

**Untersuchungen an Elektrolyten für Lithium-Ionen-Zellen
sowie Entwicklung und Test eines computergesteuerten,
modular aufgebauten, elektrochemischen Meßsystems mit
Quarzmikrowaage**



Dissertation zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
der Naturwissenschaftlichen Fakultät IV
Chemie und Pharmazie der Universität Regensburg

vorgelegt von

Michael Multerer

Regensburg 2007

Promotionsgesuch eingereicht am: 21.12.2007

Tag des Kolloquiums: 29.01.2008

Diese Arbeit wurde angeleitet von: Prof. Dr. H. J. Gores

Prüfungsausschuß: Prof. Dr. Dr. h.c. J. Barthel, Vorsitzender

Prof. Dr. H. J. Gores

Prof. Dr. G. Schmeer

Prof. Dr. N. Korber

Vorwort

Diese Arbeit entstand in der Zeit von Januar 2003 bis Dezember 2007 am Lehrstuhl für Chemie VI – Physikalische Chemie – der naturwissenschaftlichen Fakultät IV – Chemie und Pharmazie – der Universität Regensburg.

Meinem Doktorvater Prof. Heiner Gores möchte ich nicht nur für die Betreuung dieser Arbeit, sondern vor allem für das freundschaftliche Verhältnis und seinen Einsatz für die Arbeitsgruppe herzlich danken.

Prof. Georg Schmeer danke ich für seinen sachkundigen Rat und seine Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit.

Ohne die fruchtbare Zusammenarbeit mit Franz Wudy wäre diese Arbeit nicht in der vorliegenden Form möglich gewesen. Für seinen unermüdlichen Einsatz bei der Entwicklung des elektrochemischen Meßsystems bin ich ihm zutiefst zu Dank verpflichtet.

Meinen Arbeitsgruppenkollegen Dr. Hartmut Bruglachner, Dr. Michael Eberwein, Robert Hartl, Dr. Tobias Herzig, Dr. Steffen Jordan, Christian Schreiner, Dr. Hans-Georg Schweiger, Philipp Wachter, Markus Zistler und Sandra Zugmann gilt mein Dank für ihre Hilfsbereitschaft und die angenehme Atmosphäre, ebenso den Mitarbeitern des Lehrstuhls Kunz.

Unseren (Forschungs-)Praktikanten danke für ihre Mitarbeit:

Tobias Gärtner sowie Tobias Olbrich für die Mitarbeit bei den Hydrolysemessungen, Robert Hartl für die Messungen mit dem elektrochemischen Meßsystem, Katrin Uhlmann und Magdalena Waldhier für die QCM-Messungen, Marius Amareller für die Impedanzmessungen an den Quarzen, Christoph Stock für die Mitarbeit beim Bau des CubePot sowie Dominik Moosbauer für die Anfertigung mehrerer Zeichnungen in dieser Arbeit.

Den Mitarbeitern der Elektronik- und Mechanikwerkstatt, vor allem Johann Birner, Peter Fuchs und Michael Dostler danke ich für die gute Zusammenarbeit und ihre Hilfsbereitschaft.

Prof. Günther Bayreuther vom Institut für Experimentelle und Angewandte Physik möchte ich für die Oszillatorschaltung und seine Bemühungen danken.

Dr. Harald Schnell und Prof. Stefan Kreitmeier von FUTUR, der Forschungs- und Technologietransferstelle der Universität, danke ich für die Zusammenarbeit bei den Erfindungsmeldungen sowie der Anmeldung von Schutzrechten und für die Koordination der Industriekooperationen.

Dem Bundesministerium für Bildung und Forschung sowie dem Europäischen Sozialfonds danke ich für die Förderung im Rahmen des Projekts EXIST-SEED. An dieser Stelle möchte ich auch Frau Jutta Gügel von FUTUR nennen, die mir diesem Projekt hilfsbereit zur Seite stand.

Der Chemetall GmbH und Merck KGaA danke ich für die im Rahmen der Kooperationen bereitgestellten Materialien und Mittel.

Dank gilt weiterhin allen Firmen, die diese Arbeit durch kostenlose Muster unterstützt haben, insbesondere Analog Devices, Maxim, Texas Instruments, Powertron-Riedon, sowie Fischer Leiterplatten für die Sonderkonditionen.

Schließlich danke ich meinen Eltern für ihre Unterstützung während des Studiums.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	1
1 Einleitung / Motivation	4
2 Das Hydrolyseverhalten von Lithium-bis(oxalato)borat.....	5
2.1 Verwendete Versuchsaufbauten	7
2.2 Leitfähigkeitsmessungen	10
2.2.1 Vorversuche zur Identifikation der Einspritzpeaks	10
2.2.2 Leitfähigkeitsmessungen bei 25°C.....	11
2.2.3 Leitfähigkeitsmessungen bei 60°C.....	18
2.2.4 Alkoholyse mit Methanol.....	21
2.3 NMR-Messungen	23
2.4 Zusammenfassung.....	32
3 Das modulare, elektrochemische Meßsystem	34
3.1 Grundlegendes Meßprinzip	34
3.2 Vorversuche mit der RQCM von Maxtek und dem PGStat30 von Autolab.....	37
3.3 Potentiostat und Galvanostat.....	40
3.3.1 Aufbau.....	41
3.3.1.1 Übersicht	41
3.3.1.2 Digitale Steuerung.....	43
3.3.1.3 Sollspannungserzeugung.....	48
3.3.1.4 Potentiostaten- / Galvanostatenschaltung.....	51
3.3.1.5 Endstufe.....	53
3.3.1.6 Strommessung und Sollstromerzeugung	57
3.3.1.7 Zentrale A/D-Wandler.....	59
3.3.1.8 Weitere Komponenten.....	61
3.3.1.9 Praktische Umsetzung	64
3.3.2 Software	65
3.3.3 Messungen.....	69
3.3.3.1 Hexacyanoferrat (II) / (III)	69
3.3.3.2 Hydrochinon / Chinon	73
3.3.3.3 Passivierung von Nickel.....	78
3.3.4 Verbesserungen und Weiterentwicklung.....	80
3.4 Präzisionsthermometer	88

3.5 Die elektrochemische Quarzmikrowaage (EQCM)	93
3.5.1 Einführung und Funktionsprinzip	93
3.5.2 Elektrische Eigenschaften von Quarzen und Meßmethoden.....	97
3.5.3 Quarze und Meßzelle	102
3.5.4 Meßtechnik der QCM.....	110
3.5.4.1 Solartron 1260	110
3.5.4.2 Maxtek RQCM.....	110
3.5.4.3 Oszillatorschaltungen	111
3.5.4.4 DDS-Schaltung.....	113
3.5.4.4.1 Aufbau	113
3.5.4.4.1.1 Netzteil	114
3.5.4.4.1.2 Digitalteil.....	115
3.5.4.4.1.3 Analogteil	121
3.5.4.4.2 Software	128
3.5.4.4.2.1 Mikrocontroller	128
3.5.4.4.2.2 PC	129
3.5.4.5 Weiterentwicklung der DDS-Schaltung.....	134
4 EQCM - Messungen.....	137
4.1 Vorversuche	137
4.1.1 Einfluß der Temperatur	137
4.1.2 Einfluß der Füllhöhe.....	143
4.2 Galvanische Abscheidung von Dysprosium	147
4.3 Galvanische Abscheidung von Kupfer.....	149
4.4 Galvanische Abscheidung von Kupfer in Gegenwart von Chlorid.....	151
5 Zusammenfassung oder „Was ist neu in dieser Arbeit?“	156
6 Veröffentlichungen, Poster, Vorträge	160
7 Abbildungsverzeichnis	163
8 Tabellenverzeichnis.....	167
9 Literatur	169
10 Anhang 1: Befehlsübersicht Potentiostat, Galvanostat	175
10.1 Befehlssatz des ATMega128.....	175
10.2 Befehlssatz des ATMega32.....	178
10.3 Befehlssatz des ATMega16.....	180
11 Anhang 2: Meßdaten Hexacyanoferrat.....	183

12 Anhang 3: Meßdaten Hydrochinon / Chinon	185
13 Anhang 4: Befehlsübersicht Präzisionsthermometer	187
14 Anhang 5: Befehlsübersicht QCM	190

1 Einleitung / Motivation

Lithium-Ionen-Akkumulatoren sind als Energiespeicher für portable Anwendungen nicht mehr wegzudenken. Im Bereich der Mobiltelefone und der tragbaren Rechner haben sie aufgrund ihrer Leistungsfähigkeit die wässrigen Systeme bereits verdrängt. Der Einsatz in der Elektrotraktion steht kurz bevor. Stetig wachsende Ansprüche an Energie- und Leistungsdichte aber auch an Lebensdauer und Sicherheit zwingen dabei zur kontinuierlichen Weiterentwicklung der Zellen.

Lithiumbis(oxalato)borat (LiBOB) ist ein erfolgversprechendes, neues Leitsalz für Lithium-Ionen-Zellen, das den derzeitigen Standard Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6) ablösen könnte. Die geringeren Produktionskosten, die Fluoridfreiheit und die damit einhergehende bessere Umweltverträglichkeit sowie die bessere thermische Stabilität sind gerade für die Elektrotraktion von großem Vorteil [1]. Die Fluoridfreiheit ist bei Zersetzungsreaktionen besonders vorteilhaft, da die Entstehung von aggressivem Fluorwasserstoff im Gegensatz zu LiPF_6 unterbunden ist. Einer der Gründe für Zersetzungsreaktionen sind Wasserspuren, die bei der Fertigung an Luft, welche bei -40°C von Feuchtigkeit weitgehend befreit wurde, in den Akku gelangen. Während die Hydrolyse von LiPF_6 bereits Thema mehrerer Arbeiten ist [2], [3], sind die Informationen zur Hydrolyse von LiBOB in der Literatur nur spärlich. Deshalb beschäftigt sich der erste Teil dieser Arbeit mit dem Hydrolyseverhalten von LiBOB in organischen Lösungsmitteln.

Wie für jeden praktisch arbeitenden Naturwissenschaftler sind auch für den Elektrochemiker die Meßsysteme von überragender Bedeutung. Erst damit erhält er Einblick in die ihm ansonsten verborgene Welt der Elektrochemie. Integrierte Schaltkreise wie der Operationsverstärker und die Computertechnik haben in den letzten Jahrzehnten die Möglichkeiten erheblich erweitert. Doch diese Entwicklung ist noch lange nicht abgeschlossen, weil neue Meßmethoden die Anpassung und Verbesserung der bewährten Technik nötig machen.

Deshalb wird im zweiten Teil der Arbeit die Entwicklung eines modularen, elektrochemischen Meßsystems vorgestellt. Eine wesentliche Komponente ist der Potentiostat und Galvanostat, der für diese Arbeit komplett selbst aufgebaut wurde. Nach einer detaillierten Beschreibung der Schaltungstechnik sowie der Steuersoftware wird die Einsetzbarkeit an realen elektrochemischen Systemen demonstriert. Die zweite Komponente des Meßsystems ist eine Quarzmikrowaage (QCM¹), die ebenfalls eine komplette Eigenentwicklung ist. Dabei wurde nicht die klassische Oszillatortechnik sondern eine innovative Impedanzmessung zur

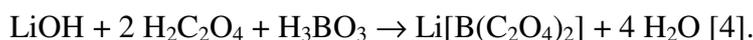
¹ Das Akronym QCM steht für den englischen Begriff Quartz Crystal Microbalance.

Bestimmung der Resonanzfrequenz eingesetzt. Die QCM fügt sich nahtlos in das elektrochemische Meßsystem ein und erlaubt so sehr komfortable EQCM-Messungen², ein Vorzug, den kommerzielle Lösungen derzeit nicht bieten. Zusätzlich ermöglicht ein selbst aufgebautes Präzisionsthermometer die Kontrolle der Temperatur während der Messung; es wird ebenfalls über die einheitliche Steuersoftware eingebunden.

Wegen der herausragenden Eigenschaften dieser neu entwickelten, modular aufgebauten, computergesteuerten Meßsysteme bestand ein erhebliches Interesse anderer Arbeitsgruppen. Der Potentiostat / Galvanostat wird bereits in den Arbeitsgruppen von Prof. Winter (Anorganische Chemie) und Prof. Wagenknecht (Organische Chemie) sowie für Studentenpraktika, wie auch das Präzisionsthermometer, am Lehrstuhl eingesetzt. Bezüglich der Vermarktung der entwickelten Geräte laufen derzeit Verhandlungen mit mehreren Firmen.

2 Das Hydrolyseverhalten von Lithium-bis(oxalato)borat

Einer der Synthesewege von LiBOB ist die Umsetzung von Lithiumhydroxid mit Oxalsäure und Borsäure nach



Die Umsetzung kann in Wasser oder in organischen Lösungsmitteln erfolgen. Wasser als Lösungsmittel wird bei der Reaktion vollständig abdestilliert, so daß ein trockenes Rohprodukt entsteht. In organischen Lösungsmitteln wird das Verfahren der azeotropen Destillation angewendet, um das Reaktionswasser zu entfernen. Es ist naheliegend, daß sich LiBOB in Gegenwart von Wasser zumindest in geringem Maße auf ähnlichem Weg wieder zersetzt. Im ersten Schritt der Reaktion ist analog zu den Brenzkatechinboraten [5] eine Ringöffnung anzunehmen, die, wie in Abbildung 1 dargestellt, zur Abspaltung eines Oxalats führt.

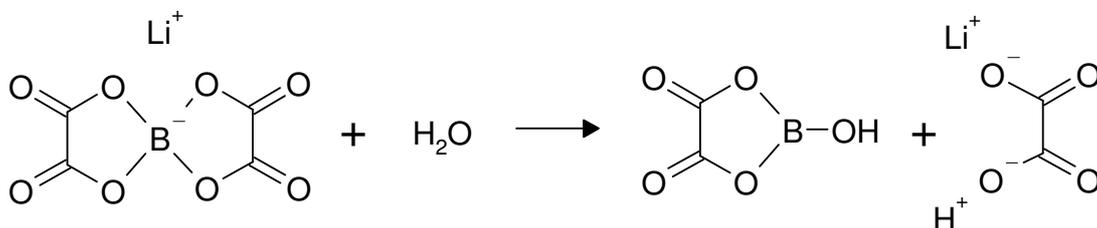


Abbildung 1 Primärer Schritt der Hydrolyse von LiBOB

Das gebildete mono-Lithiumoxalat dissoziiert als schwache Säure ($\text{pK}_{\text{S}2} = 4,2$) partiell. Im ersten Hydrolyseschritt werden also Protonen freigesetzt. Durch das Elektronensextett am Bor

² Die Koppelung elektrochemischer Messungen mit einer QCM wird als EQCM bezeichnet.

wirkt das teilhydrolysierte Oxalatoborat als Lewis-Säure. Mit Wasser kann es unter Addition von Hydroxid ein Proton freisetzen, siehe Abbildung 2. Da Oxalsäure aber eine deutlich stärkere Säure ist, liegt das Gleichgewicht weit auf der linken Seite. Dabei ist aber zu beachten, daß das saure mono-Lithiumoxalat in den untersuchten Lösungsmitteln als Niederschlag ausfällt und damit dem Gleichgewicht in der Lösung entzogen ist.

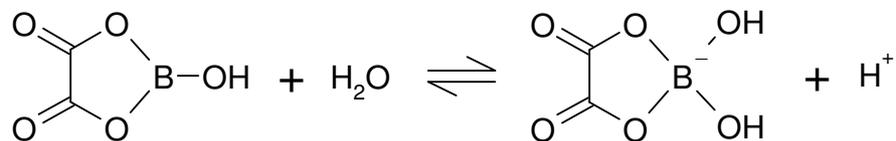


Abbildung 2 Lewis-Säure-Base-Reaktion von teilhydrolysiertem Oxalatoborat

Die hydrolytische Abspaltung des zweiten Oxalatliganden erfolgt analog, was zur Bildung von Borsäure H_3BO_3 bzw. ortho-Borat $B(OH)_4^-$ führt.

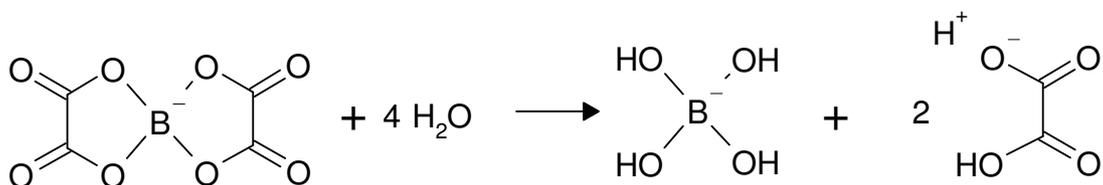


Abbildung 3 Hydrolyse von Bisoxalatoborat - Gesamtreaktion

Nimmt man als Produkt ortho-Borat an, so ergibt sich die in Abbildung 3 dargestellte Gesamtreaktion. Es sind also vier Äquivalente Wasser nötig, um das BOB-Anion komplett in Borat und Oxalat zu hydrolysieren. Betrachtet man Borsäure als Produkt, so reduziert sich die benötigte Wassermenge auf drei Äquivalente.

Das gebildete ortho-Borat kann unter Wasserabspaltung zum meta-Borat kondensieren. Das freigesetzte Wasser kann erneut mit LiBOB reagieren, so daß eine geringe Wassermenge möglicherweise katalytisch wirkt und zur quantitativen Hydrolyse von LiBOB führt.

Xu und Angell sprechen bei LiBOB von einer langsamen Hydrolyse und nennen Lithiummetaborat $LiBO_2$ und mono-Lithiumoxalat als Produkte [6]. Loder Meyer konnte die Umsetzung von LiBOB in reinem Wasser als Kinetik pseudo-erster Ordnung auswerten [7]. Wie sich zeigen wird, ist die Hydrolyse in organischen Lösungen mit geringen Wassermengen sehr viel schwerer quantitativ zu beschreiben.

Der Verlauf der Hydrolysereaktion kann durch direkte Konzentrationsbestimmung der Reaktionspartner verfolgt werden, indem diskontinuierlich Proben entnommen und extern analysiert werden. Eine direkte Bestimmung des Restwassergehalts mit der bekannten Karl-Fischer-Reaktion in alkoholischer Lösung ist allerdings wegen Nebenreaktionen mit dem BOB-Anion nicht möglich [8]. Wie in [8] gezeigt wurde, ist die 1H -NMR-Spektroskopie für

die Wasserbestimmung eine taugliche Methode, die auch in dieser Arbeit angewandt wird. Ebenfalls möglich, aber hier nicht angewandt, ist eine Modifikation der Karl-Fischer-Reaktion mit N-Methylformamid statt Methanol [9].

Wie bereits dargestellt, werden bei der Hydrolyse Protonen gebildet. Aufgrund ihrer hohen Einzelionenleitfähigkeit sollten die Protonen die Leitfähigkeit der Lösung entscheidend bestimmen. Daher bieten sich Leitfähigkeitsmessungen zur Verfolgung der Reaktion in Wasser an. Leitfähigkeitsmessungen sind mit geringem apparativen Aufwand möglich und erlauben eine kontinuierliche Verfolgung der Reaktion.

Im folgenden kommen beide Methoden zum Einsatz, bei den NMR-Untersuchungen wurde die Leitfähigkeit zusätzlich aufgezeichnet.

2.1 Verwendete Versuchsaufbauten

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden mit zwei verschiedenen Versuchsaufbauten durchgeführt. Die Messungen bei 25°C erfolgten mit dem Meßplatz für Phasendiagramme von Schweiger, der in [10] ausführlich vorgestellt wird. Dieser besteht aus der in [11] beschriebenen Thermostatenanlage, den Meßzellen mit Platinelektroden, dem 30-Kanal-Präzisionsthermometer und dem 30-Kanal-Konduktometer. Die Leitfähigkeit wurde bei allen Versuchen mit einer konstanten Frequenz von 5 kHz gemessen. Da die Messung bei konstanter Temperatur erfolgte, konnte auf das 30-Kanal-Thermometer und die Temperaturfühler in den Meßzellen verzichtet werden. Statt dessen wurde in den Quickfit-Verschluß jeder Meßzelle ein Septum eingelegt, das zur Wasserzugabe mit einer Kanüle durchstochen wurde.

Die Messungen bei 60°C erfolgten in einem einfachen Handschuhkasten von Mecaplex, Grenchen mit Stickstoff als Inertgas. So konnten das Befüllen der Meßzelle und die Entnahme der Proben unter weitestgehendem Ausschluß von Wasser erfolgen. Der Stickstoff wurde der zentralen Hausversorgung entnommen und in Trockensäulen mit Blaugel sowie Siccapent nachgetrocknet. Im Handschuhkasten selbst diente eine Kristallisierschale mit Siccapent zur Entfernung von Wasserspuren. Die Schleuse wurde aus Sicherheitsgründen (Implosionsgefahr) nicht evakuiert, sondern beim Einschleusen ca. 30 Minuten mit Stickstoff gespült. Dadurch wurde auch die Atmosphäre des Handschuhkastens ausgetauscht. Auf eine Umwälzung und eine aufwendige Druckregelung wurde verzichtet. Der Druckausgleich erfolgte über Waschflaschen mit dem Silikonöl Baysilon M100, die Verschaltung ist Abbildung 4 zu entnehmen. Die Waschflasche W2 trennt den Handschuhkasten von der Schleuse, so daß auch bei nach außen geöffneter Schleuse keine Luft eindringen kann. Die

leere Sicherheitswaschflasche W1 verhindert, daß Silikonöl in den Handschuhkasten gelangt, falls der Druck darin deutlich niedriger als in der Schleuse ist. W3 schließt die Schleuse gegen die Außenluft ab.

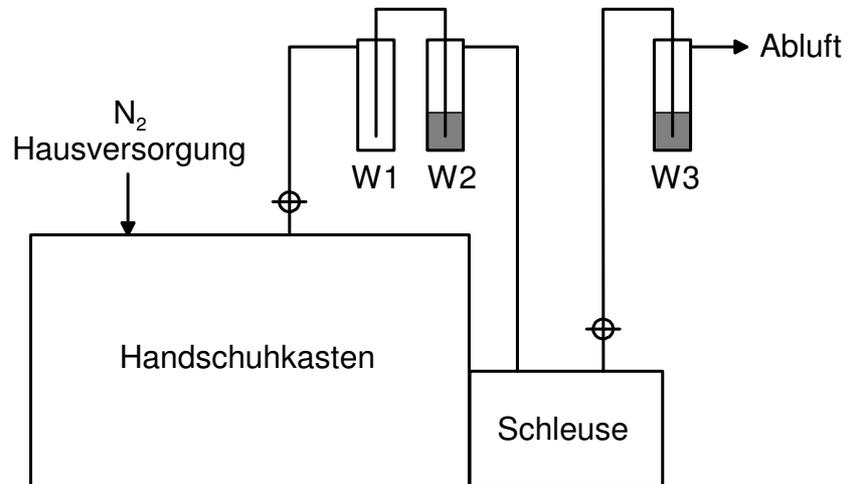


Abbildung 4 Verschaltung des N₂-Handschuhkastens

Im Handschuhkasten befand sich die in Abbildung 5 gezeigte Meßzelle mit Thermostatenmantel. Sie wurde mit Thermostaten vom Typ Lauda C6 oder Haake FS temperiert. Als Temperierflüssigkeit diente das Silikonöl Baysilon M5, Wasser schied aus verständlichen Gründen aus. Mittels selbstschließender Kupplungsstücke konnte die Meßzelle vom Temperierkreislauf getrennt und aus dem Handschuhkasten entnommen werden.



Abbildung 5 Leitfähigkeitsmeßzelle für Hydrolysemessungen bei 60°C

Für die Durchmischung des Inhalts sorgte ein Magnetprüher vom Typ Variomag Compact HP1 (H+P Labortechnik GmbH, München) mit einem kleinen Rührmagneten auf dem Boden der Meßzelle. Die Leitfähigkeitsmessung erfolgte mit einem Konduktometer vom Typ WTW LF 597-S (Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH, Weilheim) außerhalb des Handschuhkastens. Die Elektrodenanschlüsse wurden mittels einer Durchführung nach außen geführt und über den Kabelsatz K/LTA mit dem Konduktometer verbunden. Auf den beim Kabelsatz vorgesehenen Temperaturfühler zur Bestimmung der Lösungstemperatur wurde verzichtet, da keine Temperaturkompensation durchgeführt wird. Da das LF 597-S aber ohne Beschaltung des Temperaturfühlereingangs (schwarze Bananenbuchsen) keine Meßwerte ausgibt, wurde dieser mit einem 10 k Ω Widerstand überbrückt. Die Meßdatenerfassung erfolgte über die Software, die Schweiger für seinen Meßplatz zur Aufnahme von Phasendiagramm erstellt hat [10]. Diese enthält auch eine einfache Datenerfassung für das WTW LF 597-S. Wie im Handbuch beschreiben, gibt das LF 597-S bei entsprechender Konfiguration die Leitfähigkeit nach jeder Messung auf der seriellen Schnittstelle aus, wobei eine Datenrate von ca. 1/3,5 s erreicht wird [12]. Das LF 597-S gibt nur spezifische Leitfähigkeiten aus, die sich auf eine am Gerät einstellbare Zellkonstante beziehen. Da der Einstellbereich der Zellkonstante sehr eng und eine Ausgabe der spezifischen Leitfähigkeit auch nicht gewünscht ist, wird sie mittels der im Quelltext hinterlegten Zellkonstante wieder auf die Leitfähigkeit rückgerechnet. Dabei müssen die am Gerät eingestellte und im Programm hinterlegte Zellkonstante übereinstimmen.

Die Vorbereitung der Proben und Lagerung der Chemikalien erfolgte in einem Handschuhkasten Typ MB150BG von MBraun, Melsungen, mit Argon als Arbeitsgas. Durch die ständige Umwälzung des Arbeitsgases über Molsieb und BTS-Katalysator betrug der Wassergehalt unter 0,2 ppm und der Sauerstoffgehalt unter 5 ppm, was mit Analysegeräten von MBraun überwacht wurde. Lösungsmittelspuren wurden in regelmäßigen Zeitabständen in einer Kühlfalle mit flüssigem Stickstoff ausgefroren.

Die NMR-Messungen wurden in der NMR-Abteilung der zentralen Analytik der Naturwissenschaftlichen Fakultät IV Chemie/Pharmazie durchgeführt. Die ^{11}B -Messungen erfolgten an einem NMR-Spektrometer vom Typ Avance 600 von Bruker mit einem zgpg30-Pulsprogramm bei 192,5 MHz. Die ^1H - und ^{13}C -Messungen erfolgten an einem Avance 300 mit zg30- (^1H) bzw. zgpg30-Pulsprogramm (^{13}C) bei 300 MHz bzw. 75 MHz.

2.2 Leitfähigkeitsmessungen

2.2.1 Vorversuche zur Identifikation der Einspritzpeaks

Bei den folgenden Versuchen wird die Leitfähigkeit einer Lösung nach Zugabe von Wasser oder eines Wasserstandards untersucht. Bedingt durch den Versuchsaufbau treten nach der Zugabe Inhomogenitäten in der Lösung auf. An der Einspritzstelle ist der Wassergehalt zunächst deutlich höher, während die übrige Lösung in der Zusammensetzung noch unverändert ist. Dies führt, wie in Abbildung 6 zu sehen ist, zu Schwankungen der gemessenen Leitfähigkeit. Diese lokalen Schwankungen sind nicht von Änderungen durch eine Hydrolysereaktion zu unterscheiden. Deshalb wurden Vorversuche am inerten System Lithiumperchlorat in Acetonitril durchgeführt, das die Betrachtung des Einspritzpeaks ohne eine möglicherweise überlagerte Reaktion erlaubt. Dazu wurden 0,433 g LiClO_4 in 46,76 g Acetonitril gelöst und in der Meßzelle auf 25°C thermostatisiert. Anschließend wurden dreimal je $400\ \mu\text{l}$ einer Standardlösung mit 6,97 % (Masse) Wasser in Acetonitril eingespritzt. Die Zugabe von 464 ppm Wasser liegt in der Größenordnung der durchgeführten Hydrolyseexperimente.

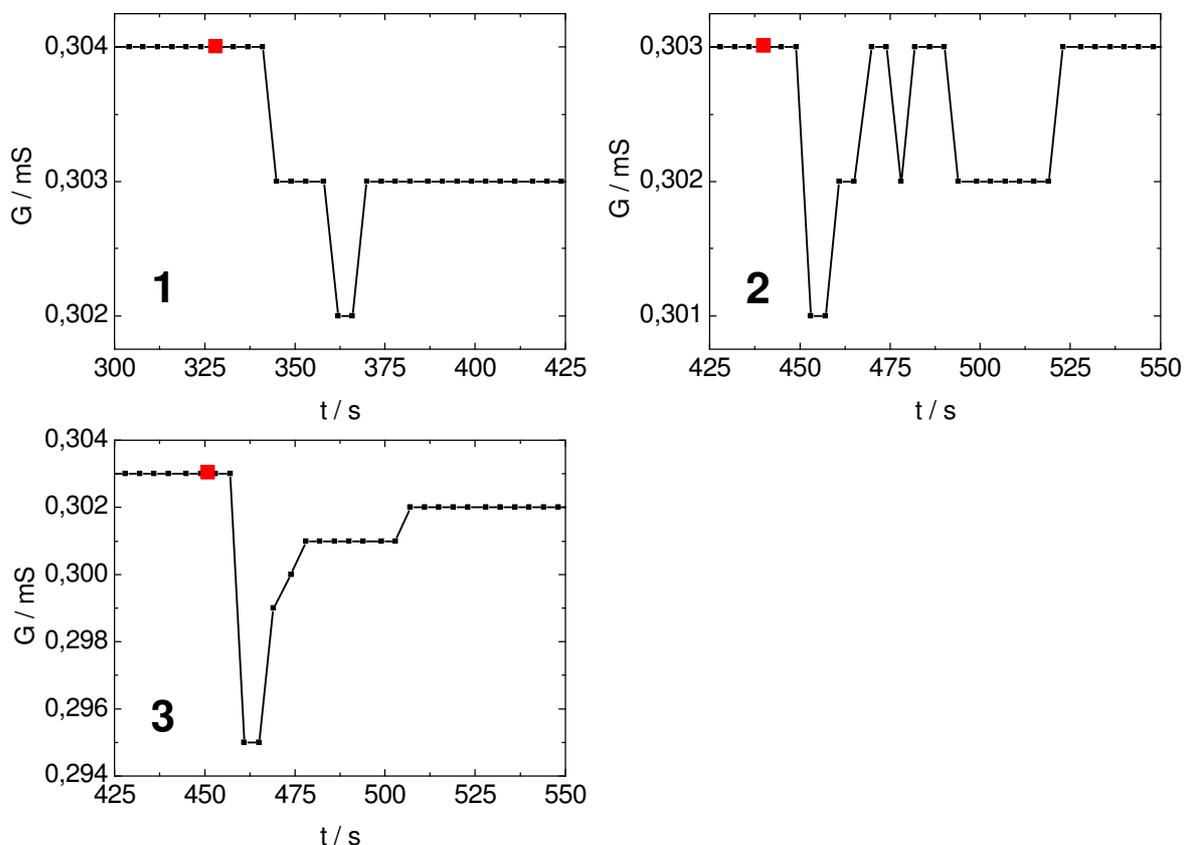


Abbildung 6 LiClO_4 Untersuchung des Einspritzpeaks

Abbildung 6 gibt den Leitfähigkeitsverlauf der drei Experimente wieder. Die Auflösung des eingesetzten WTW LF 597-S liegt mit $1 \mu\text{S}$ in der Größenordnung des beobachteten Effekts. Die roten Punkte geben jeweils den Zeitpunkt der Zugabe an. Danach bleibt die Leitfähigkeit für eine Latenzzeit von fünf bis 13 s unverändert, um anschließend deutlich abzufallen. Bedingt durch die zunehmende Durchmischung steigt die Leitfähigkeit anschließend binnen 29 bis 83 s wieder an und stabilisiert sich auf einen Wert, der der homogenen Lösung der neuen Zusammensetzung entspricht. Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die beobachteten Zeiten.

Versuch	Latenzzeit /s	Durchmischungszeit /s
1	13	29
2	9	83
3	5	54

Tabelle 1 Zeiten für die Durchmischung der Reaktionslösung

Innerhalb der ersten 90 s nach der Zugabe treten also Mischungseffekte auf, die eine mögliche Reaktion überlagern. Damit ist in dieser Zeit keine Aussage über den Reaktionsverlauf möglich.

2.2.2 Leitfähigkeitsmessungen bei 25°C

Zur Untersuchung der Hydrolysekinetik wurden Proben von LiBOB in Acetonitril mit Wassergehalten zwischen 490 und 9260 ppm Wassergehalt (Masse) untersucht. Dazu kamen das 30-Kanal-Konduktometer und die Meßzellen mit Platinelektroden von Schweiger zur Leitfähigkeitsmessung zum Einsatz. Für die Stammlösung wurden 0,614 g LiBOB (Chemetall, Charge vom 5.12.03) in Acetonitril (Merck, Selectipur) gelöst. Die Gesamtmasse der Lösung betrug 33,253 g, was einer Molalität von 0,097 mol/kg LiBOB entspricht. Eine Karl-Fischer-Titration des verwendeten Acetonitrils ergab einen Wassergehalt von 71 ppm (Masse).

Zum Ausschluß von Feuchtigkeit wurde die Stammlösung im Handschuhkasten unter Argon angesetzt und in die einzelnen Meßzellen abgefüllt.

Nachdem die gefüllten Meßzellen im Thermostaten eine Temperatur von $25,00^\circ\text{C}$ erreicht hatten, wurde die Datenaufnahme gestartet ($t = 0 \text{ s}$) und mit einer Mikroliterspritze zu den angegebenen Zeitpunkten das gewünschte Volumen an Standardlösung zugegeben. Eine Übersicht über die Zugaben und die daraus resultierenden Wassergehalte in der Meßzelle gibt Tabelle 2. Die Spalte $m(\text{Lsg})$ gibt dabei die Masse der LiBOB-Lösung vor der Wasserzugabe an, $w(\text{H}_2\text{O}, \text{Add})$ den Wassergehalt, der sich Zugabe des Wasserstandards zusätzlich ergibt.

Die letzte Spalte $n(\text{H}_2\text{O}) / n(\text{LiBOB})$ gibt das Stoffmengenverhältnis von Wasser zu LiBOB an. Die Stoffmengenverhältnisse von 2,91 und 4,00 entsprechen dabei der erwarteten Stöchiometrie (vgl. Abbildung 3), bei $n(\text{H}_2\text{O}) / n(\text{LiBOB}) = 5,39$ liegt bereits leichter Wasserüberschuß vor. Bei den restlichen drei Proben liegt LiBOB im Überschuß vor, wie es auch in realen Zellen der Fall sein sollte.

Kanal	m(Lsg)	V Std 5580 ppm	V Std 5,40 %	t Addition	w (H ₂ O, Add)	$n(\text{H}_2\text{O}) /$ $n(\text{LiBOB})$
1	4,257 g	-	500 µl	335 s	4990 ppm	2,91
5	4,655 g	-	750 µl	481 s	6840 ppm	4,00
6	4,582 g	-	1000 µl	647 s	9260 ppm	5,39
9	4,479 g	500 µl	-	796 s	490 ppm	0,286
10	3,988 g	1000 µl	-	897 s	1100 ppm	0,642
13	3,631 g	-	250 µl	189 s	2920 ppm	1,70

Tabelle 2 Übersicht Messung LiBOB 9: 0,097 mol/kg LiBOB, 25°C

Zur besseren Dosierbarkeit der Wasserzugaben, diese liegen im Bereich von 2 – 40 mg, wurden zwei Standardlösungen mit Wassergehalten von 5,40 % und 5580 ppm bezogen auf die Masse angesetzt. Für den Standard mit 5,40 % wurden 0,2885 g Wasser mit Acetonitril auf eine Gesamtmasse von 5,343 g aufgefüllt. Von diesem Standard wurden 0,650 g mit Acetonitril auf eine Gesamtmasse von 6,290 g verdünnt, wodurch sich ein Wassergehalt von 5580 ppm ergibt.

Abbildung 7 zeigt den Leitfähigkeitsverlauf in den ersten 1800 s der Messung. Da für diesen Versuch nur die Änderung der Leitfähigkeit und nicht der absolute Wert von Interesse ist, wurde auf die Bestimmung der Zellkonstanten verzichtet. Diese müßte durch eine anderweitige Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit und Rückrechnen ermittelt werden, da die Zellkonstante der hier verwendeten Meßzellen abhängig von der Füllhöhe ist [10]. Weiterhin ist durch Berührung des Rührmagneten mit den Elektroden eine Änderung der Zellkonstante bei jeder Reinigung der Meßzellen zu befürchten. Durch die unterschiedlichen Zellkonstanten ergeben sich so vor der Wasserzugabe, also bei gleicher Meßlösung, Werte zwischen knapp 8 und 12,6 mS.

An der sprunghaften Leitfähigkeitsabnahme gut zu erkennen sind in Abbildung 7 die Einspritzzeitpunkte, die sich auch mit den Werten in Tabelle 2 decken. Letztere wurden bei der Zugabe in der Steuersoftware des Konduktometers (Anzeige Meßzeit) abgelesen und notiert. Eine Ausnahme ist die Zugabe von 6840 ppm Wasser, bei der zum Einspritzzeitpunkt keinerlei Effekt zu beobachten ist. Bei 490 ppm Wasser ist dauert die Abnahme mit 53 s am

längsten. Bei den anderen Proben ist sie mit rund 6 s in der Größenordnung der Zeitauflösung des Konduktometers. Auf die sprunghafte Abnahme folgt eine etwas langsamere Zunahme, die zwischen 6 und 30 s dauert. Danach stabilisiert sich die Leitfähigkeit auf einen konstanten Wert. Wie die Vorversuche mit LiClO_4 gezeigt haben, ist dieses Verhalten nicht auf eine Reaktion zurückzuführen. Vielmehr ist die Durchmischung der Probe die Ursache.

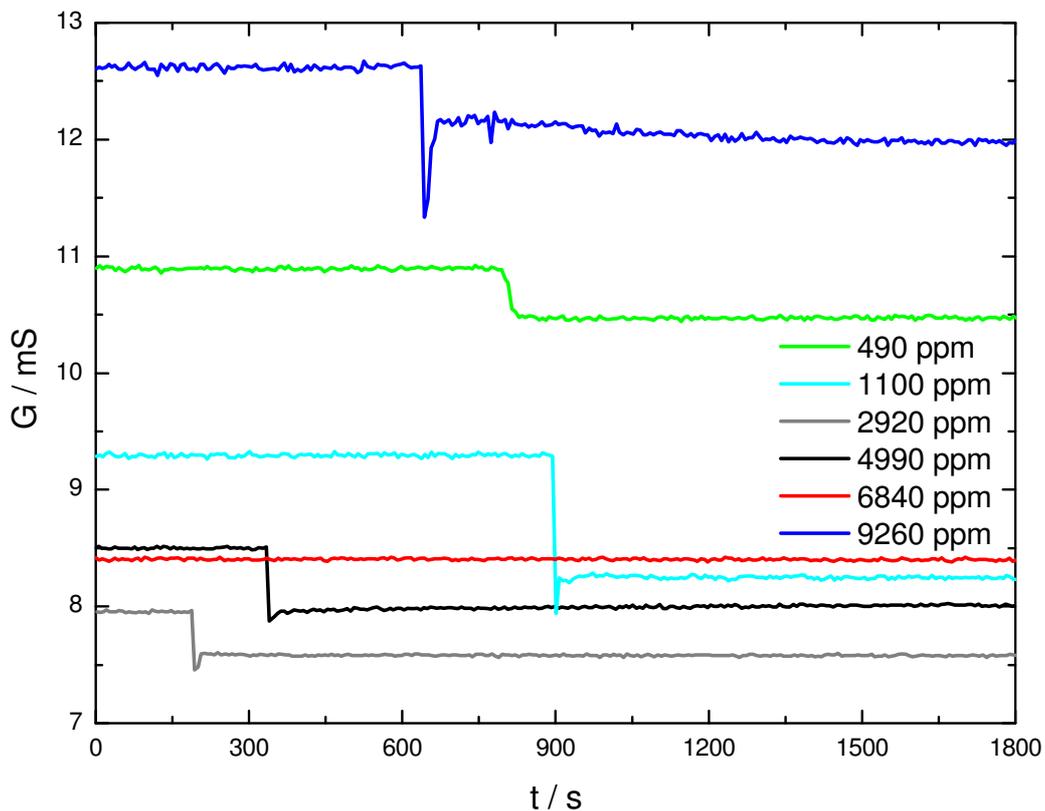


Abbildung 7 Leitfähigkeitsmessung LiBOB9: 0,097 mol/kg LiBOB, 25°C, erste 1800 s

Da nach dem Einspritzvorgang keine Reaktion zu beobachten war, wurde die Leitfähigkeit über 244000 s, also knapp 68 Stunden aufgezeichnet, um mögliche, langsame Prozesse festzustellen. Abbildung 8 zeigt den Leitfähigkeitsverlauf über die gesamte Meßzeit. Dabei sind keine signifikanten Änderungen feststellbar. Tabelle 3 gibt einen Überblick über die festgestellten Leitfähigkeitsänderungen. G_{Start} ist dabei der Wert, der sich nach dem Einspritzvorgang einstellt. Während für Wassergehalte bis 4490 ppm ein Anstieg in der Größenordnung von 2 % zu beobachten ist, fällt die Leitfähigkeit für höhere Wassergehalte um ca. 5 %. Die Probe mit 6840 ppm zeigt die größte Abnahme mit 5,4%, obwohl zum Einspritzzeitpunkt gerade hier keinerlei Reaktion feststellbar war.

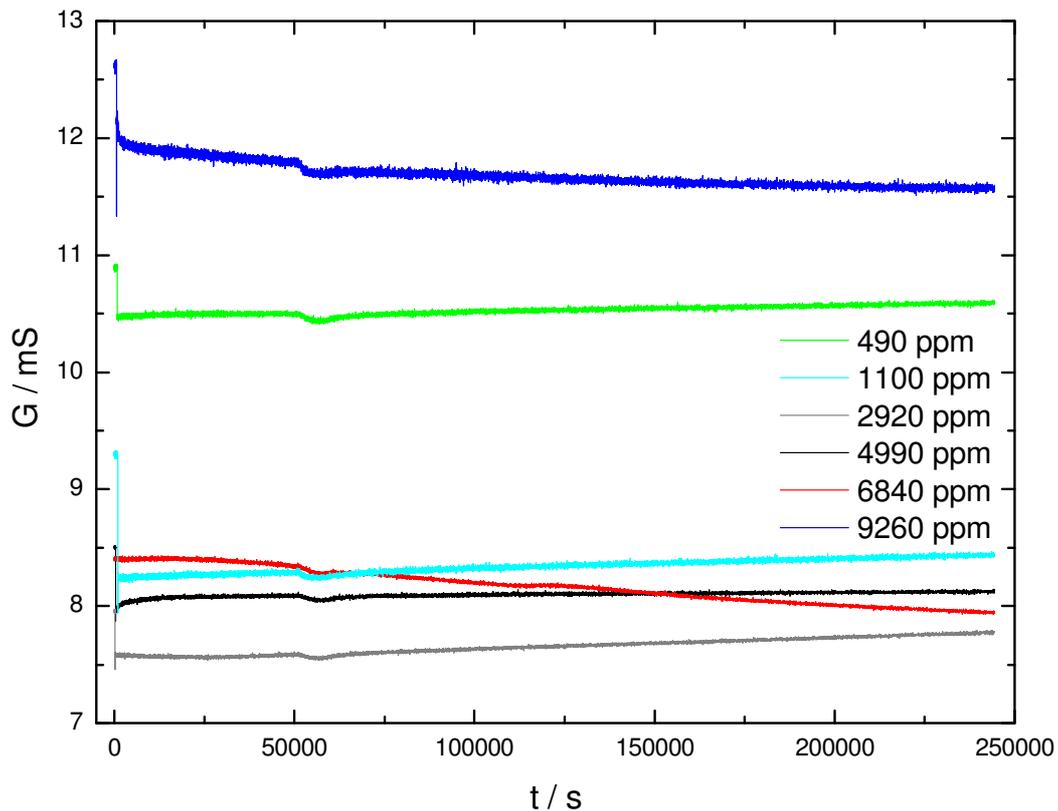


Abbildung 8 Leitfähigkeitsmessung LiBOB9: 0,097 mol/kg LiBOB, 25°C, gesamte Meßzeit

w (H ₂ O, Lsg) / ppm	G Start / mS	G Ende / mS	ΔG / %
490	10,45	10,58	+1,2
1100	8,26	8,44	+2,2
2920	7,59	7,77	+2,4
4990	7,96	8,12	+2,0
6840	8,40	7,95	-5,4
9260	12,16	11,57	-4,9

Tabelle 3 LiBOB9: Leitfähigkeitsänderungen

Da sich bei größeren Wassergehalten ein kleiner Effekt zeigt, wurden die Proben von Experiment LiBOB9 nochmals mit einer größeren Wassermenge versetzt. So sollte sich ein deutlicherer Effekt beobachten lassen. Die gemachten Zugaben sind Tabelle 4 zu entnehmen. $m(\text{Lsg})$ ist wiederum die Masse der Probe vor dem Experiment. Durch die Addition hat sich diese gegenüber dem Experiment LiBOB9 entsprechend vergrößert. Aufgrund der hohen Wassergehalte konnte meist reines Wasser zugegeben werden. Kanal 9 wurde zur Feststellung parasitäre Effekte ohne erneute Zugabe vermessen.

Kanal	m(Lsg)	V Std 5,40 %	V H ₂ O	t Addition	w (H ₂ O, Add)
1	4,650 g	-	250 µl	312 s	5,1 %
5	5,244 g	-	500 µl	365 s	8,7 %
6	5,368 g	-	1000 µl	434 s	15,7 %
9	4,774 g	-	-	-	-
10	4,872 g	-	2000 µl	512 s	29,5 %
13	3,828 g	2000 µl	-	212 s	

Tabelle 4 Übersicht Messung LiBOB 10: 0,097 mol/kg LiBOB, 25°C

Abbildung 9 zeigt die ersten 1800 s der Messung, bei der die Einspritzzeitpunkte wieder gut erkennbar sind.

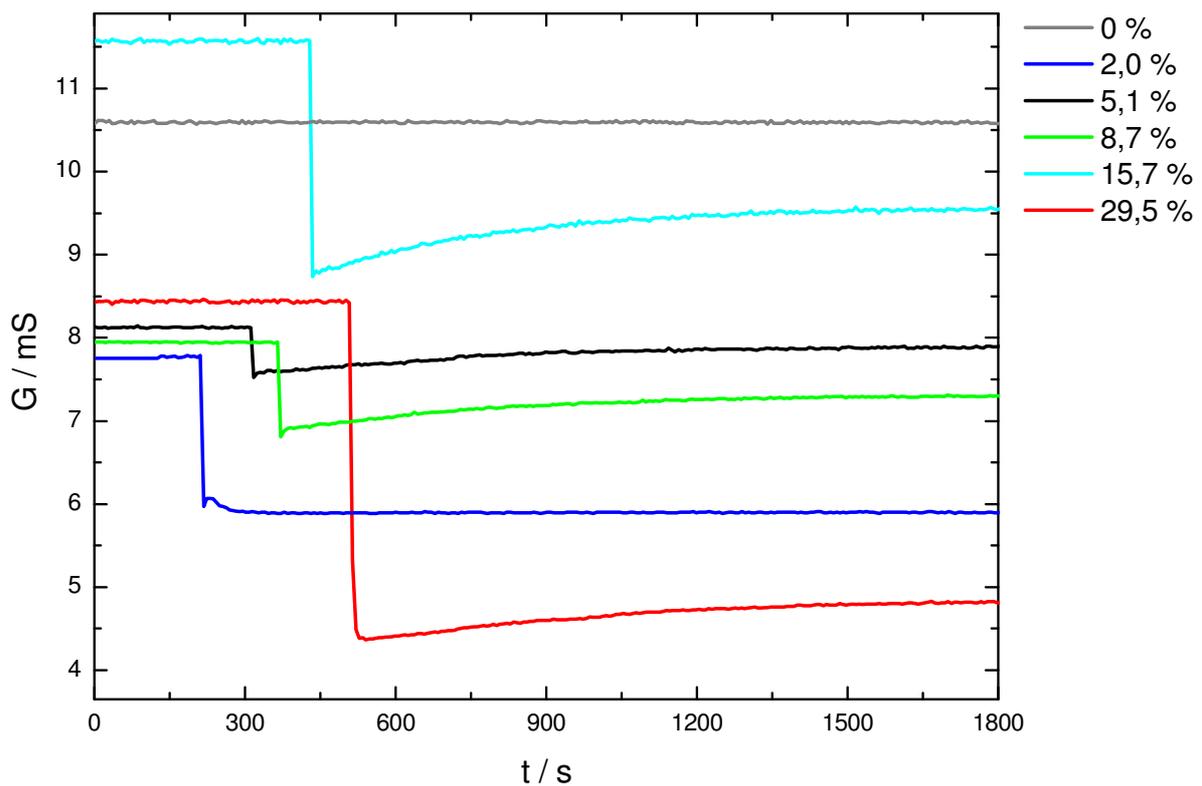


Abbildung 9 Leitfähigkeitsmessung LiBOB10: 0,097 mol/kg LiBOB, 25°C, erste 1800 s

Die Blindprobe ohne erneute Zugabe zeigt erwartungsgemäß eine konstante Leitfähigkeit von 10,60 mS.

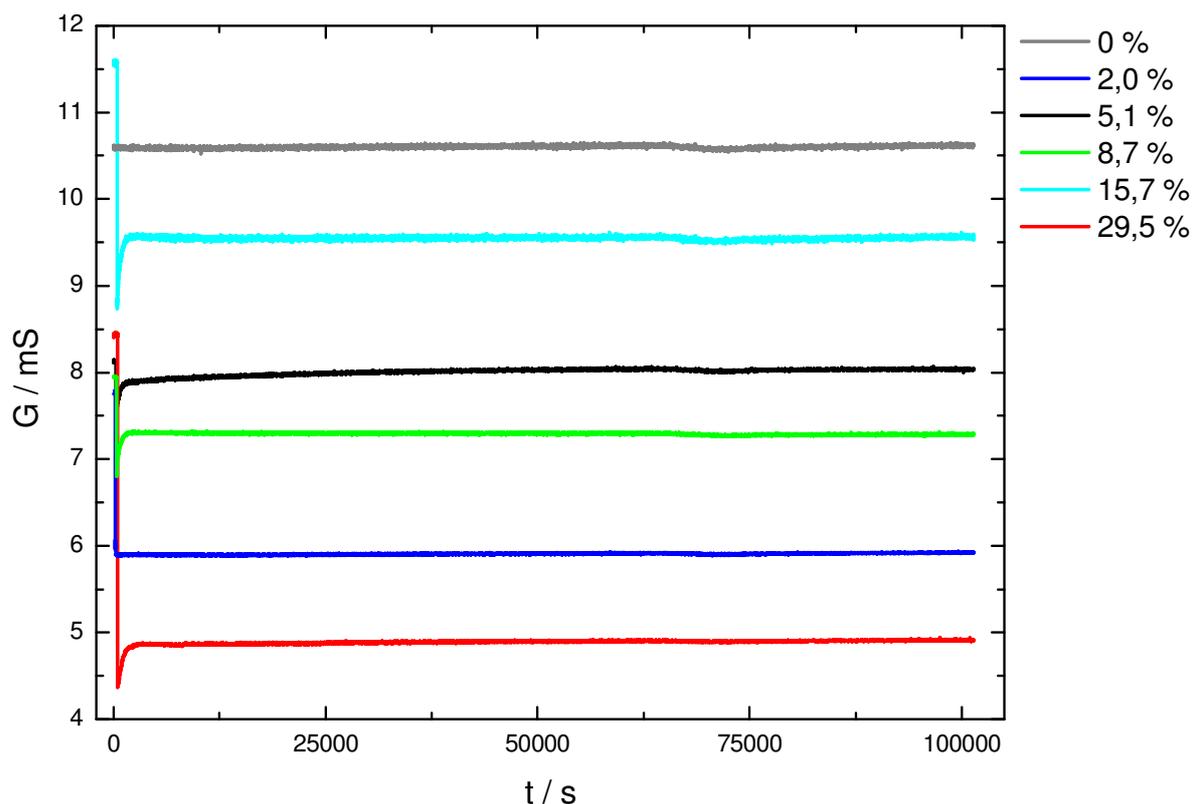


Abbildung 10 Leitfähigkeitsmessung LiBOB10: 0,097 mol/kg LiBOB, 25°C, gesamte Meßzeit

Da selbst bei hohen Wassergehalten nur geringe Effekte feststellbar sind, wurde eine weitere Messung mit 0,248 mol/kg sowie 0,515 mol/kg LiBOB durchgeführt.

Für die 0,248 mol/kg Stammlösung wurden 0,860 g LiBOB (Chemetall, Charge vom 5.12.03) in Acetonitril (Merck, Selectipur) gelöst und auf eine Gesamtmasse der Lösung von 18,755 g aufgefüllt. Für die 0,515 mol/kg Lösung mit einer Gesamtmasse von 18,840 g waren 1,711 g LiBOB nötig. Der mit Karl-Fischer-Titration bestimmte Wassergehalt des verwendeten Acetonitrils lag wieder bei 71 ppm (Masse).

Kanal	m(Lsg) / g	b(LiBOB) / (mol / kg)	V(H ₂ O) / µl	t Addition / s	w (H ₂ O, Add) / %	n(H ₂ O) / n(LiBOB)
5	5,039	0,515	250	155	4,7	5,9
6	3,903	0,515	800	483	17,0	24,4
9	5,677	0,248	300	666	5,0	12,5
10	4,548	0,248	450	764	9,0	23,1
13	4,794	0,248	1000	875	17,3	49,1
18	3,609	0,248	-	-	-	-

Tabelle 5 Übersicht Messung LiBOB12: 0,248 und 0,515 mol/kg LiBOB, 25°C

Tabelle 5 gibt einen Überblick über die Wasserzugaben, die bei Experiment LiBOB12 gemacht wurden. Die untersuchten Wassergehalte waren so groß, daß auf einen Wasserstandard verzichtet werden konnte und statt dessen reines Wasser zugegeben wurde. Abbildung 11 zeigt den Leitfähigkeitsverlauf von LiBOB12 in den ersten 1800 s, Abbildung 12 den Leitfähigkeitsverlauf über die gesamte Meßzeit.

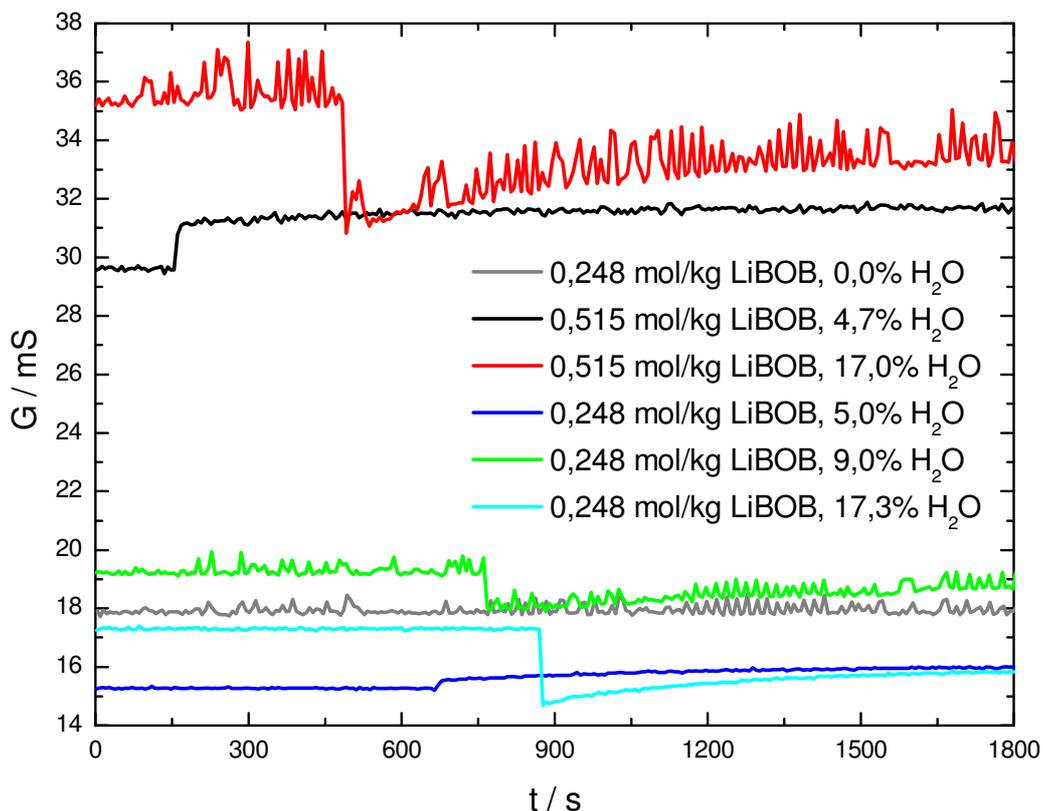


Abbildung 11 Leitfähigkeitsmessung LiBOB12: 0,248 und 0,515 mol/kg LiBOB, 25°C, erste 1800 s

Die Probe ohne Wasserzugabe zeigte erwartungsgemäß eine konstante Leitfähigkeit. Lediglich bei 145000 s ergibt sich bei allen Proben eine Schwankung, die sich auf eine Temperaturschwankung zurückführen läßt. Die Kanäle 6 (0,515 mol/kg LiBOB, 17% Wasser), 10 (0,248 mol/kg LiBOB, 9% Wasser) und 18 (0,248 mol/kg LiBOB, keine Zugabe) zeigen ein starkes Rauschen, dessen Ursache nicht bekannt ist.

Eine deutliche Abnahme der Leitfähigkeit ist nur bei 0,515 mol/kg LiBOB und 4,7% Wasserzugabe festzustellen. Entgegen der Erwartung führt eine weitere Steigerung des Wassergehalts auf 17% zu einer geringeren Änderung der Leitfähigkeit. Bei den Proben mit 0,248 mol/kg LiBOB ist unabhängig vom Wassergehalt kein signifikanter Effekt feststellbar.

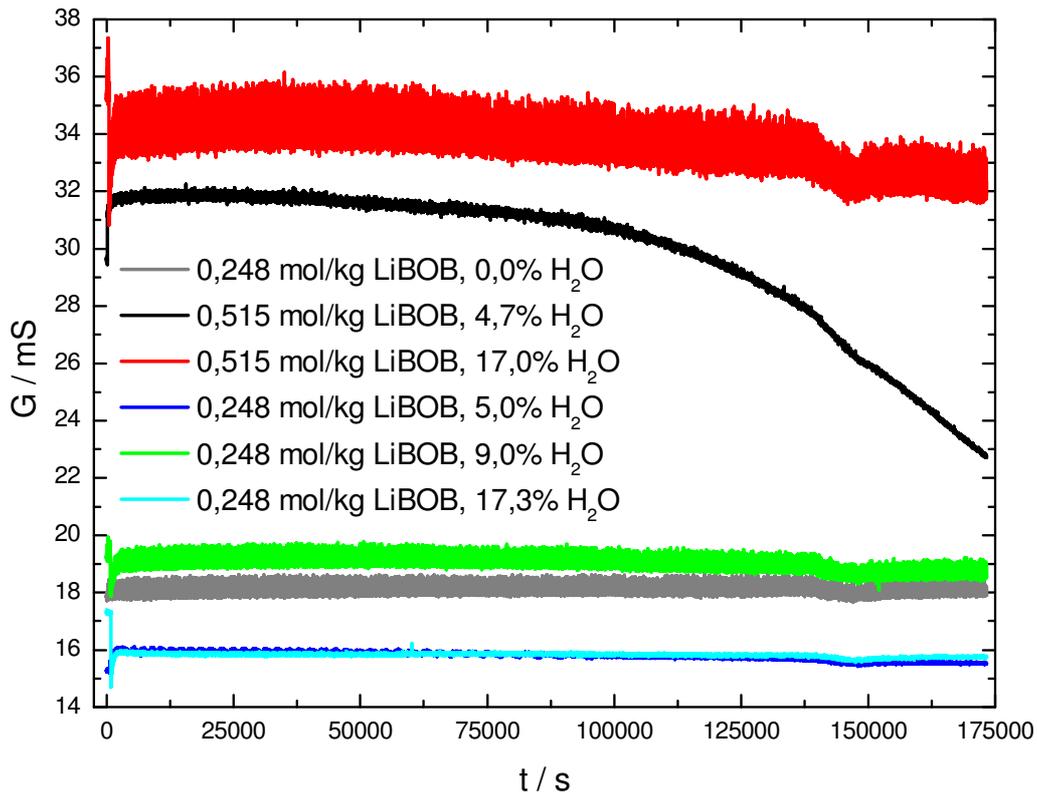


Abbildung 12 Leitfähigkeitsmessung LiBOB12: 0,248 und 0,515 mol/kg LiBOB, 25°C, gesamte Meßzeit

2.2.3 Leitfähigkeitsmessungen bei 60°C

Da sich bei hohen Wasser- und LiBOB-Gehalten in LiBOB 12 langsame Prozesse zeigten, wurden weitere Messungen bei 60°C durchgeführt. Durch die höhere Temperatur sollte die Reaktionsgeschwindigkeit so weit ansteigen, daß meßbare Effekte in experimentell realisierbaren Zeiträumen zu beobachten sind. Aufgrund der schlechten Kontrollierbarkeit der Zugabe und der Probleme und den verrauschten Meßdaten wurden diese Versuche nicht mit der Anlage von Schweiger durchgeführt. Statt dessen wurde die in Kapitel 2.1 vorgestellte Zelle mit dem Konduktometer LF 597-S von WTW eingesetzt.

Die Messung LiBOB5 mit 0,1025 mol/kg LiBOB und einer Zugabe 595 ppm Wasser zeigte bei 60°C binnen 20000 s keine verwertbare Leitfähigkeitsänderung. Eine Addition von 1,05 % Wasser bei 0,1025 mol/kg LiBOB hingegen führte zu einem Abfall der Leitfähigkeit um 8 μ S binnen 100000 s, was 2,6 % bezogen auf die Anfangsleitfähigkeit entspricht.

Deshalb wurde die Wassermenge in den folgenden Versuchen LiBOB7 und LiBOB8 nochmals erhöht, die genauen Werte sind Tabelle 6 zu entnehmen. Beide Versuche wurden mit LiBOB von Chemetall aus der Charge vom 5.12.03 durchgeführt, das in Acetonitril eine leicht trübe Lösung ergibt. Nach der Wasserzugabe bei LiBOB7 nahm diese Trübung fast schlagartig etwas ab und eine geringe Menge weißen Niederschlags bildete sich aus.

Versuch	m(Lsg) / g	b(LiBOB) / (mol / kg)	V(H ₂ O) / µl	t Addition / s	w (H ₂ O, Add) / %	n(H ₂ O) / n(LiBOB)
LiBOB7	45,835	0,0935	2250	220	4,67	29,1
LiBOB8	44,664	0,0978	1000	337	2,19	12,7

Tabelle 6 Übersicht Messungen LiBOB7 und LiBOB, 60°C

Da Wasser jeweils im starken Überschuß eingesetzt wurde, ist der Einfluß des Wassergehalts im Leitfähigkeitsverlauf, der in Abbildung 13 wiedergegeben ist, deutlich feststellbar. Während bei 12,7 Äquivalenten Wasserzugabe eine Abnahme von 23 % auftritt, liegt sie bei 29,1 Äquivalenten bei 38 %. Auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat die Wassermenge einen geringeren Einfluß. Paßt man die Boltzmann-Funktion

$$G = \frac{G_{Start} - G_{Ende}}{1 + e^{\frac{t-t_0}{dt}}} + G_{Ende}$$

an die Meßdaten an, so ergibt sich für LiBOB7 ein Wendepunkt bei (86949 ± 17) s und für LiBOB8 bei (96539 ± 11) s nach der Zugabe.

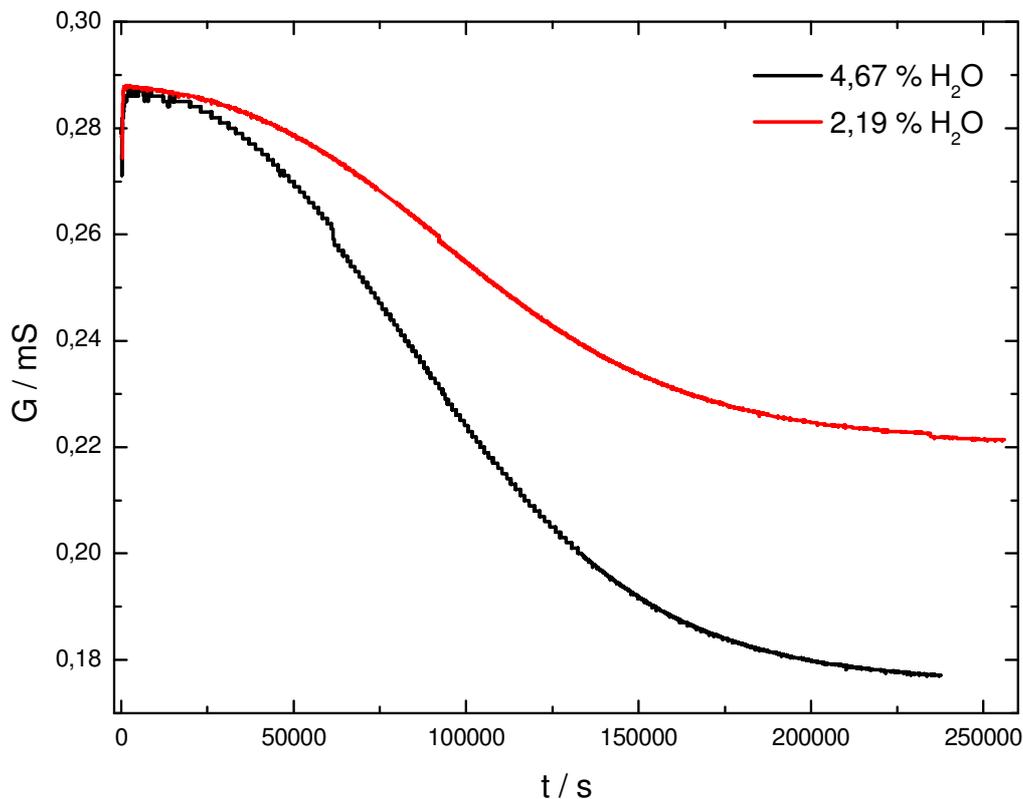


Abbildung 13 Leitfähigkeitsmessungen LiBOB7 (schwarz) und LiBOB8 (rot), 60°C

Bemerkenswert ist die sigmoide Abnahme der Leitfähigkeit. Sie widerspricht der Annahme, daß die im ersten Schritt der Reaktion gebildeten Protonen die Gesamtleitfähigkeit wegen

ihrer hohen Äquivalentleitfähigkeit dominieren. Offenbar beobachtet man die Reaktion von LiBOB in Produkte mit geringerer Äquivalentleitfähigkeit. Der als Niederschlag ausfallende Anteil der Produkte trägt zur Gesamtleitfähigkeit gar nicht mehr bei.

Eine Auswertung der erhaltenen Leitfähigkeitsverläufe erfordert die Kenntnis der beteiligten Intermediate und Produkte der Reaktion und deren Äquivalentleitfähigkeiten. Versuche dazu werden später in der Arbeit vorgestellt. Zunächst soll aber der Einfluß des LiBOB-Gehalts auf die Reaktionsgeschwindigkeit untersucht werden.

Im Versuch LiBOB11 wurde deshalb der LiBOB-Gehalt auf 0,18 mol/kg erhöht. Dazu wurden 1,638 g LiBOB (Chemetall, Charge vom 5.12.03) in Acetonitril (Merck, Selectipur, 71 ppm H₂O) gelöst und auf eine Gesamtmasse von 48,525 g aufgefüllt. Dabei ergab sich wieder eine leicht trübe Lösung. Bei 426 s wurden 1000 µl Wasser eingespritzt, was einem Gehalt von 2,0% und einem 6,56-fachen Überschuß entspricht. Bei ca. 600 s klarte die Lösung etwas auf und ein Niederschlag bildete sich aus. Die Menge des Niederschlags stieg bis zu ca. 74000 s weiter an. Diese Beobachtung deckt sich mit dem Leitfähigkeitsverlauf, der in Abbildung 14 wiedergegeben ist. Bis zu diesem Zeitpunkt fällt die Leitfähigkeit stark, danach sind nur noch geringe Änderungen zu verzeichnen.

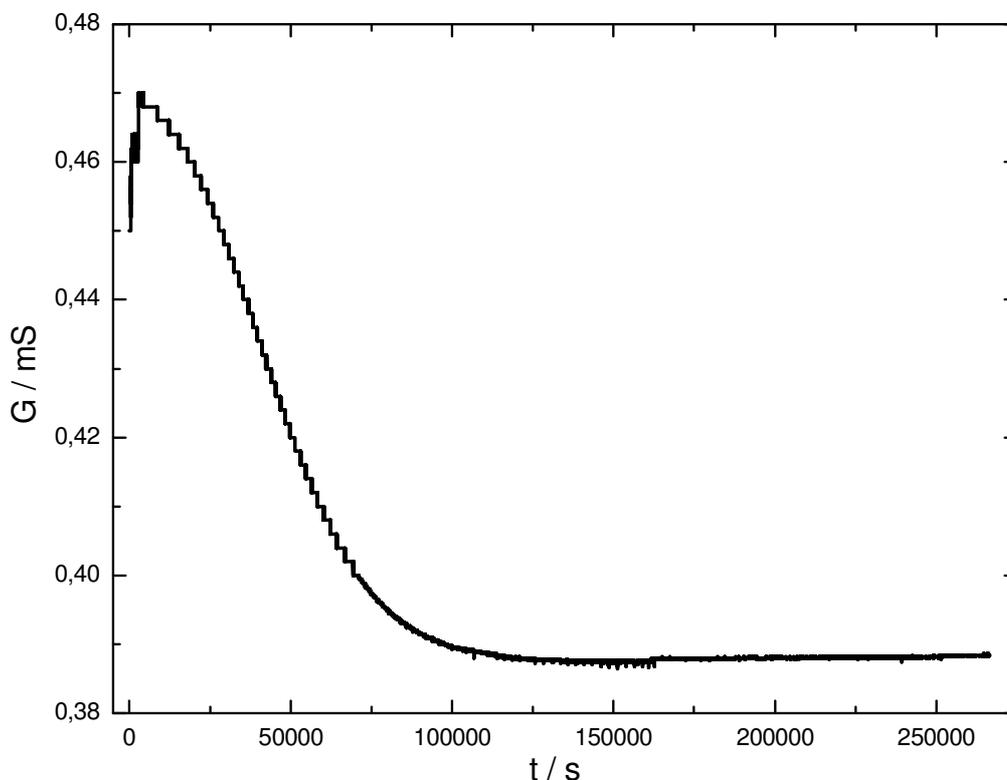


Abbildung 14 Leitfähigkeitsmessung LiBOB11, 0,18 mol/kg LiBOB, 2,0% Wasser, 60°C

Über einer Leitfähigkeit von 0,40 mS beträgt beim WTW LF 597-S die Auflösung bei der hier eingestellten Zellkonstante leider nur 2 μ S, weshalb der erste Teil der Kurve deutliche Stufen aufweist.

Aus der nichtlinearen Anpassung der oben genannten Boltzmann-Funktion erhält man hier einen Wendepunkt (42554 ± 14) s nach der Wasserzugabe. Die Reaktion läuft also bei annähernd verdoppeltem LiBOB-Gehalt mehr als doppelt so schnell ab.

2.2.4 Alkoholyse mit Methanol

Zu Vergleichszwecken wurde analog zu den Hydrolyseexperimenten die Reaktion mit Methanol untersucht. Dazu wurden 1,605 g LiBOB (Chemetall, Charge vom 07.07.04) in 45,752 g Acetonitril gelöst, was einer LiBOB-Molalität von 0,181 mol/kg entspricht. Wie bei dieser LiBOB-Charge üblich ergab sich nach kurzem Schütteln eine klare Lösung. Diese wurde auf 25,0 °C thermostatisiert und 500 μ l Methanol (seccosolv) mit einer Mikroliter-spritze zugegeben. Das entspricht einem Methanolgehalt von 0,83 % (Masse) oder 1,49 Äquivalenten LiBOB. Nach 24 Stunden war eine geringe Menge Niederschlag zu beobachten, die Leitfähigkeit blieb jedoch im Rahmen der Meßgenauigkeit konstant.

Zur Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit wurde die Messung LiBOB15 bei 60,0 °C durchgeführt, was allerdings dem Siedepunkt von Methanol bei 64,5 °C schon sehr nahe kommt. 1,818 g LiBOB (Chemetall, Charge vom 07-07-04) wurden in 44,959 g Acetonitril gelöst und auf 60 °C thermostatisiert.

Bei 313 s wurden 1500 μ l Methanol (seccosolv) zugegeben. Bei ca. 700 s war eine leichte Trübung der anfangs klaren Lösung zu erkennen, bei 6300 s ein leichter Niederschlag. Eine Übersicht über beide Versuche gibt Tabelle 7.

Versuch	Temperatur / °C	b(LiBOB) / (mol / kg)	V(MeOH) / μ l	w (MeOH) / %	n(MeOH) / n(LiBOB)
LiBOB13	25,0	0,181	500	0,83	1,49
LiBOB15	60,0	0,209	1500	2,53	3,94

Tabelle 7 Übersicht Messungen zur Alkoholyse von LiBOB

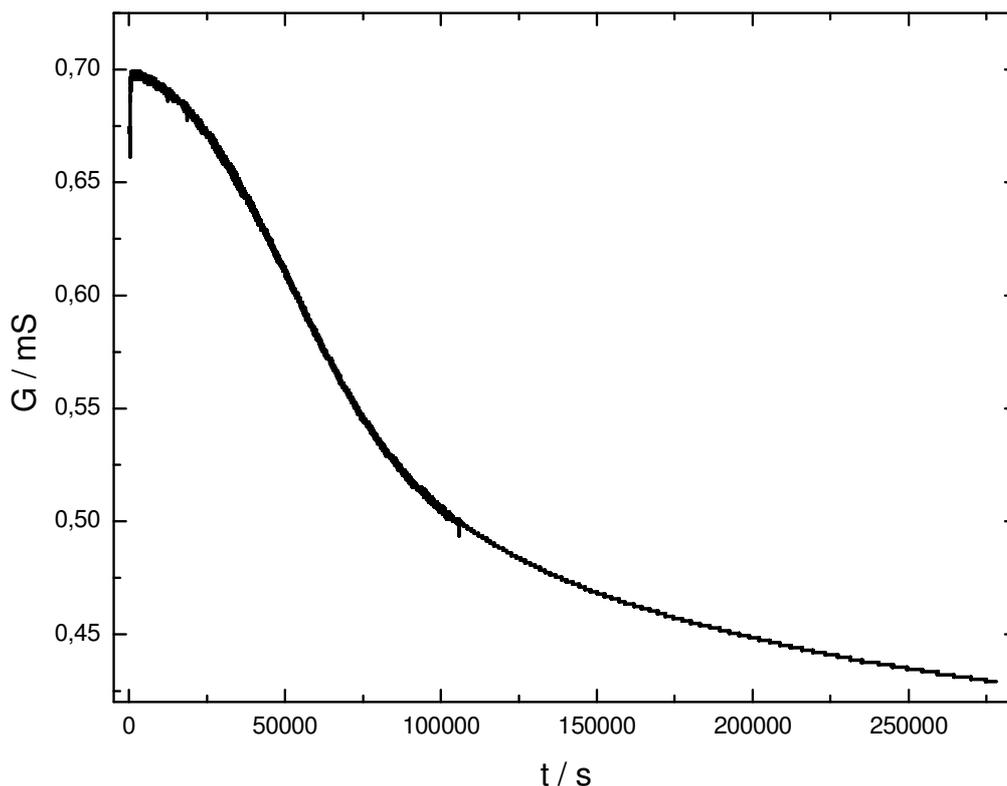


Abbildung 15 LiBOB15: Leitfähigkeitsverlauf der Reaktion mit Methanol

Der Leitfähigkeitsverlauf in Abbildung 15 entspricht den bereits durchgeführten Hydrolysemessungen. Unter 0,50 mS führt die interne Meßbereichsumschaltung des WTW LF 597-S zu einem reduzierten Rauschen. Der dabei auftretende Sprung in den Meßdaten wurde nachträglich herausgerechnet. Die Anpassung der Boltzmann-Funktion ergibt einen Wendepunkt (54661 ± 25) s nach der Methanolzugabe. Im Vergleich zu LiBOB11 mit 0,18 mol/kg LiBOB und einem 6,56-fachen Wasserüberschuß liegen die Wendepunkte in einem vergleichbaren Bereich.

