

Abschlussbericht

CalIPSo

Chemical-reagent free **in-situ Phosphat Sensor** based on innovative
opto-electrochemical principles

Teilprojekt INP und Unterauftrag AMT

Förderkennzeichen: 03F0481C

Berichtszeitraum: 01.10.2008. bis 31.01.2012
Bearbeitende Stelle: Leibniz-Institut für Plasmaforschung und Technologie e.V., Greifswald
Projektleiter: Dr. Volker Brüser
Projektmitarbeiter: Karthika Lakshmi Kolipaka
Unterauftragnehmer: AMT Analysenmesstechnik GmbH, Dr. Andreas Schmuhl

Inhaltsverzeichnis

I.	Kurze Darstellung	3
I.1.	Aufgabenstellung	3
I.2.	Voraussetzungen, unter denen das Projekt durchgeführt wurde	3
I.3.	Planung und Ablauf des Vorhabens	3
I.4.	Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde	4
I.5.	Zusammenarbeit mit anderen Stellen	7
II.	Eingehende Darstellung	8
II.1.	Erzielte Ergebnisse	8
II.1.1.	Einleitung	8
II.1.2.	Materialien und Probenpräparation	9
II.1.3.	Physikalisch-chemische Charakterisierung	10
II.1.4.	XRD-Untersuchungen an gesputterten Kobaltoxidschichten	11
II.1.5.	Untersuchungen an Co–ppHMDSN-Schichten	11
II.1.6.	Versuche mit elektrochromen Stoffen und ihrer Tauglichkeit zur Phosphatbestimmung (Unterauftrag AMT GmbH)	19
II.1.7.	Diskussion der Ergebnisse und Ausblick	33
II.2.	Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises	35
II.3.	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	35
II.4.	Voraussichtlicher Nutzen	36
II.5.	Während der Durchführung des Vorhabens bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen	36
II.6.	Erfolge oder geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses	36

I. Kurze Darstellung

I.1. Aufgabenstellung

Es sollte ein neuartiger Phosphatsensor für das online Monitoring in Küsten- und Ästuargebieten entwickelt werden. Dieser Sensor benötigt im Gegensatz zu den Nährstoffanalysatoren keine Chemikalien und damit keine beweglichen Komponenten für die Durchführung der photoelektrochemischen Reaktion. Das Messprinzip des in diesem Projekt zu entwickelnden Phosphatsensors basiert im Wesentlichen auf einer Kombination von optischen und elektrochemischen Komponenten.

Das Teilprojekt des INP, in dessen Rahmen ein Unterauftrag an die Firma AMT für die Entwicklung der chemisch/elektrochemischen Komponenten vergeben wurde, hat zum Ziel, mit Hilfe verschiedener plasmaphysikalischer (z.B. PECVD, PVD) und elektrochemischer Methoden, ein Metalloxid (z.B. Kobaltoxid) oder ein Übergangsmetallkomplex auf ITO-beschichtete Gläser abzuscheiden und mit Plasma nachzubehandeln, um eine Aktivierung und Stabilisierung der phosphatsensitiven Schichten zu erzielen.

I.2. Voraussetzungen, unter denen das Projekt durchgeführt wurde

Personelle Voraussetzungen: Das Projekt wurde von Herrn Dr. V. Brüser geleitet. Für die Zusammenstellung, Auswertung und Präsentation der Ergebnisse war Frau Karthika Lakshmi Kolipaka (01.01.2009–31.01.2012) zuständig. Sie führte auch die Probenpräparationen, und Plasmabehandlungen durch.

Für die oberflächenanalytischen Untersuchungen wie XPS, REM/EDX und XRD stand wissenschaftliches Personal des INP zur Verfügung.

Materielle Voraussetzungen: Alle Arbeiten zu diesem Teilprojekt wurden in den Laboren des INP durchgeführt. Dabei wurde die vorhandene gerätetechnische Ausrüstung genutzt. Größere Investitionen wurden im Rahmen dieses Projektes nicht getätigt. Verbrauchsmaterialien wie Wasser, Gase und Strom wurden vom INP zur Verfügung gestellt.

Die Probenanalytik (CV/RDE, IR, XPS, XRD, AFM) erfolgte an Geräten, die im INP bzw. in der Arbeitsgruppe etabliert waren.

Die photoelektrochemischen Untersuchungen sowie diverse chemische Tests wurden im Unterauftrag von der Firma AMT durchgeführt.

