

# Entwicklung einer Prozessanalytik zur Kontrolle des Entgasungsprozesses von Isolationsmaterialien

Inaugural - Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Thomas Grethe  
aus Willich

aus dem Institut für Physikalische Chemie  
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Gedruckt mit der Genehmigung der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der  
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent: Prof. Dr. Hans Bettermann  
Koreferent: Prof. Dr. Rainer Weinkauf  
Tag der mündlichen Prüfung: 06.11.2014

(c) 2011-2014

# Danksagung

Mein Dank gilt all jenen, die diese Arbeit unterstützt haben, insbesondere

Herrn Prof. Dr. Hans Bettermann für die Vergabe des Themas sowie die umfassende Begleitung der Arbeit,

Herrn Prof. Dr. Rainer Weinkauff für die Übernahme des Zweitgutachtens,

Herrn Dipl. chem. Arno Reichelt für die Unterstützung im Aufbau der elektronischen Komponenten,

Herrn Dipl. chem. Mario Krieg für die ständige Bereitschaft zur Diskussion,

den Mitarbeitern der Feinmechanischen Werkstatt für die Anfertigung komplexer Baugruppen nach meinen nicht immer eindeutigen Zeichnungen,

den Mitgliedern des Instituts für physikalische Chemie 1 für die ständige Unterstützungsbereitschaft und das sehr gute Arbeitsklima,

dem Forschungsinstitut für Textil- und Bekleidungstechnik der Hochschule Niederrhein für die Verwendung der REM/EDX-Ausstattung sowie meinen Kollegen für die moralische Unterstützung in der Endphase dieser Arbeit.



# Veröffentlichungen

Teile dieser Arbeit sind wie folgt veröffentlicht worden:

Hans Bettermann, Thomas Grethe, Anika Bosse, Volker Waschke

Photoacoustics: An approach for on-line process control of degassing XLPE insulated high voltage cables

*Proceedings of Jicable 2011, Versailles 2011.*



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einführung</b>	<b>11</b>
1.1	Produktionsprozess von Hochspannungskabeln . . . . .	18
1.1.1	Analysemöglichkeiten von Methan und Konzeption der Untersuchungen . . . . .	20
1.2	Brennstoffzellen . . . . .	22
1.2.1	Konzeption der Untersuchungen an Brennstoffzellen . . . . .	23
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>25</b>
2.1	Methan . . . . .	26
2.1.1	Normalschwingungen . . . . .	26
2.1.2	Grenzen des Normalschwingungsmodells . . . . .	31
2.1.3	Komplexe Resonanzen . . . . .	40
2.2	Photoakustische Spektroskopie . . . . .	45
2.2.1	Anforderungen an die Messzelle . . . . .	51
2.2.2	Die Verwendung von akustischen Puffern . . . . .	54
2.2.3	Diskontinuierliches Messverfahren . . . . .	56
2.3	Halbleitersensoren . . . . .	57
2.3.1	Arbeitsprinzip der verwendeten Sensoren . . . . .	57
2.3.2	Selektivität der Sensoren . . . . .	61

## *Inhaltsverzeichnis*

2.3.3	Kommerziell verfügbare Sensoren . . . . .	62
2.4	Brennstoffzellen . . . . .	62
<b>3</b>	<b>Experimentelle Durchführung</b>	<b>67</b>
3.1	Konzeption des Messaufbaus . . . . .	67
3.1.1	Gasführung und -mischung . . . . .	67
3.1.2	Vorrichtung zur Messung des Diffusionsverhaltens von Brennstoffzellenmembranen . . . . .	69
3.1.3	Messmethodik . . . . .	69
3.1.4	Aufbau der Halbleitersensoren . . . . .	71
3.1.5	Aufbau der photoakustischen Spektroskopie . . . . .	74
3.1.6	Signalerfassung und -aufbereitung der Photoakustik . . . . .	82
3.1.7	Design der Messzelle . . . . .	86
<b>4</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>93</b>
4.1	Halbleitersensoren . . . . .	93
4.1.1	Sensorvergiftung . . . . .	95
4.1.2	Fazit . . . . .	98
4.2	Photoakustische Analytik . . . . .	100
4.2.1	Experimentalzelle . . . . .	100
4.2.2	Messzelle . . . . .	104
4.2.3	Kalibration der Messzelle . . . . .	104
4.2.4	Querempfindlichkeiten . . . . .	107
4.2.5	Quenchversuche . . . . .	109
4.2.6	Kinetische Simulation des Quenching . . . . .	111

4.3	Ausgasversuche . . . . .	121
4.3.1	Inhomogenitäten in der Isolierung . . . . .	124
4.4	Diffusion in Brennstoffzellenmembranen . . . . .	129
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>139</b>
<b>6</b>	<b>Summary and future prospects</b>	<b>141</b>



# 1 Einführung

Im Rahmen der Prozessanalytik stellen sich verschiedene Herausforderungen, denen mit unterschiedlichen Messmethoden begegnet wird. Im Zentrum dieser Arbeit soll insbesondere die Analytik von Prozessgasen stehen, welche von zunehmendem Interesse ist. Für die Analytik von Prozessgasen steht eine Vielzahl von Möglichkeiten zur Verfügung. Weit verbreitet ist die Gaschromatografie, die mit einer Vielzahl Detektoren ausgestattet werden kann. Kombiniert man diese beispielsweise mit einem Massenspektrometer als Detektor, so ist neben der Quantifizierung eines Analyten auch eine Strukturaufklärung und Identifizierung der Einzelkomponenten möglich. Bei bekannten Analytzusammensetzungen kann jedoch auch über die Retentionszeit der bekannten Komponenten eine Identifikation und quantitative Analytik erfolgen. Nachteilig an dieser Methode ist jedoch ihre diskontinuierliche Arbeitsweise. So sind möglicherweise Mechanismen zur automatisierten Probennahme vorzusehen. Auch die Messzeit zwischen den einzelnen Messschritten kann die Beobachtung von kinetischen Prozessen schwierig gestalten. Als weitere sehr sensitive Gasanalysemethode ist die sog. *Cavity-Ringdown-Spektroskopie* bekannt. Hierbei wird ein externer optischer Resonator (Cavity) mit dem Analyten gefüllt und einem gepulsten Laser gekoppelt. Es kommt im Betrieb zu einer Speicherung der optischen Energie im externen Resonator, die Lichtintensität im Resonator nimmt jedoch mit der Zeit durch Absorptionen im Analyten

## 1 Einführung

und an den Spiegeloberflächen ab. Zur Abnahme tragen auch Verluste durch den Einkoppelspiegel des Resonators wesentlich bei. Mit dieser Methode werden also Absorptions-Transienten gemessen. Der Absorptionskoeffizient wird gem. [1] wie folgt bestimmt:

$$k = \frac{1}{c} \left[ \frac{1}{\tau} \frac{1}{\tau_0} \right] \quad (1.1)$$

Mit der Lichtgeschwindigkeit  $c$ , der Abklingzeit  $\tau$  und der Abklingzeit des leeren Resonators  $\tau_0$ . Das Abklingverhalten wird über die Zeit aufgenommen und die erhaltenen Messwerte nach Glg. 1.1 gefittet. Grenzen dieser Messmethode liegen in der Finesse des Resonators. Eine geringe Finesse führt zu Interferenzen des eingekoppelten Lichtes, so dass Intensität verloren geht. Dem kann beispielsweise mit kürzeren Laserpulsen oder einer der Laserwellenlänge entsprechenden Nachführung der Resonatorlänge begegnet werden [2]. Ebenso wird mit CW-Lasern gearbeitet. In diesem Fall wird die Wellenlänge des Lasers auf eine Mode des externen Resonators abgestimmt. Der Laser wird zur eigentlichen Messung schnell (im Vergleich zur Abklingzeit des Resonators) abgeschaltet und ebenso der zeitliche Verlauf der Lichtintensität bestimmt. Zur Aufnahme eines Spektrums kann aber auch hier die Nachführung des externen Resonators notwendig werden. Vorteil der Verwendung eines CW-Lasers ist die Möglichkeit eine höhere Photonendichte im externen Resonator zu erreichen, als dies im gepulsten Betrieb möglich wäre. Die Cavity-Ringdown-Spektroskopie stellt also eine sehr sensitive und sehr selektive Analysemethode dar. Allerdings ist eine hohe Finesse des externen Resonators und nach Möglichkeit ein Single-Mode-Betrieb des Lasers und des externen Resonators erforderlich. Im Rahmen einer industriellen Prozessanalyse können diese Voraussetzung unter Umständen schwer zu realisieren sein, da mit Vibrationen

und Stößen an der Messapparatur gerechnet werden muss. In anderen Bereichen jedoch kann diese Methode wertvolle Ergebnisse liefern, wie beispielsweise in der Atemgasanalyse [3].

Ein weiteres Verfahren basiert auf der nicht-dispersiven Infrarot-Absorptionsspektroskopie. Hierbei wird eine breitbandige Infrarotlichtquelle verwendet, aus deren Emissionsspektrum mithilfe eines optischen Filters ein Teilspektrum selektiert wird. Üblicherweise ist die Halbwertsbreite eines solchen Interferenzfilters erheblich größer als die Linienbreite eines Schwingungs-Rotationsüberganges. Ein typischer Vertreter dieses Sensortyps ist das System „madIR-D01“ der Firma „Kirsten Controlsystems GmbH“. Dieses besitzt eine Bandbreite von  $180\text{nm}$  bei einer Wellenlänge von  $3,51\mu\text{m}$  [4]. Aufgrund der großen spektralen Bandbreite des Systems ist ein querempfindlichkeitsfreier Nachweis einzelner Substanzen nicht zu erwarten. Jedoch werden diese Systeme beispielsweise zur Überwachung der  $\text{CO}_2$ -Konzentration in Innenräumen eingesetzt [5], da dort nicht mit ähnlich absorbierenden Begleitsubstanzen zu rechnen ist.

Photoakustische Spektroskopie mithilfe eines Lasers einer derart geringer Bandbreite, die es ermöglicht einzelne Schwingungs-Rotationsübergänge anzuregen, stellt eine weitere sensitive und selektive Möglichkeit der Gasanalytik dar. Es bieten sich hier günstige Halbleiterlaser für den nahen infraroten Spektralbereich an. Für einen Wellenlängenbereich im langwelligen Infrarot sind solche Systeme bisher nicht verfügbar. Eine Ausnahme bilden lediglich Quantenkaskadenlaser, die aber noch sehr teuer und kommerziell nur als Laboraufbau zu beziehen sind. Andere Systeme, wie die Verwendung eines mit einem Festkörperlaser gepumpten Farbstofflasers und anschließender Differenzfrequenzmischung, sind für eine industrielle Anwendung aufgrund ihrer Empfindlichkeit in Bezug auf Temperaturschwankun-

## 1 Einführung

gen oder Vibrationen ungeeignet. Photoakustische Spektroskopie sollte daher vorzugsweise im Bereich molekularer Oberschwingungen durchgeführt werden, da für diesen spektralen Bereich günstige und robuste Halbleiterlasersysteme verfügbar sind.

Bei der photoakustischen Spektroskopie wird ein Analyt mit einem Intensitäts- oder Wellenlängenmoduliertem Laser bestrahlt. Es kommt dann zu einer periodischen Absorption des Lichtes im Analyten. Dieser wird dadurch erwärmt und bei einer isochoren Prozessführung wird dadurch eine periodische Druckerhöhung erzeugt. Diese kann mit Mikrofonen detektiert werden. Diese Methode zeichnet sich durch einen hohen Dynamikumfang durch die Verwendung von Mikrofonen als Detektoren aus. Auch wird messtechnisch ein Signal erfasst, welches nicht von einem hohen Offset begleitet ist, wie dies bei einer Messung der optischen Absorption der Fall wäre. Des weiteren ist diese Methode sehr sensitiv, da die Empfindlichkeit durch das Vermögen des Mikrofons Druckänderungen in elektrische Signale zu wandeln, bestimmt ist. Die Methode ist mechanisch robust, da keine besonderen Anforderungen an exakte Abmessungen der Messzelle oder des allgemeinen Aufbaus gestellt werden (Im Gegensatz zu einem externen Resonator). Als anregende Laser stehen heute *External Cavity Halbleiterlaser* zur Verfügung. Diese verfügen über ein piezoelektrisch verstellbares Gitter, was eine Selektion der emittierten Wellenlänge als auch eine periodische Modulation dieser ermöglicht. Nachteilig wirkt sich bei der photoakustischen Spektroskopie ein Löschprozess aus, der auftritt, wenn es zu einem Energieübertrag des schwingungs-angeregten Analyten mit Begleitkomponenten kommt und diese die Energie deutlich langsamer in translatorische Zustände überführen als der Analyt. So können vermeintlich zu geringe Konzentrationen gemessen werden (s. Abschnitt 2.1.3).

Eine fünfte Analysemöglichkeit für Prozessgase stellt die Verwendung von Halbleitersensoren dar. Diese basieren zumeist auf einer geheizten Schicht eines halbleitenden Metalloxids (z.B.  $SnO$ ). Bei Anwesenheit von Sauerstoff kommt es zu einer Chemisorption auf der Oberfläche, die die Bandverbiegung des Halbleiters derart verändert, dass der elektrische Widerstand steigt. Reduzierende Gase konkurrieren mit dieser Reaktion und führen zu einer Senkung des Widerstands (Details zu der Funktionsweise der Sensoren in Abschnitt 2.3). Diese Sensoren sind sehr sensitiv, jedoch sprechen sie relativ unspezifisch auf reduzierende Gase an. Dieser Effekt kann durch die gleichzeitige Verwendung unterschiedlicher Sensormaterialien begegnet werden. Dies bedingt ein unterschiedliches Ansprechverhalten dieser Sensoren auf unterschiedliche Gase und eine entsprechende Signalanalyse kann zu einer höheren Selektivität führen. Dieses Messprinzip könnte besonders robust aufgebaut werden, da keine Optiken oder ähnlich empfindliche Bauteile verwendet werden müssen.

In dieser Arbeit soll eine Gasanalytik zum Einsatz in der Prozessanalytik entwickelt werden. Ziel soll die Entwicklung eines möglichst robusten Systems sein, welches auch im Produktionsumfeld eine verlässliche Analytik ermöglicht. Die photoakustische Methode ermöglicht hier eine sehr geringe Nachweisgrenze und ist daher für Quantifizierung von Gasen im Spurenbereich sehr gut geeignet. Ein Nachteil dieser Spektroskopie ist die oben erwähnte Verfälschung der Messergebnisse bei der Anwesenheit von Sauerstoff im Analytgas für einige Analyten. Das System Methan (als Analyt) und Sauerstoff wird in diesem Rahmen untersucht, da es in vielen Prozessen relevant ist.

Im System Methan/Sauerstoff tritt ein Quencheffekt auf, da die Energie der angeregten Methanmoleküle auf Sauerstoffmoleküle übertragen wird. Die resultieren-

## 1 Einführung

den angeregten Zustände des Sauerstoffs besitzen allerdings eine längere Lebensdauer, so dass diese Energie nicht mehr photoakustisch detektiert werden kann (s. Abschnitt 2.1.3). Daher wurde ein kinetisches Modell entwickelt, um diesen Effekt korrigieren zu können.

Der Lösch- oder Quenchprozess kommt insbesondere bei Prozessen zum Tragen, in denen der Sauerstoff- und Methangehalt gleichzeitig veränderlich ist. Hier ist zum Beispiel die Abgasanalytik von Verbrennungsprozessen zu nennen, da hier naturgemäß schwankende Sauerstoffgehalte vorliegen. Im Zusammenhang mit der Bestimmung von Methan sind ebenso Anlagen zur Abgasreinigung von Biogasverbrennungsanlagen relevant [6], oder die Untersuchung des Abgasverhaltens von Diesel-Biogas-Motoren [7], wo in einigen Fällen zusätzlich mit unterschiedlichen Sauerstoffgehalten im Ansaugtrakt gearbeitet wird [8]. Ebenso sind diese Effekte für die Aufarbeitung von Biogas relevant, da hierzu Restgehalte an Sauerstoff entfernt werden müssen [9].

Eine weitere Anwendung ist der Entgasungsprozess von Hoch- und Mittelspannungskabeln. Hier ist es notwendig, den Gehalt an Methan in der Prozessatmosphäre der Entgasung zu bestimmen. Das Isoliermaterial der erwähnten Kabel besteht in der Regel aus Polyethylen, welches radikalisch vernetzt wird. Die Abbauprodukte des Vernetzers finden sich naturgemäß in der Isolierung wieder und diffundieren langsam aus diesem heraus, wenn man sie nicht im Vorfeld durch Tempern entfernt. Insbesondere stellt Methan hier ein Problem dar, da es sich in den Anschlussgarnituren der in Betrieb befindlichen Kabel sammelt und dort zu einer Berst- und Feuergefahr führt. Der Entgasungsprozess dieser Kabel soll als Beispiel für den Einsatz der entwickelten Messmethode in der Praxis dienen.

Der Prozess des Temperns der gefertigten Kabel kann, je nach Durchmesser des

Kabels und Produktionsmenge, bis zu mehreren Tagen betragen und nimmt daher im Herstellungsprozess eines Kabels die meiste Zeit ein. Man würde also eine große Anzahl Temperöfen benötigen, wenn man die Produktionsanlage optimal ausnutzen möchte. Daher ist es für die Effizienzsteigerung eines Produktionsstandortes unerlässlich, die Verweildauer der Kabel im Ofen zu minimieren.

Bisher ist es nicht möglich, die Entgasung kontinuierlich in ihrem Fortschreiten zu kontrollieren. Möglich sind bisher nur Messungen mittels FTIR und GCMS, die jedoch keine kontinuierliche Messung erlauben und zudem für jede Messung eine Materialprobe benötigen. Könnte die Methankonzentration im Temperofen jedoch während des Temperns kontrolliert werden, so wäre es möglich, die Verweildauer im Ofen zu optimieren und dadurch die Produktionskapazität zu erhöhen.

Vergleichend wurde als besonders kostengünstige Alternative die Korrelation der Messwerte unterschiedlicher Halbleitersensoren untersucht. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass diese Sensoren mit der Zeit unter Einwirkung bestimmter Analyten vergiftet werden und so die Empfindlichkeit des Systems unkontrolliert reduziert wird. Solche Systeme werden teilweise zur Raumluftüberwachung eingesetzt, stellen aber nach den gefundenen Ergebnissen keine Alternative für die Prozessanalytik unter den gegebenen Bedingungen dar.

Als weitere Einsatzmöglichkeit ist das entwickelte, Methan detektierende System eingesetzt worden, um Diffusionsprozesse in Brennstoffzellenmembranen zu untersuchen. In Niedertemperaturbrennstoffzellen sollte die Membran idealerweise nur für  $H^+$ -Ionen durchlässig sein, nicht jedoch für die Betriebsgase. In der Realität existiert jedoch eine Durchlässigkeit für diese Substanzen [10], was zu einer Begrenzung der Lebensdauer der Zellen führt. Das Verständnis des Diffusionsverhaltens solcher Membranen kann also helfen, die Standzeit von Brennstoffzellen zu

erhöhen.

### 1.1 Produktionsprozess von Hochspannungskabeln

Bei der Produktion polyethylenisolierter Kabel wird zunächst der Kupferleiter aus einzelnen Kupferdrähten derart verseilt, dass das ihn umgebende elektrische Feld möglichst homogen ist, um im Betrieb einen elektrischen Durchschlag der Isolierung zu verhindern. Im Falle von Aluminiumleitern wird zumeist Vollmaterial verwendet. Der so hergestellte Leiter wird darauffolgend einem Extruder zugeführt, wo die Polyethylenisolierung um den Leiter extrudiert wird. Der äußeren Schicht der Isolierung wird zusätzlich Kohlenstoff beigemischt, sodass eine Ableitung von statischen Ladungen auf der Kabeloberfläche gewährleistet werden kann.

Im Extruder wird Polyethylengranulat mit einer Beimengung von radikalischem Vernetzer verwendet, um im Endprodukt hochvernetztes Polyethylen (sog. VPE) zu erhalten. Dessen Durchschlagsfestigkeit ist höher als von gering vernetztem Polyethylen [11] und es ist in einem höheren Temperaturbereich einsetzbar [12]. Als Vernetzer kommen verschiedene Möglichkeiten in Betracht. Zum einen ist eine Vernetzung mit ionisierender Strahlung möglich, welche jedoch aufgrund des notwendigen Strahlenschutzes nicht in großtechnischen Anlagen zum Einsatz kommt, auch wenn hier Nebenprodukte naturgemäß keine Rolle spielen. Strahlenvernetzte Isolierstoffe werden jedoch beispielsweise in elektrischen Zuleitungen von Haushaltsgeräten wie Bügeleisen verwendet, wo diese kurzzeitig Temperaturen bis 250 °C widerstehen können [13]. Eine weitere und aktuell verbreitete Variante ist die Vernetzung mit organischen Peroxiden, beispielsweise tert. Butylperoxid oder Dicumylperoxid. Eine Vernetzungsreaktion ist in Abbildung 1.1 unter Verwendung von Dicumylperoxid dargestellt. Während der Vernetzung kann es allerdings zu

### 1.1 Produktionsprozess von Hochspannungskabeln

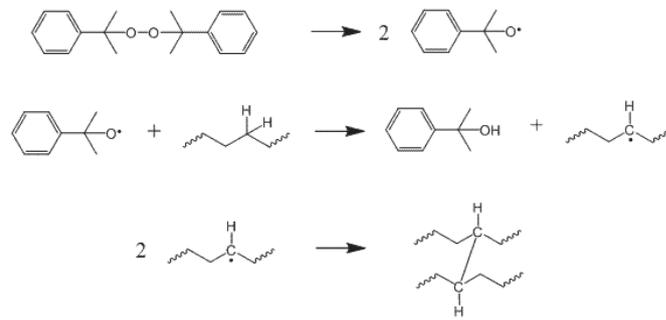


Abbildung 1.1: Vernetzungsreaktion

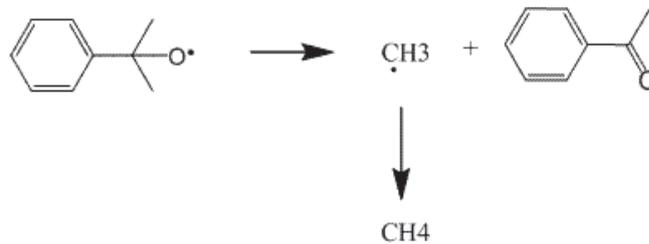


Abbildung 1.2: Nebenreaktion der Vernetzung

einer Freisetzung von Methan kommen, wie in Abbildung 1.2 dargestellt ist.

Diese Methanfreisetzung würde zu Blasenbildung im Isoliermantel führen, welche wiederum die Durchschlagsfestigkeit erheblich herabsetzen würde. Um dies zu vermeiden, wird das Kabel unmittelbar nach der Extrusion in ein Rohr geführt, welches mit ca. 10 bar Stickstoff gefüllt ist. In diesem Rohr wird die Vernetzung abgeschlossen und der erhöhte Druck unterbindet die Bildung von Blasen [14]. Darauf folgend wird das Kabel gekühlt und aufgewickelt. Das Methan wurde also durch den hohen Druck in der Polyethylenisolierung gelöst. Bei Lagerung unter atmosphärischen Bedingungen reicht der Umgebungsdruck nicht aus, um diese Lösung aufrecht zu erhalten. Zwar kommt es nicht mehr zu einer Blasenbildung, weil das

## 1 Einführung

hochvernetztes Polyethylen dafür zu zäh ist, aber das Gas diffundiert aus dem Isolationsmantel aus. Dies kann insbesondere bei Seekabeln, wie sie zum Anschluss von Offshore-Windkraftanlagen verwendet werden, zu vielfältigen Problemen führen. Jene Seekabel werden abschließend mit einem Bleimantel versehen, welchen das Methan nicht durchdringen kann. Das Gas wandert dann vielmehr unter dem Bleimantel entlang und sammelt sich in den Verbindungs- und Anschlussgarnituren, welche durch den sich aufbauenden Druck zerstört werden. Um diese nachträgliche Ausgasung zu verhindern, werden die Kabel unmittelbar nach der Produktion in einen Temperofen überführt. Sie werden dort bei 50°C bis 60°C für mehrere Tage getempert, wodurch der Restgehalt an Methan so reduziert wird, dass die Kabel gefahrlos einsetzbar sind.

### 1.1.1 Analysemöglichkeiten von Methan und Konzeption der Untersuchungen

Aufgrund der geringen Mengen des Analytgases in der Isolierung und aufgrund des stetigen Luftwechsels im Ofen kommt hier nur eine entsprechend sensitive Analytik in Frage.

Hierzu wurden zwei unterschiedliche Systeme untersucht.

Zunächst wurden Halbleitersensoren für den Einsatz in einer Online-Analytik untersucht, da diese sehr kostengünstig zu beschaffen sind. Halbleitersensoren benötigen zur Funktion Sauerstoff im Analytgas [15], welches in der vorgesehenen Anwendung gegeben ist. Der großen Querempfindlichkeit dieser Sensortechnologie ist versucht worden, durch den Einsatz mehrerer Sensoren unterschiedlicher Empfindlichkeit zu begegnen. Vorbild zur Auswertung der Sensorsignale war hier ein Prinzip, was allgemein unter der Bezeichnung „elektronische Na-

### 1.1 Produktionsprozess von Hochspannungskabeln

se“ bekannt ist, und bereits für die Schadstoffmessung in der Atmosphäre von Raumfahrzeugen eingesetzt wurde [16]. Weiterhin ist eine Photoakustikspektroskopie implementiert worden, die bereits in anderen Zusammenhängen als empfindliche Nachweismethode für Methan eingesetzt worden ist [17] [18] [19]. Die Photoakustikspektroskopie stellt insbesondere dann eine geeignete Methode dar, wenn mithilfe eines schmalbandigen Lasers als Strahlungsquelle gearbeitet wird. Dies ermöglicht es, einzelne Schwingungs-Rotationsübergänge des Methanmoleküls spektroskopisch zu untersuchen und so eine Analytik zu realisieren, die keine Querempfindlichkeiten gegenüber anderen Kohlenwasserstoffen aufweist. Es wurde hierzu ein External-Cavity-Halbleiterlaser eingesetzt, der zwischen 1609,5nm und 1675,8nm abgestimmt werden kann. Es ist allerdings der erwähnte Quencheffekt bei der Anwesenheit von Sauerstoff zu beobachten [20], dessen Einfluss ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurde. Dieser ist in einem Energieübertrag des angeregten Methanmoleküls auf Sauerstoffmoleküle begründet. Dieser Teil der in den Analyten eingestrahlten Energie geht der Messung verloren, da diese mittels Lock-In-Technologie bei einem bestimmten Phasenwinkel des Signals durchgeführt wird. Die Lebensdauer des angeregten Zustandes des Sauerstoffmoleküls ist jedoch höher, als die des Methans, sodass diese Energie zu einem späteren Phasenwinkel auftritt und somit nicht mehr der Messung zur Verfügung steht. Ggf. erfolgt die Deaktivierung des Sauerstoffs auch an der Zellenwandung, und es kommt zu keinem messbaren Signal.

Als besonders entscheidender Faktor für die Entwicklung einer empfindlichen Analytik hat sich die Konstruktion der Messzelle erwiesen. Um die Einflüsse unterschiedlicher Konstruktionsparameter zu untersuchen, sind verschiedene Messzellen entwickelt und gebaut worden.

## 1 Einführung



Abbildung 1.3: Eine der entwickelten photoakustischen Messzellen mit verschiedenen Möglichkeiten der Einbringung des Mikrofons (Schraubverschlüsse auf der Oberseite)

Neben der Entwicklung einer Gasanalytik sind modellhafte Entgasungen im Labor durchgeführt worden. Dies wurde für Kabelabschnitte durchgeführt, die direkt aus der Produktion stammten, als auch für Abschnitte, die bereits im Werk entgast worden waren. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass selbst aus den im Werk entgasten Kabeln noch Methan austreten kann.

## 1.2 Brennstoffzellen

Um die Verwendbarkeit der entwickelten Methode für die Prozessanalytik weiterhin zu demonstrieren, wurden Diffusionsvorgänge in Polymerelektrolytmembranen von Niedertemperatur-Brennstoffzellen untersucht. Die untersuchten Membranen bestehen aus sulfonierten Polyfluoroethylen, s. Abb. 1.4. Diese Membranen werden vor der Inbetriebnahme mit Wasser gesättigt, weil nur dadurch eine geeignete

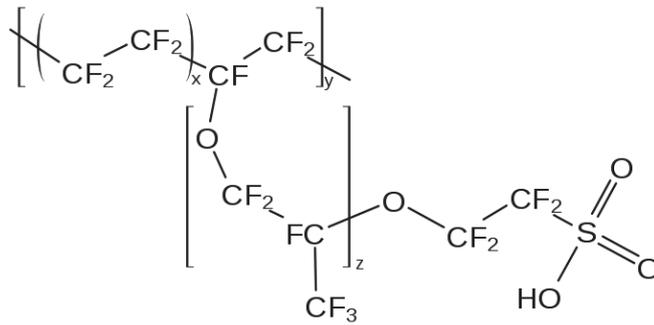


Abbildung 1.4: Nafion als Beispiel für ein sulfoniertes Fluoropolymer[21]

Protonenleitfähigkeit für den Betrieb gewährleistet werden kann. Das Diffusionsverhalten für Wasser und Brenngase hängt dann vom Grad der Befeuchtung der Membran ab. Um die Diffusionseigenschaften möglichst ohne chemische Interaktion zu beschreiben, wurde hier Methan als Indikatormolekül gewählt. Die in-situ Diagnostik von Brennstoffzellen ist Gegenstand aktueller Forschung um Niedertemperaturbrennstoffzellen zur Marktreife zu verhelfen [22]. Hierfür werden häufig Gasübertritte vom Kathoden- in den Anodenraum und umgekehrt betrachtet.

### 1.2.1 Konzeption der Untersuchungen an Brennstoffzellen

Als Messaufbau wurden zwei Bipolarplatten einer Brennstoffzelle eingesetzt, zwischen denen eine Membran aus Polyfluoroethylen eingebracht wurde. Eine Halbzelle wurde dann mit methanhaltiger, synthetischer Luft gespült und der Übertritt in die andere Halbzelle mithilfe des aufgebauten photoakustischen Analysators verfolgt. Untersucht wurde in diesem Zusammenhang der Einfluss der Feuchte der Membran auf das Diffusionsverhalten für Methan. Die Feuchte der Brenngase und damit der Membran stellt einen wichtigen Faktor in Bezug auf die Lebensdauer solcher Membranen dar [23].



## 2 Theoretische Grundlagen

Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung einer photoakustischen Analysemethode für Methan in Anwesenheit variierender Sauerstoffkonzentrationen. Wie in Abschnitt 1 erwähnt, ist hierzu die Spektroskopie im Bereich der Oberschwingungen notwendig. Methan ist ein kugelsymmetrisches Molekül, weshalb die Existenz infrarotaktiver Schwingungen und Oberschwingungen nicht sofort ersichtlich ist. Damit ein Schwingungsübergang infrarotaktiv sein kann, muss das zugehörige Übergangsdipolmoment von Null verschieden sein. Dies ist im Allgemeinen immer der Fall, wenn Moleküle ein permanentes Dipolmoment tragen, wie z.B. *HCl*. Aber auch Moleküle ohne permanentes Dipolmoment können infrarotaktive Schwingungsübergänge zeigen, wie *CO<sub>2</sub>*. Hier ist allerdings nur die unsymmetrische Streckschwingung infrarotaktiv.

Im Folgenden sollen daher die Auswahlregeln hergeleitet werden, die eine Infrarot-Oberschwingungsspektroskopie von Methan erlauben. Weiterhin werden die theo-

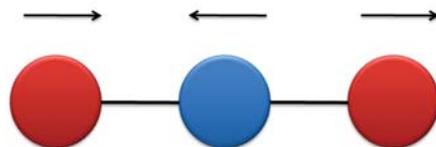


Abbildung 2.1: asymmetrische Streckschwingung im *CO<sub>2</sub>*

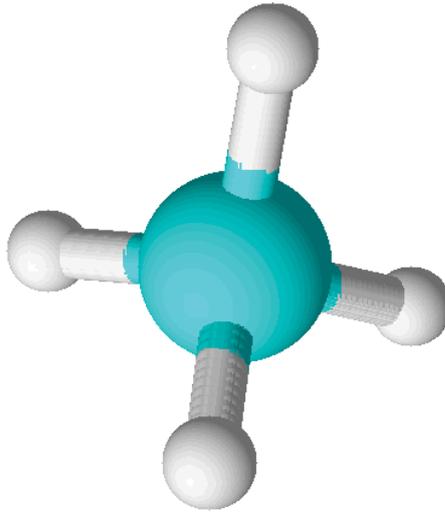


Abbildung 2.2: 3D-Modell des Methanmoleküls

retischen Details der Photoakustikspektroskopie dargestellt, als auch die der Halbleitersensoren. Ebenso wird die Theorie der Brennstoffzellen erläutert und inwiefern eine Prozessanalytik für diesen Bereich notwendig ist.

## 2.1 Methan

### 2.1.1 Normalschwingungen

Das Konzept der Normalschwingungen kann dazu dienen die Schwingungsspektren von Molekülen zu beschreiben. Als Normalschwingung versteht man Molekül-

schwingungen, die folgende Kriterien erfüllen [24]<sup>1</sup>:

- jedes Atom bewegt sich in einer einfachen, harmonischen Schwingung, allerdings können einzelne Atome auch in ihrer Schwerpunktslage verharren
- alle Atome des Moleküls schwingen mit derselben Frequenz

Die Anzahl der Normalschwingungen eines Moleküls ergibt sich aus den Freiheitsgraden des Moleküls. Die Auslenkung jedes Atoms kann mit drei Koordinaten beschrieben werden, somit ergeben sich  $3N$  Freiheitsgrade. Davon sind die Freiheitsgrade der Translation und der Rotation (jeweils drei) abzuziehen, somit ergeben sich  $3N - 6$  Freiheitsgrade [25].

Methan als einfachste Kohlenwasserstoffverbindung besteht aus tetraedrisch aufgebauten Molekülen, s. Abb. 2.2. Bei fünf Atomen, aus denen das Molekül besteht, ergeben sich also neun Normalschwingungen; das Molekül ist Mitglied der Symmetriegruppe  $T_d$ . Um nun die einzelnen infrarotaktiven Schwingungen zu bestimmen, bedient man sich der Charaktertafel, wie sie für diese Symmetriegruppe in Tab. 2.1 dargestellt ist.

Die oberste Zeile der Tafel trägt die einzelnen Symmetrieeoperationen der Gruppe, sowie deren Anzahl; die Ordnung der Gruppe ist 24, was ebenso dargestellt ist. In der ersten Spalte sind die enthaltenen Symmetrierassen eingetragen. Um nun die einzelnen Normalschwingungen zu bestimmen, geht man wie folgt vor: Zunächst wird die reduzible Darstellung der Symmetriegruppe bestimmt. Dazu werden die Charaktere der entsprechenden Symmetrieeoperation auf die Koordinaten der betroffenen Atome summiert. Kehrt durch die Operation eine Koordinate

---

<sup>1</sup>Häufig wird auch das Kriterium der phasengleichen Bewegung aller Atome genannt. Dieses ist jedoch nur bedingt zutreffend, da auch gegenphasige Bewegungen möglich sind.

## 2 Theoretische Grundlagen

$T_d$	$E$	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	$h = 24$
$A_1$	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
$A_2$	1	1	1	-1	-1	
$E$	2	-1	2	0	0	$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
$T_1$	3	0	-1	1	-1	$(R_x, R_y, R_z)$
$T_2$	3	0	-1	-1	1	$(x, y, z)$ $(xy, xz, yz)$

Tabelle 2.1: Charaktertafel für die Symmetriegruppe  $T_d$  [26]

ihr Vorzeichen um, so erhält diese den Charakter  $-1$ , bleibt sie invariant entspricht dies dem Charakter 1, wechselt diese ihren Ort, ist der Charakter 0 gegeben. Somit ergibt sich die in Tab. 2.2 dargestellte reduzible Darstellung.

$T_d$	$E$	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
	15	0	-1	-1	3

Tabelle 2.2: Reduzible Darstellung der Symmetriegruppe  $T_d$

Dies ergibt sich aus folgender Betrachtung: Bei der Operation  $E$  bleiben alle Koordinaten invariant, daraus folgt ein Charakter von  $15 \cdot 1$ . Die  $C_3$ -Operation gestaltet sich etwas aufwendiger. Die Koordinaten von drei Wasserstoffatomen translozieren und tragen somit zum Charakter nicht bei. Lediglich Kohlenstoff und der verbleibende Wasserstoff haben einen Beitrag dazu. Die z-Koordinate beider Atome liegt in der Drehachse, bleibt also invariant und bekommt den Beitrag 1. Für die x- und y-Koordinaten ergibt sich der in Abb. 2.3 dargestellte Fall.