Der während der Reaktion gebildete Niederschlag wurde nach Versuchsende über ein Papierfaltenfilter abfiltriert, mit Acetonitril gewaschen und mehrere Stunden im Ölpumpenvakuum getrocknet. Mit der erhaltenen farblosen, feinkristallinen Substanz wurden Löslichkeitsexperimente unternommen. In Dimethylsulfoxid und in Methanol ist der Niederschlag unlöslich, in Wasser hingegen löslich. Die wäßrige Lösung des Niederschlags zeigt mit Universalindikatorpapier neutralen pH-Wert. Durch Zugabe von Acetonitril läßt sich aus ihr wieder ein feiner Niederschlag ausfällen.

Weiterhin wurde die Flammenfärbung des Niederschlags mit einem Erdgasbrenner untersucht. Deutlich erkennbar war dabei die rote Färbung durch Lithium. Eine grüne Färbung wie im Vergleichsversuch mit Borsäure war hingegen nicht feststellbar. Wie ein

weiterer Vergleich zeigte, ist die grüne Färbung der Borsäure auch in einem Gemisch mit Lithiumbromid durchaus festzustellen.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum, das von einer Lösung des Niederschlags in D_2O aufgenommen wurde, zeigt ebenfalls keinerlei Borsignale. Der Niederschlag enthält also offenbar keine Borverbindungen.

2.3 NMR-Messungen

Da die reinen Leitfähigkeitsmessungen, wie bereits festgestellt wurde, ohne Kenntnis der Produkte und der Intermediate nicht auszuwerten sind, wurden während einer durch Leitfähigkeitsmessung überwachten Hydrolyse Proben genommen und mittels ^1H -NMR und ^{11}B -NMR untersucht. Dabei sollte sowohl die Abnahme des Borpeaks von LiBOB, als auch das Auftreten eines neuen Produktsignals im ^{11}B -Spektrum sichtbar sein. Weiterhin sollte im ^1H -NMR die Abnahme des Wasserpeaks zu beobachten sein. Aufgrund der begrenzten Dynamik der NMR-Messung ist es für die Beobachtung des Wasserpeaks vorteilhaft, intensive ^1H -Signale zu vermeiden. Deshalb wurde das Acetonitril in deuterierter Form eingesetzt.

Für das Experiment LiBOB16 wurden 1,461 g LiBOB (Chemetall, Charge von 5.12.2003) in 50,40 g Acetonitril-D3 (Eurisotop, $\text{HDO} + \text{D}_2\text{O} < 0,05\%$, 99,80% D) gelöst. Das Acetonitril wurde vor der Verwendung mehrere Wochen über Molekularsieb 0,4 nm getrocknet. Zur Entfernung der bei dieser LiBOB-Charge üblichen Trübung wurde die Lösung über ein Spritzenfilter (Carl Roth GmbH, Karlsruhe) mit 0,45 μm Porenweite filtriert, wobei 51,17 g klares Filtrat erhalten wurden. Davon wurden 0,766 g für ein NMR-Spektrum, als LiBOB16-0 bezeichnet, vor der Wasserzugabe entnommen. Die restlichen 50,40 g wurden in die Meßzelle überführt, auf 60 °C thermostatisiert und bei 727 s 800 μl Wasser zugegeben. Eine Übersicht über die Messung gibt Tabelle 8, der Leitfähigkeitsverlauf ist in Abbildung 16 wiedergegeben.

Versuch	M(Lsg) / g	b(LiBOB) / (mol / kg)	V(H_2O) / μl	w(H_2O , Add) / %	b(H_2O , Add) / (mol/kg)	n(H_2O) / n(LiBOB)
LiBOB16	50,40	0,150	800	1,58	0,880	5,87

Tabelle 8 Übersicht Messung LiBOB16, 60°C

Während des Reaktionsverlaufs wurden mit einer Pipette Proben entnommen und in NMR-Röhrchen überführt. Die Punkte der Probennahme sind in Abbildung 16 gekennzeichnet und mit der Nummer der Probe versehen. Von den entnommenen Proben wurden nach Ende der Reaktion ^{11}B -NMR-Spektren aufgenommen. Bis zur Messung wurden die verschlossenen

NMR-Röhrchen in einem Schlenkrohr unter Stickstoff bei ca. $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufbewahrt. Die Absenkung der Temperatur um rund 78 K sollte die Reaktionsgeschwindigkeit soweit herabsetzen, daß der Zustand der Probennahme erhalten bleibt. Durch die Schutzgasatmosphäre ist das Einkondensieren von Wasser unterbunden.

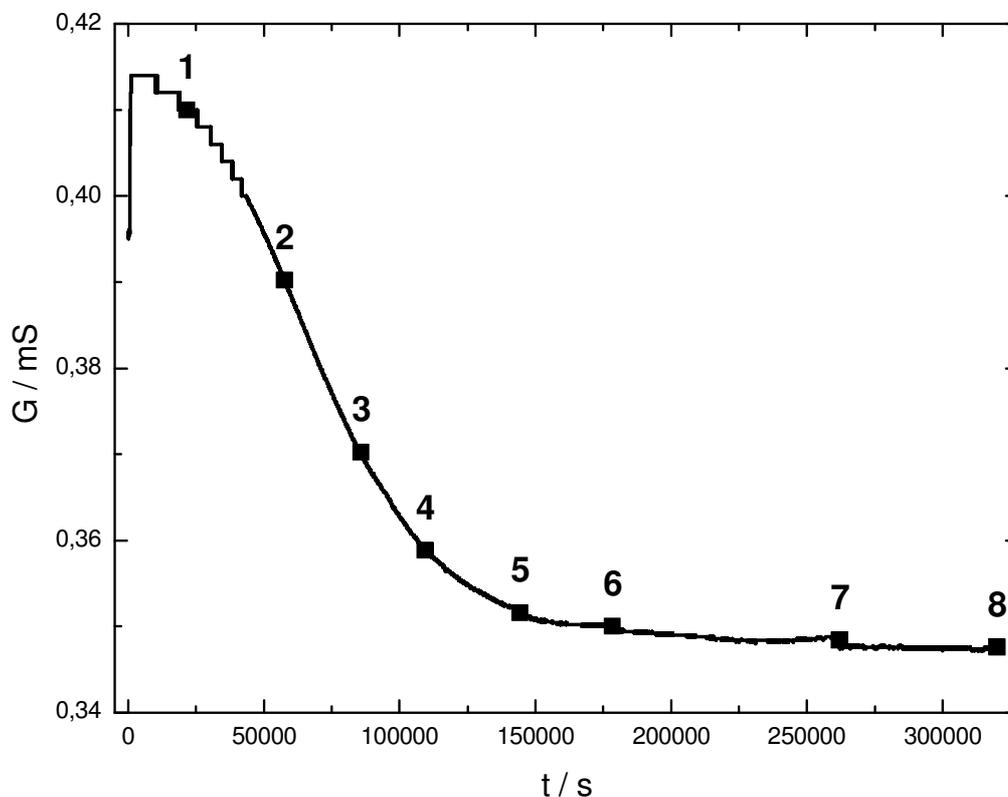


Abbildung 16 Leitfähigkeitsverlauf LiBOB16

Bis zum Zeitpunkt der Messung hatten sich, abgesehen von LiBOB16-0, der Probe ohne Wasserzugabe, in allen NMR-Röhrchen farblose Kristalle ausgebildet. Da sich diese auch bei Erwärmung auf Raumtemperatur nicht mehr auflösten, wurden die Proben vor der Messung über Watte filtriert. Die ^{11}B -NMR-Messungen aller Proben mit Bortrifluorid-Etherat in Acetonitril-D₃ als externe Referenz zeigen ein Signal bei $8,08\text{ ppm}$. Dabei handelt es sich um das Signal des BOB-Anions, für das in Benzol-D₆ eine Verschiebung von $7,70\text{ ppm}$ [4], in DMSO-D₆ von $7,73\text{ ppm}$ [13] angegeben ist. Bei den Proben LiBOB16-2 bis LiBOB16-8 tritt ein weiteres Signal bei $20,50\text{ ppm}$ auf. Diese Verschiebung deutet auf ein trivalentes Boratom hin, an das drei Sauerstoffatome gebunden sind [14]. Dabei muß es sich um das Hydrolyseprodukt handeln. Ein typisches Spektrum ist in Abbildung 17 wiedergegeben.

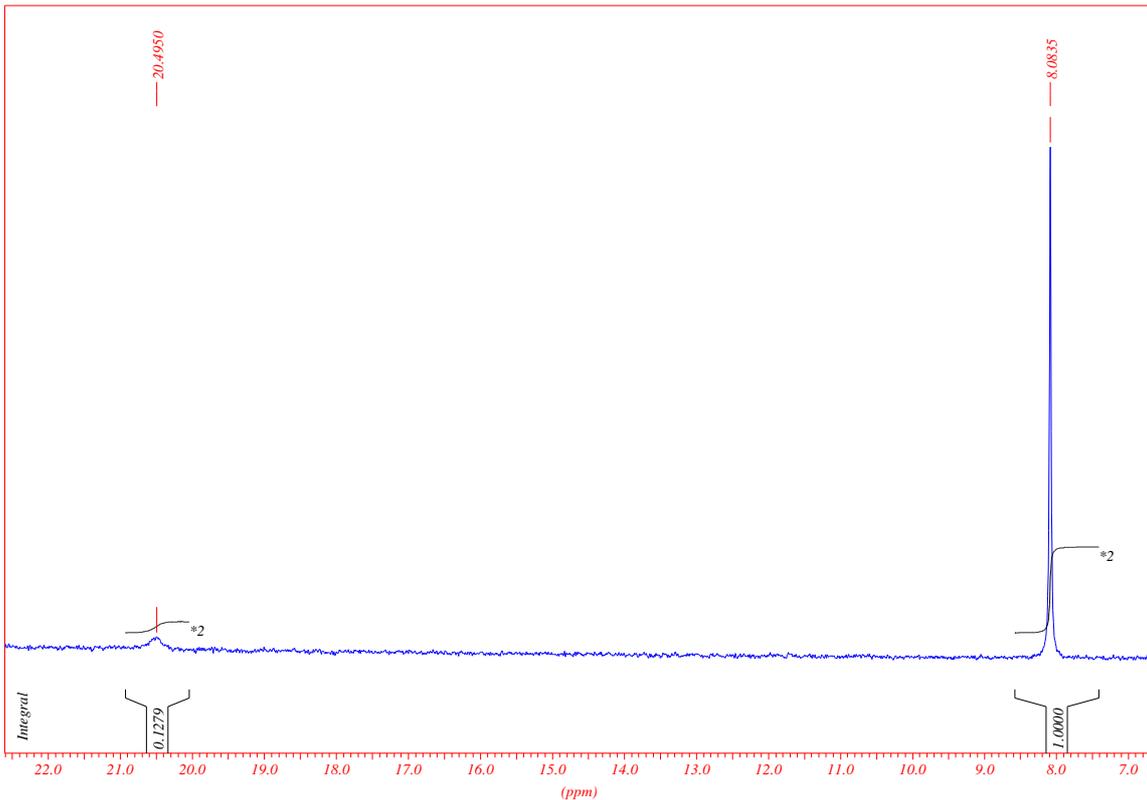


Abbildung 17 ^{11}B -NMR von LiBOB16-8

Während sich der Eduktpeak in allen Spektren gut abzeichnet, hebt sich das Produktsignal nur unwesentlich vom Rauschen der Basislinie ab. Zur quantitativen Auswertung wurden die beiden Signale in WinNMR integriert und auf den LiBOB-Peak normiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

Probe	G / mS	Integralverhältnis
LiBOB16-1	0,410	-
LiBOB16-2	0,390	0,07 : 1
LiBOB16-3	0,370	0,07 : 1
LiBOB16-4	0,359	0,10 : 1
LiBOB16-5	0,352	0,11 : 1
LiBOB16-6	0,350	0,10 : 1
LiBOB16-7	0,348	0,12 : 1
LiBOB16-8	0,348	0,13 : 1

Tabelle 9 LiBOB16 quantitative Auswertung ^{11}B -NMR-Messungen

Bedingt durch die geringe Intensität sind bei der Integration des Signals bei 20,50 ppm Fehler von 30 % möglich. Trotzdem ist eine Zunahme des Produktpeaks bis zur Probe LiBOB16-4

tendenziell erkennbar. Ab LiBOB16-5 zeigen Leitfähigkeits- und NMR-Messung übereinstimmend keinen wesentlichen Umsatz mehr. Allerdings bleibt die Intensität des Produktsignals weit hinter den Erwartungen zurück. Selbst bei einer Stochiometrie Wasser : LiBOB von 4 : 1, wie sie bei einer Spaltung aller vier B-O-Bindungen und der Reaktion der gebildeten Borsäure zu Borat auftritt, entspricht die zugegebene Wassermenge 1,47 Äquivalenten. Damit ist eine quantitative Umsetzung des eingesetzten LiBOBs möglich, die NMR-Messungen zeigen aber nur rund 10% Umsatz. Offensichtlich läuft die Reaktion also in eine Gleichgewichtslage, die weit auf der Eduktseite liegt.

Von den Proben LiBOB16-0, 16-2, 16-4 und 16-7 wurden zusätzlich ^1H -Spektren aufgenommen, deren Auswertung in Tabelle 10 bis Tabelle 13 wiedergegeben ist. Die Integrale wurden dabei auf den nicht deuterierten Anteil des Lösungsmittels normiert.

δ / ppm	Multiplizität	Integral	Zuordnung
0,45	s	0,06	
0,90	s	0,01	
1,90	s	1	CH_3CN

Tabelle 10 Auswertung ^1H -NMR LiBOB16-0

δ / ppm	Multiplizität	Integral	Zuordnung
1,26	s	0,07	
1,94	qui	1,0	CH_3CN
3,02	s br	11,77	H_2O
3,71	s	3,29	

Tabelle 11 Auswertung ^1H -NMR LiBOB16-2

δ / ppm	Multiplizität	Integral	Zuordnung
1,91	qui	1	CH_3CN
2,98	s br	10,18	H_2O
3,68	s	3,28	

Tabelle 12 Auswertung ^1H -NMR LiBOB16-4

δ / ppm	Multiplizität	Integral	Zuordnung
1,91	qui	1	CH_3CN
3,02	s br	10,65	H_2O
3,68	s	3,34	

Tabelle 13 Auswertung ^1H -NMR LiBOB16-7

Der Erwartung entsprechend zeigt das Spektrum von LiBOB16-0 abgesehen vom Lösungsmittel keine intensiven Signale. Bei den anderen Proben ist der breite Wasserpeak bei 3,0 ppm gut ausgeprägt. Sein Integral nimmt im Lauf der Reaktion aber nicht deutlich ab. Weiterhin fällt das Auftreten eines Peaks bei 3,7 ppm nach der Wasserzugabe auf, dessen Herkunft nicht bekannt ist.

Da das eingesetzte LiBOB im Versuch LiBOB16 offensichtlich nur teilweise umgesetzt worden ist, sollte die Reaktion bei erneuter Wasserzugabe weiterlaufen, bis sich erneut ein Gleichgewicht einstellt. Deshalb wurden in die Lösung von LiBOB16 3,0 ml Wasser eingespritzt und der Leitfähigkeitsverlauf aufgenommen.

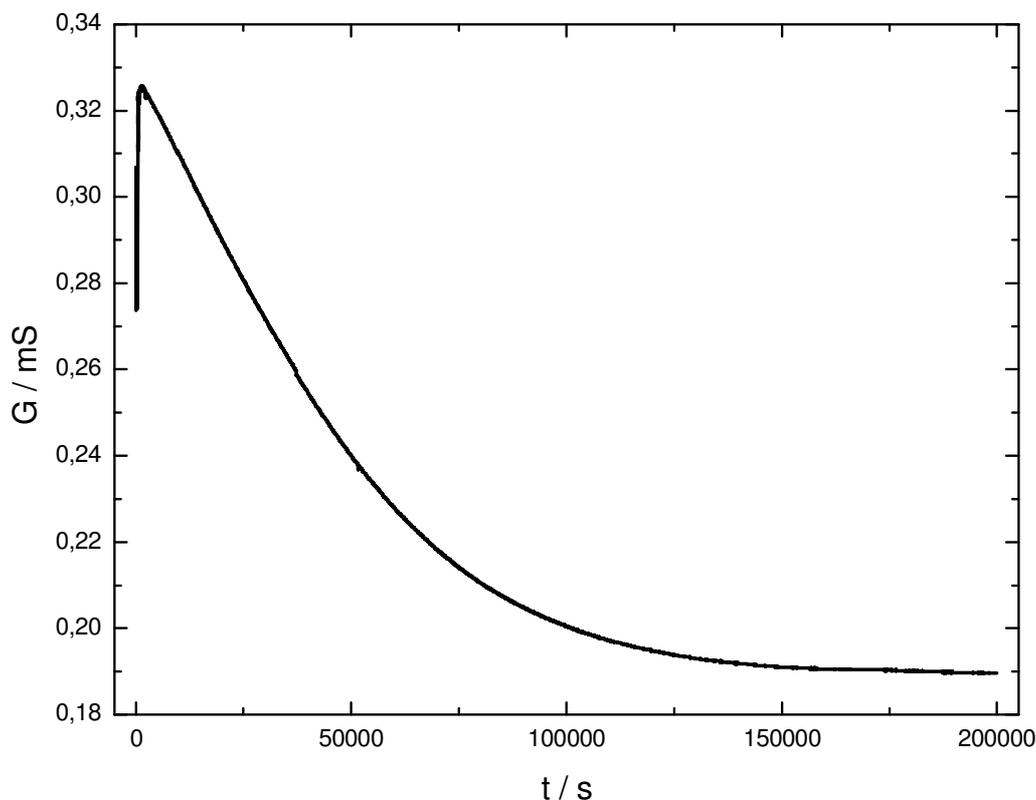


Abbildung 18 Leitfähigkeitsverlauf LiBOB17

Wie erwartet zeigt sich in Abbildung 18 ein deutlicher Umsatz, bis sich die Reaktion der neuen Gleichgewichtslage annähert. Der während LiBOB16 und LiBOB17 entstandene Niederschlag wurde mit einem Papierfaltenfilter abgetrennt und im Ölpumpenvakuum mehrere Stunden getrocknet. 54,6 mg des Niederschlags wurden in 1 ml D₂O (Deutero, 99,9%) gelöst und NMR-Spektren aufgenommen. Im ¹³C-NMR zeigt sich ein Signal bei 165,57 ppm, das auf Oxalsäure hinweist [15]. Im ¹H-NMR tritt ein Multiplett im Bereich von 4,5 – 5,0 ppm auf. Vermutlich handelt es sich dabei um saure Protonen.

Da die quantitative NMR-Auswertung in Versuch LiBOB16 nicht erfolgreich war, wurden beim Versuch LiBOB18 einige experimentelle Verbesserungen vorgenommen. So sind bei

LiBOB16 die Integrale der ^1H -NMR-Spektren auf den undeuterten Anteil des Lösungsmittels normiert. Dieser ist aber nicht genau bekannt, so daß eine absolute Konzentrationsbestimmung nicht möglich ist. Aus diesem Grund wurde in LiBOB18 Ethylencarbonat (EC) als separater Protonenstandard zugegeben. Dieses Verfahren hat sich bereits bei der Bestimmung des Wassergehalts von LiBOB bewährt [8]. Weiterhin wurde LiBOB aus der Charge vom 07.07.04 eingesetzt, das ohne Filtration eine klare Lösung ergibt. Wie Tabelle 14 zu entnehmen ist, wurde die zugegebene Wassermenge reduziert, der LiBOB-Gehalt hingegen erhöht. Damit sollte ein größerer Teil des eingesetzten Wassers umgesetzt werden.

Versuch	m(D-AN) / g	b(LiBOB) / (mol / kg)	m(H ₂ O) / g	b(H ₂ O, Add) / (mol/kg)	b(EC) / (mol/kg)	n(H ₂ O) / n(LiBOB)
LiBOB18	50,46	0,249	0,481	0,530	0,236	2,13

Tabelle 14 Übersicht Messung LiBOB18, 60°C

Beim Experiment LiBOB18 wurden 2,439 g LiBOB (Chemetall, Charge vom 07-07-04) in 50,46 g Acetonitril-D₃ (Eurisotop, HDO + D₂O < 0,05 %, 99,80% D) gelöst. Zur klaren Lösung wurden 1,049 g Ethylencarbonat zugegeben, was 0,236 mol/kg entspricht.

In die auf 60°C thermostatisierte Lösung wurden 0,481 g Wasser eingespritzt und kurz darauf die Probe LiBOB18-1 entnommen.

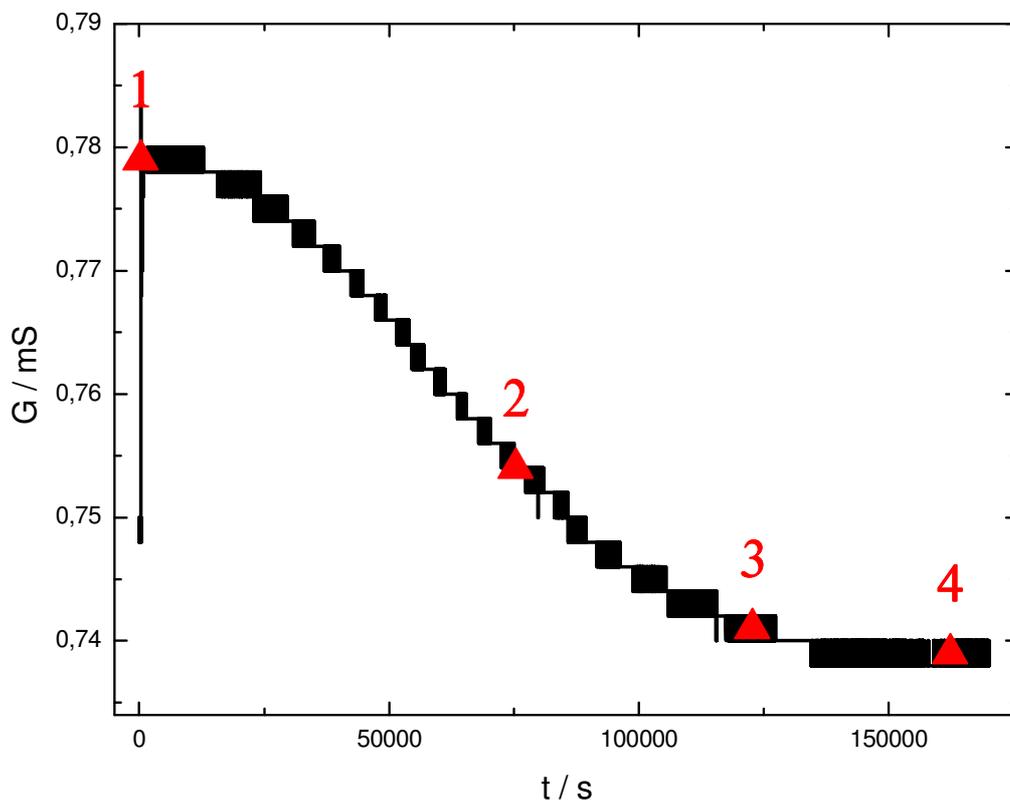


Abbildung 19 LiBOB18 Leitfähigkeitsverlauf und Zeitpunkte der Probennahme

Der Leitfähigkeitsverlauf sowie die Zeitpunkte der Probenahme, jeweils mit der Probennummer gekennzeichnet, sind Abbildung 19 zu entnehmen. Die Auflösung des Konduktometers liegt im gemessenen Leitfähigkeitsbereich bei $2\ \mu\text{S}$ und ist deutlich zu erkennen. Von den vier genommenen Proben wurden jeweils ^1H -NMR-Spektren aufgenommen, Abbildung 20 zeigt das Spektrum von LiBOB18-1. Gut zu erkennen ist das Singulett von Ethylencarbonat bei 4,46 ppm sowie das breite Singulett des Wassers bei 3,03 ppm.

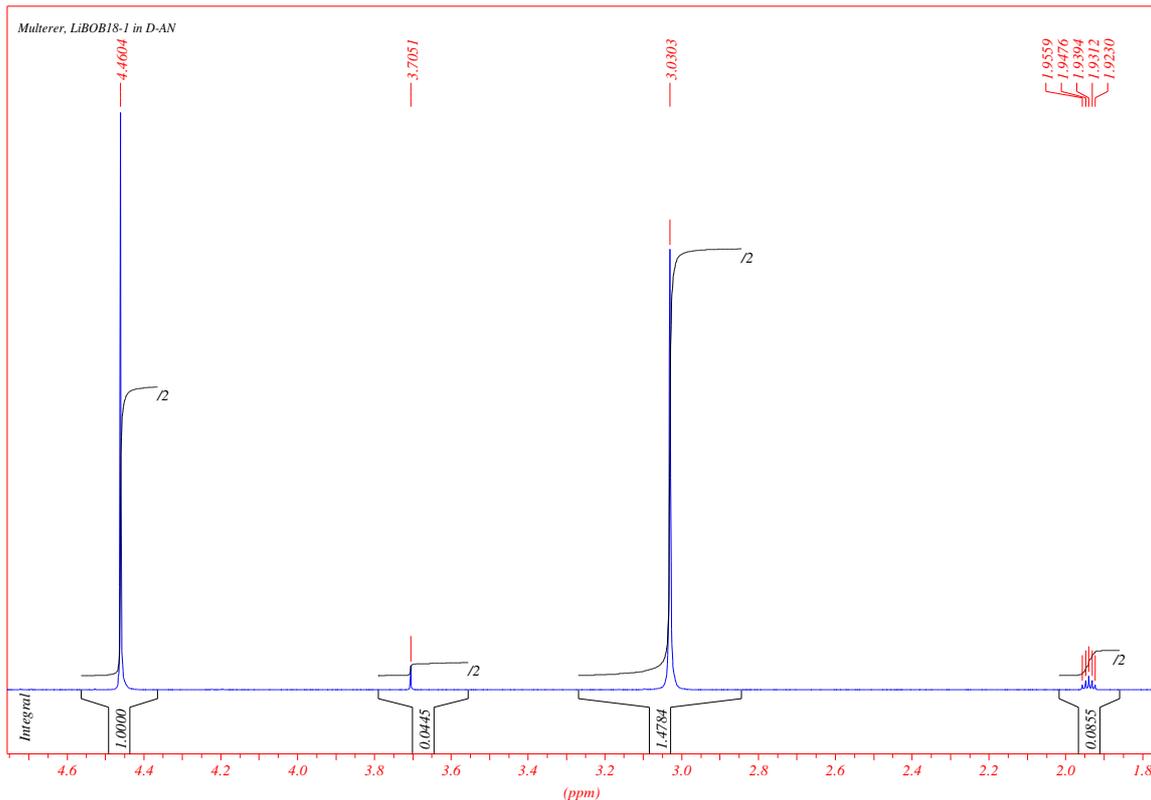


Abbildung 20 ^1H -NMR-Spektrum von LiBOB18-1

Mit zunehmendem Umsatz verbreitert sich der Wasserpeak und seine Verschiebung steigt auf 3,49 ppm. Zum Vergleich der ersten mit der letzten Probe ist in Abbildung 21 das Spektrum vom LiBOB18-4 wiedergegeben.

Tabelle 15 faßt die quantitative Auswertung der NMR-Spektren zusammen. Bei LiBOB18-1-1 handelt es sich um eine zweite Messung der Probe LiBOB18-1, die zur Feststellung der Wiederholgenauigkeit dient.

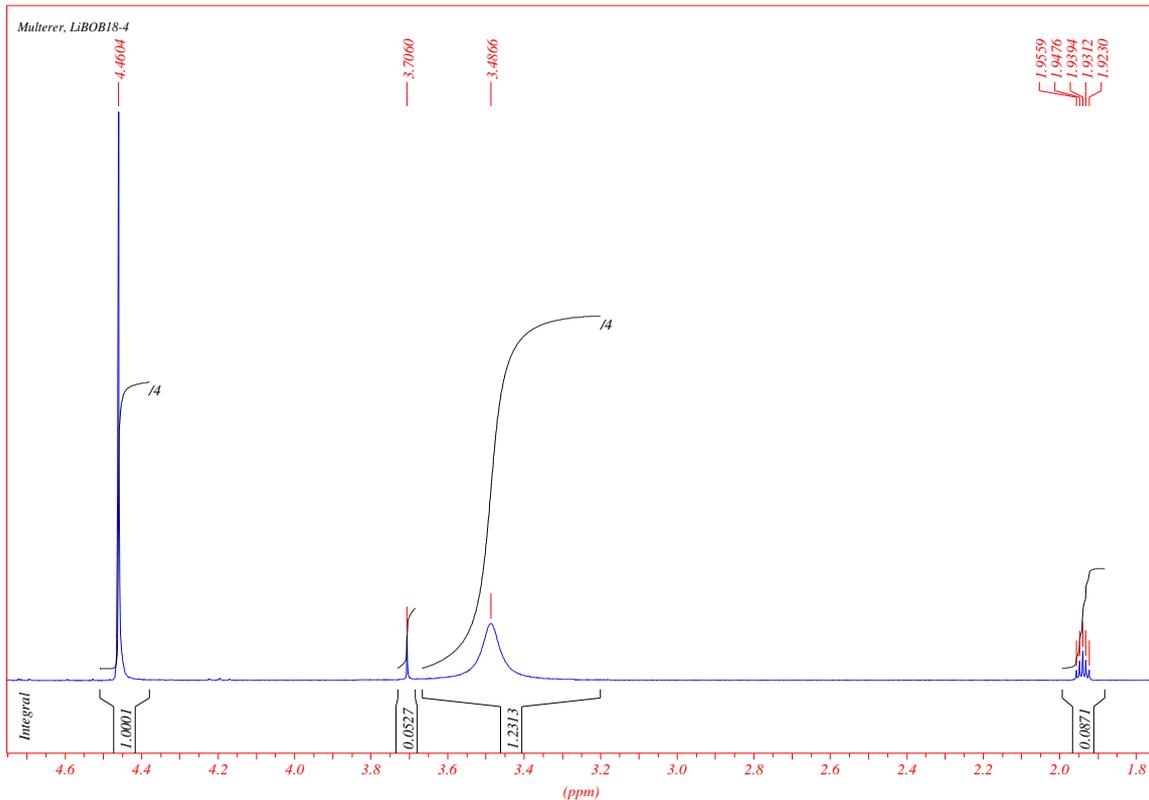


Abbildung 21 ^1H -NMR-Spektrum von LiBOB18-4

Probe	Integral EC	Integral 3,71 ppm	$\delta(\text{H}_2\text{O})$ / ppm	Integral H_2O	$b(\text{H}_2\text{O})$ / mol/kg	Integral AN	$m(\text{Probe})$ / g
LiBOB18-1	1	0,04	3,03	1,48	0,699	0,09	0,82
LiBOB18-1-1	1	0,04	3,04	1,47	0,694	0,09	-
LiBOB18-2	1	0,04	3,32	1,24	0,585	0,09	1,12
LiBOB18-3	1	0,04	3,46	1,23	0,581	0,09	1,04
LiBOB18-4	1	0,05	3,49	1,23	0,581	0,09	1,38

Tabelle 15 LiBOB18 Quantitative Auswertung der NMR-Spektren

Das Integral von Ethylencarbonat wurde jeweils auf 1 normiert, alle anderen Integrale sind auf diesen Wert bezogen. So lassen sich aus der bekannten Molalität von Ethylencarbonat $b(\text{EC})$, der Protonenzahl im Molekül und dem Integralverhältnis die Molalitäten der anderen Bestandteile der Lösung berechnen. Für die Molalität von Wasser $b(\text{H}_2\text{O})$ ergibt sich analog zu [8]

$$b(\text{H}_2\text{O}) = \frac{\text{Int}(\text{H}_2\text{O})}{\text{Int}(\text{EC})} \cdot \frac{\text{PZ}(\text{EC})}{\text{PZ}(\text{H}_2\text{O})} \cdot b(\text{EC}) = \text{Int}(\text{H}_2\text{O}) \cdot 2 \cdot b(\text{EC}) \quad (1).$$

Dabei sind $\text{Int}(\text{H}_2\text{O})$ und $\text{Int}(\text{EC})$ die Integrale der jeweiligen Peaks sowie $\text{PZ}(\text{EC})$ und $\text{PZ}(\text{H}_2\text{O})$ die Zahl der Protonen im jeweiligen Molekül. Die mittels Formel (1) berechneten Wassergehalte sind in Tabelle 15 in der Spalte $b(\text{H}_2\text{O})$ angegeben. Geht man davon aus, daß bei der kurz nach der Wasserzugabe genommenen Probe LiBOB18-1 noch kein nennenswerter Umsatz erfolgt ist, kann man den aus der Zugabe bekannten Wassergehalt mit dem mittels NMR-Spektroskopie bestimmten vergleichen. Letzterer liegt mit 0,699 mol/kg 32% über dem wahren Wert von 0,530 mol/kg. Eine zweite Messung der Probe ergibt mit 0,694 mol/kg einen sehr ähnlichen Wert, es handelt sich also nicht um einen Meßfehler. Dies deckt sich mit der in [8] gemachten Beobachtung, auch dort waren die bestimmten Wassergehalte bei LiBOB 28% zu groß. Da sich ein linearer Zusammenhang mit nur geringen Abweichungen ergibt, wirkt sich dieser Fehler aber nicht störend für die hier gemachten Untersuchungen aus.

Bei LiBOB18-2 ist der Wassergehalt auf 0,585 mol/kg abgesunken, bei LiBOB18-3 und LiBOB18-4 stabilisiert er sich auf 0,581 mol/kg. Nachdem sich bei LiBOB18 die Gleichgewichtslage eingestellt hatte, wurden weitere 0,934 g Wasser zugegeben und die Leitfähigkeit unter der Versuchsbezeichnung LiBOB19 aufgezeichnet. Der Leitfähigkeitsverlauf und die Zeitpunkte der Probennahme sind in Abbildung 22 dargestellt.

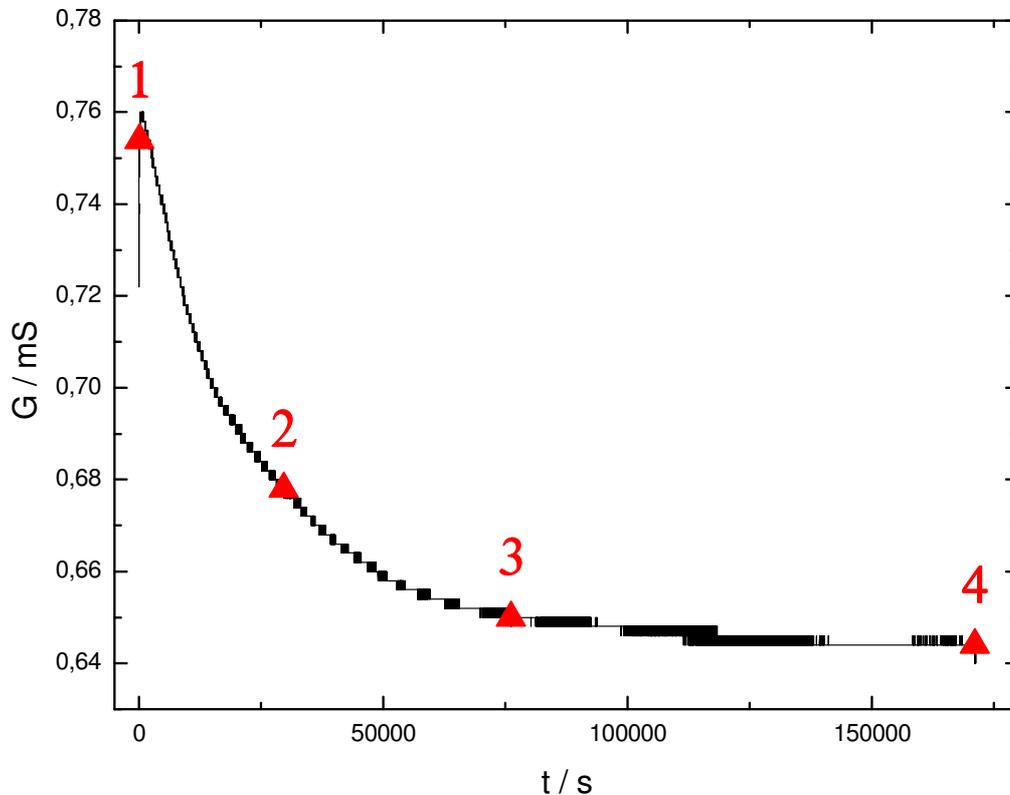


Abbildung 22 LiBOB19 Leitfähigkeitsverlauf und Zeitpunkte der Probennahme

LiBOB19-1 wurde 114 s nach der Wasserzugabe entnommen, also bevor ein merklicher Umsatz zu erwarten war, das Wasser in der Reaktionslösung aber bereits homogen verteilt war. Bei LiBOB19-2 und LiBOB19-3 bildete sich im NMR-Röhrchen ein Niederschlag, weshalb die Proben vor der Vermessung filtriert werden mußten. Bei LiBOB19-4 wurde der Niederschlag erst nach Durchführung der Vermessung festgestellt. Nach Abfiltrieren des Niederschlags wurde die Probe unter der Bezeichnung LiBOB19-4-1 erneut vermessen. Die Auswertung der NMR-Spektren ist in Tabelle 16 wiedergegeben. Bei LiBOB19-4-1 überlappen der Peak bei 3,70 ppm und der Wasserpeak. Deshalb wurde der Wasserpeak von 3,63 bis 3,83 ppm integriert und das Integral bei 3,70 ppm subtrahiert.

Probe	Integral EC	Integral 3,70 ppm	$\delta(\text{H}_2\text{O})$ / ppm	Integral H ₂ O	b(H ₂ O) / mol/kg	Integral AN
LiBOB19-1	1	0,05	3,14	3,89	1,84	0,09
LiBOB19-2	1	0,04	3,49	3,41	1,61	0,13
LiBOB19-3	1	0,05	3,37	3,37	1,59	0,13
LiBOB19-4	1	0,05	3,38	3,94	1,86	0,09
LiBOB19-4-1	1	ca. 0,07	3,74	3,00	1,42	0,13

Tabelle 16 LiBOB19 Quantitative Auswertung der NMR-Spektren

2.4 Zusammenfassung

Die Leitfähigkeitsmessungen waren zur Untersuchung der LiBOB-Hydrolyse bei kleinen Wassergehalten in organischen Lösungsmitteln weniger tauglich als zunächst angenommen. Die dominierende Einzelionenleitfähigkeit des Protons ist in Acetonitril im Gegensatz zur wäßrigen Lösung nicht gegeben. Die gemessene Leitfähigkeit setzt sich aus den Beiträgen der einzelnen Edukte und Produkte der Reaktion zusammen, die für die Auswertung bekannt sein müssen. Da dies aber nicht der Fall ist, lassen sich die gemessenen Leitfähigkeitsverläufe nur vergleichend betrachten. Dabei zeigt sich der Einfluß der Konzentrationen von LiBOB und Wasser auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Zur näheren Untersuchung der Hydrolysereaktion wurden direkte Konzentrationsbestimmungen mittels NMR-Spektroskopie durchgeführt. Eine quantitative Auswertung der ¹¹B-NMR-Messungen ergibt dabei nur einen geringen Umsatz im Bereich von 10%. Die Verfolgung des Wassergehalts mittels ¹H-NMR bietet ein ähnliches Bild. Auch hier wird, selbst wenn Wasser als Unterschlußkomponente eingesetzt wird, nur ein geringer Anteil

umgesetzt. Die Reaktion läuft in ein Gleichgewicht. Durch die erneute Zugabe von Wasser läßt sich das System aus der Gleichgewichtslage auslenken und läuft bis zur erneuten Einstellung des Gleichgewichts weiter.

Bei den untersuchten Wassergehalten, die weit über denen in einer Batterie liegen, läuft die Hydrolysereaktion bei 25°C sehr langsam ab. Selbst bei 60°C dauert die Einstellung des Gleichgewichts viele Stunden. Weiterhin liegt die Gleichgewichtslage weit auf der Seite der Edukte, bei geringen Wassergehalten findet also keine merkliche Hydrolyse statt. Diese Ergebnisse sind für den Einsatz von LiBOB in Batterien sehr erfreulich, bieten sie doch neben dem Vorteil der fluoridfreien Hydrolyseprodukte auch den der geringen Neigung dazu.

3 Das modulare, elektrochemische Meßsystem

Nach einer allgemeinen Einführung in die Schaltungstechnik eines Potentiostaten in Kapitel 3.1 wird in Kapitel 3.2 der Aufbau eines Meßsystems aus kommerziell verfügbaren Geräten vorgestellt. Die dabei auftretenden Mängel werden durch eine komplette Eigenkonstruktion eines modularen Systems beseitigt. Die einzelnen Bestandteile sind ein Potentiostat/Galvanostat (Kapitel 3.3), ein Präzisionsthermometer (Kapitel 3.4) und eine elektrochemische Quarzmikrowaage (Kapitel 3.5).

3.1 Grundlegendes Meßprinzip

Die elektrochemische Untersuchung von Vorgängen an Elektroden läßt sich in zwei Gruppen von Methoden gliedern. Bei den potentiostatischen Methoden wird der Zelle ein definiertes Potential aufgeprägt und der sich dabei einstellende Strom gemessen. Bei den galvanostatischen Methoden verfährt man umgekehrt, hier wird der Zelle ein Strom aufgeprägt und das sich einstellende Potential gemessen.

In beiden Fällen sind mindestens zwei Elektroden erforderlich, die mit einem Elektrolyten in Kontakt stehen. Der untersuchte Vorgang erfolgt dabei an der Arbeitselektrode, einer polarisierbaren Elektrode, die Referenzelektrode, eine nicht polarisierbare Elektrode, erfüllt zwei Aufgaben. Einerseits vervollständigt sie den Stromkreis und macht so einen Stromfluß erst möglich, andererseits dient sie als Referenz für die Spannungsmessung, da sich Potentiale einzelner Elektroden nicht bestimmen lassen. Daß diese Doppelfunktion der Referenzelektrode oft Probleme aufwirft, ist hinlänglich bekannt. Deshalb empfiehlt sich die Anwendung der Drei-Elektroden-Anordnung. Hier dient die Referenzelektrode nur noch der möglichst stromlosen Messung der Potentialdifferenz, während der Zellstrom über eine separate Gegenelektrode fließt. Diese Trennung der Funktionen erfordert eine Schaltungstechnik, die im Folgenden kurz vorgestellt wird. Dabei werden grundlegende Kenntnisse zur Funktionsweise von Operationsverstärkern vorausgesetzt. Dazu sei auf die einschlägigen Lehrbücher verwiesen [16], [17], [18].

Eine sehr einfache Schaltung zur potentiostatischen Versuchsführung, kurz als Potentiostat bezeichnet, ist in Abbildung 23 wiedergegeben [16]. Ihre Aufgabe ist es, das Potential an der Gegenelektrode GE so einzustellen, daß das vorgegebene Potential U_{soil} zwischen der Arbeitselektrode AE und der Referenzelektrode RE anliegt.

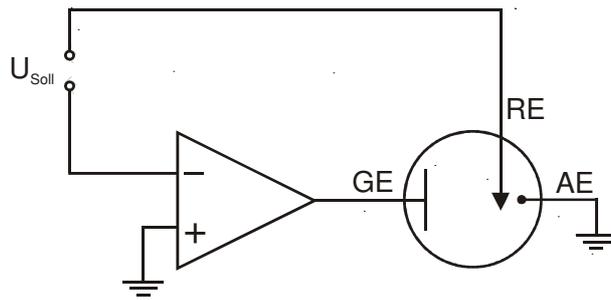


Abbildung 23 Einfachste Schaltung eines Potentiostaten

Die Arbeitselektrode in Abbildung 23 liegt auf Massepotential, ebenso der nichtinvertierende Eingang des Operationsverstärkers. Dieser wirkt nun auf die Gegenelektrode so ein, daß sich sein invertierender Eingang ebenfalls auf Massepotential befindet. Damit ist eine Regelschleife mit der gewünschten Funktionalität geschaffen. Eine Verbesserung von Abbildung 23 bezüglich der Einspeisung beliebiger Steuerspannungen ist der Addiererpotentiostat in Abbildung 24 [16], [17].

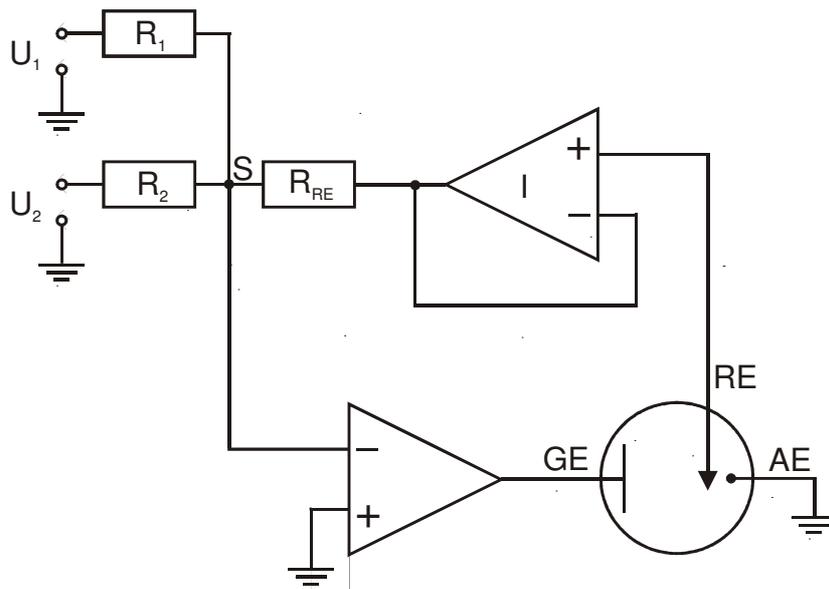


Abbildung 24 Addiererpotentiostat mit Impedanzwandler für die Referenzelektrode

Unverändert liegt der Summierpunkt S auf virtueller Masse, die einzelnen Spannungen werden aber über die Addierwiderstände R_1 , R_2 und R_{RE} eingespeist. Durch die Addierwiderstände fließen gemäß des Ohm'schen Gesetzes $I = U / R$ die Ströme I_1 , I_2 und I_{RE} . Aus der Kirchhoff'schen Knotenregel und der Tatsache, daß der Eingang des Operationsverstärkers hochohmig ist, ergibt sich für den Summierpunkt S

$$I_1 + I_2 + I_{RE} = 0. \quad (2)$$

Durch Einsetzen des Ohm'schen Gesetzes erhält man für die Spannungen

$$-\frac{U_{RE}}{R_{RE}} = \frac{U_1}{R_1} + \frac{U_2}{R_2} \quad (3)$$

Betrachtet man nun nicht die Spannung der Referenzelektrode U_{RE} gegen die der Arbeitselektrode U_{AE} , die auf Masse liegt, sondern die Spannung U_{AE} gegen U_{RE} , so ergibt sich

$$U_{AE} = \frac{R_{RE}}{R_1} U_1 + \frac{R_{RE}}{R_2} U_2 \quad (4)$$

Die Spannung an der Arbeitselektrode setzt sich also einfach additiv aus den beiden Steuerspannungen U_1 und U_2 zusammen. Die Gewichtung der Steuerspannungen erfolgt über das Verhältnis der Addierwiderstände zueinander. Im einfachsten Fall setzt man gleich große Widerstände ein, wodurch sich Formel 4 weiter zu

$$U_{AE} = U_1 + U_2 \quad (5)$$

vereinfacht. Eine weitere Verbesserung in Abbildung 24 ist der Impedanzwandler I am Eingang der Referenzelektrode. Er stellt den Strom I_3 durch R_3 zu Verfügung ohne die Referenzelektrode RE zu belasten.

Eine grundlegende Notwendigkeit bei potentiostatischen Messungen ist die Bestimmung des Zellstroms. Da sich Ströme direkt schlecht digitalisieren lassen, ist eine Umwandlung in eine proportionale Spannung wünschenswert. Der einfachste I/U-Wandler ist ein Widerstand in Serie mit der Meßzelle, an dem entsprechend des Ohmschen Gesetzes eine Spannung von $U_I = R \cdot I$ abfällt. Bei der Wahl des Widerstands R steht man jedoch vor einem Dilemma. Ein gutes Signal-Rauschverhältnis bei der Strommessung erfordert einen großen Spannungsabfall U_I am Meßwiderstand. Andererseits muß U_I von der Schaltung des Meßgeräts zusätzlich zur Spannung an der Zelle aufgebracht werden. Das kann bei großen Strömen zu einer erheblichen Einschränkung des Regelspannungsbereichs führen. Deshalb hat sich eine andere Technik etabliert, die eine Strommessung ohne Spannungsabfall im Meßstromkreis ermöglicht [16, S.635], [18, S.184].

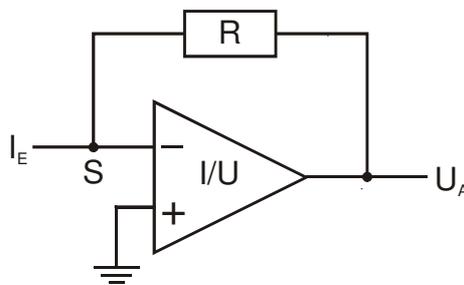


Abbildung 25 Schaltung eines Operationsverstärkers als I/U-Wandler

Abbildung 25 zeigt den Einsatz eines Operationsverstärkers als I/U-Wandler. Am Eingang E wird der zu messende Strom I_E eingespeist und gelangt zum Summierpunkt S. Für S gilt die Kirchhoff'sche Knotenregel $\sum I = 0$. Aufgrund seines hohen Eingangswiderstands ist der Eingangsstrom des Operationsverstärkers vernachlässigbar klein. Damit ergibt sich für den Strom I_R über den Rückkoppelwiderstand

$$I_R = -I_E \quad (6)$$

Durch Einsetzen des Ohmschen Gesetzes für I_R ergibt sich daraus

$$\frac{U_A - U_S}{R} = -I_E \quad (7)$$

Die Arbeitsgleichung eines Operationsverstärkers lautet $U_A = A (U_+ - U_-)$, d.h. die Ausgangsspannung U_A ist gleich der Spannungsdifferenz zwischen nichtinvertierendem und invertierendem Ausgang multipliziert mit der Leerlaufverstärkung A . Im hier betrachteten Fall liegt der nichtinvertierende Eingang auf Masse, damit ist $U_+ = 0$ V. Über die vereinfachte Arbeitsgleichung $U_A = -A U_-$ läßt sich U_S aus Formel (7) eliminieren:

$$U_A \cdot \left(1 + \frac{1}{A}\right) = -R \cdot I_E \quad (8)$$

Bei typischen Leerlaufverstärkungen von 10^6 kann $1/A$ gegenüber 1 vernachlässigt werden, was einen sehr einfachen Zusammenhang ergibt.

$$U_A = -R \cdot I_E \quad (9)$$

Die Spannung am Ausgang des I/U-Wandlers ist also dem Strom am Eingang direkt proportional. Die Proportionalitätskonstante ist dabei der negative Wert des Rückkoppelwiderstands R . Der große Vorteil dieser Methode liegt darin, daß der Strom gegen virtuelle Masse gemessen wird, also kein Spannungsabfall im Meßstromkreis entsteht. Die Ausgangsspannung kann so durch die Wahl von R den jeweiligen Bedürfnissen problemlos angepaßt werden.

3.2 Vorversuche mit der RQCM von Maxtek und dem PGStat30 von Autolab.

Erste Versuche zu EQCM-Messungen³ erfolgten mit zwei getrennten, kommerziellen Geräten, der RQCM von Maxtek, Santa Fe Springs sowie dem Autolab PGStat30 von Eco Chemie / Metrohm, Utrecht. Beide Geräte verfügen über eine PC-Software zur Meßdatenerfassung, die über eine digitale Schnittstelle mit dem Meßgerät kommuniziert. Ziel einer

³ EQCM steht für Electrochemical Quartz Crystal Microbalance. Die Abkürzung des englischen Begriffs hat sich auch im deutschen Sprachraum durchgesetzt.

EQCM-Messung ist die simultane Aufzeichnung von Resonanzfrequenz und Potential sowie Strom, weshalb eine Kopplung beider Geräte notwendig ist.

Der hier verwendete Autolab PGStat30 ist mit einer proprietären ISA-Einsteckkarte an den PC angebunden, über die eine Software namens General Purpose Electrochemical System (GPES) das Gerät steuert und die Meßdaten entgegennimmt. Für Erweiterungen stehen bidirektionale digitale Steuerleitungen sowie zwei Analogeingänge zur Spannungsmessung im Bereich von ± 10 V zu Verfügung. Weiterhin sind Zellstrom und Zellspannung als Analogsignal herausgeführt. Das hier eingesetzte Modell der Maxtek RQCM ist mit einer RS-232-Schnittstelle ausgestattet und wird von der RQCM Data Logging Software bedient. Das Protokoll der seriellen Datenübertragung ist in [19] offen gelegt, so daß die Erstellung einer eigenen Steuersoftware möglich ist. Mit einer optionalen Datenerfassungskarte können fünf Spannungen im Bereich von ± 10 V digitalisiert werden.

Eine simultane Steuerung und einheitliche Datenerfassung auf digitaler Ebene ist mit den vorhandenen Softwarepaketen nur mit großem Aufwand realisierbar. Ein einfacherer Weg ist es, beide Softwarepakete parallel laufen zu lassen und die Analogsignale eines Geräts im anderen zu digitalisieren. Dieses Vorgehen wird auch von Eco Chemie, dem Hersteller der Autolab-Geräte, vorgeschlagen [20]. Leider bietet die RQCM im Gegensatz zur PM-710 von Maxtek, Santa Fe Springs in [20] keine Möglichkeit, die Resonanzfrequenz als Analogsignal auszugeben. Deshalb muß die gemeinsame Datenerfassung über die RQCM erfolgen, die zu diesem Zweck mit der genannten Datenerfassungskarte nachgerüstet worden ist. Die Signale E Out (Zellpotential) und I Out (Zellstrom) des PGStat30 sind dazu mit zwei Eingängen der Datenerfassungskarte verbunden. Bei I Out entspricht eine Spannung von 1 V dem eingestellten Strombereich, der Zellstrom darf bis zum 3,5-fachen des Strombereichs betragen, was einer Spannung von 3,5 V entspricht. Die analoge Ausgabe des Zellstroms ist also immer auf den aktuell eingestellten Strombereich bezogen, was eine unerfreuliche Einschränkung bedeutet. Üblicherweise wählt der PGStat30 aus einer vom Benutzer getroffenen Vorauswahl den günstigsten Strombereich automatisch während der Messung aus, womit sich die Bezugsgröße für die analoge Ausgabe ändert. Da der Steuersoftware der RQCM die Umschaltung der Strombereiche aber nicht bekannt ist, führt das zu einem nicht verwertbaren Signal. Deshalb muß der Strombereich für EQCM-Messungen fest eingestellt werden. Ein weiterer Nachteil beim Einsatz der RQCM Data Logging Software besteht darin, daß die Meßpunkte bei der Zyklovoltammetrie nicht nach einzelnen Zyklen getrennt, sondern ohne Trennung chronologisch abgespeichert werden. Aus diesem Grund wurde vom Autor dieser Arbeit das Programm MaxConv zur komfortablen Nachbearbeitung der aus der RQCM

Data Logging Software exportierten Daten entwickelt. Bei MaxConv handelt es sich um ein Windows-Programm, das mit Microsoft Visual C 6.0 erstellt wurde.

Nach dem Öffnen einer Quelldatei in MaxConv erscheint der in Abbildung 26 dargestellte Dialog, in den die Parameter eingetragen werden.



Parameter	Wert
Umkehrpunkt 1 / V	0
Umkehrpunkt 2 / V	-2.5
Scanrate / V/s	0.01
Strombereich / A	1e-003
Elektrodenfläche / cm ²	0.3577
Beginn 1. Zyklus / min	0.0008

Abbildung 26 Dialog der MaxConv-Software

Die MaxConv-Software teilt die Daten anhand der eingegebenen Umkehrpotentiale und der Spannungsvorschubgeschwindigkeit in Dateien auf, die jeweils nur einen Zyklus enthalten. Zur Kennzeichnung wird der originale Dateiname um ZN erweitert, wobei N den Zyklus angibt. Aus dem Strombereich und der Elektrodenfläche werden Strom und Stromdichte berechnet. Weiterhin wird das Dezimaltrennzeichen von Komma auf Punkt geändert und die Punkte als Tausendertrennzeichen entfernt. Dies erlaubt den problemlosen Import in englischsprachige Visualisierungsprogramme.

Erste Versuche, GPES und die RQCM Data Logging Software nebeneinander laufen zu lassen, fanden auf einem Pentium III-Rechner mit 700 MHz und 64 MB Hauptspeicher statt, in dem die ISA-Karte zur Steuerung des PGStat30 eingebaut ist. Damit sind die Mindestanforderungen der RQCM Data Logging Software erfüllt [19]. Wie sich jedoch herausstellte, lastet GPES-Software den Rechner so stark aus, daß die Meßdatenerfassung der RQCM Data Logging Software nur noch lückenhaft erfolgt. Der Umstieg auf einen leistungsfähigeren Rechner ist wegen der notwendigen ISA-Karte nicht ohne weiteres möglich. Deshalb wurden alle weiteren Messungen mit zwei getrennten Rechnern durchgeführt, wobei die Messungen in den beiden Programmen von Hand unmittelbar nacheinander gestartet wurden.

Obwohl mit diesem Aufbau EQCM-Messungen möglich sind, ist es keinesfalls eine befriedigende Lösung. Die Nachteile dieses auf kommerziell erwerbbaaren Komponenten beruhenden Systems sind hier nochmals in Stichworten zusammengefaßt:

- zwei Rechner für die Messung notwendig
- keine Synchronisation zwischen beiden Geräten, Meßdaten müssen nachträglich manuell synchronisiert und in einzelne CV-Zyklen zerlegt werden
- Strom- und Spannungssignal werden analog übertragen
- Strom muß aus dem Strombereich nachträglich manuell berechnet werden

Deshalb wurde ein Meßplatz aufgebaut, der speziell an die Anforderungen einer EQCM-Messung angepaßt ist und diese Nachteile vermeidet. Die einzelnen Komponenten werden im Folgenden vorgestellt.

3.3 Potentiostat und Galvanostat

Zum Zeitpunkt dieser Arbeit sind zahlreiche elektrochemische Meßsysteme von verschiedenen Herstellern kommerziell erhältlich. Wie sich jedoch gezeigt hat, sind diese für die Kopplung mit neuen Meßtechniken wie der Quarzmikrowaage nur bedingt geeignet. Die bereitgestellten Softwarepakete und Schnittstellen ermöglichen keine so tiefen Eingriffe, wie es für ein integriertes Meßsystem wünschenswert wäre. Aber gerade die Kombination der verschiedenen Meßmethoden ermöglicht tiefere Einblicke in das untersuchte System.

Daher ist es ein Ziel dieser Arbeit, ein modulares, elektrochemisches Meßsystem zu entwickeln, das eine nahtlose Integration der Quarzmikrowaage erlaubt. Für dieses Konzept wurde dem Autor ein Gebrauchsmuster erteilt [21].

Kernstück eines solchen Meßsystems sind ein Potentiostat und Galvanostat, die für den universellen Einsatz sind folgende Eigenschaften aufweisen sollten:

- Digitale Steuerung und Datenerfassung mit PC-Anbindung
- Potentialbereich ± 10 V
- Potentialauflösung $< 0,5$ mV
- Potentialvorschubgeschwindigkeiten $50 \mu\text{V/s} - 200 \text{mV/s}$
- Regelspannungsbereich ± 30 V
- Strombereich 3 A
- Stromauflösung $< 1 \mu\text{A}$
- Hochohmiger Eingang mit Abschirmung für die Referenzelektrode

Die folgenden Ausführungen geben darüber Auskunft, wie die einzelnen Forderungen realisiert wurden und stellen die zugrundeliegende Schaltungstechnik vor.

3.3.1 Aufbau

3.3.1.1 Übersicht

Den grundlegenden Aufbau des Meßsystems gibt Abbildung 27 wieder. Dabei ist die digitale Steuerung aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

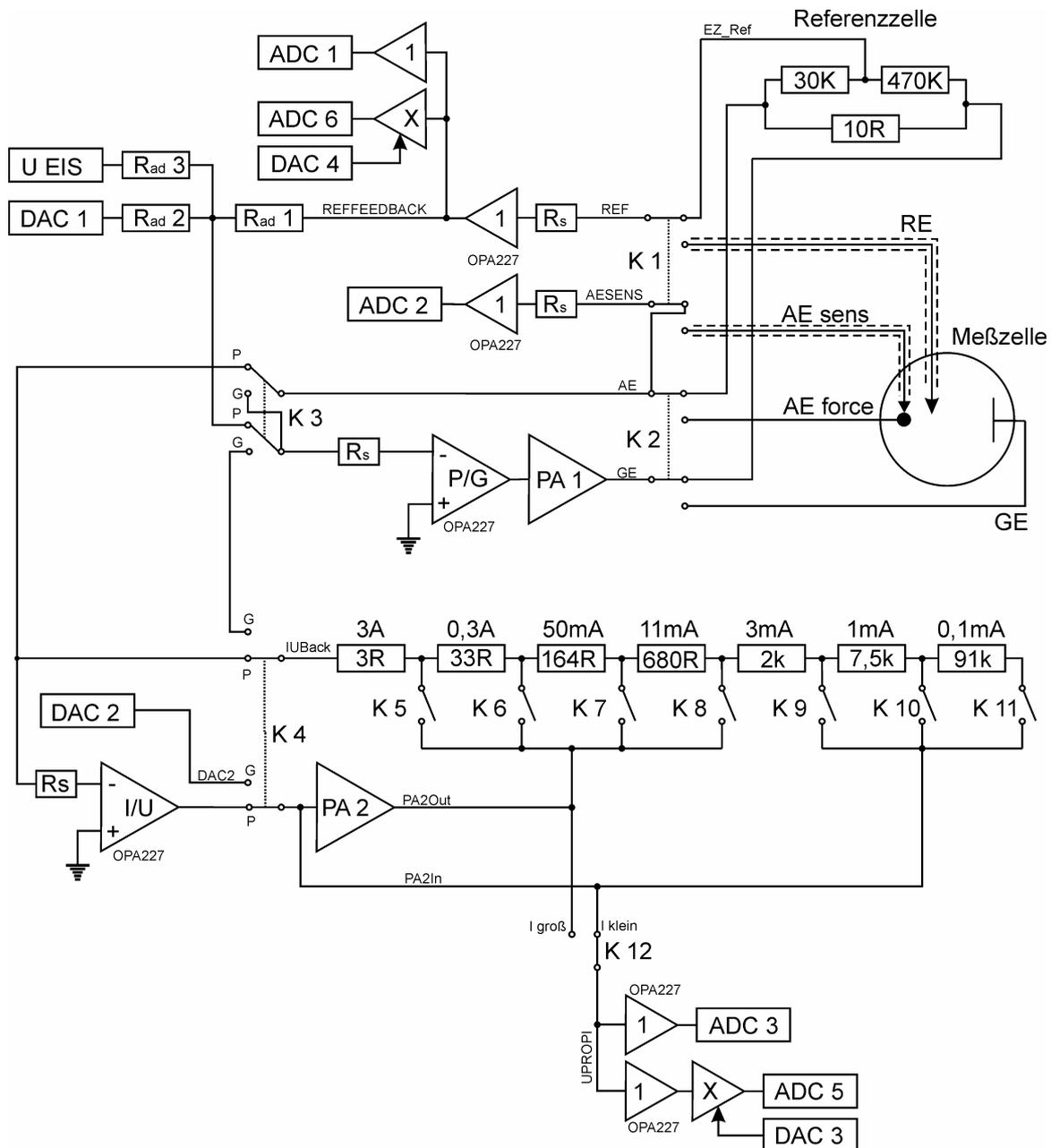


Abbildung 27 Übersicht über das Meßsystem

Die Meßzelle wird in der Dreielektrodenanordnung kontaktiert. Dabei ist die Arbeitselektrode in einen Stromzweig (AE force), der den Zellstrom führt, und einen Spannungszweig (AE sense), der das Potential der Arbeitselektrode praktisch stromlos rückmißt, aufgeteilt. Im Ruhezustand ist die Meßzelle über die beiden Relais K1 und K2 vollständig vom Meßsystem

getrennt. Eine Referenzzelle im Gerät, bestehend aus einem Präzisionsleistungswiderstand mit 10Ω und parallel dazu zwei Präzisionswiderständen mit $30 \text{ k}\Omega$ und $470 \text{ k}\Omega$, simuliert den Elektrolytwiderstand und den faradayschen Widerstand einer realen Zelle bei der Selbstdiagnose des Geräts. Durch Umschalten von Relais K1 ist eine Ruhepotentialmessung an der Zelle möglich. Das Potential der Referenzelektrode wird dabei vom A/D-Wandler ADC 1, das der Arbeitselektrode von ADC 2 eingelesen. ADC 6 und DAC 4 erlauben die Messung einer überlagerten Wechselspannung, wie sie für die Impedanzspektroskopie benötigt wird. Die vorgeschalteten Operationsverstärker vom Typ OPA227 sind als Impedanzwandler zur Erhöhung des Eingangswiderstands geschaltet. Mit Relais K2 wird der Zellstromkreis geschlossen und die gewünschte Spannung bzw. der gewünschte Strom auf die Meßzelle aufgeprägt. Zentrales Element der Regelschleife ist dabei der Operationsverstärker P/G, dessen Betriebsart (potentiostatisch P / galvanostatisch G) von Relais 3 bestimmt wird. Im potentiostatischen Betrieb liegt sein invertierender Eingang über einen Schutzwiderstand R_s auf dem Sternpunkt der Addierwiderstände $R_{ad} 1$, $R_{ad} 2$ und $R_{ad} 3$. Dies entspricht der in Kapitel 3.1 vorgestellten Schaltung des Addiererpotentiostaten. $R_{ad} 1$ koppelt das Potential der Referenzelektrode zurück, über $R_{ad} 2$ speist der D/A-Wandler DAC 1 die invertierte Sollspannung ein. Über $R_{ad} 3$ kann eine Wechselspannung U_{EIS} eingespeist werden, die der Gleichspannung von DAC 1 überlagert wird. Diese Funktionalität dient zur Aufzeichnung von Impedanzspektren und wird von Wudy [22] vorgestellt. Über die Verstärkerstufe PA 1 gelangt das Ausgangssignal des Operationsverstärkers P/G auf die Gegenelektrode, was zu einem Strom durch die Zelle führt. Die Messung des Zellstroms erfolgt über den Strom/Spannungswandler I/U in sieben Strombereichen von $0,1 \text{ mA}$ bis 3 A . Durch Schließen genau eines der Relais K 5 bis K 11 wählt die Steuerungslogik den gewünschten Strombereich aus. In den Strombereichen größer 3 mA verstärkt PA 2, die Leistungsstufe der Strommessung, das Ausgangssignal von I/U, in den Strombereichen bis 3 mA gelangt es direkt auf die Widerstände des Rückkoppelnetzwerks. Die dort anliegende Spannung ist dem Zellstrom über das Ohmsche Gesetz proportional und wird mit dem A/D-Wandler ADC 3 erfaßt. Die Kombination aus ADC 5 und DAC 3 dient wiederum der Erfassung des Wechselstromanteils bei der Impedanzspektroskopie.

Für galvanostatische Messungen schaltet die Steuerung die beiden Relais K3 und K4 in Stellung G. Der Sollstrom ergibt sich nun aus der Ausgangsspannung des D/A-Wandlers DAC 2 und den über K 5 bis K 11 ausgewählten Strombereichswiderständen mittels des Ohmschen Gesetzes. Im Sternpunkt des Operationsverstärkers P/G addieren sich nun der

Sollstrom und der anliegende Zellstrom aus der Arbeitselektrode, wodurch die Regelschleife über P/G den gewünschten Zellstrom einstellen kann.

Der Sense-Zweig der Arbeitselektrode und die Referenzelektrode sind mit einer aktiven Abschirmung versehen, die Störsignale von den hochohmigen Eingängen fernhält. Die Spannung auf der Abschirmung wird dabei durch weitere, in Abbildung 27 nicht dargestellte Operationsverstärker auf der Hälfte des gemessenen Signals gehalten.

3.3.1.2 Digitale Steuerung

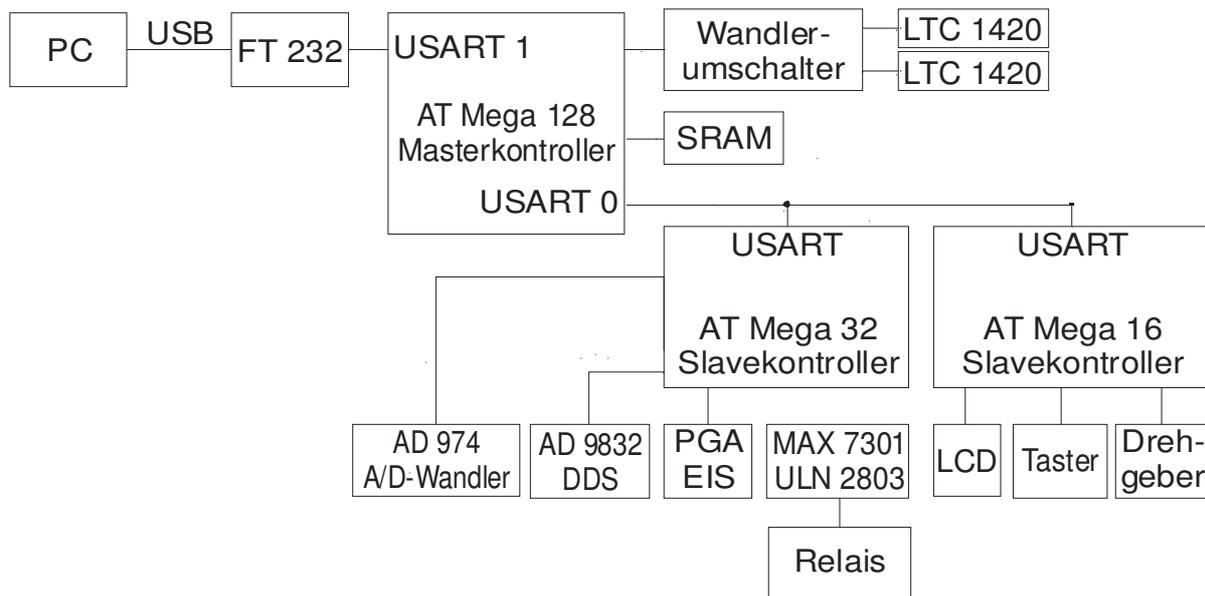


Abbildung 28 Digitale Steuerung (schematisch)

Die Steuerung des Geräts erfolgt mit drei AVR-Mikrocontrollern von Atmel, die über einen internen, seriellen Datenbus miteinander kommunizieren. Dabei handelt es sich um 8-Bit-RISC Controller mit bis zu 16 MHz Taktfrequenz, die speziell für die Programmierung mit Hochsprachen wie C optimiert sind [23]. Die Aufspaltung der Aufgaben auf drei Controller erfolgte aus mehreren Gründen. So bieten die drei Mikrocontroller miteinander insgesamt 117 Datenleitungen, ein einzelner Controller dieser Architektur hat derzeit maximal 86 Datenleitungen. Weiterhin stehen so mehr Speicher und Rechenleistung zu Verfügung als mit einem einzelnen Mikrocontroller. Schließlich erleichtert die Aufteilung der Datenleitungen auf drei dezentral angeordnete Controller das Erstellen des Platinenlayouts. Tabelle 17 stellt die Kenndaten der verbauten Typen zusammen.

Typ	Flash	EEPROM	SRAM	I/O-Pins	USARTs	f max
Mega128	128 kB	4 kB	4 kB	53	2	16 MHz
Mega32	32 kB	1 kB	2 kB	32	1	16 MHz
Mega16	16 kB	0,5 kB	1 kB	32	1	16 MHz

Tabelle 17 Mikrocontroller im elektrochemischen Meßsystem

In Tabelle 17 sind für jeden der Controller in den Spalten Flash, EEPROM und SRAM die Größen der entsprechenden Speicherbereiche angegeben. Im nicht flüchtigen Flash-Speicher werden der Programmcode sowie die Startwerte der Variablen und alle Konstanten abgelegt. Das EEPROM (Electrically Erasable Programmable Read Only Memory) ist ebenfalls nicht flüchtig und kann vom Controller zur Laufzeit byteweise geschrieben werden. Es dient der Speicherung von gerätespezifischen Variableninhalten wie Kalibrierparametern, die auch in Betriebspausen nicht verloren gehen dürfen, sich aber beim Betrieb ändern. Das SRAM (Static Random Access Memory) ist der Arbeitsspeicher des Controllers. Sämtliche Variablen wie auch der Stack, der für den Aufruf von Funktionen erforderliche Stapelspeicher müssen im SRAM Platz finden. Das SRAM ist flüchtig, sein Inhalt geht also beim Abschalten des Geräts verloren.

Die Spalte USARTs (Universal Synchronous and Asynchronous Serial Receiver and Transmitter) in Tabelle 17 gibt an, wie viele dieser Schnittstellen der Controller besitzt. Die maximale Taktfrequenz f_{\max} liegt bei allen Controllern bei 16 MHz.

Der ATmega128 dient als Mastercontroller, der die Slavecontroller steuert und die PC-Kommunikation übernimmt. Weiterhin ist er für die Impedanzspektroskopie mit externem Speicher und zwei schnellen 12-Bit-A/D-Wandlern vom Typ LTC 1420 ausgestattet. Der ATmega32 erledigt die hardwarenahen Aufgaben, wie die Ansteuerung der 16-Bit-A/D- und D/A-Wandler sowie die Bedienung der Relais. Der ATmega16 steuert das Display auf der Gerätevorderseite an und überwacht die zwei Drehgeber sowie die zwei Taster.

Die Kommunikation der drei Mikrocontroller untereinander erfolgt über die USARTs, die den seriellen Transfer auf Hardwareebene selbstständig abwickeln. Dabei ist zu beachten, daß die USARTs für Punkt-zu-Punkt-Verbindungen und nicht für Datenbusse ausgelegt sind. Deshalb ist hier eine zusätzliche Beschaltung, wie sie in Abbildung 29 dargestellt ist, notwendig.

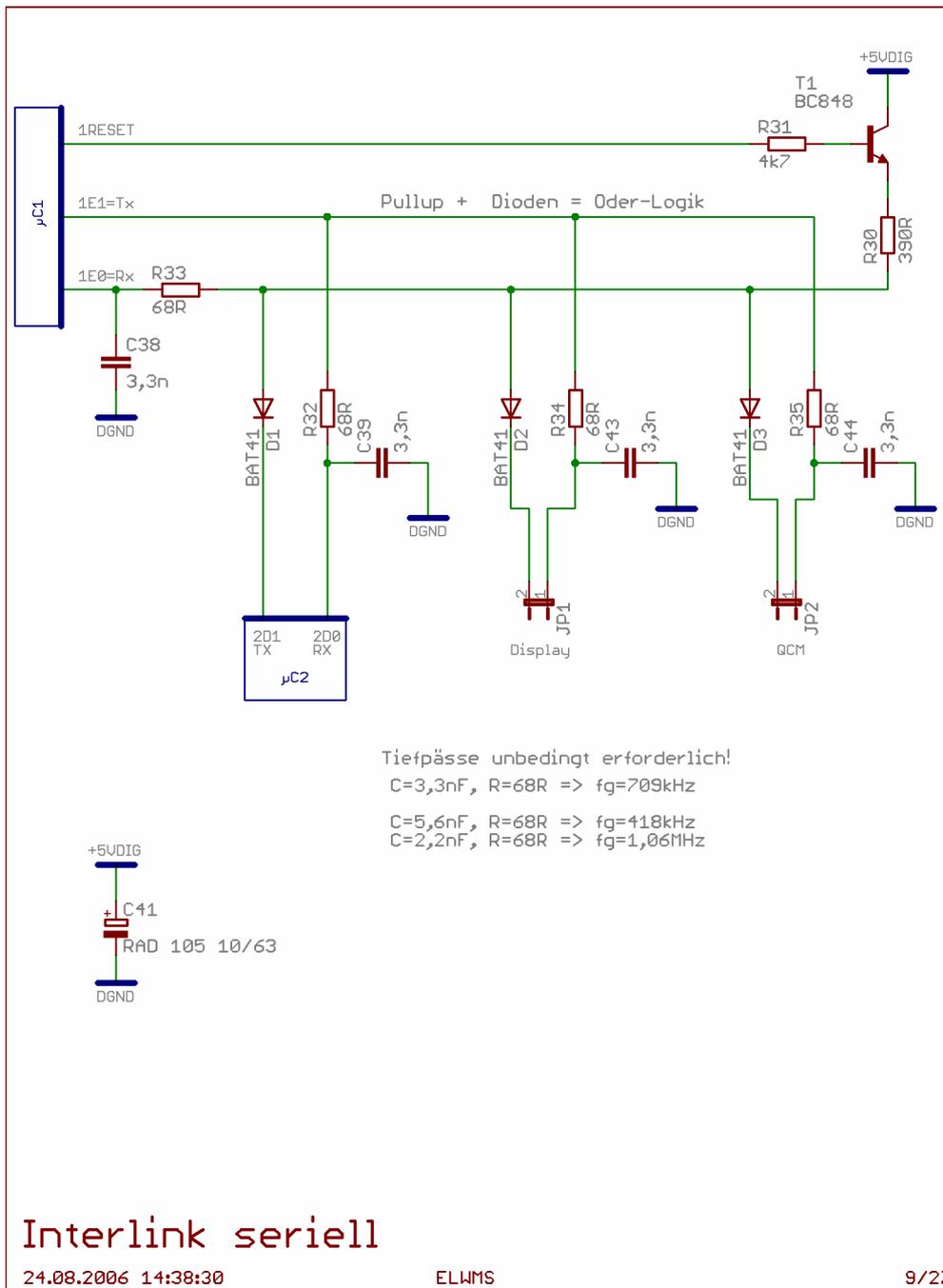


Abbildung 29 Interner, serieller Bus für die Mikrocontrollerkommunikation

Die Sendedaten des ATmega128 an Pin E1 können problemlos auf die Eingänge (RX) der Slavecontroller verteilt werden, da sich ja nur ein Ausgang im Netz befindet. Für die Übertragungsrichtung von den Slaves zum Master ist dies nicht möglich, da die Ausgänge mehrerer Controller nicht miteinander verbunden werden dürfen. Denn wenn ein Slave Lo, der andere Hi ausgibt, arbeiten die Push-Pull-Endstufen⁴ der beiden Ausgangspins gegeneinander an, was zu undefinierten Ergebnissen führt. Deshalb wird die gemeinsame

⁴ Das Prinzip der Push-Pull-Endstufe wird später in dieser Arbeit ausführlich dargestellt.

