

Materialentwicklung für elektrochemische Sensoren

Im Mittelpunkt der Forschungsarbeiten am Kurt-Schwabe-Institut stehen elektrochemische Sensoren, die in flüssigen Phasen und Gasphasen in situ bei Wahl eines entsprechenden Elektrolyten über einen Temperaturbereich von -30 bis 1500 °C in Realsystemen einsetzbar sind. Aus den Einsatzbedingungen wie Temperatur, Druck und chemische Umgebung resultieren große Anforderungen, denen mit der Entwicklung von speziellen Materialien versucht wird gerecht zu werden. Ein weiterer Antrieb für die Materialwissenschaft ist die Suche nach Elektrodenmaterialien, die mit hoher Sensitivität selektiv auf Ionen und Gase reagieren. Deshalb nimmt die grundlagenorientierte Synthese und Charakterisierung neuer Materialien einen breiten Raum in der Forschungsarbeit ein. Im Folgenden werden einige Beispiele hierfür dargestellt.

Übergangsmetalloxid-Bronzen als Referenzelektroden

Festkörper-Elektroden besitzen Bedeutung für elektrochemische Messungen in Gasen und Flüssigkeiten. Oxidische Wolfram- und Molybdänbronzen mit den prinzipiellen Formeln A_xMO_3 und $A_xM_6O_{17}$ ($A = K, Li, Na; M = Mo, W$) sind als Membranmaterial für potentiometrische Sensoren mit annähernd NERNSTscher pH-Funktion bekannt. Allerdings gibt es Querempfindlichkeiten gegenüber einwertigen Kationen [1].

Eigene Untersuchungen auf diesem Gebiet werden durchgeführt, um einerseits diese Querempfindlichkeiten zu reduzieren und um andererseits zu all-solid-state Referenzelektroden zu gelangen, deren Elektrodenpotentiale unabhängig vom umgebenden Messmedium sind. Hierzu wurden in neuartige, oft perowskitische poly- und einkristalline Materialien synthetisiert, charakterisiert und für praktische Messzwecke zu elektrochemischen Sensoren konfektioniert.

Als Synthesemöglichkeiten für die Bronzen kommen unterschiedliche Methoden, vor allem die Schmelzflusselektrolyse, die Reduktion mit Zinn oder Wasserstoff, die hydrothermale Synthese, die sog. temperature gradient flux technique und Festkörperreaktionen in Betracht. Eine Auswahl der im Zuge der Präparationen hergestellten unterschiedlichen Verbindungen zeigt Tabelle 1. Die Charakterisierung der Materialien erfolgte vornehmlich mittels Pulver-Diffraktometrie sowie verschiedenen chemischen Analysen einschließlich EDX.

Tabelle 1: Synthetisierte Verbindungen

$A_xWO_3; A_xV_2O_5; A_xMoO_3; A_{0.9}Mo_6O_{17}$	A = monovalent (z.B. Li, K, Na, H, Cu, Ag) $x < 1$
$A_xWO_3; A_xMoO_3$	A = bi- oder trivalent (z.B. La, Ba, Al) $x < 0.3$
$A_xB_{1-x}MoO_3; A_xB_{1-x}WO_3$	$x < 1; z < 1$
$A_xW_zMo_{1-z}O_3$	A, B = H, Li, K, Na, Cu, Ag, Al, Ba, La
$A_xB_{1-x}W_zMo_{1-z}O_3$	

Die Elektroden wurden nach drei in Bild 1 dargestellten Varianten präpariert: als Einkristallelektroden, als Tablettenpresslinge oder -gießlinge sowie als in Dickschichttechnik erzeugte Filme. Dabei wurde immer der direkte Festkontakt gewählt.