Die Achsen werden um  $120^\circ$  gedreht, sodass der Anteil der x-Koordinate zu  $-1/2x$  transformiert. Analog transformiert die y-Koordinate zu  $-1/2y$ . Daher berechnet

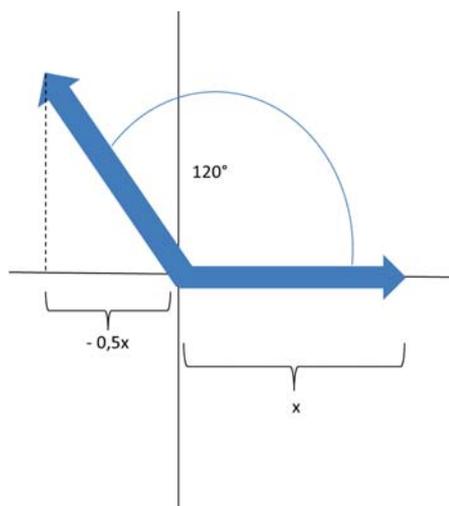


Abbildung 2.3: Transformation der senkrecht zur Drehachse liegenden Koordinaten

sich der Charakter zu  $(-1/2) + (-1/2) + 1 = 0$ . Dies gilt für beide betrachteten Atome. Durch die Operation  $C_2$  werden alle Koordinaten verändert, außer die des zentralen Kohlenstoffs. Hier wird die z-Koordinate, welche entlang der Drehachse liegt, nicht verändert, jedoch wechseln die x- und y-Koordinate ihr Vorzeichen, der Charakter berechnet sich damit zu  $(-1) + (-1) + 1 = -1$ . Unter der Operation  $S_4$  transformiert nur die z-Koordinate zu  $-z$ , der Charakter ist also  $-1$ . Die enthaltene Spiegelebene enthält zwei Wasserstoffatome und das Kohlenstoffatom. Daher kommt es nur bei diesen zu einem Beitrag zum Charakter. Da jeweils zwei Koordinaten der betreffenden Atome in der Spiegelebene liegen, wird lediglich die dritte in ihrem Vorzeichen verändert, dadurch ergibt sich ein Charakter von  $3(1 + 1 + (-1)) = 3$ .

Mit den so erhaltenen Werten lässt sich die Anzahl der Darstellungen der einzelnen Symmetrierassen  $n_i$  mit der reduziblen Darstellung der Symmetrieklasse  $R$ ,  $\chi_{red}^R$ ,

## 2 Theoretische Grundlagen

der entsprechenden irreduziblen Darstellung  $\chi_{irred}^R$  und der Anzahl der Elemente der Symmetrieklasse  $n^R$  gem. Glg. 2.1 berechnen. Mit  $h$  ist weiterhin die Ordnung der Symmetriegruppe bezeichnet.

$$n_i = \frac{1}{h} \sum_R \chi_{red}^R \cdot \chi_{irred}^R \cdot n^R \quad (2.1)$$

Somit folgt für die einzelnen Symmetrierassen:

$$n_{A_1} = \frac{1}{24}((15 \cdot 1 \cdot 1) + (0 \cdot 1 \cdot 8) + ((-1) \cdot 1 \cdot 3) + ((-1) \cdot 1 \cdot 6) + (3 \cdot 1 \cdot 6)) = 1 \quad (2.2)$$

$$n_{A_2} = \frac{1}{24}((15 \cdot 1 \cdot 1) + (0 \cdot 1 \cdot 8) + ((-1) \cdot 1 \cdot 3) + ((-1) \cdot (-1) \cdot 6) + (3 \cdot (-1) \cdot 6)) = 0 \quad (2.3)$$

$$n_E = \frac{1}{24}((15 \cdot 2 \cdot 1) + (0 \cdot (-1) \cdot 8) + ((-1) \cdot 2 \cdot 3) + ((-1) \cdot 0 \cdot 6) + (3 \cdot 0 \cdot 6)) = 1 \quad (2.4)$$

$$n_{T_1} = \frac{1}{24}((15 \cdot 3 \cdot 1) + (0 \cdot 0 \cdot 8) + ((-1) \cdot (-1) \cdot 3) + ((-1) \cdot 1 \cdot 6) + (3 \cdot (-1) \cdot 6)) = 1 \quad (2.5)$$

$$n_{T_2} = \frac{1}{24}((15 \cdot 3 \cdot 1) + (0 \cdot 0 \cdot 8) + ((-1) \cdot (-1) \cdot 3) + ((-1) \cdot (-1) \cdot 6) + (3 \cdot 1 \cdot 6)) = 3 \quad (2.6)$$

Daraus folgt für alle Darstellungen:

$$\Gamma_{total} = A_1 + E + T_1 + 3T_2 \quad (2.7)$$

Diese enthalten noch die reinen Translationen und Rotationen, die noch entfernt werden müssen. Welche dies sind, lässt sich aus der Charaktertafel (Tab. 2.1) bestimmen. In den beiden letzten Spalten ist angegeben, wie die Basen der einzelnen Darstellungen transformieren. Die Darstellungen deren Basen wie die Rotationskoordinaten  $R_{x,y,z}$  oder die Translationskoordinaten  $x, y, z$  transformieren sind von der Gesamtzahl  $\Gamma_{total}$  aus Glg. 2.7 abzuziehen. Dies betrifft die Darstellungen  $T_1$ , sowie eine der  $T_2$ . Damit ergeben sich die Darstellungen der Schwingungen zu

$$\Gamma_{vib} = A_1 + E + 2T_2 \quad (2.8)$$

Für die Photoakustikspektroskopie sind hiervon lediglich die infrarotaktiven Schwingungen von Interesse. Ein Schwingungsübergang ist infrarotaktiv, wenn das zugehörige Übergangsdipolmoment  $\mu$  von Null verschieden ist. Dies kann nur der Fall sein, wenn  $\mu$  genauso transformiert, wie die dazugehörige Normalschwingung. Die Transformation des Übergangsdipolmoments lässt sich ebenso aus der Charaktertafel ablesen: Es transformiert so, wie die Koordinaten  $x, y$  und  $z$ . Somit sind lediglich die beiden dreifach entarteten Normalschwingungen der Symmetrierausrichtung  $T_2$  infrarotaktiv. Hierbei handelt es sich sowohl um Biege- als auch Streckerschwingungen.

### 2.1.2 Grenzen des Normalschwingungsmodells

Mit dem Modell der Normalschwingungen lassen sich die Infrarot-Spektren von vielen Molekülen im Bereich der Grundschnwingungen gut erklären. Die Energieeigenwerte der Schwingungsübergänge in diesem Modell ergeben sich zu

$$E_v = h\nu_0 \left( v + \frac{1}{2} \right) \quad (2.9)$$

mit

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k/\mu} \quad (2.10)$$

mit der Kraftkonstanten der Normalschwingung  $k$ , der reduzierten Masse  $\mu$  und der Quantenzahl  $v$ . Die Auswahlregeln in diesem Modell sind mit  $\Delta v = \pm 1$  gegeben, es sind also keine Obertöne erlaubt. Realitätsnäher ist daher das Modell des anharmonischen Oszillators. Statt eines parabolischen Potentialverlaufes wie im harmonischen Fall wird hier ein Potentialverlauf gewählt, dessen Verlauf mit

## 2 Theoretische Grundlagen

zunehmendem Kernabstand begrenzt ist. Eine Potentialfunktion, die diese Anforderung erfüllt, wurde 1929 von Philip M. Morse vorgestellt [27]:

$$V(r) = D_e \left(1 - e^{-\beta(R-R_e)}\right)^2 \quad (2.11)$$

mit der Dissoziationsenergie  $D_e$  des zweiatomigen Moleküls, dessen Kernabstand  $R$ , dem Gleichgewichtsabstand  $R_e$  und der Konstante  $\beta$ , die die Breite des Potentials angibt und somit ein vergleichbares Maß, wie die Kraftkonstante im harmonischen Fall darstellt. Die Energieeigenwerte finden sich zu

$$E_v = h\nu_0 \left(v + \frac{1}{2}\right) - h\nu_0 X_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \quad (2.12)$$

mit der Anharmonizitätskonstante  $X_e = \frac{\nu_0}{4D_e}$ . Die Auswahlregeln hierfür lauten  $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \text{ etc.}$ . Somit sind in diesem Modell auch Oberschwingungsübergänge möglich. Durch die in diesem Modell berücksichtigte Anharmonizität liegen die Schwingungsübergänge für die Oberschwingungen geringfügig unter dem ganzzahligen Vielfachen der Wellenzahl der Grundschiwingung. Diese Differenz nimmt mit steigender Quantenzahl zu, was durch den zweiten Summanden in Glg. 2.12 dargestellt wird. Die Intensität dieser Übergänge ist aber im Falle der ersten Oberschwingung um eine Größenordnung kleiner als bei einem Grundschiwingungsübergang [28].

Im Falle eines mehratomigen Moleküls ergeben sich die Energieeigenwerte im Rahmen des Normalschwingungsmodells analog. Im Falle eines dreiatomigen nichtli-

nearen Moleküls ergibt sich beispielsweise [29]:

$$\begin{aligned}
 E_{v_1, v_2, v_3} = & h\nu_1 \left( v_1 + \frac{1}{2} \right) + h\nu_2 \left( v_2 + \frac{1}{2} \right) + h\nu_3 \left( v_3 + \frac{1}{2} \right) \\
 & + x_{11} \left( v_1 + \frac{1}{2} \right)^2 + x_{22} \left( v_2 + \frac{1}{2} \right)^2 + x_{33} \left( v_3 + \frac{1}{2} \right)^2 \\
 & + x_{12} \left( v_1 + \frac{1}{2} \right) \left( v_2 + \frac{1}{2} \right) + x_{13} \left( v_1 + \frac{1}{2} \right) \left( v_3 + \frac{1}{2} \right) \\
 & + x_{23} \left( v_2 + \frac{1}{2} \right) \left( v_3 + \frac{1}{2} \right) + \dots
 \end{aligned} \tag{2.13}$$

Hierbei bezeichnen die  $x_{ij}$  die Anharmonizitätskonstanten und die  $\nu_i$  die Eigenfrequenzen und  $v_i$  die Quantenzahlen der entsprechenden Schwingung.

Für die Betrachtung von Oberschwingungen ist daher das Normalschwingungskonzept nur bedingt geeignet, da im Falle einer harmonischen Näherung keine Obertöne zugelassen sind. Darüber hinaus müssen im Rahmen des Modells ebenso die sog. Eckart-Bedingungen erfüllt sein. Diese sind notwendig, um den Hamiltonoperator für die kinetische Energie in Terme für Rotation, Schwingung und Translation trennen zu können. In diesem Rahmen definiert Eckart ein Koordinatensystem rotierender Achsen, indem die Bewegungen des Moleküls dargestellt werden [30]. Die erste Bedingung fordert, dass der Ursprung dieses Koordinatensystems im Schwerpunkt des schwingenden Moleküls liegt, d.h. die Summe aller molekülfesten, massengewichteten Koordinaten ergibt Null:

$$\sum_i m_i r_i = 0 \tag{2.14}$$

Dadurch lässt sich der Hamiltonoperator in einen Schwingungsanteil, einen Rotationsanteil und einen weiteren Term zerlegen, der die Coriolis-Wechselwirkung beschreibt. In letzterem sind also Rotation und Schwingung weiterhin gekoppelt, so dass es notwendig ist, diesen Term zu minimieren. Dies wird durch die zweite

## 2 Theoretische Grundlagen

Eckart-Forderung gewährleistet: Die Schwingungsamplitude des Moleküls ist im Verhältnis zu den Kernabständen als klein anzunehmen. Mit den Auslenkungs koordinaten  $R_i = r_i - r_{0i}$  ergibt sich:

$$\sum_i m_i r_{0i} \times R_i = 0 \quad (2.15)$$

In diesem Fall wird auch die Corioliswechselwirkung klein. Somit kommt es zu einer weitgehenden, aber nicht vollständigen Coriolis-Entkopplung von Schwingung und Rotation. Nur unter diesen Bedingungen liefert das Modell der Normalschwingungen gute Näherungen in Bezug auf die Schwingungsfrequenzen. Experimentell wird gefunden, dass im Bereich höherer Oberschwingungen dieses Modell an Genauigkeit einbüßt. Dies ist einsichtig, da bei großen Schwingungsamplituden wenigstens die zweite Eckart-Forderung nicht mehr als erfüllt betrachtet werden kann.

Beispielhaft wird in der Literatur häufig eine lokale CH-Streckschwingung von Benzen diskutiert, welche als Oberschwingung die Dissoziation des Moleküls beschreibt und nicht mit dem Normalschwingungsmodell erklärt werden kann [31](s. Abb. 2.4).<sup>2</sup> Vielmehr wurde gefunden, dass das Infrarotspektrum des Benzens in diesem Bereich dem des CH-Radikals sehr ähnelt [32].

Als Ursache für das Versagen des Normalschwingungsmodells wird die Anharmonizität der Schwingungsübergänge herangezogen [33], wie es auch aus den vorangegangenen Überlegungen ersichtlich ist. Die beobachteten Übergänge können vielmehr durch ein Modell der Lokalmoden beschrieben werden, wenn die Voraussetzungen für das Modell der Normalschwingungen nicht mehr gegeben sind.

---

<sup>2</sup>Prinzipiell bleibt natürlich die Möglichkeit bestehen, auch diese Schwingung in Normalschwingungs koordinaten zu beschreiben, da diese Koordinaten einen abgeschlossenen Raum aufspannen, in dem jede mögliche Schwingung durch diese Koordinaten dargestellt werden kann.

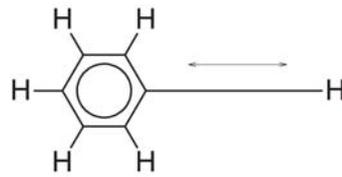


Abbildung 2.4: C-H Streckschwingung im Benzolmolekül, die nicht mit dem Normalschwingungsmodell beschrieben werden kann

Jedoch ist auch dieses Modell ebenfalls begrenzt, wenn es zu Wechselwirkungen zwischen diesen lokalen Moden kommt. Albrecht et. al [34] bestimmen entsprechende Kopplungskonstanten zwischen solchen Lokalmode und erklären somit die aufgehobene 6-fache Entartung der in Abb. 2.4 dargestellten Schwingung. Als Nomenklatur wird eine Notation vorgeschlagen, die die Anzahl der absorbierten Quanten pro Lokalmode angibt. Im Falle von Benzen existieren sechs solcher Moden, so dass eine Notation von  $(1, 1, 1, 1, 1, 1)$  die gleichmäßige Verteilung der Energie in alle sechs Schwingungen bedeutet und keine Entartung der Zustände auftritt. Entgegen dazu steht  $(6, 0, 0, 0, 0, 0)$  für die Akkumulation der Energie in einer Mode, die Entartung ist demnach 6-fach. Diese einzelnen Notationen werden auch Klassen genannt. Für Methan sind folglich nur fünf solcher Klassen darstellbar:  $(4, 0, 0, 0)$ ,  $(3, 1, 0, 0)$ ,  $(2, 2, 0, 0)$ ,  $(2, 1, 1, 0)$  und  $(1, 1, 1, 1)$ .

Im Falle von Benzen spannen nur die irreduziblen Darstellungen  $A_{1g}$ ,  $A_{2g}$ ,  $B_{1u}$ ,  $B_{2u}$ ,  $E_{2g}$  und  $E_{1u}$  für die Lokalmode eine Basis auf. IR-aktiv ist lediglich der Zustand der Symmetrie  $E_{1u}$ . Somit sollten alle Klassen von Lokalmode, die  $E_{1u}$ -Zustände enthalten, anregbar sein. Gem. [34] sind das alle bis auf  $(1, 1, 1, 1, 1, 1)$ . Angeregt wird aber nur die Klasse  $(6, 0, 0, 0, 0, 0)$ . Albrecht et. al bestätigen damit die Auswahlregel für den separierten Hamiltonoperator für Lokalmode, dass

## 2 Theoretische Grundlagen

lediglich Übergänge erlaubt sind, die zu einer Anregung einer einzigen Lokalmode führen. In allen Klassen außer  $(6, 0, 0, 0, 0, 0)$  ist dies nicht der Fall. Für Methan gilt dies analog für die Klasse  $(4, 0, 0, 0)$ . In diesem Fall kommen auch keine weiteren irreduziblen Darstellungen außer  $T_2$  in Betracht, da diese die einzigen infrarotaktiven Schwingungen des Methanmoleküls beschreiben.

Da in dieser Arbeit lediglich die erste Oberschwingung des Methanmoleküls betrachtet wird, kann man den Vorgang auch im Modell der Normalschwingungen betrachten. In diesem Fall sollte jedoch eine Anregung des Methans vom Grundzustand in die erste Oberschwingung symmetrieerlaubt sein. Gemäß Charaktertafel für die Symmetriegruppe  $T_d$  (Tab. 2.1) ist lediglich der Übergang nach  $T_2$  infrarotaktiv. Bei einer doppelten Anregung nach  $T_2$  lässt sich nach Herzberg [35] ableiten:

$$T_2 \times T_2 = (A_1 + E) + T_2 \quad (2.16)$$

Demnach enthält der resultierende Zustand auch eine Spezies  $T_2$ . Da im Rahmen des Modells der Normalmoden keine Symmetriereduktion durch die Oberschwingung eintritt, gilt weiterhin die Charaktertafel für die Symmetriegruppe  $T_d$  und der entsprechende Übergang ist somit ebenso infrarotaktiv, da symmetrieerlaubt. Für höhere Oberschwingungen gelten die Charaktere aus Tabelle 2.3. Somit ist ersichtlich, dass auch Anregungen in höhere Schwingungszustände symmetrieerlaubt sind.

Zur Abgrenzung der beiden Modelle bleibt also festzuhalten, dass für eine Betrachtung der Methan-Oberschwingungen im Modell der Normalschwingungen ein harmonisches Potential angenommen werden muss und weiterhin die Eckartbedingungen erfüllt sein müssen. Dies steht allerdings im Gegensatz zu den Auswahl-

Oberschwingung	Charakter
0	$A_1$
1	$F_2$
2	$A_1 + E + F_2$
3	$A_1 + F_1 + 2F_2$
4	$2A_1 + 2E + F_1 + 2F_2$
5	$A_1 + E + 2F_1 + 4F_2$
6	$3A_1 + A_2 + 3E + 2F_1 + 4F_2$

Tabelle 2.3: Charaktere der Oberschwingungen des Methans ausgehend vom  $F_2$ -Grundzustand [36]

regeln eines harmonischen Oszillators. Bezüglich der Corioliskopplung kann festgestellt werden, dass in tetraedrischen Molekülen nur eine Kopplung der dreifach entarteten  $F$ -Schwingungszustände möglich ist. Diese sind jedoch gerade die infrarotaktiven Schwingungsübergänge. Daher wird die Corioliskopplung bei höheren Schwingungszuständen nicht mehr vernachlässigbar sein und es kommt dann zu einer Aufhebung der Entartung. Dann wären die Eckartbedingungen nicht mehr erfüllt. Das Modell der Lokalmoden fordert dagegen eine isolierte Betrachtung der einzelnen Schwingungen. Dies kann gerade im Falle niedrigerer Schwingungsanregungen als fraglich erachtet werden, insbesondere da Kopplungen zwischen solchen Lokalmoden bestimmbar sind [34].

### Molekülrotation

Im Schwingungsrotationsspektrum finden sich zu einem Schwingungsübergang eine Reihe von Rotationsübergängen, die die Schwingung überlagern. Als Modell für

## 2 Theoretische Grundlagen

ein zweiatomiges Molekül kann die Rotation durch das Modell des starren Rotators beschrieben werden. Dessen Energieeigenwerte berechnen sich zu

$$E_J = \frac{\hbar^2}{2I} \cdot J(J+1) \quad (2.17)$$

Ausgedrückt mit der Rotationskonstante  $B = \frac{h}{8\pi^2 c I}$  ergibt sich

$$E_J = h \cdot c \cdot B \cdot J(J+1) \quad (2.18)$$

Für die Differenz zwischen zwei Termen ergibt sich somit

$$\Delta E = E_{J+1} - E_J = h \cdot c \cdot B(J+1)(J+2) - h \cdot c \cdot B J(J+1) \quad (2.19)$$

$$= h \cdot c \cdot B(J+1)(J+2-J) \quad (2.20)$$

$$= h \cdot c \cdot 2B(J+1) \quad (2.21)$$

Im Falle des starren Rotators liegen die Rotationsübergänge also äquidistant mit einem Abstand von  $2B$  nebeneinander.

Der der Abstand der Rotationslinien sinkt jedoch in der Realität mit steigender Rotationsquantenzahl, weil dann das Trägheitsmoment durch die Zentrifugalaufweitung vergrößert wird. Diese Aufweitung kann mit dem Modell des nichtstarrten Rotators beschrieben werden, dessen Energieeigenwerte wie folgt bestimmt sind:

$$E_J = h \cdot c \cdot B \cdot J(J+1) - h \cdot c \cdot D \cdot J^2(J+1)^2 \quad (2.22)$$

Dabei bezeichnet  $D$  eine Konstante, die im Vergleich zu  $B$  klein ist ( $D \ll B$ ). Naturgemäß ist die Zentrifugalehnung bei einer schwachen Bindung stärker ausgeprägt. Auch ist der zusätzliche Beitrag für kleine Rotationsquantenzahlen  $J$

Schwingungsspezies	Gewichtung
$A$	$2J + 1$
$E$	$2(2J + 1)$
$T$	$3(2J + 1)$

Tabelle 2.4: Statistische Gewichtung von Rotationsspezies entsprechender Schwingungszustände, die Anzahl der Zustände wird durch Multiplikation mit  $2J + 1$  erhalten

gering, sodass in dem hier betrachteten Fall die Näherung des starren Rotators ausreichend ist.

Den einzelnen Rotationsübergängen kann weiterhin ebenfalls eine Symmetrie zugeordnet werden. Gemäß Tab. 2.1 spannen die Rotationen der Gruppe  $T_d$  den Unterraum  $T$  auf, der aus den Spezies  $A$ ,  $E$  und  $T$  besteht [37]. Für jedes Rotationsniveau  $J$  ergeben sich also verschiedene Rotationszustände  $A$ ,  $E$  und  $T$ , die jedoch energetisch und damit im Spektrum nicht zu unterscheiden sind, soweit man die Corioliskopplung vernachlässigt. Das statistische Gewicht der einzelnen Spezies hängt von der Rotationsquantenzahl wie in Tabelle 2.4 dargestellt ab.

Weiterhin können die einzelnen Rotationen in verschiedene Symmetrierassen unterteilt werden, abhängig vom Spinzustand der Wasserstoffatome des Methans. Für einen Gesamtspin von  $I = 0$  ergibt sich die Rasse  $A$ , im Falle von  $I = 1/2$  gibt es drei Möglichkeiten für die Spinzustände  $T$ :  $T = 0$ ,  $T = 1$ ,  $T = 2$ , welche den Rassen  $A$ ,  $E$  und  $T$  entsprechen. Innerhalb dieser Niveaus kommt es jedoch nicht zu einer Kopplung unterschiedlicher Rassen. Somit sind nur Übergänge von Rotationsniveaus gleicher Symmetrie möglich. Weiterhin führt die Corioliswechselwirkung zur Aufhebung der Entartung des  $F_2$  Schwingungszustandes, wobei die

Zustand	Auswahlregel
$T^-$	$\Delta J = +1$
$T^0$	$\Delta J = 0$
$T^+$	$\Delta J = -1$

Tabelle 2.5: Aufhebung der Entartung der Schwingungszustände  $F$  durch Corioliswechselwirkung

drei Zustände abhängig vom vorliegenden Rotationsübergang wie in Tabelle 2.5 dargestellt, benannt werden.

Diese entsprechen im Spektrum dem  $P$ -,  $Q$ - und  $R$ -Zweig. Nach Dennison [36] lassen sich folgende Energieniveaus ableiten:

$$T^-(J) = W/hc = B_i J(J+1) - 2J\xi_i B_i \quad (2.23)$$

$$T^0(J) = W/hc = B_i J(J+1) \quad (2.24)$$

$$T^+(J) = W/hc = B_i J(J+1) + 2(J+1)\xi_i B_i \quad (2.25)$$

Mit der Rotationskonstanten  $B_i$  des  $i$ -ten Zustandes und einer Konstante  $\xi$ , welche in der Größenordnung des Drehimpulses liegt.

### 2.1.3 Komplexe Resonanzen

Nicht unberücksichtigt kann auch die Möglichkeit des Energieübertrages von angeregten Methanmolekülen auf andere Moleküle im Analytvolumen bleiben. Hier sind weniger Substanzen von Relevanz, die lediglich im Spurenmaßstab vorkommen, da ein zum Energieübertrag notwendiger Stoß mit diesen Molekülen eher unwahrscheinlich ist. Die Theorie des klassischen Photoakustikexperiments geht von

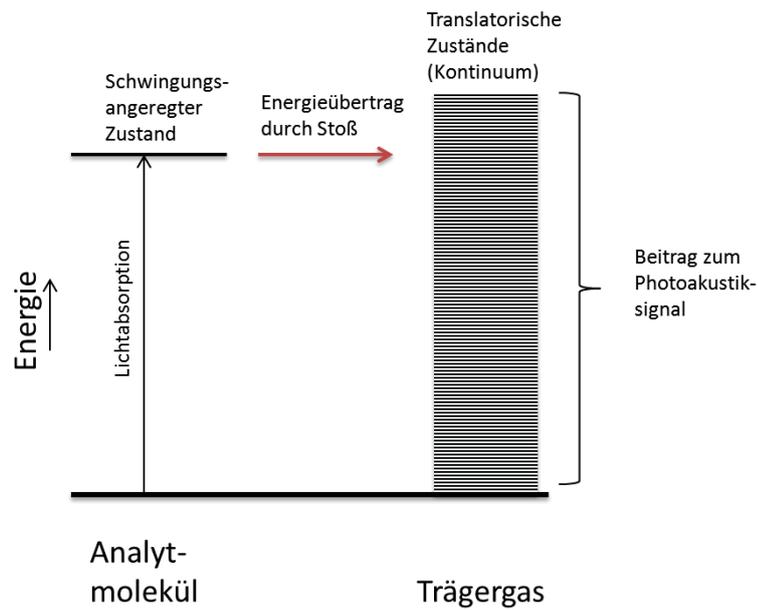


Abbildung 2.5: Allgemeines Termschema des Photoakustikexperiments

einem Übertrag der Energie des schwingungsangeregten Analyten durch Stöße auf das Trärgas aus. Dieses wird dadurch in translatorische Zustände versetzt, die die Druckerhöhung bzw. Erwärmung verursachen (s. Abb.: 2.5).

In einigen Fällen können zusätzlich im Analyten vorhandene Substanzen (Quencher) zu einer teilweisen Löschung des Photoakustiksignals führen. Im Termschema in Abb.: 2.6 ist dies dargestellt. Die angeregten Analytmoleküle können durch eine komplexe Resonanz (z.B. Fermi-Resonanz) die Energie auf einen Quencher übertragen. Wenn nun die Übertragung der Energie des Quenchers in translatorische Zustände des Trärgases im Verhältnis zur akustischen Modulationsfrequenz zu lange dauert, bleibt dieser Energiebeitrag zum Signal unberücksichtigt.

Die Anwesenheit von Stickstoff und Sauerstoff stellt so einen möglichen Einfluss auf die Effektivität des photoakustischen Prozesses dar. Im Gegensatz zu Stick-

## 2 Theoretische Grundlagen

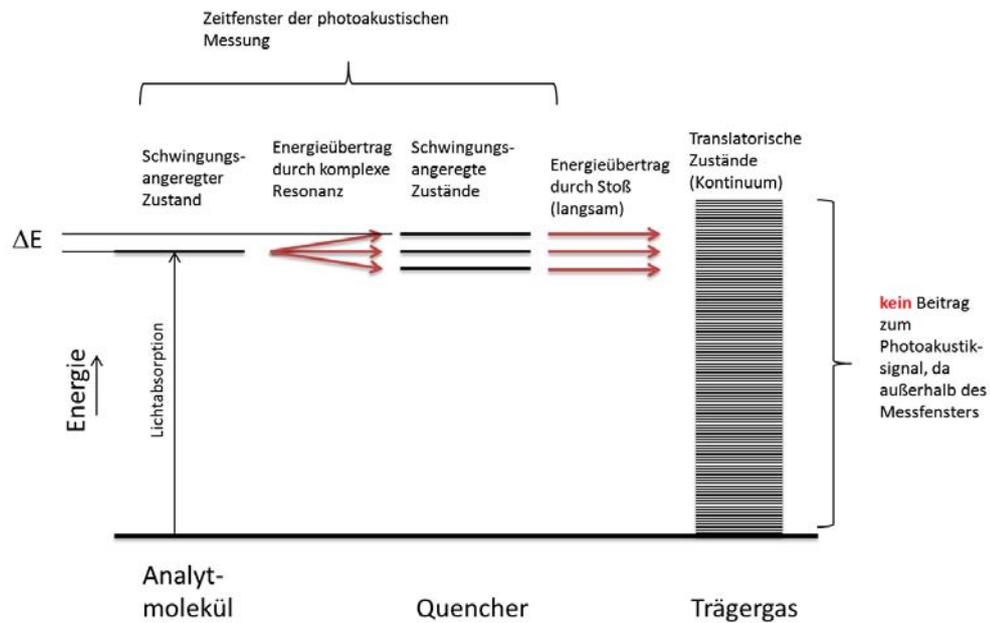


Abbildung 2.6: Allgemeines Termschema des Photoakustikexperiments bei der Anwesenheit von Quenchern. Es kann auch zu einer Resonanz mit Niveaus des Quenchers kommen, die energetisch über dem Zustand des Analyten liegen (s. Tab. 2.7). In diesem Falle wird die Energiedifferenz  $\Delta E$  möglicherweise durch die thermische Bewegungsenergie des Analyten aufgebracht.

Schwingung	Wellenzahl [ $cm^{-1}$ ]	Schwingungstyp	Symmetrie
$\nu_1$	2917	Streckschwingung	$A_1$
$\nu_2$	1533	Biegeschwingung	$E$
$\nu_3$	3019	Streckschwingung	$T_2$
$\nu_4$	1311	Biegeschwingung	$T_2$

Tabelle 2.6: Schwingungsfrequenzen des Methans nach [38] und Kap. 2.1.1

stoff besitzt Sauerstoff Energieniveaus der Schwingung, die energetisch einigen Schwingungsniveaus des Methans nahe kommen, so dass eine komplexe Resonanz ermöglicht wird.

Hier sind insbesondere vier Grundschnwingungen des Methans zu nennen (s. Tab. 2.6).

Nun kommen zusätzlich noch Rotationsniveaus der einzelnen Schwingungsübergänge  $\nu_1$  bis  $\nu_4$  zum Tragen. Dadurch ergibt sich eine Verteilung der einzelnen Schwingungsrotationsniveaus um die Frequenz des reinen Schwingungsübergangs herum. Beispielsweise bei den beiden Schwingungen  $2\nu_2$  und  $\nu_1$  führt dies zu einer Überlappung dieser einzelnen Bänder und es kommt zu einem Kopplungsvorgang zwischen den beiden Niveaugruppen, die als Fermiresonanz bezeichnet wird [39]. In diesem Fall besitzen beide Schwingungen die gleiche Symmetrie ( $A_1$ ) [40]. Eine einheitliche Symmetrie der betreffenden Schwingungen ist jedoch nicht allgemein erforderlich um eine Fermiresonanz zu zeigen [41]. Als Ursache kann hier die Anharmonizität der Oszillatoren betrachtet werden, wodurch es zu einer Kopplung zwischen den einzelnen Schwingungsniveaus kommen kann [42]. Die Wellenlänge für die Valenzschwingung von Sauerstoffmolekülen wird in [43] mit  $1556\text{ cm}^{-1}$  angegeben. Offensichtlich kann es hier also ebenso zu einer Fermiresonanz zwischen

## 2 Theoretische Grundlagen

Schwingung $CH_4$	Wellenzahl [ $cm^{-1}$ ]	korresp. $O_2$ -Niveau
$\nu_2 / \nu_4$	1533 / 1311	1556 ( $\nu$ )
$\nu_1 / \nu_3 / 2\nu_2 / \nu_2 + \nu_4 / 2\nu_4$	2917 / 3019 / 3066 / 2844 / 2622	3112 ( $2\nu$ )

Tabelle 2.7: Diade und Pentade durch Fermiresonanz, gem. [41]

dieser Grundschwingung und dem System  $\nu_2$  und  $\nu_4$  des Methans (Diade) kommen. Für die erste Oberschwingung des Sauerstoffmoleküls ( $3112\text{ cm}^{-1}$ ) kommen hingegen mehrere Kombinationen der Schwingungen des Methanmoleküls in Betracht, die aus fünf Niveaus (Pentade) bestehen (s. Tab. 2.7).

Es existiert also ein System aus zwei Schwingungen, das in Resonanz zur Grundschwingung des Sauerstoffmoleküls  $\nu$  steht. Ebenso korrespondiert ein weiteres System aus fünf Schwingungen mit der ersten Oberschwingung des Sauerstoffmoleküls (s. Tab. 2.7). Über diese Vorgänge kann Energie des angeregten Methanmoleküls auf langlebige Schwingungszustände des Sauerstoffs übertragen werden.

So ist es möglich, einen Anteil der durch das Methan absorbierten optischen Energie statt durch translatorische Relaxation in eine akustische Welle zu konvertieren, diese als Schwingungsanregung an Sauerstoffmoleküle zu übergeben. Die Geschwindigkeitskonstante für die Übertragung der Energie von Sauerstoffmolekülen auf Methanmoleküle ist kleiner, als für die umgekehrte Reaktion [41]. Dadurch wird dem photoakustischen Prozess effektiv Energie entzogen. Sauerstoff stellt für Methan also einen Quencher im Sinne der photoakustischen Spektroskopie dar.

Zu beachten ist auch, dass gem Tab. 2.7 die Energie des angeregten Methans nicht ausreicht, um ein Niveau des Sauerstoffs zu erreichen. Die Energiedifferenz liegt jedoch teilweise bei unter  $100\text{ cm}^{-1}$ . Dies liegt in der Größenordnung der thermischen Energie der Moleküle und könnte daher bei einem Stoß additiv wirken

(s. Abb.: 2.6).

Ein ähnlicher Stoßprozess findet sich auch im  $CO_2$  Laser: Hier wird Stickstoff durch Elektronenstoß angeregt und überträgt die Energie auf einen schwingungsangeregten Zustand des  $CO_2$  durch Resonanz. Auch in diesem Fall liegt das Niveau des  $CO_2$  höher als das entsprechende des Stickstoffs. Auch hier wird davon ausgegangen, dass die Energiedifferenz durch thermische Energie ausgeglichen wird [44].

## 2.2 Photoakustische Spektroskopie

Diese Art der Spektroskopie macht sich den Effekt zu Nutze, dass eine periodisch modulierte Lichtquelle in einer Substanz, die dieses Licht absorbiert, eine Schallwelle hervorrufen kann. Dazu wird die Strahlungsquelle entweder mittels eines mechanischen Zerhackers amplitudenmoduliert oder die Wellenlänge der Strahlung wird periodisch verändert, was zu einer Frequenzmodulation führt. In beiden Fällen führt die Absorption der Strahlung durch den Analyten zu einer periodischen Energieabsorption, die ihrerseits zu einer ebenso periodischen Erwärmung des Analyten führt. Insbesondere bei Gasen führt dies bei konstant gehaltenem Volumen zu einer Druckänderung, die mit einem oder mehreren Mikrofonen gemessen werden kann.

Hintergrund ist die Tatsache, dass bei einem Stoß eines schwingungsangeregten Moleküls mit einem anderen Molekül ein Teil der Schwingungsenergie in translatorische Energie des Stoßpartners umgewandelt werden kann. Diese Bewegung des Partners manifestiert sich makroskopisch in einer Temperatur- oder Druckerhöhung. Problematisch im Sinne einer photoakustischen Analytik ist jedoch, wenn durch diesen Stoß eine Schwingungsanregung des Stoßpartners resultiert und diese im

## 2 Theoretische Grundlagen

zeitlichen Fenster der photoakustischen Messung nicht mehr relaxiert. In diesem Fall wird dieser Energiebeitrag ignoriert und das Photoakustiksignal verringert.

Die in das Analytgas eingetragene Energiemenge kann über das Bouguer-Lambert-Beersches Gesetz bestimmt werden. Somit lässt sich ein Absorptionsfaktor  $K$  bestimmen:

$$K = \frac{E_{trans}}{E_{im}} = e^{\epsilon \cdot p \cdot d} \quad (2.26)$$

Mit der durch das Medium transmittierte Energie  $E_{trans}$ , der in das Medium eintretende Energie  $E_{im}$ , dem Streuquerschnitt des Analyten  $\epsilon$ , dem Partialdruck des Analyten  $p$ , und der durchstrahlten Weglänge  $d$ .

