

Untersuchungen der elektrochemischen Eigenschaften pH-sensitiver Feststoffsensoren in unpolaren Flüssigkeiten

Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften
der RWTH Aachen University zur Erlangung des akademischen
Grades eines Doktors der Naturwissenschaften genehmigte
Dissertation

vorgelegt von
Diplom-Physiker
Andreas Müller
aus Schwäbisch-Hall

Berichter: Universitätsprofessor Dr. Ulrich Simon
Universitätsprofessor Dr. Wilfried Mokwa

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Juli 2009

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online
verfügbar.

Lehrjahre sind keine Herrenjahre.
Jörg Jockel und jetzt auch Andreas Müller

Für meine Familie, die jetzt sicher sehr stolz ist
und für meinen Vater und meine Oma,
die jetzt sicher sehr stolz wären.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Grundlagen der Ölchemie	7
2.1	Additive	7
2.2	Ölalterung	12
2.3	Ölanalyse	12
2.3.1	TAN	14
2.3.2	TBN	15
3	Stand der Technik	19
3.1	Kapazitive Messung der Permittivität	19
3.1.1	Zylinderkondensator aus Stahl	19
3.1.2	Doppelring aus Aluminium	20
3.1.3	kombinierte Viskositäts- und Permittivitätsmessung	22
3.2	Leitfähigkeitsmessung	22
3.2.1	Interdigitalkondensator aus Gold	22
3.2.2	Plattenkondensator aus Platin	23
3.2.3	Metallzylinder	26
3.3	Gravimetrie	28
3.4	Impedanz	29
3.4.1	Planparallele Platten	29
3.4.2	konzentrische Interdigitalelektroden	30
3.5	Infrarotspektroskopie	31
3.5.1	FTIR	31
3.5.2	Analyse aufgrund zweier Wellenzahlen	32
3.6	Potentiometrie	33

3.6.1	Elektroden aus Blei und Stahl	33
3.6.2	Elektroden aus Iridium(IV)oxid und Silber/Silberchlorid	35
3.6.3	Elektroden aus Kobalt und Wolfram	39
3.7	Zusammenfassung	41
4	Ergebnisse der Gasphasenmessungen	43
4.1	Motivation	43
4.2	Analyse und Identifizierung der Stoffe	43
4.2.1	Gaschromatograph	43
4.2.2	Massenspektrometer	44
4.2.3	Identifikation der Stoffe	45
4.3	Headspaceanalyse	46
4.3.1	Aufbau	47
4.3.2	Headspaceanalyse von Motoröl	48
4.4	Kunstöle	53
4.4.1	Alterung	54
4.4.2	Headspaceanalyse	55
4.4.3	Nasschemische Analyse	62
4.5	Fazit der Gasphasenmessungen	63
5	Ziel der Arbeit	65
6	Grundlagen der Elektrodenchemie	67
6.1	Elektrische Doppelschicht	67
6.2	pH und Nernst'sche Gleichung	70
6.3	pH-Messungen in nichtwässrigen Medien	73
6.4	Resümee	74
7	Ergebnisse	75
7.1	Materialien	75
7.2	Iridium(IV)oxid	76
7.2.1	Auswahlkriterien	76
7.2.2	Präparation	78
7.2.3	Physikalische Charakterisierung	83
7.2.4	Bewertung	86
7.3	Ruthenium(IV)oxid	87

7.3.1	Auswahlkriterien	87
7.3.2	Präparation	87
7.3.3	Physikalische Charakterisierung	88
7.4	Antimon	91
7.4.1	Auswahlkriterien	91
7.4.2	Präparation	91
7.4.3	Physikalische Charakterisierung	95
7.5	sonstige Materialien	98
7.5.1	Palladium	98
7.5.2	Titan(IV)oxid	98
7.5.3	Zinn(IV)oxid	98
7.6	Referenzelektrode	98
7.6.1	Auswahlkriterien	98
7.6.2	Präparation	99
7.6.3	Physikalische Charakterisierung	99
7.7	Kombi-Siebdruck	102
7.8	Zusammenfassung	105
7.9	Messtechnik	106
7.9.1	Grundprinzip	106
7.9.2	Einzelmessungen	107
7.9.3	HT-Messtechnik	109
7.9.4	Robotergestützter Messaufbau	111
7.10	elektrochemische Charakterisierung	113
7.10.1	Messungen im Referenzmedium Wasser	113
7.10.2	Messungen in nichtwässrigen Medien	131
7.11	Highthroughput-Messungen	145
7.11.1	Motivation	145
7.11.2	Messungen	148
7.11.3	Fazit	148
7.12	Robotergestützte Messungen	149
7.12.1	Motivation	149
7.12.2	Messung in Wasser	150
7.12.3	Messungen in Öl	151
7.12.4	Kombi-Siebdruck	152
7.12.5	Fazit	155

8	Elektrochemisches Modell der Sensoren in unpolaren Medien	157
8.1	Decan	157
8.1.1	Restwasser und Micellen	157
8.1.2	elektrische Doppelschicht	158
8.1.3	Reaktionswege	158
8.1.4	Kurvenverlauf	161
8.2	Motoröl	163
8.3	Fazit	165
9	Zusammenfassung, Bewertung und Ausblick	167
9.1	Zusammenfassung und Bewertung	167
9.2	Ausblick auf mögliche Weiterarbeit	169
A	Abkürzungen	179
B	Präparation	181
B.1	Herstellung der Siebdruckpasten	181
B.2	Übersicht Materialien und Herstellungsarten	183
B.3	Übersicht der hergestellten Pasten	184
B.4	Sputterparameter	185
B.5	Galvanikparameter	186
C	Erfindungsmeldungen und Publikationen	187
D	Lebenslauf	189

1 Einleitung

Die chemische Sensorik ist ein sehr dynamisches Arbeitsgebiet der modernen Chemie. Das Erschließen neuer Techniken und Präparationsverfahren macht es grundsätzlich möglich, aus elektrisch leitfähigem Material elektrochemische Sensoren herzustellen und auf sein mögliches Einsatzgebiet zu prüfen [1]. Insbesondere die Messung von Gasen durch Metalloxide stand dabei im Fokus der Forschung [2–4].

Chemische Sensoren für Flüssigkeiten sind weit weniger intensiv untersucht worden [5, 6]. Die modernen Entwicklungsansätze zielten in erster Linie auf medizinische Anwendungen [7].

Geht man jedoch über zu nichtwässrigen Medien, insbesondere solchen mit geringer Polarität, nimmt die Anzahl der Literaturstellen ab. Eine systematische Behandlung ist bisher noch nicht erfolgt. Aus wissenschaftlicher Sicht ist nur wenig über die Elektrodenchemie unpolarer Medien mit niedriger Permittivität ϵ_r bekannt. Eine Monographie über Elektrochemie in nichtwässrigen Medien aus dem Jahr 2003 [8] widmet unpolaren, nichtwässrigen Medien mit niedriger Permittivität nur einen Abschnitt. Seither sind nur wenige Einzelbeispiele in der Literatur bekannt geworden.

Hier kann die systematische Bearbeitung neue Felder der Sensorik erschließen. Insbesondere die Frage der Materialien, welche sich für die elektrochemische Untersuchungen dieser Medien eignen, ist zu klären.

Für Anwendungen einer solchen Sensorik bei unpolaren Flüssigkeiten ist es am naheliegendsten, sich dem Feld der Ölsensorik zuzuwenden. Öl übernimmt bei fast allen maschinellen Prozessen die Schmierwirkung. Da Schmieröl aus dem immer knapper werdenden Erdöl gewonnen wird, erscheint es als äußerst lohnend, sich mit Konzepten zu befassen, wie die Menge an verbrauchten Schmierstoffen gesenkt werden kann. Sowohl aus Gründen des Umweltschutzes, der Wirtschaftlichkeit als auch zur Schonung der natürlichen Ressourcen unseres Planeten ist der sparsame Umgang mit Schmierölen erforderlich. Den Großteil des Verbrauchs macht dabei das Motoröl aus. Durch physikalische und chemische Prozesse altert das Öl im Fahrzeug und muss in regelmäßigen Intervallen ausgetauscht werden. Eine Überwachung des Öls im Fahrzeug würde es ermöglichen, Wartungsintervalle zu verlängern und

somit den Schmierölverbrauch zu verringern.

Im Folgenden werden die Grundlagen der Ölchemie und bekannte Techniken zur Überwachung der Ölgüte vorgestellt. Darauf aufbauend wird eine neue massenspektrometrische Analysetechnik vorgestellt, mit deren Hilfe sich die Alterungskomponenten im Öl identifizieren lassen. Dabei handelt es sich um acide organische Moleküle, deren elektrochemische Detektion in Öl das Ziel der vorliegenden Arbeit darstellt. Dazu wird eine Materialauswahl sowie ein Messkonzept entwickelt, das sich an die in der Gassensorik etablierte Hochdurchsatzmethode anlehnt.

2 Grundlagen der Ölchemie

Schmieröle bestehen zum überwiegenden Teil aus Kohlenwasserstoffen mit mehr als 20 Kohlenstoffatomen, also Kettenlängen jenseits des Icosans. Je nach Herkunft der Rohöle enthalten diese noch verschiedene Anteile von Naphtenen, Iso- oder Cycloalkanen etc. und unterschiedliche Mengen von Schwefel, Metallen und Salzen [9].

2.1 Additive

Insbesondere in der Anwendung für heutige Motoren verfügen die Kohlenwasserstoffe allein über keine ausreichenden Schmiereigenschaften. Deshalb werden den Ölen Stoffe zugegeben (sie werden additiviert), um ihre Eigenschaften zu verbessern. Bei modernen Mehrbereichsölen bestehen bis zu 30 wt% aus diesen Stoffen [10–13].

Dabei erfüllen die Additive grundsätzlich zwei Aufgaben. Zum einen die Verbesserung der eigentlichen Schmiereigenschaften. So darf die Viskosität bei tiefen Temperaturen nicht zu hoch, bei hohen Temperaturen jedoch auch nicht zu niedrig werden, da sich in beiden Fällen kein genügender Schmierfilm zwischen den beweglichen Teilen ausbilden kann. Zum anderen gilt es, Ölalterungsprozesse zu verhindern, zu mindern oder zumindest ihre Folgen zu lindern [14]. Tabelle 2.1 gibt einen Überblick über die gängigsten Additivklassen und ihren Verwendungszweck.

Tabelle 2.1: Additivklassen bei Motorölen

Additive	Chemische Verbindung	Verwendungszweck
Oxidationsinhibitoren (Antioxidant)	stertisch stabilisierte Phenole, Amine, organische Sulfide (R ₂ S), Zinkdialkylthiophosphate (ZDDP), Alkylphenolsulfide	Bildung von harz-, lack-, schlamm-, säure- und polymerartigen Verbindungen minimieren primär: kettenabbrechend (Radikalfänger); sekundär: hydroxidzersetzend (Synergisten)
Korrosionsinhibitoren	Zinkdithiophosphate, Terpene und Olefine mit Thio- und Dithiogruppen	Schutz von Lager- und anderen Metalloberflächen gegen Korrosion, Filmbildung auf Metalloberflächen als Schutz gegen Angriff durch Säuren und Peroxide
Rostinhibitoren	Aminphosphate, Natrium-, Kalzium- und Magnesiumsulfate, Alkyl-Succinsäuren	Schutz von eisenhaltigen Metallflächen gegen Rost
Metalldeaktivatoren	Triarylphosphit, Diamine	Unterbindung des katalytischen Einflusses auf Oxidation und Korrosion
Verschleißschutzwerkstoffe (Antiwear)	Zinkdialkylthiophosphate (ZDDP), Triessylphosphat	Herabsetzung übermäßigen Verschleißes zwischen Metalloberflächen; durch Reaktion mit Metalloberflächen entstehen Schichten, die plastisch deformiert werden und das Tragbild verbessern
Fressschutzwerkstoffe (Extreme Pressure)	Fette und Olefine mit mit Thio- und Dithiogruppen, Chlorkohlenwasserstoffe, Bleisalze organischer Säuren	Verhütung von Mikroverschleißungen zwischen Metalloberflächen bei hohen Drücken und Temperaturen
Detergentien	Calzium-, Barium- oder Magnesium-Sulfonate oder -Phenate, Alkylphenolsulfide	Verringerung oder Verhütung von Ablagerungen in Motoren bei hohen Betriebstemperaturen, Freihalten der Kolben und Kolbenringe von Ablagerungen, i.A. stark basisch
Dispergiermittel	stickstoffhaltige Polymethacrylate, Alkylsuccinimide, hochmolekulargewichtige Amine und Amide	Verhinderung oder Verzögerung der Entstehung und Ablagerungen von Schlamm bei niedrigen Betriebstemperaturen (Kaltschlammbildung im Stop-and-Go Verkehr), in der Schwebe halten von Ablagerungen
Viskositätsindex-verbesserer	Polysisobutylene, Polymethacrylate, Styrol-Maleinsäureester-Copolymere, Styrol-Butadien-Copolymere	Herabsetzung der Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur

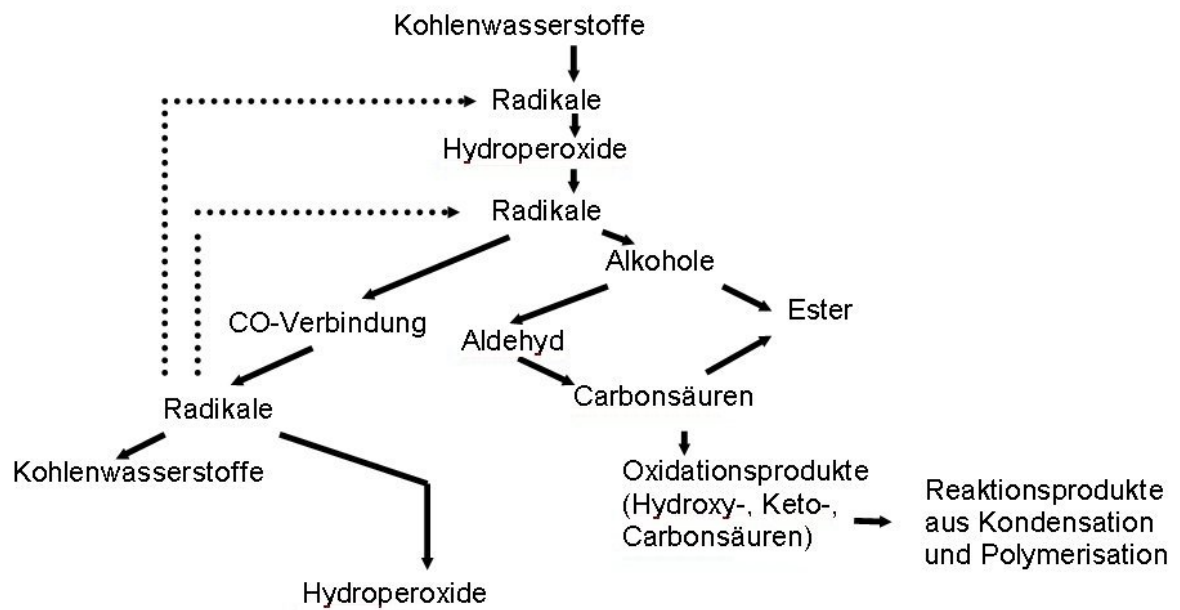


Abbildung 2.1: Oxidative Alterung von Motoröl nach [10]

Einer der wichtigsten Alterungsprozesse im Motoröl ist die oxidative Alterung. Die Kohlenwasserstoffe der Schmieröle kommen in der Ölwanne und im Zylinder mit der Umgebungsluft bzw. der angesaugten Luft in Kontakt. Durch dort herrschende Hitze werden sie zu Hydroxiden, Ketonen, Hydroperoxiden und organischen Säuren oxidiert (Abbildung 2.1). Diese Reaktion wird durch die katalytische Wirkung feinsten Metallpartikel, die durch Abrieb im Motor entstehen, unterstützt. Die Oxidationsprodukte zeigen nicht nur schlechtere Schmiereigenschaften als die ursprünglichen Kohlenwasserstoffe, speziell die organischen Säuren können die Metalle des Motors zusätzlich korrosiv schädigen.

Insbesondere die Additive, die die oxidative Alterung des Öls hemmen und somit ihre Folgen mindern, sind hier von Interesse.

Phenole Sterisch stabilisierte Phenole führen zu einem Abbrechen der Oxidationskettenreaktion, indem sie die Anzahl organischer Peroxide verringern und damit als Radikalfänger dienen (Abbildung 2.2).

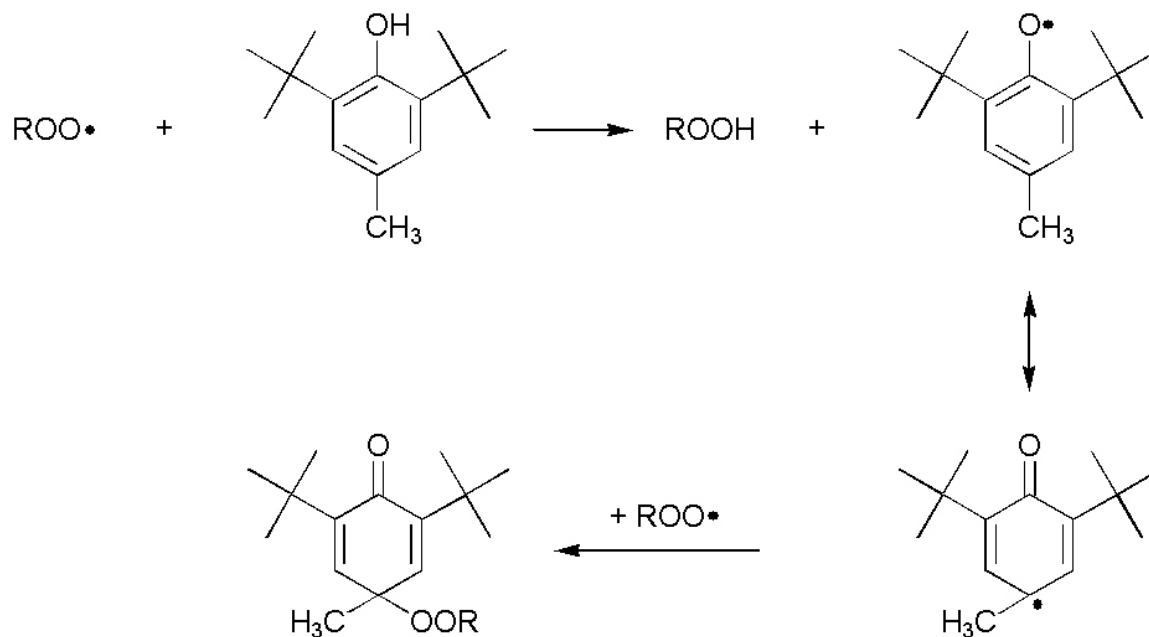


Abbildung 2.2: Sterisch stabilisierte Phenole als Radikalfänger im Motoröl nach [10]

Amine Die Amine können ebenso als Radikalfänger dienen (Abbildung 2.3). Der Reaktionsweg erfolgt wie in Abbildung 2.2.

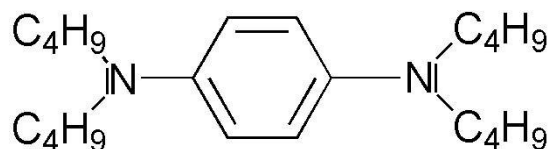


Abbildung 2.3: Strukturformel des N-N'-di-sec-butyl-p-phenyldiamins

Thiophosphate Zinkdialkyldithiophosphat (Abbildung 2.4) ist eines der ältesten bekannten Additive und wirkt sowohl als Antioxidant als auch als Antiwear über einen komplexen Prozess [15] (Abbildung 2.5).

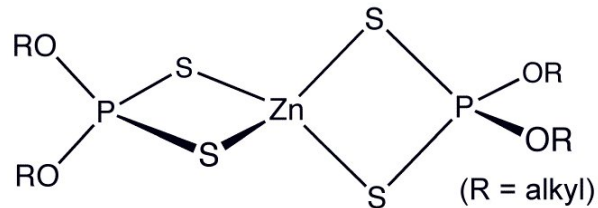


Abbildung 2.4: Struktur von ZDDP

ZDTP: zinc dialkyldithiophosphate; $[(RO)_2P(S)S]_2Zn$
 HDTP: dithiolic acid; $(RO)_2P(S)SH$
 BZDTP: basic ZDTP; $[(RO)_2P(S)S]_6Zn_4O$
 DS: $(RO)_2P(S)S-SP(S)(RO)_2$; DS*: $(RO)_2P(S)S^*$

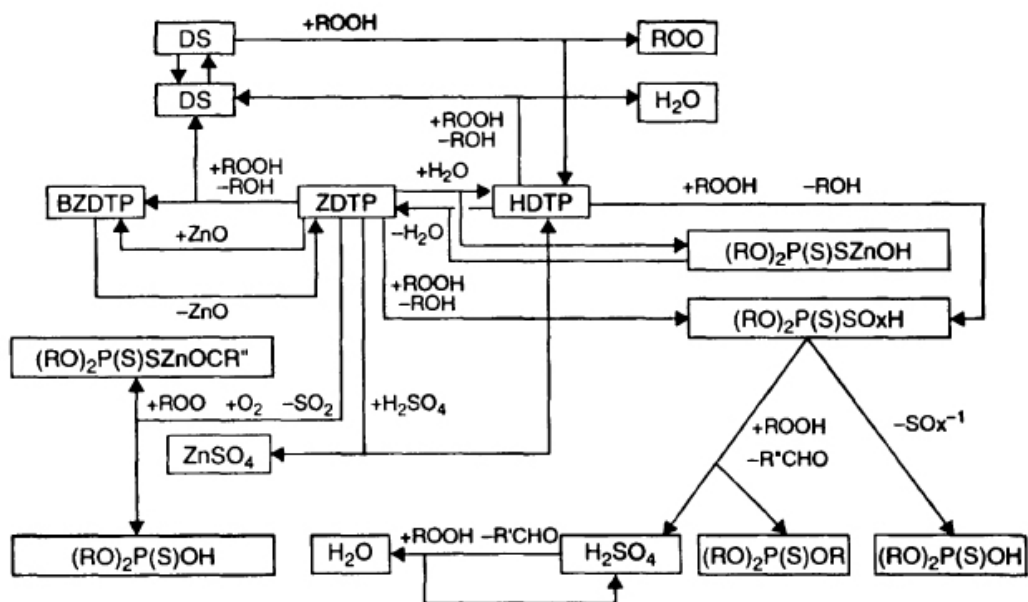


Abbildung 2.5: Hauptprozesse der Antioxidant-Funktion von ZDDP nach [16]

2.2 Ölalterung

Um speziell die oxidative Alterung des Öls kontrolliert nachzubilden, wurde in dieser Arbeit ein Ölalterungsprozess entwickelt.

Die Norm DIN 51554-2 von 2001 legt eine Vorgehensweise zur oxidativen Ölalterung fest. Jedoch zielt diese Norm in erster Linie auf die Alterung von Isolierflüssigkeiten in Transformatoren ab. Dabei wird eine Probe für eine festgelegte Zeit bei einer festgelegten Temperatur (maximal 110 °C unter Luftzutritt und periodischem Eintauchen einer Drahtspirale aus Kupfer als Alterungsbeschleuniger) gealtert.

Bei den hier verwendeten Hochleistungsölen konnte mit den vorgeschriebenen Parametern der Norm keine messbare Alterung beobachtet werden. Deshalb wurde eine Alterung unter höheren Temperaturen vorgenommen, die zum gewünschten Resultat in einer vertretbaren Zeit führte. Bei einer Temperatur von 150 °C wurde Druckluft (6 L/h mit vorgeschaltetem Ölabscheider) im Öl über ein unedles Metall geleitet (Kupfernetz 0,8 mm Maschenweite, 0,2 mm Fadenstärke, *W&E Drahtgewebefabrik*), das als Oxidationskatalysator diente (Abbildung 2.6).

Durch die Dauer der thermischen Behandlung und damit der oxidativen Alterung des Öls lassen sich verschiedene Alterungsstufen des Öls einstellen. Die kurzkettigen Säuren, deren Siedetemperatur unterhalb der Prozesstemperatur liegt, entweichen zum Teil. Die längerkettigen, hochsiedenden organischen Säuren bleiben zurück.

2.3 Ölanalyse

Die praktische Bestimmung des Alterungszustands eines Motoröls erfolgt mittels einer nasschemischen Titration. In einem nichtwässrigen Medium wie Motoröl ist die Bestimmung eines pH-Wertes jedoch nicht möglich. Die amerikanische Prüfbehörde ASTM (*American Society of Testing and Materials*) hat deswegen zwei Zahlen festgelegt, die „Acid Number“ (AN) und die „Base Number“ (BN). Die Zahlen werden auch als „Total Acid Number“ (TAN) und „Total Base Number“ (TBN) bezeichnet. Die Prüfmethode und die Berechnung der Zahlen werden in den Normen ASTM D 664 (TAN) bzw. ASTM D 2896 (TBN) beschrieben.

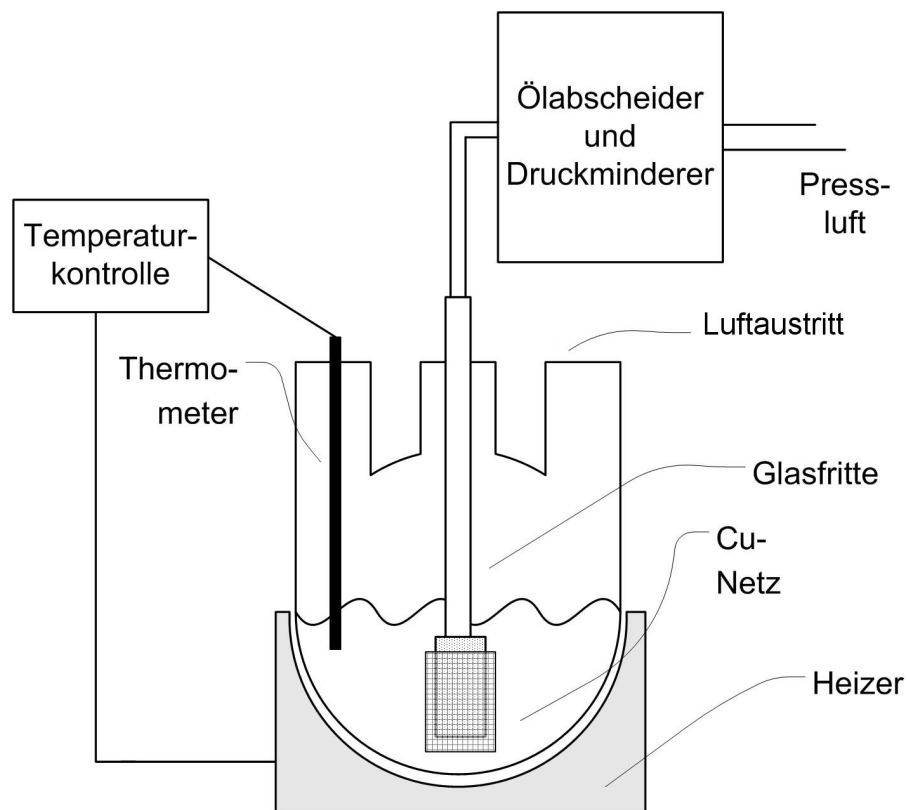


Abbildung 2.6: Aufbau für die kontrollierte oxidative Ölalterung; Druckluft wird über ein Kupfernetz in das heiße Öl eingeleitet

2.3.1 TAN

TAN bezeichnet die Gesamtheit azidisch wirkender Komponenten des Motoröls, die bei einer Titration durch die Zugabe einer 0,1 molaren Lösung KOH in Isopropanol bis zur Erreichung eines spezifizierten Endpunkts neutralisiert werden. Die Bestimmung erfolgt über die Titration einer verdünnten Ölprobe mit dieser KOH-Lösung. Die Verdünnung geschieht in einer Lösung aus Toluol, Wasser und Isopropanol im Verhältnis 500:5:495. Titriert wird bis zu einem Endpunkt, der durch die Kalibration der Messkette DG113 (*Mettler Toledo*) in einer Pufferlösung aus in Isopropanol gelöstem m-Nitrophenol und KOH vorher bestimmt wird.

Abbildung 2.7 zeigt exemplarisch eine Titrationskurve zur Bestimmung der TAN einer mit Propionsäure versetzten Decanprobe. Die teilweise dissoziierte Propionsäure wird durch die fast vollständig dissoziierte Lauge neutralisiert. Im Rahmen dieser Arbeit wurde dazu ein Automatiktitrator (*METTLER TOLEDO DL 50 Graphix*) verwendet.

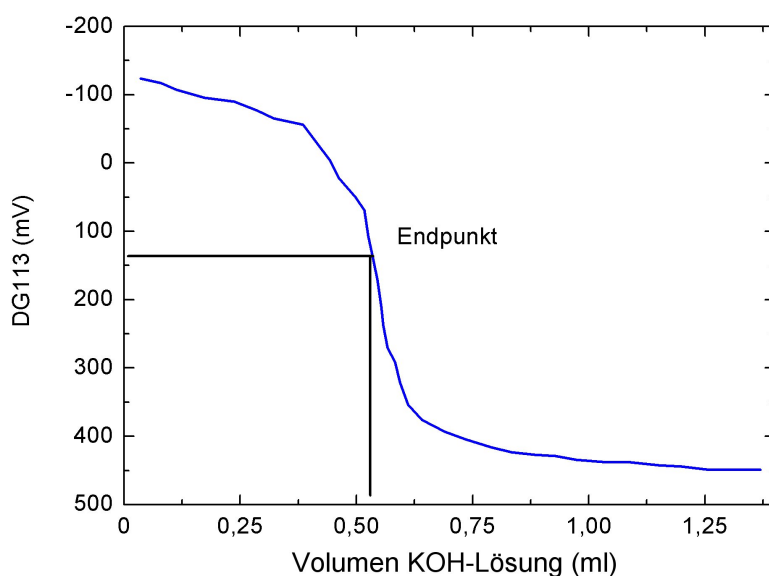


Abbildung 2.7: Endpunkttitration zur Bestimmung der TAN nach ASTM D 664; 9,76 g Decan mit 10 μl Propionsäure (*Merck*); der Endpunkt wurde vorher mittels der Pufferlösung zu 140 mV bestimmt; dadurch errechnet sich die TAN=0,31 mg(KOH)/g

Das bis zum Endpunkt von 140 mV zugesetzte Volumen an KOH-Lösung fließt in folgende Formel ein:

$$TAN = \frac{(A - B) \cdot c_{KOH} \cdot M_{KOH}}{m}$$

mit A Volumen der titrierten KOH-Lösung, B Volumen der titrierten KOH-Lösung bei der Blindwertfeststellung der Verdünnungslösung, c_{KOH} Konzentration der KOH-Lösung, M_{KOH} molare Masse von KOH (hier als dimensionsloser Wert 56,1), m Masse der Ölprobe.

Die Einheit der TAN ist $mg(KOH)/g$. Dies ist die Masse an KOH, die pro Gramm Öl zugegeben werden muss, um den Endpunkt der Titration zu erreichen.

2.3.2 TBN

TBN bezeichnet die Gesamtheit der basischen Bestandteile bzw. der Additive mit basischer Funktion, die durch eine Titration mit Perchlorsäure neutralisiert werden. Die TBN wird über eine Äquivalentspukttitration einer verdünnten Ölprobe mit einer Perchlorsäurelösung bestimmt. Die Verdünnung geschieht in einer Lösung aus Eisessig und Chlorbenzol im Verhältnis 1:2. Die Norm legt fest, dass die Einheit der TBN ebenfalls $mg(KOH)/g$ ist. Dies ist die Masse an KOH pro Gramm Öl, die zugegeben werden *müsste*, um die titrierte Menge an Perchlorsäure zu neutralisieren.

Abbildung 2.8 zeigt exemplarisch eine Titrationskurve zur Bestimmung der TBN eines Motoröls. Das bis zum Äquivalenzpunkt zugesetzte Volumen an Perchlorsäure läßt die Berechnung zu:

$$TBN = \frac{(E - F) \cdot c_{HClO_4} \cdot M_{KOH}}{m}$$

mit E als dem Volumen der titrierten $HClO_4$ -Lösung, F Volumen der titrierten $HClO_4$ -Lösung bei der Blindwertfeststellung der Verdünnungslösung, c_{HClO_4} Konzentration der $HClO_4$ -Lösung, M_{KOH} molare Masse von KOH (hier als dimensionsloser Wert 56,1; durch die Festlegung der Einheit $mg(KOH)/g$ für die TBN fließt dieser Wert auch in dieser Berechnung ein), m Masse der Ölprobe.

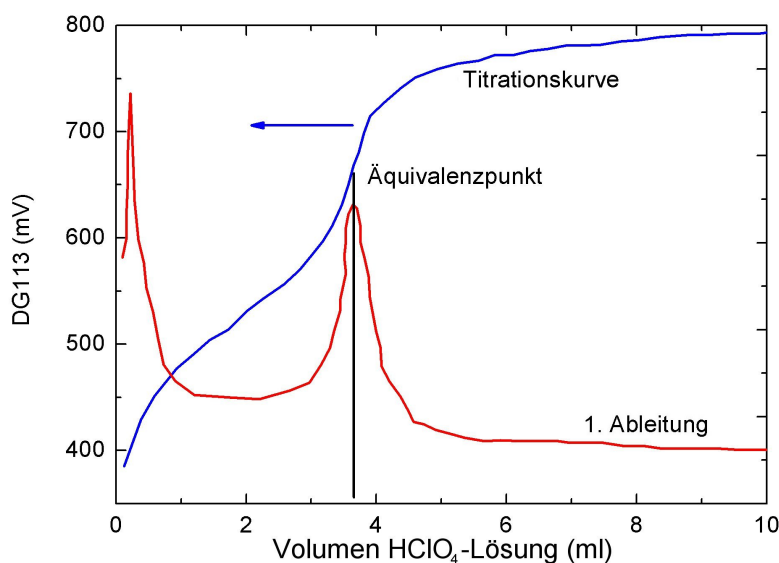


Abbildung 2.8: Äquivalentspunkttitration zur Bestimmung der TBN nach ASTM D 2896; 2,013 g Motoröl; dadurch errechnet sich TBN=9,01 mg(KOH)/g

Abbildung 2.9 zeigt die Ergebnisse der nasschemischen Untersuchungen des in Kapitel 2.2 definiert gealterten Motoröls (*SHELL HELIX ULTRA X*). Es ist ein näherungsweise linearer Zusammenhang zwischen der gemessenen TBN des gealterten Öls und der Dauer der oxidativen Alterung festzustellen.

Bei Frischöl wird durch Zugabe basisch wirkender Stoffe (Tabelle 2.1, i.A. als Detergentien wirkende Additive) eine hohe TBN eingestellt. Die basischen Bestandteile sollen über die Lebensdauer des Motoröls hinweg die entstehenden Säuren neutralisieren, es ist also bei zunehmendem Alter ein Abnehmen der TBN zu erwarten. Dem gegenüber steht eine langsame Zunahme der TAN. Auch bei Frischölen ist diese jedoch nicht gleich null. Einige Additive können eine azidische Komponente besitzen und werden deshalb auch über die Titration neutralisiert [17].

Säuren werden von den basischen Bestandteilen abgefangen oder entweichen bei hohen Betriebstemperaturen aus dem Öl an die Umgebung, während die basischen Additive nicht flüchtig sind. Es existiert keine Summenregel wie bei wässrigen Lösungen $\text{pH} + \text{pOH} = 14$. Vielmehr können sich beide Größen getrennt voneinander entwickeln. Die TBN kann als ein Maß für die „beharrenden“ Kräfte des Öls angesehen werden, die TAN als ein Indikator für die „Gefährlichkeit“.

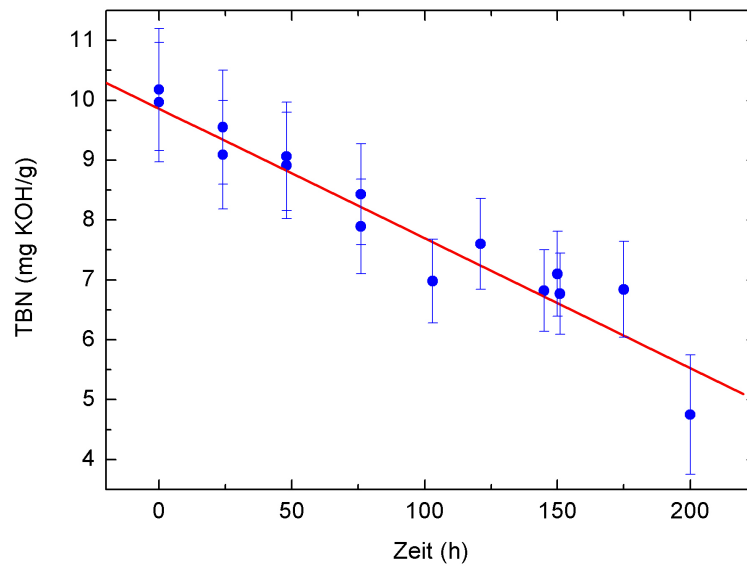


Abbildung 2.9: Alterungsreihe von *SHELL HELIX ULTRA X*; TBN über Dauer der Ölalterung

3 Stand der Technik

In der Vergangenheit wurden mehrere Konzepte für Diagnosen von Motorölen entwickelt, die sich auf verschiedene Messprinzipien bzw. physikalische oder chemische Größen stützen. Im Folgenden wird eine kurze Übersicht der vorgestellten Techniken gegeben.

3.1 Kapazitive Messung der Permittivität

Mehrere Autoren beschreiben kapazitive Messsysteme, welche darauf basieren, dass sich die Permittivität ε an den Alterungszustand des Motoröls koppeln lässt.

3.1.1 Zylinderkondensator aus Stahl

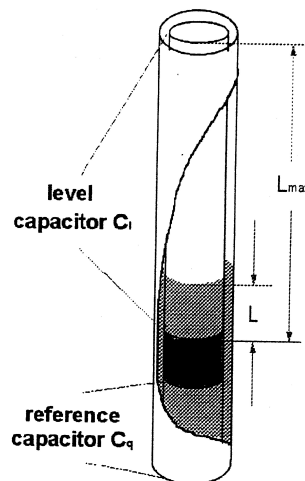


Abbildung 3.1: Kondensator aus zwei Stahlzylindern; der Füllstandskondensator C_l ist teilweise, Referenzkondensator C_q ist vollständig im Kontakt mit dem Öl [18]

Einen Zylinderkondensator aus rostfreiem Stahl benutzt [18] (Abbildung 3.1). Er wird in die Ölwanne verschraubt und misst über einen Kondensator C_l , der teilweise in das Öl taucht,

sowie eine Referenzkapazität C_q , die immer vollständig mit Öl in Kontakt ist sowohl den Ölstand als auch die Permittivität ϵ .

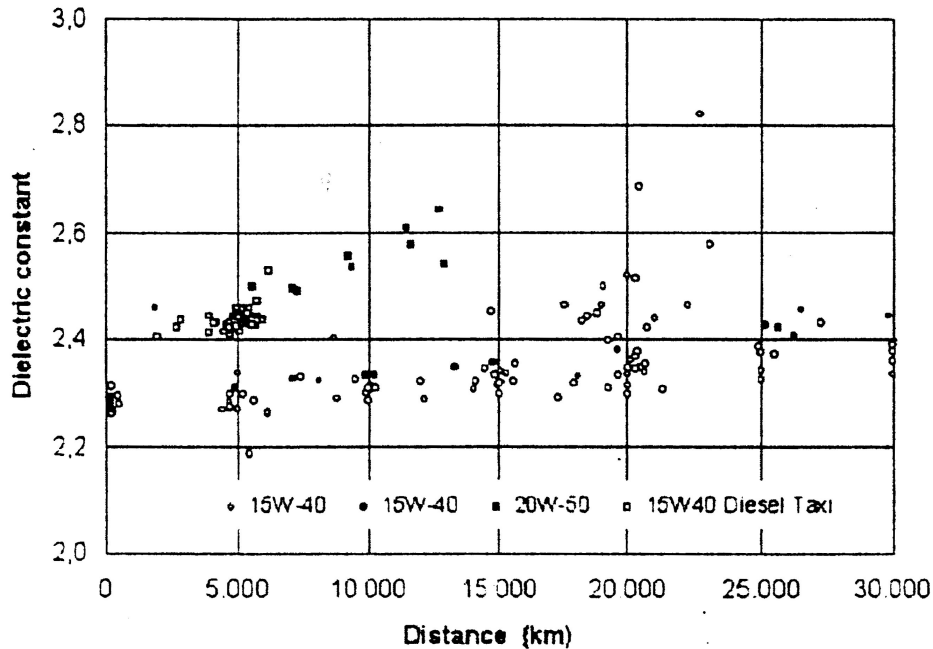


Abbildung 3.2: gemessene Permittivität über der Lauflistung bei verschiedenen Ölen [18]

Abbildung 3.2 zeigt eine solche Messung der Permittivität. Verschiedene Öle wurden unter verschiedenen Bedingungen gefahren. Der Autor betont, dass zu dieser Messung noch Motorparameter zur Berechnung der Ölgüte hinzugezogen werden müssen. Aus den Daten allein sei eine Aussage nicht möglich.

3.1.2 Doppelring aus Aluminium

Einen Doppelring aus Aluminium kurz vor dem Ölfilter stellt [19] vor. Die Messungen wurden täglich an einem Versuchsträger vorgenommen, die Öltemperatur betrug jedes mal $90\text{ }^{\circ}\text{C}$. Abbildung 3.3 zeigt die Korrelation zwischen der relativen Änderung der Permittivität und der TAN. Als Grund für die Fluktuationen des Sensorsignals werden verschiedene Konzentrationen von Wasser und Benzin im Öl vermutet, der Abfall bei 48000 km wird auf einen niedrigen Ölstand zurückgeführt. Dadurch sauge die Ölpumpe auch Luft an und vermische diese mit dem Öl. Alle 1600 km wurden ein kleine Ölprobe entnommen und die TAN gemessen. Die Kurven entwickeln sich ähnlich. Der Vorteil des Systems ist, das es sich ohne

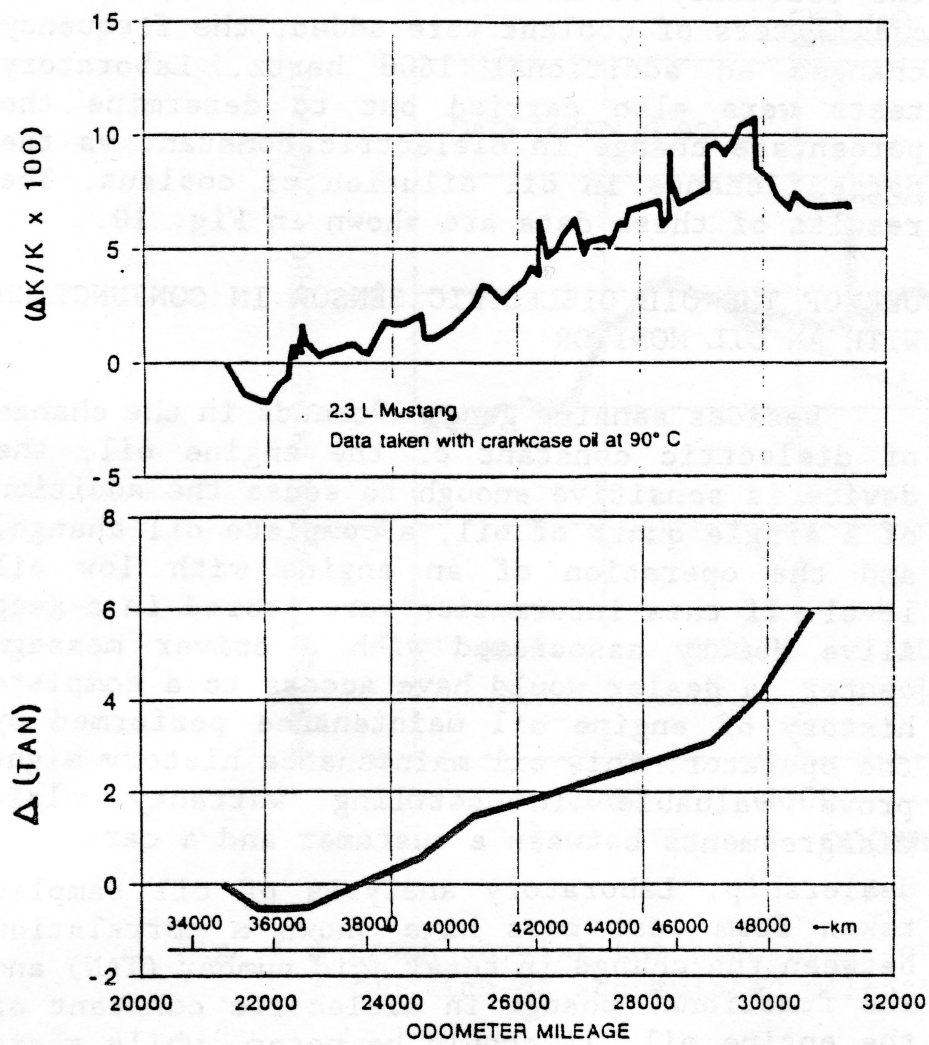


Abbildung 3.3: a) relative Änderung der Permittivität über der Laufleistung; b) relative Änderung der TAN über der Laufleistung [19]

konstruktive Änderungen des Motorbauraums realisieren lässt. Allein aus dem Signal könne sich jedoch noch kein vollständiges Bild des Öls ergeben.

3.1.3 kombinierte Viskositäts- und Permittivitätsmessung

Der Ölzustandssensor *SGM 100* der *Robert Bosch GmbH* vereint zwei Messprinzipien in einem Sensor [20, 21]. Zum einen wird die Permittivität des Motoröls über einen Kondensator bestimmt, zum anderen die Viskosität über einen „transfer shear mode“-mikroakustischen Quarzresonator. Der Ansatz der Verbindung zweier Messprinzipien ist vielversprechend. Beim Multiparameterraum Öl ist es notwendig, mehrere nichtredundante Verfahren zu kombinieren, um eine realistische Aussage über den Zustand des Öls machen zu können.

3.2 Leitfähigkeitsmessung

3.2.1 Interdigitalkondensator aus Gold

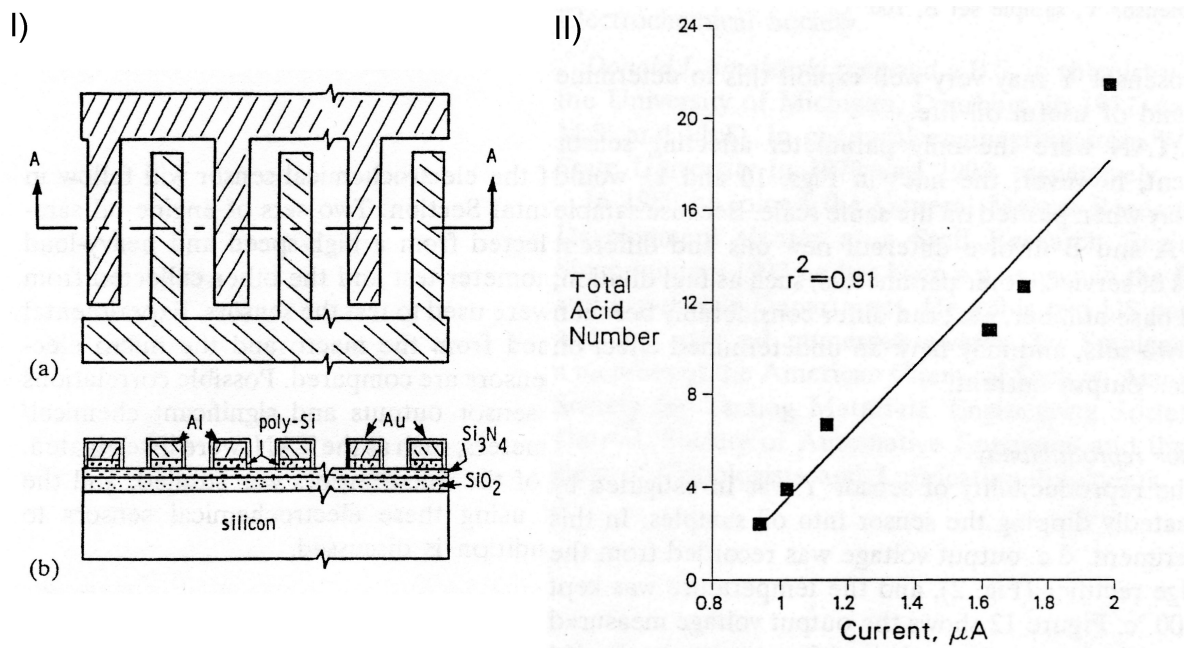


Abbildung 3.4: I) mit Gold beschichtete Interdigitalstruktur aus Silizium: (a) Draufsicht, (b) Schnitt entlang der Linie AA; II) TAN über dem gemessenen Leckstrom verschiedener Ölproben [22]

[22] stellt einen mikroskopischen Kondensator basierend auf Siliziumtechnik vor, dessen Interdigitalstruktur mit Gold beschichtet wurde (Abbildung 3.4 I). Wird ein Dreieckspotential angelegt, ändere sich der Verschiebungsstrom beim Tauchen des Sensors in verschiedene Ölproben kaum, wohl aber der Leckstrom. Dieser sei abhängig von elektrochemischen Reak-

tionen an der Oberfläche der Elektroden und variere mit der elektrochemischen Reaktivität des Öls.

Die Messung in Abbildung 3.4 II) trägt die nasschemisch bestimmte TAN einiger Ölproben über diesem Leckstrom auf. Es zeigt sich ein näherungsweise linearer Zusammenhang beider Größen.

3.2.2 Plattenkondensator aus Platin

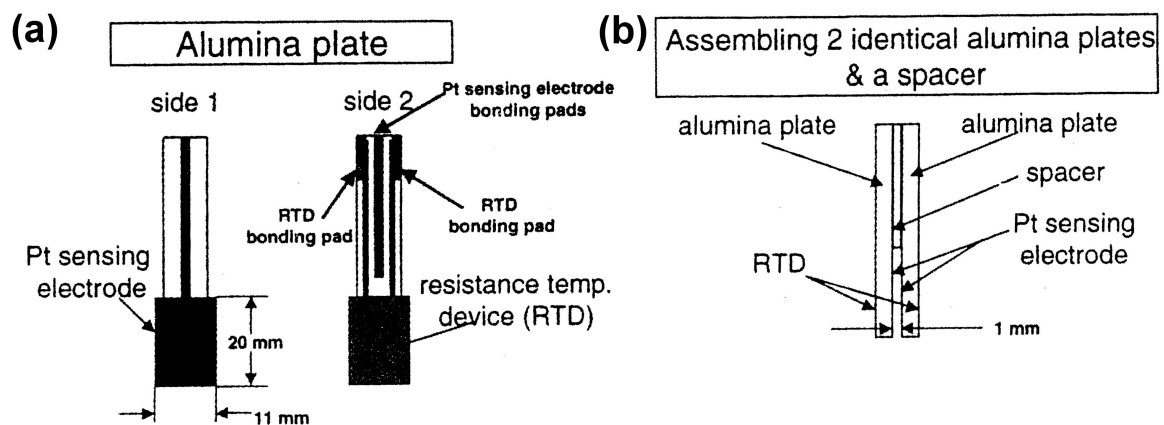


Abbildung 3.5: (a) Aluminiumplatte mit Platinelektrode auf Seite 1 und Temperaturwiderstand auf Seite 2; (b) Kombination zweier solcher Platten zu einem Kondensator [23]

Der gleiche Autor präsentiert in [23] einen Plattenkondensator aus Aluminium, auf den Platinelektroden in Siebdrucktechnik aufgebracht wurden (Abbildung 3.5).

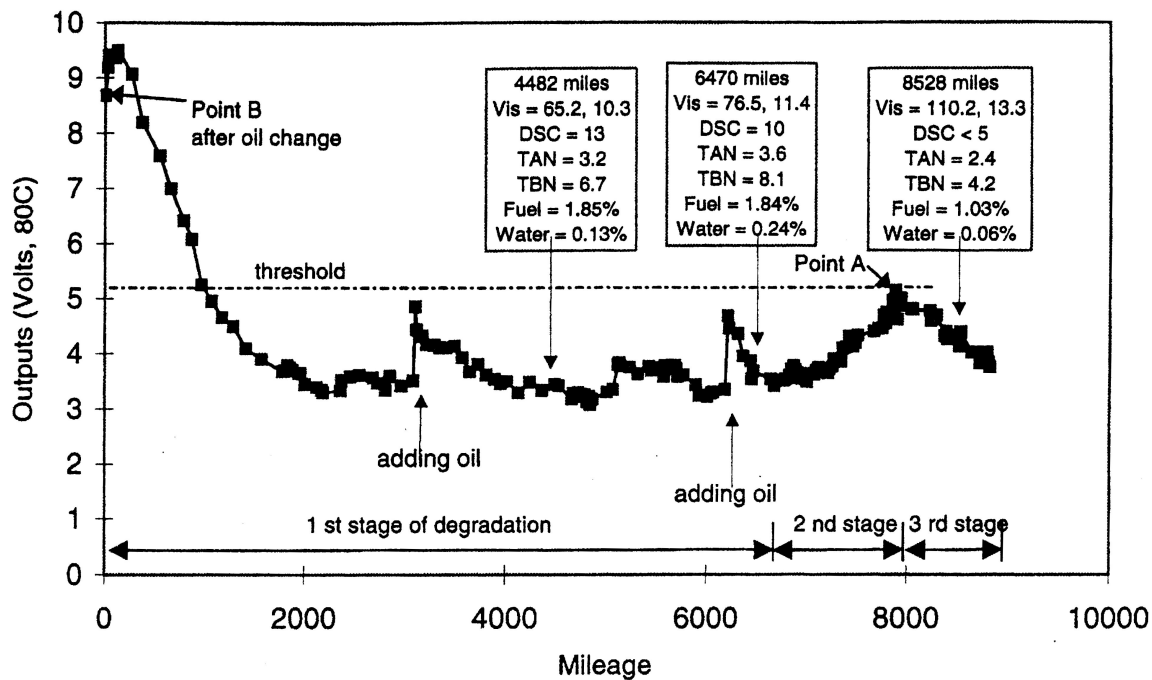


Abbildung 3.6: Sensorsignal über der Laufleistung; drei Phasen der Ölalterung werden identifiziert, das Nachfüllen von frischem Öl detektiert [23]

Dieser Sensor wurde im realen Fahrbetrieb evaluiert, die Messungen bei jeweils 80 °C Öltemperatur durchgeführt (Abbildung 3.6). Nach dem Einfüllen von Frischöl geht das Signal zurück; dies wird mit dem Abbau der basischen Additive in Zusammenhang gebracht (1st stage), das erneute Nachfüllen von frischem Öl lässt das Signal wieder kurzzeitig ansteigen. In Phase 2 sind die basischen Additive verbraucht, es kommt zu einem Anstieg des Säuregehalts, das mit einem ansteigenden Signal korreliert. Am Punkt A wird eine Schwelle überschritten, bei der eine Warnung an den Fahrer ausgegeben wird. In Phase 3 sinkt die Permittivität wieder, da die Viskosität dann durch Crackprozesse der Kohlenwasserstoffe wieder sinkt, der Zustand des Öls verschlechtert sich rapide.

Eine Laboruntersuchung des Sensors zeigt Abbildung 3.7. Dem Sensorsignal werden zwei Referenzmessungen der TAN gegenübergestellt. Zum einen wird die TAN über die Titration ermittelt (Kapitel 2.3), zum anderen über eine voltammetrische Methode aus [25].

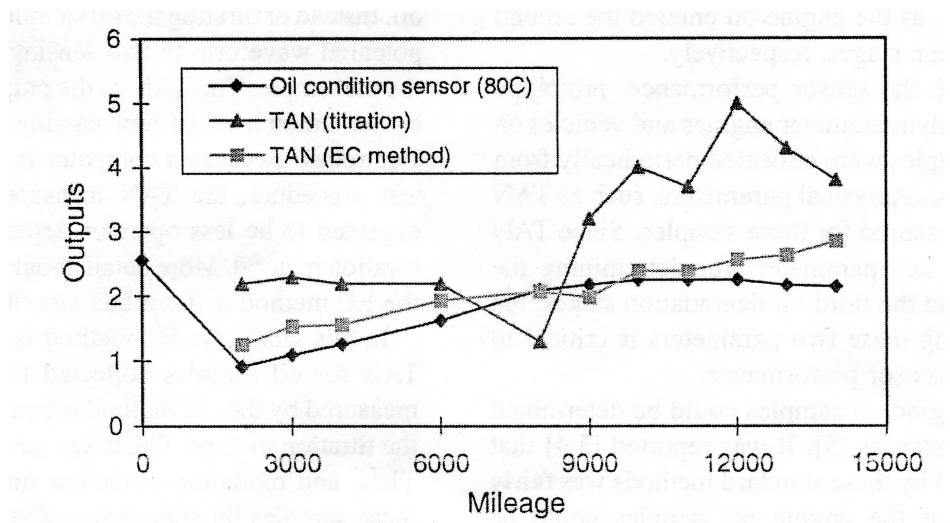


Abbildung 3.7: Sensorsignal über der Laufleistung; als Vergleich werden zwei verschiedene Arten der TAN-Bestimmung herangezogen: zum einen über eine Titration, zum anderen durch eine elektrochemische, voltammetrische Methode [24]

3.2.3 Metallzylinder

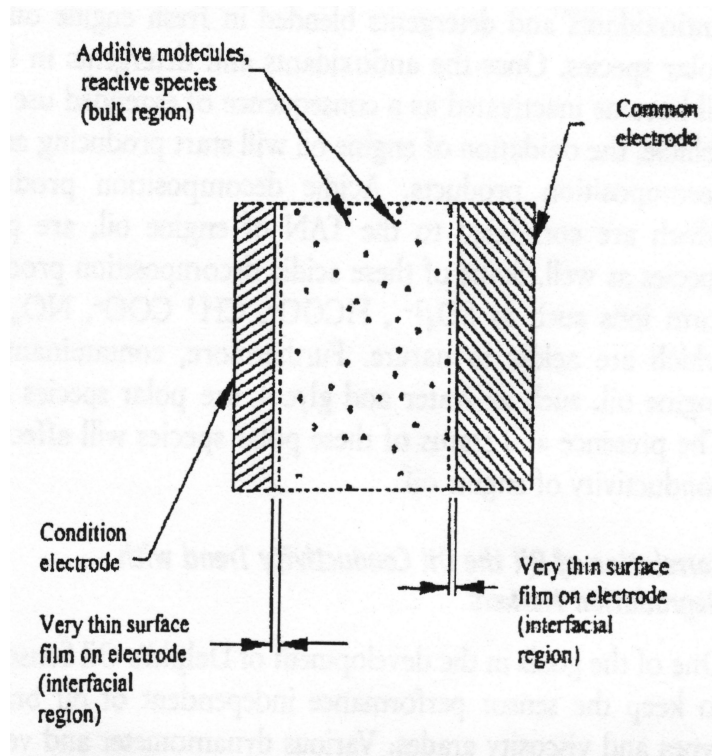


Abbildung 3.8: Aufbau für die Messung der Konduktivität von Öl; zwei konzentrische Metallzylinder dienen als Elektroden, zwischen denen eine Dreiecksspannung angelegt wird [26]

[26] stellt zwei konzentrische Metallzylinder vor (Abbildung 3.8). Eine 10 V-Dreiecksspannung wird angelegt, um Aufladungen der Elektrodenoberflächen zu vermeiden. Der gemessene Strom ergibt sich aus $I_{\text{conductive}}(t) = V(t)/R$ wobei der Widerstand R eine Funktion vieler Parameter im Öl ist wie Säure- und Basengehalt, Viskosität, Temperatur, Permittivität, etc. Die Antwort des Sensors besteht also aus einem Summensignal vieler verschiedener Öleigenschaften. Der Sensor ist für Temperaturen oberhalb 150 °C ausgelegt.