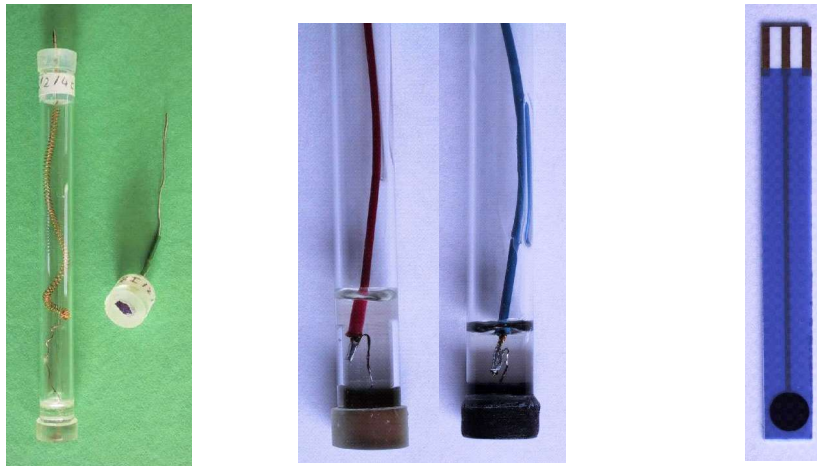


Bild 1
Potentiometrische Elektroden auf der Basis von Übergangsmetalloxiden
links Einkristall
mitte Tablettenform
rechts Dickfilm

Die potentiometrischen Elektroden wurden gegen eine gesättigte Silber/Silberchlorid Elektrode vermessen und vor allem ihre Reaktion auf Änderungen des pH-Wertes getestet. Bild 2 zeigt das Verhalten der verschiedenen Muster, wobei Kurve 1 für Vergleichszwecke das Verhalten einer pH-Glaselektrode repräsentiert. Es ist zu erkennen, dass die Bronze-Elektroden sehr unterschiedlich reagieren. Bei den Messungen mit Exemplaren aus partiell mit Wolfram substituierten Lithium-Molybdän-Bronzen (Kurven 4 und 6) konnte kein Effekt bezüglich der pH-Änderungen beobachtet werden [2]. Somit bieten sie sich prinzipiell als Bezugselektroden an, sofern die Potentialwerte langzeitstabil sind.

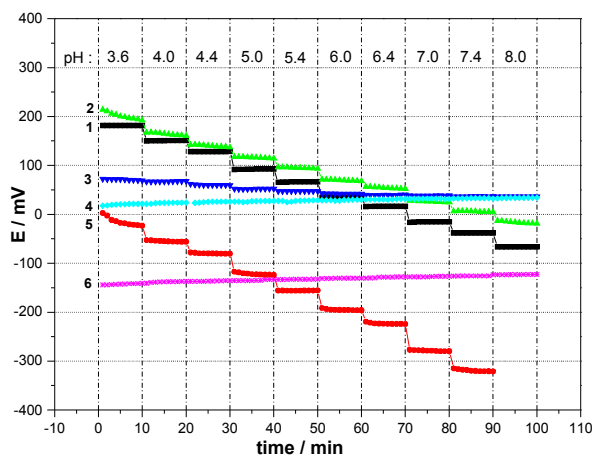


Bild 2
Messung in verschiedenen pH-Lösungen
1 - Glaselektrode
2 - $\text{Na}_{0,9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$
3 - H_xMoO_3
4 - $\text{Li}_x\text{Mo}_{1-y}\text{W}_y\text{O}_3$
5 - $\text{Li}_{0,3}\text{MoO}_3$
6 - $\text{Li}_x\text{Mo}_{1-z}\text{W}_z\text{O}_3$

Die Kurven in Bild 3a zeigen Resultate einer Langzeitmessung. Alle Elektroden, ausgenommen die Glaselektrode, benötigten etwas Zeit, um sich zu stabilisieren. Allerdings ist die Elektrode aus der Wasserstoff-Molybdän-Bronze (Kurve 5) starken Schwankungen unterworfen. Die anderen Elektroden drifteten nach der Einstellzeit mit ca. 0,1 bis 0,5 mV/h. Der Einfluss von Veränderungen des Redoxpotentials auf die Elektroden wurde ebenfalls untersucht. Die Ergebnisse sind in Bild 3b dargestellt. Kurve 1 zeigt das Verhalten einer Platinelektrode. Überraschenderweise folgt die auf Lithium-Molybdän-Bronze basierende Elektrode den Veränderungen nahezu exakt. Hingegen zeigten die Elektroden aus substituierten Bronzen keinerlei Reaktion. Die Elektrode aus der Wasserstoff-Molybdän-Bronze ließ nur bei höheren Redoxpotentialen eine geringfügige Abhängigkeit erkennen.