I.3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Das Verbundprojekt „CaliPSO“ wurde von den Projektpartnern TriOS GmbH, GKSS Forschungszentrum und dem INP Greifswald in mehrere Teilprojekte aufgeteilt. An die Firma AMT

GmbH wurde ein Unterauftrag für die Entwicklung der chemisch/elektrochemischen Komponenten vergeben. Dieses multidisziplinäre Vorgehen sollte eine Zielorientierung des Vorhabens auf die konkrete Anwendung sowie die erfolgreiche Umsetzung trotz der besonderen Komplexität gewährleisten. Das INP hat im Berichtszeitraum das Teilvorhaben „Entwicklung der chemisch/elektrochemischen Komponenten“ bearbeitet. Die folgende Tabelle enthält die bearbeiteten Arbeitspakete und gibt Informationen, an welchen der Arbeitspakete das INP beteiligt war.

Tabelle 1 Arbeitsplan; A = AMT, T = TriOS, G = GKSS, I = INP

Arbeitspakete	Partner	4Q 08	1Q 09	2Q 09	3Q 09	4Q 09	1Q 10	2Q 10	3Q 10	4Q 10	1Q 11	2Q 11	3Q 11	4Q 11	1Q 12
Projektmanagement															
Systemdefinition															
Literaturrecherche	A, G, I	■	■												
Antifoulingkonzept	T, G														
Spezifikation	T														
Schnittstellendef.	T, G														
Sensorentwicklung															
Farbreaktionen	A, I	■	■												
Elektrochemie	A, I		■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Beschichtungen	I, A, T			■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Systemtest Chemie	A, T					■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Entw. Optik	T														
Entw. Elekt. E-Chemie	T, A				■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Entw. Gesamtsensor	T														
Firmware	T														
Bediensoftware	T														
Funktionsmuster															
Fertigung	T, I, A								■						
Laborerprobung	A, T								■	■					
Optimierung	I, A, T									■	■	■			
Felderprobung															
Seewasser	G														
Aquakultur	G														
Messstation	G														
Qualitätssicherung															
Publikation/Messen															
Dokumentation		■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Meilensteine															
		PHASE 1				PHASE 2				PHASE 3					

I.4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

In der Meeresanalytik basieren die Standardnachweisverfahren für Phosphat auf colorimetrischer Detektion von spezifischen Farbreaktionen. Die Reaktion von Phosphat mit Molybdat zu einer Heteropolysäure, die anschließend mit Ascorbinsäure¹ oder auch Kristallviolett² reduziert wird, ist in

¹ Greenfield, L.J.; Kalber, F.A., *Bull. Mar. Sci. Gulf Carib.* 4 (1954) 325-328

² Burns, D.T.; Chimpalee, D.; Chimpalee, N.; Ittipornkul, S., *Analitica Chimica Acta*, 254 (1991) 197-200

käuflichen chemischen Nährstoffanalysatoren von ME und Systea gebräuchlich. Auf Grund der langen Messzeit von bis zu 20 min, der erforderlichen beweglichen Komponenten und der großen Probenvolumina können diese Systeme für eine zuverlässige online Überwachung auf Grund der geringen Langzeitstabilität nicht eingesetzt werden. Schnellere und miniaturisierte Systeme basierend auf diesem Prinzip sind in der Entwicklung wie z.B. bei IFREMER. Weitere Farbreaktionen basierend auf der Reaktion von Vanadatmolybdophosphat mit Malachitgrün³ haben sich aus den oben genannten Gründen ebenfalls nicht durchsetzen können.

Spezielle Verfahren nutzen wegen der höheren Empfindlichkeit Fluoreszenzverfahren. Hier hat sich vor allem die Methode nach Wei⁴ durchgesetzt. Ammoniummolybdat reagiert mit Phosphat in Säure zur Phosphatmolybdat. Dieses bildet ein Ionenpaar mit Rhodamin 6G und löscht die Fluoreszenz von Rhodamin 6G. An der GKSS wurde diese Methode auf die Sequentielle Fliessanalyse übertragen, welche die Messung von Phosphat innerhalb von 20 Sekunden ermöglicht.⁵ Jedoch sind auch hier bewegliche Komponenten beteiligt, die einen Dauerbetrieb beeinträchtigen.

Ein weiterer Nachteil der Farbstoff basierten Methoden liegt in dem Verbrauch von Reagenzien. Deshalb wurden viele Ansätze verfolgt, Phosphat ohne nasschemische Verfahren zu detektieren.

