielmehr aus der Tatsache, daß sie die theoretische Beschreibbarkeit des grundlegenden Sensorverhaltens durch Gleichungen bestätigt, die neben anderen für die Herleitung der physikalisch-mathematischen Modelle verwendet wurden. Für deren numerische Auswertung wurden zudem die ermittelten Werte für die Transferkoeffizienten und den Austauschstrom herangezogen. Die erfolgreiche Simulation des Sensorverhaltens durch die physikalisch-mathematischen Modelle wurde dadurch wesentlich unterstützt.

## 7.4 Zyklische Voltammetrie

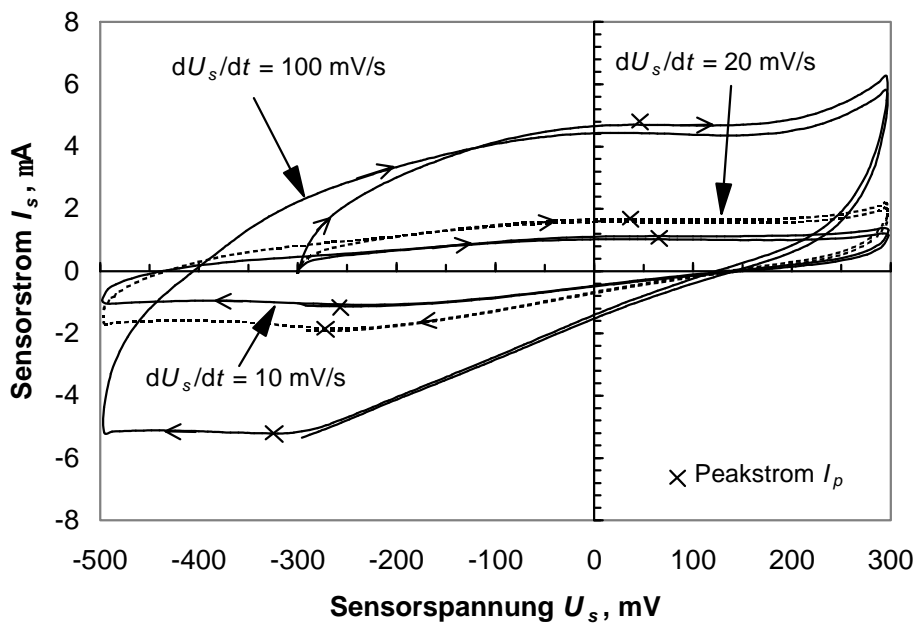
### 7.4.1 Ergebnisse

Die in Bild 7.21 dargestellten zyklischen Voltamogramme wurden für die Änderungsraten der Sensorspannung  $dU_s/dt = 100 \text{ mV/s}$ ,  $20 \text{ mV/s}$  und  $10 \text{ mV/s}$  bei einem Gesamtdruck von  $6 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$  aufgenommen. Es handelte sich wiederum um einen Sensor der 4. Elektrodenkonfiguration mit Mischelektroden. Vor der Messung war der Sensor für mehrere Tage mit  $U_s = -300 \text{ mV}$  polarisiert. Aus diesem Grund diente diese Spannung als Start- und Endpunkt der Messungen und die Umkehrspannungen wurden auf  $+300 \text{ mV}$  und  $-500 \text{ mV}$  gesetzt.

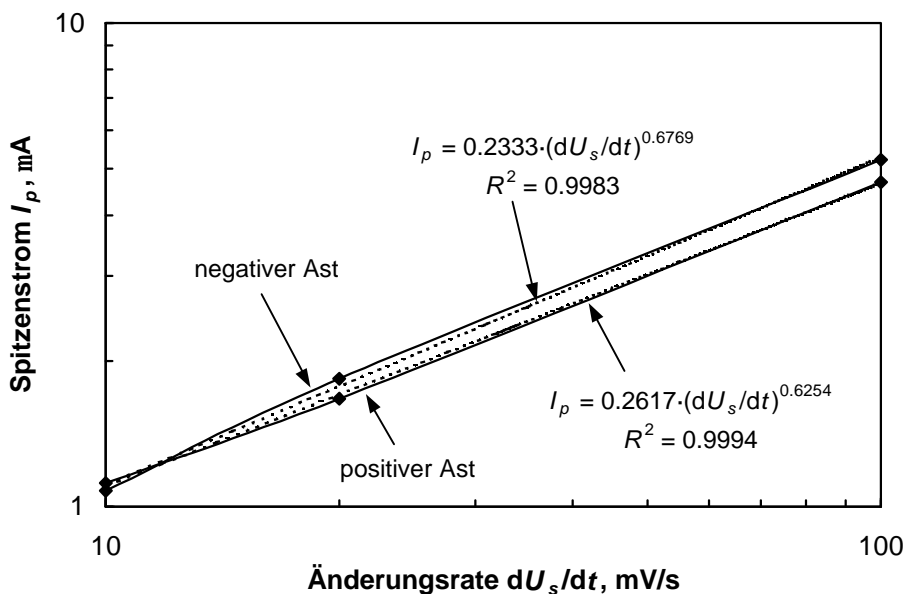
Es fällt auf, daß der Verlauf der einzelnen Voltamogramme ähnlich ist, die Stromhöhe jedoch mit abnehmender Änderungsrate von  $U_s$  abnimmt. Bei allen drei Kurven sind Strommaxima bei den Umkehrspannungen vorhanden. Zusätzlich finden sich Plateaus mit schwach ausgeprägten Maxima in einem Bereich von  $0$  bis  $200 \text{ mV}$  für den aufsteigenden Ast und  $-250$  bis  $-450 \text{ mV}$  für den absteigenden Ast.

Der Kurvenverlauf für  $dU_s/dt = 100 \text{ mV/s}$  zeigt bei  $-300 \text{ mV}$  und abnehmender Spannung einen sehr abrupten Übergang in die Plateauphase, der bei zunehmender Spannung nicht beobachtet werden kann. Dort ist hingegen ein deutlicher Anstieg des Sensorstromes für zunehmende positive Spannungen zu erkennen. Für alle Kurven zeigt sich, daß abgesehen vom Beginn der Messungen die Verläufe der ersten und zweiten Durchgänge nahezu identisch sind. Speziell für die Kurven mit  $10$  und  $20 \text{ mV/s}$  Änderungsrate ist eine Punktsymmetrie zu erkennen, wobei der Symmetriepunkt im negativen Spannungsbereich liegt.

Eine Auswertung der Abhängigkeit des Spitzenstromes  $I_p$  der Plateauphasen von der Änderungsrate  $dU_s/dt$  ist in Bild 7.22 dargestellt. Es zeigt sich, daß die Spitzenströme der positiven



**Bild 7.21:** Zyklische Voltamogramme für verschiedene Änderungsraten der Sensorspannung  $U_s$  eines Sensors der 4. Elektrodenkonfiguration mit Mischelektroden.



**Bild 7.22:** Abhängigkeit des Spitzenstromes  $I_p$  von der Änderungsrate  $dU_s/dt$ .

und negativen Strombereiche nahe beieinander liegen. Die Näherungen durch Potenzfunktionen ergeben für den Exponenten einen mittleren Wert von ca. 0.65.

## 7.4.2 Diskussion

Bei der Simulation zyklischer Voltamogramme ergab sich das Problem, daß nur für Adsorptionsbegrenzung mit einem konstant gehaltenen Grenzstrom numerische Stabilität gegeben war (s. Kapitel 5.3.4). Die daraus erhaltene Serie von CV-Diagrammen (s. Bild 5.20) ist daher strenggenommen nicht ohne weiteres auf Sensoren der 4. Elektrodenkonfiguration übertragbar, die, wie weiter oben bereits diskutiert, nicht rein adsorptionsbegrenzt sind. Andererseits ist der Einfluß der Adsorptionsbegrenzung dennoch nicht vernachlässigbar, und die experimentell ermittelten CV-Diagramme sollten folglich entsprechende Charakteristika aufweisen.

Um den Einfluß der Adsorptionsbegrenzung zu verstärken, wurden die in Bild 7.21 dargestellten zyklischen Voltamogramme bei einem sehr niedrigen Gesamtdruck von  $6 \cdot 10^{-8}$  mbar gewonnen, welcher nach entsprechender Umrechnung einem Sauerstoffpartialdruck von ca.  $3 \cdot 10^{-9}$  mbar entspricht. Messungen bei solch niedrigen Drücken stellten jedoch eine Ausnahme dar, da hierfür die Testkammer sehr lange evakuiert werden mußte und keine nennenswerten Lecks vorhanden sein durften. Beides war infolge des kontinuierlichen Ein- und Ausbaus von Sensoren und durch Umbauten an der Testeinrichtung selbst nur selten gegeben.

Vergleicht man die simulierten und experimentell bestimmten CV-Diagramme, ist eine Ähnlichkeit der Kurvenverläufe offensichtlich. Lediglich für hohe Spannungen steigt bei den Messungen der Strom entgegen den Vorhersagen der Simulationen weiter an. Möglicherweise ist dieser Effekt durch die bei hohen Spannungen einsetzende Querempfindlichkeit der Sensoren für sauerstoffhaltige Moleküle, wie z.B. Wasser oder Kohlendioxid, begründet. Dies folgt aus der Tatsache, daß die genannten Moleküle an den katalytisch aktiven Elektroden dissoziiert werden, wenn eine genügend hohe Spannung anliegt – dies entspricht dem Prinzip der Elektrolyse. Bei der Dissoziation wird dann der vorher gebundene Sauerstoff frei und bewirkt somit eine Erhöhung des Sensorstromes [69, 94].

Das Vorhandensein von Plateaus mit lokalen Maxima deutet auf den Einfluß der Adsorption auf den Sensorstrom hin. Wie in Kapitel 5.3.4 ausführlich dargelegt, ergeben sich die Maxima für bestimmte Verhältnisse von Adsorptionsgeschwindigkeit zu Änderungsrate der Sensorspannung.

Betrachtet man die Änderung der gemessenen Kurvenverläufe mit abnehmender Änderungsrate der Spannung, findet man eine deutliche Abnahme der Stromhöhen. Dies ist vergleichbar mit den Kurven e) – h) in Bild 5.20. Basierend auf diesen Kurven ist die Abhängigkeit des Spitzenstromes von der Änderungsrate in Bild 5.21 aufgetragen. Wird der dort dargestellte Verlauf durch eine Potenzfunktion angenähert, ergibt sich ein Exponent von 0.70. Wird dasselbe für die Spitzenströme der gemessenen Voltamogramme wiederholt (Bild 7.22), ergeben

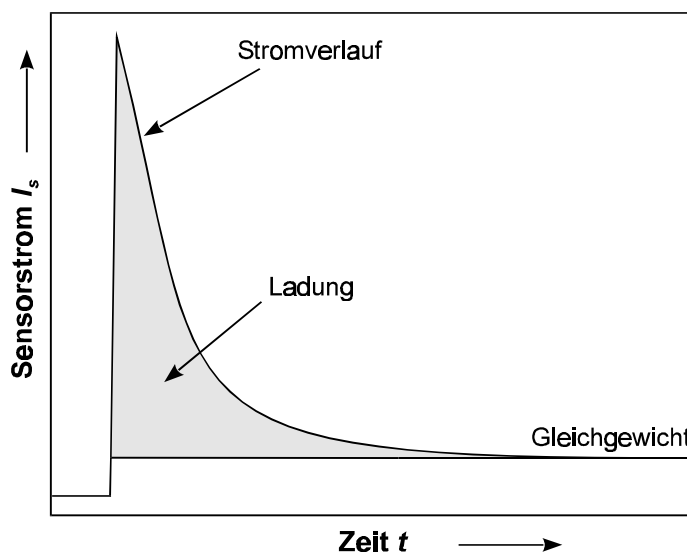
sich für den positiven und negativen Ast zwar leicht unterschiedliche Exponenten, als mittlerer Wert kann jedoch 0.65 angegeben werden. Der experimentell ermittelte Exponent ist somit etwas kleiner als der auf den Simulationen basierende Wert. Dies erklärt sich indes daraus, daß das für die Simulationen verwendete Modell, wie bereits erwähnt, auf die realen Verhältnisse nur bedingt übertragbar ist, da der Einfluß der Elektronentransferbegrenzung nicht mit einbezogen wurde. Dennoch bestätigt die Vorhersage des generellen Kurvenverlaufs der Voltamogramme sowie der Abhängigkeit der Spitzenströme von der Änderungsrate der Spannung durch das physikalisch-mathematische Modell, daß die grundlegenden Mechanismen richtig erfaßt und korrekt numerisch umgesetzt wurden.

## 7.5 Chronocoulombmetrie

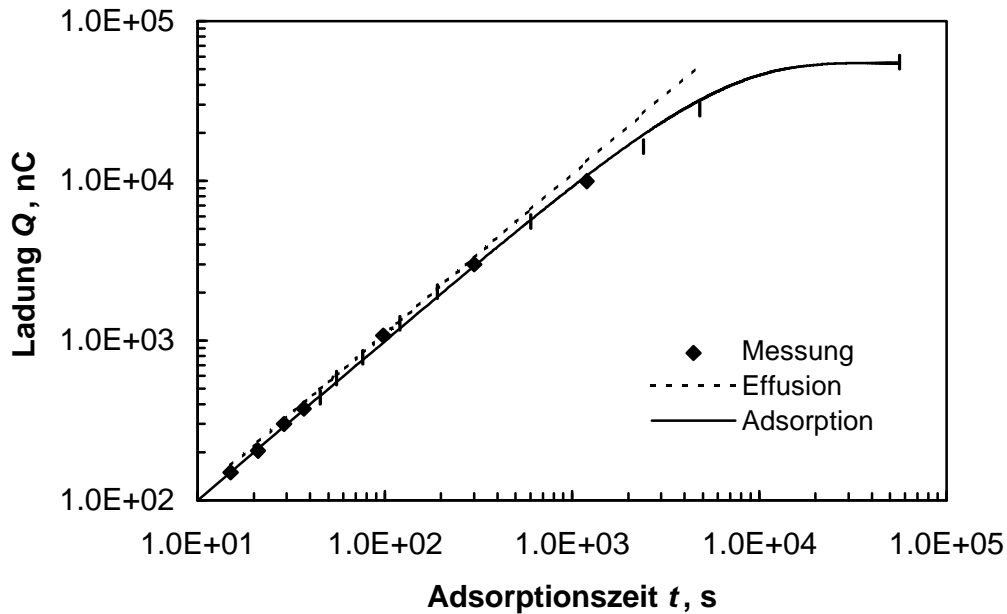
### 7.5.1 Ergebnisse

Vor der Durchführung der einzelnen Ladungsmessungen wurde der untersuchte Sensor zunächst so lange polarisiert, bis sich ein konstanter Strom eingestellt hatte. Damit sollten reproduzierbare Ausgangsbedingungen mit einer sehr geringen Sauerstoff-Oberflächenkonzentration auf der Kathode geschaffen werden. War dies geschehen, wurde der Stromkreis für eine bestimmte Zeit unterbrochen, so daß kein Sauerstofftransport von der Kathode zur Anode möglich war. Nach Ablauf dieser Zeit wurde der Sensor durch das Schließen des Stromkreises wieder polarisiert; gleichzeitig erfolgte die Aufzeichnung des Stromverlaufes. Diese Messung wurde für verschieden lange Unterbrechungszeiten durchgeführt.

Hintergrund für diese Vorgehensweise war, daß je länger ein Sensor ausgeschaltet – nicht polarisiert – ist, desto mehr Sauerstoff an der zu Beginn nahezu sauerstofffreien Kathode adsorbiert wird. Nach dem Schließen des Stromkreises wird dieser adsorbierte Sauerstoff zur Anode transportiert. Dadurch tritt initial ein hoher Strom auf, der den Gleichgewichtswert erst erreicht, wenn der adsorbierte Sauerstoff vollständig abgebaut ist. Der Verlauf des Stromes nach dem Schließen des Stromkreises ist schematisch in Bild 7.23 dargestellt.



**Bild 7.23:** Zusammenhang zwischen Stromverlauf und geflossener Ladung.



**Bild 7.24:** Geflossene Ladung in Abhängigkeit der Adsorptionszeit ( $p_{ges} = 2 \cdot 10^{-8}$  mbar).

Da jedes abtransportierte Sauerstoffatom zwei Elektronen trägt, ist die geflossene Ladung, bis der Strom den Gleichgewichtswert erreicht, davon abhängig, wieviel Sauerstoff auf der Kathode adsorbiert war. Dies ist wiederum von der Dauer der Unterbrechung des Stromkreises abhängig, so daß auf diese Weise die zeitliche Änderung der Sauerstoff-Oberflächenkonzentration ermittelt werden konnte.

Bild 7.24 zeigt die ermittelte Ladung in Abhängigkeit von der Adsorptionszeit (Dauer der Unterbrechung des Stromkreises). Zusätzlich ist qualitativ der Verlauf eingezeichnet, der sich aus Gleichung (85) in Kapitel 5.2.5 ergibt (Adsorption), sowie der Verlauf, der sich ergeben würde, wenn jegliches Sauerstoffteilchen, welches die Kathode trifft, unabhängig von der Oberflächenbesetzung adsorbiert werden würde (Effusion).

## 7.5.2 Diskussion

Der zeitliche Verlauf der Oberflächenkonzentration des Sauerstoffs an den Elektroden ist von Interesse, da die Adsorption den Sensorstrom beeinflußt. Aus diesem Grund wurde mittels der Chronocoulombmetrie bestimmt, wie sich die Oberflächenkonzentration in Abhängigkeit von der Zeit verändert. Es zeigt sich, daß die Änderungsrate der Oberflächenkonzentration (Steigung der Kurve) zunächst konstant ist, mit zunehmender Zeit aber deutlich abnimmt und asymptotisch gegen Null strebt. Daraus kann gefolgert werden, daß für kurze Zeiten, d.h. geringe Oberflächenkonzentrationen, die Adsorptionsrate im wesentlichen unabhängig von der Oberflächenkonzentration ist. Nimmt diese mit der Zeit jedoch zu, dann reduziert sich die Adsorptionsrate, da durch die hohe Oberflächenbesetzung die Adsorptionswahrscheinlichkeit abnimmt (s. Gl. (83) in Kapitel 5.2.5).

Betrachtet man den Zeitraum, der nötig ist, bis sich ein Gleichgewicht zwischen Desorption und Adsorption einstellt – d.h., die Änderungsrate der Oberflächenkonzentration wird zu Null – wird deutlich, daß dieser mindestens 27 Stunden beträgt. Dieses Ergebnis legt nahe, daß es mitunter sehr lange dauern kann, bis der Sensorstrom einen konstanten Wert erreicht, wenn dieser durch die Adsorption dominiert wird. Da die Sensoren allerdings nicht überwiegend adsorptionsbegrenzt sind, erreicht der Sensorstrom dennoch sehr schnell seinen Gleichgewichtswert; durch den schwachen Einfluß der Adsorption kann gleichwohl eine langsame Drift hervorgerufen werden.