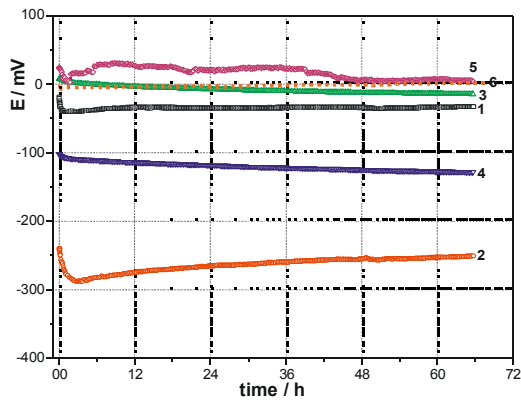


Bild 3a Langzeitmessung

- 1 - $\text{Li}_{0,3}\text{MoO}_3$ 2 - $\text{Na}_{0,9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$
 3 - $\text{Li}_x\text{Mo}_{1-y}\text{W}_y\text{O}_3$ 4 - $\text{Li}_x\text{Mo}_{1-z}\text{W}_z\text{O}_3$
 5 - H_xMoO_3 6 - Glaselektrode

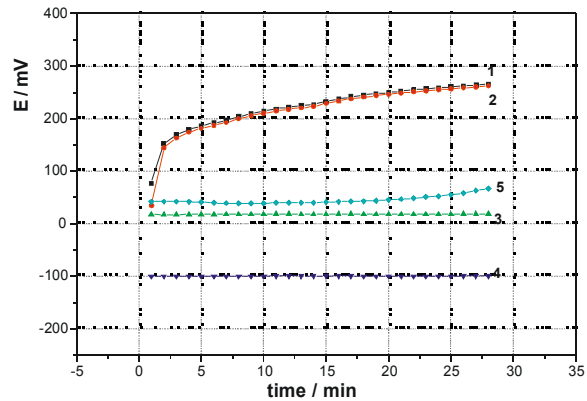
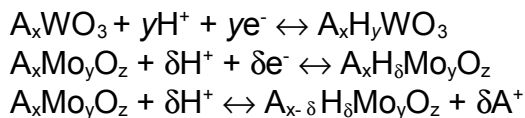


Bild 3b Messung des Redoxpotentials

- 1 - Platinelektrode 2 - $\text{Li}_{0,3}\text{MoO}_3$
 3 - $\text{Li}_x\text{Mo}_{y-1}\text{W}_y\text{O}_3$ 4 - $\text{Li}_x\text{Mo}_{z-1}\text{W}_z\text{O}_3$
 5 - H_xMoO_3

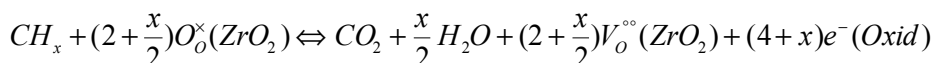
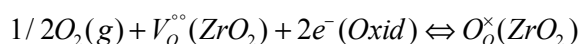
Die Ursachen für die sensorischen Eigenschaften sind im Aufbau der Bronzen zu suchen. Strukturell können die Bronzen als feste Lösung der Kationen im MO_3 -Gitter betrachtet werden. Vereinfacht lässt sich die Struktur als Kanalsystem aus einzelnen Schichten verknüpfter MO_6 -Oktaeder beschreiben. Die einzelnen Schichten werden durch die Kationen zusammengehalten. Dies gestattet die Einlagerung oder den Austausch von Kationen an der Oberfläche. Es wird davon ausgegangen, dass die ionensensitiven Eigenschaften der Bronzen auf Kationenaustauschreaktionen beruhen. Der Mechanismus kann wie folgt beschrieben werden [3]:



Die Reaktion auf Veränderungen des Redoxpotentials basiert auf den verschiedenen Valenzzuständen der Übergangsmetalle. Dadurch wird auch ein Elektronenaustausch durch sogenanntes electron hopping möglich. Bei den Bronzen lassen sich dabei sowohl n- als auch p-Leitung beobachten. Allerdings lässt sich mit keiner dieser Theorien das Verhalten als Referenzelektrode erklären, denn dafür müssen sowohl der Ionen- als auch Elektronenaustausch unterbunden sein. Der vollständige Mechanismus ist bisher für keine der Reaktionen aufgeklärt.

Elektrodenmaterialien für Mischpotentialsensoren

Mit Festelektrolytsensoren können Konzentrationen brennbarer Gase in Gemischen mit Sauerstoffüberschuss potentiometrisch gemessen werden. Diese Sensoren sind in vielen Bereichen der Prozess- und Umweltmesstechnik vorteilhaft einsetzbar, wobei vorrangig die Applikation zur Onboard-Kontrolle des Katalysators in Kraftfahrzeugen angestrebt wird [4]. Da die Betriebstemperatur des Festelektrolyts zwischen 600 ... 800 °C liegt, werden langzeitstabile Elektroden mit geringer katalytischer Aktivität benötigt, um eine rein chemische Oxidation der Gase an der Oberfläche zu verhindern. Prinzipgemäß wird das Signal von der Kinetik der folgenden elektrochemischen Reaktionen kontrolliert.



Sauerstoff wird reduziert und in das Gitter des Festelektrolyts als Oxid-Ion eingebaut mit dem dann das Brenngas elektrochemisch oxidiert. Das Elektrodenpotential stellt sich am Punkt gleicher Austauschstromdichten dieser Reaktionen ein (Mischpotential). Wie in **Bild 4** gezeigt, ergibt sich bei steigender Brenngaskonzentration und konstantem Sauerstoffgehalt ein logarithmischer Verlauf des Elektrodenpotentials [5].

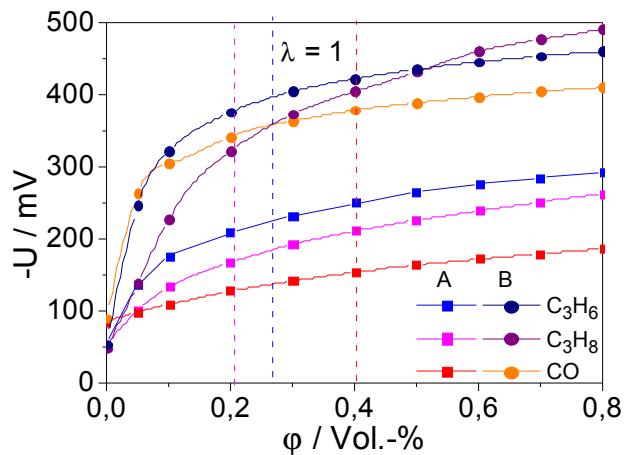


Bild 4
Elektrodenpotential von $La_{0.95}Sr_{0.02}Ga_{0.3}Cr_{0.7}O_{\delta}$ /YSZ (A) und Au/ Nb_2O_5 -Komposit/YSZ (B) in verschiedenen verdünnten Brenngasen (Ref.: Luft, Pt/YSZ)