Ionensensitive Phosphatelektroden mit Cobaltoxidbeschichtung zeigten zwar eine gute Signalabhängigkeit von der Phosphatkonzentration im Konzentrationsbereich von 10^{-3} bis 10^{-6} mol/l. Jedoch gibt es eine zu hohe Querempfindlichkeit gegenüber Halogenen (insbesondere Chlorid, Bromid), gegenüber Sulfat und auch gegenüber Ammoniumionen und Schwefelwasserstoff.^{6,7,8}

Ungeeignet erscheinen auch zahlreiche Versuche, biochemische Sensoren bzw. sogenannte Enzymelektroden zu verwenden.^{9,10} Ansprechzeiten von bis zu 45 Minuten und die geringe Zuverlässigkeit biochemischer Prozesse in wechselnden Medien (Meerwasser, Abwasser, natürliche Seen) haben sich als sehr problematisch erwiesen.

Ab Mitte der 90-er Jahre haben dann erste Arbeitsgruppen versucht, zwei verschiedene Prinzipien in einem Sensor zu vereinen. Ein Beispiel ist die Verbindung Phasentransferkatalyse/Elektrochemie. Dabei reagiert zunächst das Phosphat mit einem in der organischen Phase des Sensors elektrochemisch erzeugten Zwischenprodukt zu einem Intermediat an der Grenzfläche organische/ wässrige Phase. Dieses Intermediat wird mit Hilfe eines Phasentransferkatalysators in die organische Phase des Sensors übertragen und dort an der Arbeitselektrode elektrochemisch umgesetzt. Der dabei auftretende kathodische Stromfluss ist der Phosphatkonzentration in der Probe direkt proportional. Das angelegte Potential im Sensorinneren sorgt dann dafür, dass der Ausgangszustand im Sensor wiederhergestellt wird. Nachteilig bei diesem Sensorprinzip war jedoch, dass es eine große Abhängigkeit vom pH-Wert

³ Motomizu, S.; Oshima, M.; Hirashima, A., *Analitica Chimica Acta*, 211 (1988) 119-127

⁴ Wei, F.S.; Wu, Z.X.; Ten, E.J., *Anal. Lett.* 22 (1989) 3081

⁵ Frank, C.; Schroeder, F.; Ebeinghaus, R.; Ruck, W. *Talanta* 70 (2006) 513-517

⁶ AMT Analysenmesstechnik GmbH, Firmenprospekt 1998, Phosphatsensitive Elektrode

⁷ Dan Xiao, Hong-Yaan Yuan, Jun Li, Ru-Quin Yu *Anal. Chem.* 67 (1995) 288-291

⁸ Vermes, I.; Grabner, E.W., *J. Electroanal. Chem.* 284 (1990) 315-321

⁹ Conrath, N.; Gründig, B.; Hüwel, S.; Cammann, K., *Anal. Chim. Acta* 309 (1995) 47-52

¹⁰ Wollenberger, U.; Neumann, B.; Riedel, K.; Scheller, F.W., *Fresenius J. Anal. Chem.* 348 (1994) 563-566

gab. Denn je größer der pH-Wert ist, um so geringer ist die Signalhöhe. Eine Optimierung dieses Prinzips ist aus der Literatur nicht bekannt, so dass sich auch so ein Sensor bisher nicht durchsetzen konnte.

Shimizu et al. stellte erstmals ein Phosphatsensorprinzip vor, welches auf einer Kombination von optischen und elektrochemischen Methoden basiert.¹¹ Dabei wurde auf einem Indium-Zinn-Oxid (ITO)-Quarzglas ein Cobaltmischoxid Co_3O_4 abgeschieden, so dass die optische Strecke transparent blieb. An dieser Elektrode wurde ein Potential von 0,4 V vs. SCE angelegt. In Kontakt mit HPO_4^{2-} folgte eine Reaktion zu braunem CoO_2 . Diese Farbveränderung wurde mit einer Transmissionsmessung verfolgt und ist ein phosphatkonzentrationsabhängiges Signal. Diese Farbreaktion lässt sich durch das Aufheben des Oxidationspotentials reversibel gestalten. Problematisch an dieser Konstruktion ist jedoch der Fakt, dass Co_3O_4 im Laufe der Zeit mit Chlorid reagiert, wie bereits bei eigenen Versuchen im Rahmen der Entwicklung phosphatsensitiver ISEs festgestellt wurde.

Für chemoresistive und optische Gassensoren wurden als Funktionslelement dünne Kompositschichten, die Co_3O_4 -Partikel in einer SiO_2 -Schicht enthalten, vorgeschlagen.¹² In diesem Schichten liegen die Partikel vereinzelt vor und besitzen insgesamt eine deutlich höhere Reaktionsoberfläche als einfache Schichten.