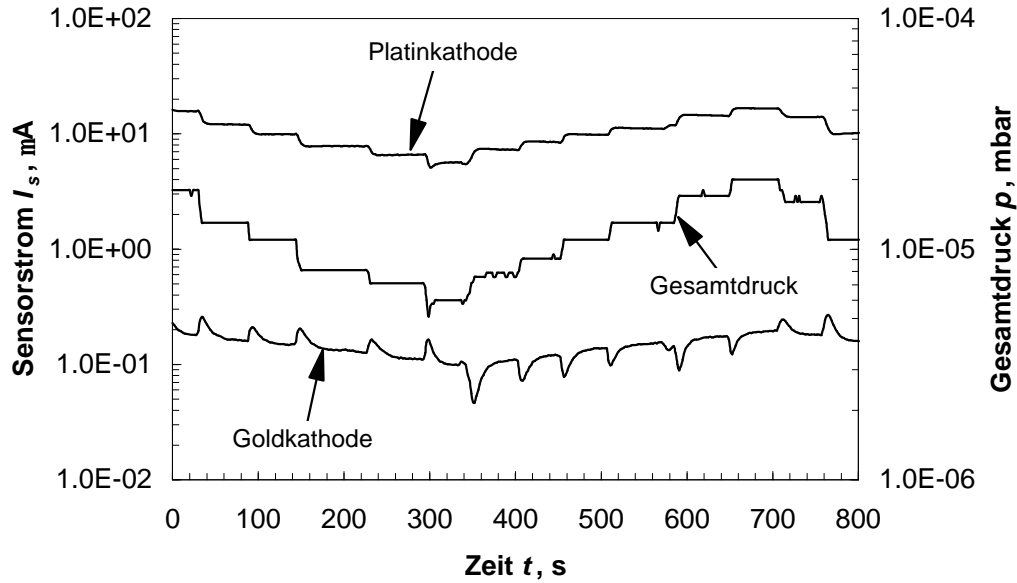
In Bild 7.24 sind zusätzlich zu den Meßpunkten zwei weitere Verläufe für die Änderungsrate der Oberflächenkonzentration gegeben. Bei der mit „Effusion“ bezeichneten Geraden handelt es sich um den Verlauf, der sich ergeben würde, wenn jegliches Sauerstoffteilchen, das auf die Kathodenfläche trifft, adsorbiert werden würde. Sie stellt somit die obere Grenze für die Änderungsrate der Oberflächenkonzentration dar. Es wird daraus deutlich, daß bei niedriger Oberflächenbesetzung – d.h. kurzer Zeit – die Änderungsrate primär durch die Effusion und somit durch den Druck bestimmt wird. Die mit „Adsorption“ bezeichnete Kurve ergibt sich aus der Auswertung von Gleichung (85), mit der die Oberflächenkonzentration in Abhängigkeit von der Zeit bei konstantem Druck berechnet werden kann. Sie ist die für diesen Sonderfall existierende analytische Lösung der für die Oberflächenkonzentration in Kapitel 5.2 hergeleiteten Differentialgleichung (s. Gl. (83)). Die Kurve stimmt gut mit dem experimentell ermittelten Verlauf überein, da sie dem Effekt Rechnung trägt, daß die Adsorptionswahrscheinlichkeit mit steigender Oberflächenkonzentration abnimmt. Die gute Übereinstimmung bekräftigt zudem die Richtigkeit der hergeleiteten Gesetzmäßigkeit für den zeitlichen Verlauf der Oberflächenkonzentration. Da diese Beziehung andererseits in die Simulation für Sensoren ohne Diffusionsbarriere Eingang fand (s. Kapitel 5.3), wird die grundlegende Anwendbarkeit der dafür verwendeten physikalisch-mathematischen Modelle bestätigt.

## 7.6 Detektion von atomarem Sauerstoff

### 7.6.1 Ergebnisse

Mittels der in Kapitel 6.1.4 beschriebenen Versuchsanordnung war es möglich, erste qualitative Untersuchungen bezüglich der Sensorreaktion auf das Vorhandensein von atomarem Sauerstoff anzustellen. Getestet wurden Sensoren der 4. Elektrodenkonfiguration mit Mischelektroden (Platin + YSZ, „Platinsensor“) und – speziell für die Messung von atomarem Sauerstoff – Sensoren derselben Elektrodenkonfiguration, deren Kathode allerdings, analog zu den Platin-Mischelektroden, aus Gold und YSZ bestand („Goldsensor“).

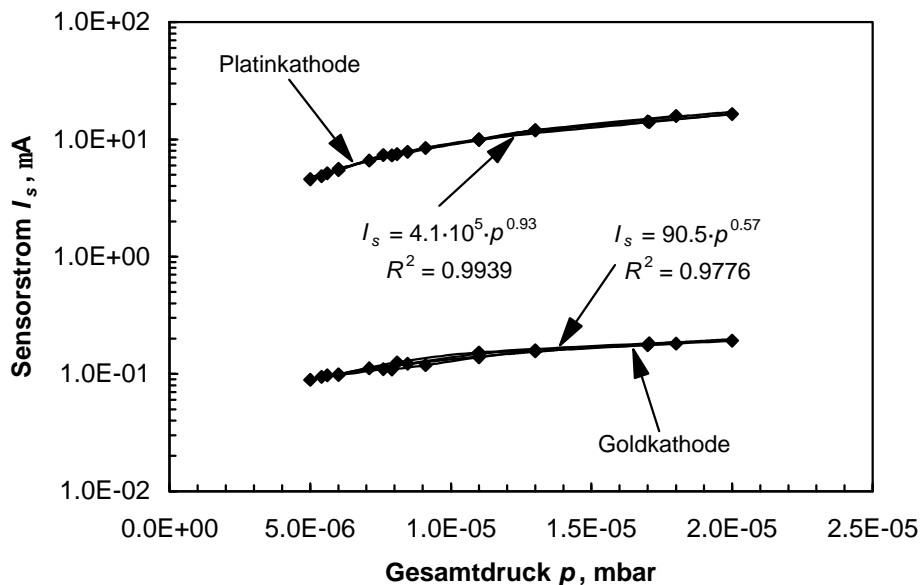
Die Sensoren waren zunächst nicht direkt vor der Blende der Plasmaquelle plaziert, so daß das  $O/O_2$ -Verhältnis nur ca. 2 % betrug. Diese Abschätzung basiert auf den Daten aus Bild 7.27 und Gleichung (107) (s. Diskussion und Anhang F).



**Bild 7.25:** Stromverlauf bei Druckvariation und aktivierter Plasmaquelle.

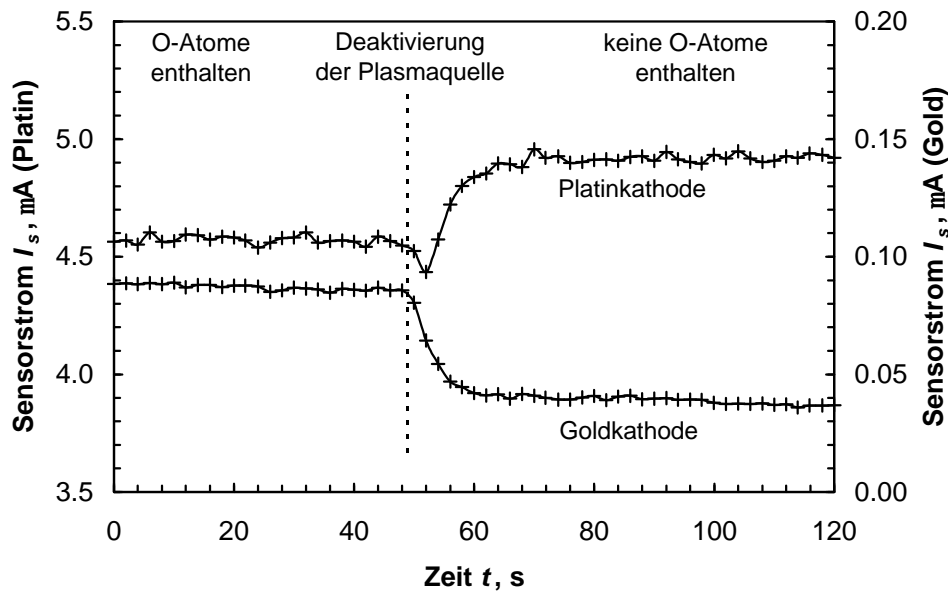
In Bild 7.25 sind der Gesamtdruckverlauf und die entsprechenden Ströme eines Platin- und eines Goldsensors dargestellt. Um ein Erlöschen des Sauerstoffplasmas zu verhindern, konnte der Druck lediglich bis  $5 \cdot 10^{-6}$  mbar reduziert werden. Trotz der geringen Druckänderungen zeigen beide Sensoren eindeutige Reaktionen. Während der Strom des Platinsensors direkt dem Druckverlauf folgt, findet sich für den Goldsensor ein initial stark gegenläufiger Stromverlauf. Zudem ist offensichtlich, daß dieser Sensor, im Vergleich zum Platinsensor, nur langsam einem neuen Gleichgewichtswert zustrebt und eine wesentlich geringere Stromhöhe aufweist.

Bild 7.26 zeigt die Strom-Druck-Kennlinien der beiden Sensoren. Diese Kennlinien wurden nicht durch separate Messungen gewonnen, sondern sind aus Bild 7.25 abgeleitet. Hier zeigt sich wiederum deutlich das höhere Stromsignal des Platinsensors. Außerdem ergibt sich für



**Bild 7.26:** Strom-Druck-Kennlinien bei aktivierter Plasmaquelle.



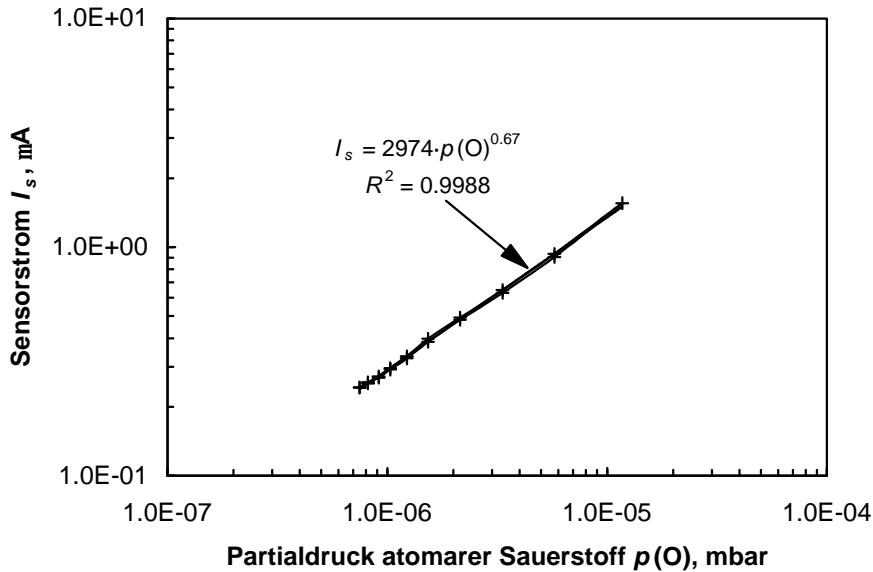


**Bild 7.27:** Stromverläufe bei Deaktivierung der Plasmaquelle ( $p = 5 \cdot 10^{-6}$  mbar).

eine Näherung durch Potenzfunktionen, daß der Exponent für den Goldsensor (0.57) deutlich niedriger ist, als für den Platinsensor (0.93). Insgesamt deuten die hohen Werte der Korrelationskoeffizienten darauf hin, daß auch bei vorhandenem atomarem Sauerstoff die Näherungen sowohl für die Platin- als auch für die Goldsensoren gut mit dem realen Verlauf der Strom-Druck-Kennlinie übereinstimmen.

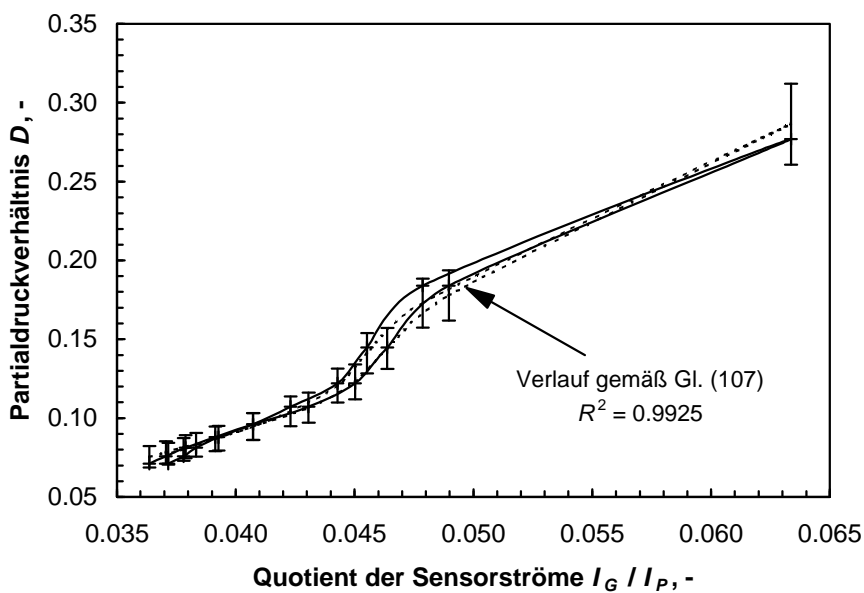
Während die oben beschriebenen Messungen bei aktivierter Plasmaquelle durchgeführt wurden, war es zudem von Interesse, wie sich die Ströme verhalten, wenn die Plasmaquelle deaktiviert wird – d.h. wenn kein atomarer Sauerstoff mehr produziert wird. Dies ist in Bild 7.27 dargestellt. Es findet sich hier ein gegenläufiges Verhalten der beiden Sensorströme: Während der Strom des Platinsensors ansteigt, ist für den Goldsensor ein Absinken zu beobachten.

Die bis hierher präsentierten Messungen wurden unter der Annahme eines konstanten  $O/O_2$ -Verhältnisses durchgeführt. Um die Abhängigkeit der Signale von diesem Verhältnis zu untersuchen, wurde zunächst mittels des Massenspektrometers und der in Kapitel 6.1.4 beschriebenen Verstelleinrichtung in 1 cm Schritten jedem Abstand von der Blende ein  $O/O_2$ -Verhältnis  $D$  zugeordnet. Zusätzlich wurde der Totaldruckverlauf (ohne aktivierte Plasmaquelle) in Abhängigkeit vom Blendenabstand bestimmt. Dies wurde mittels eines kalibrierten Platinsensors bewerkstelligt. Unter der Annahme, daß der Totaldruckverlauf sich bei eingeschalteter Plasmaquelle nur geringfügig ändert, konnte unter Verwendung dieser Werte der Partialdruckverlauf des atomaren Sauerstoffs in Abhängigkeit vom Blendenabstand bestimmt werden. Es war somit möglich, über die Änderung des Abstandes den Sauerstoffpartialdruck definiert zu variieren. Bild 7.28 zeigt den auf diese Weise ermittelten Verlauf des Stromes eines Sensors mit Goldkathode in Abhängigkeit vom Partialdruck des atomaren Sauerstoffs. Durch die zusätzlich eingefügte Trendlinie wird deutlich, daß der Verlauf wiederum durch eine Potenzfunktion angenähert werden kann.

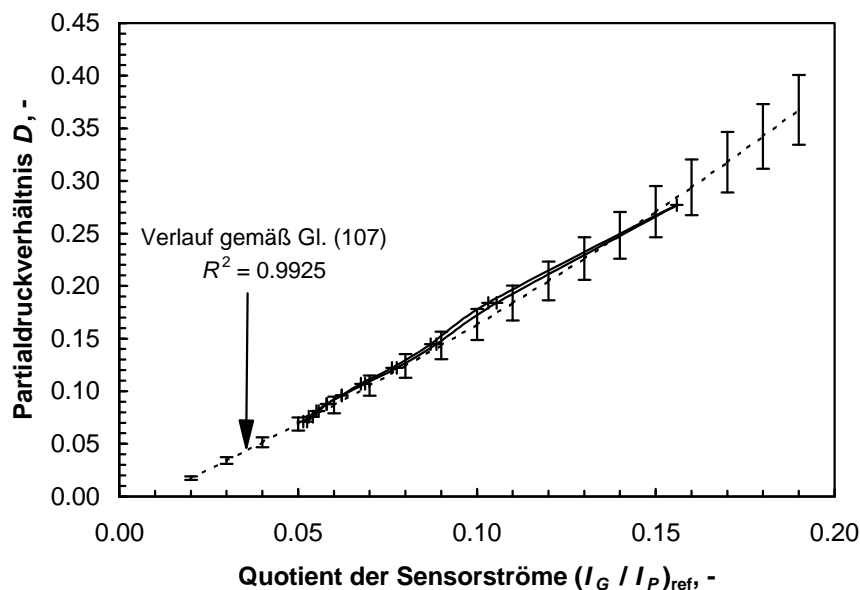


**Bild 7.28:** Abhängigkeit des Stromes eines Sensors mit Goldkathode vom Partialdruck des atomaren Sauerstoffs.

Für eine Bestimmung des  $\text{O}/\text{O}_2$ -Verhältnisses  $D$  ohne Hilfe des Massenspektrometers ist es allerdings nicht ausreichend, den Strom eines Sensors mit Goldkathode zu kennen. Vielmehr ist das Verhältnis der Ströme eines Gold- und eines Platinsensors ausschlaggebend. In Bild 7.29 ist der experimentell ermittelte Zusammenhang zwischen dem Quotienten der Sensorströme ( $I_G/I_P$ ) und dem mittels der Massenspektrometrie bestimmten  $\text{O}/\text{O}_2$ -Verhältnis ( $D$ ) gegeben. Zusätzlich ist der Verlauf gemäß Gleichung (107) (s. Diskussion) hinzugefügt, für deren Auswertung die gemessenen Werte für  $I_G/I_P$  und  $p$  herangezogen wurden. Die Fehlerbalken wurden gemäß Anhang F berechnet. Es wird deutlich, daß im Rahmen der Genauigkeit eine gute Übereinstimmung zwischen beiden Kurven herrscht.



**Bild 7.29:** Zusammenhang zwischen dem Quotienten der Sensorströme und  $D$  (G: Goldkathode, P: Platinkathode).



**Bild 7.30:** Zusammenhang zwischen dem normierten Quotienten der Sensorströme und  $D$  (G: Goldkathode, P: Platinkathode).

Außerdem sind auch die mittels des Massenspektrometers bestimmten Werte von  $D$  mit einem Fehler von ca.  $\pm 10\%$  behaftet. Die entsprechenden Fehlerbalken wurden der besseren Übersichtlichkeit wegen jedoch nicht eingezeichnet.