Bisher wurden im KSI verschiedene Materialien auf der Basis von perowskitischen $LaCrO_3$ -Verbindungen und von Au/MeO-Kompositen präpariert und hinsichtlich ihrer Eignung für Mischpotentialensoren untersucht. Durch die Wahl der Dotierungen auf A- und B-Platz der Perowskite (z.B. mit Sr und Ga) bzw. durch Auswahl und Konzentration der Metalloxide in den Kompositen konnten Materialien gefunden werden, die auf verschiedene Brenngase mit unterschiedlicher Sensitivität ansprechen [6]. In Bild 5 sind ausgewählte Resultate für verschiedene Materialien und Brenngase aufgeführt, die aus dem Anstieg von Kurven, wie sie in Bild 4 gezeigt sind, bei 10 ppm Brenngas ermittelt werden. Ausgehend von den relativ großen Unterschieden zwischen den Sensitivitäten einzelner Materialien sollte es möglich sein, Mischpotential-Sensoren mit Multielektroden-Arrays zur selektiven Messung verschiedener Brenngase zu entwickeln.

Die Charakterisierung der Ausgangsmaterialien erfolgt mit XRD, REM, EDX, Dilatometrie, BET, Konduktometrie und Sauerstoffaustauschmessungen. Die Resultate aus diesen Untersuchungen werden mit den katalytischen Eigenschaften und mit dem Verhalten als Mischpotentialelektroden korreliert. Ziel dieser komplexen Strategie ist die Gewinnung neuer Kenntnisse über das Zusammenwirken von Strukturparametern und Sensoreigenschaften auf deren Basis zukünftig eine gezielte Optimierung von Elektrodenmaterialien angestrebt wird.

Bisher gewonnene Resultate zeigen bereits komplexe Zusammenhänge zwischen der Defektstruktur und der katalytischen Aktivität und andererseits Verknüpfungen zwischen der katalytischen Aktivität und dem Verhalten als potentiometrische Elektroden [7]. Einige Elektrodenmaterialien wurden bereits in miniaturisierten Mischpotentialensoren für die Abgaskontrolle getestet.

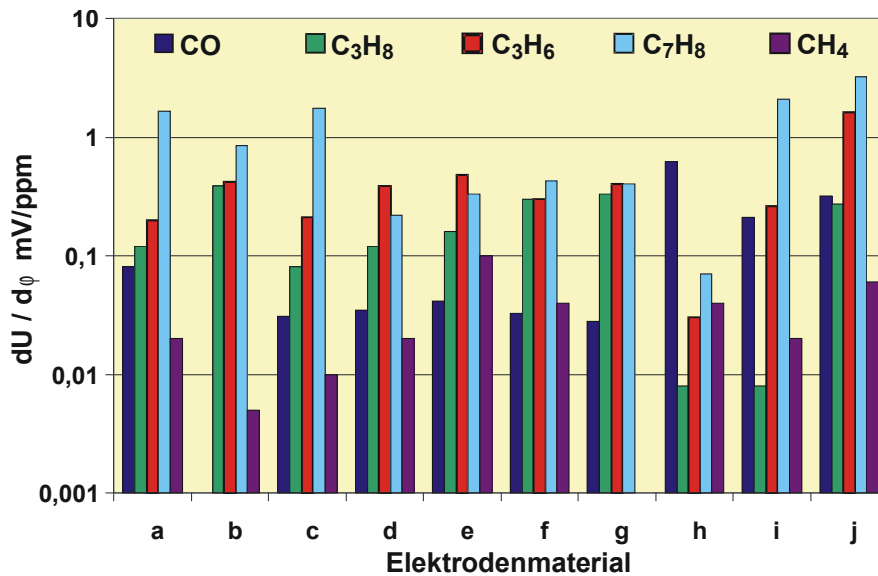


Bild 5 HC-Sensitivität verschiedener Elektrodenmaterialien bei 700 °C und $\varphi = 10$ ppm, a: $\text{La}_{0,995}\text{Sr}_{0,005}\text{Cr}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, b: $\text{La}_{0,98}\text{Sr}_{0,02}\text{Cr}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, c: $\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,02}\text{Cr}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$, d: $\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,02}\text{Cr}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, e: $\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,02}\text{Cr}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, f: $\text{LaCr}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, g: $\text{LaCr}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, h: Au/20% Ga_2O_3 , i: Au/20% In_2O_3 , j: Au/20% Nb_2O_5