Die Beschichtung von Oberflächen mit Plasmapolymerschichten wird ist ein sehr vielfältig untersuchtes Gebiet. Bei der Plasmapolymersation (PECVD – Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) werden spezielle Precursoren wie z. B. HMDSO (Hexamethyldisiloxan), Silan, Methan, Azethylen, Styren, Pyrrol usw. plasmachemisch umgesetzt und dabei auf Oberflächen abgeschieden. Die resultierenden Schichten stellen hochvernetzte Polymere dar und weisen in der Regel Schichtdicken kleiner 1 μm auf. Das Ziel dieser Beschichtung ist die Beeinflussung unterschiedlichster Oberflächeneigenschaften:

- ~ Kratzfestigkeit zum mechanischen Schutz von Kunststoffen
- ~ Barrierewirkung zur Verringerung der Sauerstoffpermeation in Lebensmittelverpackungen aus Kunststoffen
- ~ Schmutzabweisende Wirkung für Easy to Clean-Oberflächen
- ~ Antibakterielle Wirkung zur besseren Verträglichkeit von Implantaten
- ~ Korrosionsschutz von Metallen usw.

Im INP wurden Prozesse zur Beschichtung von Oberflächen entwickelt und untersucht. Im Vordergrund stehen hierbei Prozesse zur Abscheidung von Plasmapolymerschichten. Dabei handelt es sich u. a. um siliziumhaltige Plasmapolymerschichten.¹³ Weiterhin werden im Zusammenhang mit Brennstoffzellenanwendungen wasserstoffhaltige Kohlenstoffschichten (a-C:H) auf Titandiffusionslayern abgeschieden. Diese Kohlenstoffschichten dienen als Haftvermittler für den

¹¹ Shimizu, Y; Furuta, Y., *Solid State Ionics* 113-115 (1998) 241-245

¹² C. Cantalini, M. Post, D. Buso, M. Guglielmi, A. Martucci, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 108 (2005) 184 - 192

Kathodenkatalysator CoTMPP.¹⁴ In diesen Projekten wurden auch Erfahrungen zur Fixierung von kobalthaltigen Chelatkomplexen gewonnen. Mit Hilfe der plasmachemischen Behandlung wurden die Kobaltverbindungen auf Kohlenstoffsubstraten fixiert und deren katalytische Aktivität deutlich gesteigert.^{15,16}

I.5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

In dem Verbund fand eine Zusammenarbeit mit folgenden Partnern statt: TriOS GmbH (Projektkoordinator) und GKSS Forschungszentrum. An die Firma Analysenmesstechnik GmbH wurde ein Unterauftrag vergeben und folgende Aufgaben bearbeitet:

- Definition des Sensorsystems
- Auswahl von Farbstoffsystemen und Präparation der ITO-Elektroden
- Aufbau der opto-elektrochemischen Messzellen
- Untersuchungen von elektrochromen Stoffen und ihrer Tauglichkeit zur Phosphatbestimmung
- Versuche zum Auffinden alternativer Methoden zu opto-elektrochemischen Methoden

Weiterhin wurden Aufträge für Röntgenstrukturuntersuchungen an das Institut für Biochemie der Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald vergeben.

An der Sensorentwicklung und der Funktionsmusterfertigung, -erprobung und Optimierung arbeiteten die TriOS GmbH und das INP mit der Unterstützung des Unterauftragnehmers AMT GmbH zusammen. Die Felderprobung sowie wissenschaftliche Untersuchungen in der Deutschen Bucht wurden vom GKSS-Forschungszentrum durchgeführt.

¹³ M. Hähnel, V. Brüser, H. Kersten, *Galvanotechnik* 6 (2006) 1520-1523

¹⁴ N.A. Savastenko, V. Brüser, M. Brüser, K. Anklam, S. Kutschera, H. Steffen, A. Schmuhl, *Journal of Power Sources* 165 (2007) 24–33

¹⁵ I. Herrmann, V. Brüser, S. Fiechter, H. Kersten, P. Bogdanoff, *J. Electrochem. Soc.*, 152, 11 (2005) A2179-A2185

¹⁶ V. Brüser, N. Savastenko, A. Schmuhl, H. Junge, I. Herrmann, P. Bogdanoff, K. Schröder, *Plasma Proc. and Polym.* 4 (2007) S94–S98