Mittels der Wärmekapazität des entsprechenden Gases lässt sich so die relative Druckerhöhung des Photoakustikprozesses bestimmen. Für den Fall einer amplitudenmodulierten Lichtquelle berechnet sich die Pulsenergie  $E_p$  aus der Modulationsfrequenz  $f_m$  und der Leistung  $P$  der Strahlungsquelle wie folgt:

$$E_p = \frac{1}{f_m} \cdot P \quad (2.27)$$

Mit der Wärmekapazität  $C_v$  für eine isochore Prozessführung ergibt sich eine Temperaturerhöhung  $\Delta T$  zu

$$\Delta T = \frac{E_p \cdot K}{C_v} \quad (2.28)$$

Über das ideale Gasgesetz lässt sich somit die Druckerhöhung bestimmen:

$$\Delta p = \Delta T \cdot \frac{nR}{V} \quad (2.29)$$

## 2.2 Photoakustische Spektroskopie

Mit dem Volumen  $V$ , der Stoffmenge  $n$  und der Gaskonstanten  $R$ . Die Empfindlichkeit von Mikrofonen wird seitens der Hersteller in  $mV/Pa$  angegeben, sodass man das im idealen Fall maximale Photoakustiksignal abschätzen kann. Schwächungen des Signals können beispielsweise durch Schallabsorption an der Zellenwandung oder Temperaturableitung an der Zelle hervorgerufen werden; eine Verstärkung des Signals kann durch den Betrieb der Zelle mit einer Modulationsfrequenz der Strahlungsquelle gleich der akustischen Eigenresonanz der Zelle erzeugt werden.

Eine genauere Betrachtung des photoakustischen Effektes findet sich bei den Autoren Rosencwaig und Gersho [45]: In diesem Modell wird die Druckänderung, die durch die periodisch modulierte Lichtquelle hervorgerufen wird, maßgeblich durch die thermische Diffusion des die Probe umgebenden Gases bestimmt. Hierfür wird von einer vergleichsweise dünnen Gasgrenzschicht („Grenzschicht“, Abb. 2.7) ausgegangen, in der die Konversion der in der Probe erzeugten Wärme in eine Druckänderung stattfindet. Diese Grenzschicht wirke wie ein „Arbeitskolben“ auf die übrige Gassäule in der Zelle.

Mit der Annahme einer sinusförmig modulierten Lichtquelle mit der Modulationsfrequenz  $\omega$  ergibt sich die Lichtintensität zu

$$I = \frac{1}{2}I_0 (1 + \cos(\omega t)) \quad (2.30)$$

Mit dem Absorptionskoeffizienten  $\beta$  ergibt sich die Wärmedichte  $H(x)$  an einem Ort  $x$  zu:

$$H(x) = \frac{1}{2}I_0 e^{\beta x} (1 + \cos(\omega t)) \quad (2.31)$$

Die thermische Diffusionsgleichung wird mit der Konversionseffizienz Licht-Wärme

## 2 Theoretische Grundlagen

$\eta$  und der Wärmeleitfähigkeit  $k_s$  der Probe dann wie folgt erhalten:

$$\frac{\partial^2 \theta}{x^2} = \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial \theta}{\partial t} - A e^{\beta x} (1 + e^{i\omega t}) \quad (2.32)$$

mit

$$A = \frac{\beta I_0 \eta}{2k_s} \quad (2.33)$$

Hieraus berechnen die Autoren die Temperatur des Gases zum Zeitpunkt  $t$  an der Stelle  $x = 0$  (also an der Probenoberfläche)  $T(0, t)$  in der Zelle:

$$T(0, t) = \Phi + \theta_0 + \Re(\theta) \cos(\omega t) - \Im(\theta) \sin(\omega t) \quad (2.34)$$

mit dem komplexwertigen Term

$$\theta = \frac{\beta I_0}{2k_s (\beta^2 - \sigma_s^2)} \left( \frac{(r-1)(b+1)e^{\sigma_s l} - (r+1)(b-1)e^{-\sigma_s l} + 2(b-r)e^{-\beta l}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s l} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l}} \right) \quad (2.35)$$

und den Größen

$$b = \frac{k_b a_b}{k_s a_s} \quad (2.36)$$

$$g = \frac{k_g a_g}{k_s a_s} \quad (2.37)$$

$$r = (1 - i) \frac{\beta}{2a_s} \quad (2.38)$$

Die Indizes bedeuten  $s$  für die Probe,  $b$  für die Rückwand der Zelle und  $g$  für den Gasraum. Die Größe  $a_i$  bezeichnet den entsprechenden thermischen Diffusionskoeffizienten, weiterhin gilt  $\sigma_s = (1 + i)a_s$ .

Über das ideale Gasgesetz wird die Druckänderung erhalten:

$$\Delta P = \frac{\gamma P_0 \theta}{l_g \sigma_g T_0} e^{i\omega t} \quad (2.39)$$

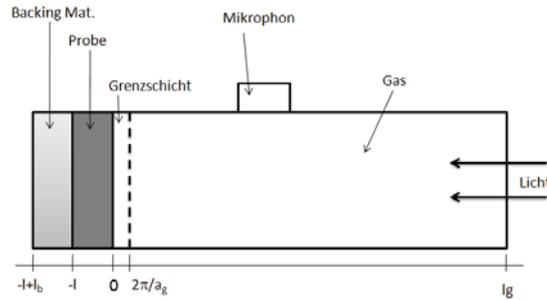


Abbildung 2.7: Dem Modell von Rosencwaig und Gersho zugrundeliegende Anordnung (vgl. [47])

Mit dem Adiabatenkoeffizient  $\gamma = C_p/C_v$  [46]. Das vorgestellte Modell behandelt allerdings nur den photoakustischen Effekt an festen Proben. Weiterhin gilt dieses Modell nur für Resonatorlängen, die deutlich unterhalb der verwendeten akustischen Wellenlänge liegen [48].

Für die Beschreibung des photoakustischen Prozesses in Gasen findet man folgende Theorie: In [49] wird die Wärmeentwicklung  $H(r, t)$  in einer Messzelle bei einer sinusförmigen optischen Anregung als

$$H(r, t) = H_0(r)e^{i\omega t} \quad (2.40)$$

mit

$$H_0(r) = \alpha(\lambda)I_0(r) \quad (2.41)$$

und dem spektralen Absorptionskoeffizienten  $\alpha(\lambda)$  angegeben. Dies kann man als Lambert-Beersches Gesetz auffassen, bei dem die Strahlungsintensität jedoch zeitlich moduliert wird. Rosencwaig stellt den Zusammenhang zwischen der Wärmeentwicklung und der Druckänderung dann wie folgt dar [50]:

## 2 Theoretische Grundlagen

$$\nabla^2 p - \frac{1}{c_0^2} \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} = - \left( \frac{\gamma - 1}{c_0^2} \right) \frac{\partial H}{\partial t} \quad (2.42)$$

Im Ergebnis wird folgender Zusammenhang für die Druckamplitude in der Meszelle gefunden:

$$A_0(\omega) = \frac{i\beta(\gamma - 1)I}{\omega \left( 1 - \frac{i}{\omega\tau_0} \right)} \quad (2.43)$$

Hierbei bezeichnet  $\beta$  den Absorptionskoeffizient,  $\tau_0$  die Dämpfung der akustischen Welle sowie  $\gamma$  den Adiabatenkoeffizient  $C_p/C_v$ .

Möglichkeiten der Schwächung des photoakustischen Signals sind Grenzflächeneffekte zwischen dem Analytgas und der Zellwand. Im Wesentlichen sind hier Oberflächen- und Viskositätsverluste zu nennen. Im ersten Fall kommt es zu einer Wärmeübertragung von angeregten Molekülen auf die Zellwand. Die Dicke dieser Grenzschicht ergibt gem. Gleichung 2.44. Viskositätsverluste entstehen durch Reibung des Analytgas an der Zellwand, die Dicke dieser Grenzschicht ergibt sich gem. Gleichung 2.45.

$$\delta_\kappa = \sqrt{\frac{2\kappa}{\rho\omega c_p}} \quad (2.44)$$

$$\delta_\nu = \sqrt{\frac{2\nu}{\rho\omega}} \quad (2.45)$$

Dabei bezeichnen  $\kappa$  die Wärmeleitfähigkeit,  $\rho$  die Gasdichte,  $C_p$  die Wärmekapazität,  $\nu$  die dynamische Viskosität und  $\omega$  die akustische Frequenz. Die Schichtdicken sind bei Normaldruck und niederen Frequenzen im Bereich von Bruchteilen eines Millimeters [51].

### **Selektivität der Photoakustischen Spektroskopie**

Die photoakustische Spektroskopie wurde im Rahmen dieser Arbeit im spektralen Bereich der Oberschwingungen des Methans durchgeführt. Durch die geringe Bandbreite des verwendeten Lasers war es möglich, einen einzelnen Schwingungs-Rotationsübergang anzuregen. Daher ist eine Querempfindlichkeit auf Begleitsubstanzen wie Acetophenon oder  $\alpha$ -Methylstyrol durch Anregung von Schwingungs-Rotationsübergängen dieser Moleküle auszuschließen. Allerdings bleibt der in Abschnitt 2.1.3 dargestellte Einfluss des Sauerstoffs zu beachten. Theoretisch ist es auch möglich, dass ein derartiger Effekt mit anderen Stoßpartnern als Sauerstoff auftritt, so diese geeignete Energieniveaus zur Verfügung stellen.

#### **2.2.1 Anforderungen an die Messzelle**

Das Design einer Messzelle für die Photoakustik stellt neben den Anforderungen an den Laser, eine der kritischsten Fragen dar. Hierzu gilt es sowohl die optischen als auch die akustischen Eigenschaften gemeinsam zu einem Optimum zu führen. Zunächst ist die Lichtabsorptionsfähigkeit des Analyten zu nennen. Von jener ist unmittelbar die Energiemenge abhängig, die in den Analyten eingebracht werden kann, und somit ist auch die Höhe des Photoakustiksignals direkt vom Absorptionsquerschnitt abhängig. Bei den gemessenen Konzentrationen, die in dieser Arbeit von Interesse sind, wird die Lichtenergie des Lasers beim Durchgang durch die Messzelle nicht nennenswert abgeschwächt. Daher bieten sich zwei Möglichkeiten an, diese Energie wieder in den Prozess zurückzuführen. Zum einen ist es denkbar das Licht nach dem Durchgang durch die Zelle mittels eines Spiegels wieder in die Zelle zurückzuführen. Dies ist auch in mehreren Durchgängen denkbar. Dadurch erhöht sich die eingetragene Energie entsprechend nahezu linear mit der Anzahl

## 2 Theoretische Grundlagen

der Durchgänge. Um einen solchen Aufbau zu realisieren, bedarf es allerdings einer Messzelle mit einem ausreichenden Innendurchmesser, da der Strahl Z-förmig gefaltet werden muss. Dem steht eine geringere photoakustische Effektivität entgegen, da diese mit zunehmendem Zelldurchmesser longitudinaler Zellen abnimmt (s. folgender Abschnitt). Die Verwirklichung von optischen Multipass-Zellen (Herriott- oder White-Zellen) mit photoakustischer Detektion ist aus diesem Grunde nicht vorteilhaft.

Eine weitere Möglichkeit den Energieeintrag zu erhöhen, besteht in einfacher Weise in einer Verlängerung der Messzelle, wodurch sich der Absorptionsweg entsprechend verlängert. Der Vorteil in dieser Methode liegt in der Möglichkeit eine sehr dünne Zelle benutzen zu können. Dies hat unter akustischen Gesichtspunkten entscheidende Vorteile. Dazu seien einige Grundlagen von akustischen Resonatoren erwähnt. Es ist hilfreich, eine photoakustische Messzelle unter akustischen Resonanzbedingungen zu betreiben. Dadurch lässt sich eine ausreichend niedrige Nachweisgrenze erreichen. Durch den Resonanzeffekt wird die akustische Energie in dem System konserviert, sodass es zu einer ausreichenden Erhöhung des Signals kommt. Unter diesen Bedingungen ist es notwendig dafür Sorge zu tragen, dass nur eine akustische Eigenmode des Resonators genutzt wird. Andernfalls kann es zu Modenkonzurrenzprozessen kommen, wodurch die Energie in unterschiedlichen Moden unterschiedlicher Frequenz aufgeteilt wird, und somit nur ein Teil einer Messung zur Verfügung steht. Im Allgemeinen sind in einem zylindrischen Resonator, so wie er in dieser Arbeit verwendet wurde, drei verschiedene Arten von Moden möglich, und natürlich entsprechende Kombinationen derer. Dies sind im Einzelnen longitudinale, azimutale und radiale Moden. Die Eigenfrequenz dieser

n=0	n=1	n=2	n=3	n=4	n=5	n=6
m=0	0	3.832	7.016	10.174	13.324	16.470
m=1	1.841	5.333	8.536	11.706	14.864	18.016
m=2	0	3.055	6.704	9.969	13.171	16.347
m=3	0	4.201	8.016	11.348	14.548	17.789
m=4	0	5.316	9.282	12.682	15.965	19.197
m=5	0	6.415	10.519	13.988	17.313	20.574

Tabelle 2.8: Nullstellen der 1. Ableitung der Besselfunktion

Moden lässt sich aus folgender Beziehung herleiten [52]:

$$f_{nmn_z} = \frac{c}{2} \left[ \left( \frac{\alpha_{nm}}{R_0} \right)^2 + \left( \frac{n_z}{L} \right)^2 \right]^{0,5} \quad (2.46)$$

Dabei bezeichnet  $L$  und  $R_0$  die effektive Länge und den Radius des Resonators, sowie  $c$  die Schallgeschwindigkeit im Medium. Mit  $n$ ,  $m$  und  $n_z$  sind die Zustandszahlen der radialen, azimuthalen und longitudinalen Eigenmoden bezeichnet.  $\alpha_{nm}$  ist die  $n$ te Ableitung der  $m$ ten Besselfunktion geteilt durch  $\pi$ . Zu beachten ist hier auch, dass die effektive Länge durch einen Korrekturfaktor aus der geometrischen Länge berechnet wird (s. Gleichung 2.47) [53].

$$L = L_{geom} + \frac{16}{3\pi} R_0 \quad (2.47)$$

Hieraus wird ersichtlich, dass die Eigenfrequenzen der longitudinalen Mode dann stark von denen der azimuthalen und radialen abweichen, wenn die Ausdehnung der Zelle in  $z$ -Richtung erheblich größer ist als ihr Durchmesser.

Azimuthale Wellen können aus Symmetriegründen nicht angeregt werden. Die longitudinalen Wellen sind die einzigen, deren Amplitude über ein Mikrofon in der

## 2 Theoretische Grundlagen

Zellwand gemessen werden können. Daher ist eine Zelle, die sich einen mehrfachen Durchgang des Lasers durch die Messzelle zu Nutze macht, letztendlich aufgrund des nötigen höheren Durchmessers einer langen dünnen Zelle mit einfachem Durchgang unterlegen, denn in einer Zelle mit größerem Innendurchmesser würde ein Teil der Energie in nicht detektierbare radiale Wellen verteilt werden. Besson et al. fanden den gleichen Zusammenhang zwischen Durchmesser und Empfindlichkeit einer photoakustischen Zelle [53].

Es besteht weiterhin die Möglichkeit, die Messzellen außerhalb ihrer akustischen Resonanz zu betreiben. Dies kann insbesondere dann von Vorteil sein, wenn kleine Änderungen der Signalintensität gemessen werden sollen. Bei Zellen mit einem hohen Qualitätsfaktor kann eine leichte Abweichung der Modulationsfrequenz von der Resonanzfrequenz sonst bereits einen Effekt fälschlicherweise vermuten lassen. Dies kann auch durch eine Veränderung der Schallgeschwindigkeit durch eine sich ändernde Analytkonzentration hervorgerufen werden. Speziell bei Messungen in höheren Konzentrationsregimen tritt das Störsignal durch die Absorption an den Zellfenstern gegenüber dem Nutzsignal in den Hintergrund. Auch ist bei einem solchen sog. „Off-Resonance“ Experiment die Phasenlage des Nutzsignals über einen größeren Bereich konstant, was die Auswertung mittels des Lock-In Verstärkers erleichtert.

### 2.2.2 Die Verwendung von akustischen Puffern

Weiterhin ist die Verwendung von akustischen Puffern zu betrachten. Hiermit werden Vergrößerungen des Innenlumens am Ende einer zylindrischen Zelle bezeichnet. Es war zunächst zu untersuchen, ob die Verwendung von akustischen Puffern die Empfindlichkeit der Methode steigert oder senkt, und wie ein Puffer optimiert

werden könnte. Akustische Puffer werden im Allgemeinen eingesetzt, um Einflüsse der optischen Fenster zu minimieren [54]. Diese können durch amplitudenmodulierte Laserstrahlung ebenfalls einen photoakustischen Effekt zeigen. Bijnen et al. konnten zeigen, dass der Einfluss des Fenstersignals sowohl mit zunehmendem Durchmesser des Puffers als auch mit dessen zunehmender Länge abnimmt [51]. Durch die Verwendung von frequenzmodulierter Anregung kann dieses Problem jedoch eleganter umgangen werden. Ein weiterer Grund für die Verwendung von Puffern ist jedoch die Tatsache, dass der Laserstrahl homogen die Zelle durchsetzt. In diesem Fall kommt es nicht zur Ausbildung einer einzelnen akustischen Welle. Vielmehr wird an jedem Ort des Laserstrahls eine Kugelwelle erzeugt. Diese Wellen interferieren miteinander, um eine einzelne, durch den Resonator vorgegebene longitudinale Welle zu erzeugen. Damit diese Wellen konstruktiv interferieren können, sind außerhalb des Resonators Volumina vorzusehen, die eine Reflexion der Einzelwellen verhindern. Durch die sprunghafte Zunahme des Innenlumens mit der z-Richtung des Resonators wird die Amplitude einer in den Puffer laufenden Welle drastisch reduziert, sodass der Reflexionsanteil ausreichend gering ausfällt. In Abb. 2.8 ist dies schematisch zu erkennen. Im Gegenzug nimmt naturgemäß das Photoakustiksignal mit zunehmender Größe des Puffers ab, da die gleiche Energiemenge nun in ein größeres Volumen eingetragen wird, sodass es folgerichtig zu einem geringeren Druckanstieg kommt. Aufgrund dieser Überlegungen wurde eine Messzelle ohne Puffer konstruiert. Weiterhin ist zu beachten, dass die Wellenlänge der akustischen Welle dem Doppelten der Länge der Messzelle beträgt. In diesem Fall befindet sich das Amplitudenmaximum und damit das Druckmaximum in der Mitte der Zelle. An den Enden dagegen ist die Druckänderung minimal, dafür aber die Geschwindigkeit der Gasmoleküle maximal. Diese schnellen Gasmoleküle

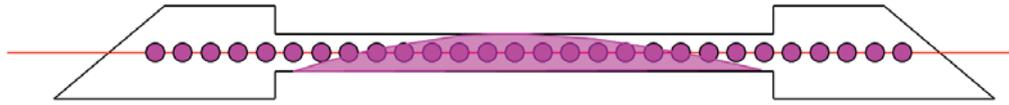


Abbildung 2.8: Prinzip einer Zelle mit Puffern

können dann optimal im Puffer auslaufen; ohne den diesen würden die Moleküle an der Wandung reflektiert. Bei einer Zellkonstruktion ohne Puffer muss also eine entsprechende akustische Oberschwingung angeregt werden, um ein Druckmaximum an den Enden Der Zelle zu erreichen, folgerichtig muss auch dort das Detektionsmikrofon angebracht werden. Um auf die Puffer verzichten zu können, darf es aber in der Zelle nur in einem möglichst kleinen Punkt zur Erzeugung der akustischen Welle kommen.

### 2.2.3 Diskontinuierliches Messverfahren

Ein weiterer Aspekt im Hinblick auf die Entwicklung einer Messzelle für die Quantifizierung von Gasen im ppm-Bereich sind die Einflüsse des Untergrundrauschens. Diesem kann in erster Linie Rechnung getragen werden, indem der Messaufbau diskontinuierlich betrieben wird. Durch die Verwendung eines Lock-In Verstärkers wird zwar nur der in Phase auftretende Anteil des Mikrofonsignals ausgewertet, jedoch führen Strömungsgeräusche in der Zelle ggf. zu einer Übersteuerung des Mikrofons und des Mikrofonverstärkers, sodass in diesem Fall keine sinnvolle Auswertung erfolgen kann. Ein diskontinuierlicher Betrieb ist im Rahmen der Messaufgabe vertretbar, da die Veränderung der Methankonzentration während der Ausgasung der Kabelrollen im Temperofen auf deutlich größeren Zeitskalen stattfinden, als die Messzeiten des photoakustischen Analysators. Im praktischen Einsatz kann

das System in einfacher Weise über Magnetventile gesteuert werden, was leicht zu automatisieren ist.

## 2.3 Halbleitergassensorik

### 2.3.1 Arbeitsprinzip der verwendeten Sensoren

Halbleitergassensoren sind weit verbreitete Gassensoren auf der Basis von polykristallinem  $SnO_2$ ,  $ZnO$ ,  $WO_3$  und anderen Halbleitermaterialien [55]. Heizt man diese Materialien auf  $200^\circ\text{C}$  bis  $500^\circ\text{C}$  auf, so zeigt sich eine Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes von der Konzentration reduzierender Gase in der umgebenden Atmosphäre. Die Sensoren benötigen Sauerstoff in der Atmosphäre, da auf dem Halbleitersubstrat eine Konkurrenzreaktion zwischen Sauerstoff und dem reduzierbaren Analytgas stattfindet. Die Analyten werden also aufgrund ihrer reduzierenden Eigenschaften bestimmt, was eine geringe Selektivität zur Folge hat, wengleich die Sensitivität hoch ist und bis zu 1 ppm betragen kann [56].

Die Detektion von Gasmolekülen mit den vorgestellten Sensoren beruht auf der Wechselwirkung von adsorbierten Gasmolekülen mit der Halbleiterschicht und daraus resultierender Veränderung der elektrischen Eigenschaften des Halbleiters. Diese werden durch einen veränderten elektrischen Widerstand messtechnisch erfasst. Um eine größere Menge Gas adsorbieren zu können, werden daher polykristalline Halbleitermaterialien eingesetzt. Bei der Adsorption von Molekülen auf Oberflächen unterscheidet man zwischen der sog. Physisorption und der Chemisorption. Im ersten Fall findet lediglich eine relativ schwache Van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen Adsorbentz und Adsorbat statt. Im Falle der Chemisorption findet dagegen eine Wechselwirkung der Elektronenfunktionen der beteiligten Partner in

## 2 Theoretische Grundlagen

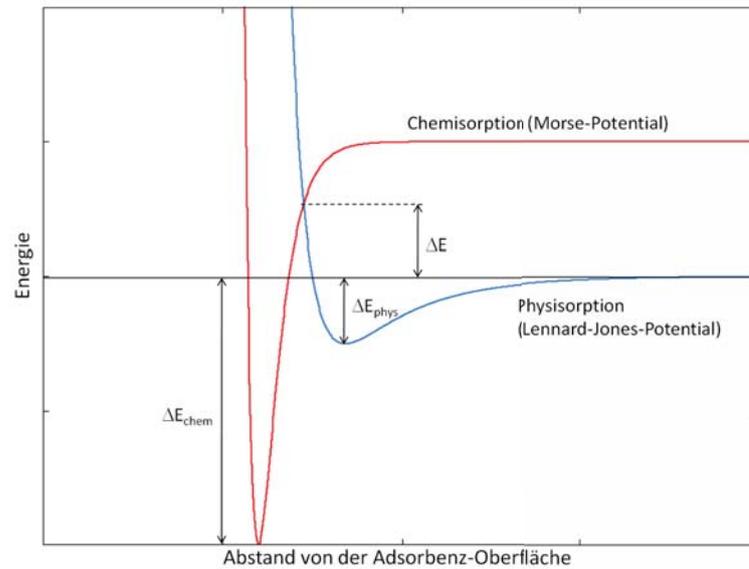


Abbildung 2.9: Potentiale bei Chemi- und Physisorption

der Weise statt, dass es zu einer chemischen Bindung zwischen Adsorbens und Adsorbat kommt [57]. Der Vorgang der Chemisorption kann gut mit einem Morsepotential (Glg.: 2.11) beschrieben werden, wohingegen für die Physisorption ein Lennard-Jones-Potential (Glg. 2.48) geeigneter ist.

$$V(r) = \epsilon \left[ \left( \frac{r_e}{r} \right)^{12} - 2 \left( \frac{r_e}{r} \right)^6 \right] \quad (2.48)$$

Hierbei stellt  $r_e$  den Gleichgewichtsabstand und  $\epsilon$  die Tiefe des Potentials dar. Für den Einfluss der Adsorbatmoleküle auf die Bandstruktur des Halbleiters ist eine Chemisorption zwingend notwendig. In Abb. 2.9 sind die beiden für die Adsorption relevanten Potentialverläufe dargestellt. Es ist zu erkennen, dass es zwischen beiden Potentialminima eine Potentialbarriere gibt, die mit  $\Delta E$  gekennzeichnet ist. Damit Moleküle nun eine chemisorptive Wechselwirkung mit dem Adsorbens ein-

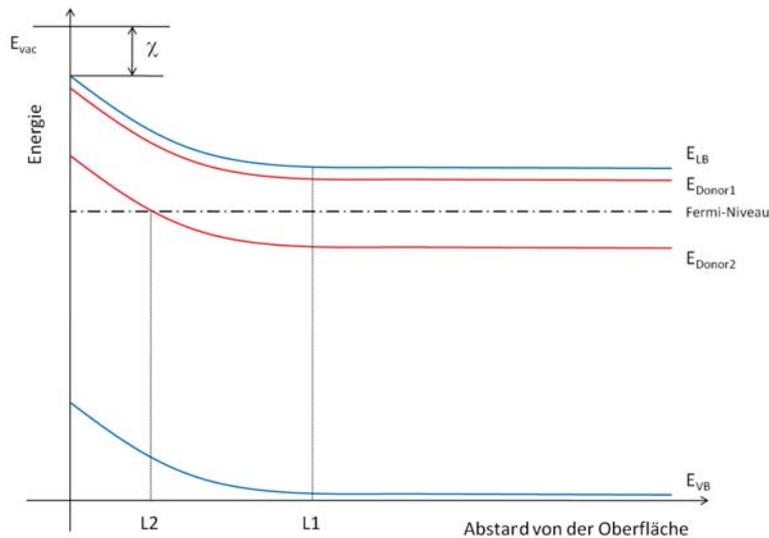


Abbildung 2.10: Bandstruktur an einer Halbleiteroberfläche. Mit der Elektronenaffinität  $\chi$ , dem Energieniveau des Leitungsbandes  $E_{LB}$ , des Valenzbandes  $E_{VB}$ , den Niveaus der Elektronendonoren  $E_{Donor1}$  und  $E_{Donor2}$  sowie des Fermi-Niveaus.

gehen können, müssen diese eine ausreichende Energie besitzen, um diese Barriere überschreiten zu können [58]. Auch daraus erklärt sich, dass sämtliche Sensoren dieser Art geheizt werden müssen. Die Betriebstemperatur liegt im Falle der für diese Arbeit eingesetzten Sensoren von AppliedSensors zwischen 250°C und 350°C<sup>3</sup>.

Da die Adsorption von Gasmolekülen an der Oberfläche des Halbleiters stattfindet, sei die Bandstruktur des Materials an der Grenzfläche zum Gasraum näher erläutert. Im Halbleitermaterial herrscht eine Bandstruktur bestehend aus Valenz-

<sup>3</sup>Je nach Form des Potentials existieren auch Fälle, in denen diese Energiebarriere klein oder nicht vorhanden ist. Beispielsweise findet die katalytische Oxidation von Kohlenmonoxid an geträgerten Goldkatalysatoren bei Raumtemperatur statt [59].

## 2 Theoretische Grundlagen

und Leitungsband vor, die durch die Bandlücke voneinander getrennt sind [60]. Zur Kompensation der Ladungen der Elektronen sind im Allgemeinen Sauerstofffehlstellen im Kristallgitter verantwortlich. Die Oberfläche des Halbleiters kann nun als große Störstelle aufgefasst werden. Die Bindungen der einzelnen Atome sind an der Oberfläche nur teilweise gesättigt. Durch die Vielzahl der unterschiedlichen Möglichkeiten an der Oberfläche, werden viele Zustände energetisch zwischen Leitungs- und Valenzband liegen und einige auch unterhalb des Fermi-Niveaus. Daraus folgt, dass Elektronen diese Zustände besetzen. Daher kommt es an der Oberfläche zu einer Anreicherung negativer Ladungsträger. Das dabei entstehende elektrostatische Potential führt zu einer Anhebung des Potentials von Valenz- und Leitungsband im Bereich der Oberfläche (s. Abb. 2.10), da das elektrische Feld als Potentialbarriere für die Elektronen wirkt [61]. Die Erhaltung der Elektroneutralität wird durch die Sauerstofffehlstellen gewährleistet. Hier kommen einfach, sowie zweifach ionisierte Sauerstoffspezies in Betracht ( $E_{Donor1}$  und  $E_{Donor2}$  in Abb. 2.10). Diese Fehlstellen sind jedoch ortsgebunden, sodass eine positiv geladene Raumladungszone entsteht. Diese ist soweit in den Halbleiter ausgedehnt, bis sie die Anzahl negativer Ladungen an der Oberfläche kompensiert. Sinkt das Fermi-niveau aufgrund der beschriebenen Bandverbiegung unter das Niveau der zweifach ionisierten Sauerstofffehlstellen ab, so reicht die Raumladungszone bis zu dem „L2“ benannten Punkt in Abb. 2.10. Andernfalls reicht die Raumladungszone bis zum Punkt „L1“.

Das in der Regel nicht dotierte Halbleitermaterial, aus dem der Sensor aufgebaut ist, wird auch deswegen aufgeheizt, um das Fermi-niveau entsprechend anzuheben, damit es zu einer Eigenleitung des Materials kommt. In einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre kommt es zu einer Chemisorption von Sauerstoff auf der Halbleiterober-

fläche. Dadurch werden die adsorbierten Sauerstoffatome ionisiert und verstärken so die Bandverbiegung. Der elektrische Widerstand des Materials steigt also. Bei Anwesenheit reduzierender Gase werden diese durch die reaktiven Sauerstoffspezies an der Sensoroberfläche oxidiert und es kommt zu einer Abnahme der adsorbierten Sauerstoffatome. Daher sinkt in einem solchen Fall der elektrische Widerstand des Sensors. Reduzierende Spezies können also mit Halbleitersensoren nur in Gegenwart von Sauerstoff gemessen werden. Im Gegensatz dazu führt die Adsorption von  $NO_2$  zu einer erhöhten Bandverbiegung, analog der Adsorption von Sauerstoff, sodass bei Anwesenheit von  $NO_2$  der elektrische Widerstand steigt.  $NO_2$  kann also auch in sauerstofffreien Analyten gemessen werden.

#### 2.3.2 Selektivität der Sensoren

Dem Nachteil der geringen Selektivität kann durch Verwendung mehrerer unterschiedlicher Sensoren begegnet werden. Dies kann durch verschiedene Sensormaterialien, andere Materialapplikation des gleichen Materials (z.B. chemical vapour deposition, elektrochemische Abscheidung oder physical vapour deposition) [62] oder unterschiedliche Betriebstemperaturen geschehen. Wird ein Sensor mit einem zeitabhängigen Temperaturprofil verwendet, so spricht man von virtuellen Sensoren. Jeder dieser realen oder virtuellen Sensoren zeigt ein anderes Verhalten in Bezug auf seinen elektrischen Widerstand bei Anwesenheit unterschiedlicher Analyt-gase. Durch Korrelation der Signale unterschiedlicher Sensoren sind Rückschlüsse auf die Zusammensetzung des Analyten möglich. Dennoch stützt sich diese Korrelation stets auf eine Kalibration des Systems mit bekannten Gasgemischen. Daher ist diese Methode teilweise empirisch und nur einzusetzen, wenn die zu erwartenden Substanzen vorher bekannt sind. Mit relevanten Mengen unbekannter Substanzen

## 2 Theoretische Grundlagen

ist im oben beschriebenen kontrollierten Prozessumfeld bei der Temperung von Kabeln jedoch nicht zu rechnen, was diese Methode aufgrund ihrer Robustheit und Kosteneffizienz für die vorliegende Problemstellung interessant macht.

### 2.3.3 Kommerziell verfügbare Sensoren

Ein weiterer Vorteil von Halbleitersensoren ist ihr geringer Anschaffungspreis im Gegensatz zu spektroskopischen Lösungen. In dieser Arbeit sind Sensoren der Firma „AppliedSensors“ verwendet worden. Dabei handelt es sich um den Typ „AS-MLK“, der vom Hersteller für Methan vorgesehen ist, sowie „AS-MLC“ für Kohlenmonoxid und „AS-MLN“ für Stickstoffdioxid. Alle Sensoren basieren auf einer halbleitenden Schicht aus Zinndioxid [63] [64] [65]. Nach dem gleichen Prinzip arbeitet ein zunächst ebenfalls verwendeter Sensor „TGS-822“ des Herstellers „Figaro USA Inc.“ [66].

Der Widerstand der Sensoren ändert sich von ca.  $100k\Omega$  in Luft auf ca.  $1k\Omega$  bei Anwesenheit von 30ppm  $CO$  für den Sensor „AS-MLC“, von ca.  $1M\Omega$  in Luft auf ca.  $100k\Omega$  bei Anwesenheit von 0,5% Vol. Methan für den Sensor „AS-MLK“ sowie von ca.  $1M\Omega$  in Luft auf ca.  $3M\Omega$  bei Anwesenheit von 0,5ppm  $NO_2$  für den Sensor „AS-MLC“. Die Sensoren sind in einem TO-39 Gehäuse untergebracht. Der Durchmesser liegt zwischen 9,1mm und 8,5mm durch den unteren Rand, die Höhe beträgt 4,3mm und die Länge der Anschlüsse 13,4mm.

## 2.4 Brennstoffzellen

In Brennstoffzellen als elektrochemische Energiewandler werden reduzierende Stoffe mit Oxidierenden umgesetzt. Im einfachsten Fall sind dies Sauerstoff und Was-

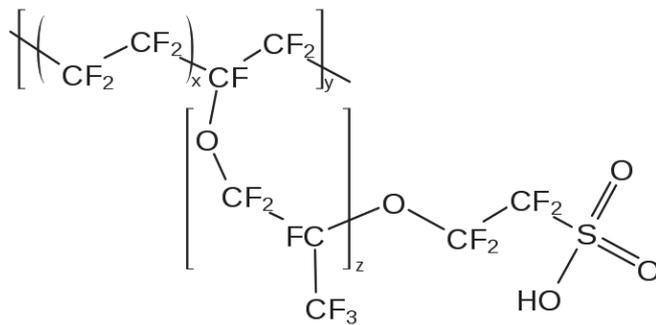


Abbildung 2.11: Ein sulfoniertes Fluoropolymer [21]

serstoff. Allerdings existieren auch Zellen, die Methanol umsetzen und dazu auf Sauerstoff oder auch Luft als Oxidator zurückgreifen. Im Anodenraum findet die Oxidation statt, hier liegt also beispielsweise Wasserstoff vor, während im Kathodenraum der Oxidator Sauerstoff zugeführt wird. Im Falle einer Wasserstoff/Sauerstoff-Brennstoffzelle ergeben sich folgende Teilreaktionen:



Es wird also deutlich, dass es notwendig ist,  $H^+$ -Ionen von Anodenraum in den Kathodenraum zu transportieren. Besonders für automotive Anwendungen werden Zellen eingesetzt, die als ionenleitende Trennschicht eine Polymermembran enthalten (sog. Polymerelektrolyt-Membran-Fuelcells, PEMFCs) [67]. Diese ist häufig aus einem sulfonierten Fluoropolymer aufgebaut, wie z.B. Produkte der „Nafion“-Gruppe der Fa. DuPont (s. Abb. 2.11).

Diese Membranen ermöglichen eine niedrigere Betriebstemperatur, sind aber nur bedingt standfest [68]. Sämtliche Membranen sind mit Katalysatoren ausgestattet. Die niedrige Betriebstemperatur von unter  $100^\circ\text{C}$  und die Nutzung des po-

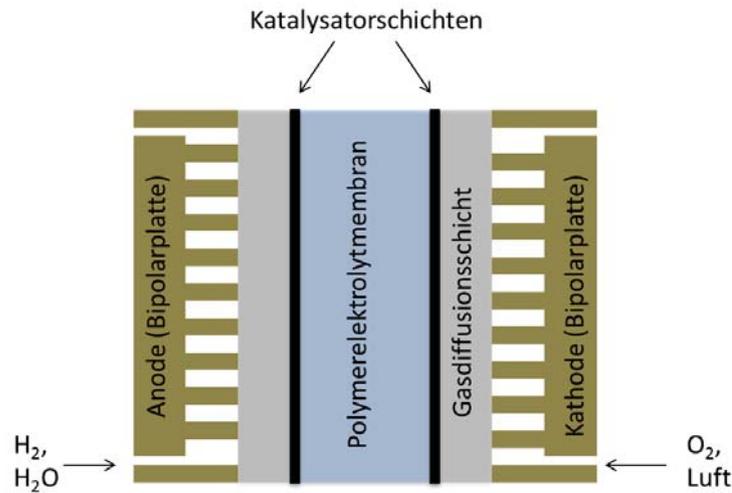


Abbildung 2.12: Funktionsprinzip einer Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle

[22]

lymeren Feststoffelektrolyten ermöglichen darüber hinaus den modularen Aufbau von Brennstoffzellen zu kompakten Einheiten, so genannten Brennstoffzellenstacks. Ziel der Entwicklung solcher Membranen ist es unter anderem, einen möglichst geringen Flusswiderstand der Ionen in der Membran zu erreichen, um den elektrischen Innenwiderstand der Zelle gering zu halten. Dazu wird versucht, die Membranen möglichst dünn auszuführen. Demgegenüber steht die Tatsache, dass dünne Membranen eine geringere Standzeit aufweisen.