Sendeleitung der Slaves mit R30 als Pullupwiderstand gespeist. Durch vorgeschaltete Schottky-Dioden vom Typ BAT41 können die Slaves die Sendeleitung gegen R30 zwar auf lo ziehen, sie jedoch nicht mit einem hi-Signal speisen. Dies entspricht einer Oderschaltung in Diodenlogik. Trotzdem bleibt das Problem, daß zwei Slaves gleichzeitig Daten senden können, was zu verstümmelten Daten führt. Als Lösung hierfür ist ein Busprotokoll auf Softwareebene implementiert, bei dem jeweils nur ein Slave nach Aufforderung des Masters senden darf. Wie in Abbildung 29 zu erkennen ist, kann Transistor T1 die Versorgung des Pullupwiderstands R30 abschalten, wenn das lo-aktive Resetsignal lo ist. Dies ist notwendig, wenn der Controller in der Schaltung neu programmiert wird. Während der Programmierung ist die Leitung E0 nämlich als Datenausgangsleitung des ATMega128 genutzt.

Im praktischen Betrieb erwies sich der interne Bus selbst bei niedrigen Geschwindigkeiten zunächst als unzuverlässig, was sich durch Einfügen von RC-Tiefpässen, z.B. R33, C38 vor den RX-Eingängen der USARTs beseitigen ließ. Mit einer Kapazität von 3,3 nF und einem Widerstand von 68 Ω ergibt sich die Grenzfrequenz des Tiefpasses zu

$$f_g = \frac{1}{2\pi R C} = 709 \text{ kHz} \quad (10)$$

Damit sind bei einer Übertragungsrate von 500 000 bit/s Tests mit mehr als 50 Millionen Kommandos fehlerfrei erfolgt.

Die Kommunikation des Meßsystems mit dem PC erfolgt ausschließlich über den ATMega128, der über zwei USART-Schnittstellen, USART0 und USART1 verfügt. USART0 bedient den bereits vorgestellten, internen Datenbus, USART1 bedient die USB-Schnittstelle. Der Universal Serial Bus (USB) besitzt ein komplexes Protokoll, das verschiedene Übertragungsgeschwindigkeiten und -modi sowie eine Erkennung und Konfiguration des Peripheriegeräts erlaubt. Diese Aufgabe erledigen spezielle Schaltkreise wie der FT232R [24] von Future Technology Devices International (FTDI), Glasgow, dessen Beschaltung Abbildung 30 zeigt.

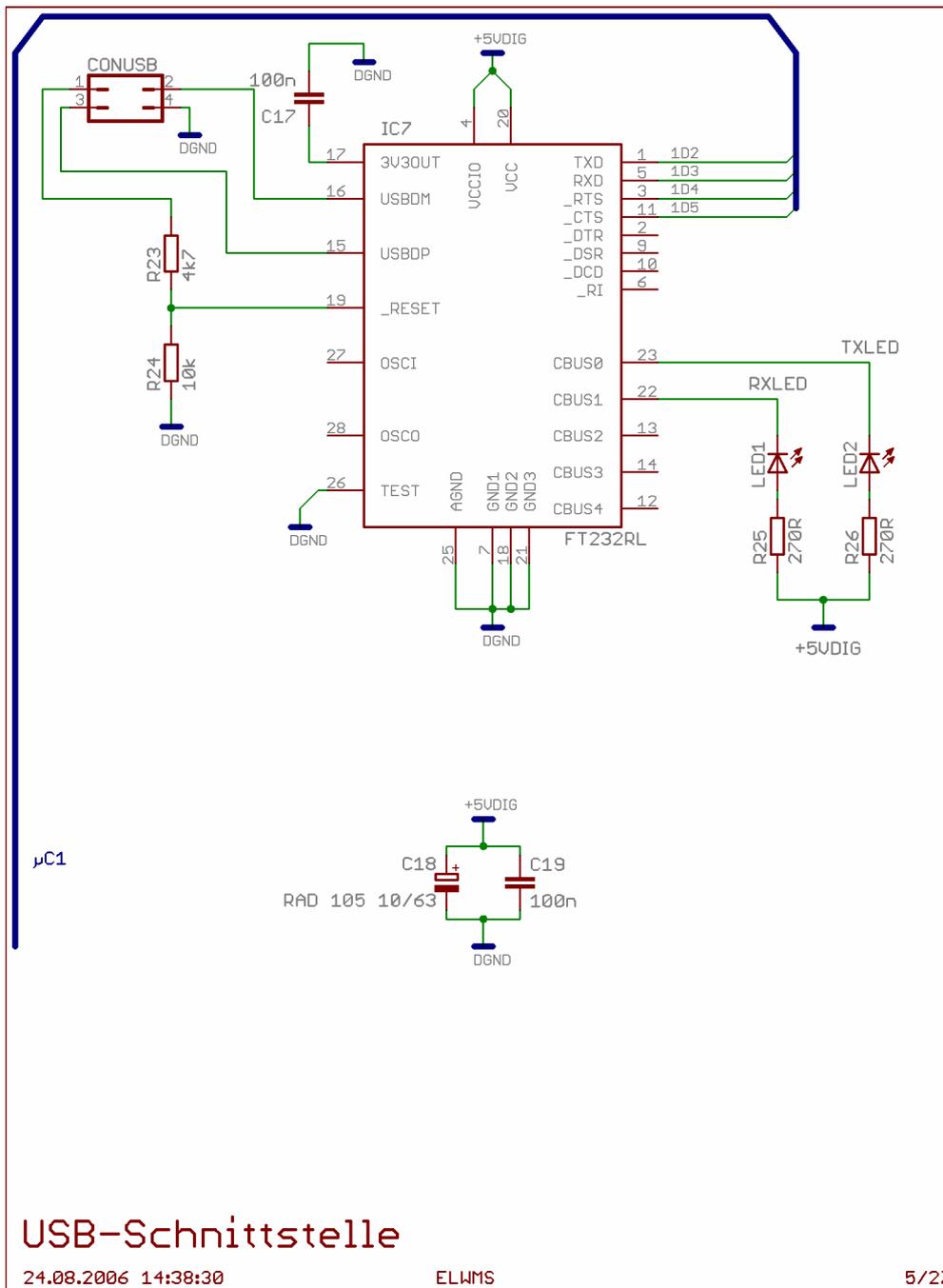


Abbildung 30 USB Schnittstelle des elektrochemischen Meßsystems

Die beiden differentiellen Datenleitungen USBDP und USBDM des FT232R werden unmittelbar mit der USB-B-Buchse CONUSB verbunden. Die Versorgungsspannung aus Pin 1 von CONUSB wird genutzt, um ein eingestecktes USB-Kabel zu detektieren. Solange kein USB-Kabel angeschlossen ist oder der PC keine Versorgungsspannung liefert, zieht R24 den Reset-Pin auf Masse, so daß der FT232R im Reset-Zustand verharrt. Im eingesteckten Zustand erzeugt der Spannungsteiler aus R23 und R24 einen Hi-Pegel aus den anliegenden 5V. Auf der Controllerseite erfolgt die Kommunikation über die seriellen Datenleitungen RXD und TXD sowie die optionalen Statusleitungen RTS und CTS. Zur Kontrolle befinden

sich an den Ausgängen CBUS0 und CBUS1 LEDs, die bei entsprechender Konfiguration des FT232R beim Empfangen bzw. Senden von Daten aufleuchten. Die Konfiguration des FT232R erfolgt im eingebauten Zustand bequem über die USB-Schnittstelle. Dazu stellt FTDI MProg, ein Konfigurationsprogramm mit graphischer Benutzeroberfläche, bereit. Damit lassen sich die Gerätebeschreibung, die Seriennummer und weitere Optionen einstellen.

Den hardwarenahen Teil der USB-Kommunikation auf der PC-Seite übernehmen die D2XX Direct Drivers, die FTDI auf ihrer Homepage kostenlos zu Verfügung stellt. Dabei handelt es sich um den WDM-Treiber FTD2XX.SYS, der die Kommunikation mit dem USB-Stack von Windows abwickelt und die FTD2XX.DLL, die über Funktionen und Datenstrukturen den Zugriff aus gängigen Programmiersprachen erlaubt. Der Befehlssatz ist im D2XX Programmer's Guide, den FTDI ebenfalls auf der Homepage bereitstellt, dokumentiert [25].

3.3.1.3 Sollspannungserzeugung

Der Potentiostat und Galvanostat werden, wie bereits erwähnt, mit Digital/Analog-Wandlern gesteuert. Zum Einsatz kommen zwei AD5666-2 von Analog Devices, deren wichtigste Daten Tabelle 18 zusammenfaßt.

Ausgangsspannung	0 – 5 V
Auflösung	16 Bit = 76 μ V
Referenz	intern 2,5 V, typ. 5 ppm/K
Relative Genauigkeit	besser 16 LSB
Anzahl Ausgänge	4
Digitalinterface	seriell, SPI-kompatibel, Clock bis 50 MHz

Tabelle 18 Kenndaten des AD5666-2 [26]

Der AD5666-2 verfügt über vier Analogausgänge, an denen voneinander unabhängig Spannungen im Bereich von 0 bis 5V eingestellt werden können, für die Steuerung ist aber ein Signal mit ± 10 V notwendig. Deshalb sind jeweils zwei Ausgänge des AD5666 auf einen integrierten Instrumentenverstärker, den INA115 von Texas Instruments geführt, wie es in Abbildung 32 dargestellt ist. Der INA115 ist, wie in Abbildung 31 zu erkennen ist, aus zwei nichtinvertierenden Verstärkern A_1 und A_2 aufgebaut, deren Ausgänge auf den Differenzverstärker A_3 gelangen. Damit werden ein hoher Eingangswiderstand und eine gute Gleichtaktunterdrückung erreicht. Weitere Informationen zu dieser Schaltungstechnik sind [18, S. 425] zu entnehmen.

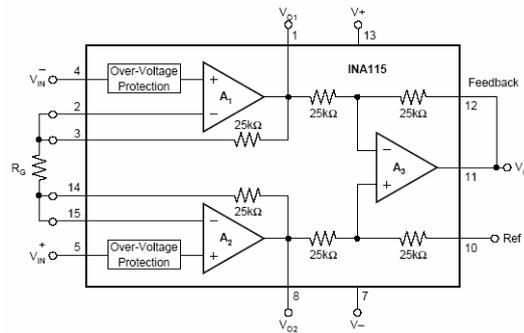


Abbildung 31 Aufbau des INA115 von Texas Instruments [27]

Am Ausgang des INA115 liegt das verstärkte Differenzsignal $V_{+IN} - V_{-IN}$ an. Die Verstärkung ist über den Widerstand R_G bzw. R_{54} , R_{55} , R_{66} , R_{67} einstellbar und ergibt sich mit dem verbauten Wert von $43 \text{ k}\Omega$ zu

$$G = 1 + \frac{50 \text{ k}\Omega}{R_G} = 2,16 \text{ [27]}. \quad (11)$$

Dieser Wert erlaubt eine maximale Steuerspannung von $10,8 \text{ V}$, so daß der gewünschte Bereich sicher überstrichen wird, ohne an die Grenzen des D/A-Wandlers zu stoßen. Beim Einstellen des Sollwerts (Spannung, Strom) berücksichtigt der Mikrocontroller diesen Verstärkungsfaktor und errechnet die resultierende Spannung am AD5666-2.

Neben der Spannungsverstärkung sorgt der Instrumentenverstärker zusammen mit den zwei Wandlerausgängen auch für ein bipolares Ausgangssignal. Wenn der AD5666-2 den invertierenden Eingang des INA115 mit einer konstanten Spannung von 0 V speist, so reduziert sich die Differenz $V_{+IN} - V_{-IN}$ auf V_{+IN} , also der Spannung am nichtinvertierenden Eingang. Diese kann mit dem zugehörigen Wandlerkanal beliebig eingestellt werden. Bei negativen Steuerspannungen ist V_{+IN} konstant 0 V und die positive Spannung an V_{-IN} resultiert durch die Subtraktion $V_{+IN} - V_{-IN}$ in einem negativen Ausgangssignal. Die Darstellung von 0 V am Ausgang des INA115 ist durch beliebige, gleich große Signale an V_{+IN} und V_{-IN} möglich, aus Gründen der Einfachheit wird zweimal 0 V ausgegeben.

Die Nutzung von zwei Wandlerkanälen für die Sollwerterzeugung hat noch einen weiteren Vorteil. Bei einem Potentialbereich von $\pm 10 \text{ V}$, also 20 V und einer Wandlerauflösung von 16 Bit (65536 Werte) ergibt sich eine Spannungsauflösung $305 \mu\text{V}$. Bei der vorgestellten Schaltung ist für den positiven und negativen Anteil je ein 16-Bit Wandler zuständig. Die Spannungsauflösung verbessert sich damit auf $153 \mu\text{V}$, was einem 17-Bit Wandler entspricht. Ein alternativer Aufbau mit einem D/A-Wandler mit höherer Auflösung erscheint nicht zweckmäßig, da im Gegensatz zu den 16-Bit Wandlern nur sehr wenige Typen verfügbar

sind, die ebenfalls nicht ohne zusätzlichen Schaltungsaufwand (paralleler Bus, externe Referenz, externe Anpassung des Spannungsbereichs) auskommen.

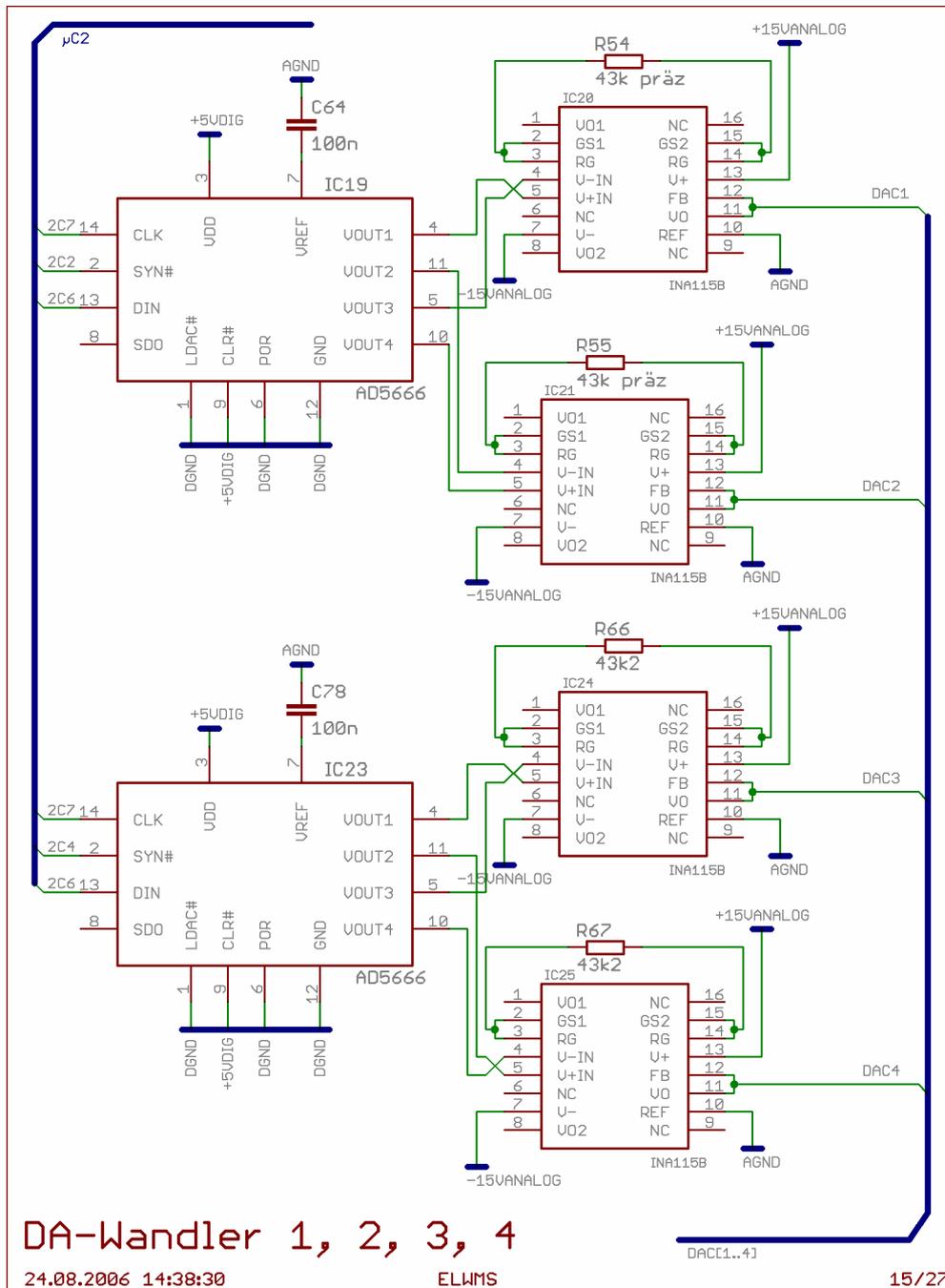


Abbildung 32 Beschaltung der D/A-Wandler

3.3.1.4 Potentiostaten- / Galvanostatenschaltung

Das Kernstück der potentiostatischen und galvanostatischen Regelung ist in Abbildung 33 dargestellt. IC13 entspricht P/G in Abbildung 27 und regelt die Spannung der Gegenelektrode, so daß sich die gewünschte Spannung zwischen der Arbeitselektrode und der Referenzelektrode einstellt.

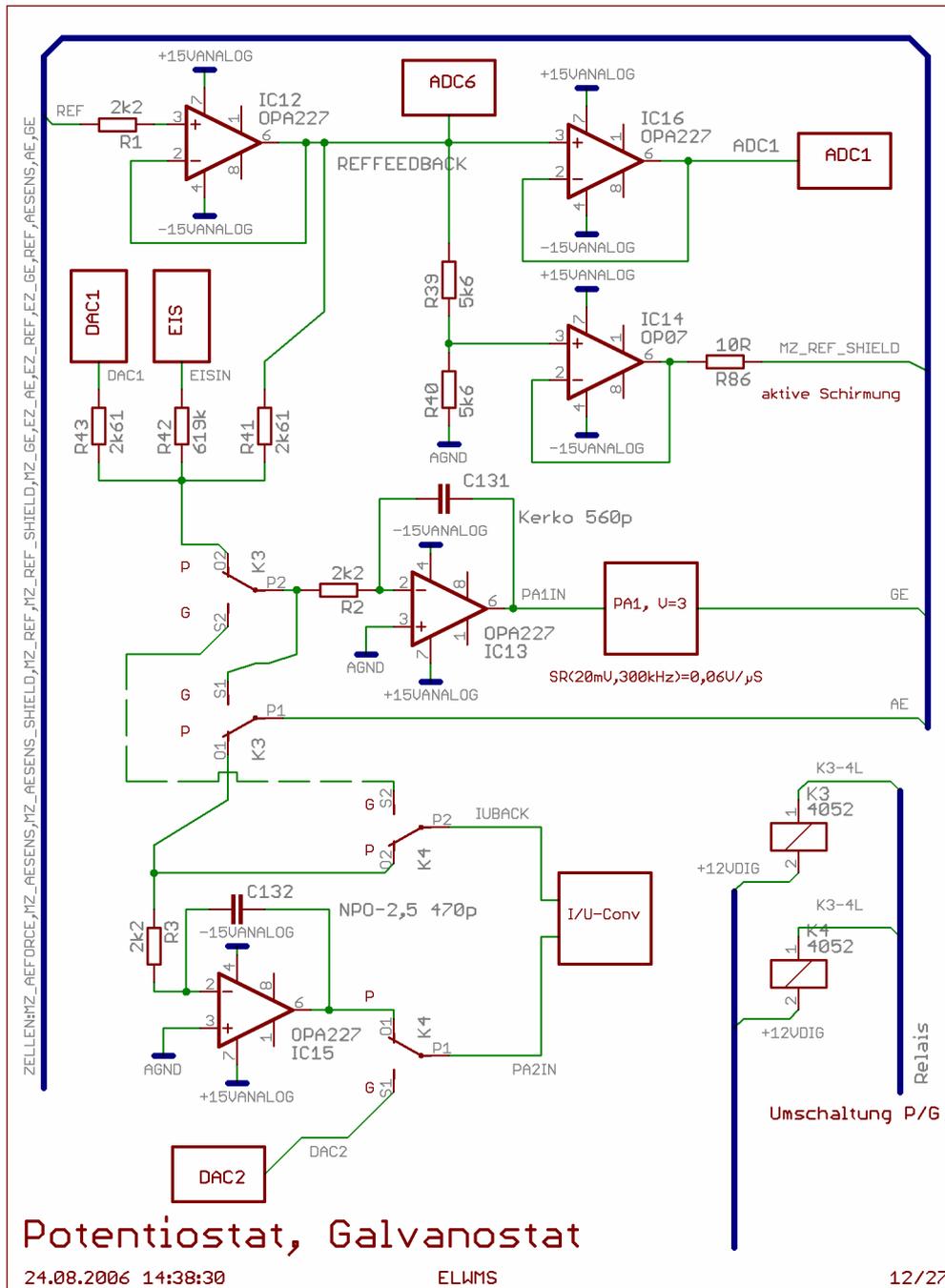


Abbildung 33 Schaltung des Potentiostaten und I/U-Wandlers

Die Umschaltung mit dem Relais K3 erlaubt es, IC13 sowohl für die potentiostatische als auch galvanostatische Regelung zu verwenden. Am Sternpunkt von IC13, der auf Kontakt P2 von K3 liegt, addieren sich im galvanostatischen Betrieb der Zellstrom der Arbeitselektrode und der invertierte Sollstrom aus dem I/U-Wandler zu Null. Wie deutlich zu erkennen ist, liegt die Arbeitselektrode über die Kontakte P1 und S1 von K3 auf dem invertierenden Eingang von IC13 und damit auf virtueller Masse. Dies ist gegenüber dem Batterietestsystem von Schweiger [10] ein klarer Vorteil. Dort liegt, wie auch Schweiger [10] feststellt, die Arbeitselektrode auf einem Potential von $U_E = I \cdot R_{REF}$, was bei einem Zellstrom von 400 mA und einem Referenzwiderstand von 25 Ω bereits 10 V ergibt. Der Regelbereich ist also gegenüber der Versorgungsspannung des Galvanostaten um 10 V beschnitten. Dies ist beim Einsatzbereich von Schweiger akzeptierbar, für einen universell verwendbaren Galvanostaten gilt dies jedoch nicht.

Im potentiostatischen Betrieb ergibt sich die Spannung am Sternpunkt von IC13 aus der Summe der invertierten Sollspannung für den DC-Betrieb DAC1, der invertierten Sollspannung aus der Signalerzeugung EIS der Impedanzspektrometrie sowie dem Potential der Referenzelektrode. R41, R42 und R43 sind Präzisionswiderstände, die die Gewichtung der einzelnen Summanden festlegen. Das Potential der Referenzelektrode REF wird vom Impedanzwandler IC12 gepuffert, um den gewünschten hohen Eingangswiderstand von $10^9 \Omega$ zu erzielen. R1, R2 und R3 haben auf die Funktion der Schaltung keinen Einfluß, mit 2,2 k Ω sind sie im Vergleich zum Eingangswiderstand der Operationsverstärker verschwindend klein. Sie dienen vielmehr als Strombegrenzung, falls zwischen den Eingängen der OPA227 eine merkliche Spannungsdifferenz entsteht. Für diesen Fall sind im OP227 zwischen invertierendem und nichtinvertierendem Eingang zwei Diodenpaare integriert, die zu hohe Spannungen ableiten [28]. Texas Instruments empfiehlt, den Strom durch diese Diodenpaare auf 20 mA zu begrenzen, um eine Zerstörung zu verhindern, was mit R1, R2 und R3 umgesetzt wird.

Beachtenswert ist weiterhin die aktive Schirmung der Referenzelektrode mit IC14. Gespeist durch den Spannungsteiler R39, R40 regelt IC14 das Potential der Abschirmung auf die Hälfte der Spannung der Referenzelektrode ein. R86 dient der Strombegrenzung und damit dem Schutz von IC14, falls die Abschirmung z.B. durch einen Benutzerfehler auf Masse gelegt wird.

3.3.1.5 Endstufe

Da der verbaute OPA227 selbst im Kurzschlußfall nur einen maximalen Ausgangsstrom von 45 mA [28] liefern kann, ist für die gewünschten Ströme von bis zu 3 A eine Endstufe notwendig, die in Abbildung 33 als PA1 gekennzeichnet ist. Weiterhin ist ein Regelspannungsbereich von ± 30 V angestrebt, der OPA227 darf jedoch maximal mit ± 18 V versorgt werden [28]. Operationsverstärker mit Spannungsbereichen von über ± 30 V und der für diese Anwendung erforderlichen Genauigkeit sind nur schwer erhältlich. Deshalb erfolgt in der Endstufe zusätzlich eine Spannungsverstärkung. Die Endstufe besteht aus zwei Teilen, die in Abbildung 34 dargestellt sind.

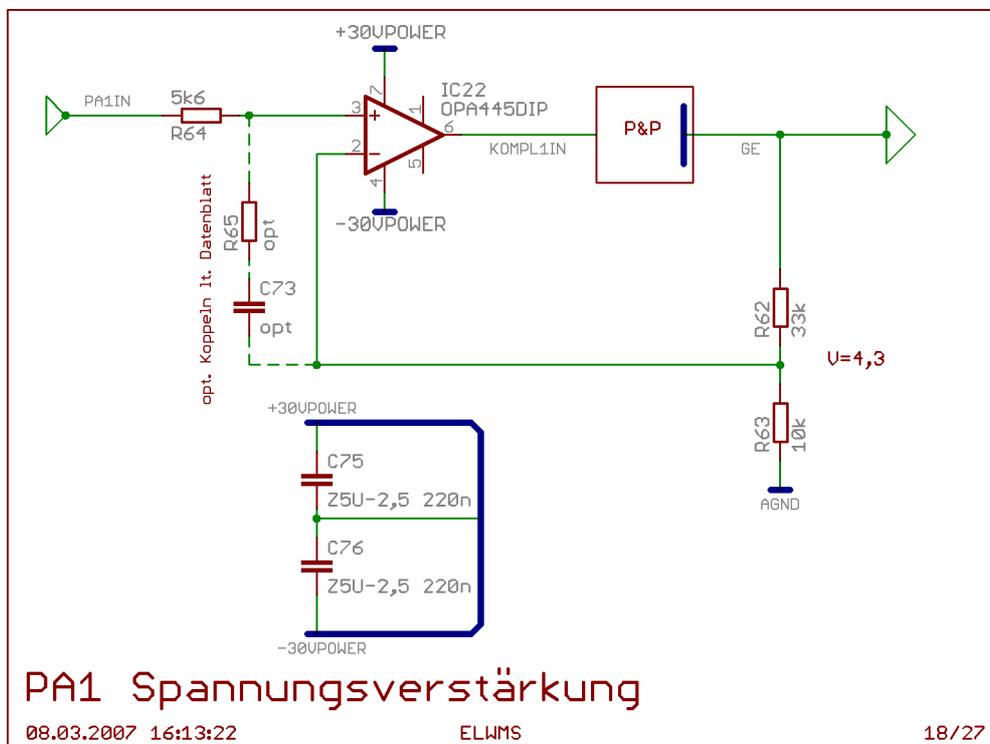


Abbildung 34 Endstufe PA1 Spannungsverstärkung

Einem Operationsverstärker vom Typ OPA445 von Texas Instruments und der Push-Pull-Endstufe. Der OPA445 sorgt als nichtinvertierender Verstärker, dessen Verstärkungsfaktor von R62 und R63 auf 4,3 festgelegt wird, für die notwendige Spannungsverstärkung, die nachgeschaltete Push-Pull-Endstufe für die nötige Stromverstärkung. Der OPA445 ist für Betriebsspannungen von bis zu ± 45 V ausgelegt, weshalb die hier notwendige Versorgung mit ± 30 V problemlos erfolgen kann [29]. Andererseits weist der OPA445 eine Eingangsoffsetspannung (Input Offset Voltage) von 1,5 mV auf, weshalb er als Ersatz für den OPA227 in der potentiostatischen bzw. galvanostatischen Regelung nicht akzeptabel ist. Der Einsatz in der Endstufe hingegen ist problemlos, da die Regelung vom OPA227 mit der

gewünschten Präzision erfolgt. Deshalb sind auch die genauen Werte von R62 und R63 nicht entscheidend, so daß hier die üblichen 1%-Typen verbaut wurden.

Die in Abbildung 34 eingezeichnete Push-Pull-Endstufe wurde diskret aufgebaut und ist in Abbildung 35 im Detail wiedergegeben.

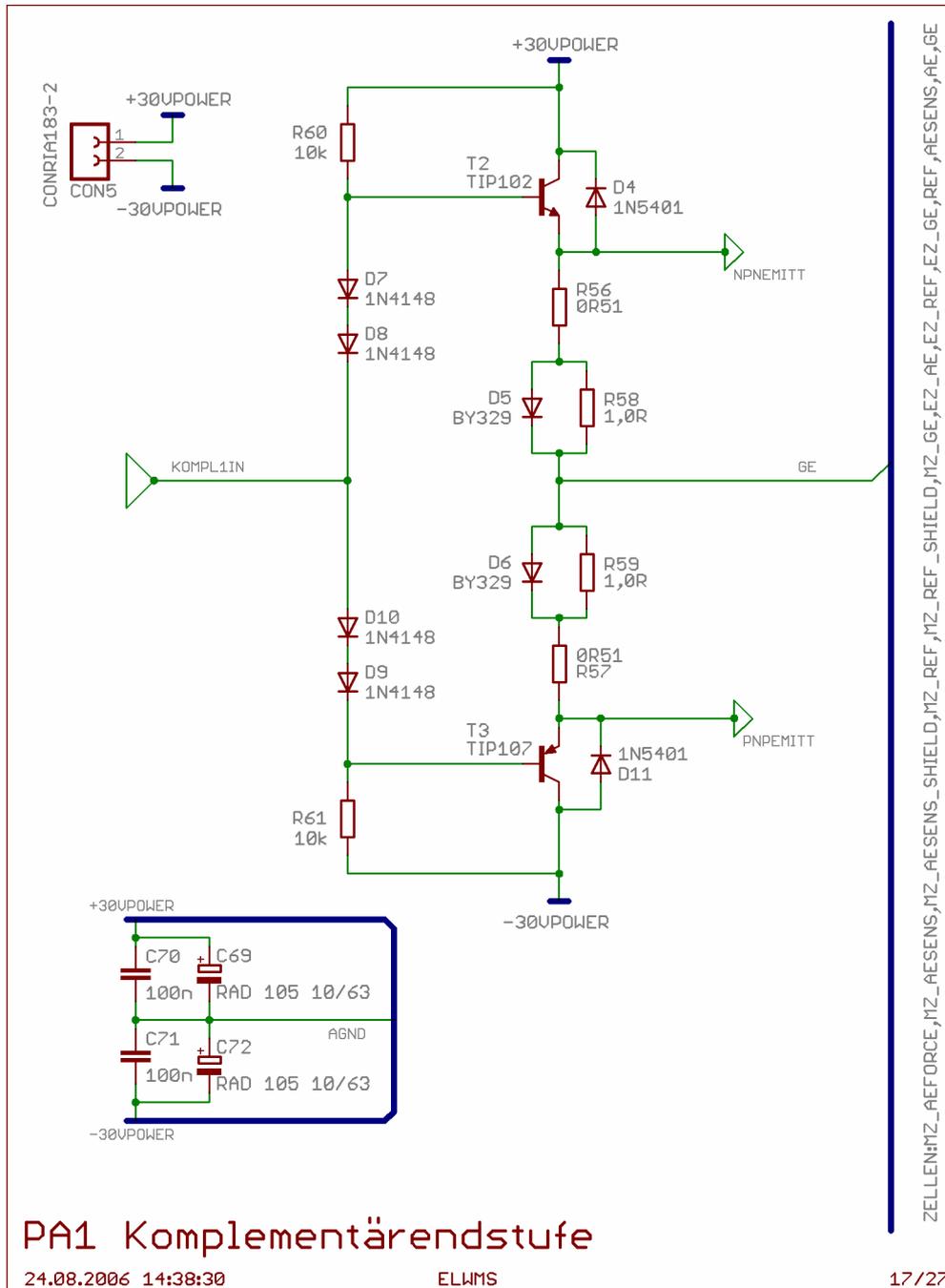


Abbildung 35 PA1 Gegentakt-AB-Endstufe

Der diskrete Aufbau bietet den Vorteil einer leichten Erweiterbarkeit bezüglich der Ausgangsleistung und der Unabhängigkeit von Spezialbauelementen. Die grundlegende Schaltungstechnik dazu ist bekannt [18, S.91] und vielfach in Audioverstärkern im Einsatz. Die Endstufe ist bipolar, d.h. sie kann am Ausgang, der mit der Gegenelektrode GE

verbunden ist, eine Spannung im Bereich von -30V bis +30V liefern. Bei positiven Ausgangsspannungen ist der Leistungstransistor T2 leitend und T3 sperrt. Bei negativen Ausgangsspannungen ist T3 leitend und T2 sperrt. T2 und T3 sind komplementäre Leistungstransistoren in Darlington-Schaltung, deren technische Daten in Tabelle 19 wiedergegeben sind.

Typ	TIP102	TIP107
Aufbau	NPN	PNP
DC Stromverstärkung	> 1000 bei 0,2 – 8 A	> 1000 bei 0,2 – 8A
Kollektor-Emitter-Spannung	max. 100 V	max. 100 V
Kollektorstrom	max. 8 A	max. 8A
Verlustleistung	max. 80 W	max. 80 W

Tabelle 19 Kenndaten der Leistungstransistoren [30]

Der Basisstrom für T2 und T3 wird über die Widerstände R60 und R61 eingestellt. Die Basisspannung von T2 liegt durch die Dioden D7 und D8 etwa ein Volt über der Ansteuerspannung von IC22, die von T3 durch D9 und D10 etwa ein Volt darunter. Dadurch sind im Ruhezustand beide Transistoren etwas leitend, was eine Übernahmeverzerrung unterbindet und als AB-Betrieb bekannt ist [18, S.92]. Als Übernahmeverzerrung wird das in Abbildung 36 dargestellte Verhalten bezeichnet.

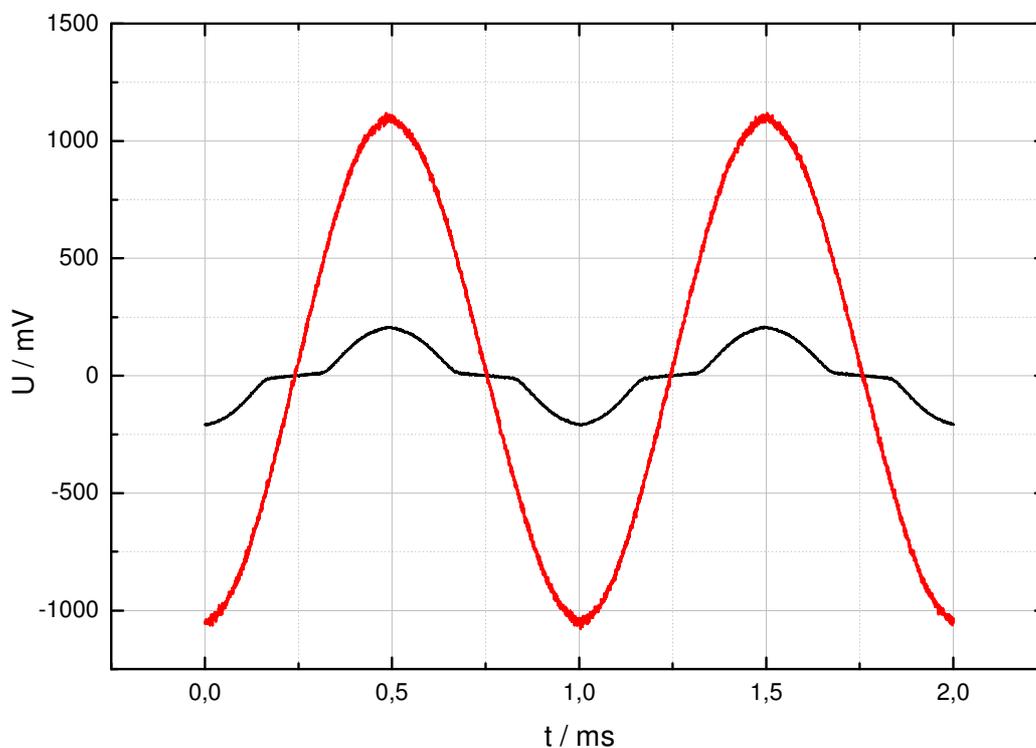


Abbildung 36 Übernahmeverzerrung der Gegentaktendstufe im B-Betrieb

Es entsteht durch Entfernen der Dioden D7 bis D10 aus der Schaltung, was dem B-Betrieb entspricht. Solange die Ansteuerspannung (rote Kurve) kleiner als die Schwellenspannung der Transistoren, hier etwa 450 mV, ist, bleiben die Transistoren gesperrt und die Ausgangsspannung bei 0 V. Darüber verringert sich die Ausgangsspannung um die Schwellenspannung der Transistoren. Im Gegensatz zur Offsetspannung und dem Verstärkungsfaktor des OPA445 stellt dieses nichtlineare Verhalten große Ansprüche an die potentiostatische bzw. galvanostatische Regelung und sollte deshalb vermieden werden. Die Dioden D7 bis D10 verschieben durch ihren Spannungsabfall den Arbeitspunkt der Transistoren in den Verstärkungsbereich. Damit sind, wie in Abbildung 37 zu sehen ist, bereits kleinste Ansteuerspannungen wirksam. Die Abweichung der Ausgangsspannung (schwarze Kurve) von der Ansteuerspannung (rote Kurve) ist verschwindend.

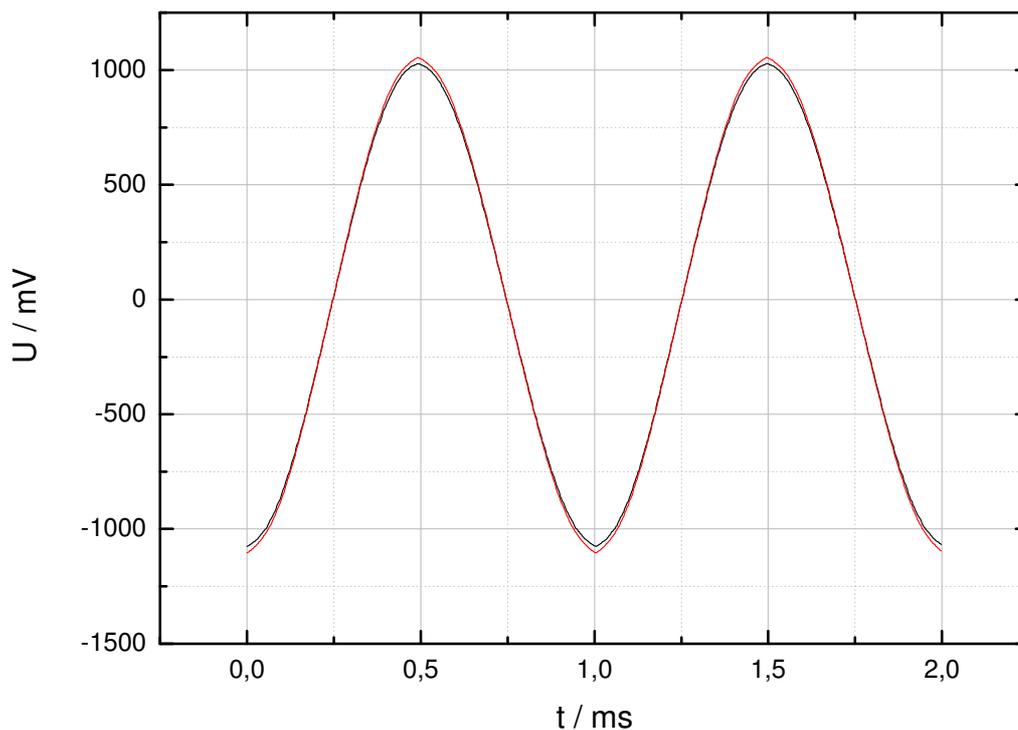


Abbildung 37 Einwandfreies Signal der Gegentaktendstufe im AB-Betrieb

Diesen Arbeitspunkt bezeichnet man als AB-Betrieb. Da auch ohne externe Ansteuerung bereits ein kleiner Kollektor-Emitter-Strom fließt, tritt ohne Ansteuersignal ein kleiner Querstrom durch T2 und T3 auf.

Dieser Querstrom, aber auch der normale Betrieb der Endstufe wirft ein weiteres Problem auf. T2 und T3 wandeln die an ihnen abfallende Verlustleistung in Wärme um, die über einen

Kühlkörper abgeführt wird. Trotzdem steigt die Temperatur der Transistoren an, was zum Absinken der Basis-Emitter-Spannung führt [18, S.92]. Dadurch steuert der Transistor weiter durch, d.h. der Kollektor-Emitter-Strom und damit die Verlustleistung steigen [18, S.92]. Damit droht eine Kettenreaktion, die bedingt durch übermäßigen Querstrom zur Zerstörung der Transistoren führt. Diese muß durch Gegenkopplung, realisiert durch R58 und R56 für T2 sowie R59 und R57, verhindert werden. Bei ansteigendem Strom führt z.B. der Spannungsabfall an R58 und R56 zu einer Anhebung des Emitterpotentials und damit einer kleineren Basis-Emitter-Spannung. Die Dioden D5 und D6 begrenzen den Spannungsabfall an R58 bzw. R59 auf ca. 0,6 V. Damit wird bei großen Ausgangsströmen der Spannungsverlust an den Gegenkoppelwiderständen in Grenzen gehalten.

Wie sich im Verlauf der Messungen mit dem Prototyp zeigte, sind die 80 W Verlustleistung der TIP102/107 etwas knapp bemessen. Der Einsatz von Transistoren vom Typ TIP142 und TIP147 mit einer maximalen Verlustleistung von 125 W [31] wäre hier angebracht und ist bezüglich der Schaltungstechnik problemlos möglich.

3.3.1.6 Strommessung und Sollstromerzeugung

Die Bestimmung des Zellstroms ist ein zentraler Punkt im Aufbau eines Potentiostaten. Wie bereits dargestellt, bietet sich dafür ein I/U-Wandler an, der mit IC15 in Abbildung 33 realisiert wurde. Sein entscheidender Vorteil ist, daß die Arbeitselektrode auf virtueller Masse liegt. Das Rückkoppelnetzwerk von IC15 mit den Widerständen, die das Verhältnis der Meßspannung zum Zellstrom bestimmen, sind in Abbildung 38 wiedergegeben.

I_{\max} / mA	$I_{\text{Auflösung}} / \mu\text{A}$	$U / I / (\text{V/A})$	$P_{\text{RUI}} / \text{W}$	$R_{\text{Bereich}} / \Omega$	Widerstandstyp
3333,33	101,725	- 3	33,33	3	Powertron FPR2-T218
277,78	8,477	- 36	2,78	33	Powertron USR 2-T220
50,00	1,526	- 200	0,50	164	Vitrohm 491-0
11,36	0,347	- 880	0,11	680	Vitrohm 491-0
3,47	0,106	- 2880	0,03	2000	Vitrohm 491-0
0,96	0,029	- 10380	0,01	7500	Vitrohm 491-0
0,10	0,003	- 101380	<0,01	91000	Vitrohm 491-0

Tabelle 20 Strombereiche

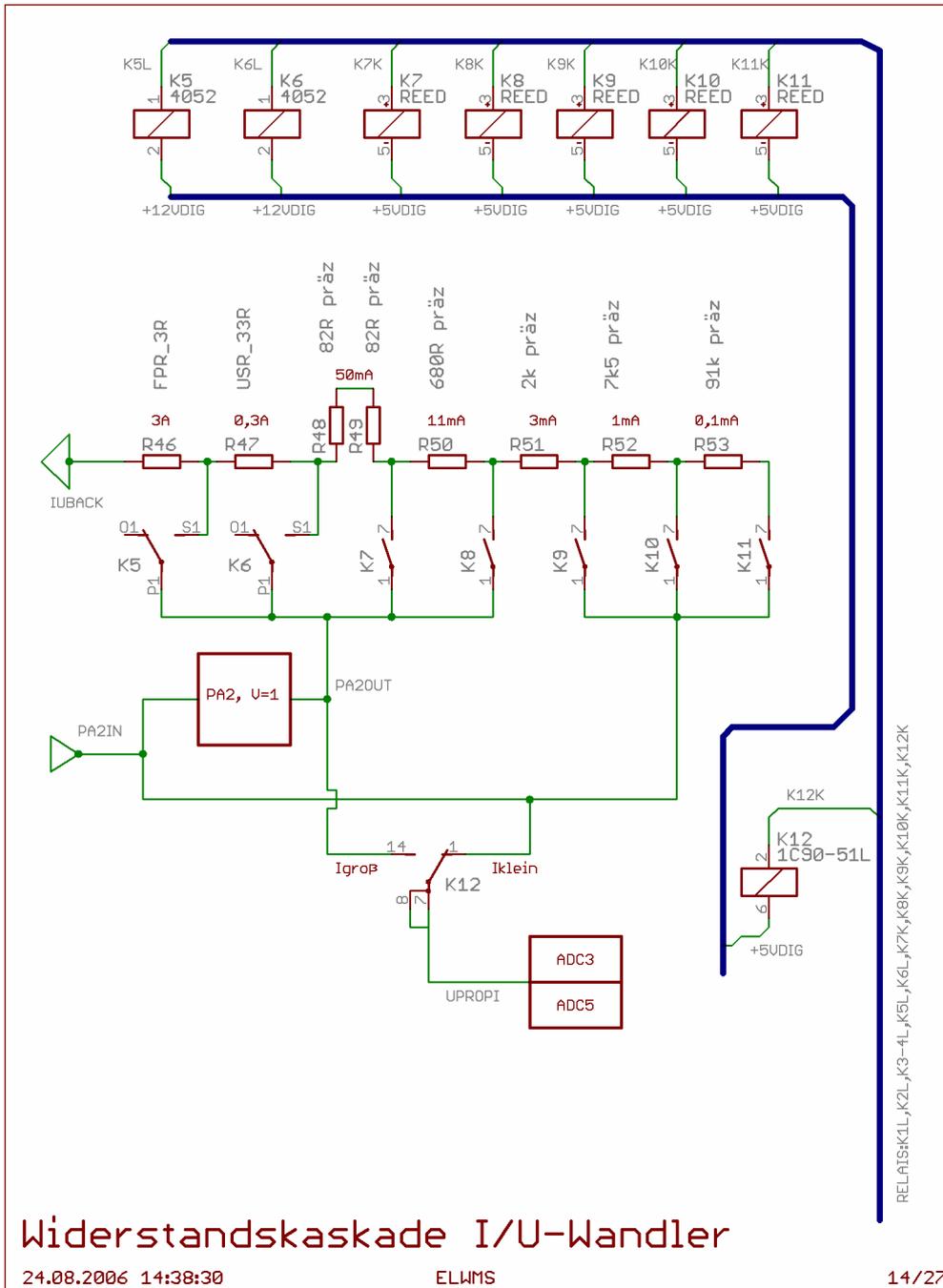


Abbildung 38 Widerstandskaskade I/U-Wandler

Durch die Relais K5 bis K11 lassen sich an den in Serie geschalteten Rückkoppelwiderständen R46 bis R53 sieben verschiedene Werte abgreifen, womit sieben Strombereiche zu Verfügung stehen. Eine Übersicht über die Strombereiche gibt Tabelle 20. Die Spalte I_{\max} gibt den maximalen Strom an, der in diesem Meßbereich detektierbar ist. Dieser ergibt sich aus der Maximalspannung von 10 V am A/D-Wandler und dem Umrechnungsfaktor U/I . Letzterer entspricht, wie aus Formel (9) leicht ersichtlich ist, vom Betrag dem Gesamtwiderstand in der Rückkoppelschleife des I/U-Wandlers. Die Spalte $I_{\text{Auflösung}}$ gibt den kleinsten Strom an, der bedingt durch die Auflösung des A/D-Wandlers von 16 Bit, noch

aufgelöst werden kann. Beachtenswert ist die Verlustleistung P_{RUI} , die an den Widerständen abfällt. Im größten Meßbereich liegt sie bei über 30 W, was für die Auswahl geeigneter Meßwiderstände von wesentlicher Bedeutung ist.

Da die Widerstände R46 bis R53 direkten Einfluß auf die Präzision der Strommessung haben, sind hier ausschließlich Präzisionswiderstände mit möglichst geringer Toleranz verbaut. Eine Übersicht darüber gibt Tabelle 21.

Bauteil	Toleranz / %	Temperaturkoeffizient / (ppm / K)	Belastbarkeit / W	Technologie
R46	1	15	30	Metallfolie
R47	0,5	5	10	Metallfolie
R48 – R53	0,1	25	0,6	Metallschicht

Tabelle 21 Eigenschaften der Strommeßwiderstände

Formel (6) zeigt, daß der I/U-Wandler einen Strom vom Betrag des gesamten Zellstroms aufbringen muß. In den Strombereichen von 0,1 mA bis 3 mA ist IC15 dazu in der Lage, bei den Strombereichen von 11 mA bis 3 A ist wieder eine entsprechende Endstufe notwendig, die in Abbildung 38 mit PA2 bezeichnet wird. Diese ist der bereits beschriebenen für die Ansteuerung der Gegenelektrode im Aufbau sehr ähnlich. Bei der Strommessung ist jedoch - bedingt durch die Maximalspannung von 10 V am Eingang des A/D-Wandlers - eine Spannungsverstärkung nicht erforderlich. PA2 dient deshalb ausschließlich der Stromverstärkung, ihre Spannungsverstärkung liegt bei eins.

Im galvanostatischen Betrieb muß, wie bereits dargestellt, der gewünschte Sollstrom für die galvanostatische Regelschleife bereitgestellt werden. Dazu wird durch Umschalten des Relais K4 (siehe Abbildung 27 und Abbildung 33) der I/U-Wandler abgetrennt und eine Steuerspannung aus DAC2 in das Widerstandsnetzwerk der Strommessung eingespeist. In den großen Strombereichen kommt analog zur Strommessung im potentiostatischen Betrieb zusätzlich die Endstufe PA2 zum Einsatz. Im Widerstandsnetzwerk ergibt sich aus der Steuerspannung U und dem eingestellten Widerstand R entsprechend des Ohm'schen Gesetzes $I = U / R$ der gewünschte Sollstrom. Dieser ist auf den Sternpunkt des Galvanostaten geführt, wo er sich mit dem Zellstrom zu Null addiert.

3.3.1.7 Zentrale A/D-Wandler

Sämtliche Gleichspannungssignale werden von einem A/D-Wandler mit 16 Bit Auflösung und seriellem Interface digitalisiert. Zum Einsatz kommt der AD974 von Analog Devices mit einer maximalen Abtastfrequenz von 200kHz [32]. Durch die Beschaltung in Abbildung 39 ist

der AD974 auf einen Eingangsspannungsbereich von $\pm 10\text{ V}$ eingestellt, die Spannungsauflösung beträgt $305\ \mu\text{V}$ [32]. Wegen des niedrigen Eingangswiderstands von $13,7\ \text{k}\Omega$ [32] sind alle zu vermessenden Signale mit Operationsverstärkern gepuffert.

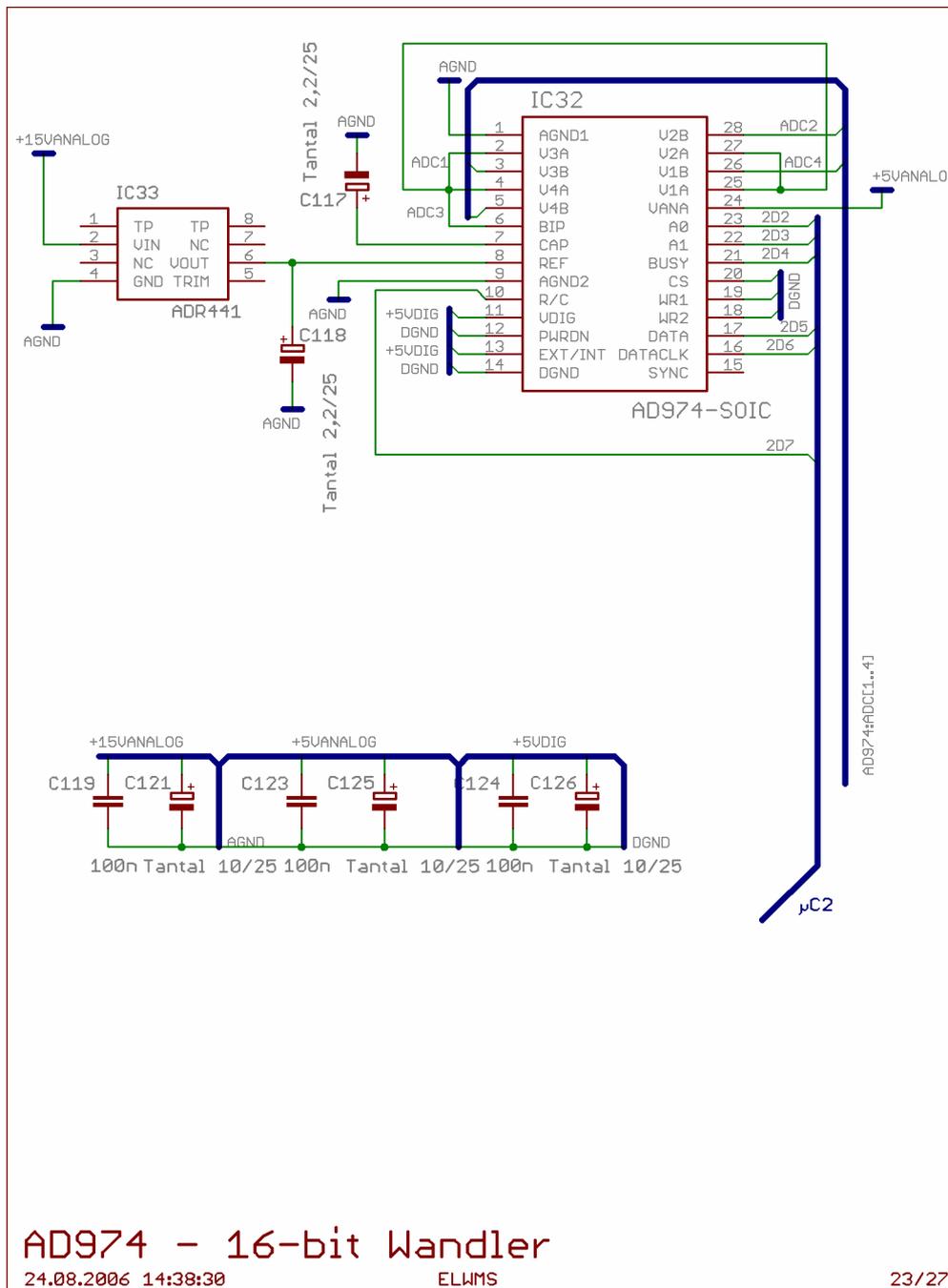


Abbildung 39 zentraler A/D-Wandler AD974

Der AD974 verfügt über einen integrierten 4-Kanal-Multiplexer, so daß vier verschiedene Signale mit den Adreßleitungen A0 und A1 ausgewählt werden können. Kanal 1 vermisst das Potential der Referenzelektrode, Kanal 2 das wahre Potential der Arbeitselektrode, Kanal 3 den Zellstrom und Kanal 4 den Querstrom durch die Endstufe PA1. Die einzelnen Wandlerkanäle sind Abbildung 27 als ADC1 bis ADC3 bezeichnet.

Zur Erhöhung der Genauigkeit wird der AD974 mit einer externen Referenzspannung von 2,5 V versorgt. Diese wird von der Spannungsreferenz ADR441B von Analog Devices mit einer Abweichung von kleiner 1 mV und einem Temperaturkoeffizienten von kleiner 3 mV/K bereitgestellt [33].

Für die Erfassung der Wechselspannungssignale der Impedanzspektrometrie sind zwei A/D-Wandler vom Typ LTC1420 von Linear Devices verbaut. Bei einer Auflösung von nur 12 Bit erreichen diese Wandler eine Abtastfrequenz von 10 MHz [34]. Nähere Informationen zur Ansteuerung dieser Wandler ist der Arbeit von Wudy zu entnehmen [22].

3.3.1.8 Weitere Komponenten

Neben den bereits vorgestellten Kernkomponenten sind zum Betrieb des elektrochemischen Meßsystems sind weitere Baugruppen notwendig, die im folgenden kurz vorgestellt werden. Die Stromversorgung des gesamten Geräts erfolgt aus einem speziell dafür entwickelten Netzteil, das die in Tabelle 22 angegebenen Spannungen und Ströme bereitstellt.

U / V	I / A	Verwendungszweck
+ 33	3,2	Endstufe PA1 Meßzelle
- 33	3,2	Endstufe PA1 Meßzelle
+ 15	3,2	Endstufe PA2 I/U-Wandler
- 15	3,2	Endstufe PA2 I/U-Wandler
+ 15	1	Analogtechnik allgemein
- 15	1	Analogtechnik allgemein
+ 5	1	Analogtechnik allgemein
- 5	1	Analogtechnik allgemein
+ 12	1	Relais
+5	2	Digitaltechnik

Tabelle 22 Netzteil: bereitgestellte Ströme und Spannungen

Im Netzteil sind drei Ringkerntransformatoren sowie ein Blocktransformator für die Digitalversorgung verbaut. Nach sorgfältiger Siebung werden die Spannungen linear geregelt. Detaillierte Informationen zum Netzteil sind der Diplomarbeit von Wudy zu entnehmen [22]. Obwohl das elektrochemische Meßsystem vollständig vom PC aus gesteuert werden kann, wurden am Gerät selbst Bedienelemente vorgesehen. Diese sind auf einer Platine mit 133,8 x 100 mm untergebracht, die von hinten an die Frontplatte geschraubt ist. Die Schaltung der Frontplatine ist in Abbildung 40 und Abbildung 41 wiedergegeben.

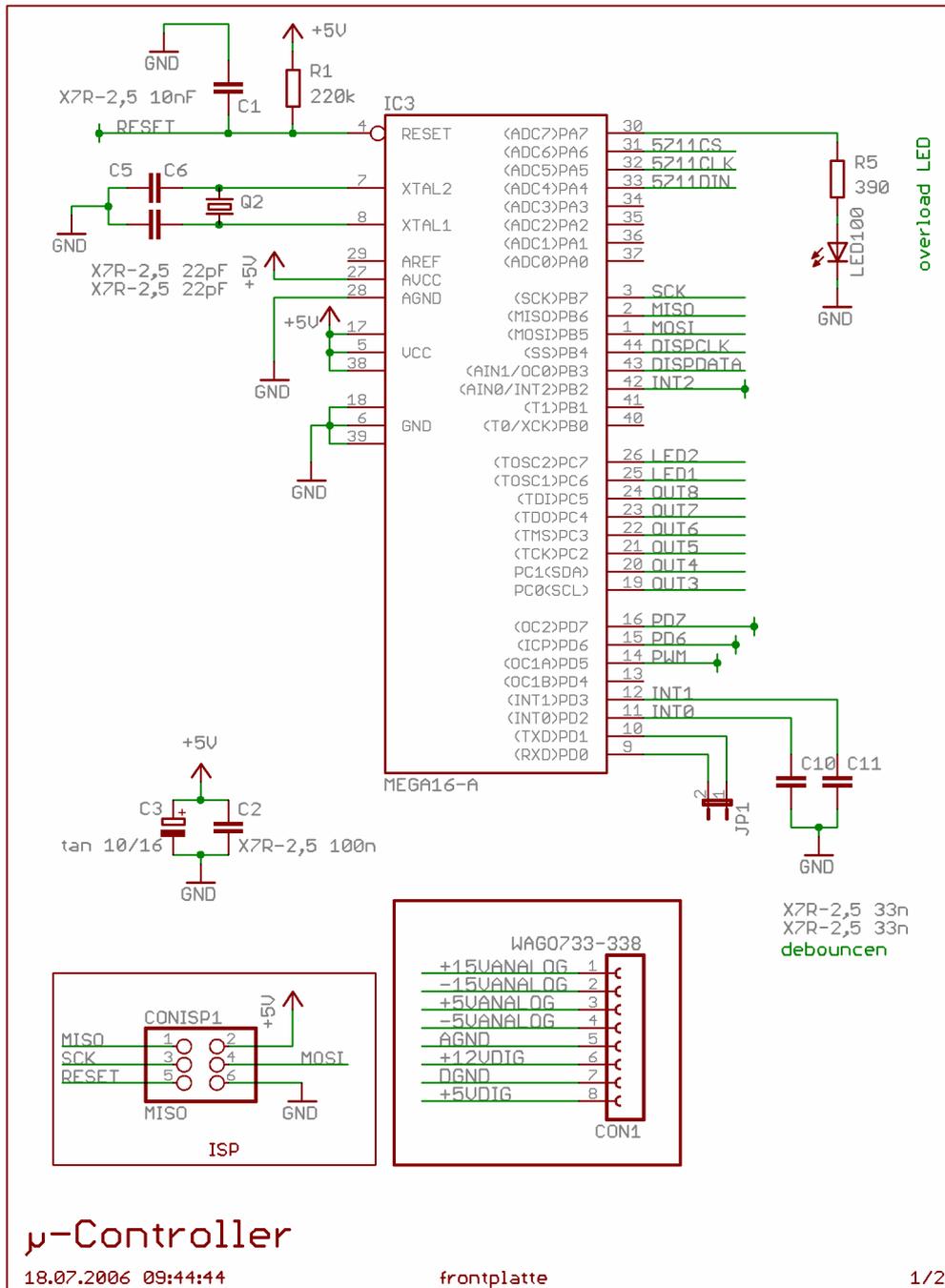


Abbildung 40 Schaltung der Frontplatte Controller

Ein Mikrocontroller vom Typ ATmega16 dient ausschließlich der Steuerung der Frontplatte und kommuniziert mit dem Mastercontroller wie bereits in 3.3.1.2 dargestellt. Ein LC-Display vom Typ DIP204B-4NLW von Electronic Assembly bietet mit 4 Zeilen und je 20 Zeichen genügend Raum zur Ausgabe von Informationen. Die Helligkeit der Hintergrundbeleuchtung kann vom Controller mittels Pulsweitenmodulation in 100 Schritten eingestellt werden. Der npn-Kleinsignaltransistor Q1 dient dabei als Treiber, was den Ausgang des Controllers entlastet. Die Kontrasteinstellung des Displays erfolgt über eine Steuerspannung, die mit einem 10-Bit-D/A-Wandler vom Typ MAX5711 erzeugt wird. Der Operationsverstärker IC2

sorgt als Impedanzwandler für eine ausreichende Strombelastbarkeit. Zwei Drehimpulsgeber Typ 427 von ddm hoht + schuler, Rottweil sowie zwei Taster von Schurter, Endingen stehen für Eingaben bereit. Das Kontaktprellen der Drehimpulsgeber und Taster wird von einem speziell dafür ausgelegten Baustein, dem MAX6818 von Maxim sowie durch 33 nF-Kondensatoren unterbunden.

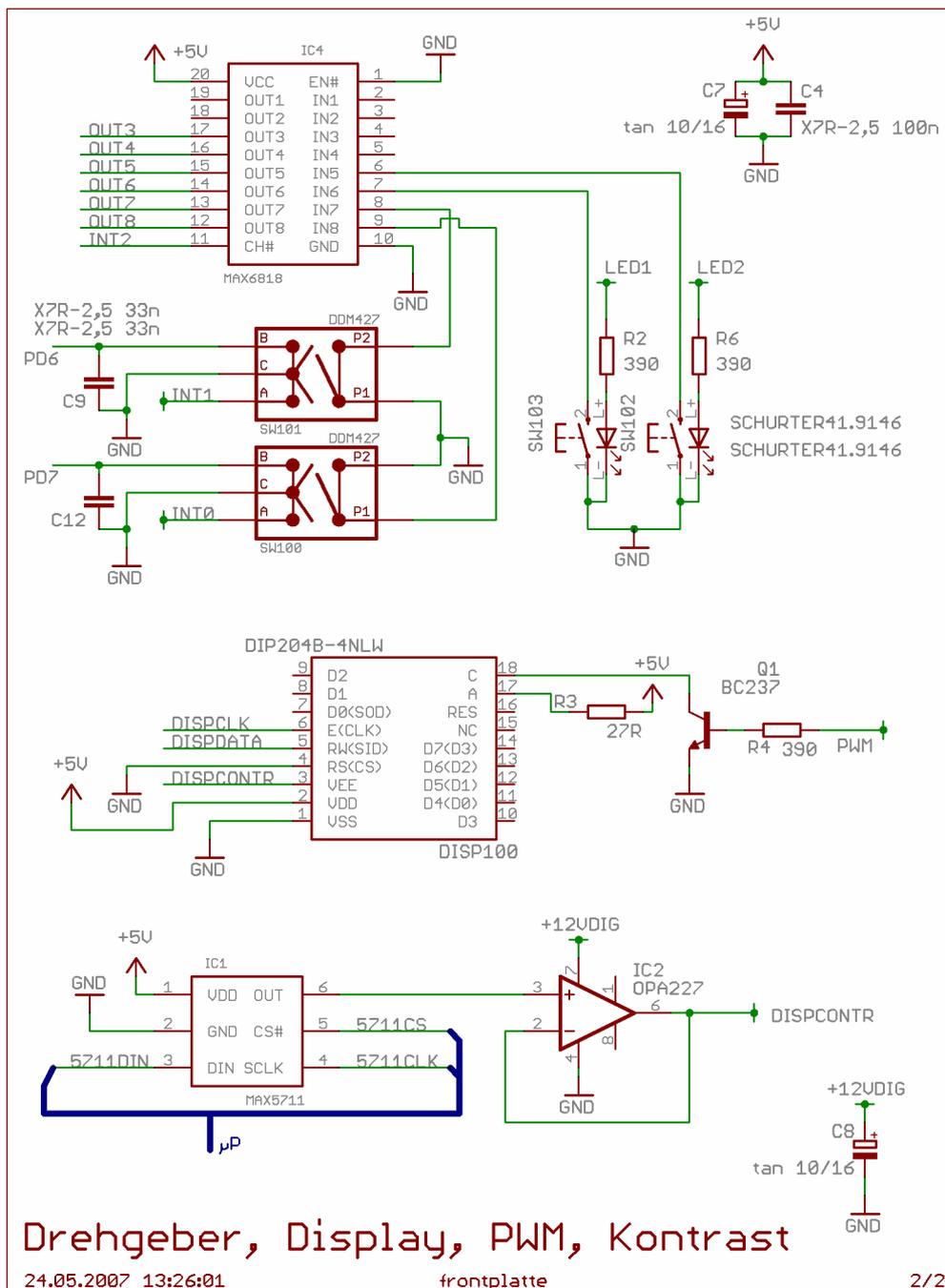


Abbildung 41 Schaltung der Frontplatine Peripherie

3.3.1.9 Praktische Umsetzung

Das Meßsystem ist auf einer zweilagigen Platine mit den Maßen 15 x 22 cm aufgebaut, die in Abbildung 42 dargestellt ist. Am oberen Rand der Platine sind deutlich die vier Leistungstransistoren der zwei Gegentaktendstufen sowie die Präzisionsleistungswiderstände der Strommessung (ganz links) und der Referenzzelle (zwischen beiden Endstufen) zu erkennen. Zur Abführung der Verlustleistung werden die Endstufentransistoren und Leistungspräzisionswiderstände auf einem Kühlprofil verschraubt, das mit einem temperaturgeregelten Lüfter zwangsgekühlt wird.

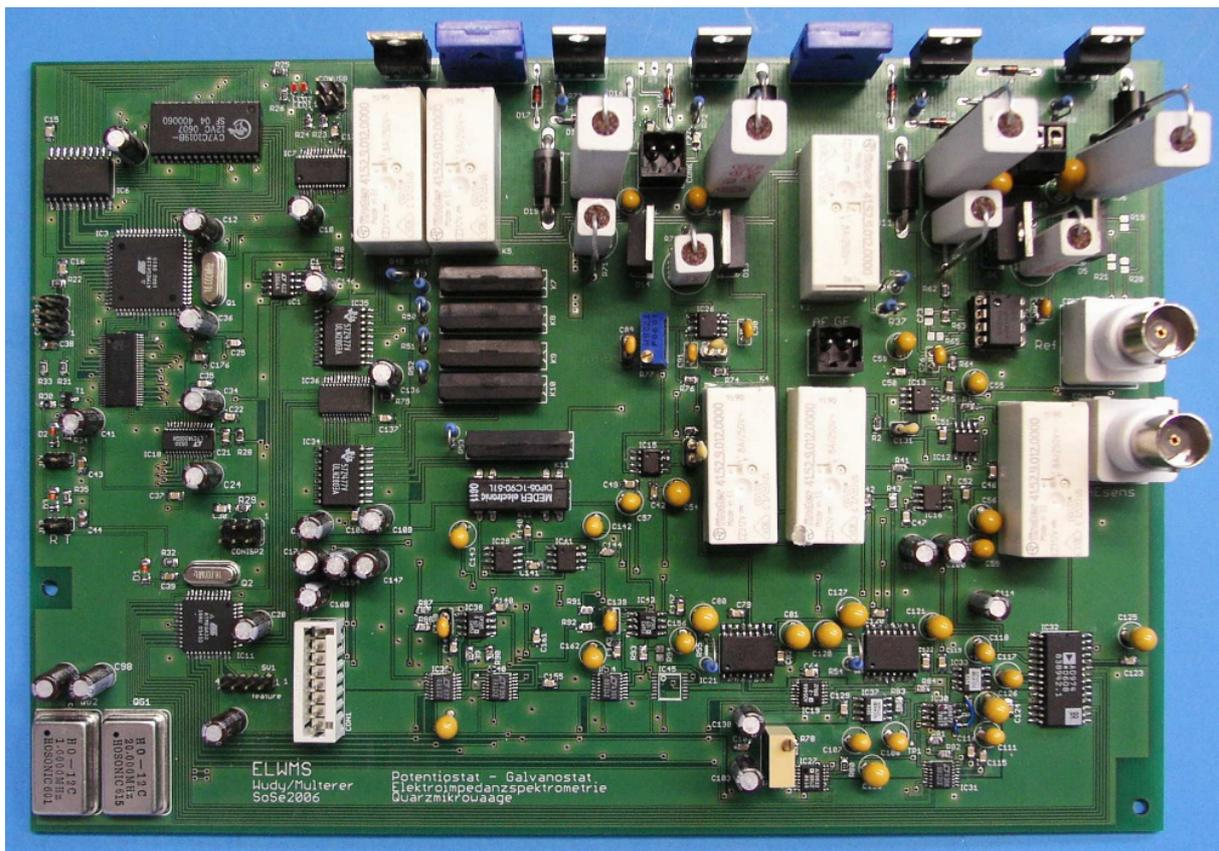


Abbildung 42 Bestückte Platine des elektrochemischen Meßsystems

Das Gerät ist in einem Schroff-Gehäuse mit den Maßen 47 x 31,5 x 15,5 cm untergebracht, dessen Vorderansicht Abbildung 43 zeigt. Ganz links befindet sich der Hauptschalter, der das Gerät auf der Primärseite vom Netz trennt, in der Mitte die Bedienelemente der bereits beschriebenen Frontplatte. Im rechten Teil der Frontplatte finden sich die Steckverbinder für die Zelle. Für den stromführenden Teil der Arbeitselektrode und die Gegenelektrode sind 4 mm Bananenbuchsen vorgesehen, für die hochimpedanten Eingänge der Arbeits- und Referenzelektrode zwei BNC-Buchsen. Diese sind mit Koaxialkabel vom Typ RG-174 mit der Platine verbunden. Die Masse der BNC-Buchsen ist gegen die Frontplatte isoliert, da die Signale, wie bereits dargestellt, mit einer aktiven Abschirmung versehen sind.



Abbildung 43 Frontplatte des elektrochemischen Meßsystems

3.3.2 Software

Wie bereits in Kapitel 3.3.1.2 dargestellt, steuern drei Mikrocontroller, auf denen jeweils ein selbst erstelltes Programm läuft, das Meßsystem. Zur Programmentwicklung kam das frei verfügbare WinAVR, Version 20060125, zum Einsatz. Der in C erstellte Quelltext wurde unter Verwendung des GNU-C-Compilers gcc 3.4.5 mit der avr-libc Bibliothek, Version 1.4.3, in Maschinsprache übersetzt und mit avrdude auf die Mikrocontroller übertragen. Der Quelltext für alle drei Controller umfaßt 2348 Zeilen (ATMega128 868 Zeilen, ATMega32 766 Zeilen, ATMega16 714 Zeilen). Die Kommunikation mit dem PC erfolgt im Klartext mit Steuerbefehlen, die in Anhang 1: Befehlsübersicht Potentiostat, Galvanostat aufgeführt sind. Die Controller führen die gewünschte Funktion aus und geben das Ergebnis an den PC zurück. So reichen zur Messung eines Zykelvoltammogramms die Angabe der Start- und Umkehrpotentiale, des Spannungsvorschubs und der Zyklenzahl. Die Messung selbst führen die Mikrocontroller eigenintelligent durch.

Die PC-Software wurde mit Labview von National Instruments erstellt. Abbildung 44 zeigt das Frontpanel, also die graphische Benutzeroberfläche dieser Software. Links oben befinden sich Schaltflächen zum Starten und Beenden der Messung sowie zum Verlassen des Programms. Die Schalter CV, QCM und Datenbank legen fest, welche Funktionen beim Starten der Messung aktiv sind. Für die CV-Messungen sind im Feld CV-Parameter alle notwendigen Einstellungen möglich. Während der Messung stellt der Graph auf der rechten Seite das Zykelvoltammogramm dar. Links unten werden die aktuelle Zellspannung und der Zellstrom numerisch angezeigt. Wenn der Schalter Datenbank aktiviert ist, werden die Meßdaten in einer SQL-Datenbank abgelegt.