II. Eingehende Darstellung

II.1. Erzielte Ergebnisse

II.1.1. Einleitung

Zu Beginn des Projektes erfolgte eine aktuelle Literaturrecherche. In einer Kooperation zwischen dem INP Greifswald und dem Unterauftragnehmer AMT wurde die Literatur zur Phosphatanalytik umfangreich ausgewertet. Dabei stellte sich heraus, dass z.Zt. immer noch die durch hohen manuellen bzw. apparativen Aufwand und mit permanentem Chemikalienverbrauch behafteten nasschemischen optischen Verfahren (z.B. Ammoniummolybdat-Methode) dominierend sind. Daneben wurden jedoch auch zahlreiche andere Versuche unternommen, auf der Basis von Potentiometrie, Amperometrie oder Voltammetrie geeignete Phosphatsensoren zu entwickeln. Auch Biosensoren spielten hier eine große Rolle. Allerdings konnten sich diese Entwicklungen nicht durchsetzen und wiesen nur Teilerfolge in speziellen Einsatzbereichen auf.

Aussichtsreicher erschienen dabei schon erste Arbeiten, in denen verschiedene Methoden miteinander kombiniert wurden, z.B. optische und elektrochemische Methoden.¹¹ Auf dieser Basis wurde in der Folge von AMT GmbH ein Konzept für die Entwicklung eines neuen Phosphatsensors erarbeitet.

Bei der Entwicklung des neuen Phosphatsensors handelt es sich um eine Kombination aus Elektrochemie und Optik. Da die Phosphat-Spezies in wässriger Lösung selbst elektrochemisch nicht aktiv sind, wird das Messsignal durch eine potentialabhängige Veränderung der optischen Absorption (Elektrochromie-Effekt) gewonnen. Für diese Messungen wird eine transparente Elektrode benötigt (In-/Sn-Oxid auf Glaträgern → ITO-Elektrode), auf der sich ein Stoff mit einem Elektrochromie-Effekt befindet. Das eigentliche analytische Signal ergibt sich aus der konzentrationsabhängigen, reversiblen Beeinflussung des Elektrochromie-Effektes durch Phosphat, d.h. für diese Analysenmethode ist ein Stoff erforderlich, der einen möglichst großen Elektrochromie-Effekt aufweist, der seinerseits durch Phosphat beeinflusst wird. Die Extinktionsmessungen erfolgten jeweils im Absorptionsmaximum in einem Wellenlängenbereich von 400 bis 800 nm.

Das favorisierte Sensorprinzip kann mit den folgenden chemischen Gleichungen beschrieben werden:

1. Schritt:



2. Schritt:



In Gegenwart von HPO_4^{2-} wird der Elektrochromie-Effekt verändert. Diese Veränderung ($\Delta\Delta\text{Ext}$) wird als analytisches Messsignal genutzt. Dieser Ansatz war der Ausgangspunkt für unsere Untersuchungen.

Nach diesem Schema können prinzipiell auch andere Spinelltyp-Oxide für die Bestimmung von Phosphat verwendet werden. Insbesondere MnCo_2O_4 oder NiFe_2O_4 scheinen aussichtsreich zu sein. Diese Oxide sollen ebenfalls auf ITO abgeschieden werden und auf ihre Eignung geprüft werden.

Darüber hinaus sollen auch Metallchelatkomplexe sowie Mo- und W-Oxide als potentielle elektrochrome Stoffe in die Untersuchungen einbezogen werden.

II.1.2. Materialien und Probenpräparation

Für die Erzeugung phosphatsensitiver Schichten wurden sowohl plasmatechnische als auch nasschemische bzw. elektrochemische Methoden eingesetzt.

Co₃O₄ - Magnetron-Sputterverfahren (Physical Vapor Deposition - PVD)

Für die Erzeugung von Co₃O₄-Schichten wurden in einem Vakuumrezipienten, der mit einem Sputtermagnetron (Fa. Ardenne Anlagentechnik) ausgerüstet war, auf ITO-beschichtete Glasplättchen (ITO – Indium-Zinnoxid) metallische Kobaltschichten abgeschieden (Abb. 1). Die Schichtdicke wurde so gewählt, dass eine durchscheinende Schicht resultierte, um später photoelektrochemische Untersuchungen durchführen zu können. Die mit Kobalt beschichteten Proben wurden dann im Ofen getempert. Dabei wandelt sich bei 500 °C das Kobalt in das gewünschte Oxid (Co₃O₄) um.