Das Ergebnis einer Messung am Motorprüfstand zeigt Abbildung 3.9. Das Diagramm stellt die TAN und TBN dem gemessenen Sensorsignal gegenüber, die Messung wurde bei einer Öltemperatur von 80 °C aufgenommen. Das Sensorsignal (OCS) wächst mit steigender TAN an und fällt bei zurückgehender TAN auch wieder leicht ab. Hier ist der Vorteil die Einfachheit des Systems. Der Nachteil ist jedoch die mangelnde Selektivität. Die vielen verschiedenen Alterungsprozesse können gegenläufige Entwicklungen des spezifischen Widerstandes zur Folge haben.

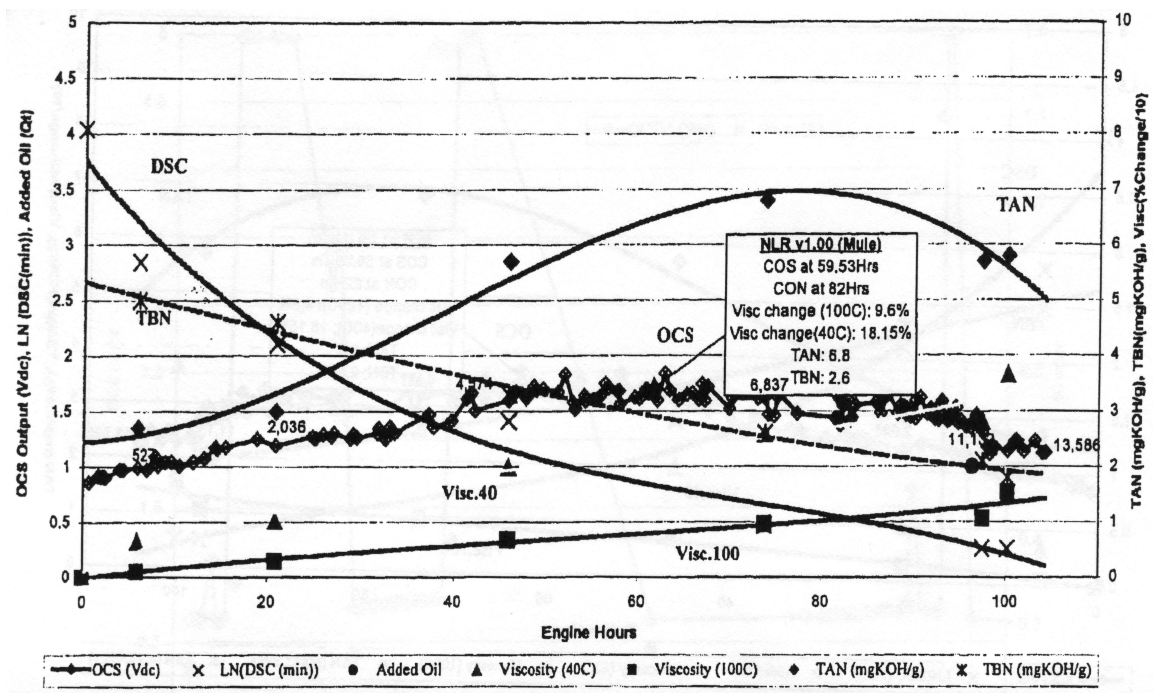


Abbildung 3.9: Vergleich des Sensorsignals (OCS) mit der mittels Titration gewonnenen Werten des Öls über den Betriebsstunden des Motors [26]

3.3 Gravimetrie

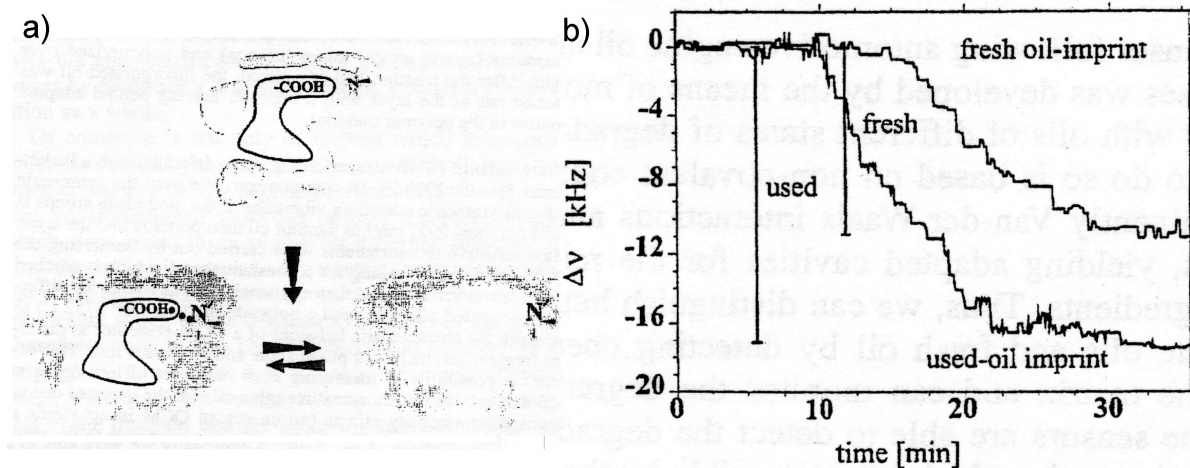


Abbildung 3.10: a) Prinzip des molecular imprinting: in Gegenwart eines Templatemoleküls (hier ein Molekül mit einer Carboxylgruppe) werden Polymere vernetzt; der so entstandene Raum dient als Andockstelle für ähnliche Moleküle; b) Änderung der Schwingfrequenz zweier Mikrowaagen über der Zeit nach dem Eintauchen in gebrauchtes Öl; die Mikrowaage, die in der Anwesenheit gebrauchten Öls vernetzt wurde, zeigt einen größeren Frequenzunterschied [27]

[27] nutzt die Technik des „Molecular Imprinting“. Auf einer Mikrowaage (quartz micro balance, QMB) werden Monomere aufgebracht, die in der Gegenwart des später zu detektierenden Stoffes (hier ein Molekül mit einer Carboxylgruppe), vernetzt werden (Abbildung 3.10 a). Nach dem Entfernen dieser Moleküle können sich dann im Öl wiederum ähnliche Moleküle in den entstandenen Kavitäten einlagern. Dadurch steigert sich das Gewicht des Polymerfilms, das dann über die QMB detektiert werden kann. Diese Mischung aus chemischen und physikalischen Techniken bedingt hohe Anforderungen an den Herstellungsprozess, die Festigkeit und die Temperaturstabilität des Polymerfilms.

Abbildung 3.10 b) zeigt die Messung zweier Mikrowaagen. Die Polymerschicht der ersten wurde in Gegenwart von frischem Öl vernetzt (fresh oil-imprint), die der zweiten bei gealtertem Öl. Beide Quarze wurden zu Anfang in frischem Öl gemessen und dann in gealtertes Öl getaucht. Beim zweiten Quarz ergibt sich dabei ein größerer Frequenzunterschied als beim ersten.

3.4 Impedanz

3.4.1 Planparallele Platten

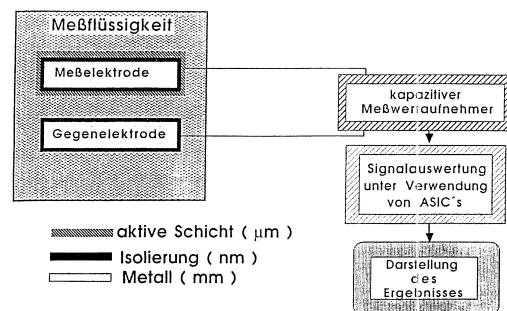


Abbildung 3.11: Messanordnung: auf die Messelektrode wurde eine chemisch aktive Schicht aufgebracht, auf der sich bevorzugt basische Moleküle anlagern [28]

[28] stellt eine nichtleitende Messelektrode vor, die aus einer aktiven Schicht mit einer großen Oberfläche besteht (Abbildung 3.11). Durch eine chemische Modifizierung sollen sich dort bevorzugt basische Gruppen anlagern. Über eine Gegenelektrode, die lediglich mit einer Isolierung versehen ist, wird dann eine Impedanzmessung durchgeführt.

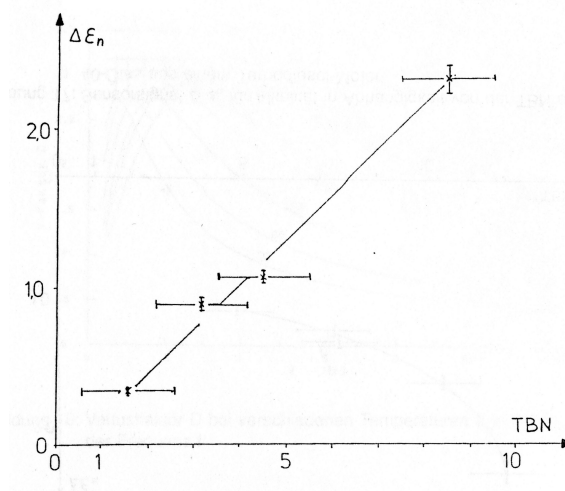


Abbildung 3.12: Relaxationsbetrag über der nasschemisch bestimmten TBN von Modellölen mit steigender Konzentration eines basischen Additivs [28]

Abbildung 3.12 zeigt solch eine Messung. Bei einem Modellöl mit fünf verschiedenen Konzentrationen eines basischen Additivs wurde der Relaxationsbetrag $\Delta \epsilon_n$ gemessen. Es ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen der Additivkonzentration und dem Messwert.

3.4.2 konzentrische Interdigitalelektroden

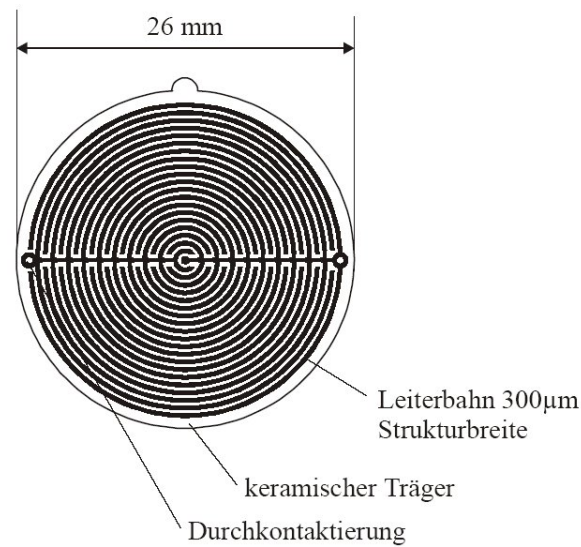


Abbildung 3.13: siebgedruckte konzentrische Interdigitalelektroden aus Platin [29]

Konzentrische Interdigitalstrukturen aus siebgedrucktem Platin benutzt [29] für Impedanzmessungen an kommerziellen Schmierölen und an Modellölen im Bereich 1 bis 10000 Hz (Abbildung 3.13).

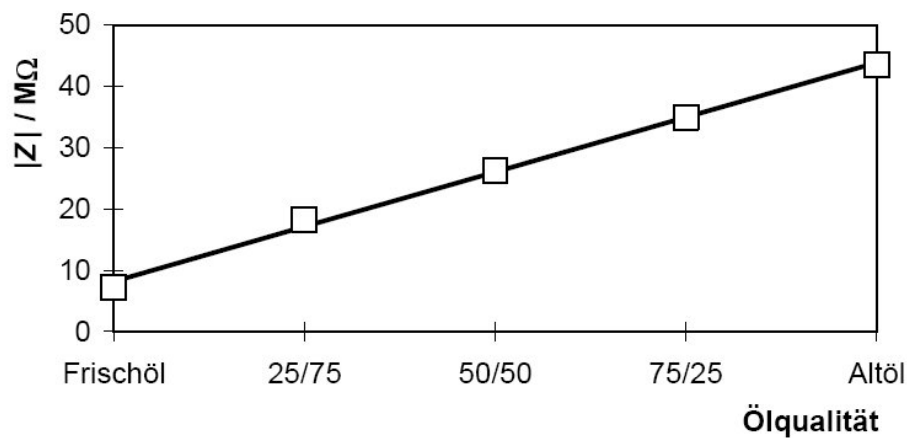


Abbildung 3.14: $|Z|$ über dem Ölen unterschiedlichen Mischungsverhältnisses aus Frisch- und Altöl [29]

Bei Mischungen aus frischem und altem Öl wird ein linearer Zusammenhang zwischen dem Betrag der Impedanz $|Z|$ und dem Mischungsverhältnis aufgezeigt (Abbildung 3.14).

3.5 Infrarotspektroskopie

3.5.1 FTIR

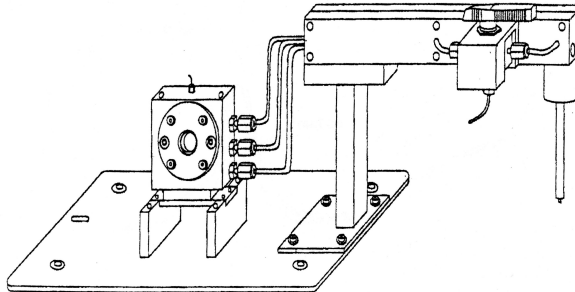


Abbildung 3.15: Aufbau der FTIR-Messung nach [30]

Die FTIR-Methode benutzt [30] (Abbildung 3.15). Sie ist als Ersatz für die chemischen Labormethoden (siehe Kapitel 2.3) gedacht und nicht für den Einsatz im Fahrzeug konzipiert.

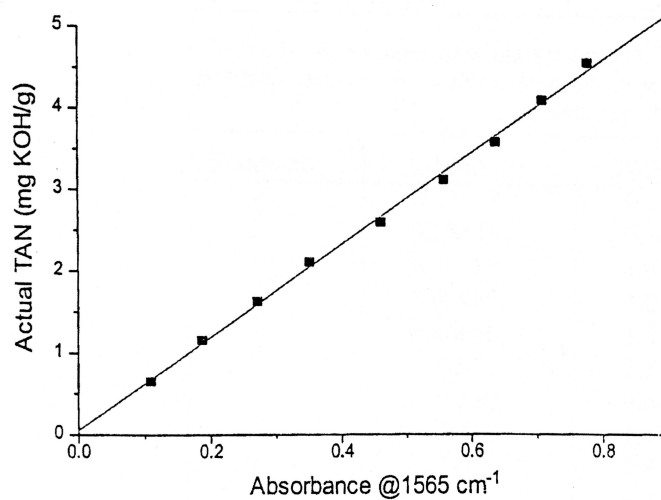


Abbildung 3.16: Zusammenhang zwischen Absorption und TAN nach [30]

Abbildung 3.16 trägt den linearen Zusammenhang zwischen der nasschemisch gemessenen TAN über dem Absorptionsvermögen verschiedener Ölproben bei einer Wellenzahl von 1565 cm^{-1} auf. Dort liegt die Absorption von $\text{COO}^{-}\text{Na}^{+}$, also von additiven neutralisierten organischen Säuren. Den Ölproben wurden steigende Mengen von Ölsäure zugegeben, die anschließend mit in Hexanol gelöstem KOH wieder neutralisiert wurden. Das Salz der Carboxylgruppen hat sein Absorptionsmaximum bei dieser Wellenzahl.

3.5.2 Analyse aufgrund zweier Wellenzahlen

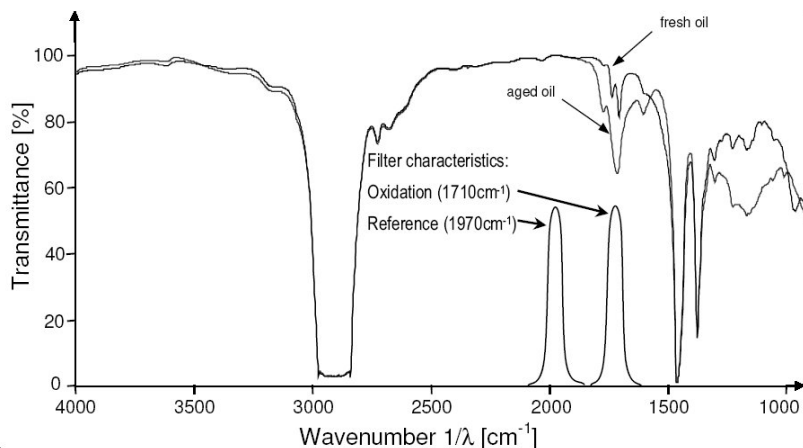


Abbildung 3.17: IR-Transmissionsspektrum eines frischen und eines gebrauchten Öls; die Absorption bei der für die Oxidationsprodukte charakteristischen Wellenzahl ändert sich, die bei der Referenzwellenzahl hingegen nicht [31]

Eine einfachere Messzelle zur Infrarotspektroskopie benutzt [31]. Diese macht sich die Absorption der Carboxylgruppe bei der Wellenzahl 1710 cm^{-1} zu Nutze, die sich mit dem Gehalt organischer Säuren ändert (Abbildung 3.17). Die Differenz der Transmissionen bei dieser Wellenzahl und bei der Referenz 1970 cm^{-1} wird als Ausgang des Sensors definiert. Im Gegensatz zu [30] ist dieses System für die online-Messung im Fahrzeug gedacht.

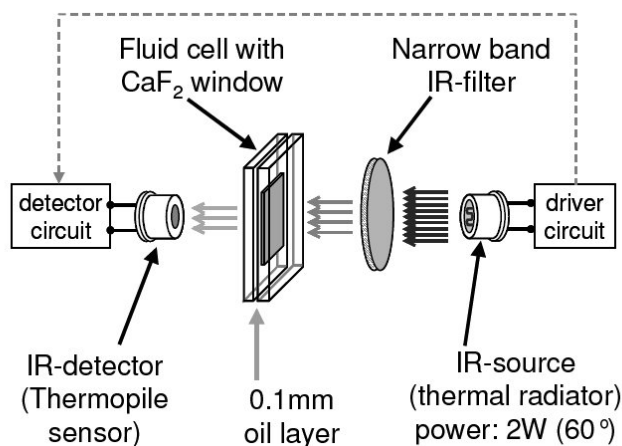


Abbildung 3.18: Flusszelle für die IR-Spektroskopie bei Schmierölen; der IR-Filter kann ausgetauscht werden und filtert so Referenz- bzw. Oxidationswellenzahl [31]

Die Breitband-IR-Quelle wird durch zwei Filter geleitet, so dass nur die beiden oben genannten Wellenzahlen für die Analyse detektiert werden (Abbildung 3.18).

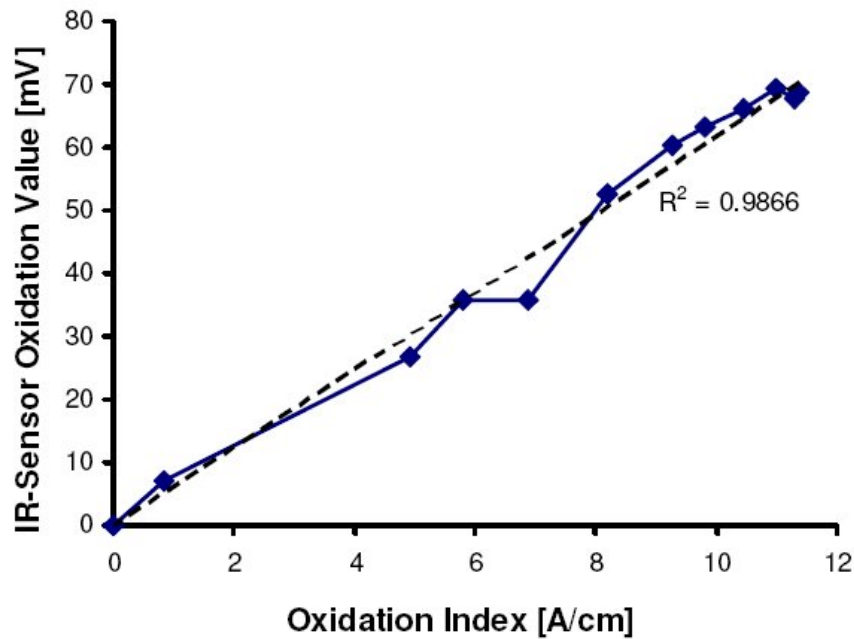


Abbildung 3.19: Antwort des Sensors über dem Oxidationsindex, der über FTIR bestimmt wurde. Das einfachere Verfahren liefert ein ähnliches Ergebnis wie das Laborverfahren [31]

Abbildung 3.19 trägt die Antwort des Sensors bei Ölproben mit steigendem Alter über einem Wert auf, der Mittels FTIR nach der Norm DIN 51453 gewonnen wurde. Es zeigt sich ein linearer Zusammenhang zwischen dem Wert der einfachen Messzelle und dem aufwendigen Laborverfahren FTIR. Ähnlich wie beim Prinzip des Molecular Imprinting ist jedoch auch hier ein relativ hoher messtechnischer Aufwand gegeben.

3.6 Potentiometrie

3.6.1 Elektroden aus Blei und Stahl

[32] beschreibt eine potentiometrische Messung mit einer Elektrode aus rostfreiem Stahl, die ihr Potential bei einem Abfall der basischen Anteile im Öl verändert und einer Bleielektrode, die ihr Potential dabei nicht verändert (Abbildung 3.20). Auch diese Sensoranordnung ist dafür konzipiert, vor den Ölfilter verbaut zu werden.

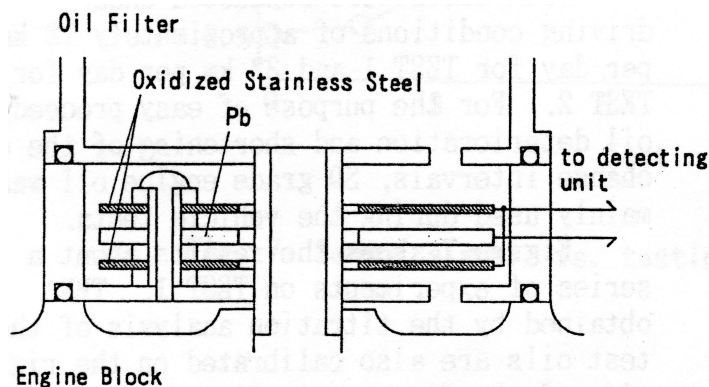


Abbildung 3.20: Elektroden aus rostfreiem Stahl als Mess- und Blei als Referenzelektrode [32]

Abbildung 3.21 zeigt eine Messung des Sensors. Dabei wurden die Messungen jedoch in verdünnten Ölproben vorgenommen. Als Lösungsmittel diente die in der Norm ASTM D 664 festgelegte Flüssigkeit, eine Mischung aus Isopropanol, Wasser und Toluol (siehe Kapitel 2.3). Das Diagramm zeigt einen linearen Zusammenhang zwischen dem Sensorsignal und dem pH-Wert des Öls. Wie dieser pH-Wert definiert ist, wird jedoch nicht erklärt. Die Messung fanden mittels eines pH-Meters statt, die Änderung des pH-Werts über die Zugabe von in Isopropanol gelöster 0,1 molarer Salzsäure.

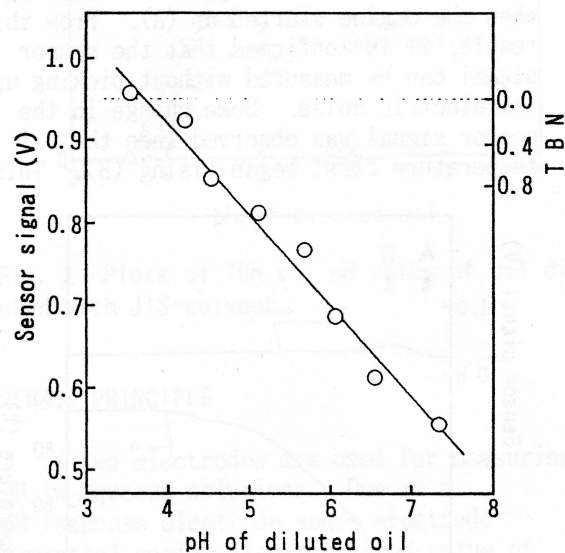


Abbildung 3.21: Sensorsignal über pH eines durch eine Isopropanol-Wasser-Toluol-Mischung verdünnten Öls [32]

3.6.2 Elektroden aus Iridium(IV)oxid und Silber/Silberchlorid

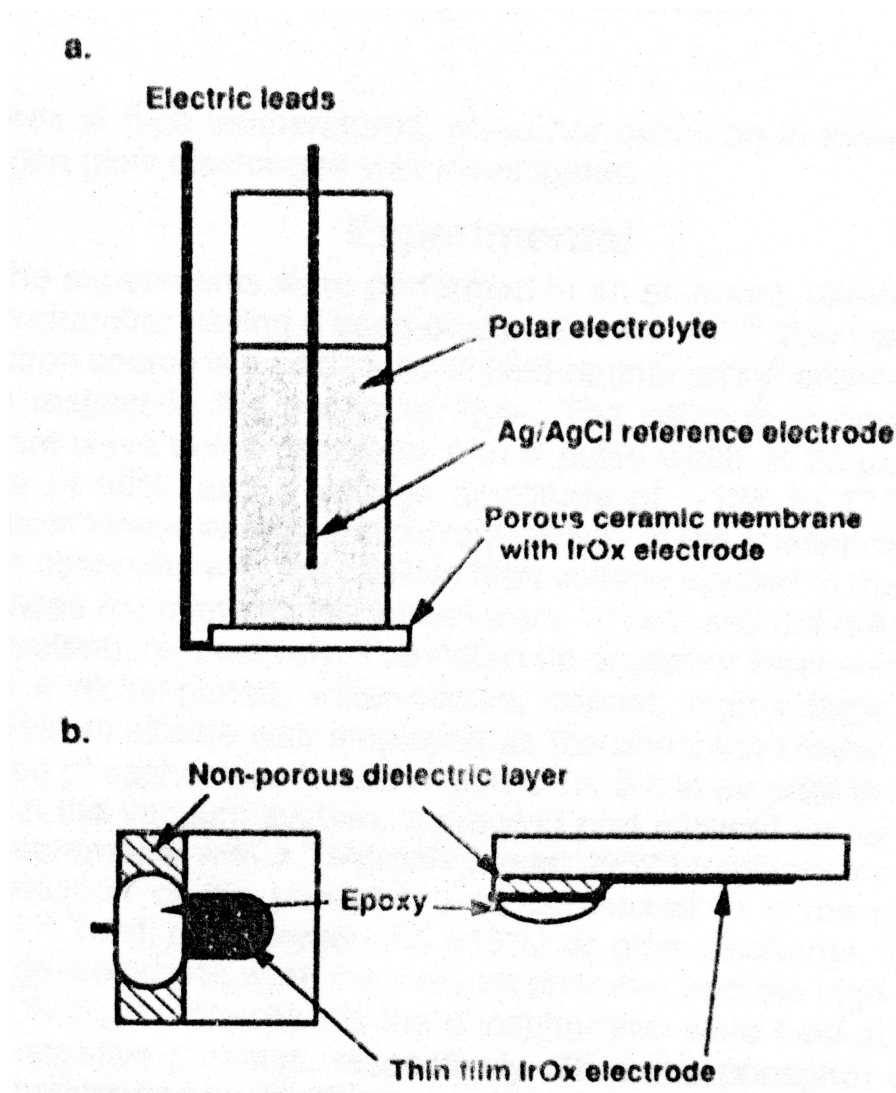


Abbildung 3.22: Aufbau für eine potentiometrische Messung; a. Glaselektrode mit poröser Membran am unteren Ende; b. Vergrößerung der Membran mit aufgesputterter Iridiumoxid-elektrode [33]

Ein System mit einer gesputterten Iridiumoxidelektrode und einer Ag/AgCl-Referenzelektrode aus Glas mit flüssigem Innenelektrolyt, wie sie auch für die Analyse von TAN und TBN im Labor benutzt wird, stellt [33] vor (Abbildung 3.22). Die beiden Halbzellen sind über eine poröse Aluminiumoxidmembran in Kontakt.

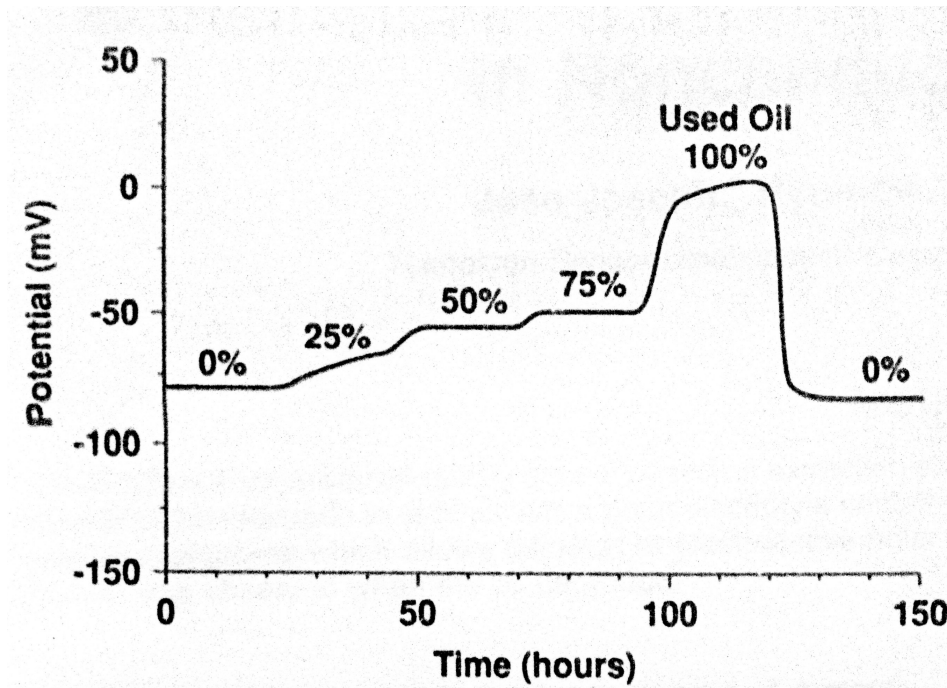


Abbildung 3.23: Potentialantwort des Sensors über der Zeit bei verschiedenen Mischungen von frischem und gebrauchtem Öl [33]

Abbildung 3.23 zeigt eine Messung eines solchen Sensors. Die Messzelle wurde nacheinander bei Raumtemperatur verschiedenen Mischungen aus frischem und gebrauchtem Öl ausgesetzt und zum Schluss wieder in frisches Öl getaucht. Das Sensorsignal verändert sich deutlich mit der veränderten Mischung der Ölprobe.

[34] untersucht die Reaktion eines ähnlichen Systems in verschiedenen aprotischen, polaren Lösungsmitteln wie Acetonitril oder Dimethylsulfoxid (Abbildung 3.24). Die Messzelle enthält neben der Ag/AgCl-Referenzelektrode (r) und der gesputterten Iridiumoxidelektrode (a) auch ein kommerzielle Glaselektrode für den Einsatz in nichtwässrigen Medien (b).

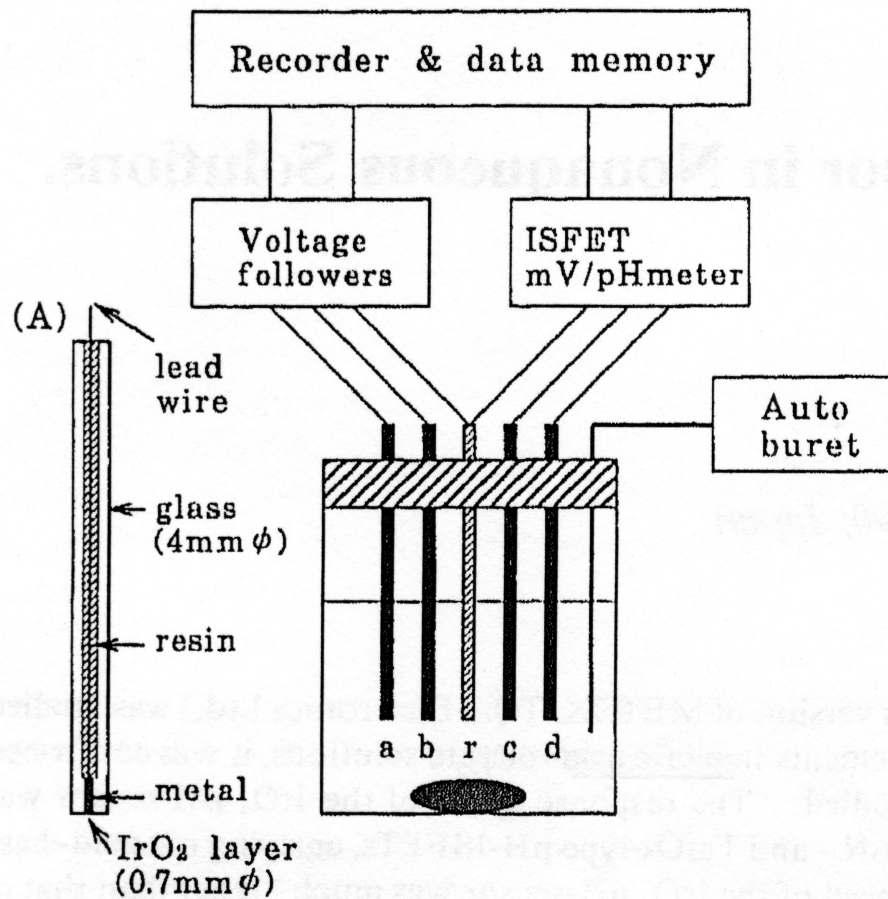


Abbildung 3.24: Messzelle mit verschiedenen Sensoren zur Bestimmung des Säuregehalts in nichtwässrigen Flüssigkeiten; a IrO₂, b Glaselektrode, c Si₃N₄-ISFET, d Ta₂O₅-ISFET, r Ag/Ag⁺-Referenzelektrode; (A) Vergrößerung des IrO₂-Sensors [34]

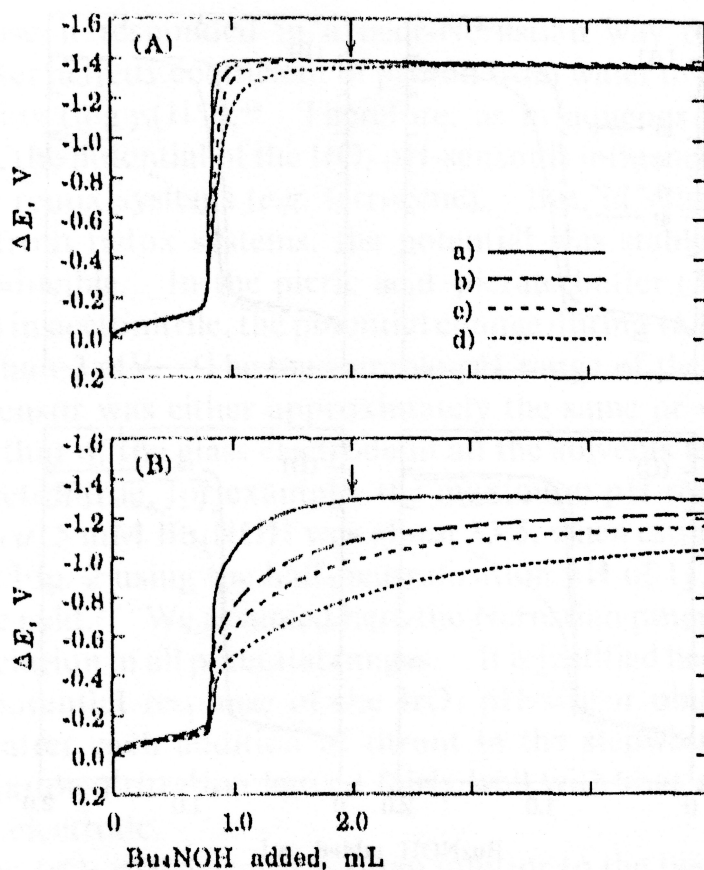
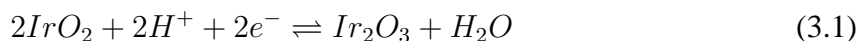


Abbildung 3.25: Vergleich des Messsignals des Iridiumoxidsensors (A) und der Glaselektrode (B); Bu_4NOH wurde in verschiedenen Geschwindigkeiten zugegeben: a) 0,05, b) 0,5, c) 1,5 und d) 4,5 ml/min [34]

Abbildung 3.25 vergleicht die Antwort des Iridiumoxidsensor (A) und der Glaselektrode (B) bei der Titration einer Lösung von Pikrinsäure in Acetonitril mit einer Lösung aus Butylammoniumhydroxid in Methanol/Toluol. In diesen Medien ergibt sich für das IrO_2 -System eine Antwort nahe am theoretischen Nernstwert. Dies wird darauf zurückgeführt, dass auch im nichtwässrigen Medium die gleiche Reaktion zu einer Änderung des Potentials führt wie in Wasser:



Die Reaktionszeit des Iridiumoxidsensors ist schneller als die der Glaselektrode, da dieser keine hygroskopische Gelschicht in der Membran hat, die das Einstellen eines Gleichgewichts verlangsamen. Unpolare Medien, wie z.B. Motoröl, wurden nicht untersucht.

3.6.3 Elektroden aus Kobalt und Wolfram

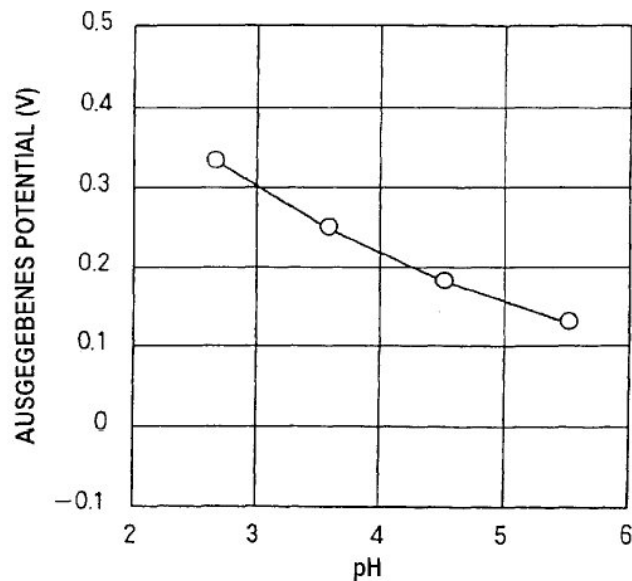


Abbildung 3.26: Ausgegebenes Sensorsignal über dem pH-Wert der Ölprobe [35]

In der Offenlegungsschrift [35] wird ein Elektrodenpaar aus Kobalt und Wolfram beschrieben, das in einer verdünnten Lösung aus Öl, Toluol und Isopropanol betrieben wird (Abbildung 3.26). Diese Lösung ist die gleiche, die zur Bestimmung der TAN in der Norm ASTM D 664 verwendet wird (siehe Kapitel 2.3). Die Messung zeigt einen fast linearen Zusammenhang zwischen dem Sensorsignal und dem pH-Wert der Öllösung. Es wird keine Definition des pH-Werts für diese Messbedingungen angegeben.

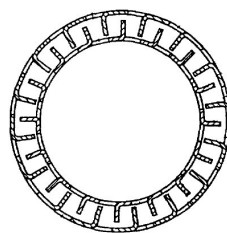


Abbildung 3.27: Ausführungsbeispiel von Mess- und Referenzelektrode für eine potentiometrische Messung des Säuregehalts in Öl [36]

In [36] werden mehrere Ausführungen dieser Elektroden zum Patent angemeldet. So zeigt Abbildung 3.27 eine zylindrische Anordnung der beiden Elektroden mit Vorsprüngen, um die Oberfläche zu vergrößern.

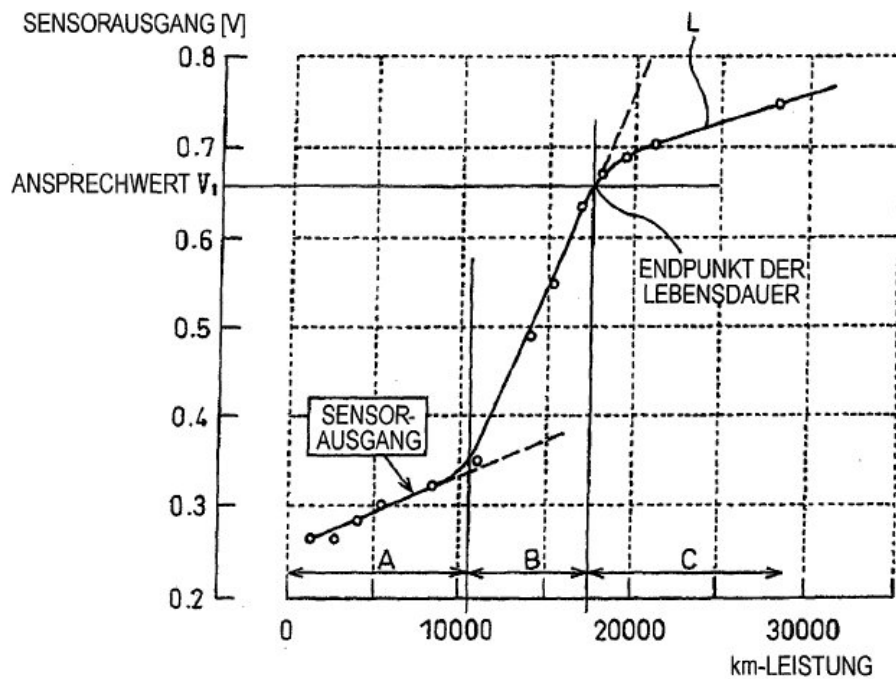


Abbildung 3.28: Messung des Systems im Fahrzeug; es werden drei Bereiche mit verschiedenen relativen Änderungen des Signals identifiziert; am Übergang von Bereich B nach C sei die Laufleistung des Öls erreicht [37]

Eine Messung dieses Systems im Motor gibt Abbildung 3.28 aus [37] wieder. Es werden drei Bereich identifiziert, wobei die relative Änderung der Messwerte und damit die Steigung als Kriterium herangezogen wird. Beim Übergang von Bereich B nach C sei die Laufleistung des Öls erreicht.

Tabelle 3.1: Übersicht der miniaturisierten Verfahren zur Ölzustandsanalyse

Messprinzip	Ausführung	Temperatur in °C	Quelle
Permittivität (kapazitiv)	Doppelring aus Aluminium	90	[19]
	Zylinderkondensator aus Stahl		[18]
Viskosität und Permittivität		40	[21]
Leitfähigkeit	Metallzylinder	> 150	[26]
	ID-Kondensator aus Gold	100	[22]
	Plattenkondensator aus Platin	100	[23]
Gravimetrie		50	[27]
Impedanz	planparallele Platten	95	[28]
	konzentrische ID-Elektroden	70	[29]
Infrarotspektroskopie	FTIR		[30]
	zwei Wellenzahlen		[31]
Potentiometrie	Blei und Stahl		[32]
	Iridiumoxid und Ag/AgCl		[33]
	Kobalt und Wolfram		[37]

3.7 Zusammenfassung

Die Zusammenstellung in diesem Kapitel und in Tabelle 3.1 macht die große Verschiedenheit der Methoden und Prinzipien deutlich.

Legt man den Fokus auf einen chemischen Sensor und nicht auf ein physikalisches Messprinzip, erscheint es sinnvoll, eine systematische Untersuchung der Stoffe vorzunehmen, die sich im Öl mittels eines chemischen Sensor detektieren lassen. Anschließend wird dann evaluiert, mit welchen Materialien und Herstellungsmethoden solch ein Sensor zu präparieren wäre. Deshalb wird im Folgenden erstmals grundlegend durch eine Messung der Gasphase von Ölen untersucht, welche Stoffe sich dort nachweisen lassen.

4 Ergebnisse der Gasphasenmessungen

4.1 Motivation

Mittels gaschromatographischer und massenspektrometrischer (GC/MS) Techniken sollen Informationen über die Zusammensetzung der Öls gewonnen werden. Diese Untersuchungen grundsätzlicher Art gehen der Frage nach, welche Stoffe bzw. Spuren von Stoffen sich in den Motorölen feststellen lassen. Daraus kann dann abgeleitet werden, welche Stoffe ein Indikator für den Alterungsgrad des Öles sind und welche davon durch einen elektrochemischen Sensor detektiert werden können.

4.2 Analyse und Identifizierung der Stoffe

Unter GC/MS versteht man die Kombination eines Gaschromatographen mit einem Massenspektrometer. Der Gaschromatograph dient zur Auftrennung der zu untersuchenden Substanz, das Massenspektrometer zur Identifizierung der einzelnen Komponenten dieser Substanz.

4.2.1 Gaschromatograph

Der Gaschromatograph besteht aus einer mehrere Meter langen Kapillare, die beispielsweise mit Siloxanen ausgekleidet ist, der stationären Phase (Abbildung 4.1). Diese Kapillare wird von der mobilen Phase durchströmt. Sie besteht aus einem inerten Trägergas und den zu analysierenden gasförmigen Stoffen. Diese Stoffe wechselwirken nun in spezifischer Weise mit der stationären Phase, jeder mit einer eigenen Retentionszeit. Diese Zeit gibt an, wie lange der Stoff benötigt, die Kapillare zu durchqueren. Das zu untersuchende Gemisch an Stoffen wird also aufgetrennt, die einzelnen Komponenten verlassen in einer bestimmten zeitlichen Reihenfolge die Kapillare.

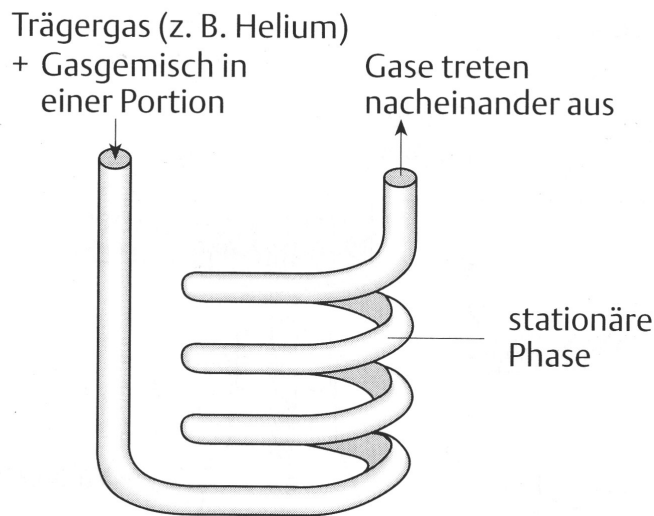


Abbildung 4.1: Kapillare eines Gaschromatographen; das Gasmisch wird zusammen mit dem Trärgas eingegeben; durch die verschiedene lange Zeit, die die Bestandteile des Gemischs benötigen, die Kapillare zu durchqueren wird ihr Austritt zeitlich getrennt [38].

4.2.2 Massenspektrometer

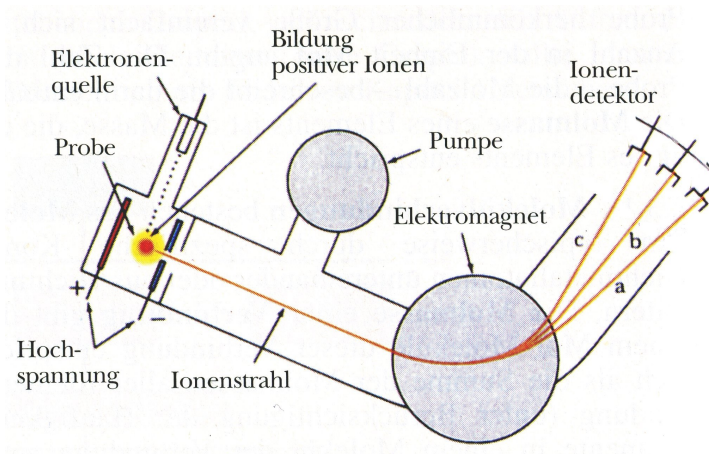


Abbildung 4.2: Massenspektrometer [39]

Im Massenspektrometer werden die zu untersuchenden Moleküle zunächst ionisiert und in je nach Substanz charakteristische elektrisch geladene Bestandteile zerlegt (Abbildung 4.2). Diese Bestandteile werden durch eine Kombination aus magnetischen Feldern geleitet. Dort werden sie, abhängig ihres Verhältnisses von Masse zu Ladung m/q , aufgrund der Lorentzkraft auf Kreisbahnen mit verschiedenen Radien gezwungen (a, b, c). Eine Detektorfront

misst, auf welcher Kreisbahn sich ein Ion bewegt hat. Jede Substanz besitzt so einen charakteristischen Fingerabdruck, der mit einer Datenbank verglichen wird. Dadurch kann die Substanz identifiziert werden.

4.2.3 Identifikation der Stoffe

Die Identifikation der Stoffe erfolgt mittels massenspektrometrischer Daten, die zusammen mit den Retentionszeiten aufgezeichnet wurden. Jeder Retentionszeit ist somit ein Massenspektrum zugeordnet. Die Identifizierung eines Stoffes, der bei einer bestimmten Retentionszeit auftritt, erfolgt dann durch den Vergleich des jeweiligen Massenspektrums mit einer Datenbank von *Agilent Technologies* [40].

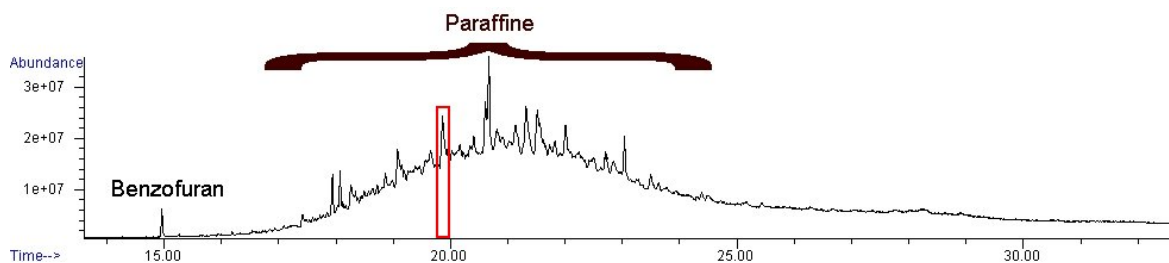


Abbildung 4.3: Gaschromatogramm der Flüssigphase eines Motoröls. Die Paraffine sind der bestimmende Teil des Chromatogramms, Additive lassen sich kaum nachweisen; der umrandete Peak wird unten identifiziert

Abbildung 4.3 stellt die Analyse der Flüssigphase eines Motoröls da. Die Paraffine, aus denen das Öl besteht, bestimmen das Chromatogramm (Alkane von Octadecan $C_{18}H_{28}$ bis Hexatriacontan $C_{31}H_{64}$).

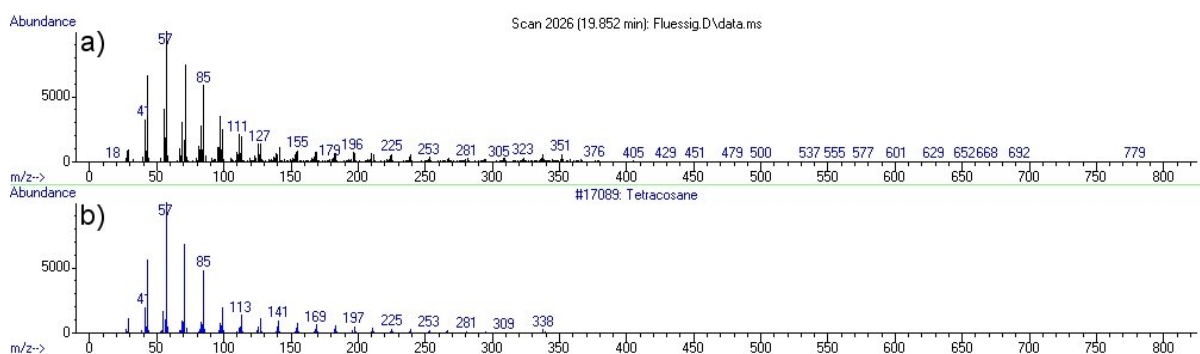


Abbildung 4.4: Massenspektroskopische Stoffidentifikation des Peaks bei einer Retentionszeit von 19,852 min im Spektrum in Abbildung 4.3; a) gemessenes Spektrum, b) bester Fit des Diagramms: Tetracosane

Am Beispiel des Peaks bei einer Retentionszeit von 19,852 min werden in Abbildung 4.4 das gemessene Massenspektrogramm a) mit den Spektrogrammen der Datenbank verglichen und der beste Fit bestimmt b). In diesem Fall stimmt das gemessene Spektrum zu 97 % mit dem von Tetracosane $C_{24}H_{50}$ überein.

4.3 Headspaceanalyse

Die direkte GC/MS-Analyse der Flüssigphasen von Motorölen gestaltet sich jedoch schwierig. Die meisten Stoffe von Interesse gehen in der Vielzahl der das Öl konstituierenden Kohlenwasserstoffen unter bzw. sind nur schwer zu detektieren.

Deshalb wurde nicht die Flüssigphase selbst, sondern erstmals die über dem Motoröl stehende Gasphase untersucht und der Frage nachgegangen, welche Stoffe sich dort befinden und ob aus dieser Kenntnis ein Rückschluss auf die Zusammensetzung der Flüssigphase möglich ist.

Da es sich bei den Bestandteilen von Motorölen, also Kohlenwasserstoffen und verschiedenen Additiven grundsätzlich um nichtflüchtige bzw. hochsiedende Stoffe handelt, wurde zu einer für diese chemischen Gegebenheiten besonders geeigneten Technik gegriffen. Bei der „Solid Phase Micro Extraction“- (SPME) oder „Headspace“-Technik reichern sich über einen Zeitraum von Minuten bis zu Stunden Stoffe in der Gasphase auf einer Quarzfaser an, die anschließend gaschromatographisch untersucht wird [41, 42].

4.3.1 Aufbau

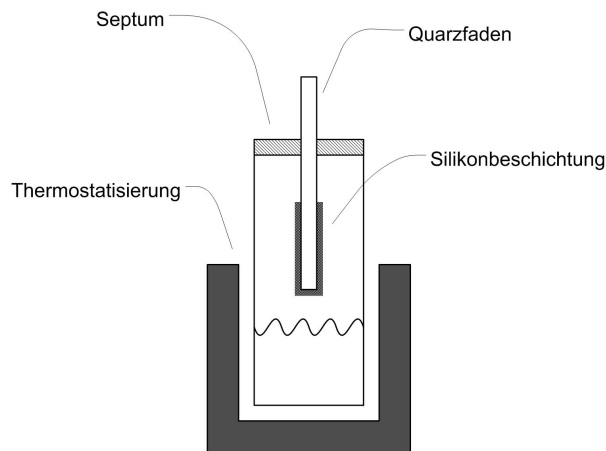


Abbildung 4.5: Aufbau für Probennahme SPME; die in der Gasphase befindlichen Stoffe reichern sich in der Silikonbeschichtung der Quarzfaser an

Bei der SPME-Technik wird eine Silikonschicht aus Cyclosilikanen auf einen Quarzfaden (*Supelco*) aufgebracht. Dieser Faden wird für eine definierte Zeit bei einer definierten Temperatur in den Gasraum eines Öles eingebracht (Abbildung 4.5). Die Stoffe in der Gasphase können sich in der Silikonschicht anreichern. Dabei kann über das Material der Faser, die Anreicherungszeit und die Temperatur, die das Öl dabei hat, selektiv auf einzelne Komponenten eingegangen werden.

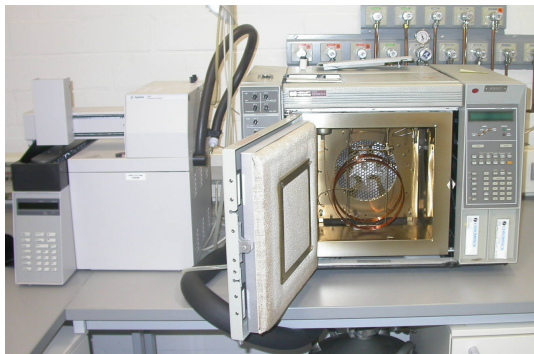


Abbildung 4.6: Gaschromatograph *Agilent GC 6890* mit angeschlossenerem Massenspektrometer *MSD 5975 inert*

Anschließend wird der Faden ausgeheizt und die Stoffe über einen Gaschromatograph mit angeschlossenerem Massenspektrometer identifiziert (*Agilent GC 6890* und *MSD 5975 inert*, Abbildung 4.6). Der Vorgang kann für mehrere Proben automatisiert ausgeführt werden (*CTC-Analytics Combi-PAL*).