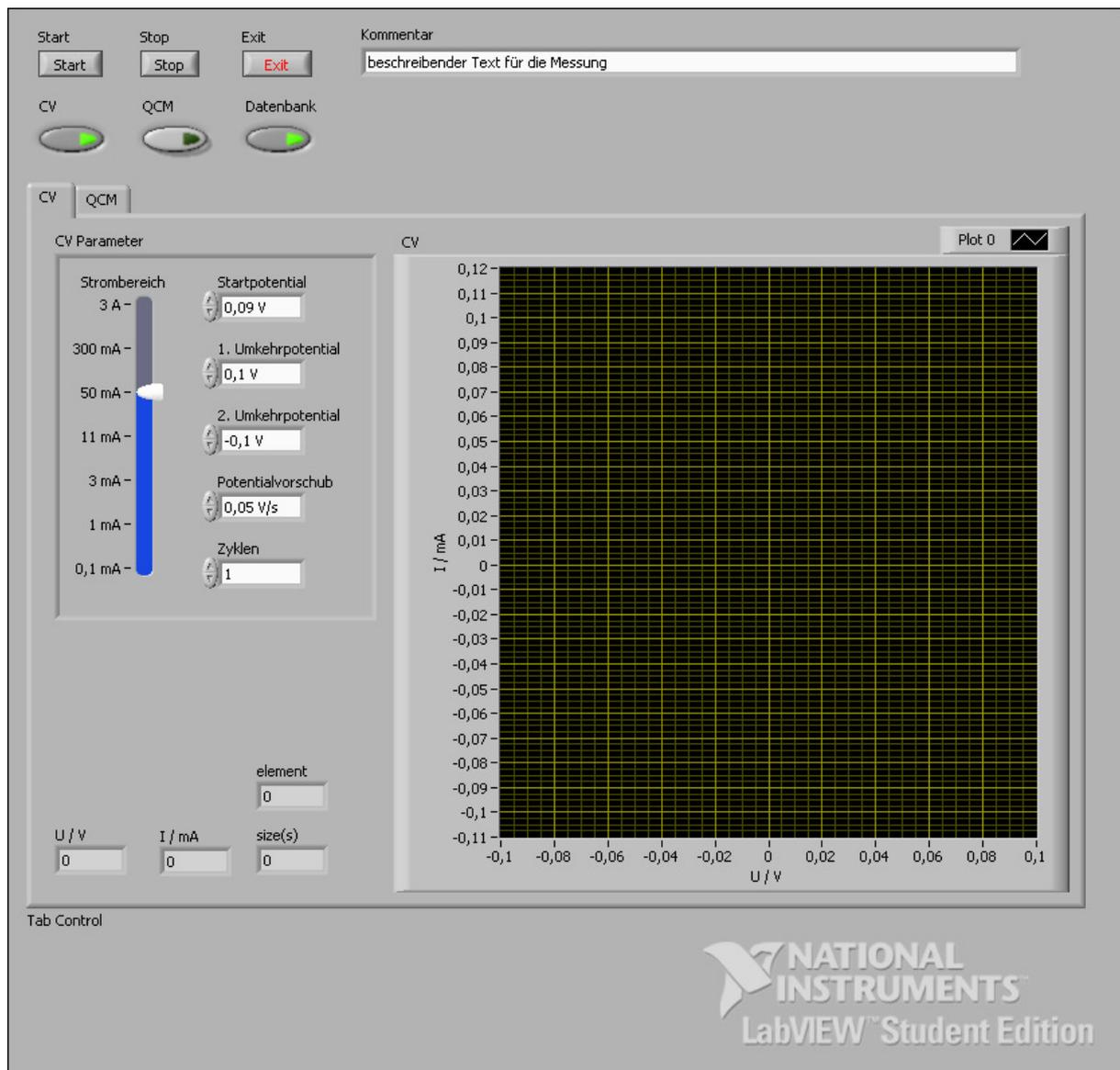


Abbildung 44 Frontpanel der Labview-Steuersoftware für das elektrochemische Meßsystem

Die Programmierung in Labview erfolgt graphisch in Blockdiagrammen. Dabei werden sämtliche Funktionen und die Elemente des Frontpanels als Icons repräsentiert. Verbindungslinien zwischen den Icons repräsentieren den Datenfluß, wobei die Darstellungsform (Farbe, Linienattribute) der Verbindungslinie den Datentyp angibt. Abbildung 45 zeigt die oberste Ebene des Blockdiagramms der Steuersoftware. Der gestreifte Rahmen in der oberen Bildhälfte übernimmt die ereignisbasierte Abarbeitung der Benutzeraktionen. Hier dargestellt ist die Aktion, die beim Klicken auf die Start-Schaltfläche ausgelöst wird. Zum einen wird die SQL-Datenbank über einen ADO-Zugriff geöffnet und der beschreibende Kommentar abgelegt, zum anderen wird das virtuelle Instrument CV Control.vi im Ordner ELWMS gestartet. Da die Benutzeroberfläche nicht durch CV Control blockiert werden soll, erfolgt dies nicht direkt, sondern über die Funktion Run VI.

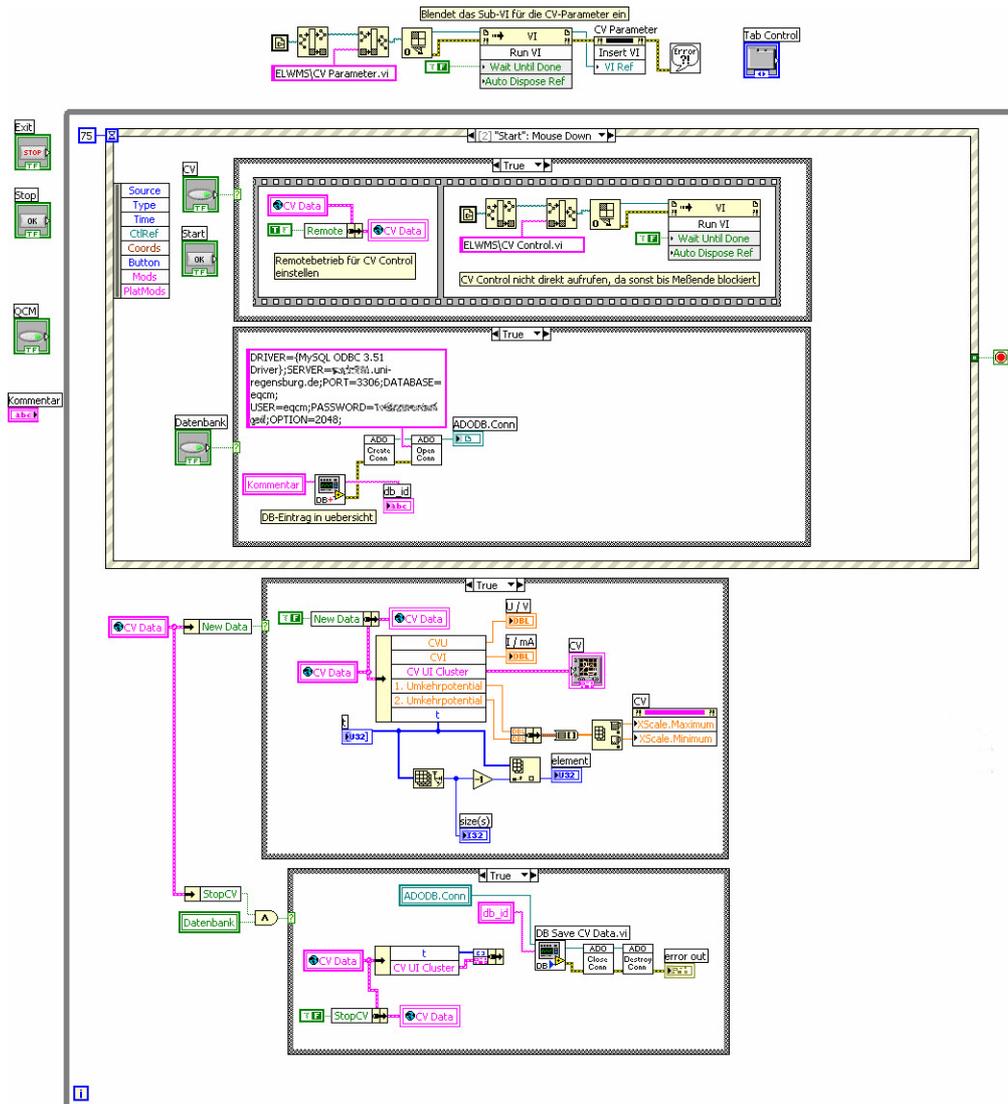


Abbildung 45 Blockschaltbild der Labview Steuersoftware

Der Aufbau von CV Control ist in Abbildung 46 und Abbildung 47 dargestellt. Abbildung 46 zeigt die zu Beginn der Messung durchgeführten Aktionen. Zunächst wird der Strombereich aus dem Cluster CV Data ermittelt und mittels des Befehls `atrx;1` (siehe auch Anhang 1: Befehlsübersicht Potentiostat, Galvanostat) am Potentiostaten eingestellt. X steht dabei für die Nummer des Relais für den benötigten Strombereich. Anschließend wird die Zelle mit der Potentiostatenschaltung durch die beiden Zellrelais mittels `atrx1;1` und `atrx2;1` verbunden. Der Befehl `atcv` startet schließlich die Messung, wobei das Startpotential, die Umkehrpotentiale, die Potentialvorschubgeschwindigkeit und die Zyklenzahl als Argument im Aufruf übergeben werden.

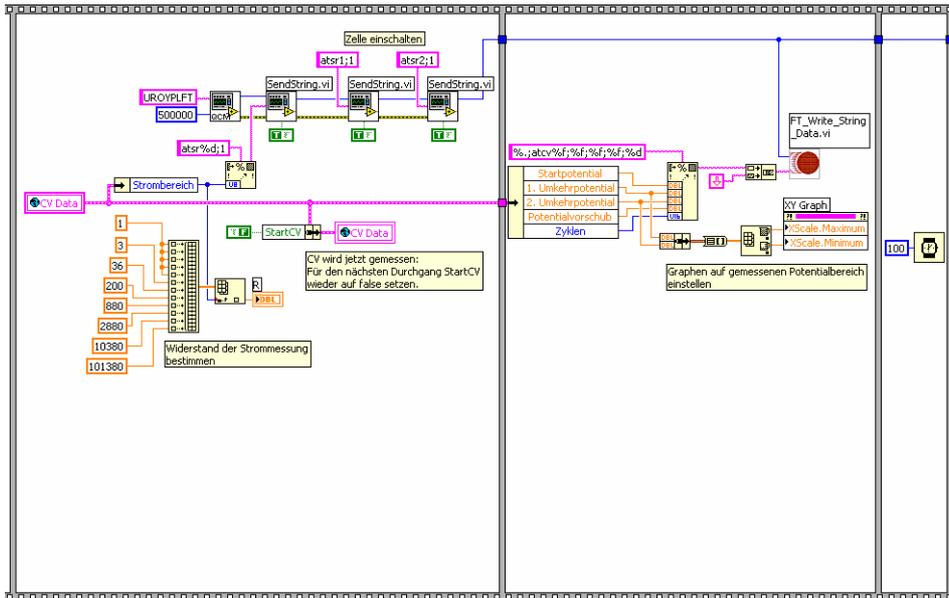


Abbildung 46 Labview CV Control: Start einer Messung

Daraufhin sendet der Potentiostat die erhaltenen Meßdaten, die mit der in Abbildung 47 dargestellten Schleife empfangen werden. Liegt ein gültiges Datenpaket vor, werden U_{ae} , die Spannung an der Arbeitselektrode, U_{ref} , die Spannung an der Gegenelektrode, und U_i , die Ausgangsspannung des I/U-Wandlers daraus extrahiert. Das Zellpotential, berechnet als Differenz von U_{ae} und U_{ref} und der Zellstrom, berechnet aus U_i und dem Rückkoppelwiderstand des I/U-Wandlers werden im Graphen auf dem Frontpanel visualisiert und mit Zeitstempeln versehen im Cluster CV Data abgelegt. Wird das Endezeichen $cv\#$ erkannt oder mehr als drei Sekunden lang kein Meßwert mehr empfangen, so wird die Datenerfassung beendet und die Kommunikation zum Potentiostaten geschlossen.

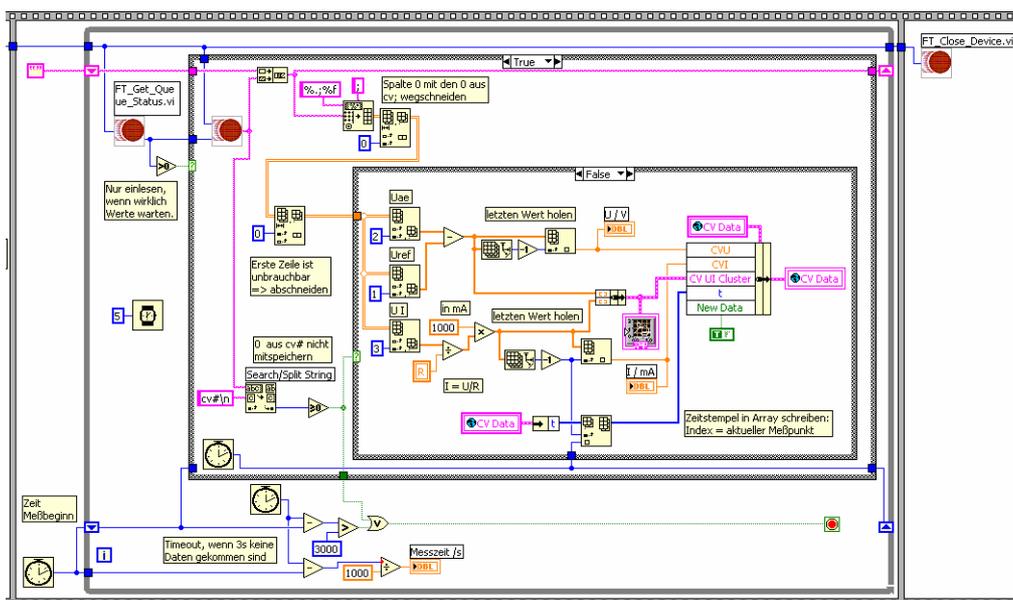


Abbildung 47 Labview CV Control: Erfassen der Meßdaten

3.3.3 Messungen

3.3.3.1 Hexacyanoferrat (II) / (III)

Als einfaches, wohlbekanntes chemisches System wurde $K_4Fe(CN)_6 / K_3Fe(CN)_6$ in Abhängigkeit der Konzentration und der Potentialvorschubgeschwindigkeit untersucht und die Ergebnisse mit Messungen am Autolab PGSTAT30 verglichen.⁵ Die Zyklovoltammogramme wurden in Dreielektrodenanordnung in einer Glaszelle von Metrohm aufgenommen. Als Arbeitselektrode diente eine Platinscheibenelektrode von Metrohm mit 3 mm Durchmesser, als Referenz eine Ag/AgCl-Elektrode vom Typ REF321 von Radiometer Analytical und als Gegenelektrode ein Platindraht von Metrohm. Vor jeder Messung wurde die Arbeitselektrode mit 1 μ m Diamantsuspension auf einer von Siemens Erlangen gebauten und unserer Gruppe geschenkten Poliermaschine oder per Hand mit Aluminiumoxid 1 μ m poliert. Anschließend wurden Zyklovoltammogramme aufgenommen, bis keine Änderung mehr zwischen zwei aufeinanderfolgenden Zyklen erkennbar war, was nach vier bis fünf Zyklen eintrat. Die Meßlösung enthielt die gewünschte Konzentration an Kaliumhexacyanoferrat-(III) und als Leitsalz 1 mol/l Kaliumnitrat. Die reduzierte Form $Fe(CN)_6^{4-}$ wurde während der ersten Zyklen elektrochemisch aus der vorgelegten oxidierten Form $Fe(CN)_6^{3-}$ gebildet. Die Parameter der Messungen sind Tabelle 23 zu entnehmen.

Startpotential vs. Ag/AgCl	0,79 V
1. Umkehrpotential vs. Ag/AgCl	0,80 V
2. Umkehrpotential vs. Ag/AgCl	- 0,30 V
Spannungsvorschubgeschwindigkeiten	10,5 – 183,4 mV /s
Konzentration $K_3Fe(CN)_6$	2,24 3,90 6,04 9,99 mol/m ³

Tabelle 23 Parameter der CV-Messungen an Hexacyanoferrat

Beispielhaft für die zahlreichen Messungen ist ein typisches Zyklovoltammogramm in Abbildung 48 wiedergegeben. Der kathodische und anodische Peakstrom stimmen sehr gut überein und der Abstand der Peakpotentiale ist mit 64 mV in einem Bereich, den man für ein reversibles System erwartet.

⁵ Herrn Robert Hartl sei für die Durchführung dieser Messungen gedankt.

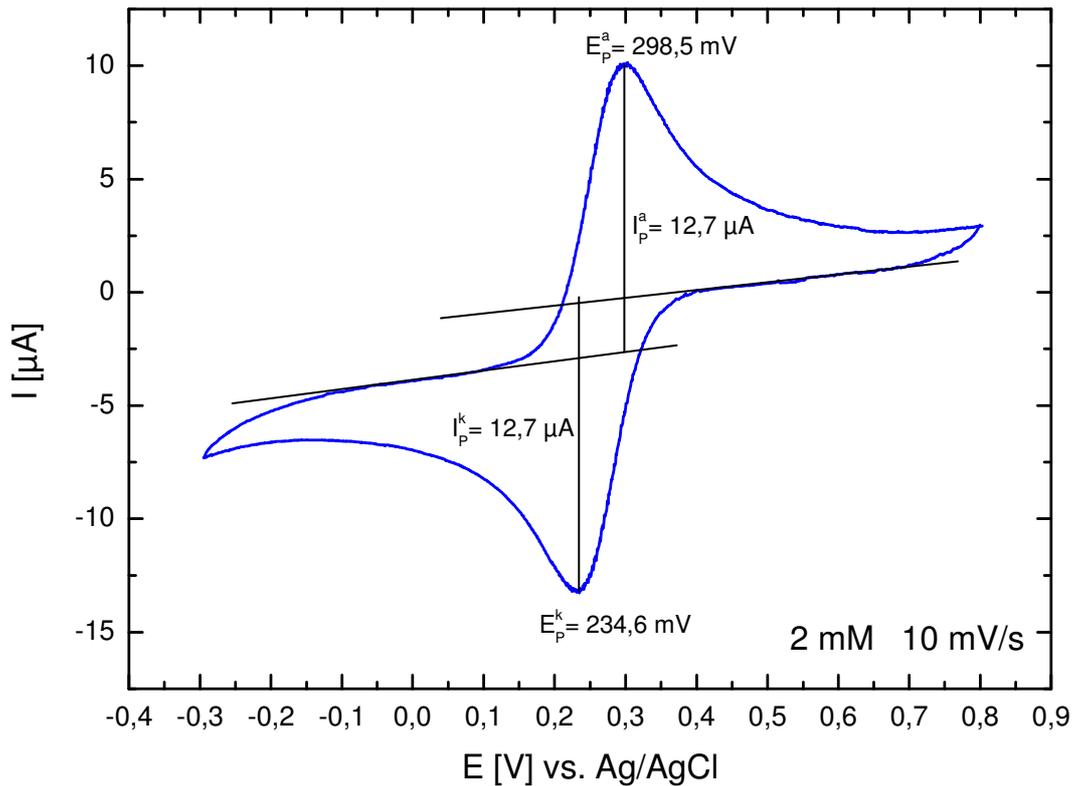


Abbildung 48 CV von 2 mmol/l $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ in 1 mol/l KNO_3 mit 10 mV/s

Tabelle 24 gibt einen Überblick über die Peakpotentiale in Abhängigkeit der Spannungsvorschubgeschwindigkeit. Die Differenz der Peakpotentiale ist dabei, wie von einem reversiblen System erwartet, nicht von der Spannungsvorschubgeschwindigkeit abhängig, sondern bleibt im Rahmen der Meßgenauigkeit bei einem Wert von ca. 60 mV pro übertragenem Elektron konstant. Der Mittelwert beträgt 64 mV mit einer Standardabweichung von 3 mV.

v / mV/s	E_p^k / mV	E_p^a / mV	$E_p^a - E_p^k$ / mV
10,5	235	299	64
20,8	235	297	62
35,9	236	295	59
51,5	233	298	65
75	232	297	65
96,9	237	298	61
140,2	233	298	65
183,4	230	300	70

Tabelle 24 Übersicht über die Peakpotentiale $c(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}) = 2,24 \text{ mol/m}^3$

Eine Übersicht über die in Abhängigkeit von Konzentration und Potentialvorschubgeschwindigkeit erhaltenen Peakströme geben die Tabellen in Anhang 2: Meßdaten Hexacyanoferrat. Dabei zeigt sich im Rahmen der Meßgenauigkeit eine gute Übereinstimmung zwischen kathodischem und anodischem Peakstrom, wie man es für ein reversibles System erwartet. Deshalb werden die folgenden Auftragungen und Auswertungen nur für die kathodischen Peakströme durchgeführt, die Ergebnisse für die anodischen Peakströme würden sich davon nicht unterscheiden.

Die theoretische Betrachtung der bei der Zyklovoltammetrie erhaltenen Strom-Spannungskurven erfordert eine Betrachtung der Teilchenströme im Elektrolyten. Geht man davon aus, daß die Migration durch die Zugabe eines Leitsalzes und die Konvektion durch einen erschütterungsfreien Aufbau bei konstanter Temperatur unterbunden sind, so erfolgt der Stofftransport durch Diffusion. Im Fall einer ebenen Elektrode kann von linearer Diffusion ausgegangen werden. Die Fickschen Gesetze sowie geeignete Randbedingungen erlauben eine Beschreibung, die der Literatur zu entnehmen ist [16], [35].

Die Konzentrationen der reduzierten Spezies R und der oxidierten Spezies O auf der Elektrodenoberfläche ($x = 0$) müssen bei einem reversiblen System die Nernstsche Gleichung erfüllen.

$$\frac{c_O(0,t)}{c_R(0,t)} = \exp\left[\frac{nF}{RT}(E(t) - E^0)\right] \quad [16, S.228], [35] \quad (12)$$

Formel 12 stellt den Zusammenhang zwischen den Konzentrationen c_o und c_R sowie dem Potential in Bezug auf das Standardpotential her. $E(t)$ ist eine Funktion der Zeit, nämlich die bekannte, lineare Potentialänderung mit der Zeit $E(t) = E_i - vt$, wobei v die Potentialvorschubgeschwindigkeit ist. Im Gegensatz zu einem Potentialsprungexperiment ist in diesem Fall die Lösung, die [16, S.228ff] zu entnehmen ist, deutlich komplizierter. Als Ergebnis erhält man Formel 13, wobei i für die oxidierte bzw. reduzierte Spezies steht.

$$I = nFAc_i^0 \sqrt{\pi D_i} \sigma \cdot \chi(\sigma) \quad \text{mit} \quad \sigma = v \frac{nF}{RT} \quad (13)$$

Die Funktion $\chi(\sigma)$ ist analytisch nicht bekannt, ihre Werte sind Tabellen zu entnehmen. Für die Peakströme hat χ ein Maximum, für $\sqrt{\pi} \chi$ ist hier ein Wert von 0,4463 tabelliert. Damit gelangt man zu

$$I_p = 0,4463 \cdot nFA \cdot c^0 \sqrt{\frac{nFD}{RT}} \cdot v \quad (14)$$

Gleichung 14 erlaubt die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten D in Abhängigkeit der Konzentration c^0 und der Potentialvorschubgeschwindigkeit v . Variiert man jeweils eine der

beiden Größen während man die andere konstant hält, ergeben sich Ursprungsgeraden mit den Steigungen

$$m_v = 0,4463 \cdot nFA \cdot c^0 \sqrt{\frac{nFD}{RT}} \quad (15)$$

für die Auftragung von I_p gegen \sqrt{v} sowie für die Auftragung von I_p gegen c^0

$$m_c = 0,4463 \cdot nFA \cdot \sqrt{\frac{vnFD}{RT}} \quad (16)$$

Diese beiden Formen der Auftragung werden im Folgenden durchgeführt und die Diffusionskoeffizienten aus der Steigung bestimmt. Dabei wurden auch die Vergleichsmessungen mit einem kommerziellen Gerät (Autolab PGStat30) berücksichtigt.

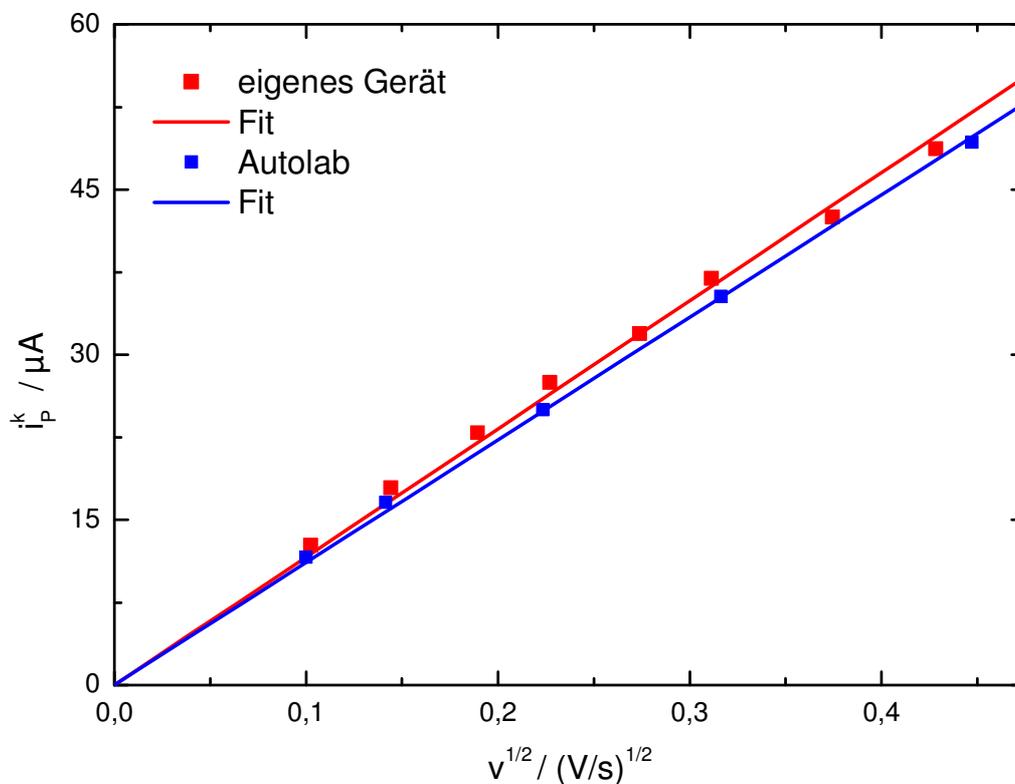


Abbildung 49 Auftragung von $I_{Peak, \text{kathodisch}}$ gegen $v^{1/2}$ für $c(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}) = 2,24 \text{ mol/m}^3$

Der in Abbildung 49 dargestellte Fit einer Ursprungsgeraden liefert für das eigene Gerät eine Steigung von $(116,3 \pm 1,2) \mu A \cdot \sqrt{\frac{s}{V}}$. Damit ergibt sich für den Diffusionskoeffizienten ein Wert von $D = 7,35 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Dieser stimmt mit dem Literaturwert von $7,17 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ für eine $0,001 \text{ mol/l Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ -Lösung in $0,5 \text{ mol/l KCl}$ bei 25°C [36] gut überein. Die Vergleichsmessung mit dem PGStat30 ergibt eine Steigung von $(111,3 \pm 0,9) \mu A \cdot \sqrt{\frac{s}{V}}$ und daraus einen etwas kleineren Diffusionskoeffizienten von $D = 6,73 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

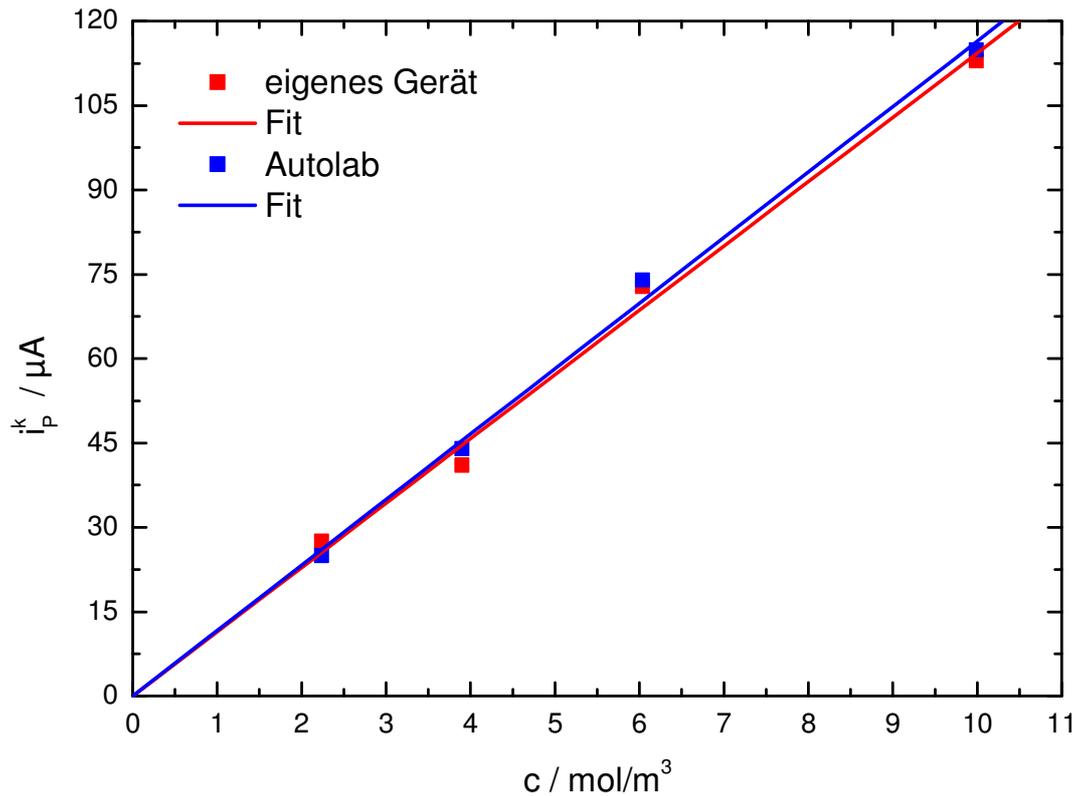


Abbildung 50 Auftragung von $I_{\text{Peak, kathodisch}}$ gegen $c(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-})$

Die Auftragung des Peakstroms gegen die Konzentration bei einer konstanten Potentialvorschubgeschwindigkeit von 51,5 mV/s (eigenes Gerät) bzw. 50,0 mV/s (PGStat30) ist in Abbildung 50 wiedergegeben. Aus dem linearen Fit einer Ursprungsgeraden erhält man beim eigenen Gerät für die Steigung $m_c = (11,43 \pm 0,26) \frac{\mu\text{A m}^3}{\text{mol}}$ und daraus einen Diffusionskoeffizienten $D = 6,91 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Die Messungen mit dem PGStat30 liefern eine Steigung $m_c = (11,64 \pm 0,20) \frac{\mu\text{A m}^3}{\text{mol}}$ und daraus einen Diffusionskoeffizienten $D = 7,39 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

3.3.3.2 Hydrochinon / Chinon

Analog zu Hexacyanoferrat wurde das System Hydrochinon / Chinon untersucht, dessen Reaktionsgleichung in Abbildung 51 wiedergegeben ist.

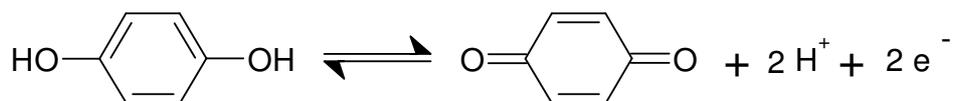


Abbildung 51 Reduktion von Hydrochinon zu Chinon

Der experimentelle Aufbau entspricht dem bereits beschriebenen. Der Elektrolyt enthielt die jeweils gewünschte Konzentration an Hydrochinon sowie 1 mol/l Natriumsulfat als Leitsalz und 0,05 mol/l Schwefelsäure zur Einstellung eines leicht saueren Milieus.

Startpotential vs. Ag/AgCl	0,89 V
1. Umkehrpotential vs. Ag/AgCl	0,90 V
2. Umkehrpotential vs. Ag/AgCl	0,00 V
Spannungsvorschubgeschwindigkeiten	10,5 – 183,4 mV /s
Konzentration Hydrochinon	2,58 3,87 6,08 10,12 mol/m ³

Tabelle 25 Parameter der CV-Messungen an Hydrochinon

Stellvertretend für die vielen aufgezeichneten Zyklovoltammogramme ist in Abbildung 52 die Messung einer 2,58 mol/m³ Hydrochinonlösung mit 10,5 mV/s wiedergegeben.

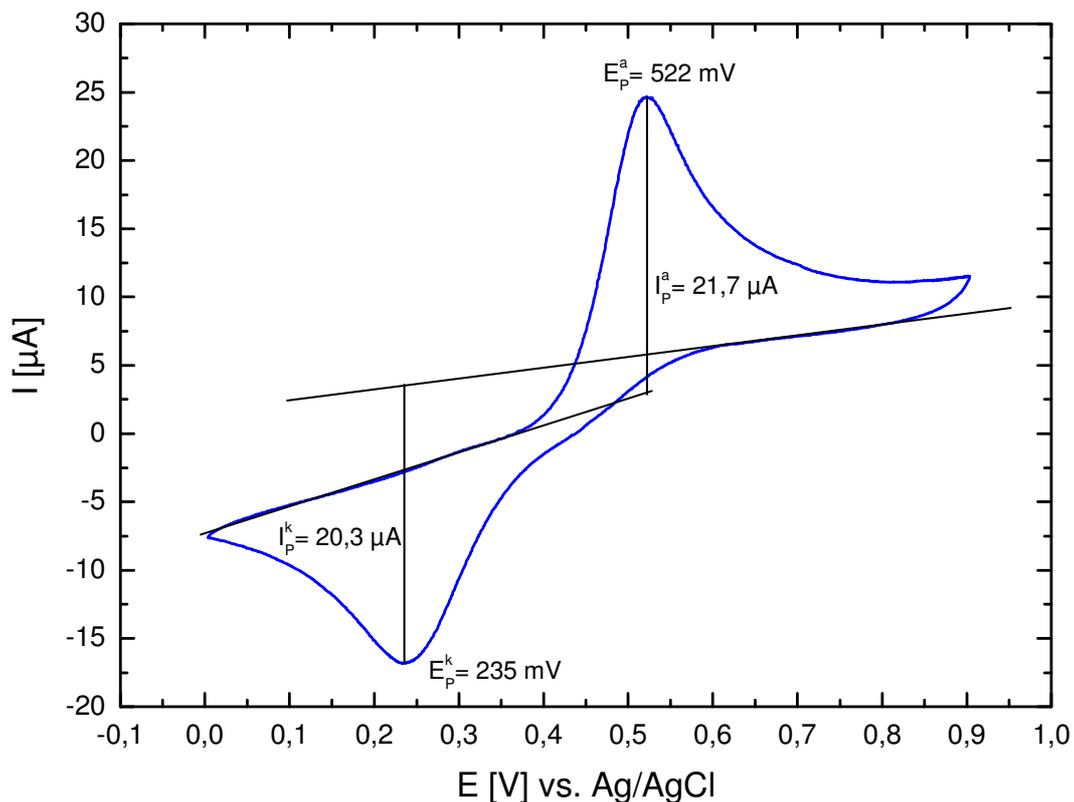


Abbildung 52 Zyklovoltammogramm von 2,58 mol/m³ Hydrochinon mit 10,5 mV/s

Eine Übersicht über die Peakpotentiale in Abhängigkeit der Spannungsvorschubgeschwindigkeit gibt Tabelle 26. Dabei ist klar zu erkennen, daß der anodische und kathodische Peak deutlich weiter als die erwarteten 120 mV (60 mV pro Elektron) voneinander entfernt sind. Weiterhin nimmt die Differenz mit steigender Vorschubgeschwindigkeit zu. Es liegt also kein vollständig reversibles System vor.

$v / \text{mV/s}$	E_p^k / mV	E_p^a / mV	$E_p^a - E_p^k / \text{mV}$
10,5	235	522	287
20,8	235	537	302
41,4	216	543	327
51,5	217	547	330
96,9	196	567	371
140,2	199	566	367
183,4	181	566	385

Tabelle 26 Übersicht über die Peakpotentiale $c(\text{Hydrochinon}) = 2,58 \text{ mol/m}^3$

Eine Übersicht über die erhaltenen Peakströme geben die Tabellen in Anhang 3: Meßdaten Hydrochinon / Chinon. Die kathodischen Peakströme sind immer kleiner als die anodischen, ein weiterer Hinweis für die irreversiblen Anteile der Reaktion.

Trotzdem wurden Auftragungen der Peakströme gegen die Wurzel der Potentialvorschubgeschwindigkeit und gegen die Konzentration erstellt. Dabei zeigt sich deutlich eine lineare Abhängigkeit, weshalb eine Auswertung wie bei Hexacyanoferrat durchgeführt wurde.

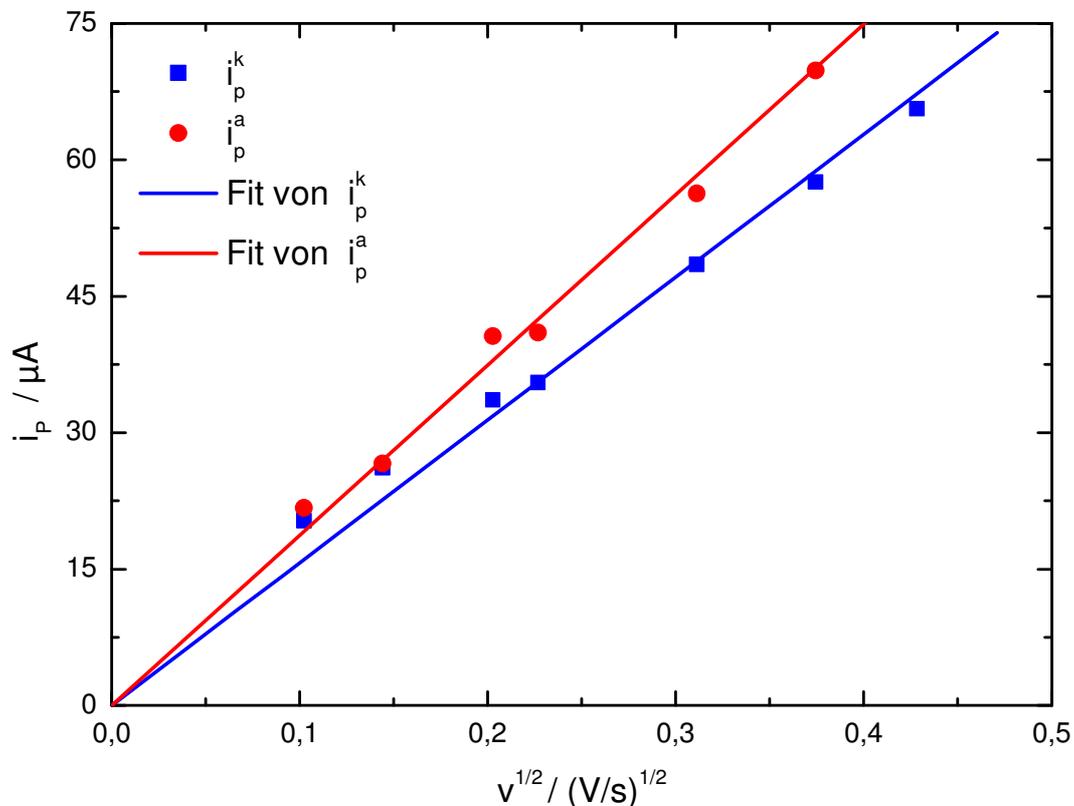


Abbildung 53 Auftragung von I_{Peak} gegen $v^{1/2}$ für $c(\text{Hydrochinon}) = 2,58 \text{ mol/m}^3$, eigenes Gerät

Abbildung 53 zeigt die Auftragung der Peakströme gegen die Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit für die Messungen mit dem selbst entwickelten Gerät. Der lineare Fit einer

Ursprungsgeraden für die kathodischen Peakströme liefert eine Steigung von $(157,0 \pm 3,4) \mu A \cdot \sqrt{\frac{s}{V}}$. Damit ergibt sich für den Diffusionskoeffizienten ein Wert von $D = 10,0 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Für die anodischen Peakströme ergibt sich eine Steigung von $(187,3 \pm 2,5) \mu A \cdot \sqrt{\frac{s}{V}}$ und daraus ein Diffusionskoeffizient von $D = 14,4 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

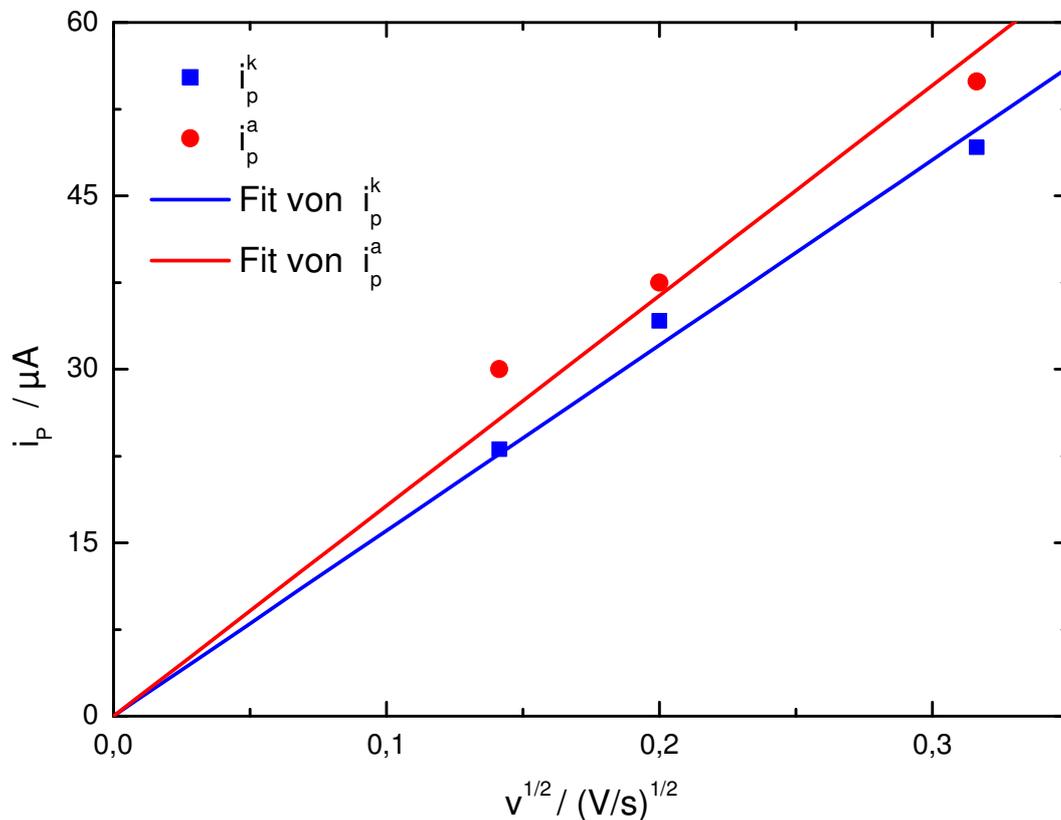


Abbildung 54 Auftragung von I_{Peak} gegen $v^{1/2}$ für $c(\text{Hydrochinon}) = 2,58 \text{ mol/m}^3$, Autolab PGStat30

Die gleichen Messungen wurden wiederum mit dem Autolab PGStat30 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 54 dargestellt. Für die kathodischen Peakströme liefert der Fit eine Steigung von $(160,4 \pm 4,7) \mu A \cdot \sqrt{\frac{s}{V}}$. Damit ergibt sich für den Diffusionskoeffizienten ein Wert von $D = 10,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Für die anodischen Peakströme erhält man eine Steigung von $(181,9 \pm 9,1) \mu A \cdot \sqrt{\frac{s}{V}}$ und daraus einen Diffusionskoeffizienten von $D = 13,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Damit weichen die Werte vom eigenen Gerät und dem PGStat30 weniger als 5% bzw. 6,7 % voneinander ab. Der Literaturwert für eine ca. $0,5 \text{ mol/m}^3$ Chinonlösung in $0,1 \text{ mol/l}$ Kaliumnitrat mit 5 mmol/l Perchlorsäure bei 25°C liegt bei $9,50 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ [37]. Das entspricht ebenfalls einer Abweichung von 5% vom Wert, der aus dem Reduktionspeak erhalten wurde.

Als zweite Variante für die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten wurden wiederum Auftragungen der Peakströme gegen die Konzentration bei konstanter Vorschub-

geschwindigkeit angefertigt. Abbildung 55 zeigt das Ergebnis bei 41,1 mV/s, gemessen mit dem selbst entwickelten Potentiostaten.

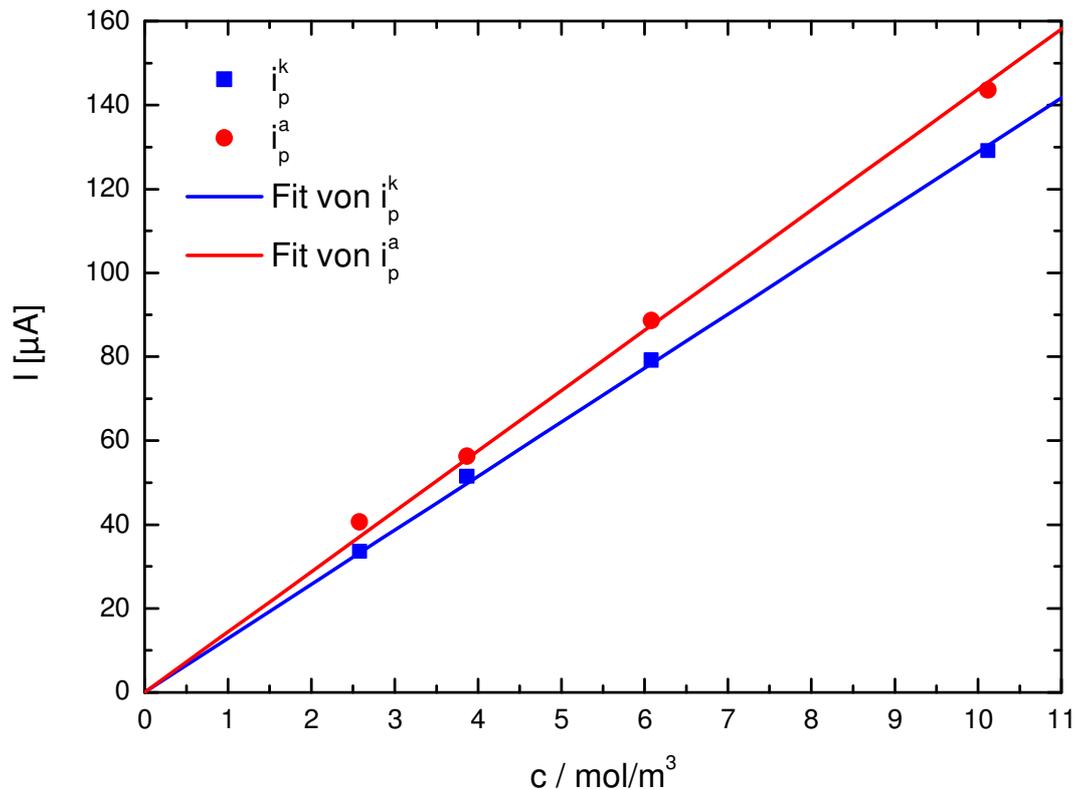


Abbildung 55 Auftragung von I_{Peak} gegen $c(\text{Hydrochinon})$ bei 41,1 mV/s, eigenes Gerät

Aus dem linearen Fit einer Ursprungsgeraden erhält man beim kathodischen Peakstrom eine Steigung $m_c^k = (12,88 \pm 0,10) \frac{\mu\text{A m}^3}{\text{mol}}$ und daraus einen Diffusionskoeffizienten $D =$

$11,0 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Für den anodischen Peakstrom ergibt sich $m_c^a = (14,38 \pm 0,19) \frac{\mu\text{A m}^3}{\text{mol}}$ und daraus ein Diffusionskoeffizient $D = 13,7 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

Das Ergebnis der analogen Messungen mit dem Autolab PGStat30 ist in Abbildung 56 dargestellt. Der kathodische Peakstrom bei $6,08 \text{ mol/m}^3$ ist mit $55,8 \mu\text{A}$ offensichtlich wegen eines Meßfehlers deutlich zu klein. Dieser schwarz gekennzeichnete Punkt wird im Fit deshalb nicht berücksichtigt. Aus den restlichen Punkten ergibt sich eine Steigung $m_c^k = (12,37 \pm 0,17) \frac{\mu\text{A m}^3}{\text{mol}}$ und daraus ein Diffusionskoeffizient $D = 10,4 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Für den

anodischen Peakstrom ergibt sich $m_c^a = (14,03 \pm 0,19) \frac{\mu\text{A m}^3}{\text{mol}}$ und daraus ein Diffusionskoeffizient $D = 13,4 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

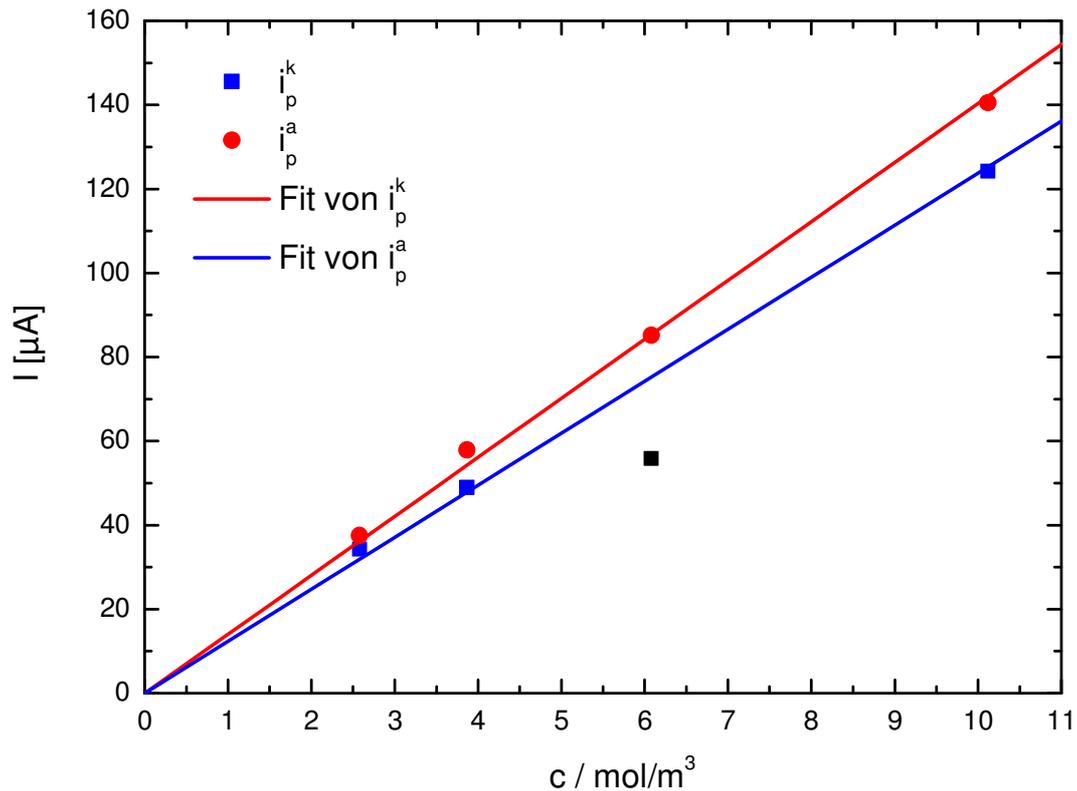


Abbildung 56 Auftragung von I_{Peak} gegen $c(\text{Hydrochinon})$ bei $40,0 \text{ mV/s}$, Autolab PGStat30

Die Abweichung der Diffusionskoeffizienten, die mit den beiden Geräten erhalten wurden, beträgt $5,8\%$ (kathodisch) und $2,2\%$ (anodisch) und ist damit etwas geringer als bei der Abhängigkeit von der Potentialvorschubgeschwindigkeit. Die Ergebnisse aus beiden Methoden der Auswertung stimmen ebenfalls im Rahmen der Meßgenauigkeit überein. Damit ist die einwandfreie Funktion des selbst entwickelten Potentiostaten nachgewiesen.

3.3.3.3 Passivierung von Nickel

Als weiterer Test wurde die Passivierung von Nickel in $0,25 \text{ mol/l}$ Schwefelsäure untersucht. Die Messung erfolgte in Dreielektrodenanordnung mit der Glaszelle von Metrohm, die bereits für die vorhergehenden Messungen genutzt wurde. Als Arbeitselektrode diente ein Nickeldraht, als Referenz eine Ag/AgCl -Elektrode vom Typ REF321 von Radiometer Analytical und als Gegenelektrode ein Platindraht von Metrohm.

Zur Aufzeichnung der Stromdichte-Potential-Kurve wurde das Potential mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 5 mV/s von $-0,25 \text{ V}$ auf $1,42 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ gefahren. Dabei ergibt sich das in Abbildung 57 gezeigte Verhalten.

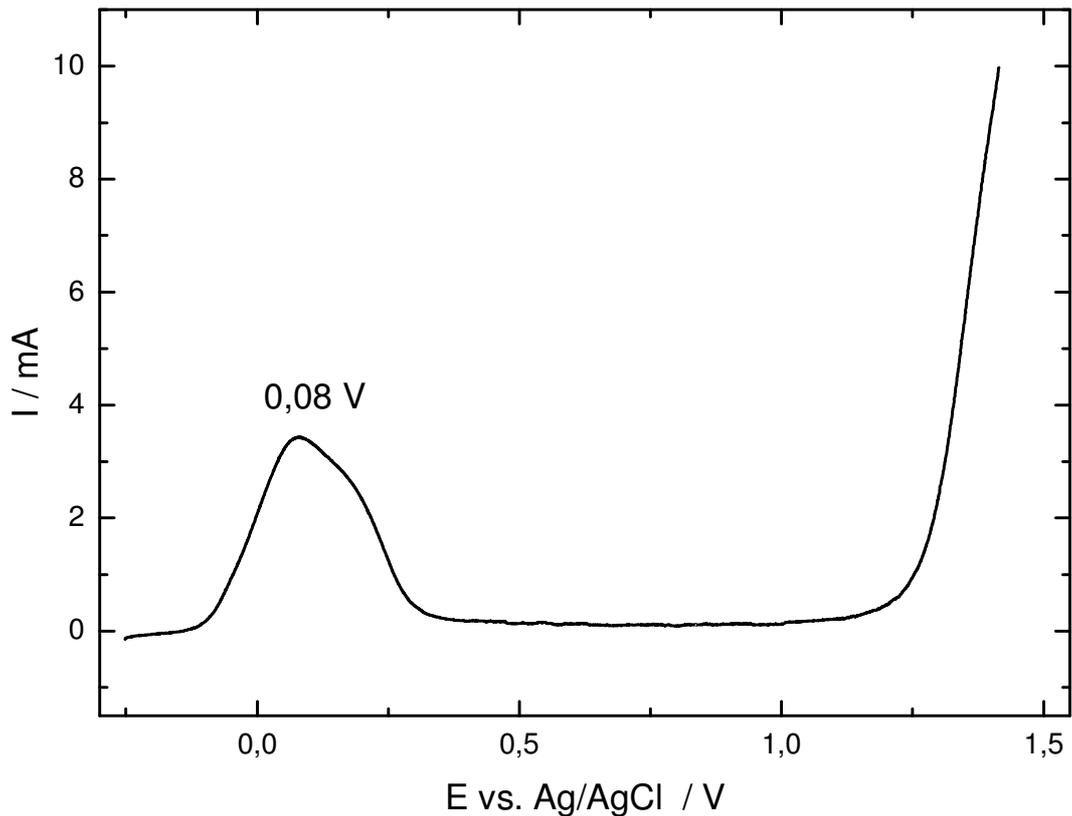


Abbildung 57 Stromdichtekurve von Nickel in 0,25 mol/l Schwefelsäure, eigenes Gerät

Bei der Potentialänderung von -0,25V vs. Ag/AgCl in anodische Richtung ist zunächst kein nennenswerter Stromfluß festzustellen. Ab -0,10V vs. Ag/AgCl nimmt der Strom zu, was auf die oxidative Auflösung der Nickelelektrode zurückzuführen ist. Der Strom erreicht bei 0,08V ein Maximum und geht bei zunehmend anodischem Potential wieder auf Null zurück. Dies ist auf die Ausbildung einer Oxidschicht zurückzuführen, die die Elektrodenoberfläche vor weiterer Zersetzung schützt. Dieser Vorgang wird Passivierung genannt. Erst bei deutlich höheren Potentialen ab 1,20V vs. Ag/AgCl stellt sich ein mit dem Potential stark ansteigender Strom ein. Dieser resultiert aus der Zersetzung des Elektrolyten, hier der Oxidation von Wasser zu Sauerstoff und Protonen.

Wie zu erwarten war, zeigt die Vergleichsmessung mit dem Autolab PGStat30 in Abbildung 58 ein ähnliches Bild. Bedingt durch unterschiedliche Eintauchtiefen des Nickeldrahtes bei den Messungen variiert die Elektrodenfläche, was zu unterschiedlichen Strömen führt. Ansonsten stimmen die beiden Messungen gut überein.

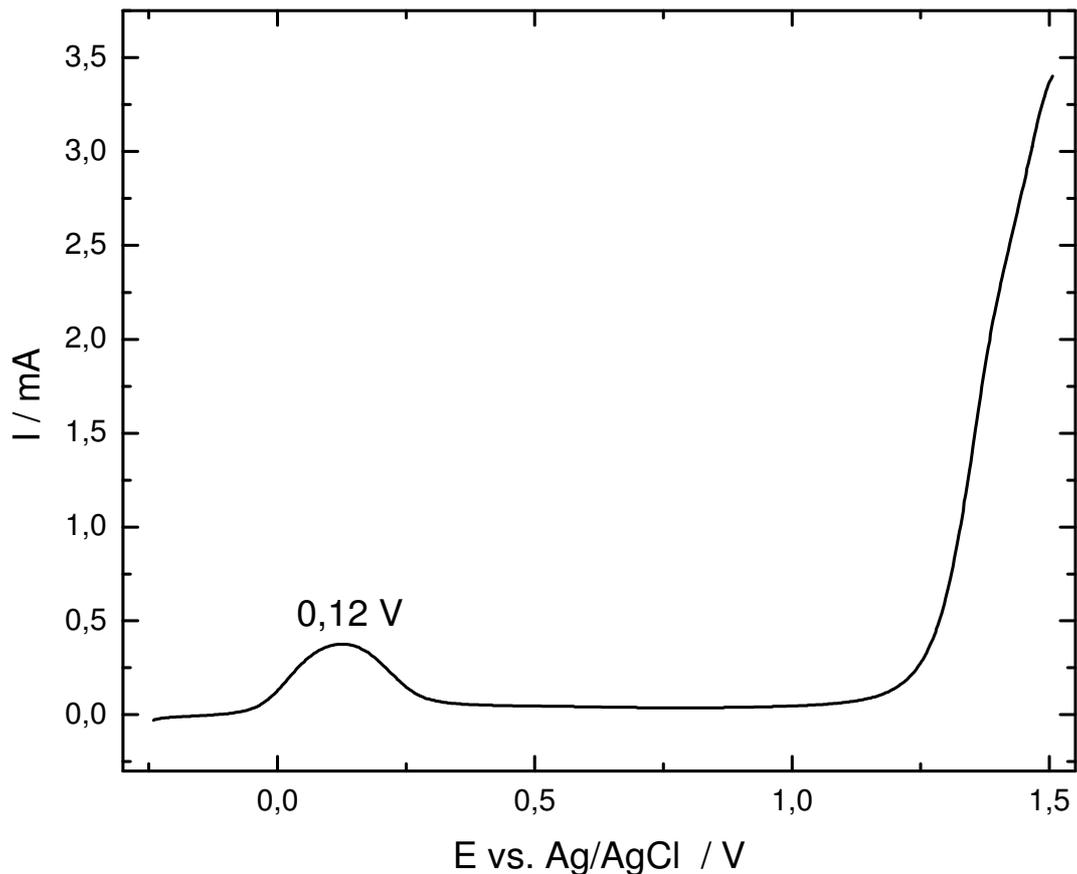


Abbildung 58 Stromdichtekurve von Nickel in 0,25 mol/l Schwefelsäure, Autolab PGStat30

3.3.4 Verbesserungen und Weiterentwicklung

Die vorgestellten Testmessungen an chemischen Systemen liefern zufrieden stellende Ergebnisse, die Eigenkonstruktion kann sich also durchaus mit kommerziellen Systemen messen. Bei der Arbeit mit dem Gerät kam jedoch der Wunsch nach einigen Verbesserungen auf, so daß eine Weiterentwicklung auf der Basis des beschriebenen Systems in Angriff genommen wurde. Ergebnis dieser Entwicklung ist ein kompaktes Gerät mit den geringen Abmessungen von nur 16 x 10 x 11 cm, das aufgrund seiner Gehäuseform als CubePot bezeichnet wird. Abbildung 59 zeigt zwei CubePots von der Vorder- und Rückseite.



Abbildung 59 CubePot: Ansicht der Vorder- und Rückseite

Der CubePot zeichnet sich durch folgende Eigenschaften aus:

- Potentialbereich ± 10 V
- Potentialauflösung $305 \mu\text{V}$ (16 Bit)
- Regelspannungsbereich Gegenelektrode ± 25 V
- vier Strombereiche mit 1 A, 10 mA, $100 \mu\text{A}$, $10 \mu\text{A}$ Maximalstrom
- Stromauflösung bis zu $0,3 \text{ nA}$ (16 Bit des Meßbereichs)
- Potentialvorschubgeschwindigkeit $0,4 \text{ mV/s} - 10 \text{ V/s}$
- OCP-Messung
- Eingangswiderstand Referenzelektrode $0,5 \text{ T}\Omega$
- aktive Schirmung an Referenzelektrode und Meßzweig der Arbeitselektrode
- galvanisch getrennte USB-Schnittstelle
- temperaturgeregelter Lüfter
- kompakte Maße $10 \times 11 \times 16 \text{ cm}$
- Masse 1900 g

Gegenüber dem in 3.3.1 vorgestellten Gerät wurde der Maximalstrom beim CubePot auf 1A begrenzt, was die Verlustleistung deutlich senkt. Der Verzicht auf die Schaltungsteile zur

Impedanzspektroskopie erlaubt es, die Platinenfläche auf 16 x 10 cm zu verringern. Damit und durch den Einsatz von Schaltnetzteilen ist ein deutlich kleineres und leichteres Gerät möglich. Erhebliche Verbesserungen der Firmware auf dem Mikrocontroller ermöglichen das genauere Einhalten der Potentialvorschubgeschwindigkeiten und eine deutliche Verkleinerung der Potentialschritte bei der Zyklovoltammetrie. Der CubePot arbeitet bis 1 V/s mit Potentialschritten von 305 μV , darüber vergrößern sich die Potentialschritte um 261 μV pro 1 V/s Potentialvorschubgeschwindigkeit. Die aktive Schirmung der Referenzelektrode und des Meßzweigs der Arbeitselektrode wird nun auf dem Potential des Innenleiters gehalten, nicht auf der Hälfte davon. Damit erreicht man eine noch bessere Abschirmung der hochohmig gemessenen Eingänge.

Die Zellschaltung wurde so modifiziert, daß eine stromlose Messung des Zellpotentials (OCP, open circuit potential) möglich ist, ohne die Regelschleife des Potentiostaten anzusteuern. Auf die interne, aus Präzisionswiderständen aufgebaute Referenzzelle wurde beim CubePot verzichtet. Die Kalibrierung erfolgt nun mit bedarfsweise extern angeschlossenen Präzisionswiderständen und wird von der im folgenden vorgestellten Software weitgehend automatisch erledigt. Der Benutzer muß lediglich die vom Programm genannten Kalibrierwiderstände mit dem CubePot verbinden und die jeweils errechneten Kalibrierparameter bestätigen. Diese werden im EEPROM des Geräts dauerhaft hinterlegt und von der Steuersoftware bei jedem Programmstart abgefragt. So sind Verwechslungen der Parametersätze von verschiedenen Geräten ausgeschlossen. Der Ablauf umfaßt folgende Punkte:

- Potentiostat: Kalibrierung der Sollspannungserzeugung mit 100 k Ω im 100 μA -Strombereich
- Potentiostat: Kalibrierung der Strommessung mit 100 k Ω im 100 μA -Strombereich
- Galvanostat: Kalibrierung der Sollstromerzeugung 100 k Ω im 100 μA -Strombereich
- Galvanostat: Kalibrierung der Sollstromerzeugung 100 Ω im 1 A-Strombereich
- Potentiostat: Kalibrierung der Strommessung mit 100 Ω im 1 A-Strombereich

Die beiden Strombereiche der Kalibrierung sind so gewählt, daß Parameter sowohl ohne als auch mit der Stromendstufe des CubePot zu Verfügung stehen. Zum Schutz gegen den unbeabsichtigten Aufruf der Kalibrierfunktion ist diese mit einer einfachen Paßwortabfrage versehen.

Im Rahmen der Entwicklung einer Steuersoftware für den CubePot wurde die Entwicklungsplattform gewechselt. LabWindows/CVI 8.0.1 von National Instruments basiert auf ANSI C

und bietet damit alle Möglichkeiten, komplexe Programmabläufe zu realisieren. Andererseits stehen die leistungsfähigen Möglichkeiten zur Gestaltung graphischer Benutzeroberflächen von National Instruments zu Verfügung. Die erstellte Software läßt sich in Labwindows/CVI zu einer ausführbaren Datei kompilieren, die ohne die Entwicklungsumgebung lauffähig ist. Dazu ist lediglich eine von National Instruments kostenlos verfügbare Runtime Engine erforderlich, die wie auch das Programm selbst von einem Installationsprogramm auf dem Zielsystem installiert wird. Unterstützte Betriebssysteme sind Microsoft Windows 2000, XP und Vista.

In Labwindows/CVI wurde erfolgreich eine dynamische Speicherverwaltung realisiert, die nur so viel Speicher allokiert, wie es für die aktuellen Meßdaten erforderlich ist. Sollte bei Langzeitmessungen der Speicher dennoch nicht ausreichen, so sind weitreichende Sicherheitsfunktionen bis hin zur Notspeicherung vorhandener Meßdaten implementiert. Eine Ressourcen sparende Visualisierung mit automatischer Skalierung der Graphen informiert über den Verlauf der Messung. Durch Multithreading kann das Potential moderner Mehrkernprozessoren genutzt werden.

Die neue Steuersoftware Mastercontrol bedient simultan das elektrochemische Meßsystem, die Quarzmikrowaage und ein Präzisionsthermometer, das in der Arbeit später vorgestellt wird. Dabei sind die Meßmethoden und Geräte in einzelnen Karteireitern (Tabs) angeordnet, die der Benutzer, auch während einer laufenden Messung, beliebig umschalten kann. Dazu zählen:

- CV: Cyclic Voltammetry
- CC: Chronocoulometry
- CRP: Current Ramp Potentiometry
- Man: Manual Control
- QCM: Quartz Crystal Microbalance
- Thermo: Thermometry
- Options
- Info

Die einzelnen Meßmethoden werden auf den folgenden Seiten vorgestellt.



Abbildung 60 Steuersoftware CubePot Zyklovoltammetrie

Der Karteireiter für die Zyklovoltammetrie ist in Abbildung 60 dargestellt. Den oberen Teil dominiert der Graph, in dem die Messung visualisiert wird. Links unten im Fenster stellt der Benutzer die Parameter verwendeter Strombereich, Lage der Umkehrpotentiale, Potentialvorschubgeschwindigkeit, maximale Zyklenzahl und Polarisationszeit vor Messbeginn ein. Zwei große Digitalanzeigen informieren während der Messung über aktuelles Zellpotential und Zellstrom. Läuft keine Experiment, so wird laufend das Open Circuit Potential (OCP) gemessen und ausgegeben. Mittels der Schaltflächen Start und Stop kann das Experiment gestartet und jederzeit wieder gestoppt werden. Ansonsten endet das Experiment nach der angegebenen Zyklenzahl automatisch. Mit der Schaltfläche Save lassen sich die Meßergebnisse als ASCII-Datei speichern. Die Anzeige Overload leuchtet auf, wenn der Maximalstrom des aktuellen Strombereichs überschritten wird oder die Spannungen an Arbeits- und Referenzelektrode außerhalb des meßbaren Bereichs liegen.

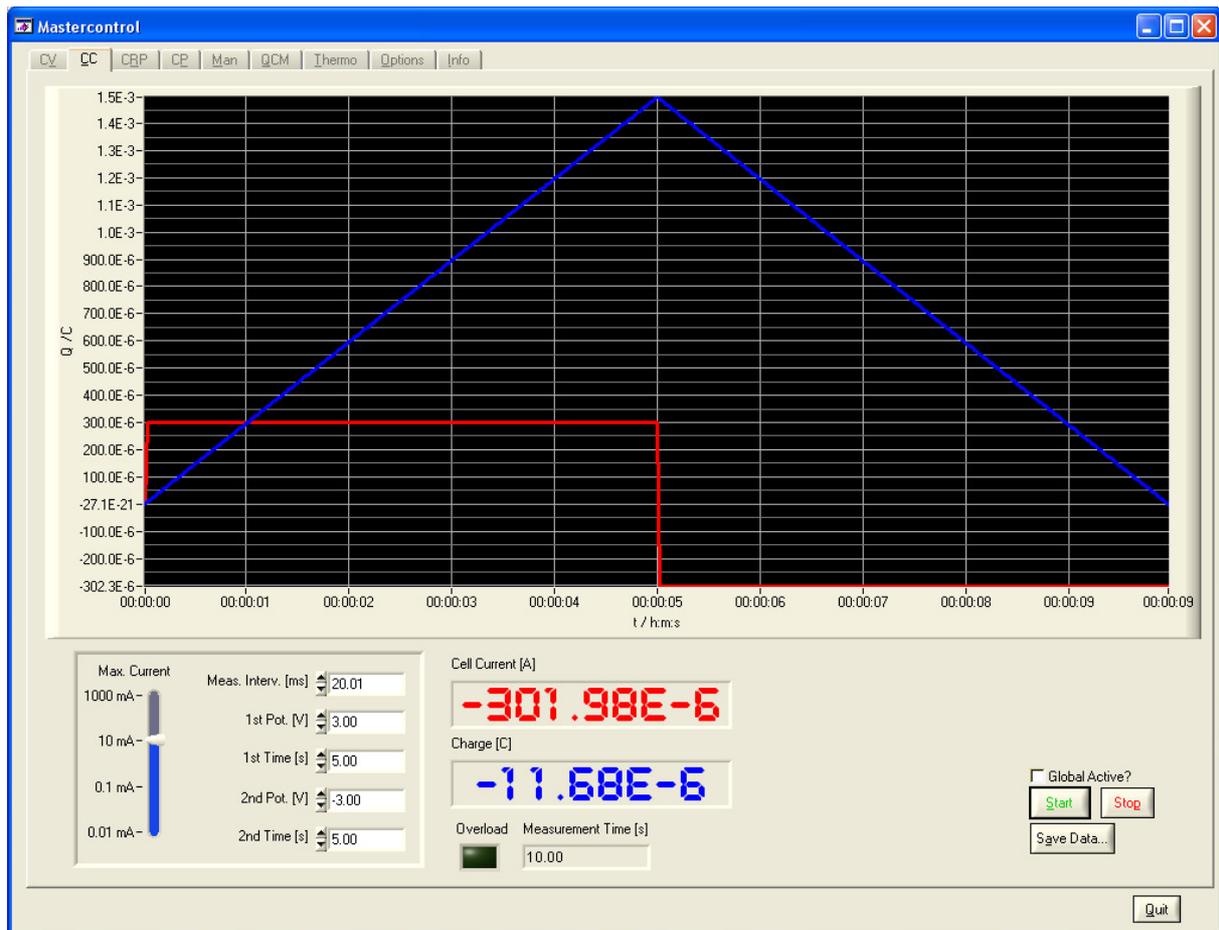


Abbildung 61 Steuersoftware CubePot Chronocoulometrie

Der Karteireiter für die Chronocoulometrie ist ähnlich aufgebaut und in Abbildung 61 wiedergegeben. Die Methode ist als double potential coulometry implementiert, d.h. der Benutzer gibt zwei Potentiale vor, die jeweils die eingestellte Dauer auf die Zelle aufgeprägt werden. Ist nur ein Potential gewünscht, kann dies durch eine Dauer von 0 s beim zweiten Potential leicht realisiert werden. Weiterhin kann der Benutzer das Zeitintervall festlegen, in dem der Zellstrom gemessen wird und somit die Datendichte nach Belieben einstellen.

Der zeitliche Verlauf des Zellstroms und der akkumulierten Ladung werden im großen Graphen visualisiert, die aktuellen Werte zusätzlich in den beiden Digitalanzeigen.

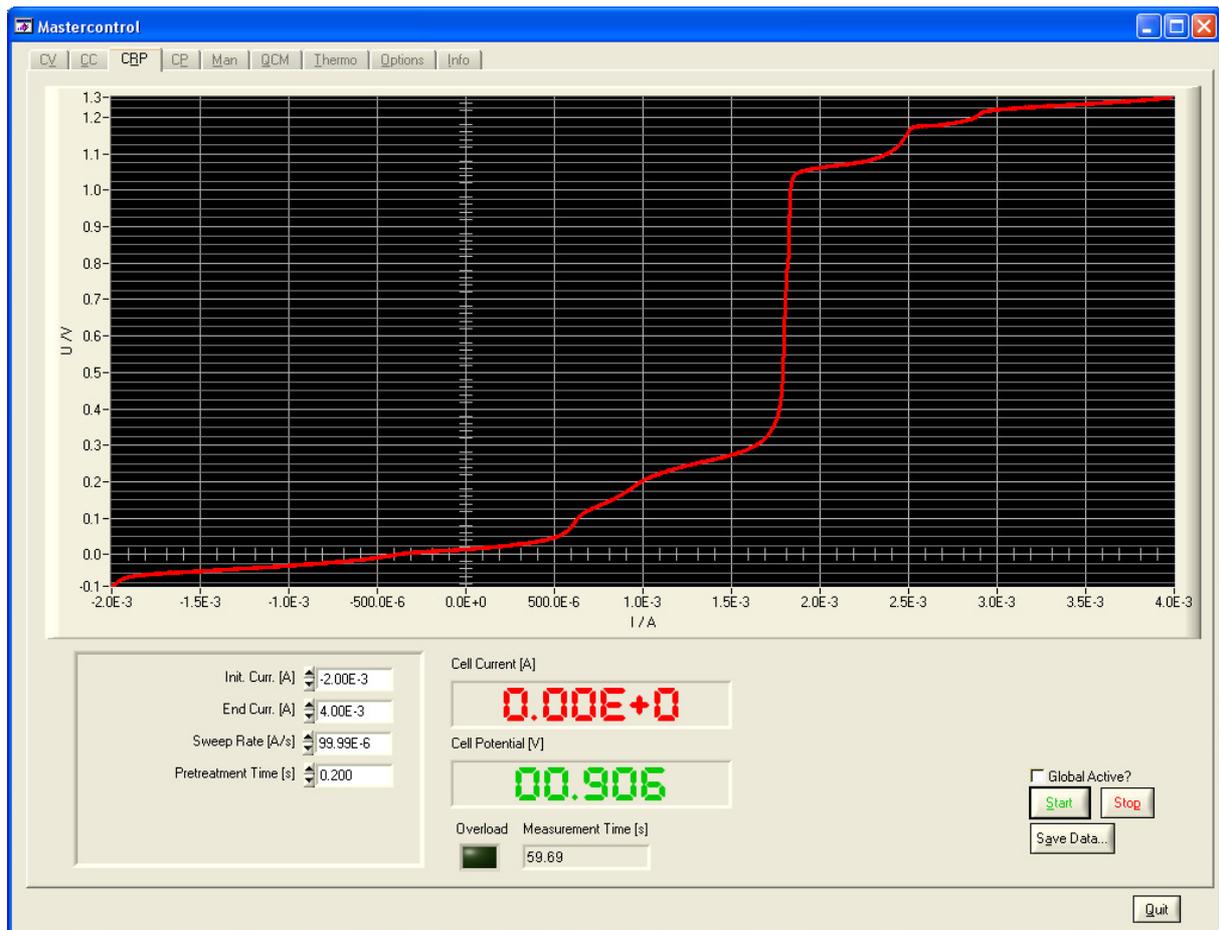


Abbildung 62 CubePot Steuersoftware Current Ramp Potentiometry

Die Current Ramp Potentiometry (CRP) ist eine galvanostatische Methode, die primär zur Kalibrierung des CubePot implementiert wurde. Abbildung 62 zeigt das Programmfenster dieser Methode. Dabei wird auf die Zelle ein Strom aufgeprägt, der sich von einem Startwert zu einem Endwert linear ändert. Meßgröße ist das Zellpotential. Einstellbare Parameter bei dieser Methode sind der Start- und Endwert des Stroms, die Vorschubgeschwindigkeit $v = I / t$ sowie eine Zeitdauer, für die der Startstrom zu Beginn der Messung konstant gehalten wird.