Darüber hinaus existieren sog. Hochtemperatur-Polymererelektrolytmembran-Brennstoffzellen. Bei diesen Ausführungen kommt eine phosphorsäure-dotierte Membran aus Polybenzimidazol zum Einsatz. Diese Zellen werden oberhalb von  $100^{\circ}\text{C}$  betrieben, wodurch der Abtransport des Reaktionswassers einfacher gehalten werden kann. Auch werden durch die höhere Betriebstemperatur Temperaturgradienten im Zellaufbau vermieden, was zu einer längeren Lebensdauer führen kann [69].

An der Elektrodenschicht der Brennstoffzelle erfolgt die elektrochemische Umsetzung der Reaktanden. Sie enthält als Katalysator üblicherweise Platin mit einer Flächenbelegung von etwa  $0,10\text{mg/cm}^2$  bis max.  $2,0\text{mg/cm}^2$ . Um eine hohe Katalysatoraktivität des Platins zu erreichen, wird dieses in der Regel auf einen Kohlenstoffträger aufgebracht. Stand der Technik und kommerziell erhältlich sind derzeit Platin auf Vulcan XC72 (Cabot Corp., Boston, Massachusetts (USA)) oder anderen Rußen [70] [71]. Wird die Elektrodenschicht auf die Membran aufgebracht, bezeichnet man diese als „catalyst coated membrane“ (CCM), wird sie auf die Gasdiffusionsschicht aufgebracht, bezeichnet man diese als „Gasdiffusionselektrode“ (GDE). Die Elektrodenschicht muss für die Reaktanden, Wasserstoff an der Anodenseite und Sauerstoff an der Kathodenseite, zugänglich sein. Gleichzeitig muss der Abtransport von Wasser in die Membran bzw. bei einem Wasserüberschuss in das Porensystem der folgenden Schichten gewährleistet werden. Außerdem ist für die Funktionalität der Elektrodenschicht die Leitfähigkeit für Protonen und Elektronen notwendig. Daher enthalten Elektrodenschichten als Protonenleiter das gleiche Polymerelektrolyt-Material, aus dem die Membran besteht, um die Katalysatorpartikel über die gesamten Dicke der Katalysatorschicht kontaktieren zu können. Das Polymer dient gleichzeitig als Binder. Die Elektrodenschicht ist auf der einen Seite im Kontakt mit der Protonen leitenden Membran, die die Anode und Kathode voneinander trennt und im Idealfall nur für Protonen durchlässig ist. In der Realität ist die Membran in geringem Maß durchlässig für Gase [10]; diese Permeabilität ist eine Funktion der Zellbetriebsparameter, insbesondere vom Wärmehaushalt der Zelle und der Feuchte der Brenngase. Der Gasdurchtritt von Sauerstoff zur Anode wird unter anderem als Ursache für die sog. Katalysatorträgerkorrosion angesehen.

## *2 Theoretische Grundlagen*

Aus diesem Grund ist eine Kenntnis der Diffusionsverhältnisse dieser Membran-Elektrodeneinheiten von großem Interesse. Der auch als „Elektrodenkorrosion“ bekannte Prozess der Katalysatorträgerkorrosion begrenzt die Lebensdauer von Polymerelektrolytbrennstoffzellen und behindert ihren wirtschaftlichen Einsatz beispielsweise als Energielieferanten für Elektrofahrzeuge. Das „Department of Energy“ der US-amerikanischen Regierung empfiehlt eine Lebensdauer der Aggregate von 5.000 Stunden, bzw. 150.000 Meilen. In Tests konnten jedoch bisher nur halb so hohe Werte bei einer Degradation der Membran-Elektrodeneinheit (MEA) von 10% erreicht werden. In stationären Systemen wurden dagegen bereits 20.000 Stunden erreicht [72]. Hierbei kommt das Fehlen elektrischer Lastwechsel zum Tragen, wodurch die Lebensdauer der Zellen erhöht wird.

# 3 Experimentelle Durchführung

## 3.1 Konzeption des Messaufbaus

### 3.1.1 Gasführung und -mischung

Der Messaufbau ist in Bezug auf die Gasführung in einen Kreislauf, die photoakustische Messzelle beinhaltend, und in einer Einrichtung zur Mischung von Prüfgasen aufgeteilt (s. Abb. 3.1). Die photoakustische Messzelle  $M$  wird durch die beiden Absperrventile  $V1$  und  $V2$  verschlossen. Dieser Verschluss ermöglicht weiterhin eine gute akustische Entkopplung von der Umgebung. Sind diese Ventile geöffnet, so kann bei geschlossenem  $V3$  und  $V2$  sowie geöffnetem  $V4$  das Gas mithilfe der Membranpumpe  $P1$  durch die Probenkammer  $C$  geleitet werden. Diese Konfiguration wurde eingesetzt, um in der Probenkammer Ausgasungsversuche durchzuführen. Währenddessen kann über ein Rotameter  $GA1$  der Volumenstrom des Gases beobachtet werden.

Um spezielle Prüfgasen messen zu können, ist eine Einrichtung vorgesehen, die es erlaubt, Argon, Sauerstoff und Methan zu mischen. Diese Mischung wird in der Gasflasche *Mix-Gas* zur Verfügung gestellt und kann dann über das Dreiwegeventil  $V7$  und das Feinregulierventil  $V5$  dem Messkreislauf zugeführt werden. Hierfür werden die Ventile  $V1$ ,  $V2$  und  $V3$  geöffnet und  $V4$  verschlossen. So kann die

### 3 Experimentelle Durchführung

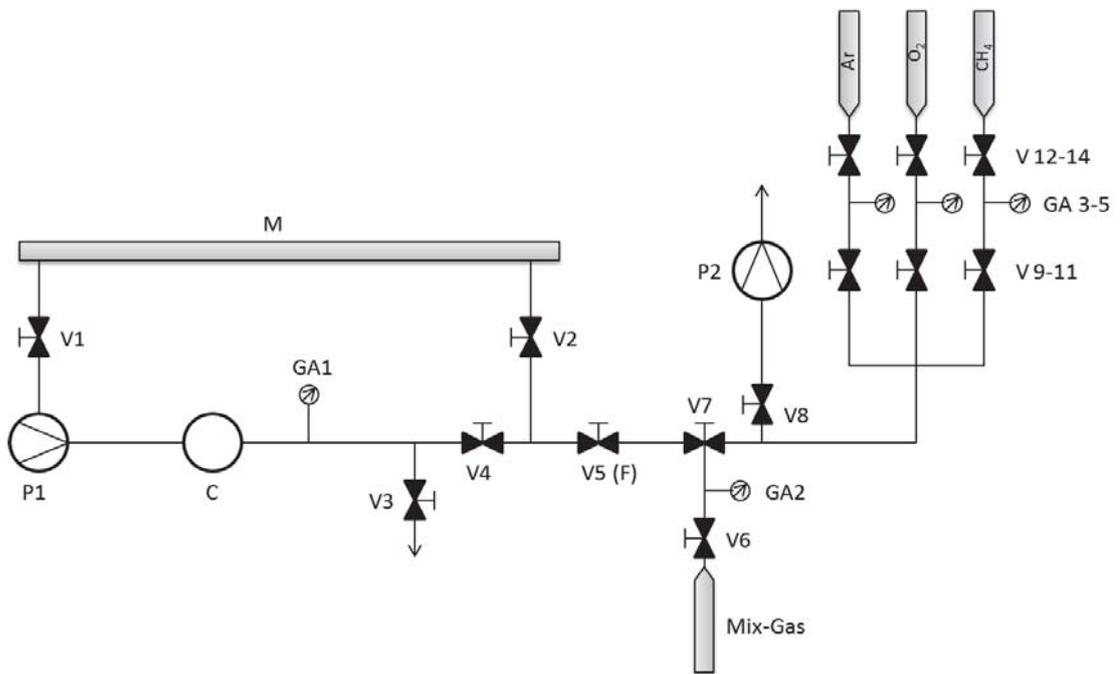


Abbildung 3.1: Rohrleitungs- und Instrumentenfließschema des Messaufbaus

Messzelle mit dem zuvor gemischten Prüfgas gespült werden. Der Vorgang kann durch ein Manometer *GA2* an der Gasflasche kontrolliert werden. Über das Ventil *V3* wird überschüssiges Gas abgelassen.

Die Gasmischfunktion wird benutzt, indem das Dreiwegeventil *V7* auf den rechten Bereich in Abb. 3.1 eingestellt wird. So kann die Gasflasche mit unterschiedlichen Drücken aus den drei Gasflaschen für Argon, Sauerstoff und Methan befüllt werden. Über die Membranpumpe *P2* kann die Einrichtung sekuriert werden. Denkbar ist auch eine Sekurierung der Messzelle, jedoch führt dies zu einer Zerstörung des darin befindlichen Mikrofons, so dass darauf verzichtet wurde. Eine Spülung der Messzelle mit Argon hat sich dagegen als geeignet erwiesen.

#### **3.1.2 Vorrichtung zur Messung des Diffusionsverhaltens von Brennstoffzellenmembranen**

Um das Diffusionsverhalten von Brennstoffzellenmembranen für Methan bestimmen zu können, wurden die Membranen ohne aufgetragene Katalysatorschicht in eine Brennstoffzelle eingebaut, deren Polplatten in Abb. 3.2 dargestellt sind. Diese Platten verfügen jeweils über eine Gaszu- und -abfuhr. Zur Messung wurde eine der Polplatten anstelle der Probenzelle *C* (s. Abb. 3.1) in den Messaufbau eingeführt. Der Messaufbau wurde dann mit einer Methan/Luft-Mischung gefüllt. Die zweite Polplatte war offen zur Umgebung, so dass das Zielgas aus der Messapparatur in die Umgebung diffundieren konnte.

#### **3.1.3 Messmethodik**

Die photoakustischen Messungen wurden mit der in Abb. 3.1 dargestellten Apparatur durchgeführt. Zur Herstellung von Gasgemischen im mittleren Konzen-

### 3 Experimentelle Durchführung

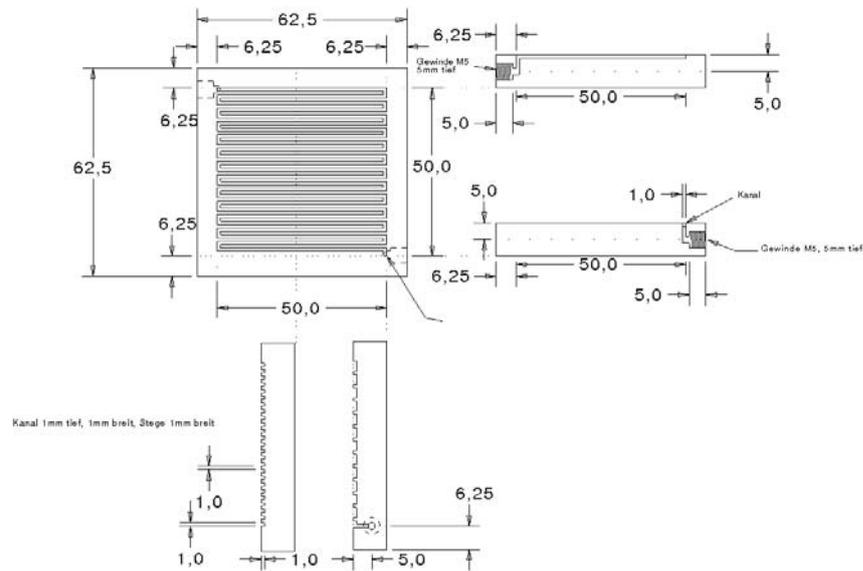


Abbildung 3.2: Verwendetes Flowfield einer Brennstoffzelle

trationsbereich (einige Volumenprozent) wurde die Mischvorrichtung wie oben beschrieben eingesetzt. Um beispielsweise Methankonzentrationen im ppm-Bereich messen zu können, wurde eine Methanmischung in einem externen Kolbenprober vorbereitet und dann mittels einer Kanüle in einen Silikonschlauch injiziert, der die photoakustische Messzelle mit dem übrigen Aufbau verband. Vor und nach einer Messreihe wurde die Messzelle mit dem entsprechenden Trägergas gespült. Der Vorgang wurde über das Rotameter *GA1* kontrolliert.

Für die Charakterisierung von Querempfindlichkeiten auf andere Substanzen wurden diese ebenfalls per Injektion in die Apparatur eingebracht.

Um Ausgasungsversuche durchzuführen, wurde die Apparatur mit einem entsprechenden Trägergas gefüllt (in der Regel synth. Luft), der Hahn *V5* geschlossen und das Gas über die Pumpe *P1* durch die Probenzelle *C* im Kreis geführt. Während

der photoakustischen Messung wurde die Pumpe *P1* abgeschaltet, um keine Vibrationen in die Messzelle einzukoppeln. Die Kabelproben wurden in einem 250 ml Rundkolben vorgelegt und konnten über ein Sandbad erwärmt werden. Die Temperatur wurde über einen Thermostaten geregelt. Um die Temperatur im Inneren des Glaskolbens bestimmen zu können, kam ein IR-Thermometer zum Einsatz. Das Gesamtvolumen des Aufbaus beträgt ca. 600 ccm.

Zur Diffusivitätsmessung von Brennstoffzellenmembranen wurde die Konzentration an Methan im Messaufbau photoakustisch bestimmt. Dabei wurde in regelmäßigen Zeitabständen eine Messung durchgeführt und die Daten über die Zeit aufgezeichnet. Zur photoakustischen Messung wurde auch hier die Pumpe abgestellt und die beiden Absperrhähne der Messzelle geschlossen. Da die Messzeit nur wenige Sekunden beträgt, ist eine Beeinträchtigung der Diffusionskinetik vernachlässigbar.

#### 3.1.4 Aufbau der Halbleitersensoren

Da die Sensoren einen sehr hohen Innenwiderstand aufweisen, ist es nicht möglich, diesen ohne die Verwendung eines Impedanzwandlers zu messen. Daher wurde ein Wandler auf Basis des Operationsverstärkers *LM741* aufgebaut. Der Operationsverstärker wurde als nichtinvertierender Verstärker geschaltet (s. Abb. 3.3).

Die Spannungsversorgung erfolgte mittels einer Wechselspannung von 6V, welche gleichgerichtet in einer Spannungsverdopplerschaltung den beiden Spannungsreglern *7806* und *7906* zugeführt wurde (s. Abb. 3.4). Der Ausgang der beiden Regler versorgte die Operationsverstärkerschaltung. Diese Schaltung ist viermal in gleicher Weise aufgebaut worden, um maximal vier Sensoren gleichzeitig beschalten

### 3 Experimentelle Durchführung

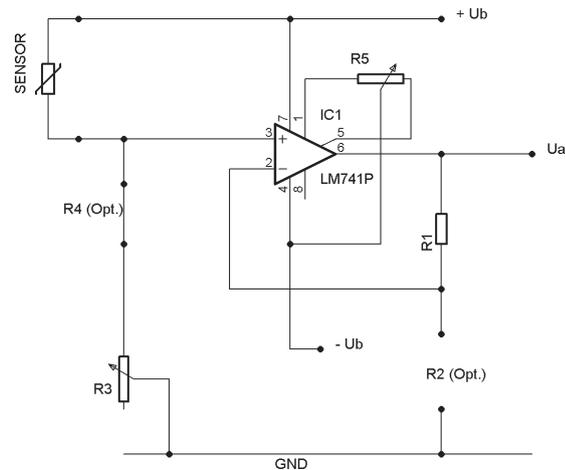


Abbildung 3.3: Operationsverstärker LM741 als Impedanzwandler - Schaltbild

zu können. Die Anschlüsse erfolgten über Schraubklemmen auf der Platine. Prinzipiell arbeitet die Schaltung als Impedanzwandler, das heißt dass der Operationsverstärker mit einem Verstärkungsfaktor von *eins* betrieben wird. Der Verstärkungsfaktor ergibt sich aus dem Spannungsteiler bestehend aus den Widerständen R1 und R2, welcher als Gegenkopplung zum Ausgang des Operationsverstärkers agiert. Der Verstärkungsfaktor ergibt sich gem. Glg. 3.1.

$$V = 1 + \frac{R1}{R2} \quad (3.1)$$

Da R2 nicht vorhanden ist, ergibt sich damit

$$V = \lim_{R2 \rightarrow \infty} \left( 1 + \frac{R1}{R2} \right) = 1 \quad (3.2)$$

R1 wurde zu  $1k\Omega$  dimensioniert, um eine Selbsterregung des Operationsverstärkers zu verhindern. Der Widerstand R3 fungiert als Arbeitswiderstand für den Gas-

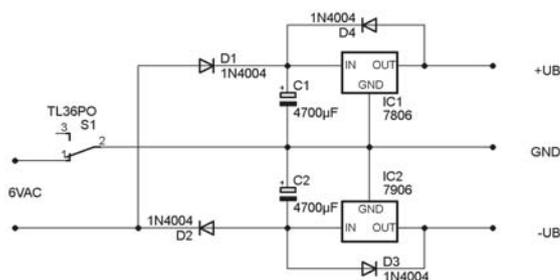


Abbildung 3.4: Stromversorgung für die Operationsverstärker - Spannungverdopplerschaltung nach Delon [73] als symmetrische Stromquelle mit Spannungsreglern 7806 und 7906

sensor, indem er zusammen mit dem Sensor einen Spannungsteiler bildet, dessen Mittelabgriff an den nichtinvertierenden Eingang des Operationsverstärkers angeschlossen ist. Um unterschiedliche Sensoren betreiben zu können sind im 4-Kanal-Aufbau die einzelnen Messkanäle mit unterschiedlichen Werten ausgestattet worden (s. Tab.: 3.1).

Kanal 1	Kanal 2	Kanal 3	Kanal4
0 - 100 $k\Omega$	0 - 100 $k\Omega$	0 - 10 $k\Omega$	0 - 1 $M\Omega$

Tabelle 3.1: Arbeitswiderstände der einzelnen Messkanäle

Weiterhin ist der Widerstand  $R_5$  zur Offsetkorrektur vorgesehen. Der Aufbau des 4-Kanal-Systems ist in Abb.: 3.5 dargestellt.

Die Messzelle für die Gassensorik besteht aus einem zylindrischen Gasprobenbehälter, der an beiden Stirnseiten einen absperrbaren Schlauchanschluss besitzt. Zusätzlich wurden seitlich vier GL25 Gewinde angebracht. Diese konnten mit Gewindeschraubkappen verschlossen werden, in die jeweils ein Gassensor mittels 2-

### 3 Experimentelle Durchführung

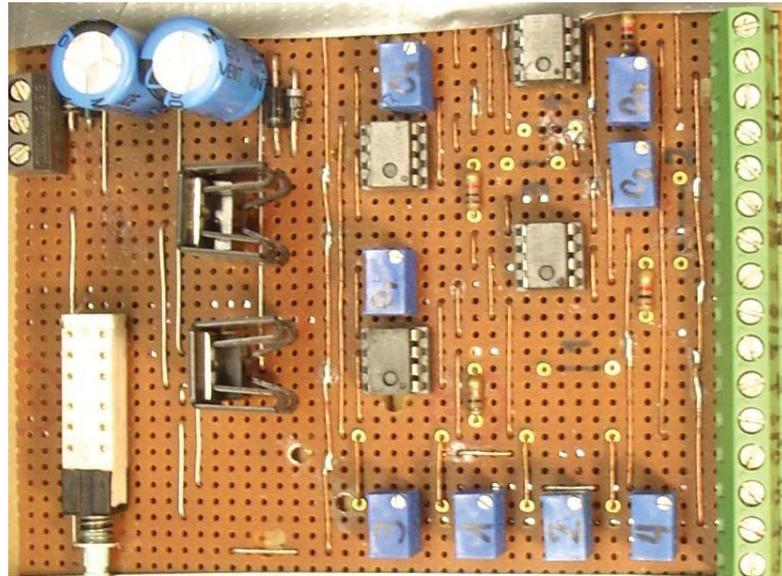


Abbildung 3.5: 4-Kanal Impedanzwandler

Komponenten-Epoxidharz eingeklebt worden war (s. Abb. 3.6).

Die elektrischen Signale der Impedanzwandler wurden mit einem A/D-Wandler Typ *Labjack U12* der Fa. „LabJack Corporation“ über den USB-Anschluss des Messrechners digitalisiert. Die Messsoftware der Fa. „LabJack Corporation“ *LJLogger* ermöglichte eine Aufzeichnung der Daten über einige Stunden.

#### 3.1.5 Aufbau der photoakustischen Spektroskopie

Für die Entwicklung einer photoakustischen Spektroskopie wurde ein „External Cavity“ Halbleiterlaser vom Typ „LD-1650-001-AR-1“ der Fa. „Toptica Photonics AG“ verwendet, der durch Justieren des Gitters innerhalb des Laserresonators zwischen 1609,5 nm und 1675,8 nm [74] abgestimmt werden kann und somit eine Absorptionslinie des Methans genau eingestellt werden kann (s. Abb. 3.8). Die maximale Ausgangsleistung beträgt 15 mW. In Abb. 3.7 ist der verwendete La-

### 3.1 Konzeption des Messaufbaus

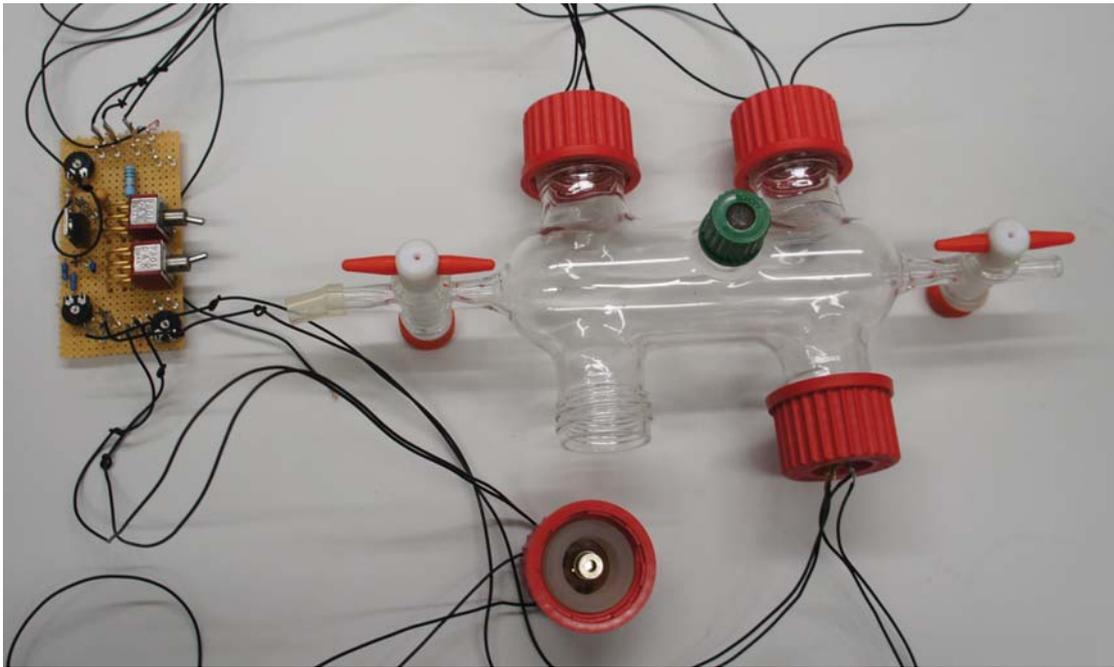


Abbildung 3.6: Messzelle für die Gassensorik

### 3 Experimentelle Durchführung

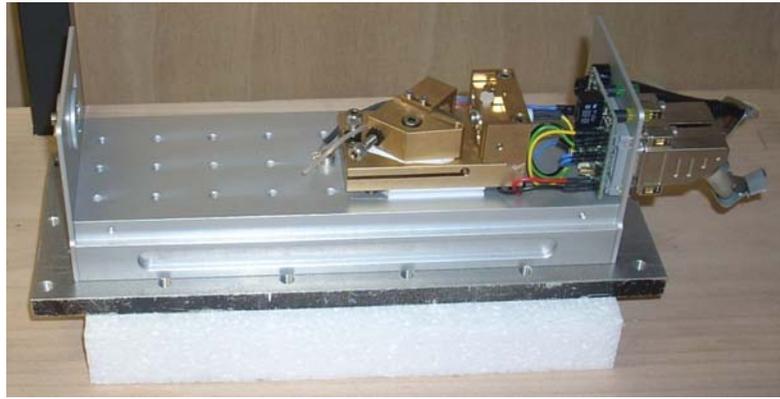


Abbildung 3.7: Halbleiterlaser mit offenem Gehäuse

ser abgebildet, im mittleren Bereich lässt sich die Verstellmöglichkeit des Gitters erkennen. Abb. 3.9 zeigt den Strahlverlauf innerhalb des Lasers.

Wie in der Abb. 3.10 zu erkennen ist, beträgt die Bandbreite der Laserdiode mehr als 50 nm, sodass sie ohne den wellenlängenselektiven Effekt eines Gitters nicht zu verwenden ist. Unter Einsatz eines optischen Gitters ergibt sich ein Emissionsspektrum wie in Abb. 3.11, welches für das angestrebte Spektroskopieverfahren geeignet ist.

Wie eingangs erwähnt, ist eine periodische Modulation der Lichtquelle erforderlich. Dies ist entweder durch Amplituden- oder Frequenzmodulation möglich. Die Amplitudenmodulation ist prinzipiell die einfachste Methode. Hierfür wird lediglich ein mechanischer Chopper benötigt, der aus einer rotierenden Lochscheibe besteht und somit den Strahlengang periodisch abschattet. Zusätzlich verfügt das elektronische Steuergerät eines solchen Choppers über eine Möglichkeit, die Drehzahl der Lochscheibe zu kontrollieren. Eine integrierte Lichtschranke erzeugt ein Referenzsignal, welches für die weitere Auswertung des Photoakustiksignals benötigt wird. Das elektrische Signal des Mikrofons wird einem Lock-In-Verstärker zugeführt,

### 3.1 Konzeption des Messaufbaus

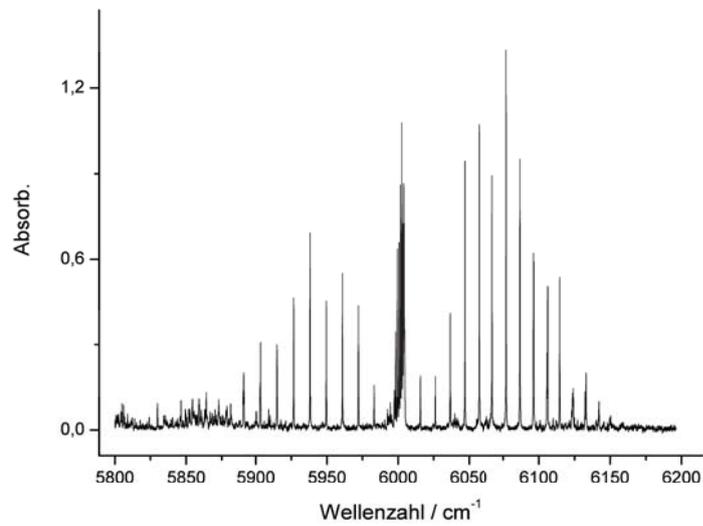


Abbildung 3.8: IR-Spektrum des Methans im verwendeten Wellenlängenbereich.  
Küvettenlänge 100mm, Druck 1 bar.

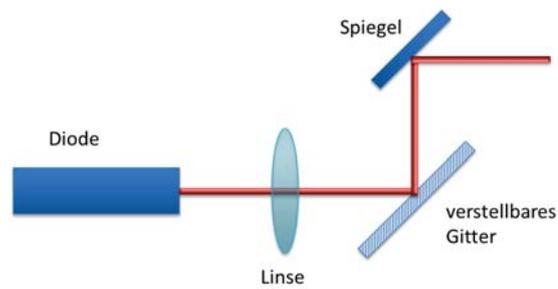


Abbildung 3.9: Aufbau des Lasers [75]

### 3 Experimentelle Durchführung

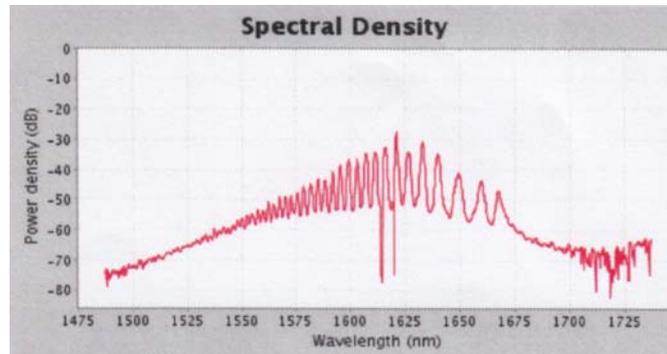


Abbildung 3.10: Emissionsspektrum der Laserdiode ohne Gitter [74]

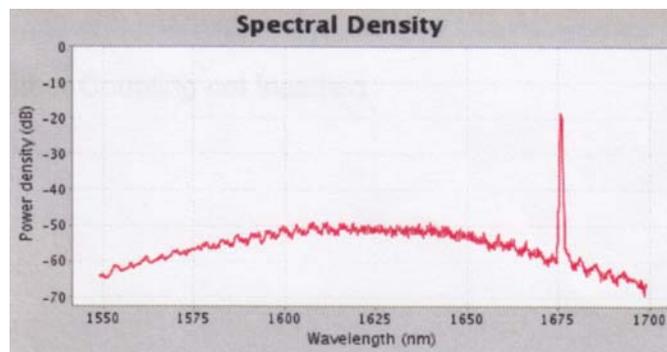


Abbildung 3.11: Emissionsspektrum des Lasers mit Gitter [74]

### 3.1 Konzeption des Messaufbaus

der mithilfe des Referenzsignals des Choppers nur den Anteil des Mikrofonsignals verstärkt, der dieselbe Frequenz wie die des Choppers besitzt. Dadurch können auch Signalstärken verarbeitet werden, die für eine unregelmäßige Verstärkung aufgrund des schlechten Signal zu Rauschverhältnisses zu klein wären.

Die Modulation der Laserstrahlung mit einem Chopper wurde in erster Linie zu Justagezwecken verwendet. Hierfür kam ein Chopper der Fa. „Scientific Instruments“ vom Typ SR-540 zum Einsatz. Insbesondere die piezoelektrisch verstellbare Gittereinheit des Lasers besitzt eine eingeschränkte Langzeitstabilität, so dass diese Vorrichtung des Öfteren nachjustiert werden musste.

Der eingesetzte Laser bietet die Möglichkeit eine Frequenzmodulation des Lichtes durchzuführen. Das integrierte optische Gitter kann über die Steuerung des Lasers mittels eines Piezokristalls definiert verstellt werden. Dies geschieht mittels eines internen Rampensignals und kann in einem weiten Frequenzbereich eingesetzt werden. Mithilfe dieser Funktionalität ist es möglich, in zeitlich schneller Folge die Emissionswellenlänge des Lasers auf die Absorptionswellenlänge des Analyten einzustellen und wieder zu verstimmen. Somit kann ebenfalls ein periodischer Energieeintrag in das Analytgas erzeugt werden. Im Gegensatz zur Amplitudenmodulation ergibt sich hier aber ein wesentlicher Vorteil: Neben dem Analytgas absorbieren auch andere Komponenten des Messaufbaus die Laserstrahlung, wie beispielsweise die optischen Fenster oder die Wände der Messzelle. In einem amplitudenmodulierten Aufbau würden diese Komponenten ebenfalls ein Photoakustiksignal erzeugen, welches dem eigentlichen Nutzsignal überlagert ist, da sie die periodisch eintreffende Energie naturgemäß auch periodisch absorbieren. Ein frequenzmodulierter Aufbau macht sich dagegen die unterschiedlichen Absorptionsspektren der Zellkomponenten und des Analyten zu Nutze. Das Absorptionsspektrum des Analyten

### 3 Experimentelle Durchführung

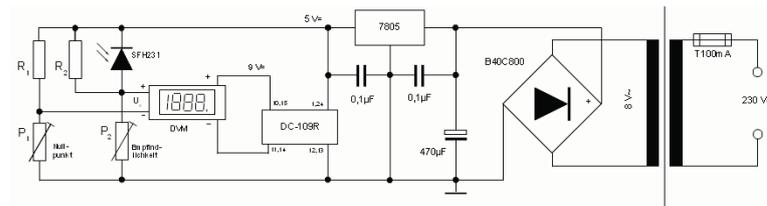


Abbildung 3.12: Schaltplan des Leistungsmessgerätes für den NIR-Bereich

besteht, wie für ein Gasspektrum zu erwarten, aus einzelnen voneinander isolierten Linien. Die Komponenten des Messaufbaus haben dagegen ein kontinuierliches Absorptionsspektrum. Wenn nun die Wellenlänge der anregenden Strahlung moduliert wird, so kommt es zwar zu einem periodischen Energieeintrag im Analyten, nicht jedoch in den anderen Komponenten. Somit wird das Photoakustiksignal einzig durch den Analyten hervorgerufen. Weiterhin führt der Verzicht eines mechanischen Choppers zu einer Verringerung der Schwingungen im Messaufbau, was ebenfalls einer geringeren Untergrundsignalstärke zu Gute kommt.

Zu einer erfolgreichen Frequenzmodulation sind jedoch einige Effekte zu berücksichtigen und zu kompensieren, die in der Natur des Lasers liegen. Die Parameter Wellenlänge, Stromstärke, Ausgangsleistung und Temperatur des Lasers sind nicht voneinander unabhängig. Durch die Modulation der Wellenlänge kommt es also auch zu einer Modulation der Ausgangsleistung. Insbesondere problematisch ist es, wenn durch den Modulationsvorgang verschiedene Eigenmoden des Laserresonators angeregt werden (sog. „Modensprünge“). Dadurch kommt es zu Sprüngen in der Ausgangsleistung, was zu periodischen Absorptionen der Zellkomponenten führt, ähnlich wie bei der Amplitudenmodulation. Um dies zu verhindern wird die Stromstärke der Laserdiode ebenfalls derart moduliert, dass dieser Effekt kompensiert wird. Dies ist eine essentielle Voraussetzung für einen frequenzmodulierten

### 3.1 Konzeption des Messaufbaus

Betrieb. Um diese Einstellarbeiten am Laser durchführen zu können, ist zunächst ein Leistungsmessgerät für die infrarote Laserstrahlung konstruiert worden (s. Abb. 3.12). Neben der analogen Anzeige der Laserleistung durch die in das Gerät integrierte Anzeige, ist der Anschluss an ein Oszilloskop mittels einer BNC-Buchse möglich, um schnelle Leistungsänderungen verfolgen zu können, wie es für die Beobachtung von Modehops unerlässlich ist. Weiterhin ist eine Kompensation des Offsets durch Umgebungslicht möglich, als auch ein Abschalten der integrierten Anzeige zur Verminderung von Rauschen auf der Messleitung. Somit war eine Einstellung der Lasersteuerung möglich, die einen modehop-freien Betrieb innerhalb des Modulationsbereiches gewährleistet. Das Ergebnis der Bemühungen ist in den Abb. 3.13 und 3.14 dargestellt. Die blaue Linie zeigt dabei den Verlauf der Laserleistung, welche mit dem oben beschriebenen Messaufbau mit einem Oszilloskop gemessen wurde. Die rote Linie beschreibt das von der Lasersteuerung generierte Triggersignal, welches synchron zur Wellenlängenmodulation ausgegeben wird. Deutlich ist die synchrone Abnahme der Leistung durch Modensprünge zu erkennen. Die Möglichkeit ebenfalls synchron zur Modulationsfrequenz die Diodenspannung des Lasers zu verändern, führte bei geeigneter Einstellung zu einem Betrieb, der frei von Modensprüngen ist (s. Abb. 3.14)

Die Laserstrahlung wurde durch den optischen Zerhacker (Chopper) geführt und sodann über zwei Spiegel durch die Messzelle geleitet. Durch die eingesetzte nahinfrarote Strahlung konnten einfache Fenster aus Kalksodaglas die Zelle abschließen. Diese wurden mittels 2-Komponenten-Epoxidharz an der Zelle befestigt. Der Zerhacker konnte auf einer Schiene aus dem Strahlengang herausgeschoben werden. Dies ermöglichte den Einsatz einer frequenzmodulierten Betriebsweise unter Ausnutzung des piezoelektrisch verstellbaren Gitters des Lasers. Durch die Montage

### 3 Experimentelle Durchführung

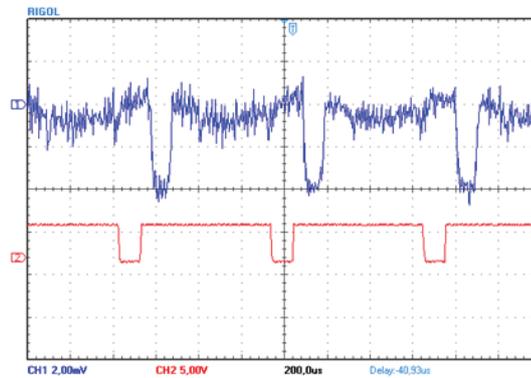


Abbildung 3.13: Modensprünge, blau: Laserleistung, rot: Triggersignal

des Lasers auf einer Hartschaumplatte konnten die dabei entstehenden Vibrationen wirksam von der Messzelle entkoppelt werden. Nach Durchgang des Lichtes durch die Zelle trifft es auf einen eigens konstruierten Messkopf zur Leistungsmessung. Dies dient der Kontrolle des Lasers, kann aber auch zur Messung der Absorption des Gases in der Zelle benutzt werden.