Bei dem in Bild 7.29 gezeigten Zusammenhang änderte sich während der Messung sowohl  $D$  als auch der Gesamtdruck  $p$ . Um den Einfluß der Druckänderung zu eliminieren, ist es möglich, den Quotienten der Sensorströme mittels der Gleichung (108) (s. Diskussion) auf einen Referenzdruck zu normieren. Bild 7.30 zeigt die Relation zwischen  $D$  und dem auf den Druck  $p_{\text{ref}} = 1 \cdot 10^{-5}$  mbar normierten Quotienten der Sensorströme  $(I_G/I_P)_{\text{ref}}$ . Wiederum wurde der Verlauf hinzugefügt, der sich aus Gleichung (107) ergibt, wobei in diesem Fall  $(I_G/I_P)_{\text{ref}}$  und  $p_{\text{ref}}$  zur Berechnung von  $D$  herangezogen werden mußten. Auch hier ist im Rahmen der Fehlerabweichung eine gute Übereinstimmung der Kurven zu beobachten.

## 7.6.2 Diskussion

Wie in Kapitel 2.1 dargestellt, besteht die Restatmosphäre im niederen Erdorbit zu einem großen Teil aus atomarem Sauerstoff. Daher ist es für den Einsatz der entwickelten Sensoren wesentlich, ihre Reaktion auf atomaren Sauerstoff zu kennen. Zudem galt es zu klären, ob der Einsatz von Goldelektroden die Unterscheidung von atomarem und molekularem Sauerstoff zuläßt. Die in Bild 7.25 dargestellte baroamperometrische Messung bei aktiviertem Sauerstoffplasma zeigt die prinzipielle Funktionstüchtigkeit sowohl eines Platin- als auch eines Goldsensors. Ersterer folgt, wie erwartet, sehr gut dem Druckverlauf; der Goldsensor zeigt hingegen einen deutlich gegenläufigen Stromverlauf als Reaktion auf eine Druckänderung sowie ein insgesamt geringeres Signal. Möglicher Grund für den gegenläufigen Stromverlauf könnte eine wesentlich langsamere Kinetik der Adsorptionsreaktion an der Goldelektrode sein. Setzt man dies voraus, ist ein Vergleich mit einem Sensor mit Diffusionsbarriere und

innenliegender Kathode möglich: Bei einer Druckänderung verändert sich die Oberflächenkonzentration an der aus Platin bestehenden Anode wesentlich schneller als an der Kathode aus Gold. Analog ändert sich die Konzentration an einer außenliegenden Anode schneller als an einer durch eine Diffusionsbarriere bedeckten Kathode. Folgt man dieser Argumentation, müßte das Sensorverhalten zumindest qualitativ durch Szenario 1 in Kapitel 5.1 beschrieben werden. Für dieses Szenario ergibt sich bei Elektronentransferbegrenzung der beobachtete gegenläufige Stromverlauf als Reaktion auf eine Druckänderung. Der in Kapitel 7.1.4 beschriebene Effekt der Einlagerung von Sauerstoff in das Kristallgitter, der bei innenliegender Kathode ebenfalls eine gegenläufige Sensorreaktion verursacht, kann hier mit großer Sicherheit ausgeschlossen werden, da der Druck oberhalb des gefundenen Schwellendrucks liegt, die Höhe der Stromspitzen keine nennenswerte Druckabhängigkeit zeigt und die gegenläufige Reaktion des Goldsensors wesentlich langsamer verläuft (s. Bilder 7.10 und 7.25). Diese langsame gegenläufige Reaktion steht im Einklang mit dem für Szenario 1 vorhergesagten Stromverlauf (s. Bilder 5.4 und 5.5). In Bild 7.25 ist außerdem zu erkennen, daß der Strom des Goldsensors sich nach einer Druckänderung nur langsam dem neuen Gleichgewichtswert nähert und ihn bei der dargestellten Messung nicht vollständig erreicht, da die einzelnen Drücke nicht lange genug gehalten wurden. Diese träge Reaktion spricht ebenfalls für eine langsame Adsorptionskinetik.

Die in Bild 7.26 dargestellten Strom-Druck-Kennlinien der beiden Sensoren spiegeln zunächst das wesentlich höhere Signal des Platinsensors wieder. Die angegebenen Näherungen zeigen, daß beide Kennlinien einem Potenzgesetz gehorchen. Der für den Goldsensor gefundene Exponent von 0.57 bestätigt die aufgrund der gegenläufigen Reaktion gemachte Annahme, daß Elektronentransferbegrenzung vorliegt (s. Kapitel 5.3.3). Während dieser Exponent in Bezug auf den Gesamtdruck ( $p = p(\text{O}) + p(\text{O}_2)$ ) ermittelt wurde, ist in Bild 7.28 die Abhängigkeit des Stromes eines Sensors mit Goldkathode vom Partialdruck des atomaren Sauerstoffs  $p(\text{O})$  dargestellt. Auch hier findet sich wieder eine Abhängigkeit, die durch ein Potenzgesetz genähert werden kann, wobei der Exponent mit 0.67 über dem auf den Gesamtdruck bezogenen liegt. Theoretisch wäre zunächst zu erwarten, daß beide Exponenten übereinstimmen, wenn man davon ausgeht, daß durch den Goldsensor lediglich atomarer Sauerstoff detektiert wird. Zwar würde durch den Bezug auf den Gesamtdruck eine Parallelverschiebung auftreten, jedoch keine Änderung der Steigung (d.h. des Exponenten). In der Realität muß jedoch berücksichtigt werden, daß eine gewisse Querempfindlichkeit für molekularen Sauerstoff besteht und daß der Partialdruck des atomaren Sauerstoffs ein aus Messungen mit einem Platinsensor und dem  $\text{O}/\text{O}_2$ -Verhältnis errechneter Wert ist. Zieht man dies in Betracht, überrascht eine Abweichung der beiden Exponenten nicht, und dem unmittelbar aus Messungen bestimmten Wert in Bild 7.26 (0.57) ist eine höhere Genauigkeit zuzuordnen. Trotz der Abweichungen bestätigt der Exponent aus Bild 7.28 dennoch, daß bei Sensoren mit Goldkathode von Elektronentransferbegrenzung ausgegangen werden kann, da der Wert mit 0.67 deutlich unter 1 liegt. Für den Platinsensor ergibt sich der Exponent in Bild 7.26 zu 0.93. Dieser ist somit deutlich höher als der für rein molekularen Sauerstoff gefundene Exponent (0.75, s. Bild 7.6). Gemäß des physikalisch-mathematischen Modells deutet dies auf einen größer gewordenen Einfluß der Ad-

sorptionsbegrenzung hin (s. Kapitel 5.3.3). Ob dies tatsächlich der Fall ist, oder ob neue, nicht berücksichtigte Effekte dafür verantwortlich sind, kann auf Basis der vorhandenen Messungen nicht entschieden werden.

Das insgesamt kleinere Signal des Goldsensors in Bild 7.26 deutet darauf hin, daß nur eine geringe Empfindlichkeit für molekularen Sauerstoff vorliegt, so daß bei dem bei dieser Messung gegebenen O/O<sub>2</sub>-Verhältnis von ca. 2 % nur kleine Ströme auftreten. Noch deutlicher wird die selektive Detektion von atomarem Sauerstoff durch den Goldsensor angesichts des Absinkens des Sensorstromes (s. Bild 7.27), wenn die Plasmaquelle deaktiviert wird und als Folge davon kein atomarer Sauerstoff mehr im Testgas vorhanden ist. Dies bestätigt, daß das bei aktivierter Plasmaquelle höhere Signal durch den dann im Testgas enthaltenen atomaren Sauerstoff hervorgerufen wird.

Im Gegensatz zum Goldsensor erhöht sich der Strom des Platinsensors, wenn kein atomarer Sauerstoff mehr im Testgas enthalten ist. Dies kann wie folgt erklärt werden: Wird der Druck in der Testkammer konstant gehalten, was bei dem durchgeführten Experiment der Fall war, ist die Teilchendichte konstant. Zur Verdeutlichung soll zunächst angenommen werden, daß bei aktivierter Plasmaquelle nur atomarer Sauerstoff vorliegt, während bei deaktivierter Plasmaquelle nur molekularer Sauerstoff vorhanden ist. Bei konstanter Teilchendichte treffen in erster Näherung gleich viele Teilchen auf die Kathode auf, unabhängig davon, ob es sich um atomaren oder molekularen Sauerstoff handelt. Trifft dabei ein Sauerstoffatom auf die Kathode, kann es zwei Elektronen aufnehmen; trifft hingegen ein Sauerstoffmolekül auf die Kathode, sind für dessen Transport durch den Elektrolyt vier Elektronen notwendig. Somit wäre der Sensorstrom bei rein atomarem Sauerstoff halb so groß wie bei rein molekularem Sauerstoff. Bei dieser Argumentation ist allerdings noch nicht berücksichtigt, daß ein Sauerstoffatom nur halb so schwer wie ein Sauerstoffmolekül ist, wodurch die Effusionsrate des atomaren Sauerstoffs größer ist als die des molekularen Sauerstoffs. Berücksichtigt man dies, ergibt sich, daß der Sensorstrom bei rein molekularem Sauerstoff  $\sqrt{2}$  mal so groß ist wie bei rein atomarem Sauerstoff.

Mittels der Gaskinetik ist es aufgrund der oben beschriebenen Tatsache möglich, basierend auf dem Verhältnis der Ströme mit und ohne vorhandenem atomarem Sauerstoff, auf das Verhältnis  $D$  der Partialdrücke von O und O<sub>2</sub> zu schließen. Es ergibt sich folgende Beziehung (Herleitung s. Anhang C):

$$D = \frac{p(\text{O})}{p(\text{O}_2)} = \frac{1 - \frac{I(\text{O}_2, \text{O})}{I^*(\text{O}_2)}}{\frac{I(\text{O}_2, \text{O})}{I^*(\text{O}_2)} - \frac{\sqrt{2} \cdot k(\text{O})}{2 \cdot k(\text{O}_2)}} \quad (106)$$

mit  $p(\text{O})$  und  $p(\text{O}_2)$  den entsprechenden Partialdrücken;  $I(\text{O}_2, \text{O})$  der Strom, wenn atomarer und molekularer Sauerstoff vorhanden ist;  $I^*(\text{O}_2)$  der Strom bei rein molekularem Sauerstoff

und  $k$  das Verhältnis zwischen den Reaktionsraten von atomarem und molekularem Sauerstoff.

Dieser Zusammenhang eröffnet die interessante Möglichkeit, das  $O/O_2$ -Verhältnis und damit den Anteil an atomarem Sauerstoff bestimmen zu können, indem man  $I(O_2, O)$  und den Druck  $p(O_2, O)$  mißt, mit Hilfe einer Strom-Druck-Kennlinie den Strom  $I^*(O_2)$  für rein molekularen Sauerstoff bestimmt (oder bei abgeschalteter Plasmaquelle ebenfalls mißt) und dann mit diesen Werten Gleichung (106) auswertet. Der Nachteil dieser Methode wird erst offensichtlich, wenn die Fehlerfortpflanzung näher betrachtet wird (s. Anhang D). Es ergibt sich nämlich, unter der Annahme, daß die Strom-Druck-Kennlinie einem Potenzgesetz gehorcht, daß sich Meßfehler bei der Bestimmung des Druckes und des Stromes deutlich verstärken. Für den aus Bild 7.27 mittels Gleichung (106) herleitbaren Wert von  $D$  ( $\approx 0.32$ ) ergibt sich ein Fehler von  $\pm 191\%$  (s. Bild D.1, Anhang D). Daraus wird deutlich, daß diese Methode lediglich für einen qualitativen Nachweis von atomarem Sauerstoff in Frage kommt; es sei denn, die Messung der benötigten Werte erfolgt sehr genau. Da insbesondere eine genaue Druckmessung unter Hochvakuumbedingungen jedoch schwierig ist, scheidet die Anwendung dieser Vorgehensweise im Weltraum aus. Allerdings kann diese Methode bei höheren Drücken, z.B. in Plasmawindkanälen, möglicherweise erfolgreich eingesetzt werden.

Eine weitere Möglichkeit das  $O/O_2$ -Verhältnis  $D$  zu bestimmen, besteht darin, den Quotienten  $I_G/I_P$  der Ströme eines Gold- und eines Platinsensors zu bilden. Als gute Näherung für den Zusammenhang zwischen diesem Stromverhältnis und  $D$  kann Gleichung (107) herangezogen werden (Herleitung s. Anhang E).

$$D = \frac{\frac{I_G}{I_P}}{B \cdot p^{(q_G - q_P)} - \frac{I_G}{I_P} \cdot K} + S \quad (107)$$

mit  $K$ ,  $S$  und  $B$  Kalibrierungsfaktoren,  $q_G$  und  $q_P$  die Exponenten der entsprechenden Kennlinien (s. Bild 7.26),  $p$  dem Sauerstoffgesamtdruck ( $p(O) + p(O_2)$ ) und  $I_G$  und  $I_P$  die Ströme des Gold- bzw. Platinsensors. Aus der Gleichung wird ersichtlich, daß  $D$  neben dem Quotienten der Ströme auch vom Druck  $p$  abhängt. Dies hat zur Folge, daß für die Auswertung der Gleichung dieser ebenfalls bekannt sein muß.

In Bild 7.29 ist sowohl der experimentell als auch der aus Gleichung (107) bestimmte Zusammenhang zwischen  $I_G/I_P$  und  $D$  dargestellt. Es muß vor allem beachtet werden, daß bei dieser Messung der Totaldruck durch die Veränderung des Abstandes von der Blende der Plasmaquelle nicht konstant war. Das bedeutet, der Änderung des  $O/O_2$ -Verhältnisses  $D$  war eine Druckänderung überlagert. Wie beschrieben, wurde diese mittels eines Platinsensors bei abgeschalteter Plasmaquelle näherungsweise bestimmt.

Die Auswertung von Gleichung (107) unter Einbeziehung der gemessenen Werte von  $I_G/I_P$  und  $p$  sowie die Anpassung der Kalibrierungsfaktoren ergibt eine gute Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Werten. Dies bestätigt, daß die Gleichung den gesuchten Zusammenhang richtig beschreibt und es nach einer Kalibrierung möglich ist, mit ihrer Hilfe unbekannte O/O<sub>2</sub>-Verhältnisse zu bestimmen. Wertet man Gleichung (107) für das aus Bild 7.27 ableitbare  $I_G/I_P$ -Verhältnis und den entsprechenden Druck  $p$  aus, ergibt sich  $D = 0.022$  (s. Anhang F).

Um den Einfluß der Druckänderung in Bild 7.29 zu eliminieren, können über die Beziehung

$$\left(\frac{I_G}{I_P}\right)_{\text{ref}} = \frac{I_G}{I_P} \cdot \left(\frac{p_{\text{ref}}}{p}\right)^{q_G - q_P} \quad (108)$$

die Ergebnisse auf einen Referenzdruck  $p_{\text{ref}}$  normiert werden. Bild 7.30 zeigt die in Bild 7.29 dargestellten Verläufe nach der Normierung auf den Referenzdruck. Auch hier ergibt sich wiederum eine gute Übereinstimmung zwischen experimentellem und errechnetem Verlauf. In Gleichung (107) müssen dabei die entsprechenden normierten Werte  $(I_G/I_P)_{\text{ref}}$  und  $p_{\text{ref}}$  eingesetzt werden, wohingegen die Kalibrierfaktoren nicht verändert werden müssen bzw. dürfen.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse der Bilder 7.29 und 7.30, daß es möglich ist, ein unbekanntes O/O<sub>2</sub>-Verhältnis zu bestimmen, wenn simultan mit einem Gold- und einem Platinsensor gemessen wird. Im Gegensatz zu der weiter oben dargestellten Methode (s. Gl. (106)) ist es hier nicht notwendig, eine Vergleichsmessung mit rein molekularem Sauerstoff durchzuführen. Folglich kann diese Vorgehensweise auch für Messungen im Weltraum eingesetzt werden.

Da die Bestimmung des O/O<sub>2</sub>-Verhältnisses auch bei der zuletzt beschriebenen Methode über mathematische Operationen erfolgt, muß ebenfalls eine Betrachtung der Fehlerfortpflanzung angeschlossen werden. Wie sich weiter oben schon zeigte, kann die Anwendbarkeit einer Methode durch eine hohe Fehlerempfindlichkeit stark eingeschränkt werden. Aus der in Anhang F durchgeführten Berechnung der Fehlerfortpflanzung für Gleichung (107) ergibt sich generell eine geringe Empfindlichkeit für Meßfehler, wie aus den Fehlerbalken in den Bildern 7.29 und 7.30 hervorgeht. Deren Berechnung erfolgte für eine Toleranz von  $\pm 10\%$  bei der Druckmessung und  $\pm 2\%$  bei der Strommessung, woraus sich ein nahezu konstanter relativer Fehler von ca.  $\pm 9\%$  ergab.

Wendet man diese Methode mit den angegebenen Toleranzen an, um  $D$  aus dem Stromverhältnis des Gold- und des Platinsensors bei aktivierter Plasmaquelle gemäß Bild 7.27 zu berechnen, ergibt sich  $D = 0.022$  bei einem relativen Fehler von  $\pm 10.91\%$  (im Gegensatz zu  $D = 0.32$  und einem relativen Fehler von  $\pm 191\%$  nach der ersten Methode). Dies bedeutet, der Einfluß von Meßfehlern wird sogar abgeschwächt, und die Genauigkeit für die Bestimmung von  $D$  ist ausreichend hoch. Infolgedessen ist eine sinnvolle Anwendung dieser Methode möglich.

Zusammenfassend ergibt sich aus den durchgeführten Messungen, daß atomarer Sauerstoff von den Goldsensoren selektiv detektiert wird und daß die Platinsensoren ihre gute Funktionalität beibehalten und sowohl atomaren als auch molekularen Sauerstoff registrieren. Werden Messungen simultan mit beiden Sensoren vorgenommen und ist der Druck bekannt, kann bei entsprechender Kalibrierung das  $O/O_2$ -Verhältnis bestimmt werden. Ergänzend muß allerdings auf eine aufgetretene Problematik bei den Goldsensoren hingewiesen werden. Es zeigte sich im Laufe der Versuche, daß reine Goldelektroden nahezu keine Haftung auf der Träger- und der Funktionskeramik aufweisen. Die hauptsächlich verwendeten Gold-Mischelektroden besitzen zwar eine bessere Haftung, diese erscheint aber immer noch zu gering für einen Langzeiteinsatz im Weltraum. Hier gilt es weitere Lösungsansätze zu erarbeiten.