4.3.2 Headspaceanalyse von Motoröl

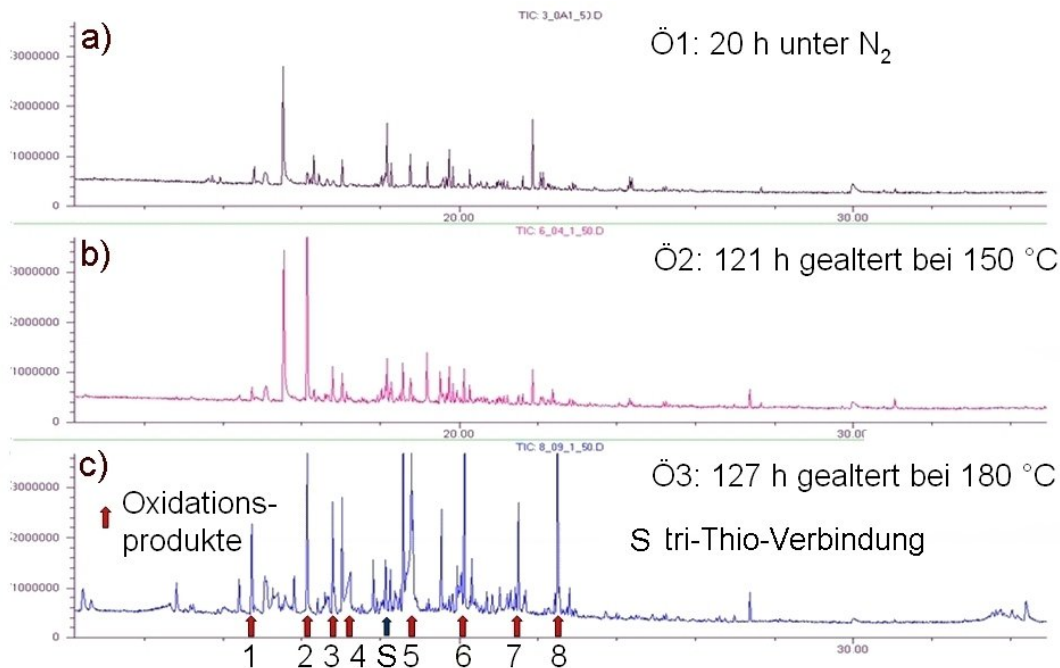


Abbildung 4.7: Headspaceanalyse eines vollsynthetischen Motoröls mit verschiedenen Alterungsgraden a) frisch, b) nach 121 h bei 150 °C, c) nach 127 h bei 180 °C; verschiedene Oxidationsprodukte sind feststellbar, zudem eine tri-Thio-Verbindung.

Abbildung 4.7 zeigt gaschromatographische Untersuchungen eines vollsynthetischen Hochleistungsmotoröls (*SHELL HELIX ULTRA X*). Dabei wurde das frische Öl zuerst 20 h bei 120 °C unter einer Stickstoffatmosphäre temperiert, um eventuelle noch aus dem Herstellungsprozess im Öl befindliche flüchtige Substanzen auszutreiben und damit eine bessere Vergleichbarkeit zu gealterten Ölen herstellen zu können (Ö1 a). Nach der Vermessung des Öls in der oben beschriebenen Art und Weise wurde die eine Hälfte 121 h bei 150 °C (Ö2 b), die andere 127 h bei 180 °C (Ö3 c) mittels des in Kapitel 2 vorgestellten Verfahrens oxidativ gealtert.

Das Ergebnis der Headspaceanalyse zeigt eine deutliche Verbesserung der Analysenmethode im Vergleich zur Analyse der Flüssigphase aus Abbildung 4.3. Die unpolaren Kohlenwasserstoffe des Grundöles überdecken die anderen, polaren Komponenten in der Gasphase nicht. Es konnten im Gegenteil ganz bestimmte aus der Literatur bekannte Additive bzw. deren Abbauprodukte (z.B. Bisphenol, ein Abbauprodukt sterisch gehinderter Phenole) und Oxidationsprodukte der unpolaren Kohlenwasserstoffe (z.B. Heptansäure) in der Gasphase der Öle festgestellt werden. Zudem wurde eine tri-Thio-Verbindung, identifiziert. Diese ist wahrscheinlich ein Abbauprodukt des Additivs ZDDP (Tabelle 4.1).

Tabelle 4.1: Oxidationsprodukte in der Gasphase gealterten Motoröls aus Abbildung 4.7

#	Stoff	Art
1	Octanal	Oxidationsprodukt
2	Acetophenon	Abbauprodukt Antioxidant
3	Nonanon	Oxidationsprodukt
4	Nonanal	Oxidationsprodukt
5	Heptansäure	Oxidationsprodukt
6	Octansäure	Oxidationsprodukt
7	Undecanon	Oxidationsprodukt
8	Dodecanon	Oxidationsprodukt
9	Bisphenol	Abbauprodukt Antioxidant
S	tri-Thio-Verbindung	Abbauprodukt ZDDP

Dabei zeigten verständlicherweise die aufgenommenen Spektren eine starke Temperaturabhängigkeit (Abbildung 4.8).

Das Öl Ö3 wurde eine Stunde bei 50 °C temperiert. Dabei wurden verdampfende Bestandteile auf der SPME-Faser angereichert und auf diese Weise aufkonzentriert. Nach Beendigung der Probennahme wurde die auf der Faser angelagerten Stoffe im 350 °C heißen Injektor des Gaschromatographen 60 s thermodesorbiert. Anschließend wurden die Stoffe aufgetrennt und mit Hilfe des Massenspektrometers so weit wie möglich zugeordnet (a). In gleicher Weise wurde Ö3 eine Stunde bei 80 °C (b) bzw. 100 °C (c) temperiert und anschließend analysiert.

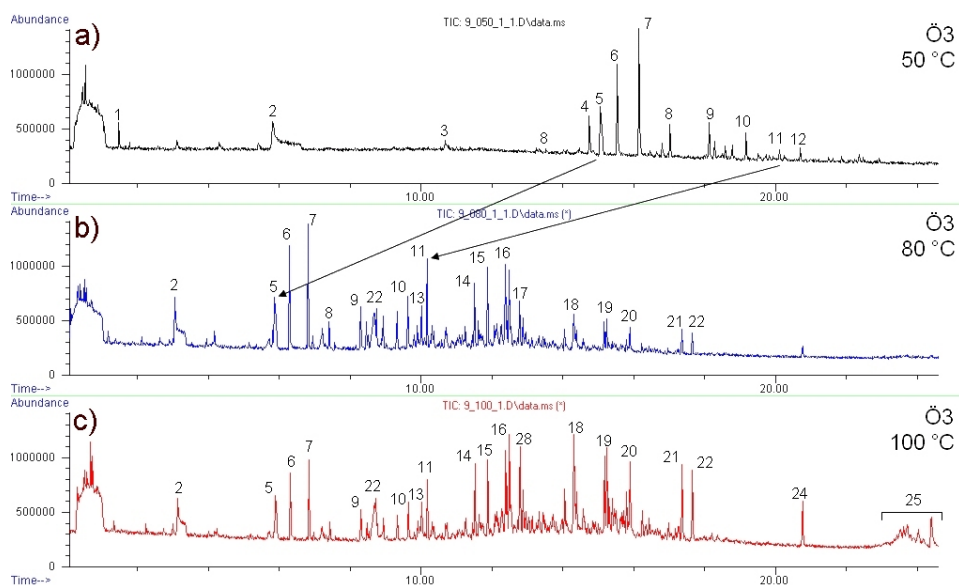


Abbildung 4.8: Temperatureinfluss bei der Probennahme der Headspaceanalysen; Probenahme bei a) 50 °C, b) 80 °C, c) 100 °C; bei einer Temperierung mit 100 °C ergibt sich das differenzierteste Chromatogramm mit den meisten Peaks

Bei der Interpretation der Chromatogramme ist zu beachten, dass das erste mit 20 min isothermer Vorlaufzeit gemessen wurde, die nachfolgenden beiden Chromatogramme mit 10 min. Anschließend wurden die Fasern bei 300 °C ausgeheizt. Die vergleichbaren Bereiche sind durch Pfeile markiert.

Die Chromatogramme lassen darauf schließen, dass bei einer Temperierung (d.h. Probenahme durch Anreicherung der Stoffe in der Gasphase auf der Faser) von einer Stunde bei einer Temperatur von 100 °C die aussagekräftigsten Daten gewonnen werden, da dort die meisten Peaks deutlich zu Tage treten. Insbesondere bei dieser Temperatur sind am Ende des Chromatogramms die langkettigen Polyalphaolefine zu sehen, dem Grundbestandteil des vollsynthetischen Motoröls.

Tabelle 4.2 schlüsselt die identifizierten Stoffe aus Abbildung 4.8 auf. Bei den Stoffen mit den Nummern 16, 20 und 22 handelt es sich wahrscheinlich um Abbauprodukte eines Antioxidants aus sterisch gehinderten Phenolen, bei 18 und 24 um Abbauprodukte stickstoffhaltiger Antioxidantien. Die silikonhaltigen Verbindungen 2, 5, 9 und 12 sind beim Ausheizen des Quarzfadens in den Gaschromatographen diffundiert.

Alle weiteren Messungen wurden mit diesen Parametern durchgeführt. Aufgrund der Vielfalt der detektierten Stoffe wurde jedoch ein Weg gewählt, der den Parameterraum einschränkte.

Tabelle 4.2: Oxidationsprodukte in der Gasphase gealterten Motoröls, verschiedene Proben-
nahmetemperaturen

#	Stoff	Art
1	Buten	Kohlenwasserstoff
2	Siloxan	aus der Faser
3	Heptanal	Oxidationsprodukt
4	Octanal	Oxidationsprodukt
5	Octamethyl-cyclotetra-siloxan	aus der Faser
6	Ethylhexanol	Oxidationsprodukt
7	Acetophenon	Abbauprodukt Antioxidant
8	Nonanal	Oxidationsprodukt
9	Cyclopentasiloxan	aus der Faser
10	Tripropyltrisulfid	aus Grundöl
11	Undecanon	Oxidationsprodukt
12	Cyclohexasiloxan	aus der Faser
13	5-hexyldihydro-2(3H)-Furanone	Oxidationsprodukt
14	2-Dodecanon	Crackprodukt
15	1,2,3,4-tetrahydro-1-methoxy-Naphthalene	Oxidationsprodukt
16	2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-2,5-Cyclohexadiene-1,4-dione	Abbauprodukt Antioxidant
17	2-Tridecanon	Oxidationsprodukt
18	Diphenylamin	Abbauprodukt Antioxidant
19	Heptadecan	Crackprodukt
20	3,5-di-tert-Butyl-4-hydroxybenzaldehyde	Abbauprodukt Antioxidant
21	Benzene, (1-methyldodecyl)-	Crackprodukt
22	Methyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate	Abbauprodukt Antioxidant
23	Octansäure	Oxidationsprodukt
24	Benzaldehydrazine, N-methyl-N-phenyl-	Abbauprodukt Antioxidant
25	PAOs	aus Grundöl

4.4 Kunstöle

Die Fülle der eingesetzten Stoffe in modernen Motorölen macht eine Zuordnung zu einzelnen Alterungsprozessen und deren Produkten schwierig, da sowohl Art, Anzahl und Mischungsverhältnis der Grund- und Zusatzstoffe eines modernen Motoröls Betriebsgeheimnis der Mineralölkonzerne sind. Um die Vorgänge bei der Ölalterung besser verstehen zu können, und um die grundsätzliche Frage zu klären, ob die untersuchte Technik geeignet erscheint, muss der Parameterraum der möglichen auftretenden Substanzen in gealterten Ölen begrenzt werden. Deshalb wurde eine Reihe von „Kunstölen“ angesetzt. Dabei dienten Polyalphaolefine (PAOs), der Grundstoff moderner vollsynthetischer Motoröle [43], als Basis für verschiedene Mischungsverhältnisse zweier Additive (Tabelle 4.3). Es wurden zwei gängige Stoffe gewählt, ein sterisch gehindertes Phenol und ein stickstoffhaltiges Antioxidant (siehe Kapitel 2). Abbauprodukte dieser bzw. ähnlicher Additive wurden im Abschnitt 4.3.2 nachgewiesen. Diese Kunstöle sind lediglich chemische Modellflüssigkeiten und als Schmierstoffe nicht geeignet.

Tabelle 4.3: Zusammensetzung der Kunstöle in Gewichtsprozent

ID	PAO-40	PAO-80	PAO-100	Kerobit BPD	Kerobit TP 26	Wasser
021	100,0					
022		100,0				
023			100,0			
024	33,4	33,2	33,4			
025	94,9			5,1		
026	94,8				5,2	
027		94,8		5,2		
028		94,8			5,2	
029			95,0	5,0		
030			94,6		5,4	
031	89,8			5,1	5,1	
032		89,6		5,2	5,2	
033			89,8	5,1	5,1	
034	88,6			5,2	5,2	1,0
035		88,7		5,1	5,2	1,0
036			88,2	5,5	5,1	1,2
037	30,0	30,0	30,0	5,0	5,0	

$\left. \begin{array}{l} PAO - 40 \\ PAO - 80 \\ PAO - 100 \end{array} \right\} \text{PAOs verschiedener Viskosität}$

Kerobit BPD *BASF* N,N'-di-sec-butyl-p-phenyldiamin Anti-Oxidant

Kerobit TP 26 *BASF* 2,6-di-tert-butylphenol Anti-Oxidant

4.4.1 Alterung

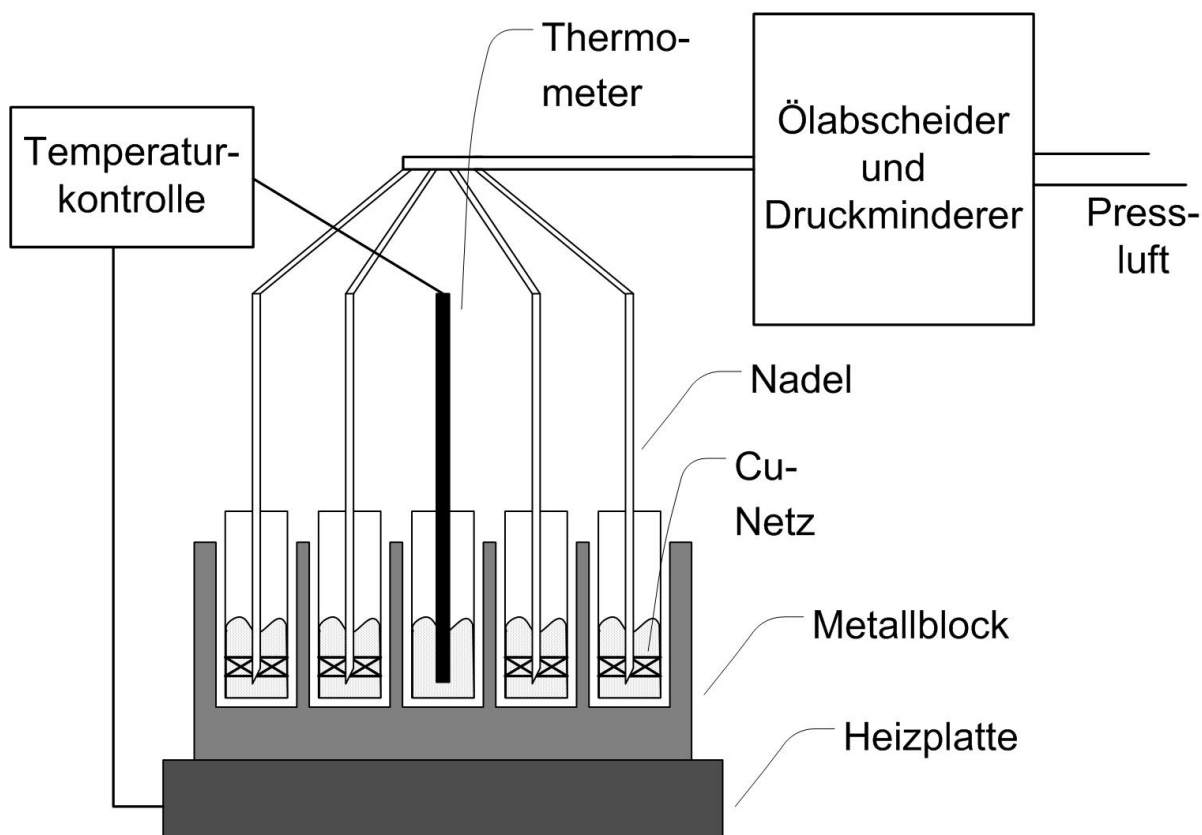


Abbildung 4.9: Aufbau zur Alterung der Kunstöle

Die Kunstöle wurden mit einem automatischen Probennehmer einer Headspace-Analyse unterzogen. Anschließend wurden sie einer thermischen Alterung unterworfen. Auf den Grund der Probengläser wurde jeweils ein Kupfernetz gebracht, das als Oxidationskatalysator dient. Die Gläser wurden dann unter Einleiten von Druckluft (6 L/h mit vorgeschaltetem Ölabscheider) sieben Stunden in einem Thermostatisierungsblock aus Metall bei 150 °C thermisch gealtert (Abbildung 4.9). Nach der Alterung wurden die Proben wiederum einer Headspaceanalyse unterzogen, dann die Alterung und Analyse wiederholt.

4.4.2 Headspaceanalyse

Im Folgenden werden Gaschromatogramme verschiedener Kunstöle gezeigt und miteinander verglichen. Dabei bildet jeweils das oberste die Analyse des „frischen“ Ansatzes, die zwei darunter liegenden die jeweils nach den oxidativen Alterungen aufgenommenen Chromatogramme. Es lassen sich zwischen den drei Analysen Trends beim Auftauchen bzw. Verschwinden von Stoffen und ihren Abbauprodukten erkennen.

Die Zusammensetzung der Modellflüssigkeiten findet sich in Tabelle 4.3. Die aus Platzgründen in den Chromatogrammen verwendeten Abkürzungen sind in Tabelle 4.4 aufgelistet. Die vertikalen Pfeile zeigen an, dass sich der jeweilige Stoff auch in den darunterliegenden Chromatogrammen durchgehend nachweisen lässt.

Tabelle 4.4: Abkürzungen am Beispiel Octan

Abkürzung	voller Name
8	Octan
8al	Octanal
8on	Octanon
8ac	Octansäure

4.4.2.1 reine Polyalphaolefine

Das Kunstöl 021 (Abbildung 4.10) zeigt in seinem „frischen“ Zustand einen merklichen Bestandteil von Decan, der sich aber in den Alterungsstufen des Öls abreicherte. Die beiden Siloxanpeaks rühren daher, dass dies die erste Analyse der Charge war, die mit einer frischen Faser durchgeführt wurde. In den danach folgenden Analysen tauchen diese Stoffe nicht oder nicht mehr in dieser Deutlichkeit auf.

Deutlich zu sehen sind hier, wie auch bei den anderen Ölen, die sich aus reinen PAOs zusammensetzen, die bei der Alterung entstehenden Oxidationsprodukte. Neben deutlich voneinander zu unterscheidenden Peaks organischer Säuren ist auch jeweils eine große Anzahl von Alkanen und Ketonen festzustellen. Diese sind Crackprodukte der Polyalphaolefine, jedoch noch nicht vollständig zu organischen Säuren oxidiert. Auch ist das Auftauchen weitere Säurepeaks und die Vergrößerung bestehender Säure-, Alkan- und Ketonpeaks beim Übergang von der ersten zur zweiten Alterungsstufe festzustellen.

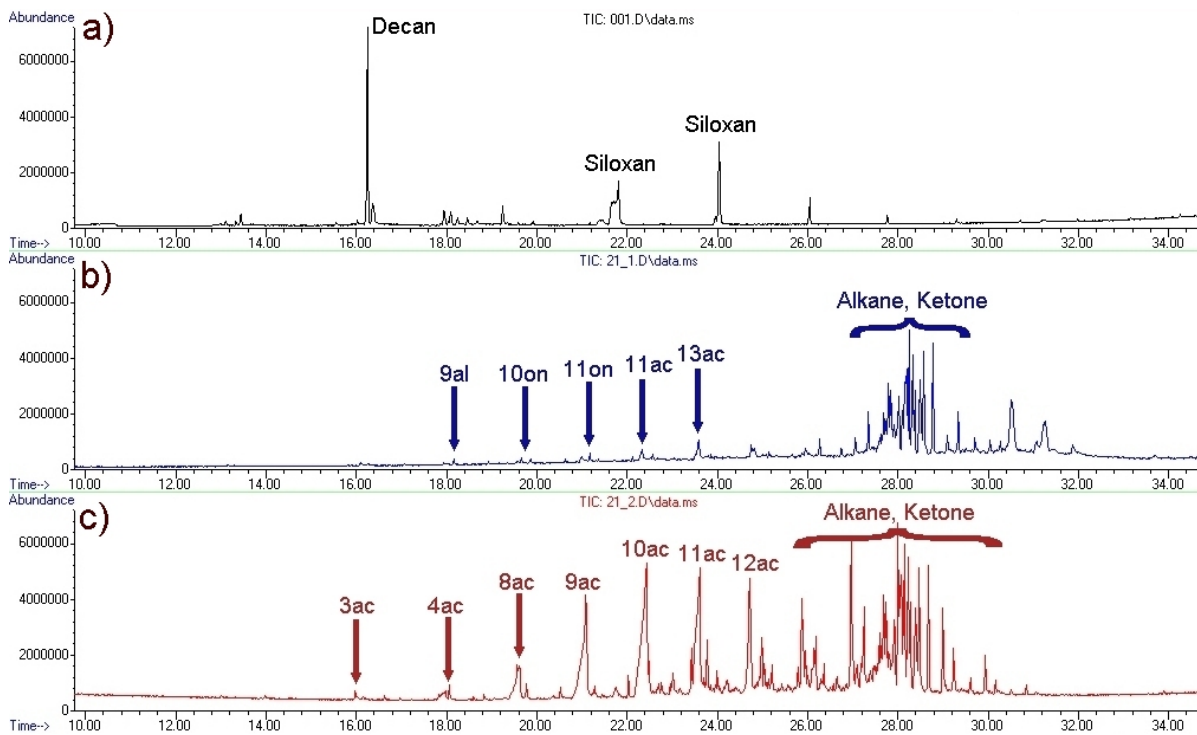


Abbildung 4.10: Kunstöl 021; a) frisch, b) nach der ersten, c) nach der zweiten oxidativen Alterung; der Anstieg der organischen Säuren in der Gasphase ist deutlich zu sehen

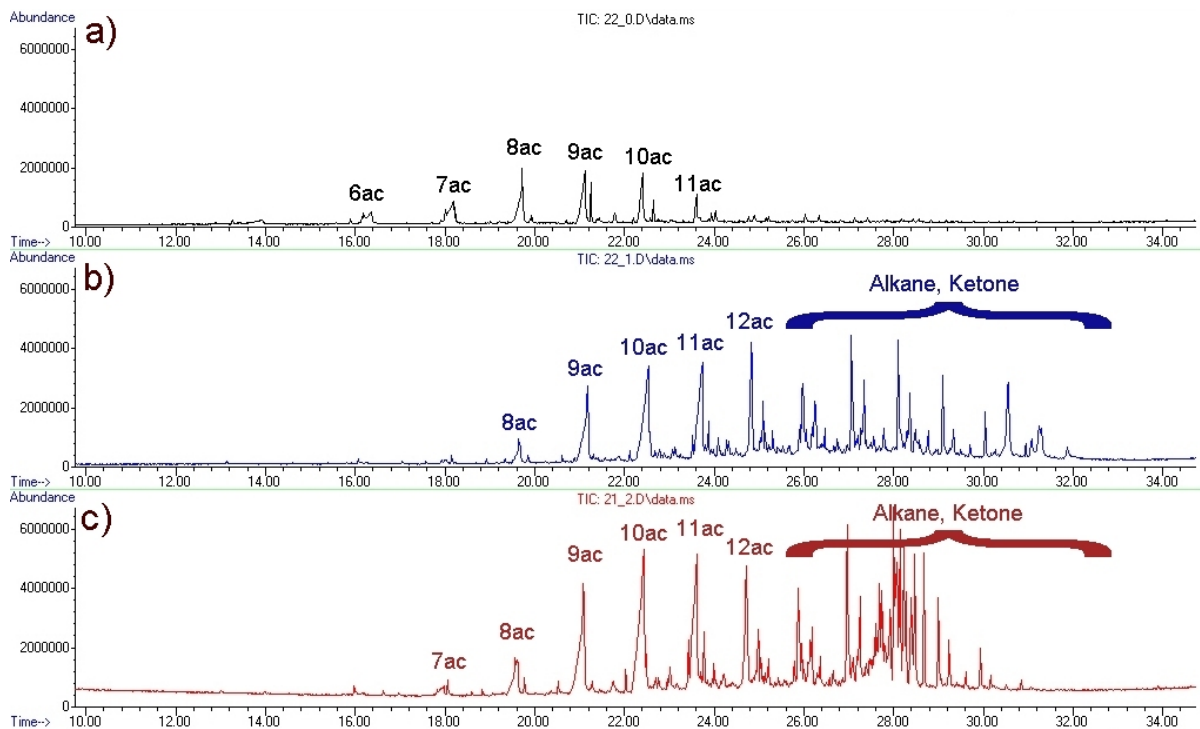


Abbildung 4.11: Kunstöl 022; a) frisch, b) nach der ersten, c) nach der zweiten oxidativen Alterung; bereits im frischen Zustand sind organische Säuren sichtbar; nach den Alterungsschritten sind auch Säuren anderer Kettenlänge nachzuweisen

Auffällig ist das Kunstöl 022, das aus reinem *PAO 80* besteht (Abbildung 4.11). Bereits der frische Stoff zeigt einige deutliche Säurepeaks. Offensichtlich ist diese Charge bereits bei der Herstellung bzw. beim Transport auf eine nichtdefinierte Art gealtert. Auch sind die Säurepeaks nach der ersten Alterungsstufe wesentlich ausgeprägter als bei den Kunstölen 021 und 023. Die bereits vorhandenen Säuren scheinen als Starter einer Oxidationskette zu dienen und begünstigen deshalb das Entstehen neuer Säuren und anderer Oxidationsprodukte (Abbildung 2.1).

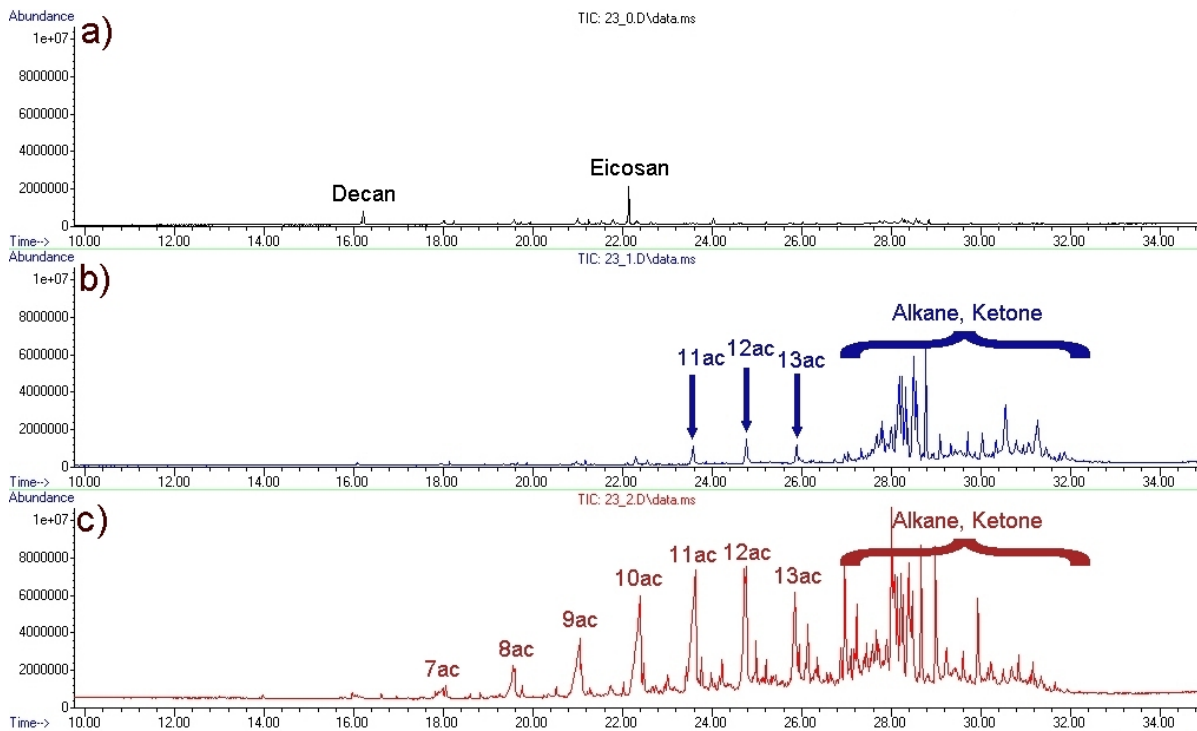


Abbildung 4.12: Kunstöl 023; a) frisch, b) nach der ersten, c) nach der zweiten oxidativen Alterung; der Anstieg der organischen Säuren in der Gasphase ist deutlich zu sehen

Auch beim Kunstöl 023 mit der höchsten Viskosität bzw. der größten Kettenlänge der Polyalphaolefine ergibt sich das Analysenbild der Öle 021 und 022. Kleinere Vorkommen von Decan und Eicosan bauen sich während der ersten Alterungsstufe ab bzw. verdampfen beim Erhitzen des Mediums. Zuerst tauchen nur wenige längerkettige organische Säuren auf (11, 12 und 13 C-Atome), zusammen mit anderen Crack- und Oxidationsprodukten. Nach der zweiten Alterung sind genügend kurzkettige Kohlenwasserstoffe entstanden, die zu Säuren mit weniger als elf Kohlenstoffatomen oxidieren können.

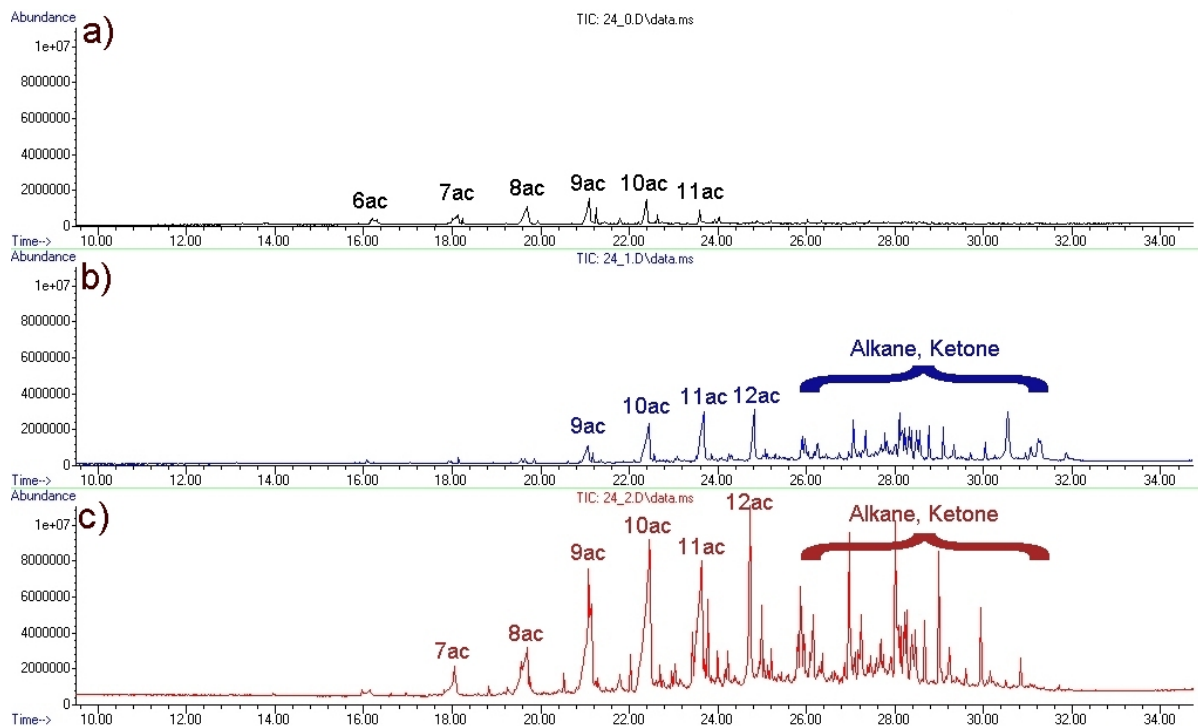


Abbildung 4.13: Kunstöl 024; a) frisch, b) nach der ersten, c) nach der zweiten oxidativen Alterung; die Mischung der drei verschiedenen PAOs zeigt das erwartete Ergebnis; die Säurepeaks im frischen Zustand sind deutlich kleiner als beim reinen Kunstöl 022

Kunstöl 024 (Abbildung 4.13) zeigt das erwartete Ergebnis einer Mischung der drei zur Verfügung stehenden PAOs. Die Säurepeaks im frischen Zustand sind kleiner, da das Kunstöl 022 nur ein Drittel der Mischung ausmacht.

Es fehlt der bei Kunstöl 021 ermittelte Decanpeak. Wahrscheinlich fand bei den erhöhten Temperaturen der Probennahme eine Reaktion mit den Säuren aus Kunstöl 023 statt, die zum Abbau des Decans führte.

Qualitativ ergibt sich bei den drei verschiedenen Polyalphaolefinen das gleiche Bild bei den verschiedenen Alterungsstufen. Die unterschiedliche Viskosität bzw. die unterschiedliche Kettenlänge der PAOs scheint keinen starken Einfluss auf die Alterungsprozesse zu haben.

4.4.2.2 Mischung aus Polyalphaolefinen und Additiven

Im Folgenden wurden die Alterungsreaktionen der Polyalphaolefine dargestellt, denen die oben vorgestellten Additive zugesetzt wurden.

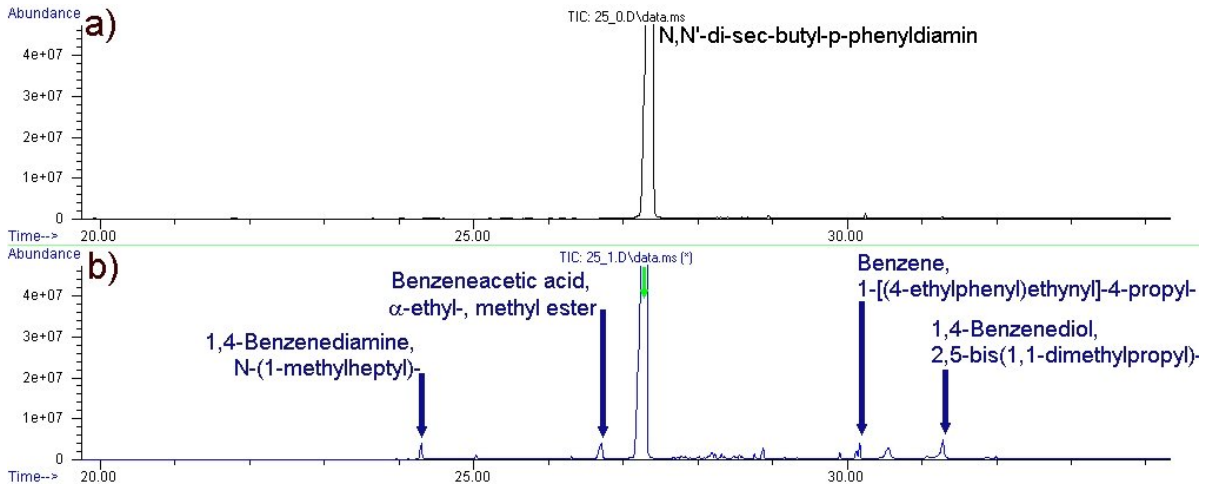


Abbildung 4.14: Kunstöl 025; a) frisch, b) nach der ersten oxidativen Alterung

Die Analyse des Kunstöls 025 zeigt (Abbildung 4.14), dass sich das Antioxidant N,N'-di-sec-butyl-p-phenyldiamin zumindest teilweise in amin- und phenylhaltige Abbauprodukte zersetzt.

Aus der zweiten Alterungsstufe von Kunstöl 021 würden Säurepeaks der Höhe von ca. $5 \cdot 10^6$ erwartet. Die Skalierung des Chromatogramms wurde so gewählt, diese Peaks sichtbar wären. Dass keine solche Peaks nachweisbar sind, spricht dafür, dass das zugesetzte Additiv seine Aufgabe erfüllt und eine Ansäuerung der Polyalphaolefine verhindert.

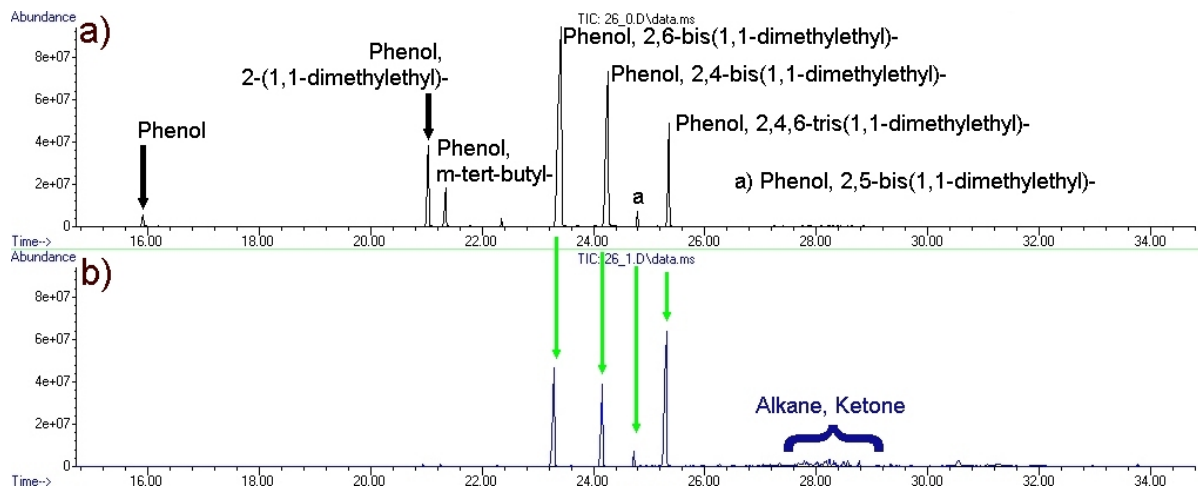


Abbildung 4.15: Kunstöl 026; a) frisch, b) nach der ersten Alterungsstufe; die Peaks des sterisch gehinderten Phenols werden kleiner, das Additiv baut sich im Laufe der Alterung des Kunstöls ab

Ein ähnliches Bild ergibt die Analyse von Kunstöl 026 (Abbildung 4.15). Dort wurde dem PAO 40 ein sterisch stabilisiertes Phenol zugesetzt. Dabei muss jedoch beachtet werden, dass das Additiv nicht wie vom Hersteller angegeben nur aus 2,6-di-tert-Butylphenol besteht, sondern auch noch aus anderen stellungsisomeren Verbindungen. Auch hier wird die Bildung von Säuren unterdrückt, es bilden sich jedoch Ketone und Paraffine. Die Peaks des Additivs werden kleiner bzw. verschwinden ganz. Sie erfüllen ihre Aufgabe und bauen sich beim verhindern einer Oxidation der Kohlenwasserstoffe ab.

4.4.3 Nasschemische Analyse

Im Anschluss an die Analyse der Gasphase der Kunstöle sollte der Frage nachgegangen werden, ob sich die beobachtete Oxidation der Polyalphaolefine zu Säuren auch über die in Kapitel 2 beschriebene nasschemische Analyse verifizieren lassen konnte. Dazu wurden die Kunstöle 021, 025 und 026 der dort beschriebenen Titration unterworfen. Das Öl 021 besteht aus reinem PAO 40, die Öle 025 und 026 enthalten ebenfalls PAO 40, jedoch versetzt mit dem jeweiligen Antioxidant.

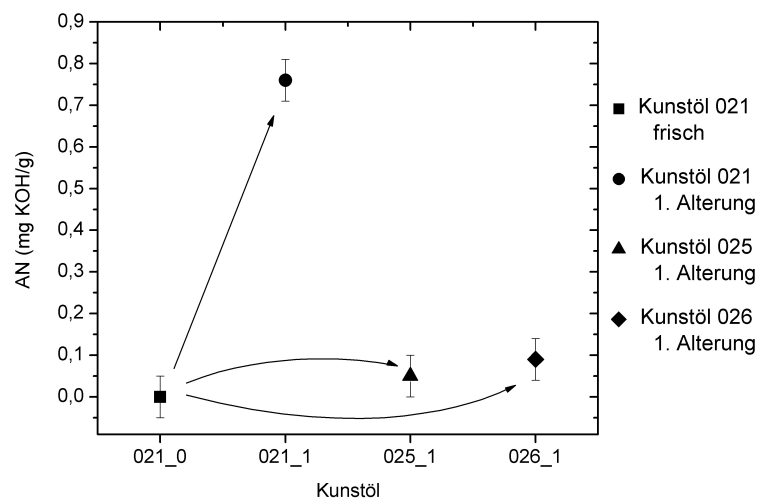


Abbildung 4.16: Acid Number nach ASTM 664 der Kunstöle 021, 025 und 026; nach der oxidativen Alterung ist die AN bei den additivierten Kunstölen 025 und 026 kaum angestiegen; die Antioxidantien verhindern das Entstehen von Säuren

Abbildung 4.16 zeigt das Ergebnis der Untersuchung. Das nichtadditivierte Kunstöl 021 im frischen Zustand (021_0 Quadrat) wurde mit seinem ersten Alterungszustand (021_1 Kreis) und den ersten Alterungszuständen der Öle 025 (025_1 Dreieck) und 026 (026_1 Raute) verglichen.

Die nasschemische Analyse bestätigt das Ergebnis der Messung der Gasphase. Im frischen Zustand sind bei Kunstöl 021 (also reines PAO-40) keine Säuren festzustellen, wohl aber nach der ersten Alterung. Bei den beiden Kunstölen 025 und 026, die aus mit Additiven versetztem PAO-40 bestehen, sind nach der ersten Alterung jedoch nur in vergleichsweise geringem Maße organische Säuren festzustellen. Die Oxidation dieser Öle wurde durch die zugesetzten Antioxidantien unterdrückt.

4.5 Fazit der Gasphasenmessungen

Zum ersten mal wurden Headspaceanalysen bei Motorölen durchgeführt. Das vorgestellte Messprinzip erlaubt es, Spuren von polaren Stoffen in der Gasphase von Ölen nachzuweisen, die in der Flüssigphase nur schwer feststellbar wären. Abbauprodukte von Additiven sowie Moleküle, die aus der Oxidation von Kohlenwasserstoffen entstanden sind, konnten erstmalig auch dort nachgewiesen werden. Die Menge dieser Abbauprodukte in der Gasphase ist ein Indikator für den oxidativen Alterungszustand des Öls.

Die GC/MS-Analyse der Gasphase erscheint deswegen sinnvoller als die der Flüssigphase, da speziell polare Stoffe wie Additive und Oxidationsprodukte besser sichtbar sind.

Mit den oben gezeigten Messungen ist ein erster Proof-of-principle erbracht worden. Grundsätzlich ist es möglich, aus dem Gasraum über einem heißen Motoröl Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der Flüssigphase zu ziehen. Davon ausgehend müssen noch weitere Untersuchungen von z.B. verschiedenen Fasermaterialien durchgeführt werden, um die Silikonschicht z.B. bezüglich ihrer Selektivität auf Säuren oder andere polare Bestandteile der Gasphase zu optimieren.

Die Beschränkung auf Kunstöle zur Einengung des möglichen Parameterraums der Abbauprodukte ist zunächst hilfreich für das Verständnis von Alterungsvorgängen auch in realen Ölen. Jedoch muss das zu untersuchende Feld in Zukunft wieder weiter gefasst werden, um Zusammenhänge, wie sie bei den Modellflüssigkeiten nachgewiesen wurden, auch an realen Motorölen aufzeigen zu können.

Die Ergebnisse haben jedoch deutlich das Auftreten organischer Säuren gezeigt. Der Anteil dieser Säuren ist ein Maß für die oxidative Alterung des Öles. Diese Säuren sollten also auch in der Flüssigphase feststellbar sein. Gerade dort werden über den Abbau von Additiven mit basischer Funktion bzw. den Aufbau organischer Säuren die konservierenden bzw. schädlichen Komponenten des Öls angezeigt.

Im Folgenden wird also der Frage nachgegangen, ob solche Säuren durch einen möglichst einfachen Messaufbau im Motoröl selbst nachweisbar sind. Im Rückgriff auf Kapitel 3 erscheint der elektrochemische Ansatz, mittels potentiometrischen Methoden eine „Quasi-pH-Messung“ vorzunehmen, am vielversprechendsten.

In anschließenden Teil dieser Arbeit soll also in der Flüssigphase des Öls durch eine potentiometrische Messung eine Aussage über den Säuregehalt von nichtwässrigen Medien getroffen werden. Dabei soll insbesondere auf die technische Umsetzbarkeit der Materialauswahl und der Herstellungskonzepte eingegangen werden. Die in Kapitel 3 genannten Quellen benutzen Konzepte mit Flüssigelektrolyt oder Blei als Elektrodenmaterial kommen für einen

Einsatz wegen mangelnder Robustheit bzw. dem Einsatz giftiger Materialien nicht in Frage. Doch besticht die Einfachheit des potentiometrischen Messprinzips, und so sollen hier verschiedene Materialien und verschiedene Herstellungsarten auf ihre Tauglichkeit zur Herstellung eines Ölzustandssensors untersucht werden.

5 Ziel der Arbeit

Ausgehend von der chemischen Fragestellung der Flüssigphasensensorik in nichtwässrigen Medien wurde Schmieröl als Anwendungsbeispiel identifiziert und im Stand der Technik Kapitel 3 verschiedene Konzepte vorgestellt. Diesen ist gemein, aus physikalischen bzw. chemischen Parametern, die im Öl gemessen wurden, eine Aussage über den Alterungszustand des Öls zu machen.

Um zu klären, welche Stoffe sich im Öl überhaupt nachweisen lassen und welche davon auf einem elektrochemischen Wege zu detektieren wären, wurden Untersuchungen der Gasphase von Schmieröl und Modellflüssigkeiten unternommen. So wurden eine Reihe organischer Säuren als Indikator für den Alterungszustand des Öls identifiziert.

Evaluiert man die bekannten Konzepte aus Kapitel 3 unter diesem Gesichtspunkt, erscheint die Potentiometrie am vielversprechendsten, diese organischen Säuren elektrochemisch zu messen. Dabei bietet sich an, die Ansätze von [34] und [35] zu verbinden: ein potentiometrischer Feststoffsensor, der mittels einer Materialienkombination, deren pH-Sensitivität in Wasser bekannt ist, Säuren in nichtwässrigen Medien detektiert.

Dazu sollen Stoffe systematisch untersucht werden, die im Wasser eine pH-Reaktion zeigen. Da die Oberflächenbeschaffenheit der Elektroden eine große Rolle bei der Performance des Sensors spielt, sollen bei gleichen Materialien unterschiedliche Herstellungsmethoden, die zu unterschiedlichen Morphologien führen, evaluiert werden.

Dabei ergeben sich mehrere Herausforderungen. Welche Materialien und Präparationsmethoden sind für den Einsatz sinnvoll? Ist es möglich, bei der Sensorentwicklung und Materialforschung auf Hochdurchsatzmethoden (Highthroughput, HT) zurückzugreifen und diese bisher in der Gasphase eingeführten Techniken auf Flüssigphasenmessungen zu übertragen?

Da die Entscheidung für eine potentiometrische Messung getroffen wurde, werden im folgenden Kapitel zunächst die für die Evaluierung wichtigen Grundlagen der Elektrodenchemie dargelegt.

6 Grundlagen der Elektrodenchemie

6.1 Elektrische Doppelschicht

An der Phasengrenze zwischen einer Feststoffelektrode und einer Elektrolytlösung bildet sich eine elektrische Doppelschicht aus, die aus einer Lage mit positiven und einer mit negativen Ladungen besteht (Abbildung 6.1).

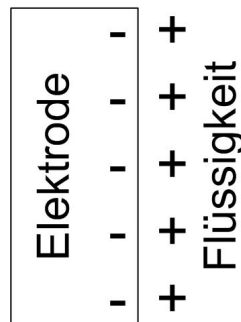


Abbildung 6.1: Elektrische Doppelschicht an der Phasengrenze Feststoffelektrode//Flüssigelektrolyt

Aufgrund der unterschiedlichen chemischen Potentiale

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right) \quad (6.1)$$

der beiden Materialien verlassen Elektronen die Elektrode und wandern in den Elektrolyten, bis sich ein elektrochemisches Gleichgewicht eingestellt hat. Dabei ist G die Gibb'sche freie Enthalpie, i die Teilchenart.

Durch die zusätzliche potentielle Energie des elektrischen Feldes bildet sich das elektrochemische Potential als Summe aus dem chemischen Potential μ_i und dem Produkt aus Ionenladungszahl z_i , der Faraday-Konstante F und dem elektrischen Potential Φ aus:

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i F \Phi \quad (6.2)$$

So entsteht ein negativer Ladungsüberschuss in der Elektrode, dem ein positiver an der Grenzschicht des Elektrolyten gegenübersteht. Über diese elektrische Doppelschicht bildet sich ein messbarer Potentialunterschied aus [44, 45].

Diese Doppelschicht wird durch zwei verschiedene Ansätze beschrieben. Zum einen das Gouy-Chapman-Modell, das den Fernverlauf in weiterer Entfernung der Phasengrenze beschreibt. Zum anderen das Helmholtz-Modell, das den Fokus auf die unmittelbare Umgebung des Übergangs Feststoffelektrode//Flüssphase legt. Das Stern-Modell versucht, diese beiden Ansätze zu vereinen [46].

a) Helmholtz-Modell Das Helmholtz-Modell zieht die endliche Größe der Anionen bzw. Kationen in Betracht. Ein negativer Ladungsüberschuss bildet sich direkt an der Elektrodenoberfläche. Solvatisierte Kationen bilden eine zweite Schicht und schirmen das Potential der Elektrode teilweise ab (Abbildung 6.2). Diese beiden Ebenen werden als innere bzw. äußere Helmholtz-Ebene (inner Helmholtz plane IHP bzw. outer Helmholtz plane OHP) bezeichnet.

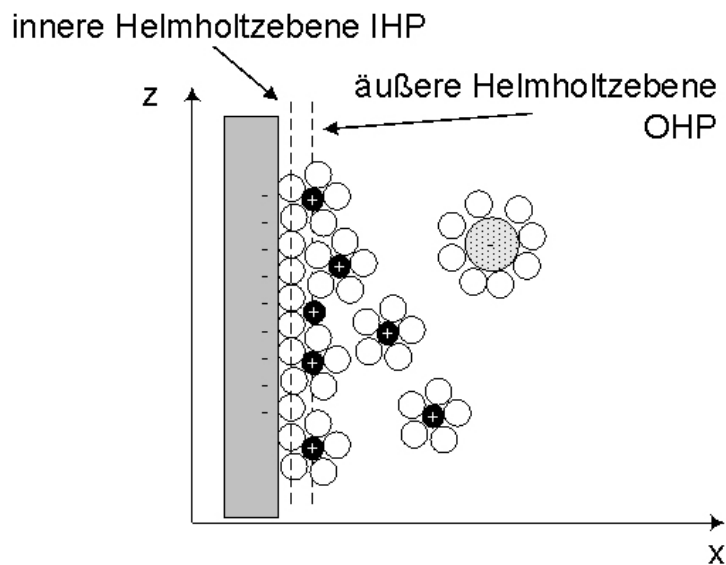


Abbildung 6.2: Innere und äußere Helmholtz-Ebene (IHP bzw. OHP); die innere Ebene verläuft durch die direkt unter der Oberfläche der Elektrode lokalisierten Ladungsträger, die äußere durch die (in diesem Falle) positiven Ionen, die von einer Hydrathülle umgeben sind

Zwischen diesen beiden Ebenen befindet sich ein ladungsfreier Raum ($\rho(x) = 0$)

Nach der Poissonschen Gleichung

$$\Delta\varphi = -\frac{\rho}{\varepsilon\varepsilon_0} \quad (6.3)$$

mit dem Potential φ , der Ladungsdichte ρ und der Permittivität ε ändert sich dort das Potential linear:

$$\frac{\partial^2 \varphi(x)}{\partial x^2} = 0 \Rightarrow \varphi(x) = C_1 x + C_2 \quad (6.4)$$

b) Gouy-Chapman-Modell Dieses Modell zieht die Boltzmannsche Gleichung zur Ladungsverteilung $\varphi(x)$ hinzu und erweitert so das Helmholtz-Modell, da die elektrische Doppelschicht das Potential der Elektrode nicht komplett abschirmt.

Die Ladungsdichte stellt sich dort wie folgt dar:

$$\rho(x) = ze[n_+(x) - n_-(x)] \quad (6.5)$$

mit der Ionenladungszahl z und Ionendichte n_{\pm} .

Für den eindimensionalen Fall ergibt sich also die Poissonsgleichung zu

$$\frac{\partial^2 \varphi(x)}{\partial x^2} = -\frac{ze}{\varepsilon \varepsilon_0} [n_+(x) - n_-(x)] \quad (6.6)$$

Setzt man diese in die Boltzmann-Statistik für die räumliche Verteilung der Ionen ein,

$$n_{\pm}(x) = n_0 \exp \left[\mp \frac{ze\varphi(x)}{k_B T} \right] \quad (6.7)$$

so erhält man die Poissons-Boltzmann-Gleichung

$$\frac{\partial^2 \varphi(x)}{\partial x^2} = -\frac{zen_0}{\varepsilon \varepsilon_0} \left(\exp \left[-\frac{ze\varphi(x)}{k_B T} \right] - \exp \left[+\frac{ze\varphi(x)}{k_B T} \right] \right) \quad (6.8)$$

Nimmt man nun noch folgende Vereinfachung an,

1. die elektrostatische Wechselwirkung ist viel kleiner als die mittlere kinetische Energie der Ionen
2. die Raumladungszone wird als Kontinuum betrachtet
3. ε ist identisch zu der des reinen Lösungsmittels

so kann Gleichung 6.8 wegen $ze\varphi(x) \ll k_B T$ entwickelt und die Exponentialfunktion linearisiert werden:

$$\frac{\partial^2 \varphi(x)}{\partial x^2} = -\kappa \varphi(x) \quad (6.9)$$

mit der reziproken Debye-Länge

$$\frac{1}{L_D} = \kappa = \sqrt{\frac{2z^2e^2n_0}{\varepsilon\varepsilon_0k_B T}} \quad (6.10)$$

Eine Lösung der Differentialgleichung 6.9 ist

$$\varphi(x) = \varphi_0 \exp[-\kappa x] \quad (6.11)$$

Das Potential fällt also von der Elektrodenoberfläche exponentiell ab. Die Ladungsdichte verhält sich wegen Gleichung 6.6 ebenso:

$$\rho(x) = -\varepsilon\varepsilon_0\kappa^2\varphi_0 \exp[-\kappa x] \quad (6.12)$$

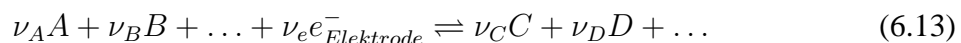
Durch die thermischen Bewegungen entsteht also eine diffuse Doppelschicht mit einer Raumladungszone, analog des Debye-Hückelschen Modells der Ionenwolke um ein Zentralion [44].

c) Stern-Modell Das Stern-Modell vereint beide Ansätze: direkt an der Elektrode existiert eine Schicht immobilisierter Ionen, daran schließt sich die diffuse Schicht an (Abbildung 6.3). Das Galvani-Potential Φ im Inneren der Elektrode wird durch die äußere Helmholtz-Schicht abgeschirmt, so dass Φ um den Betrag des Oberflächenpotentials χ reduziert wird und auf das Volta-Potential Ψ abfällt. In größerem Abstand von der Elektrode greift dann der Verlauf der Poissons-Boltzmann-Theorie.

Der Potentialunterschied der Elektroden, der im oben stehenden Abschnitt qualitativ unter mikroskopischen Gesichtspunkten betrachtet wurde, lässt sich makroskopisch mit Hilfe der Elektrochemie quantifizieren. Dies leistet die Nernstsche Gleichung.

6.2 pH und Nernst'sche Gleichung

Man betrachtet folgendes allgemeines chemisches Gleichgewicht:



mit $\nu_i \in \mathbb{N}$, $i = A, B, \dots, C, D, \dots$ Moleküle bzw. Ionen in der Flüssigphase.

Mit den elektrochemischen Potentialen ergibt sich

$$\nu_A \bar{\mu}_A + \nu_B \bar{\mu}_B + \dots + \nu_e \bar{\mu}_{e^-} = \nu_C \bar{\mu}_C + \nu_D \bar{\mu}_D + \dots \quad (6.14)$$

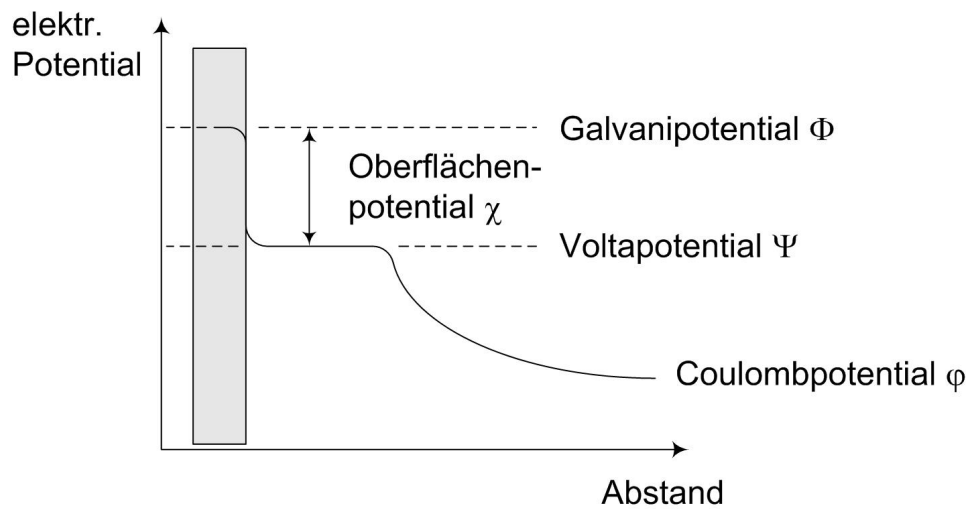


Abbildung 6.3: Potentialverlauf beim Stern-Modell, das Poissons- und Helmholtz-Modell kombiniert; der starke Potentialabfall kurz nach der Elektrode und das Stück mit konstantem Verlauf folgen aus den lokalisierten Ionen der Helmholtz-Theorie, der Verlauf im weiteren wird durch das Poissons-Modell beschrieben, das in einem Coulomb-Potential resultiert

Das elektrochemische Potential ist definiert durch

$$\bar{\mu}_x = \mu_x + z_x F \phi \quad (6.15)$$

Eingesetzt in Gleichung 6.14 erhält man

$$\begin{aligned} \nu_A(\mu_A + z_A F \Phi_L) + \nu_B(\mu_B + z_B F \Phi_L) + \dots + \nu_e(\mu_{e^-} - F \Phi_E) = \\ \nu_C(\mu_C + z_C F \Phi_L) + \nu_D(\mu_D + z_D F \Phi_L) + \dots \end{aligned} \quad (6.16)$$

mit Φ_L als Potential in der Lösung und Φ_E als Potential in der Elektrode.