#### 3.1.6 Signalerfassung und -aufbereitung der Photoakustik

Die akustischen Schwingungen wurden mit einem Mikrofon Typ „KE 4-211-2“ der Fa. Sennheiser abgenommen. Das Mikrofon hat eine Empfindlichkeit von 10 mV/Pa und einen Übertragungsbereich von 20-20.000 Hz. Aufgebaut ist es als Elektretmikrofon mit integriertem Impedanzwandler, der durch einen Feldeffekttransistor realisiert ist. Dadurch benötigt es eine Versorgungsspannung von 5 Volt, die über die Mikrofonzuleitung vom Vorverstärker eingespeist wird. Der Vorverstärker basiert auf dem Baustein *LF351*, der für die Verwendung von JFETs am Eingang ausgelegt ist. Der Mikrofonvorverstärker wurde gemäß Abb. 3.16 aufgebaut. Die Spannungsversorgung des Elektretmikrofons erfolgt über den Wider-

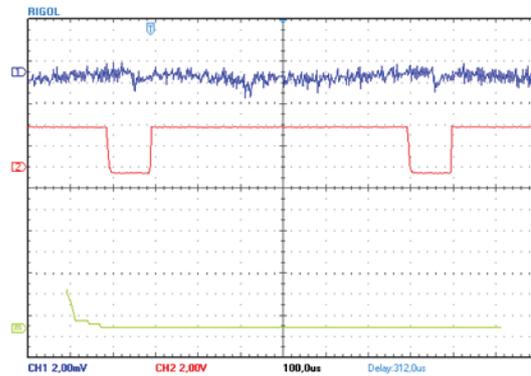


Abbildung 3.14: Frei von Modensprüngen, blau: Laserleistung, rot: Triggersignal

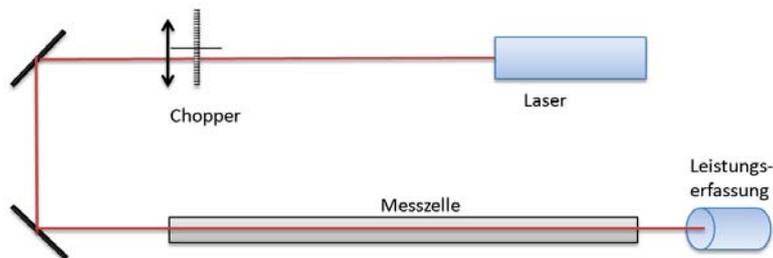


Abbildung 3.15: Lichtweg des Aufbaus

stand R8 und den Kondensator C1. Dadurch ist eine zweiadrige Anschlussleitung zum Mikrofon möglich. Zweckmäßigerweise wurde diese abgeschirmt realisiert. Das verstärkte Signal wird über C3 kapazitiv ausgekoppelt. Der Verstärkungsfaktor wird über den Spannungsteiler R5, R4, C2 und R3 festgelegt, und bestimmt sich aus dem Verhältnis R3 zu der Summe aus R5, R4 und C2. Der Kondensator CX1 dient der Filterung von möglicherweise eingestreuten hochfrequenten Störungen in die Schaltung. Die Kombination aus R7 und C4 sorgt für eine gewisse Glättung der Versorgungsspannung. Abschließend wird mittels des Potentiometers R6 der Pegel des Ausgangssignals eingestellt.

### 3 Experimentelle Durchführung

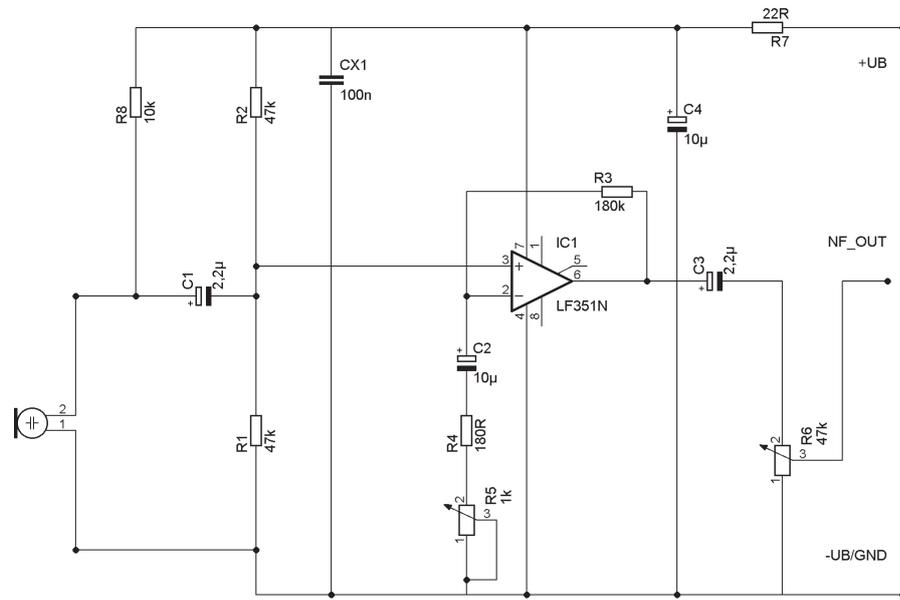


Abbildung 3.16: Schaltplan des Mikrofonvorverstärkers

[76]

### 3.1 Konzeption des Messaufbaus

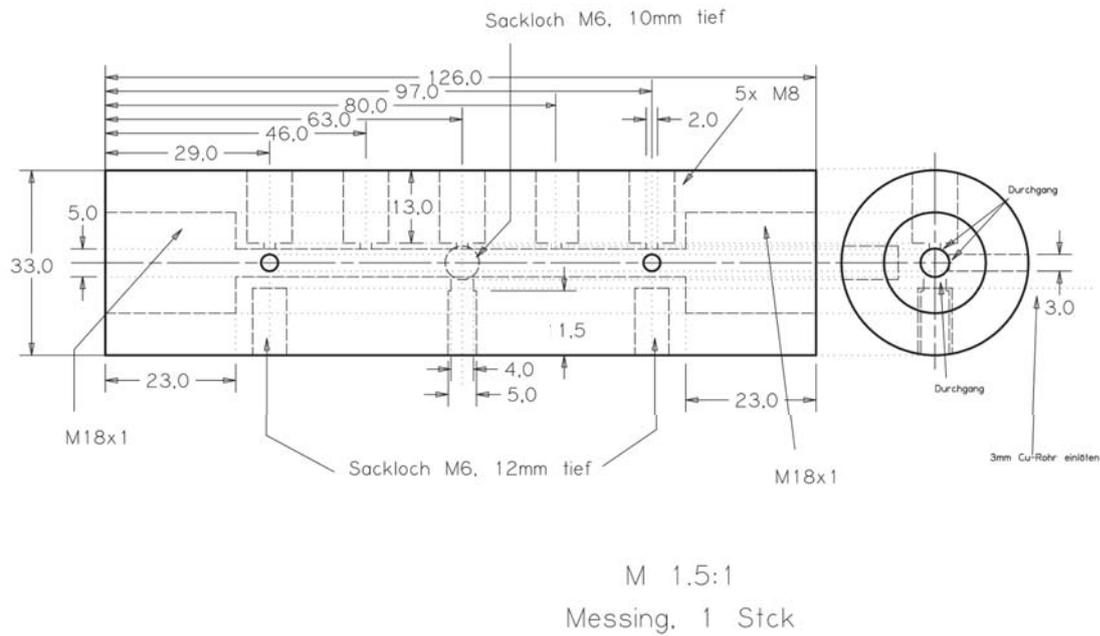


Abbildung 3.17: Konstruktion der Experimentalzelle

Das so verstärkte Signal wurde dann mithilfe eines Lock-In-Verstärkers und eines digitalen Oszilloskops aufgenommen. Während der Lock-In-Verstärker keine Möglichkeit vorsah, die Phasenlage des Signals zu erkennen, konnte dies mit dem Oszilloskop festgestellt werden. Dazu wurde dieses mithilfe eines Signals aus der Lasersteuerung getriggert. Aus der zeitlichen Differenz von Triggerpuls und Signal ließ sich so die Phasenlage bestimmen.

#### 3.1.7 Design der Messzelle

Zunächst wurde eine kurze Messzelle mit unterschiedlichen Konfigurationsmöglichkeiten konstruiert (Experimentalzelle). Diese diente als Vorstufe der Entwicklung einer endgültigen Messzelle. Dazu wurde ein Messinghohlkörper gemäß Abb. 3.17 gefertigt. Dieser sieht im oberen Bereich fünf Möglichkeiten vor, ein Mikrofon in die Zelle einzubringen. Dazu wurde der Hohlbolzen aus PVC gemäß Abb. 3.18 verwendet. Das Mikrofon wurde in diesen mittels 2-Komponenten-Epoxidharz geklebt. Die Mikrofonzuleitungen wurden durch den Hohlraum des Bolzens nach außen geführt. Auf dem Mikrofon wurde zusätzlich ein O-Ring befestigt, um das Mikrofon gegen die Zelle abzudichten. Weitere fünf Gewindebolzen wurden aus Messing gefertigt, an deren unterem Ende das Gewinde abgedreht worden war. An diesem Ende wurde ebenfalls ein Dichtring befestigt, sodass nicht benötigte Zellenöffnungen verschlossen werden konnten.

An den Stirnseiten dieser Zelle ist jeweils ein Gewinde der Größe M18x1 vorgesehen. Dieses dient der Aufnahme der Vorrichtungen aus Abb. 3.19. Teil A dient der Aufnahme einer Linse oder eines Fensters. Eingesetzt wurde hier eine Gradientenindexlinse Typ *GPX* der Fa. „Lightpath“. Teil B kann als Abschluss der Zelle verwendet werden. Mit Teil C ist unter Ausnutzung des Innenlumens der Gewindebohrung im Zellenkörper die Einrichtung eines akustischen Puffers möglich. Der Zellenkörper bietet darüber hinaus die Möglichkeit eine Linse in die Mitte der Zelle einzukleben, um im rechten Winkel zur Längsrichtung der Zelle mit dem Laser einstrahlen zu können. Die Gasversorgung wird über zwei 3mm Kupferrohre gewährleistet, die in den Zellenkörper eingelötet wurden. Diese finden ihren Abschluss an jeweils einem Absperrhahn, der die Zelle auch akustisch von der Umgebung isoliert (s. Abb. 1.3).

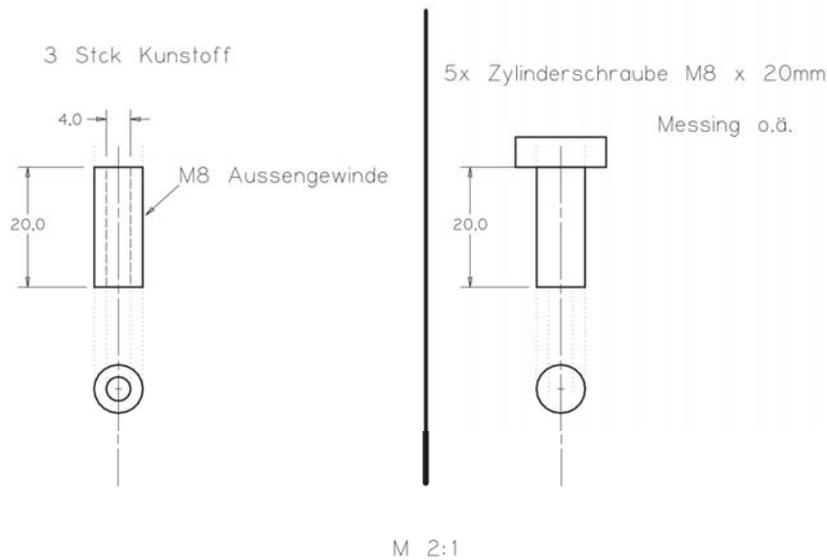


Abbildung 3.18: Verschlussbolzen der Experimentalzelle

Aufgrund der mit der beschriebenen Messzelle gewonnenen Erkenntnisse wurde eine endgültige Zelle konstruiert, die insbesondere auf eine geringe Nachweisgrenze des Zielanalyten ausgelegt wurde. Dies konnte durch einen entsprechend langen Absorptionsweg des Lichtes erzielt werden. Weiterhin ist aus Kapitel 2 bekannt, dass für einen möglichst hohen Anteil an longitudinalen Schallwellen eine Zelle geringen Durchmessers notwendig ist. Daher ergibt sich eine Zelle großer Länge und geringen Durchmessers. Darüber hinaus hat sich die Verwendung akustischer Puffer als hilfreich erwiesen, so dass diese ebenfalls vorgesehen waren. Daraus ergibt sich eine Konstruktion, wie in Abb. 3.20. Die Zelle besteht aus einem Rohr aus Stahl, in dessen Mitte das Mikrofon in eine dort angebrachte Bohrung eingeklebt wurde. Die Gasversorgung erfolgt über zwei eingeschweißte Fittings aus VA-Stahl der Fa. Swagelok; diese münden in jeweils einem Absperrhahn. Die Enden der Zelle

### 3 Experimentelle Durchführung

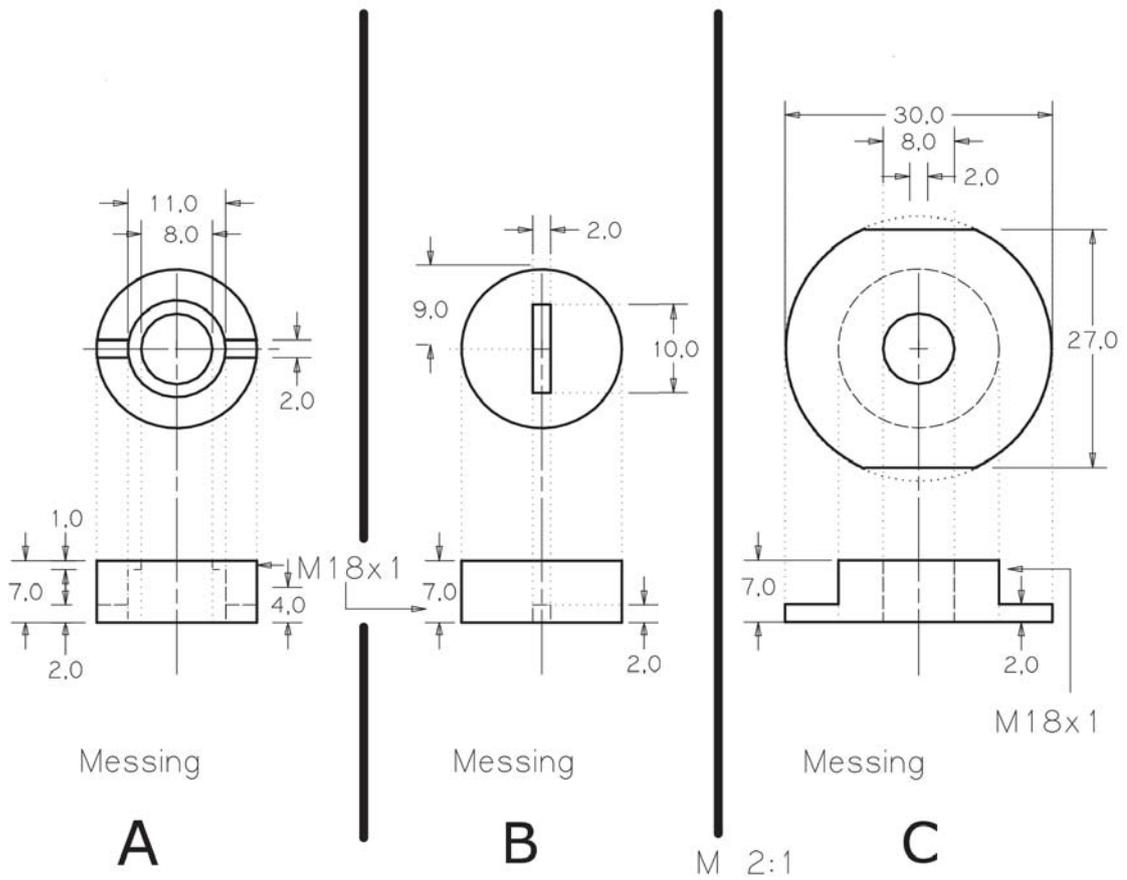


Abbildung 3.19: Optische Fenster für die Stirnseiten der Experimentalzelle

### 3.1 Konzeption des Messaufbaus

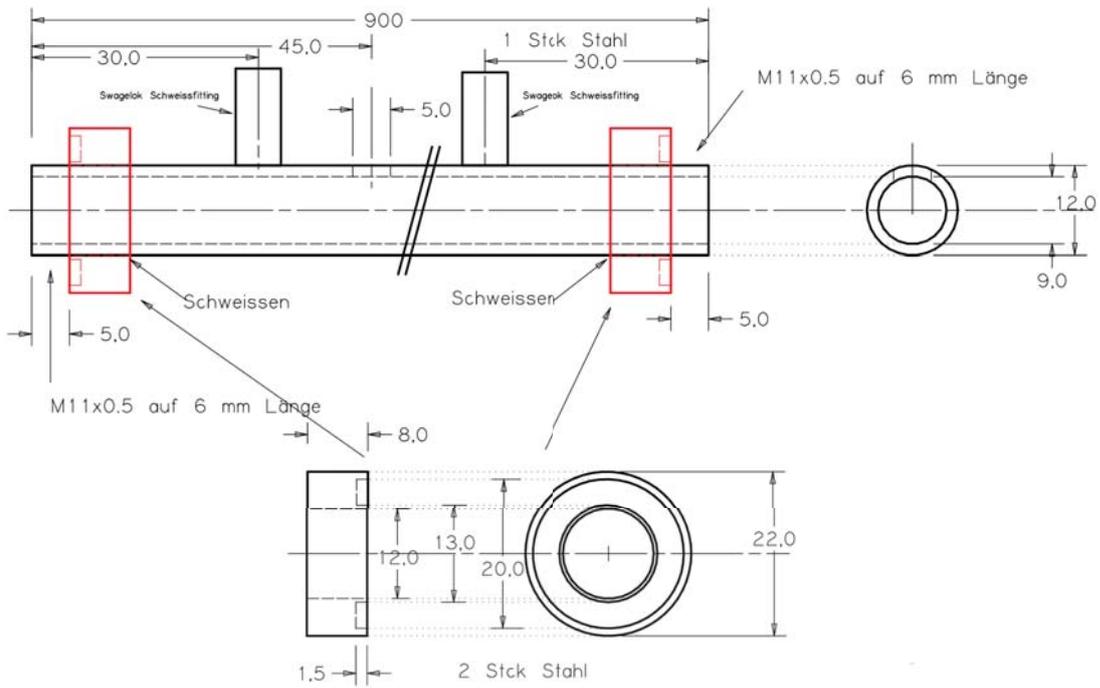


Abbildung 3.20: Konstruktion der verwendeten Messzelle

### *3 Experimentelle Durchführung*

sind mit jeweils einem 6mm langen Feingewinde der Größe M11x0,5 versehen. Zusammen mit den rot dargestellten Stützen, die einen Dichtring tragen, können so verschiedene akustische Puffer angebracht werden. Diese tragen dann die optischen Fenster, um die Laserstrahlung in die Zelle leiten zu können (S. Abb. 3.21).

Die Abkopplung von Umgebungsgeräuschen wurde durch die Verwendung von Stahlkugelhähnen an den Gasein- und Auslässen der Messzelle gewährleistet. Um eine Entkopplung von Trittschall und Gebäudeschwingungen zu erzielen, wurde der Aufbau auf einer 50mm starken Multiplexplatte realisiert. Im Rahmen des Laborbetriebes konnte so eine ausreichende Schallabschirmung erreicht werden. Für den Einsatz am Produktionsstandort kann dagegen ein zusätzlicher Schallschutz notwendig sein. Zusätzliches Untergrundrauschen wird durch die Elektronik des Messverstärkers am Mikrofon, sowie durch den A/D-Wandler im Oszilloskop bzw. im Lock-In Verstärker hervorgerufen. Zusammenfassend sind die akustischen Störereignisse jedoch deutlich prominenter.

### 3.1 Konzeption des Messaufbaus

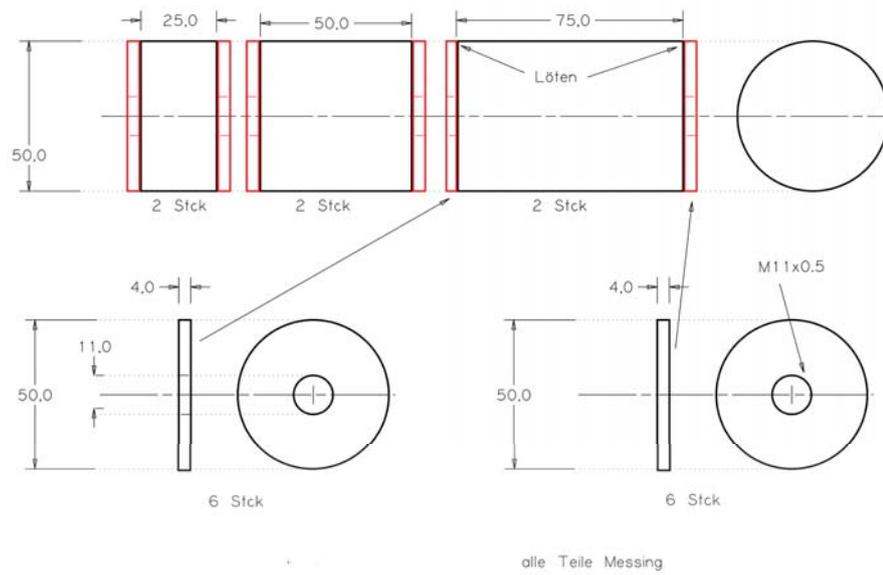


Abbildung 3.21: Akustische Puffer für die verwendete Messzelle



## 4 Ergebnisse

### 4.1 Halbleitergassensorik

Um das Prinzip der elektronischen Nase erfolgreich anwenden zu können, war es notwendig, die Reaktionen des Sensorarrays auf verschiedene Substanzen zu testen. Es ist wünschenswert für unterschiedliche Substanzen möglichst eindeutige Signalstrukturen zu erhalten. Es sind hierbei neben Methan besonders die beiden Hauptstörschubstanzen  $\alpha$ -Methylstyrol und Acetophenon untersucht worden. Abbildung 4.1 zeigt den Signalverlauf unter Zugabe von 100 ppm und 200 ppm Methan. Es spricht hier ausschließlich der Sensor AS-MLK an. In den Abb. 4.2 und 4.3 ist der Signalverlauf für die Substanzen  $\alpha$ -Methylstyrol und Acetophenon dargestellt. Es zeigen sich hier leicht unterschiedliche Signalmuster, wenngleich festzuhalten bleibt, dass alle Sensoren mehr oder weniger stark auf die Substanzen ansprechen. Zusätzlich zeigt sich in allen Signalverläufen ein leichter Drift des Signals. Nach einigen Untersuchungen konnte als Ursache hierfür der Sensor „TGS-813“ ausgemacht werden, an dem die Analytgase katalytisch zersetzt wurden. Ein Abschalten der Heizspannung des Sensors beseitigte den Drift umgehend. Daher wurden für weitere Tests nur die drei Sensoren der AS-MLx Baureihe verwendet.

## 4 Ergebnisse

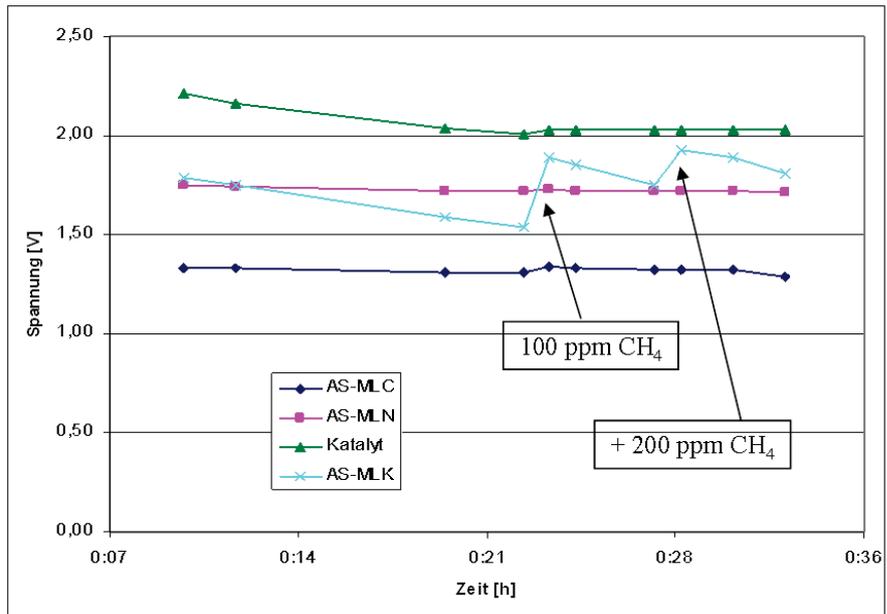


Abbildung 4.1: Reaktion auf 300 ppm Methan

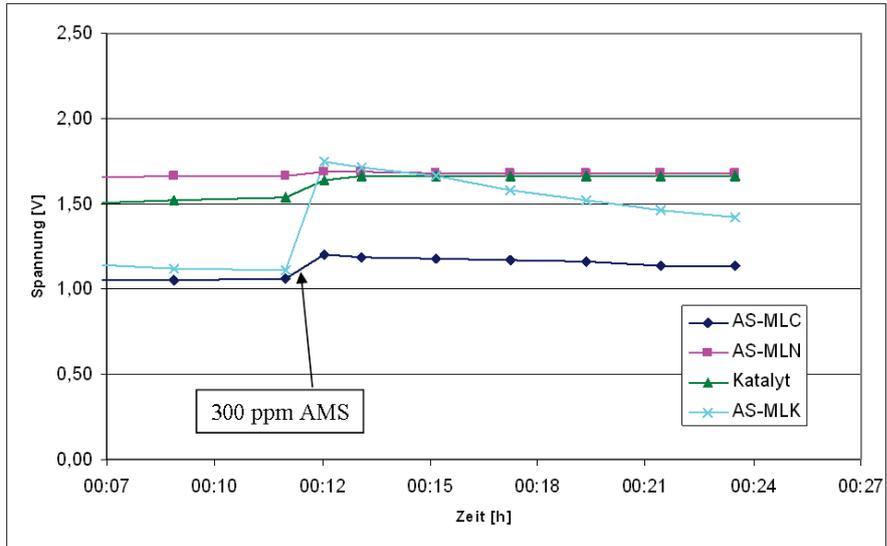


Abbildung 4.2: Reaktion auf 300 ppm  $\alpha$ -Methylstyrol

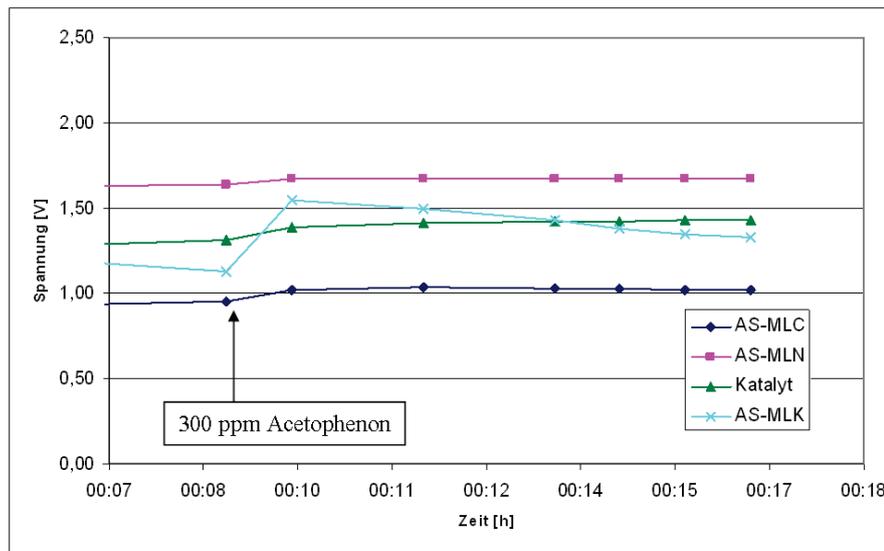


Abbildung 4.3: Reaktion auf 300 ppm Acetophenon

#### 4.1.1 Sensorvergiftung

Ein weiteres Problem der Sensorik liegt in der Empfindlichkeit der Sensoroberflächen auf bestimmte Substanzen. Im Speziellen stellt  $\alpha$ -Methylstyrol hier ein Problem dar, wie die Abbildungen 4.4 und 4.5 zeigen. Dort ist jeweils 1 % (Vol) der entsprechenden Substanz zugefügt worden. Offensichtlich sind die Sensoren unmittelbar nach der Zugabe von  $\alpha$ -Methylstyrol unempfindlich gegenüber Methan. Dies bleibt auch nach Spülung der Zelle für eine gewisse Zeit bestehen. Erst nach längerer Zeit zeigt sich eine Besserung der Empfindlichkeit, wobei diese nicht mehr die ursprünglichen Werte annimmt. Als Ausweg ist versucht worden, die Störsubstanz mittels einer Kühlfalle abzutrennen, da Methan von allen relevanten Komponenten den niedrigsten Siedepunkt besitzt (s. Tab. 4.1).

Zu diesem Zweck wurden zwei Kühlfallen konstruiert. Die erste weist eine Länge von 40 cm auf und einen Innendurchmesser von 4 mm. Gekühlt wurde mit einem

#### 4 Ergebnisse

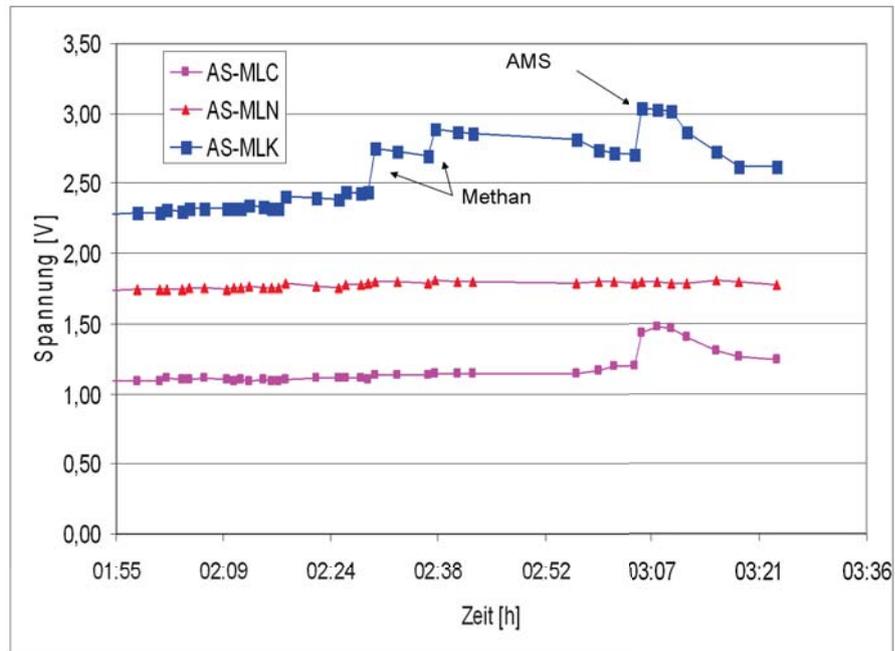


Abbildung 4.4: Reaktion auf  $\alpha$ -Methylstyrol nach Methanzugabe

Substanz	Siedepunkt [°C]
Methan	-161,52 [77]
$\alpha$ -Methylstyrol	166 [77]
Acetophenon	202 [77]

Tabelle 4.1: Siedepunkte der Hauptkomponenten

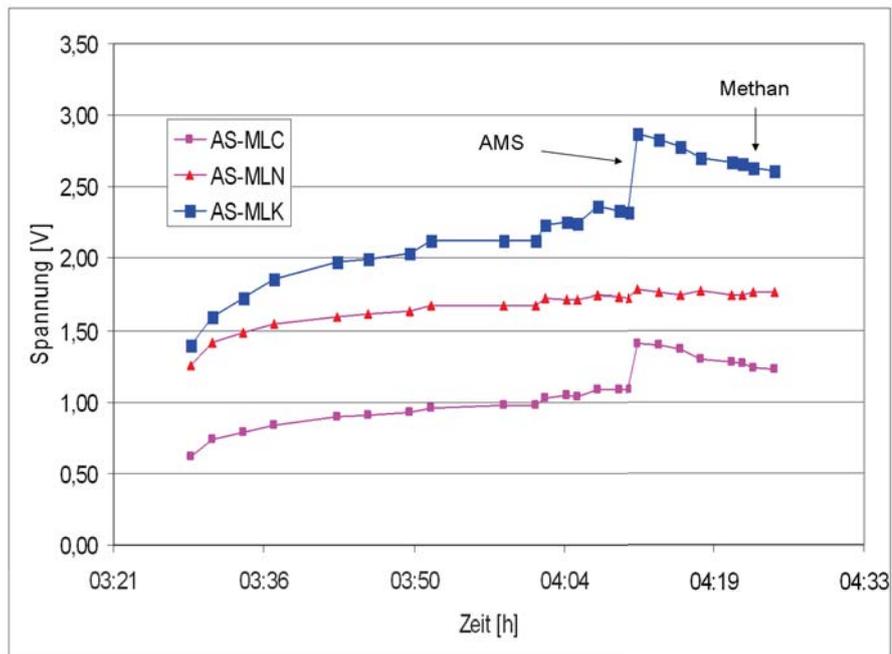


Abbildung 4.5: Reaktion auf Methan nach  $\alpha$ -Methylstyrolzugabe

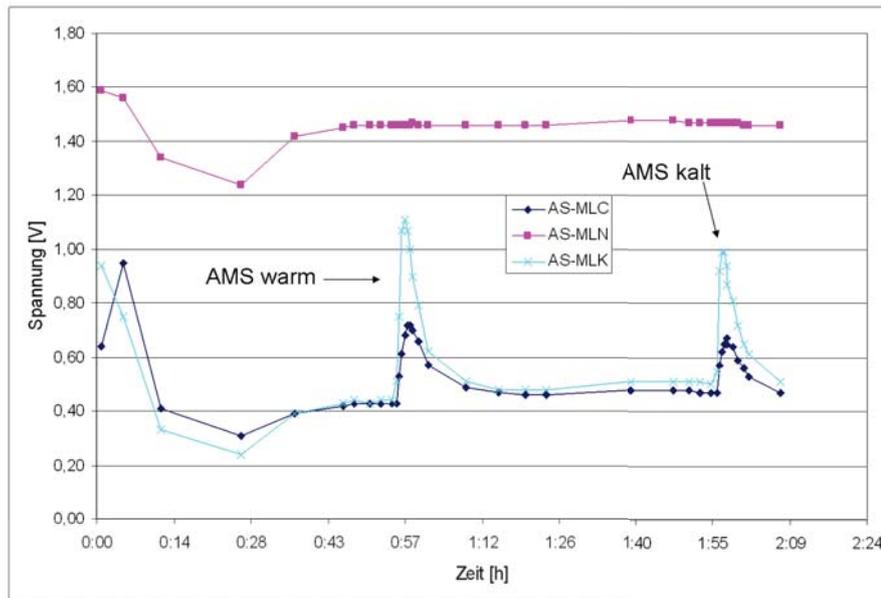
#### 4 Ergebnisse

Slush aus flüssigem Stickstoff und Isopropanol, womit eine Temperatur von  $-89$  °C erreicht werden kann [78]. Es zeigte sich, dass dies nicht ausreichte, um das  $\alpha$ -Methylstyrol zurückzuhalten. Daher ist eine weitere Kühlfalle mit 4m Länge und 4 mm Innendurchmesser verwendet worden, jedoch selbst die Kombination dieser beiden Kühlfallen konnte die Sensoren nicht vor einer Vergiftung schützen. Um abschließend zu ermitteln, ob es mit einer Kühlfalle prinzipiell möglich ist, eine Abtrennung vorzunehmen, wurde das  $\alpha$ -Methylstyrol in einem 25 ml Rollrandglas vorgelegt, welches direkt im Kühlbad abgekühlt wurde. Aus der Gasphase über dem Festkörper wurde ein wenig Gas mit einem Kolbenprober aufgenommen und in die Zuleitung zur Sensorikmesszelle injiziert. Der Trägergasstrom betrug dabei 50 ml/min. Auch in diesem Fall konnte  $\alpha$ -Methylstyrol durch die Sensoren gemessen werden. Abbildung 4.6 zeigt, wie zunächst bei 0,57 h  $\alpha$ -Methylstyrol aus der Gasphase über der Substanz bei Raumtemperatur injiziert wurde. Bei 1,57 h wurde dann  $\alpha$ -Methylstyrol aus der Gasphase über der gefrorenen Substanz entnommen und injiziert. Es ist deutlich zu erkennen, dass selbst eine Absenkung der Temperatur auf  $-89$  °C dem Dampfdruck des  $\alpha$ -Methylstyrols nicht ausreichend reduzieren kann. Daher ist eine Kühlfalle prinzipiell nicht geeignet, um die Sensorzelle vor Vergiftung zu schützen.