## 8 Weltraumexperimente

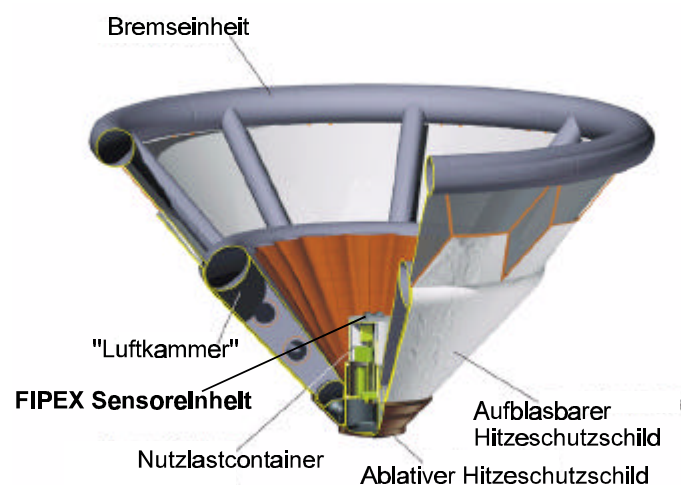
### 8.1 FIPEX auf IRDT

In der für die Sensorentwicklung eingesetzten Testkammer konnte die Weltraumumgebung in Bezug auf die Druckverhältnisse gut simuliert werden. Dennoch stellen diese nur einen Teil der im Weltraum auftretenden Umgebungsbedingungen dar. Zudem ist ein System im Rahmen einer Mission weiteren Einflüssen ausgesetzt, wie z.B. mechanischen Lasten bei Start, Wiedereintritt und Landung oder elektromagnetischen Störungen. Daraus ergibt sich die Konsequenz, daß durch Tests auf der Erde weder die Funktionalität der Sensoren noch die des Gesamtsystems im Weltraum mit letzter Sicherheit nachgewiesen werden kann.

Im Jahr 2000 ergab sich die Möglichkeit, ein FIPEX-System mit zwei Sauerstoffsensoren auf der russischen Wiedereintrittskapsel IRDT mitzufliegen. Somit bestand die Gelegenheit, die Sensoren und das Gesamtsystem unter realen Bedingungen zu testen.

Die Wiedereintrittskapsel wurde von der russischen Firma Lavochkin basierend auf der sogenannten „Inflatable Reentry and Descent Technology“ (IRDT) gebaut, die ursprünglich für die Mars'96 Mission entwickelt wurde. Die Kapsel bestand aus einem konischen Kern, an dessen stumpfen Spitze ein ablativer Hitzeschutzschild angebracht war. Der Wiedereintritt der Kapsel sollte wie folgt ablaufen: Nach der Trennung von der Oberstufe (FREGAT) und kurz vor dem Wiedereintritt wird ein aufblasbarer Hitzeschutzschild entfaltet, der den auf dem Konus montierten Nutzlastcontainer und die darin enthaltenen Experimente während des Wiedereintritts vor der heißen Umgebung schützt. Nachdem die Geschwindigkeit der Kapsel unter Mach 1 gefallen ist, wird eine zweite, größere aufblasbare Struktur entfaltet, womit die Sinkgeschwindigkeit weiter reduziert wird, so daß keine zusätzlichen Fallschirme für die Landung notwendig sind. Außerdem enthält die Kapsel ein Dämpfersystem, das die Nutzlast vor dem harten Landestoß schützt (s. Bild 8.1).

Der Bau des Nutzlastcontainers und die Integration der einzelnen Experimente wurde von der Astrium GmbH in Bremen durchgeführt. Neben FIPEX waren hauptsächlich Geräte zur Charakterisierung des Flugverlaufes und -verhaltens mit an Bord. Sie waren notwendig, da der für die Marsatmosphäre entwickelte aufblasbare Hitzeschutzschild erstmals in der Erdatmosphäre eingesetzt werden sollte.



**Bild 8.1:** Schnitt durch die IRDT-Kapsel mit voll entfalteter aufblasbarer Struktur.

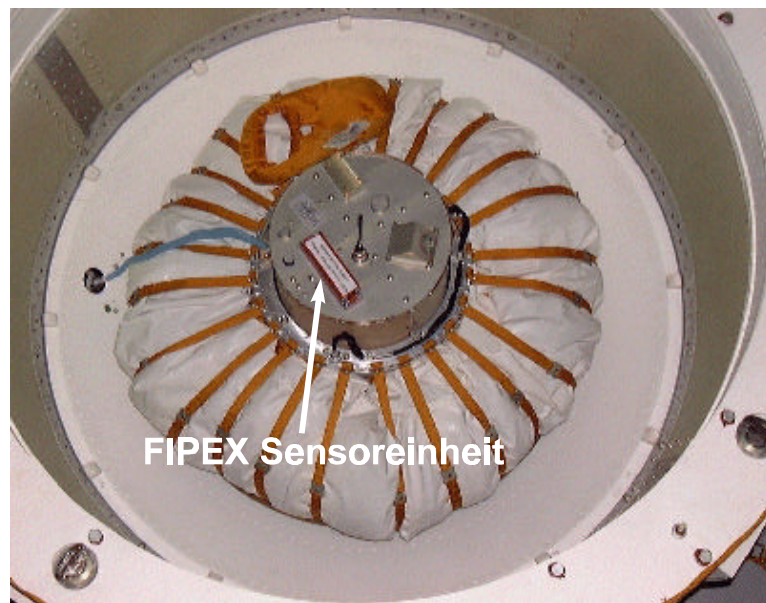
### 8.1.1 Missionsverlauf

Die Kapsel wurde am 8. Februar 2000 auf einer Sojus-Rakete von Baikonur aus gestartet. Sie erreichte eine Orbithöhe von 600 km und umrundete die Erde insgesamt acht mal. Danach wurde die Flughöhe mit Hilfe der Oberstufe FREGAT, mit der die Kapsel noch verbunden war, in Vorbereitung für den Wiedereintritt in die Erdatmosphäre wieder reduziert. Bei einer Höhe von ca. 150 km trennte sich die Kapsel von der Oberstufe, die Experimente und Meßgeräte im Nutzlastcontainer wurden aktiviert und der Hitzeschutzschild entfaltet sich.

War die Mission bis zu diesem Zeitpunkt nominal verlaufen, so ereignete sich kurz nach der Trennung eine Kollision, wahrscheinlich mit dem Oberstufenadapter, wodurch die aufblasbare Struktur beschädigt wurde. Durch die Beschädigung entstand allerdings kein Leck, sondern mit hoher Wahrscheinlichkeit lediglich eine Schwächung des Materials. Dennoch konnte der aufblasbare Hitzeschutzschild die Nutzlast während des Wiedereintritts vor den heißen Gasen schützen. Nach dem Auftreten der höchsten thermischen und mechanischen Lasten riß das Material des Hitzeschutzschildes jedoch und die aufgeblasene Struktur kollabierte. Da dabei verschiedene Kabelverbindungen beschädigt wurden, konnte die aufblasbare Bremseneinheit nicht entfaltet werden, und die Kapsel landete nahezu ungebremst in der kasachischen Steppe. Die gemessene Aufschlaggeschwindigkeit lag mit ca. 60 m/s deutlich über der geplanten Geschwindigkeit von ca. 15 m/s.

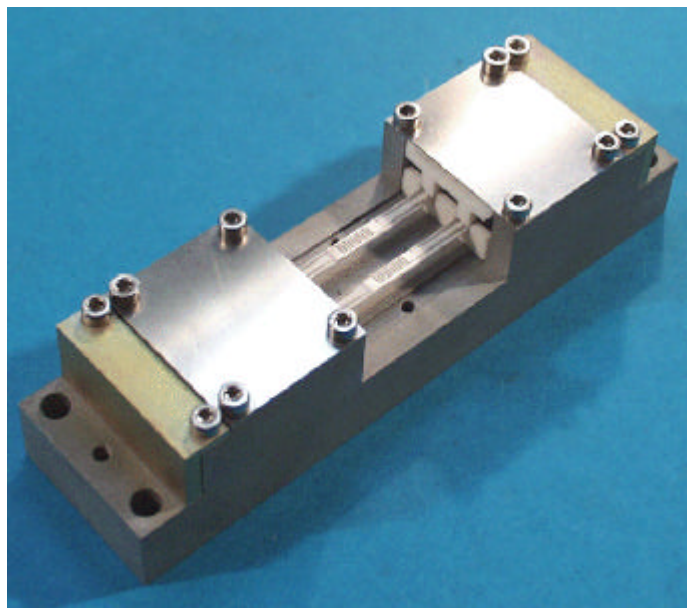
### 8.1.2 Das FIPEX-System

Das bei dem Flug eingesetzte System bestand aus einer Elektronikeinheit, die im Innern des Nutzlastcontainers plaziert war, und aus einer Sensoreinheit, die auf der oberen Außenwand des Nutzlastcontainers montiert war (s. Bild 8.2). Beide Einheiten waren über ein abgeschirmtes Kabel verbunden. Die Elektronikeinheit war außerdem mit dem Bordcomputer und der Energieversorgung der Kapsel verbunden. Das FIPEX-System konnte nicht über Telekommandos an- oder abgeschaltet werden. Die Aktivierung erfolgte daher über das Zuschalten der Energieversorgung durch den Bordcomputer.



**Bild 8.2:** Die IRDT-Kapsel vor dem Start, eingebaut in den Oberstufenadapter. Die FIPEX Sensoreinheit ist durch eine Abdeckung geschützt.

Aufgrund der für FIPEX zur Verfügung stehenden Leistung von ca. 14 W konnten lediglich zwei Sensoren eingesetzt werden. (Der hohe Leistungsbedarf war durch die zusätzlich auftretende konvektive Kühlung in der dichteren Atmosphäre begründet.) Die Sensoren wurden in der Sensoreinheit an jedem Ende durch aus Macor gefertigte Stecker gehalten und kontaktiert (s. Bild 8.3). Sie waren gemäß der 1. Elektrodenkonfiguration aufgebaut, wobei einer der Sensoren reine Platinelektroden und der zweite Sensor Platin-Mischelektroden besaß. Bei diesen



**Bild 8.3:** FIPEX Sensoreinheit.

Mischelektroden wurde allerdings nicht YSZ-Pulver sondern Ceriumoxidpulver ( $\text{CeO}_2$ ) dem Platin hinzugefügt. Dieses Pulver wurde nur für die ersten Mischelektroden eingesetzt und später durch das leichter verarbeitbare YSZ ersetzt. Seine Wirkungsweise entsprach jedoch der des YSZ-Pulvers. Die Elektroden waren so kontaktiert, daß die Arbeitselektroden (Anode, Kathode) außen lagen und die Referenzelektrode innen. Die bei der 1. Elektrodenkonfiguration vorhandene vierte (innere) Elektrode wurde nicht benötigt.

Der Meßbereich für die Sensorströme lag zwischen 0 und 80  $\mu\text{A}$  mit einer Auflösung von 12 Bit. Die verschiedenen Sensor- und Systemdaten wurden mit einer Frequenz von 4 Hz durch die Elektronikeinheit aufgenommen und auf einer internen Flash-Disk gespeichert. Zusätzlich wurde ein Datensatz, bestehend aus 23 Byte, jeweils auf Anforderung an den Bordcomputer übertragen und dort ebenfalls gespeichert (einfache Redundanz der Daten).

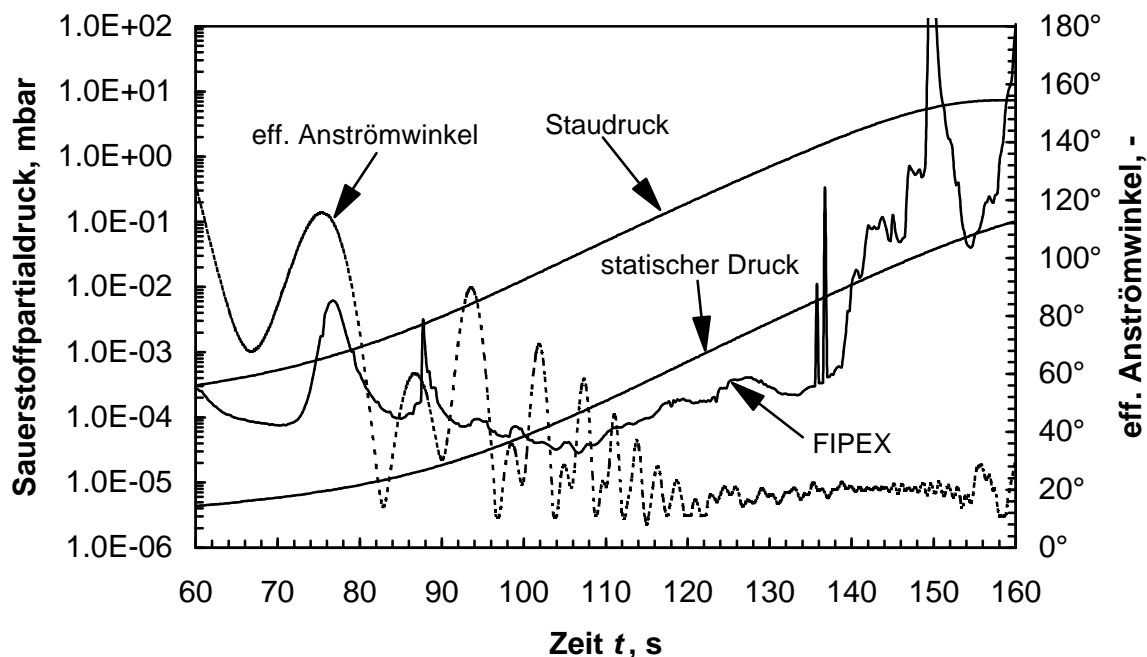
### 8.1.3 Flugauswertung

Trotz der sehr hohen Aufschlaggeschwindigkeit und der damit verbundenen Beschädigung bzw. Zerstörung der Systeme, konnten alle Meßdaten des FIPEX-Systems sowie des Bordcomputers ausgewertet werden; allerdings wurden die FIPEX Sensoren zerstört.

Die optische Inspektion der Sensoreinheit nach dem Flug zeigte, daß diese wahrscheinlich durch Partikel des ablativen Hitzeschildes kontaminiert wurde. Wegen der vorhandenen Strömungsbedingungen war jedoch nur der Sensor mit reinen Platinelektroden betroffen, wohingegen der zweite Sensor weitgehend unbeeinflusst blieb. Als Konsequenz daraus konnten die Daten des kontaminierten Sensors nicht mit dem Sauerstoffpartialdruck in der Umgebung in Bezug gebracht werden, und die Auswertung konzentrierte sich auf den zweiten Sensor [95].

Bild 8.4 zeigt den aus den Meßdaten berechneten Verlauf des Sauerstoffpartialdruckes über der Zeit (gemessen ab der Aktivierung von FIPEX). Eine Messung vor 60 s war nicht möglich, da dieser Zeitraum für das Aufheizen der Sensoren benötigt wurde. Eine Auswertung der Daten nach 160 s war nicht möglich, weil zu diesem Zeitpunkt der aufblasbare Hitzeschild versagte und als Folge davon die Meßdaten unbrauchbar wurden. Der somit für die Auswertung betrachtete Zeitraum von 60 - 160 s entspricht einem Höhenbereich von ca. 125 - 55 km.

Neben dem gemessenen Sauerstoffpartialdruck sind in Bild 8.4 die aus dem Modell MSIS-E-90 bestimmten statischen und dynamischen Sauerstoffpartialdruckverläufe sowie der effektive Anströmwinkel der Kapsel dargestellt. Aus dem Anströmwinkel erkennt man, daß die Kapsel zu Beginn eine starke Taumelbewegung ausführte. Da sich durch diese Taumelbewegung die Anströmbedingungen und somit die Druckverhältnisse an den Sensoren stetig veränderten, kann eine Abhängigkeit der Meßwerte vom momentanen Anströmwinkel beobachtet werden. Nach der Stabilisierung der Kapsel in der dichter werdenden Atmosphäre folgt der gemessene Druckverlauf dem aus dem MSIS-E90 bestimmten Verlauf. Die absoluten Werte des Sauerstoffpartialdruckes liegen allerdings etwas unter den Modellwerten. Diese Abweichung kann zum einen durch die, wenn auch geringe, Kontamination des Sensors erklärt werden, zum anderen kann man davon ausgehen, daß die Modelldaten nicht dem wirklichen Druckverlauf entsprechen und lediglich als Richtwerte dienen können. Ab ca. 140 s ist ein rapider Druckanstieg zu beobachten. Dies ist ein Hinweis darauf, daß sich zu diesem Zeitpunkt die Strömungsbedingungen an den Sensoren drastisch veränderten. Eine mögliche Ursache wäre z.B. eine Verformung der aufblasbaren Struktur. Es ist bekannt, daß diese bei 168 s komplett kollabierte. Daher könnte der gefundene plötzliche Druckanstieg darauf hinweisen, daß die Struktur nicht schlagartig kollabierte, sondern schon ca. 28 s vorher, wahrscheinlich aufgrund eines Druckverlustes durch ein Leck, sich zu deformieren begann.



**Bild 8.4:** Vergleich des von FIPEX gemessenen Sauerstoffpartialdruckverlaufs mit dem statischen Druck, dem Staudruck sowie dem effektiven Anströmwinkel.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß mit dem Einsatz von FIPEX auf der IRDT-Kapsel die generelle Funktionalität des Systems und der Sensoren unter realen Bedingungen nachgewiesen werden konnte. Zudem wurden wichtige Erfahrungen gesammelt, wodurch insbesondere der Systementwurf für das nachfolgende Flugexperiment verbessert werden konnte.

## 8.2 FIPEX auf IRDT-2

Wegen des Versagens der aufblasbaren Struktur bei der ersten IRDT-Mission wurde von Lavochkin, Astrium und der ESA beschlossen, noch einen weiteren Testflug durchzuführen. Für diese zweite Mission (IRDT-2) wurde das FIPEX-System wieder als Teil der Nutzlast ausgewählt. Da sich diesmal jedoch die Nutzlast aus wesentlich mehr Experimenten zusammensetzt als bei der ersten Mission, steht für das FIPEX-System nur so viel Energie zur Verfügung, daß lediglich ein Sensor betrieben werden kann.

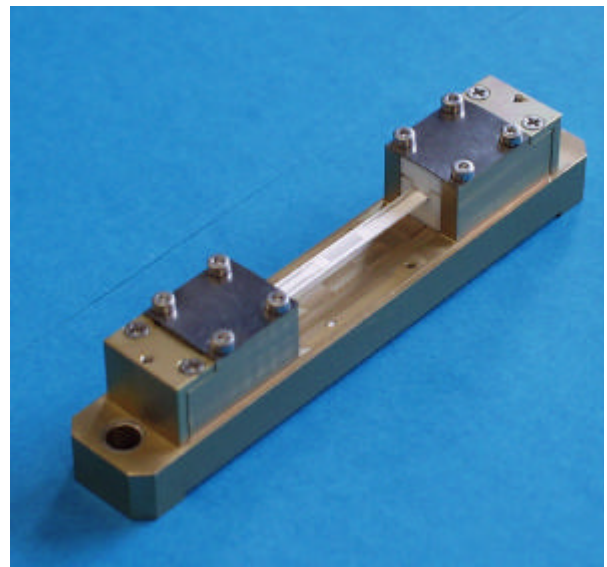
### 8.2.1 Missionsübersicht

Die Mission sollte ursprünglich im April 2001 stattfinden. Aufgrund wiederholter technischer Probleme wurde der Start jedoch auf Mai 2002 verschoben. Somit können an dieser Stelle noch keine Ergebnisse präsentiert werden.