Da die Ladungserhaltung $\nu_A z_A + \nu_B z_B + \dots - \nu_e = \nu_C z_C + \nu_D z_D + \dots$ gilt, ergibt sich

$$\nu_e F (\Phi_E - \Phi_L) = \nu_A \mu_A + \nu_B \mu_B + \dots - \nu_C \mu_C - \nu_D \mu_D + \mu_{e^-} \quad (6.17)$$

Das chemische Potential ist abhängig von der Aktivität des jeweiligen Stoffes a_i

$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln a_i$. Daher erhält man

$$\begin{aligned} \Phi_E - \Phi_L = \\ \Delta \Phi^\ominus + \frac{RT}{\nu_e F} (\nu_A \ln a_A + \nu_B \ln a_B + \dots - \nu_C \ln a_C - \nu_D \ln a_D - \dots) \end{aligned} \quad (6.18)$$

bzw.

$$\Phi_E - \Phi_L = \Delta\Phi^\ominus + \frac{RT}{\nu_e F} \ln \left\{ \frac{a_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B} \dots}{a_C^{\nu_C} a_D^{\nu_D} \dots} \right\} \quad (6.19)$$

Dies ist der allgemeine Ausdruck für die Nernstsche Gleichung.

Mit E als Potential, $RT/F = 25,7 \text{ mV}$ bei 25°C und $\ln\{\dots\} = \ln Q$ ergibt sich

$$E = E^\ominus + \frac{1}{\nu_e} (25,7 \text{ mV}) \ln Q \quad (6.20)$$

Bei der Reaktion $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2$ ist E^\ominus per Definition = 0 und die Zahlenwerte ergeben eingesetzt

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{2} (25,7 \text{ mV}) \ln \left\{ \frac{a_{H^+}^2}{1} \right\} = 25,7 \text{ mV} \ln a_{H^+} \\ &= 25,7 \text{ mV} \ln 10 \times \lg a_{H^+} \end{aligned} \quad (6.21)$$

Die Definition des pH ist

$$pH = -\lg a_{H^+} \quad (6.22)$$

so dass schlußendlich

$$E = -59,16 \text{ mV} \times pH \quad (6.23)$$

den Zusammenhang zwischen gemessener Potentialdifferenz und dem pH -Wert des Wassers beschreibt.

Die oben aufgeführten Mechanismen der Potentialunterschiede an der Phasengrenze zwischen Elektrode und Flüssigkeit und die Möglichkeit, die Differenz dieser Potentialunterschiede mittels zweier unterschiedlicher Elektroden zu messen, sind grundsätzlich auch in nicht-wässrigen Medien anwendbar. Auch hier bilden sich Grenzschichten zwischen Elektrodenoberfläche und einem flüssigen Medium und Potentialunterschiede durch Redoxreaktionen wie in Gleichung 6.13.

6.3 pH-Messungen in nichtwässrigen Medien

Eine Messung des pH-Werts in nichtwässrigen Medien stellt sich komplizierter dar als in Wasser. Zum einen ist die Unterscheidung in „wässrig“ und „nichtwässrig“ zu grob. Die nichtwässrigen Medien lassen sich in eine Vielzahl von Unterklassen einteilen, wobei der Unterschied zwischen den chemischen und physikalischen Eigenschaften der Unterklassen größer ist als zwischen einigen nichtwässrigen Medien und Wasser. [8] stellt eine Einteilung in amphiprotische und aprotische Lösungsmittel vor, wobei die aprotischen Lösungsmittel in dipolare protophile, dipolar protophobe und inerte Medien unterteilt werden. Motoröle gehören ebenso wie andere aliphatische Kohlenwasserstoffe, CCl_4 und 1,2-Dichlorethan (DCE) in die letztgenannte Unterklasse. Diese zeichnet sich durch eine äußerst niedrige Permittivität ($\epsilon < 10$) und eine schwache Wechselwirkung mit Säuren und Basen aus.

Die *International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)* definierte den pH-Wert in organischen Lösungsmitteln mit hoher Permittivität ($\epsilon_r > 30$) und in Mischungen aus Wasser und organischen Lösungsmitteln analog zu Gleichung 6.22. Eine praktische Anleitung zur Festlegung eines pH-Standards für diese Medien ist in [8] beschrieben.

Dort wird auch eine Methode angeführt, wie in nichtwässrigen Medien die pKa-Zahl einer Säure $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$ festgestellt werden kann.

Die pKa-Zahl ist der negative dekadische Logarithmus der Säurekonstante Ka, die sich wiederum aus den chemischen Aktivitäten der Hydroniumionen, der Säure und der konjugierten Base berechnet.

$$Ka = \frac{a(\text{H}_3\text{O}^+) a(\text{Base})}{a(\text{Säure})}$$

$$pKa = -\lg Ka$$

Dabei wird in dem zu untersuchenden Medium ein Salz der Säure A (z.B. das Tetralkylammoniumsalz R_4NA) bzw. eine starke Säure (z.B. Trifluormethansulfonsäure $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$) gelöst und die jeweiligen Leitfähigkeiten bestimmt. Daraus werden über das Kohlrausch'sche Quadratwurzelgesetz die Grenzleitfähigkeiten Λ_m° berechnet:

$$\Lambda_m^\circ = \Lambda_m - \kappa\sqrt{c}$$

Λ_m ist die gemessene molare Leitfähigkeit, κ eine von der Stöchiometrie des Elektrolyten abhängige Konstante, c dessen Konzentration.

Mit den bekannten Werten der molaren Grenzleitfähigkeiten λ_+ des Kations R_4N^+ bzw. λ_-

des Anions CF_3SO_3^- können dann die Zahlen für λ_{H^+} bzw. λ_{A^-} im jeweiligen Medium über das Gesetz der unabhängigen Ionenwanderung bestimmt werden:

$$\begin{aligned}\lambda_{H^+} &= \Lambda_m^\circ - \lambda_- \\ \lambda_{A^-} &= \Lambda_m^\circ - \lambda_+\end{aligned}$$

Die Methoden zur Berechnung von pH bzw. pKa setzen jedoch voraus, dass sich die entsprechenden Salze überhaupt in der zu untersuchenden Flüssigkeit lösen, was bei einem grundsätzlich aprotischen und extrem niedrigpolaren Medium wie Öl praktisch nicht der Fall ist.

6.4 Resümee

Die obige Darstellung lässt darauf schließen, dass ein allgemein gültiger Standard bei der Bestimmung eines pH-Wertes in nichtwässrigen Flüssigkeiten nicht möglich ist. Insbesondere der Vergleich zwischen verschiedenen nichtwässrigen Flüssigkeiten ist deshalb schwierig.

Potentialveränderungen an Elektrodengrenzflächen, die durch unterschiedliche Säuregehalte nichtwässriger Elektroden auftreten, sind jedoch bekannt; ebenso, dass diese Potentialveränderung aus einer durch einen Alterungsprozess ausgelösten Änderung des Säuregehalts herührt. Diese Effekte werden in dem in Kapitel 2.3 vorgestellten Techniken verwendet, um TAN bzw. TBN zu bestimmen.

Durch elektrochemische Messungen können also Unterschiede des Säuregehalts festgestellt werden. Allerdings geschieht dies bisher mittels aufwendiger Titrationsmethoden. Es stellt sich also die Frage, ob die gleichen elektrochemischen Effekte auch auf einem anderen Wege dargestellt werden können, z.B. mittels einer Feststoffelektrode.

Feststoffelektroden werden im Wässrigen dazu benutzt, Änderungen des pH-Wertes festzustellen. Die gleichen Materialien sind deshalb auch für einen Einsatz im nichtwässrigen Medium denkbar. Diese sollen im folgenden Teil der Arbeit systematisch untersucht werden.

7 Ergebnisse

In Kapitel 4 wurden über eine Analyse der Gasphase Stoffe identifiziert, die bei der Alterung flüssiger Kohlenwasserstoffe entstehen. Nun soll die Frage geklärt werden, ob diese Stoffe, sich in der Flüssigphase über ein einfaches elektrochemisches Messsystem feststellen lassen. Besondere Bedeutung kommt dabei den in der Gasphase nachgewiesenen organischen Säuren zu. Hier können Konzepte aus der wässrigen Phase zum Einsatz kommen. Ziel ist es nun, ein möglichst einfaches Messsystem zu entwickeln, mit dem eine Aussage über den Säuregrad in nichtwässrigen Flüssigkeiten gemacht werden kann. Blickt man zurück auf Kapitel 3, verspricht die Potentiometrie die größten Erfolgchancen, da sich hier die Information über den Säuregrad und ein einfaches Messprinzip verbinden. Im Folgenden wird also untersucht, mittels welcher Materialien und Herstellungsarten ein potentiometrischer Sensor hergestellt werden kann, der Änderungen des Säuregehalts in nichtwässrigen Flüssigkeiten detektiert.

7.1 Materialien

Mittels Literaturstudie wurden Materialien gesucht, bei denen zum Teil seit längerer Zeit eine bekannte Sensitivität auf eine Änderung des Säuregrads in Wasser belegt ist [5, 6], da untersucht werden sollte, ob diese Materialien auch in nichtwässrigen Flüssigkeiten eine solche Reaktion zeigen würden. Dabei wurden die Materialien in Tabelle 7.1 identifiziert. Tabelle B.2 gibt die Übersicht der verwendeten Herstellungsarten und der Literaturquellen.

Im Folgenden werden die Materialien einzeln aufgeführt.

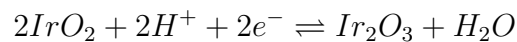
Tabelle 7.1: Übersicht über die Materialien, bei denen eine Potentialveränderung bei einer Änderung des pHs bekannt ist

Iridium(IV)oxid	IrO ₂
Ruthenium(IV)oxid	RuO ₂
Antimon	Sb
Palladium	Pd
Titan(IV)oxid	TiO ₂
Zinn(IV)oxid	SnO ₂

7.2 Iridium(IV)oxid

7.2.1 Auswahlkriterien

Das zur Cobaltgruppe gehörende Iridium bildet drei Oxide. IrO₃ tritt nur gasförmig auf, das schwarze Iridium(IV)oxid und das dunkle Iridium(III)oxid als Feststoffe. IrO₂ lässt sich direkt durch Erhitzen elementaren Iridiums in Sauerstoff darstellen [47] Seine pH-Sensitivität ist seit längerem bekannt [48]. Als Mechanismus wird



angenommen [5]. Dabei ist die Lage des chemischen Gleichgewichts der Reaktion verantwortlich für die Größe des entstandenen Potentials.

Tabelle 7.2 zeigt die verschiedenen in der Literatur bekannten Herstellungsmethoden für Iridiumoxidelektroden mit ihren Quellen.

Als praktikabelste Herstellungsmethoden, die auch großtechnisch umsetzbar wären, wurden Sputtern, Siebdruck und galvanische Abscheidung identifiziert. Diese drei Techniken wurden auch bei Rutheniumoxid und Antimon angewandt.

Tabelle 7.2: Literaturübersicht der bekannten Präparationsmethoden für IrO₂-Elektroden (RHE: Reversible Hydrogen Electrode; SCE: Standard Calomel Electrode)

Herstellungsart	Referenzelektrode	Quelle
Siebdruck	Feststoff Ag/AgCl	[49, 50]
thermische Oxidierung getrockneter IrCl ₃ -Filme	RHE	[51]
galvanische Abscheidung aus IrCl ₄ -Lösung	-	[52]
	SCE	[53]
	Ag/AgCl	[54]
	SCE	[55]
	Ag/AgCl	[56]
Oxidation einer Na ₃ IrCl ₆ -Lösung	Ag/AgCl	[57]
	SCE	[58]
Ir-Draht	SCE	[59]
	SCE	[60]
	SCE	[61]
	SCE	[62]
	SCE	[63]
	SCE	[64]
reaktives Sputtern in O ₂	SCE	[65]
	nicht angegeben	[66]
	SCE, Ag/AgCl	[67]
	nicht angegeben	[68]
	Ag/AgCl	[69]
	Ag/AgCl	[70]
Feststoff IrO ₂	SCE	[5]
Li _x IrO _y -Schmelze	nicht angegeben	[71]
	Ag/AgCl	[72]

7.2.2 Präparation

7.2.2.1 Siebdruck

Technik Die Technik kommt aus der Druckindustrie und wird dort hauptsächlich zur Herstellung großflächiger Plakate verwendet. Sie findet aber auch in der industriellen Herstellung von Leiterbahnen ihre Anwendung. Diese Technik wurde hier adaptiert, um Elektroden aus verschiedenen Materialien herzustellen.

Beim Siebdruck wird auf ein Sieb aus Metallfäden mit geeigneter Maschenweite durch photolithographische Techniken eine Maske aufgebracht, die an definierten Stellen das Sieb undurchlässig macht.

Die Maschenweite orientiert sich an der Körnigkeit der Siebdruckpaste und vor allem der Feinheit der zu verdruckenden Struktur. Um die notwendige Genauigkeit bei den Interdigitalstrukturen zu erhalten, wurden Siebe mit der Maschengröße „Mesh 325“ (*Koenen GmbH*) verwendet. Bei diesen Sieben beträgt die Maschenweite $60\ \mu\text{m}$, die Größe der Partikel in der Siebdruckpaste darf deshalb einen maximalen Durchmesser von $20\ \mu\text{m}$ nicht überschreiten.

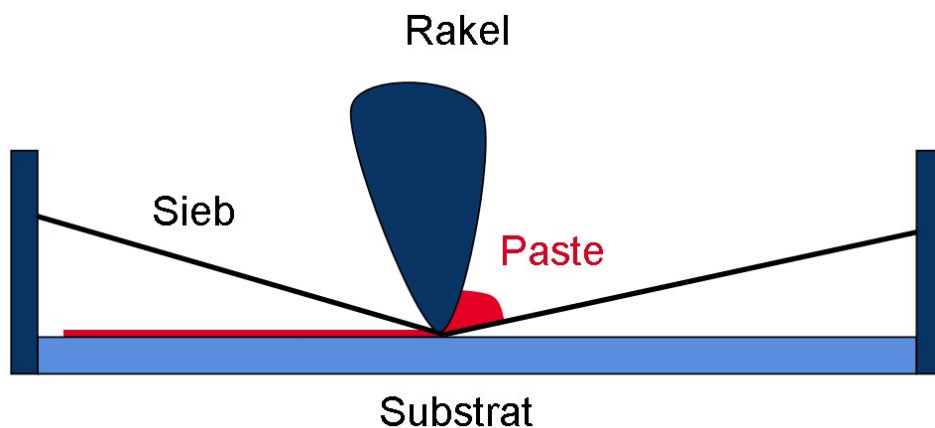


Abbildung 7.1: Prinzip des Siebdrucks; ein Rakel drückt die Paste durch das strukturierte Sieb auf ein Substrat

Eine Paste mit dem zu verdruckenden Material wird mittels eines Rakels durch das Sieb auf das Substrat gestrichen. Dabei bildet sich die Struktur der Maske vom Sieb auf das Substrat ab (Abbildung 7.1). Das Substrat wird anschließend einem Sinterprozess unterworfen, der das Abdampfen der organischen Bestandteile der Siebdruckpaste sowie die Versinterung der Paste und des Substrats gewährleistet.

Substrate Der Druckprozess findet auf Folien, sogenannten „Greentapes“ statt. Nach dem Druck werden Folie und Paste gesintert und verbinden sich zu einer Einheit. Aus den Sinterei-

genschaften der verdruckten Materialien ergeben sich Randbedingung für die Auswahl eines geeigneten Substrats.

Die im folgenden hergestellten Elektrodenstrukturen wurden auf „Low Temperature Cofired Ceramics“ (*Sumitomo*, LTCC) aufgebracht, einer Mischung aus CaO , Al_2O_3 , SiO_2 und B_2O_3 . Dieses Material sintert bereits bei $600\text{ }^\circ\text{C}$. Die Sintertemperatur des sonst gebräuchlichen Substratmaterials Aluminiumoxid liegt mit $1400\text{ }^\circ\text{C}$ oberhalb der Temperatur von $1200\text{ }^\circ\text{C}$, bei der sich Iridium(IV)oxid in Iridium und Sauerstoff zersetzt.

Pasten Die genaue Vorgehensweise ist in Anhang B.1 beschrieben. Dabei wurde aufbauend auf know-how der Robert Bosch GmbH Prozesse und Zusammensetzung der Grundstoffe optimiert. Tabelle B.3 führt die hergestellten Pasten auf.

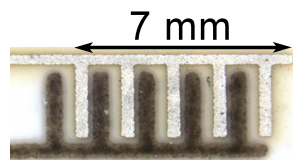


Abbildung 7.2: siebgedruckte Interdigitalstruktur auf LTCC

Die Pasten wurden auf Siebe mit verschiedenen Layoutstrukturen aufgebracht und auf LTCC-Substrate gedruckt. Abbildung 7.2 zeigt exemplarische eine siebgedruckte Interdigitalstruktur mit der obenliegenden Silberreferenzelektrode und der dunklen Iridiumoxidelektrode. Anschließend wurden die Substrate bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ für 2 h getrocknet, um die restlichen flüchtigen organischen Bestandteile der Pasten auszutreiben.

Unter die LTCC-Greentapes wurden dann jeweils noch drei weitere Greentapes laminiert, um nach dem Sinterprozess für eine ausreichende Stabilität zu sorgen. Die insgesamt vier Tapes wurden anschließend einem Drucksinterprozess unterworfen. Dabei werden die Substrate unter mehreren *bar* Überdruck gesintert. Dadurch findet ein Schrumpfen des Substrats beinahe ausschließlich in z -Richtung statt, der Schrumpfung in x - bzw. y -Richtung liegt bei wenigen *ppm* und muss deswegen bei den auftretenden Größenordnungen beim Layout nicht berücksichtigt werden.

7.2.2.2 Sputtern



Abbildung 7.3: Sputteranlage zur Herstellung der Sensoren; die Anlage ermöglicht es auch reaktiv Iridium- und Rutheniumoxidstrukturen abzuscheiden

Technik Die Sputterarbeiten wurden an einer Anlage des Instituts für Anorganische Chemie (IAC) der RWTH Aachen durchgeführt. Diese wurde bereits im Rahmen des BMB+F-Projekts *Kombisens* [73] zur Sputterdeposition von Metallstrukturen auf Substrate verwendet (Abbildung 7.3).

Da im Rahmen dieser Arbeit auch in situ Metalloxide hergestellt werden sollten, wurde die Anlage dahingehend verändert. Zusätzliche Masseflussregler steuerten die eingelassenen Gasmengen für Argon und Sauerstoff und machten eine kontrollierte Oxidation während des Sputtervorgangs möglich.

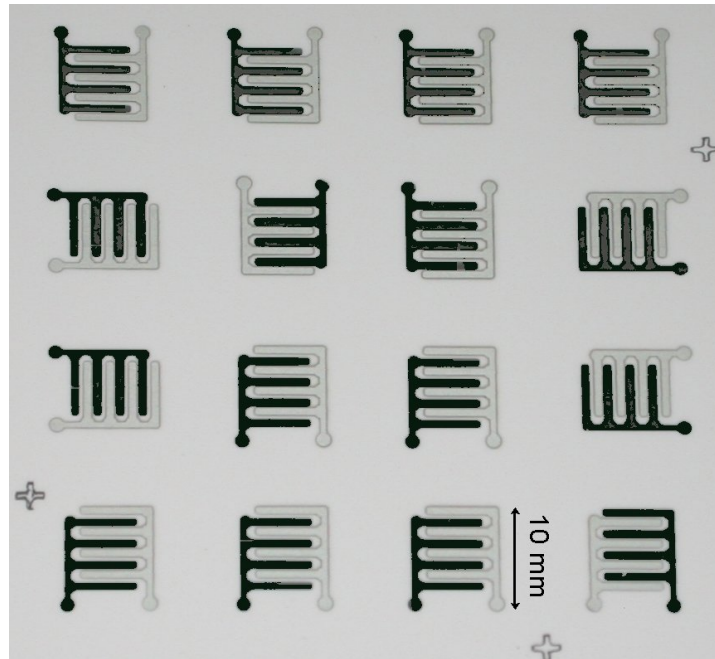


Abbildung 7.4: Substrat mit 16 durch Sputtern hergestellte Iridium(IV)-Silber-Interdigitalstrukturen

Um Elektroden aus verschiedenen Materialien abscheiden zu können, wurde ein vereinfachtes Interdigitallayout entwickelt (Abbildung 7.4). Zwei Sputtermasken aus Stahl, eine für die Mess-, die andere für die Referenzelektrode wurden von *Ätztechnik Herz* gefertigt und durch einen Aluminiumrahmen (*Werkstatt IAC RWTH Aachen*) an das Substrat gepresst (Sputtertargets von *MaTecK*), um Schatteneffekte beim Sputtern zu minimieren.

Die Sensoren bestehen aus einer Messelektrode und einer in einem zweiten Schritt gesputterten Gegenelektrode aus Silber. Die großflächigen Elektroden stellen sicher, dass die Ausrichtung der Sputtermaske beim zweiten Sputtervorgang mit genügender Genauigkeit durchgeführt werden kann.

Die optimierten Parameter für das Sputtern der Metalle sind in Tabelle B.2 aufgeführt, für die Oxide in Tabelle B.3.

Substrate Als Substratmaterial wurde SiO_2 (*Schott lithotec*) ausgesucht, da das thermische Verhalten und der spezifische Widerstand für Messungen insbesondere in Öl als geeignet erschienen. Um die Haftung zwischen dem funktionalen Elektrodenmaterial und dem Substrat zu verbessern, wurde zuerst auf das SiO_2 eine Chromschicht aufgesputtert (Parameter Tabelle B.1). Die physikalische Haftung des IrO_2 war zwar gut, die Elektroden zeigten jedoch keine Reaktion auf eine Änderung des pH-Wertes in Wasser.

In einem zweiten Versuch wurden die IrO_2 -Elektroden auf fertig gesinterte LTCC-Substrate abgeschieden (siehe Kapitel 7.2.2.1). Hierbei wurde auf eine haftvermittelnde Schicht verzichtet, da bei allen Materialien die Haftung sehr gut war. Die optimierten Parameter für die Sputterdeposition der Iridiumoxidsensoren sind in Tabelle B.3 aufgeführt.

7.2.2.3 Galvanik

Galvanische Methoden kommen insbesondere großtechnisch beim Aufbringen von Schutzschichten auf Metallen zur Anwendung. Diese Technik wurde in der vorliegenden Arbeit adaptiert. Mittels dieser Mikro-Galvanik wurden Strukturen von wenigen $100 \mu\text{m}$ Breite beschichtet.

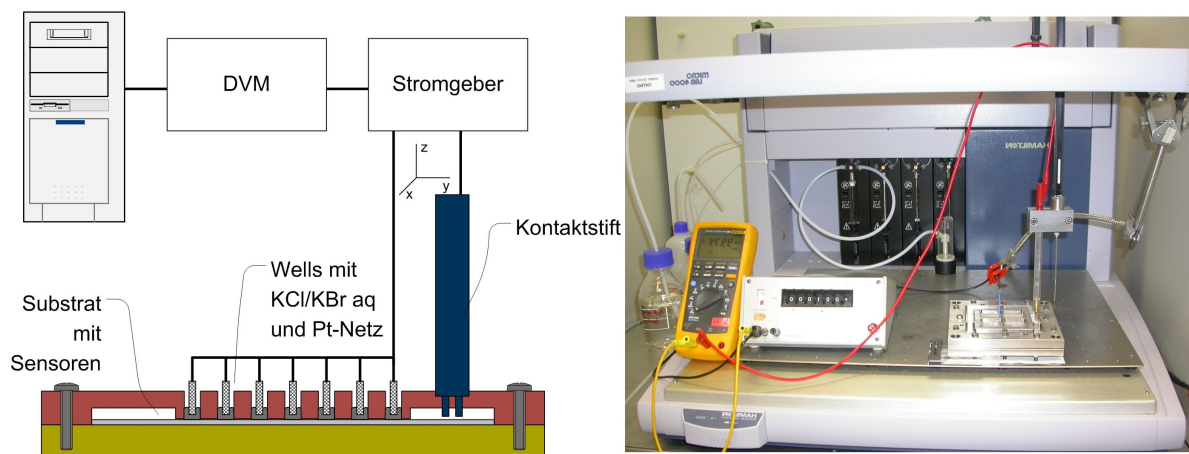


Abbildung 7.5: Aufbau für automatische Anodisierung; der Roboterarm fährt die Elektroden nacheinander an und schließt den jeweiligen Stromkreis

Basierend auf der in Abschnitt 7.9.4 vorgestellten Technik wurde ein automatisierter HT-Ansatz verfolgt und zum Patent angemeldet (Abbildung 7.5) [74]. Dazu wurde ein Laborroboter (*HAMILTON Microlab 4000*) umgebaut.

Der Roboterarm trägt einen elektrischen Kontakt, der mit einem Stromgeber in Verbindung steht. Als Grundelektroden zur Abscheidung wurden gesputterte Titanelektroden benutzt, die wie im Abschnitt 7.2.2.2 beschrieben, hergestellt wurden.

Diese Elektroden wurden mit den Parametern in Tabelle B.2 durch Sputtern hergestellt, da sie sich für die Abscheidung von Iridiumoxid eignen [55]. Im Gegensatz zu [68] und den Sputterversuchen auf SiO_2 wurde auf den Alterungsschritt vollkommen verzichtet. Das Verhalten der Elektroden wurde dadurch jedoch in keiner Weise beeinträchtigt. So ließ sich die Herstellungszeit und der Bearbeitungsaufwand der Elektroden deutlich verringern.

Diese Substrate werden in einen Halter eingespannt, der es ermöglicht, jede Elektrode mit einem anderen Galvanikbad in Kontakt zu bringen. In jedes dieser Bäder taucht außerdem ein Platinnetz. Alle Platinnetze werden über eine gemeinsame Leitung mit dem Stromgeber verbunden. Der Mess- bzw. Kontaktstift fährt dann reihum die Sensoren an, so dass bei einem Sensor der Stromkreis geschlossen wird, und Elektronen über die Grundelektrode, das Galvanikbad und das Platinnetz fließen können. Die anderen Elektroden sind zu dieser Zeit nicht kontaktiert und verändern sich deshalb nicht. Zeit und Stromstärke der Anodisierung lassen sich über einen PC automatisch steuern.

Die Bäder wurden nach [56] präpariert, mit verschiedenen Stromstärken und verschiedenen Abscheidezeiten getestet und damit die optimalen Parameter ermittelt (Tabelle B.4).

7.2.3 Physikalische Charakterisierung

7.2.3.1 Siebdruck

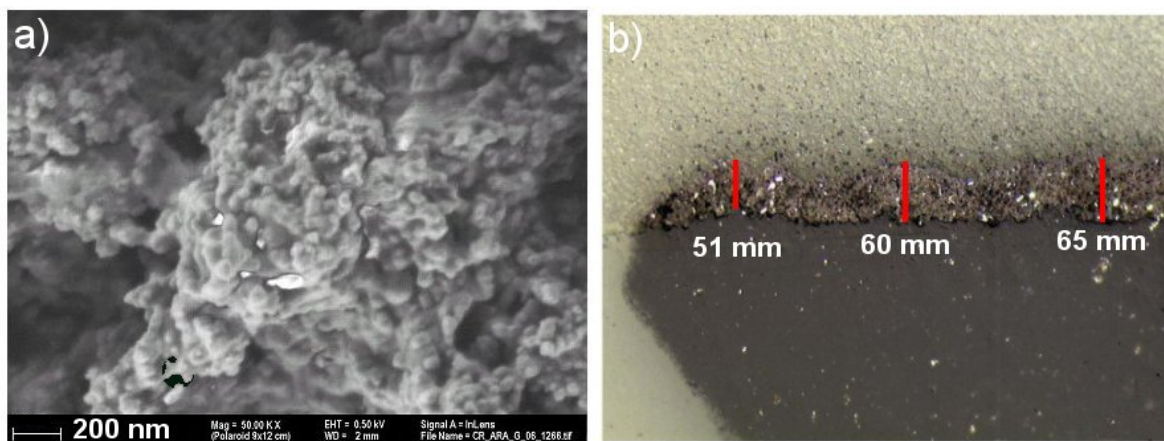


Abbildung 7.6: a) REM-Aufnahme der Oberfläche siebgedruckten Iridium(IV)oxids nach der Sinterung; die Korngröße beträgt ca. 50 nm; b) Schliff durch eine siebgedruckte Iridiumoxid-elektrode; die Schichtdicke beträgt ca. 60 µm

Abbildung 7.6 a) zeigt eine REM-Aufnahme einer siebgedruckten Iridium(IV)oxid-Elektrodenoberflächen. Die Korngößen liegen im Bereich 50 nm. In dieser Größenordnung liegen die kleingemahlten Bestandteile der Paste, die sich durch den Sinterprozess zu größeren durchgehenden Einheiten zusammenschließen. Jedoch ergibt sich keine flache Oberfläche, sondern Strukturen mit Poren und Öffnungen, die die Oberfläche weiter vergrößern. Den Schliff einer solchen Elektrode stellt Abbildung 7.6 b) dar. Die Schichtdicke liegt im Bereich von 60 µm.

7.2.3.2 Sputtern

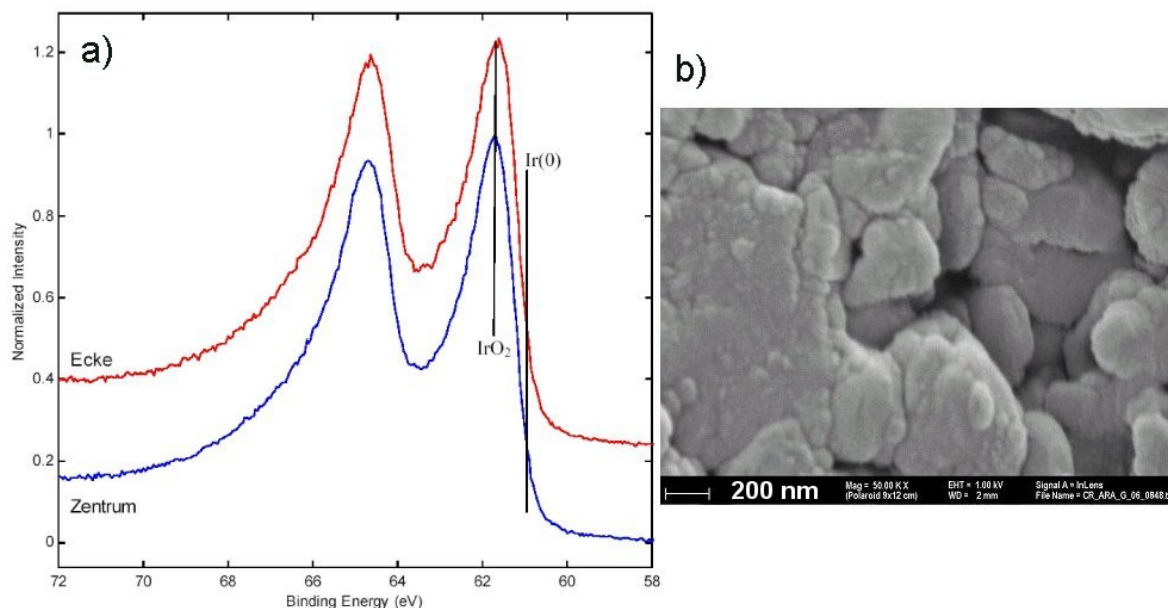


Abbildung 7.7: a) ESCA-Untersuchung von gesputterten Elektroden; „Ecke“: Elektrode am Rand des Substrats in Abbildung 7.4, „Zentrum“: Elektrode in der Mitte des Substrats, deutlich ist der Peak beim gewünschten Iridium(IV)oxid zu sehen; der Peak bei einer Bindungsenergie von 65 eV lässt auf die zusätzliche Anwesenheit von Iridium mit einer höheren Oxidationszahl schließen (Iridium(VI)oxid); b) REM-Aufnahme der Oberfläche einer gesputterten Iridiumoxidelektrode mit großporiger Struktur

Die gesputterten Interdigitalstrukturen wurden mittels ESCA untersucht. Durch diese Technik kann nicht nur das Material, sondern auch dessen Oxidationsstufe bestimmt werden, indem die kinetische Energie von Valenzelektronen der Probe bestimmt wird, die durch Absorption von Röntgenstrahlung emittiert werden. Die gemessene Energie ist ein Maß für die Bindungsenergie, die diese Elektronen in der Probe hatten. Der Peak in Abbildung 7.7 a) belegt, dass das Iridiumoxid als Iridium(IV)oxid vorliegt. Metallisches Iridium wurde nicht gefunden. Der Peak bei der Bindungsenergie von 65 eV lässt auf die zusätzliche Anwesenheit von Iridium mit einer höheren Oxidationszahl schließen (Iridium(VI)oxid). Abbildung 7.7 b) zeigt eine REM-Aufnahme der Elektrodenoberfläche. Flächige Strukturen bilden große Poren im Größenbereich von 500 nm.

7.2.3.3 Galvanik

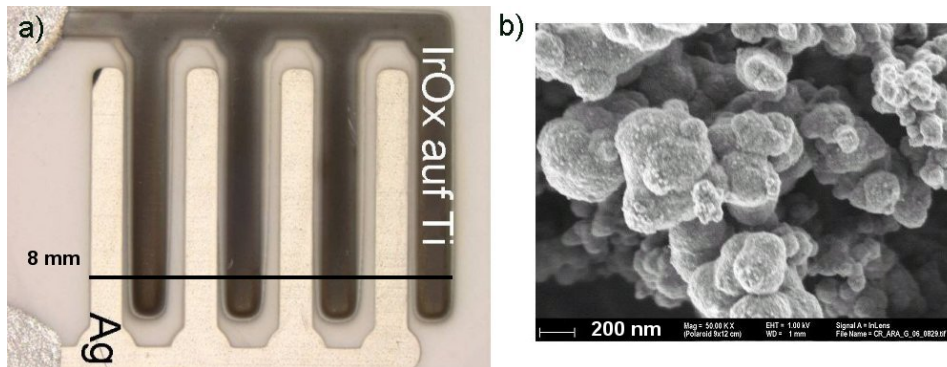


Abbildung 7.8: a) Iridiumoxidschicht auf Ti-Interdigitalstruktur; b) REM-Aufnahme der Oberfläche

Auf der aufgesputterten Titanelektrode ließ sich ein schwarzer Iridiumoxidniederschlag darstellen (Abbildung 7.8 a). Abbildung 7.8 b) zeigt eine REM-Aufnahme der Oberfläche einer galvanisch abgeschiedenen Iridiumoxidelektrode. Die Korngrößen und die poröse Struktur sind denen der siebgedruckten Elektrode sehr ähnlich.

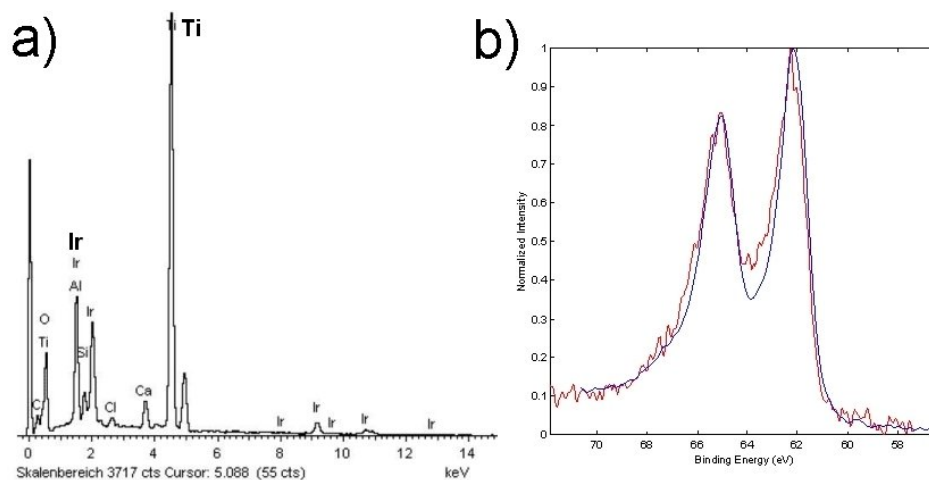


Abbildung 7.9: Analyse galvanisch abgeschiedener IrO₂-Elektroden; a) EDX: im Diagramm feststellbar sind neben den Substratmaterialien Iridium und die darunterliegende Titanelektrode b) ESCA: Messung zweier galvanisch abgeschiedener Iridiumoxidschichten; die Peaks zeigen die gleiche Lage wie beim gesputterten Sensor (Abbildung 7.7 a), die Schicht besteht aus Iridium(IV)oxid; der Peak bei der Bindungsenergie von 65 eV lässt auf die zusätzliche Anwesenheit von Iridium mit einer höheren Oxidationszahl schließen (Iridium(VI)oxid)

Abbildung 7.9 a) zeigt eine EDX-Untersuchung der Elektrode und weist neben der darunterliegenden Titanschicht und den Elementen, aus denen sich LTCC zusammensetzt, Iridium

nach. Die ESCA-Untersuchung Abbildung 7.9 b) weist Iridium(IV)oxid nach. Das Maximum liegt bei $62,2 \text{ eV}$, der Literaturwert von IrO_2 zwischen $61,5 \text{ eV}$ und $62,3 \text{ eV}$. Der Peak bei der Bindungsenergie von 65 eV lässt auf die zusätzliche Anwesenheit von Iridium mit einer höheren Oxidationszahl schließen (Iridium(VI)oxid).

7.2.4 Bewertung

Es konnten Siebdruckpasten hergestellt und diese zu Sensoren verdruckt werden. Die Sensoren weisen eine hohe Stabilität auf und sind zügig herzustellen. Der vorgestellte neuartige Kombisiebdruck macht den Einsatz von Hochdurchsatztechniken erstmals möglich.

Mit den Umbauten an der Sputteranlage, der Optimierung der Parameter und des Substrats wurden mit Erfolg dünne Schichten aus Antimon, Iridium- und Rutheniumoxid hergestellt. Durch die Zweimaskentechnik für Mess- und Referenzelektrode und das gewählte Layout konnten 16 Sensoren auf einmal produziert werden.

Durch die Anwendung literaturbekannte Bäder und durch deren Adaption für die vorliegenden Elektroden konnten die Materialien abgeschieden werden. Die automatisierte Präparationstechnik erlaubte es, Abscheidparameter zu optimieren. Die physikalische Stabilität der Elektroden liegt jedoch unter denen der aufgesputterten bzw. siebgedruckten.

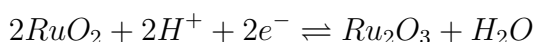
Somit wurden mit allen drei Herstellungstechniken erfolgreich Iridium(IV)oxid-Elektroden hergestellt.

7.3 Ruthenium(IV)oxid

7.3.1 Auswahlkriterien

Das zur Osmiumgruppe (8) gehörende Ruthenium bildet vier Oxide. RuO_3 tritt nur gasförmig auf, das blauschwarze Ruthenium(IV)oxid und das gelbe Ruthenium(VIII)oxid als reine Oxide, Ruthenium(III)oxid nur als Hydrat. RuO_2 lässt sich direkt durch Erhitzen elementaren Rutheniums in Sauerstoff darstellen [47].

Ähnlich wie bei Iridiumoxid wird von folgender Redoxreaktion ausgegangen [5]:



[68] stellt RuO_2 - bzw. IrO_2 -Sensoren vor, welche durch Sputtern dünner Filme hergestellt wurden, und beschreibt Rutheniumoxid-Sensoren als stabiler als die aus Iridiumoxid. [75] stellt eine Glaskompositelektrode her und vermisst sie gegen eine SCE-Elektrode. [76, 77] geben Rezepte für die galvanische Abscheidung von Rutheniumoxid an.

7.3.2 Präparation

7.3.2.1 Siebdruck

Die Elektroden wurden analog zu den Iridiumoxidelektroden in Abschnitt 7.2.2.1 hergestellt. Die Pasten sind in Tabelle B.3 aufgeführt.

7.3.2.2 Sputtern

Die Herstellungsweise ist analog zu der der Iridiumoxidelektroden in Abschnitt 7.2.2.2. Ebenso wie bei IrO_2 hafteten die RuO_2 -Elektroden auf den SiO_2 -Substraten zwar gut, die Elektroden zeigten jedoch keine Reaktion auf eine Änderung des pH-Wertes in Wasser, so dass die Elektroden direkt auf die LTCC-Substrate abgeschieden wurden. Die Sputter-Parameter sind in Tabelle B.3 verzeichnet.

7.3.2.3 Galvanik

Auf galvanischem Wege abgeschiedene Rutheniumoxidelektroden wurden auf die gleiche Weise hergestellt wie die Iridiumoxidelektroden in Abschnitt 7.2.2.3. Jedoch wurden diese nicht auf Titan-, sondern auf Goldelektroden abgeschieden. Die Goldelektroden wurden mit

den Parametern in B.2 hergestellt. Da Galvanikbad wurde nach [77] synthetisiert, die Abscheidungsparameter führt Tabelle B.4 auf.

7.3.3 Physikalische Charakterisierung

7.3.3.1 Siebdruck

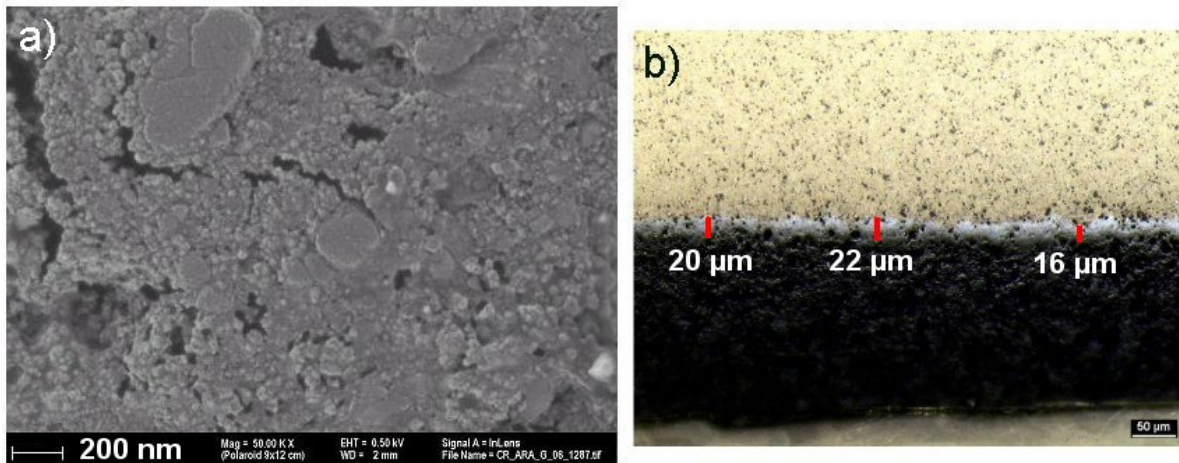


Abbildung 7.10: a) REM-Aufnahme der Oberfläche siebgedruckten Ruthenium(IV)oxids nach der Sinterung; die Korngröße beträgt ca. 20 nm; b) Schliff durch eine siebgedruckte Rutheniumoxidelektrode; die Schichtdicke beträgt ca. 25 µm

Abbildung 7.10 a) zeigt eine REM-Aufnahme einer siebgedruckten Ruthenium(IV)oxid-Elektrodenoberflächen. Die Korngrößen liegen im Bereich 20 nm. Im Vergleich zur Oberfläche der Iridiumoxidoberfläche (Abbildung 7.6) sind die Körner kleiner. Zudem ist die Oberfläche flacher, es sind keine Erhebungen sichtbar, weniger Poren und Öffnungen treten auf. Den Schliff einer solchen Elektrode stellt Abbildung 7.10 b) dar. Die Schichtdicke liegt im Bereich von 25 µm.

Im Vergleich zu den Elektrodenoberflächen der Iridiumoxidelektroden (Abbildung 7.6) zeigt Abbildung 7.10 die Morphologie der Rutheniumoxidoberflächen. Die Oberfläche aus Rutheniumoxid weist grundsätzlich eine glatte Struktur auf, die jedoch von vielen kleinen Poren in der Größe von 10 nm bis 50 nm durchsetzt ist.

7.3.3.2 Sputtern

Auch bei der ESCA-Untersuchung der Sensoren, die mittels des Rutheniumtargets hergestellt wurden, zeigt sich das erwartete Ergebnis (Abbildung 7.11 a). Der Peak liegt bei Rutheni-

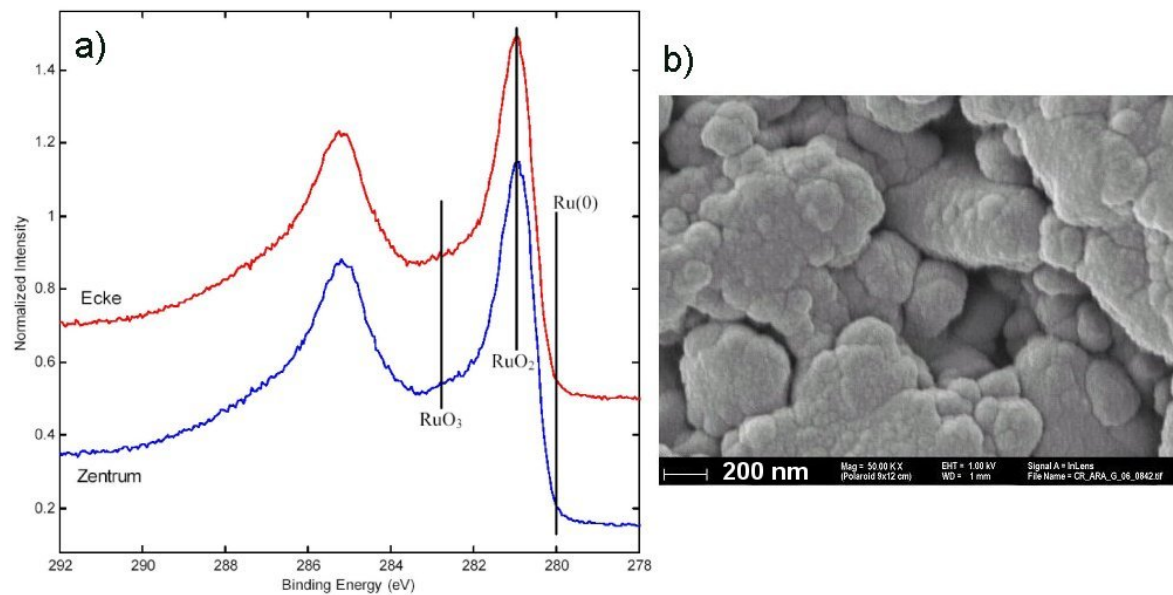


Abbildung 7.11: a) ESCA-Untersuchung von gesputterten Elektroden; „Ecke“: Elektrode am Rand des Substrats, „Zentrum“: Elektrode in der Mitte des Substrats; der Peak ist beim gewünschten Ruthenium(IV)oxid zu sehen; der Peak bei der Bindungsenergie von 285 eV lässt auf die zusätzliche Anwesenheit von Ruthenium mit einer höheren Oxidationszahl schließen (Ruthenium(VIII)oxid); b) REM-Aufnahme der Oberfläche einer gesputterten Rutheniumoxidelektrode mit großporiger Struktur

um(IV)oxid, der Peak bei der Bindungsenergie von 285 eV lässt auf die zusätzliche Anwesenheit von Ruthenium mit einer höheren Oxidationszahl schließen (Ruthenium(VIII)oxid). Abbildung 7.11 b) zeigt eine REM-Aufnahme der Elektrodenoberfläche. Die Korngrößen und die Porosität sind der Oberfläche der gesputterten Iridiumoxidoberfläche in Abbildung 7.7 vergleichbar.

7.3.3.3 Galvanik

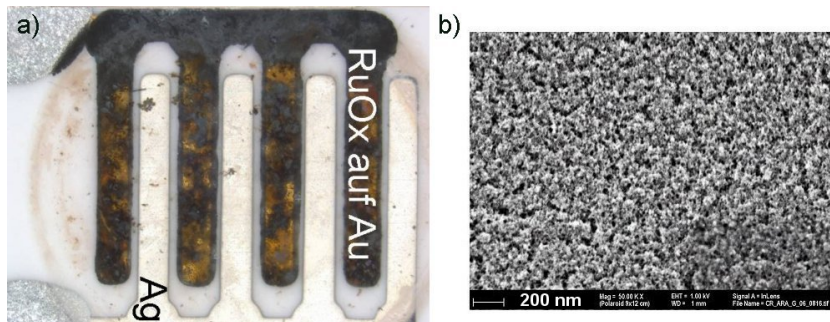


Abbildung 7.12: a) Rutheniumoxidschicht auf einer Gold-Interdigitalstruktur; b) REM-Aufnahme der Oberfläche

Auf der durch sputterdeposition hergestellten Goldelektroden ließ sich eine braun-schwarze Rutheniumoxidschicht abscheiden (Abbildung 7.12 a). Die REM-Aufnahme der Oberfläche zeigt Abbildung 7.12 b). Die sehr homogene Oberfläche zeigt keine größeren Strukturen. Porenöffnungen in der Größe von 20 nm sind gleichförmig über die Oberfläche verteilt. Damit unterscheidet sie sich deutlich von den bisher gezeigten Oberflächen bei Iridium- und Rutheniumoxidelektroden anderer Herstellungsart.

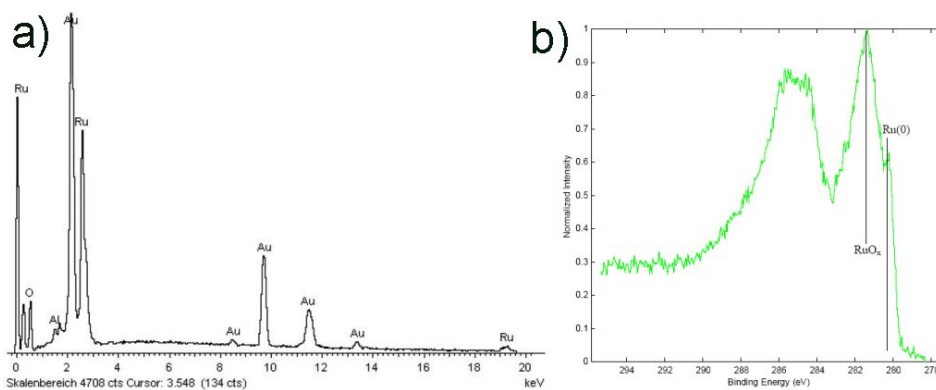


Abbildung 7.13: Analyse galvanisch abgeschiedener RuO_2 -Elektroden; a) EDX: im Diagramm feststellbar sind Ruthenium, Sauerstoff und die darunterliegende Goldelektrode b) ESCA: die Peaks zeigen die gleiche Lage wie beim gesputterten Sensor (Abbildung 7.11), die Schicht besteht aus Ruthenium(IV)oxid; der Peak bei der Bindungsenergie von 285 eV lässt auf die zusätzliche Anwesenheit von Ruthenium mit einer höheren Oxidationszahl schließen (Ruthenium(VIII)oxid)

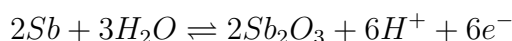
Abbildung 7.13 a) zeigt eine EDX-Analyse des Sensors. Neben den Trägermaterialien Gold und LTCC lässt sich Ruthenium nachweisen. Die ESCA-Untersuchung Abbildung 7.13 b)

weist Ruthenium(IV)oxid nach, die Peaks weisen die gleiche Lage auf wie beim durch Sputtern hergestellten Sensor (Abbildung 7.11). Der Peak bei der Bindungsenergie von 285 eV lässt auf die zusätzliche Anwesenheit von Ruthenium mit einer höheren Oxidationszahl schließen (Ruthenium(VIII)oxid).

7.4 Antimon

7.4.1 Auswahlkriterien

Antimon gehört zur Stickstoffgruppe und wird aus Grauspießglanz (Sb_2S_3) dargestellt. Man kennt drei Antimonoxide: Antimon(III)oxid, Antimon(V)oxid und Antimon(VIII)oxid [47]. Es wird vermutet, dass nicht Antimon selbst, sondern das eigentlich nicht leitende Diantimontrioxid, das eine dünne passivierende Oberfläche auf metallischem Antimon bildet, für die pH-Sensitivität verantwortlich ist [78, 79].



7.4.2 Präparation

7.4.2.1 Siebdruck

Bei den mit Antimonpaste bedruckten Substraten traten beim Sinterprozess Temperaturspitzen auf, die das Antimon zu Diantimontrioxid oxidieren ließen. Zwar wird angenommen, dass eine dünne Oxidschicht auf den Antimonelektroden für die notwendige pH-Sensitivität verantwortlich ist; besteht die Elektrode jedoch nur noch aus dem isolierenden Sb_2O_3 , kann keine elektrochemische Messung mehr vorgenommen werden. Deshalb wurde versucht, ob die oxidierten Antimonstrukturen in einem der Sinterung folgenden Reduktionsprozess wieder zu metallischen Antimonelektroden umgewandelt werden können. Dafür wurden unter einer reduzierenden Atmosphäre (95 % Argon, 5 % Wasserstoff) verschiedene Temperaturzyklen durchfahren (Abbildung 7.14).

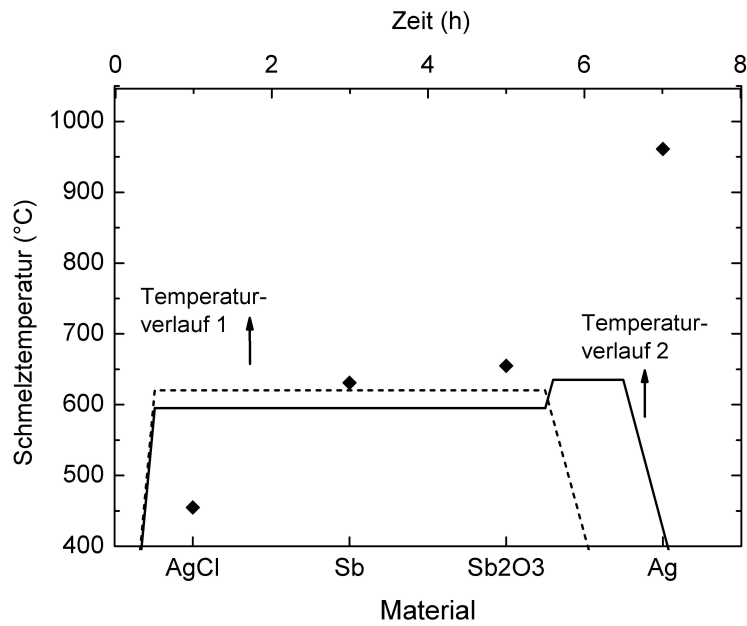


Abbildung 7.14: wichtige Schmelztemperaturen bei der Reduktion von Antimontrioxid und zwei beispielhafte Temperaturverläufe

Diese lagen sowohl unter- als auch oberhalb der Schmelztemperatur des Antimons von 631 °C. Dabei durften die Referenzelektroden noch nicht chloriert sein, da sich diese sonst wieder zersetzt hätten (die Schmelztemperatur von AgCl liegt bei 455 °C).

Abbildung 7.15 a) zeigt den Sensor nach dem Sinterprozess. Die Antimonelektrode ist offenbar zu Sb₂O₃ oxidiert. Teil b) stellt das Ergebnis der Reduktion dar. Die schwarze Farbe deutet auf die Bildung metallischen Antimons hin [47].

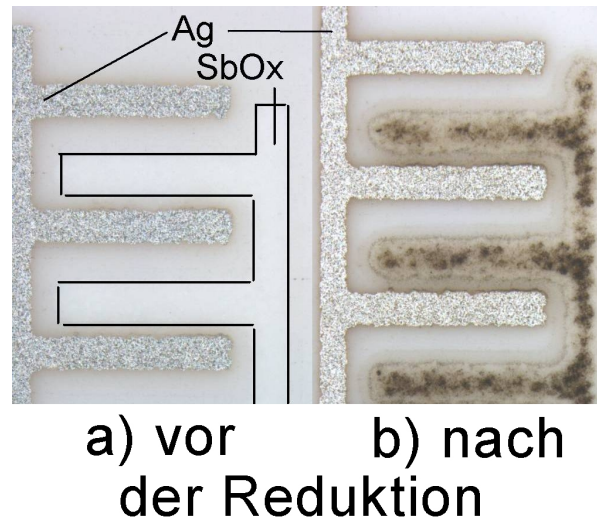


Abbildung 7.15: Interdigitalstruktur, hergestellt aus Sb- und Ag-Paste a) vor und b) nach der Reduktion; das weiße Antimonoxid bei a) wurde aus Sichtbarkeitsgründen schwarz umrandet

Dies wurde durch eine EDX-Messung bestätigt (Abbildung 7.16). Wie erwartet lassen sich das Antimon der Mess- und das Silber der Referenzelektrode nachweisen.