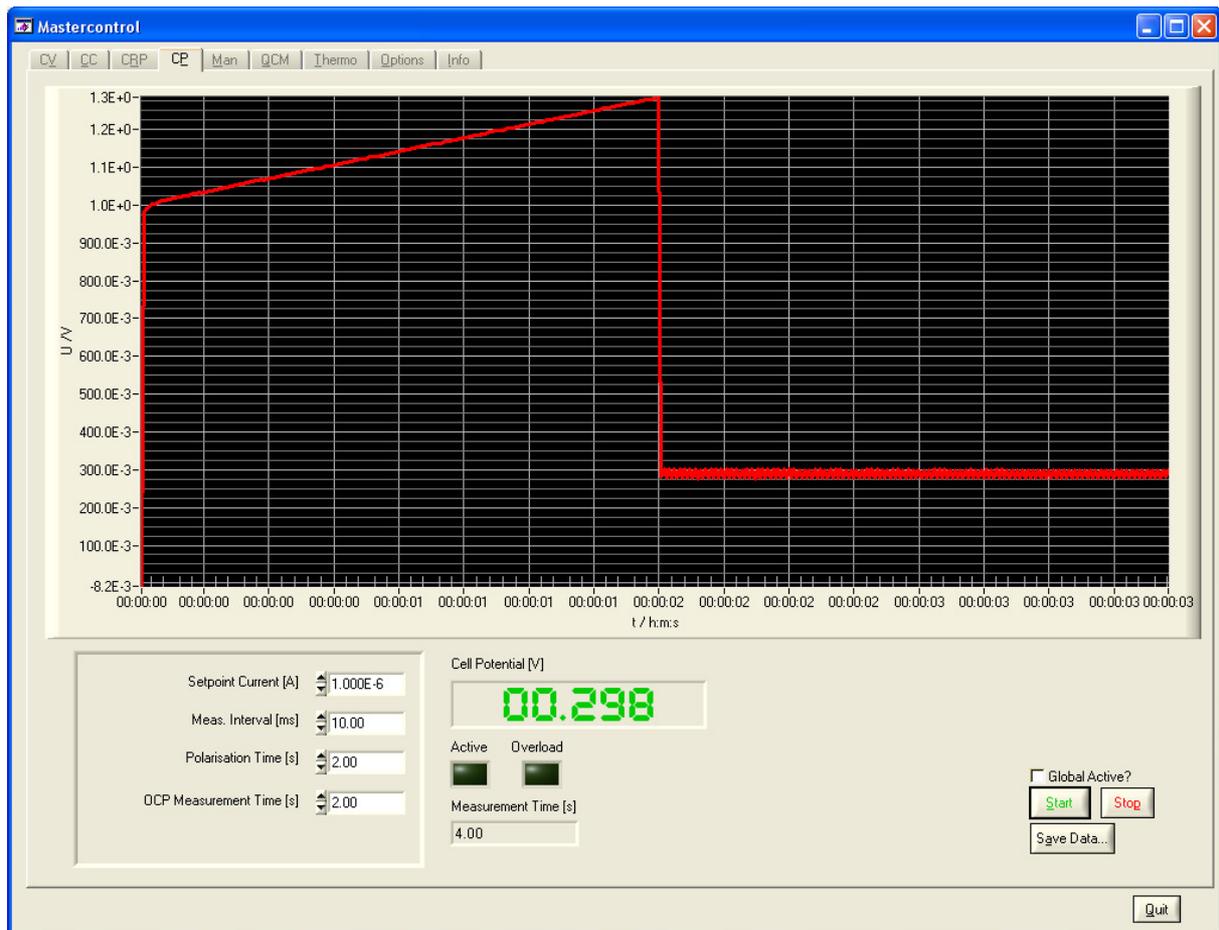


Abbildung 63 Steuersoftware Cubepot Chronopotentiometrie

Wesentlich häufiger angewandt ist die Chronopotentiometrie, deren Karteireiter in Abbildung 63 abgebildet ist. Bei dieser galvanostatischen Methode wird der voreingestellte Strom (setpoint current) auf die Zelle aufgeprägt und das Potential in den unter „Measurement Interval“ eingestellten Zeitabständen gemessen. Als Erweiterung wird nach der Polarisationszeit das OCP für eine ebenfalls einstellbare Zeit aufgezeichnet. Zugmann setzt diese Methode derzeit im Rahmen der Bestimmung von Überföhrungszahlen nach der Methode von Hafezi und Newman ein [38].

Der Karteireiter Man, der in Abbildung 64 dargestellt ist, erlaubt die manuelle Kontrolle des Cubepot. Je nach Auswahl der potentiostatischen oder galvanostatischen Betriebsart kann das Zellpotential oder der Zellstrom vorgegeben werden, die jeweils andere GröÙe wird zurückgemessen. Potential und Strom sind den beiden Digitalanzeigen jederzeit zu entnehmen. Mit dem Schalter Cell wird das Zellrelais betätigt; bei offenem Zellrelais erfolgt wiederum die hochohmige OCP-Messung.

Der CubePot wird derzeit von Prof. Winter und Prof. Wagenknecht im Rahmen ihrer Forschungstätigkeit eingesetzt. Ein weiteres Gerät wird im Vertiefungspraktikum am Lehrstuhl verwendet.

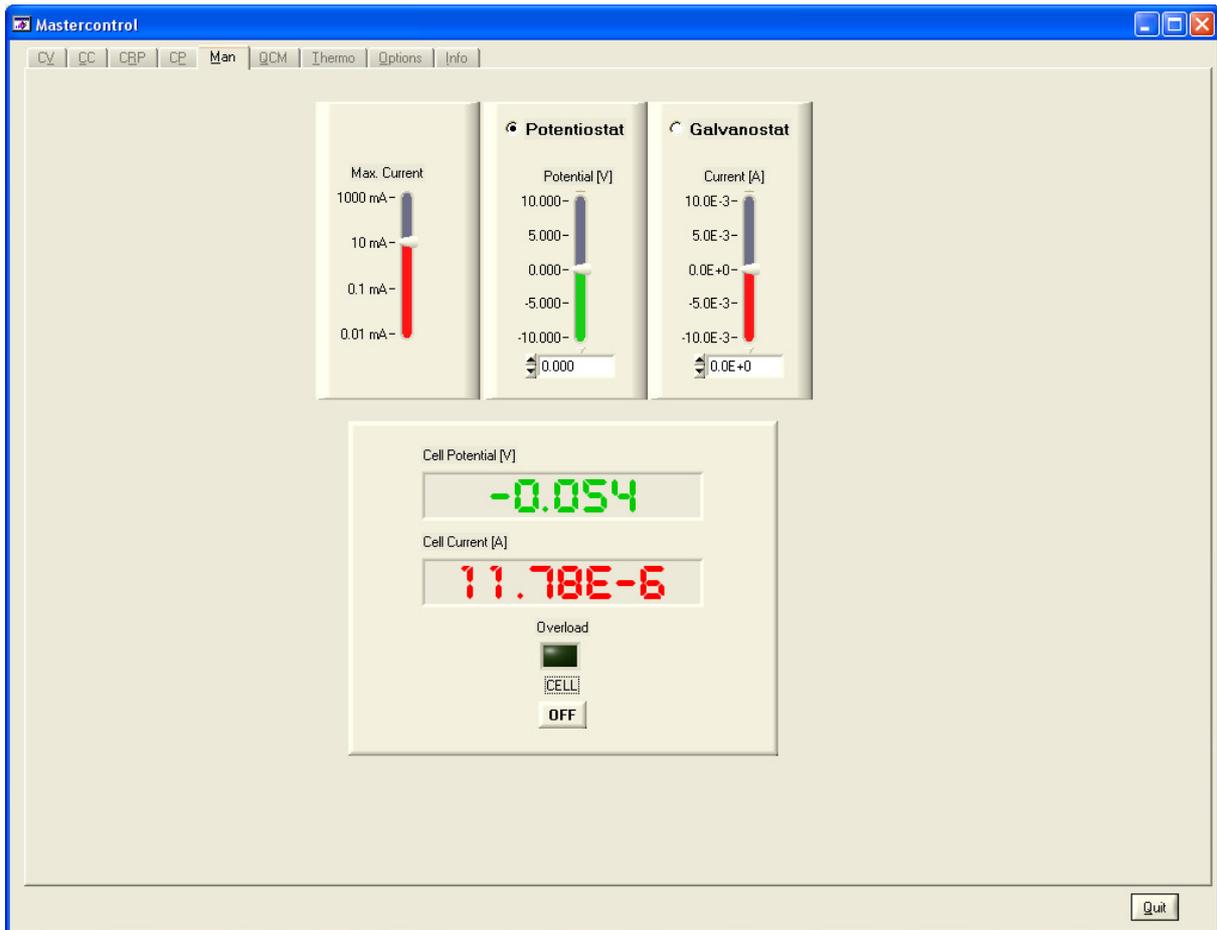


Abbildung 64 Steuersoftware CubePot manuelle Kontrolle

3.4 Präzisionsthermometer

Zur Überwachung der Temperatur steht ein eigens dafür gebautes Präzisionsthermometer zu Verfügung, das sich nahtlos in das Gesamtsystem integriert. Selbstverständlich kann es aber auch separat betrieben werden.

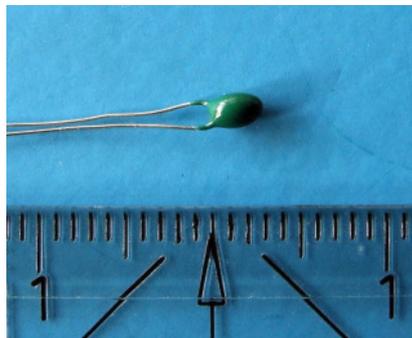


Abbildung 65 Betatherm Thermistor 30K6A1

Als Temperaturfühler kommen die bereits von Schweiger verwandten BetaCurve-Thermistoren, Typ 30K6A1 von Betatherm zum Einsatz [10], [39]. Sie zeichnen sich durch ihre geringen Größe, siehe Abbildung 65, ihre gute Langzeitstabilität und ihre kurze

Ansprechzeit aus [39], [40]. Zum Schutz sind die Thermistoren in Glasrohren eingebettet, eine kleine Menge Wärmeleitpaste verbessert den thermischen Kontakt zum Glas. Die Verbindung zum Thermometer wird über dreipolige Kabelstecker der Serie 712 von Binder (Franz Binder GmbH + Co. Elektrische Bauelemente KG, Neckarsulm) hergestellt, bei denen der Kontakt 2 für zukünftige Erweiterungen frei bleibt.



Abbildung 66 Präzisionsthermometer

Das Thermometer, dessen Vorderseite in Abbildung 66 dargestellt ist, weist folgende Eigenschaften auf:

- vier Kanäle
- Temperaturbereich -50°C bis 100°C
- maximale Auflösung 1,2 mK, im gesamten Meßbereich besser 30 mK
- Datenrate besser 1/s
- USB-Schnittstelle
- LC-Display mit 4x20 Zeichen
- integrierte Echtzeituhr
- Ermittlung von minimaler und maximaler Temperatur
- Datenlogging auf MMC-Speicherkarte

Die Temperaturmessung erfolgt mit einer Spannungsteilerschaltung, wie sie in [41, Kapitel 9.6.1.1] beschrieben ist. Der Spannungsteiler wird aus einer Spannungsreferenz vom Typ ADR445B von Analog Devices gespeist. Diese Referenz mit einer Nennspannung von 5V zeichnet sich durch geringes Rauschen und ihren sehr kleinen Temperaturkoeffizienten von typisch 1 ppm/ $^{\circ}\text{C}$ und maximal 3 ppm/ $^{\circ}\text{C}$ aus [33]. Der Spannungsteiler besteht aus dem Thermistor und einem Präzisionswiderstand mit 100 k Ω gegen Masse. Der Spannungsabfall

über den Präzisionswiderstand wird nach einem RC-Tiefpass mit 1 Hz Grenzfrequenz von einem Impedanzwandler gepuffert. Dafür kommt der AD8572, ein Doppeloperationsverstärker von Analog Devices zum Einsatz. Seine ausgesprochen niedrige Eingangsoffsetspannung von nur 1 μV typisch mit einem Temperaturkoeffizienten von typisch 0,005 $\mu\text{V/K}$ liegt weit unter der Auflösung des verbauten A/D-Wandlers [42]. Dabei handelt es sich um den bereits im elektrochemischen Meßsystem verbauten AD974 von Analog Devices mit 16 Bit Auflösung.

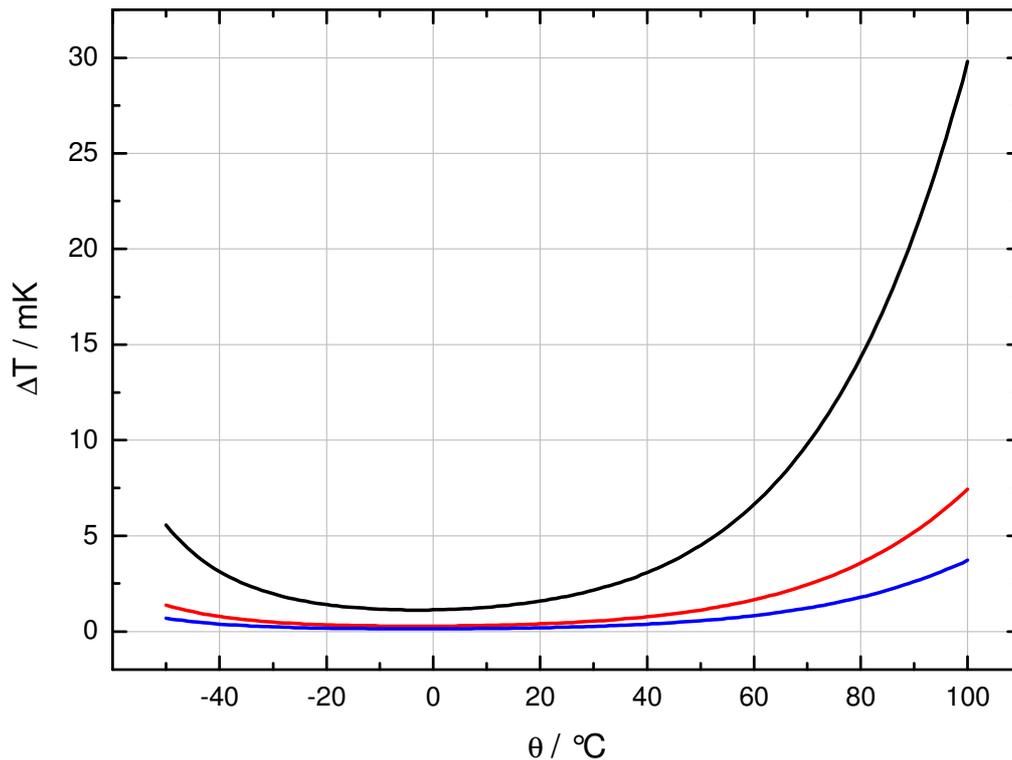


Abbildung 67 Auflösung des Thermometers mit 16 Bit (schwarz), 18 Bit (rot) und 19 Bit (blau) A/D-Wandler

Wie Abbildung 67 zu entnehmen ist, erreicht man mit dem AD974 zwischen - 48°C und 52°C eine Temperrauflösung besser 5 mK. Um 0°C liegt die maximale Auflösung bei rund 1,2 mK. A/D-Wandler mit höherer Auflösung, in Abbildung 67 sind beispielhaft 18 und 19 Bit eingezeichnet, könnten die Temperrauflösung noch weiter steigern. Dies war für den geplanten Einsatzbereich des Thermometers aber nicht notwendig, weshalb auf den bewährten AD974 zurückgegriffen wurde.

Das Herzstück des Thermometers ist ein ATMega32 von Atmel, dessen Programm mit WinAVR in C entwickelt wurde (siehe auch 3.3.2). Über 2100 Zeilen Quelltext ergeben eine Programmgröße von 18360 Bytes und einem SRAM-Bedarf von rund 1200 Bytes. Zur Datenausgabe ist das Thermometer mit einem LC-Display vom Typ DIP204B-4NLW von

Electronic Assembly ausgestattet, das über einen SPI-Bus⁶ an den Mikrocontroller angebunden ist. Das Thermometer kann die gemessenen Temperaturen auf handelsübliche Multi-Media-Cards (MMC) speichern, wie sie auch in Digitalkameras verwendet werden. Eine Echtzeituhr vom Typ DS1302 von Maxim sorgt dabei für Zeitstempel. Der DS1302 bezieht seinen Primärtakt aus einem Uhrenquarz mit 32,768 kHz und ist mit einer Lithiumbatterie gepuffert. Zum Betrieb der Uhr benötigt der DS1302 weniger als 1 μ A, was einen Stromverbrauch von 8,8 mAh pro Jahr ergibt [43]. Die Lithiumbatterie sorgt damit für eine Gangreserve von mehreren Jahren. Für die PC-Kopplung verfügt das Thermometer über eine USB-Schnittstelle, die von einem FT232BL von Future Technology Devices International (FTDI) bereitgestellt wird. Die Kommandos, die in Anhang 4: Befehlsübersicht Präzisionsthermometer zusammengefaßt sind, bieten umfassende Möglichkeiten zur Datenerfassung und Konfiguration des Thermometers vom PC aus. Für den Betrieb ohne PC sind zusätzlich alle notwendigen Einstellungen direkt am Thermometer möglich. Dazu würde ein Menü implementiert, das mit dem grünen Taster aktiviert wird. Es bietet folgende Möglichkeiten:

- Ein- und Ausschalten des Loggens auf MMC
- Einstellen des Loggingintervalls in Minuten und Sekunden
- Löschen der MMC
- Anzeige von Minimal- und Maximaltemperatur sowie weiterer Statusinformationen

Die einzelnen Menüpunkte werden mit den schwarzen Tastern \uparrow und \downarrow ausgewählt und mit dem grünen Eingabetaster aktiviert. Die Rückkehr zur Temperaturanzeige erfolgt mit dem roten Taster. Die Minimal- und Maximaltemperatur werden im SRAM des ATmega32 vorgehalten, damit steht die Extremwertanzeige auch ohne MMC zu Verfügung. Allerdings gehen die Werte beim Ausschalten des Thermometers verloren.

Das Präzisionsthermometer ist in die universelle Steuersoftware Mastercontrol integriert, die bereits in 3.3.4 vorgestellt wurde. Abbildung 68 zeigt den Karteireiter für das Thermometer mit dem Graphen, der den zeitlichen Verlauf der vier Temperaturen darstellt. Per Voreinstellung ist dieser Graph autoskalierend, bei Bedarf kann der Benutzer den angezeigten Bereich aber auch manuell bestimmen. Die aktuellen Meßwerte werden zusätzlich numerisch und als Balkenanzeige ausgegeben. Mit dem Schieberegler „Sample Interval Time“ läßt sich

⁶ SPI steht für Serial Peripheral Interface, einem von Motorola eingeführten und weit verbreiteten seriellen Bus mit vier Signalleitungen.

die Aktualisierungsrate zwischen ein und zehn Sekunden einstellen, bei Bedarf auch während einer laufenden Messung.

Ist beim Programmstart ein eingeschaltetes Thermometer mit dem PC verbunden, so wird die Echtzeituhr des Thermometers automatisch gestellt.

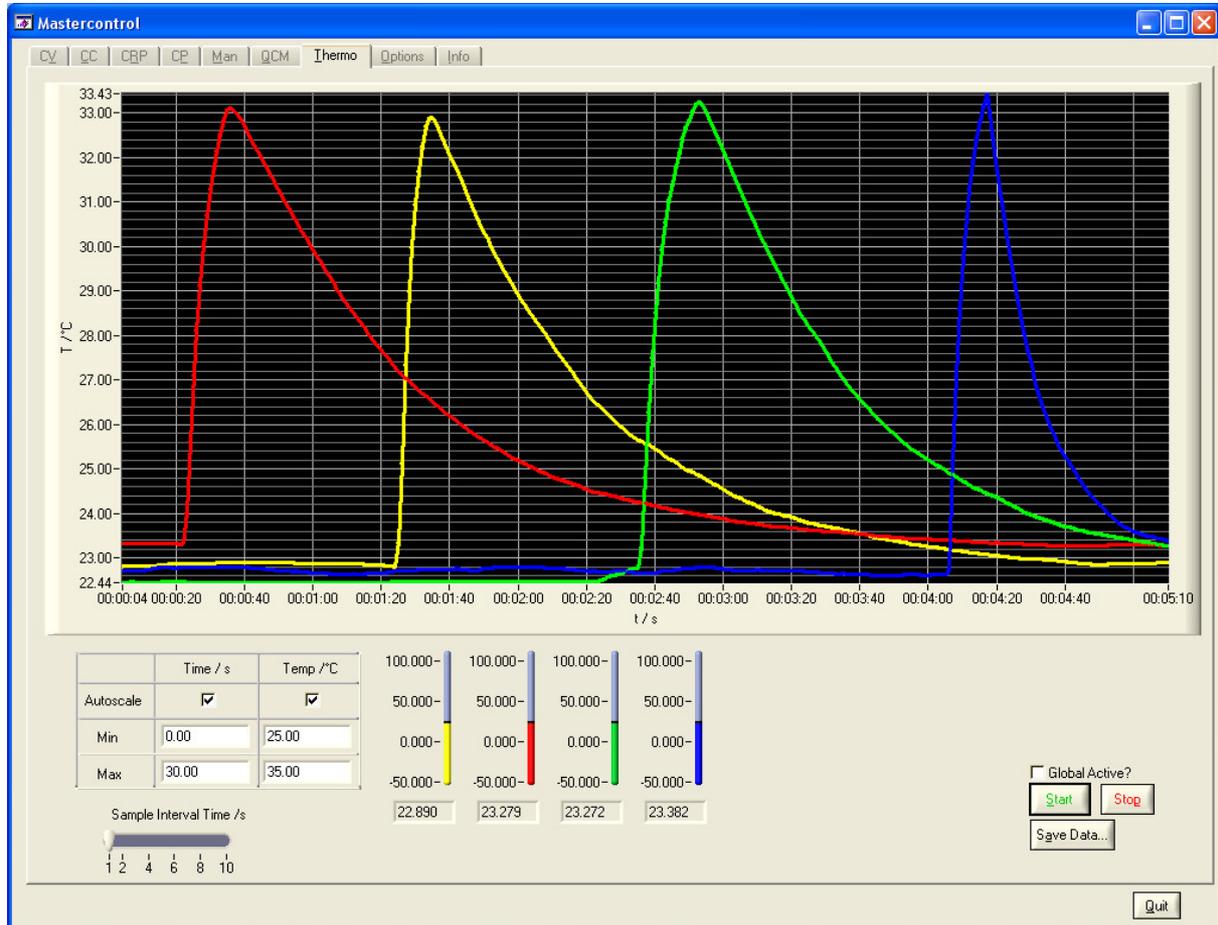


Abbildung 68 Steuersoftware Thermometer

Neben den temperaturabhängigen QCM-Messungen, die in Kapitel 4.1.1 vorgestellt werden, kann das Thermometer auch alleine eingesetzt werden. So werden derzeit vier Geräte am Lehrstuhl für Studentenpraktika eingesetzt. Zwei davon dienen der Aufnahme des Phasendiagramms des binären, eutektischen Systems Naphthalin Biphenyl. Dazu werden Proben mit verschiedenen Zusammensetzungen eingewogen und in den Meßzellen aufgeheizt. Sobald die Proben vollständig geschmolzen sind, werden die Abkühlungskurven mit den Thermistoren in den Meßzellen aufgenommen. Beim Erreichen der Liquiduslinie tritt ein Knick auf, der durch das beginnende Auskristallisieren einer Komponente verursacht wird. Dadurch verändert sich die Zusammensetzung der flüssigen Phase, bis die Zusammensetzung des Eutektikums erreicht wird. Hier erstarrt die gesamte Schmelze, was in einem Haltepunkt der $T(t)$ -Kurve resultiert. Aus den Knick- und Haltepunkten der einzelnen Zusammen-

setzungen wird dann das Phasendiagramm konstruiert, das in Abbildung 69 wiedergegeben ist.

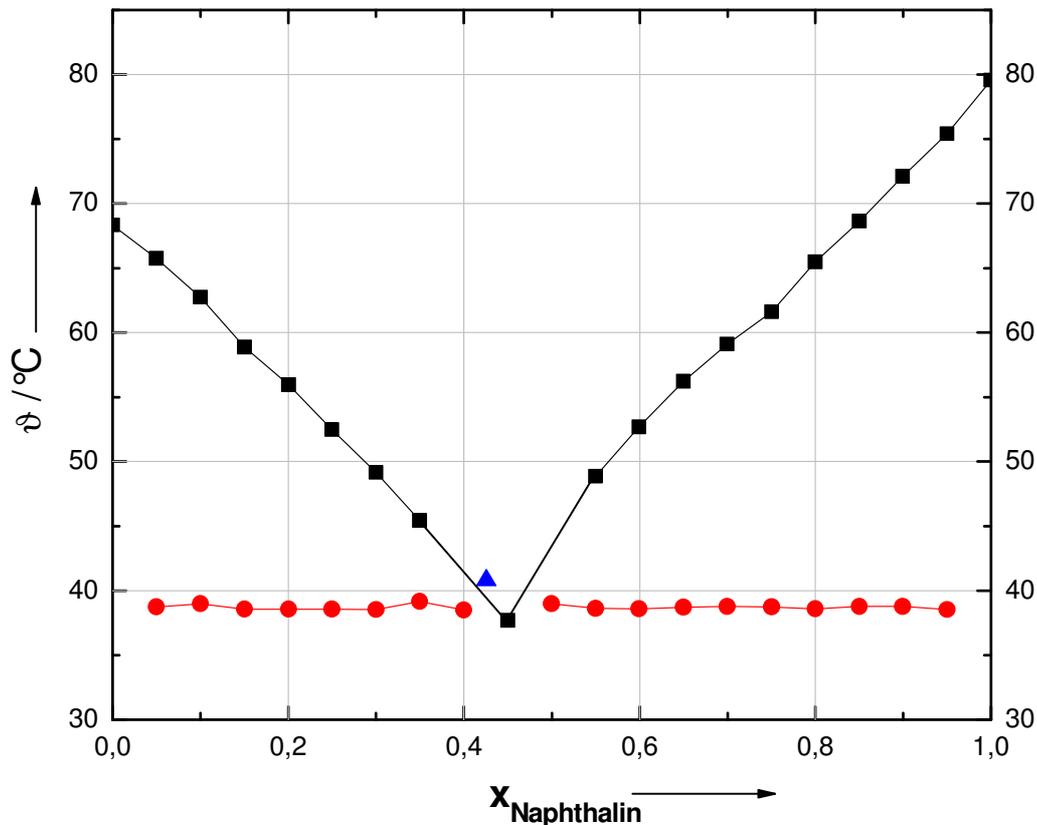


Abbildung 69 Phasendiagramm Naphthalin Biphenyl⁷

Gut erkennbar sind die beiden Äste der Liquiduslinie (schwarz) und die Soliduslinie (rot). Im Bereich des Eutektikums sind die Knickpunkte schlecht erkennbar, lediglich der Haltepunkt bei $x(\text{Naphthalin}) = 0,45$, $\theta = 37,7^\circ\text{C}$ ist zu erkennen. Legt man Ausgleichsgeraden durch die beiden Äste der Liquiduslinie erhält man den durch ein blaues Dreieck gekennzeichneten Schnittpunkt bei $x(\text{Naphthalin}) = 0,425$, $\theta = 40,8^\circ\text{C}$. Dies stimmt mit dem Literaturwert von $x(\text{Naphthalin}) = 0,44$, $\theta = 40,8^\circ\text{C}$ für das Eutektikum gut überein [44].

3.5 Die elektrochemische Quarzmikrowaage (EQCM)

3.5.1 Einführung und Funktionsprinzip

Wie es der Name bereits erkennen lässt, dienen bei der Quarzmikrowaage dünne Quarzscheibchen als Sensor. Diese werden aus großen Einkristallen von α -Quarz mit definierter Orientierung in Bezug auf die kristallographischen Achsen herausgeschnitten [45, S. 4]. Da die einkristalline Form von Quarz in der Natur nur selten vorkommt, werden für die

⁷ Christoph Stock sei für die Aufnahme des Phasendiagramms gedankt.

Produktion von Schwingquarzen synthetische Einkristalle verwendet. Die Hydrothermal-synthese der Einkristalle erfolgt in Autoklaven in Natriumhydroxidlösung bei Drücken von rund 100 – 180 MPa. Bei ca. 390°C geht Quarzbruch im unteren Bereich des Autoklaven in Lösung und kristallisiert bei ca. 350°C an Keimplatten im oberen Bereich wieder aus, so daß der Einkristall in der z-Achse wächst [46, Kapitel 2.3].

Quarz weist den piezoelektrischen Effekt auf, ein mechanischer Druck auf den Kristall führt zu einer elektrischen Spannung auf der Oberfläche. Grund dafür ist die Verschiebung der Ladungsschwerpunkte innerhalb der Elementarzelle. Diese Eigenschaft wird genauer als direkter piezoelektrischer Effekt bezeichnet, der umgekehrte Vorgang, die mechanische Verformung des Kristalls durch Anlegen einer Spannung als inverser oder indirekter piezoelektrischer Effekt. Diese Umkehrbarkeit macht den Einsatz als elektrisch angeregten, mechanischen Oszillator möglich. Selbstverständlich ist dieser Effekt abhängig von der Orientierung der Kraft und der elektrischen Spannung zu den Kristallachsen. Deshalb müssen Schwingquarze in einer definierten Orientierung geschnitten werden.

Diese Orientierung bestimmt auch die Schwingungseigenschaften, wie Schwingungsform und Temperaturkoeffizient der Resonanzfrequenz. Die in dieser Arbeit verwendeten Quarze sind ausschließlich im AT-Schnitt gefertigt und weisen eine Dickenscherschwingung auf, die in Abbildung 70 dargestellt ist.

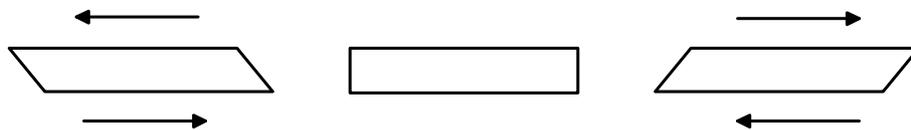


Abbildung 70 Dickenscherschwingung eines Quarzscheibchens

Diese zeichnet sich durch ihre Unempfindlichkeit gegenüber äußeren Einflüssen aus [46, Kapitel 2.12], insbesondere durch einen geringen Temperaturkoeffizienten [45]. Die beiden Oberflächen des Quarzscheibchens erfahren die größte Auslenkung, während sich bei der Grundschwingung in der Mitte ein Knoten ausbildet. Dies kann als Transversalwelle aufgefaßt werden, die sich durch die Dicke des Quarzes ausbreitet. An den Quarzoberflächen wird die Welle reflektiert, wobei sich hin- und rücklaufende Welle überlagern. Bilden sich dabei stehende Wellen aus, befindet sich der Quarz in Resonanz. Die Resonanzfrequenz ergibt sich also aus der Dicke des verwendeten Quarzscheibchens. Die Laufzeit der Welle durch den Quarz (hin und zurück) muß einem Vielfachen der Periodendauer T der Schwingung entsprechen. Drückt man die Laufzeit durch die Dicke des Quarzes d und die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Welle v aus, so erhält man

$$\frac{2d}{v} = n \cdot T. \quad (17)$$

Betrachtet man die Grundschiwingung, so ist $n = 1$. Damit ergibt sich für die Resonanzfrequenz f_0 mit $f = 1 / T$ unmittelbar

$$f_0 = \frac{v}{2d} \quad (18) \quad [47].$$

Die Ausbreitungsgeschwindigkeit v der Welle läßt sich mit dem Schermodul $\mu_Q = 2,947 \cdot 10^{10} \text{ N m}^{-2}$ und der Dichte $\rho_Q = 2651 \text{ kg m}^{-3}$ von Quarz ausdrücken [48]:

$$v = \sqrt{\frac{\mu_q}{\rho_q}} \quad (19)$$

Damit erhält man wie auch in [48] und [49]

$$f_0 = \frac{v}{2d} = \frac{1}{2d} \sqrt{\frac{\mu_Q}{\rho_Q}} \quad (20).$$

Eine Vergrößerung der Dicke d des Quarzes, beispielsweise durch Abscheidung von Fremdmaterial, führt also zu einer Erniedrigung Δf der Resonanzfrequenz. Die Frequenzänderung durch eine Dickenänderung erhält man aus der ersten Ableitung der Frequenz nach der Dicke, also

$$\frac{\Delta f}{f_0} = -\frac{v}{2} \cdot \frac{1}{d^2} \quad (21) \quad \text{oder} \quad \Delta f = -\frac{v}{2} \cdot \frac{1}{d^2} \cdot \Delta d \quad (22).$$

Teilt man nun die Frequenzänderung durch die Frequenz und setzt Formel (18) nach f aufgelöst ein, so ergibt sich

$$\frac{\Delta f}{f_0} = \frac{-\frac{v}{2d^2} \Delta d}{\frac{v}{2d}} = -\frac{\Delta d}{d} = -\Delta d \frac{2f_0}{v} \quad (23) \quad [47],[49].$$

Die Dickenänderung läßt sich über das Volumen und die Dichte auch als Massenänderung Δm ausdrücken. Dabei nähert man die Dichte der Schicht auf dem Quarz mit der Dichte von Quarz selbst. Durch Einsetzen von Formel (19) gelangt man zu

$$\Delta f = \frac{-2f_0^2}{\sqrt{\mu_q \rho_q}} \cdot \frac{\Delta m}{A} = -C_f \cdot \frac{\Delta m}{A} \quad (24) \quad [47], [48], [49].$$

Formel (24) ist die bekannte Sauerbrey-Gleichung, die den Zusammenhang zwischen Resonanzfrequenz und Massenänderung beschreibt. In dieser Form ist sie nur von Materialkonstanten abhängig und erfordert keinerlei Kalibrierung. Man erkennt, daß die Empfindlichkeit mit dem Quadrat der Resonanzfrequenz steigt. Große Resonanzfrequenzen sind also für

die Messungen vorteilhaft ist. Wie Formel (18) zeigt, bedingen große Resonanzfrequenzen aber dünne Quarzscheibchen, die stärker bruchgefährdet sind. Hier ist also ein Kompromiß zwischen hoher Auflösung und mechanischer Stabilität einzugehen. In dieser Arbeit werden Quarze mit 5 MHz und 6 MHz Resonanzfrequenz verwendet, was Dicken von 333 μm und 278 μm entspricht.

Die Herleitung der Sauerbrey-Gleichung (24) enthält mehrere Annahmen, die unter realen Versuchsbedingungen nicht einzuhalten sind. So basiert sie auf einer unendlich ausgedehnten Quarzplatte, bei der keine Randeffekte auftreten. Bereits Sauerbrey selbst stellte fest, daß die Schwingungsamplitude nicht über die ganze Quarzoberfläche konstant ist. Bei den üblicherweise verwendeten kreisförmigen Quarzen mit kreisförmigen Elektroden ist die Amplitude im Zentrum am größten und fällt etwa in Form einer Gaußkurve zum Rand hin ab [45], [47]. Der Empfindlichkeitsfaktor C_f zeigt ein analoges Verhalten, was bereits Sauerbrey nachweisen konnte [47]. Während bei geringer Beladung durchaus Änderungen der radialen Empfindlichkeitsverteilung festgestellt wurden, wirkt sich dieser Einfluß beim Einsatz im Flüssigkeiten durch die höhere Beladung nicht störend aus [45].

Weiterhin geht die Herleitung der Sauerbrey-Gleichung davon aus, daß die Dichte und das Schermodul der abgeschiedenen Schicht mit denen von Quarz übereinstimmen. Bei geringen Schichtdicken ist diese Näherung unproblematisch, bei größeren aber nicht mehr zutreffend. Der Einfluß einer Flüssigkeit in Kontakt mit dem Quarz bleibt bei der Sauerbrey-Gleichung ebenfalls unberücksichtigt. Kanazawa und Gordon fanden eine Abhängigkeit der Resonanzfrequenz von der Dichte und Viskosität einer newtonschen Flüssigkeit, die sie mit Formel (25) beschreiben [50], [51].

$$\Delta f = f_0^2 \sqrt[3]{\frac{\eta_L \cdot \rho_L}{\pi \cdot \mu_Q \cdot \rho_Q}} \quad (25)$$

Die Frequenzänderung Δf ergibt sich dabei aus der Resonanzfrequenz f_0 des Quarzes an Luft, der Viskosität η_L und der Dichte ρ_L der Flüssigkeit sowie dem Schermodul $\mu_Q = 2,947 \cdot 10^{10} \text{ N m}^{-2}$ und der Dichte $\rho_Q = 2651 \text{ kg m}^{-3}$ von Quarz.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Sauerbrey-Gleichung viele Anwendungsbereiche aufgrund der gemachten Annahmen bei der Herleitung nicht ausreichend beschreibt. Der Empfindlichkeitsfaktor C_f in Formel (24), der sich nur aus Stoffkonstanten von Quarz berechnet, stimmt deshalb häufig nicht mit dem Experiment überein. Trotzdem ist die Sauerbrey-Gleichung ein wertvolles Hilfsmittel, wenn man C_f als zu bestimmenden Kalibrierparameter betrachtet. Bleiben die Eigenschaften einer Flüssigkeit während der

Messung konstant, können mit diesem einfachen Zusammenhang erfolgreich Relativmessungen durchgeführt werden.

3.5.2 Elektrische Eigenschaften von Quarzen und Meßmethoden

Nahe seiner Resonanzfrequenz läßt sich ein Quarz mit dem Ersatzschaltbild in Abbildung 71 beschreiben [46 Kapitel 2.13], [49].

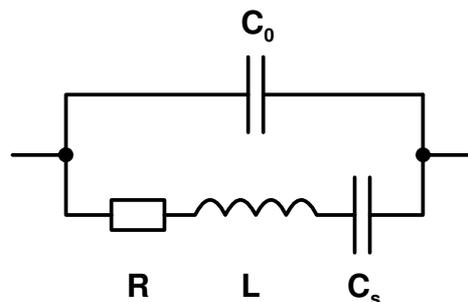


Abbildung 71 Butterworth - Van Dyke Ersatzschaltbild eines Quarzes

Der Butterworth – Van Dyke Ersatzschaltkreis besteht aus einem RLC-Serienschwingkreis und parallel dazu einer Kapazität C_0 . Der Widerstand R repräsentiert den Energieverlust bedingt durch mechanische Verluste im Quarz, im Quarzhalter und an das Medium in Kontakt mit dem Quarz. Wie später gezeigt wird, können diese Verluste bei Flüssigkeiten ein erhebliches Ausmaß annehmen. Die Induktivität L steht für das Trägheitsmoment der bei der Schwingung bewegten Masse. Die Kapazität C_s gibt die gespeicherte Schwingungsenergie an, welche sich aus der Elastizität des Quarzes ergibt.

Während sich die Elemente des Serienschwingkreises aus der Schwingung des Quarzes ergeben, ist die statische Kapazität C_0 parasitär. Sie ergibt sich aus der Kapazität des Plattenkondensators, den die Elektroden bilden zu

$$C_0 = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{A}{d}, \quad (26)$$

wobei die relative Dielektrizitätszahl ϵ_r von Quarz 4,60 und die Dielektrizitätszahl des Vakuums $8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$ beträgt. Mit einer Elektrodenfläche von $20,4 \text{ mm}^2$ wie bei einem Maxtek 1“-Quarz und einer Dicke von $300 \mu\text{m}$ erhält man für C_0 einen Wert von 18 pF. Weiterhin gehen die Kapazität der Zuleitung sowie Streukapazitäten in C_0 ein.

Die Impedanz eines Sensorquarzes an Luft sowie in Wasser eingetaucht ist im Bode-Diagramm in Abbildung 72 dargestellt. Die Messung erfolgte an einem Maxtek 1“-Sensorquarz mit einem Solartron 1260 Gain Phase Analyzer bei einer Schrittweite von 15 Hz und einer Anregungsamplitude von 50 mV.

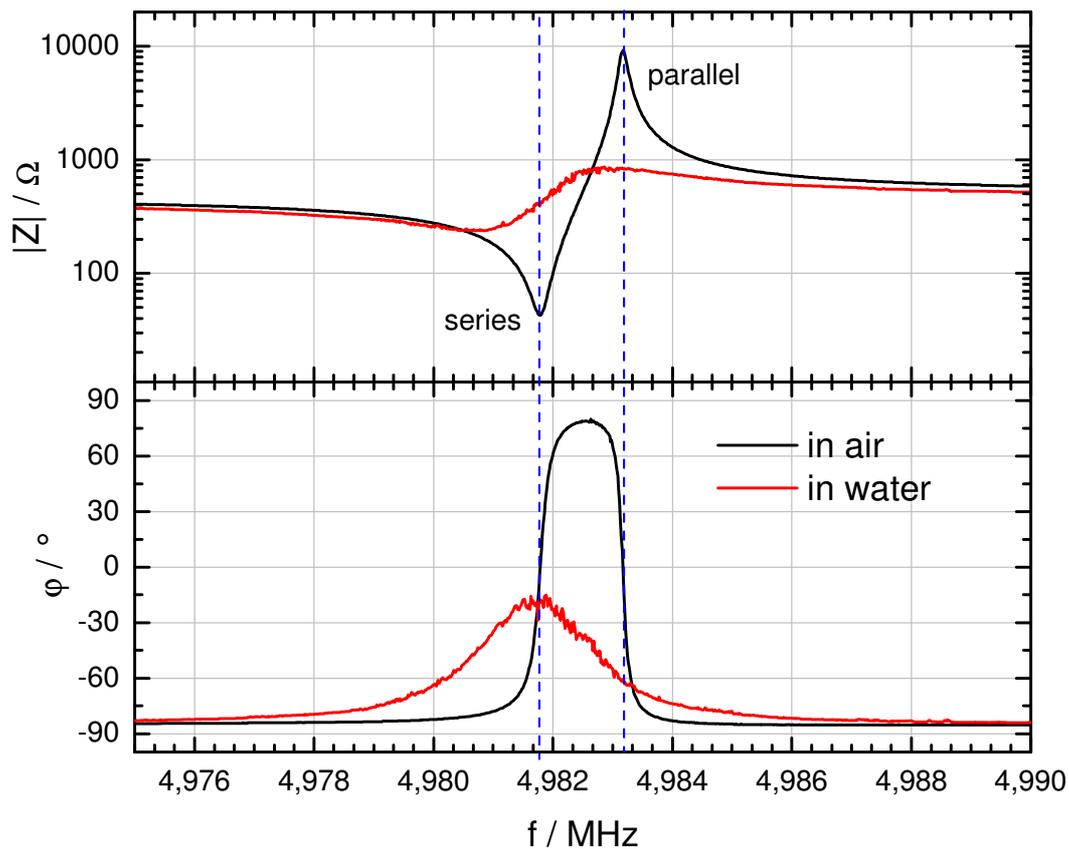


Abbildung 72 Impedanz eines 1''-Quarzes von Maxtek (Bode-Diagramm)

Entfernt von der Resonanzfrequenz ist der Phasenwinkel φ annähernd -90° , was einem kapazitiven Verhalten entspricht. Dieses ergibt sich aus der Kapazität C_0 der Elektroden. Im Bereich der Resonanzfrequenz nähert sich der Phasenwinkel $+90^\circ$, hier tritt induktives Verhalten auf. Bei zwei Frequenzen ist die Impedanz des Quarzes reell, d.h. der Phasenwinkel beträgt 0° . An diesen Stellen liegen die Serienresonanzfrequenz und die Parallelresonanzfrequenz. Bei der Serienresonanzfrequenz ist die Impedanz des Quarzes minimal, was mit dem erwarteten Verhalten des Serienschwingkreises RLC_s übereinstimmt. Die Parallelresonanz ergibt sich aus der Parallelschaltung des Serienschwingkreises RLC_s mit der statischen Kapazität C_0 . Hier erreicht der Quarz seine größte Impedanz.

Die Resonanzfrequenz ergibt sich für beide Fälle aus der Thomson'schen Schwingungsformel

$$f = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}} \quad (27)$$

Im Fall der Parallelresonanz ist hierbei die Summe der beiden in Serie geschalteten Kapazitäten C_s und C_0 entsprechend

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_s} + \frac{1}{C_p} = \frac{C_p + C_0}{C_s C_p} \quad (28)$$

zu bilden [52].

Damit ergeben sich entsprechend [47] und [52] für die Serienresonanzfrequenz

$$f_s = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC_s}} \quad (29)$$

und für die Parallelresonanz

$$f_p = \frac{1}{2\pi\sqrt{L\frac{C_s C_p}{C_s + C_p}}} \quad (30)$$

Die Parallelresonanzfrequenz ist, wie auch in Abbildung 72 zu erkennen ist, etwas größer als die Serienresonanzfrequenz. Während die Serienresonanz nur von den Schwingungsgrößen des Quarzes abhängig ist, geht in die Parallelresonanz die statische Kapazität C_0 ein. Hier besteht also die Gefahr, daß Änderungen von C_0 die Messung verfälschen. Einzig die Serienresonanzfrequenz ist unabhängig von C_0 und deshalb die Meßgröße der Wahl [53].

Während beim vermessenen Maxtek-Quarz in Luft die Serien- und Parallelresonanz gut erkennbar sind, ändert sich das Verhalten in Wasser erheblich (siehe Abbildung 72). Die Extrema von $|Z|$ sind deutlich schwächer ausgeprägt. Der Phasenwinkel bleibt immer im kapazitiven Bereich kleiner 0° . Damit schwingen Oszillatorschaltungen, die auf eine reelle Quarzimpedanz, also $\varphi = 0^\circ$ ausgelegt sind, nicht mehr. Auch die Steilheit der Phasenverläufe hat deutlich abgenommen. Dies führt bei Oszillatorschaltungen zu einem erhöhten Frequenzfehler.

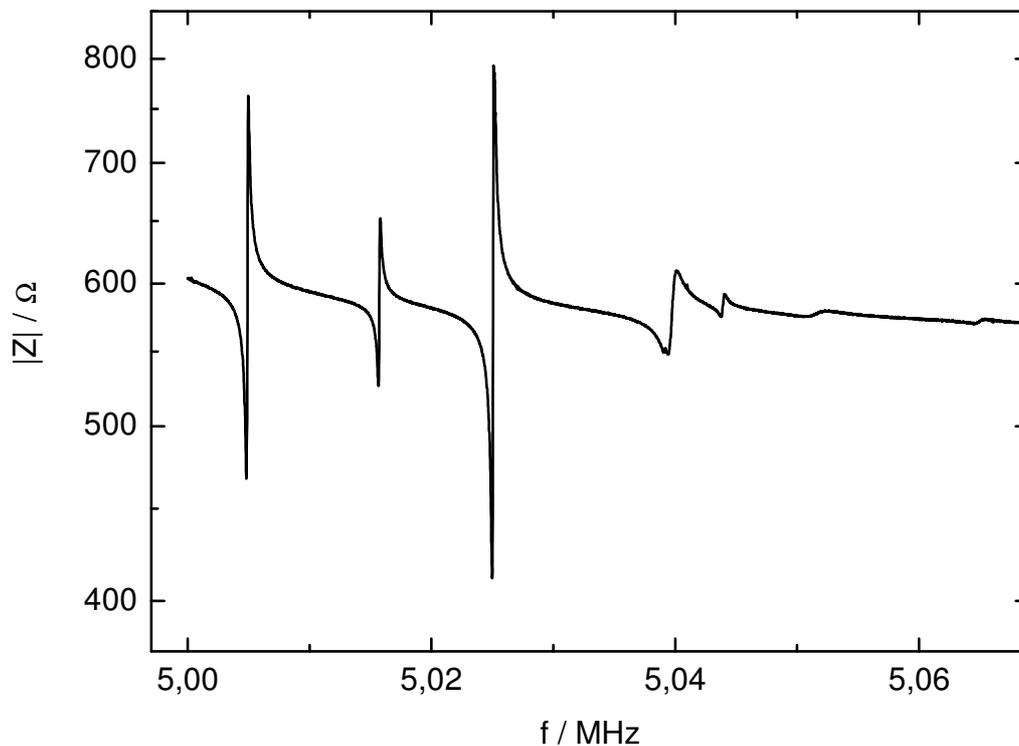


Abbildung 73 Nebenresonanzen eines 1''-Quarzes an Luft

Neben der Grundschiwingung treten bei etwas höherer Frequenz Nebenresonanzen auf. Abbildung 73 zeigt die Nebenresonanzen eines 1⁴-Quarzes von Maxtek an Luft. Die Messung wurde mit dem Solartron 1260 mit einer Anregungsamplitude von 50 mV in Schritten von 12,5 Hz durchgeführt. Bei den Nebenresonanzen handelt es sich um die antisymmetrische Scherschwiwingung und die Twistschiwingung [46, Kapitel 2.12.10]. Sie dürfen nicht mit Obertonschiwingungen verwechselt werden, die bei ungeradzahlihen Vielfachen der Grundschiwingung auftreten, also bei der dreifachen, fünffachen, ... Frequenz [46, Kapitel 2.12], [54].

Das Signal eines Sensorquarzes ist mit mehreren Meßmethoden zugänglich, der Pulsanregung, der Impedanz- oder Netzwerkanalyse sowie über die Schwiwingungsfrequenz eines Oszillators. Die Pulsanregung ist ein vielversprechender Ansatz, da die Schwiwingung des Quarzes selbst ohne störende Beeinflussung betrachtet wird. Leider sind die erforderlichen idealen Pulse experimentell nicht realisierbar. Weiterhin klingt die Schwiwingung durch die starke Dämpfung in Flüssigkeiten schnell ab, was die meßtechnische Erfassung kompliziert und diese Methode schwer realisierbar macht [52].

Die am weitesten verbreitete Meßmethode basiert auf einer Oszillatorschaltung mit dem Quarz als frequenzbestimmendes Bauteil. Bereits Sauerbrey schlägt 1959 einen Pierce-Colpitts-Oszillator in Röhrentechnik mit einer EF80⁸ vor [47]. Eine Abhandlung der einzelnen Schaltungsvarianten von Oszillatorschaltungen ist [52] und [55] zu entnehmen. Wegen des allgegenwärtigen Einsatzes in der Elektronik sind Quarzoszillatoren ein intensiv bearbeitetes Gebiet mit entsprechend hohem Kenntnisstand. Quarzoszillatoren zeichnen sich auf den ersten Blick durch ihre Einfachheit aus, die hohe (Phasen-) Stabilität speziell für Messungen in Flüssigkeiten zu erreichen, ist jedoch nicht trivial. Ein entscheidender Nachteil der Oszillatorschaltungen ist, daß die Oszillatorfrequenz nicht bei der Serienresonanzfrequenz des Quarzes liegt, sondern durch unvermeidbare Phasendrehungen der rückgekoppelten Verstärker um einen schwer bestimmbareren Betrag davon abweicht [54], [56]. Dies ist beim Einsatz im Vakuum oder in Gasen absolut unproblematisch, in Flüssigkeiten aber eine erhebliche Fehlerquelle. Denn minimale Fehler im Phasenwinkel führen bei der geringen Steigung der Phasenkurve (vgl. Abbildung 72) zu deutlichen Frequenzfehlern. Weiterhin ändert sich Güte des Quarzes mit der Dämpfung, was zu einer ungewollten Änderung der Resonanzfrequenz eines Oszillators führt [52], [54].

⁸ Die EF80 ist eine ab etwa 1950 produzierte Elektronenröhre, die häufig im Hochfrequenz- und Zwischenfrequenzteil von Rundfunk- und Fernsehgeräten eingesetzt wurde.

So weit die Oszillortechnik verbreitet ist, so problematisch ist also ihr Einsatz bei Messungen in Flüssigkeiten. Arnau et al. stellen eine Lösung vor, die durch Kalibrierung und sorgfältige Kompensation der statischen Kapazität bei der Serienresonanzfrequenz des Quarzes arbeiten kann [56]. Dazu nutzen sie einen digitalen Frequenzsynthesizer (DDS, direct digital synthesis) vom Typ AD9852 von Analog Devices, der von einem programmierbaren Logikbaustein (FPGA, field programmable gate array) gesteuert wird. Amplitude und Phasenunterschied werden nach Umwandlung in Gleichspannungssignale mittels Analog/Digital-Wandlern ebenfalls vom FPGA eingelesen. Wie später in dieser Arbeit gezeigt wird, reichen diese Komponenten aus, einen einfachen Impedanzanalysator aufzubauen. Trotzdem ist der Ansatz von Arnau et al. interessant, da er das prinzipielle Problem der Oszillatorschaltungen vermeidet.

Bruschi et al. gehen einen ähnlichen Weg, arbeiten aber mit einem analogen, spannungsgesteuertem Oszillator (VCO, voltage controlled oscillator), den sie durch einen zweiten Oszillator mit niedriger Frequenz (ca. 10 Hz) frequenzmodulieren⁹ [54]. Dabei muß die aufmodulierte Frequenz kleiner als die inverse Abfallzeit der Quarzschwingung sein [54]. Durch seine frequenzabhängige Impedanz erzeugt der Quarz praktisch ein amplitudenmoduliertes¹⁰ Signal. Dieses Signal wird gleichgerichtet und mit einem Phasendetektor die Serienresonanzfrequenz festgestellt. Diese Information dient einem PID-Regler zur Nachführung der Quarzfrequenz.

Arnau et al. sowie Bruschi et al. zeigen klar auf, daß sich Meßverfahren, die auf der frequenz aufgelösten Impedanz des Quarzes beruhen, erfolgreich in einer Quarzmikrowaage einsetzen lassen und den althergebrachten Oszillatorschaltungen überlegen sind. Diese Verfahren werden als Impedanz- oder Netzwerkanalyse bezeichnet, wobei die Begriffe hier gleichbedeutend verwendet werden. Die Impedanzanalyse liefert sehr umfassende Informationen und zeichnet sich durch eine geringe Anfälligkeit gegenüber parasitärer Effekte aus [52], [55]. Häufig wird die Impedanzanalyse als apparativ aufwendig und kostspielig angesehen, was beim Einsatz kommerzieller Impedanz- oder Netzwerkanalysatoren auch zutrifft. Wie aber später in dieser Arbeit demonstriert wird, ist die Impedanzanalyse mit speziell an die Quarzmikrowaage angepaßter Meßtechnik weder aufwendig noch kostenintensiv.

⁹ Als Frequenzmodulation bezeichnet man die Variation der Trägerfrequenz, hier der Quarzfrequenz, um die Frequenz des Informationssignals.

¹⁰ Bei der Amplitudenmodulation bestimmt das Informationssignal die Amplitude der Trägerfrequenz.

3.5.3 Quarze und Meßzelle

Erste Vorversuche wurden mit polierten 1“-Quarzen von Maxtek im AT-Schnitt mit 5 MHz Resonanzfrequenz durchgeführt. Die Quarze sind beim deutschen Distributor Lune GmbH je nach Elektrodenmaterial für 49 bis 64 € pro Stück erhältlich. Die Scientific Instruments GmbH bietet 10 Ersatzquarze für die QCM 100 von SRS für 487 € an, was dem Preis der Maxtek-Kristalle entspricht.

Der dafür eingesetzte Quarzhalter vom Typ CHK-100 stammt ebenfalls von Maxtek und ist als Eintauchlösung konzipiert. Bereits nach den ersten Vorversuchen war klar, daß die Wahl geeigneter Quarze und die Konstruktion einer Zelle für elektrochemische Messungen einige Vorüberlegungen erfordern, die im folgenden ausgeführt sind.

Reproduzierbare Ergebnisse bei elektrochemischen Messungen erfordern, daß die Oberfläche der Arbeitselektrode frei von Verunreinigungen und bei allen Messungen möglichst gleich ist. Das übliche Verfahren dafür ist das Polieren mit Schleifmittel einer definierten Korngröße. Bei den Quarzelektroden ist das wegen der geringen Schichtdicke des aufgedampften bzw. aufgesputterten Metalls nicht möglich. Hier würde entweder die Metallschicht komplett abgetragen oder aufgrund der geringen Schichtdicke zu wenig, um eine neue Oberfläche zu erhalten. Ein Ansatz ist es, die Elektroden komplett zu entfernen und neu aufzubringen. Dies erfordert aber eine entsprechende Infrastruktur, deren Anschaffung und Unterhalt im Rahmen dieser Arbeit nicht sinnvoll erscheint. Weiterhin ist die geringe mechanische Belastbarkeit der ca. 300 µm dicken Quarzplättchen zu beachten. Es ist damit zu rechnen, daß beim Ein- und Ausbau in den Halter immer wieder Quarze brechen. Deshalb muß davon ausgegangen werden, daß die Quarze im ungünstigsten Fall nur einmal verwendet werden können. Bei den Experimenten für diese Arbeit war es aber oft möglich, die Metallelektroden der Quarze chemisch ausreichend zu reinigen, um sie für mehrere Messungen einzusetzen.

Dennoch sind die Quarze als Verbrauchsmaterial anzusehen, was aber bei den genannten Preisen für die polierten 1“-Quarze sehr kostspielig ist. Eine Möglichkeit, sowohl die mechanische Stabilität zu erhöhen als auch den Preis zu senken ist die Verwendung von Quarzen kleineren Durchmessers. So sind im Vakuumbereich, in dem die QCM zur Dickenmessung etabliert ist, Quarze mit 0,49 – 0,55“ (1,24 – 1,40 cm) Durchmesser üblich. Die weiteste Verbreitung haben hier Quarze mit 0,55“ Durchmesser, die beispielsweise bei Hositrad Deutschland, Regensburg bereits ab 9 € erhältlich sind. Auch das Institut für Physikalische Chemie der Polish Academy of Sciences in Warschau verwendet in ihrer EQCM 5510 Quarze mit 0,55“. Diese sind mit 10 € für Goldelektroden und 25 € für Platinelektroden ebenfalls deutlich günstiger als 1“-Quarze.

Letztlich fiel die Wahl für die eigenen Experimente auf 0,55“-Quarze von Maxtek, da sie kostengünstig und leicht zu beschaffen sind. Die benutzten Quarze vom Typ SC-101 haben eine Resonanzfrequenz von 6 MHz, die vom Typ SC-150 5 MHz. Ansonsten sind sie in den Eigenschaften identisch. Auf die geätzte Oberfläche sind Elektroden aus Gold aufgebracht, deren Haftung durch eine dünne Chromschicht verbessert wird. Die Quarze sind plan-konvex, wodurch sich die Schwingung und Massenempfindlichkeit auf die Fläche der kleineren Elektrode beschränkt [45]. Abbildung 74 zeigt die 0,55“-Quarze von beiden Seiten sowie zum Vergleich einen polierten 1“-Quarz.



Abbildung 74 Maxtek Quarze mit 0,55" und 1" Durchmesser

Ein weiterer Vorteil der 0,55“-Quarze ist die Möglichkeit, kleinere Meßzellen zu bauen, wodurch man mit geringeren Probenvolumina auskommt. Der Maxtek-Quarzhalter für die 1“-Quarze hat einen Durchmesser von 3,9 cm. Eine rechteckige Meßzelle mit einer Breite von 4 cm und einer freien Tiefe von 2 cm für Referenz- und Gegenelektrode muß mit mindestens 30 ml Lösung gefüllt werden. Ansonsten wird nicht der gesamte Quarz von der Flüssigkeit bedeckt. Mit einem 0,55“-Quarz ließe sich das Probenvolumen bei gleichem Aufbau bereits auf rund 23 ml senken. Noch vorteilhafter ist es, den Quarz im Boden der Meßzelle zu integrieren was nochmals ein deutlich kleineres Volumen möglich macht.

Jerkiewicz et al. untersuchten den Einfluß einer vertikalen und horizontalen Anordnung des Quarzes in der Meßzelle und konnten keinen Einfluß auf die Meßergebnisse feststellen [57]. Bei sehr rauhen Oberflächen und dicken Polymerschichten vermuten sie einen Einfluß, den sie jedoch nicht experimentell nachweisen. Für dünne und steife Schichten sehen sie keinen störenden Einfluß der Ausrichtung.

Einen deutlichen Einfluß auf die Resonanzfrequenz können jedoch Interferenzerscheinungen von Longitudinalwellen haben. Longitudinalwellen entstehen durch das radiale Geschwindigkeitsprofil des Quarzes senkrecht zur Quarzfläche. Sie können sich über weite Strecken

ausbreiten und an der nächsten Phasengrenze reflektieren [58]. Dies kann sowohl die Flüssigkeitsoberfläche als auch die Zellwand sein. Dann bilden sich stehende Wellen aus der hinlaufenden und reflektierten Welle aus, die erheblichen Einfluß auf die Resonanzfrequenz haben [58], [59]. Bei Meßzellen mit dem Quarz im Boden spielt das Abdampfen der Flüssigkeit eine entscheidende Rolle, da sich damit die Wegstrecke der Longitudinalwellen ändert. Doch auch bei Zellen mit einem Reflektor parallel zum Quarz können stehende Wellen bei Dichteänderungen einen Einfluß haben, der nicht durch Formel (25) beschrieben ist. Wie Experimente verschiedener Forschergruppen mit Reflektoren aus Aluminium, Silizium und Borsilikatglas zeigen, ist das Material des Reflektors ohne Bedeutung [58], [60], [61].

Für die Abdichtung des Quarzes gegen die Meßzelle finden sich in der Literatur zwei Methoden, das Verkleben des Quarzes mit der Meßzelle oder die Verwendung von O-Ringen [45], [57], [62], [63], [64]. Da das Verkleben des Quarzes einen einfachen Wechsel des Quarzes unmöglich macht, ist der Einsatz von O-Ringen die Methode der Wahl.

Für den universellen Einsatz in der Arbeitsgruppe wurden folgende Anforderungen an die Meßzelle gestellt:

- Einsatz von kostengünstigen 0,55“-Quarzen
- Minimierung des Flüssigkeitsvolumens für Messungen
- Messungen unter Luftausschluß
- Beständigkeit gegenüber organischen Elektrolyten
- Verwendung der an der Arbeitsgruppe vorhandenen Elektrodenhalter
- Einblick in die Zelle während der Messung

Aus diesen Anforderungen ergab sich eine Konstruktion, die in Abbildung 75 dargestellt ist.

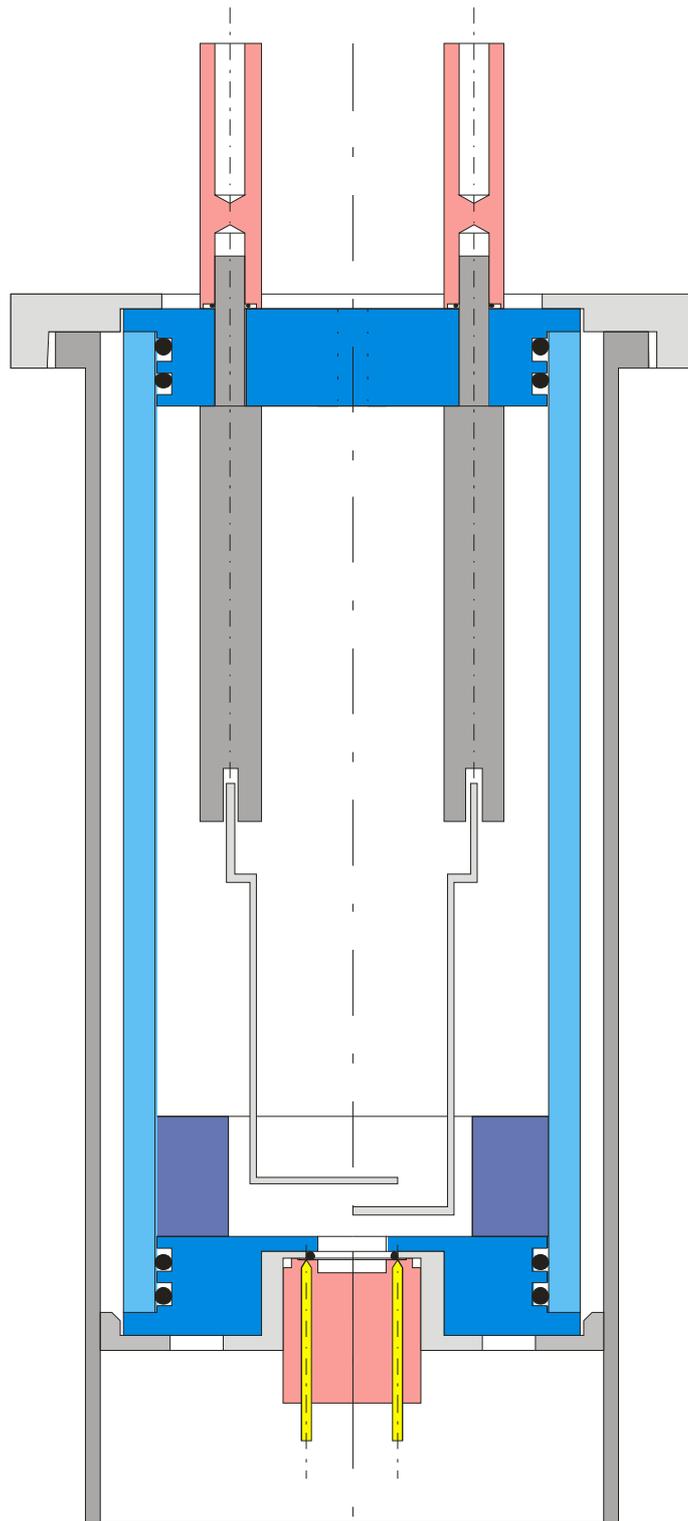


Abbildung 75 Zelle für EQCM-Experimente¹¹

Die Meßzelle besteht aus einem Glasrohr mit einem Außendurchmesser von 60 mm, 4,2 mm Wandstärke und einer Länge von 130 mm. Damit bietet die Meßzelle eine ausreichende Höhe für den Einsatz der BAS-Referenzelektroden oder die Kontaktierung von Metallelektroden.

¹¹ Zeichnung: A. Engelhardt

Das Glasrohr wird mit einem Boden und einem Deckel aus Polychlortrifluorethen (PCTFE, Handelsname KEL-F) verschlossen. Jeweils zwei O-Ringe 47 x 2,5 aus NBR bzw. O-Ringe 45,69 x 2,62 mm aus Kalrez¹² dichten die Meßzelle dabei ab. Im Boden befindet sich der 0,55“-Quarz, der von einem PVC-Einsatz gegen einen Sitz aus Edelstahl gepreßt wird. Dazu wird der Einsatz mit seinem M18x1-Gewinde in den Sitz eingeschraubt, bis der Kontakt zwischen der Elektrode auf der Quarzvorderseite und dem Edelstahlsitz hergestellt ist. Ein O-Ring 10 x 1 mm dichtet zwischen dem Quarz und dem PCTFE-Boden ab, so daß der Edelstahlsitz und die Quarzrückseite nicht mit dem Meßmedium in Berührung kommen. Zwei federnde Prüfstifte der Serie 1010 Typ D von Bürklin kontaktieren die Rückseite des Quarzes. Die Aufnahmhülsen der Prüfstifte sind in den PVC-Einsatz, der den Quarz anpreßt, eingeschraubt. Abbildung 76 zeigt den Blick von oben in die zusammengesetzte Meßzelle. Der Quarz befindet sich in der Mitte des Zellbodens. Gut zu erkennen ist der in die Zelle eingelegte Verdrängerring aus PCTFE mit einem Innendurchmesser von 3,2 cm und einer Höhe von 1,6 cm.

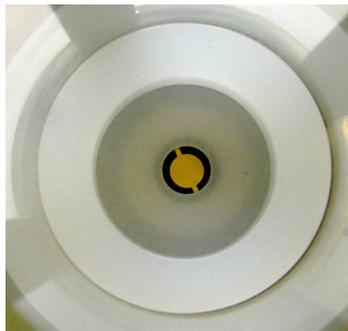


Abbildung 76 Blick von oben in die QCM-Meßzelle

Damit ist es möglich, das Flüssigkeitsvolumen bei kostspieligen Substanzen von 33,5 cm³ auf 12,9 cm³ zu reduzieren, wenn man eine Füllhöhe von 1,6 cm einsetzt. Da PCTFE eine Dichte von über 2 g/cm³ hat, überwiegt bei den üblichen Meßmedien die Schwerkraft gegenüber dem Auftrieb und der Ring bleibt auf dem Zellboden liegen. Gegenüber einem stufig geformten Zellboden bietet der herausnehmbare Ring eine höhere Flexibilität und vereinfacht die Reinigung der Zelle.

Im Deckel der Meßzelle befinden sich Löcher für die Kontaktierung zweier Elektroden sowie für eine Entlüftungsschraube. O-Ringe mit 4 x 2 mm dichten diese ebenfalls ab. Dieses Maß stimmt mit den in der Arbeitsgruppe eingesetzten CV-Zellen überein, so daß die Elektrodenhalter mit M4-Gewinde austauschbar sind.

¹² Kalrez ist der Handelsname von DuPont Dow elastomers für den Perfluorkautschuk FFKM/FFPM



Abbildung 77 Zerlegter Boden der QCM Zelle

Der Zusammenbau der Meßzelle beginnt mit dem Einlegen des Quarzes in den umgedrehten Boden der Meßzelle (siehe Abbildung 77 rechts). Danach wird der rote PVC-Einsatz (siehe Abbildung 77 links) eingeschraubt und der Quarz damit vorsichtig festgeklemmt. Dabei ist darauf zu achten, daß der Quarz exakt zentrisch im Halter liegt und beim Festklemmen nicht verrutscht. Der Durchmesser des Edelstahlsitzes und des O-Rings wurde möglichst groß bemessen, um die Schwingung nicht zu stark bedämpfen. Dadurch besteht bei nicht zentrischem Einlegen die Gefahr, daß der Quarz auf einer Seite nur auf dem O-Ring aufliegt und beim Festklemmen leicht zerbricht.

Sitzt der Quarz korrekt, so ist der elektrische Kontakt zwischen dem Edelstahlsitz und der Quarzvorderseite zu prüfen. Sollte kein Kontakt vorhanden sein, so ist der O-Ring noch nicht genügend stark zusammengedrückt und der Quarz liegt noch nicht auf dem Metallsitz auf. In diesem Fall ist der PVC-Einsatz vorsichtig weiter anzuziehen. Erst wenn der Kontakt auf der Vorderseite gegeben ist und der PVC-Einsatz nicht mehr weiter gedreht werden muß, werden die beiden Kontaktstifte für die Rückseite eingeschraubt. Ansonsten besteht die Gefahr, daß die Kontaktstifte die Quarzoberfläche verkratzen oder schlimmstenfalls zum Zerbrechen des Quarzes führen. Auch die beiden Kontaktstifte werden anschließend auf elektrischen Kontakt überprüft. Deshalb wurden zwei Kontaktstifte verbaut, obwohl für den Betrieb der QCM ein einziger ausreichen würde. Aber die einfache Durchgangsprüfung mit Gleichstrom und die zuverlässigere Kontaktierung sprechen für zwei Kontaktstifte.

Beim Zerlegen der Zelle bleiben die Quarze oft im Edelstahlsitz und am O-Ring kleben. In diesem Fall lassen sie sich am besten durch leichten Überdruck von der Oberseite lösen. Ein Schlauch der Stickstoffversorgung, der stumpf auf den Zellboden aufgesetzt wird, leistet hier

gute Dienste. Der Versuch, den Quarz mit einem Werkzeug zu lösen, führt wegen der ungleichmäßigen Belastung meist zum Zerschlagen des Quarzes. Weiterhin lassen sich der Deckel und Boden der Meßzelle häufig schlecht aus dem Glasrohr entfernen, insbesondere bei gequollenen O-Ringen. Das Aufhebeln der Zelle gelingt am besten mit der abgeschrägten Kante eines Kunststofflineals, die in den Spalt zwischen Deckel und Glasrohr gedrückt wird. Für die Entnahme des Bodens aus dem Glasrohr steht weiterhin ein PVC-Rohr zu Verfügung, das auf den Boden der umgedrehten Zelle aufgesetzt wird. Nun kann man das Glasrohr mit genügend Kraft gegen eine Unterlage drücken, bis sich die Teile voneinander lösen. Eine weiche Unterlage verhindert dabei Beschädigungen des Glasrohrs.

Einige der Experimente, die im folgenden vorgestellt werden, erfordern das Eintauchen der Meßzelle in eine Temperierflüssigkeit. Dies ist aber mit der beschriebenen Konstruktion nicht möglich, da die Kontaktierung des Quarzes nach unten offen ist und die Steckverbindungen der Temperierflüssigkeit ausgesetzt wären. Deshalb wurde auf der Basis der vorhandenen Konstruktion eine zweite Meßzelle mit abgeschlossener Kontaktierung erstellt. Diese Zelle, deren Schnittzeichnung in Abbildung 78 dargestellt ist, kann problemlos in Flüssigkeiten eingetaucht werden.

Der Edelstahlsitz ist auf der Unterseite dicker ausgeführt und mit einem Gewinde versehen. Auf dieses Gewinde wird ein PVC-Rohr aufgeschraubt, das mit einem O-Ring gegen den Boden der Meßzelle abgedichtet ist. Um ein Mitdrehen des Edelstahlsitzes zu vermeiden, ist dieser mit drei Schrauben im PCTFE fixiert. Innerhalb des PVC-Rohrs ist genügend Platz für die Kontaktierung des Quarzes. Ein Koaxialkabel vom Typ RG-174 wird durch eine Bohrung im Rohr nach außen geführt und mit Zweikomponentenkleber abgedichtet. Ein Deckel mit einem Sechskant der Schlüsselweite 19 mm verschließt den Raum gegen die Temperierflüssigkeit. Auch hier ist zur sicheren Abdichtung ein O-Ring vorgesehen. Abbildung 79 zeigt die Einzelteile nochmals zur Veranschaulichung.

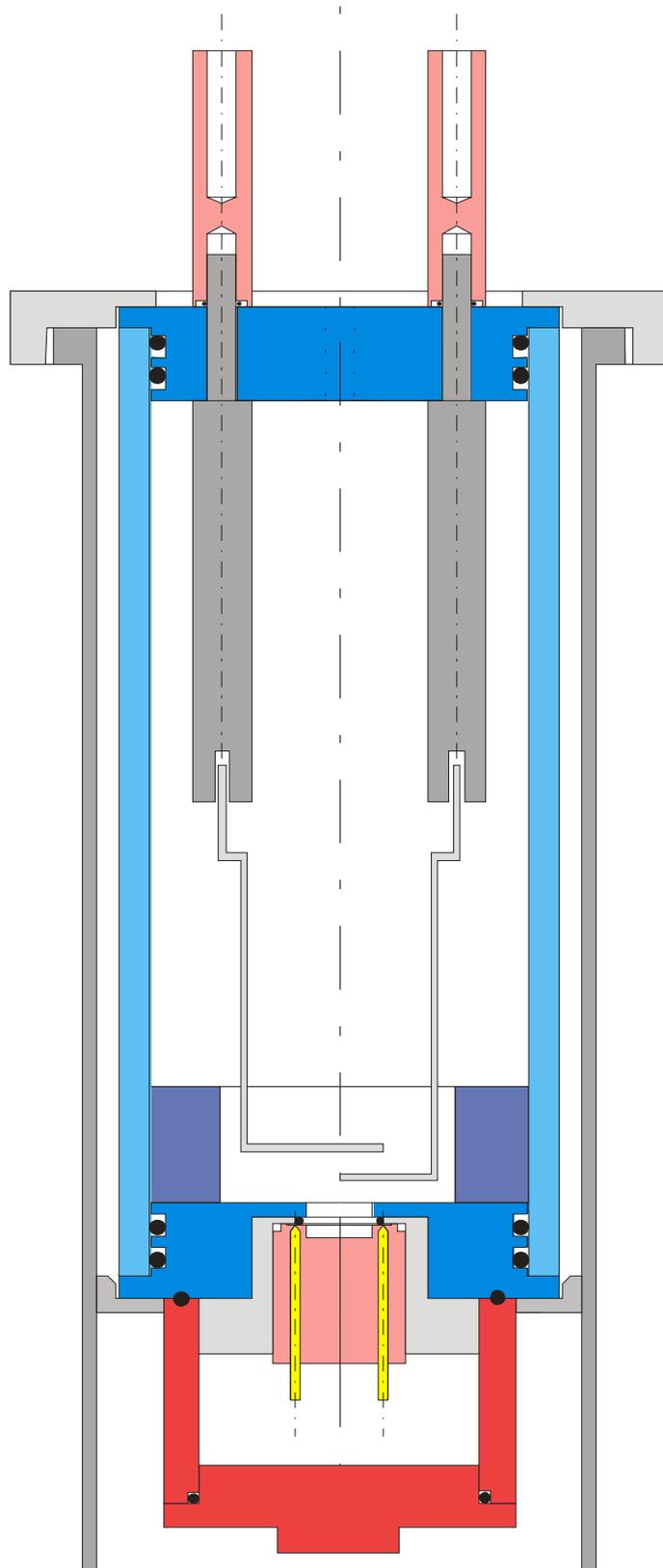


Abbildung 78 Eintauchzelle für EQCM-Experimente

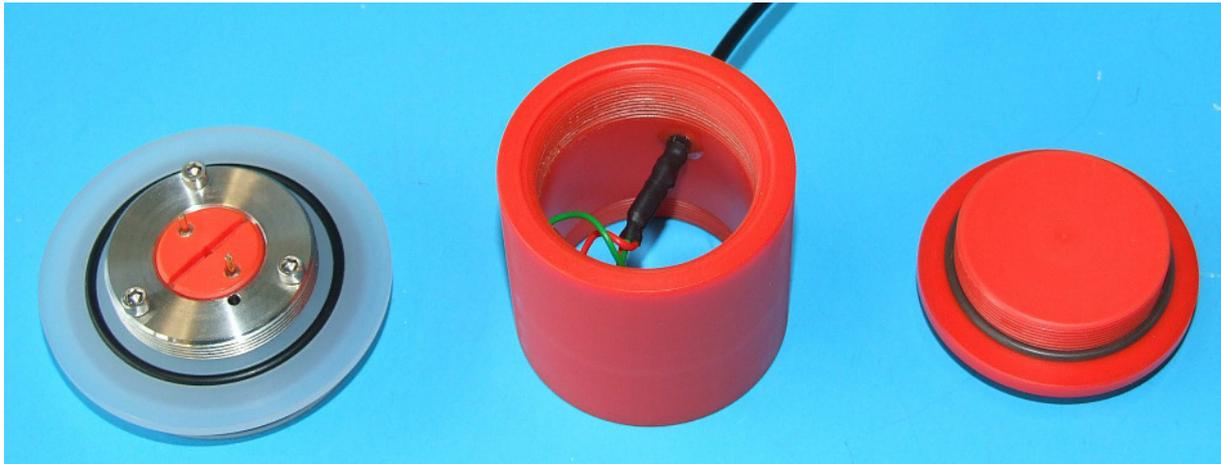


Abbildung 79 Teile der zerlegten Eintauchzelle

3.5.4 Meßtechnik der QCM

Die folgenden Abschnitte stellen die verwendete Meßtechnik für die QCM-Experimente sowie für begleitende Messungen vor. Darunter sind sowohl kommerzielle Geräte, wie der Impedanzanalysator 1260 von Solartron oder die Maxtek RQCM als auch speziell angefertigte Schaltungen. Großen Raum nimmt dabei die vollständige Eigenentwicklung einer impedanzscannenden QCM ein.