Im Gegensatz zur ersten Mission wird IRDT-2 auf einer modifizierten Volnia Interkontinentalrakete von einem atomgetriebenen Unterseeboot der russischen Flotte aus in der Nähe von Murmansk gestartet werden. Die Kapsel wird eine Höhe von ca. 250 km erreichen, bevor sie nach ca. 30 Minuten auf der Halbinsel Kamtschatka landet. Da es sich um einen suborbitalen Flug handelt, muß die Kapsel durch die Oberstufe vor dem Wiedereintritt auf nahezu orbitale Eintrittsgeschwindigkeit beschleunigt werden, um das Verhalten für orbitale Flüge testen zu können. Der Wiedereintritt selbst läuft analog zur ersten Mission ab.

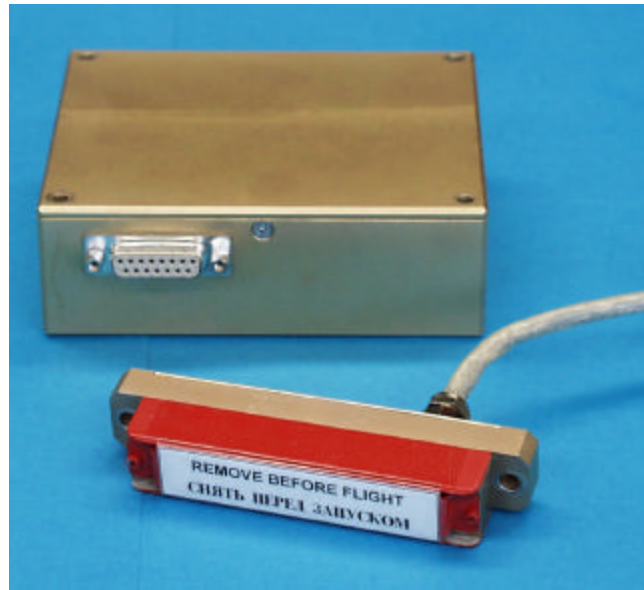
### 8.2.2 Das FIPEX-System

Es wurde ein Sensor der 4. Elektrodenkonfiguration mit Platinelektroden eingebaut. Der prinzipielle Aufbau der Sensoreinheit entspricht dem der ersten Mission (s. Bild 8.5). Die Elektronikeinheit wurde deutlich verkleinert (s. Bild 8.6), der Vorgang der Datenspeicherung entspricht dem der ersten Mission.



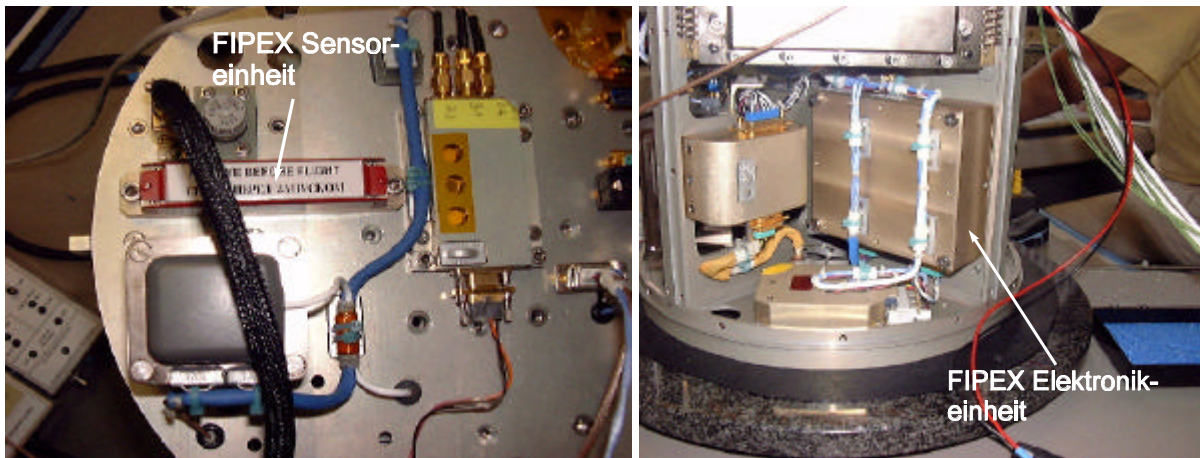
**Bild 8.5:** Sensoreinheit für FIPEX auf IRDT-2.

Die Integration der Nutzlast wurde wieder von der Astrium GmbH in Bremen durchgeführt. Aus Bild 8.7 ist die Einbaulage der FIPEX-Einheiten ersichtlich. Neben FIPEX sind das Experiment QCM und das System RAFLEX der Firma HTG Teil der Nutzlast. Beide Experimente könnten zu einer besseren Interpretation der FIPEX-Daten beitragen, da mittels QCM die Kontamination der Umgebung und der Fluß von atomarem Sauerstoff gemessen werden soll, während RAFLEX die Drücke und Wärmeflüsse an verschiedenen Stellen der Kapsel ermitteln wird.



**Bild 8.6:** Elektronikeinheit und Sensoreinheit mit Schutzabdeckung.

Trotz der Verzögerung der Mission hat der Entwurf und Bau sowie die Qualifikation des FIPEX-Systems für diesen zweiten Test im Weltraum wiederum wichtige Erfahrungen für den Entwurf des geplanten Experiments „FIPEX on ISS“ gebracht.



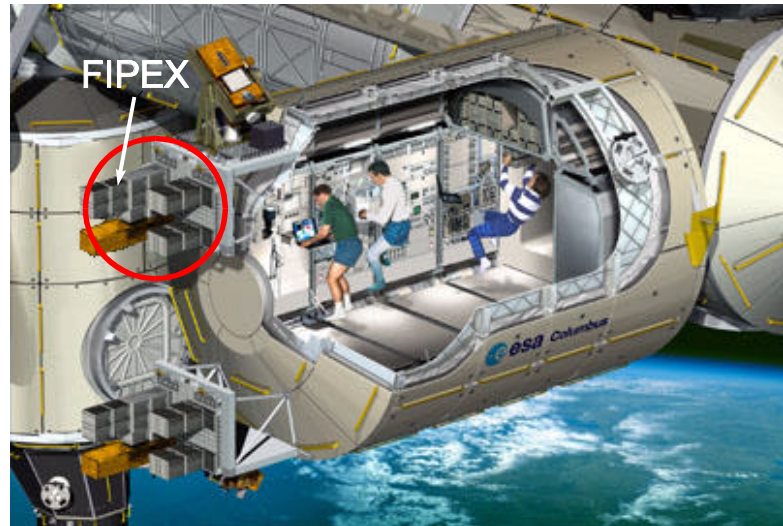
**Bild 8.7:** Einbaulage der FIPEX Sensor- und Elektronikeinheiten im Nutzlastcontainer.

## 8.3 FIPEX auf der Internationalen Raumstation

### 8.3.1 Missionsübersicht

Die geplante Mission von FIPEX auf der Internationalen Raumstation („FIPEX on ISS“) stellt das umfangreichste Projekt dar. Als das Projekt 1998 begann, war der Start für das Jahr 2002 geplant. Mittlerweile ist dieser wegen vielfältiger politischer, finanzieller und technischer Probleme, die beim Aufbau der ISS aufgetreten sind, auf frühestens 2005 festgelegt.

FIPEX ist Teil der European Technology Exposure Facility (EuTEF), die nach derzeitiger Planung auf einer der Außenplattformen des Columbus-Moduls befestigt werden soll (s. Bild 8.8). Innerhalb von EuTEF ist FIPEX zusammen mit dem Experiment DEBIE in das sogenannte EuFIDE-Modul integriert (s. Bild 8.9). Bei DEBIE handelt es sich um ein Gerät, mit dem das Auftreten von Weltraummüll und Mikrometeoroiden untersucht werden soll.



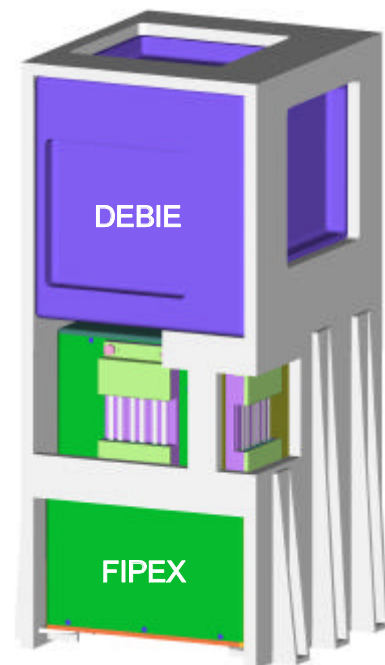
**Bild 8.8:** Position von FIPEX auf der EuTEF-Plattform (Kreis), welche ihrerseits am Columbus-Modul angebracht wird.

Die EuTEF Plattform wird mit dem amerikanischen Space Shuttle zur ISS gebracht und dort für drei Jahre betrieben werden. Nach dieser Zeit wird die Plattform, ebenfalls mit dem Space Shuttle, wieder zur Erde zurückgeführt.

### 8.3.2 Das FIPEX-System

Für die Messung des Sauerstoffpartialdruckes wurden insgesamt 12 Sensoren vorgesehen. Sechs davon sind in Flugrichtung und sechs davon in Richtung Zenit angebracht (s. Bild 8.10). Aufgrund der für FIPEX zur Verfügung stehenden Leistung können allerdings nur 6 Sensoren gleichzeitig betrieben werden, und die Verdoppelung ihrer Anzahl dient primär zur Bildung von Redundanzen.

Die Abmessungen der in Bild 8.10 dargestellten FIPEX-Einheit betragen 205 x 170 x 240 mm (LxBxH). Die Gesamtmasse des Systems wird bei ca. 4.5 kg liegen. Da FIPEX in das EuFIDE-Modul integriert wird, kann die beim Betrieb entstehende Wärme nur über die Flächen in und entgegengesetzt der Flugrichtung abgestrahlt werden (s. Bild 8.9); alle anderen Flächen werden mit Mehrschichtisolation (MLI) thermisch isoliert.

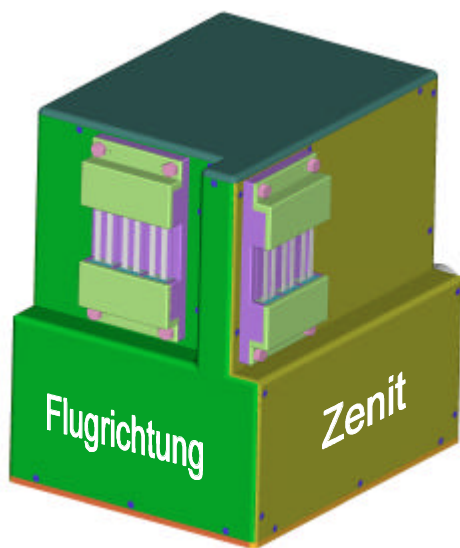


**Bild 8.9:** EuFIDE-Modul.

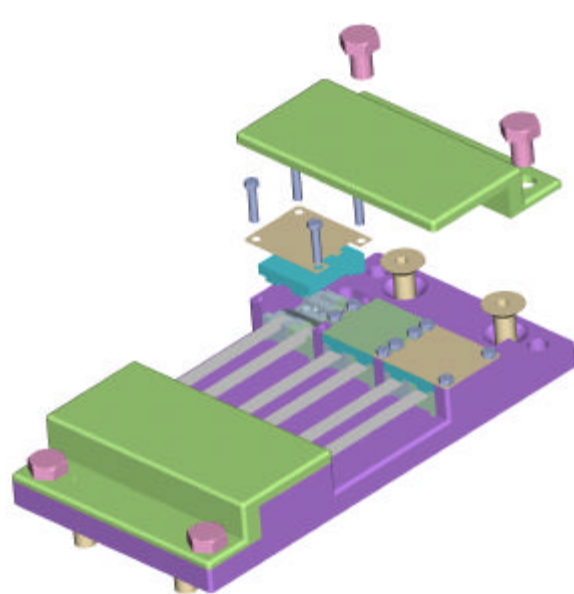
Die Sensoreinheiten werden basierend auf den Entwürfen für die beiden IRDT Missionen gebaut (s. Bild 8.11). Durch ihre unterschiedliche Orientierung ist es möglich, sowohl den

Totaldruck (in Flugrichtung) als auch den statischen Druck (Richtung Zenit) zu messen. Es ist geplant, Sensoren der 4. Elektrodenkonfiguration mit Gold- und Platin-Mischelektroden einzusetzen, um eine Unterscheidung von atomarem und molekularem Sauerstoff zu ermöglichen. Zwar erwartet man größtenteils atomaren Sauerstoff vorzufinden (s. Kapitel 2), allerdings kann in der direkten Umgebung der Raumstation molekularer Sauerstoff infolge von Lecks oder einer gezielten Freisetzung auftreten.

Im Gegensatz zu den IRDT-Missionen besteht auf der ISS die Möglichkeit, das FIPEX-System über Telemetrie und Telekommandos zu überwachen bzw. zu steuern. Dies erhöht zwar einerseits die Komplexität des Systems, andererseits wird dadurch jedoch eine große Flexibilität gesichert, die bei einer Betriebszeit von drei Jahren notwendig ist.



**Bild 8.10:** Die FIPEX Einheit.



**Bild 8.11:** FIPEX Sensoreinheit mit 6 Sensoren.



## 9 Schlußfolgerungen und Ausblick

Am Beginn der Arbeit stand das Ziel, atomaren und molekularen Sauerstoff im Weltraum unterscheiden und messen zu können. Als Ausgangspunkt für die Entwicklung dienten elektrochemische Sensoren mit einem keramischen Festelektrolyt. Obwohl der Einsatz solcher Sensoren auf der Erde bereits etabliert ist, war ihr Einsatz unter Hochvakuum- bzw. Welt-raumbedingungen noch wenig untersucht. Nachdem frühere Arbeiten am IRS die prinzipielle Anwendbarkeit der Sensoren unter diesen Bedingungen nachwiesen, galt es nun, diese zu optimieren, so daß ein verläßlicher Betrieb unter Hochvakuumbedingungen möglich war.

Als elementar für diesen Prozeß stellte sich die Herleitung von verschiedenen physikalisch-mathematischen Modellen heraus. Es ist dabei gelungen, die grundlegenden Reaktionsmechanismen zu erfassen und sowohl das statische als auch das dynamische Sensorverhalten numerisch zu simulieren. Die Modelle sind somit in der Zukunft für weitere Optimierungen einsetzbar; vor allem aber können sie als Basis für eine weiterführende mathematische Beschreibung der Sensorfunktion dienen. Dabei ist sowohl die Einbeziehung zusätzlicher Reaktions-schritte als auch die Optimierung der numerischen Berechnungsmethode denkbar.

Neben dem verbesserten Verständnis der Sensorfunktion ist der hohe Wert der Modelle für die Entwicklungsarbeit besonders durch Vergleiche mit experimentellen Ergebnissen begründet. Es zeigte sich im Laufe der Arbeit, daß oftmals nur der Einsatz unterschiedlichster Meßmethoden und der Vergleich mit den Vorhersagen der mathematischen Modelle es ermöglichte zu entscheiden, durch welche Mechanismen die Sensoren primär beeinflußt werden und wie eine weitere Verbesserung der Sensorfunktion erreichbar ist.

Diese Vorgehensweise bei der Entwicklung der Sensoren führte dazu, daß eine optimale Elektrodenkonfiguration für den Hochvakuumeinsatz gefunden wurde. Außerdem konnte das verwendete Elektrodenmaterial verbessert werden, was zu einer deutlichen Erhöhung des Signalstromes führte. Es konnte gezeigt werden, daß die Sensoren Sauerstoffpartialdrücke von  $2.5 \cdot 10^{-9}$  mbar detektieren und Sauerstoffpartialdruckänderungen von  $2.0 \cdot 10^{-10}$  mbar auflösen können. Daraus erschließt sich bereits, daß diese Sensoren den Anforderungen für Messungen unter Weltraumbedingungen gerecht werden. Dabei bleiben sie jedoch nicht auf den Einsatz im Weltraum beschränkt; ganz im Gegenteil ist von einem großen Potential für terrestrische Anwendungen auszugehen. Insbesondere ist hier nicht nur an Messungen in Vakuumsystemen zu denken, sondern auch an Bereiche, in denen bei hohen Drücken sehr kleine Sauerstoffpartialdrücke registriert werden müssen, wie dies z.B. bei der Halbleiterherstellung der Fall ist.

Nachdem eine gute Funktionalität der Sensoren erreicht wurde, sollte für zukünftige Arbeiten die Untersuchung von Langzeiteffekten im Vordergrund stehen. Diese sind zum einen für Weltraummissionen, die mehrere Jahre dauern können, als auch für einen erfolgreichen kommerziellen Einsatz von großem Interesse.

Neben der reinen Bestimmung des Sauerstoffpartialdruckes ist es durch den Einsatz unterschiedlicher Elektrodenmaterialien außerdem gelungen, zwischen molekularem und atomarem Sauerstoff unterscheiden zu können. Insbesondere der Umstand, daß dies bisher in der Regel nur mit Hilfe eines Massenspektrometers möglich war, verleiht dieser neuen Möglichkeit ihre besondere Bedeutung. In Kombination mit der Tatsache, daß die Sensoren auch bei sehr hohen Temperaturen einsetzbar sind, eröffnen sich außergewöhnliche Anwendungsfelder. So könnten z.B. Messungen während atmosphärischen Eintrittsflügen von Raumfahrzeugen stattfinden; aber auch Untersuchungen über die Beeinflussung von Materialien durch atomaren Sauerstoff können dadurch unterstützt werden.

Während die generelle Anwendung der Sensoren unter Hochvakuumbedingungen im Rahmen dieser Arbeit bereits bis zu einem hohen Grad optimiert wurde, steht die Entwicklung für die Unterscheidung von atomarem und molekularem Sauerstoff noch am Anfang. Obgleich dies mit den Sensoren möglich war, gilt es hier noch weitere Entwicklungsarbeit zu leisten. Besonders hervorzuheben sind in diesem Zusammenhang die schlechte Haftung der Gold-Mischelektroden auf der Keramik und die Schwierigkeit, verlässliche Tests durchzuführen, da die Erzeugung definierter Mengen von atomarem Sauerstoff an sich schon eine nicht zu unterschätzende Herausforderung darstellt.

Die Funktionalität der Sensoren wurde jedoch nicht nur im Labor überprüft, sondern auch im Verlauf einer Mission auf einer russischen Raumkapsel. Dabei zeigte sich, daß sowohl die Sensoren als auch das Gesamtsystem unter realen Bedingungen voll funktionsfähig sind, was durch eine zweite Mission im Jahr 2002 bestätigt werden soll.