Die Haftung des Antimons auf dem Substrat war sehr schlecht, darüber hinaus war die Schicht nicht leitfähig. Zu erkennen ist das metallische Antimon (kleine Kugeln), das von größeren Keramikstücken umgeben ist (Abbildung 7.17). Der Grund dafür ist, dass beim Sinterprozess die Schmelztemperatur des Antimons von $631\text{ }^{\circ}\text{C}$ überschritten wurde. Das flüssige Antimon bildete aufgrund der Oberflächenspannung des Metalls kleine Tropfen, so dass sich die vorher lückenlose metallische Schicht auflöste und kein Perkolationspfad mehr vorhanden war.

Abschließen kann gesagt werden, dass mit der jetzigen Technik die Herstellung von Antimonelektroden mittels Siebdruck nicht möglich ist. Um dies zu verwirklichen, müsste die Anlage zur Drucksinterung so umgebaut werden, dass sie unter Schutzgas gefahren werden kann. Dies war jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht zu verwirklichen.

Antimonelektroden können also im Rahmen dieser Arbeit nur mittels galvanischer Beschichtung oder Sputtern hergestellt werden. Darauf wird in den Abschnitten 7.4.2.3 und 7.4.2.2 eingegangen.

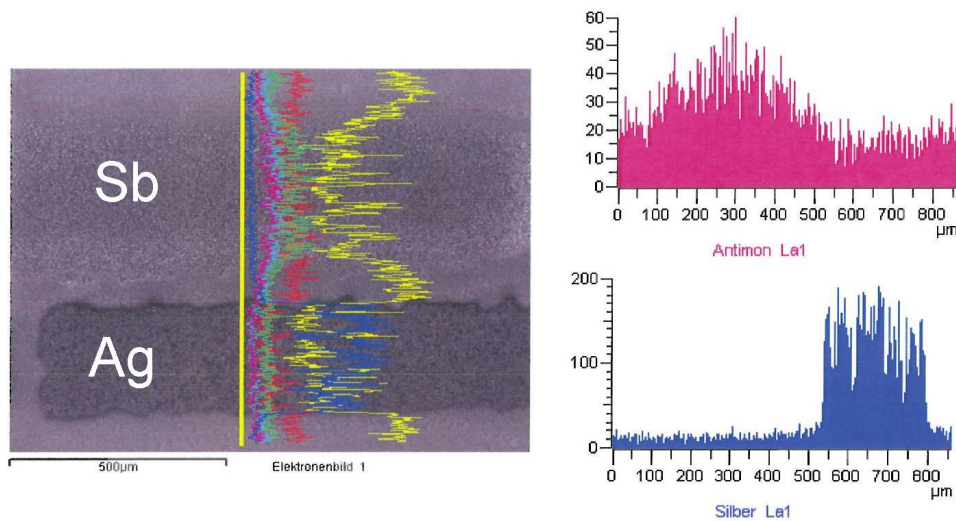


Abbildung 7.16: EDX-Analyse des reduzierten Sensors; auch nach dem Reduktionsprozess ist neben dem Silber der Referenzelektrode Antimon nachweisbar

7.4.2.2 Sputtern

Als Substratmaterial wurde zuerst analog zum Herstellungsprozess von aufgesputterten Iridiumoxidelektroden (siehe Kapitel 7.2.2.2) SiO_2 (*Schott lithotec*) ausgesucht, da das thermische Verhalten und der spezifische Widerstand für Messungen insbesondere in Öl als geeignet erschienen. Um die Haftung zwischen dem funktionalen Elektrodenmaterial und dem Substrat zu verbessern, wurde zuerst auf das SiO_2 eine Chromschicht aufgesputtert (Parameter Tabelle B.2)

Die erwartete Haftung trat jedoch nicht ein. In einem zweiten Versuch wurden die Sb-Elektroden auf fertig gesinterte LTCC-Substrate abgeschieden (siehe Kapitel 7.2.2.2). Auf eine haftvermittelnde Schicht wurde verzichtet, da die physikalische Stabilität der Schichten sehr gut war. Die Sputterparameter sind in Tabelle B.2 verzeichnet.

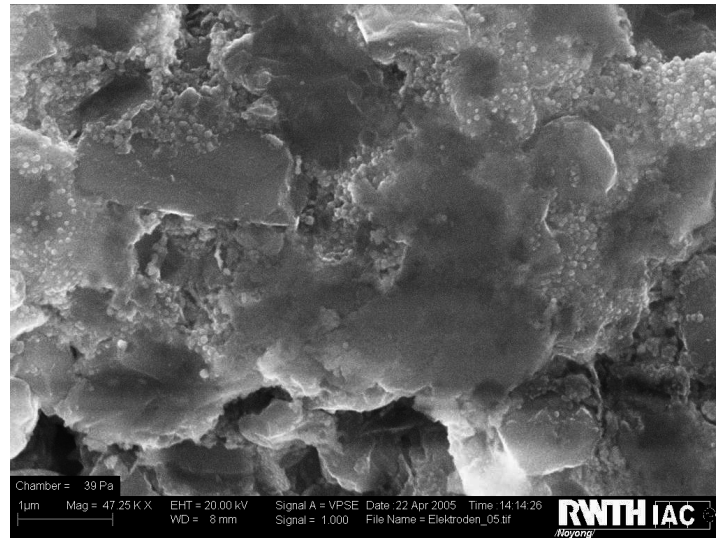


Abbildung 7.17: REM-Aufnahme siebgedruckter Sb-Sensor; das Antimon bildet aufgrund der Oberflächenspannung des Metalls kleine Tropfen

7.4.2.3 Galvanik

In Tabelle B.5 werden die hergestellten Antimon-Galvanikbäder aufgeführt. Diese wurden in der Literatur identifiziert, angesetzt und evaluiert, in wie weit sie für die hier vorgenommenen Messungen sinnvoll einzusetzen sind. Dabei wurde der in 7.2.2.3 beschriebene automatisierte Messaufbau verwendet, um alle Bäder gleichzeitig auf einem Substrat zu verwenden und so eine direkte Vergleichbarkeit der verschiedenen Ansätze erzielen zu können.

7.4.3 Physikalische Charakterisierung

7.4.3.1 Sputtern

Abbildung 7.18 zeigt eine REM-Aufnahme der Elektrodenoberfläche aus gesputtertem Antimon. Körner in der Größenordnung eines halben Mikrometers liegen schuppenpanzerartig aufeinander.

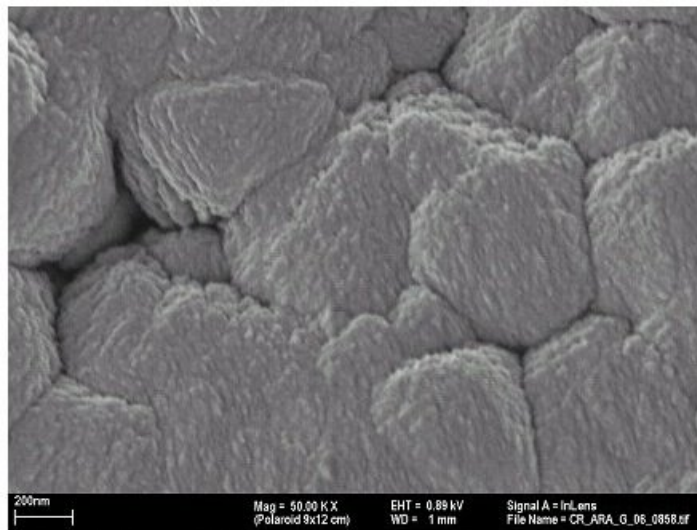


Abbildung 7.18: REM-Aufnahme der Oberfläche einer durch Sputterdeposition abgeschiedenen Antimonelektrode mit großporiger Struktur

7.4.3.2 Galvanik

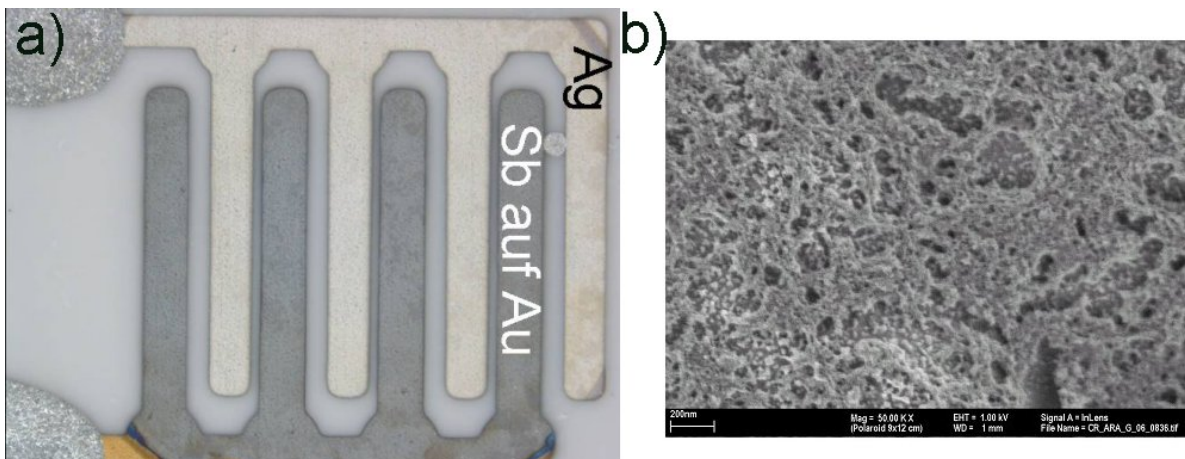


Abbildung 7.19: a) Antimonschicht auf einer Gold-Interdigitalstruktur; b) REM-Aufnahme der Oberfläche

Es zeigte sich, dass Sb#1 aus Tabelle B.5 das beste Ergebnis mit einer durchgehenden, metallisch glänzenden Antimonschicht auf der Goldelektrode lieferten (Abbildung 7.19 a). Die REM-Aufnahme in Abbildung 7.19 b) zeigt eine schwammartige Oberfläche des galvanisch abgeschiedenen Antimons.

Die EDX-Analyse zeigt Antimon, ebenso das darunterliegende Gold der Elektrode, auf die das Antimon abgeschieden wurde.

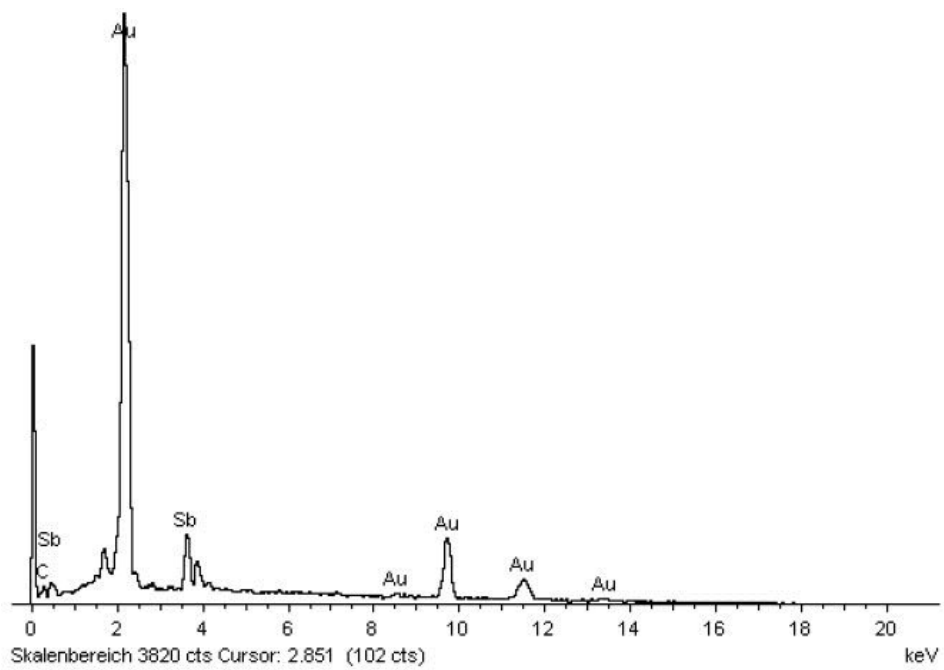
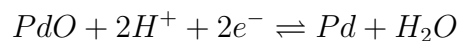


Abbildung 7.20: EDX-Analyse galvanisch abgeschiedener Sb-Elektroden

7.5 sonstige Materialien

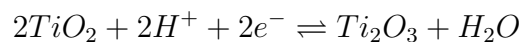
7.5.1 Palladium

[80] stellt einen gesputterten Palladiumfilm vor, der sensitiv auf eine pH-Änderung reagiert. Als Referenzelektrode wurde eine konventionelle Ag/AgCl-Elektrode benutzt. Der Sensor zeigt eine zufriedenstellende pH-Aktivität. Auch hier wird wie beim Antimon von einer dünnen Oxidschicht ausgegangen, die das Metall bedeckt und für die notwendige Redoxreaktion sorgt:



7.5.2 Titan(IV)oxid

[5] stellt durch Erhitzen von Titanscheiben Titanoxid her und misst diese gegen eine SCE-Referenzelektrode. Als Mechanismus wird folgende Gleichgewichtsreaktion vermutet:



7.5.3 Zinn(IV)oxid

[81] beschreibt einen Siebdruckprozess zur Herstellung von SnO₂-Elektroden zur Detektierung von Gasen, [82] stellt gesputterte SnO₂-Elektroden zur Bestimmung des pH-Wertes in Wasser vor. Dabei wird bei [83] nicht von einer Redoxreaktion ausgegangen, sondern von einer Aufladung der Oxidschicht bei einer Veränderung des pH-Werts. Hier sollte ein Versuch erfolgen, ob eine pH-Änderung auch siebgedruckte SnO₂-Elektroden zu einer Reaktion auf eine Erhöhung des Säuregrades in flüssigen Medien veranlassen.

7.6 Referenzelektrode

7.6.1 Auswahlkriterien

Für eine robuste Bauweise einer Elektrode, insbesondere im Kfz, ist eine Ausführung ohne gläserne Teile und ohne flüssigen Innenelektrolyt von größter Wichtigkeit. Ansonsten würde die chemisch und physikalisch aggressive Umgebung schnell zu einem Ausfall oder einer notwendigen Wartung führen, die den finanziellen Vorteil einer Wartungsintervallverlängerung

beim Motoröl schnell zunichte machen würde. Deshalb wurde in der vorliegenden Arbeit der Weg einer Feststoffreferenzelektrode gegangen, wie sie z.B. in [50] dargestellt ist.

7.6.2 Präparation

7.6.2.1 Siebdruck

Die Elektroden wurden wie in Kapitel 7.2.2.1 beschrieben mittels einer Silberpaste der Robert Bosch GmbH hergestellt. Da der Druck auf LTCC-Substraten stattfand, lag die Sinteremperatur unter der Schmelztemperatur von Silber ($961,8\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Nach dem Druck- und Sinterprozess wurde die Elektrode durch einen Anodisierungsprozess in eine Elektrode zweiter Art umgewandelt. Das Silber taucht in eine 5 %-ige KCl-Lösung. Ein Strom in einem Bereich von mehreren μA bis mehreren mA wird aufgeprägt, je nach gewünschter Schnelligkeit der Umwandlung oder Größe der Elektrode. Die Silberstruktur bildet die Anode, d.h. sie liegt am positiven Potential an. Ein Platinnetz dient als Kathode und liegt am negativen Ausgang des Stromgebers. Die Cl^- -Ionen wandern zur positiv geladenen Elektrode und bilden dort mit dem Silber eine AgCl-Schicht, die gegenüber einer Änderung des pH-Wertes ein konstantes Potential aufweist [49]. Die Silberelektroden wurden über einen automatisierten Aufbau anodisiert, wie er in Kapitel 7.2.2.3 beschrieben ist.

7.6.2.2 Sputtern

Silberelektroden wurden analog dem Prozess in Kapitel 7.2.2.2 direkt auf LTCC-Substrate gesputtert. Die Parameter sind in Tabelle B.2 aufgeführt. Anschließend wurden die Elektroden auf die oben beschriebene Art in Ag/AgCl-Elektroden umgewandelt. Bei den Sensoren, bei denen die Messelektrode auf galvanischem Wege abgeschieden worden war, wurde die Referenzelektrode ebenfalls durch Sputterdeposition hergestellt.

7.6.3 Physikalische Charakterisierung

7.6.3.1 Siebdruck

Die siebgedruckte Elektrode zeigt eine homogene Oberfläche (Abbildung 7.21 a). Nach der Überführung der Elektrode durch die Anodisierung in eine Elektrode zweiter Art bildet sich die erwartete schwammartige Struktur des Silberchlorids mit Strukturgrößen im Bereich von mehreren 100 nm (Abbildung 7.21 b).

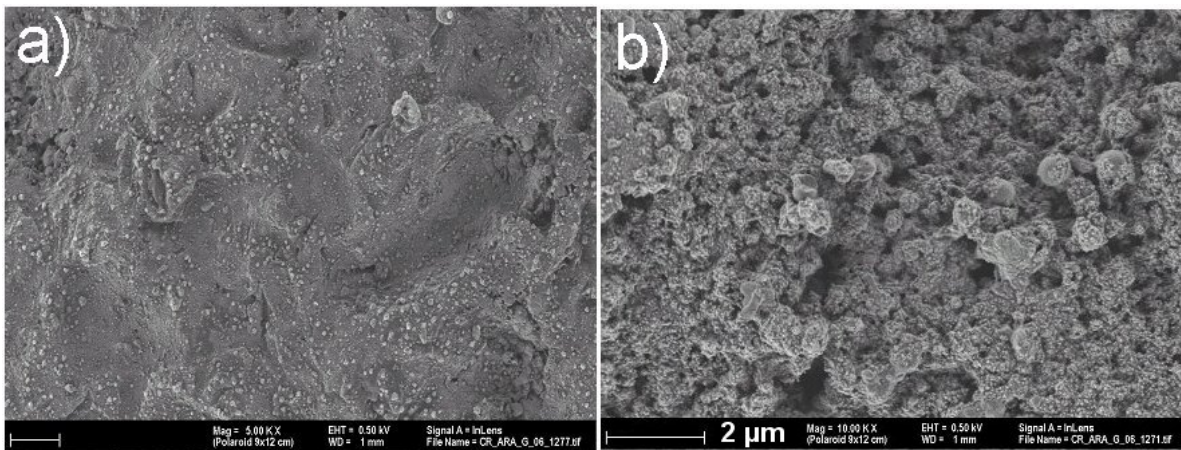


Abbildung 7.21: REM-Aufnahme einer siebgedruckten Silberelektrode a) vor und b) nach der Anodisierung

7.6.3.2 Sputtern

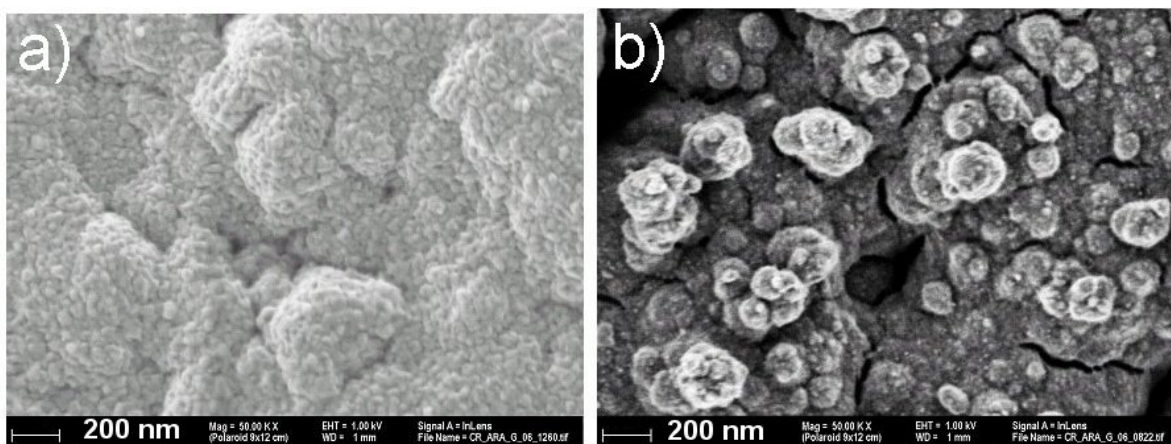


Abbildung 7.22: REM-Aufnahme einer aufgesputterten Silberelektrode a) vor und b) nach der Anodisierung

Bei der aufgesputterten Elektrode (Abbildung 7.22 a) kompaktieren sich die Kristallite zu einer relativ glatten Oberfläche. Nach der Umsetzung in KCl (Abbildung 7.22 b) zeigen sich auch hier Silberchlorid-Strukturen in der Größenordnung von 50 nm bis 300 nm.

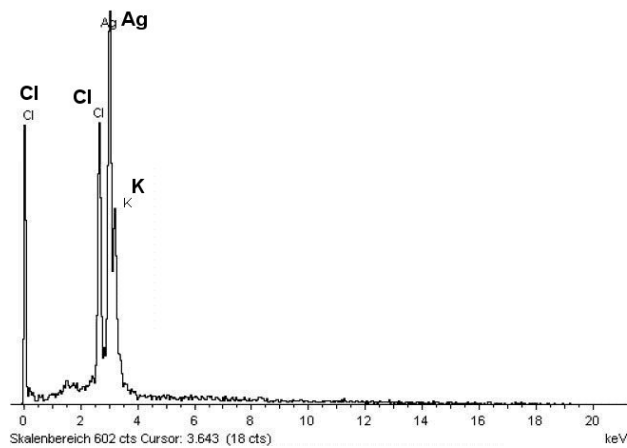


Abbildung 7.23: EDX-Analyse einer gesputterten Silberelektrode, die in eine Ag/AgCl-Elektrode überführt wurde; deutlich sichtbar sind die Peaks für Silber und Chlor

Abbildung 7.23 stellt die EDX-Analyse einer gesputterten Silberelektrode dar, die durch eine Anodisierung in einem KCl-Bad in eine Ag/AgCl-Elektrode zweiter Art umgewandelt wurde. Die Peaks für Silber und Chlor sind deutlich sichtbar, rechts neben dem Silverpeak liegt die Kaliumlinie.

7.7 Kombi-Siebdruck

In der vorliegenden Arbeit sollte untersucht werden, ob Hochdurchsatztechniken zum Einsatz gebracht werden können. Eine Möglichkeit ist dabei die Variation des Elektrodenmaterials auf einem Substrat, um einen direkten Vergleich zwischen den Materialien ziehen zu können.

Beim Siebdruck ergibt sich jedoch die Schwierigkeit, dass pro Druckgang nur ein Material aufgebracht werden kann, da sich die Pasten sonst auf dem Sieb vermischen.

Deshalb wurde ein neues Verfahren entwickelt das es ermöglicht, mehrere verschiedene Pasten in einem einzigen Vorgang zu verdrucken (Abbildung 7.24). Dieses Verfahren wird im weiteren Verlauf der Arbeit als „Kombi-Siebdruck“ bezeichnet.

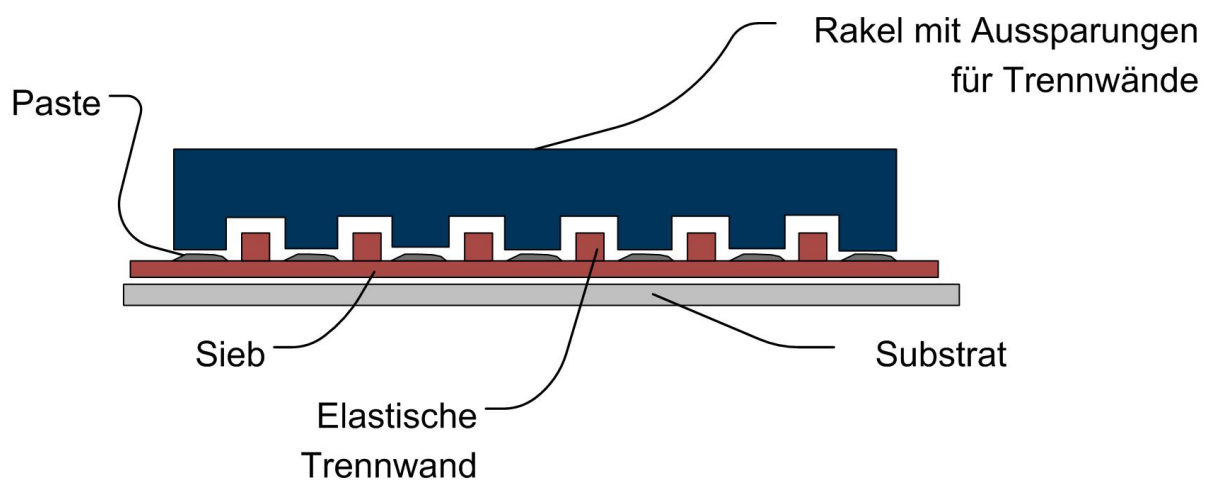


Abbildung 7.24: Prinzip des Kombi-Siebdrucks; die verschiedenen Pasten werden durch elastische Trennwände auf dem Sieb am Vermischen gehindert; in den Aussparungen des Rakels werden die Barrieren geführt; das Rakel drückt die Paste dazwischen auf das Substrat

Elastische Trennwände, die ein Verformen des Siebes beim Druckprozess zulassen, werden auf das Sieb aufgebracht. Sie trennen die einzelnen Druckbereiche der Elektroden und verhindern so ein Vermischen der Pasten. An den entsprechenden Positionen des Rakels sind Stellen ausgespart, in denen die Barrieren Platz haben, so dass das Rakel auf die Elektrodenstruktur niederdrücken und die Paste auf das Substrat bringen kann.

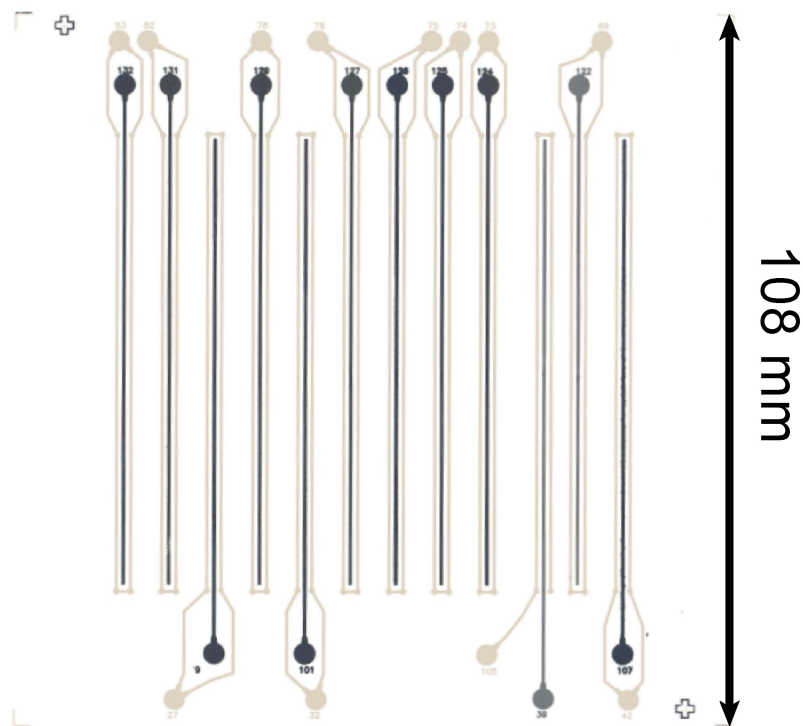


Abbildung 7.25: Linearelektroden-Substrat mit Kombi-Siebdrucktechnik hergestellt; jede der inneren Messelektroden besteht aus einem anderen Material; umgebend ist die Silber-Referenzelektrode gedruckt; die Elektrodennummern geben die Kontaktstellen des Kombi-messplatzes an (siehe Kapitel 7.9.3)

Abbildung 7.25 zeigt ein nach diesem Prinzip hergestelltes Substrat. Die inneren Elektroden (schwarz) bestehen aus einem pH-sensitiven Material, jede aus einer anderen Paste bzw. einer Mischung aus verschiedenen Pasten.

Um diese Elektroden ist mittels eines zweiten Druckprozesses jeweils eine Gegenelektrode aus Silber gedruckt. Diese dient nach ihrer Umwandlung in eine Elektrode zweiter Art als Referenzelektrode. Durch die Anordnung der Kontaktpads der Elektroden ist es möglich, das Substrat im Messplatz, der in Abschnitt 7.9.3 beschrieben ist, zu vermessen.

Die gleiche Technik wird verwandt, um Elektroden für den robotergestützten Messaufbau aus Abschnitt 7.9.4 herzustellen. Hier müssen die Kontaktpads der Elektroden alle den jeweils gleichen Abstand zueinander haben, um von dem Messstift kontaktiert werden zu können. Auch hier kann jedes der 14 Elektrodenpaare eine andere Zusammensetzung aufweisen (Abbildung 7.26).

Diese Art des Siebdrucks ist deshalb vorteilhaft, da die Variation des Elektrodenmaterials auf *einem* Substrat bei z.B. einer Anordnung wie in Abbildung 7.26 bei 14 verschiedenen

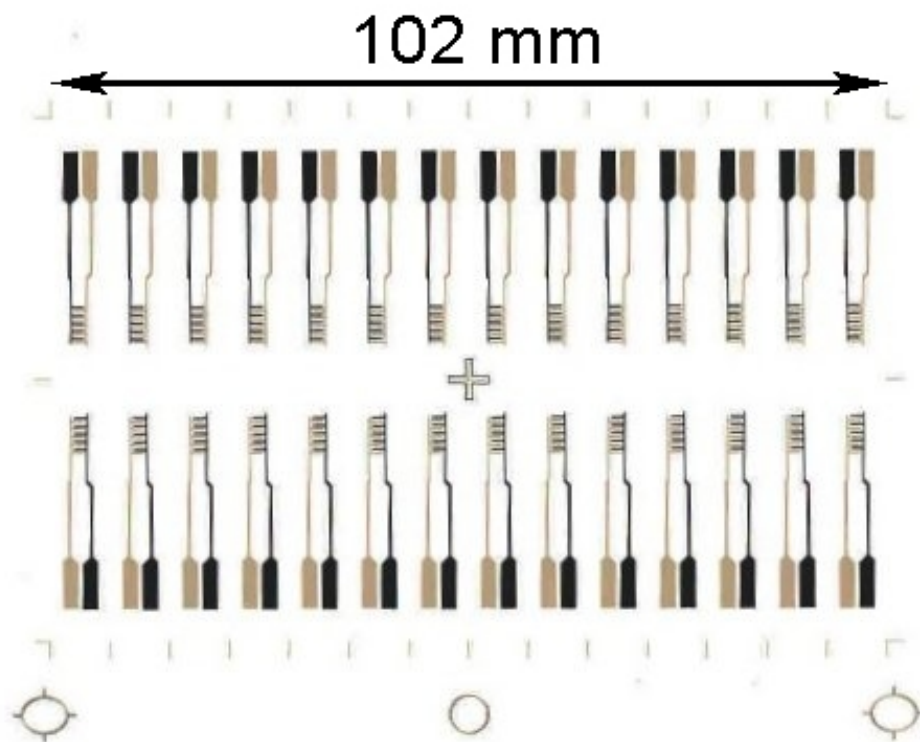


Abbildung 7.26: Kombisubstrat für den robotergestützten Messaufbau; die Messelektroden (schwarz) der 14 Sensorpaare bestehen jeweils aus einem anderen Material

Zusammensetzungen 14 verschiedene Masken mit jeweils 14 Reinigungs- und Ausrichtungsschritten benötigen würde. Durch die vorgestellte Herstellungsmethode kann also in diesem Fall die Herstellungszeit auf 1/14 verkürzt werden. Zudem sind Siebwechsel und Ausrichtevorgänge immer kritische Punkte beim Siebdruckprozess. Durch Vermeidung dieser Schritte kann der Ausschuss deutlich gesenkt werden.

7.8 Zusammenfassung

Tabelle 7.3 gibt einen Überblick der untersuchten Materialien und ihrer Herstellungsart. Der Schwerpunkt wurde bei den Materialien auf Iridiumoxid, Rutheniumoxid und Antimon gelegt, da diese anhand der Literatur die besten Eigenschaften für einen Feststoff-pH-Sensor erwarten ließen (Tabelle B.2).

Tabelle 7.3: Übersichtstabelle Materialien und Techniken

Material	Siebdruck	Galvanik	Sputtern
IrO ₂	x	x	x
RuO ₂	x	x	x
Sb	x	x	x
Pd	x		
TiO ₂	x		
SnO ₂	x		

Bis auf Antimon konnten von allen in Abschnitt 7.1 genannten Materialien Siebdruckpasten hergestellt und diese zu Sensoren verdruckt werden. Die Sensoren weisen eine hohe Stabilität auf und sind zügig herzustellen. Der vorgestellte Kombi-Siebdruck erschließt den Zugang zur Hochdurchsatz-Charakterisierung.

Durch die Anwendung literaturbekannter Bäder und durch deren Adaption an die vorliegenden Elektroden konnten die Materialien abgeschieden werden. Die automatisierte Präparationstechnik erlaubte es, Abscheideparameter zu optimieren. Die besten Ergebnisse wurden dabei beim Abscheiden von Iridiumoxid und Antimon erzielt. Die Haftung der Elektroden auf den Substraten liegt jedoch unter denen der aufgesputterten bzw. siebgedruckten.

7.9 Messtechnik

7.9.1 Grundprinzip

Das hier angewandte Messprinzip basiert auf einer potentiometrischen Messung. Dabei wird der Potentialunterschied zwischen zwei Elektroden gemessen („open circuit potential“ OCP). Beim OCP wird die Messung stromlos über ein Messgerät von sehr hoher Eingangsimpedanz vorgenommen ($R > 10 T\Omega$). Beide Elektroden tauchen in das gleiche Medium ein. Die Messelektrode verändert bei einer Variation des Säuregehalts des Mediums ihr Potential, das der Referenzelektrode bleibt dabei jedoch konstant (Abbildung 7.27 [84]). Dieses Messprinzip wurde auf drei unterschiedliche Weisen umgesetzt. Die Materialien und das Grundprinzip wurden durch Messungen am Einzelsensor evaluiert. Darauf basierend wurden zwei automatisierte Messaufbauten umgesetzt. Zum einen wurde ein Messaufbau adaptiert, der in [73] vorgestellt wurde, zum anderen ein neuer robotergestützter Ansatz entwickelt.

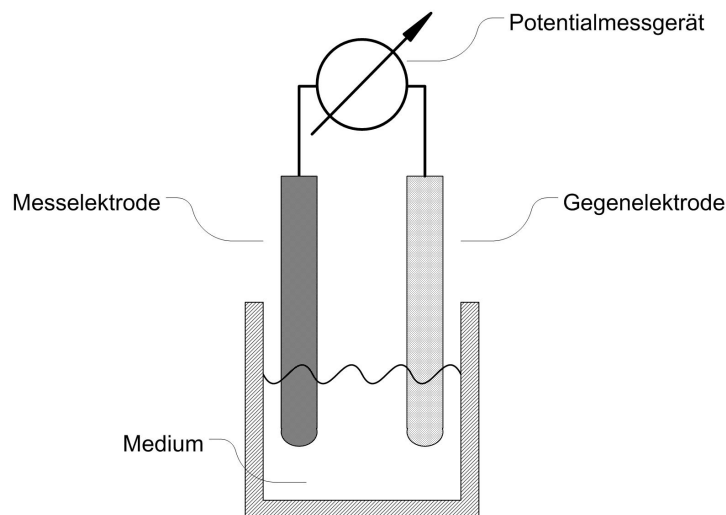


Abbildung 7.27: Prinzip der potentiometrischen Messung; der Potentialunterschied zwischen Mess- und Referenzelektrode wird gemessen

7.9.2 Einzelmessungen

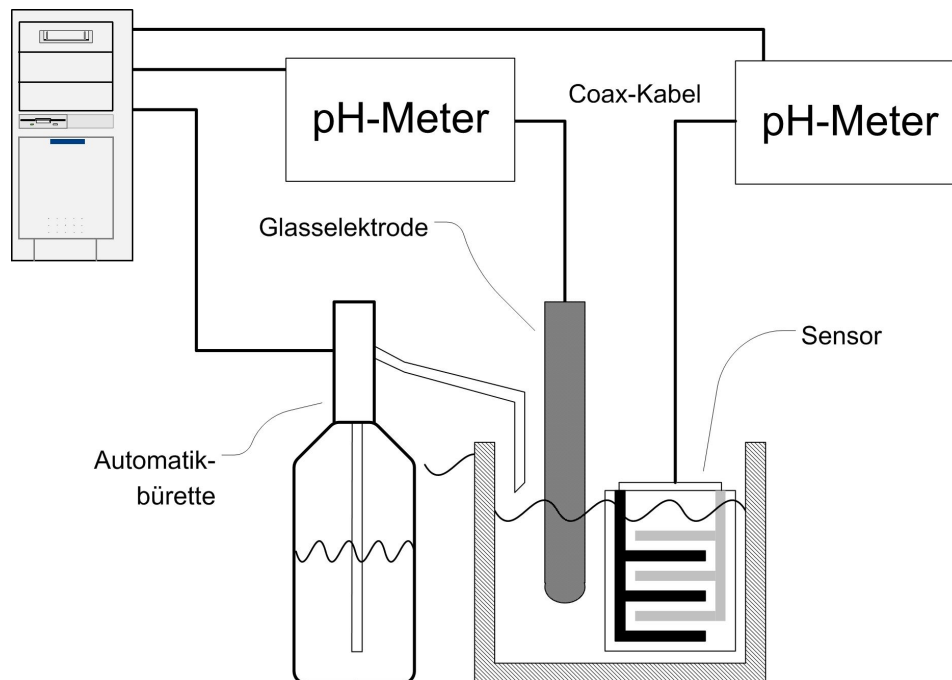


Abbildung 7.28: Aufbau einer Einzelmessung; der zu untersuchende Sensor wird mit einer kommerziellen Elektrode verglichen; über eine Automatikburette wird computergesteuert Säure zugegeben

Abbildung 7.28 zeigt das Prinzip einer Einzelmessung. Ein Sensor wird in das homogenisierte Messmedium getaucht. Die hier untersuchten Feststoffsensoren wurden i.A. in Interdigitalform ausgeführt. Dies sorgt bei möglichst großer Oberfläche der Elektroden für eine platzsparende Bauweise. Mess- und Referenzelektrode sind mit dem Innen- bzw. Aussenleiter eines Coaxialkabels kontaktiert, welches wiederum direkt in ein pH-Meter führt (*Knick DIGITAL-pH-METER*).

Messgerät Das Messgerät muss einen höheren Innenwiderstand besitzen als der betrachtete Sensor bzw. das zu untersuchende Medium. pH-Meter werden mit Innenwiderständen im Bereich von einigen Teraohm, Elektrometer mit bis zu einigen hundert Teraohm konstruiert. Im Folgenden wurden pH-Meter als Messgeräte verwendet, da sie den besten Kompromiss aus gefordertem Innenwiderstand und Verfügbarkeit darstellten.

Vergleichsmessung Neben der zu untersuchenden Elektrode befindet sich im Messmedium eine kommerzielle Einstabmessketten-Glaselektrode, die ebenfalls über ein Coaxialkabel mit einem pH-Messgerät kontaktiert ist (*WTW multilab 540*). Bei Messungen in Wasser wurde dabei eine Glaselektrode mit wässrigem Innenelektrolyt verwendet (*Mettler DG111*), bei nichtwässrigen Medien eine Elektrode mit Ethanol-LiCl-Innenelektrolyt, wie sie auch bei der nasschemischen Untersuchung von Ölen nach ASTM D 664 bzw. ASTM D 2896 (siehe Kapitel 2) Verwendung findet (*Mettler DG113*).

Der Säuregehalt des Mediums kann somit parallel mittels des Feststoffsensors und als Referenz über die Glaselektrode ausgelesen werden. Mit diesem Aufbau können nicht nur Plausibilitätsvergleiche der beiden Sensoren gemacht werden, sondern insbesondere bei nichtwässrigen Medien kann getestet werden, ob der Feststoffsensor bessere oder schlechtere Ergebnisse als die Glaselektrode liefert.

Medienmanipulation Über eine Automatikbürette werden dem Messmedium definierte Säurevolumina im Zehntelmilliliterbereich (*Hirschmann Laborgeräte akku-drive Dispenser*) zugegeben. Das Auslesen beider pH-Meter, die Ansteuerung der Automatikbürette und die Formatierung und Abspeicherung der Daten erfolgen über einen PC mittels eines selbstgeschriebenen Programms (*National Instruments LabView*).

Grenzen des Messaufbaus Die Glaselektrode für nichtwässrige Medien hat einen Ethanol-Innenelektrolyten, der mit dem Messmedium eine Flüssigphasengrenze ausbildet. Je „unähnlicher“ sich Medium und Innenelektrolyt sind, desto unstabiler ist das Potential an dieser Grenzfläche. Insbesondere bei länger-kettigen Kohlenwasserstoffen kommt dies zum Tragen. Bei unverdünnten Motorölen ist der Einsatz der Glaselektrode nicht mehr möglich, auf Referenzmessungen musste daher verzichtet werden. Nur bei Messungen, bei denen das Volumen des Messmediums 40 ml überschritt, konnte eine Referenzmessung durch eine Glaselektrode durchgeführt werden, da erst dann genügend Flüssigkeitsvolumen zur Verfügung stand.

7.9.3 HT-Messtechnik

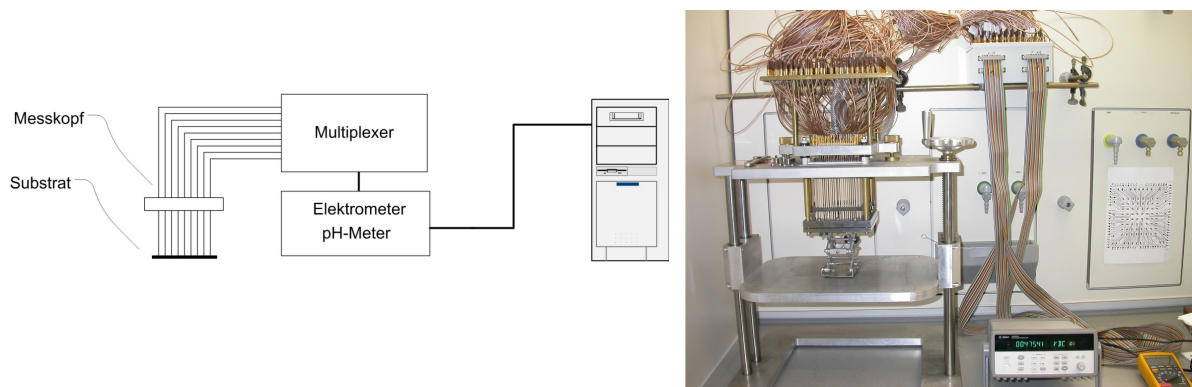


Abbildung 7.29: Schema und HT-Messaufbau aus [73]

Aufbau Um mehrere Sensoren quasi parallel messen zu können, wurde ein HT-Messaufbau benutzt, der in seiner Grundkonstruktion bereits für das BMBF-Projekt „KombiSens“ [73] erfolgreich zur Erforschung gassensitiver Oxide eingesetzt wurde. Der in [85] beschriebene Aufbau wurde jedoch dahingehend verändert, dass der Ausgang des Multiplexers in ein Elektrometer (*KEITHLEY 617*, Eingangsimpedanz $> 20\text{ T}\Omega$) bzw. pH-Meter (*Knick DIGITAL-pH-METER*) geführt wurde (Abbildung 7.29).

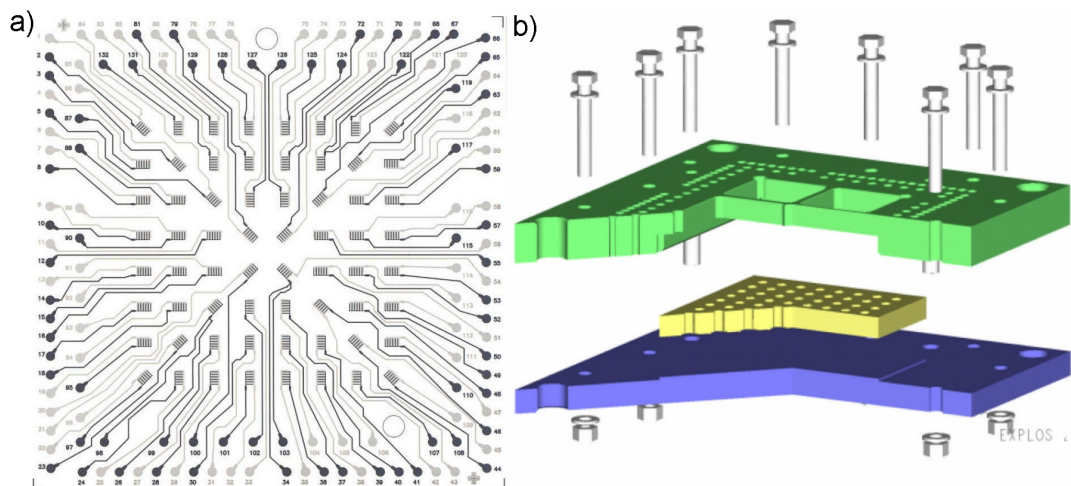


Abbildung 7.30: a) Substrat mit 64 Iridiumoxid- und Silberelektroden nach [86]; b) Substrathalter für Flüssigkeiten

Mittels des Messkopfes können Substrate mit maximal 64 Sensoren vermessen werden (Abbildung 7.30 a).

Da im Gegensatz zum „KombiSens“-Projekt keine Gase sondern Flüssigkeiten vermessen werden sollten, wurde ein für flüssige Medien tauglicher Halter entworfen (Abbildung 7.30 b). Um auf den Substraten jeden Sensor mit einem anderen Medium in Kontakt zu bringen, wurden die Substrate in eine Halterung eingespannt. Dabei wurde die Sensorplatte zwischen zwei Metallplatten verschraubt. In die obere Platte wurde eine Lochmaske aus Polyetherketonen (PEEK) eingesetzt, die über jedem Sensor einen Well freiliebt. PEEK wurde als Material ausgewählt, da es sich in Vorversuchen inert gegenüber den teilweise aggressiv sauren Medien verhielt. Die Halterung aus Metall sichert die nötige Steifigkeit, der als Wechselrahmen konstruierte Kunststoffeinsatz kann ausgetauscht werden.

Grenzen des Messaufbaus Der Messaufbau wurde evaluiert um festzustellen, ob trotz der zu erwartenden parasitären Einflüsse die geringen Potentialänderungen bei pH-Messungen nachweisbar sind. Der Aufbau ist zum größten Teil aus mechanischen Komponenten und wirkt dadurch als große Antenne für elektromagnetische Störfelder von außen. Zudem werden lange Kabelführungen vom Messkopf weg zum Multiplexer und weiter zum Messgerät benötigt.

Im vorliegenden Fall fließen jedoch durch den hohen Innenwiderstand der Sensoren bzw. der untersuchten Medien nur sehr kleine Ströme im Nanoampèrebereich. Diese kleinen Ströme werden durch parasitäre Effekte im Gesamtsystem gestört.

7.9.4 Robotergestützter Messaufbau

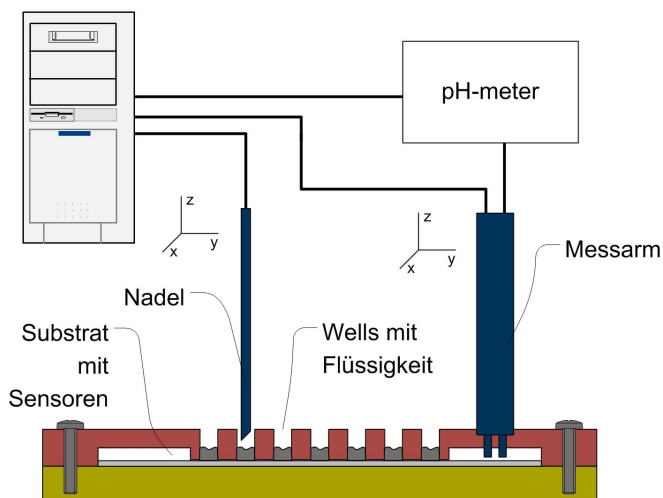


Abbildung 7.31: Prinzip des robotergestützten Messaufbaus zur automatischen Messungen mehrerer Sensoren

Aufgrund der oben genannten Problematik wurde mittels eines robotergestützten Systems eine neue Messtechnik umgesetzt und zum Patent angemeldet (Abbildung 7.31) [74]. Das System basiert auf dem System, das in 7.2.2.3 zur Präparation galvanischer Beschichtung benutzt wurde. Es ist dahingehend verändert worden, dass ein elektrischer Messstift eingebaut wurde, der die gleichzeitige Kontaktierung von Mess- und Referenzelektrode möglich macht. Dieser Stift wurde mittels einer abgeschirmten Leitung an ein pH-Meter angeschlossen.

Die in Kapitel 7.7 vorgestellten Substrate wurden in einen ähnlichen Halter wie aus Abbildung 7.30 b) eingespannt und auf der Bodenplatte des Roboters montiert.

Zusätzlich zu diesem Messstift ist die Nadel des Roboters zum Pipettieren weiterhin nutzbar. Somit ist eine automatisierte Manipulation der Medien in den einzelnen Wells und eine automatische serielle Messungen der einzelnen Sensoren auf der Substratplatte möglich. Insbesondere konnten durch Testen verschiedener Nadeln und Optimierungen im Aspirations- und Dispensvorgang auch Öle pipettiert werden, die durch ihre extrem kleine Oberflächenspannung nur schwer in einem Dispenssystem genutzt werden können. Das Pipettiersystem kann dazu sowohl mit Wasser als auch mit Petroleumbenzin (VWR) zur Manipulation von Ölen betrieben werden. Die Ansteuerung des Messstiftes, der Nadel und die Auswertung des pH-Meters und die Formatierung und Abspeicherung der Daten erfolgen über einen PC mittels der Kombination der *HAMILTON*-Software und eines selbstgeschriebenen Programms (*National Instruments LabView*).

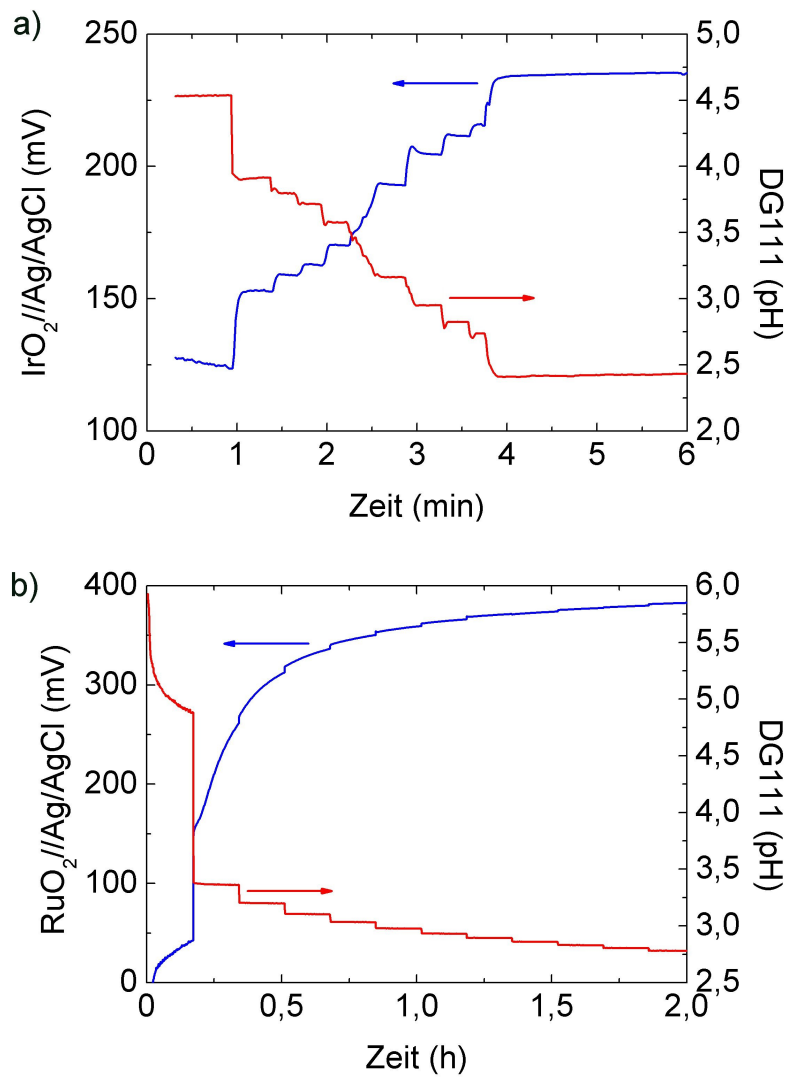


Abbildung 7.32: Messungen von siebgedruckten Sensoren in Wasser;
a) Iridiumoxid mit einem gutem Ansprechen;
b) Rutheniumoxid mit deutlichem Ansprechen auf eine Säurezugabe, jedoch längerer Dauer zur Gleichgewichtseinstellung

7.10 elektrochemische Charakterisierung

Nach der physikalischen Charakterisierung der Elektroden wurden die Sensoren auf ihr elektrochemisches Verhalten untersucht. Die Messungen fanden bei Raumtemperatur statt.

7.10.1 Messungen im Referenzmedium Wasser

Zuerst sollte überprüft werden, ob sich bei den hergestellten Sensoren eine Reaktion auf eine Änderung des pHs im Referenzmedium Wasser nachweisen lässt. Der Messaufbau ist in Kapitel 7.9.2 beschrieben.

Vermessen wurden die Sensoren zum einen direkt nach der Synthese. Zum anderen wurden die Sensoren darüber hinaus noch einer Konditionierung unterzogen. Dadurch sollte das Messsignal verstärkt und stabilisiert werden.

7.10.1.1 Siebdruck

Abbildung 7.32 zeigt vergleichend die Messsignale der siebgedruckten Sensoren aus Iridium- und Rutheniumoxid. Wie in Kapitel 7.4.2.1 beschrieben, ließen sich mittels Siebdrucktechnik aus Antimon keine Sensoren herstellen.

a) Iridiumoxid Der mittels Siebdruck hergestellte Sensor zeigt eine sehr gute Antwort auf die Änderung des Säuregehalts. Der Zusammenhang zwischen dem Messsignal des Sensors und dem mit der konventionellen Glaselektrode gemessenen pH-Wert ist deutlich. Stabilität und Ansprechzeiten sind denen der Glaselektrode vergleichbar und liegen in der Größenordnung weniger Sekunden. Auffällig sind die im Vergleich zum siebgedruckten Rutheniumoxidsensor wesentlich kürzeren Zeiten, bis sich ein stabiler Wert eingestellt hat.

b) Rutheniumoxid Der Sensor reagiert zwar auf eine Änderung des Säuregehalts, reagiert jedoch deutlich langsamer als der Sensor aus Iridiumoxid. Die Zeiten, bis sich ein elektrochemisches Gleichgewicht einstellt und damit das gemessene Potential einen stabilen Wert annimmt, liegen im Bereich von zehn Minuten. Zu Anfang der Messungen bei einem pH-Wert größer als drei stellte sich in dem jeweiligen Messzeitraum von zehn Minuten gar kein stabiles Gleichgewicht ein, beim Übergang zu niedrigeren pH-Werten verläuft die Kurve nach der Säurezugabe jedoch flacher. Der Einsatz dieses Sensors erscheint erst bei einem $pH < 3$ sinnvoll.

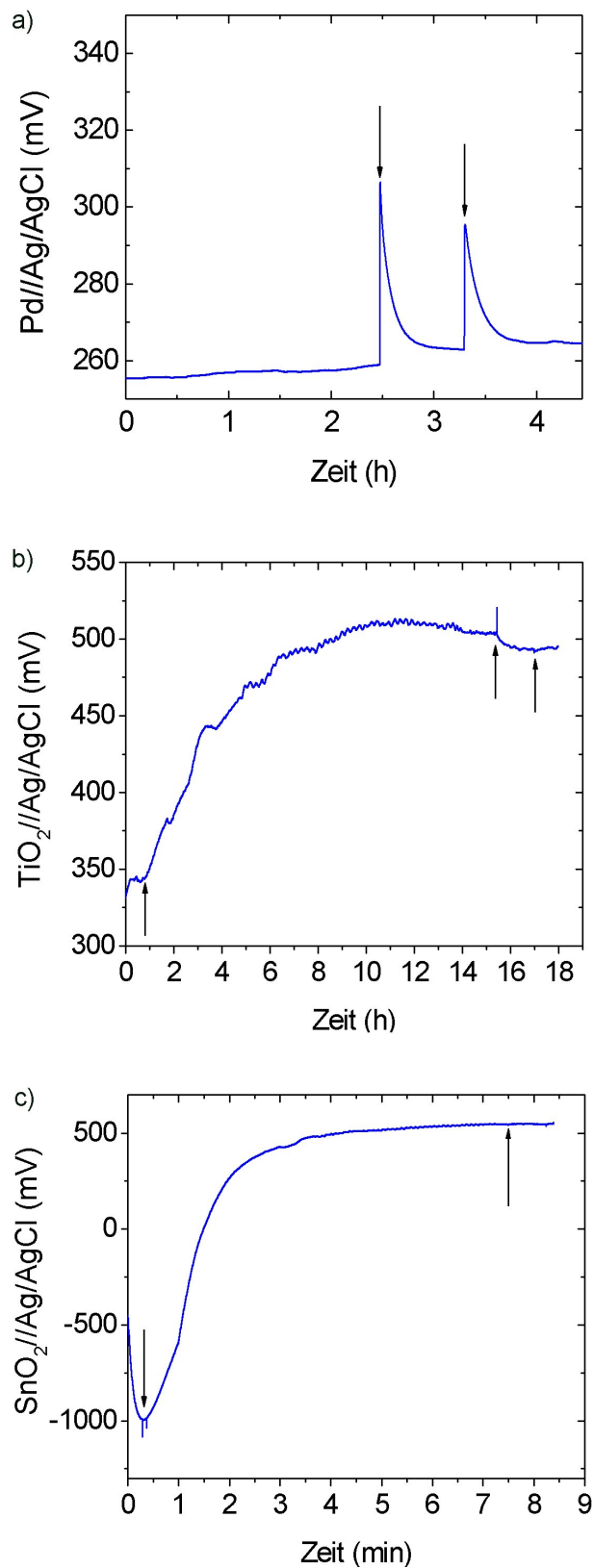


Abbildung 7.33: siebgedruckte Sensoren; die Pfeile deuten auf die Zugabe von Eisessig
a) Pd-Sensor in Wasser mit zwei Reaktionen auf eine Zugabe von Eisessig
b) TiO₂-Sensor und
c) SnO₂-Sensor; beide reagieren jeweils nur auf die erste Zugabe von Säure

Palladium, Titan(IV)oxid, Zinn(IV)oxid Durch Literaturrecherche wurden mit Pd, TiO₂ und SnO₂ weitere Materialien identifiziert, bei denen eine Sensitivität auf eine Änderung des Säuregrades bekannt ist (Kapitel 7.1), die aber noch nicht systematisch in einer vergleichbaren Herstellungstechnik untersucht wurden. Palladium-, Zinn(IV)oxid- und Titan(IV)oxidsensoren wurden in Siebdrucktechnik präpariert und in wässriger Lösung untersucht.