##### 4.1.2 Fazit

Kommerziell erhältliche Halbleitersensoren stellen eine preisgünstige Möglichkeit der Online-Gasanalytik dar. Der fehlenden Selektivität kann durch eine geeignete Signalaufbereitung begegnet werden. Systeme von Sensoren mit integrierter Signalaufbereitung stehen bereits vor dem kommerziellen Einsatz [79].

Aufgrund der Empfindlichkeit dieser Sensoren für polymerisierbare Substanzen ist

Abbildung 4.6: Kühlfallentest:  $\alpha$ -Methylstyrol

diese Analytikmethode jedoch für die vorgegebene Problemstellung ungeeignet. Die hohe Temperatur auf der Sensoroberfläche (ca. 300 °C) führt wahrscheinlich zunächst zu einer Polymerisation des  $\alpha$ -Methylstyrols und anschließend zu einer Pyrolyse. Dadurch kann sich eine fest haftende Schicht auf der Sensoroberfläche bilden, die diesen von weiteren Substanzen abschirmt. Durch langes Erhitzen wird möglicherweise diese Schicht zum Teil zersetzt, sodass wieder ein Teil der ursprünglichen Sensitivität zurückerlangt werden kann. Um eine Sensorik auf Basis von Halbleitersensoren weiterhin einzusetzen, müssten zunächst geeignete Abtrennmechanismen gefunden werden, oder Sensoren eingesetzt werden, die auf eine erhitzte Oberfläche verzichten können. Daher ist im weiteren Verlauf der Arbeiten, das Augenmerk auf die Optimierung der photoakustischen Methode gelegt worden.

## 4 Ergebnisse

Freq. Anreg. [kHz]	Signal [mV rms]	Freq. Signal [kHz]	theor. Wellenlänge [mm]
3,82	2	3,82	113
3,27	10	3,27	131
1,64	5	3,25	262
1,49	5	1,49	289
1,31	12	1,31	328

Tabelle 4.2: Messwerte an der Experimentalzelle mit akustischen Puffern

Freq. Anreg. [kHz]	Signal [mV rms]	Freq. Signal [kHz]	theor. Wellenlänge [mm]
3,94	4	3,94 (+90°)	109

Tabelle 4.3: Messwerte an der Experimentalzelle ohne akustische Puffer

## 4.2 Photoakustische Analytik

### 4.2.1 Experimentalzelle

Zu Beginn der photoakustischen Untersuchungen wurde die in Kapitel 3 beschriebene Experimentalzelle eingesetzt. Mit dieser Zelle wurden Messungen sowohl mit integrierten akustischen Puffern als auch ohne bei einer Befüllung mit 100 % (Vol) Methan durchgeführt. Die Einkopplung des Lasers erfolgte jedoch ausschließlich durch die GPX Linsen. Als Modulationsverfahren kam ausschließlich die Frequenzmodulation zum Einsatz. Die Bestimmung der Resonanzfrequenz der Zellen erfolgte durch kontinuierliche Erniedrigung der Sweepfrequenz des Lasers ab 7 kHz.

In den Tabellen 4.2 und 4.3 sind die Ergebnisse der relevanten Messungen zusammengefasst. Neben der Frequenz der Laseranregung, die mittels Triggerausgang

Mode	1	2	3	4	5
Freq [kHz], 80mm Resonator	2,56	5,12	7,68	10,2	12,8
Freq [kHz], 126mm Resonator	1,65	3,31	4,96	6,62	8,27

Tabelle 4.4: Theoretische Resonanzfrequenzen bei einer Resonatorlänge von 80mm und 126 mm

der Lasersteuerung gemessen wurde, wurde die Frequenz des Messsignals mittels FFT Analyse im Oszilloskop bestimmt. Zum Einsatz kam hier ein Oszilloskop der Fa. „Rigol“, Modell *DS1052E*. Für den Aufbau mit akustischen Puffern finden sich in Tab. 4.2 insgesamt fünf Resonanzfrequenzen, die zugehörigen Wellenlängen sind ebenfalls angegeben, und beziehen sich auf eine Schallgeschwindigkeit des Methans von 430 m/s [80]. Für einen pufferfreien Aufbau konnte nur eine Resonanzfrequenz gefunden werden (s. Tab. 4.3). Unter der Annahme einer Resonatorlänge von 80mm (s. Abb. 1.3) ergibt sich gem. Glg. 2.47 eine korrigierte Länge von 84mm. Die gemäß

$$f_{nmn_z} = \frac{c}{2} \left[ \left( \frac{\alpha_{nm}}{R_0} \right)^2 + \left( \frac{n_z}{L} \right)^2 \right]^{0,5} \quad (4.1)$$

bestimmten theoretischen longitudinalen Resonanzfrequenzen sind in Tab. 4.4 wiedergegeben.

Man erkennt hierbei deutlich, dass die Berechnung für eine Resonatorlänge von 126mm für die Moden 1 und 2 eine geringere Abweichung von den gemessenen Werten darstellt. Zu beachten ist auch, dass bei einer Anregung mit 1,64 kHz eine Resonanzfrequenz von 3,25 kHz gemessen wird. Daraus lässt sich die Grundmode des Resonators bei ca. 3,25 kHz ableiten. Höhere Frequenzen sind möglicherweise deshalb nicht messbar, weil die Signalintensität des photoakustischen Prozesses mit

#### 4 Ergebnisse

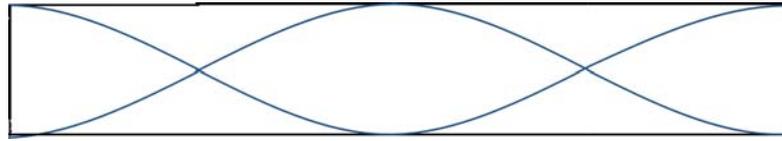


Abbildung 4.7: Schwingungsmode (Druck) im geschlossenen Resonator ( $\lambda = l$ )

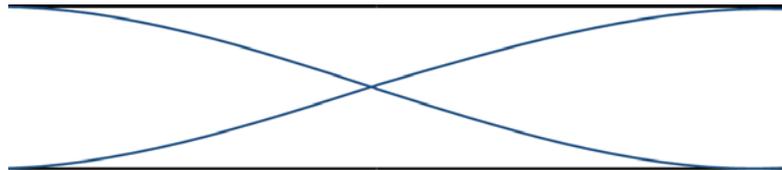


Abbildung 4.8: Schwingungsmode (Auslenkung) in einem offenen Resonator ( $\lambda = 2l$ )

zunehmender Frequenz abnimmt. Daraus folgt, dass die effektive Resonatorlänge offensichtlich die Länge des Resonators zuzüglich der Länge der Puffer ist.

In einem geschlossenen longitudinalen akustischen Resonator sind nur Resonanzfrequenzen erlaubt, deren zugehörige akustische Wellen am Ende des Resonators einen Knoten der Auslenkung, also ein Druckmaximum aufweisen. Unter der Voraussetzung eines Mikrofons in der Mitte des Resonators sind nur Frequenzen messbar, deren Resonatormoden in der Mitte ein Druckmaximum besitzen (s. Abb. 4.7). Die niedrigste messbare Resonanzfrequenz entspricht einer Wellenlänge gleich der Resonatorlänge.

In einem offenen Resonator gilt dagegen die Randbedingung eines Druckminimums an den Resonatorenenden gemeinsam mit der Bedingung eines Druckmaximums in der Mitte. Somit sind Moden wie in Abb. 4.8 möglich. Die tiefste messbare Resonanzfrequenz besitzt hier die Wellenlänge der doppelten Resonatorlänge.

Bei den gemessenen Resonanzfrequenzen zeigt sich eine Wellenlänge der niedrig-

sten registrierbaren Mode der verwendeten Experimentalzelle von 131mm. Dies entspricht fast der Länge des Resonators zuzüglich der verwendeten Puffer und damit der Abb. 4.7; die Puffer sind somit Teil des Resonators.

Die Notwendigkeit eines Puffers ergibt sich also weniger aus den Eigenfrequenzen des Resonators, sondern aus der Notwendigkeit dem geschlossenen System eine Expansionsmöglichkeit zur Verfügung zu stellen, um eine Schwingung, also hier eine periodische Volumenänderung des Gases, zu ermöglichen.

Weiterhin zeigt sich aus Tabelle 4.2 die Möglichkeit auch Frequenzen unterhalb des Grundtons anzuregen. Diese besitzen jedoch keine ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge der Grundmode, sodass es sich dabei um Kombinationsschwingungen handeln sollte. Auch ist eine Kombination mit Schwingungen des Zellgehäuses denkbar.

Die einzige gefundene Resonanzfrequenz des pufferfreien Resonators im Bereich unterhalb von 7 kHz liegt bei 3,94 kHz; dies entspricht einer Wellenlänge von 109mm. Welche Resonatormode hier angeregt wird, lässt sich nicht abschließend feststellen. Aufgrund der sehr geringen Intensität besteht die Möglichkeit, dass es sich um die erste harmonische des Resonators handelt. Diese dürfte theoretisch aufgrund des Druckminimums in der Mitte nicht messbar sein, jedoch besitzt das verwendete Mikrofon (*Sennheiser KE 4-211-2*) eine kugelförmige Richtcharakteristik [81], so dass auch Amplituden abseits der Mitte des Resonators gemessen werden können. Ein Teil der Energie der akustischen Welle könnte zudem in das Zellgehäuse gekoppelt werden und so auf das Mikrofon übertragen werden.

Denkbar wäre zwar eine Positionierung des Mikrofons am Ende der Zelle in der optischen Achse. Eine solche Positionierung führt jedoch zu einer direkten Bestrahlung durch die Lichtquelle, was im Falle eines Lasers zu unerwünschten Tempera-

turerhöhungen im Detektionssystem und somit zu Messfehlern führen kann.

### 4.2.2 Messzelle

Aus den Ergebnissen des vorangegangenen Abschnitts zeigt sich, dass die Verwendung einer Messzelle vorteilhaft ist, die mit akustischen Puffern ausgestattet ist. Zwar wird durch die eingesetzte Frequenzmodulation des Lasers ein nur sehr geringes Fenstersignal erzeugt, dennoch wird die Signalintensität durch die Verwendung von Puffern erhöht.

Die für die Messzelle berechneten Resonanzfrequenzen bei der Verwendung von Argon als Puffergas ergeben sich gem. den Glg. 2.46 und 2.47 zu:

Mode	1	2	3	4	5
Freq [Hz], 900mm Resonator	164	328	493	657	822

Gefunden wurde eine Resonanzfrequenz von 321 Hz. Daraus folgt wiederum, dass eine Mode messbar ist, deren Wellenlänge der Länge des Resonators entspricht. Somit wurde wie im Falle der oben beschriebenen Experimentalzelle eine Mode angeregt, die ihre Druckmaxima an den jeweiligen Resonatorenenden und in der Resonatormitte aufweist (Abb. 4.7). Im Gegensatz zur Experimentalzelle dehnt sich die Wellenlänge nicht in die Puffer aus. Dies wird möglicherweise durch das größere Verhältnis der Durchmesser von Messzelle und Puffer hervorgerufen.

### 4.2.3 Kalibration der Messzelle

Zunächst wurde eine Kalibration der Messzelle mittels verschiedener Methan/Argon-Mischungen durchgeführt. Es zeigte sich während der Messung eine leichte Veränderung der Laserleistung über die Zeit. Dadurch hervorgerufen, war der Zusammenhang zwischen Methankonzentration und PAS-Signal nicht linear. Erst durch

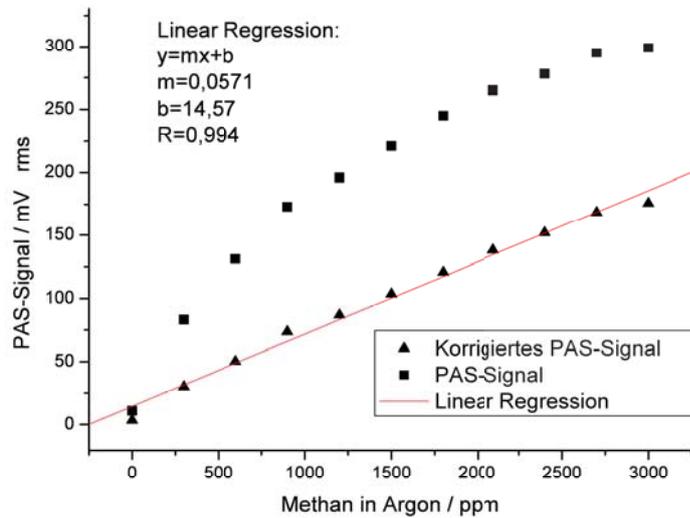


Abbildung 4.9: Kalibration der Messzelle

Methankonzentration [ppm]	10	1	0,5	0
PAS-Signal [mV]	$12 \pm 2$	$1,4 \pm 2$	$0,6 \pm 2$	$0,4 \pm 2$

Tabelle 4.5: Bestimmung der Nachweisgrenze des Systems

Normierung auf die gemessene Laserleistung konnte ein linearer Zusammenhang gefunden werden (s. Abb. 4.9). Das PAS-Signal wurde bei dieser Messung mit dem Oszilloskop bestimmt.

Aufgrund der so bestätigten Linearität der Messanordnung konnte die Nachweisgrenze bestimmt werden. Hierzu wurde das am Mikrofonverstärker abgenommene Signal einem Lock-In-Verstärker zugeführt und vier Methankonzentrationen gemessen. Dabei konnte eine Nachweisgrenze von 500ppb Methan in Argon gezeigt werden (s. Tab. 4.5).

#### 4 Ergebnisse

Messungen in diesem Konzentrationsbereich sind allein mit dem Oszilloskop nicht mehr möglich, da die Amplitude des Signals derart gering ist, dass sie in der Größenordnung des Rauschens liegt. Lediglich ein Lock-In-Verstärker kann hier den Signalteil herausfiltern, der in Phase mit der Frequenzmodulation des Lasers liegt. Die gezeigte niedrige Nachweisgrenze war darüber hinaus nicht mit einer reinen Amplitudenmodulation des Lasers zu erreichen, weil in diesen Fällen das entstehende Störsignal an den optischen Fenstern der Messzelle trotz der verwendeten Puffer nicht zu vernachlässigen war. Auch ist bei Konzentrationen im niedrigen ppm-Bereich ausschließlich eine Messung im akustischen Resonanzbetrieb möglich. Eine Abweichung der Resonanzfrequenz während der Messung entsteht durch unterschiedliche Methankonzentrationen aufgrund der sich ändernden Schallgeschwindigkeit. Die Schallgeschwindigkeit eines Gases ergibt sich zu

$$c = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}} \quad (4.2)$$

mit der allgemeinen Gaskonstanten  $R$ , der Temperatur  $T$ , und der molaren Masse  $M$ . Mit  $\gamma$  wird der Adiabatenkoeffizient  $C_p/C_v$  bezeichnet [46]. Für den Fall eines Gasgemisches werden die Größen durch entsprechende molar gewichtete Summen ersetzt. Mit der Beziehung  $C_v = C_p - R$  ergibt sich [82]:

$$c_{mix} = \sqrt{\frac{RT \frac{\sum_{i=1}^n x_i C_{pi}}{i=1}}{\sum_{i=1}^n x_i M_i \sum_{i=1}^n x_i (C_{pi} - R)}} \quad (4.3)$$

Hieraus wird ersichtlich, dass eine Änderung der Konzentration des Methans im Bereich einiger millionstel Anteile auf den Radikand nur linearen Einfluss hat. Somit wird die Schallgeschwindigkeit auch nur im Bereich einiger millionstel Teile

verändert. Daher ist eine Nachführung der Anregungsfrequenz während der Messung nicht erforderlich.

### 4.2.4 Querempfindlichkeiten

Um die Querempfindlichkeiten zu bestimmen, wurde der Ausgang des Lock-In-Verstärkers an den AD-Wandler *Labjack U12* angeschlossen und der Signalverlauf bei unterschiedlicher Zellenbefüllung über 180 Sekunden elektronisch protokolliert. Hierbei wurden neben Methan und Luft die Hauptbegleitsubstanzen des Entgasungsprozesses Acetophenon und  $\alpha$ -Methylstyrol verwendet. In Abb. 4.10 ist zu erkennen, dass die Begleitsubstanzen Acetophenon und  $\alpha$ -Methylstyrol allein keinen Beitrag zum Photoakustiksignal beisteuern. Als Referenz wurde hier synthetische Luft verwendet, die einen ähnlichen Signalverlauf hervorruft. Methan führt zu einem deutlich erhöhten Signalpegel. Die Verwendung einer Mischung aus 2ppm Methan und 1000ppm Acetophenon führt jedoch zu einem leicht verringerten Signal. Ursache kann ein Quenching sein, also ein Energieübertrag von angeregten Methanmolekülen auf das Acetophenon. Dieser dann angerengte Zustand des Acetophenons kann langlebig sein, sodass dessen Relaxation nicht mehr zum Photoakustiksignal beitragen kann (s. nächster Abschnitt). Auch ist zu erkennen, dass in der Umgebungsluft ein geringer Anteil Methan enthalten ist. Dieser liegt deutlich unter dem globalen Mittel von aktuell ca. 1,8ppm. Grund hierfür können jahreszeitliche und auch lokale Schwankungen sein. Zusammengefasst sind die Ergebnisse der Untersuchung der Querempfindlichkeiten in Tabelle 4.6 dargestellt.

#### 4 Ergebnisse

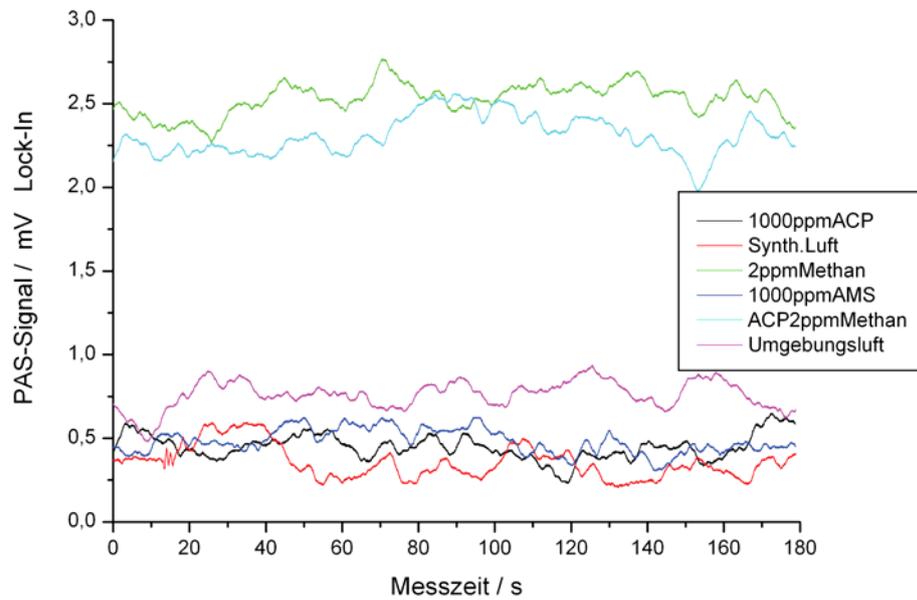


Abbildung 4.10: Querempfindlichkeiten der Photoakustik - Gemessen wurden die Einzelsubstanzen Acetophenon (1.000 ppm), synth. Luft, Methan (2ppm),  $\alpha$ -Methylstyrol (1.000 ppm), eine Mischung aus Acetophenon (1.000 ppm) und Methan (2ppm) sowie Umgebungsluft.

Analytzzusammensetzung	Mittelwert PAS-Signal [mV]	Standardabweichung
Synth. Luft	0,36	0,098
1000ppm Acetophenon	0,45	0,075
1000ppm $\alpha$ -Methylstyrol	0,48	0,072
2ppm Methan	2,53	0,093
2ppm Methan / 1000ppm Acetophenon	2,31	0,118
Umgebungsluft	0,76	0,084

Tabelle 4.6: Querempfindlichkeiten,  $n = 17884$  über 180 Sekunden

### 4.2.5 Quenchversuche

Die Versuche zum Quenching durch Sauerstoff wurden in Argon/Sauerstoff-Atmosphäre durchgeführt. Dadurch konnte gewährleistet werden, dass lediglich das System Methan/Sauerstoff untersucht wird, während Argon keine Energie in Form von Schwingungen oder nennenswerten Rotationen speichern kann und somit nur translatorischen Beitrag leistet. Weiterhin wurden die Versuche nicht bei der akustischen Resonanz der Zelle durchgeführt, sondern bei einer leicht verschobenen Messfrequenz bei 328 Hz. Dadurch wird verhindert, dass Änderungen der Schallgeschwindigkeit des Systems allein zu einer Veränderung der gemessenen Signalintensität führen. Dennoch ist die Frequenz in der Größenordnung der Resonanz belassen worden, da die Effektivität des photoakustischen Prozesses mit zunehmender Frequenz abnimmt.

Abb. 4.11 zeigt den Verlauf des Photoakustiksignals abhängig vom Sauerstoffge-

#### 4 Ergebnisse

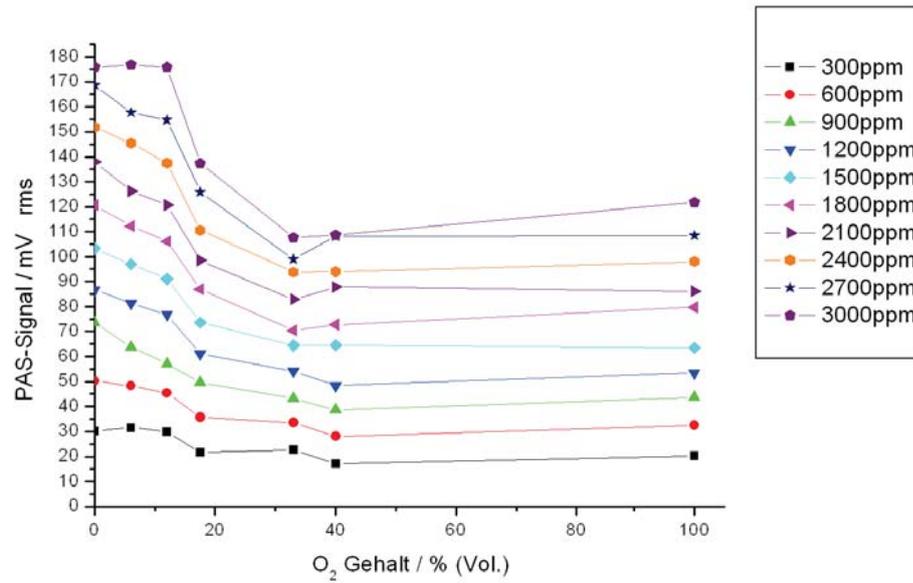


Abbildung 4.11: Photoakustik-Quenching durch Sauerstoff - Dargestellt ist die Abhängigkeit des photoakustischen Signals von der Sauerstoffkonzentration im Analyten bei unterschiedlichen Methankonzentrationen.

halt in der Zelle. Bei hohen Sauerstoffkonzentrationen ( $\geq 40\%$  Vol.) zeigt sich keine differentielle Änderung des Signals mehr. Daraus lässt sich schließen, dass es nicht möglich ist, mittels Sauerstoff das Photoakustiksignal komplett zu unterdrücken. Trotz eines im Vergleich zum Methan nahezu unbeschränkten Angebotes von Sauerstoff kommt es nicht zu einer völligen Unterdrückung des Signals. Dies deutet auf eine Gleichgewichtsreaktion zwischen unterschiedlichen Methan- und Sauerstoffspezies hin. Weiterhin ist die Signalverminderung im Bereich niedriger Methankonzentrationen relativ zum nicht verminderten Signal größer. Um dies zu verdeutlichen, wurde die gemessene Signalintensität in Bezug auf den Methangehalt bei einer Sauerstoffkonzentration von 100% (Vol.) in Abb. 4.12 dargestellt. Bei einer linearen Abhängigkeit der Signalintensität vom Methangehalt sollte sich eine Parallele zur Abszissenachse einstellen. Im vorliegenden Falle ist bei geringen Methankonzentrationen jedoch eine im Verhältnis höhere Signalintensität zu messen. Offenbar ist die Quencheffektivität also von der Analytgaskonzentration abhängig.

Zum Verständnis des Quenching ist es notwendig, die zugrundeliegende Kinetik näher zu betrachten. Ziel ist die Simulation der Vorgänge mithilfe der zugehörigen Geschwindigkeitsgleichungen. Aus diesen wird die Erzeugung von translatorischen Zuständen berechnet, die als Maß für die Effektivität des photoakustischen Prozesses betrachtet werden.

### 4.2.6 Kinetische Simulation des Quenching

In der Literatur werden verschieden Modelle der Wechselwirkung von Methan und Sauerstoff beschrieben. Avramides et al. [83] postulieren ein 4-Niveau-System, welches im Folgenden zur Betrachtung der kinetischen Vorgänge herangezogen wird.

#### 4 Ergebnisse

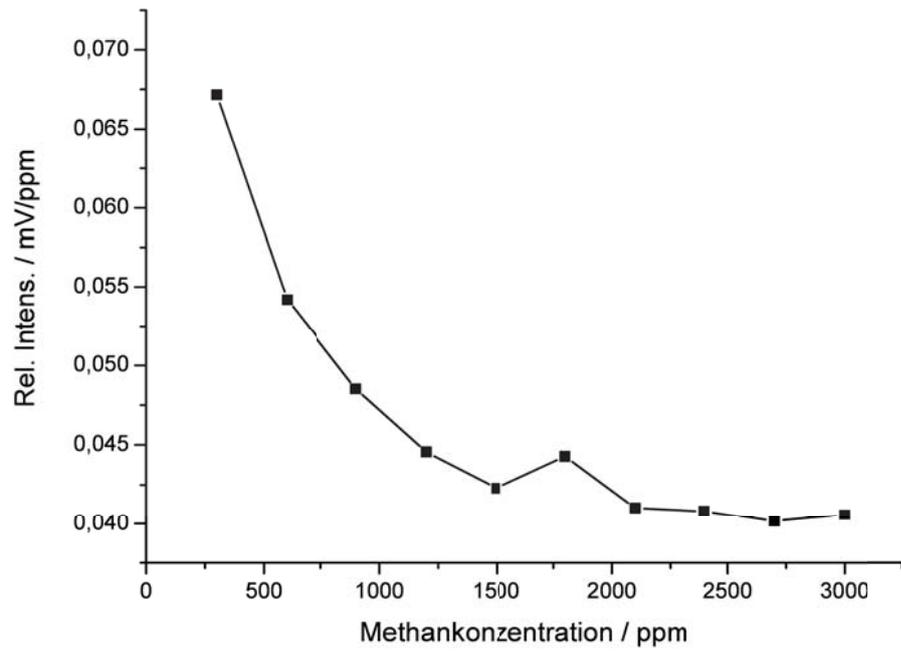
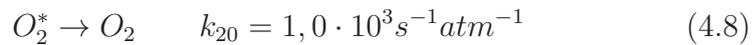
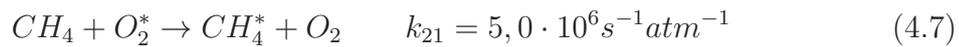
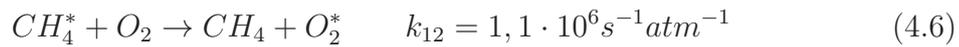
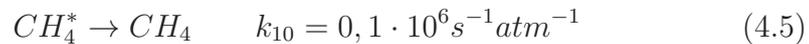


Abbildung 4.12: Abhängigkeit der relativen Signalintensität von der Methankonzentration bei einem Sauerstoffgehalt von 100%

Demnach sind folgende Reaktionen an den Vorgängen beteiligt. Eine Anregung in den ersten Schwingungszustand sei hier mit „\*“ gekennzeichnet, eine Anregung in die erste Oberschwingung mit „\*\*“:



Das der Simulation zugrunde liegende Modell sei zweigeteilt. Der erste Teil beschreibt die Anregung des Analyten durch den Laser. Die daraus resultierenden Konzentrationen der Spezies ergeben die Anfangskonzentrationen für den zweiten Teil, der die Relaxation der Spezies in translatorische Zustände beschreibt, während der Laser vom Analyten nicht mehr absorbiert wird. Beide Teile folgen also zeitlich aufeinander. Zur Beschreibung beider Teile sind zwei Systeme gekoppelter Differentialgleichungen verwendet worden. Für das erste, das die Laseranregung beschreibende System, gilt:

#### 4 Ergebnisse

$$\frac{d[CH_4^{**}]}{dt} = 0,1 \cdot c_0 \quad (4.9)$$

$$\frac{d[CH_4^*]}{dt} = k_{31}[CH_4^{**}] - k_{10}[CH_4^*] - k_{12}[CH_4^*] + k_{21}(c_0 - [CH_4^*])[O_2^*] \quad (4.10)$$

$$\frac{d[O_2^*]}{dt} = -k_{21}[O_2^*](c_0 - [CH_4^*]) + k_{12}[CH_4^*] - k_{20}[CH_4^*] \quad (4.11)$$

$$\frac{d[O_2^{trans}]}{dt} = k_{20}[O_2^*] \quad (4.12)$$

$$\frac{d[CH_4^{trans}]}{dt} = k_{10}[CH_4^*] \quad (4.13)$$

Glg. 4.9 trägt der Tatsache Rechnung, dass während der Dauer der Laseranregung stets angeregte Methanmoleküle nachgeliefert werden. Die weiteren Gleichungen des Systems ergeben sich direkt aus den o.g. Reaktionsgleichungen. Das zweite System, welches die Relaxation der Spezies beschreibt, sei gegeben durch:

$$\frac{d[CH_4^*]}{dt} = k_{21}(c_0 - [CH_4^*])[O_2^*] - k_{12}[CH_4^*] - k_{10}[CH_4^*] \quad (4.14)$$

$$\frac{d[O_2^*]}{dt} = -k_{21}(c_0 - [CH_4^*])[O_2^*] + k_{12}[CH_4^*] - k_{20}[CH_4^*] \quad (4.15)$$

$$\frac{d[O_2^{trans}]}{dt} = k_{20}[O_2^*] \quad (4.16)$$

$$\frac{d[CH_4^{trans}]}{dt} = k_{10}[CH_4^*] \quad (4.17)$$

Da nun keine Strahlung mehr einwirkt, werden diese Gleichungen direkt aus den o.g. Reaktionsgleichungen abgeleitet. Beide Gleichungssysteme wurden numerisch unter Verwendung des Runge-Kutta-Verfahrens vierter Ordnung gelöst. Als Anfangsbedingungen für das erste System wurden die Methan-Konzentrationen gewählt, die den in Abb. 4.11 gezeigten Messungen zugrunde liegen. Die Sauerstoffkonzentration betrug 100% (Vol.), die Anteile an translatorischen oder schwingungsangeregten Zuständen Null. Abb. 4.13 zeigt beispielhaft den zeitlichen Ver-

lauf der Konzentrationen bei einem Methangehalt von 3000ppm während der Anregung durch den Laser. Es zeigt sich eine starke Zunahme der angeregten Sauerstoffmoleküle, da die Abnahme durch Relaxation, durch die noch andauernde Anregung und somit ständige Nachlieferung an angeregten Methanmolekülen kompensiert wird.

Als Randbedingungen gilt für das erste System, dass die Startkonzentrationen der durch die Gleichungen beschriebenen Spezies Null sind. Es liegen also weder schwingungsangeregtes Methan, Sauerstoff, noch translatorische Spezies vor. Die Existenz von translatorischen Spezies kann zwar durch die Boltzmann-Statistik beschrieben werden, jedoch ist für das photoakustische Signal nur die Änderung dieser Spezies relevant. Weiterhin wird der Gehalt an Sauerstoff und Stickstoff im System als sehr groß und damit quasistationär angesehen. Der erste Prozess wird in einem Zeitfenster von 0 bis  $2 \cdot 10^{-4}$  Sekunden berechnet, während der zweite Prozess zwischen 0 und 0,0015 Sekunden berechnet wird, mit einem Offset von  $0,2ms$  aus dem ersten Prozess.

In Abb. 4.14 ist die nach der Laseranregung stattfindende Relaxation gezeigt. Die Anfangsbedingungen hier sind die Endbedingungen aus dem vorangegangenen Prozess nach einer Zeit von  $1,5ms$ . Die Konzentrationen der schwingungsangeregten Methan- und Sauerstoffmoleküle nimmt zu Gunsten der translatorischen Zustände ab. Diese Zeit entspricht ungefähr der halben Periodendauer der akustischen Anregungsfrequenz, sodass Effekte nach dieser Zeit nicht zum photoakustischen Signal beitragen.