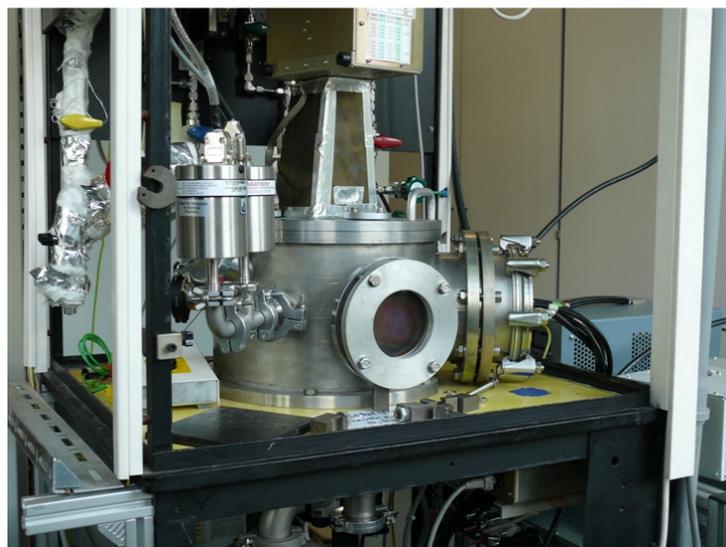


Abb. 1 Sputterreaktor

Nanokompositschichten (Plasma Enhanced Physical Vapour Deposition – PECVD)

Weiterhin wurden mittels des oben beschriebenen Beschichtungsverfahrens kobalthaltige Nanokompositschichten (Metall-Polymer-Komposit) erzeugt, indem dem Arbeitsgas Argon der Precursor HMDSN (Hexamethyldisilazan, Si(CH₃)₃-NH-Si(CH₃)₃) beigemischt wurde. In Abhängigkeit von der Arbeitsgaszusammensetzung wurden Kompositschichten mit unterschiedlichen Metallvolumen-Anteil (MVA) erzeugt (Tabelle 1). Der MVA-Wert gibt den Metallanteil bezogen auf das Volumen der Schicht wieder. Der Metallgehalt wurde mit Hilfe der EDX gemessen. Der MVA-Wert konnte durch die Magnetronleistung bei der Schichtabscheidung eingestellt werden. Dabei wurden Werte von 4 - 34 % erreicht, die Magnetronleistung wurde von 50 bis 300 W variiert. Es

wurden Gasflüsse des Trägergases Argon von 1 und 8 sccm gewählt. Der HMDSN-Gasfluss wurde mit 0,06 sccm konstant gehalten. Auf diese Weise wurden zunächst kobalthaltige Polymerschichten (Co–ppHMDSN; „pp“ steht hier für plasma polymerized) erzeugt, in denen das Kobalt in Form von Nanopartikeln in der Polymerschicht vorliegt.

Anschließend wurden diese Co–ppHMDSN-Schichten im Ofen an Luft getempert, um so Co_3O_4 - SiO_x -Schichten zu erzeugen. Dabei liegt das Kobaltoxid nicht als geschlossene Schicht sondern als Nanopartikel feinverteilt in einer porösen SiO_x -Schicht vor.¹⁷

Zusätzlich wurde eine Reihe weiterer Materialien und Substanzen verwendet, deren Präparation in den jeweiligen Kapiteln ab Seite 19 näher erläutert wird.

- Spinell-Verbindung MnCo_2O_4
- Eisen(III)-Hexacyanoferrat(II)
- Nickel-Hexacyanoferrat(II)
- Cobalt-Hexacyanoferrat(II)
- Phosphomolybdänsäure

II.1.3. Physikalisch-chemische Charakterisierung

Die Proben wurden mittels UV/Vis Spektrophotometer (Perkin Elmer Lambda 850), XPS (Axis Ultra der Firma Kratos), XRD (HZG-4, Institut für Physik der Universität Greifswald), EDX (JSM-7500F der Firma JEOL) und AFM (Veeco Instruments) untersucht. Weiterhin wurden TEM Aufnahmen (Leo 906, Zeiss, Oberkochen, Germany) am Institut für Geographie und Geologie der Universität Greifswald angefertigt.

¹⁷ M. Stefanescu, T. Dippong, M. Stoia, O. Stefanescu, *J Therm Anal Calorim*, 94 (2008) 389-393

II.1.4. XRD-Untersuchungen an gesputterten Kobaltoxidschichten

Das Tempern der gesputterten Kobaltschichten bei 500 °C führte zu dem erwünschten Co_3O_4 mit Spinellstruktur (Abb. 2). Als Substrat wurden ITO-beschichtete Gläser verwendet. Die ITO-Schicht ist eine elektrisch leitende Schicht und wird für die elektrooptischen Messungen als Elektrode verwendet. Daher sind im Beugungsbild zusätzlich Reflexe der ITO-Schicht zu sehen.