3.5.4.1 Solartron 1260

Der Impedanzanalysator 1260 von Solartron Analytical wurde für präzise Impedanzmessungen an Quarzen genutzt. Leider ist die Anzahl der Meßpunkte pro Scan auf 16000 beschränkt, was hochaufgelöste Messungen über große Frequenzbereiche erschwert. Weiterhin ist bei diesem Präzisionsgerät nur etwa ein Meßpunkt pro Sekunde möglich, was bei den 16000 möglichen Punkten bereits knapp viereinhalb Stunden Meßzeit bedeutet. Dabei sind 16000 Punkte bereits bei einem Bereich von 25 kHz mit einer Frequenzauflösung von 1,5 Hz überschritten. Für den Einsatz in einem EQCM-System, das eine möglichst hohe zeitliche Auflösung haben soll, ist der 1260 also um Größenordnungen zu langsam.

3.5.4.2 Maxtek RQCM

Die Maxtek RQCM ist ein kommerzielles Gerät, dessen Meßmethode der von Arnau et al. [56] ähnlich ist. Der Phase Lock Oscillator der Maxtek RQCM rastet auf eine reelle Impedanz, also einen Phasenwinkel von Null zwischen Spannung und Strom, ein [19]. Die Messung erfolgt mit einem Phasendetektor, an dessen Ausgang ein Integrator sitzt. Der Integrator speist einen spannungsgesteuerten Oszillator (VCO), der den Quarz treibt.

Entscheidend für eine zuverlässige Messung ist eine sorgfältige Kapazitätskompensation (capacitance cancellation). Zeigt der Quarz keine reelle Impedanz, so kann die PLL-Regelschleife nicht einrasten. Die Kapazitätskompensation ist vor jeder Messung manuell entsprechend der folgenden Ausführungen vorzunehmen.

Während des gesamten Abgleichs ist an der RQCM der Reset-Taster gedrückt zu halten. Dadurch wird der Oszillator auf die niedrigste Frequenz von rund 3,5 MHz gezogen und die grüne Anzeige „Lock“ leuchtet auf. Da 3,5 MHz weit von der Resonanzfrequenz des Quarzes entfernt liegen, ist die Impedanz des Quarzes von der parasitären Kapazität bestimmt. Diese muß nun durch eine Kapazität in der RQCM kompensiert werden, wozu ein Stufenschalter und ein Trimmer zu Verfügung stehen. Je nach Einstellung der geräteinternen Kapazität blinkt die Sweep-Kontrolleuchte unterschiedlich schnell und kann bei starker Überkompensation auch ganz verlöschen. Mittels des Stufenschalters wird nun die Kapazität so eingestellt, daß Sweep möglichst selten aufblinkt. Anschließend ist der Trimmkondensator mit einem kleinen Abgleichschraubendreher¹³ so zu justieren, daß Sweep nur noch sporadisch aufleuchtet. Dieser Abgleich erfordert einiges Fingerspitzengefühl, vor allem beim Einsatz der vorgestellten Meßzelle mit den 0,55“ Quarzen.

3.5.4.3 Oszillatorschaltungen

Trotz der genannten prinzipiellen Nachteile wurden zu Vergleichszwecken zwei Oszillatorschaltungen getestet. Eine davon ist bei Prof. Bayreuther im Institut für Experimentelle und Angewandte Physik der Universität Regensburg in Einsatz. Sie ist von einer Konstruktion von Inficon¹⁴ abgeleitet und basiert auf dem μ A733. Der μ A733 ist ein differentieller Breitband-Videoverstärker, der von mehreren Herstellern wie Fairchild, Texas Instruments [65] und Philips Semiconductors [66] produziert wird. Die Frequenz des von der Elektronik-Werkstatt der Physik gebauten Oszillators wurde mit einem Universalzähler HM8122 von Hameg, der ebenfalls von der Elektronik-Werkstatt der Physik entliehen wurde, verfolgt. Der HM8122 ist ein Reziprozähler, dessen Auflösung bei 6 MHz und einer Meßzeit von einer Sekunde bei 0,30 Hz liegt [67]. Die gemessenen Frequenzen wurden über die IEE-488 (GPIB)

¹³ Ein Abgleichschraubendreher besitzt nur ein kleines Metallplättchen als Klinge und ist überwiegend aus Kunststoff gefertigt. Damit werden Streukapazitäten vermieden, die bei herkömmlichen Schraubendrehern aus Metall auftreten und den Abgleich verfälschen.

¹⁴ Inficon ist ein internationales Unternehmen, das Meßgeräte zur Schichtdickenbestimmung für Vakuumprozesse vertreibt. Im Jahr 2007 übernahm Inficon Maxtek.

Schnittstelle an einen PC übertragen und dort mittels eines VBA¹⁵-Makros in Excel eingelesen. Für Vakuumanwendungen hat sich diese Schaltung bei Prof. Bayreuther bewährt, Tests in Flüssigkeiten konnten jedoch nicht befriedigen. Bei starker Dämpfung neigte der Oszillator dazu, auf andere Moden zu springen. Deshalb wurden die Versuche damit wieder eingestellt.

Dunham et al. stellen einen Colpitts Oszillator für den Einsatz sowohl in Gasen als auch in leitfähigen und viskosen Flüssigkeiten vor [68]. Die Schaltung in Abbildung 80 beinhaltet den wesentlichen Teil, der in [68] vorgestellten Dual-Quarz-Mikrowaage. Transistor T1 mit C1, C2 und dem Quarz Q1 bilden den eigentlichen Oszillator. R1, R2 und R3 dienen der Arbeitspunkteinstellung von T1. Am Emitter von T1 wird das Signal über C4 ausgekoppelt und durch T2 soweit verstärkt, daß der Optokoppler OK1 angesteuert werden kann.

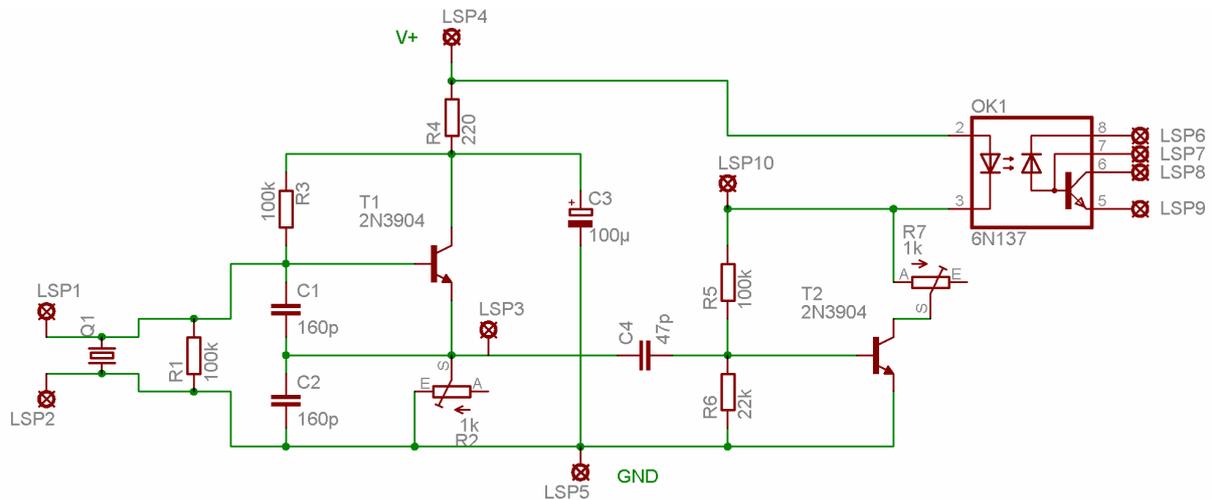


Abbildung 80 Colpitts Oszillator entsprechend [68]

Die Beschaltung auf der Transistorseite von OK1 wurde bei diesem Testaufbau über die Lötstützpunkte LSP6 bis LSP9 bedarfsweise vorgenommen. Viele Optokoppler sind zu langsam für die hier auftretenden Frequenzen von 6 MHz. Der 6N137 ist mit Schaltzeiten von unter 75 ns für Frequenzen bis über 10 MHz geeignet [69].

Obwohl die Schaltung entsprechend der Dimensionierung in [68] aufgebaut wurde, waren die Ergebnisse niederschmetternd. Selbst mit trockenen Sensorquarzen konnte kein stabiles Signal erzielt werden. So wurden die Versuche mit dieser Oszillatorschaltung nicht zuletzt wegen der prinzipiellen Nachteile der Oszillatoren eingestellt.

¹⁵ VBA steht für Visual Basic for Applications

3.5.4.4 DDS-Schaltung

Die wenig erfolgreichen Versuche mit Oszillatorschaltungen und die literaturbekannten Vorteile der frequenz aufgelösten Impedanzanalyse (siehe Kapitel 3.5.2) führten zur Entwicklung einer Quarzmikrowaage mit folgendem Konzept: Ein Mikrocontroller erhält vom steuernden PC über die USB-Schnittstelle den Befehl, in einem Frequenzbereich mit der angegebenen Frequenzauflösung zu messen. Den erhaltenen Impedanzverlauf liefert der Mikrocontroller an den PC zurück. Die Steuersoftware auf dem PC bestimmt daraus die Resonanzfrequenz und übermittelt einen neuen Meßbefehl mit gegebenenfalls angepaßtem Frequenzbereich.

Dazu benötigt der Mikrocontroller eine Möglichkeit, eine Wechselspannung mit einstellbarer Frequenz an den Quarz anzulegen. Die flexibelste und einfachste Lösung hierfür sind digital steuerbare Schaltkreise nach dem Prinzip der direkten digitalen Synthese (DDS), die kommerziell verfügbar sind. Damit ist die eingestellte Frequenz sehr genau bekannt, was eine Frequenzmessung überflüssig macht. Dies ist wegen des erheblichen Aufwands einer hochauflösenden Frequenzmessung bei kurzen Meßzeiten ein entscheidender Vorteil. Weiterhin muß der Mikrocontroller die Impedanz bei jeder Frequenz messen. Hierfür dient ein spezieller Meßgleichrichter, dessen Signal mit einem Analog/Digital-Wandler erfaßt wird. Beim Mikrocontroller fiel die Wahl auf den STR712 von STMicroelectronics, Genf. Im STR712 hat STMicroelectronics den weit verbreiteten ARM7-Prozessorkern implementiert, der auch in den iPods von Apple, PDAs, Spielekonsolen und Mobiltelefonen zum Einsatz kommt. Beim ARM7TDMI handelt es sich um einen leistungsfähigen 32-Bit RISC-Mikrocontroller, der vom GNU C-Compiler unterstützt wird.

3.5.4.4.1 Aufbau

Die Quarzmikrowaage sowie das externe Netzteil sind in je einem Gehäuse der Serie Ultramas von Bopla Gehäuse Systeme GmbH, Bünde, mit den Maßen 19,9 x 15,8 x 6,2 cm untergebracht. Die Front- und Rückplatten wurden in der feinmechanischen Werkstatt der Fakultät gefertigt.

Auf der Vorderseite der QCM befindet sich ein LC-Display vom Typ DIP204B-4NLW der Electronic Assembly GmbH, Gräfelfing, das mit 4 Zeilen und je 20 Zeichen genügend Raum zur Ausgabe von Informationen bietet. Die kräftige Hintergrundbeleuchtung gewährleistet eine gute Ablesbarkeit des weißen Texts auf dem blauen Grund. Drei Leuchtdioden informieren zusätzlich über den Betriebszustand. Die grüne LED „ON“ zeigt an, daß die QCM betriebsbereit ist. Die rote LED „SWEEP“ leuchtet bei einem Übersichtsscan auf,

während ein hochaufgelöster Scan durch die blaue LED „LOCK“ angezeigt wird. Auf der Rückseite des Geräts befinden sich eine USB-B-Buchse, eine sechspolige Mini-DIN-Buchse für die Stromversorgung und eine BNC-Buchse für den Quarz.



Abbildung 81 Mechanischer Aufbau der EQCM

3.5.4.4.1.1 Netzteil

Das Netzteil für die Quarzmikrowaage wurde von der Elektronik-Werkstatt der Fakultät gefertigt. Alternativ zum Netzbetrieb kann die QCM auch aus einem Batterie- oder Akkusatz versorgt werden, für den im Netzteilgehäuse noch genügend Raum vorhanden ist. Durch den Einsatz von DC/DC-Wandlern¹⁶ reichen sechs Rundzellen mit je 1,2-1,5V Spannung aus. Quarzmikrowaage und Netzteil sind mit sechspoligen Mini-DIN-Buchsen versehen und werden mit einem handelsüblichen Kabel verbunden. Die Belegung der Buchsen ist Tabelle 27 zu entnehmen.

Belegung	Kontakt(e)
Masse	1, 2
+5 V	5
-5 V	3
+15 V	8
-15 V	6

Tabelle 27 QCM: Belegung der Mini-DIN-Buchse zur Stromversorgung

¹⁶ DC/DC-Wandler basieren auf dem gleichen Prinzip wie Schaltnetzteile. Die Ausgangsspannung kann deutlich höher als die Eingangsspannung liegen.

3.5.4.4.1.2 Digitalteil

Abbildung 82 zeigt die Stromversorgung des Mikrocontrollers sowie die Beschaltung der Mini-DIN-Buchse.

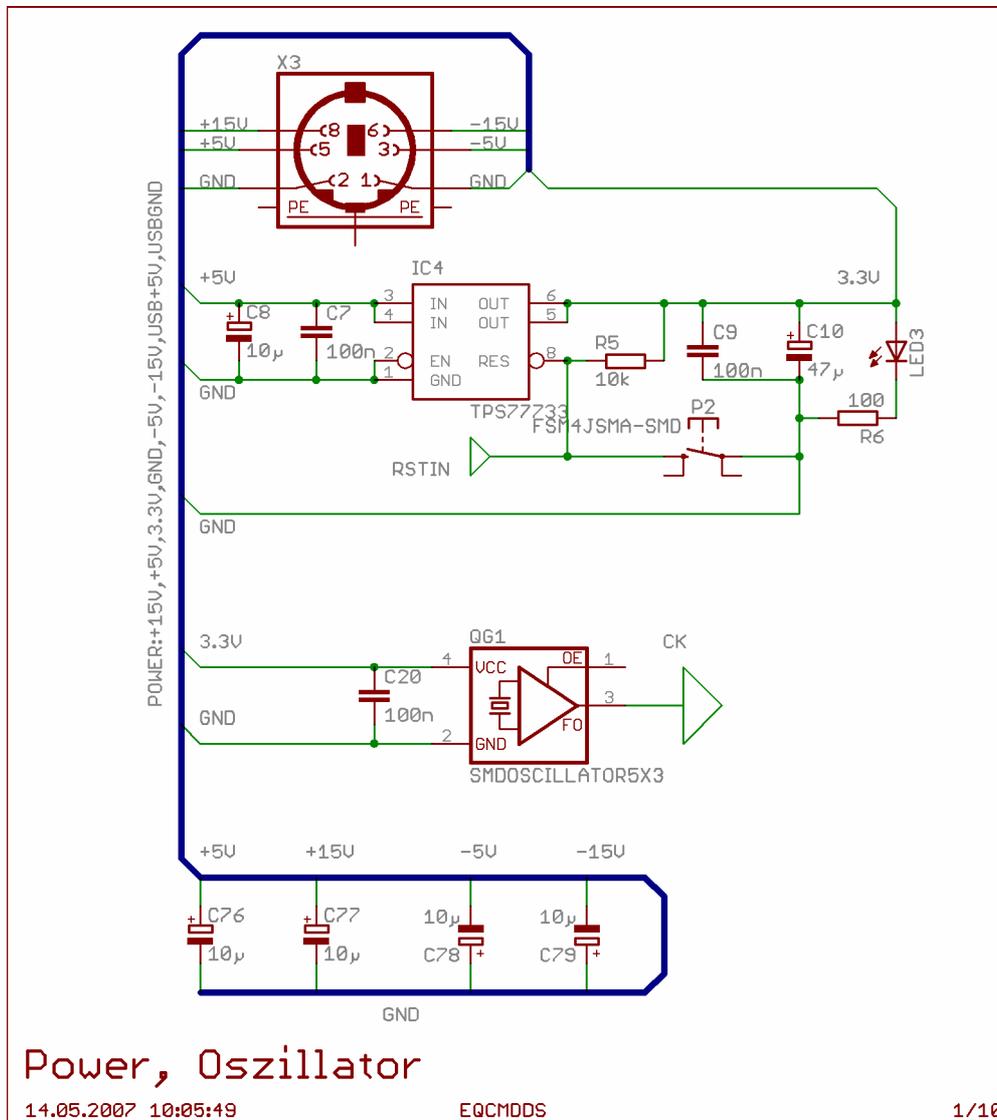


Abbildung 82 QCM Stromversorgung

Aus den 5 V des Netzteils erzeugt der Spannungsregler TPS77733 von Texas Instruments 3,3 V, die für die Versorgung des Mikrocontrollers benötigt werden. Der TPS77733 zeichnet sich durch seine geringe Querspannung von 260 mV bei 750 mA, sein schnelles Einschwingverhalten und seine geringe Baugröße als 8-Pin SOIC-Baustein¹⁷ aus [70]. Sein Resetausgang an Pin 8 sorgt mit einem 200 ms langen Low-Puls für ein zuverlässiges Anlaufen des Mikrocontrollers beim Einschalten sowie nach Spannungseinbrüchen. Damit ist er für diesen Einsatzbereich bestens geeignet.

¹⁷ SOIC steht für Small Outline Integrated Circuit, eine gebräuchliche Bauform für SMD-Bausteine.

Der SMD-Taster P2 auf der Platine dient zum manuellen Rücksetzen des Mikrocontrollers im Rahmen der Entwicklung. Der SMD-Quarzoszillator QG1 stellt den Primärtakt von 4 MHz für den Controller bereit. Dieser wird im Controller zunächst durch zwei geteilt und mit der integrierten PLL auf 48 MHz (RCLK) vervielfacht. Die 48 MHz dienen als Taktfrequenz für den Prozessorkern und den Speicher (MCLK), während die beiden Taktfrequenzen PCLK1 und PCLK2 für die Prozessorperipherie wie USARTs, I/O-Pins, Timer RCLK/2, also 24 MHz betragen. Eine detaillierte Abhandlung zu den Taktfrequenzen ist dem Referenzhandbuch der STR71x-Controller vom Hersteller STMicroelectronics zu entnehmen [71].

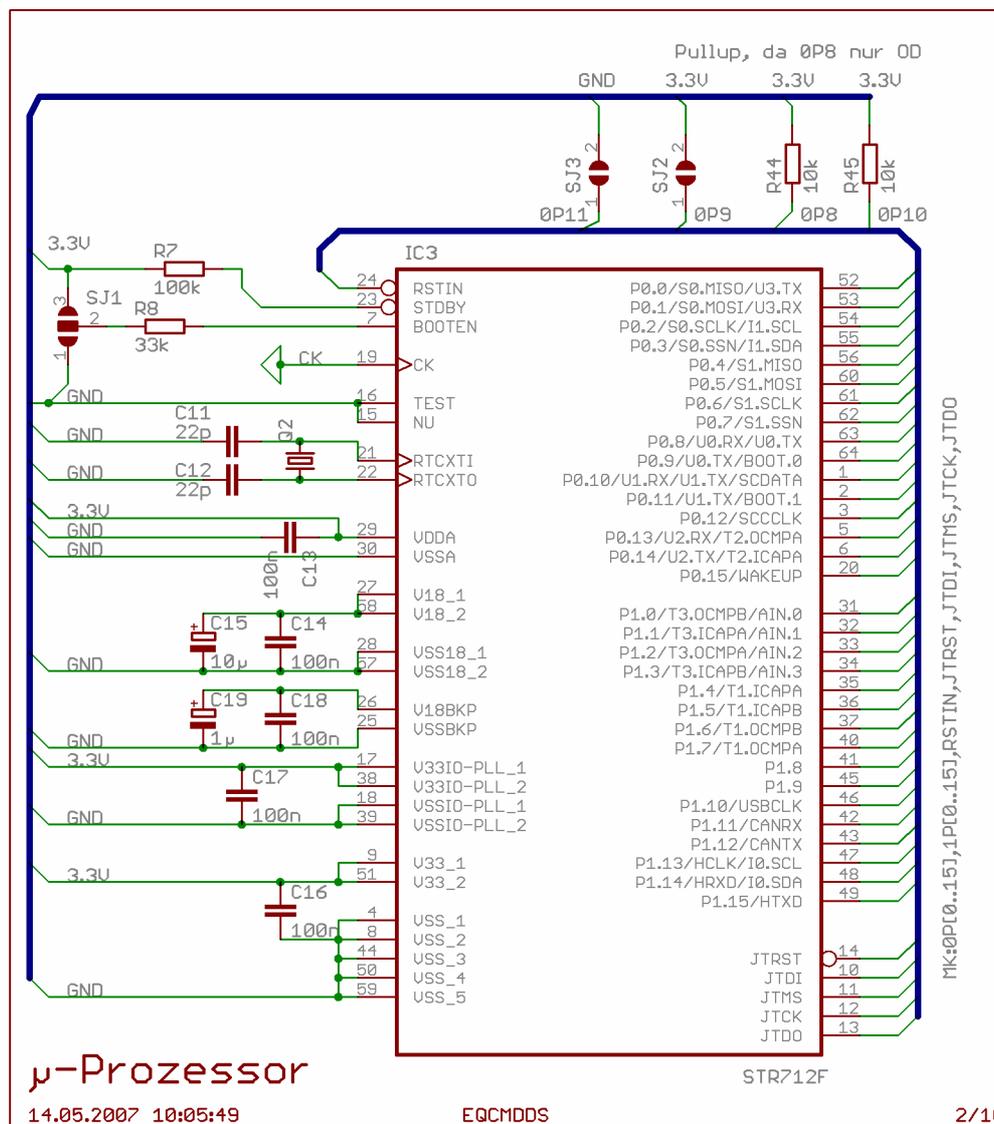


Abbildung 83 QCM Beschaltung des Mikrocontrollers

Abbildung 83 zeigt die Beschaltung des Mikrocontrollers vom Typ STR712FR2T6. Die genaue Typbezeichnung läßt erkennen, daß es sich um eine Ausführung mit 256+16 KB

Flash-Speicher und 64 KB SRAM im platzsparenden LQFP-64-Gehäuse¹⁸ mit 10 mm Seitenlänge handelt. Der Preis für diesen Controller liegt bei rund 10 € bei der Abnahme von Einzelstücken bei einschlägigen Elektronik-Versendern. Beachtenswert ist die Beschaltung des Pins BOOTEN, mit der festgelegt wird, wo der Controller nach einem Reset mit der Ausführung des Programmcodes beginnt. Gewöhnlich wird BOOTEN durch eine Lötbrücke auf Masse gezogen, wodurch die Programmausführung im Flash-Speicher ab Adresse 0 beginnt. Für die Entwicklung kann mit BOOTEN auf 3,3V durch die Pins P0.9 (BOOT0) und P0.11 (BOOT1) auch das interne SRAM oder externer Speicher gewählt werden [71]. P0.9 und P0.11 sind über Lötbrücken geführt, um diese Funktionalität gegebenenfalls nutzen zu können. Als zweite Besonderheit sind die Pins P0.8 und P0.10 zu nennen. Da sie nur als Open Drain, nicht aber als Push-Pull Ausgang geschaltet werden können [72], wurden die externen Pullup-Widerstände R44 und R45 hinzugefügt.

Der STR712 wird direkt in der Schaltung über seine JTAG-Schnittstelle programmiert. Die JTAG-Schnittstelle ist ein etablierter Standard zum Programmieren und Debuggen von Mikrocontrollern und programmierbarer Logik. Da die für JTAG üblichen 20-poligen Stiftleisten auf der kleinen QCM-Platine zu viel Platz beanspruchen, kam ein 12-poliger SMC-Stecker, Typ 064321 von Erni Electronics GmbH, Adelberg, zum Einsatz.

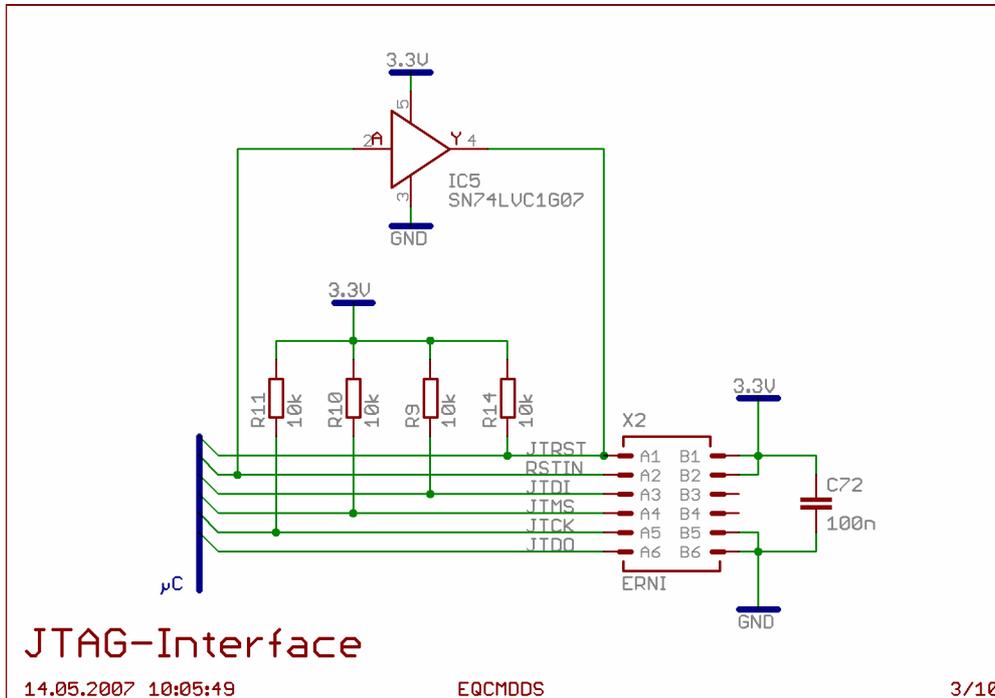


Abbildung 84 QCM Programmierschnittstelle für den Mikrocontroller

¹⁸ LQFP-64 steht für Low Profile Quad Flat Package mit 64 Pins. Dies ist eine gebräuchliche Gehäuseform für SMD-Bausteine.

Seine Beschaltung und die für die JTAG-Schnittstelle erforderlichen Pullup-Widerstände sind in Abbildung 84 dargestellt.

Eine kleine Adapterplatine, deren Schaltplan in Abbildung 85 wiedergegeben ist, stellt die Verbindung zur üblichen 20-poligen Stiftleiste her.

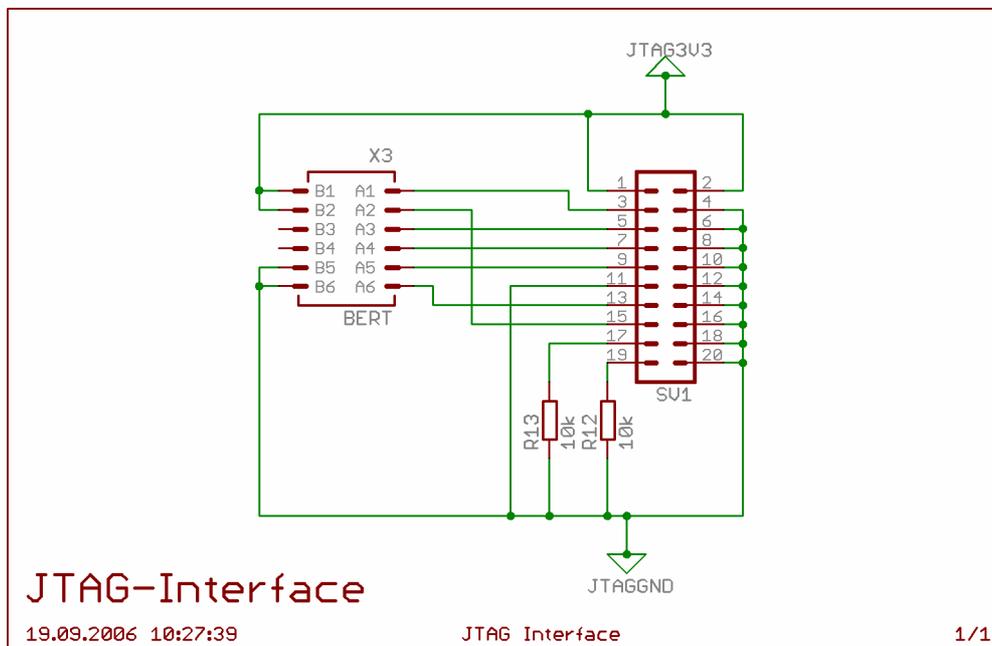


Abbildung 85 Adapter für JTAG-Schnittstelle

Ein Programmieradapter für die parallele Schnittstelle von Olimex Ltd., Plovdiv, Bulgarien, als ARM-JTAG bezeichnet, wurde über einen deutschen Distributor bezogen und mit Erfolg zusammen mit dem Flash-Programmer der Anglia IDEaliST eingesetzt. Die sehr einfach gehaltene Schaltung ist kompatibel zum Wiggler-Programmieradapter von Macraigor Systems LLC, Brookline Village, Massachusetts.

Die Anbindung der QCM an den PC erfolgt über die USB-Schnittstelle, die mit dem FT232RL von Future Technology Devices International (FTDI), Glasgow realisiert ist. Dieser Baustein wurde bereits beim elektrochemischen Meßsystem eingesetzt und in Kapitel 3.3.1.2 vorgestellt.

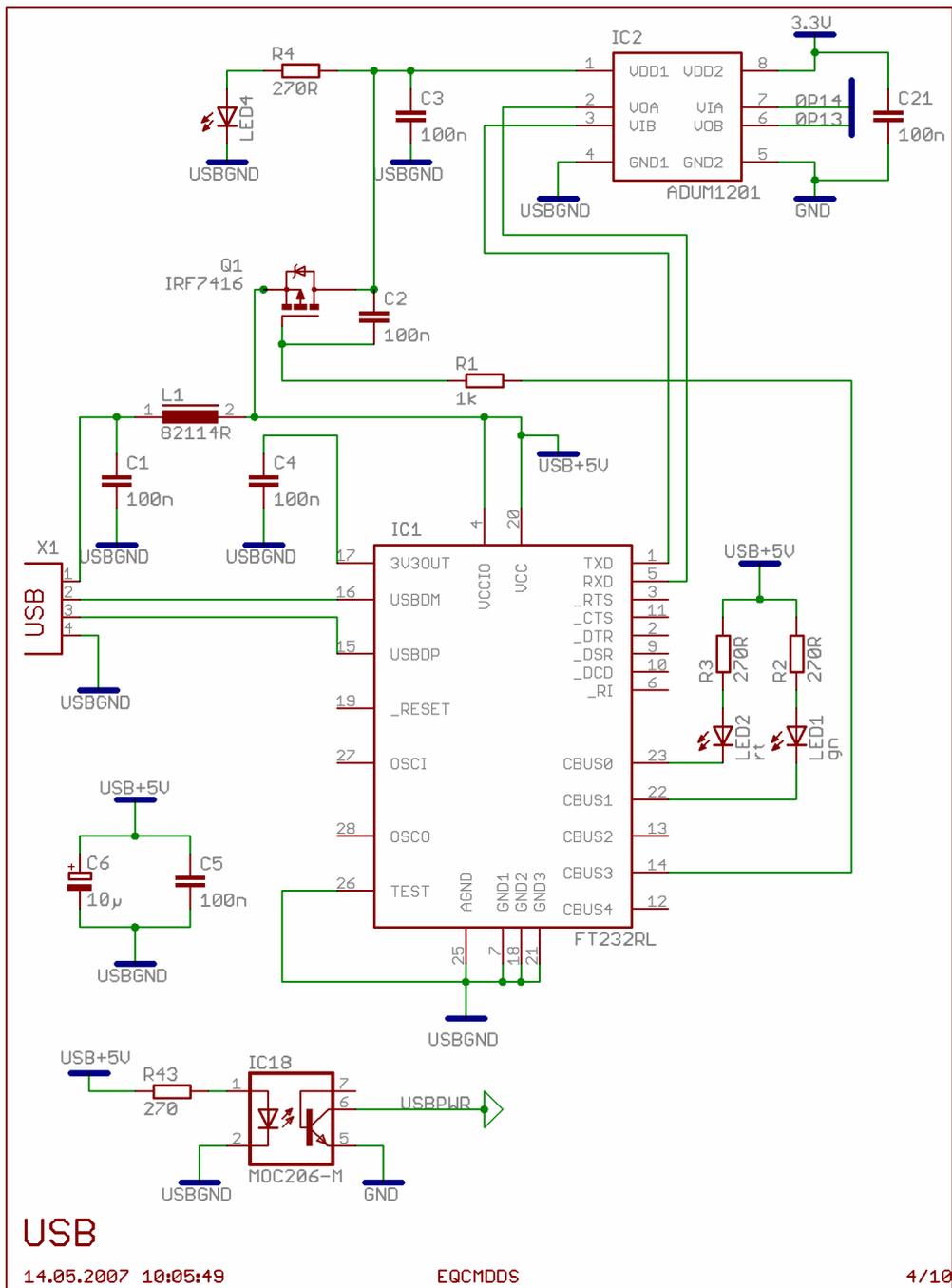


Abbildung 86 QCM galvanisch isolierte USB-Schnittstelle

Die Schaltung der QCM, die in Abbildung 86 wiedergegeben ist, hat den Vorteil, daß die Gerätemasse von der USB-Masse, die üblicherweise durch den PC auf dem Potential des Schutzleiters liegt, galvanisch getrennt ist. Dies erfolgt mit dem ADuM1201 von Analog Devices, Norwood, Massachusetts. Der ADuM1201 basiert auf der magnetischen Kopplung zweier Spulen und erlaubt im Gegensatz zu den üblicherweise eingesetzten Optokopplern deutlich höhere Datenraten von bis zu 50 MBit/s bei geringerem Stromverbrauch [73]. In der QCM ist der Typ ADuM1201CRZ mit einer Datenübertragungsrate von über 25 MBit/s verbaut. Die Stromversorgung des FT232 und der USB-Seite des ADuM1201 erfolgt aus der

Wandler anhand einer Amplitudentabelle erzeugt. Diese wird von einem Zähler, auch als Phasenakkumulator bezeichnet, in Inkrementen entsprechend der digital vorgegebenen Ausgangsfrequenz durchlaufen. Die Größe der Inkremente $\Delta Phase$ wird dem AD9850 als 32 Bit langes Datenwort übergeben. Der Zusammenhang zwischen der Primärfrequenz des Zählers f_{CLKIN} und der Ausgangsfrequenz f_{OUT} lautet für den AD9850

$$f_{OUT} = \frac{\Delta Phase \cdot f_{CLKIN}}{2^{32}} \quad [75] \quad (31).$$

Bei einer Primärfrequenz f_{CLKIN} von 40 MHz beträgt die Frequenzauflösung entsprechend Formel (31) rund 9 mHz. Durch eine niedrigere Primärfrequenz bei gleicher Ausgangsfrequenz ließe sich die Auflösung noch weiter steigern, allerdings nimmt dann die Zahl der Stützstellen pro Periode ab. Weiterhin nähern sich parasitäre Spiegelfrequenzen dem Nutzsignal, weshalb eine möglichst hohe Primärfrequenz erstrebenswert ist. Abbildung 89 zeigt die Beschaltung des AD9850, die sich auf wenige Bauteile beschränkt.

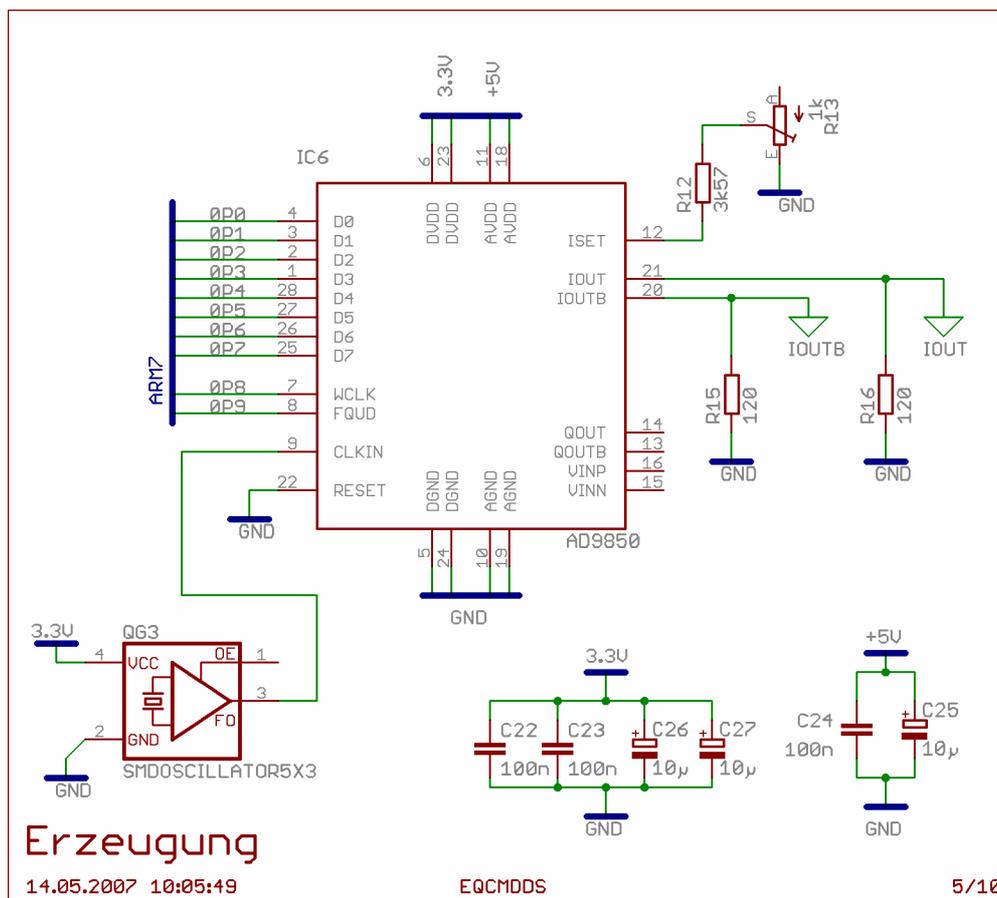


Abbildung 89 QCM Frequenzerzeugung

Der Quarzoszillator QG3 versorgt den AD9850 mit den 40 MHz Primärtakt. Die digitalen Steuersignale überträgt der Mikrocontroller über den 8 Bit breiten Parallelbus D0 bis D7 sowie die beiden Taktleitungen WCLK und FQUD. Der AD9850 bietet auch die Möglichkeit

einer seriellen Datenübertragung mit D7 als Datenleitung. Wegen des höheren Datendurchsatzes bei gleicher Taktfrequenz von WCLK wurde aber der parallele Bus vorgezogen. Neben den 32 Bit Frequenzinformation erwartet der AD9850 ein weiteres Byte mit Phaseninformation und Steuerbits, so daß fünf Bytes zur Einstellung einer neuen Frequenz erforderlich sind. Sie werden an der jeweils steigenden Flanke von WCLK übernommen. Eine steigende Flanke an FQUD führt zur Aktualisierung der Frequenz.

Die gemischte Spannungsversorgung mit 3,3 V für den Digitalteil und 5 V für den Analogteil des AD9850 erwies sich als Fehler. Sie wurde nachträglich in eine reine 3,3 V Versorgung umgebaut. Doch auch mit einer reinen 3,3 V Versorgung gab der AD9850 Anlaß zu Problemen. Beim Einschalten der QCM wurde er offensichtlich nicht immer ordnungsgemäß initialisiert und zeigte dann unberechenbares Verhalten. Meist war in diesen Fällen kein Ausgangssignal vorhanden. Bei Vorversuchen mit AVR-Controllern war dieses Verhalten trotz gleicher Beschaltung nicht aufgetreten. Versuche, den Fehler durch geringfügige Modifikationen, wie der Beschaltung des RESET-Eingangs zu beheben, blieben ohne Erfolg. Im Rahmen der in 3.5.4.5 vorgestellten Weiterentwicklung wurde dieses Problem durch eine grundlegende Änderung der Schaltung beseitigt.

Der AD9850 verfügt über einen differentiellen Stromausgang an den Pins IOUT und IOUTB, dessen Ausgangsstrom über die Widerstände R12 und R13 eingestellt wird. Dabei darf weder der Maximalstrom von 30 mA noch die Maximalspannung von 1,5 V an IOUT und IOUTB überschritten werden [75]. Die beiden Ausgänge sind je mit einem Widerstand von 120 Ω (R15 und R16) abgeschlossen, wodurch das Stromsignal in eine Spannung umgesetzt wird. Das differentielle Spannungssignal wird, wie Abbildung 90 zeigt, in einen integrierten Tiefpaßfilter vom Typ LT6600-10 von Linear Technology Corporation, Milpitas, Kalifornien, eingespeist. Auf den Kondensator C30 wurde dabei verzichtet. Der LT6600 vereint einen differentiellen Verstärker und ein Tiefpaßfilter vierter Ordnung mit einer Grenzfrequenz von 10 MHz [76]. Damit werden alle höherfrequenten, parasitären Anteile, die vom AD9850 prinzipbedingt generiert werden [75], unterdrückt. Der THS4631 von Texas Instruments, Dallas, Texas wandelt als Subtrahierverstärker das differentielle Signal in ein massebezogenes um. Der THS30911 von Texas Instruments, Dallas, Texas sorgt als nichtinvertierender Verstärker mit einem Verstärkungsfaktor von ca. 4,7 für eine ausreichend große Spannung auch für stark bedämpfte Quarze.

Der Sensorquarz Q3 in der Meßzelle bildet zusammen mit dem Einkoppelkondensator C28 einen kapazitiven Spannungsteiler. Die Kapazität von 56 pF entspricht bei 6 MHz einem Blindwiderstand von 474 Ω . Der Vorteil gegenüber einem ohmschen Widerstand besteht in

der zusätzlichen Entkopplung für Gleichspannung, die bei EQCM-Versuchen erforderlich ist. Da der THS3091 als stromgegekoppelter Operationsverstärker empfindlich auf Kapazitäten am invertierenden Eingang reagiert, ist zusätzlich ein Widerstand von $10\ \Omega$ in Serie eingefügt.

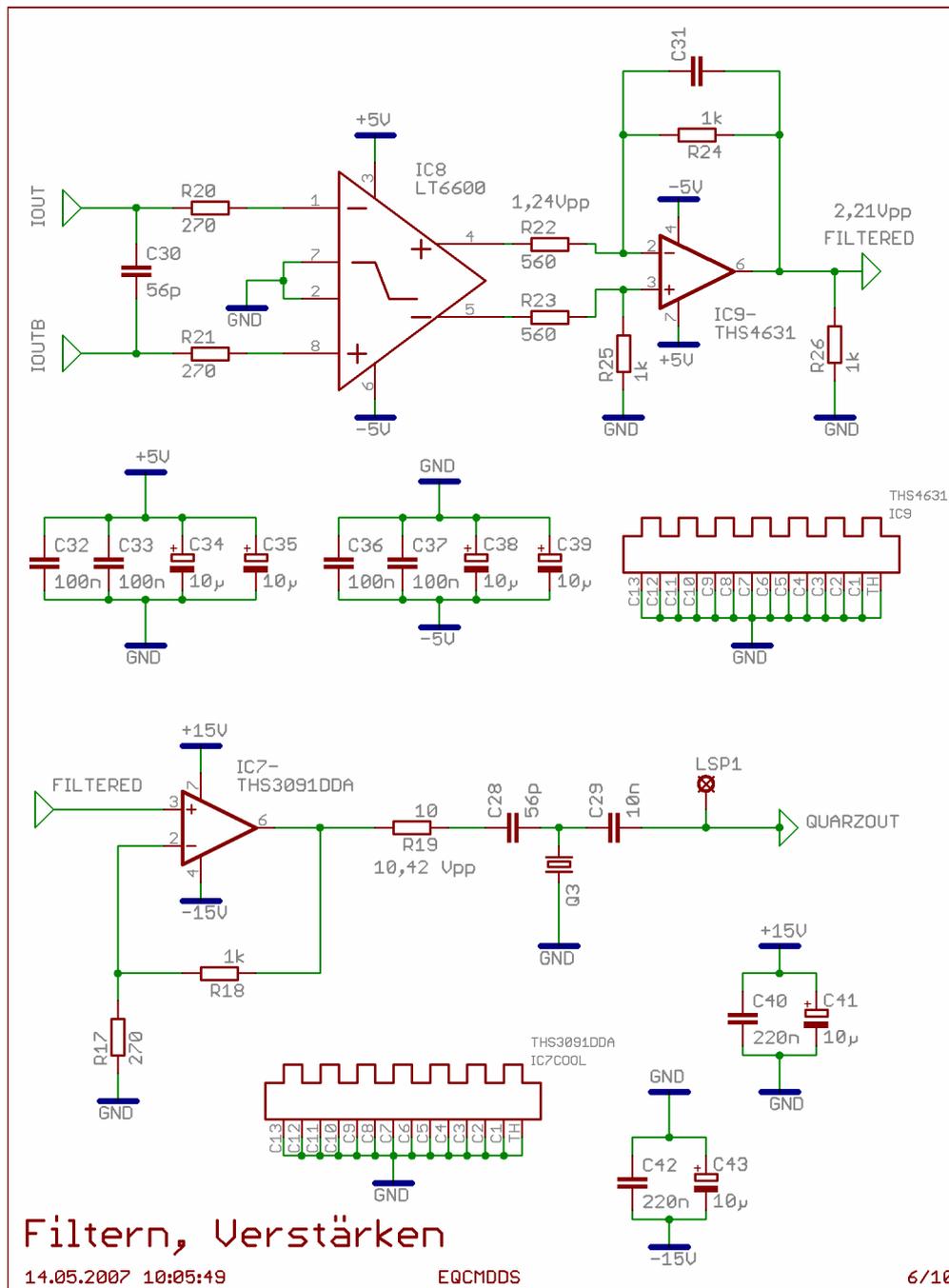


Abbildung 90 QCM Signalaufbereitung und Quarzanbindung

Die Spannung des Spannungsteilers aus C28 und dem Sensorquarz Q3 wird zur Vermessung über C29 ausgekoppelt. Bei 6 MHz ergeben die 10 nF einen Blindwiderstand von $2,7\ \Omega$. Damit kann das Signal bedenkenlos, wie in Abbildung 91 dargestellt, mit einem

Spannungsteiler mit 80 k Ω Gesamtwiderstand für die weitere Aufbereitung heruntergeteilt werden.

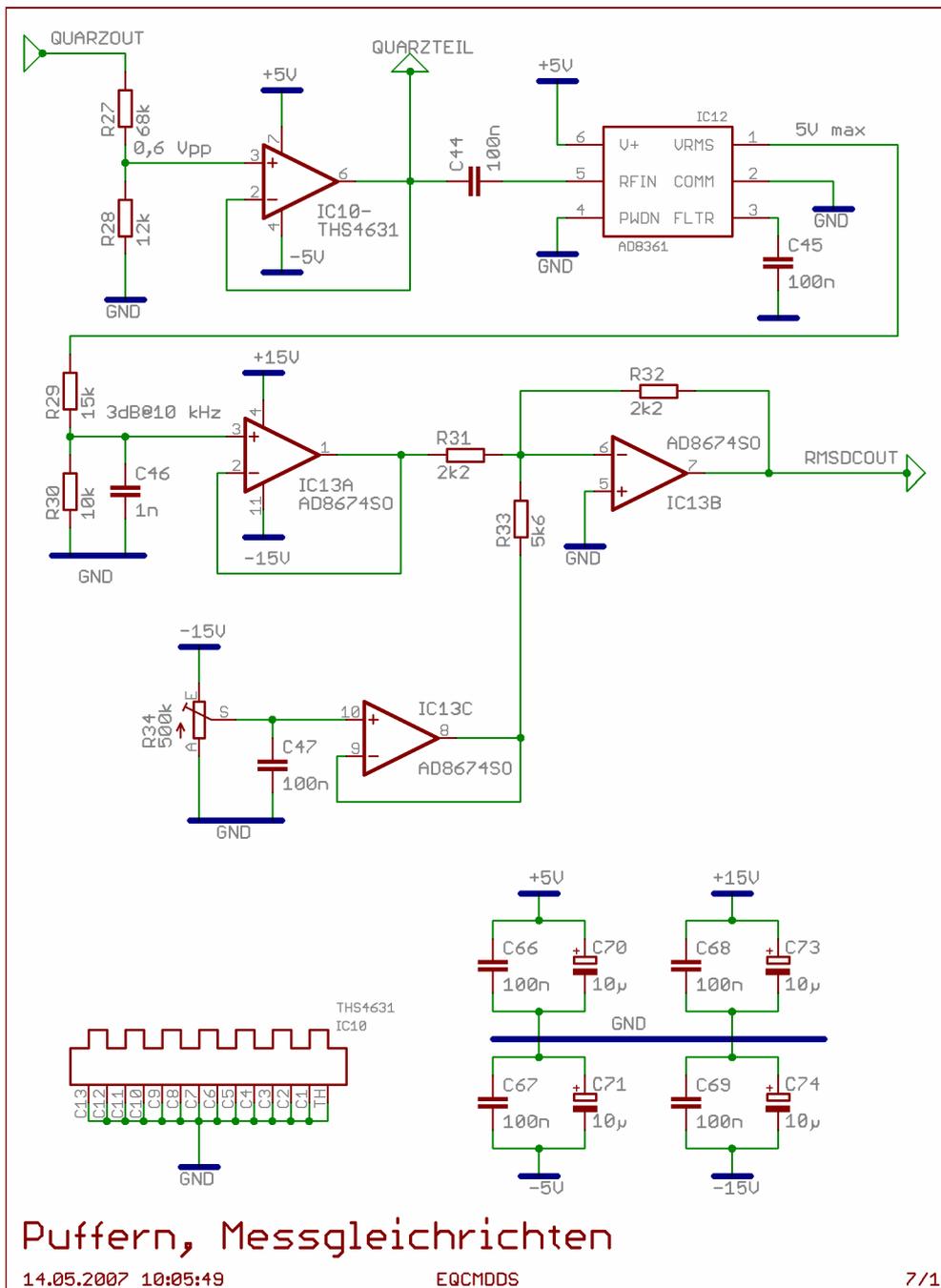


Abbildung 91 QCM Aufbereitung des Meßsignals

Dies ist notwendig, da der AD8361 nur Eingangsspannungen kleiner 700 V_{eff} verarbeiten kann. Der AD8361 von Analog Devices, Norwood, Massachusetts ist ein Effektivleistungs-detektor mit einem Frequenzbereich von Niederfrequenz bis 2,5 GHz [77]. Das an RFIN angelegte Signal wird gleichgerichtet und am Ausgang VRMS eine Gleichspannung ausgegeben, die dem 7,5-fachen des Effektivwerts der Eingangsspannung entspricht. Da der AD8361 mit 225 Ω einen niedrigen Eingangswiderstand hat, wird das Eingangssignal vom

Impedanzwandler IC10 gepuffert und entsprechend den Vorgaben von [77] mit 100 nF gleichspannungsentkoppelt. Die Ausgangsspannung des AD8361 liegt zwischen 0 und 5 V. Sie wird mit den Operationsverstärkern IC13A, IC13B und IC13C auf den Eingangsspannungsbereich des A/D-Wandlers von 1,5 bis 3,5 V umgesetzt.

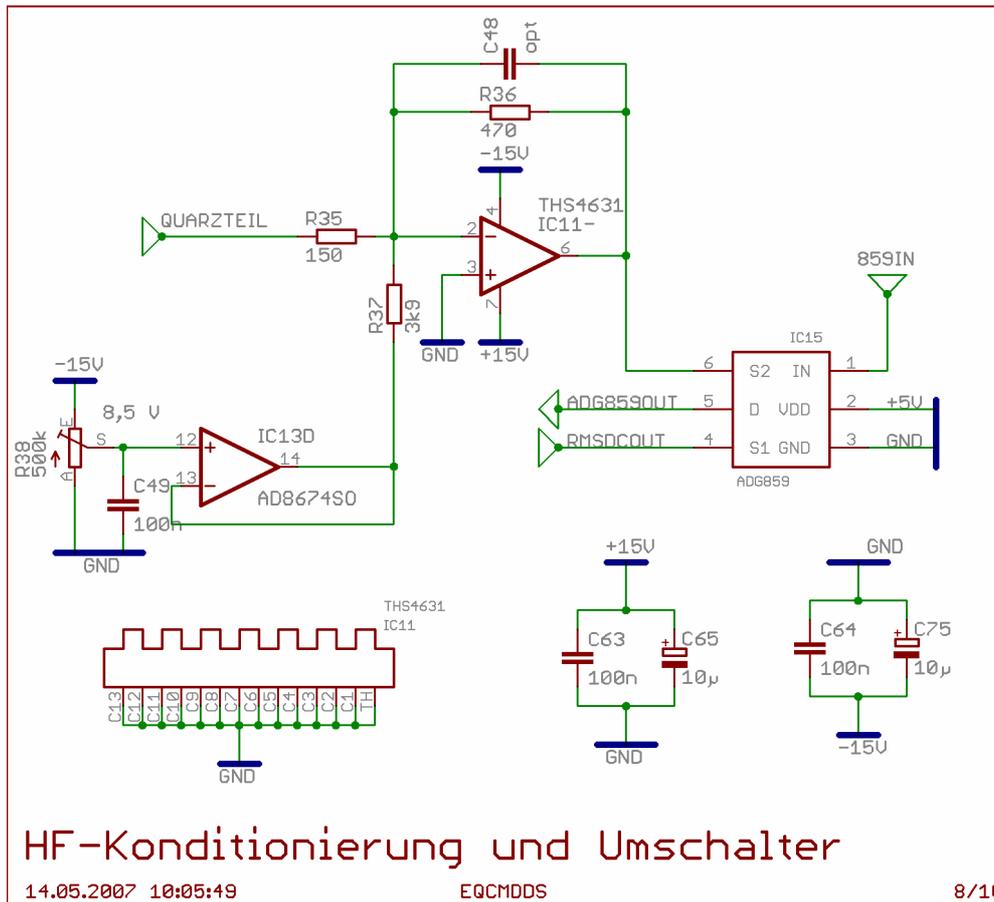


Abbildung 92 QCM Meßzweigungschaltung

Für Versuche zur Unterabtastung wurde ein zweiter Signalweg ohne Gleichrichtung vorgesehen. Dazu wird das Hochfrequenzsignal hinter IC10 abgezweigt und mit IC13D sowie IC11, wie in Abbildung 92 dargestellt, ebenfalls auf den Eingangsspannungsbereich des A/D-Wandlers angepaßt. Die beiden Signalwege werden mit dem vom Mikrocontroller angesteuerten Analogschalter ADG859 von Analog Devices, Norwood, Massachusetts wahlweise mit dem Eingang des A/D-Wandlers verbunden.

Die Beschaltung des A/D-Wandlers vom Typ ADS850 von Texas Instruments, Dallas, Texas ist in Abbildung 93 dargestellt. Der ADS850 ist ein 14-Bit-Pipeline-A/D-Wandler mit sieben Stufen, d.h. er benötigt sieben Taktzyklen, um ein Analogsignal zu digitalisieren [78]. Aufgrund der Pipeline-Architektur erhält man im kontinuierlichen Betrieb bei Abtastraten zwischen 10 kHz und 10 MHz einen Wandlerwert pro Taktzyklus. Bei niedrigeren Abtastraten oder zu Beginn der Messung sind sieben Taktzyklen notwendig, bis der erste

3.5.4.4.2 Software

3.5.4.4.2.1 Mikrocontroller

Die Software für den STR712 wurde mit der integrierten Entwicklungsumgebung IDEaliST von Anglia erstellt. IDEaliST basiert auf dem GNU-C-Compiler GCC²⁰ und ist (inclusive Quelltext) frei verfügbar. Die IDE sowie die Anglia STRx Toolchain mit dem GCC stehen unter <http://www.st-angliamicro.com/> (Stand 29.11.2007) zum Download bereit, den erforderlichen Lizenzschlüssel erhält man auf Anfrage kostenlos. Für diese Arbeit wurde Version 1.54 der Entwicklungsumgebung und Version 1.51 der STRx Toolchain verwendet. Für alle hardwarenahen Aufgaben des Mikrocontrollers bietet die frei verfügbare STR71x Software Library von STMicroelectronics Funktionen und Datenstrukturen [79]. Damit ist ein bequemer Zugriff auf die Controllerperipherie möglich, ohne sich mit der Registerstruktur näher beschäftigen zu müssen, obwohl dieser Weg natürlich zusätzlich offen steht. Die STR71x Software Library ist bereits in die STRx Toolchain von Anglia integriert.

Beim Programmstart initialisiert die Firmware zunächst den STR712 (Taktfrequenzen, USART, I/O-Pins, Interrupts) und die Peripheriebausteine (AD9850, ADS850, MAX7301, LC-Display). Nach erfolgreicher Initialisierung zeigt die grüne Leuchtdiode ON die Betriebsbereitschaft an. Anschließend wartet der STR712 in einer Endlosschleife auf Daten an der USART-Schnittstelle oder die Betätigung des Reset-Tasters. Sobald ein gültiger Befehl entsprechend Anhang 5: Befehlsübersicht QCM empfangen wurde, wird dieser abgearbeitet. Danach wartet der STR712 in der Endlosschleife auf neue Befehle.

Der Befehl `atfs` veranlaßt einen Impedanzscan, der folgende Schritte umfaßt:

- Überprüfung, ob die maximale Punktzahl von 25000 überschritten wurde, gegebenenfalls abbrechen
- Startfrequenz in 50 Schritten mit vierfacher Schrittweite anfahren
- Aufnahme von vier Impedanzscans zwischen Start- und Endfrequenz
- Ausgabe der gemittelten Meßwerte als 16-Bit-Worte an den PC

²⁰ Die GNU Compiler Collection ist im Rahmen der GNU General Public License sowohl für den privaten als auch kommerziellen Einsatz frei verfügbar.

3.5.4.4.2.2 PC

Die PC-Software der QCM wurde mit Labview von National Instruments erstellt. Abbildung 94 zeigt das Frontpanel, also die graphische Benutzeroberfläche dieser Software. Im oberen Teil des Fensters stellt der Benutzer die Parameter des Experiments ein: die Startfrequenz und Endfrequenz sowie die Schrittweite der Impedanzscans. Ein Kommentar erleichtert die Zuordnung der Experimente und wird in der Übersichtstabelle der Datenbank abgelegt.

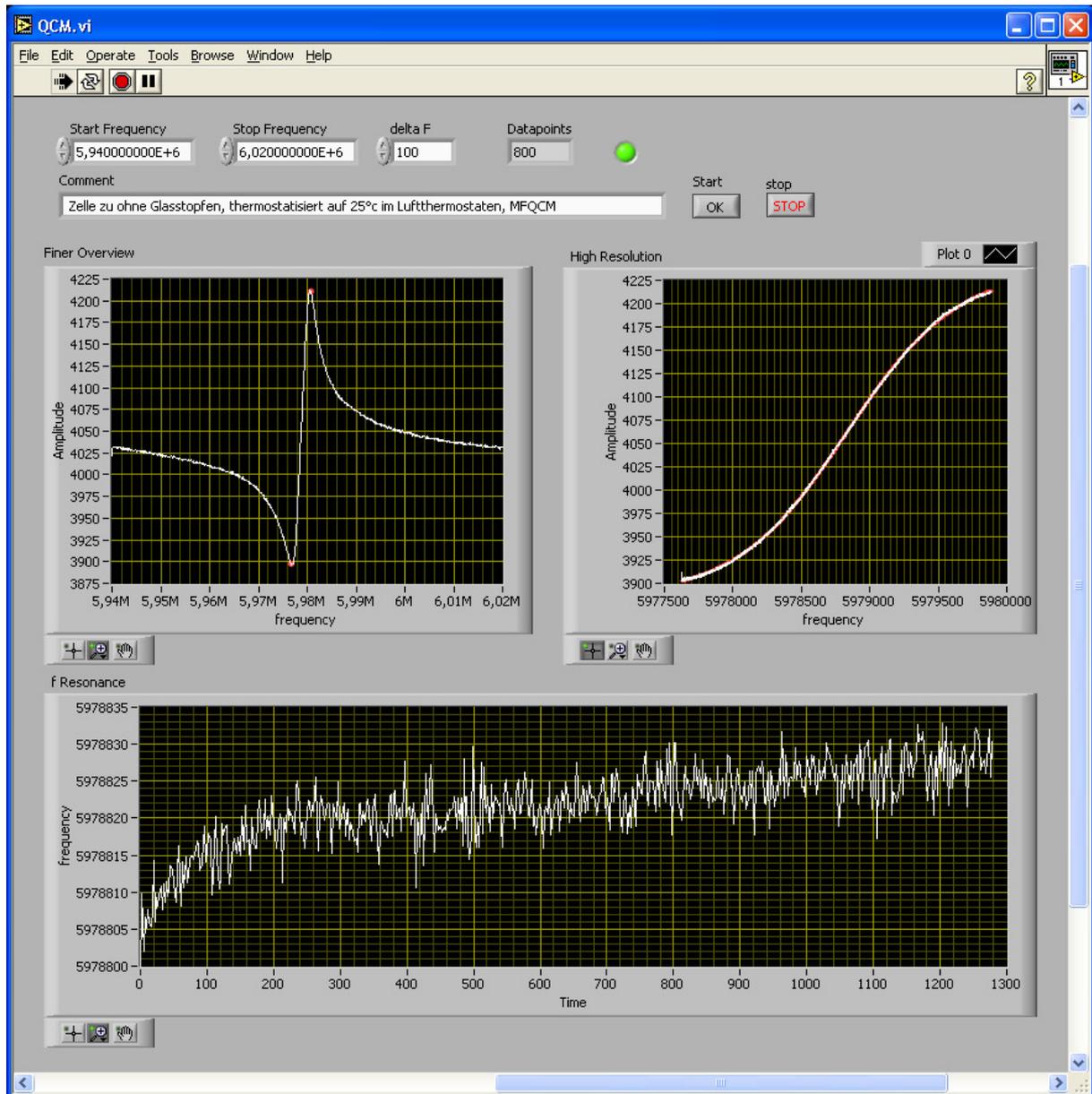


Abbildung 94 Labview Steuersoftware der QCM

Der Graph links oben zeigt den Impedanzverlauf zwischen den vom Benutzer eingestellten Grenzen. Darin sind auch das globale Minimum und Maximum eingezeichnet, die die Software bestimmt. Zwischen diesen beiden Extremwerten erfolgt eine hochauflösende Messung, deren Ergebnis im Graphen rechts oben angezeigt wird. Dabei werden zu

Kontrollzwecken sowohl die Meßpunkte als auch die berechnete Kurve des nichtlinearen Fits dargestellt. Der Graph im unteren Drittel gibt den zeitlichen Verlauf der Resonanzfrequenz wieder.

Der funktionelle Ablauf des Programms besteht aus folgenden Punkten, die für jeden Meßpunkt erneut durchlaufen werden:

- Messung des Impedanzverlaufs in den vom Benutzer angegebenen Grenzen
- Bestimmung des absoluten Minimums und Maximums
- Darstellung des Impedanzverlaufs mit den Extremwerten
- Bestimmung des Frequenzbereichs für den hochaufgelösten Scan
- Hochaufgelöster Scan mit 0,5 Hz Schrittweite
- Darstellung des hochaufgelösten Scans
- Nicht-linearer Fit der Boltzman-Funktion auf den hochaufgelösten Scan
- Darstellung der Resonanzfrequenz im $f(t)$ -Graphen und speichern in der Datenbank

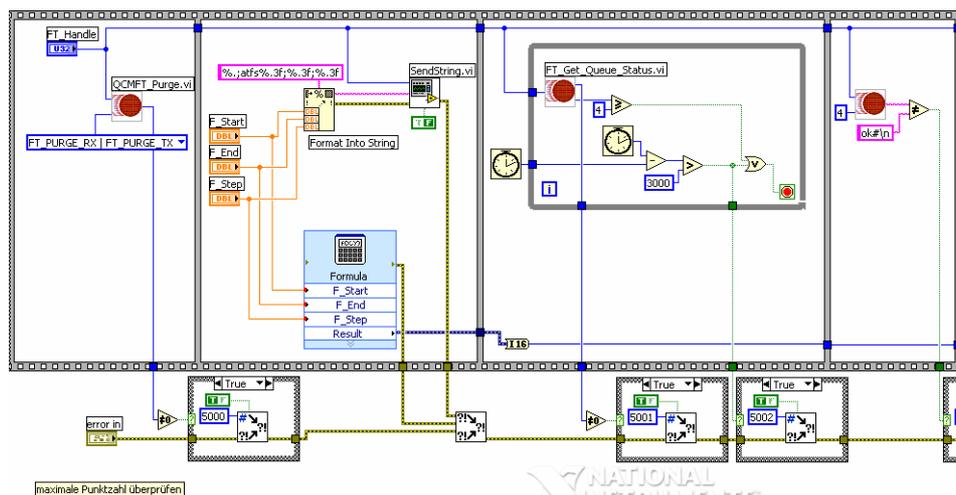


Abbildung 95 Steuersoftware QCM Start eines Impedanzscans

Die Messung des Impedanzverlaufs wird durch Übergabe eines Befehls an den Mikrocontroller der QCM gestartet. Abbildung 95 zeigt den entsprechenden Ausschnitt aus der Labview-Steuersoftware. Der Befehl wird aus den vom Benutzer eingetragenen Werten F_{Start} , F_{End} und F_{Step} mit dem VI²¹ Format Into String entsprechend Anhang 5: Befehlsübersicht QCM zusammengesetzt und mittels SendString übertragen. Anschließend wartet die Software auf die Bestätigung „ok#\n“, die eine korrekte Übermittlung des Befehls

²¹ Als virtuelle Instrumente (VI) werden in Labview Funktionsblöcke bezeichnet, die von einem Icon repräsentiert werden. VIs entsprechen also den Funktionen bzw. Subroutinen textbasierter Programmiersprachen.

anzeigt. Sollte nach drei Sekunden noch keine Bestätigung eingetroffen sein, bricht die Funktion mit einem Fehlercode ab.

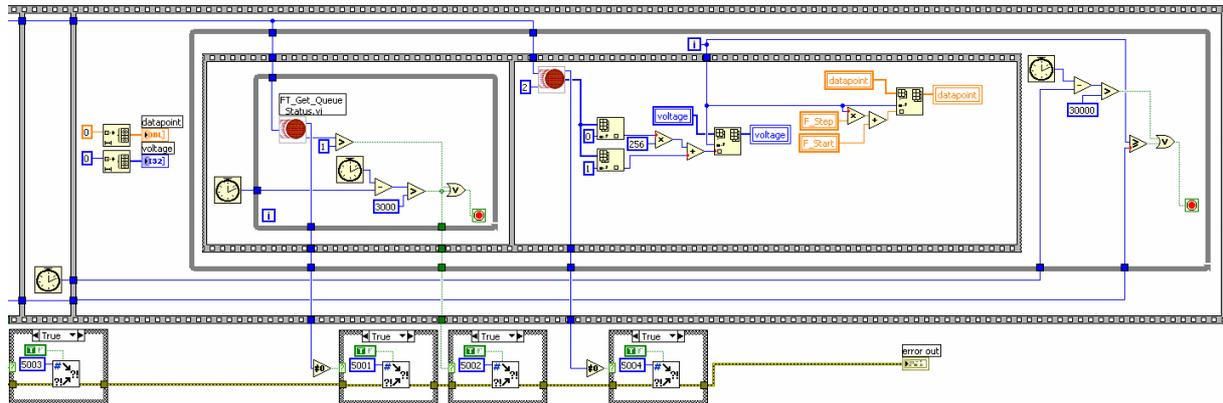


Abbildung 96 Steuersoftware QCM Abholen der Meßdaten

Tritt kein Fehler auf, so wird der Impedanzscan anschließend, wie in Abbildung 96 dargestellt, eingelesen. Aus den erhaltenen Amplitudenwerten werden mit einem einfachen Algorithmus das globale Minimum und Maximum bestimmt. Die Umsetzung in Labview ist in Abbildung 97 dargestellt.

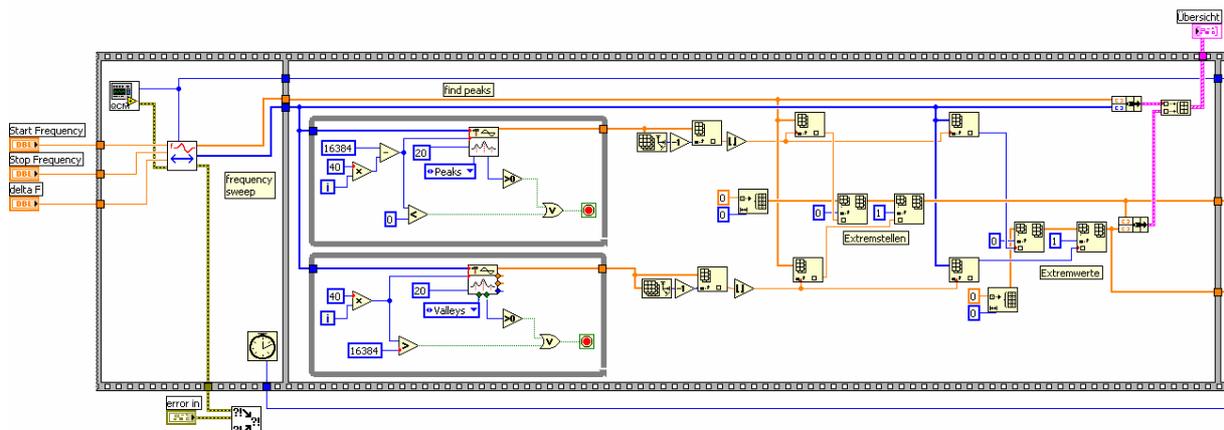


Abbildung 97 Steuersoftware QCM Suche der Extrema

Dies sind bei der zu erwartenden Signalform die Serien- und Parallelresonanzfrequenz. Da die Meßdaten aber fehlerbehaftet sind, können diese Werte nicht direkt verwendet werden. Das Rauschen der Impedanzscans würde zu Fehlern in der Resonanzfrequenz führen, die nicht tolerabel sind. Viel erfolgversprechender ist es, eine Funktion an die Meßdaten anzupassen und die Resonanzfrequenz analytisch aus der Funktion zu bestimmen. Es ist naheliegend, den gesamten Impedanzverlauf mit dem Butterworth – Van Dyke (BVD) Ersatzschaltkreis zu beschreiben. Eine komplette theoretische Berechnung des Impedanzverlaufs anhand der BVD Ersatzschaltung ist aufwendig, sie kann jedoch durch entsprechende Näherungen vereinfacht werden [80]. Damit ist es möglich, Quarze sowohl an Luft als auch in Flüssigkeiten zu

beschreiben [80], [81]. Allerdings erwiesen sich diese Funktionen als wenig geeignet für eine automatische Anpassung in begrenzter Zeit. Der nicht-lineare Fit benötigt sehr gute Startwerte, die nur wenige Prozent von den wahren Werten entfernt sind. Ansonsten ist mit einem ungünstigen Fit-Ergebnis, geringer Konvergenz oder einem vollkommenen Versagen der Anpassung zu rechnen [82]. Eine zufriedenstellende Anpassung erfordert also die manuelle Ermittlung sehr guter Startwerte, was bei einem automatischen, möglichst schnell ablaufenden Programmablauf nur schlecht realisierbar ist. Deshalb wurde eine einfachere Lösung gesucht, die sich besser dafür eignet. Vorversuche zeigten, daß die Boltzmann-Funktion

$$A = \frac{A_s - A_p}{1 + e^{\frac{f-f_0}{df}}} + A_s \quad (32)$$

den Bereich zwischen Serien- und Parallelresonanzfrequenz gut beschreibt und sich sehr zuverlässig anpassen läßt. Die gemessene Amplitude A bei einer Frequenz f hängt dabei von folgenden Größen ab: der minimalen Amplitude A_s , der maximalen Amplitude A_p , dem Wendepunkt an der Stelle f_0 sowie der Breite df . Geeignete Startwerte für diese Parameter lassen sich leicht automatisch aus dem Kurvenverlauf ermitteln. Sehr bequem ist die Tatsache, daß die Frequenz des Wendepunkts f_0 direkt als Parameter aus der Anpassung erhalten wird. Sie wird hier, durchaus vergleichbar mit vielen Oszillatorschaltungen, als Resonanzfrequenz des Quarzes betrachtet und in der Datenbank abgelegt. Allerdings ist der Wendepunkt von der Parallelresonanzfrequenz abhängig, was die bereits diskutierten Nachteile mit sich bringt. Dies wurde zunächst toleriert, später aber dann im Rahmen der Weiterentwicklung durch eine bessere Lösung ersetzt.

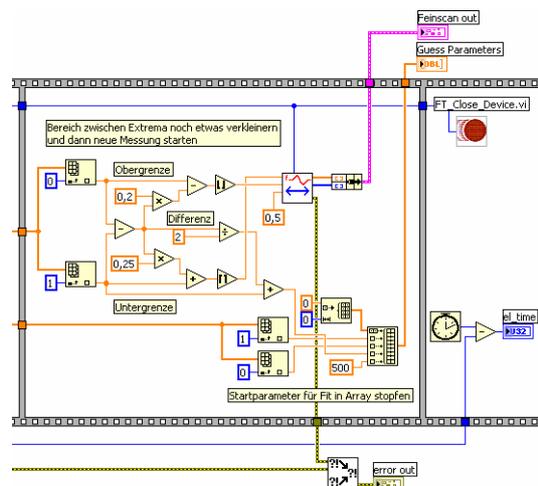


Abbildung 98 Steuersoftware QCM Durchführung des hochauflösten Scans

Für den Fit wird der Frequenzbereich zwischen den Extremwerten mit einer Schrittweite von 0,5 Hz nochmals hochaufgelöst vermessen. Dabei erwies es sich als günstig, vom Minimum 20% und vom Maximum 25% der Fensterbreite nicht zu vermessen. Dies spart Meßzeit und ermöglicht eine bessere Anpassung an die Boltzmann-Funktion. Abbildung 98 gibt den zugehörigen Ausschnitt aus dem Labview-Blockschaltbild wieder. Die Anpassung erfolgt nichtlinear nach dem Levenberg-Marquardt-Algorithmus unter Verwendung eines vorgefertigten VIs von Labview, wie in Abbildung 99 dargestellt. Die partiellen Ableitungen nach den Parametern wurden dabei analytisch ermittelt und in das VI eingetragen.

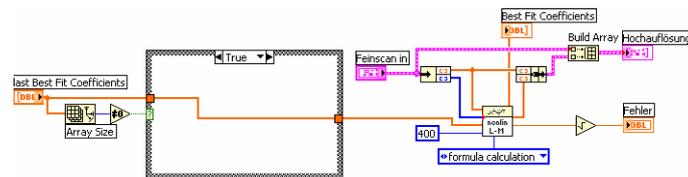


Abbildung 99 Steuersoftware QCM Fit

Die erhaltenen Meßdaten werden in einer MySQL-Datenbank mit drei Tabellen abgelegt. Die Tabelle „uebersicht“ beinhaltet eine laufende Versuchsnummer, eine vom Benutzer frei wählbare Beschreibung des Experiments sowie Datum und Uhrzeit zu Beginn der Messung. In der Tabelle „messdaten“ sind die eigentlichen Meßdaten mit Zeitstempel, Resonanzfrequenz, Temperatur sowie Potential und Strom eines CV-Experiments abgelegt. Für jeden zehnten Datenpunkt wird der Übersichtsscan, für jeden 20. Datenpunkt zusätzlich ein hochauflösender Scan in der Tabelle „fscan“ abgelegt. Der Zugriff auf die Datenbank erfolgt über ActiveX Data Objects (ADO), für die Labview entsprechende VIs bereitstellt.

Für die Auswertung wurde die Visualisierungs- und Datenanalysesoftware Origin (OriginLab Corporation, Northampton USA) eingesetzt. Der Datenbankzugriff erfolgt dabei ebenfalls über die ADO-Schnittstelle. Dazu wurde in Origin C, einer objektorientierten auf ANSI-C basierenden Programmiersprache, die in Origin eingebunden ist, ein entsprechendes Programm erstellt. Es erlaubt das Auslesen der Übersichtstabelle, einer ausgewählten Messung und der Impedanzscans.