Um aus den berechneten Konzentrationen auf die Intensität eines Photoakustiksignals schließen zu können, ist zu beachten, dass Mikrofone nur auf Druckänderungen reagieren. Somit ist nicht die absolute Konzentration der translatorischen Spezies

#### 4 Ergebnisse

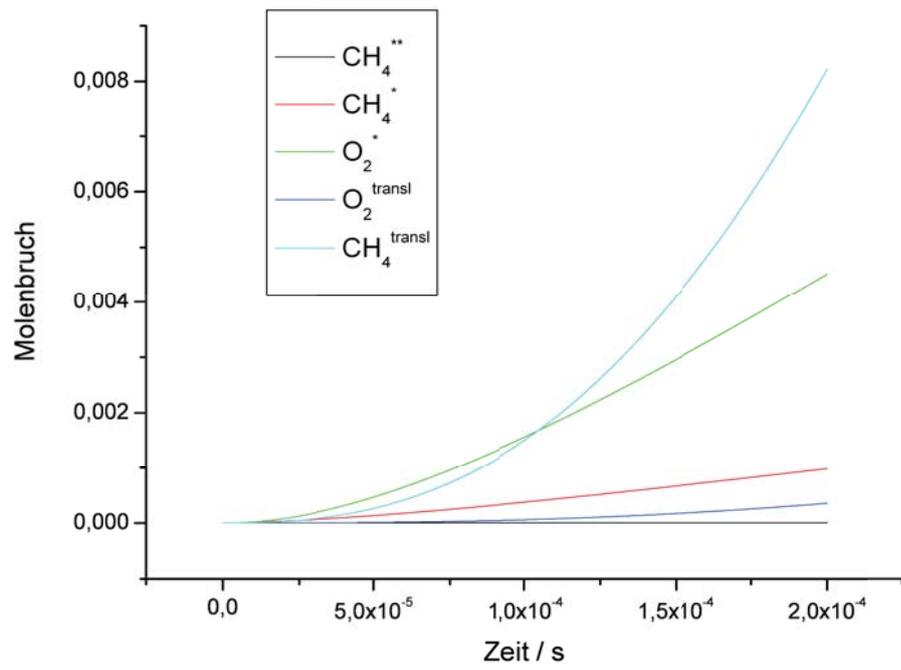


Abbildung 4.13: Zeitliche Molenbruchveränderung bei 300ppm Methangehalt - Erster Prozess

## 4.2 Photoakustische Analytik

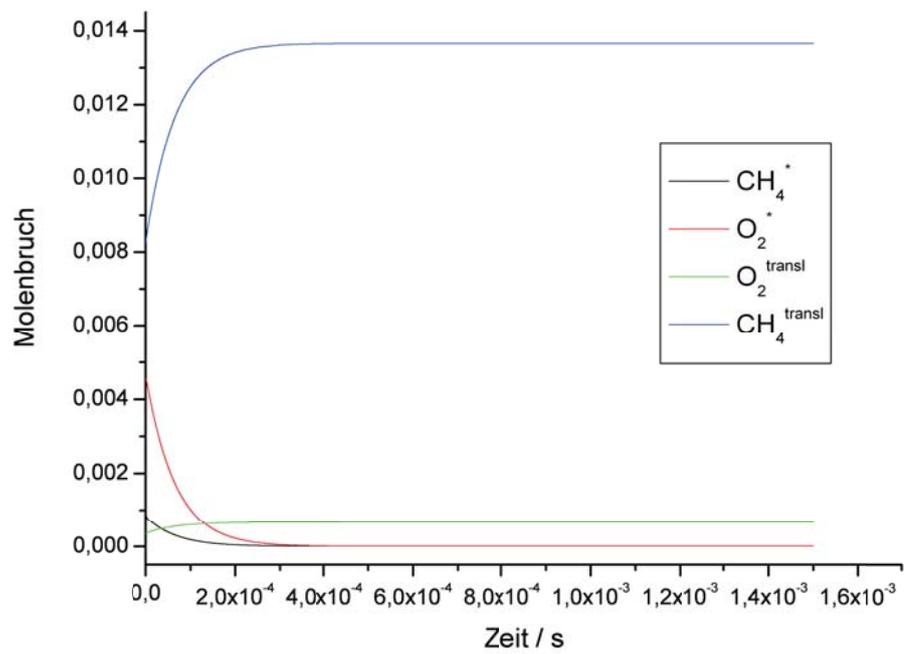


Abbildung 4.14: Zeitliche Molenbruchveränderung bei 300ppm Methangehalt -  
Zweiter Prozess

#### 4 Ergebnisse

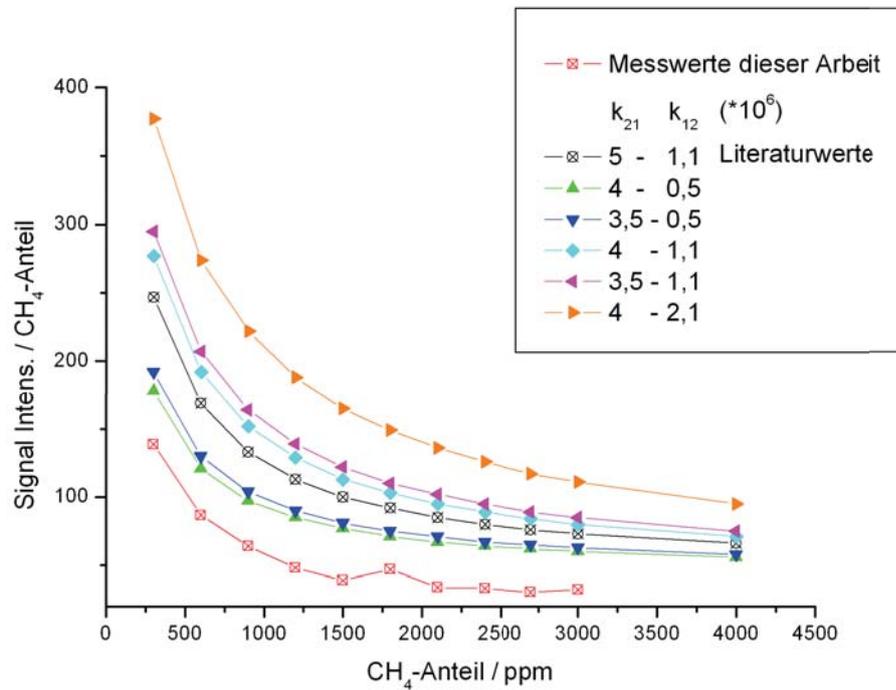


Abbildung 4.15: Simulation: Abhängigkeit der relativen Konzentration translationaler Spezies von der Methankonzentration

relevant, sondern deren Änderung mit der Zeit. Daher wurden zur Abschätzung der Signalintensität die Differenzen aus Anfangs und Endkonzentration des zweiten Prozesses für die translatorischen Spezies addiert.

In Abb. 4.15 ist zum einen die aus der zeitlichen Veränderung der Konzentration der translatorischen Spezies abgeschätzte Photoakustikintensität relativ zum Methangehalt dargestellt (analog Abb. 4.12). Hierfür wurden neben den Literaturwerten für die Geschwindigkeitskonstanten  $k_{12}$  und  $k_{21}$  auch leicht abgeänderte Werte für die Simulation verwendet. Die Literaturwerte führten zu Intensitätsverläufen,

die die Sättigung des Quencheffekts ab ca. 2000ppm und darüber nicht befriedigend darstellten. Mit den Werten  $k_{12} = 0,5 \cdot 10^6 s^{-1} atm^{-1}$  und  $k_{21} = 4,0 \cdot 10^6 s^{-1} atm^{-1}$  konnte dies besser dargestellt werden. Die Abweichung von den Geschwindigkeitskonstanten aus der Literatur kann darin begründet liegen, dass Avramides et al. bei 40 - 80 mbar arbeiteten [83], wohingegen in dieser Arbeit bei Umgebungsdruck gemessen wurde, wie es auch den Einsatzbedingungen in einer industriellen Produktion entspricht.

### Vereinfachtes Quenchmodell

Da die Gleichung 4.9 nur die Reaktion von  $CH_4^{**}$  zu  $CH_4^*$  beschreibt, berücksichtigt die zugehörige Differentialgleichung 4.14 den Prozess der Laseranregung nur durch eine Konstante. Aufgrund dessen wurde in einer weiteren Simulation dieser Tatsache Rechnung getragen und die Konzentration von  $CH_4^{**}$  im ersten Prozess konstant gehalten. Daraus ergibt sich für die Gleichung 4.9:

$$\frac{d[CH_4^{**}]}{dt} = 0 \quad (4.18)$$

Die Simulation ist wie im vorhergehenden Teil zweigeteilt, jedoch wird im ersten Prozess angenommen, dass die Spezies  $CH_4^{**}$  ohne Zeitverzug entsteht und deren Abnahme durch die weiteren Reaktionen aufgrund die Laseranregung kompensiert wird. Somit ist die Anfangsbedingung  $c_{CH_4^{**}} = 0$  nicht mehr gegeben, vielmehr wurde  $c_{CH_4^{**}} = 6 \cdot 10^{-6}$  angenommen. Dieser Wert ist vergleichbar mit dem Ergebnis für die  $CH_4^{**}$ -Konzentration aus der ersten Simulation für das Ende des ersten Prozesses mit  $c_{CH_4^{**}} = 6 \cdot 10^{-6}$  bei 3000 ppm Methangehalt bzw.  $c_{CH_4^{**}} = 6 \cdot 10^{-7}$  bei 300 ppm Methangehalt. Der zweite Prozess der Dunkelreaktion wurde wie in der ersten Simulation berechnet.

## 4 Ergebnisse

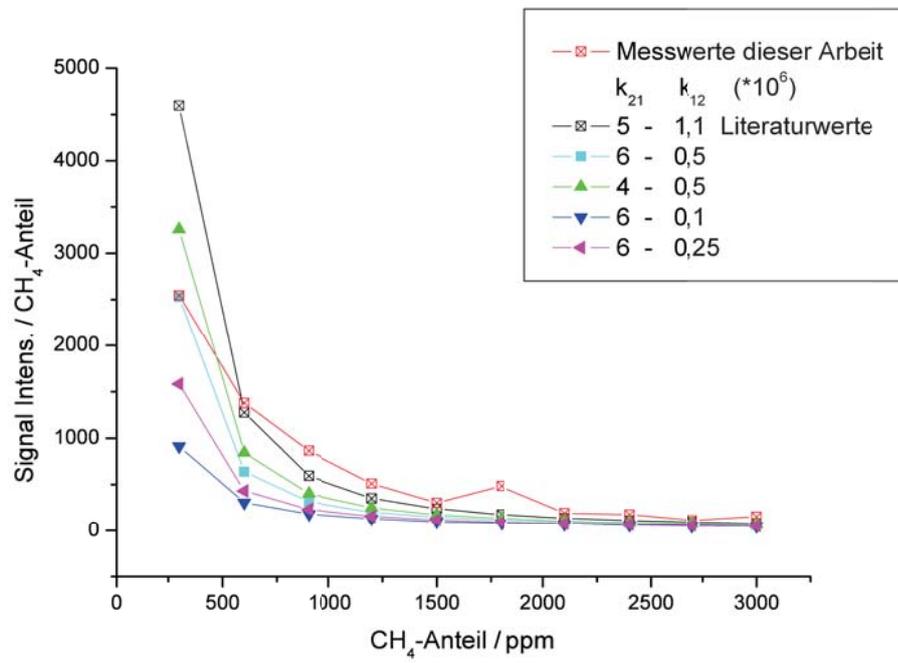


Abbildung 4.16: Simulation: Abhängigkeit der relativen Konzentration translationaler Spezies von der Methankonzentration

Die daraus resultierenden photoakustischen Signalstärken sind in Abb. 4.16 dargestellt. Man erkennt hier eine gute Übereinstimmung der Simulation mit dem Sättigungseffekt bei höheren Methankonzentrationen ab ca. 900 ppm Methan-gehalt. Allerdings werden im Bereich der niedrigen Methankonzentrationen die Messwerte nur sehr schlecht durch die Simulation angenähert. Eine Variation der beiden Geschwindigkeitskonstanten  $k_{12}$  und  $k_{21}$  konnte hier auch keine bessere Annäherung erreichen. Außerdem tritt hier gegenüber der ursprünglichen Simulation zusätzlich ein Skalierungsfaktor von 10 auf. Aus diesen Ergebnissen kann die Folgerung abgeleitet werden, dass die Kinetik der Laseranregung für den Gesamtprozess nicht unerheblich ist. Offenbar steigt während der Laseranregung die Konzentration an  $CH_4^{**}$  an und ist nicht als konstant im untersuchten Zeitrahmen anzusehen. Demzufolge kann eine zeitlich abweichende Laseranregung, beispielsweise durch Amplitudenmodulation, den Effekt des Quenchen beeinflussen und muss bei entsprechenden abweichenden Anlagen ggf. anderweitig simuliert werden. Weiterhin ist der Quencheffekt insbesondere bei kleineren Konzentrationen nicht linear, sodass eine exakte Simulation in diesem Bereich wesentlich relevanter ist.

## 4.3 Ausgasversuche

Von der Firma nkt Cables sind zwei Kabelmuster zur Verfügung gestellt worden, welche hier als „Probe1“ und „Probe2“ bezeichnet werden. Die Probe2 war im Werk bereits getempert worden, Probe1 dagegen nicht. Vor Beginn der Messungen ist die Messzelle kalibriert worden, um Einflüsse, die aus Alterungen des Lasers oder Temperaturschwankungen rühren, auszuschließen. Die Kalibration führte zu

#### 4 Ergebnisse

Probe	Konz. max. [ppm]	bei [min]	Einwaage [g]	Vol. Methan pro kg Isolierung [ml/kg]
1	16,1	298	65	0,143
2	9,5	294	62	0,091

Tabelle 4.7: Entgasung von Kabelproben

folgender Kalibrationsgleichung:

$$c[ppm] = 7,385 \cdot U[mV] - 6,051 \quad (4.19)$$

$$R = 0,9977 \quad (4.20)$$

Mit der Konzentration  $c$  in ppm und der Signalspannung  $U$  in mV. Der Korrelationskoeffizient beträgt 99,77 %. Die Entgasung wurde über einen Zeitraum von 5:12 Stunden bzw. 5:34 Stunden vorgenommen. Die Ergebnisse zeigen die Abb. 4.17 und 4.18. Es wird deutlich, dass Probe1 ungefähr bei einer Messzeit von 2:30 h einen sprunghaften Anstieg der Methankonzentration hervorruft, der sein Maximum bei 16,5 ppm findet. Probe2 hingegen zeigt über die Zeit einen gleichmäßigeren Anstieg, der bei 9,5 ppm endet. Es zeigt sich, dass trotz der vorangegangenen Entgasung noch Methan in der Probe vorhanden war. Es wird aber auch deutlich, dass die Entgasung von Probe2 nach der Behandlung im Messaufbau ausreichend entgast ist, da es zu keinem weiteren Anstieg des Methangehaltes in den letzten 60 Minuten der Messung kommt. Probe1 hingegen zeigt einen weiteren Anstieg. Tabelle 4.7 fasst die Ergebnisse noch einmal zusammen.

Im Werk werden die Kabeltrommeln in der Regel über mehrere Tage getempert, so dass von Probe1 im Rahmen dieser Versuche auch keine vollständige Entgasung zu erwarten war. Die Entgasung der Kabel im Werk kann nach diesen Messungen als

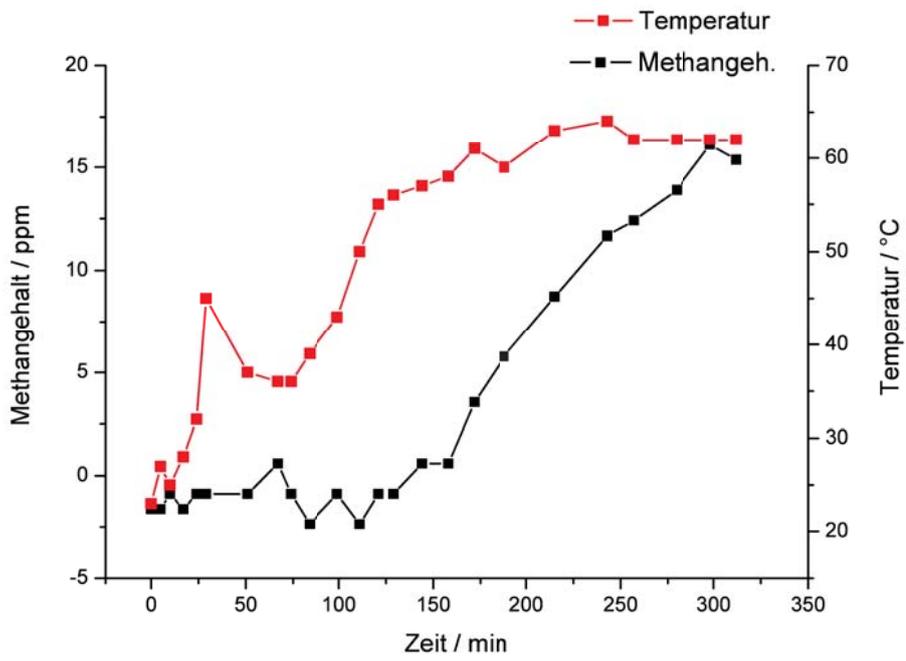


Abbildung 4.17: Ausgasverhalten einer noch nicht getemperten Probe Isolationsmaterials

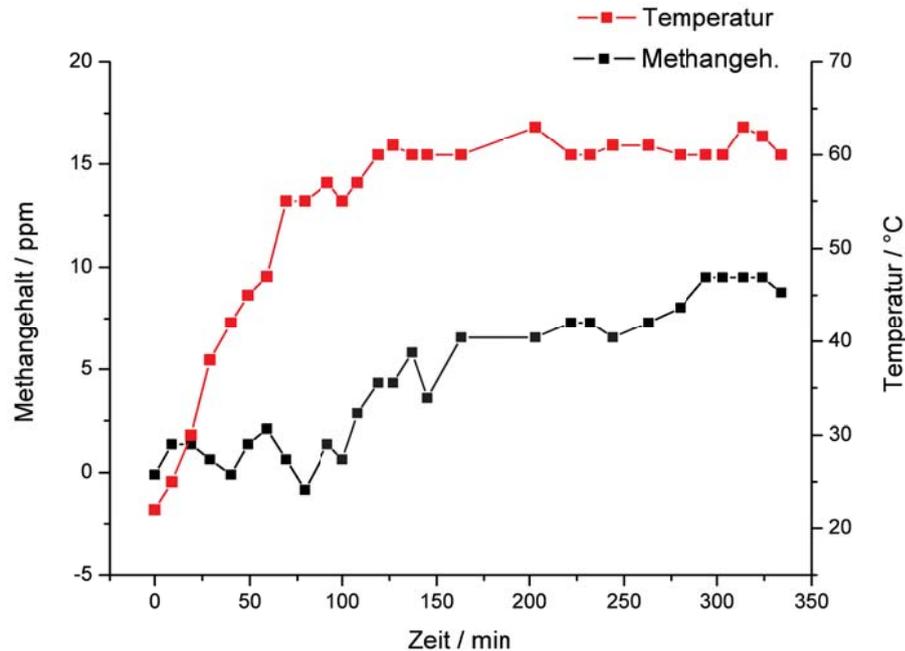


Abbildung 4.18: Ausgasverhalten einer bereits getemperten Isolationsprobe

sehr weit fortgeschritten bezeichnet werden, wenngleich eine Restmenge Methan noch aus den Proben ausdiffundieren kann.

### 4.3.1 Inhomogenitäten in der Isolierung

Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass in der Kabelisolierung Inhomogenitäten existieren. Diese wurden mittels ramanmikroskopischer und elektronenmikroskopischer Methoden untersucht. In Abb. 4.19 ist eine lichtmikroskopische Aufnahme einer solchen Stelle dargestellt.

Um den Verdacht zu untermauern, an einer solchen Stelle könne ein höherer Vernetzungsgrad vorherrschen, ist zudem Polyethylen im Labor selbst vernetzt wor-



Abbildung 4.19: Inhomogenität in einer Isolationsprobe, 1250x

den. Dazu wurde das von der Fa. nkt Cables bezogene Polyethylen-Rohgranulat, welches bereits vom Lieferanten mit Vernetzer versetzt ist, über mehrere Stunden auf 60°C erhitzt. Dieser Vernetzungsvorgang dauert erheblich länger, als während der Produktion der Kabel. Ein höherer Vernetzungsgrad ist also zu erwarten.

Dieses selbst hergestellte Material wurde dann neben einer Isolationsprobe raman-spektroskopisch untersucht. In den Spektren der Abb. 4.20 sind die charakteristischen Linien des Polyethylens im Bereich von  $1000\text{ cm}^{-1}$  bis  $1400\text{ cm}^{-1}$  zu sehen. Weiterhin zeigt das Spektrum der Inhomogenität sowie das des selbstvernetzten Materials einen erheblich höheren Untergrund.

Um den Verdacht einer erhöhten Vernetzung oder gar von Vernetzerrückständen in dem Bereich zu stärken, wurden EDX-Aufnahmen der betroffenen Stellen angefertigt. Dazu kam das Mikroskop *TM3000* von Hitachi in Kombination mit dem EDX Detektor *Quantax70* der Fa. Bruker zum Einsatz.

Im Elektronenmikroskop stellt sich eine solche Inhomogenität wie in Abb. 4.21 dar.

#### 4 Ergebnisse

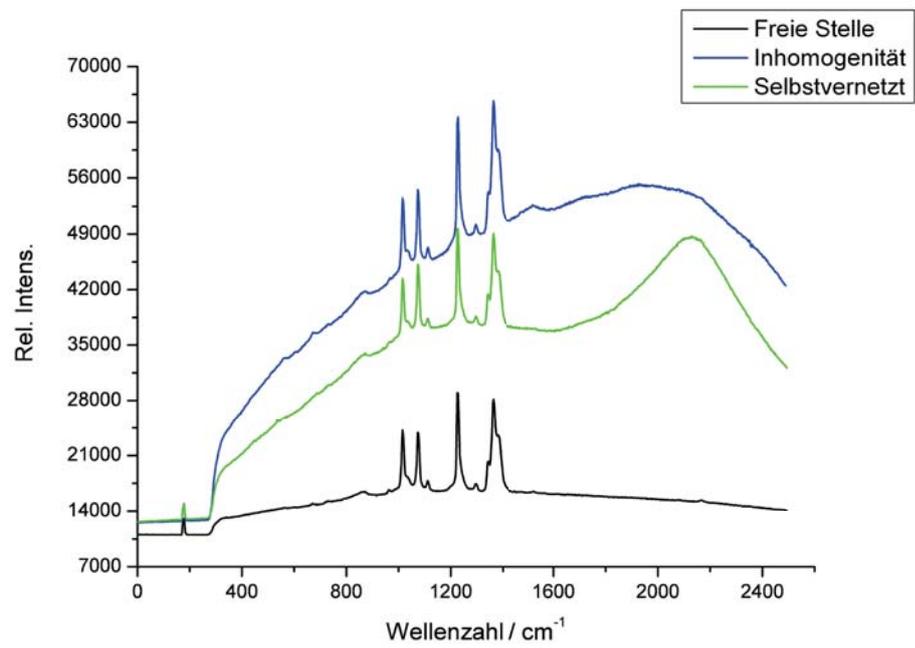


Abbildung 4.20: Ramanspektren an einer Inhomogenität, einer freien Stelle der Isolierung und von selbstvernetztem Polyethylen



Abbildung 4.21: Elektronenmikroskopische Aufnahme einer Inhomogenität, 15kV

Mittels EDX-Mapping konnte gezeigt werden, dass diese Stelle einen hohen Anteil an Sauerstoffatomen enthält. Da diese jedoch nicht im Polyethylen vorkommen, muss es sich um Vernetzerrückstände handeln.

Eine Verunreinigung, beispielsweise mineralischen Ursprungs, konnte aufgrund des EDX-Spektrums ausgeschlossen werden (s. Abb. 4.23). Außer Sauerstoff und Kohlenstoff können in der Probe keine anderen Elemente nachgewiesen werden. Daher ist davon auszugehen, dass es sich bei den vorkommenden Inhomogenitäten um hochvernetzte Regionen handelt, die zusätzlich Rückstände an Vernetzer ent-

#### 4 Ergebnisse

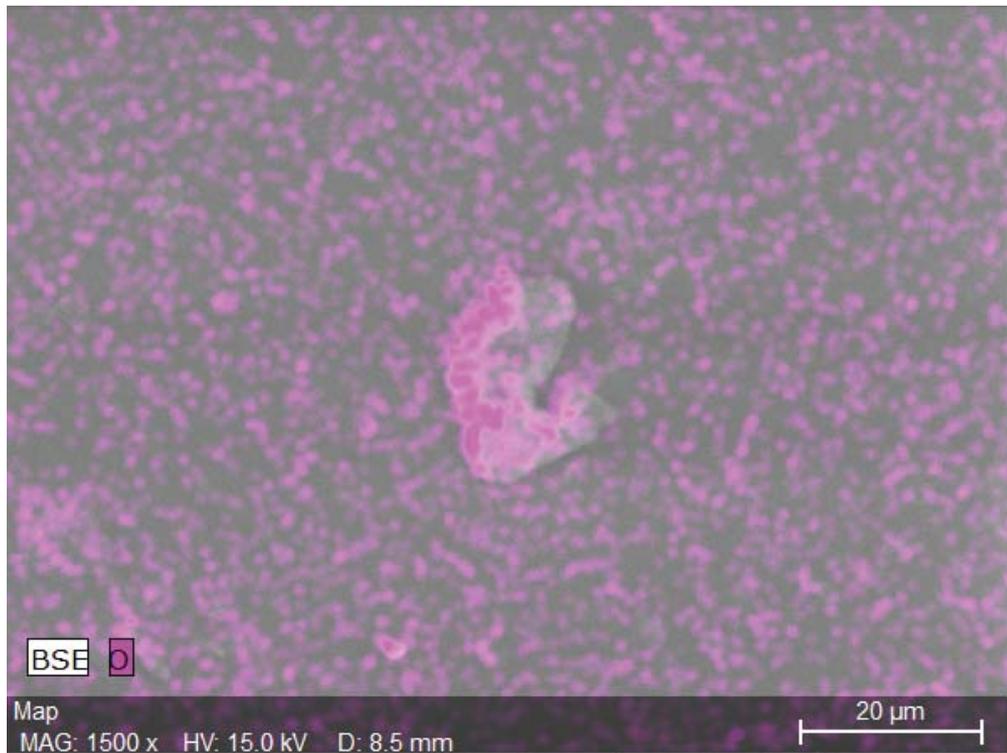


Abbildung 4.22: EDX-Mapping der Inhomogenität aus Abb. 4.21, 15kV, durch die seitliche Anordnung des Röntgen-Detektors kommt es zu einer Abschattung, so dass im rechten Bereich des Partikels scheinbar eine niedrigere Sauerstoffkonzentration gefunden wird [84].

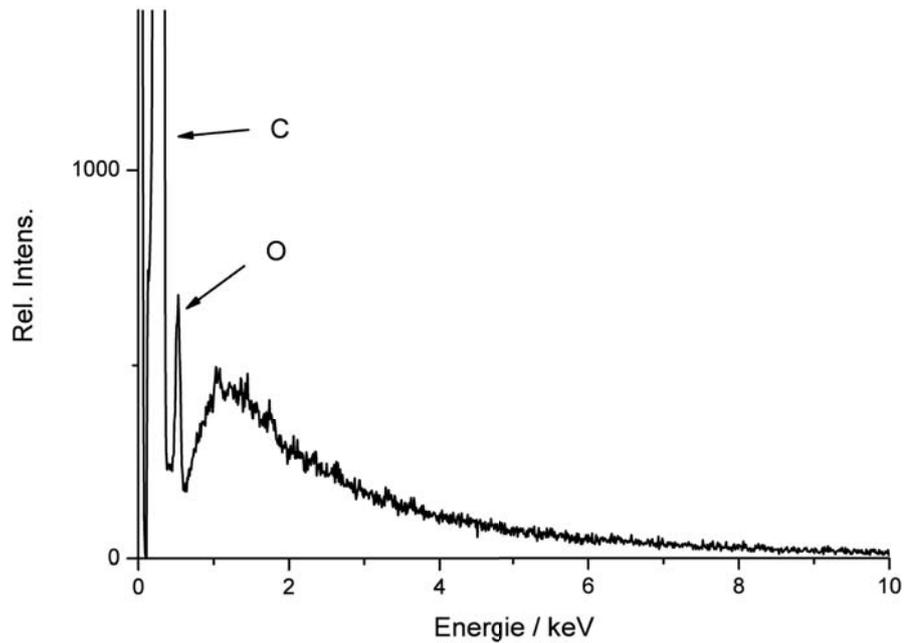


Abbildung 4.23: EDX-Spektrum der Inhomogenität aus Abb. 4.21, 15kV

halten. Durch eine homogenere Verteilung des Vernetzers im Ausgangsgranulat könnten solche Regionen ggf. minimiert werden. Dadurch wäre es möglich, weniger Vernetzer einzusetzen und somit die Verweildauer der Kabel im Temperofen für die Ausgasung zu verringern.

## 4.4 Diffusion in Brennstoffzellenmembranen

Um das Diffusionsverhalten von Brennstoffzellenmembranen zu untersuchen, wurde der in Abschnitt 3.1.2 beschriebene Aufbau verwendet. Getestet wurde eine Membrane, die aus einem sulfonierten Polytetrafluoroethylen besteht. Zur Cha-

#### 4 Ergebnisse

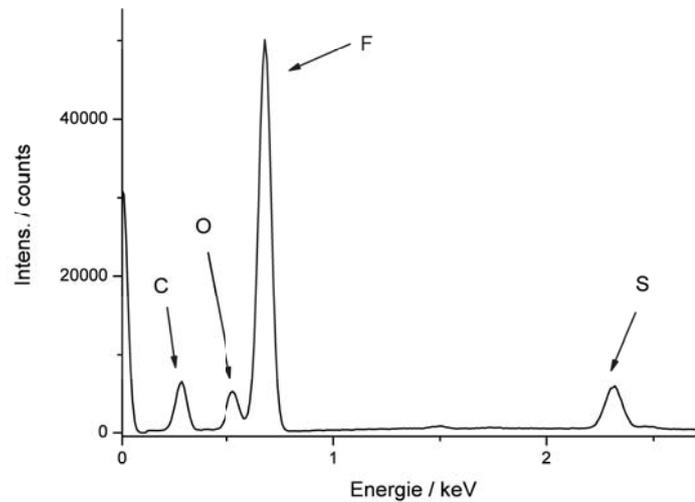


Abbildung 4.24: EDX-Spektrum einer trockenen Membran. Hervorgehoben sind die Emissionen von Mangan, das als  $MnO_2$ -Additiv die Standzeit der Membranen verbessern soll.

rakterisierung wurde das Material einer EDX-Messung unterzogen.

Dabei ist weiterhin ein geringer Gehalt an Mangan im Material zu finden. Gemäß Frey et al. handelt es sich dabei um ein Manganoxid, um die Standzeit der relativ dünnen Membran zu erhöhen [85]. In den Abb. 4.24 und 4.25 sind die EDX-Spektren einer ungequollenen Membran dargestellt. Die mittels EDX-Spektroskopie ermittelte Elementverteilung zeigt eine Abnahme des Schwefelanteils um 17,9% und eine Abnahme des Mangangehaltes um 3,6% bei einer in Wasser gequollenen Membran. Die Membran wurde dazu 360 Minuten in VE-Wasser eingesetzt. Die weitere Elementzusammensetzung zeigt Tabelle 4.8.

Weiterhin ist mittels elektronenmikroskopischer Aufnahmen die Dicke der Membran vor und nach dem Quellen untersucht worden. Hierbei zeigt sich keine signifi-

#### 4.4 Diffusion in Brennstoffzellenmembranen

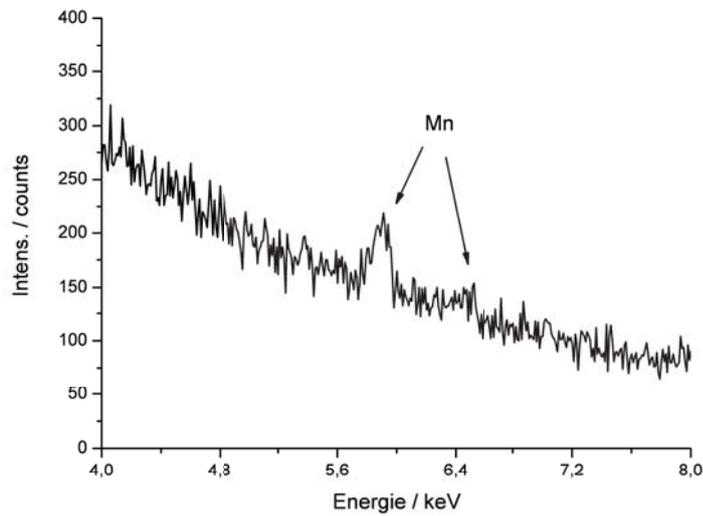


Abbildung 4.25: EDX-Spektrum einer trockenen Membran, Detail

	Fluor	Kohlenstoff	Sauerstoff	Schwefel	Mangan
Ungequollen	58,532	30,104	9,117	2,165	0,073
Gequollen	58,892	30,067	9,193	1,778	0,071
Veränderung[%]	0,615	-0,122	0,834	-17,895	-3,603

Tabelle 4.8: Molare Zusammensetzung der untersuchten Membran [%]

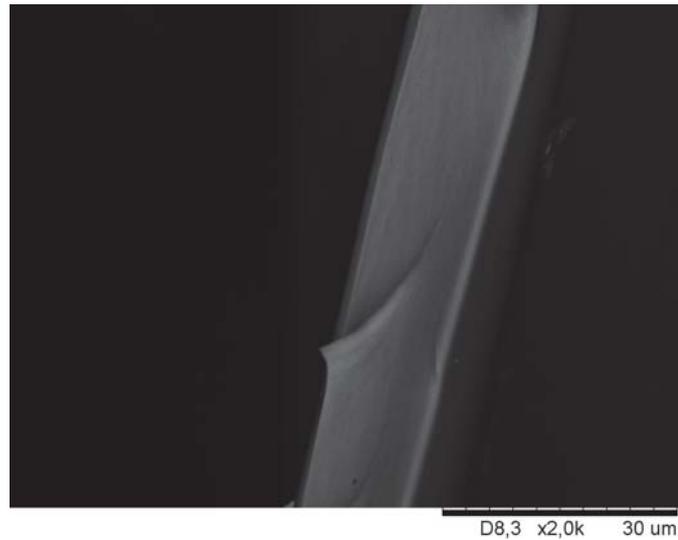


Abbildung 4.26: REM-Aufnahme des Querschnitts einer Brennstoffzellenmembran vor dem Quellen, 2000fache Vergrößerung, 15keV

kante Zunahme der Dicke der Membran, welche bei ca.  $15\mu\text{m}$  liegt (Abb. 4.26 und 4.27).

Das Diffusionsverhalten wurde wie in Abschnitt 3.1.2 beschrieben, mittels photoakustischer Spektroskopie bestimmt. Beispielhaft sind in Abb. 4.28 die Konzentrationsverläufe über de Zeit dargestellt.

Über das erste Fick'sche Gesetz (Glg. 4.21) wurde aus den Messdaten der Diffusionskoeffizient des gequollenen und ungequollenen Materials bestimmt.

$$-D \frac{dc}{dx} = I \quad (4.21)$$

Die der Diffusion zur Verfügung stehende Fläche wurde gemäß Abb. 3.2 zu  $0,00125\text{m}^2$  bestimmt. Mit den aus der photoakustischen Messung bestimmten Konzentrationen lässt sich so der Substanzfluss  $I$  pro Fläche bestimmen. Der Konzentrationsgra-

#### 4.4 Diffusion in Brennstoffzellenmembranen

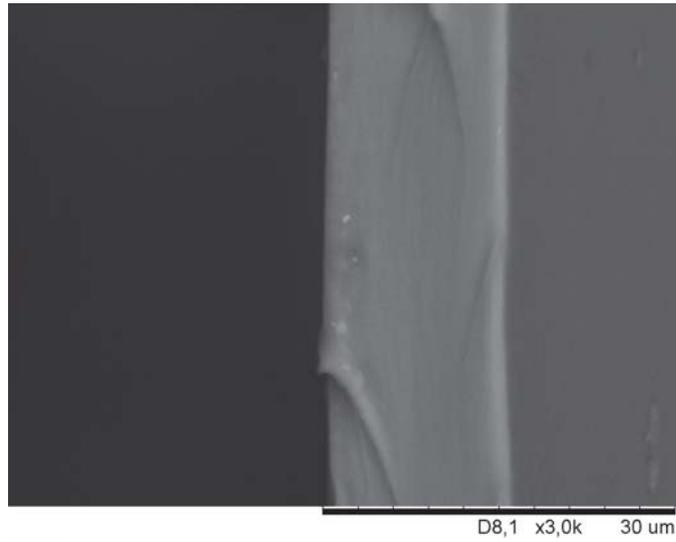


Abbildung 4.27: REM-Aufnahme des Querschnitts einer Brennstoffzellenmembran nach dem Quellen, 3000fache Vergrößerung, 15keV

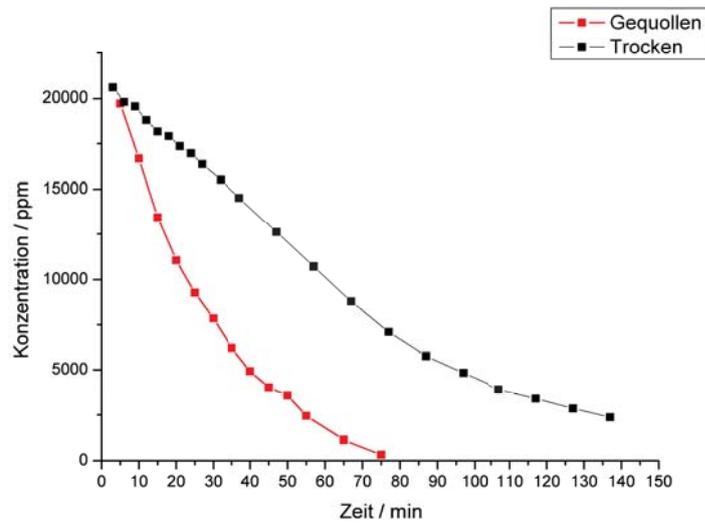


Abbildung 4.28: Diffusionsverhalten einer Brennstoffzellenmembran für Methan

#### 4 Ergebnisse

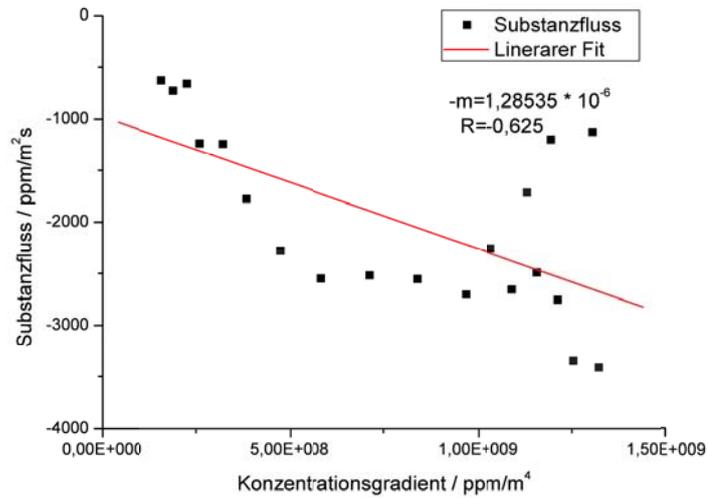


Abbildung 4.29: Bestimmung des Diffusionskoeffizienten für die ungequollene Membran

dient wurde als das Verhältnis der Konzentration bei einem Messpunkt zur Dicke der Membran bestimmt. Durch Auftragung des Konzentrationsgradienten gegen den Substanzfluss konnte mittels linearer Regression der Diffusionskoeffizient  $D$  bestimmt werden.