Die Beugungsbilder wurden bei streifenden Einfallswinkeln (0,5 und 1 °) aufgenommen.

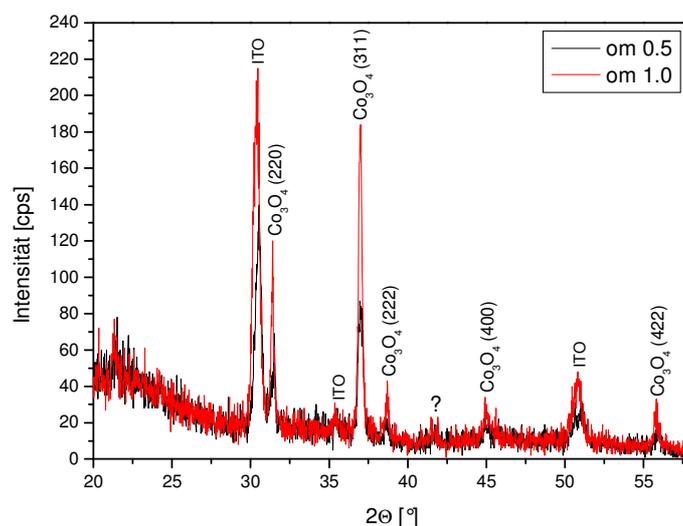


Abb. 2 Röntgendiffraktogramm, Co-Schicht gesputtert und bei 500 °C an Luft getempert

II.1.5. Untersuchungen an Co–ppHMDSN-Schichten

Mit Hilfe des oben beschriebenen PECVD-Verfahrens wurden Co–ppHMDSN-Schichten mit unterschiedlichen MVA-Werten (**M**etall**v**olumen-**A**nteil) für Kobalt erzeugt. Der MVA-Wert beschreibt den Volumenanteil des Kobalts am gesamten Schichtvolumen und wird über den Vergleich der Schichtdicken von reinen Kobalt- und Kobalt-ppHMDSN-Schichten erhalten. Die MVA-Werte sind in der folgenden Tabelle (Tabelle 2) wiedergegeben und werden den durch XPS-Messungen erhaltenen Elementanteilen gegenübergestellt. Dabei ist zu beachten, dass der Wasserstoffanteil bei den XPS-Untersuchungen prinzipiell nicht erfasst werden kann.

Tabelle 2 Elementanteile von Co-ppHMDSN-Schichten, gemessen mit der XPS

MVA	C - at%	N - at%	O - at%	Si - at%	Co - at%
4 %	57	3	25,1	14	0,8
17 %	56	2	29	8,3	4,2
25 %	47	1,5	34	3	14
34 %	41	1	38	0	20

Erwartungsgemäß steigen mit zunehmenden MVA-Werten die Kobaltanteile an und die Anteile der im Monomer HMDSN enthaltenen Elemente Stickstoff, Kohlenstoff und Silizium werden kleiner. Der Siliziumgehalt geht sogar gegen 0 at%. Hier muss jedoch berücksichtigt werden, dass die XPS-Messungen nur die oberen Atomlagen der Schicht berücksichtigen. Die Zusammensetzung der Schicht kann davon abweichen.

Sauerstoff ist weder im Arbeitsgas noch im Monomer enthalten. Jedoch sind einerseits an den Wänden des Rezipienten stets undefinierte Mengen an Wassermolekülen adsorbiert, die während des Beschichtungsprozesses desorbieren und somit Sauerstoff liefern können, andererseits wirkt aber auch der Luftsauerstoff beim Aufbewahren der Proben an der Luft auf die Schichten ein. Dabei wird nicht nur das Kobalt oxidiert sondern der Sauerstoff kann auch in die Polymermatrix eingebaut werden, zumal sich die Polymerschicht durch die Plasmabehandlung in einem „aktivierten“ Zustand befindet. Die EDX-Messungen zeigen die Elementverhältnisse im Volumen der Schicht (Abb. 3). Auch hier wird der Wasserstoffanteil nicht berücksichtigt. Das Diagramm wurde auf der Grundlage der in der Tabelle (Tabelle 2) aufgezählten vier Proben mit den MVA-Werten 4, 17, 25 und 34 % erstellt. Zwischen den gemessenen EDX-Werten wurde interpoliert. Wie bei den XPS-Messungen zeigt sich, dass die im Monomer enthaltenen Elemente Kohlenstoff, Stickstoff und Silizium abnehmen. Der Siliziumgehalt ist beim MVA-Wert von 34 % nicht Null (Vergleich zu XPS-Untersuchungen). Der Sauerstoffanteil wird mit zunehmendem Kobaltanteil größer und scheint mit diesem gekoppelt zu sein.