Nach den ersten Tests im Weltraum und der Auswertung der Laborergebnisse kann abschließend gesagt werden, daß mit den entwickelten Sensoren das langfristige Ziel, nämlich die Messung des Restsauerstoffs im Weltraum und speziell der dreijährige Einsatz auf der Internationalen Raumstation, verwirklicht werden kann.

## 10 Literaturverzeichnis

- [1] Fasoulas, S., Measurement of Oxygen Partial Pressure in Low Pressure and High-Enthalpy Flows, AIAA-96-2213, 19<sup>th</sup> Advanced Measurement and Ground Testing Technology, New Orleans, LA, 18. – 20. June, 1996.
- [2] Schrempp, C., Fasoulas, S., Messerschmid, E., Direct Measurement of Oxygen during a Ballistic Flight on a Sounding Rocket, AIAA-96-2231, 19<sup>th</sup> Advanced Measurement and Ground Testing Technology, New Orleans, LA, 18. – 20. June, 1996.
- [3] Schrempp, C., Qualifikation von Festkörperelektrolytsonden zur Bestimmung des Sauerstoffpartialdrucks im Weltraum, Dissertation, Institut für Raumfahrtssysteme, Universität Stuttgart, 1999.
- [4] Sauer, M., Entwicklung von Festkörperelektrolytsensoren zur Charakterisierung von Gaspartialdrücken und Massenströmen, Dissertation, Institut für Raumfahrtssysteme, Universität Stuttgart, 2000.
- [5] Hammer, F., Entwicklung eines miniaturisierten Festkörperelektrolytsensors aus der Raumfahrt zur Optimierung von Verbrennungsprozessen, Dissertation, Institut für Raumfahrtssysteme, Universität Stuttgart, 2001.
- [6] Faust, H., Der Aufbau der Hochatmosphäre, Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1968.
- [7] Gombosi, T., Physics of the Space Environment, Cambridge University Press, Cambridge, 1998.
- [8] Brekke, A., Physics of the Upper Polar Atmosphere, John Wiley & Sons, Chichester, 1997.
- [9] National Space Science Data Center, NASA, MSIS-E-90, Mass Spectrometer & Incoherent Scatter Extended Atmospheric Model, <http://nssdc.gsfc.nasa.gov/space/model/models/msis.html>.
- [10] Chandra, S., Sinha, A.K., Planetary Space Science, 21, 1973, pp. 593.
- [11] Wayne, R., Chemistry of Atmospheres, Oxford University Press, New York, 2. Edition, 1991.
- [12] Dieminger, W., Hartmann, G.K., Leitinger, R. (eds.), The Upper Atmosphere, Data Analysis and Interpretation, Springer Verlag, 1996.
- [13] Stark, B., Martini, L., Absorptionsspektroskopische Messungen auf Raketen und Satelliten zur Bestimmung der atmosphärischen Gaskonstituenten, Akademie Verlag, Berlin, 1987.
- [14] Boeder, P., Space Station Program Natural Environment Definition for Design, NASA SSP 30425 Rev. B, 1994.
- [15] Swenson, G.R., Mende, S.B., Clifton, K.S., Ram Vehicle Glow Spectrum - Implication of NO<sub>2</sub> Recombination Continuum, Geophysical Research Letters, Vol. 12, 1985.

- [16] Engebretson, M.J., Hedin, A.E., DE-2 Mass Spectrometer Observations Relevant to the Shuttle Glow, *Geophysical Research Letters*, Vol. 13, 1986.
- [17] Jursa, A.S. (ed.), *Handbook of Geophysics and the Space Environment*, United States Air Force, ADA 167000, 1985.
- [18] Roemer, M., Volland, H., *Die Hochatmosphäre im Flugbereich der Satelliten*, BMWF-Forschungsbericht W 68-01, Bonn, 1967.
- [19] Paetzold, H.-K., Zschörner, H., *The structure of the upper atmosphere and its variations after satellite observations*, *Space Res.*, II, Amsterdam, 1961.
- [20] Jacchia, L.G., *Satellite drag during the events of November 1960*, *Space Res.*, II, Amsterdam, 1961.
- [21] ANSI/AIAA, *Guide to Reference and Standard Atmosphere Models*, ANSI/AIAA, G-003A-1996.
- [22] Hastings, D., Garrett, H., *Spacecraft-Environment Interactions*, Cambridge University Press, Cambridge, 1996.
- [23] Leger, L.J., Visentine, J.T., *A Consideration of Atomic Oxygen Interactions with the Space Station*, *AIAA Journal*, Vol. 23, No. 5, Sept. - Oct. 1986.
- [24] Tribble, A., *The Space Environment, Implications for Spacecraft Design*, Princeton University Press, 1995.
- [25] N/A, *Long Duration Exposure Facility Mission 1 Experiments*, NASA SP-473, 1984.
- [26] Garrett, H. (ed.), Pike, C. (ed.), *Space Systems and their Interactions with Earth's Space Environment*, *Progress in Astronautics and Aeronautics*, Vol. 71, AIAA, 1980.
- [27] Garrett, H.B., *Spacecraft Charging: A Review*, in: *Progress in Astronautics and Aeronautics*, Vol. 71, AIAA, 1980.
- [28] Philbrick, C.R., Faucher, G.A., Trzcinski, E., *Rocket Measurements of Mesospheric and Lower Thermospheric Composition*, *Space Res.*, Vol. 13, Akademie Verlag, Berlin, 1973, pp. 255 - 260.
- [29] Messerschmid, E., Fasoulas, S., *Grundlagen der Raumfahrtssysteme*, Springer-Verlag, 2000.
- [30] Hamacher, H., *Spacelab, a Laboratory in Weightlessness*, in *Research in Space - The German Spacelab Mission*, eds.: Sahn, P.R., Keller, M.H., Schiewe, B., 1993.
- [31] Schmitt, D.-R., Ringel, G., Kratz, F., Neubauer, R., Swoboda, H., Hampe, J., *Degradation Effects of Optical Components in the Low Earth Orbit*, *Space Optics 1994, Space Instrumentation and Spacecraft Optics*, Garmisch-Partenkirchen, 18.-21. April, 1994.

- [32] Offermann, D., Grossmann, K.U., Thermospheric Density and Composition as Determined by Mass Spectrometer with Cryo Ion Source, *J. Geophys. Res.*, Vol. 78, 1973, pp. 8296.
- [33] Arnold, F., Krankowsky, D., Marien, K.H., Joos, W., A Mass Spectrometer Probe for Composition and Structure Analysis of the Middle Atmosphere Plasma and Neutral Gas, *J. Geophys.*, Vol. 44, 1977, pp. 681 - 685.
- [34] Spencer, N.W., Newton, G.P., Carignan, G.R., Tausch, D.R., Thermospheric Temperature and Density Variations with Increasing Solar Activity, *Space Research X*, Noth-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1970.
- [35] Humphris, R.R., Nelson, C.V., Boring, J.W., Energy Accommodation of 5-50 eV Ions within an Enclosure, *Proceedings of the 12th Int. Symposium on Rarefied Gas Dynamics*, Charlottesville/VA, AIAA, 1980.
- [36] Stöckle, T., Fasoulas, S., Auweter-Kurtz, M., Heterogeneous Catalytic Recombination Reactions Including Energy Accommodation Considerations in High Enthalpy Gas Flows, *AIAA 97-2591*, 32<sup>nd</sup> Thermophysics Conference, Atlanta, GA, 1997.
- [37] Harris, I.L., Watkinson, T.M., Chambers, A.R., Roberts, G.T., Tatnall, A.R., Stark, J.W., Effects of Atomic Oxygen on Spacecraft Materials: Simulation and Measurement, *IAF-91-305*, 1991.
- [38] Többen, H.H., Ringel, G.A., Schmitt, D.-R., Weißbrodt, P., Schrenk, M., Raupach, L., Hacker, E., In-Flight Exposure Experiment SESAM, *Proceedings of the 2nd European Symposium on the Utilisation of the Interantional Space Station*.
- [39] Henderson, W.R., D-Region Atomic Oxygen Measurement, *J. Geophys. Res.*, Vol. 76, 1971, pp. 3166.
- [40] Tennyson, R.C., Atomic Oxygen and its Effects on Materials in Space, in DeWitt, R.N., Duston, D., Hyder, A.K. (eds.), *The Behaviour of Systems in the Space Environment*, Kluwer Academic Publishers, 1993, pp. 233 - 257.
- [41] van Eesbeek, M., Atomic Oxygen Fluence Detector for BREM-SAT, *interner Bericht ESA/ESTEC*, 1994.
- [42] King-Hele, D., *Satellite Orbits in an Atmosphere: Theory and Applications*, Blackie & Son Ltd., Glasgow, 1987.
- [43] Fasoulas, S., Förstner, R., Stöckle, T., Entwicklung von Sensoren zur Messung des Restsauerstoffs unter Hochvakuumbedingungen für den Einsatz im Weltraum, *Deutscher Luft- und Raumfahrtkongress 2001*, Hamburg, 17. - 20. September, 2001.
- [44] Goto, K.S., *Solid State Electrochemistry and its Applications to Sensors and Electronic Devices*, *Materials Science Monograph 45*, Elsevier, Amsterdam, 1988.
- [45] Subbarao, E.C. (ed.), *Solid Electrolytes and their Applications*, Plenum Press, New York, 1980.

- [46] Ullmann, H., *Keramische Gassensoren*, Akademie Verlag, 1993.
- [47] van Herle, J., McEvoy, A.J., Thampi, K.R., Conductivity measurements of various yttria-stabilized zirconia samples, *J. of Materials Science*, 29, 1994, pp. 3691 - 3701.
- [48] Möbius, H.-H., Sauerstoffionenleitende Festelektrolyte und ihre Anwendungsmöglichkeiten - Grundlagen der gaspotentiometrischen Sauerstoffbestimmung, *Z. phys. Chem.* Bd. 230, H. 5/6, 1964, pp. 396 - 416.
- [49] Pham, A.Q., Glass, R.S., Characteristics of the Amperometric Oxygen Sensor, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 144, No. 11, November 1997, pp. 3329 - 3934.
- [50] Saji, K., Characteristics of Limiting Current-Type Oxygen Sensor, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 134, No. 10, October 1987, pp. 2430 - 2435.
- [51] Funke, K., Mechanisms of Ionic Conduction in Solid Electrolytes, *Z. phys. Chem.*, Bd. 188, 1995, pp. 243 - 257.
- [52] Nguyen, Q.M., Takehiko, T., *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*, Elsevier, Amsterdam, 1995.
- [53] Möbius, H.-H., Sauerstoffionenleitende Festelektrolyte und ihre Anwendungsmöglichkeiten, *Z. Chem.*, 2. Jg., Heft 4, 1962, pp.100 - 106.
- [54] Kocache, R., Swan, J., Holman, D.F., A miniature rugged and accurate solid electrolyte oxygen sensor, *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, Vol. 17, 1984, pp. 477 - 482.
- [55] Cachadina, I., Solier, J.D., Activation entropy and Gibbs free energy for conduction in yttria-stabilized-zirconia single crystals, *Physical Review B*, Vol. 52, No. 15, October 1995, pp. 872 - 876.
- [56] Weppner, W., Electronic Transport Properties and Electrically Induced p-n Junction in  $\text{ZrO}_2 + 10 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$ , *J. of Solid State Chemistry*, Vol. 20, 1977, pp. 305 - 314.
- [57] Park, J.-H., Blumenthal, R.N., Electronic Transport in 8 Mole Percent  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ , *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 136, No. 10, October 1989, pp. 2867 - 2876.
- [58] Heuer, A., Rühle, M., Phase transformation in zirconia-containing ceramics, I, the instability of c-ZrO<sub>2</sub> and resulting diffusion-controlled reactions, *Proc. of the Sec. Internat. Conf. Stuttgart, FRG*, 1983, p. 325.
- [59] Etsell, T.H., Flengas, S.N., The Electrical Properties of Solid Oxide Electrolytes, *Chemical Reviews*, Vol. 70, No. 3, 1970, pp. 339 - 376.
- [60] Dixon, J.M., LaGrange, L.D., Merten, U., Miller, C.F., Porter, J.T., Electrical Resistivity of Stabilized Zirconia at Elevated Temperatures, *J. of Electrochem. Soc.*, Vol. 110, No. 4, April 1963, pp. 276 - 280.
- [61] Nakamura, A., Wagner, J.B., Defect Structure, ionic Conductivity, and Diffusion in Yttria Stabilized Zirconia and Related Oxide Electrolytes with Fluorite Structure, *J. Electrochem. Soc.: Electrochem. Science and Tech.*, Vol. 13, No. 8, August 1986, pp. 1542 - 1548.

- [62] Liu, M., Distribution of Charged Defects in Mixed Ionic-Electronic Conductors, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 144, No. 5, May 1997, pp. 1813 - 1834.
- [63] Robertson, N.L., Michaels, N., Oxygen Exchange on Platinum Electrodes in Zirconia Cells: Location of Electrochemical Reaction Sites, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 137, No. 1, January 1990, pp. 129 - 135.
- [64] Barbi, G.B., Contribution to the Interpretation of the Multistep Cathodic Reduction of Oxygen at the Pt/Zirconia Based Electrolyte Interface at High Temperature, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, Vol. 99, No. 5, 1995, pp. 741 - 748.
- [65] Schwandt, C., Weppner, W., Kinetics of Oxygen, Platinum/Stabilized Zirconia and Oxygen, Gold/Stabilized Zirconia Electrodes under Equilibrium Conditions, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 144, No. 11, November 1997, pp. 3728 - 3738.
- [66] Yanagida, H., Brook, R.J., Kröger, F.A., Direct Current-Voltage Characteristics of Calcium Stabilized Zirconia with Porous Platinum Electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 117, No. 5, May 1970, pp. 593 - 602.
- [67] Etsell, T.H., Flengas, S.N., Overpotential Behavior of Stabilized Zirconia Solid Electrolyte Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 118, No. 12, December 1971, pp. 1890 - 1900.
- [68] Gland, J., Sexton, B.A., Fisher, G.B., *Surface Science*, Vol. 95, 1980, p. 587.
- [69] Atkins, P.W., Beran, J.A., *Chemie*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
- [70] Forker, W., *Elektrochemische Kinetik*, Akademie-Verlag, Berlin, 1989.
- [71] Gileadi, E., *Electrode Kinetics*, VCH Publishers Inc., New York, 1993.
- [72] Hamann, C.H., Vielstich, W., *Elektrochemie*, Wiley-VCH, 1998.
- [73] Gerthsen, C., Vogel, H., *Physik*, Springer Verlag, Berlin, 1999.
- [74] Oldham, K.B., Myland, J.C., *Fundamentals of Electrochemical Science*, Academic Press, Inc., San Diego, 1994.
- [75] Sridhar, K.R., Förstner, R., Regenerative Solid Oxide Fuel Cells for Mars Exploration, *J. of Propulsion and Power*, Vol. 16, No. 6, November-December 2000, pp. 1105 - 1111.
- [76] Kenjo, T., Horiuchi, Y., Osawa, S., Determination of the Rate Constants of Oxygen Reduction in High-Temperature Air Electrodes on Solid Oxide Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 137, No. 8, August 1990.
- [77] Reed, J.S., *Principles of Ceramics Processing*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1995.
- [78] Macdonald, D.D., *Transient Techniques in Electrochemistry*, Plenum Press, New York, 1977.

- [79] Gosser, D.K., *Cyclic Voltammetry: Simulation and analysis of reaction mechanisms*, Weinheim Wiley-VCH, Weinheim, 1993.
- [80] Frohn, A., *Einführung in die kinetische Gastheorie*, 2. Auflage, AULA-Verlag, Wiesbaden, 1988.
- [81] Wedler, G., *Adsorption*, Verlag Chemie, 1970.
- [82] Hayward, D.O., Trapnell, B.M.W., *Chemisorption*, Butterworths, London, 1964.
- [83] Kast, W., *Adsorption aus der Gasphase*, VCH-Verlag, Weinheim, Basel, Cambridge, New York, 1988.
- [84] Bernard, J. (ed.), *Adsorption on Metal Surfaces*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1983.
- [85] Bard, A.J., Faulkner, L.R., *Electrochemical Methods*, John Wiley & Sons, 1980.
- [86] Göhr, H., About contributions of certain electrode processes to the impedance, Artikel in *Benutzerhandbuch Zahner IM6*, Institut für physikalische und theoretische Chemie, Universität Erlangen-Nürnberg, D-8520 Erlangen.
- [87] Macdonald, J.R. (ed.), *Impedance Spectroscopy*, Wiley & Sons, Canada, 1987.
- [88] Varma, R., Selman, J.R., *Techniques for characterization of electrodes and electrochemical processes*, John Wiley & Sons, New York, 1991.
- [89] Schiller, C.A., *Impedance Spectrum Analyzer, Universal Electrochemical Interface*, *Benutzerhandbuch Zahner IM6*, Zahner Meßtechnik, Postfach 1846, D-96908 Kronach, Germany.
- [90] Kemp, T.J. (ed.), *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Ellis Horwood Series in Physical Chemistry, Ellis Horwood Ltd., 1985.
- [91] Hering, E., Bressler, K., Gutekunst, J., *Elektronik für Ingenieure*, Springer Verlag, Berlin, 1998.
- [92] McTaggart, F.K., *Plasma Chemistry in Electrical Discharges*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1967.
- [93] Sridhar, S., Stancovski, V., Pal, U.B., Transient and Permanent Effects of Direct Current on Oxygen Transfer across YSZ-Electrode Interfaces, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 144, No. 7, July 1997 pp. 2479 - 2485.
- [94] Logothetis, E.M., Visser, J.H., Soltis, R.E., Rimai, L., *Chemical and Physical Sensors Based on Oxygen Pumping with Solid-State Electrochemical Cells*, *Sensors and Actuators, B*, Vol. 9, 1992, pp. 183 - 189.
- [95] Fasoulas, S., Förstner, R., Stöckle, T., Flight Test of Solid Oxide Micro-Sensors on a Russian Reentry Probe, *AIAA Paper 2001-4724*, Space 2001 Conference & Exhibition, Albuquerque, NM, 28. - 30. August, 2001.