Lediglich bei Palladium war eine Systemantwort messbar (Abbildung 7.33 a). Nach einer mehrere Stunden dauernden Zeit, bis sich ein stabiler Potentialwert eingestellt hatte, zeigte der Sensor zweimal eine Reaktion auf die Zugabe von jeweils 10 μl Eisessig, bei weiterer Säurezugabe blieb eine Reaktion aus. Es wird also nur in einem sehr begrenzten pH-Bereich eine Veränderung des Messsignals deutlich, die Antwort ist um Größenordnungen schlechter wie bei vergleichbaren Signalen siebgedruckter RuO₂- bzw. IrO₂-Sensoren. Grund dafür könnte die Bildung von Palladiumacetat auf der Elektrodenoberfläche sein.

Sowohl der Titan(IV)oxid-, als auch der Zinn(IV)oxidsensor zeigten nur eine Reaktion auf eine erste Zugabe von Säure, ohne jedoch weitere Änderungen des pH-Gehalts anzuzeigen (Abbildungen 7.33 b) und c).

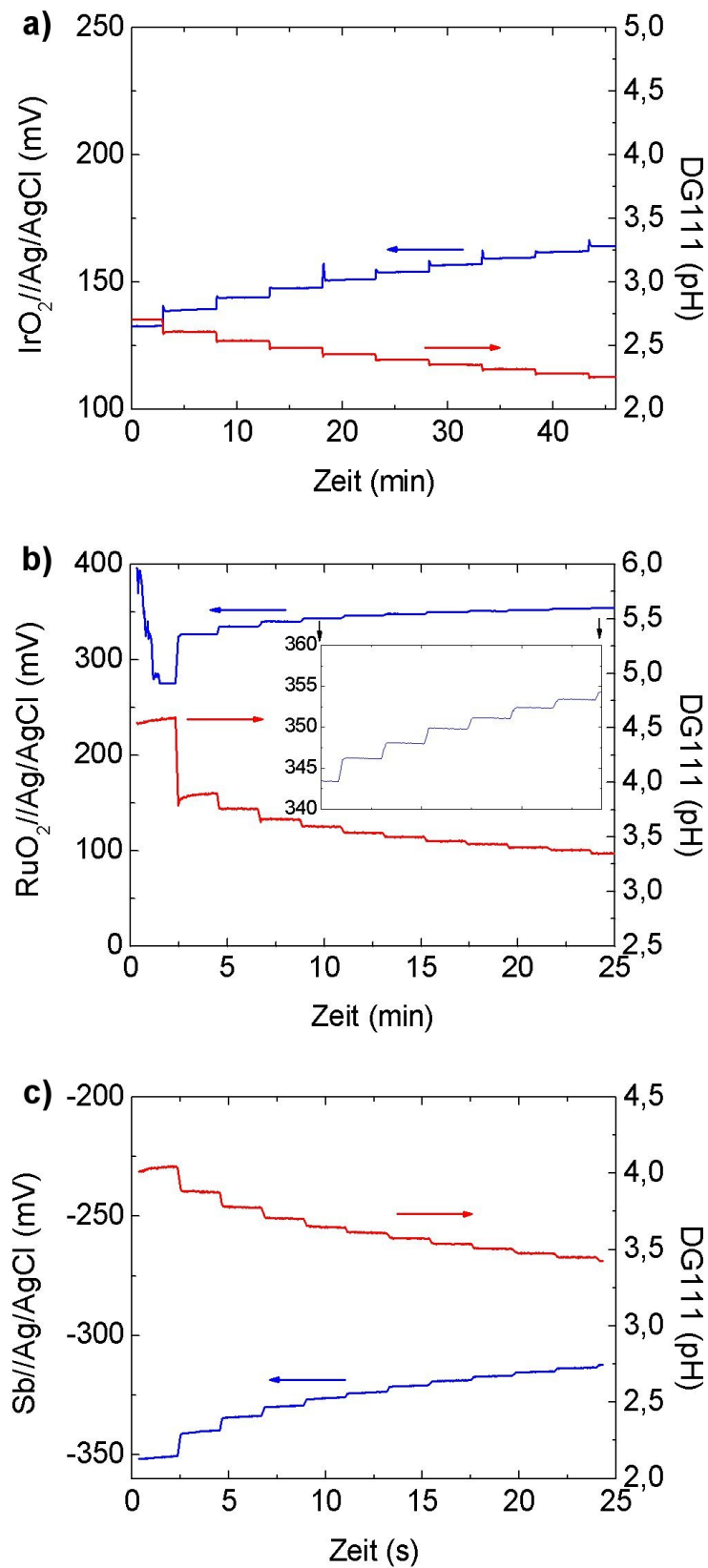


Abbildung 7.34: Messungen von gesputterten Sensoren in Wasser; da der Antimonsensor schneller reagierte, ist die Zeitskala dort in Sekunden

- a) IrO_2 mit ausgezeichneter Antwort auf eine Änderung des pHs;
- b) Rutheniumoxid mit dem besten Ansprechverhalten auf eine Änderung des Säuregehalts; das Inset verdeutlicht die sehr gute Antwort im sauren Bereich der Messung;
- c) Gesputterter Antimonsensor in Wasser; der Sensor zeigt ein ausgezeichnetes Ansprechverhalten auf eine Änderung des pH-Wertes

7.10.1.2 Sputtern

Abbildung 7.34 zeigt vergleichend die Messsignale der aufgesputterten Sensoren aus Iridium-, Rutheniumoxid und Antimon.

a) Iridiumoxid Der aufgesputterte Sensor hat ein hervorragendes Ansprechverhalten. Innerhalb von Sekunden stellt sich nach dem Anstieg des Potentials ein stabiler Wert ein. Die Reaktion des Sensors ist so schnell, dass sich Überschwinger beim Signal des Iridiumoxidsensors erkennen lassen. Die Stelle der Säurezugabe zum Medium ist nahe an dem Feststoffsensor, so dass es dort kurzzeitig zu höheren Konzentrationen der Essigsäure kam, bevor das Medium homogenisiert wurde.

b) Rutheniumoxid Der Rutheniumoxidsensor zeigt ebenso wie der aus Iridiumoxid eine sehr gute Reaktion auf eine Veränderung des Säuregehaltes. Die Antwort des Rutheniumoxidsystems liefert ein Messsignal, das von der Sensitivität und Ansprechzeit her dem der kommerziellen Glaselektrode praktisch vergleichbar ist. Mit einem sehr viel einfacheren Messprinzip werden die gleichen Ergebnisse erzielt. Nach einer kurzen Zeit, während der sich ein stabiler Gleichgewichtszustand einstellt, reagiert der Sensor äußerst zuverlässig auf Säurezugaben. Innerhalb weniger Sekunden wird ein stabiler Wert erreicht. Das Inset vergrößert den Bereich bei kleineren pH-Werten. Auch hier ist die Sensitivität hervorragend.

c) Antimon Der gesputterte Antimonsensor zeigt ähnlich wie die gesputterten Sensoren aus Iridium- bzw. Rutheniumoxid ein sehr gutes Antwortverhalten. Nach weniger als einer Sekunde stellt sich bereits ein stabiler Potentialwert ein. Auch hier ist das Verhalten des Sensors mit dem aufwendigeren Messsystem vergleichbar, es liefert qualitativ das gleiche Ergebnis.

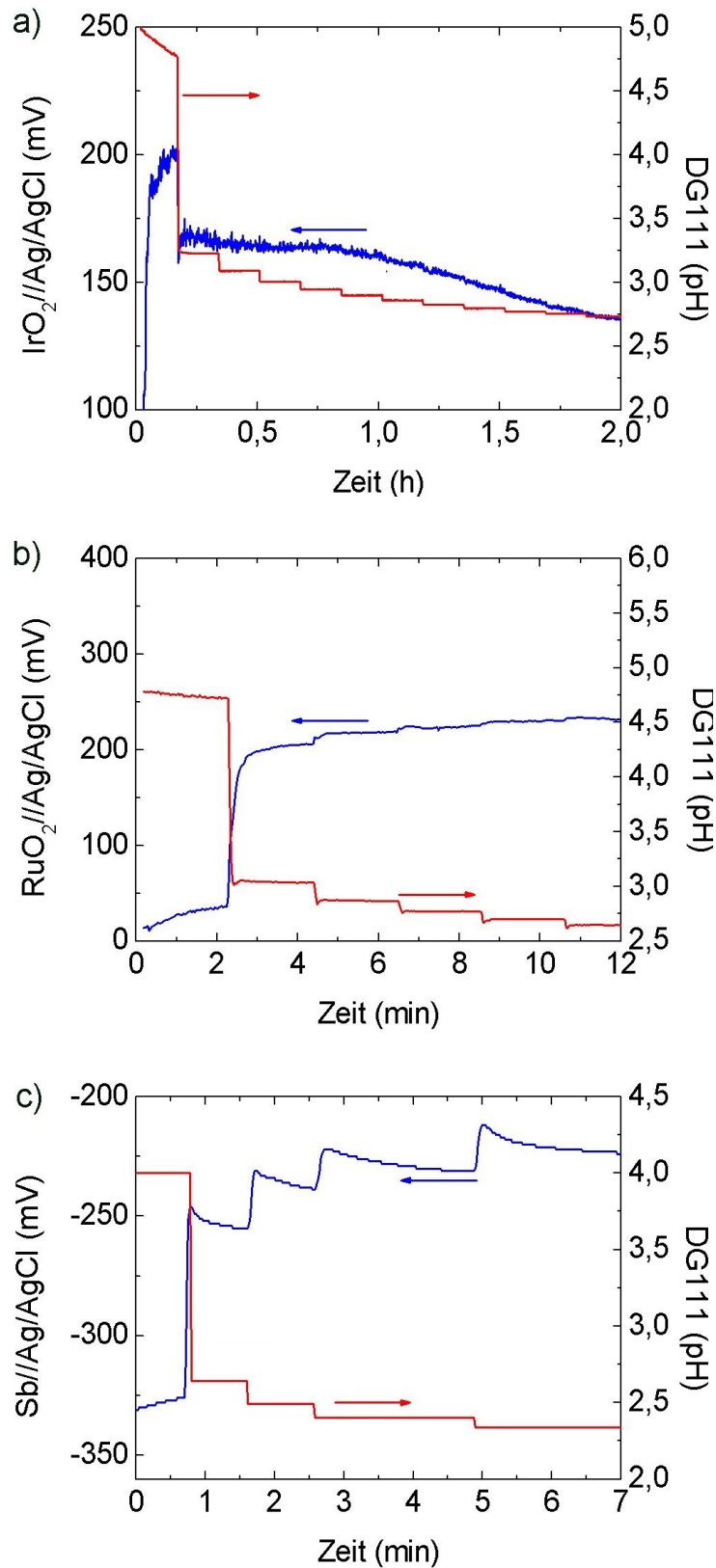


Abbildung 7.35: Messungen von galvanisch hergestellten Sensoren in Wasser;
a) Iridiumoxid ohne Reaktion;
b) Rutheniumoxid mit anfänglich guter Reaktion auf eine Änderung des pH;
c) Antimonsensor; der Sensor zeigt bis pH 2,25 ein sehr gutes Ansprechverhalten; die Reaktion auf eine Säurezugabe erfolgt beinahe instantan

7.10.1.3 Galvanik

Abbildung 7.35 zeigt vergleichend die Messsignale der galvanisch hergestellten Sensoren aus Iridium-, Rutheniumoxid und Antimon.

a) Iridiumoxid Der Sensor wurde direkt nach der Herstellung vermessen. Es ist deutlich zu erkennen, dass der Sensor lediglich auf die erste Säurezugabe reagiert, dies jedoch wahrscheinlich lediglich auf die starke Erhöhung der Leitfähigkeit des Mediums zurückzuführen ist. Ansonsten läßt sich am Sensorsignal keine Veränderung des Säuregehalts des zu vermessenden Mediums feststellen. Nach einer Konditionierung änderte der Sensor sein Verhalten jedoch deutlich (Abbildung 7.37).

c) Rutheniumoxid Der galvanische Sensor zeigt zwar anfänglich wie auch der Siebdrucksensor einen deutlichen Hub, die Sensitivität geht jedoch bei steigendem Säuregehalt wie auch beim siebgedruckten Sensor zurück. Bei weiter fallendem pH wurde das Signal zudem instabil. Es zeigte sich keine weitere Erhöhung des gemessenen Potentials.

Die optische Prüfung unter dem Lichtmikroskop zeigte, dass sich die galvanisch aufgebraute Elektrodenschicht zu diesem Zeitpunkt ablöste.

c) Antimon Eine Reaktion des Sensors auf eine Änderung des Säuregehalts ist deutlich sichtbar, und das Potential erreicht nach jeweils ca. ein bis zwei Minuten einen stabilen Wert. Bei einem pH kleiner als 2,25 vergrößerte sich das Potential jedoch nicht mehr. Die Haftung der Sensoren auf dem Substrat war deutlich besser als bei den galvanischen Iridium- bzw. Rutheniumoxidsensoren. Der metallische Überzug haftete auch noch nach mehreren Stunden in einem bewegten Medium an der darunterliegenden Goldelektrode an.

7.10.1.4 Konditionierung

Glaselektroden zur pH-Messung werden vor ihrem Einsatz einer Konditionierung unterzogen. Dazu wird die gläserne Membran in Wasser gelagert. In der Siliziumoxid-Matrix werden dabei die Alkaliionen des Glases durch Protonen ersetzt. Dies ermöglicht das Einstellen eines Potentialunterschieds, wenn die Außenseite der Membran mit einer wässrigen Flüssigkeit in Kontakt kommt, die einen anderen pH-Wert als der Innenelektrolyt der Elektrode aufweist. Hier sollte untersucht werden, ob auch bei Feststoffelektroden ein solcher Effekt zu beobachten ist. Auch bei den untersuchten Elektroden ist es denkbar, dass bei einer längeren Lagerung in Wasser H_2O -Moleküle ad- und absorbiert werden und sich das Ansprechverhalten der Sensoren verändern. Dazu wurden die Sensoren über mehrere Stunden hinweg in einer sauren Umgebung gelagert und anschließend durch weiteres Absenken des pHs die Reaktion untersucht.

Siebdruck Rutheniumoxid Der in Abbildung 7.32 b) vermessene Sensor wurde zehn Stunden in Wasser, das mittels Essigsäure auf $pH = 2,8$ eingestellt wurde, konditioniert. Der Einfluss der Konditionierung wird in Abbildung 7.36 dargestellt.

Die anschließend durchgeführte Titration zu noch niedrigeren pH-Werten zeigt eine spontane Reaktion des Sensors auf eine Säurezugabe. Das Signal fällt nach der Absenkung des pH-Werts wieder ab, zeigt aber insgesamt kürzere Zeiten, bis wieder ein relativ stabiler Wert erreicht ist. Auch die Hübe bei Säurezugabe sind ähnlicher als bei der Messung, die in Abbildung 7.32 b) gezeigt wird.

Die Konditionierung des Sensors zeigt also eine deutliche Verbesserung der Eigenschaften. Der Absolutwert des Potentials ist während der Konditionierung von 380 mV auf ca. 300 mV gefallen.

Zwei Prozesse kommen dafür in Frage: entweder eine Hydratisierung bzw. die Bildung von Rutheniumacetaten auf der Oberfläche des in Wasser unlöslichen Ruthenium(IV)oxids oder eine Änderung der Oxidationszahl des Rutheniumoxids. Die saure Umgebung spricht für ersteres. Die Bildung von Ruthenium(VIII)oxid benötigt ein starkes Oxidationsmittel, Essigsäure wirkt jedoch reduzierend. Zudem würde Ruthenium(VIII)oxid sofort mit den vorhandenen Hydroxidionen reagieren. Die Bildung von Rutheniumacetaten passiviert die Oberfläche nicht, da die Sensitivität des Sensors nach der Konditionierung größer geworden ist.

Die Über- bzw. Unterschwinger deuten daraufhin, dass eine kurze Zeit für die Homogenisierung des Mediums nach der Säurezugabe benötigt wurde.

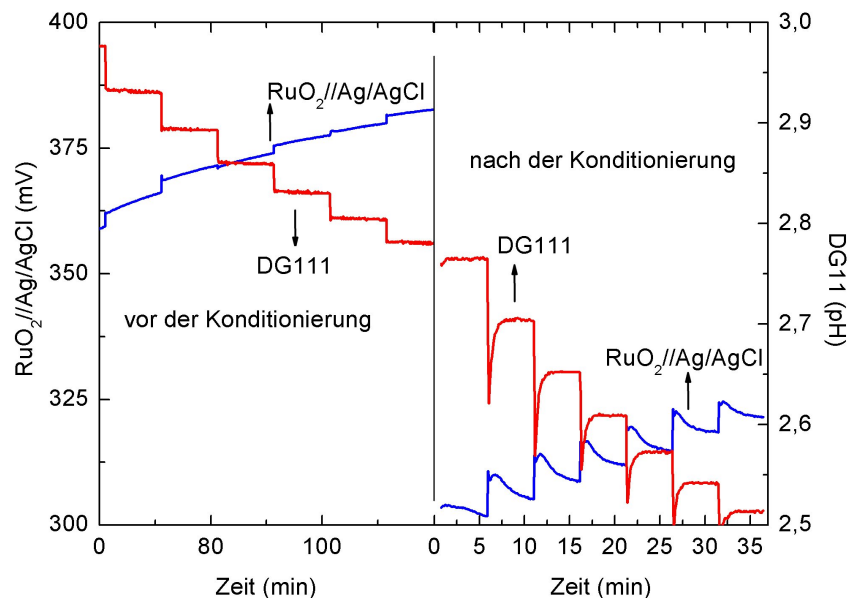


Abbildung 7.36: Einfluss der Konditionierung auf einen siebgedruckten Rutheniumoxidsensor in Wasser; die linke Seite zeigt das Verhalten vor der Konditionierung, die rechte Seite danach; der Sensor spricht danach wesentlich besser auf eine Säureänderung an

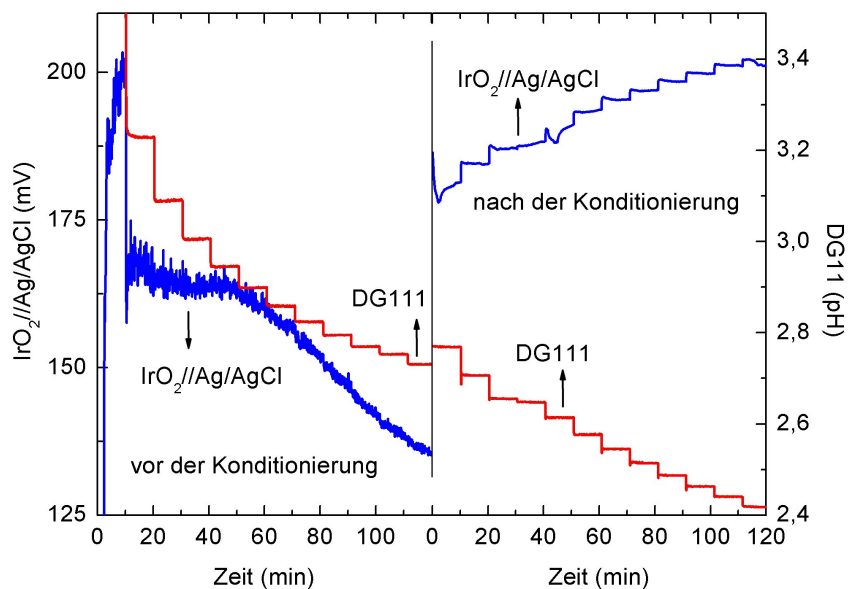


Abbildung 7.37: Einfluss der Konditionierung auf einen galvanischen Iridiumoxidsensor in Wasser; links: vor der Konditionierung, rechts: nach der Konditionierung; das verbesserte Ansprechverhalten und die Stabilität des Signals sind deutlich sichtbar

Galvanik Iridiumoxid Der galvanisch hergestellten Iridiumoxidsensor zeigt nach der Synthese kein Ansprechen auf Änderung des pHs (Abbildung 7.37 links).

Der Sensor wurde dann jedoch für 11 h bei $pH = 2,75$ konditioniert. Die Behandlung fand in einem ruhenden Medium statt, die galvanisch aufgebraute Schicht blieb dort stabil.

Nach der Konditionierung ergab sich ein vollkommen anderes Bild (Abbildung 7.37 rechts). Die Reaktion auf Säurezugabe ist sehr gut und mit den siebgedruckten Sensoren vergleichbar. Eine deutliche Sensitivität auf eine Absenkung des pH-Wertes ist festzustellen. Die Performance des Sensors wird stark verbessert. Nach insgesamt 4 h im flüssigen Medium löste sich die galvanisch aufgebraute Schicht jedoch ab.

Die auf galvanischem Wege hergestellte Oberfläche wird aus einer wässrigen Lösung von Iridium(IV)chlorid abgeschieden [56]. Eine Ursache für diese Verbesserung des Sensorverhaltens könnte sein, dass sich Iridiumchloridkomplexe auf der Oberfläche des frisch präparierten Sensors befinden, die den Sensor zuerst passivieren, sich dann aber im Laufe der Konditionierung lösen und das in Abbildung 7.8 festgestellte Iridium(IV)oxid freilegen.

Sputtern Bei gesputterten Sensoren ergab sich keine Beeinflussung des Sensorsignals durch Konditionierung. Sollte sich durch die Auslagerung im Wasser die Oberfläche hydrolisiert haben, so hat dies keinen Einfluss auf die Antwort der Sensoren.

7.10.1.5 Morphologie

Zum einen wurde das elektrische Antwortsignal der bezüglich Material und Herstellungsweise unterschiedlichen Sensoren aufgenommen. Zum anderen wurden die Oberflächen dieser Sensoren mittels eines REM untersucht. Mit der Kombination beider Information sollte geprüft werden, ob Struktur-Eigenschaftsbeziehungen feststellbar sind.

Sputtern und Siebdruck Sowohl beim Iridium- als auch beim Rutheniumoxid zeigten die gesputterten Sensoren hervorragende Ergebnisse. Auch die Morphologie der Sensoren ist ähnlich (Abbildungen 7.38 und 7.39). Auf der einen Seite stehen also ähnliche Messergebnisse, auf der anderen ähnlich Morphologien. Somit kann geschlossen werden, dass sich die Materialien grundsätzlich gleich verhalten sollten.

Dies lässt wiederum einen Schluß über die Unterschiede des Sensorverhaltens zwischen den siebgedruckten Iridium- bzw. Rutheniumsensoren zu. Beim Sputtern werden bei gleicher Herstellungsweise und ähnlicher Morphologie ähnliche Ergebnisse erzielt. Daher können die Unterschiede zwischen den siebgedruckten Sensoren auf die Oberflächenbeschaffenheit zurückgeführt werden. Die im Vergleich größeren Poren beim siebgedruckten Iridiumoxid scheinen besser für die Messung in Wasser geeignet.

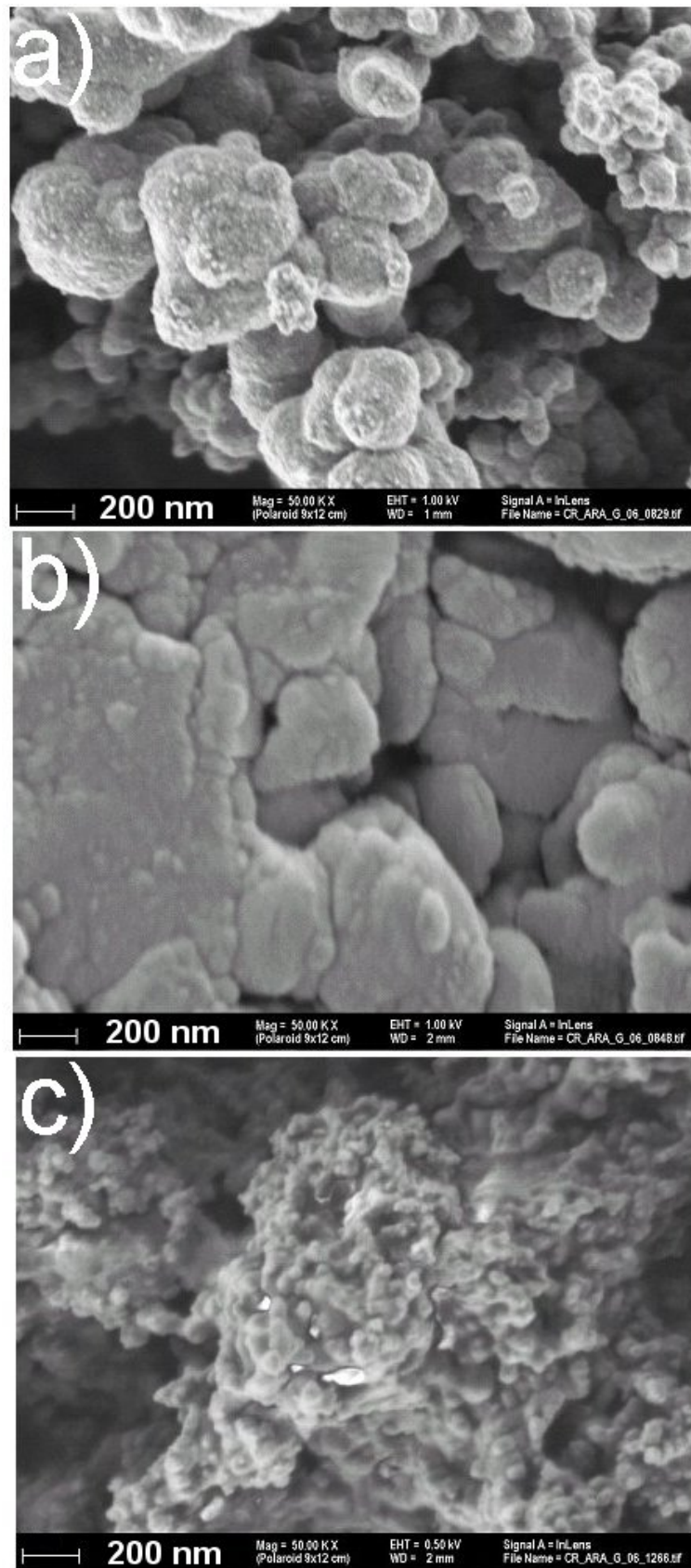


Abbildung 7.38: IrO₂-Elektroden; a) galvanisch abgeschieden, b) aufgesputtert, c) siebgedruckt

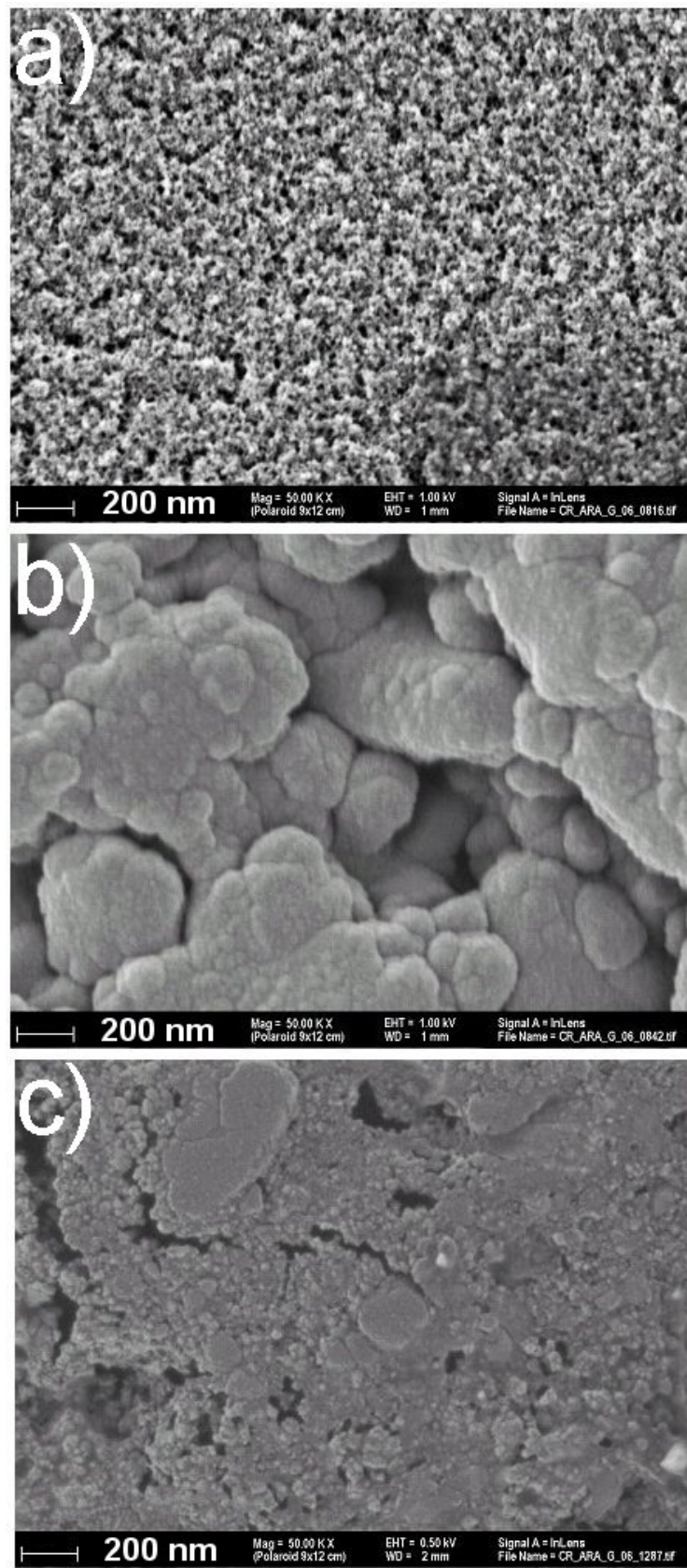


Abbildung 7.39: RuO₂-Elektroden; a) galvanisch abgeschieden, b) aufgesputtert, c) siebgedruckt

Galvanik Die Oberfläche des galvanischen Iridiumoxidsensors ist von der Morphologie her den siebgedruckten wesentlich ähnlicher als dies beim galvanischen Rutheniumoxidsensor der Fall ist. Offensichtlich ist deswegen auch hier der Einfluss der Konditionierung sichtbar. Aus den oben vorgestellten Messungen lässt sich der Schluss ziehen, dass bei galvanisch hergestellten Elektroden, ebenfalls wie auch im Fall des Siebdrucks, aus morphologischen Gründen IrO₂ die besseren Eigenschaften im Vergleich zu RuO₂ zeigt.

Die Langzeitstabilität ist jedoch bei beiden Materialien als ungenügend zu bewerten. Messungen in einem gerührten Medium (Magnetrührer, 100 rpm) über eine halbe Stunde hinweg führten durchweg zu einer Ablösung der galvanisch abgeschiedenen IrO₂- und RuO₂-Sensoren. Dabei blieben die Silber-Referenzelektroden und die chlorierten bzw. bromierten Schichten stabil.

Beim Antimon scheinen die Unterschiede der Oberflächenbeschaffenheit von geringerem Einfluss zu sein als bei Iridium- bzw. Rutheniumoxid. Die REM-Aufnahmen der Antimonsensoren aus Abbildung 7.40 zeigen deutliche Unterschiede zwischen den beiden Herstellungsmethoden Galvanik und Sputtern, trotzdem wird bei beiden eine sehr gute Reaktion auf eine Säureänderung beobachtet.

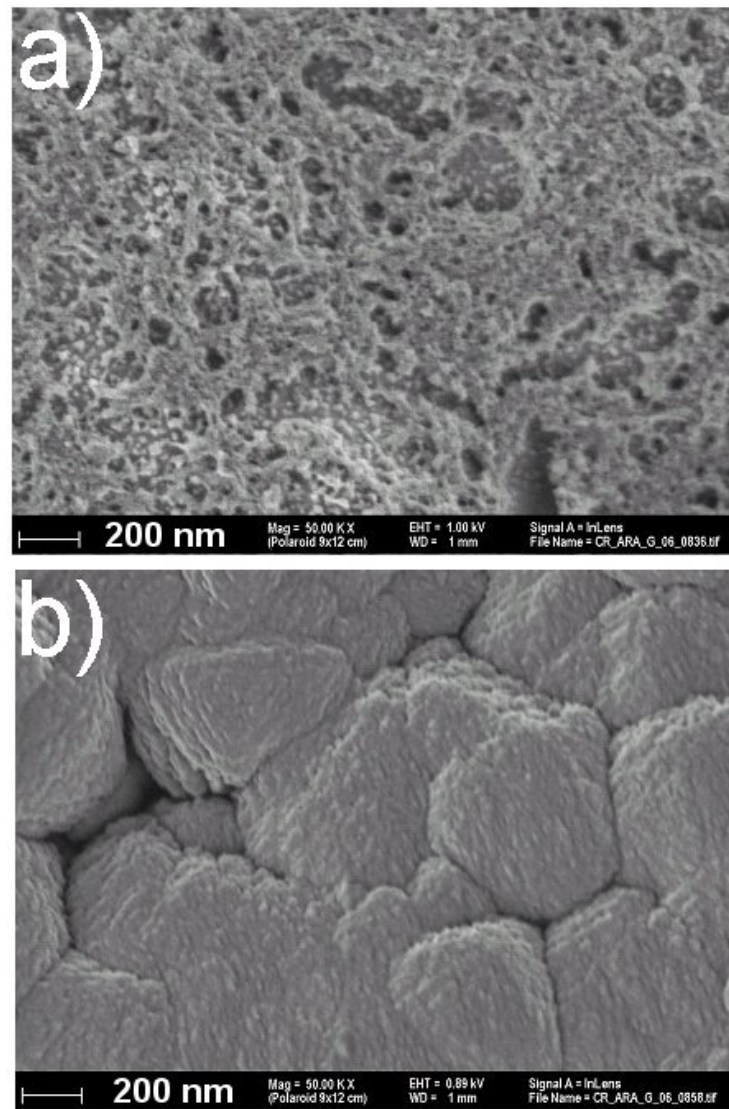


Abbildung 7.40: Sb-Elektroden; a) galvanisch abgeschieden, b) aufgesputtert

7.10.1.6 Nernst-Diagramm

In Kapitel 6 wurde aus theoretischen Überlegungen berechnet, wie sich das Potential einer Elektrode bei einer pH-Änderung unter Annahme einer stöchiometrischen Reaktion ändern müsste. Dieser theoretische Wert liegt bei $59,2 \text{ mV/pH}$. Aus den vorne gezeigten Diagrammen lässt sich nun ein Nernst-Diagramm der einzelnen Sensoren aufzeichnen. Dabei wird der pH-Wert der Lösung auf der Abszisse und der jeweils angenommene Potentialwert auf der Ordinate aufgetragen.

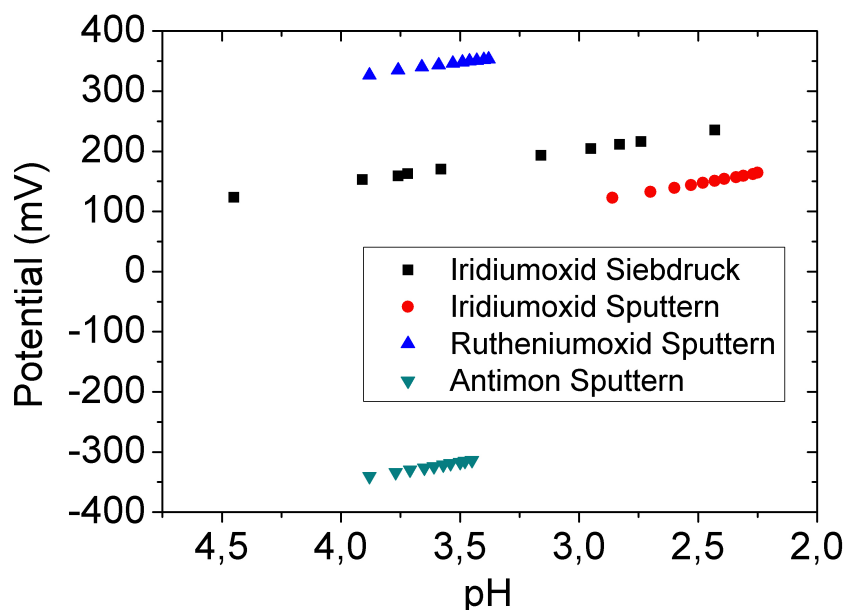


Abbildung 7.41: Nernstkurven verschiedener Sensoren

In Abbildung 7.41 sind diese Werte für die Sensoren aufgetragen, bei denen die Potentialwerte stabil genug waren, um eine Aussage treffen zu können. Abbildung 7.42 vergleicht die Steigungen der Ausgleichsgeraden mit dem theoretischen Wert. Das Abweichen vom theoretischen Wert kann zum einen dadurch erklärt werden, dass die Materialien teilweise in anderen Oxidationsstufen vorliegen (siehe Kapitel 7.2.3 und 7.3.3). Zum anderen können die Verbindungen in nichtstöchiometrischen Verhältnissen existieren [5].

Rutheniumoxid Beim Sensor aus Rutheniumoxid ergibt sich eine Sub-Nernst-Antwort des Systems von $51,1 \text{ mV/pH}$. Diese Steigung des Diagramms unterhalb des theoretischen Werts von $59,2 \text{ mV/pH}$ ist in der Literatur bekannt [68]. Das Abweichen vom theoretischen

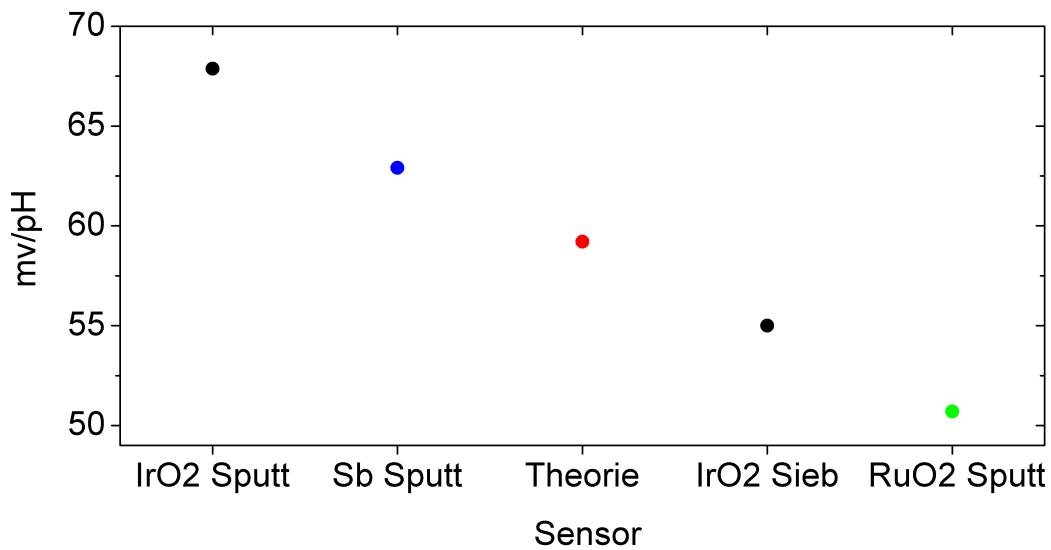


Abbildung 7.42: Vergleich der Steigungen der Ausgleichsgeraden aus Abbildung 7.41; Sieb = Sensor wurde siebgedruckt, Sputt = Sensor wurde gesputtert

Wert wird durch eine nichtstöchiometrische Zusammensetzung der Rutheniumoxidschicht erklärt, Ruthenium liegt also noch in anderen Oxidationsstufen außer (IV) vor. Dies kann jedoch nur zu einem kleinen Prozentsatz so sein, da die ESCA-Untersuchung keinen Hinweis auf größere Mengen anderer Oxidationsstufen an der Oberfläche feststellen konnte.

Iridiumoxid Beim siebgedruckten Sensor liegt die Steigung unter dem theoretischen Wert. Beim gesputterten Sensor ergibt sich jedoch eine Supra-Nernst-Antwort des Systems von $67,9 \text{ mV/pH}$. Im Gegensatz zu [68] wurde hier eine Steigung oberhalb des theoretischen Werts gemessen.

Antimon Die Steigung liegt näher dem theoretisch erwarteten Wert als bei [62]. Die in [87] präsentierten Potentialwerte einer monokristallinen Sb-Elektrode sind in der gleichen Größenordnung wie die hier gezeigten, auch dort lag die Steigung des Nernst-Diagramms weiter vom theoretischen Wert entfernt. Beide Quellen nutzten eine wässrige Ag/AgCl-Referenzelektrode und keine Feststoffelektrode.

7.10.1.7 Fazit

Die hergestellten Elektroden aus RuO₂, IrO₂ und Sb zeigen in Verbindung mit einer Feststoffelektrode aus Ag/AgCl eine Reaktion auf eine Veränderung des Säuregehalts. Trotz der einfachen und robusten Herstellungsweise sowohl von Mess- als auch Referenzelektrode zeigen sich stellenweise hervorragende Ergebnisse. Die Performance insbesondere der gesputterten Elektroden kann sich problemlos mit denen von kommerziellen Glaselektroden messen lassen. Tabelle 7.4 vergleicht die Sensoren und gibt eine Gesamtbewertung.

Tabelle 7.4: Vergleich der Materialien und Präparationsmethoden; ++ sehr gut, + gut, 0 indifferent, - zweifelhaft, - - mangelhaft

Material	Herstellungsart	Signal	physikalische Stabilität	technische Realisierbarkeit	Gesamtbewertung
RuO ₂	galvanisch	+	--	-	-
	sputtern	++	++	+	++
	Siebdruck	0	++	++	+
IrO ₂	galvanisch	+	-	0	-
	sputtern	++	+	+	++
	Siebdruck	++	++	++	++
Sb	galvanisch	-	+	+	-
	sputtern	++	+	+	++
	Siebdruck			--	--
Pd	Siebdruck	--	++	+	--
SnO ₂	Siebdruck	--	++	++	--
TiO ₂	Siebdruck	--	++	++	--

Aus diesem Vergleich lässt sich der Schluss ziehen, dass die Materialien Iridiumoxid, Rutheniumoxid und Antimon die erfolgversprechendsten Materialien für eine weitere Untersuchung sind. Die Sensoren aus den genannten Materialien und den drei vorgestellten Präparationsmethoden wurden anschließend einer Untersuchung in nichtwässrigen Medien unterzogen.

7.10.2 Messungen in nichtwässrigen Medien

Nachdem ersten Screening in H_2O wurden mit RuO_2 , IrO_2 und Sb die Systeme, die eine gute Signalantwort auf eine pH-Änderung gezeigt hatten, in einem nichtwässrigen Medium untersucht. Zuerst wurde mit Ethanol ein Medium gewählt, welches Wasser bzgl. seiner Polarität ähnlich ist. Damit sollte die grundsätzliche Frage geklärt werden, ob ein Sensor aus Metall oder Metalloxiden in nichtwässrigen Medien stabile Messsignale produzieren kann.

7.10.2.1 Messung in Ethanol (nichtwässrig, polar)

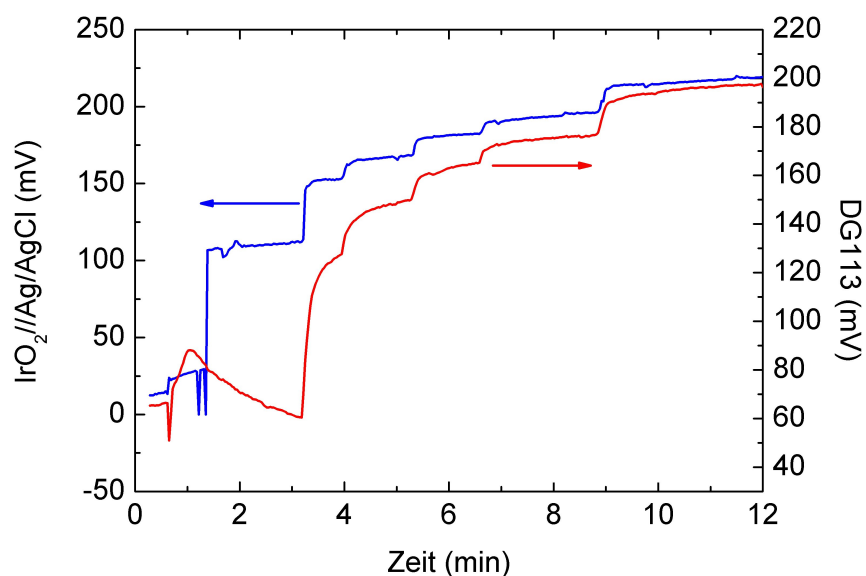


Abbildung 7.43: siebgedruckter Iridiumoxidsensor (linke Skala) in Ethanol und Essigsäure mit besserer Performance als die Glaselektrode (rechte Skala)

Die Machbarkeit eines solchen Messprinzips zeigt die in Abbildung 7.43 dargestellte Messung eines siebgedruckten Iridiumoxidsensors in Ethanol. Zur Änderung des Quasi-pH-Wertes wurde wie bei Messungen in Wasser Eisessig zugetropft und das Antwortsignal aufgenommen. Ein Ansprechen des Iridiumoxidsensors auf die Änderung des Säuregehaltes ist deutlich sichtbar. Das Ansprechverhalten entspricht dem der Glaselektrode, die Zeiten, bis sich ein stabiler Wert eingestellt hat, sind eher noch kürzer. Betrachtungen des Nernstschen Verhaltens lassen sich in nichtwässrigen Medien nicht mehr durchführen, da kein pH definiert werden kann. Jedoch können die Absolutwerte des Sensors in Ethanol mit denen des gleichen Sensors in Wasser verglichen werden. Zieht man die Messung aus Abbildung 7.32 heran, würden die

Werte hier einem pH-Bereich zwischen 4,5 und 3 entsprechen. Der Potentialwert lässt sich als gemischtes Potential verstehen: erstens kann Säure im Restwasser auf dem Sensor deprotonieren, zweitens als Wassergehalt des Ethanol, das aufgrund seiner Hydrophilität unter den gegebenen experimentellen Gegebenheiten nie ganz wasserfrei ist, zum dritten im Ethanol selbst.

Der Sensor zeigt in Ethanol als polarem Medium sehr gute Eigenschaften, wonach sich eine Doppelschicht an den Phasengrenzen zwischen Elektroden und Medium schnell einstellt. Aufgrund diesen positiven Ergebnisses wurde zu Medien übergegangen, die durch ihre Unpolarität und ihre niedrige Permittivität dem Wasser unähnlicher und dem Motoröl ähnlicher sind.

7.10.2.2 Messung in Decan (Motoröl-Modellflüssigkeit)

Als Modellflüssigkeit für Motoröle, die in ihrer Zusammensetzung äußerst komplex sind, wurde Decan gewählt. Für unpolare Medien mit niedrigem ε erscheint es als guter Kompromiss zwischen physikalischen Eigenschaften und Performance bei den Vermessungen der Sensoren. Da sich Ameisen- und Essigsäure in Decan nicht mehr lösen, wurde Propionsäure zur Ansäuerung zugegeben.

Zunächst wurde überprüft, ob sich das System Decan + Propionsäure auch ähnlich wie das künstlich angesäuerte System Motoröl + Propionsäure verhält. Zudem sollte festgestellt werden, ob die künstliche Ansäuerung von Motoröl mit Decan zu ähnlichen Säuregraden führt wie es auch im Motor gealtertes Öl aufweist. Dazu wurden in einer Versuchsreihe Decan und Motoröl mit unterschiedlichen Mengen an Propionsäure versetzt und jeweils die TAN bestimmt. Abbildung 7.44 zeigt den Vergleich zwischen den beiden Systemen.

Wenngleich das System Decan + Propionsäure tendenziell niedrigere TAN aufweist, so zeigt sich zum einen jedoch, dass diese in der gleichen Größenordnung liegen wie beim System Motoröl + Propionsäure. Die um ca. 2,25 größeren Absolutwerte beim Motoröl lassen sich durch Additive erklären, die auch azide Gruppen tragen [17].

Zum zweiten zeigen beide Kurven einen vergleichbaren Verlauf bei steigendem Säuregehalt. Zum dritten bewegen sich die gemessenen TAN-Werte in den Bereichen, in denen auch die Werte von auf natürlichem Wege (d.h. im Motor) gealterten Ölen liegt (Kapitel 2). Es erscheint also bei Untersuchungen des Säuregehalts gerechtfertigt, das Medium „gealtertes Motoröl“ durch mit Propionsäure versetztes Decan anzunähern.

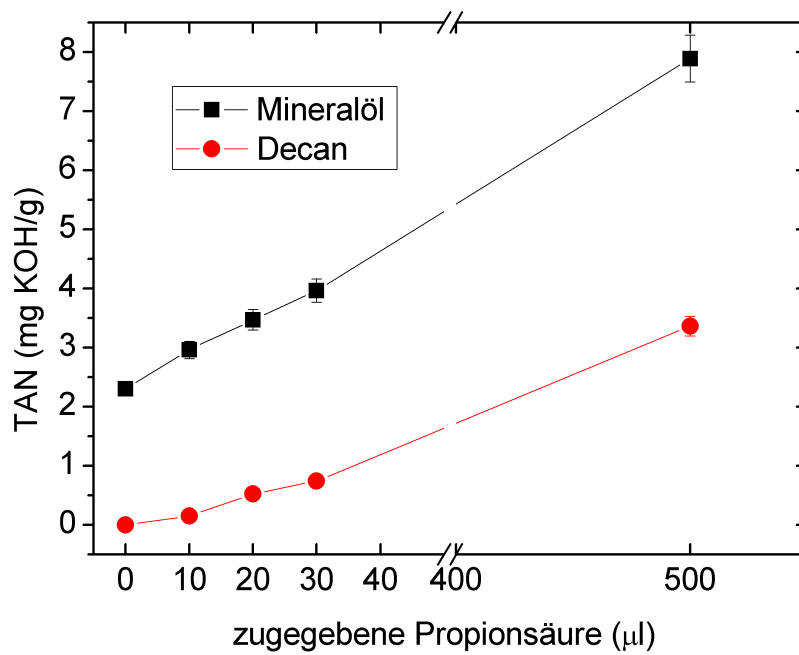


Abbildung 7.44: Vergleich der TAN-Werte von künstlich angesäuertem Mineralöl bzw. Decan durch die Zugabe von Propionsäure; die TAN-Werte steigen mit steigendem Säuregehalt an und liegen in Bereichen von Öl, das im Kfz gealtert ist

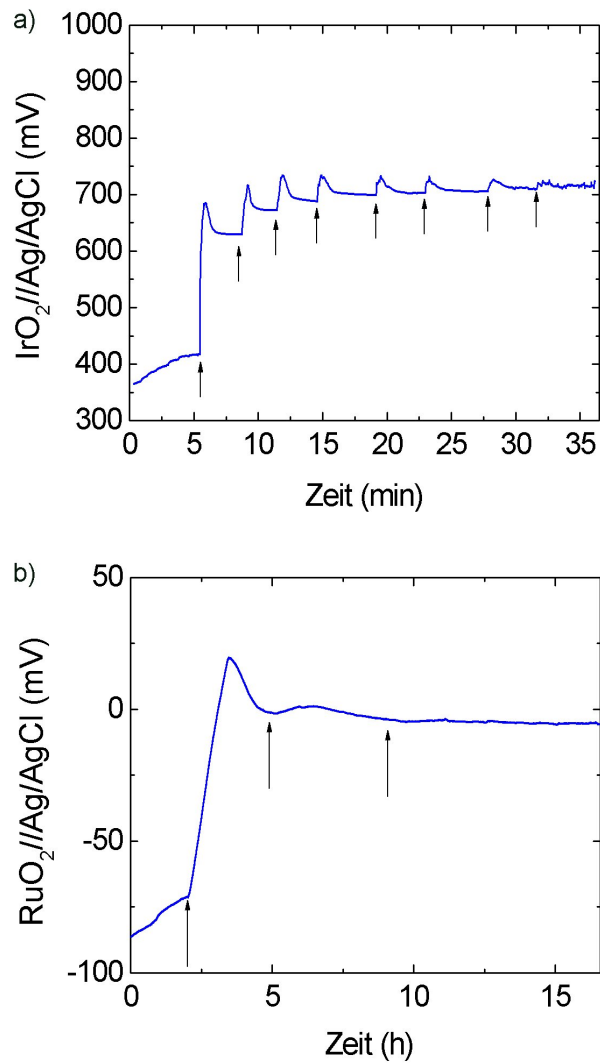


Abbildung 7.45: siebgedruckte Sensoren in Decan; die Pfeile zeigen die Säurezugabe an;
a) der Iridiumoxidsensor zeigt hervorragende Eigenschaften und eine sehr gute Sensitivität;
b) Rutheniumoxidsensor mit einmaligem Reagieren auf Säurezugabe

7.10.2.3 Siebdruck

Abbildung 7.45 zeigt vergleichend die Signale der siebgedruckten Sensoren in Decan. Bei allen Sensoren wurde unabhängig von Material und Herstellungsart keine Verbesserung des Messsignals durch eine Konditionierung in Decan festgestellt.

a) Iridiumoxid Der siebgedruckte Iridiumoxidsensor zeigt die beste Antwort auf eine Änderung des Säuregehalts. Nach den Titrationschritten läßt sich ein Überschwingen des Messkurvenverlaufs feststellen, das auf anfängliche Inhomogenitäten in der Säureverteilung im Decan hinweist. Der Anstieg des Potentials nach der Säurezugabe erfolgt innerhalb weniger Sekunden. Bereits wenige Minuten nach der Säurezugabe stellt sich ein stabiler Wert ein. Auch nach mehreren Zugaben lässt sich eine Potentialveränderung feststellen. Die Sensitivität und Stabilität des Signals erinnern an die Performance in Wasser. Dabei zeigt der Sensor physikalische Stabilität, die durch die Siebdrucktechnik und den Sinterprozess gegeben sind.

b) Rutheniumoxid Hingegen ist die Performance des Rutheniumoxidsensor deutlich schlechter. Er zeigt lediglich auf die erste Änderung des Säuregehaltes eine Antwort in Decan. Diese erfolgt jedoch im Verlauf von fast einer Stunde. Zwar stellt sich nach einem Überschwingen des Messkurvenverlaufs ein stabiler Wert ein. Das Potential sinkt jedoch nach einem kurzen Anstieg nach der zweiten Säurezugabe wieder ab und verändert sich dann auch bei einer weiteren Säurezugaben nicht mehr. Die Sensitivität ist offensichtlich auf niedrige Säuregehalte beschränkt.

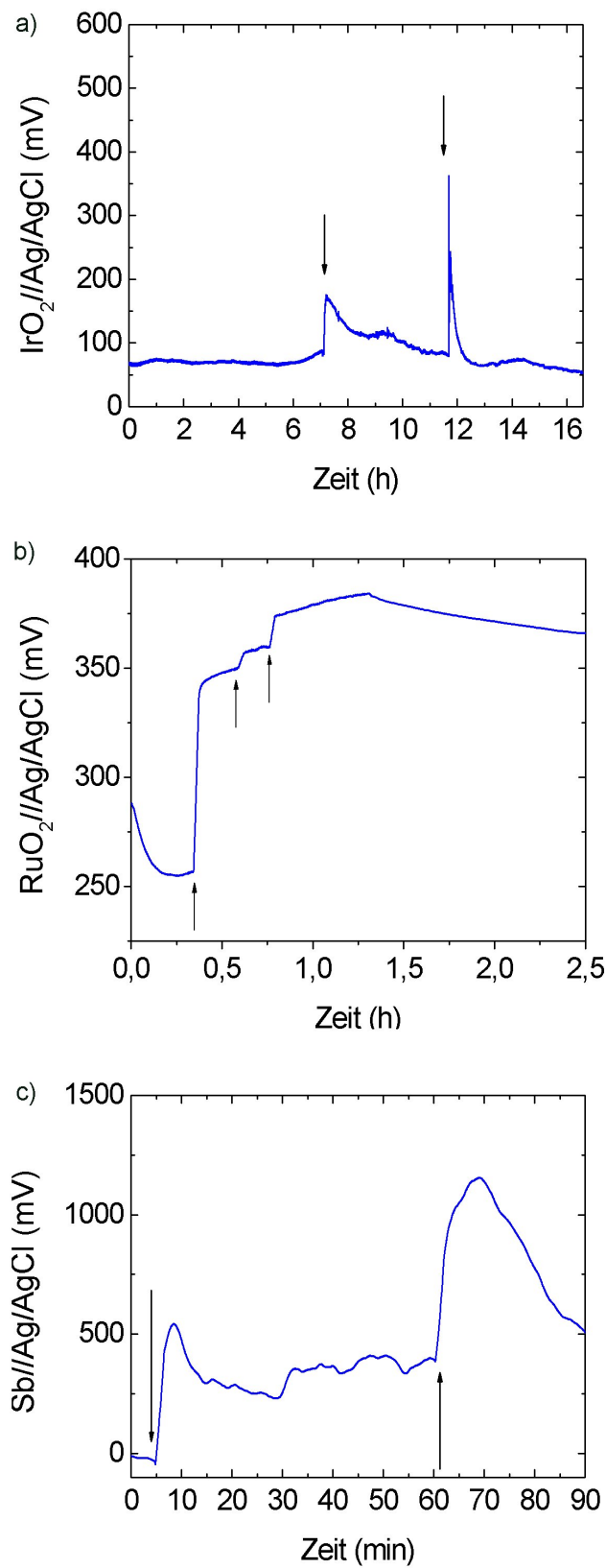


Abbildung 7.46: aufgesputterte Sensoren in Decan;

- a) Iridiumoxid reagiert zwar auf die Säurezugabe, nimmt jedoch keinen stabilen Wert an;
- b) Rutheniumoxid mit bester Performance auf Säurezugaben;
- c) Antimon mit qualitativ ähnlichem Verhalten wie Iridiumoxid

7.10.2.4 Sputtern

Die aufgesputterten Sensoren in Decan stellt Abbildung 7.46 dar.

a) Iridiumoxid Die Messung des aufgesputterten Sensors zeigt bei reinem Decan ein stabiles Signal, und es ist eine Antwort des Sensors zum Zeitpunkt der Zugabe von Propionsäure zu sehen. Allerdings geht das Potential danach wieder auf seinen Ausgangswert zurück, so dass keine Aussage über den Säuregehalt des Mediums getroffen werden kann.

b) Rutheniumoxid Die beste Antwort der aufgesputterten Sensoren zeigt der aus Rutheniumoxid. Auffallend ist die gute Antwort des Sensors insbesondere auf die erste Zugabe von Säure. Auch bei den zwei weiteren Zugaben bewegen sich die Ansprechzeiten und die Dauer, bis sich ein Gleichgewicht einstellt im Bereich weniger Minuten. Die aufgesputterte Schicht blieb den gesamten Messvorgang über stabil. Eine optische Untersuchung zeigte keine Veränderung des Sensors. Nach der dritten Säurezugabe verläuft die Kurve auf keinen Gleichgewichtszustand mehr zu. Ein Einsatz in wenig sauren Medien erscheint jedoch beim vorliegenden Sensor möglich. Der hohe Anstieg zu Anfang läßt auf eine gute Sensitivität besonders in diesen Medien schließen.

c) Antimon Der aufgesputterte Antimonsensor lässt zwar zweimal eine Reaktion auf eine Erhöhung des Säuregehalts erkennen, jedoch bleibt das Potential nach der zweiten Säurezugabe nicht mehr stabil und fällt wieder auf seinen Ausgangswert zurück.