Für jeden Datenpunkt sind ca. 1,7 s Meßzeit zur Aufnahme der Impedanzscans sowie ca. 0,8 s zur Anpassung der Boltzmann-Funktion auf die Meßdaten erforderlich. Durch geschickte Parallelisierung der beiden Aufgaben kann alle 2 s eine Resonanzfrequenz aufgenommen werden.

Abbildung 100 zeigt das VI der obersten Ebene, das die gesamte Messung steuert und die bereits vorgestellten VIs dazu aufruft. Im unteren Bereich sind die Funktionen für den Datenbankzugriff angeordnet, die über die ADO-Schnittstelle erfolgen. Im oberen Bereich

erkennt man die Verknüpfung der VIs zum Einlesen der Impedanzscans (get res. freq.) und zum Anpassen der Boltzmann-Funktion (FIT) mit den Schieberegistern. Während ein Impedanzscan ausgewertet wird, erfolgt also schon die neue Messung.

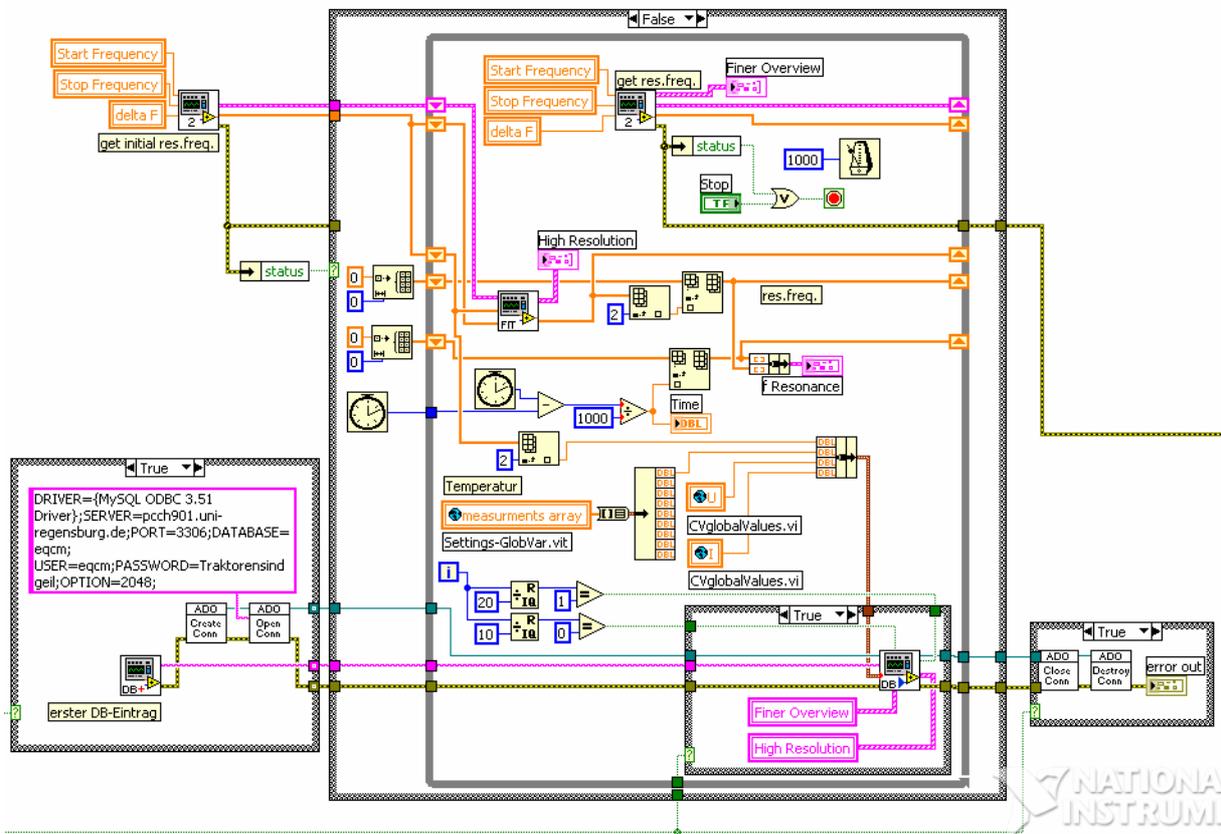


Abbildung 100 Labview Blockschaubild QCM

3.5.4.5 Weiterentwicklung der DDS-Schaltung

Mit der vorgestellten QCM wurden zahlreiche Experimente erfolgreich durchgeführt. Dennoch zeigten sich beim Einsatz einige Verbesserungsmöglichkeiten, die zu einer Weiterentwicklung der Schaltung und Software führten. So war das Einschaltverhalten des AD9850, wie in 3.5.4.4.1.3 erläutert, nicht befriedigend. Weiterhin bestand insbesondere bei der elektrochemischen Kopplung der Wunsch nach höheren Scangeschwindigkeiten und damit einer Steigerung der Datenrate.

Deshalb wurde die digitale Steuerung bei der zweiten Version der QCM grundlegend überarbeitet. Ein programmierbarer Logikbaustein vom Typ LCMXO1200 von Lattice Semiconductor Corporation, Hillsboro, Oregon übernimmt die Ansteuerung des AD9850, das Auslesen des A/D-Wandlers und die Ausgabe der Meßwerte auf den USB. Die Übertragungsgeschwindigkeit auf der USB-Schnittstelle wurde durch den zusätzlichen Einsatz eines FT245 von Future Technology Devices International, Glasgow mit einem 8 Bit breitem Parallelbus erhöht. Bei einem Primärtakt von 80 MHz konnte gegenüber dem

STR712 ein Geschwindigkeitszuwachs auf mehr als das Zehnfache erreicht werden. Die Programmierung des LCMXO1200 erfolgte mit der frei verfügbaren Entwicklungsumgebung ispLEVER von Lattice in der Hardwarebeschreibungssprache Verilog. Die Entgegennahme der Steuerbefehle vom PC sowie weitere Steuerungsaufgaben übernimmt ein AVR-Mikrocontroller vom Typ ATmega168 von Atmel, San Jose, Kalifornien. So ist es nun möglich, die Signalamplitude des AD9850 vom PC aus einzustellen. Damit kann die Spannung am Quarz bei jeder Messung individuell angepaßt werden. Ansonsten blieb Analogtechnik hingegen weitgehend unverändert.

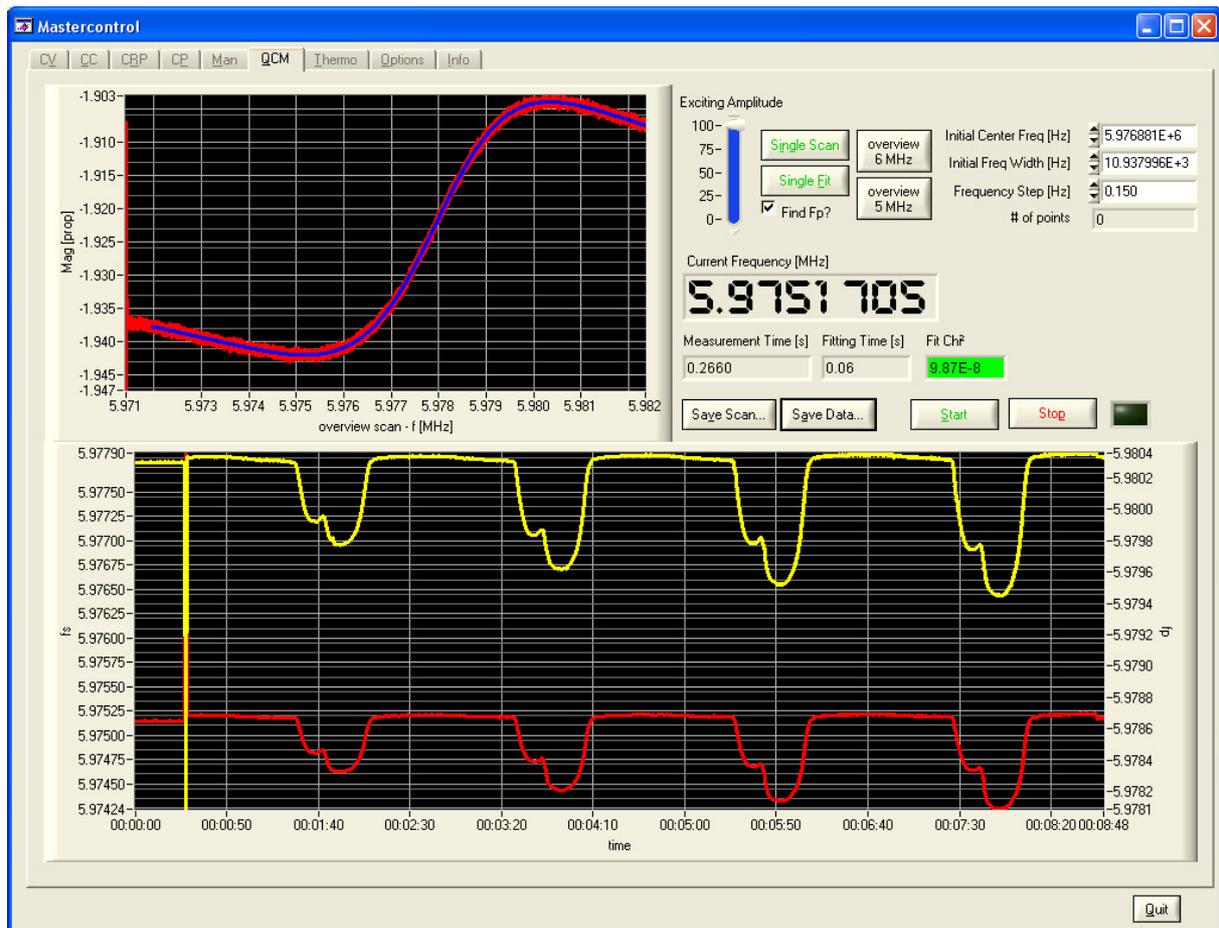


Abbildung 101 Steuersoftware der QCM

Die Steuerung der Quarzmikrowaage fügt sich nahtlos in die universelle Steuersoftware Mastercontrol ein, die bereits in den Kapiteln 3.3.4 und 3.4 vorgestellt wurde. Der Graph im Programmfenster links oben visualisiert den aktuellen Impedanzscan in rot sowie den angepaßten Kurvenverlauf in blau. Rechts oben im Programmfenster stellt der Benutzer die gewünschte Mittenfrequenz, Fensterbreite und Frequenzauflösung für die Impedanzscans ein. Mit der Schaltfläche „Single Scan“ läßt sich das Resultat an einem einzelnen Scan sofort überprüfen. Zwei eingblendete Cursor ermöglichen dann eine sehr bequeme, graphische Wahl der Start- und Endfrequenz. Der Schieberegler „Exciting Amplitude“ ermöglicht die

Anpassung der Anregungsamplitude. Mit den Schaltflächen „Start“ und „Stop“ wird die kontinuierliche Messung kontrolliert. Die untere Hälfte des Programmfensters stellt bei laufender Messung die Serien- und Parallelresonanzfrequenz über die Zeit dar. In Abbildung 101 sind dies vier CV-Zyklen, in denen Kupfer in Gegenwart von Chlorid abgeschieden und wieder aufgelöst wird. Die aktuelle Serienresonanzfrequenz wird zusätzlich numerisch ausgegeben. Mit den numerischen Anzeigen „Measurement Time“ und „Fitting Time“ hat der Benutzer die erzielte Datenrate stets im Blick und kann sie gegebenenfalls durch Wahl der Frequenzauflösung beeinflussen. Die Anzeige „Fit Chi²“ informiert sowohl numerisch über die Qualität der Anpassung als auch durch Wechsel der Hintergrundfarbe von grün auf rot bei Werten schlechter als $2 \cdot 10^{-6}$. Die Mittenfrequenz und Fensterbreite werden während der Messung automatisch angepaßt, so daß Serien- und Parallelresonanzfrequenz immer innerhalb des gemessenen Frequenzbereichs liegen. Bei einer hohen Güte des Meßquarzes, also geringem Abstand von Serien- und Parallelresonanzfrequenz, kann durch eine kleinere Fensterbreite die Datenrate erhöht werden. Bei geringer Güte bleibt die Messung durch die wachsende Fensterbreite trotzdem zuverlässig.

Entscheidend für die vorgestellte Funktionalität ist eine automatische, zuverlässig funktionierende Anpassung einer Funktion auf die erhaltenen Impedanzverläufe. Dabei sollen im Gegensatz zum Ansatz in 3.5.4.4.2.2 sowohl Minimum als auch Maximum aus der Anpassung zu ermitteln sein. Als besonders vorteilhaft erwies sich hierfür die gebrochen rationale Funktion der Form

$$y = \frac{P(f)}{1+Q(f)} = \frac{A+B \cdot f + C \cdot f^2}{1+D \cdot f + E \cdot f^2 + F \cdot f^3} \cdot (33)$$

Die als Padé-Approximation bekannte Funktion läßt sich linearisieren zu

$$y = P(f) - Q(f) \cdot y \cdot (34)$$

Damit ist eine lineare Anpassung möglich, was gegenüber der nichtlinearen Anpassung erhebliche Vorteile bietet. Es sind keine Startwerte für die Parameter erforderlich und der Rechenaufwand sinkt erheblich. Experimente zeigten, daß ein nichtlinearer Fit das Ergebnis des linearen Fits nicht mehr wesentlich verbessert.

Da die Extremwertsuche auf analytischem Wege mühsam ist, werden die Extremwerte aus der bereits vorhandenen Wertetabelle der Funktion ermittelt. Der Frequenzfehler dabei entspricht der Schrittweite des Impedanzscans, was bei den üblichen Schrittweiten unter 1 Hz leicht zu verschmerzen ist.

4 EQCM - Messungen

4.1 Vorversuche

4.1.1 Einfluß der Temperatur

Wie bereits in 3.5.1 ausgeführt wurde, hängt die Resonanzfrequenz eines Quarzes in Kontakt mit einer Flüssigkeit von deren Viskosität und Dichte ab. Diese sind wiederum von der Temperatur abhängig, weshalb Experimente zur Temperaturabhängigkeit durchgeführt wurden.

Für die Versuche wurde unter anderem der von Lodermeier konstruierte Thermostatenmantel eingesetzt, dessen Ansicht von oben in Abbildung 102 wiedergegeben ist.

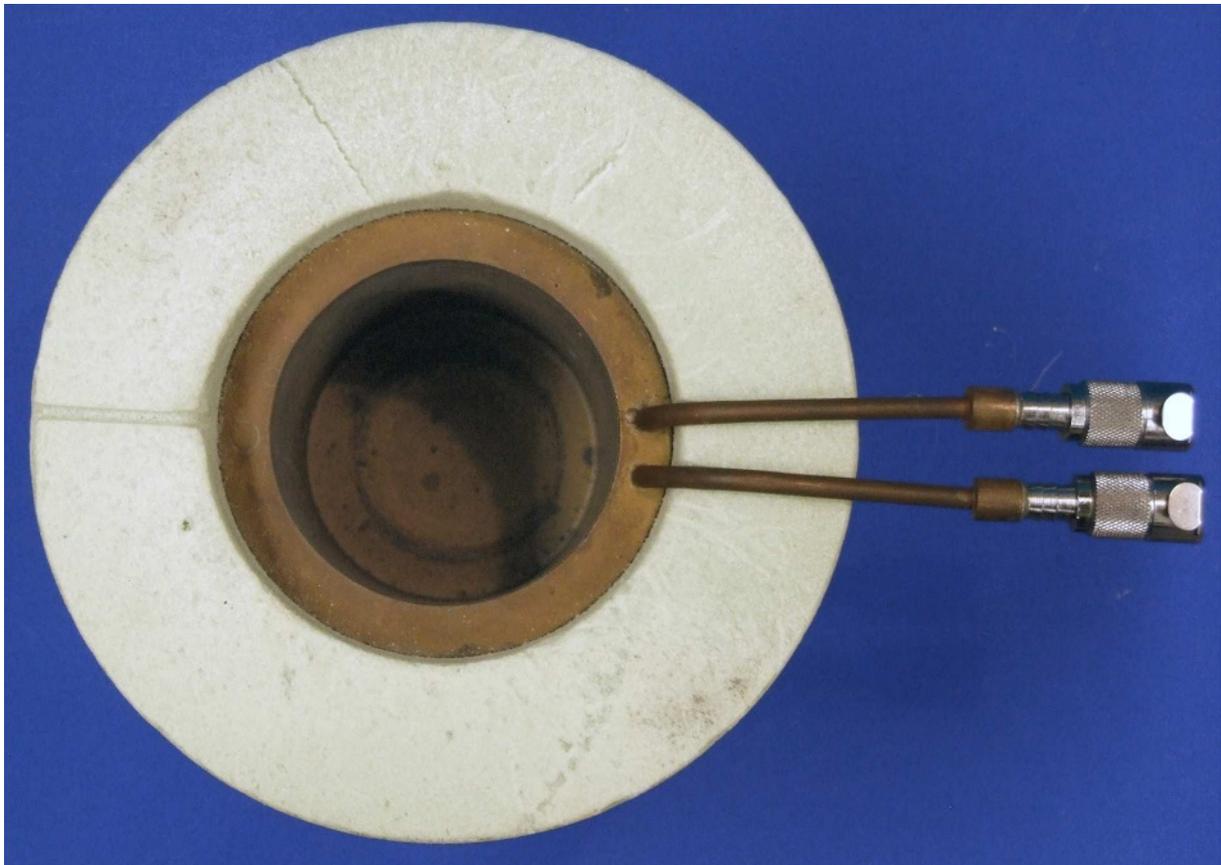


Abbildung 102 Thermostatenmantel von Lodermeier

Der Mantel aus Messing wird von einer Temperierflüssigkeit durchströmt und ist mit einer dicken Schicht Schaumstoff isoliert. Das Temperiermedium wird von einem externen Thermostaten umgewälzt, der mit den Schnellverschlüssen rechts im Bild leicht mit dem Thermostatenmantel verbunden werden kann. Die Meßzelle wird in den Mantel hineingestellt und mit einem Deckel aus Schaumstoff verschlossen. Für die Zelle selbst stellt der Mantel also einen Luftthermostaten dar.

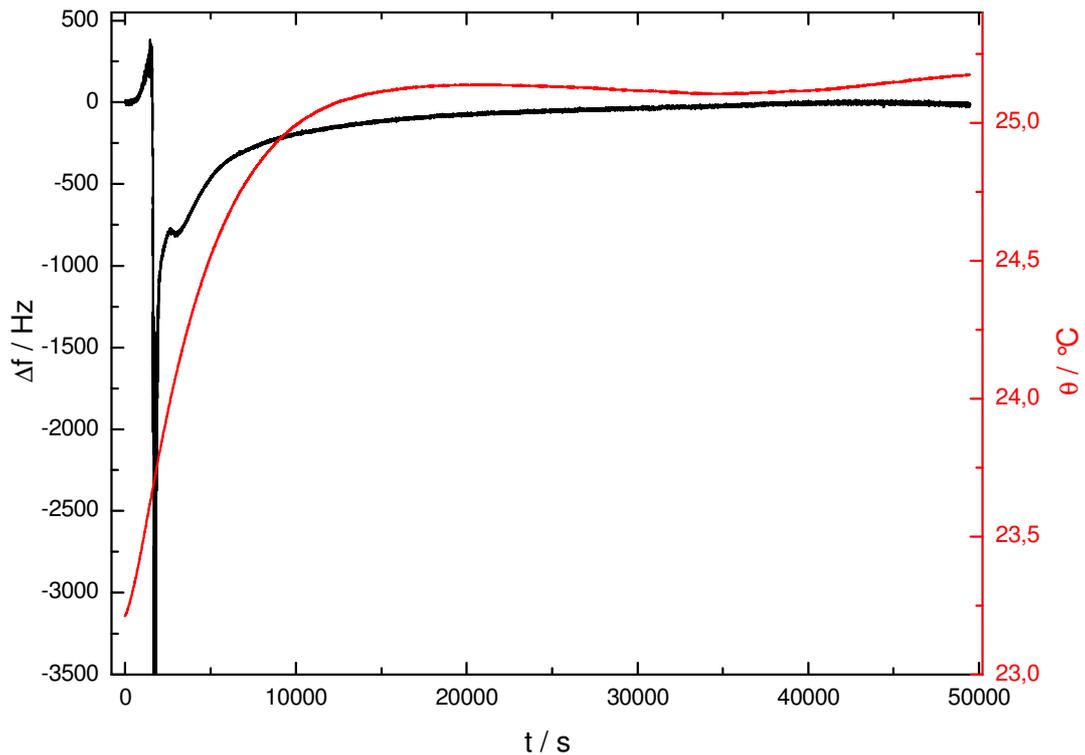


Abbildung 103 QCM Temperierversuch im Luftthermostaten

Zur Untersuchung der Resonanzfrequenz in Abhängigkeit der Temperatur kamen die Quarzmikrowaage und das in 3.4 vorgestellte Präzisionsthermometer zum Einsatz. Die Zelle wurde mit etwas deionisiertem Wasser gefüllt, mit dem Deckel verschlossen und in den Thermostatenmantel von Loder Meyer gestellt. Der in einem Glasröhrchen gekapselte Thermistor tauchte in das Wasser in der Meßzelle ein. Der Thermostatenmantel wurde mit einem Thermostaten vom Typ RK 8 KP der Lauda Dr. R. Wobser GmbH & Co. KG, Lauda-Königshofen auf 25,1 °C temperiert. Als Temperierflüssigkeit diente das Silikonöl Baysilon M5. Abbildung 103 zeigt den Verlauf der Temperatur und der Resonanzfrequenz des Quarzes vom Typ SC-101 von Maxtek. Die Auftragung stellt die Frequenzänderung bezogen auf die willkürlich ausgewählte Anfangsfrequenz von 5,979163 MHz dar.

Zu Beginn des Experiments betrug die Temperatur in der Zelle 23,2 °C. Die Solltemperatur des Thermostatenmantels von 25,1 °C wurde in der Zelle erst nach rund 15000 s, also über vier Stunden, erreicht. Die Aufheizrate in den ersten 5000 s betrug nur 0,99 K/h, was auf die schlechte Wärmeübertragung der Luft im Thermostatenmantel zurückzuführen ist. Während der Temperaturänderung zeigt die Resonanzfrequenz starke Schwankungen zwischen +383 Hz und -7321 Hz. Besonders auffällig ist die sprunghafte Änderung bei 1712 s. Nachdem sich die Temperatur bei ca. 10000 s stabilisiert hatte, änderte sich die Resonanzfrequenz in den rund elf Stunden Meßzeit nur um etwa 200 Hz. Typische

Änderungen der Frequenz liegen bei 15 Hz/h, ein Wert der bei elektrochemischen Messungen durchaus akzeptabel ist.

Dieser Versuch zeigt, daß der Wärmeübergang im Thermostatenmantel von Lodermeier für eine zufriedenstellende Temperierung nicht ausreicht. Temperaturänderungen in der Größenordnung von 2 K führen zu Frequenzänderungen in der Größenordnung eines üblichen EQCM-Experiments und sind deshalb nicht tolerabel. Bei Temperaturänderungen im Bereich von 0,1 K sind auch über lange Meßzeiten stabile Grundlinien mit Drifts unter 20 Hz/h erreichbar.

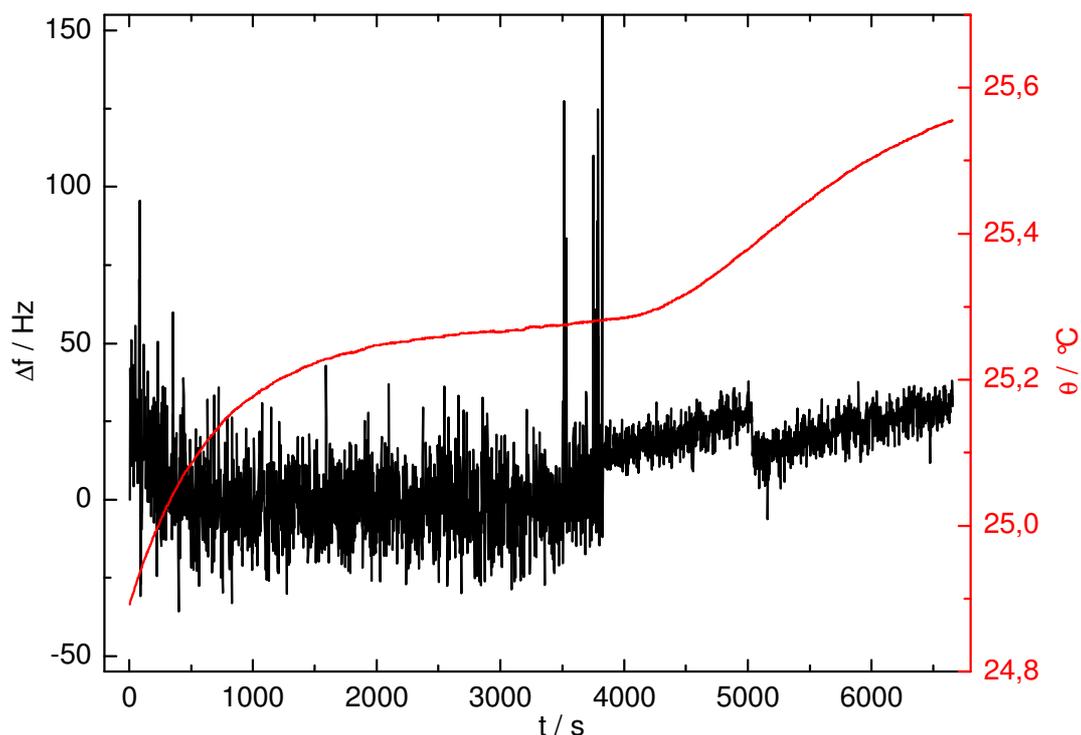


Abbildung 104 QCM-Messung mit Eintauchzelle im Lauda RK 8 KP

Ein deutlich besserer Wärmeübergang ist beim direkten Eintauchen der Meßzelle in das Thermostatenbad zu erwarten. Deshalb wurde die dafür konstruierte Eintauchzelle (vgl. 3.5.3) direkt in den RK 8 KP von Lauda eingetaucht. Abbildung 104 zeigt den Verlauf der Resonanzfrequenz und der Temperatur in der Meßzelle²². Obwohl die Meßzelle mit Moosgummi bestmöglich vom Thermostaten entkoppelt wurde, führten die Erschütterungen der Kältemaschine und der Umwälzung zu einem deutlich erhöhten Rauschen. Dieses nahm beim Abschalten des Thermostaten, erkennbar durch die Frequenzänderungen um bis zu 219 Hz, bei 3800 s sofort ab. Die Standardabweichung der Frequenz liegt bis 3500 s bei

²² Katrin Uhlmann und Magdalena Waldhier sei für die Durchführung dieser und der folgenden Messungen gedankt.

13,7 Hz, ab 3800 s bei 6,2 Hz. Auch Jerkiewicz et al. beobachteten die Vibrationsempfindlichkeit und setzten deshalb ein selbst gebautes Entkopplungssystem bei ihren QCM-Messungen ein [57].

Da eine weitere Entkopplung hier aber nicht ohne größeren Aufwand möglich ist, wurde statt dessen ein Durchsichtthermostat vom Typ CS von der Lauda Dr. R. Wobser GmbH & Co. KG, Lauda-Königshofen eingesetzt. Da dieser Thermostat keine Kältemaschine besitzt, sondern für eine externe Kühlwasserversorgung ausgelegt ist, reduzieren sich die Vibrationen spürbar. Das Ergebnis der Messung, die analog zur vorhergehenden durchgeführt wurde, ist in Abbildung 105 dargestellt.

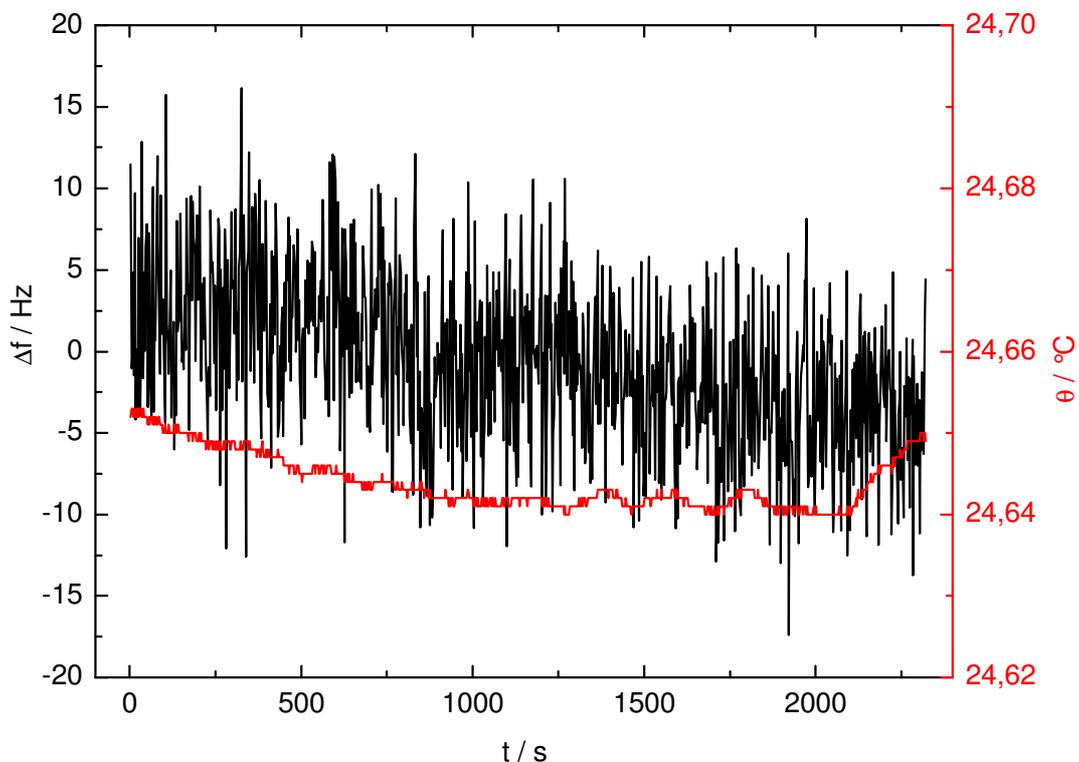


Abbildung 105 QCM-Messung mit Eintauchzelle im Durchsichtthermostat

Gut erkennbar ist das deutlich geringere Rauschen, das sich auch in einer Standardabweichung von 5,1 Hz äußert. Dieser Wert konnte allerdings erst nach mehrmaliger Änderung der Position der Meßzelle und Anpassung des Flüssigkeitsstroms erreicht werden, da die Erschütterungen durch das umgewälzte Temperiermedium, hier Wasser, deutlichen Einfluß auf die Qualität des QCM-Signals haben. Der Drift der Resonanzfrequenz von weniger als 13 Hz/h ist vergleichbar mit dem ersten Experiment.

Ein weiterer Versuch wurde mit dem Thermostatenmantel durchgeführt, da hier eine optimale mechanische Entkopplung zu erwarten ist. Die Zelle kommt in diesem Fall gar nicht mit dem umgewälzten Temperiermedium in Kontakt. Zur Verbesserung der Wärmeübertragung wurde

der Thermostatenmantel mit Wasser gefüllt und die Zelle mit drei handelsüblichen Gefrierbeuteln abgedichtet. Die Eintauchzelle ist für den Thermostatenmantel zu hoch, weshalb die Zelle mit offener Unterseite verwendet werden mußte.

Abbildung 106 zeigt das überzeugende Ergebnis dieser Messung. Das Rauschen hat sich sichtbar verringert, die Standardabweichung liegt bei 2,0 Hz. Die Resonanzfrequenz ist in den beobachteten 10000 s sehr stabil, die Änderungen liegen unter 0,5 Hz/h, was sicher auch dem niedrigen Temperaturdrift von unter 3 mK/h zuzuschreiben ist.

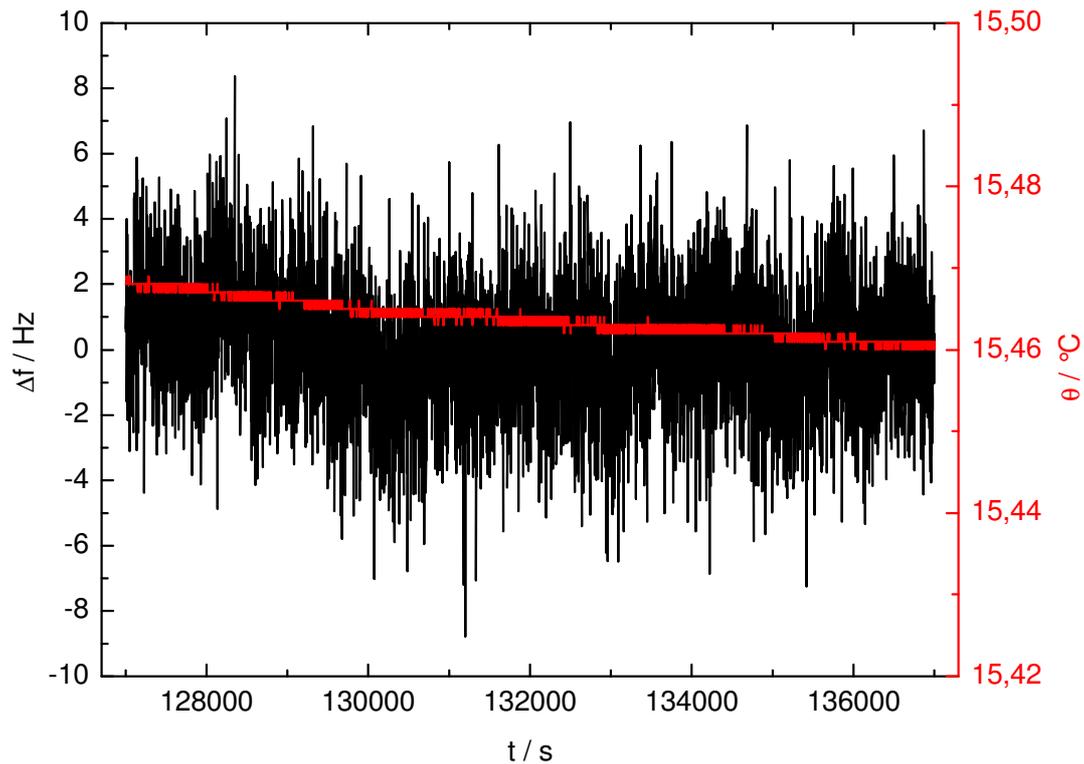


Abbildung 106 QCM-Messung Thermostatenmantel mit Wasserfüllung

Zur Untersuchung des thermischen Kontakts zwischen Zellinhalt und Temperierflüssigkeit im Mantel wurde der RK 8 KP von Lauda mit dem Temperierprogramm in Tabelle 28 eingesetzt.

Zieltemperatur / °C	Dauer Segment / h	Rate / (K/h)	Gesamtdauer / s
35	5	0	18000
15	10	- 2	54000
25	5	2	72000
15	10	- 1	108000
15	8	0	136800

Tabelle 28 Temperierprogramm zum Test des Thermostatenmantels

Die Temperatur in der Zelle und die Resonanzfrequenz sind in Abbildung 107 aufgetragen. Zu Beginn der Messung lag die Aufheizrate des Zellinhalts bei einer Temperaturdifferenz von 10 K bei 21 K/h. Bei den linearen Temperaturprofilen mit 2 K/h konnten in der Zelle 1,91 K/h (Abkühlung) und 1,92 K/h (Aufheizung) erreicht werden, bei der Abkühlung mit 1 K/h 0,96 K/h. Der Temperaturanstieg am Ende des Temperierprogramms ist auf ein weiteres Segment mit 1 K/h zurückzuführen, das aus Zeitgründen aber abgebrochen wurde.

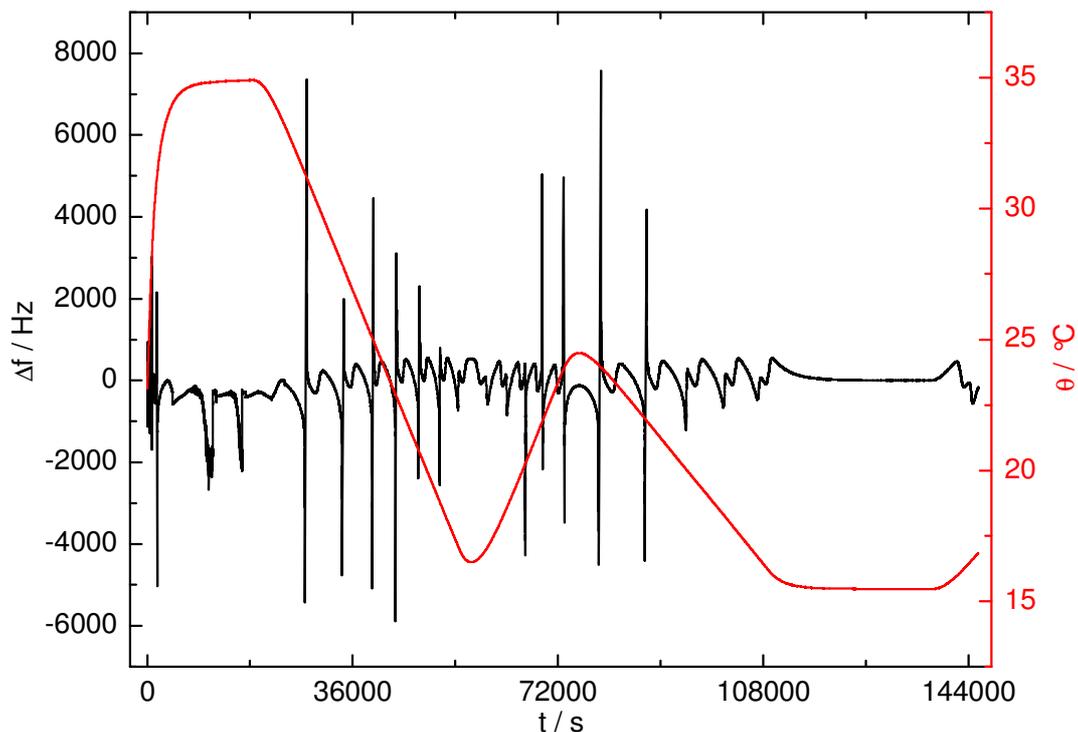


Abbildung 107 Temperaturverlauf Temperierprogramm zum Test des Thermostatenmantels

Auffallend sind die periodischen Schwankungen der Resonanzfrequenz um bis zu 7,5 kHz bei Änderung der Temperatur, deren Ursache in 4.1.2 nachgegangen wird. Bei konstanter Temperatur hingegen stellt sich auch eine konstante Resonanzfrequenz ein, wie zwischen 120000 s und 137000 s. Dieser Bereich wurde bereits in Abbildung 106 und im zugehörigen Text näher betrachtet.

Die durchgeführten Versuche zeigen, daß Temperaturänderungen, wie erwartet, einen erheblich Einfluß auf die Resonanzfrequenz haben. Deshalb ist vor allem bei länger andauernden Versuchen eine Temperierung anzuraten. Diese ist wegen der Vibrationsempfindlichkeit der QCM-Messung mechanisch von der Meßzelle zu entkoppeln. Ansonsten führen die Erschütterungen beim Einsatz von Kältemaschinen oder durch die Umwälzung des Temperiermediums zu einer deutlichen Verschlechterung des Meßsignals. Die besten Erfolge wurden mit dem externen Thermostatenmantel mit Wasserfüllung gemacht. Eine interessante

Alternative wären Peltierelemente, da sie vollkommen erschütterungsfrei arbeiten und sowohl als kalte als auch als heiße Quelle dienen können.

4.1.2 Einfluß der Füllhöhe

Bei den Versuchen zur Temperaturabhängigkeit wurden neben stabilen Grundlinien immer wieder starke Schwankungen der Resonanzfrequenz mit sehr langer Periodendauer beobachtet, insbesondere, wenn die Zelle nicht verschlossen war.

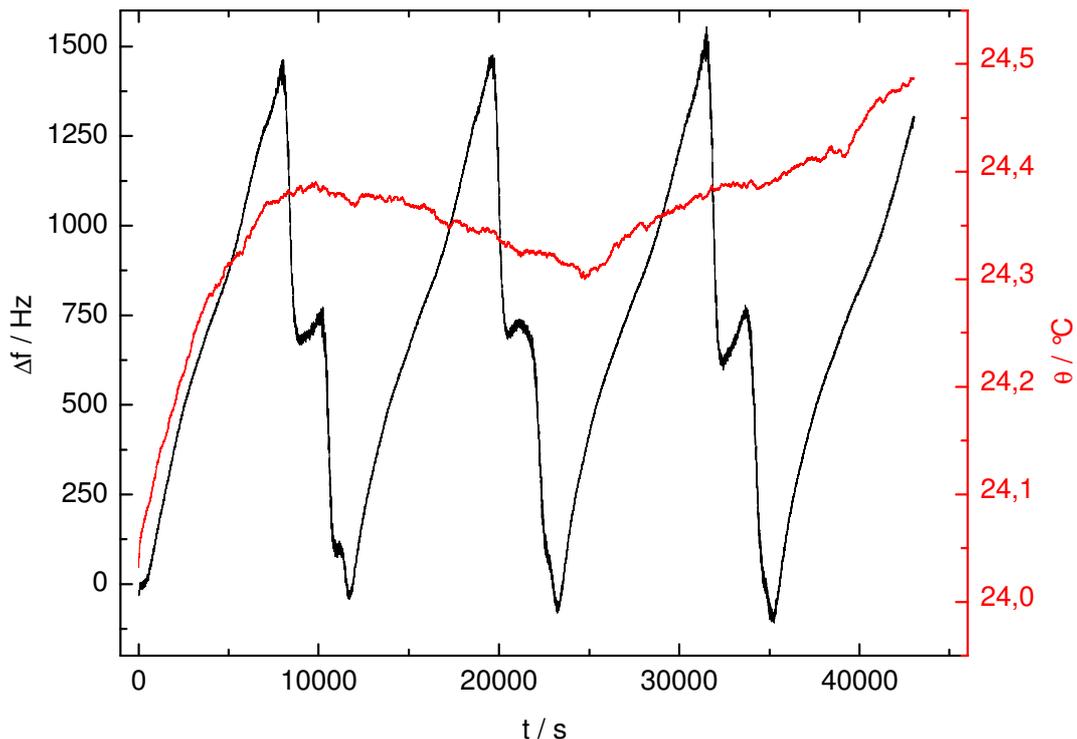


Abbildung 108 Grundlinie bei offener Zelle im Thermostatenmantel

Abbildung 108 zeigt die Resonanzfrequenzänderungen eines Quarzes vom Typ SC-101 von Maxtek bezogen auf die Startfrequenz von 5,978130 MHz. Die mit Wasser gefüllte Zelle stand dabei unverschlossen im Thermostatenmantel. Die Periodendauer des zyklischen Signals, gemessen an den Minima, liegt zwischen 11663 s (3h 14 m) und 11957 s (3h 19m), was einer Abweichung von 2,5 % entspricht. Der Frequenz steigt jeweils mit einer Geschwindigkeit zwischen 550 und 650 Hz/h und fällt mit rund 5 kHz/h wieder ab.

Dieses zunächst erstaunliche Verhalten ist, wie bereits in 3.5.3 erwähnt, in der Literatur wohl bekannt und eingehend untersucht. Grund dafür sind Longitudinalwellen, die sich senkrecht zur Quarzoberfläche in die Flüssigkeit ausbreiten und an der nächsten Phasengrenze reflektiert werden. Longitudinalwellen entstehen durch das radiale Geschwindigkeitsprofil des Quarzes senkrecht zur Quarzfläche [61]. Die Überlagerung von hinlaufender und reflektierter Longitudinalwelle ruft Interferenzmuster hervor, die vom Abstand der reflektierenden Fläche

abhängig sind. Da die Longitudinalwellen die Höhe der Flüssigkeitssäule zweimal durchlaufen, treten destruktive Interferenz (Minima) und konstruktive Interferenz (Maxima) im Abstand von $\lambda / 2$ auf [58], [60], also

$$\Delta h_{Extrema} = n \cdot \frac{\lambda}{2} \quad (35).$$

λ ist dabei die Wellenlänge der Longitudinalwellen, die mit der Schallgeschwindigkeit v im folgenden, bekannten Zusammenhang steht:

$$v = \lambda \cdot f \quad (36).$$

Schneider und Martin variierten mit einem Mikrometervorschub den Abstand eines Siliziumwavers vom Quarz in Wasser und erhielten Frequenzänderungen in Abhängigkeit des Abstands, die Abbildung 108 sehr ähnlich sind [60]. Aus dem Interferenzmuster konnten sie eine Wellenlänge von 300 μm ermitteln. Lin und Ward erzielten mit einem ähnlichen Aufbau mit einer Glasplatte, die sie in Schritten von 2,5 μm bis 10 μm bewegten, Ergebnisse, die Abbildung 108 noch mehr entsprechen [58]. Die Wellenlänge bestimmten sie zu 304 μm . Weiterhin konnten sie nachweisen, daß die Phasengrenze zwischen Flüssigkeit und Gas ebenso als Reflektor dient. Verdampfendes Aceton oder kleine Zugaben oder Entnahmen von Wasser zeigen die gleichen Effekte wie die Abstandsänderungen der Reflektorplatte. Mit einer Mikroliterspritze konnten sie durch Zugaben von 1 μl die Höhe der Flüssigkeitssäule um 14,4 μm ändern.

Ein analoger Versuch sollte die Herkunft der Frequenzschwankungen bestätigen. Dazu wurde die mit etwas Wasser gefüllte Zelle mit dem Deckel verschlossen, lediglich eine der kleinen Öffnungen blieb für die Zugaben frei. Die Zelle wurde im Durchsichtthermostaten vom Typ CS von Lauda auf eine Temperatur von 25,2 °C temperiert und die Resonanzfrequenz des Quarzes bei Zugabe kleiner Wassermengen aufgezeichnet. Da der Innendurchmesser d der Meßzelle von 51,6 mm bekannt ist, läßt sich das zugegebene Volumen V mit

$$\Delta h = \frac{4 \cdot V}{d^2 \cdot \pi} \quad (37)$$

in eine Höhenänderung Δh der Wassersäule umrechnen. Die mit einer Mikroliterspritze gemachten Zugaben von 30 μl entsprechen dabei 14 μm Höhenänderung. Der Frequenzverlauf bezogen auf die Startfrequenz von 5,983020 MHz ist in Abbildung 109 dargestellt. Deutlich sind die Sprünge der Frequenz bei den einzelnen Zugaben erkennbar, z.B. bei 575 s, 2050 s, 2800 s (größere Dauer der Zugabe) und 3200 s. Für jede Zugabe wurden Mittelwert und Standardabweichung der Resonanzfrequenz über die Meßzeit bestimmt. Die Standardabweichung liegt zwischen 7 Hz und 30 Hz.

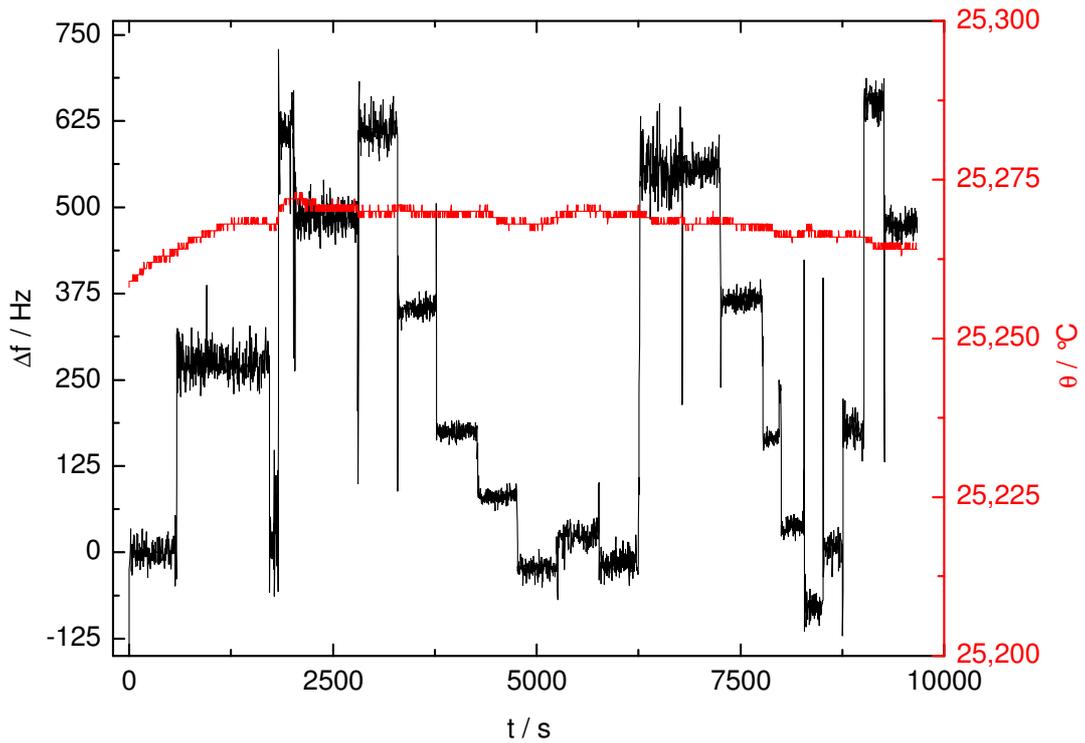


Abbildung 109 Frequenzänderungen bei Zugaben von 30 μl Wasser

Die Auftragung der Mittelwerte gegen die Höhenänderung, die mit Formel (37) bestimmt wurde, ist in Abbildung 110 wiedergegeben.

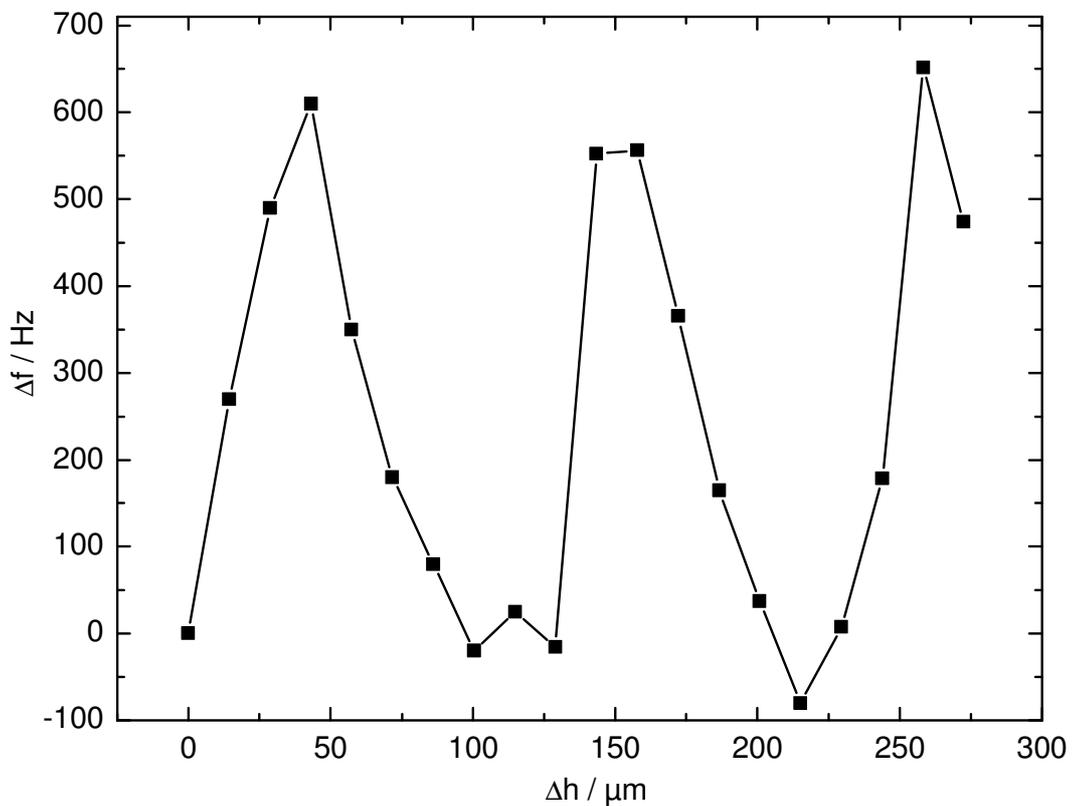


Abbildung 110 Bestimmung der Wellenlänge der Longitudinalwellen bei 30 μl Zugaben

Drei Maxima bei 43 μm , 149,5 μm (Mittelwert zwischen zwei Punkten) und 258 μm sowie zwei Minima bei 114,8 μm und 215 μm sind zu erkennen. Aufgrund der zu großen Zugabevolumina ist der Frequenzverlauf aber nur unzureichend aufgelöst. Besonders fragwürdig erscheint das Minimum bei 114,8 μm . Sieht man über diese Unzulänglichkeiten hinweg und betrachtet die Abstände der Maxima, so erhält man als Wellenlänge zweimal 215 μm . Setzt man die Schallgeschwindigkeit in Wasser bei 25 °C von 1497 m/s und die Wellenlänge in Formel (36) ein, so erhält man als Frequenz 6,96 MHz. Dieser Wert liegt rund 1 MHz zu hoch, was in Anbetracht der einfachen Versuchsgestaltung ein durchaus brauchbares Ergebnis ist. Bei den Minima liegen die Werte mit 201 μm bzw. 7,45 MHz etwas schlechter.

Da die Versuche mit Zugaben von 30 μl (14 μm) keine klare Bestimmung der Extrema zuließen, wurde die Zugabemenge auf 20 μl (9,6 μm) reduziert. Doch die Ergebnisse bei 20 μl konnten nicht überzeugen, weshalb die Zugabemenge nochmals auf 9 μl (4,3 μm) reduziert wurde. Die Temperatur betrug dabei wiederum 25,2 °C. Die Zugaben erfolgten mit einer Eppendorfpipette mit einem Volumenbereich von 2 bis 20 μl nach jeweils 200 s. Für jede Zugabe wurden Mittelwert und Standardabweichung der Resonanzfrequenz über die 200 s Meßzeit bestimmt. Die Standardabweichung schwankt zwischen 4,9 Hz und 9,5 Hz. Die Auftragung der Mittelwerte gegen die Höhenänderung, die mit Formel (37) bestimmt wurde, ist in Abbildung 111 wiedergegeben. Durch die wesentlich bessere Höhenauflösung sind die Minima bei 47 μm und 198 μm gut erkennbar. Aus ihrem Abstand ergibt sich mit Formel (35) eine Wellenlänge von 302 μm , was 4,96 MHz entspricht.

Auch wenn die Fehler der Zugabemessungen bei rund 20 % liegen, so ist die Ursache der Frequenzänderungen dennoch sicher nachgewiesen. Die geringen Verdunstungsverluste bei einer offenen Meßzelle führen über Stunden zu Höhenänderungen der Wassersäule, die in der Größenordnung der Wellenlänge der Longitudinalwellen liegen. Doch auch bei verschlossener Meßzelle wurden derartige Effekte beobachtet. Dabei zeigten sich regelmäßig Tropfen, die am Deckel oder im oberen Bereich des Glasrohrs kondensiert waren.

Bei Temperaturänderungen ist zusätzlich die Änderung der Schallgeschwindigkeit in Flüssigkeiten zu beachten. Dies ist auch der Grund für die periodischen Frequenzänderungen beim Temperierprogramm in Abbildung 107.

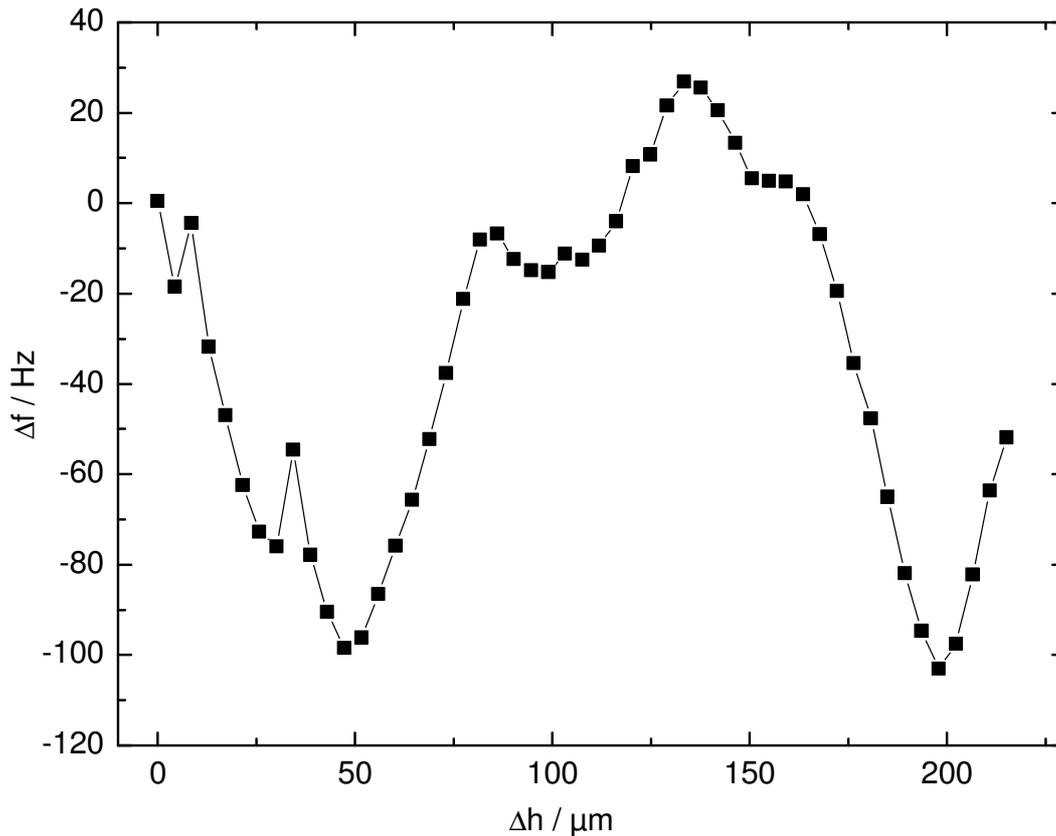


Abbildung 111 Bestimmung der Wellenlänge der Longitudinalwellen bei 9 μl Zugaben

4.2 Galvanische Abscheidung von Dysprosium

Aufgrund seiner magnetischen Eigenschaften ist Dysprosium (Dy) für die Grundlagenforschung interessant. Dysprosium ist an der Luft nicht beständig und reagiert mit wässrigen Elektrolyten. Deshalb führte Loder Meyer Versuche durch, Dysprosium aus nichtwässrigen Elektrolyten abzuscheiden [83]. Die besten Ergebnisse erzielte er dabei mit $\text{Dy}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ in Dimethylformamid, weshalb mit diesem Elektrolyten EQCM-Messungen durchgeführt wurden. Da zum Zeitpunkt der Versuche die vorgestellte Eigenentwicklung noch nicht einsetzbar war, kam die RQCM von Maxtek sowie der Autolab PGStat30 im Aufbau, wie er bereits in 3.2 beschrieben ist, sowie die in 3.5.3 vorgestellte Meßzelle zum Einsatz. Die Messung erfolgte in Dreielektrodenanordnung, als Arbeitselektrode diente die Goldelektrode des Maxtek-Quarzes vom Typ SC-101 mit 6 MHz Resonanzfrequenz. Als Referenzelektrode diente ein Ag/Ag^+ -System mit Kryptofix 22 von Merck KGaA, Darmstadt in Acetonitril. Die Meßzelle wurde im Handschuhkasten unter Stickstoff zusammengesetzt und befüllt. Die Messungen selbst erfolgten in der hermetisch verschlossenen, unthermostatisierten Meßzelle bei Raumtemperatur.

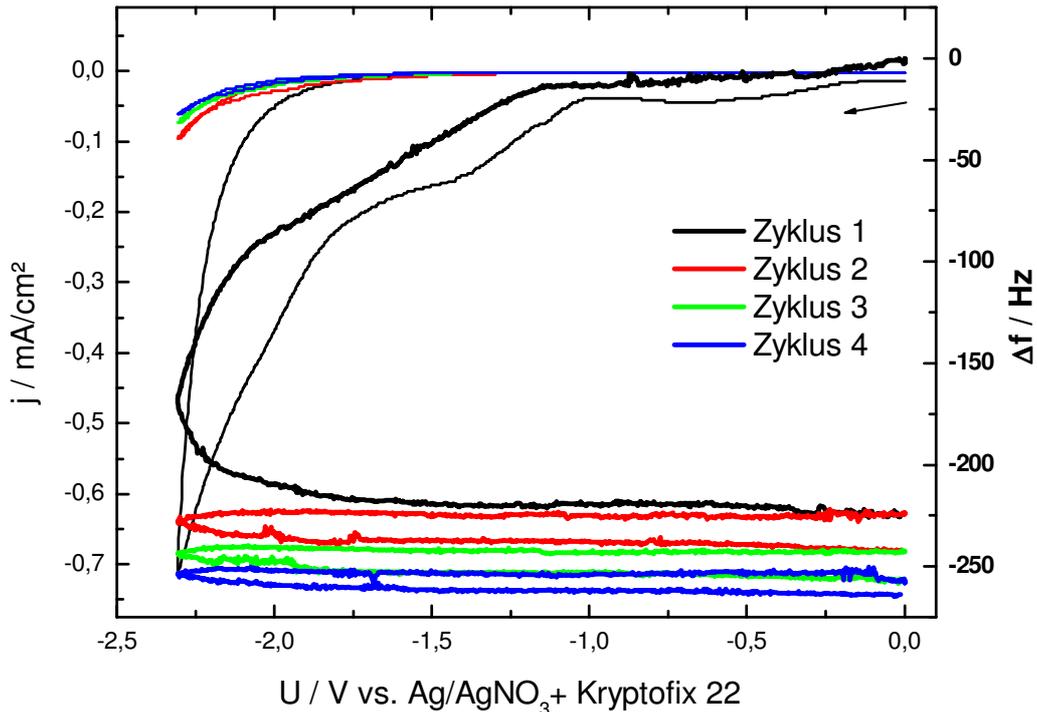


Abbildung 112 kathodisches CV von $\text{Dy}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ in DMF an Gold, Stromdichte (dünne Linien) und Frequenzänderung (dicke Linien)

Wie in Abbildung 112 gut zu erkennen ist, erzielt man beim ersten Zyklus bei $-2,3 \text{ V}$ gegen Ag/Ag^+ eine Stromdichte von $-0,71 \text{ mA}/\text{cm}^2$, während bei allen folgenden Zyklen Werte von weniger als $0,1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ erreicht werden. Ebenso sinkt die Frequenzänderung -223 Hz im ersten Zyklus auf Werte von 18 Hz und weniger ab. Die genauen Zahlenwerte sind Tabelle 29 zu entnehmen. Durch Integration des Stroms wurden in der GPES-Software die Ladungen Q für jeden Zyklus ermittelt und ebenfalls angegeben.

Zyklus	$\Delta f / \text{Hz}$	$\Delta f / \Delta f_1 / \%$	Q / mC	$Q / Q_1 / \%$
1	-223	100	15,2	100
2	-18	8,2	1,28	8,4
3	-14	6,2	0,92	6,1
4	-8	3,4	0,78	5,2

Tabelle 29 Auswertung kathodische Dy-Abscheidung

Betrachtet man die relativen Frequenzänderungen bzw. Ladungen bezogen auf den ersten Zyklus, so stellt man eine gute Übereinstimmung bei den Zyklen zwei und drei fest. Beim vierten Zyklus ist die Frequenzänderung im Vergleich zur Ladung etwas zu gering. Übereinstimmend fällt auf, daß nach dem ersten Zyklus keine nennenswerte Abscheidung von Dysprosium mehr stattfindet.

4.3 Galvanische Abscheidung von Kupfer

Für die elektrochemischen QCM-Messungen wurde das in der Literatur bekannte System Cu^{2+}/Cu in wässriger H_2SO_4 gewählt, das auch als Kalibriersystem eingesetzt wird [48], [57], [84]. Dazu wurde eine Elektrolytlösung aus 4,993 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (Merck, p.A.), 20,4 g H_2SO_4 (Merck, p.A. 95-97%) und 200 g Wasser angesetzt. 30 g der Lösung wurden in die Meßzelle überführt und mit Stickstoff gespült. Als Arbeitselektrode dient die Goldelektrode eines Quarzes vom Typ SC-101 von Maxtek mit einer Fläche von $0,357 \text{ cm}^2$. Als Referenz dient eine Ag/AgCl -Elektrode von BAS Bioanalytical Systems Inc. USA, Typ RE-5B, als Gegenelektrode ein Ring aus Platinblech.

Mit dem in 3.3.4 beschriebenen Potentiostaten wurden Zyklovoltammogramme aufgenommen und mit der in 3.5.4.5 beschriebenen Quarzmikrowaage die Resonanzfrequenz des Quarzes verfolgt. Zwischen den beiden Umkehrpotentialen 0,75 V und -0,12 V wurden mit einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 10 mV/s Zyklen gefahren, bis keine Änderungen mehr feststellbar waren. Abbildung 113 zeigt den sechsten Zyklus des Zyklovoltammogramms (dünne Linie) und die Frequenzänderungen (dicke Linie) bezogen auf die Startfrequenz von 5,977246 MHz.

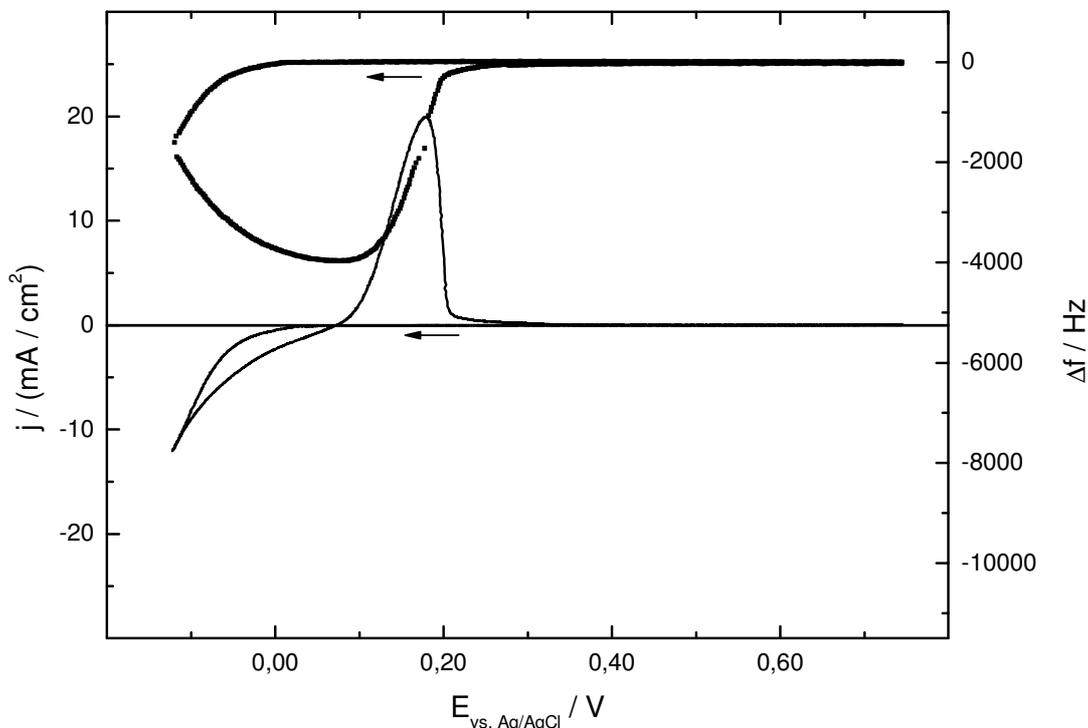


Abbildung 113 Zyklovoltammogramm und Frequenzänderungen von Cu^{2+}/Cu ohne Cl^- -Zugabe

Zu Beginn des Zyklus' zeigen die verschwindend kleine Stromdichte und die konstante Resonanzfrequenz übereinstimmend, daß keine Reaktion abläuft. Beim Auftreten

kathodischer Ströme sinkt die Resonanzfrequenz durch die Abscheidung von Kupfer auf der Arbeitselektrode. Deutlich zu erkennen sind die 47 mV Kristallisationsüberspannung zwischen Hin- und Rückscan der kathodischen Abscheidung. Erst beim Übergang vom kathodischen in den anodischen Strombereich erreicht die Arbeitselektrode ihre größte Masse, was einer Frequenzänderung von fast 4 kHz entspricht. Während des anodischen Peaks kehrt die Resonanzfrequenz auf ihren ursprünglichen Wert zurück, was eine vollständige Auflösung des abgeschiedenen Kupfers anzeigt.

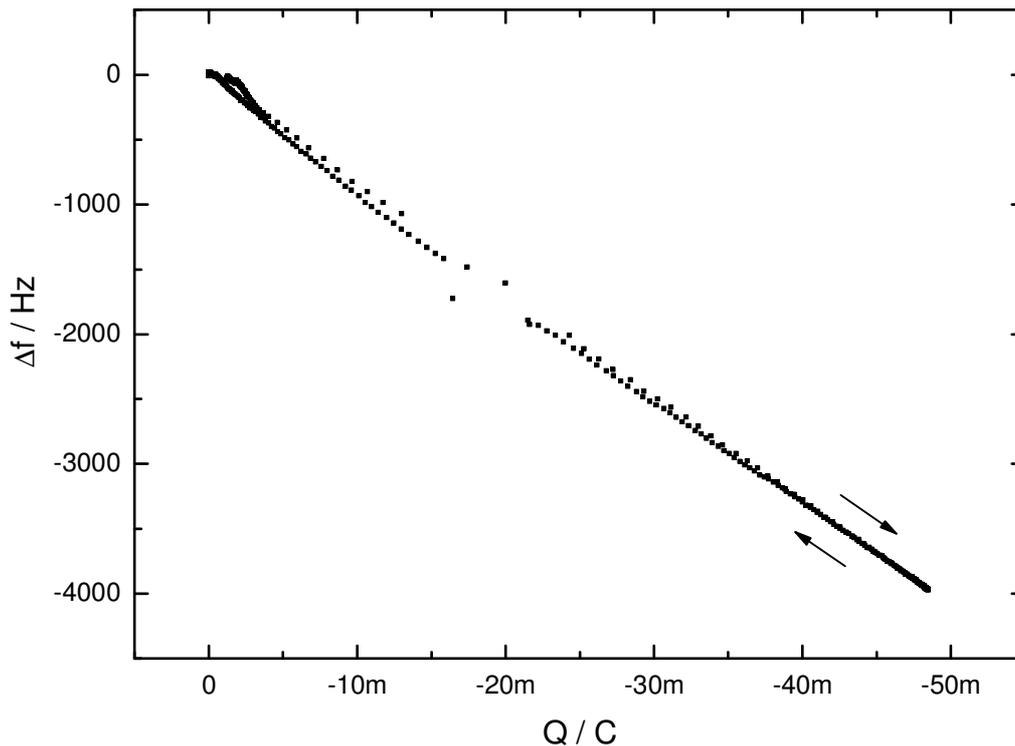


Abbildung 114 Auftragung der Frequenzänderung gegen die Ladung

Abbildung 114 zeigt eine Auftragung der Frequenzänderung gegen die Ladung. Die Ladung wurde dabei von der Steuersoftware des Potentiostaten durch numerische Integration des Stroms gewonnen und in die Ausgabedatei geschrieben. Die Frequenzänderung ist über die Sauerbrey-Gleichung (24) der Massenänderung direkt proportional. Da die Elektrodenfläche während des Experiments konstant ist, kann man sie hier als Teil des Empfindlichkeitsfaktors C_f auffassen und erhält damit

$$\Delta f = -\frac{C_f}{A} \cdot \Delta m = -C_{fa} \cdot \Delta m \quad (38).$$

Mit dem Faraday'schen Gesetz, das den Zusammenhang zwischen Ladung Q und Masse Δm herstellt, ergibt sich daraus

$$\Delta f = -\frac{C_{fa} \cdot M}{z \cdot F} \cdot Q \quad (39).$$

Der lineare Zusammenhang zwischen Frequenzänderung und Ladung in Formel (39) ist auch in Abbildung 114 unschwer zu erkennen. Als Steigung erhält man für den kathodischen Teil 80,8 kHz/C und für den anodischen Teil 81,3 kHz/C. Die Abweichung zwischen beiden Werten ist mit 0,35 % erfreulich gering. Aus dem Mittelwert der Steigung $b = -\frac{C_{fa} \cdot M}{z \cdot F}$ von 81,1 kHz/C ergibt sich für C_{fa} ein Wert von 246 Hz/μg. Aus den Stoffkonstanten und der Grundfrequenz von 6 MHz erhält man mit der Sauerbrey-Gleichung (24) einen Wert von 228 Hz/μg. Für das einfache Modell von Sauerbrey ist das eine gute Übereinstimmung.

4.4 Galvanische Abscheidung von Kupfer in Gegenwart von Chlorid

In der Galvanotechnik ist Chlorid ein üblicher Bestandteil von Additiven zur Verbesserung der Kupferabscheidung. Mehrere Artikel gehen deshalb dem Einfluß von Chlorid bei der Abscheidung und Auflösung von Kupfer in typischen Elektrolyten der Galvanotechnik nach [84], [85], [86]. Gerade die EQCM erlaubt dabei interessante Einblicke in die Mechanismen, weshalb auch hierzu eine Untersuchung nicht fehlen sollte. Das untersuchte System sowie die experimentelle Durchführung entsprechen dabei exakt 4.3. Die Chloridkonzentration wurde durch Zugabe kleiner Mengen KCl (Merck, p.A.) zur Elektrolytlösung schrittweise erhöht.

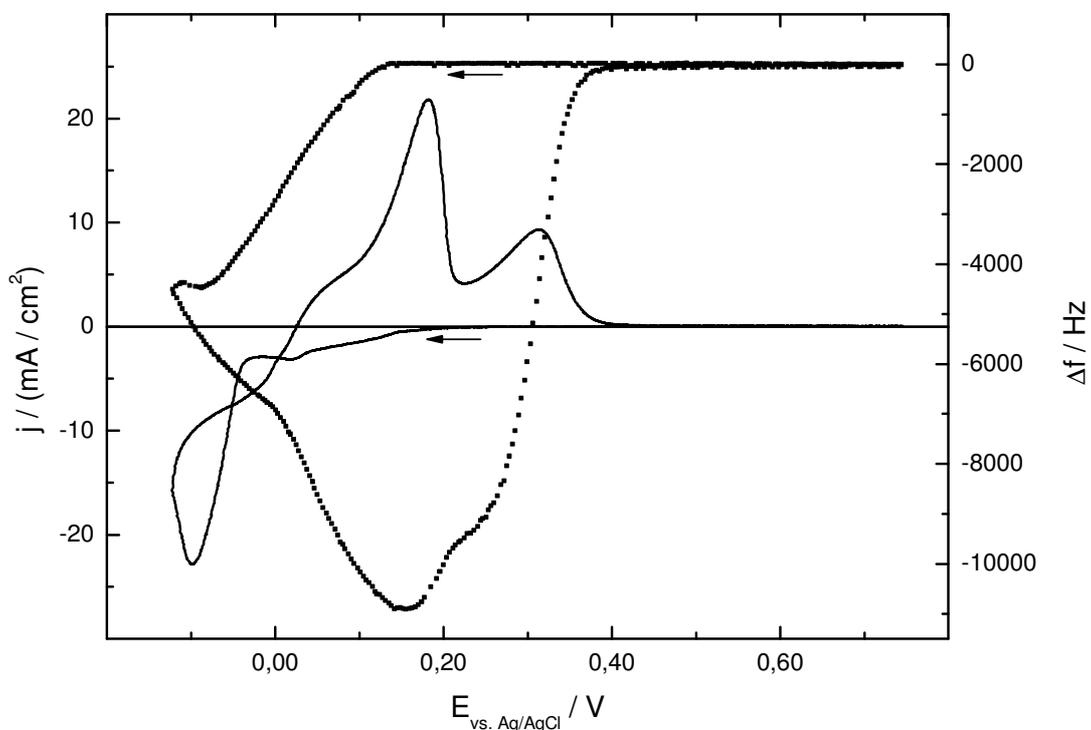


Abbildung 115 Zyklovoltammogramm und Frequenzänderungen von Cu^{2+}/Cu bei 42,2 mmol/kg Cl^-

Abbildung 115 zeigt das aufgenommene Zyklovoltammogramm beim höchsten untersuchten Chloridgehalt. Durch die gleiche Skalierung sind Abbildung 113 und Abbildung 115 direkt

vergleichbar. Dabei fällt neben der Verdoppelung der kathodischen Stromdichte vor allem das Auftreten zweier überlappender anodischer Peaks auf. Zu ihrer Herkunft liefert die QCM weitere Informationen. Die Resonanzfrequenz weist beim Scan in anodische Richtung bei 0 V einen Knick auf und fällt auch beim ersten anodischen Peak bis 155 mV weiter, was eine Massenzunahme bedeutet. Diese Massenzunahme kann nicht von der Auflösung von Kupfer stammen, sondern ist, wie die folgenden Experimente zeigen werden, der Entstehung von CuCl zuzuschreiben.