# 11 Anhänge

## A Parameter für die physikalisch-mathematischen Modelle

Für die Durchführung der Simulationen in Kapitel 5 wurden in der Regel folgende Werte für die einzelnen Parameter verwendet:

### *Physikalische Konstanten*

$k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$	$\hat{A} = 8.314 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$	$e^- = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
$F = 96485 \text{ C/mol}$	$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ 1/mol}$	$m_{\text{O}_2} = 5.32 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$

### *Sensoren mit Diffusionsbarriere (Kapitel 5.1)*

$D = 2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$	$c_0 = 1 \cdot 10^{-8} \text{ mol/m}^3$	$Dx = 1 \cdot 10^{-6} \text{ m}$
$e = 1 \cdot 10^{-6} \text{ m}$	$A_{El} = 7 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$	$I_0 = 1 \cdot 10^{-9} \text{ A}$
$b = 0.02$	$a_{ox} = 0.70$	$a_{rd} = 0.02$

### *Sensoren ohne Diffusionsbarriere (Kapitel 5.2 und 5.3)*

$T_{GP} = 300 \text{ K}$	$s_{p0} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/m}^2$	$A_E = 1.26 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$
$T_{AB} = 920 \text{ K}$	$T = 300 \text{ K}$	$A = 0.0033 \text{ 1/s}$
$E_{ad} = 21\,000 \text{ J/mol}$	$E_{des} = 21\,000 \text{ J/mol}$	$s = s^{\ddagger} = 1$

## B Fehler und Signifikanzen, äquivalenter Stromkreis

Für die Ergebnisse in Kapitel 7.2 sind in den Tabellen B1 und B2 die Signifikanzen und Fehler der einzelnen Parameter sowie die mittleren und maximalen Abweichungen zwischen den Simulationen und den Meßergebnissen angegeben.

**Tabelle B1:** Signifikanzen, Fehler und Abweichungen für Sensoren mit Platinelektroden.

Druck, mbar	Platinelektroden						
	$1 \cdot 10^{-7}$		$1 \cdot 10^{-5}$		$1 \cdot 10^{-3}$		
Parameter	Signifikanz	Fehler, %	Signifikanz	Fehler, %	Signifikanz	Fehler, %	
$R_{el}$ (1)	0.51	2.31	0.51	4.26	0.26	8.83	
$C_{pg}$ (2)	0.07	25.14	0.07	38.46	0.08	17.93	
$R_{kg}$ (3)	0.03	81.03	0.04	34.86	0.05	22.82	
$C_{kg}$ (4)	0.22	6.54	0.21	7.05	0.22	5.42	
$\mathbf{a}$ (4)	0.60	3.55	0.63	2.87	0.62	2.44	
$C_{ds}$ (5)	0.58	3.49	0.60	1.86	0.57	4.02	
$R_{et}$ (6)	0.71	2.04	0.76	3.04	0.77	1.92	
$W_{ob}$ (7)	0.22	10.15	0.19	7.62	0.16	7.25	
$C_{ad}$ (8)	0.74	2.64	0.82	3.67	0.85	1.02	
$R_{ad}$ (9)	0.16	17.05	0.05	61.26	0.04	20.74	
$C_{ek}$ (10)	0.10	19.41	0.11	10.24	0.09	25.00	
		Bild 7.14		Bild 7.15		Bild 7.16	
Abweichung	Mittel	Maximal	Mittel	Maximal	Mittel	Maximal	
Impedanz	0.2 %	2.5 %	0.2 %	2.6 %	0.2 %	2.2 %	
Phase	0.1°	1.1°	0.1°	1.4°	0.1°	1.2°	

**Tabelle B2:** Signifikanzen, Fehler und Abweichungen für Sensoren mit Mischelektroden.

Druck, mbar	Mischelektroden						
	$1 \cdot 10^{-7}$		$1 \cdot 10^{-5}$		$1 \cdot 10^{-3}$		
Parameter	Signifikanz	Fehler, %	Signifikanz	Fehler, %	Signifikanz	Fehler, %	
$R_{el}$ (1)	0.47	16.73	0.48	17.24	0.48	16.75	
$C_{pg}$ (2)	0.01	131.70	0.02	113.62	0.04	24.31	
$R_{kg}$ (3)	0.00	N/A	0.00	N/A	0.10	33.52	
$C_{kg}$ (4)	0.27	5.94	0.21	5.66	0.15	7.72	
$\mathbf{a}$ (4)	1.25	1.30	0.92	1.06	0.58	1.44	
$C_{ds}$ (5)	0.63	28.04	0.64	24.65	0.63	25.88	
$R_{et}$ (6)	0.84	2.05	0.84	2.13	0.86	1.61	
$W_{ob}$ (7)	0.23	7.74	0.26	6.07	0.08	39.73	
$C_{ad}$ (8)	0.37	5.61	0.46	7.79	0.25	2.13	
$R_{ad}$ (9)	0.14	35.25	0.11	32.50	0.33	9.98	
$C_{ek}$ (10)	0.14	121.42	0.14	114.46	0.15	110.68	
		Bild 7.17		Bild 7.18		Bild 7.19	
Abweichung	Mittel	Maximal	Mittel	Maximal	Mittel	Maximal	
Impedanz	1.0 %	18.9 %	1.0 %	20.2 %	1.0 %	18.4 %	
Phase	0.4°	6.3°	0.4°	6.8°	0.3°	5.7°	

## C Herleitung des Partialdruckverhältnisses $D$ für Sensoren mit Platinelektroden

Die in Gleichung (106) beschriebene Beziehung kann wie folgt hergeleitet werden:

Mit der Annahme eines konstanten Gesamtdruckes in der Testkammer, unabhängig davon ob es sich um rein molekularen oder um eine Mischung aus molekularem und atomarem Sauerstoff handelt, gilt

$$p^*(\text{O}_2) = p(\text{O}_2) + p(\text{O}) \quad (109)$$

wobei der Stern den Zustand für rein molekularen Sauerstoff bezeichnet und  $p(\text{X})$  für die jeweiligen Partialdrücke steht.

Zusammen mit der Definition

$$D = \frac{p(\text{O})}{p(\text{O}_2)} \quad (110)$$

ergeben sich folgende Zusammenhänge für die Partialdrücke:

$$p(\text{O}_2) = \frac{1}{1+D} \cdot p^*(\text{O}_2) \quad (111)$$

und

$$p(\text{O}) = \frac{D}{1+D} \cdot p^*(\text{O}_2) \quad (112)$$

Der Sensorstrom ergibt sich näherungsweise aus der Anzahl der auftreffenden Teilchen pro Zeiteinheit  $\dot{N}(\text{X})$  (folgt aus der Effusionsgleichung) multipliziert mit der Anzahl der transportierten Ladungen (4 für  $\text{O}_2$ , 2 für  $\text{O}$ ) und der Reaktionswahrscheinlichkeit  $k(\text{X})$ . Diese wurde eingeführt, um berücksichtigen zu können, daß die Adsorption von atomarem und molekularem Sauerstoff nicht der gleichen Kinetik gehorcht (s. Kapitel 5.2). Daraus folgt für den Sensorstrom bei rein molekularem Sauerstoff:

$$I^*(\text{O}_2) = k(\text{O}_2) \cdot 4 \cdot e^- \cdot \dot{N}^*(\text{O}_2) = k(\text{O}_2) \cdot 4 \cdot e^- \cdot \frac{p^*(\text{O}_2) \cdot A}{4 \cdot k \cdot T} \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot k \cdot T}{\mathbf{p} \cdot m(\text{O}_2)}} \quad (113)$$

Und für den Sensorstrom bei einem Gemisch von atomarem und molekularem Sauerstoff:

$$\begin{aligned}
I(\text{O}_2, \text{O}) &= k(\text{O}_2) \cdot 4 \cdot e^- \cdot \dot{N}(\text{O}_2) + k(\text{O}) \cdot 2 \cdot e^- \cdot \dot{N}(\text{O}) \\
&= k(\text{O}_2) \cdot 4 \cdot e^- \cdot \frac{p(\text{O}_2) \cdot A}{4 \cdot k \cdot T} \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot k \cdot T}{\mathbf{p} \cdot m(\text{O}_2)}} + k(\text{O}) \cdot 2 \cdot e^- \cdot \frac{p(\text{O}) \cdot A}{4 \cdot k \cdot T} \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot k \cdot T}{\mathbf{p} \cdot m(\text{O})}}
\end{aligned} \quad (114)$$

Berücksichtigt man für die Molekülmassen, daß  $m(\text{O}) = m(\text{O}_2)/2$  ist, ergibt sich aus der Kombination der Gleichungen (111) bis (114) der in Gleichung (115) gegebene Zusammenhang.

$$\frac{I(\text{O}_2, \text{O})}{I^*(\text{O}_2)} = \frac{1}{1+D} + \frac{\sqrt{2} \cdot k(\text{O})}{2 \cdot k(\text{O}_2)} \cdot \frac{D}{1+D} \quad (115)$$

Mittels dieser Gleichung läßt sich das Partialdruckverhältnis  $D$  basierend auf dem Verhältnis der Sensorströme mit und ohne atomarem Sauerstoff bestimmen:

$$D = \frac{p(\text{O})}{p(\text{O}_2)} = \frac{1 - \frac{I(\text{O}_2, \text{O})}{I^*(\text{O}_2)}}{\frac{I(\text{O}_2, \text{O})}{I^*(\text{O}_2)} - \frac{\sqrt{2} \cdot k(\text{O})}{2 \cdot k(\text{O}_2)}} \quad (116)$$

## D Fehlerbetrachtung für das Partialdruckverhältnis $D$ (Sensor mit Platinelektroden)

Zur Auswertung der Gleichung (106) bzw. (116) werden die Werte von  $I(\text{O}_2, \text{O})$  und  $I^*(\text{O}_2)$  benötigt. Wird bei einem gegebenen Druck  $I(\text{O}_2, \text{O})$  gemessen, erhält man den zugehörigen Wert von  $I^*(\text{O}_2)$  entweder aus der Strom-Druck-Kennlinie des Sensors oder mittels einer zweiten Messung, bei der nur molekularer Sauerstoff in der Testkammer enthalten ist.

Für die Bestimmung von  $I^*(\text{O}_2)$  ist es in jedem Fall entscheidend, den genauen Druck zu kennen. Wird der Wert aus der Strom-Druck-Kennlinie bestimmt, ergibt eine geringe Abweichung des Druckes einen großen Fehler, da der Verlauf der Kennlinie durch ein Potenzgesetz gegeben ist (s. Kapitel 7.1.2). Wird  $I^*(\text{O}_2)$  durch eine zweite Messung bestimmt, muß diese Messung theoretisch bei dem Druck durchgeführt werden, bei dem auch  $I(\text{O}_2, \text{O})$  bestimmt wurde. Dies ist aufgrund des unvermeidbaren Fehlers bei der Druckmessung nicht möglich, und es ergibt sich wiederum aus einer kleinen Druckabweichung ein großer Fehler für  $I^*(\text{O}_2)$ .

Neben der ungenauen Druckbestimmung wird zudem durch den bei der Messung von  $I(\text{O}_2, \text{O})$  auftretenden Meßfehler der Fehler des Partialdruckverhältnisses  $D$  erhöht.

Wird in Gleichung (116) anstatt  $I^*(\text{O}_2)$  das entsprechende Potenzgesetz eingefügt, ergibt sich folgende Gleichung:

$$D = \frac{1 - \frac{I(\text{O}_2, \text{O})}{K_1 \cdot p^{K_2}}}{\frac{I(\text{O}_2, \text{O})}{K_1 \cdot p^{K_2}} - \frac{\sqrt{2} \cdot k(\text{O})}{2 \cdot k(\text{O}_2)}} \quad (117)$$

Der jeweilige Fehler  $\Delta D$  infolge des Druck- und Strommeßfehlers ( $\Delta p$ ,  $\Delta I$ ) ergibt sich nach den Regeln der Fehlerfortpflanzung wie folgt (s. z.B. Bronstein, Taschenbuch der Mathematik):

$$\begin{aligned} \Delta D_{\Delta p} &\approx \frac{\partial D}{\partial p} \cdot \Delta p \\ &= \frac{\frac{I \cdot K_2}{K_1 \cdot p^{K_2+1}} \cdot \left( \frac{I}{K_1 \cdot p^{K_2}} - \frac{\sqrt{2}}{2} \cdot k \right) + \left( 1 - \frac{I}{K_1 \cdot p^{K_2}} \right) \cdot \frac{I \cdot K_2}{K_1 \cdot p^{K_2+1}}}{\left( \frac{I}{K_1 \cdot p^{K_2}} - \frac{\sqrt{2}}{2} \cdot k \right)^2} \cdot \Delta p \end{aligned} \quad (118)$$

und

$$\Delta D_{\Delta I} \approx \frac{\Delta D}{D} \cdot \Delta I$$

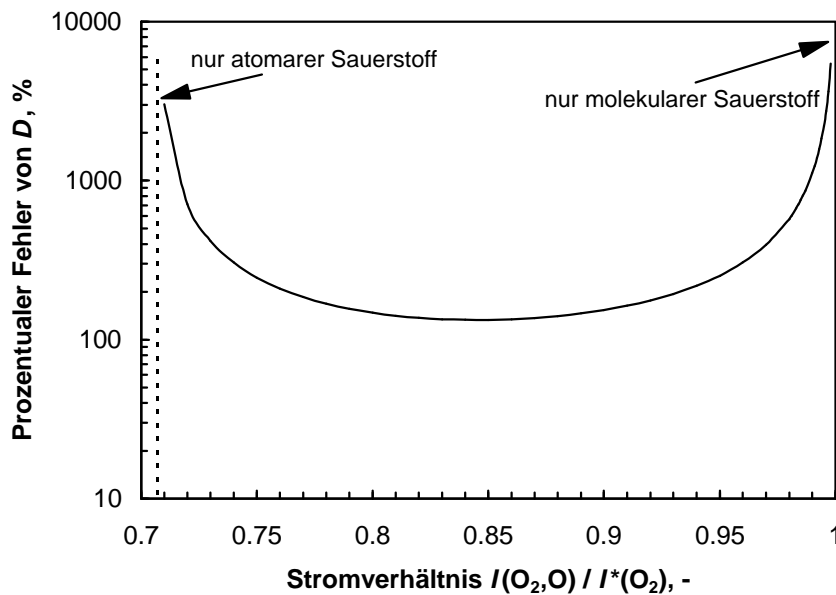
$$= \frac{-1}{K_1 \cdot p^{K_2}} \cdot \left( \frac{I}{K_1 \cdot p^{K_2}} - \frac{\sqrt{2}}{2} \cdot k \right) - \left( 1 - \frac{I}{K_1 \cdot p^{K_2}} \right) \cdot \frac{1}{K_1 \cdot p^{K_2}} \cdot \Delta I$$

$$\left( \frac{I}{K_1 \cdot p^{K_2}} - \frac{\sqrt{2}}{2} \cdot k \right)^2 \quad (119)$$

mit  $k = k(\text{O})/k(\text{O}_2)$ . Der Gesamtfehler  $DD$  ergibt sich durch die Addition der Gleichungen (118) und (119).

Setzt man für  $K_1$  und  $K_2$  die in Bild 7.6 für Mischelektroden gefundenen Werte ein, setzt  $k = 1$  und nimmt für die Genauigkeit der Druckmessung  $\pm 10\%$  und für die Strommessung  $\pm 2\%$  an, ergibt sich bei einem Druck von  $5 \cdot 10^{-6}$  mbar der in Bild D.1 gezeigte Verlauf des prozentualen Fehlers von  $D$  in Abhängigkeit vom Verhältnis  $I(\text{O}_2, \text{O})/I^*(\text{O}_2)$ .

Daraus wird klar, daß kleine Fehler bei der Druck- und Strommessung drastisch verstärkt werden und nur dann eine sinnvolle Bestimmung von  $D$  möglich ist, wenn diese Meßfehler sehr klein sind.



**Bild D.1:** Prozentualer Fehler des Partialdruckverhältnisses  $D$ .

## E Herleitung des Partialdruckverhältnisses $D$ für Sensoren mit Gold-/Platinelektroden

Die in Gleichung (107) gegebene Relation ergibt sich, gemäß folgender Herleitung:

Nimmt man an, daß  $I_G \propto \frac{D}{1+D}$  und  $I_P \propto \frac{1+D}{1+K \cdot D}$  (s. Anhang C) ist, dann gilt:

$$\frac{I_G}{I_P} = R(p) \cdot \frac{D}{1+K \cdot D} \quad (120)$$

mit  $R(p)$  einem druckabhängigen Faktor und  $K = \sqrt{2}/2 \cdot k(O)/k(O_2)$  (s. Anhang C).

Aus Bild 7.26 ergibt sich außerdem, daß  $I_G \propto p^{q_G}$  und  $I_P \propto p^{q_P}$  ist. Daraus folgt:

$$\frac{I_G}{I_P} = Q(D) \cdot p^{(q_G - q_P)} \quad (121)$$

mit  $Q(D)$  einem von  $D$  abhängigen Faktor.

Aus den Gleichungen (120) und (121) ergibt sich:

$$\frac{I_G}{I_P} \propto p^{(q_G - q_P)} \cdot \frac{D}{1+K \cdot D} \Rightarrow \frac{I_G}{I_P} = B \cdot p^{(q_G - q_P)} \cdot \frac{D}{1+K \cdot D} \quad (122)$$

mit  $B$  einem Proportionalitätsfaktor.

Wird Gleichung (122) nach  $D$  aufgelöst, erhält man:

$$D = \frac{\frac{I_G}{I_P}}{B \cdot p^{(q_G - q_P)} - \frac{I_G}{I_P} \cdot K} + S \quad (123)$$

Die Faktoren  $K$ ,  $S$  und  $B$  müssen dabei über eine Kalibrierung bestimmt werden.  $S$  ergibt sich nicht aus der Herleitung, sondern wurde hinzugefügt, um einem vorhandenen Offset Rechnung zu tragen. Dies ist notwendig, da  $I_G = 0$  sein müßte, wenn rein molekularer Sauerstoff vorliegt. In der Realität existiert jedoch eine Querempfindlichkeit für  $O_2$ , so daß auch bei rein molekularem Sauerstoff  $I_G > 0$  ist.