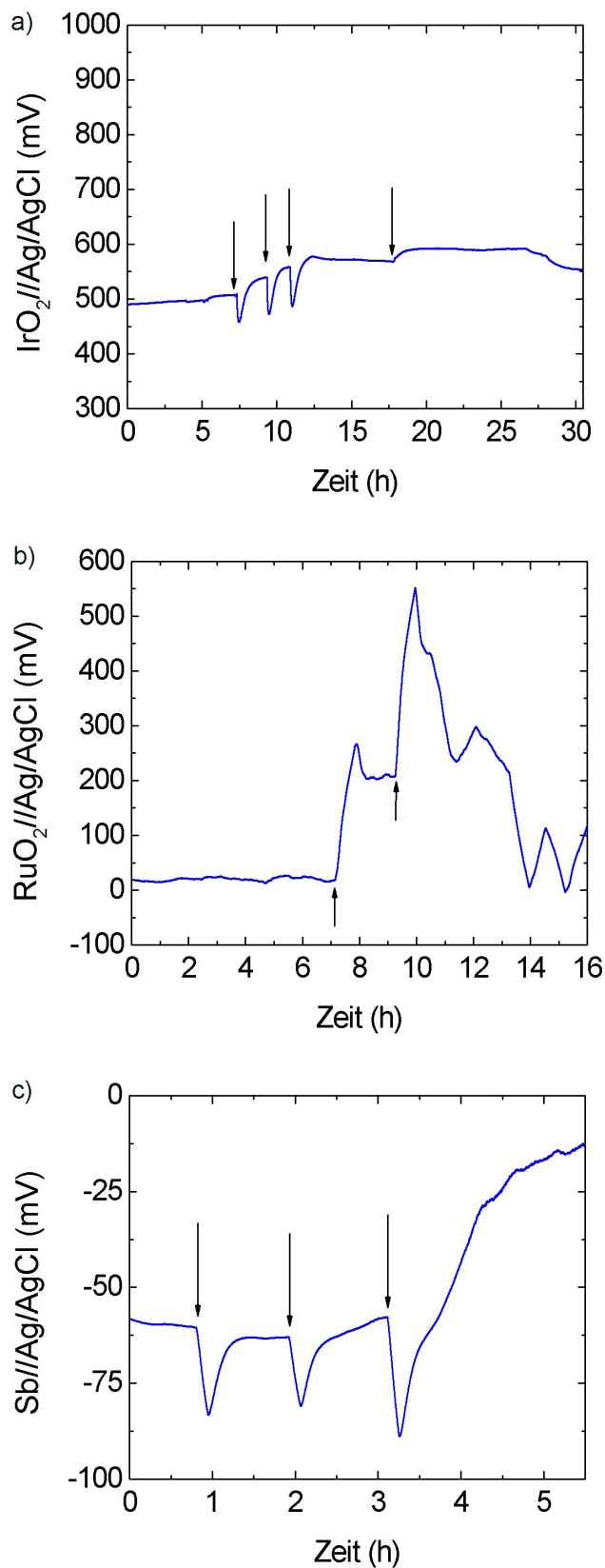


Abbildung 7.47: galvanische Sensoren in Decan;

a) Iridiumoxid reagiert auf die Säurezugaben und liefert stabile Werte;

b) Rutheniumoxid mit Reaktion auf Säure, jedoch nach dem zweiten mal ohne stabilen Wert;

c) Antimon mit Reaktion auf Säure ohne langfristige Potentialänderung

7.10.2.5 Galvanik

Sensoren, die mittels Galvanik hergestellt wurden, werden in Abbildung 7.47 gezeigt.

a) Iridiumoxid Der Sensor spricht mehrmals auf eine Änderung des Säuregehalts an. Die Zeiträume, bis sich dann wieder ein stabiler Potentialwert einstellt, liegen im Bereich von Stunden, die Reaktion des galvanisch hergestellten Sensors ist also wesentlich langsamer als die des Siebdrucksensors aus Iridiumoxid. Auch bleiben die Potentialwerte bei einer Betrachtung über mehrere Stunden hinweg nicht stabil. Nach ca. 25 h ist die Schicht komplett abgelöst, das Signal geht deutlich zurück. Im Vergleich zur Messung des galvanischen Iridiumoxid-sensors in Wasser (4 h) ist die Schicht jedoch länger stabil. Auffällig ist der Unterschwinger, der sich nach den ersten drei Säurezugaben einstellt. Diese treten auch beim Antimon auf (s.u.). Diese können durch eine anfängliche Reaktion der Oberfläche des Sensors mit der Säure erklärt werden, die für eine Absenkung des Potentials sorgen. Die Ablösung der galvanisch aufgetragenen Schicht könnte durch kurzzeitig Säurekonzentrationsspitzen nach der Zudosierung begünstigt worden sein und zu diesen Instabilitäten führen.

b) Rutheniumoxid Der Sensor stellt in reinem Decan ein stabiles Signal ein. Nach einer Zugabe von Propionsäure steigt es wie erwartet an und pendelt sich wieder auf höherem Niveau ein. Nach einer zweiten Zugabe jedoch ergibt sich kein stabiler Wert, das Signal fällt wieder ab. Dies erklärt sich dadurch, dass sich die galvanisch aufgetragene Schicht nach 10 h in Decan auflöste. Die darunter liegende Goldschicht kam mit dem Decan in Kontakt. Dadurch bestand keine durchgehende Rutheniumoxidoberfläche mehr, so dass sich kein stabiles Potential mehr einstellen konnte. Zwar dauert es in Decan im Vergleich zu Wasser wesentlich länger, bis sich die galvanisch aufgetragene Schicht komplett ablöst. Gleichzeitig sind jedoch die Zeiten, die zum Einstellen eines stabilen Gleichgewichts nötig sind, ebenfalls wesentlich länger.

c) Antimon Beim galvanisch abgeschiedenen Antimon lassen sich zwar Reaktionen auf eine Zugabe von Säure beobachten. Jedoch geht dies nicht mit dem Erreichen stabiler Potentialwerte einher. Nach ca. 4 h löst sich die Antimonschicht komplett ab. Wie beim Iridiumoxidsensor werden Unterschwinger bei der Zugabe von Säure beobachtet (s.o.), die auch dem gleichen Erklärungsmuster folgen können.

Morphologie Bei den Messungen in Decan unterscheiden sich die Messsignale zwischen den gesputterten Iridium- und Rutheniumsensoren deutlich, das Verhalten des aufgesputterten

Sensoren aus Rutheniumoxid sind eindeutig besser. Da die Morphologie beider Materialien beim Sputterprozess die gleiche ist, kann das bessere Verhalten des Rutheniumoxidsensors eine Materialeigenschaft sein. Führt man die schlechtere Performance bei der Siebdrucktechnik auf die Morphologie zurück, müsste der ideale Sensor für eine Messung in Decan aus Rutheniumoxid bestehen und eine großporige Oberflächenbeschaffenheit ähnlich der des siebgedruckten Iridiumoxidsensors aufweisen. Dies ließ sich jedoch nicht darstellen.

7.10.2.6 Fazit

Eine Hypothese, dass eine gute Performance einer Elektrodenart in Wasser automatisch zur Folge hat, dass auch in nichtwässrigen Medien eine Veränderung des Säuregehalts angezeigt wird, lässt sich hier nicht bestätigen. Haben bei den Messungen in der wässrigen Phase die gesputterten Sensoren die beste Leistung gezeigt, so ist es in Decan ein siebgedruckter Sensor.

Tabelle 7.5 gibt eine Übersicht und Bewertung der vermessenen Sensoren.

Tabelle 7.5: Vergleich der Materialien und Präparationsmethoden; ++ sehr gut, + gut, 0 indifferent, - zweifelhaft, - - mangelhaft

Material	Herstellungsart	Signal	physikalische Stabilität	technische Realisierbarkeit	Gesamt-Bewertung
RuO ₂	galvanisch	--	--	-	--
	sputtern	+	+	+	+
	Siebdruck	-	++	++	-
IrO ₂	galvanisch	0	-	0	0
	sputtern	--	+	+	--
	Siebdruck	++	++	++	++
Sb	galvanisch	--	+	+	--
	sputtern	--	+	+	--

Die Matrix zeigt, dass der siebgedruckte Iridiumoxidsensor gegenüber allen anderen getesteten Materialien die beste Performance bei einer Veränderung des Säuregehalts in Decan zeigt. Im nächsten Schritt wurde nur dieser Sensor in Motoröl getestet.

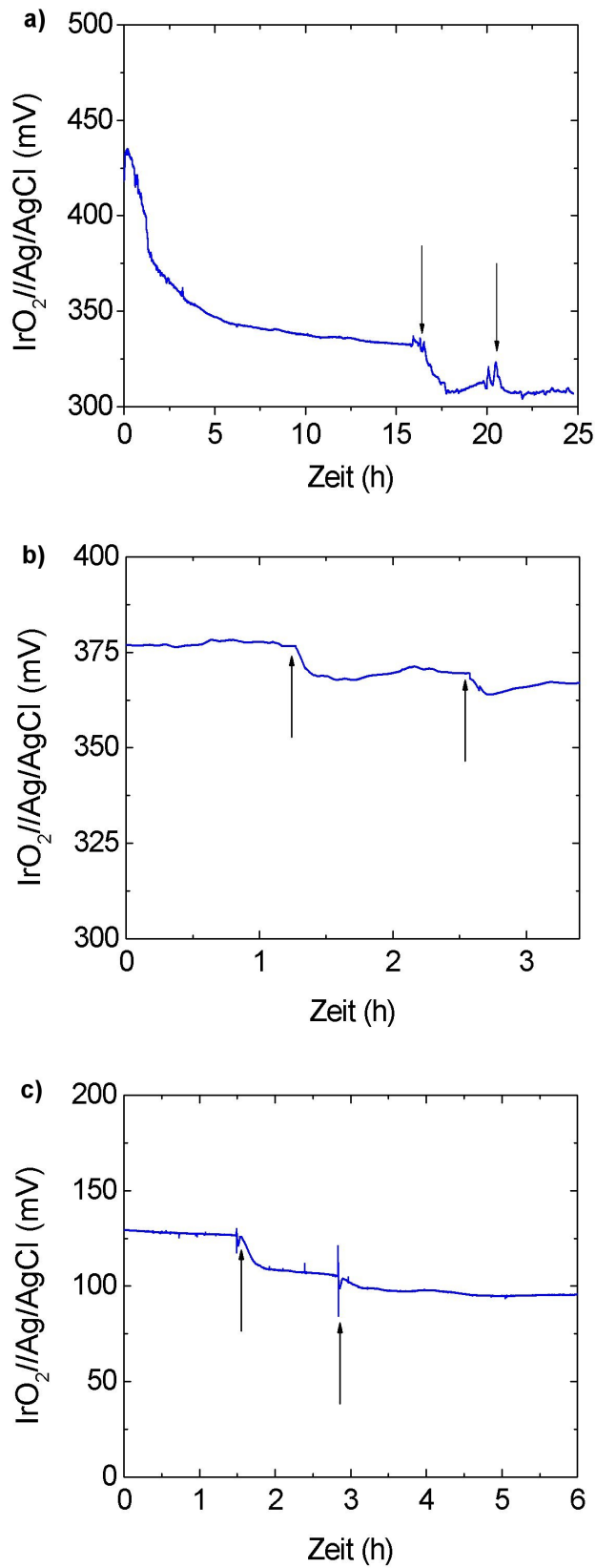


Abbildung 7.48: Iridiumoxidsensoren in Mineralöl; alle drei reagieren auf die Zugabe von Altöl

- a) Siebdruck
- b) Sputtern
- c) Galvanik

7.10.2.7 Messungen in Mineralöl

Da sich Iridiumoxidsensoren, die mittels Siebdrucktechnik hergestellt wurden, im vorhergehenden Kapitel als am besten geeignete Kombination von Material und Herstellungsart für Messungen in Decan herausgestellt hatten, wurden diese in frischem Motoröl getestet. Da jetzt im Realsystem gemessen wurde, wurde Altöl hinzugegeben, um den Säuregrad im Medium zu erhöhen (Abbildung 7.48).

Zuerst fällt auf, dass der Kurvenverlauf in die andere Richtung deutet, d.h. nach Zugabe von Altöl *sinkt* das Potential anstatt sich wie erwartet zu erhöhen, wenn der Säuregehalt im Öl steigt. Eine Erklärung diese beobachteten Effekts erfolgt in Kapitel 8. Im Folgenden werden zunächst die Kurvenverläufe der Sensoren diskutiert.

Messungen bei Raumtemperatur

a) Siebdruck Der Sensor erreicht nach mehreren Stunden einen stabilen Wert und zeigt dann auch eine Reaktion auf eine Zugabe von Altöl. Die Antwort des siebgedruckten Sensors ist zwar nicht sehr deutlich. Ihn zeichnet jedoch seine physikalische Stabilität im Öl auch unter drastischen Bedingungen aus. Deshalb konnte hier untersucht werden, ob eine Änderung der Messbedingungen die Antwort des Sensors verbessern kann. Im speziellen wurde bei weiteren Messungen die Temperatur des Messmediums auf $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhöht und damit die Viskosität gesenkt. Zudem ist damit die Umgebung des Sensors der seiner zukünftigen Einsatzbedingung im Fahrzeug ähnlicher.

b) Sputtern Auch der aufgesputterte Iridiumoxidsensor weist eine Reaktion auf eine Zugabe von Altöl auf. Die Antwort ist jedoch nicht so ausgeprägt wie beim galvanischen Sensor. Zudem ist das Signal nicht so stabil wie dort.

c) Galvanik Der Sensor zeigt das stabilste Signal im Vergleich zu den anderen beiden Herstellungsarten. Das Signal zeigt bei einer Veränderung des Säuregrades zwei deutliche Potentialänderungen und bleibt danach über Stunden stabil. Nach ca. 13 h löst sich jedoch hier wie auch in den oben beschriebenen Messungen die galvanisch aufgebrauchte Beschichtung. Hinsichtlich einer technischen Nutzung wird die grundsätzlich gute Antwort des Sensors durch seine mangelnde physikalische Stabilität im Medium Motoröl zumindest teilweise wieder kompensiert.

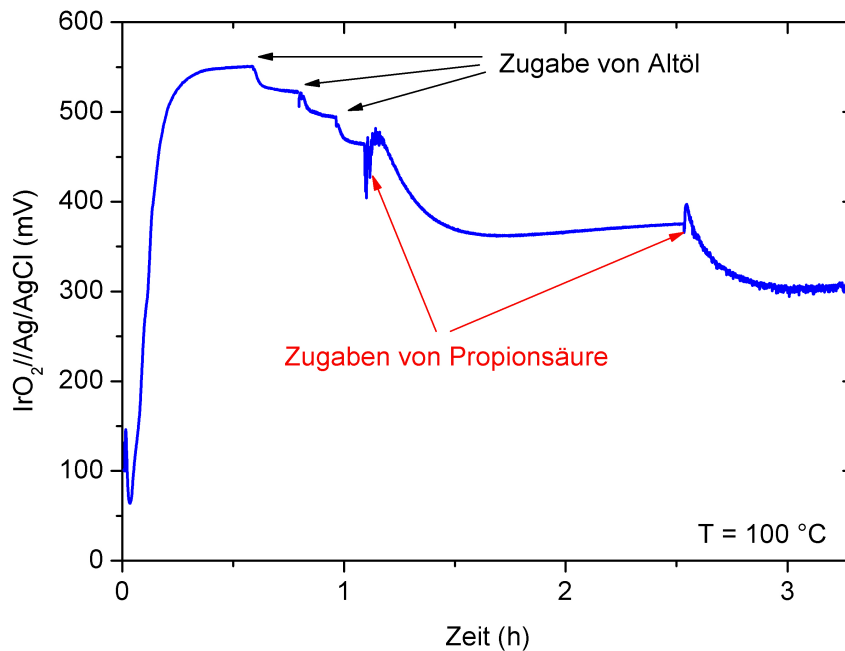


Abbildung 7.49: siebgedruckter Iridiumoxidsensor in Öl bei 100 °C; deutlich ist das Ansprechen des Sensors auf die Zugabe von Altöl und Propionsäure zu sehen

Messung bei 100 °C Die Messung wurde bei einer Öltemperatur von 100 °C durchgeführt (Abbildung 7.49). Nach dem Eintauchen in das Öl stabilisiert sich der Messwert nach ca. 30 min, also wesentlich schneller als bei Zimmertemperatur durchgeführten Messung. Die dreimalige Zugabe von 500 μl temperiertem Altöl lässt sich am Sensorsignal deutlich ablesen. Um nachzuprüfen, ob die Änderung des Signals tatsächlich mit einem Heraufsetzen des Säuregehalts durch das Eintropfen des Altöls zusammenhängt, wurden zweimal 500 μl Propionsäure zugetropft. Die Änderung des Signals weist in die gleiche Richtung wie bei der Zugabe von Altöl. Der Potentialunterschied bei der Zugabe von Altöl ist ca. 25 mV. Bei der gleichen Menge Propionsäure fällt der Wert stärker (ca. 75 mV), wie es zu erwarten wäre, da die Menge an Altöl nicht nur aus organischen Säuren besteht. Dies spricht dafür, dass der gleiche Prozess für die Potentialveränderung verantwortlich ist und daher tatsächlich der Anteil organischer Säuren im Altöl das Sensorsignal verändert hat.

Fazit Der siebgedruckte Iridiumoxidsensor verbessert seine Performance entscheidend, wenn das Messmedium erhitzt wird. Änderungen des Säuregehaltes durch Zugabe von Altöl bzw. Propionsäure sind so deutlich sichtbar.

7.10.2.8 Fazit der Flüssigphasenmessungen

Ausgehend von den Erkenntnissen, die die Gasphasenanalyse von Motorölen lieferte, wurde gefolgert, dass die Bildung organischer Säuren ein Indikator für den Alterungszustand des Öls ist.

Diese Säuren sollten nun durch einen möglichst einfachen Messaufbau mit einfach herzustellenden Sensoren in der Flüssigphase detektiert werden.

Zum einen wurde die prinzipielle Machbarkeit der Herstellung und des Einsatzes von Festkörpersensoren bei der Vermessung des Säuregehaltes in flüssigen Medien gezeigt. Die präparierten Feststoff-Sensoren zeigten in den Untersuchungen zum Teil sehr gute Eigenschaften, je nach Polarität des Mediums übertrafen diese sogar jene von konventionellen Glaselektroden.

Bei den auf galvanischem Wege hergestellten Elektroden führte unter anderem die mangelnde Haftung der Schicht an den Grundelektroden zum Ausschluss. Die aufgesputterten Sensoren aus Iridium- und Rutheniumoxid sowie Antimon erwiesen sich als die besten im Medium Wasser. In nichtwässrigen Medien überzeugten aber letztlich die siebgedruckten Sensoren, speziell Iridiumoxid aufgrund der Robustheit.

Durch Vergleiche der Messergebnisse und der Morphologien der auf unterschiedlicher Weise präparierten Materialien konnten Schlüsse auf Struktur-Eigenschaftsbeziehungen abgeleitet werden. So ist zu vermuten, dass die besseren Sensoreigenschaften des siebgedruckten Iridiumoxidsensors im Vergleich zum Rutheniumoxidsensor auf dessen großporige Oberfläche zurückzuführen sind.

Die entwickelten neuen Strategien zur Automatisierung und Beschleunigung der Präparation und Messverfahren haben sich als erfolgreich herausgestellt. Beim Herstellungsverfahren des Kombisiebdrucks wurde ein Proof-of-Principle erbracht. Die vorgestellten Techniken lassen es als sinnvoll erscheinen, ihren Einsatz in anderen Gebieten der chemischen Sensorik zu prüfen.

7.11 Highthroughput-Messungen

7.11.1 Motivation

Im vorhergehenden Kapitel wurde nachgewiesen, dass sich mit sehr einfach aufgebauten Feststoffelektroden pH-Änderungen in Wasser bzw. Änderungen des Säuregehalts in nichtwässrigen Medien feststellen lassen. Alle diese Untersuchungen wurden an Einzelsensoren durchgeführt. Dies ermöglicht zwar eine flexible Einstellung der Umgebungsbedingungen, der Messumgebungen und -aufbauten. Für eine tiefere Evaluierung eines bestimmten Sensortyps müssen jedoch möglichst viele Sensormaterialien und -herstellungswege getestet werden,

um z.B. Aussagen über die Reproduzierbarkeit, Signalstärke, Sensitivität, Langzeitstabilität etc. machen zu können.

Deshalb sollte die Frage geklärt werden, ob es bei der vorliegenden Problemstellung möglich ist, bei Feststoffsensoren in Flüssigkeiten einen Ansatz zu verfolgen, der Techniken und Methoden der Kombinatorischen bzw. Highthroughput-Chemie aufnimmt und bisher nur in der Gasphase erfolgreich eingesetzt wurde [85].

Grundsätzlich existieren dabei zwei Möglichkeiten.

- (a) Zum einen können in einem Batch-Herstellungsprozess viele identische Sensoren präpariert werden, die anschließend möglichst automatisiert in verschiedenen Medien getestet werden: gleiche Sensoren, verschiedene Medien.
- (b) Zum anderen können durch geschickt gewählte Produktionsprozesse viele unterschiedliche Sensoren präpariert werden, die alle im gleichen Medium vermessen werden: verschiedene Sensoren, gleiches Medium.

Ausgehend von dem in Kapitel 7.9.3 beschriebenen Messaufbau wurde zunächst Ansatz (a) verfolgt. 64 verschiedene Flüssigkeiten können so automatisch auf 64 identischen Sensoren vermessen werden.

Eine Grundvoraussetzung für Ansatz (a) ist, dass identische Sensoren, die mit identischen Medien in Kontakt sind, auch identische Messwerte produzieren. Sollte dies nicht der Fall sein, können aus den unterschiedlichen Potentialwerten identisch präparierter Sensoren, die mit unterschiedlichen pH-Werten in Kontakt kommen, keine Schlüsse gezogen werden.

Ob diese Grundvoraussetzung beim vorliegenden Aufbau [85] erfüllt ist, wurde durch Messungen mit Wasser als Medium untersucht. Hier konnte auf die Ergebnisse der Einzelmessungen zurückgegriffen werden.

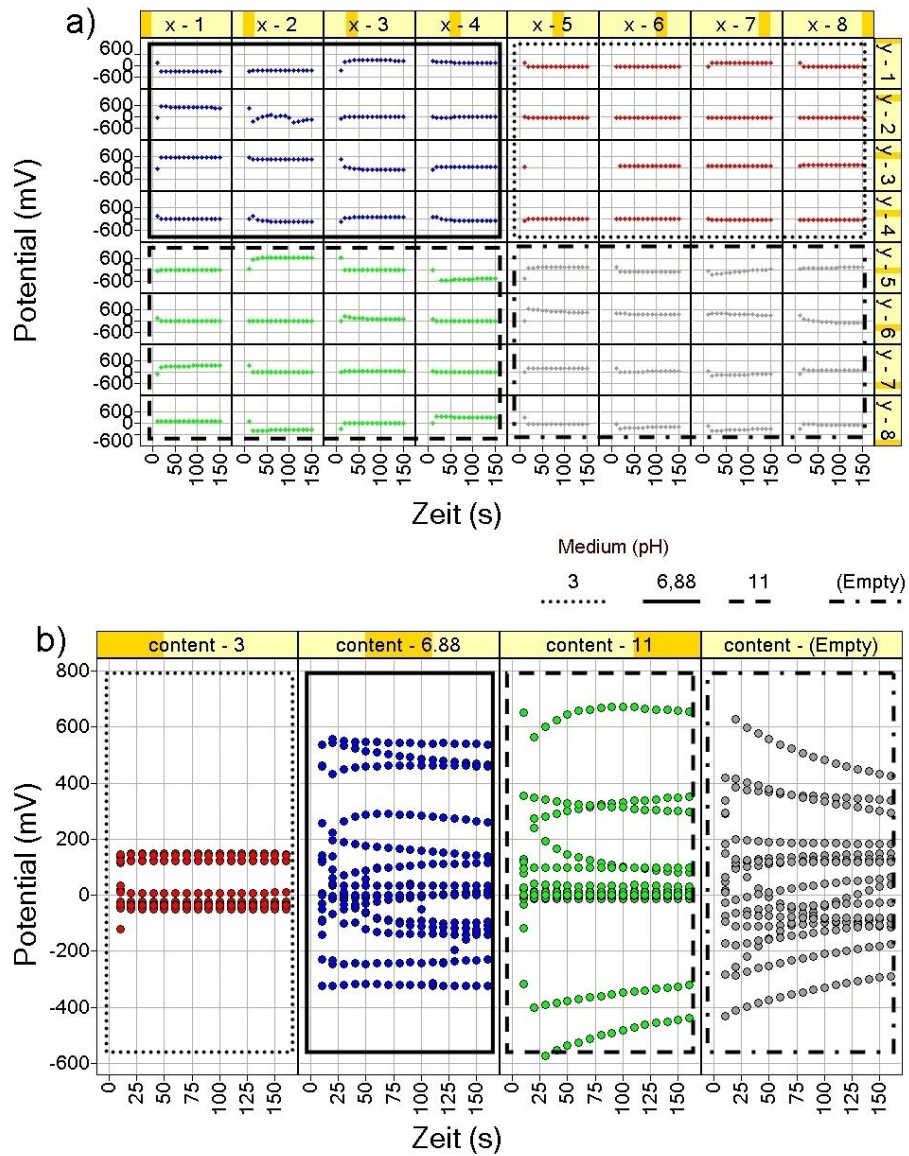


Abbildung 7.50: Wasser auf einem Iridiumoxid-Multielektrodensubstrat mit verschiedenen pH; a) Aufteilung der Messfelder gemäß der Anordnung der Sensoren auf dem Substrat; b) Ansicht nach Medien geordnet, die Kurven der Sensoren von a) wurden nach dem Medium sortiert, mit dem sie in Kontakt waren; die Werte streuen stark, so dass allein aus den Potentialwerten kein Rückschluss auf das Messmedium möglich ist

7.11.2 Messungen

Abbildung 7.50 zeigt eine Messung, bei der die vorher erwähnte Grundvoraussetzung „gleicher Sensor + gleiches Medium = gleicher Messwert“ untersucht wurde. Ein Substrat mit 64 Iridiumoxidsensoren wurde vermessen. Die Platte wurde in vier Quadranten eingeteilt. Einer kam mit Wasser mit $pH = 3$ (Punkt) in Kontakt, einer mit $pH = 6,88$ (durchgezogen), der dritte mit $pH = 11$ (Strich). Die pH-Werte wurden durch halogenfreie Pufferlösungen eingestellt. Der vierte Quadrant wurde nicht benetzt, die Sensoren lagen frei an der Luft (Strichpunkt). Diagramm 7.50 (a) zeigt die Plattenansicht der Messung. Die Position der kleinen Diagramme entspricht der örtlichen Position des Sensors auf dem Substrat (Abbildung 7.30 a).

Ein Vergleich der einzelnen Sensoren ist durch eine dem Messmedium folgende Anordnung möglich (Abbildung 7.50 (b)). Die Kurven sind entsprechend der jeweiligen Flüssigkeit zusammengefasst, mit der sie in Kontakt stehen. Dabei zeigen sich große Unterschiede in den Absolutwerten der Sensoren, die mit dem gleichen Medium in Kontakt sind. Bei $pH = 6,88$ erstrecken sich die einzelnen Messwerte über 1000 mV . Insbesondere kann nicht unterschieden werden, ob ein Sensor mit $pH = 6,88$ oder mit $pH = 11$ in Kontakt ist oder an Luft liegt. Somit ist die Grundvoraussetzung nicht erfüllt.

7.11.3 Fazit

Eine Messung am Kombimesstplatz (KM) mit einem Kombisubstrat, die beide für resistive und kapazitive Gassensoren entwickelt wurden, ist hier nicht zielführend. Die Ursache dafür liegt an den hohen Innenwiderständen der Messmedien und der nicht ausreichenden Schirmung am KM, die nur mit unvermeidbar hohem Aufwand aufgerüstet werden könnte. Zudem sind die langen Leitungswege im und vom Multiplexer anfällig für parasitäre Einflüsse. Das grundsätzliche Problem der Messungen ist, dass die Absolutwerte verschiedener Sensoren bei gleicher Beaufschlagung bzw. die Absolutwerte des gleichen Sensors bei zwischengeschalteten Reinigungsvorgängen nicht vergleichbar sind. Deshalb ist es nicht zielführend, gleich präparierte Sensoren mit verschiedenen Medien zu beaufschlagen und daraus Kenntnisse ableiten zu wollen, wie sich *ein* Sensor beim Wechsel zwischen diesen Medien verhielte. Die Schlussfolgerung aus den in diesem Kapitel dargestellten Problemstellungen ist, dass ein Aufbau konstruiert werden muss, bei dem zwar auch eine sequentielle aber automatisierte Messung möglich ist. Jedoch muß die Messkette möglichst kurz gefaßt und gut geschirmt sein, um den kleinen Strömen Rechnung zu tragen und störende Einflüsse und parasitäre Effekte zu minimieren. Zum anderen muss eine Manipulation der Medien *während* der Messung

möglich sein. Deswegen wurde der im folgenden Abschnitt beschriebene Weg beschritten.

7.12 Robotergestützte Messungen

7.12.1 Motivation

Im vorigen Abschnitt wurde gezeigt, dass das bloße Messen möglichst vieler Sensoren mit dem KM bei der vorliegenden Problemstellung nicht zielführend ist. Die Streuung der Absolutwerte der Messungen ist zu groß, als das Aussagen über die Performance eines einzelnen Sensors gemacht werden könnten.

Deshalb wurde ein neuartiger Messaufbau konzipiert und aufgebaut und zum Patent angemeldet [74]. Dieser erlaubt es zum einen online, d.h. während einer laufenden Messung das Medium, das mit dem Sensor oder den Sensoren in Kontakt ist, zu verändern. Damit kann Ansatz (a) aus Kapitel 7.11 weiterverfolgt werden. Zum anderen wird die benötigte Leitungslänge und der Anteil ungeschirmter Teile des Messaufbaus minimiert und damit auch die Anzahl der Quellen möglicher Störungen gesenkt.

Zudem erlaubt der flexible robotergestützte Aufbau durch Umprogrammieren der Kontrollsequenzen das Nutzen andersartiger Layouts. Beim vorhergehenden Aufbau ist diese nur durch technische Umbauten der Hardware möglich.

Darüber hinaus macht es die Anordnung der Sensoren möglich, das Elektrodenmaterial auf einem einzigen Substrat zu variieren (Kapitel 7.7). Dadurch ist es möglich, Ansatz (b) aus Kapitel 7.11 weiter zu untersuchen.

Zuerst wurde der Messaufbau mit dem Referenzmedium Wasser validiert. Dabei sollte gezeigt werden, dass Messungen, die an Einzelsensoren gemacht wurden, auch beim vorliegenden Aufbau reproduziert werden können.

7.12.2 Messung in Wasser

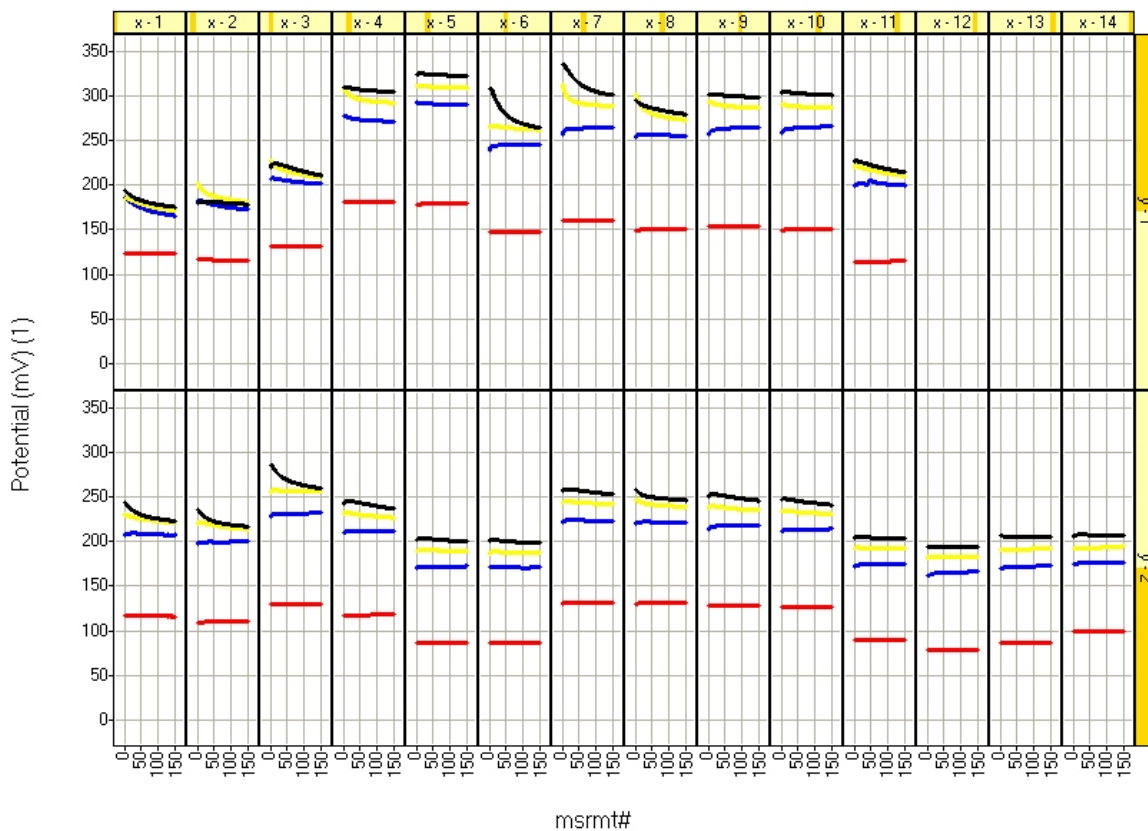


Abbildung 7.51: Potentialmessungen siebgedruckter $\text{IrO}_2//\text{Ag}/\text{AgCl}$ -Sensoren in Wasser (rot) mit $20 \mu\text{l}$ (blau), $40 \mu\text{l}$ (grün) und $60 \mu\text{l}$ (schwarz) Eisessig; das qualitative Verhalten der Sensoren ist übereinstimmend

Abbildung 7.51 zeigt eine Messung mittels des robotergestützten Aufbaus. Das Substrat mit siebgedruckten Iridiumoxidsensoren wurde durch die Pipettierapparatur erst mit $40 \mu\text{l}$ Wasser (rot) und anschließend in drei Schritten mit je $20 \mu\text{l}$ Eisessig beaufschlagt (blau, grün, schwarz). Dies erfolgt reihum, d.h. ein Sensor wurde erst vollständig mit Wasser- und Säurezugabe vermessen, bevor der Roboterarm zum nächsten überging. Damit konnte verhindert werden, dass z.B. Konditionierungs- oder Alterungseffekte das Messsignal der später vermessenen Sensoren veränderten. Zwar unterscheiden sich die Absolutwerte der Sensoren bei gleichem Wellinhalt zum Teil deutlich. Jedoch ist das qualitative Verhalten der einzelnen Interdigitalstrukturen nahezu identisch und vergleichbar mit den Ergebnissen, die an Einzelsensoren erzielt wurden.

7.12.3 Messungen in Öl

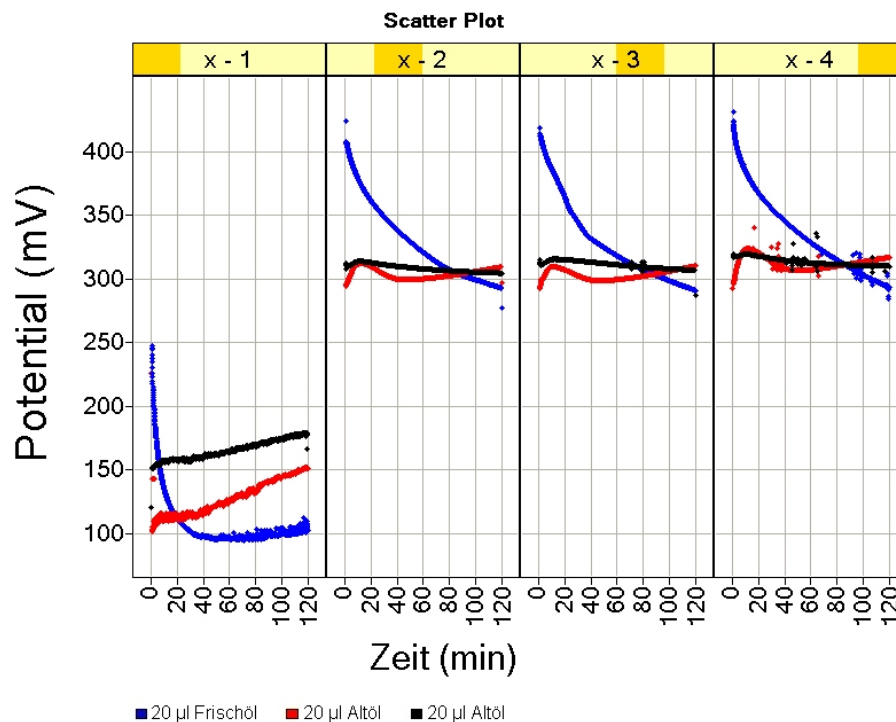


Abbildung 7.52: Potentialmessungen siebgedruckter Iridiumoxidsensoren in 20 μl Frischöl (blau) und nach der Zugabe von jeweils 20 μl Altöl (rot, schwarz); alle Sensoren außer dem ersten waren konditioniert; das Potential zeigt einen deutlichen Unterschied zwischen Frisch- und Altöl

Die Sensoren des Substrats, so wie sie in Abbildung 7.52 gezeigt sind, wurden bis auf den ersten für 30 min mit H_2O konditioniert. Danach wurde das Wasser abgesaugt und sukzessive je 20 μl Frischöl (blau) bzw. zweimal Altöl (rot, schwarz) zugegeben. Der Unterschied zwischen den Sensoren mit und ohne Konditionierung ist deutlich zu sehen. Bei der Zugabe von Frischöl stellt sich bei keinem der Sensoren ein stabiler Wert ein. Nach der Konditionierung existieren Wasserreste in der porösen Oberflächenstrukturen der siebgedruckten Sensoren (siehe Kapitel 7.10.1.5). Die Zugabe von Altöl verändert zum einen das gemessene Potential, zum anderen stellt sich jetzt auch ein stabilerer Wert ein. Die in weit größerem Maße vorhandenen polaren Komponenten im Altöl machen dies anscheinend möglich. Eine Veränderung des Potentials zwischen dem System Frischöl - Frischöl+Altöl ist sichtbar und damit ist gezeigt, dass die vorgestellte Technik sinnvoll einsetzbar ist.

7.12.4 Kombi-Siebdruck

Ansatz (b) aus Kapitel 7.11 besagt, dass auf einem Substrat verschiedene Elektrodenmaterialien zum Einsatz kommen, die alle mit dem gleichen Medium in Kontakt sind. Durch eine geschickte Wahl des Elektrodenlayouts und die Art des Kombisiebdrucks aus Kapitel 7.7 war es möglich, in einem Arbeitsgang ein Substrat mit Elektroden aus verschiedenen Materialien herzustellen. Die Pasten wurden einzeln hergestellt und danach zu binären Mischungen verarbeitet.

Abbildung 7.53 gibt die Zusammensetzung der Elektrodenpasten des Substrats wieder, dessen Messung in der Abbildung 7.54 dargestellt ist. Die Zahlen bezeichnen das Mischungsverhältnis aus der Iridiumoxidpaste IrO₂2005–12–13 und der Rutheniumoxidpaste RuO₂2005–12–15 bzw. das Kürzel einer Rutheniumoxid- und zweier Iridiumoxidpasten in Reinform (siehe auch die Tabelle in Anhang B.3).

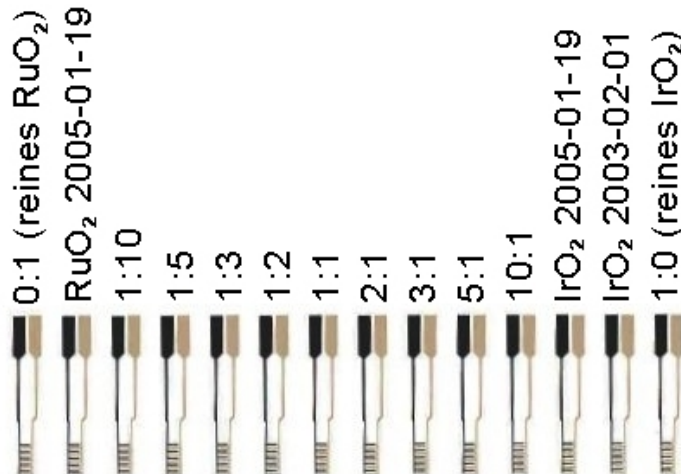


Abbildung 7.53: verwendete Siebdruckpasten beim Kombidruck; die Zahlen bezeichnen das Mischungsverhältnis aus einer Iridiumoxid- und einer Rutheniumoxidpaste bzw. das Kürzel einer Rutheniumoxid- und zweier Iridiumoxidpasten in Reinform

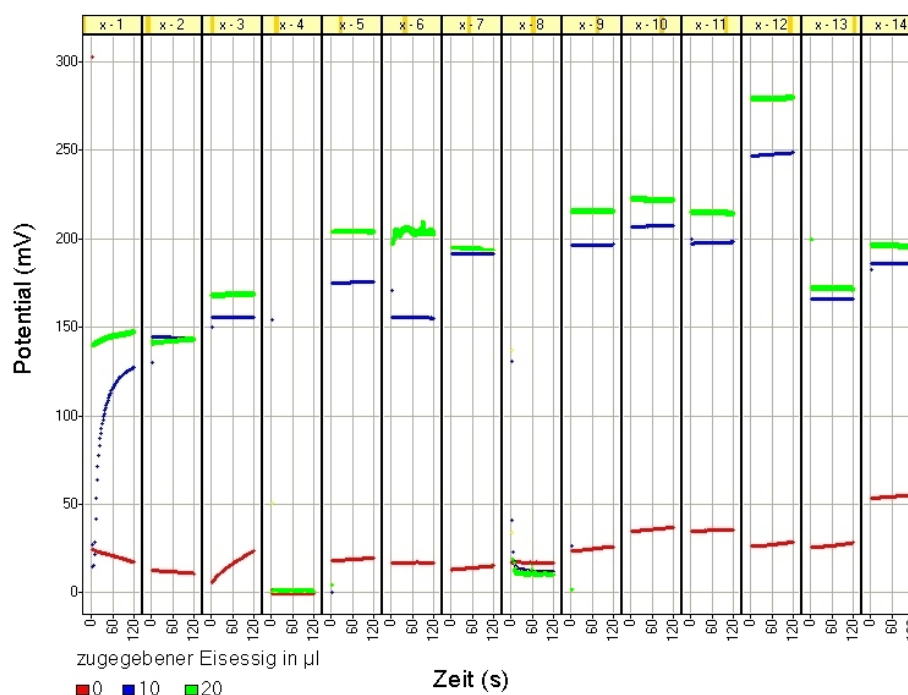


Abbildung 7.54: Kombisiebdruck-Sensoren in Wasser und Essigsäure; die Sensoren bestehen aus einer Mischung aus Iridiumoxid- und Rutheniumoxidpasten; der Anteil an Iridiumoxid steigt von links nach rechts; die Sensoren 2, 12 und 13 bestehen aus anderen Pasten zur Kontrollmessung; reines Wasser (rot), Zugabe von je $20 \mu\text{l}$ Essigsäure (blau, grün)

Von Sensor # 1 bis Sensor # 14 wurde der Massenanteil der Paste RuO_2 2005-12-15 kontinuierlich gesenkt bzw. der Massenanteil der Paste IrO_2 2005-12-13 kontinuierlich gesteigert. Bei Sensor # 2 wurde eine andere Rutheniumdioxidpaste eingesetzt, bei den Sensoren # 12 und # 13 zwei verschiedene Iridiumoxidpasten für Kontrollmessungen. In eine Wanne, die über den Interdigitalstrukturen der Sensoren angebracht war, so dass alle Sensoren mit dem gleichen Medium in Kontakt waren, wurden 10 ml H_2O gefüllt (rot) und anschließend zweimal je $20 \mu\text{l}$ Essigsäure (blau, grün) zugegeben. Bei den Sensoren # 4 und # 8 kam es im Zuge des Sinterungsprozesses zu einem Kurzschluss zwischen Mess- und Referenzelektrode. Auch wenn in Betracht gezogen wird, dass es auch zwischen Sensoren, die aus dem selben Material hergestellt werden, Unterschiede in den Absolutwerten der Sensorantwort gibt, kann doch mit zunehmendem Iridiumoxidanteil eine Trend zu größerer Sensitivität, d.h. ein größerer Potentialunterschied zwischen den Werten mit und ohne Säure erkannt werden.

Die Sensoren, die in Abbildung 7.54 ein stabiles Signal zeigten, werden in Abbildung 7.55 auf ihr Nernst-Verhalten untersucht (siehe Kapitel 6.2). Dabei werden die Potentialunterschiede zwischen den Messungen bei den pH-Werten zwischen 6,5 und 4,6 bzw. 4,6 und 4,75 mit

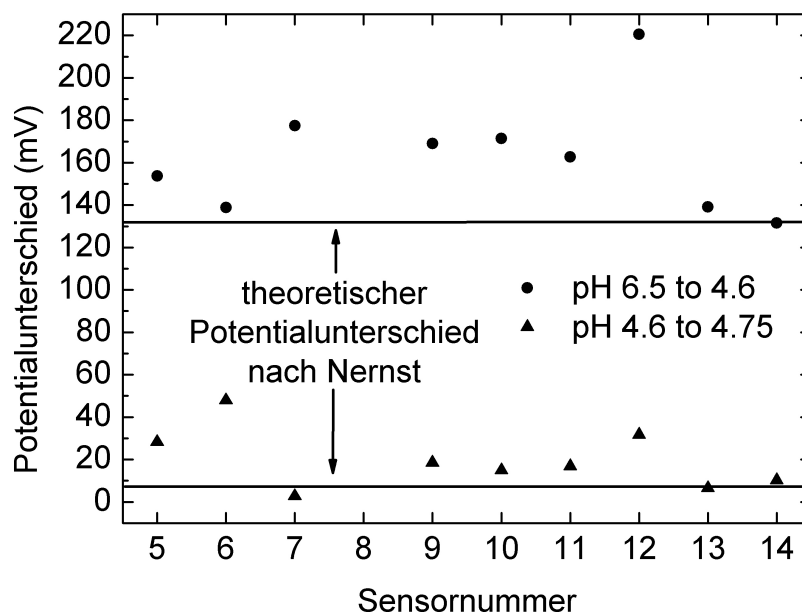


Abbildung 7.55: Potentialdifferenzen der Sensoren mit stabilem Signal bei den pH-Werten zwischen 6,5 und 4,6 bzw. 4,6 und 4,75; die durchgezogenen Linien zeigen das theoretische Nernst-Verhalten

den theoretischen Werten verglichen (durchgezogene Linien). Sensoren, die nicht aus reinem Iridium(IV)oxid hergestellt wurden (12 und 13) zeigen ein Supra-Nernst-Antwort. Dies kann auf eine nichtstöchiometrische Zusammensetzung der Oxide zurückgeführt werden [5]. Das Verhältnis Metall zu Sauerstoff weicht von 1:2 ab. In diesem Fall scheint dieser Beitrag vom Ruthenium(IV)oxid zu stammen, da die reinen Iridium(IV)oxidelektroden nahe am theoretischen Wert liegen.

7.12.5 Fazit

Der in diesem Teil der Arbeit vorgestellte quasi kombinatorische Ansatz lässt die Bewertung von mehreren Sensoren auf einem Substrat in einer automatisierten Weise zu. Er wurde in seiner messtechnischen Anpassungen an die physikalischen Gegebenheiten für die Vermessung von Sensoren in Flüssigkeiten konstruiert.

Die Ergebnisse der Messungen der Einzelsensoren wurden erfolgreich reproduziert und haben gezeigt, dass das Messsystem seine Aufgabe erfüllt.

Die automatisierte online-Veränderung des Mediums mit gleichzeitiger Vermessung des Sensors ist nun realisierbar und eröffnet neue Möglichkeiten bei der Untersuchung von Flüssigphasensensoren.

Mehrere Siebdruckpasten in einem einzigen Arbeitsgang auf einem Substrat zu verdrucken hat sich als machbar herausgestellt. Grundsätzlich sind so Sensoren aus verschiedenen Materialien und deren Kombinationen mit geringem Arbeitsaufwand herstell- und vermessbar. Diese Herstellungsweise ermöglicht ebenfalls neue Möglichkeiten bei der Erforschung von Materialien für industriell siebgedruckte Sensoren, wie z.B. Lambdasensoren, NO_x- oder NH₃-Sensoren.

Die Grenzen des Verfahrens liegen in der ersten Linie in den möglichen Einsatzbedingungen der Sensoren: beim präsentierten Aufbau ist z.B. ein Messen bei höheren Temperaturen als der Zimmertemperatur nicht möglich.

8 Elektrochemisches Modell der Sensoren in unpolaren Medien

Im Folgenden soll nun versucht werden, ein elektrochemisches Modell zu entwickeln, mittels dessen sich die in Kapitel 7 vorgestellten Messungen in nichtwässrigen Medien erklären lassen. Die aus der wässrigen Phase bekannten Erklärungen (Kapitel 6) greifen hier zum großen Teil nicht mehr. Von Hydrathüllen für Ionen kann im Decan nicht mehr ausgegangen werden, jedoch ist auf den Elektroden und in den Medien immer Restwasser vorhanden [88].

8.1 Decan

8.1.1 Restwasser und Micellen

Das Restwasser spielt vermutlich eine wichtige Rolle im Zusammenspiel mit den organischen Säuren: dort, d.h. direkt an der Oberfläche des Sensors bzw. in Hohlräumen, wo sich Wasser befindet, kann die Säure dissoziieren und Potentialänderungen an der Elektrode hervorrufen. Auch in freien Restwassertropfen im Medium können sich Säuremoleküle anlagern. Dabei wird der polare Kopf des Moleküls in den Wassertropfen ragen, der unpolare Rest im unpolaren Medium sein. Die so gebildete Micelle ist nach außen elektrisch neutral. Auch eine Micellenbildung der organischen Säuren ohne Beteiligung von Restwasser ist denkbar: analog zur Kolloidchemie von z.B. Seifen können sich hier inverse Micellen aus Säuren bilden [44].

8.1.2 elektrische Doppelschicht

Die organischen Säuren werden im Bulk des unpolaren Mediums nicht dissoziiert, sondern als Ionenpaar vorliegen. Eine quantitative Bestimmung ist nach Kapitel 6.3 im vorliegenden Fall nicht möglich. So steht infrage, ob sich hier überhaupt eine klassische Doppelschicht ausbilden kann, die über das reine Helmholtz-Modell hinausgeht. Die Ausdehnung der diffusen Schicht, die das Potential gegen den Bulk des Mediums abschirmt, sollte aufgrund der geringen Ionenstärke (Gleichung 6.10) vergleichsweise groß sein. Ein Vergleich mit 0,2 molaren Lösung Essigsäure in Wasser (κ ca. 125 nm) lässt einen deutlich größeren Wert im Bereich von μ -Metern vermuten.

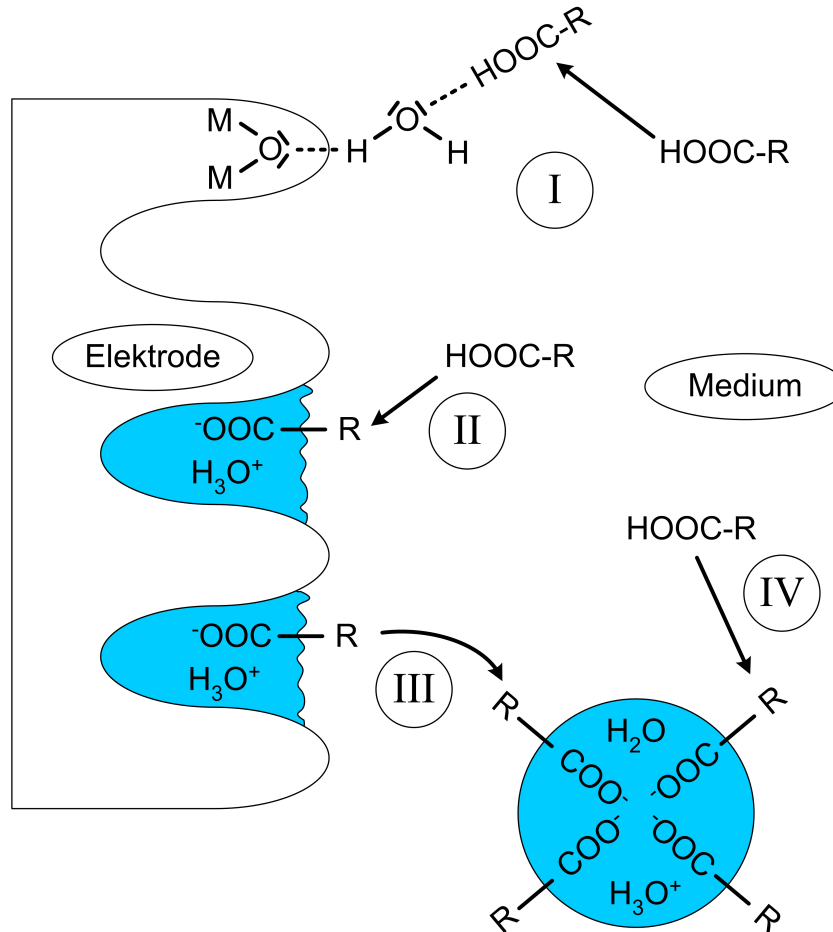
Voraussetzung für diese Betrachtung ist jedoch, dass überhaupt freie Ionen vorliegen, was anhand der Betrachtung im obigen Abschnitt 8.1.2 unwahrscheinlich ist. Falls die organischen Säuren dissoziieren können, dann nur lokal in Restwasser, so dass die Kombination von Säure und Wasser örtlich aneinander gebunden bleibt und deshalb nach außen elektrisch neutral ist. Es existiert also durch die Neutralität der Helmholtz-Schicht kein Coulomb-Potential der diffusen Schicht. Moleküle werden also rein durch Brownsche Molekularbewegung zur Elektrodenoberfläche gelangen können.

Im nächsten Abschnitt sollen mögliche Teilprozesse beleuchtet werden, die an der Elektrodenoberfläche ablaufen und die beobachteten Potentialverläufe erklären können.

8.1.3 Reaktionswege

Tabelle 8.1 zeigt vier verschiedene Teilprozesse, die bei der Zugabe organischer Säuren zu Decan ablaufen können.