Modifizierte Oxidelektroden als selektive Redoxelektroden

Einige Metalle können durch eine oberflächliche Passivierung in quasi unlösliche Metalle überführt werden. Diese Metalle sind damit als elektrochemische Redoxelektroden, vergleichbar einer Platinelektrode einsetzbar [8]. In Abhängigkeit vom verwendeten Material (Metalle der 4. bis 6. Gruppe des Periodensystems, Antimon oder Bismut) und einer der Oxidation folgenden speziell ausgerichteten Formierung zeigen diese Elektroden eine Potentialabhängigkeit für verschiedene Redoxsysteme, welche der Nernst-Gleichung folgt.

Die Anwendung der passivierbaren Materialien der 4. bis 6. Gruppe des Periodensystems als Metall/Metalloxid-Elektroden (MME) zur selektiven Konzentrationsbestimmung in der flüssigen Phase wurde zuerst von Habermann [9] untersucht. So wurde z.B. auf Basis von Vanadium und binären Vanadiumlegierungen eine MME mit sehr guten Sensoreigenschaften für Wasserstoffperoxid entwickelt. Prinzipiell ist es weiterhin möglich, gelöste Halogene (Cl_2 , Br_2 , I_2) mittels eines aus Wolfram bestehenden Sensors zu detektieren. Es wird angenommen, dass das vorteilhafte analytische Verhalten dieser Art von Elektroden hauptsächlich von den elektronischen und ionischen Defekten der Oxidschicht [10] und den Korrosionseigenschaften beeinflusst wird [11].

Seit den 1960'er Jahren fanden intensive Studien zur Anwendung von Wolframtrioxid als funktionsbestimmendes Material zur Detektierung von oxidierenden und reduzierenden Gasen statt [12]. Diese Sensoren bestehen aus unterschiedlichen Materialkonfigurationen, für deren Realisierung auch die Dick- und Dünnschichttechnik eine Rolle spielten. Die in den Arbeiten beobachteten positiven Eigenschaften der Dünnschicht-Gassensoren wurden in unseren Studien auf die quantitative Analyse von gelöstem Iod übertragen und mit aus kompaktem Wolfram bestehenden MME verglichen. Das ermittelte Ansprechverhalten für verschiedene Iod-Konzentrationen (I_2 in 5% NaI Lösung) der beiden Vergleichssysteme wird in Bild 6 gezeigt. Beide

Elektroden zeigen eine charakteristische Abhängigkeit von der Iod-Konzentration, welche mit der Nernst-Gleichung konform ist.

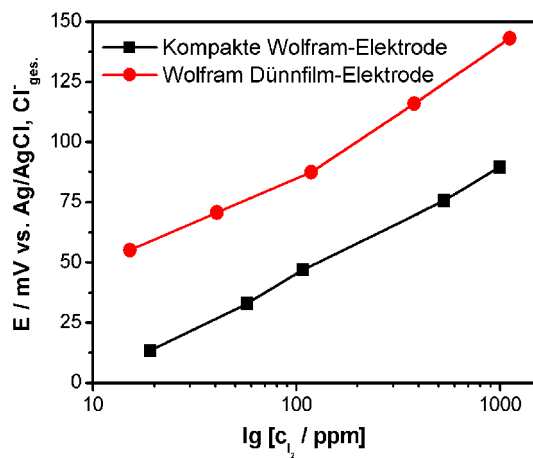


Bild 6
Abhängigkeit des elektrochemischen Potentials einer kompakten Wolframelektrode und einer Dünnschicht-Elektrode von der Konzentration an gelöstem Iod

Es ist demzufolge grundsätzlich möglich, einfach herzustellende und preiswerte selektive Redoxelektroden auf der Basis der Dünnschichttechnik auf Silizium-Wafern anzufertigen.