Die Messungen für die ungequollene Membran zeigen einen uneinheitlichen Wert für den Diffusionskoeffizienten (s. Abb. 4.29). Zu Beginn der Messung, also zu hohen Konzentrationsgradienten, zeigt sich eine sehr große Streuung der Messpunkte, sodass eine Auswertung hier nicht sinnvoll erscheint. Im weiteren Verlauf der Messung werden dagegen zwei Bereiche deutlich, in denen ein linearer Zusammenhang hergestellt werden kann (Abb. 4.30). Im ersten Teil ergibt sich ein sehr geringer Diffusionskoeffizient, ab einem bestimmten Punkt jedoch kann ein höherer Diffusionskoeffizient bestimmt werden.

#### 4.4 Diffusion in Brennstoffzellenmembranen

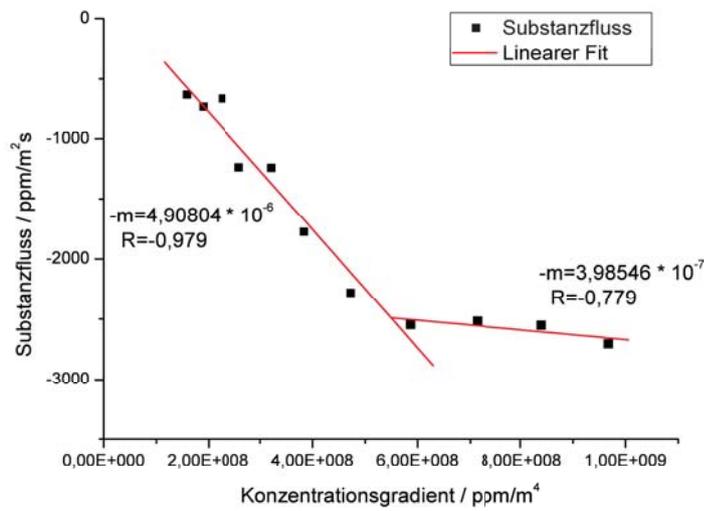


Abbildung 4.30: Bestimmung des Diffusionskoeffizienten für die ungequollene Membran, Teilauswertung

#### 4 Ergebnisse

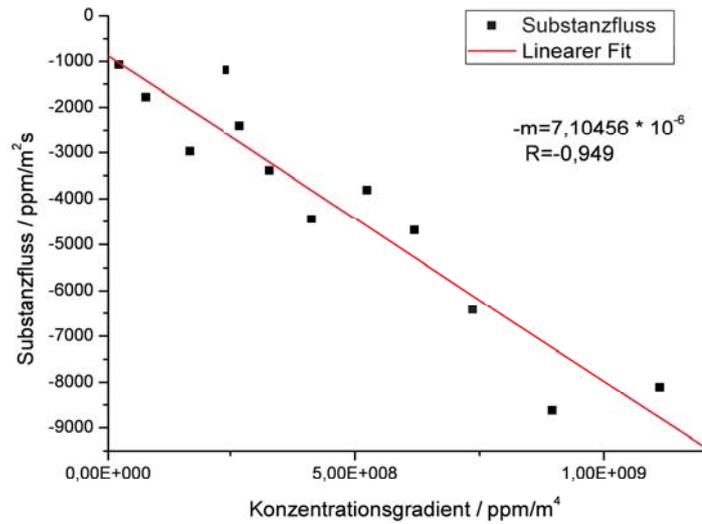


Abbildung 4.31: Bestimmung des Diffusionskoeffizienten für die gequollene Membran

Bei der zuvor gequollenen Membran verdeutlicht sich ein anderer Verlauf (s. Abb. 4.31). Hier ergibt sich ein konstant höherer Diffusionskoeffizient, als bei der ungequollenen Membran.

Die bestimmten Diffusionskoeffizienten sind in Tab. 4.9 zusammengefasst.

Dieses Verhalten lässt folgende Schlüsse zu: Zum einen wird die Membran durch den Quellvorgang dauerhaft verändert und die Diffusivität für Methan verbessert.

	Ungequollen Teil1	Ungequollen Teil2	Gequollen
Diffusionskoeffizient	$3,98546 \cdot 10^{-7} m^2/s$	$4,90804 \cdot 10^{-6} m^2/s$	$7,10456 \cdot 10^{-6} m^2/s$
Regressionskoeffizient	0,779	0,979	0,949

Tabelle 4.9: Diffusionskoeffizienten der Membran

#### 4.4 Diffusion in Brennstoffzellenmembranen

Die REM-Messungen zeigen jedoch keine Veränderung der Abmaße der Membran. Daher kann eine Vergrößerung des Volumens nicht Ursache für die veränderte Diffusivität sein. Vielmehr wird eine Veränderung der Poren des Materials ursächlich sein. Dazu kann auch der beobachtete Verlust von Schwefel, vermutlich in Form von Sulfationen, beitragen.

Auf die Existenz einer Porosität kann aus der Abb. 4.30 geschlossen werden. Die Anfangs geringe Diffusivität kann als Adsorption von Methan an der Oberfläche der Membran betrachtet werden. Dieser Effekt kann analog des Durchbruchverhaltens von Filtern betrachtet werden: Sobald die Adsorption vervollständigt ist, diffundiert überschüssiges Methan durch die Membran, und der Diffusionskoeffizient steigt. Im Fall der gequollenen Membran zeigt sich dieses Verhalten jedoch nicht, vielmehr ist der Diffusionskoeffizient über die gesamte Messzeit konstant. Da die Porosität aber nicht abgenommen haben kann, kommt nur eine Änderung der Adsorptionenthalpie für Methan an der Membran in Betracht. In Folge dessen muss sich die chemische Struktur der Membranoberfläche durch den Quellvorgang verändert haben.



## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Die photoakustische Spektroskopie stellt eine wertvolle Methodik dar, um querempfindlichkeitsfrei Gase im Bereich weniger ppm bis in den Bereich einiger ppb quantitativ zu bestimmen. Die Methodik ermöglicht den Ausgasprozess von Isoliermänteln von Kabeln zu verfolgen und zu optimieren, so dass die Ausgaszeit minimiert werden kann. Die vorliegende Entwicklung bestehend aus dem apparativen Aufbau und dem kinetischen Modell des photoakustischen Prozesses bei Anwesenheit von Sauerstoff kann somit erfolgreich für die Prozessanalytik eingesetzt werden. Ein Aufbau mittels Halbleitersensoren wäre zwar erheblich kostengünstiger, jedoch schließt die Anwesenheit von polymerisierbaren Substanzen im Analyten dieses Verfahren aus.

Das Ausgasverhalten von Kabelisolierungen aus hochvernetztem Polyethylen konnte im Labor simuliert werden. Dabei konnte gezeigt werden, dass werksseitig getemperte Kabel einen geringeren Methangehalt aufweisen, als ungetemperte. Auch konnten Bereiche hoher Vernetzungsgrade mit Vernetzerrückständen in den Kabelisolierungen identifiziert werden. Durch eine Veränderung der Vernetzerbeimischung in das Polyethylen-Rohgranulat könnte möglicherweise die Vernetzermenge und damit die Verweilzeit des Kabels im Temperofen reduziert werden.

Das Quenchverhalten von Sauerstoff kann mittels eines kinetischen Modells simuliert werden, so kann bei Anwendungen mit wechselndem Sauerstoffgehalt eine

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

entsprechende Korrektur vorgenommen werden. Das entwickelte kinetische Modell impliziert weiterhin eine Abweichung der aus der Literatur bekannten Geschwindigkeitskonstanten für den photoakustischen Prozess bei Umgebungsdruck.

Die photoakustische Methode als sensitives und querempfindlichkeitsfreies Verfahren kann zudem eingesetzt werden, um Vorgänge in Brennstoffzellen näher zu untersuchen. Beispielhaft wurden in dieser Arbeit die strukturellen Änderungen an Brennstoffzellenmembranen untersucht. Weiterhin denkbar ist eine industrielle Anwendung zur Aufklärung der Degeneration von Katalysatorschichten in Brennstoffzellen, welche mit der Produktion geringster Mengen Kohlenstoffdioxid einhergehen. Dieses kann mit einem entsprechenden Laser aufgrund des hohen Absorptionsquerschnitts des  $CO_2$  für infrarote Strahlung mittels photoakustischer Spektroskopie leicht bestimmt werden [22].

## 6 Summary and future prospects

Photoacoustic spectroscopy is a valuable method to detect trace gases in the concentration range of a few ppm to some ppb without interferences quantitatively. The method allows to pursue and optimize the degassing process of isolation materials, so degassing time can be minimized. The presented development, consisting of an apparatus and a kinetic model of the photoacoustic process in presence of oxygen, can therefore be successfully applied for process analytics. The use of semiconductor gas sensors would be way more cost-saving but, the presence of polymerizable substances excludes this technique.

Degassing of isolation materials from highly crosslinked polyethylene could be simulated in the laboratory. It could be shown that already degassed cables contain less methane than not degassed ones. Furthermore, areas containing high amounts of crosslinker residues could be identified. By varying the amount of crosslinker in the polyethylene raw pellets the amount of crosslinker could possibly be reduced leading to a shorter degassing time.

The quenching effect of oxygen was simulated by the use of a developed kinetic model. Therefore, in applications with changing oxygen content a correction can be performed. The developed model implies a deviation of the literature known rate constants for the photoacoustic process at ambient pressure.

The photoacoustic technique can be applied as sensitive and interference free me-

## *6 Summary and future prospects*

thod to investigate operational parameters of fuel cells. In this work structural changes in fuel cell membranes were exemplary investigated. Furthermore, an industrial application for understanding the degeneration of catalytic layers in fuel cells can be estimated. This process is accompanied by the production of carbon dioxide. This can be detected easily by the use of an appropriate laser system, because of the high absorption crosssection of  $CO_2$  for infrared radiation [22].

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Vernetzungsreaktion . . . . .	19
1.2	Nebenreaktion der Vernetzung . . . . .	19
1.3	Eine der entwickelten photoakustischen Messzellen mit verschiedenen Möglichkeiten der Einbringung des Mikrofons (Schraubverschlüsse auf der Oberseite) . . . . .	22
1.4	Nafion als Beispiel für ein sulfoniertes Fluoropolymer[21] . . . . .	23
2.1	asymmetrische Streckschwingung im $CO_2$ . . . . .	25
2.2	3D-Modell des Methanmoleküls . . . . .	26
2.3	Transformation der senkrecht zur Drehachse liegenden Koordinaten	29
2.4	C-H Streckschwingung im Benzolmolekül, die nicht mit dem Normalschwingungsmodell beschrieben werden kann . . . . .	35
2.5	Allgemeines Termschema des Photoakustikexperiments . . . . .	41
2.6	Allgemeines Termschema des Photoakustikexperiments bei der Anwesenheit von Quenchern. Es kann auch zu einer Resonanz mit Niveaus des Quenchers kommen, die energetisch über dem Zustand des Analyten liegen (s. Tab. 2.7). In diesem Falle wird die Energiedifferenz $\Delta E$ möglicherweise durch die thermische Bewegungsenergie des Analyten aufgebracht. . . . .	42

## Abbildungsverzeichnis

2.7	Dem Modell von Rosencwaig und Gersho zugrundeliegende Anordnung (vgl. [47]) . . . . .	49
2.8	Prinzip einer Zelle mit Puffern . . . . .	56
2.9	Potentiallagen bei Chemi- und Physisorption . . . . .	58
2.10	Bandstruktur an einer Halbleiteroberfläche. Mit der Elektronenaffinität $\chi$ , dem Energieniveau des Leitungsbandes $E_{LB}$ , des Valenzbandes $E_{VB}$ , den Niveaus der Elektronendonoren $E_{Donor1}$ und $E_{Donor2}$ sowie des Fermi-niveaus. . . . .	59
2.11	Ein sulfoniertes Fluoropolymer [21] . . . . .	63
2.12	Funktionsprinzip einer Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle . . . . .	64
3.1	Rohrleitungs- und Instrumentenfließschema des Messaufbaus . . . . .	68
3.2	Verwendetes Flowfield einer Brennstoffzelle . . . . .	70
3.3	Operationsverstärker LM741 als Impedanzwandler - Schaltbild . . . . .	72
3.4	Stromversorgung für die Operationsverstärker - Spannungsverdopplerschaltung nach Delon [73] als symmetrische Stromquelle mit Spannungsreglern 7806 und 7906 . . . . .	73
3.5	4-Kanal Impedanzwandler . . . . .	74
3.6	Messzelle für die Gassensorik . . . . .	75
3.7	Halbleiterlaser mit offenem Gehäuse . . . . .	76
3.8	IR-Spektrum des Methans im verwendeten Wellenlängenbereich. Küvettenlänge 100mm, Druck 1 bar. . . . .	77
3.9	Aufbau des Lasers [75] . . . . .	77
3.10	Emissionsspektrum der Laserdiode ohne Gitter [74] . . . . .	78
3.11	Emissionsspektrum des Lasers mit Gitter [74] . . . . .	78
3.12	Schaltplan des Leistungsmessgerätes für den NIR-Bereich . . . . .	80

3.13	Modensprünge, blau: Laserleistung, rot: Triggersignal . . . . .	82
3.14	Frei von Modensprüngen, blau: Laserleistung, rot: Triggersignal . .	83
3.15	Lichtweg des Aufbaus . . . . .	83
3.16	Schaltplan des Mikrofonvorverstärkers . . . . .	84
3.17	Konstruktion der Experimentalzelle . . . . .	85
3.18	Verschlussbolzen der Experimentalzelle . . . . .	87
3.19	Optische Fenster für die Stirnseiten der Experimentalzelle . . . . .	88
3.20	Konstruktion der verwendeten Messzelle . . . . .	89
3.21	Akustische Puffer für die verwendete Messzelle . . . . .	91
4.1	Reaktion auf 300 ppm Methan . . . . .	94
4.2	Reaktion auf 300 ppm $\alpha$ -Methylstyrol . . . . .	94
4.3	Reaktion auf 300 ppm Acetophenon . . . . .	95
4.4	Reaktion auf $\alpha$ -Methylstyrol nach Methanzugabe . . . . .	96
4.5	Reaktion auf Methan nach $\alpha$ -Methylstyrolzugabe . . . . .	97
4.6	Kühlfallentest: $\alpha$ -Methylstyrol . . . . .	99
4.7	Schwingungsmode (Druck) im geschlossenen Resonator ( $\lambda = l$ ) . . .	102
4.8	Schwingungsmode (Auslenkung) in einem offenen Resonator ( $\lambda = 2l$ )	102
4.9	Kalibration der Messzelle . . . . .	105
4.10	Querempfindlichkeiten der Photoakustik - Gemessen wurden die Einzelsubstanzen Acetophenon (1.000 ppm), synth. Luft, Methan (2ppm), $\alpha$ -Methylstyrol (1.000 ppm), eine Mischung aus Acetophe- non (1.000 ppm) und Methan (2ppm) sowie Umgebungsluft. . . . .	108
4.11	Photoakustik-Quenching durch Sauerstoff - Dargestellt ist die Abhängigkeit des photoakustischen Signals von der Sauerstoffkonzentration im Analyten bei unterschiedlichen Methankonzentrationen. . . . .	110

## Abbildungsverzeichnis

4.12	Abhängigkeit der relativen Signalintensität von der Methankonzentration bei einem Sauerstoffgehalt von 100%	112
4.13	Zeitliche Molenbruchveränderung bei 300ppm Methangehalt - Erster Prozess	116
4.14	Zeitliche Molenbruchveränderung bei 300ppm Methangehalt - Zweiter Prozess	117
4.15	Simulation: Abhängigkeit der relativen Konzentration translationaler Spezies von der Methankonzentration	118
4.16	Simulation: Abhängigkeit der relativen Konzentration translationaler Spezies von der Methankonzentration	120
4.17	Ausgasverhalten einer noch nicht getemperten Probe Isolationsmaterials	123
4.18	Ausgasverhalten einer bereits getemperten Isolationsprobe	124
4.19	Inhomogenität in einer Isolationsprobe, 1250x	125
4.20	Ramanspektren an einer Inhomogenität, einer freien Stelle der Isolierung und von selbstvernetztem Polyethylen	126
4.21	Elektronenmikroskopische Aufnahme einer Inhomogenität, 15kV	127
4.22	EDX-Mapping der Inhomogenität aus Abb. 4.21, 15kV, durch die seitliche Anordnung des Röntgen-Detektors kommt es zu einer Abschattung, so dass im rechten Bereich des Partikels scheinbar eine niedrigere Sauerstoffkonzentration gefunden wird [84].	128
4.23	EDX-Spektrum der Inhomogenität aus Abb. 4.21, 15kV	129
4.24	EDX-Spektrum einer trockenen Membran. Hervorgehoben sind die Emissionen von Mangan, das als $MnO_2$ -Additiv die Standzeit der Membranen verbessern soll.	130

4.25	EDX-Spektrum einer trockenen Membran, Detail . . . . .	131
4.26	REM-Aufnahme des Querschnitts einer Brennstoffzellenmembran vor dem Quellen, 2000fache Vergrößerung, 15keV . . . . .	132
4.27	REM-Aufnahme des Querschnitts einer Brennstoffzellenmembran nach dem Quellen, 3000fache Vergrößerung, 15keV . . . . .	133
4.28	Diffusionsverhalten einer Brennstoffzellenmembran für Methan . . .	133
4.29	Bestimmung des Diffusionskoeffizienten für die ungequollene Membran	134
4.30	Bestimmung des Diffusionskoeffizienten für die ungequollene Mem- bran, Teilauswertung . . . . .	135
4.31	Bestimmung des Diffusionskoeffizienten für die gequollene Membran	136



# Tabellenverzeichnis

2.1	Charaktertafel für die Symmetriegruppe $T_d$ [26] . . . . .	28
2.2	Reduzible Darstellung der Symmetriegruppe $T_d$ . . . . .	28
2.3	Charaktere der Oberschwingungen des Methans ausgehend vom $F_2$ - Grundzustand [36] . . . . .	37
2.4	Statistische Gewichtung von Rotationsspezies entsprechender Schwin- gungszustände, die Anzahl der Zustände wird durch Multiplikation mit $2J + 1$ erhalten . . . . .	39
2.5	Aufhebung der Entartung der Schwingungszustände $F$ durch Co- rioliswechselwirkung . . . . .	40
2.6	Schwingungsfrequenzen des Methans nach [38] und Kap. 2.1.1 . . . .	43
2.7	Diade und Pentade durch Fermiresonanz, gem. [41] . . . . .	44
2.8	Nullstellen der 1. Ableitung der Besselfunktion . . . . .	53
3.1	Arbeitswiderstände der einzelnen Messkanäle . . . . .	73
4.1	Siedepunkte der Hauptkomponenten . . . . .	96
4.2	Messwerte an der Experimentalzelle mit akustischen Puffern . . . .	100
4.3	Messwerte an der Experimentalzelle ohne akustische Puffer . . . .	100

*Tabellenverzeichnis*

4.4	Theoretische Resonanzfrequenzen bei einer Resonatorlänge von 80mm und 126 mm . . . . .	101
4.5	Bestimmung der Nachweisgrenze des Systems . . . . .	105
4.6	Querempfindlichkeiten, $n = 17884$ über 180 Sekunden . . . . .	109
4.7	Entgasung von Kabelproben . . . . .	122
4.8	Molare Zusammensetzung der untersuchten Membran [%] . . . . .	131
4.9	Diffusionskoeffizienten der Membran . . . . .	136

# Literaturverzeichnis

- [1] D.Kleine, S. Stry, J. Lauterbach, K. Kleinermanns, und P. Hering. Measurement of the absolute intensity of the fifth CH stretching overtone of benzene using cavity ring-down spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, 312:185–190, 1999.
- [2] G. Berden, R. Peeters, und G. Meijer. Cavity ring-down spectroscopy: Experimental schemes and applications. *International Reviews in Physical Chemistry*, 19:565–607, 2000.
- [3] H. Dahnke, D. Kleine, P. Hering, und M. Mürtz. Real-time monitoring of ethane in human breath using mid-infrared cavity leak-out spectroscopy. *Applied Physics B*, 72:971–975, 2001.
- [4] Kirsten Controlsystems GmbH. Produktinformation Methan-Sensor. [http://www.madurusa.com/vb/data/folders/d01/d01\\_ch4\\_d.pdf](http://www.madurusa.com/vb/data/folders/d01/d01_ch4_d.pdf), 2012. Bezogen am 22.03.2012.
- [5] Thomas Tille. *PKW-Klimatisierung 3. Klimakonzepte, Regelungsstrategien und Entwicklungsmethoden: III*, Kapitel 11, Seite 145. Expert-Verlag, 2004.
- [6] P. J. Jodlowski, R. Golab, J. Kryca, A. Kolodziej, M. Iwaniszyn, S. T. Kolaczowski, und J. Lojewska. A Comparison Between Monolithic and Wire Gauze

- Structured Catalytic Reactors for CH<sub>4</sub> and CO Removal from Biogas-Fuelled Engine Exhaust. *Topics in Catalysis*, 56:390–396, 2013.
- [7] Seung Hyun Yoon und Chang Sik Lee. Experimental investigation on the combustion and exhaust emission characteristics of biogas-biodiesel dual-fuel combustion in a CI engine. *Fuel Processing Technology*, 92:992–1000, 2011.
- [8] Karen Cacua, Andres Amell, und Francisco Cadavid. Effects of oxygen enriched air on the operation and performance of a diesel-biogas dual fuel engine. *Biomass and Bioenergy*, 45:159–167, 2012.
- [9] J. J. Grill. System for the Treatment and Purification of Biogas, 2013. URL <http://www.freepatentsonline.com/20130095014.pdf>.
- [10] M. Inabaa, T. Kinumoto, M. Kiriake, R. Umebayashi, A. Tasaka, und Z. Ogumi. Gas crossover and membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells. *Electrochimica Acta*, 51:5746–5733, 2006.
- [11] M. Eberhardt und C. Scharf. Zum Einfluß der Vernetzung auf den Durchschlagsprozeß von Polyethylen. *Acta Polymerica*, 38:385–388, 1987.
- [12] Südkabel GmbH. VPE-isolierte Kabel und Systeme für Hoch- und Höchstspannung.
- [13] A. Zyball, editor. *Radiation Processing of Polymers*, 2003.
- [14] T. Andrews, R.N. Hampton, A. Smedberg, D. Wald, V. Waschke, und W. Weissenberg. The Role of Degassing in XLPE Power Cable Manufacture. *IEEE Electrical Insulation Magazine*, 22:5–16, 2006.

- [15] S.R. Morrison. Mechanism of Semiconductor gas Sensor Operation. *Sensors and Actuators*, 11:283–287, 1987.
- [16] M.A. Ryan, H. Zhou, M.G. Buehler, K.S. Manatt, V.S. Mowrey, S.P. Jackson, A.K. Kisor, A.V. Shevade, und M.L. Homer. Monitoring Space Shuttle Ait Quality Using the Jet Propulsion Laboratory Electronic Nose. *IEEE Sensors Journal*, 4:337–347, 2004.
- [17] V.A. Kapitanov, V. Zeninari, B. Parvitte, D. Courtois, und Yu.N. Ponomarev. Optimisation of photoacoustic resonant cells with commercial microphones for diode laser gas detection. *Spectrochemica Acta Part A*, 58:2397–2404, 2002.
- [18] A. Grossel, V. Zeninari, L. Joly, B. Parvitte, D. Courtois, und G. Durry. New improvements in methane detection using a Helmholtz resonant photoacoustic laser sensor: A comparison between near-IR diode lasers and mid-IR quantum cascade lasers. *Spectrochemica Acta Part A*, 63:1021–1028, 2006.
- [19] S. Schilt J.P. Besson und L. Thévenaz. Sub-ppm multi-gas photoacoustic sensor. *Spectrochemica Acta Part A*, 63:899–904, 2005.
- [20] S. Schilt, J.P. Besson, und L. Thévenaz. Near-infrared laser photoacoustic detection of methane: the impact of molecular relaxation. *Appl. Phys. B*, 82: 319–329, 2006.
- [21] Roland1952 at de.wikipedia. Nafion-Polymer. <http://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Datei:Nafion2.svg&filetimestamp=20091209082817>. Bezogen am 22.03.2012.
- [22] T. Grethe, I. Buder, und H. Bettermann. Untersuchung der Katalysator-trägerkorrosion in PEM-Brennstoffzellen. IGF Projekt Antrag 09555/11, 2011.

*Literaturverzeichnis*

- [23] V.A. Sethuraman, J.W. Weidner, A.T. Haug, S. Motupally, und L.V. Protsailo. Hydrogen Peroxide Formation Rates in a PEMFC Anode and Cathode Effect of Humidity and Temperature. *Journal of the El*, 155:B50–B57, 2008.
- [24] Gerhard Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure, 2. Infrared and Raman Spectra*, Kapitel 2, Seite 67. van Nostrand Reinhold Company, 1945.
- [25] P. W. Atkins. *Physical Chemistry 5th Ed.*, Kapitel 16.13, Seite 577. Oxford University Press, 1997.
- [26] P. W. Atkins. *Physical Chemistry 5th Ed.*, Kapitel Data Section, Seite C36. Oxford University Press, 1997.
- [27] P.M. Morse. Diatomic Molecules According to the Wave mechanics. II. Vibrational Levels. *Physical Review*, 34:57–64, 1929.
- [28] E. Magori. *Development of a Sensor System for the Detection of Gases with Near-Infrared Laser Diodes*. PhD thesis, Universität der Bundeswehr, 2001.
- [29] B.T. Darling und D.M. Dennison. The Water Vapor Molecule. *Physical Review*, 57:128–139, 1940.
- [30] C. Eckart. Some Studies Concerning Rotating Axes and Polyatomic Molecules. *Phys. Rev.*, 4:260, 1935.
- [31] K.V. Reddy, D.F. Heller, und M.J. Berry. Highly vibrationally excited benzene: Overtone spectroscopy and intramolecular dynamics of C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, and partially deuterated or substituted benzenes. *J. Chem. Phys.*, 76:2814–2837, 1982.

- [32] P. Avouris, W.M. Gelbart, und M.A. El-Sayed. Nonradiative electronic relaxation under collision-free conditions. *Chemical Reviews*, 77:793–833, 1977.
- [33] B.R. Henry und W. Siebrand. Anharmonicity in Polyatomic Molecules. The CH-Stretching Overtone Spectrum of Benzene. *J. Chem. Phys*, 49:5369–5376, 1968.
- [34] R.L Swofford, M.E. Long, und A.C. Albrecht. C-H vibrational states of benzene, naphthalene, and anthracene in the visible region by thermal lensing spectroscopy and the local mode model. *J. Chem. Phys*, 65:179–190, 1976.
- [35] Gerhard Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure, 2. Infrared and Raman Spectra*, Kapitel 3, Seite 308. van Nostrand Reinhold Company, 1945.
- [36] D.M. Dennison. The Infrared Spectra of Polyatomic Molecules. Part 2. *Reviews of Modern Physics*, 12:175–214, 1940.
- [37] Walter S. Struve. *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*, Kapitel App. F, Seite 367. John Wiley & Sons, 1989.
- [38] L. Doyennette, F. Menard-Bourcin, J. Menard, C. Boursier, und C. Camy-Peyret. Vibrational Energy Transfer in Methane Excited to  $2\nu_3$  in CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> Mixtures from Laser-Induced Fluorescence Measurements. *J. Phys. Chem A*, 102:3849–3855, 1998.
- [39] N.A. Atamas, A.M. Yaremko, T. Seeger, A. Leipertz, A. Bienkod, Z.Latajka, H. Ratajczak, und A.J. Barnes. A study of the Raman spectra of alkanes in the Fermi-resonance region. *Journal of Molecular Structure*, 708:189–195, 2004.

- [40] D.N. Kozlov, A.M. Prokhorov, und V.V. Smirnov. The Methane  $\nu_1(a_1)$  Vibrational State Rotational Structure obtained from High-Resolution CARS-Spectra of the Q-Branch. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 77:21–28, 1979.
- [41] N. Barreiro, A. Vallespi, G. Santiago, V. Slezak, und A. Peuriot. Influence of oxygen on the resonant photoacoustic signal from methane excited at the  $\nu_3$  mode. *Appl Phys B*, 104:983–987, 2011.
- [42] Gerhard Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure, 2. Infrared and Raman Spectra*, Kapitel 2, Seite 215. van Nostrand Reinhold Company, 1945.
- [43] Harold D. Babcock und Luise Herzberg. Fine Structure of the red System of Atmospheric Oxygen Bands. *Astrophys. J.*, 108:167–190, 1948.
- [44] F.K Kneubühl und M.W. Sigrist. *Laser*, Kapitel E, Seite 257f. Vieweg und Teubner, 1988.
- [45] A. Rosencwaig und A. Gersho. Theory of the photoacoustic effect with solids. *Journal of Applied Physics*, 47:64, 1976.
- [46] D.A. Bohn. Environmental Effects on the Speed of Sound. *Journal of the Audio Engineering Society*, 36:223–231, 1988.
- [47] A. Rosencwaig und A. Gersho. Photoacoustic Effect with Solids: A Theoretical Treatment. *Science*, 190:556–557, 1975.
- [48] F.A. McDonald und G.C. Wetsel. Generalized theory of the photoacoustic effect. *Journal of Applied Physics*, 49:2313, 1978.

- [49] R. Sauter. *Photoakustischer Nachweis von Methan mit Diodenlasern im Spektralbereich des Nahen Infrarot*. PhD thesis, Universität Hohenheim, 2004.
- [50] Rosencwaig. A. *Photoacoustic and Photoacoustic Spectroscopy*, Kapitel 4.2, Seiten 26–30. John Wiley, 1980.
- [51] F. G. C. Bijnen, J. Reuss, und F. J. M. Harren. Geometrical optimization of a longitudinal resonant photoacoustic cell for sensitive and fast trace gas detection. *Rev. Sci. Instrum.*, 67:2914–2923, 1996.
- [52] P. Hess, editor. *Topics in Current Physics, Photoacoustic, Photothermal and Photochemical Processes in Gases*. 1989.
- [53] J.P. Besson, S. Schilt, und L. Thévenaz. Multi-gas sensing based on photoacoustic spectroscopy using tunable laser diodes. *Spectrochimica Acta Part A*, 60:3449–3456, 2004.
- [54] F. Kühnemann, K. Schneider, A. Hecker, A.A.E.Martis, W. Urban, S. Schiller, und J. Mlynek. Photoacoustic trace-gas detection using a cw single-frequency parametric oscillator. *Applied Physics B, Lasers and Optics*, 66:741–745, 1998.
- [55] Y. Shimizu und M. Egashira. Basic aspects and challenges of semiconductor gas sensors. *MRS Bulletin*, 24:18–24, 1999.
- [56] T. C. Pearce, S. S. Schiffman, H. T. Nagle, und J. W. Gardner. *Handbook of Machine Olfaction*. Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [57] J.M. Thomas und W.J. Thomas. *Heterogeneous Catalysis*, Kapitel 2.1, Seite 67f. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1997.

## Literaturverzeichnis

- [58] M. Kennedy. *Investigation of tin oxide (SnO<sub>x</sub>) gas sensors based on monodisperse nanoparticle films*. PhD thesis, Universität Duisburg-Essen, 2004.
- [59] Javier Guzman und B.C. Gates. Catalysis by Supported Gold: Correlation between Catalytic Activity for CO Oxidation and Oxidation States of Gold. *Journal of the American Chemical Society*, 126:2672–2673, 2004.
- [60] Horst Bannwarth, Bruno Kremer, und Andreas Schulz. *Basiswissen Physik, Chemie und Biochemie*, Kapitel 4.3, Seite 95f. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2013.
- [61] L. Kupriyanov. *Semiconductor Sensors in Physico-Chemical Studies*, Kapitel 1.7.1, Seite 26ff. Elsevier Science B.V., 1996.
- [62] J. Wöllenstein. Halbleiter-Gassensoren in Dünn- und Dickschichttechnik. Technical report, Fraunhofer-Institut für Physikalische Messtechnik IPM, 2013. URL [http://www.ipm.fraunhofer.de/content/dam/ipm/de/PDFs/produktblaetter/GP/ISS/Metalloxid-Sensor\\_web.pdf](http://www.ipm.fraunhofer.de/content/dam/ipm/de/PDFs/produktblaetter/GP/ISS/Metalloxid-Sensor_web.pdf).
- [63] AppliedSensor GmbH. Produktinformation Methan-Sensor. [https://www.appliedsensor.com/pdfs/AS-MLK\\_CH4.pdf](https://www.appliedsensor.com/pdfs/AS-MLK_CH4.pdf), 2013. Bezogen am 01.06.2013.
- [64] AppliedSensor GmbH. Produktinformation Stickstoffdioxid-Sensor. [https://www.appliedsensor.com/pdfs/AS-MLN\\_NO.pdf](https://www.appliedsensor.com/pdfs/AS-MLN_NO.pdf), 2013. Bezogen am 01.06.2013.
- [65] AppliedSensor GmbH. Produktinformation Kohlenstoffmonoxid-Sensor. [https://www.appliedsensor.com/pdfs/AS-MLC\\_CO.pdf](https://www.appliedsensor.com/pdfs/AS-MLC_CO.pdf), 2013. Bezogen am 01.06.2013.

- [66] Figaro USA Inc. Produktinformation Gassensor TGS 822. <http://www.figarosensor.com/products/822pdf.pdf>, 2002. Bezogen am 02.06.2013.
- [67] A. Veziroglu und R. Macario. Fuel cell vehicles: State of the art with economic and environmental concerns. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36: 25–43, 2011.
- [68] H. Tang, Z. Qi, M. Ramani, und J.F. Elter. PEM fuel cell cathode carbon corrosion due to the formation of air/fuel boundary at the anode. *Journal of Power Sources*, 158:1306–1312, 2006.
- [69] J.Zhang, Z. Xie, J. Zhang, Y.Tang, C. Song, T.Navessin, Z.Shi, D.Song, H. Wang, D.P. Wilkinson, Z. Liu, und S. Holdcroft. High Temperature Fuel Cells. *Journal of Power Sources*, 160:872–891, 2006.
- [70] M Sevilla und A.B. Fuertes. Catalytic graphitization of templated mesoporous carbons. *Carbon*, 44:468–474, 2006.
- [71] C. Hung, P. Lim, J. Chen, und H. Shih. Corrosion of carbon support for PEM fuel cells by electrochemical quartz crystal microbalance. *Journal of Power Sources*, 196:140–146, 2011.
- [72] U.S. Department of Energy. Hydrogen and Fuel Cells Program Plan, September 2011. URL [http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/program\\_plan2011.pdf](http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/program_plan2011.pdf). Bezogen am 01.07.2013.
- [73] W. Plaßmann und D.Schulz, editors. *Handbuch Elektrotechnik: Grundlagen und Anwendungen für Elektrotechniker*, Kapitel 2, Seite 338. Vieweg und Teubner GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden, 2009.

## Literaturverzeichnis

- [74] TOPTICA Photonics AG. Data Sheet DL 100 L, 2004.
- [75] TOPTICA Photonics AG. DL 100 Grating Stabilized Diode Laser Head Manual, 2006.
- [76] *Bedienungsanleitung - Mono-Mikrofon Vorverstärker*. Conrad Electronic GmbH, 1999.
- [77] Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e.V. (DGUV). Gefahrstoffinformationssystem der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, 2011. URL <http://www.dguv.de/ifa/Gefahrstoffdatenbanken/GESTIS-Stoffdatenbank/index.jsp>.
- [78] R.E. Rondeau. Slush Baths. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 11: 124, 1966.
- [79] J. Wöllenstein. Gassensor-Mikrosystem mit integrierter Elektronik. Technical report, Fraunhofer-Institut für Physikalische Messtechnik IPM, 2012. URL [http://www.ipm.fraunhofer.de/content/dam/ipm/de/PDFs/produktblaetter/GP/ISS/GASIC\\_web.pdf](http://www.ipm.fraunhofer.de/content/dam/ipm/de/PDFs/produktblaetter/GP/ISS/GASIC_web.pdf).
- [80] E. Meister. *Grundpraktikum physikalische Chemie: Theorie und Experimente*. vdf Hochschulverlag AG an der ETH Zürich, 2006.
- [81] *Datenblatt zu KE 4-211-2*. Sennheiser electronic GmbH & Co. KG, Am Labor 1, DE - 30900 Wedemark.
- [82] Jerker Delsing Torbjörn Löfqvist, Kestutis Sokas. Speed of Sound Measurements in Gas-Mixtures at Varying Composition Using an Ultrasonic Gas Flow Meter with Silicon Based Transducers. In *Proceedings, XVII IMEKO World Congress: June 22 - 27, 2003, Dubrovnik, Croatia.*, Seiten 1650–1653, 2003.

- [83] E. Avramides und T.F. Hunter. Vibrational-vibrational and vibrational-translational/rotational processes in methane, oxygen gas-phase mixtures. *Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics*, 48:6:1331–1343, 1983.
- [84] B. Mahltig, J. Bidu, T. Grethe, P. Pascuali, und Y. Kyosev. Rasterelektronenmikroskopie an textilen Oberflächen. *TextilPlus*, 9/10:30–33, 2013.
- [85] Matthew H. Frey, Steven J. Hamrock, Gregory M. Haugen, und Phat T. Pham. Durable fuel cell having polymer electrolyte membrane comprising manganese oxide, 2012. URL <http://www.google.com/patents/US8101317>.