Tabelle 8.1: mögliche Teilprozesse bei der Zugabe organischer Säuren zu unpolaren Medien
 $M - \overline{O} - M$: Metalloxid



I	Säuren lagern sich direkt an die Oberflächenwassermoleküle der inneren Helmholtzschicht an. Durch die Wasserstoffbrücken werden Elektronen aus dem Bulk der Elektrode „abgezogen“.	Potentialerhöhung ↑
II	Säuren gehen in Restwasser in den Poren auf der Oberfläche der Elektrode und deprotonieren dort. Dies senkt den pH lokal im Restwasser, so dass die in Kapitel 7.1 zitierten Redoxreaktionen ablaufen können.	Potentialerhöhung ↑
III	Säuremoleküle, die sich an der Oberfläche oder in Restwassertaschen befinden, können sich von dort wieder lösen und durch Micellenbildung Wasser der Oberfläche entziehen	Potentialabsenkung ↓
IV	Zugegebene Säure geht direkt in eine Micelle. Entweder bilden sich diese mit im Bulk des Mediums vorhandenem Restwasser oder sie bilden oberhalb einer kritischen Konzentration reine Säuremicellen.	Potential bleibt konstant \Leftrightarrow

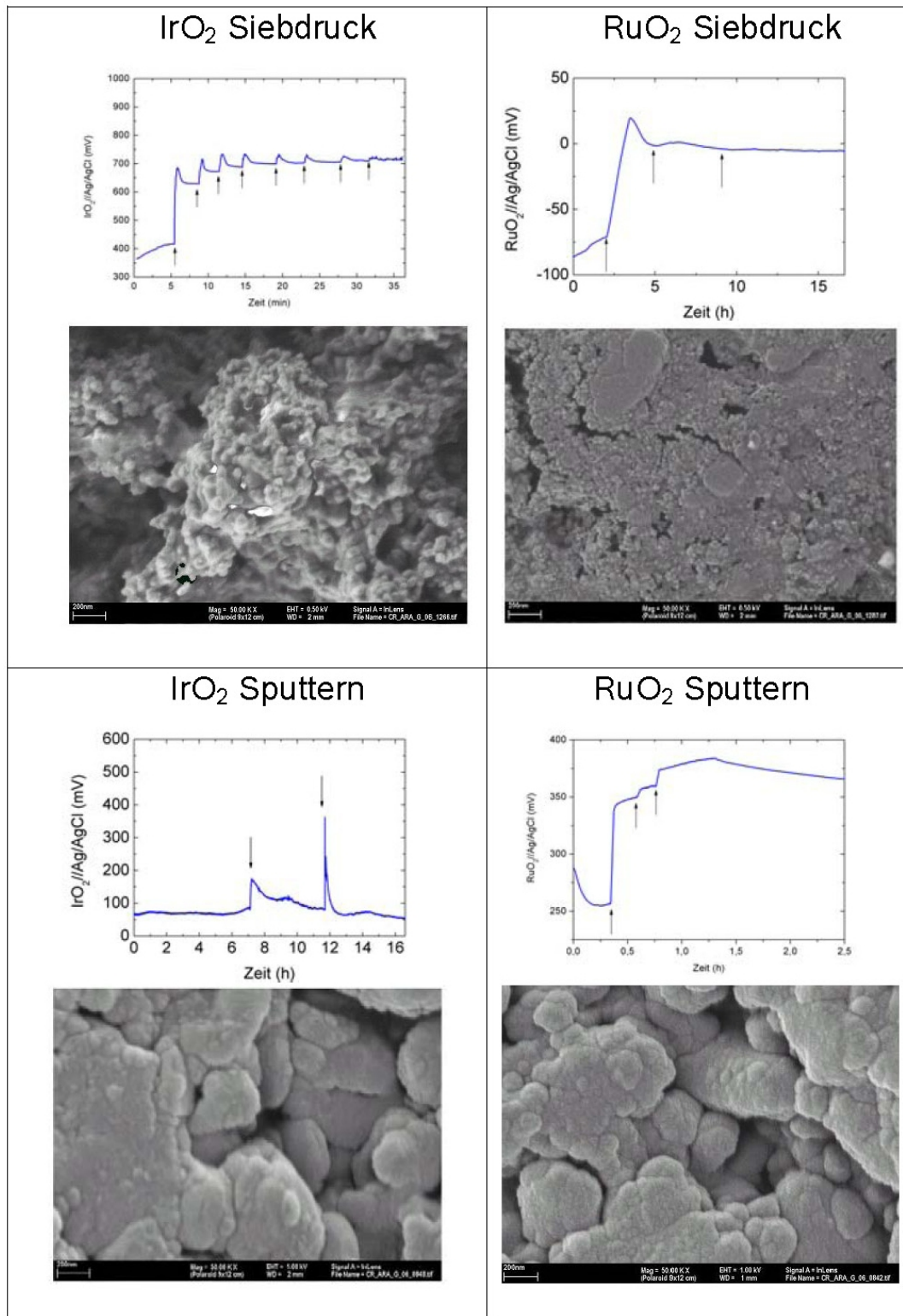


Abbildung 8.1: Gegenüberstellung der Kurven und Morphologien der Iridium- und Rutheniumoxidsensoren aus Kapitel 7.10.2.2

8.1.4 Kurvenverlauf

Auf der Grundlage des in Kapitel 8.1.3 vorgestellten Modells mit den unterschiedlichen Teilreaktionen bei Zugabe von unterschiedlichen Säuren in Decan werden nun exemplarisch die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen von IrO₂ und RuO₂ an siebgedruckten und aufgesputterten Sensoren diskutiert (Abbildung 8.1).

Tabelle 8.2: phänemologische Beschreibung von Oberfläche und Messergebnis in Abbildung 8.1

Material	Herstellungsart	Oberflächenbeschaffenheit	Säurereaktion
IrO ₂	Siebdruck	Porenstruktur im Bereich von mehreren 100 nm, raue Oberfläche aus Nanoartikeln	Säurezugabe 8 mal messbar
IrO ₂	Sputtern	Agglomerate im μm und $\text{sub}\mu\text{m}$ Bereich mit glatter Oberfläche	kein stabiles Signal
RuO ₂	Siebdruck	Nahezu dicht gesinterte Oberfläche aus Nanopartikeln	1 mal messbar
RuO ₂	Sputtern	Agglomerate im μm und $\text{sub}\mu\text{m}$ Bereich mit glatten Oberflächen belegt von einzelnen Nanopartikeln	3 mal messbar

Rauere Oberflächen mit potentiell großer Zahl möglicher Adsorptionsstellen zeigen das bessere Ansprechverhalten: eine große Oberfläche bietet mehr Zentren für die Anlagerung von Säure (I in Tabelle 8.1) bzw. eine porösere Oberfläche kann Restwasser besser einlagern (II in Tabelle 8.1).

Darüber hinaus ist zu beobachten, dass bei den als positiv im Antwortsignal bewerteten Sensorsignalen auch das Antwortverhalten bei reinem Decan oberhalb von 100 mV lag. Die Höhe des Absolutwerts kann als Maß für die Anzahl der reaktiven Stellen auf der Elektrode gesehen werden. Ein hoher Wert kann dafür sprechen, dass viele Stellen der Sorte I in Tabelle 8.1 existieren. Durch die Wasserstoffbrücken auf der Oberfläche der Elektrode kann es bereits im neutralen Zustand des Mediums zu einer Verschiebung des Potentials kommen. Diese Bindungsstellen für Säuremoleküle stehen dann auch einer weiteren Reaktion mit den Säuren zur Verfügung und begründen das bessere Sensorverhalten.

Auch wenn, wie in diesem Kapitel gezeigt, sich dieses Modell für die Interpretation der Messergebnisse bei den Systemen Iridium- und Rutheniumoxid eignet, gab es Messungen von Sensoren, deren Verhalten über den gesamten Kurvenverlauf nicht eindeutig interpretierbar waren. So waren die galvanischen Sensoren über den Messzeitraum von einigen Stunden instabil bzw. zeigten ein Abfallen des Signals bei Säurezugabe, was mit dem Modell nicht

erklärt werden kann.

Vergleicht man die Morphologien und die Messergebnisse der beiden siebgedruckten Elektroden, so lässt die Oberfläche des Sensors aus Iridiumoxid mit seiner großen Oberfläche eher die Möglichkeit des Wassereinschlusses zu als das eher flache Rutheniumoxid.

8.2 Motoröl

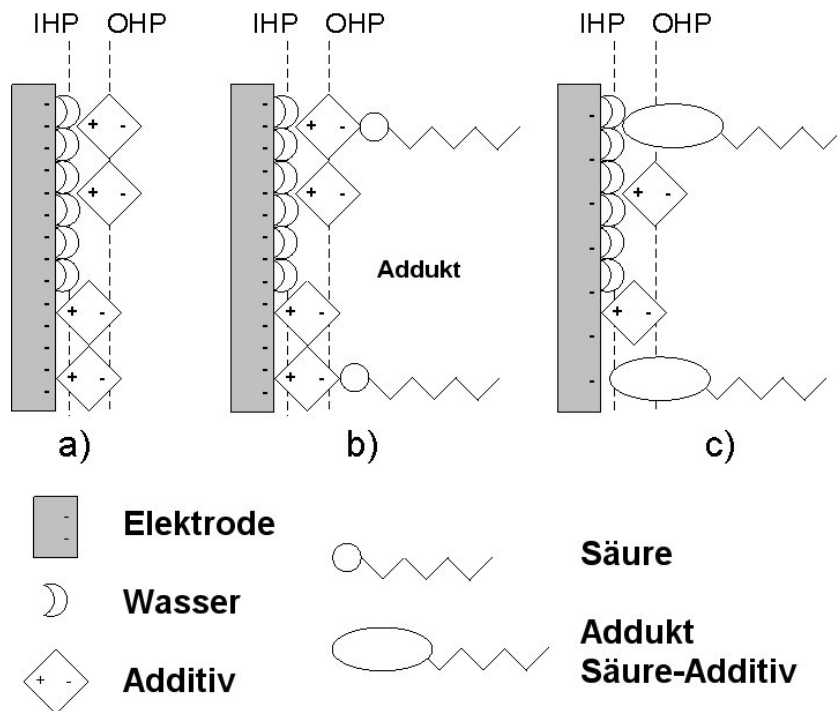
In Kapitel 7.10.2.7 wurde festgestellt, dass sich überraschenderweise die Richtung der Potentialänderung bei der Zugabe von säurehaltigem Altöl ändert, d.h. das Potential wurde kleiner. Dies steht den Messungen und Beobachtungen, die bei Wasser und den anderen nichtwässrigen Medien gemacht wurden, entgegen (Kapitel 7.10.1, 7.10.2.1, 7.10.2.2). Offensichtlich greift hier ein anderer Mechanismus der Potentialerzeugung bzw. Potentialänderung.

In Kapitel 6 wurde das Modell der elektrischen Doppelschicht vorgestellt, das die Anlagerung von elektrisch geladenen Molekülen an die Elektrodenoberfläche beschreibt. Abschnitt 8.1.2 diskutiert die Gültigkeit dieses Modells in nichtwässrigen Flüssigkeiten. Der grundsätzliche Unterschied zwischen den Systemen Wasser/Ethanol/Decan einerseits und Mineralöl andererseits ist die Zumischung von Additiven in letzterem. Eine Auflistung wurde in Kapitel 2.1 gegeben. Im Zusammenhang mit den beobachteten Effekten erscheint insbesondere die Klasse der Verschleißschutzwerkstoffe (Antiwear) interessant, mit Zinkdialkyldithiophosphat (ZDDP) als ihrem wichtigsten Vertreter. Diese Moleküle lagern sich durch ihre polare Natur an Oberflächen an und bilden einen Schutzfilm, der den Verschleiß minimiert. Gleichzeitig kann z.B. ZDDP auch als Oxidationsinhibitor (Antioxidant) wirken [89]. Im vorliegenden gealterten Öl wurde ein Abbauprodukt von ZDDP identifiziert (Kapitel 4.7). Tabelle 8.3 zeigt einen möglichen Reaktionsweg.

Es ist daher anzunehmen, dass die polaren Antiwearadditive sich auf die Oberfläche des Sensors legen, entweder in die IHP oder, falls diese mit Wassermolekülen belegt ist, auf die OHP. Die Additivbelegung bestimmt dann das Einstellen eines Potentials in einem großen Teil der Elektrode. Bei der Zugabe von Säure reagiert diese mit Additiven auf der Sensoroberfläche. Das Absinken des Potentials bei der Zugabe der Säure spricht nach den Überlegungen in Abschnitt 8.1.3 dafür, dass die Reaktionsprodukte weniger polar als die Edukte sind.

Dieses qualitative Modell könnte auch die gesteigerte Sensitivität der Messung bei erhöhter Temperatur in Abbildung 7.49 erklären. Bei 100 °C ist der Anteil von Wasser in der IHP kleiner als bei Raumtemperatur. Aufgrund der Entfernung des Wassers aus dem Gleichgewicht erhöht sich der Anteil der die Oberfläche der Elektrode bedeckenden Additive, so dass es zu einer erhöhten Reaktionswahrscheinlichkeit zwischen oberflächennahen Additiven und Säuren kommen kann.

Tabelle 8.3: Phänomenologische Beschreibung der Reaktionsmöglichkeiten an der Elektrodenoberfläche bei Säurezugabe zu Motoröl



- | | |
|----|---|
| a) | Die hydratisierte Oberfläche der Elektrode ist im IHP- und/oder im OHP-Bereich mit Antiwearmolekülen bedeckt. |
| b) | Wenn nun dem Öl weitere organische Säuren zugegeben werden, werden diese mit den Additiven auf der Oberfläche der Elektrode in Kontakt kommen. |
| c) | Ein Teil der Moleküle in der IHP und OHP wird mit den Säuren reagieren. Die Abbauprodukte von z.B. ZDDP sind nicht endgültig geklärt [89], doch weist der Potentialverlauf der Kurven in Kapitel 7.10.2.7 darauf hin, dass die Polarität des Moleküls abnimmt. Dadurch verringert sich das Potential der Messelektrode. |

8.3 Fazit

Mit Hilfe des qualitativen Modells für die Reaktionen von Propionsäure in Decan können die Kurvenverläufe von aufgesputtertem bzw. siebgedruckten Iridium- bzw. Rutheniumoxid gedeutet werden. Der Sensor mit einer nanostrukturierten, porösen Oberfläche wie sie in diesem Fall durch siebgedrucktes Iridiumoxid realisiert wurde, zeigt das beste Antwortverhalten.

Der umgekehrte Kurvenverlauf des Potentials im Öl kann vermutlich auf das Vorhandensein von Additiven zurückgeführt werden, die an der Oberfläche adsorbieren und das Potential beeinflussen. Weitere wichtige Forschungsaufgaben wären in Zukunft den Hydratisierungsgrad der Oberflächen systematisch zu untersuchen. Ebenso wäre eine Porositätsanalyse der Elektrodenoberflächen vonnöten, um das hier vorgestellte Modell besser zu untermauern.

In dieses Modell geht ein, dass es sich bei den Elektrodenreaktionen sowohl in Decan als auch im Öl eigentlich um Sekundärreaktionen handelt. Im Falle von Decan ist der Anteil von Restwasser auf der Oberfläche von entscheidendem Einfluss auf die Sensorperformance, beim Öl vor allem die Art und Konzentration der zugegebenen Additive. Der Restwassergehalt wird sich über die Lebensdauer eines Sensors bei den verschiedensten Umweltbedingungen, bei denen dieser eingesetzt ist, nur schwierig konstant halten lassen. Ebenso schwankt die Konzentration und Zusammensetzung der Additive von Öl zu Öl, so dass ein Sensor für alle Öle nicht realisierbar erscheint. Für definierte Laborbedingungen zeigen sich aber beide Einsatzarten als denkbare Gebiete. Wie bereits in Kapitel 7.12 erwähnt hat offensichtlich die Mikrostruktur einen großen Einfluss auf die Performance der einzelnen Sensoren.

9 Zusammenfassung, Bewertung und Ausblick

9.1 Zusammenfassung und Bewertung

Das Gebiet der Elektrochemie nichtwässriger unpolarer Medien ist bisher nur wenig untersucht. Ausgehend von der Fragestellung der elektrochemischen Sensorik in nichtwässrigen Flüssigkeiten wurde die Analyse von Schmierölen im Kfz-Motor als Beispiel solcher Medien genommen. Eine Untersuchung von Elektrodenmaterialien in diesen Medien erscheint so nicht nur aus wissenschaftlichem, sondern auch aus technischem Grunde interessant (Kapitel 1). Eine Übersicht der Grundlagen der Ölchemie (Kapitel 2) stellt die Bedeutung der Additive bei der Formulierung der Schmieröle da. Diese verbessern in wichtigen Bereichen (Viskosität, Haltbarkeit etc.) die Eigenschaften der Kohlenwasserstoffe und ermöglichen erst die Qualität moderner Motoröle. Durch die Einführung einer definierten Alterung der Öle gekoppelt an eine klassische nasschemische Analyse lassen sich kontrolliert Öle verschiedener Alterungsstufen zur Untersuchung herstellen.

In Kapitel 3 wird ein Überblick über die bekannten technischen Konzepte der Ölzustandsmessung gegeben. Dieses breite Feld der physikalischen und elektrochemischen Messverfahren wird in Kapitel 4 mit der erstmaligen Anwendungen der SPME-Technik in der Ölzustandsanalyse erweitert. Bei der Bestimmung von Komponenten, die in Schmierölen elektrochemisch vermessen werden könnten, wurden durch den Einsatz von SPME polare Stoffe in der Gasphase nachgewiesen. Die gaschromatographischen und massenspektrometrischen Untersuchungen ergaben, dass es sich dabei hauptsächlich um Additive, deren Abbauprodukte und organische Säuren handelt. Der Anteil dieser Stoffe ändert sich mit fortschreitender Alterung und kann deshalb als ein Maß für die Ölgüte genommen werden. Diese neue Art der Messungen brachte neue Erkenntnisse über Alterungsprozesse im Motoröl. So wurden z.B. keine organischen Säuren unterhalb der Heptansäure in real gealtertem Motoröl detektiert.

Die detektierten organischen Säuren in der Flüssigphase sollten mit einem einfachen und robusten Sensor gemessen werden. Im Rückgriff auf den Stand der Technik wurde in Kapitel

5 die Potentiometrie als das vielversprechendste Messprinzip identifiziert. Die elektrochemischen Grundlagen dafür werden in Kapitel 6 dargestellt.

Zur Elektrodenherstellung wurde eine Materialauswahl anhand bekannter pH-sensitiver Stoffe getroffen: Iridium(IV)oxid, Ruthenium(IV)oxid und Antimon wurden mittels Siebdruck, Sputtern und galvanischer Abscheidung zu Sensoren präpariert und anschließend charakterisiert. Dabei wurden insbesondere die sehr unterschiedlichen Morphologien der Materialien bei den verschiedenen Herstellungsverfahren deutlich (Kapitel 7.1). Aus dem Gebiet der Gassensorik ist bekannt, dass es oft keine rationalen Parameter für die gezielte Einstellung gewünschter Sensoreigenschaften gibt. So können selbst kleine Veränderungen im Herstellungsprozess oder in der Mikrostruktur des Sensors das Verhalten stark beeinflussen. Dies begründete das Feld der kombinatorischen Sensorentwicklung. Ausgehend davon wurden Konzepte entwickelt, die dort entwickelten Ansätze auch im vorliegenden Fall anwenden zu können (Kapitel 7.7 und 7.9). Ein kombinatorischer Siebdruck mit 14 verschiedenen Materialien auf einem Substrat mit anschließender robotergestützter Vermessung der Substrate ermöglicht einen höheren Durchsatz bei der Herstellung und Untersuchung der Sensoren. Das vorgestellte Verfahren zur Elektrodenmaterialvariation bei der Herstellung der Sensoren mittels Siebdruck lässt sich auch auf andere Felder der Forschung übertragen, so z.B. bei der Erforschung neuer Elektrodenmaterialien in der Umwelt- und Medizintechnik. Diese Technik wird durch eine robotergestützte Messmethode vervollständigt. Damit konnte der Einsatz von Techniken aus der HT- und kombinatorischen Chemie erfolgreich genutzt werden.

Die hergestellten Sensoren werden in Kapitel 7.10 elektrochemisch charakterisiert. Zuerst wurden sie auf ihre prinzipielle Wirkungsweise zur Detektierung eines pH-Wertes im Referenzmedium Wasser untersucht (Kapitel 7.10.1). Dabei zeigten die gesputterten Sensoren das beste Ergebnis mit einem Nernst-Verhalten nahe des theoretischen Werts. Eine Konditionierung des siebedruckten Rutheniumoxidsensors und des galvanischen Iridiumoxidsensors in saurer wässriger Lösung verbesserte die Eigenschaften beider deutlich. Anschließend wurden die ausgewählten Materialien in nichtwässrigen Flüssigkeiten untersucht. Eine Messung mit einem siebgedruckten Iridiumoxidsensor in Ethanol (Kapitel 7.10.2.1) zeigte ein sehr gutes Verhalten der Elektrode.

Als Modellflüssigkeit für unpolare Medien mit geringer Permittivität wurde Decan ausgewählt. Dabei stellte sich ein siebgedruckter Iridiumoxidsensor mit einer ebenfalls siebgedruckten Silber/Silberchlorid-Referenzelektrode als bestes System heraus (Kapitel 7.10.2.2). Eine folgende Vermessung dieses Sensors in Motoröl (Kapitel 7.10.2.7) zeigte auch hier eine Veränderung des Sensorsignals bei einer Veränderung des Säuregehalts des Mediums.

In Kapitel 8 wurde ein qualitatives elektrochemisches Modell zur Beschreibung möglicher

Reaktionswege an der Elektrode in unpolaren Medien aufgestellt. Bei vier ausgewählten Systemen (Ruthenium- und Iridiumoxid in gesputterter und siebgedruckter Form) konnte das Verhalten der Sensoren damit gedeutet werden. Daraus folgt auch die mögliche Erläuterung des umgekehrten Potentialverlaufs der Iridiumoxidsensoren in Motoröl bei Zugabe von Säuren. Dem zufolge spielt die Bedeckung der Oberfläche der Elektrode mit Additiven, die sich im Motoröl finden, eine wichtige, für die Sensoren nachteilige Rolle. So ergibt sich daraus der Schluss, dass es sich bei den gemessenen Effekten um Sekundärreaktionen handelt, die Restwasser an der Oberfläche bzw. bestimmte Additive im Öl benötigen.

9.2 Ausblick auf mögliche Weiterarbeit

Diese Arbeit hat gezeigt, dass die Sensorik nichtwässriger Flüssigkeiten ein lohnendes aber auch schwer zu erschließendes Feld der Forschung ist.

Basierend auf dem Analyseprinzip der SPME-Technik könnte mit Hilfe von mikrosystemtechnischen Ansätzen (z.B. microbalances) ein neuartiges Sensorverfahren für ausgewählte Alterungskomponenten von Motorölen realisiert werden.

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass Siebdruck die am besten geeignete Herstellungsmethode für das vorliegende Einsatzgebiet ist. Deshalb sollte der Fokus speziell auf die Punkte Reproduzierbarkeit, Sensitivität, Langzeitstabilität, und die Einstellung der Mikrostruktur dieser siebgedruckten Sensoren gelegt werden.

Auch kann der Einfluss von Schutzschichten auf die Flüssigphasensensoren untersucht werden, um Wasser dauerhaft zu binden bzw. den Hydratationsgrad der Elektrodenoberfläche gezielt einzustellen.

Bei allen diesen Fragen wird der Einsatz der neuen Kombisiebdrucktechnik und der entwickelten automatisierten Messung hilfreich sein.

Literaturverzeichnis

- [1] W. Göpel. *Chemical and biochemical sensors*. VCH Weinheim 1992.
- [2] J. Watson and K. Ihokura. Gas-sensing materials. *MRS Bull.* 1999, 24, 6.
- [3] M. Siemons and T.J. Koplin and U. Simon. Advances in high throughput screening of gas sensing materials. *Appl. Surf. Sci., Volume 254, Issue 3, 669-676, 2007.*
- [4] M.E. Franke and T.J. Koplin and U. Simon. Metal and metal oxide nanoparticles in chemiresistors: Does the nanoscale matter? *Small* 2006, Volume 2, Issue 1, 36-50.
- [5] A. Fog and R.P. Buck. Electronic semiconducting oxides as pH sensors. *Sensors and Actuators*, 5 (1984) 137-146.
- [6] R.G. Bates. Electrodes for pH measurements. *J. Electroanal. Chem.*, 2 (1961) 93-109.
- [7] P. Gründler. *Sensors in Medicine and Health Care*. Wiley-VCH 2004.
- [8] K. Izutsu. *Electrochemistry in Nonaqueous Solutions*. Wiley-VCH 2003.
- [9] *Ölfibel*. BV-ARAL AG, Bochum, 4. Aufl. 1956.
- [10] W.J. Bartz. *Additive für Schmierstoffe*. expert verlag 1994.
- [11] F. Hipler. Chemie gegen Reibung und Verschleiß. *Mat.-wiss. u. Werkstofftechn.* 31, 872-877 (2000).
- [12] C. Jensch. Chemische Zusätze in Motorölen. *Chemie in unserer Zeit*, 12. Jahrg. 1978 Nr.2.
- [13] H. Paehr. Beitrag zur Aussagekraft von Gebrauchtlölanalysen bei Nutzfahrzeugdieselmotoren. *Fortschrittberichte VDI Reihe 12 Nr. 153* 1991.
- [14] J. Bijwe, A. Garg, and O.P. Gandhi. Reassessment of engine oil periodicity in commercial vehicles. *Lubrication Engineering*, January 2000, pp 23-29.
- [15] H. Spikes. The history and mechanisms of ZDDP. *Tribology Letters*, Vol. 17, No. 3, October 2004.

- [16] R.A. Willermet, R.O. Carter, P.J. Schmitz, M. Everson, D.J. Scholl, and W.H. Weber. Formation, structure and properties of lubricant-derived antiwear films. *Lubr. Sci. Vol. 9*, pp. 325-348, 1997.
- [17] W.J. Bartz. *Handbuch der Betriebsstoffe für Kraftfahrzeuge*. Band 2 Schmierstoffe, expert verlag 1983.
- [18] E. Irion, K. Land, T. Gürtler, and M. Klein. Oil-quality prediction and oil level detection with the TEMIC QLT sensors lead to variable maintenance intervals. *SAE Technical Paper 970847 (1997)*.
- [19] G.S. Saloka and A.H. Meitzler. A capacitative oil deterioration sensor. *SAE Technical Paper 910497 (1991)*.
- [20] P. Bertrand, M. Scherer, T. Hilberath, and B. Jacoby. Oil condition monitoring sensor for diesel engines international congress „the diesel engine today and tomorrow“,. 12.-13.05.2004, Lyon.
- [21] B. Jakoby, M. Scherer, M. Buskies, and H. Eisenschmid. An automotive engine oil viscosity sensor. *IEEE Sensors Journal, Vol. 3, No. 5, October 2003*.
- [22] S.S. Wang, H. Lee, and D.J. Smolenski. The development of in situ electrochemical oil-condition sensors. *Sensors and Actuators B 17 (1994) 197-185*.
- [23] S.S. Wang. Road tests of oil condition sensor and sensing technique. *Sensors and Actuators B 73 (2001) 106-111*.
- [24] S.S. Wang. Road tests of oil condition sensor and sensing technique. *Sensors and Actuators B 86 (2002) 122-126*.
- [25] R.E. Kauffman. Rapid, portable voltammetric techniques for performing antioxidant, total acid number (TAN) and total base number (TBN) measurements. *Technology Showcase; Integrated Monitoring, Diagnostics and Failure Prevention; Proceedings of Joint Conference; Mobile AL, 1996; Society for Machine Failure Prevention Technology*.
- [26] A. Basu, A. Berndorfer, C. Buelna, K.N. Ismail, Y. Lin, L. Rodriguez, and S.S. Wang. Continuous monitoring of degradation of lubricants in internal combustion engines. *Konferenz-Einzelbericht Advanced Engine Design & Performance, Proc. of the 1999 Global Powertrain Congress (GPC '99) * Band 7 (1999) Seite 93-101*.
- [27] F.L. Dickert, P. Forth, P.A. Lieberzeit, and G. Voigt. Quality control of automotive engine oils with mass-sensitive chemical sensors - qcms and molecularly imprinted polymers. *Fresenius J. Anal. Chem. (2000) 366802-806*.
- [28] G. Hellwig, N. Normann, and G. Uhl. Ein Sensor auf dielektrischer Basis zur on-line-Charakterisierung von Motorenölen (Alkalität, Viskosität). *Vortrag auf Technische Arbeitstagung Hohenheim, 18. März 1988*.

- [29] W. Fichtner. Impedanzmessungen in organischen Flüssigkeiten geringer Leitfähigkeit und ihr Einsatz zur Untersuchung von Schmierölen. *Dissertation TU Dresden*, 2002.
- [30] J. Dong, F.R. Van de Voort, A.A. Ismail, E. Akochi-Koblé, and D. Pinchuk. Rapid determination of the carboxylic acid contribution to the total acid number of lubricants bei fourier transform infrared spectrosopy. *Lubrication Engineering*, June 2000, 12-20.
- [31] A. Agoston, C. Otsch, J. Zhuravleva, and B. Jakoby. An IR-absorption sensor system for the determination of engine oil deterioration. *Sensors, 2004. Proceedings of IEEE 24-27 Oct. 2004, 463-466 vol.1.*
- [32] S. Morishita and K. Suzuki. Development of an on-board type oil deterioration sensor. *Tribological Insights and Performance Characteristics of Modern Engine Lubricants, SP-996S, 932840, SAE 1993.*
- [33] J. Joseph, H.L. Kim, and S. Oh. In situ electrochemical sensor for measurement of nonconductive liquids. *J. Electrochem. Soc., Vol. 140, No. 3, March 1993.*
- [34] K. Izutsu and H. Yamamoto. Response of an iridium oxide pH-sensor in nonaqueous solutions. Comparison with other pH-sensors. *Analytical Sciences, 12/1996 Vol. 12.*
- [35] K. Horie, K. Naito, H. Teramoto, T. Nonoyama, K. Asami, T. Yoshida, and H. Ueda. Offenlegungsschrift DE 100 62 020 A 1. *Denso Corp., Japan, 2000.*
- [36] K. Horie and K. Naito. Offenlegungsschrift DE 102 07 361 A 1. *Denso Corp., Japan, 2002.*
- [37] K. Horie and K. Naito. Offenlegungsschrift DE 103 10 051 A 1. *Denso Corp., Japan, 2003.*
- [38] C.E. Mortimer. *Chemie*. Georg Thieme Verlag, 7. Auflage 2001.
- [39] P.W. Atkins and J.A. Beran. *Chemie*. 2. Auflage, VCH 1996.
- [40] H. Günzler and A. Williams. *Handbook of Analytical Techniques*. Wiley-VCH 2002.
- [41] J. Pawliszyn. *Solid Phase Microextraction Theory and Practice*. Wiley-VCH, 1997.
- [42] G. Bunte and J. Deimling und H. Krause. Einsatz der Festphasenmikroextraktionstechnik (SPME) zur Produktqualifizierung partikulärer Systeme. *Chemie Ingenieur Technik 2005, 77, No. 3.*
- [43] Mobil Schmierstoff GmbH. Industrie Report. 1999.
- [44] P.W. Atkins. *Physikalische Chemie*. 2. Auflage, VCH 1996.
- [45] R. Memming. *Semiconductor Electrochemistry*. Wiley-VCH 2001.
- [46] C.H. Hamann and W. Vielstich. *Elektrochemie*. Wiley-VCH 1998.

- [47] A. Holleman and N. Wiberg. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Walter de Gruyter, 1995.
- [48] D.J.G. Ives and G.J. Janz. *Reference Electrodes*. Academic Press, New York, 1961.
- [49] J.M. Lewis. High-throughput development of optical and potentiometric CO₂ sensors. *PhD thesis, University of Swansea, 2003*.
- [50] H.N. McMurray, M.J. Lewis, and T. Brinz. Planar solid-state potentiometric carbon dioxide sensors incorporating polymer-gel electrolyte. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 6 (4) H5-H7 (2003).
- [51] S. Ardizzone, A. Carugati, and S. Trasatti. Properties of thermally prepared iridium dioxide electrodes. *J. Electroanal. Chem.* 126 (1981) pp 287-292.
- [52] R. Fröhlich, A. Rzany, J. Riedmüller, A. Bolz, and M. Schaldach. Electroactive coating of stimulating electrodes. *Journal of Material Science Materials in Medicine* 7 (1996) 393-397.
- [53] Y. Jung, J. Lee, and Y. Tak. Electrochromic mechanism of IrO₂ prepared by pulsed anodic electrodeposition. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 7 (2) H5-H8 (2004).
- [54] R.D. Meyer and S.F. Cogan. Electrodeposited iridium oxide for neural stimulation and recording electrodes. *IEEE Transactions on Neural Systems and Rehabilitation Engineering*, Vol. 9, No. 1, March 2001.
- [55] S.A.M. Marzouk. Improved electrodeposited iridium oxide pH sensor fabricated on etched titanium substrates. *Anal. Chem.* 2003, 75, 1258-1266.
- [56] H. Yang, S.K. Kang, C.A. Choi, H. Kim, D. Shin, Y.S. Kim, and Y.T. Kim. An iridium oxide reference electrode for use in microfabricated biosensors and biochips. *Lab on a Chip*, 2004, 4, 42-46.
- [57] J.E. Baur and T.W. Spaine. Electrochemical deposition of iridium(IV) oxide from alkaline solutions of iridium(III) oxide. *J. Electroanal. Chem.*, 443 (1998) 208-216.
- [58] R.K. Jaworski, J.A. Cox, and B.R. Strohmeier. Characterization of oxide films electrochemically deposited from solutions of palladium chloride and sodium hexachloroiridate. *J. Electroanal. Chem.* 325 (1992) 111-123.
- [59] L.D. Burke and D.P. Whelan. A voltammetric investigation of the charge storage reactions of hydrous iridium oxide layers. *J. Electroanal. Chem.*, 162 (1984) pp. 121-141.
- [60] M.L. Hitchman and S. Ramanathan. Evaluation of iridium oxide electrodes formed by potential cycling as pH probes. *Analyst*, January 1988, 113, pp 35-39.
- [61] M.L. Hitchman and S. Ramanathan. Evaluation of iridium oxide electrodes formed by potential cycling as pH probes. *Talanta*, Vol. 39, No. 2, pp. 137-144, 1992.

- [62] E. Kinoshita, F. Ingman, G. Edwall, and S. Thulin. Polycrystalline and monocrystalline antimony, iridium and palladium as electrode material for pH-sensing electrodes. *Talanta* 33, 1986, pp 125-134.
- [63] W. Olthuis, M.A.M. Robben, P. Bergveld, M. Bos, and W.E. van der Linden. pH sensor properties of electrochemically grown iridium oxide. *Sensors and Actuators B*, 2 (1990) 247-256.
- [64] I. Song, K. Fink, and J.H. Payer. Metal oxide/metal pH sensor effect of anions on pH measurements. *Corrosion*, Vol. 54, No. 1 (1998), pp.13-19.
- [65] T. Katsube, I. Lauks, and J.N. Zemel. pH-sensitive sputtered iridium oxide films. *Sensors and Actuators*, 2 (1982) pp 399-410.
- [66] A. Kato, Y. Konno, Y. Yanagida, M. Yamasato, T. Taguchi, R. Motohashi, and T. Katsube. Metox pH sensor as pH measuring electrode. *Analytical Sciences*, Vol. 7 supplement 1991 p.1577.
- [67] P.J. Kinlen, J.E. Heider, and D.E. Hubbard. A solid-state pH sensor based on a Nafion-coated iridium oxide indicator electrode and polymer-based silver chloride reference electrode. *Sensors and Actuators B* 22 (1994) 13-25.
- [68] K.G. Kreider, M.J. Tarlov, and J.P. Cline. Sputtered thin-film pH electrodes of platinum, palladium, ruthenium and iridium oxides. *Sensors and Actuators B* 28 (1995) pp 167-172.
- [69] I. Lauks, M.F. Yuen, and T. Dietz. Electrically free-standing IrO_x thin film electrodes for high temperature corrosive environment pH sensing. *Sensors and Actuators*, 4 (1983) 375-379.
- [70] M.J. Tarlov, S. Semancik, and K.G. Kreider. Mechanistic and response studies of iridium oxide pH sensors. *Sensors and Actuators*, B1 (1990) pp 293-297.
- [71] K.M. Kost, D.E. Bartak, B. Kazee, and T. Kuwana. Electrodeposition of palladium, iridium, ruthenium and platinum in poly(4-vinylpyridine) films for electroanalysis. *Journal of the Electrochemical Society* 148 H29-H36 (2001).
- [72] S. Yao, M. Wang, and M. Madou. A pH electrode based on melt-oxide iridium oxide. *Journal of the Electrochemical Society* 148 H29-H36 (2001).
- [73] Kombinatorische Chemie und High-Throughput-Verfahren in der Entwicklung neuer Sensormaterialien (kombisens). *BMBF (Projektträger NMT Jülich) 03C0305*, 2003.
- [74] A. Müller and J. Jockel. Electrode coating method for gas sensor applications, involves partially filling perforation in mask arranged on substrate with reactive solution, to form electrode coating on substrate. *US-20060019413* 26.01.2006.

- [75] H.N. McMurray, P. Douglas, and D. Abbot. Novel thick-film pH sensors based on ruthenium dioxide-glass composites. *Sensors and Actuators B* 28 (1995) 9-15.
- [76] K. Pásztor, A. Sekiguchi, N. Shimo, N. Kitamura, and H. Masuhara. Electrochemically-deposited RuO₂ films as pH sensors. *Sensors and Actuators B*, 13-14 (1993) 561-562.
- [77] I. Zhitomirsky. Electrolytic TiO₂ – RuO₂ deposits. *Journal of Materials Science* 34 (1999) 2241-2447.
- [78] Y. Ha and M. Wang. Capillary melt method for micro antimony oxide pH electrode. *Electroanalysis* 18, 2006, No. 11, 1121-1125.
- [79] T. Honda, K. Murase, T. Hirato, and Y. Awakura. pH measurement in the vicinity of a cathode evolving hydrogen gas using an antimony microelectrode. *Journal of Applied Electrochemistry* 28 (1998) 617-622.
- [80] V.A. Karagounis, Ch.C. Liu, M.R. Neuman, L.T. Romankiw, P.A. Leary, and J.J. Cuomo. A Pd-PdO film potentiometric pH sensor. *IEEE Transactions on Biomedical Engineering*, Vol. BME-33, No. 2, February 1986.
- [81] M. Stankova, P. Ivanov, E. Lloblet, J. Brezmes, X. Vilanova, I. Gràcia, C. Cané, J. Hubalek, K. Malysz, and X. Correig. Sputtered and screen-printed metal oxide-based integrated micro-sensor arrays for the quantitative analysis of gas mixtures. *Sensors and Actuators B* 103 (2004) 23-30.
- [82] C. Pan, J. Chou, T. Sun, and S. Hsiung. Development of the tin oxide pH electrode by the sputtering method. *Sensors and Actuators B* 108 (2005) 863-869.
- [83] C. Tsai, J. Chou, T. Sun, and S. Hsiung. Study on the sensing characteristics and hysteresis effect of the tin oxide pH electrode. *Sensors and Actuators B* 108 (2005) 877-882.
- [84] E. Stockmayer. *Die pH-Messung*. UBT, 1949.
- [85] U. Simon and D. Sanders and J. Jockel and T. Brinz. Setup for high-throughput impedance screening of gas-sensing materials. *J. Comb. Chem.* 2005, 7(5); 682-687.
- [86] U. Simon and D. Sanders and J. Jockel and C. Heppel and T. Brinz. Design strategies for multi-electrode arrays applicable for high-throughput impedance spectroscopy on novel gas sensor materials. *J. of Comb. Chem.* 2002, 4; 511-515.
- [87] S. Glab, G. Edwall, P. Jöngren, and F. Ingmann. Effects of some complex-forming ligands on the potential of antimony pH-sensors. *Talanta*, Vol. 28, pp. 301-311, 1981.
- [88] J.O'M. Bockris and S.U.M. Khan. *Surface Electrochemistry*. Plenum Press 1993. 3.10. pp.
- [89] A.M. Barnes, K.D. Bartle, and V.R.A. Thibon. A review of zinc dialkyldithiophosphates (ZDDPS): characterisation and role in the lubricating oil. *Tribology International* 34 (2001) 389-395.

- [90] T. Shigemitsu and G. Matsumoto. Fundamental aspects of antimony thin film electrodes for pH measurement. *Biotelemetry* 4 151-164 (1977).
- [91] L. Ward. Electrodeposition of Sb onto the low-index planes of Cu in aqueous chloride solutions studies by LEED, AES and electrochemistry. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001, 3, 3364-3370.
- [92] G.R. Schaer. Antimony plating process. *U.S. Patents* 2,918,414; 2,918,415; 1959.
- [93] Z.A. Solov'eva, L.N. Solodkova, and A.T. Vagramyan. Elektrokimiya protsessy elektroosazhdenii anodon rastvorenii. *Metal*, 1969, 111-116.
- [94] V.N. Medyanik and G.V. Shula. *Zh. Prikl. Khim.* 1976, 49, 1081-1084.
- [95] K.G. Soderberg and H.L. Pinkerton. *Chem. Abstracts*, 1950, 44, 43477.
- [96] E. Froeschle. Verfahren zur Herstellung von Überzügen aus Antimon. *Deutsches Patent* 1446065, 1970.
- [97] T.W. Jelinek. *Praktische Galvanotechnik*. Leuze, 1997.
- [98] E. Bishop and G.D. Short. Some observations on the zero-current behaviour of antimony indicator electrodes. *Talanta*, 1964, Vol 11, 393-403.
- [99] K. Yamanaka. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1989, 28, 632-637.

A Abkürzungen

AN	Acid Number
ASTM	American Society of Testing and Materials
BET-Oberfläche	Bestimmung nach Brunauer, Emmet, Teller
BN	Base Number
DVM	Digitalvoltmeter
EDX	Röntgenfluoreszenzanalyse
ϵ	Permittivität
ESCA	Electron Spectroscopy for Chemical Analysis
GC/MS	Gaschromatograph mit Massenspektrometer
HT	Hightthroughput
IAC	Institut für Anorganische Chemie, RWTH Aachen
IHP	Inner Helmholtz Plane
LTCC	Low Temperature Cofired Ceramics
KM	Kombimesstplatz
KS	Kombisubstrat
OCP	Open Source Potential
OHP	Outer Helmholtz Plane
PAO	Polyalphaolefine
SPME	Solid Phase Micro Extraction
TAN	Total Acid Number
TBN	Total Base Number
wt%	Gewichtsprozent
ZDDP	Zinkdialkyldithiophosphat

B Präparation

B.1 Herstellung der Siebdruckpasten

- In einen Mahltopf (*Retsch*) aus yttriumstabilisiertem Zirkonoxid (YZrO) werden Mahlkugeln mit einem Durchmesser von 3 mm gegeben (*Tosohh Corporation*). YZrO wurde verwendet, da es insbesondere für die Metalloxide die notwendige Härte zum Kleinmahlen der Pulver besitzt. Dadurch wird der Abrieb des Mahltopfes und der Mahlkugeln minimiert und damit auch die Kontamination der Paste möglichst klein gehalten.
- Zugabe des Mahlguts
- Zugabe von Isopropanol (*Merck*) als Mahlflüssigkeit; diese sichert die notwendige Homogenisierung des Mahlguts im Mahltopf. Bei Materialien mit einem hohen elektrochemischen Reduktionspotential wurde dieser Prozess unter einer Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Dies verhinderte das Auftreten einer Dreiphasengrenze trockenes Material/Luftsauerstoff/Isopropanol, bei dem sonst die Gefahr einer Entzündung bestanden hätte. Wenn das Mahlgut jedoch erst einmal vollständig von Isopropanol bedeckt ist, besteht diese Gefahr nicht mehr, alle anderen Prozesse konnten wieder an Umgebungsatmosphäre durchgeführt werden.
- Der Mahltopf wurde dann in eine Planetenmühle (*Retsch PM 4000*) eingespannt, die regelmäßige Wechsel der Mahlrichtung ermöglichte. Dadurch wurde die Mahleffizienz erhöht. Als ausreichend wurde eine Mahldauer von 2 h bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 250 rpm festgestellt.
- Beim Anmischen der Pasten liegen die Ausgangsstoffe in verschiedener Korngröße und Morphologie vor. Dies hat, ebenso wie die Dichte der Stoffe, einen großen Einfluß auf die Viskosität der Pasten. Die Viskosität der Paste ist der wichtigste Parameter beim Siebdruck, nach diesem richten sich z.B. der Abstand des Substrats vom Drucksieb und die Rakelgeschwindigkeit. Die Viskosität und damit der Verdruckbarkeit einer Siebdruckpaste hängt neben der Größe der Feststoffpartikel ganz entscheidend von der Art und dem Anteil des organischen Anteils (des „Dicköls“) ab. Die Paste darf nicht zu dünnflüssig sein, da sich sonst keine Strukturen im μm -Bereich drucken lassen, andererseits werden zu viskose Pasten nicht durch das Sieb gedrückt, so dass überhaupt keine Struktur auf dem Substrat entsteht. Die organischen Anteile der Paste dürfen nicht zu schnell abdampfen, da die Paste sonst nicht mehr verdruckbar ist, allerdings auch nicht zu lange in der Paste verweilen, da sonst die gedruckten Strukturen „auseinanderlaufen“. Die zielführendste Methode ist dabei, je nach Ausgangsmaterial verschieden viskose Grundöle bei der Pastenherstellung zu verwenden. Zudem muss der Feststoffanteil an der

Paste so gewählt werden, dass der erwünschte Viskositätsbereich erreicht wird. Diese Herausforderung lässt sich oft nur unvollständig meistern, da die Eigenschaften des Grundmaterials zu widerstrebenden Tendenzen führen. Je nach Art der gewünschten Eigenschaften und des enthaltenen Feststoffmaterials muss das geeignete Dicköl und der geeignete Anteil ausgewählt werden. Dies kann bisher nur auf empirischem Wege geschehen. So muss insbesondere bei Materialien, bei denen keine kommerziellen Pasten beschafft werden können, in mehreren Vorversuchen die Pasten angepasst und optimiert werden.

Nach der Mahlung wird ein Teil des gewünschten Dicköls in den Mahltopf gegeben und zur Homogenisierung nochmals für 5 *min* das Gemisch gemahlen.

- Anschließend wird in einem Becherglas der Rest des gewählten Dicköls vorgelegt. Die Mahlsuspension wird dann durch ein Sieb, das die Mahlkugeln zurückhält, in das Becherglas gegeben und unter ständigem Rühren mit dem Dicköl vermischt. Mahltopf und Mahlkugeln werden mit Isopropanol gewaschen und die Waschlösung ebenfalls in das Becherglas gegeben.
- Die Mischung wird dann unter ständigem Rühren und einem Stickstoffstrom auf 80 °C erhitzt, um das überschüssige Isopropanol abdampfen zu lassen. Sobald die Viskosität hoch genug ist, wird die Suspension auf einen Dreiwalzenstuhl (*Exakt Koehnen GmbH*) oder in eine Mörsermühle (*Retsch RM 100*) gegeben.
- Auf dem Dreiwalzenstuhl bzw. in der Mörsermühle wird unter einem Stickstoffstrom die Paste so lange homogenisiert, bis durch einen olfaktorischen Test kein Isopropanol mehr wahrzunehmen ist. Insbesondere über die Länge dieser Homogenisation lässt sich die Viskosität der Paste noch beeinflussen.
- Die Paste wird dann entnommen und in einem dichtschießenden silikonfreien Behälter bei -8 °C aufbewahrt. Die niedrige Temperatur beugt insbesondere der Degeneration der organischen Bestandteile der Paste vor.

Um eine optimale Verbindung beim Sinterprozess zwischen der Siebdruckpaste und dem Substrat zu erreichen, wird ein bestimmter Anteil an Substratkeramikmaterial (*Sumitomo*) der Paste zugesetzt. Dabei muss beachtet werden, dass bei einem zu großen Keramikanteil keine durchgehenden Perkolationenpfade in der Siebdruckpaste entstehen. Es ergeben sich lediglich kleine Inseln des zu verdruckenden Materials, die Messung einer Elektrode ist damit unmöglich. Bei einem zu kleinen Anteil wird sich andererseits die Paste mit dem Substrat nicht zu einer Phase verbinden. Nach dem Sinterprozess liegt das verdruckte Material als feinkörniges Pulver auf dem Substrat vor, das sich bereits durch leichte mechanische Beanspruchung wieder ablöst. In Vorversuchen und aufbauend auf das Know-How der Robert Bosch GmbH wurde ein optimaler Massenanteil von fein gemahlenem LTCC-Pulver bestimmt, der sowohl eine optimale Haftung als auch eine genügende elektrische Leitfähigkeit der gedruckten Strukturen garantiert. Dabei wurden Material- und Keramik-Precursorpasten hergestellt und verschiedene Mischungsverhältnisse evaluiert.

B.2 Übersicht Materialien und Herstellungsarten

Material	IrO ₂	RuO ₂	Sb	Pd	TiO ₂	SnO ₂
Herstellungsart Siebdruck	[49] [50]	[75]				[81]
Sputtern	[66] [67] [68] [69] [70] [68]	[68]	[90]	[80]	[82] [83]	
Galvanik	[52] [53] [54] [55] [56]	[77] [76]	[91] [92] [93] [94] [95] [96] [97]			
Feststoff	[59] [62] [63] [64] [5]		[98]		[5]	
Schmelze	[71] [72]					
Lösungs- oxidation	[57] [58]					

B.3 Übersicht der hergestellten Pasten

Material	Dicköl	Feststoffanteil	Kürzel	Hersteller des Pulvers
IrO ₂	A	74	IrO ₂ 2005-01-19	Alfa Aesar
	A	74	IrO ₂ 2005-12-13	Alfa Aesar
	D	74	IrO ₂ 2003-02-01	Alfa Aesar
Pd	A	74	85Pd74#01	Degussa
	A	82	85Pd82#01	Alfa Aesar
	A	74	85Pd74#01	Degussa
	A	74	85Pd74#01	Degussa
	A	74	85Pd74#02	Ferro
	F	74	85Pd74F#01	Alfa Aesar
	Sb	A	10	85Sb10#01
A		15	85Sb15#01	Alfa Aesar
A		74	85Sb74#01	Alfa Aesar
A		74	85Sb74#02	Alfa Aesar
A		74	85Sb74#03	Alfa Aesar
A		85	85sb85#01	Alfa Aesar
F		50	85Sb50#01	Alfa Aesar
F		60	85Sb60#01	Alfa Aesar
A		74	85Sb74#03	Alfa Aesar
SnO ₂		D	70	85SnIV70#02
	F	70	85SnIV70#01	Alfa Aesar
	F	74	85SnIV74#01	Alfa Aesar
RuO ₂	A	74	RuO ₂ 2005-01-19	ChemPur
	A	74	RuO ₂ 2005-12-15	ChemPur
TiO ₂	A	74	85Ti74#01	Alfa Aesar

B.4 Sputterparameter

Tabelle B.1: Parameter für das Aufputtern der Chrom-Haftschrift

Aufputtern Chrom	Schichtdicke 20 nm
Temperieren	1 h bei 400 °C
Aufputtern IrO ₂ oder RuO ₂	
Temperieren	1 h bei 400 °C

Tabelle B.2: optimierte Parameter für das Sputtern der Metalle

Material	Sputterkammerdruck (Pa)	Leistung (W)	Schichtdicke (nm)
Sb	1	200	200
Ag	1	200	200
Au	1	100	200
Ti	1	300	100

Tabelle B.3: optimierte Parameter für das reaktive Sputtern der Oxide

Material	Argonfluss (sccm)	Sauerstofffluss (sccm)	Leistung (W)	Zeit (min)	Quelle
IrO ₂	40	40	100	3	[68]
RuO ₂	40	40	100	3	[68]

B.5 Galvanikparameter

Tabelle B.4: optimierte Parameter für die galvanische Beschichtung

Material	Stromstärke (mA)	Zeit (s)	Substrat	Quelle
Sb	2,0	120	Au	[91]
RuO ₂	3,5	600	Au	[77]
IrO ₂	2,0	150	Ti	[99], [55] jedoch ohne Anätzen mit 70 % H ₂ SO ₄

Tabelle B.5: Zusammensetzung der Sb-Galvanikbäder

ID	Inhalt	Quelle
Sb#1	Sb ₂ O ₃ , Salzsäure	[91]
Sb#2	Sb ₂ O ₃ , Kaliumcitrat, Citronensäure	[92]
Sb#3	Brechweinstein, Natriumcitrat, Zitronensäure, Benzoesäure	[93]
Sb#4	Sb ₂ O ₃ , Kaliumcitrat, Citronensäure	[94]
Sb#5	Sb ₂ O ₃ , Kaliumcitrat, Citronensäure, Gluconsäure, H ₂ O ₂	[95]
Sb#6	Sb ₂ O ₃ , Tetrahydrofuran	[96]
Sb#7	Brechweinstein, Kaliumcitrat, Citronensäure	[97]

C Erfindungsmeldungen und Publikationen

- Electrode coating method for gas sensor applications, involves partially filling perforation in mask arranged on substrate with reactive solution, to form electrode coating on substrate
J. Jockel, A. Müller
US-20060019413 26.01.2006
- Apparatus for thoroughly mixing media, especially pastes for use in screen printing or coatings, comprises variable volume mixing chamber containing retractable mixing tools
T. Brinz, J. Jockel, A. Müller
DE-102004050790 20.04.2006
- Sensor for determining organic, polar compound e.g. operating oil, in gaseous phase, has heating unit, and electrical conductor that is connected with sensitive layer, where layer has poly dialkyl siloxane and divinyl benzene
M. Stumber, U. Simon, J. Jockel, M. Scherer, U. Kaess, L. Häbe-Rapf, P. Bertrand, A. Müller
DE-102005032050 18.01.2007
- Measurement device for determining objects in non-water fluids that consists of a measurement electrode to establish the first parameter and measuring element to determine the second parameter
H. Eisenschmid, J. Jockel, M. Berthold, J. Schwarz, H. Kaden, A. Müller
DE-102005042492 08.03.2007
- Poster „Combinatorial and High-Throughput-Techniques for the Development of Sensors for Acidic and Basic Components in Liquids“
Gordon Research Conference - Combinatorial and High Throughput Materials Science - 14.-19. August 2005 - Oxford, UK
- Preparation and Measurement of Combinatorial Screen Printed Libraries for the Electrochemical Analysis of Liquids
Andreas Müller, Thomas Brinz and Ulrich Simon
J. Comb. Chem., 2009, 11 (1), pp 138-142

D Lebenslauf

Andreas George Müller

* 19.08.1975 in Schwäbisch-Hall

08/1982 - 07/1986	Grundschule in Schlierbach, Württemberg
08/1986 - 06/1995	Schloßgymnasium in Kirchheim / Teck
07/1995 - 06/1996	Wehrdienst TrspBtl 210 in Dornstadt/Ulm
10/1996 - 02/2002	Universität Tübingen; Physik im Diplomstudiengang; Nebenfach: Anorganische Chemie; Wahlfächer: Kristallographie und Halbleiterphysik
07/1999 - 06/2000	Auslandsstudium an der Montana State University, Bozeman, USA; Graduate Program Department of Physics
07/2000 - 03/2001	Praktikum und Werkstudent in der Elektronikabteilung der zentralen Forschung der Robert Bosch GmbH, Stuttgart
03/2002 - 03/2003	Diplomarbeit im Physikalischen Institut der Universität Tübingen (Prof. Dr. Reinhold Kleiner): Vortexdynamik in zweiseitig strukturierten Stufenstapeln intrinsischer Josephson- Kontakte in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$
04/2003 - 03/2006	Doktorarbeit am Institut für Anorganische Chemie der RWTH Aachen (Doktorvater Prof. Dr. Ulrich Simon); praktische Arbeiten in der Chemieabteilung der zentralen Forschung der Robert Bosch GmbH, Stuttgart (Betreuer Dr. Jörg Jockel): Untersuchungen der elektrochemischen Eigenschaften pH-sensitiver Feststoffensoren in unpolaren Flüssigkeiten
04/2006 - 03/2008	Systementwickler in der Abgasnachbehandlung bei Dieselmotoren der Robert Bosch GmbH, Stuttgart
04/2008 - heute	Gruppenleiter in der Entwicklung Abgasnachbehandlung bei Dieselmotoren der Robert Bosch spol. s r. o., České Budějovice, Tschechien

Danksagung

Einer Mischung aus eherner professoraler Geduld, sanftem dienstlichem Druck und auch ein wenig der eigenen Eitelkeit sei Dank liegen nun sechs Jahre heldenhaften Ringens hinter mir. Angesichts dieser langen Zeit ist diese Arbeit nicht in erster Linie Ausdruck eines überragenden Intellekts, sondern vor allem meiner Selbstdisziplin.

Ich danke meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Ulrich Simon für die hervorragende Betreuung. Ich habe mich bei ihm jederzeit gut aufgehoben gefühlt. Die regelmäßigen Diskussionen in Aachen waren nicht nur fachlich für die Arbeit sondern auch menschlich für mich ein Gewinn. Insbesondere danke ich ihm für den Langmut, den er in den letzten drei Jahren dem „berufstätigen“ Doktoranden bewiesen hat.

Herrn Prof. Dr. Wilfried Mokwa danke ich für die Übernahme des Koreferats und die freundliche Beurteilung meiner Arbeit.

Die Bosch-Hauptperson war Dr. Jörg Jockel. Unsere Diskussionen (oft zu später Stunde) waren immer kreativ und die Arbeit befruchtend. Aus dem alten und jetzt wieder neuen Chef ist schnell ein Freund geworden, ohne dessen Rat auch mein Leben außerhalb der Dissertation anders und damit schlechter verlaufen wäre. Danke!

Dr. Thomas Brinz danke ich, dass er mich damals eingestellt und damit das Vertrauen in mich gesetzt hat, als Physiker in der Chemie bestehen zu können.

Herrn Dr. Ulrich Alkemade als Abteilungsleiter und damit pars pro toto der gesamten Robert Bosch GmbH danke ich für ein offenes Ohr und die notwendige Freiheit, meine Arbeit zu gestalten.

Unverzichtbar für meine Arbeit im Labor waren Rat und Erfahrung von Iona Ullmann, Hei-drun Heidebreck und Dieter Elbe. Ohne sie wäre es noch öfter zu carboxylgruppenbedingten olfaktorischen Belastungen und exothermbedingten akustischen Einmaleffekten gekommen.

Sich nach einer fünfzigstündigen Arbeitswoche im Geschäft auch noch am Samstag und Sonntag zum Schaffen hinzusetzen ist nicht leicht. Ohne die gemeinsame Motivation der Kollegen Max Jackisch und Carsten Scholten im Zuge unserer Hohenheimer „After-Work-Diss“-Sessions wäre die Arbeit nicht fertig geworden.

Ebenso danke ich der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Simon, die mich kollegial aufgenommen hat und mir nicht das Gefühl gab ein Externer zu sein, sondern dazuzugehören. Auch dem Doktorandenprogramm der Robert Bosch GmbH gebührt Dank für den Austausch zwischen den Disziplinen und den ein oder anderen höchst fidelen Stammtisch und Wasenbesuch.

Schlußendlich gebührt der Dank natürlich meiner Familie. Ihre Unterstützung in allen meinen Lebensphasen, in gemeinsamen Krisen und Höhen, gemeinsamer Trauer und Freude kann ich mir nicht besser vorstellen.