Der Einfluß des Chloridgehalts läßt sich anhand der fünf Messungen A - E, die in Abbildung 116 dargestellt sind, gut verfolgen. Die Zuordnung der Farben zur Molonität²³ von Chlorid ist dabei Tabelle 30 zu entnehmen.

Experiment	m(Cl ⁻) / mmol/kg	Farbe
A	-	schwarz
B	9,84	rot
C	19,6	grün
D	30,2	blau
E	42,2	grau

Tabelle 30 Zuordnung der Farben in Abbildung 116

Abbildung 116 zeigt deutlich, wie sich die Überspannung der Kupferabscheidung mit steigender Chloridmolonität reduziert. Während die Kupferabscheidung in Experiment A bei 27 mV vs. Ag/AgCl einsetzt, passiert dies bei Experiment B bereits 63 mV weiter im Anodischen bei 90 mV vs. Ag/AgCl. Die Steigerung der Chloridmolonität führt zu einer weiteren Potentialverschiebung bis auf 127 mV vs. Ag/AgCl.

²³ Die Molonität gibt die Stoffmenge bezogen auf die Gesamtmasse der Lösung an.

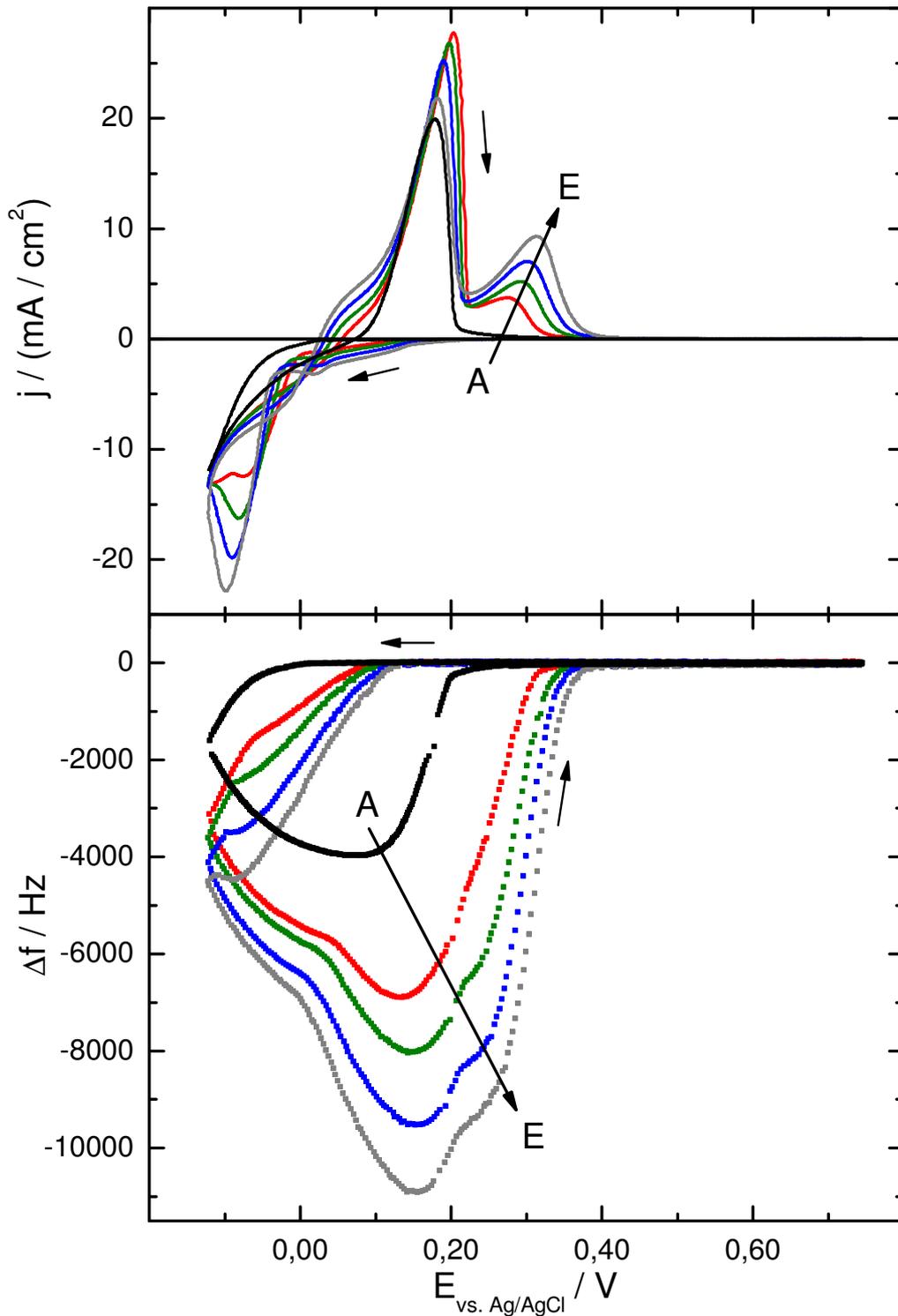


Abbildung 116 Zyklovoltammogramme und Frequenzverlauf in Abhängigkeit des Chloridgehalts

Bei Experiment A tritt im Zyklovoltammogramm ein einziger anodischer Peak auf, der in 4.3 zweifelsfrei der Auflösung des abgeschiedenen Kupfers zugeordnet werden konnte. Bereits beim kleinsten, untersuchten Chloridgehalt in Experiment B tritt ein zweiter, anodischer Peak bei ca. 300 mV vs. Ag/AgCl auf, dessen Strom mit dem Chloridgehalt zunimmt. Die

Auftragung in Abbildung 117 zeigt einen linearen Zusammenhang zwischen der Peakstromdichte und der Chloridmolonität.

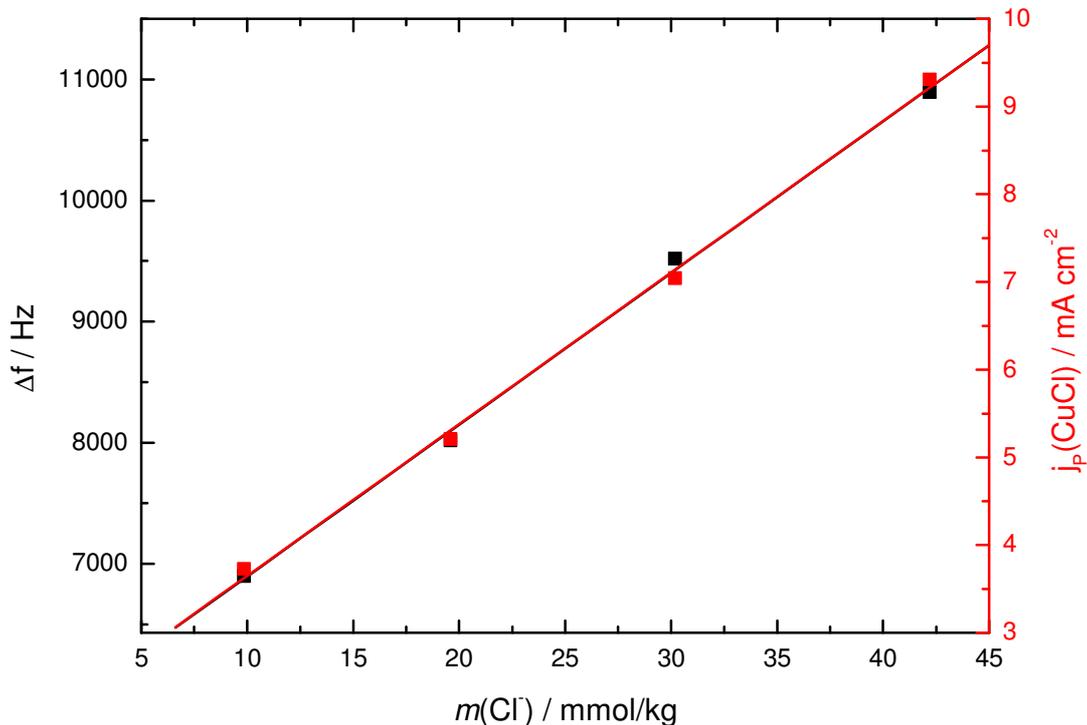


Abbildung 117 Einfluß des Chloridgehalts auf die maximale Frequenzänderung und den Peakstrom der CuCl-Auflösung

Der eingezeichnete Fit ergibt eine Geradengleichung der Form

$$j_p(\text{CuCl}) = (1,92 \pm 0,17) \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2} + (172,8 \pm 5,9) \frac{\text{mA} \cdot \text{kg}}{\text{cm}^2 \cdot \text{mol}} \cdot m(\text{Cl}^-) \quad (40).$$

Zusätzlich ist in Abbildung 117 die maximale Frequenzänderung gegen die Molonität von Chlorid aufgetragen, wobei sich ein sehr ähnlicher Zusammenhang ergibt. Der Fit ergibt hier die Geradengleichung

$$\Delta f = (5,6 \pm 0,1) \text{kHz} + (125,3 \pm 3,8) \frac{\text{kHz} \cdot \text{kg}}{\text{mol}} \cdot m(\text{Cl}^-) \quad (41).$$

Die maximale Elektrodenmasse während des ersten anodischen Peaks und der Peakstrom des zweiten anodischen Peaks hängen also linear vom Chloridgehalt ab. Dieses Verhalten läßt sich unter Zuhilfenahme der Literatur mit der Bildung von CuCl erklären [84], [85], [86]. In Gegenwart von Chlorid wird das Cu^0 auf der Arbeitselektrode nicht zu Cu^{2+} umgesetzt, sondern bildet während des ersten oxidativen Peaks in einer Konkurrenzreaktion einen schwerlöslichen Film von CuCl auf der Elektrode aus. Dieser wurde hier durch die Massenzunahme mit der EQCM nachgewiesen, Kologo et al. bestätigten dies durch Oberflächenanalytik [84]. Mit zunehmend anodischen Potential läßt sich das CuCl vollständig

zu Cu^{2+} oxidieren. Dieser Prozeß läßt sich durch den Zusammenhang der Peakstromdichte mit der Chloridmolonität und der Massenabnahme der Arbeitselektrode dem zweiten anodischen Peak zuordnen.

Dieses Beispiel zeigt, wie die zusätzlichen Informationen aus der EQCM die Aufklärung elektrochemischer Reaktionsabläufe erlauben.

5 Zusammenfassung oder „Was ist neu in dieser Arbeit?“

Diese Arbeit spannt einen Bogen zwischen den klassischen Aufgabengebieten eines Chemikers und denen eines Physikochemikers, zu dessen Aufgaben es auch gehört, sein Handwerkszeug, die Meßgeräte, auf der Basis seines Wissens zu verbessern. So unverzichtbar die chemischen Grundlagen und Arbeitstechniken sind, so wenig kommt die physikalische Chemie inzwischen ohne komplexe Meßverfahren aus, die ohne die moderne Elektronik nicht möglich wären. Computer haben als vielseitige und leistungsfähige Werkzeuge das Labor erobert und viele Arbeitsabläufe rationeller und bequemer gemacht. Doch ein sinnvoller Einsatz dieser Technik ist nur dem möglich, der auch das Prinzip begriffen hat. Tieferes Verständnis der Materie bietet die reizvolle Möglichkeit, Versuchsaufbauten zu optimieren und neue Techniken wie die EQCM umzusetzen.

Kapitel 2 dieser Arbeit beschäftigt sich mit einem ganz klassischen Gebiet der Elektrochemie. Lithium-Ionen-Zellen haben als mobile Energiespeicher große Bedeutung erlangt. Die ständig wachsenden Einsatzbereiche stellen immer neue Anforderungen an die Zellchemie, was eine kontinuierliche Weiterentwicklung erfordert. So ist das derzeit gebräuchliche Leitsalz Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6) hydrolyseempfindlich. Spuren von Wasser aus der Zellfertigung oder im Betrieb eindringende Wasserspuren setzen mit LiPF_6 aggressiven Fluorwasserstoff frei, der beispielsweise den Einsatz von billigeren und umweltverträglicheren Kathodenmaterialien wie Manganspinellen unmöglich macht. Lithiumbis(oxalato)borat (LiBOB) könnte dieses Problem lösen, da es fluoridfrei ist. Doch auch LiBOB kann Hydrolysereaktionen unterliegen. Da die bisher bekannten Veröffentlichungen diese Frage nicht ausreichend klären, wurde das Hydrolyseverhalten von LiBOB eingehend untersucht. Versuche in wäßriger Lösung zeigen eine deutliche Tendenz zur Zersetzung, sind aber mit den Bedingungen in einer Lithium-Ionen-Zelle nicht vergleichbar. Deshalb wurden organische Elektrolytlösungen mit unterschiedlichen Wassergehalten untersucht. Erfreulicherweise zeigt LiBOB dabei nur eine sehr geringe Neigung zur Hydrolyse, was in mehreren Langzeitmessungen nachgewiesen wurde.

Kapitel 3 beschreibt die Entwicklung eines computergesteuerten, elektrochemischen Meßsystems. Obwohl die Ergebnisse von EQCM-Messungen in einer steigenden Zahl von Veröffentlichungen vorliegen, ist bei den derzeit verfügbaren kommerziellen Systemen die Koppelung der QCM und der Elektrochemie nur sehr unzureichend gelöst. In dieser Arbeit

wird ein modulares System vorgestellt, bei dem keine Kompromisse bei der Integration der QCM eingegangen wurden. Das machte die vollständige Eigenentwicklung eines Potentiostaten und Galvanostaten notwendig, was darüber hinaus auch sehr tiefe Einblicke in dieses Handwerkszeug des Elektrochemikers erlaubt. Messungen an chemischen Systemen und der Vergleich mit kommerziellen Geräten weisen die einwandfreie Funktion des eigenen Geräts nach. Da nichts so gut ist, daß man es nicht verbessern könnte, wird in 3.3.4 gleich eine Weiterentwicklung namens CubePot vorgestellt. Die kompakten Maße des CubePot und seine Leistungsfähigkeit konnten überzeugen, so daß vier Geräte einen Abnehmer im Hause fanden. Neben dem Gerät der Arbeitsgruppe ist ein weiteres am Lehrstuhl für Studentenpraktika sowie je ein Gerät bei Prof. Winter und Prof. Wagenknecht im Einsatz.

Die zweite Komponente des Meßsystems ist die Quarzmikrowaage. Nach eingehender theoretischer Betrachtung (Kapitel 3.5) erweist sich das impedanzscannende Verfahren gegenüber den üblichen Oszillatorschaltungen als überlegen. Auf die Entwicklung einer entsprechenden QCM mit geeigneter Auswertung der Impedanzscans wird detailliert eingegangen. Die Tauglichkeit der QCM für stark bedämpfte Quarze, ein für Gleichstrom entkoppelter Quarzausgang, die hohe Meßgeschwindigkeit und der kostengünstige Aufbau sind dabei herausragende Merkmale. Für die QCM wurde eine Erfindungsmeldung erstellt, auf deren Basis FUTUR²⁴ beim Deutschen Patent- und Markenamt eine Patentschrift eingereicht hat. Diese wird unter dem Aktenzeichen DE10 2007 053 573.4 vom 08.11.07 geführt. Derzeit laufen Verhandlungen, die QCM fertigen und kommerziell vertreiben zu lassen.

Eine Meßzelle, die für besonders kostengünstige, kleine Quarze, geringe Volumina und Messungen unter Schutzgas konzipiert ist, vervollständigt das Meßsystem (Kapitel 3.5.3).

Für die unerläßlichen Messungen zur Temperaturabhängigkeit wurde als Ergänzung ein vierkanaliges Präzisionsthermometer entwickelt, das sich nahtlos in das System integriert (Kapitel 3.4). Doch auch für das Thermometer alleine finden sich zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten. So werden nicht nur in der Arbeitsgruppe (zur Bestimmung des Flüssigkeitsbereiches mehrkomponentiger Elektrolytlösungen), sondern auch im Rahmen der Studentenpraktika am Lehrstuhl damit Phasendiagramme aufgenommen.

Die Verknüpfung der einzelnen Geräte erfolgte mit einer zeitgemäßen PC-Software mit graphischer Benutzeroberfläche, die treffend Mastercontrol genannt wird. Umfangreiche Möglichkeiten der Datenausgabe erleichtern dabei die Auswertung der Experimente.

²⁴ FUTUR steht für **F**orschungs- und **T**echnologietransfer **U**niversität **R**egensburg

Messungen mit der selbst entwickelten EQCM und dem CubePot stehen im Mittelpunkt von Kapitel 4. Nach eingehender Untersuchung der Temperaturabhängigkeit und des Einflusses des Füllstands in der Meßzelle konnte das Meßsystem seine Leistungsfähigkeit an einem wäßrigen Kupfersystem unter Beweis stellen. Der Rolle von Chloridionen auf die elektrochemische Abscheidung und Auflösung von Kupfer zeigte sich bei den EQCM-Experimenten sehr anschaulich. Als weniger bekanntes System wird eine weitere Versuchsreihe zur Elektroplattierung von Dysprosium vorgestellt.

Einige Aspekte dieser Arbeit wurden der Öffentlichkeit bereits in mehreren Publikationen vorgestellt. Eine Übersicht darüber gibt das folgende Kapitel 6. In dieser Dissertation ausgespart blieben die Arbeiten zusammen mit Dr. Schweiger zur Weiterentwicklung von Lithium-Ionen-Zellen mit LiBOB als Leitsalz. Da die Ergebnisse bereits veröffentlicht sind, soll an dieser Stelle nur ein kurzer Abriß die wesentlichen Erfolge zusammenfassen.

Wasserbestimmung in LiBOB mittels ^1H -NMR

Wasser ist eine der Verunreinigungen, die die Leistungsfähigkeit von Lithium-Ionen-Zellen herabsetzen. Auch wenn LiBOB eine erfreuliche Hydrolysebeständigkeit aufweist, kann Wasser bei den in Lithiumzellen herrschenden Potentialen mit den Elektrodenmaterialien reagieren. Deshalb ist der Wassergehalt in den Zellen auf ein Minimum zu reduzieren. Doch gerade LiBOB weist hohe Restwassergehalte auf, da bei der Synthese (vgl. Kapitel 2) stöchiometrische Mengen Wasser entstehen oder die Synthese sogar in Wasser als Lösungsmittel abläuft. Die Bestimmung des Wassergehalts von LiBOB zur Kontrolle der Trocknung ist also dringend erforderlich, kann aber wegen Nebenreaktionen nicht mit der bekannten Karl-Fischer-Reaktion in alkoholischer Lösung erfolgen. Die ^1H -NMR-Spektroskopie erwies sich hier als zuverlässige Methode. Durch Zusatz einer bekannten Menge eines Protonenstandards, beispielsweise Ethylencarbonat, läßt sich der Wassergehalt aus dem Integral des Wasserpeaks über einen einfachen, linearen Zusammenhang bestimmen. Da LiBOB wie auch andere typische Leitsalze für Lithium-Ionen-Zellen selbst protonenfrei ist, reicht die Dynamik der ^1H -NMR-Messung zur Bestimmung von Wasserspuren bis zu einer Erfassungsgrenze von ca. 10 ppm aus. Damit sind zuverlässige Angaben zum Wassergehalt von LiBOB möglich.

Optimierung der Elektrolytleitfähigkeit mit dem Simplex-Algorithmus

Die Leitfähigkeit der Elektrolytlösung ist entscheidend für die Leistungsdichte einer Lithium-Ionen-Zelle. Die höchsten Leitfähigkeiten erreicht man mit Mehrkomponentensystemen, deren optimale Zusammensetzung aber nicht einfach zugänglich ist. Eine vollständige theoretische Beschreibung der Elektrolytlösung ist noch immer nicht möglich und die bekannten Mischungsregeln sind nicht generell anwendbar. Aufgrund der großen Zahl verschiedener Zusammensetzungen eines Mehrkomponentensystems ist hier eine effektive Methode zum Auffinden von Leitfähigkeitsmaxima unumgänglich. Das Simplexverfahren basiert auf einem einfachen geometrischen Ansatz und erlaubt ohne weitere Kenntnisse über das System eine rationelle Optimierung. Damit kann binnen rund 20 Optimierungsschritten das Leitfähigkeitsmaximum eines Systems aus vier bis sechs Komponenten ermittelt werden. Die dabei erhaltenen Ergebnisse weichen weit von der Erwartung ab und zeigen die Bedeutung der Solvatation in Lösungsmittelmischungen relativ niedriger Dielektrizitätszahl.

Verbesserung der Zyklenstabilität durch Additive

Neben der Energie- und Leistungsdichte ist die Zyklenstabilität, oft auch als Lebensdauer bezeichnet, eine der Schlüsselqualitäten eines Sekundärelements. Das Ende der Lebensdauer wird angenommen, wenn die Zelle nur noch einen gewissen Prozentsatz, üblicherweise zwischen 50 und 80 %, der anfänglichen Kapazität aufweist. Die Lebensdauer wird maßgeblich durch das Solid Electrolyte Interface (SEI), einer dünnen, für Lithiumionen durchlässigen Deckschicht auf der Elektrodenoberfläche bestimmt. Sie entsteht durch Zersetzung von Elektrolytbestandteilen, die der Elektrolytlösung als Additiv speziell für diesen Zweck zugegeben werden. Durch geeignete Additive läßt sich die Qualität der SEI und damit die Zyklenstabilität erheblich verbessern. Die durchgeführte Untersuchung von 13 Additiven unter identischen Bedingungen erlaubt einen direkten Vergleich der einzelnen Additive, was bei den bisherigen Veröffentlichungen zu diesem Thema nicht gegeben war. Tetraethylenglykoldimethylether erwies sich als bestes Additiv der Testreihe mit einer fast fünffachen Lebensdauer der Zelle, während Dimethyldicarbonat die Lebensdauer halbierte.

6 Veröffentlichungen, Poster, Vorträge

Folgende Veröffentlichungen entstanden im Rahmen dieser Dissertation:

- 1) F. Wudy, M. Multerer, G. Schmeer, H. J. Gores, Rapid impedance scanning QCM for electrochemical applications based on miniaturized hardware and high-performance curve fitting, *Electrochim. Acta*, eingereicht.
- 2) F. Wudy, M. Multerer, G. Schmeer, H. J. Gores, Impedanzscannende EQCM, Patent DE10 2007 053 573.4, angemeldet 08.11.07
- 3) H.-G. Schweiger, M. Multerer, M. Schweizer-Berberich, H. J. Gores, Optimization of Cycling Behavior of Lithium Ion Cells at 60°C by Additives for Electrolytes Based on Lithium bis[1,2 oxalato(2-)-O,O'] borate, *Int. J. Electrochem. Sci.*, eingereicht
- 4) H. J. Gores, M. Multerer, H.-G. Schweiger, in Advanced Materials and Methods for Lithium-Ion Batteries, Chapter 11: Optimizing the conductivity of electrolytes for lithium ion-cells, S. S. Zhang, Hrsg., Research Signpost, Trivandrum, Kerala, im Druck
- 5) H.-G. Schweiger, M. Multerer, H. J. Gores, Fast Multichannel Precision Thermometer, *IEEE Trans on Instr. and Measurement*, **56**, 2002 – 2009, (2007)
- 6) H.-G. Schweiger, M. Multerer, H. J. Gores, Elektrolyt zur Verwendung in elektrochemischen Zellen, Patent DE10 2005 060 542.7, angemeldet 11/2006
- 7) J. Lodermeier, M. Multerer, M. Zistler, S. Jordan, H. J. Gores, W. Kipferl, E. Diaconu, M. Sperl, H. Bayreuther, Electroplating of Dysprosium, Electrochemical Investigations, and Study of Magnetic Properties, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, C242 – C248, (2006)
- 8) H.-G. Schweiger, M. Multerer, M. Schweizer-Berberich, Finding conductivity optima of battery electrolytes by conductivity measurements guided by a simplex algorithm, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A577 – A582, (2005)

9) H.-G. Schweiger, M. Multerer, U. Wietelmann, J.-C. Panitz, T. Burgemeister, H. J. Gores, NMR determination of trace water in lithium salts for battery electrolytes, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A622 – A627, (2005)

10) M. Multerer, H.-G. Schweiger, H. J. Gores, EQCM mit integriertem elektrochemischen Meßsystem, Gebrauchsmuster DE20 2005 010 274U1, erteilt 11/2005

11) H.-G. Schweiger, M. Multerer, H. J. Gores, Schnelles Präzisionsthermometer, Gebrauchsmuster DE20320906U1, erteilt 06/2005

12) H.-G. Schweiger, M. Multerer, H. J. Gores, Schnelles Präzisionsthermometer, Patent DE10359463A1, offengelegt 06/2005

13) M. Schweizer-Berberich, H.-G. Schweiger, M. Multerer, H. J. Gores, Elektrolyt zur Verwendung in einer Elektrochemischen Zelle und elektrochemische Zelle mit dem Elektrolyt, Patent DE10359604A1, offengelegt 06/2005

14) H.-G. Schweiger, M. Multerer, H. J. Gores, Gerät zur Messung von Phasenübergängen, zur schnellen Messung der Temperaturabhängigkeit von Leitfähigkeiten und zur Regelung und Steuerung von chem. Prozessen, Gebrauchsmuster DE202004014735U1, erteilt 12/2004

Im Rahmen der Dissertation hielt der Autor folgende Vorträge:

Kronach Impedance Days 2007, Kloster Banz, Bad Staffelstein

Quartz crystal microbalance – Application of impedance analysis to sensor crystals

GDCh Fachgruppe Angewandte Elektrochemie, Jahrestagung 2006, Bayreuth

Miniaturisierte, vernetzte Meßtechnik zum universellen Einsatz in der Elektrochemie

Netzwerk „Farbstoffsolarzellen“ Workshop and Project Meeting, März 2005, Regensburg

A quartz crystal microbalance coupled to electrochemical equipment. Recent Advances.

Projekttreffen Chemetall, Gaia, 2004, Frankfurt

Untersuchung der Hydrolyse von LiBOB, Messungen mit der Elektrochemischen Quarzmikrowaage

Projekttreffen Chemetall, Gaia, 2003, Nordhausen

Elektrochemische Stabilitätsuntersuchungen mit der Quarzmikrowaage

Folgende Poster wurden präsentiert:

DFG SPP1191 priority programm: ionic liquids, Annual Meeting 2007, Bamberg

Rapid impedance scanning QCM for electrochemical applications based on miniaturized hardware and high performance curve fitting.

GDCh Fachgruppe Angewandte Elektrochemie, Jahrestagung 2006, Bayreuth

Miniaturisierte, vernetzte Meßtechnik zum universellen Einsatz in der Elektrochemie

Tag der Naturwissenschaften 2005, Universität Regensburg

Modulare Meßsysteme mit individuell angepaßten Eigenschaften

7 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 Primärer Schritt der Hydrolyse von LiBOB.....	5
Abbildung 2 Lewis-Säure-Base-Reaktion von teilhydrolysiertem Oxalatoborat.....	6
Abbildung 3 Hydrolyse von Bisoxalatoborat - Gesamtreaktion	6
Abbildung 4 Verschaltung des N ₂ -Handschuhkastens.....	8
Abbildung 5 Leitfähigkeitsmeßzelle für Hydrolysemessungen bei 60°C.....	8
Abbildung 6 LiClO ₄ Untersuchung des Einspritzpeaks	10
Abbildung 7 Leitfähigkeitsmessung LiBOB9: 0,097 mol/kg LiBOB, 25°C, erste 1800 s	13
Abbildung 8 Leitfähigkeitsmessung LiBOB9: 0,097 mol/kg LiBOB, 25°C, gesamte Meßzeit	14
Abbildung 9 Leitfähigkeitsmessung LiBOB10: 0,097 mol/kg LiBOB, 25°C, erste 1800 s	15
Abbildung 10 Leitfähigkeitsmessung LiBOB10: 0,097 mol/kg LiBOB, 25°C, gesamte Meßzeit.....	16
Abbildung 11 Leitfähigkeitsmessung LiBOB12: 0,248 und 0,515 mol/kg LiBOB, 25°C, erste 1800 s	17
Abbildung 12 Leitfähigkeitsmessung LiBOB12: 0,248 und 0,515 mol/kg LiBOB, 25°C, gesamte Meßzeit.....	18
Abbildung 13 Leitfähigkeitsmessungen LiBOB7 (schwarz) und LiBOB8 (rot), 60°C.....	19
Abbildung 14 Leitfähigkeitsmessung LiBOB11, 0,18 mol/kg LiBOB, 2,0% Wasser, 60°C ..	20
Abbildung 15 LiBOB15: Leitfähigkeitsverlauf der Reaktion mit Methanol	22
Abbildung 16 Leitfähigkeitsverlauf LiBOB16	24
Abbildung 17 ¹¹ B-NMR von LiBOB16-8	25
Abbildung 18 Leitfähigkeitsverlauf LiBOB17	27
Abbildung 19 LiBOB18 Leitfähigkeitsverlauf und Zeitpunkte der Probennahme	28
Abbildung 20 ¹ H-NMR-Spektrum von LiBOB18-1	29
Abbildung 21 ¹ H-NMR-Spektrum von LiBOB18-4	30
Abbildung 22 LiBOB19 Leitfähigkeitsverlauf und Zeitpunkte der Probennahme	31
Abbildung 23 Einfachste Schaltung eines Potentiostaten	35
Abbildung 24 Addiererpotentiostat mit Impedanzwandler für die Referenzelektrode	35
Abbildung 25 Schaltung eines Operationsverstärkers als I/U-Wandler.....	36
Abbildung 26 Dialog der MaxConv-Software	39
Abbildung 27 Übersicht über das Meßsystem	41
Abbildung 28 Digitale Steuerung (schematisch).....	43

Abbildung 29 Interner, serieller Bus für die Mikrocontrollerkommunikation.....	45
Abbildung 30 USB Schnittstelle des elektrochemischen Meßsystems	47
Abbildung 31 Aufbau des INA115 von Texas Instruments [27]	49
Abbildung 32 Beschaltung der D/A-Wandler	50
Abbildung 33 Schaltung des Potentiostaten und I/U-Wandlers	51
Abbildung 34 Endstufe PA1 Spannungsverstärkung	53
Abbildung 35 PA1 Gegentakt-AB-Endstufe.....	54
Abbildung 36 Übernahmeverzerrung der Gegentaktendstufe im B-Betrieb.....	55
Abbildung 37 Einwandfreies Signal der Gegentaktendstufe im AB-Betrieb	56
Abbildung 38 Widerstandskaskade I/U-Wandler	58
Abbildung 39 zentraler A/D-Wandler AD974	60
Abbildung 40 Schaltung der Frontplatine Controller.....	62
Abbildung 41 Schaltung der Frontplatine Peripherie.....	63
Abbildung 42 Bestückte Platine des elektrochemischen Meßsystems.....	64
Abbildung 43 Frontplatte des elektrochemischen Meßsystems	65
Abbildung 44 Frontpanel der Labview-Steuersoftware für das elektrochemische Meßsystem	66
Abbildung 45 Blockschaltbild der Labview Steuersoftware.....	67
Abbildung 46 Labview CV Control: Start einer Messung	68
Abbildung 47 Labview CV Control: Erfassen der Meßdaten	68
Abbildung 48 CV von 2 mmol/l $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ in 1 mol/l KNO_3 mit 10 mV/s	70
Abbildung 49 Auftragung von $I_{\text{Peak, kathodisch}}$ gegen $v^{1/2}$ für $c(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}) = 2,24 \text{ mol/m}^3$	72
Abbildung 50 Auftragung von $I_{\text{Peak, kathodisch}}$ gegen $c(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-})$	73
Abbildung 51 Reduktion von Hydrochinon zu Chinon	73
Abbildung 52 Zyklovoltammogramm von 2,58 mol/m ³ Hydrochinon mit 10,5 mV/s.....	74
Abbildung 53 Auftragung von I_{Peak} gegen $v^{1/2}$ für $c(\text{Hydrochinon}) = 2,58 \text{ mol/m}^3$, eigenes Gerät	75
Abbildung 54 Auftragung von I_{Peak} gegen $v^{1/2}$ für $c(\text{Hydrochinon}) = 2,58 \text{ mol/m}^3$, Autolab PGStat30.....	76
Abbildung 55 Auftragung von I_{Peak} gegen $c(\text{Hydrochinon})$ bei 41,1 mV/s, eigenes Gerät	77
Abbildung 56 Auftragung von I_{Peak} gegen $c(\text{Hydrochinon})$ bei 40,0 mV/s, Autolab PGStat30	78
Abbildung 57 Stromdichtekurve von Nickel in 0,25 mol/l Schwefelsäure, eigenes Gerät.....	79

Abbildung 58 Stromdichtekurve von Nickel in 0,25 mol/l Schwefelsäure, Autolab PGStat30	80
Abbildung 59 CubePot: Ansicht der Vorder- und Rückseite	81
Abbildung 60 Steuersoftware CubePot Zyklovoltammetrie	84
Abbildung 61 Steuersoftware CubePot Chronocoulometrie	85
Abbildung 62 CubePot Steuersoftware Current Ramp Potentiometry.....	86
Abbildung 63 Steuersoftware Cubepot Chronopotentiometrie	87
Abbildung 64 Steuersoftware CubePot manuelle Kontrolle	88
Abbildung 65 Betatherm Thermistor 30K6A1.....	88
Abbildung 66 Präzisionsthermometer	89
Abbildung 67 Auflösung des Thermometers mit 16 Bit (schwarz), 18 Bit (rot) und 19 Bit (blau) A/D-Wandler	90
Abbildung 68 Steuersoftware Thermometer	92
Abbildung 69 Phasendiagramm Naphthalin Biphenyl.....	93
Abbildung 70 Dickenscherschwungung eines Quarzscheibchens	94
Abbildung 71 Butterworth - Van Dyke Ersatzschaltbild eines Quarzes	97
Abbildung 72 Impedanz eines 1"-Quarzes von Maxtek (Bode-Diagramm).....	98
Abbildung 73 Nebenresonanzen eines 1"-Quarzes an Luft	99
Abbildung 74 Maxtek Quarze mit 0,55" und 1" Durchmesser	103
Abbildung 75 Zelle für EQCM-Experimente.....	105
Abbildung 76 Blick von oben in die QCM-Meßzelle	106
Abbildung 77 Zerlegter Boden der QCM Zelle	107
Abbildung 78 Eintauchzelle für EQCM-Experimente	109
Abbildung 79 Teile der zerlegten Eintauchzelle	110
Abbildung 80 Colpitts Oszillator entsprechend [68].....	112
Abbildung 81 Mechanischer Aufbau der EQCM.....	114
Abbildung 82 QCM Stromversorgung	115
Abbildung 83 QCM Beschaltung des Mikrocontrollers	116
Abbildung 84 QCM Programmierschnittstelle für den Mikrocontroller	117
Abbildung 85 Adapter für JTAG-Schnittstelle	118
Abbildung 86 QCM galvanisch isolierte USB-Schnittstelle.....	119
Abbildung 87 QCM Portexpander und Schnittstelle für LC-Display	120
Abbildung 88 QCM Schaltung der Frontplatine	121
Abbildung 89 QCM Frequenzerzeugung	122

Abbildung 90 QCM Signalaufbereitung und Quarzanbindung.....	124
Abbildung 91 QCM Aufbereitung des Meßsignals.....	125
Abbildung 92 QCM Meßzweigumschaltung	126
Abbildung 93 QCM A/D-Wandler.....	127
Abbildung 94 Labview Steuersoftware der QCM.....	129
Abbildung 95 Steuersoftware QCM Start eines Impedanzscans	130
Abbildung 96 Steuersoftware QCM Abholen der Meßdaten.....	131
Abbildung 97 Steuersoftware QCM Suche der Extrema	131
Abbildung 98 Steuersoftware QCM Durchführung des hochaufgelösten Scans	132
Abbildung 99 Steuersoftware QCM Fit	133
Abbildung 100 Labview Blockschaltbild QCM.....	134
Abbildung 101 Steuersoftware der QCM.....	135
Abbildung 102 Thermostatenmantel von Lodermeyer	137
Abbildung 103 QCM Temperierversuch im Luftthermostaten	138
Abbildung 104 QCM-Messung mit Eintauchzelle im Lauda RK 8 KP.....	139
Abbildung 105 QCM-Messung mit Eintauchzelle im Durchsichtthermostat	140
Abbildung 106 QCM-Messung Thermostatenmantel mit Wasserfüllung	141
Abbildung 107 Temperaturverlauf Temperierprogramm zum Test des Thermostatenmantels	142
Abbildung 108 Grundlinie bei offener Zelle im Thermostatenmantel.....	143
Abbildung 109 Frequenzänderungen bei Zugaben von 30 µl Wasser	145
Abbildung 110 Bestimmung der Wellenlänge der Longitudinalwellen bei 30 µl Zugaben ..	145
Abbildung 111 Bestimmung der Wellenlänge der Longitudinalwellen bei 9 µl Zugaben	147
Abbildung 112 kathodisches CV von Dy(CF ₃ SO ₃) ₃ in DMF an Gold, Stromdichte (dünne Linien) und Frequenzänderung (dicke Linien).....	148
Abbildung 113 Zyklovoltammogramm und Frequenzänderungen von Cu ²⁺ /Cu ohne Cl ⁻ Zugabe.....	149
Abbildung 114 Auftragung der Frequenzänderung gegen die Ladung.....	150
Abbildung 115 Zyklovoltammogramm und Frequenzänderungen von Cu ²⁺ /Cu bei 42,2 mmol/kg Cl ⁻	151
Abbildung 116 Zyklovoltammogramme und Frequenzverlauf in Abhängigkeit des Chloridgehalts	153
Abbildung 117 Einfluß des Chloridgehalts auf die maximale Frequenzänderung und den Peakstrom der CuCl-Auflösung	154

8 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 Zeiten für die Durchmischung der Reaktionslösung.....	11
Tabelle 2 Übersicht Messung LiBOB 9: 0,097 mol/kg LiBOB, 25°C.....	12
Tabelle 3 LiBOB9: Leitfähigkeitsänderungen	14
Tabelle 4 Übersicht Messung LiBOB 10: 0,097 mol/kg LiBOB, 25°C.....	15
Tabelle 5 Übersicht Messung LiBOB12: 0,248 und 0,515 mol/kg LiBOB, 25°C.....	16
Tabelle 6 Übersicht Messungen LiBOB7 und LiBOB, 60°C	19
Tabelle 7 Übersicht Messungen zur Alkoholyse von LiBOB	21
Tabelle 8 Übersicht Messung LiBOB16, 60°C.....	23
Tabelle 9 LiBOB16 quantitative Auswertung ¹¹ B-NMR-Messungen	25
Tabelle 10 Auswertung ¹ H-NMR LiBOB16-0.....	26
Tabelle 11 Auswertung ¹ H-NMR LiBOB16-2.....	26
Tabelle 12 Auswertung ¹ H-NMR LiBOB16-4.....	26
Tabelle 13 Auswertung ¹ H-NMR LiBOB16-7.....	26
Tabelle 14 Übersicht Messung LiBOB18, 60°C	28
Tabelle 15 LiBOB18 Quantitative Auswertung der NMR-Spektren	30
Tabelle 16 LiBOB19 Quantitative Auswertung der NMR-Spektren	32
Tabelle 17 Mikrocontroller im elektrochemischen Meßsystem.....	44
Tabelle 18 Kenndaten des AD5666-2 [26].....	48
Tabelle 19 Kenndaten der Leistungstransistoren [30].....	55
Tabelle 20 Strombereiche.....	57
Tabelle 21 Eigenschaften der Strommeßwiderstände	59
Tabelle 22 Netzteil: bereitgestellte Ströme und Spannungen	61
Tabelle 23 Parameter der CV-Messungen an Hexacyanoferrat	69
Tabelle 24 Übersicht über die Peakpotentiale $c(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}) = 2,24 \text{ mol/m}^3$	70
Tabelle 25 Parameter der CV-Messungen an Hydrochinon.....	74
Tabelle 26 Übersicht über die Peakpotentiale $c(\text{Hydrochinon}) = 2,58 \text{ mol/m}^3$	75
Tabelle 27 QCM: Belegung der Mini-DIN-Buchse zur Stromversorgung	114
Tabelle 28 Temperierprogramm zum Test des Thermostatenmantels	141
Tabelle 29 Auswertung kathodische Dy-Abscheidung	148
Tabelle 30 Zuordnung der Farben in Abbildung 116.....	152
Tabelle 31 Übersicht über die Peakströme $c(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}) = 2,24 \text{ mol/m}^3$	183
Tabelle 32 Übersicht über die Peakströme $c(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}) = 3,90 \text{ mol/m}^3$	184
Tabelle 33 Übersicht über die Peakströme $c(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}) = 6,04 \text{ mol/m}^3$	184

Tabelle 34 Übersicht über die Peakströme $c(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}) = 9,99 \text{ mol/m}^3$	185
Tabelle 35 Übersicht über die Peakströme $c(\text{Hydrochinon}) = 2,58 \text{ mol/m}^3$	185
Tabelle 36 Übersicht über die Peakströme $c(\text{Hydrochinon}) = 3,87 \text{ mol/m}^3$	185
Tabelle 37 Übersicht über die Peakströme $c(\text{Hydrochinon}) = 6,08 \text{ mol/m}^3$	186
Tabelle 38 Übersicht über die Peakströme $c(\text{Hydrochinon}) = 10,12 \text{ mol/m}^3$	186

9 Literatur

- [1] T. R. Jow, K. Xu, M. S. Ding, S. S. Zhang, J. L. Allen, K. Amine, LiBOB-Based Electrolytes for Li-Ion Batteries for Transportation Applications, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A1702-A1706 (2004)
- [2] C. G. Barlow, Reaction of Water with Hexafluorophosphates and with Li Bis(perfluoroethylsulfonyl)imide Salt, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2**, 362-364 (1999)
- [3] K. Tasaki, K. Kanda, S. Nakamura, M. Ue, Decomposition of LiPF₆ and Stability of PF₅ in Li-Ion Battery Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, A1628-A1636 (2003)
- [4] U. Lischka, U. Wietelmann, M. Wegener, Lithium-bisoxalatoborat, Verfahren zu dessen Herstellung und dessen Verwendung, Patentschrift DE 198 29 030 (1999)
- [5] A. Schmid, Neue thermisch und elektrochemisch stabile Lithiumsalze mit organischen Borat- und Phosphatanionen und Anionen organischer Supersäuren für Lithium-Ionen-Zellen, Dissertation, Regensburg (2000)
- [6] W. Xu, C. A. Angell, LiBOB and Its Derivatives, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **4**, E1-E4 (2001)
- [7] J. Lodermeier, Untersuchungen zur Hydrolyse von Lithiumsalzen und Leitfähigkeitsmessungen an perfluoriertem Lithiumbenzendiolatoborat in DMC, Bericht zum Schwerpunktpraktikum, Regensburg (2002)
- [8] H.-G. Schweiger, M. Multerer, U. Wietelmann, J.-C. Panitz, T. Burgemeister, H. J. Gores, NMR Determination of Trace Water in Lithium Salts for Battery Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A622-A627 (2005)
- [9] W. Larsson, J.-C. Panitz, A. Cedegren, Interference-free coulometric titration of water in lithium bis(oxalato)borate using Karl Fischer reagents based on N-methylformamide, *Talanta*, **69**, 276-280 (2006)
- [10] H.-G. Schweiger, Entwicklung und Erprobung neuer Messgeräte und Methoden für die rationelle Optimierung von neuen Elektrolyten für Lithium - Ionen – Batterien, Dissertation, Regensburg (2004)
- [11] J. Barthel, R. Wachter, *Berichte Bunsenges. Phys. Chem.*, **83**, 634 (1979)
- [12] WTW Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH, Bedienungsanleitungen ProfiLine Konduktometer LF 197 / 197-S, ProfiLab Konduktometer LF 597 / 597-S, Weilheim (1995)

- [13] M. Eberwein, Darstellung und elektrochemische Charakterisierung von oxidationstabilen Lithiumboraten und Lithiumphosphaten für den Einsatz in Lithium-Ionen-Zellen, Diplomarbeit, Regensburg (2000)
- [14] T. P. Onak, H. Landesman, R. E. Williams, I. Shapiro, The B¹¹ Nuclear Magnetic Resonance Chemical Shifts and Spin Coupling Values for Various Compounds, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1533 – 1535 (1959)
- [15] K. L. Williamson, M. U. Hasan, D. R. Clutter, Conformational Analysis by NMR. ¹³C Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Saturated and Unsaturated Carboxylic Acids and Their Corresponding Esters and Anhydrides, *Journal of Magnetic Resonance*, **30**, 367-383 (1978)
- [16] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, Wiley, New York (2001)
- [17] D. Pletcher, R. Greef, R. Peat, L. M. Peter, J. Robinson, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Horwood Publishing, Chichester (2006)
- [18] P. Horowitz, W. Hill, *The Art of Electronics*, Cambridge University Press, Cambridge (2001)
- [19] Maxtek Inc., *Operation and Service Manual RQCM Research Quartz Crystal Microbalance*, Santa Fe Springs (2003)
- [20] Eco Chemie B. V., *Application Note Electrochemical Quartz Crystal Microbalance*, Utrecht (o. J.)
- [21] M. Multerer, H.-G. Schweiger, H. J. Gores, EQCM mit integriertem elektrochemischen Meßsystem, Gebrauchsmuster DE202005010274U1, erteilt 11/2005
- [22] F. Wudy, *Entwicklung eines modularen, universellen elektrochemischen Messsystems mit elektroimpedanzspektrometrischem Modul*, Diplomarbeit, Regensburg (2006)
- [23] Atmel Corporation, AVR Product Line Introduction, online http://www.atmel.com/products/avr/overview/AVR_ProductLineIntroduction.pdf, Stand 30.10.2007
- [24] FTDI Chip, Future Technology Devices International, *FT232R USB UART I.C.*, Glasgow (2005)
- [25] FTDI Chip, Future Technology Devices International, *D2XX Programmer's Guide*, Glasgow (2006)
- [26] Analog Devices, Inc., *Quad, 16-Bit DAC with 5 ppm/°C On-Chip Reference in 14-Lead TSSOP*, Norwood, Massachusetts (2005)
- [27] Burr-Brown Corporation, *INA115 Precision Instrumentation Amplifier*, Tucson, Arizona (1992)

- [28] Texas Instruments Incorporated, *OPA227 OPA2227 OPA4227 OPA228 OPA 2228 OPA4228 High Precision, Low Noise Operational Amplifiers*, Dallas, Texas (2005)
- [29] Texas Instruments Incorporated, *OPA445 High Voltage FET-Input Operational Amplifier*, Dallas, Texas (2006)
- [30] ON Semiconductor, *TIP100, TIP101, TIP102 (NPN); TIP105, TIP106, TIP107 (PNP) Plastic Medium-Power Complementary Silicon Transistors*, Phoenix, Arizona (2005)
- [31] ON Semiconductor, *TIP140, TIP141, TIP142 (NPN); TIP145, TIP146, TIP147 (PNP) Darlington Complementary Silicon Power Transistors*, Phoenix, Arizona (2005)
- [32] Analog Devices, *4-Channel, 16 Bit, 200 kSPS Data Acquisition System AD974*, Norwood, Massachusetts (1999)
- [33] Analog Devices, *Ultralow Noise, LDO XFET® Voltage References with Current Sink and Source ADR440/ADR441/ADR443/ADR444/ADR445*, Norwood, Massachusetts (2006)
- [34] Linear Technology Corporation, *LTC1420 12-Bit, 10Msps, Sampling ADC*, Milpitas, Kalifornien, (1999)
- [35] H. J. Gores, *Potentiostatische und galvanostatische elektrochemische Versuche, Anleitung zum Praktikum der Physikalischen Chemie für Fortgeschrittene*, Regensburg (2006)
- [36] W. Hyk, Z. Stojek, Generalized Theory of Steady-State Voltammetry without a Supporting Electrolyte. Effect of Product and Substrate Diffusion Coefficient Diversity, *Anal. Chem.*, **74**, 4805-4813 (2002)
- [37] C. Biondi, L. Bellugi, Diffusion of some species of different charge and mass in light and heavy water, *Chemical Physics*, **62**, 145-152 (1981)
- [38] H. Hafezi, J. Newman, Verification and Analysis of Transference Number Measurements by the Galvanostatic Polarization Method, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 3036-3042 (2000)
- [39] H.-G. Schweiger, M. Multerer, H. J. Gores, Fast Multichannel Precision Thermometer, *IEEE Trans on Instr. and Measurement*, **56**, 2002, (2007)
- [40] BetaTHERM Corporation, Series 1 Beta Curve bare leaded Thermistors, online <http://www.betatherm.com>, Stand 30.10.2007
- [41] F. Bernhard (Hrsg.), *Technische Temperaturmessung*, Springer, Berlin Heidelberg (2004)
- [42] Analog Devices, *Zero-Drift, Single-Supply, Rail-to-Rail Input/Output Operational Amplifiers AD8571/AD8572/AD8574*, Norwood, Massachusetts (2007)
- [43] Maxim Integrated Products, *DS1302 Trickle-Charge Timekeeping Chip*, Sunnyvale, Kalifornien (2005)

- [44] J. Gallus, Q. Lin, A. Zumbühl, S. D. Friess, R. Hartmann, E. C. Meister, Binary Solid-Liquid Phase Diagrams of Selected Organic Compounds, *J. Chem. Edu.*, **78**, 961 – 964, 2001
- [45] D. A. Buttry, Applications of the Quartz Crystal Microbalance to Electrochemistry in A. J. Bard (Hrsg.), *Electroanalytical Chemistry 17*, Dekker, New York (1991)
- [46] B. Neubig, W. Briese, *Das große Quarzkochbuch*, Franzis, Feldkirchen (1997), auch online <http://www.axtal.com/info/buch.html>, Stand 05.11.2007
- [47] G. Sauerbrey, Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung, *Z. Phys.*, **155**, 206 (1959)
- [48] K. Doblhofer, K. G. Weil, Application of the Quartz Microbalance in Electrochemistry, *Bunsen-Magazin*, **9**, 162-172 (2007)
- [49] D. A. Buttry, M. D. Ward, Measurement of Interfacial Processes at Electrode Surfaces with the Electrochemical Quartz Crystal Microbalance, *Chem. Rev.*, **92**, 1355-1379 (1992)
- [52] F. Eichelbaum, R. Borngräber, J. Schröder, R. Lucklum, P. Hauptmann, Interface circuits for quartz-crystal-microbalance sensors, *Rev. Sci. Inst.*, **70(5)**, 2537-2545 (1999)
- [50] K. K. Kanazawa, J. G. Gordon II, Frequency of a Quartz Microbalance in Contact with Liquid, *Anal. Chem.*, **57**, 1770-1771 (1985)
- [51] K. K. Kanazawa, J. G. Gordon II, The Oscillation Frequency of a Quartz Resonator in Contact with a Liquid, *Anal. Chim. Acta*, **175**, 99-105 (1985)
- [53] A. Arnau, T. Sogorb, Y. Jiménez, A continuous motional series resonant frequency monitoring circuit and a new method of determining Butterworth–Van Dyke parameters of a quartz crystal microbalance in fluid media, *Rev. Sci. Inst.*, **71(6)**, 2563-2571 (2000)
- [54] L. Bruschi, G. Delfitto, G. Misturaa, Inexpensive but accurate driving circuits for quartz crystal microbalances, *Rev. Sci. Inst.*, **70(1)**, 153-157 (1999)
- [55] F. Eichelbaum, R. Borngräber, R. Lucklum, P. Hauptmann, S. Rösler, Oszillatoren für Quartz-Crystal-Microbalance-Sensoren in Flüssigkeiten, *Technisches Messen.*, **65**, 434-444 (1998)
- [56] A. Arnau, T. Sogorb, Y. Jiménez, Circuit for continuous motional series resonant frequency and motional resistance monitoring of quartz crystal resonators by parallel capacitance compensation, *Rev. Sci. Inst.*, **73(7)**, 2724-2737 (2002)
- [57] G. Jerkiewicz, G. Vatankhah, A. Zolfaghari, J. Lessard, Analysis of the mass response of the electrochemical quartz-crystal nanobalance in horizontal and vertical geometry, *Electrochem. Commun.*, **1**, 419-424 (1999)
- [58] Z. Lin, M. D. Ward, The Role of Longitudinal Waves in Quartz Crystal Microbalance Applications in Liquids, *Anal. Chem.*, **67**, 685-693 (1995)

- [59] A. Bund, G. Schwitzgebel, Signal oscillations of a piezoelectric quartz crystal in liquids caused by compressional waves, *Anal. Chim. Acta*, **364**, 189-194 (1998)
- [60] T. W. Schneider, S. J. Martin, Influence of Compressional Wave Generation on Thickness-Shear Mode Resonator Response in a Fluid, *Anal. Chem.*, **67**, 3324-3335 (1995)
- [61] R. Lucklum, S. Schranz, C. Behling, F. Eichelbaum, P. Hauptmann, Analysis of compressional-wave influence on thickness-shear-mode resonators in liquids, *Sensors and Actuators A*, **60**, 40-48 (1997)
- [62] W. Stöckel, R. Schumacher, In Situ Microweighing at the Junction Metal/Electrolyte, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **91**, 345-349 (1987)
- [63] W. Koh, W. Kutner, M. T. Jones, K. M. Kadish, An Improved Holder for the Electrochemical Quartz Crystal Microbalance and Its Cyclic Voltammetry Characteristics, *Electroanalysis*, **5**, 209-214 (1993)
- [64] S. Bruckenstein, M. Michalski, A. Fensore, Z. Li, A. R. Hillman, Dual Quartz Crystal Microbalance Oscillator Circuit. Minimizing Effects due to Liquid Viscosity, Density, and Temperature, *Anal. Chem.*, **66**, 1847-1852 (1994)
- [65] Texas Instruments Incorporated, μ A733C, μ A733M Differential Video Amplifiers, Dallas, Texas (2004)
- [66] Philips Semiconductors, Differential video amplifier μ A733/733C, o. O. (1992)
- [67] Hameg GmbH, Handbuch Universalzähler HM8122, Frankfurt am Main (1994)
- [68] G. C. Dunham, N. H. Benson, D. Petelenz, J. Janata, Dual Quartz Crystal Microbalance, *Anal. Chem.*, **67**, 267-272 (1995)
- [69] Fairchild Semiconductor, Single Channel: 6N137, HCPL-2601, HCPL-2611 Dual-Channel: HCPL-2630, HCPL-2631 High Speed-10 MBit/s Logic Gate Optocouplers, o. O. (2006)
- [70] Texas Instruments Incorporated, TPS77701, TPS77715, TPS77718, TPS77725, TPS77733 with Reset Output, TPS77801, TPS77815, TPS77818, TPS77825, TPS77833 with PG Output Fast-Transient-Response 750 mA Low-Dropout Linear Regulators, Dallas, Texas (2004)
- [71] STMicroelectronics, STR71x Microcontroller Reference Manual, Genf (2005)
- [72] STMicroelectronics, STR71xF ARM7TDMI 32-bit MCU with Flash, USB, CAN, 5 timers, ADC, 10 communications interfaces, Genf (2007)
- [73] Analog Devices, Dual-Channel Digital Isolators ADuM1200/ADuM1201, Norwood, Massachusetts (2007)

- [74] Maxim Integrated Products, 4-Wire-Interfaced, 2.5V to 5.5V, 20-Port and 28-Port I/O-Expander, Sunnyvale, Kalifornien (2006)
- [75] Analog Devices, CMOS, 125 MHz Complete DDS Synthesizer AD9850, Norwood, Massachusetts (2004)
- [76] Linear Technology Corporation, LT6600-10 Very Low Noise, Differential Amplifier and 10MHz Lowpass Filter, Milpitas, Kalifornien, (2002)
- [77] Analog Devices, LF to 2.5 GHz TruePWR Detector, Norwood, Massachusetts (2004)
- [78] Texas Instruments Incorporated, 14-Bit, 10 MSPS Self-Calibrating Analog-to-Digital Converter, Dallas, Texas (2002)
- [79] STMicroelectronics, STR7 Family STR71x Software Library User Manual, Genf (2005)
- [80] A. L. Kipling, M. Thomson, Network Analysis Method Applied to Liquid-Phase Acoustic Wave Sensors, *Anal. Chem.*, **62**, 1514-1519 (1990)
- [81] S. J. Martin, V. E. Granstaff, G. C. Frye, Characterization of a Quartz Crystal Microbalance with Simultaneous Mass and Liquid Loading, *Anal. Chem.*, **63**, 2272-2281 (1991)
- [82] P. Vanýsek, L. A. Delia, Impedance Characterization of a Quartz Crystal Microbalance, *Electroanalysis*, **18**, 371-377 (2006)
- [83] J. Lodermeier, Elektrochemische Abscheidung von Metallen und Legierungen aus nichtwässrigen Systemen und Aktivierung von passivierten Metalloberflächen zur Abscheidung nanoporöser Schichten aus wässrigen Lösungen, Dissertation, Regensburg, (2006)
- [84] S. Kologo, M. Eyraud, L. Bonou, F. Vacandio, Y. Massiani, Voltametry and EQCM study of copper oxidation in acidic solution in presence of chloride ions, *Electrochim. Acta*, **52**, 3105-3113 (2007)
- [85] D. M. Soares, S. Wasle, K. G. Weil, K. Doblhofer, Copper ion reduction catalyzed by chloride ions, *J. Electroanal. Chem.*, **532**, 353-358 (2002)
- [86] K. Doblhofer, S. Wasle, D. M. Soares, K. G. Weil, G. Ertl, An EQCM Study of the Electrochemical Copper(II)/Copper(I)/Copper System in the Presence of PEG and Chloride Ions, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, C657-C664 (2003)

10 Anhang 1: Befehlsübersicht Potentiostat, Galvanostat

Die serielle Datenübertragung erfolgt mit den Parametern:

- Datenrate 500000 bit/s
- 8 Datenbits
- 1 Stoppbit
- keine Parität

Der PC kommuniziert ausschließlich mit dem ATmega128 über Befehle, die jeweils mit `at` beginnen. Der ATmega128 erteilt auf dem internen, seriellen Datenbus den Slavekontrollern Befehle, die beim ATmega32 mit `bt`, beim ATmega16 mit `ct` beginnen. Alle Befehle müssen mit `\n` (neue Zeile) abgeschlossen werden. Auch die Controller schließen alle Rückgaben damit ab.

10.1 Befehlssatz des ATmega128

`atgetcurranges`

Gibt die verfügbaren Strommeßbereiche zurück.

- Übergabewerte: keine
- Rückgabewert: Anzahl\$[Relais;max.Strom;Widerstandswert\$]

`ateis(a);(b);(c);(d)`

Startet eine Elektroimpedanzmessung und gibt Meßwerte der beiden A/D-Wandler zurück.

- Übergabewert (a): Frequenz der EIS-Erzeugung in Hz
- Übergabewert (b): Anzahl zu vermessender Perioden
- Übergabewert (c): Anzahl der zu vermessenden Stützpunkte
- Übergabewert (d): Wert für den Spannungs-PGA
- Rückgabewert 1. Zeile: Meßfrequenz;Counter;Prescaler
- Rückgabewert 2. bis vorletzte Zeile: eis;(U Spannungswandler); (U Stromwandler)
- Rückgabewert letzte Zeile: eis#

`ati`

Gibt die Kennung und Version des Meßgerätes aus.

- Übergabewerte: keine
- Rückgabewert: ELWMS V0.1

atcv(a);(b);(c);(d);(e)

Nimmt ein Cyclovoltammogramm auf.

- Übergabewert (a): Startpotential
- Übergabewert (b): erstes Umkehrpotential
- Übergabewert (c): zweites Umkehrpotential
- Übergabewert (d): Vorschubgeschwindigkeit
- Übergabewert (e): Zyklenanzahl
- Rückgabewerte: cv;(w);(x);(y);(z)
 - (w): Sollspannung
 - (x): Spannung der Referenzelektrode
 - (y): Spannung der Arbeitselektrode
 - (z): Spannung dem fließenden Strom proportional laut I/U-Wandler

atcm

Überprüft den Schreib- und Leseprozess des externen Speichers.

- Übergabewerte: keine
- Rückgabewert: Speicher ok, oder defekte Speicheradresse

atsr(a);(b)

Setzt angegebenes Relais auf bestimmten Wert.

- Übergabewert (a): anzusteuernendes Relais
- Übergabewert (b): Status 0 oder 1
- Rückgabewert: ack

atsdacu(a)

Stellt im potentiostatischen Betrieb die Spannung ein.

- Übergabewert (a): vorgegebene Spannung
- Rückgabewert: ack

atsdaci(a)

Stellt im galvanostatischen Betrieb den Strom ein.

- Übergabewert (a): vorgegebene Spannung proportional zum Strom
- Rückgabewert: ack

atseisf(a)

Stellt die Frequenz im elektroimpedanzspektrometrischen Betrieb manuell ein.

- Übergabewert (a): vorgegebene Frequenz
- Rückgabewert: ack

atseisampl(a)

Stellt die Amplitude der Wechselspannung im elektroimpedanzspektrometrischen Betrieb manuell ein.

- Übergabewert (a): vorgegebene Amplitude
- Rückgabewert: ack

atpgaeisu(a);(b)

Stellt die Spannungsnachverstärkung für die Elektroimpedanzspektrometrie ein.

- Übergabewert (a): Faktor Verstärker A
- Übergabewert (b): Faktor Verstärker B
- Rückgabewert: ack

atpgaeisi(a);(b);(c);(d)

Stellt die Spannungsnachverstärkung des I/U-Wandlers für die Elektroimpedanzspektrometrie ein.

- Übergabewert (a): Faktor Verstärker A
- Übergabewert (b): Faktor Verstärker B
- Übergabewert (c): Faktor Verstärker C
- Übergabewert (d): Faktor Verstärker D
- Rückgabewert: ack

atseisdacu(a)

Elektroimpedanzspektrometrie: stellt die Kompensationsspannung im Referenznetzwerk ein.

- Übergabewert (a): Spannung
- Rückgabewert: ack

atseisdaci(a)

Elektroimpedanzspektrometrie: stellt die Kompensationsspannung für den I/U-Wandler ein.

- Übergabewert (a): Spannung

- Rückgabewert: ack

10.2 Befehlssatz des ATmega32

btcv(a)

Führt eine CV-Spannung an und gibt die die vorhergehenden Meßwerte aus.

- Übergabewert (a): Spannung
- Rückgabewerte: cv(x);(y);(z)
 - x: Spannung der Referenzelektrode
 - y: Spannung der Referenzelektrode
 - z: Spannung des I/U-Wandlers

bti

Gibt den Identifikationsstring aus.

- Übergabewerte: keine
- Rückgabewerte: Mega32

btsr(a);(b)

Setzt das angegebene Relais auf den übergebenen Wert.

- Übergabewert (a): anzusteuerndes Relais
- Übergabewert (b): Status 0 oder 1
- Rückgabewert: 32ack

btm

Gibt Meßwerte der Referenzspannung, des Strom/Spannungs-Wandlers, der NTC-Temperatur und der Überstromüberwachung zurück.

- Übergabewerte: keine
- Rückgabewerte: mw(w);(x);(y);(z)
 - w: Spannung der Referenz
 - x: Spannung des I/U-Wandlers
 - y: Temperatur des NTC-Fühlers
 - z: Größe der Überstrombestimmung

btsdacu(a)

Stellt im potentiostatischen Betrieb die Spannung ein.

- Übergabewert (a): vorgegebene Spannung
- Rückgabewert: 32ack

btsdaci(a)

Stellt im galvanostatischen Betrieb den Strom ein.

- Übergabewert (a): vorgegebene Spannung
- Rückgabewert: 32ack

btseisdacu(a)

Elektroimpedanzspektrometrie: stellt die Kompensationsspannung im Referenznetzwerk ein.

- Übergabewert (a): Spannung
- Rückgabewert: 32ack

btseisdaci(a)

Elektroimpedanzspektrometrie: stellt die Kompensationsspannung für den I/U-Wandler ein.

- Übergabewert (a): Spannung
- Rückgabewert: 32ack

btseisf(a)

Stellt die Frequenz im elektroimpedanzspektrometrischen Betrieb ein.

- Übergabewert (a): vorgegebene Frequenz
- Rückgabewert: 32ack

btseisampl(a)

Stellt die Amplitude der Wechselspannung im elektroimpedanzspektrometrischen Betrieb ein.

- Übergabewert (a): vorgegebene Amplitude
- Rückgabewert: ack

btpgaesu(a);(b)

Stellt die Spannungsnachverstärkung für die Elektroimpedanzspektrometrie ein.

- Übergabewert (a): Faktor Verstärker A
- Übergabewert (b): Faktor Verstärker B
- Rückgabewert: 32ack

btpgaesi(a);(b);(c);(d)

Stellt die Spannungsnachverstärkung des I/U-Wandlers für die Elektroimpedanzspektrometrie ein.

- Übergabewert (a): Faktor Verstärker A
- Übergabewert (b): Faktor Verstärker B
- Übergabewert (b): Faktor Verstärker C
- Übergabewert (b): Faktor Verstärker D
- Rückgabewert: 32ack

10.3 Befehlssatz des ATmega16

ctgre

Liest die Drehimpulse der Drehgeber seit der letzten Abfrage aus und setzt den Zähler zurück.

- Übergabewerte: keine
- Rückgabewerte: (a);(b)
 - a: Anzahl Drehimpulse des linken Drehgebers
 - b: Anzahl Drehimpulse des rechten Drehgebers

ctgpb

Liest die Taster seit der letzten Abfrage aus und setzt den Puffer zurück.

- Übergabewerte: keine
- Rückgabewerte: (a);(b);(c);(d)
 - a: Status Drucktaster linker Drehgeber
 - b: Status Drucktaster rechter Drehgeber
 - c: Status oberer Drucktaster
 - d: Status unterer Drucktaster

ctslid(a);(b)

Setzen der Leuchtdioden (LEDs) auf der Frontplatte.

- Übergabewert (a):
 - 1: obere LED ansteuern
 - 2: untere LED ansteuern
 - 3: Overload-LED ansteuern
- Übergabewert (b):
 - 0: LED ausschalten
 - 1: LED dauernd einschalten
 - 2: LED langsam blinken
 - 3: LED schnell blinken
- Rückgabewert: ack

ctsdp(a);(b);(c)

Am Display wird zur gewünschten Position ein Text ausgegeben.

- Übergabewert (a): Zeile auf dem Display: 0 bis 3
- Übergabewert (b): Spalte auf dem Display: 0 bis 19
- Übergabewert (c): Auszugebender Text
- Rückgabewert: ack

ctdde

Der komplette Inhalt des Displays wird gelöscht.

- Übergabewerte: keine
- Rückgabewert: ack

ctsdk(a)

Der Displaykontrast wird gesetzt.

- Übergabewert (a): Kontrast des Displays in %
- Rückgabewert: ack

ctsdh(a)

Die Helligkeit der Displayhintergrundbeleuchtung wird eingestellt.

- Übergabewert (a): Helligkeit des Displays in %
- Rückgabewert: ack

ctsde

Gerade eingestellter Kontrast und Helligkeit werden im nicht-flüchtigen Speicher gesichert.

- Übergabewerte: keine
- Rückgabewert: ack

ctdst

Ein Selbsttest wird durchgeführt, alle einstellbaren Parameter werden maximal variiert.

- Übergabewerte: keine
- Rückgabewert: ack

11 Anhang 2: Meßdaten Hexacyanoferrat

Die folgenden Tabellen geben eine Übersicht über die Peakströme, die bei der Auswertung der Zyklovoltammogramme erhalten wurden.

v / mV/s	Eigenes Gerät		Autolab PGSTAT30	
	$I_p^k / \mu\text{A}$	$I_p^a / \mu\text{A}$	$I_p^k / \mu\text{A}$	$I_p^a / \mu\text{A}$
10,0			11,6	11,7
10,5	12,7	12,7		
20,0			16,6	16,7
20,8	17,9	18,0		
35,9	22,9	23,0		
50,0			25,0	25,2
51,5	27,5	27,5		
75,0	31,9	32,5		
96,9	36,9	37,6		
100			35,3	36,1
140,2	42,5	45,2		
183,4	48,7	50,2		
200			49,3	50,7

Tabelle 31 Übersicht über die Peakströme $c(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}) = 2,24 \text{ mol/m}^3$

v / mV/s	Eigenes Gerät		Autolab PGSTAT30	
	$I_p^k / \mu\text{A}$	$I_p^a / \mu\text{A}$	$I_p^k / \mu\text{A}$	$I_p^a / \mu\text{A}$
10,0			20,3	20,4
10,5	21,8	21,2		
20,0			28,6	28,9
20,8	30,7	30,5		
35,9	37,7	37,3		
50,0			44,0	44,4
51,5	41,0	41,4		
75,0	50,5	50,7		
96,9	56,2	56,4		

100			60,5	60,9
140,2	67,2	70,3		
183,4	75,8	79,1		
200			81,4	83,0

Tabelle 32 Übersicht über die Peakströme $c(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}) = 3,90 \text{ mol/m}^3$

v / mV/s	Eigenes Gerät		Autolab PGSTAT30	
	$I_p^k / \mu\text{A}$	$I_p^a / \mu\text{A}$	$I_p^k / \mu\text{A}$	$I_p^a / \mu\text{A}$
10,0			34,2	34,3
10,5	35,0	34,4		
20,0			48,1	48,2
20,8	46,8	47,3		
35,9	61,5	61,7		
50,0			74,0	74,8
51,5	72,8	74,9		
96,9	94,2	96,8		
100			102,5	104,4
140,2	113,0	112,5		
183,4	124,1	124,7		
200			139,7	142,0

Tabelle 33 Übersicht über die Peakströme $c(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}) = 6,04 \text{ mol/m}^3$

v / mV/s	Eigenes Gerät		Autolab PGSTAT30	
	$I_p^k / \mu\text{A}$	$I_p^a / \mu\text{A}$	$I_p^k / \mu\text{A}$	$I_p^a / \mu\text{A}$
10,5	58,5	59,2		
20,8	77,6	78,2		
35,9	99,5	99,4		
50,0			114,9	116,0
51,5	112,9	114,5		
96,9	154,4	157,7		
100			162,1	162,9
140,2	181,2	183,6		

183,4	209,0	210,5		
200	227,1	225,5		

Tabelle 34 Übersicht über die Peakströme $c(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}) = 9,99 \text{ mol/m}^3$

12 Anhang 3: Meßdaten Hydrochinon / Chinon

Die folgenden Tabellen geben eine Übersicht über die Peakströme, die bei der Auswertung der Zyklovoltammogramme erhalten wurden.

v / mV/s	Eigenes Gerät		Autolab PGSTAT30	
	$I_p^k / \mu\text{A}$	$I_p^a / \mu\text{A}$	$I_p^k / \mu\text{A}$	$I_p^a / \mu\text{A}$
10,5	20,3	21,7		
20,0			23,1	30,0
20,8	26,1	26,6		
40,0			34,2	37,5
41,1	33,6	40,6		
51,5	35,5	41,0		
96,9	48,5	56,3		
100			49,2	54,9
140,2	57,6	69,8		
183,4	65,6	81,0		

Tabelle 35 Übersicht über die Peakströme $c(\text{Hydrochinon}) = 2,58 \text{ mol/m}^3$

v / mV/s	Eigenes Gerät		Autolab PGSTAT30	
	$I_p^k / \mu\text{A}$	$I_p^a / \mu\text{A}$	$I_p^k / \mu\text{A}$	$I_p^a / \mu\text{A}$
20,0			38,2	45,6
20,8	36,1	44,2		
40,0			49,0	57,9
41,1	51,5	56,3		
70,0	68,1	77,8	63,4	73,0
96,9	83,0	87,3		
100			75,6	85,2

Tabelle 36 Übersicht über die Peakströme $c(\text{Hydrochinon}) = 3,87 \text{ mol/m}^3$

v / mV/s	Eigenes Gerät		Autolab PGSTAT30	
	$I_p^k / \mu A$	$I_p^a / \mu A$	$I_p^k / \mu A$	$I_p^a / \mu A$
20,8	54,7	68,4		
20,0			54,6	68,9
40,0			55,8	85,2
41,1	79,2	88,6		
70,0	105,3	111,8	93,0	107,8
96,9	119,1	136,6		
100			112,7	120,9

Tabelle 37 Übersicht über die Peakströme $c(\text{Hydrochinon}) = 6,08 \text{ mol/m}^3$

v / mV/s	Eigenes Gerät		Autolab PGSTAT30	
	$I_p^k / \mu A$	$I_p^a / \mu A$	$I_p^k / \mu A$	$I_p^a / \mu A$
20,0			85,8	107,0
20,8	92,9	106,8		
40,0			124,2	140,5
41,1	129,1	143,6		
70,0	167,7	167,9	158,2	173,1
96,9	197,9	216,6		
100			187,9	204,3

Tabelle 38 Übersicht über die Peakströme $c(\text{Hydrochinon}) = 10,12 \text{ mol/m}^3$

13 Anhang 4: Befehlsübersicht Präzisionsthermometer

Die serielle Datenübertragung erfolgt mit den Parametern:

- Datenrate 500000 bit/s
- 8 Datenbits
- 1 Stoppbit
- keine Parität

Alle Befehle müssen mit `\r\n` (Zeilenrücklauf, neue Zeile) abgeschlossen werden. Auch der Controller schließt alle Rückgaben damit ab.

`atid`

Gibt den Identifikationsstring zurück.

- Übergabewerte: keine
- Rückgabewert: Thermometer VX.X

X.X. gibt dabei der Versionsnummer der Thermometer-Firmware an.

`atst(tt.mm.jj;hh:MM:ss)`

Stellt die Echtzeituhr des Thermometers und gibt die aktuelle Uhrzeit zur Kontrolle zurück

- Übergabewert (tt.mm.jj;hh:MM:ss): gewünschtes Datum und Uhrzeit
- Rückgabewert: tt.mm.jj;hh:MM:ss

`atgt`

Gibt die aktuelle Uhrzeit aus

- Übergabewert: keiner
- Rückgabewert: tt.mm.jj;hh:MM:ss

`atsc(A1;B1;C1# A1;B1;C1# A1;B1;C1# A1;B1;C1#)`

Schreibt die Kalibrierparameter A, B und C für die vier Thermistoren in das EEPROM des Thermometers

- Übergabewert: Kalibrierparameter im angegebenen Format
- Rückgabewert: keiner

atgc

Gibt die im EEPROM gespeicherten Kalibrierparameter für die vier Thermistoren aus

- Übergabewert: keiner
- Rückgabewert: A1;B1;C1# A1;B1;C1# A1;B1;C1# A1;B1;C1#

atgu(n)

Gibt die aktuell gemessenen Spannungen an den vier Spannungsteilern der Thermistoren aus.

- Übergabewert (n): wird nicht interpretiert, früher Zahl der Messungen
- Rückgabewert: tt.mm.jj;hh:MM:ss;U1;U2;U3;U4;

atte(n)

Gibt die aktuell gemessenen Temperaturen der vier Thermistoren in °C aus.

- Übergabewert (n): wird nicht interpretiert, früher Zahl der Messungen
- Rückgabewert: tt.mm.jj;hh:MM:ss;T1;T2;T3;T4;

atm(Maxtemp)

Setzt die Grenze für die Übertemperaturwarnung. Liegt die gemessene Temperatur über der Maximaltemperatur, wird der Summer im Thermometer aktiviert. Damit ist der Benutzer vor der Beschädigung der Temperaturfühler gewarnt. Der Wert wird im EEPROM dauerhaft abgelegt.

- Übergabewert (Maxtemp): Maximaltemperatur in °C
- Rückgabewert: keiner

atsu(Anzahl)

Gibt mit dem integrierten Summer Pieptöne aus

- Übergabewert (Anzahl): Anzahl der Pieptöne
- Rückgabewert: keiner

atmr(Sektor)

Liest den angegebenen Sektor aus der MMC aus und überträgt die Rohdaten ohne weitere Aufbereitung an den PC.

- Übergabewert (Sektor): Gewünschter Sektor
- Rückgabewert: 512 Bytes Rohdaten des gelesenen Sektors

atms

Gibt die Anzahl der kompletten Sektoren sowie Datensätze im letzten Sektor an, die auf der MMC gespeichert wurden.

- Übergabewert: keiner
- Rückgabewert: LastSector; Lastdataset

atml

Löscht die Daten auf der MMC.

- Übergabewert: keiner
- Rückgabewert: keiner

14 Anhang 5: Befehlsübersicht QCM

Die serielle Datenübertragung erfolgt mit den Parametern:

- Datenrate 1500000 bit/s
- 8 Datenbits
- 1 Stoppbit
- keine Parität

Alle Befehle müssen mit \n (neue Zeile) abgeschlossen werden. Auch die Controller schließen alle Rückgaben damit ab.

ati

Gibt den Identifikationsstring zurück.

- Übergabewerte: keine
- Rückgabewert: EQCM V0.1

atsf(a)

Stellt eine Frequenz ein.

- Übergabewert (a): Frequenz in Hz
- Rückgabewert: keiner

atfs(a);(b);(c)

Fährt einen Frequenzbereich durch und mißt die Amplitude

- Übergabewert (a): Startfrequenz in Hz
- Übergabewert (b): Endfrequenz in Hz
- Übergabewert (c): Schrittweite in Hz
- erster Rückgabewert: ok# Messung erfolgt, Meßdaten werden in Folge ausgegeben
er# Fehler, es wurden zu viele Meßpunkte angefordert
- weitere Rückgabewerte