Zur Aufklärung der chemischen Zusammensetzung und der Struktur der MME aus Vanadium und Wolfram wurden umfangreiche materialanalytische Untersuchungen durchgeführt. Die Analysen von AES, XPS, XRD und 3D-TOF-SIMS Messungen weisen aus, dass die zwischen 30 und 50 nm dicken, funktionellen Passivschichten hauptsächlich aus amorphen V_2O_5 und WO_3 aufgebaut sind und Halbleitereigenschaften vom n-Typ besitzen. Die Topographie der auf kompakten Metallproben erzeugten Passivschichten wird in den Bildern 7a und 7b gezeigt.

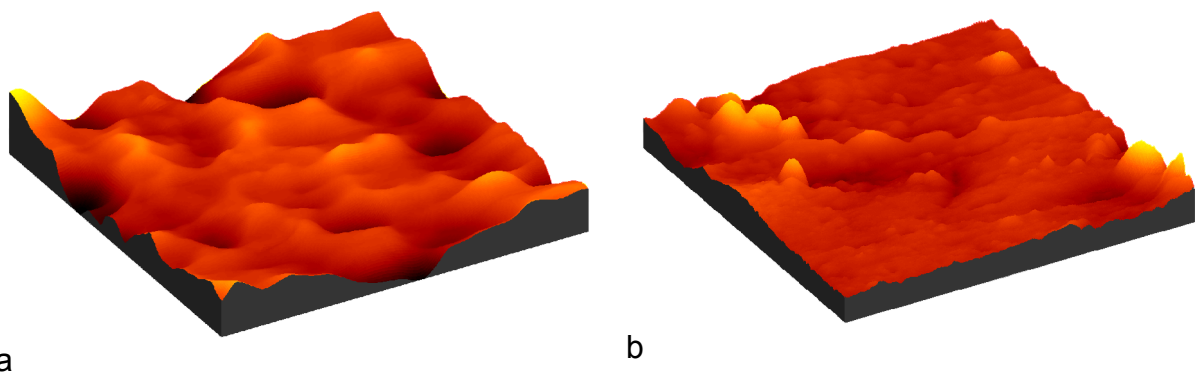


Bild 7: 3D-AFM-Bilder oxidierter Oberflächen
a Vanadium (6 μm x 6 μm x 213 nm); b Wolfram (6 μm x 6 μm x 39,5 nm)

Literatur

- [1] State University of Rutgers (M. Greenblatt, P. Shuk, K. V. Ramanujachary), US-Pat. 6015481 (2000)
- [2] J. Gabel, W. Vonau, U. Guth: Ionics. **9** (2003) 176-181
- [3] Iowa State University Research Foundation Inc.(P. B. Hahn, D. C. Johnson, H.R. Shanks, M. A. Wechter), US-Pat. 3856634 (1974)
- [4] J. Zosel, F. de Blauwe, U. Guth: Advanced Eng. Mat. **3** (2001) 797-801
- [5] N. Miura, T. Raisen, G. Lu, N. Yamazoe: Sensors and Actuators **B 47** (1998) 84 – 91.
- [6] J. Zosel, D. Westphal, S. Jakobs, S.; R. Müller, U. Guth: Solid State Ionics **152-153** (2002) 525-529
- [7] V. Vashook, R. Müller, J. Zosel, K. Ahlborn, H. Ullmann, U. Guth: Materialwissenschaft und Werkstofftechnik **33** (2002) 335-338
- [8] P. Schmuki: J. Solid State Electrochem. **6** (2002) 145
- [9] W. Habermann, P. John, H. Matschiner, H. Spähn: Fresenius J. Anal. Chem. **356** (1996) 182
- [10] T. Bachmann, W. Vonau, P. John: Anal. Bioanal. Chem. **374** (2002) 715
- [11] T. Bachmann, W. Vonau, P. John: G.I.T. Laboratory Journal Europe **7** (2003) 149
- [12] T. Seiyama, A. Kato, K. Fujiishi, M. Nagatani Anal. Chem. **34** (1962) 1502