## F Fehlerbetrachtung für das Partialdruckverhältnis $D$ (Sensoren mit Gold-/Platinelektroden)

Zur Auswertung von Gleichung (107) müssen  $I_G$ ,  $I_P$  und  $p$  gemessen werden. Somit muß die Fehlerfortpflanzung für alle drei Meßwerte betrachtet werden. Der Gesamtfehler  $DD$  ergibt sich dann aus der Summe der Einzelfehler:

$$DD = DD_{DI_G} + DD_{DI_P} + DD_{Dp} \quad (124)$$

Die Einzelfehler ergeben sich folgendermaßen:

$$DD_{DI_G} \approx \frac{\mathcal{D}}{\mathcal{I}_G} \cdot DI_G = \frac{1}{I_P} \cdot \left( B \cdot p^{(q_G - q_P)} - \frac{I_G}{I_P} \cdot K \right) + \frac{I_G \cdot K}{I_P^2} \cdot DI_G \quad (125)$$

$$DD_{DI_P} \approx \frac{\mathcal{D}}{\mathcal{I}_P} \cdot DI_P = \frac{-\frac{I_G}{I_P^2} \cdot \left( B \cdot p^{(q_G - q_P)} - \frac{I_G}{I_P} \cdot K \right) - \frac{I_G^2 \cdot K}{I_P^3}}{\left( B \cdot p^{(q_G - q_P)} - \frac{I_G}{I_P} \cdot K \right)^2} \cdot DI_P \quad (126)$$

und

$$DD_{Dp} \approx \frac{\mathcal{D}}{\mathcal{I}_p} \cdot Dp = \frac{-\frac{I_G}{I_P} \cdot B \cdot (q_G - q_P) \cdot p^{(q_G - q_P - 1)}}{\left( B \cdot p^{(q_G - q_P)} - \frac{I_G}{I_P} \cdot K \right)^2} \cdot Dp \quad (127)$$

Als Beispiel soll das O/O<sub>2</sub>-Verhältnis berechnet werden, das sich aus Bild 7.27 ergibt. Für die Ströme bei vorhandenem atomarem Sauerstoff findet man  $I_G = 85$  nA und  $I_P = 4550$  nA bei einem Druck von  $p = 5 \cdot 10^{-6}$  mbar. Außerdem werden folgende Werte verwendet:

$$B = 0.00754, K = 0,707, S = -0.009, q_G = 0.57, q_P = 0.93$$

Für den Druck wurde ein Fehler von  $\pm 10$  % und für die Ströme von  $\pm 2$  % angenommen. Die Auswertung der Gleichungen (107) und (124) bis (127) ergibt Folgendes:

$$D = 2.228 \cdot 10^{-2} ; DD = \pm 24.3 \cdot 10^{-4} \text{ mit}$$

$$DD_{DI_G} = \pm 6.4 \cdot 10^{-4} ; DD_{DI_P} = \pm 6.4 \cdot 10^{-4} ; DD_{Dp} = \pm 11.5 \cdot 10^{-4}$$

Daraus folgt ein relativer Gesamtfehler von  $\pm 10.91$  %.



## 12 English Summary

### Introduction

Atomic oxygen is the main constituent of the residual atmosphere in the altitude regime of low earth orbits. Despite several models describing the upper atmosphere, there are still considerable uncertainties in predicting the density of atomic oxygen along an orbit. Therefore, for the design of spacecraft and new models of the upper atmosphere, it would be beneficial to have more precise data about the density of atomic oxygen.

The goal of this dissertation was to provide a system that allows to determine the actual oxygen partial pressure under space conditions with a high time resolution over a longer period of time. The work is based on previous investigations conducted at the Space Systems Institute, University of Stuttgart, showing that the required task could be completed by electrochemical sensors employing a ceramic electrolyte, which is conductive for oxygen ions. Very early it became also clear that several terrestrial applications exist, e.g. combustion control, gas analysis and safety technology.

### Earth's Upper Atmosphere

Low earth orbits are located in the so-called thermosphere of earth's upper atmosphere. In this region molecular oxygen originating from the layers of the lower atmosphere is dissociated to atomic oxygen due to the UV radiation of the sun. The increase of temperature caused by the dissociation process in combination with earth's gravitational field entails a layered structure of the thermosphere, i.e., the various constituents are located in different altitudes according to their atomic/molecular mass. Thus, nitrogen and molecular oxygen is found in the lower part of the thermosphere followed by atomic oxygen. In the upper thermosphere helium and hydrogen are accumulated (s. Figure 2.4).

The upper atmosphere is subject to many influences and its density is therefore changing over time. One important influence is the sun with an 11 year cycle and a 27 day cycle. Furthermore, day/night periods, tidal and seasonal effects, and other periodical influences are important. Additionally, the density can increase by a magnitude within hours due to geomagnetic storms caused by solar flares. Nowadays, atmospheric models exist that consider these different influences. Nevertheless, often the predicted density of the atmosphere along an orbit deviates one to two magnitudes from the actual value.

The residual atmosphere has several influences on spacecraft in the low earth orbit. One important aspect is the deceleration of spacecraft due to atmospheric drag, which entails the necessity of reboost maneuvers to raise the orbits before falling short of a critical altitude. A second important influence is the oxidation and/or erosion of space exposed materials, since

atomic oxygen is very reactive. To assess the impact of the described effects on the design and operation of spacecraft, it is mainly important to know the partial pressure of atomic oxygen in the upper atmosphere. Therefore, several measurements were conducted in the past to investigate the influence of atomic oxygen on materials and to determine its partial pressure. All those measurements, however, had specific limitations, as short mission duration, no time resolved measurements, or only qualitative results.

The developed system FIPEX (Flux- $\phi$ -Probe-Experiment) opens the possibility to measure the oxygen partial pressure in low earth orbit with a high time resolution over a longer period of time. Furthermore, it allows to distinguish between atomic and molecular oxygen. This aspect is especially important for the projected investigations on the International Space Station, since the space environment in the vicinity of the ISS will be contaminated. With the FIPEX system the time dependent partial pressure of oxygen can be determined, and the spreading of contamination, as well as surface/oxygen interactions can be investigated.

## Introduction to Electrochemical Sensors

In principle, each electrochemical sensor consists of an electrolyte and two electrodes, between which a voltage is applied. For the detection of oxygen, the basic process can be described as follows: Atomic or molecular oxygen hits the negative electrode (cathode) and is reduced to two times negative oxygen ions. The oxygen ions migrate through the electrolyte due to the applied voltage and are eventually oxidized at the positive electrode (anode) and released to the ambient (s. Figure 3.2). Since each oxygen ion bears two electrons, the measured current between the anode and the cathode is a direct measure of how many ions have migrated through the electrolyte. The number of migrated ions, on the other hand, depends on the oxygen partial pressure in the ambient. Hence, after a calibration of the sensors, it is possible to determine the oxygen partial pressure by measuring the current between the electrodes if a voltage is applied.

For the sensors of the FIPEX system, the ceramics zirconia stabilized with 8 mol% yttria was chosen as electrolyte. At temperatures above 400 °C it is sufficiently conductive for oxygen ions due to oxygen vacancies in the crystal lattice introduced by the doting with yttria (s. Figures 3.3 - 3.5). Furthermore, its physical properties make it suitable for operations under the hostile space environment. The electrodes placed on the electrolyte were usually made of platinum or gold. Whereas sensors with platinum electrodes are sensitive for atomic and molecular oxygen, sensors with gold electrodes detect only atomic oxygen, since gold has a very low catalytic activity for the reduction of molecular oxygen. Additionally, sensors with electrodes made of a mixture of platinum or gold and yttria stabilized zirconia powder were tested. The reason was that some results found in literature indicated that by this measure the performance of the sensors could be increased.

The magnitude of the measured current depends on the velocity of the occurring electrochemical reactions at the cathode. Involved are diffusion/effusion, adsorption, surface diffusion, and the electron transfer reaction. Each of these steps create a so-called overpotential, which can be compared to a voltage drop across an ohmic resistance. The sum of the overpotentials at the cathode and anode plus the ohmic drop at the electrolyte and the Nernst's potential is equal to the applied voltage between the electrodes. For the operation of the sensors, however, only the overpotentials at the cathode are significant. In order to determine the cathodic overpotential, a reference electrode must be introduced. The voltage between the reference electrode and the cathode is equal to the overpotential at the cathode. The quality of the sensor signal can be improved, if the voltage between the reference and the cathode is kept constant, since then the conditions at the cathode are stabilized (s. Figure 3.10); therefore, also the FIPEX sensors employ reference electrodes.

## Sensor Design and Production

For the sensors, a planar design was chosen. This allows the production by screen printing technology, which ensures good reproducibility and high production rates. On one side of a carrier substrate the active elements of the sensors (electrodes and electrolyte) are printed, whereas on the other side the heater elements are placed (s. Figure 4.1).

For the investigation of the sensor function, five different electrode configurations were tested. The first has four similar electrodes, two below and two on top of the electrolyte (s. Figure 4.2). This configuration was primarily used to test the different possible electrode connections. The second configuration is characterized by pairs of big (anode, cathode) and small (reference) electrodes on each sides of the electrolyte (s. Figure 4.3). The third configuration has a small reference electrode below the electrolyte and the anode and cathode on top of it (s. Figure 4.4). All three electrodes are placed on top of the electrolyte for the fourth configuration (s. Figure 4.5). This is also true for the fifth configuration, with the difference that the area of one electrode (the cathode) was enlarged (s. Figure 4.6).

The heaters of the sensors were designed to ensure a uniform temperature distribution along the active elements of the sensors (s. Figure 4.8). This measure is necessary to obtain reliable sensor signals.

The different materials necessary for the production of the sensors were chosen considering several parameters in order to avoid incompatibilities among them and to optimize the functionality of the sensors. As electrolyte the ceramics zirconia stabilized with yttria was chosen, since it exhibits good oxygen ion conduction and is stable under vacuum conditions. The carrier substrate for the sensors is made of alumina. This ceramics is very robust and has properties that ensure the integrity of the sensors during operation. The electrodes were either made of platinum or of gold. The platinum was used for the detection of atomic and molecular oxygen, whereas gold electrodes are only sensitive for atomic oxygen. As mentioned above, also

sensors with mixed electrodes (platinum or gold + yttria stabilized zirconia) were produced and tested. The heater elements were made of pure platinum.

For the production of the sensors with screen printing technology, it is necessary to have pastes of the different materials to print them on the carrier substrate. Pastes of gold and platinum are available off-the-shelf. The paste of the yttria stabilized zirconia, however, had to be produced in-house, since it cannot be procured from a vendor. This makes the production process much more complex, since several ingredients are necessary to obtain high quality layers of the electrolyte. After screen printing the different layers on the carrier substrate, it is necessary to sinter them in a furnace. Which sinter program to use for the different layers is mostly empirical knowledge and must be found by tests.

## Physical-Mathematical Models

In parallel to experiments, mathematical models of the kinetics of the rate limiting physical and electrochemical processes were developed. For the models, it was assumed that the rate limiting steps are the diffusion or the electron transfer reaction if one of the working electrodes is covered by the electrolyte (configurations 1 and 2). For the configurations 3 - 5, with both working electrodes on top of the electrolyte, it was assumed that either the electron transfer reaction or the adsorption rate of oxygen at the cathode is rate limiting. According to this assumptions, two models were developed – the first with an inner and outer electrode and the second with two outer electrodes. With the former model four scenarios and with the latter two scenarios were investigated:

Model 1, inner and outer electrodes

1. Cathode inner electrode, diffusion rate limiting
2. Cathode inner electrode, electron transfer reaction rate limiting
3. Cathode outer electrode, diffusion rate limiting
4. Cathode outer electrode, electron transfer reaction rate limiting

Model 2, both working electrodes outer electrodes

1. Adsorption rate limiting
2. Electron transfer reaction rate limiting

With the models, the transient sensor reactions upon pressure changes and upon voltage changes were simulated. Additionally, the signal-pressure-characteristics was determined for the different scenarios (s. Figures 5.2 to 5.21). The numerical solution of the deduced differential equations was realized with the explicit-finite-difference-method. The evaluation of the results provided important information about the specific characteristics of the different sensor configurations.

Beside the described models, a so-called equivalent circuit was developed (s. Figure 5.22). The background of this mathematical model is the fact that the different reaction steps at the

sensors act like electrical impedances, if an alternating voltage is applied. The dependency of the impedances and the phase shifts on the frequency are characteristic for the different reaction steps, and mathematical relations exist that correlate both. Hence, the equivalent circuit in combination with impedance spectroscopy (s. below) allows further insight into the processes and their kinetics.

## Experimental Setup

For the tests of the different sensors, a test bed was set up, that allowed to create high vacuum conditions down to a pressure of about  $10^{-8}$  mbar (s. Figure 6.1). The residual species in the test chamber were determined by a quadrupole mass spectrometer. For the simulation of the atomic oxygen environment, a microwave plasma generator was connected to the test chamber. Pure oxygen was fed to the generator and expanded through a small aperture into the test chamber after it was partly dissociated to atomic oxygen.

For the mounting of the sensors, a special plug connected with a high vacuum feed-through was developed (s. Figures 6.2 and 6.3). The selected materials ensured that no outgasing occurred, which would have influenced the results of the measurements.

In the course of the investigations different measurement methods were employed:

- *Baroamperometry*: Measurement of the current depending on the pressure.
- *Impedance spectroscopy*: Measurement of the impedance and phase shift at different frequencies by applying an alternating voltage.
- *Voltammetry*: Measurement of the steady state current depending on the applied voltage.
- *Cyclic voltammetry*: Like voltammetry, but the applied voltage is cycled between an upper and lower value (no steady state measurement).
- *Chronoamperometry*: Measurement of the transient current after a potential step of the applied voltage.
- *Chronocoulmbmetry*: Measurement of the charge over time by integrating the current over time.

All measurements were conducted with the instrument IM6 of the Zahner Elektrik GmbH. This is a device especially developed and optimized for electrochemical investigations.

## Results and Discussion

With the baroamperometric method, it was possible to determine the signal-pressure-characteristics of the different electrode configurations (s. Figures 7.1 - 7.7). The comparison with the simulated characteristics showed that only if the cathode is placed below the electrolyte a diffusion limitation is achieved. For all other electrode configurations with the cathode as outer electrode, it was found that the dominating limiting reaction step is neither the

effusion nor the adsorption of the oxygen, but the electron transfer reaction. Still, the results show that the kinetics is also influenced by the effusion and adsorption limitation. In particular, it was found that the fourth electrode configuration with mixed electrodes exhibits the best performance. Furthermore, it could be confirmed that the sensors detect only oxygen and have basically no cross sensitivity with respect to the total pressure (s. Figure 7.9). Additionally, it was found that the sensors can detect oxygen down to a partial pressure of  $2.5 \cdot 10^{-9}$  mbar with a resolution of  $2 \cdot 10^{-10}$  mbar (s. Figure 7.8).

Beside the signal-pressure-characteristics, also the transient behavior of the sensors upon a pressure variation was investigated (s. Figures 7.10 - 7.13). The numerical simulations showed that the transient sensor reaction is specific for the dominating rate limiting step. The measurements confirmed the findings of the signal-pressure-characteristics that only the second electrode configuration with an inner cathode is diffusion limited, whereas all other configurations with outer cathodes are dominated by the electron transfer limitation. In general, the transient measurements showed again that the sensors with the fourth electrode configuration and mixed electrodes perform best. Another important result is that the measured transient behavior was correctly predicted by the physical-mathematical models. This confirms that the models are reasonable and that they capture the basic processes.

The impedance spectroscopic measurements in combination with the equivalent circuit model were used to investigate the influence of the pressure and different electrode materials on the single reaction steps (s. Table 7.1). The Figures 7.14 - 7.19 show that the simulated impedance spectra fit well with the measured spectra. This indicates that the designed equivalent circuit model considers all relevant reaction steps and is representative for the sensor behavior. The most important result of these measurements is that the good performance of the sensors with the fourth electrode configuration and mixed electrodes is not due to an increased electron transfer reaction rate, but due to an increased surface area of the electrodes, which entails a higher adsorption and surface diffusion rate.

The voltammetric measurement shows the sensor current versus the applied voltage (s. Figure 7.20). It is obvious that the graph is not symmetric, although symmetry would be expected since the design of the fourth electrode configuration is symmetric. The tested sensor, however, was polarized for several days before the test. This leads to the conclusion that it is important to know the polarization history of the sensors, since it has an influence on the characteristics of the sensors. Because the baroamperometric results show that the sensors are mainly electron transfer limited, it is possible to approximate the voltammetric graph for higher voltages by the so-called Tafel equation (s. Equations (34) and (35)). It is then possible to derive the transfer coefficients, exchange current, and offset voltage. These values were subsequently used to enhance the accuracy of the numerical simulations.

The comparison of the simulated cyclic voltammograms (s. Figure 5.20) with the measured ones (s. Figure 7.21) show that an obvious similarity exists. Furthermore, the simulated and experimentally determined dependency of the peak currents on the slew rate of the voltage are

very close and confirm again that the physical-mathematical models are valid and representative for the investigated sensors (s. Figures 5.21 and 7.22). The conducted chronoamperometric measurement showed that the simulated dependency of the charge  $Q$  on the adsorption time is very close to the actually measured values (s. Figure 7.24). It therefore indicates again that the employed numerical model captures the basic mechanisms.

After the confirmation of the functionality of the sensors for molecular oxygen, the characteristics for atomic oxygen was investigated. It was found that the sensors with platinum mixed electrodes continue to show a good performance when atomic oxygen is present (s. Figure 7.25). In order to distinguish between atomic and molecular oxygen, sensors with gold mixed electrodes were introduced. The experiments showed, that they are basically only sensitive for atomic oxygen, whereas sensors with platinum mixed electrodes detect atomic as well as molecular oxygen. In order to determine the atomic oxygen partial pressure, it is necessary to conduct simultaneous measurements with both kinds of sensors. An equation was derived by which it is possible to calculate the atomic oxygen partial pressure employing the quotient of the measured currents of the two sensors and different calibration factors (s. Equation (107)). An analysis of the error propagation yielded that this method of determining the atomic oxygen partial pressure does not amplify any systematic error of the measurement (s. Appendix F). In Figure 7.30 the ratio of atomic oxygen partial pressure over molecular oxygen partial pressure  $D$  depending on the quotient of the currents of the gold and platinum sensors ( $I_G/I_P$ ) is shown. The solid line was determined by the mass spectrometer, whereas the dashed line was calculated employing Equation (107). The good correspondence of the two lines within the error deviation confirms that, if two sensors with platinum and gold mixed electrodes are used simultaneously, it is possible to determine the partial pressures of the atomic and molecular oxygen under high vacuum conditions.

## Space Experiments

The developed sensors are supposed to be operated in space. Even though the high vacuum conditions of the space environment could be simulated by the test bed, there are many other boundary conditions during a real space mission that are difficult to simulate. In the year 2000 the opportunity arose to flight-test two sensors on a russian reentry capsule (s. Figures 8.1 and 8.2). The FIPEX system comprised a sensor-unit with 2 sensors and the necessary electronics. The flight experiment was completed successfully in February 2000 and confirmed that the FIPEX system is useful for space missions. In order to further optimize the system with respect to the operation in space, it will be re-flown on a second flight aboard a russian reentry capsule in 2002 (s. Figures 8.5 - 8.7). The first scientific mission for FIPEX will be aboard the International Space Station as part of the European Technologies Exposure Facility EuTEF (s. Figures 8.8 - 8.11) with a projected launch in 2005.

## Conclusion

The aim of this dissertation was the development of electrochemical sensors for the determination of the atomic and molecular oxygen partial pressure under space conditions. It turned out that the combination of numerical simulations and different experimental methods was very important for the successful optimization of the sensors. It was confirmed that the derived physical-mathematical models represent the basic behavior of the sensors and thus allow a better understanding of the different mechanisms, contributing to the overall characteristics of the sensors.

The final design of the sensors yielded a very high sensitivity at very low pressures. It is possible to measure oxygen partial pressures down to  $2.5 \cdot 10^{-9}$  mbar with a resolution of better than  $2 \cdot 10^{-10}$  mbar. By employing different electrode materials, it is additionally possible to distinguish between atomic and molecular oxygen. In combination with the successful test of the FIPEX system aboard a russian reentry capsule, it can be concluded that the sensors are now suitable for a successful operation in space.