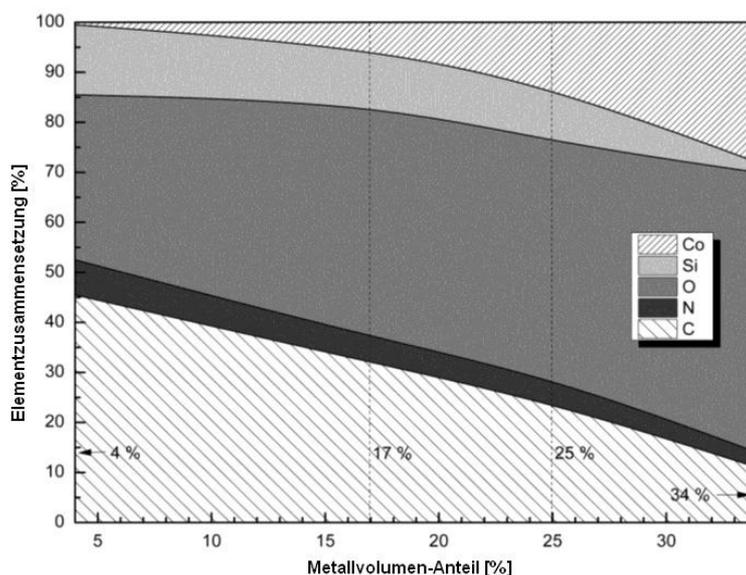


Abb. 3 EDX-Untersuchungen an vier Co-ppHMDSN-Proben

Die Röntgenbeugungsbilder zweier Co-ppHMDSN-Proben zeigen, dass bei einem MVA-Wert von 25 % keine kristalline Phase und bei 34 % CoO detektiert wird (Abb. 4). Die Signale vom Aluminium stammen vom Substrat, das für diese Untersuchungen verwendet wurde. Offensichtlich ist bei 25 % die kobaltenthaltene Phase, ob nun Metall oder Oxid, amorph. Ebenso kann davon ausgegangen

werden, dass bei 34 % zwar nur CoO angezeigt wird, jedoch auch hier weitere amorphe Phasen vorhanden sind. Bei der Probe mit einem Kobaltvolumenanteil von 34 % kann aus der Peakbreite der Signale nach der Warren Averbach Methode¹⁸ ein durchschnittlicher Teilchendurchmesser von 6 nm berechnet werden.

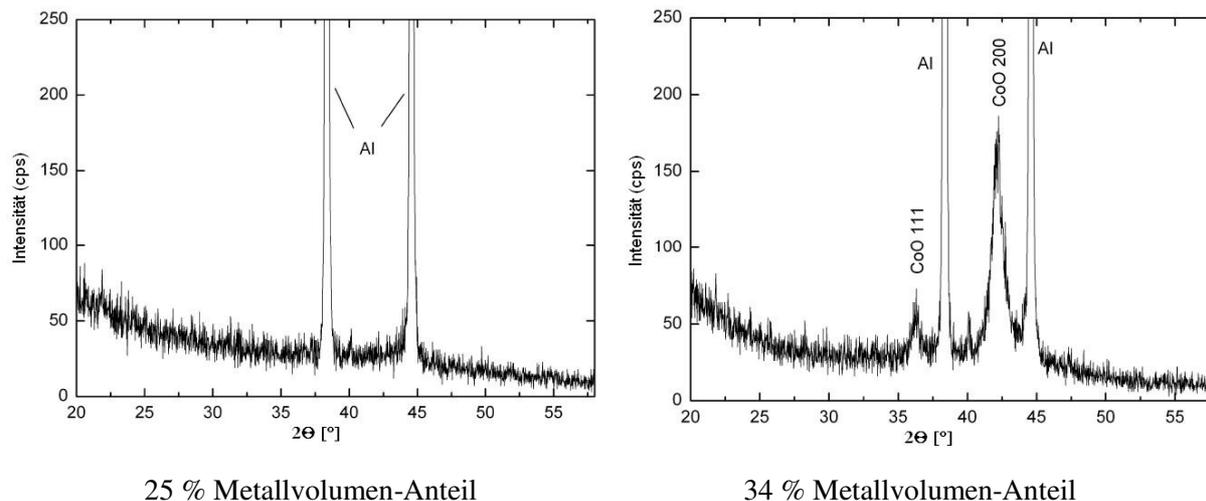
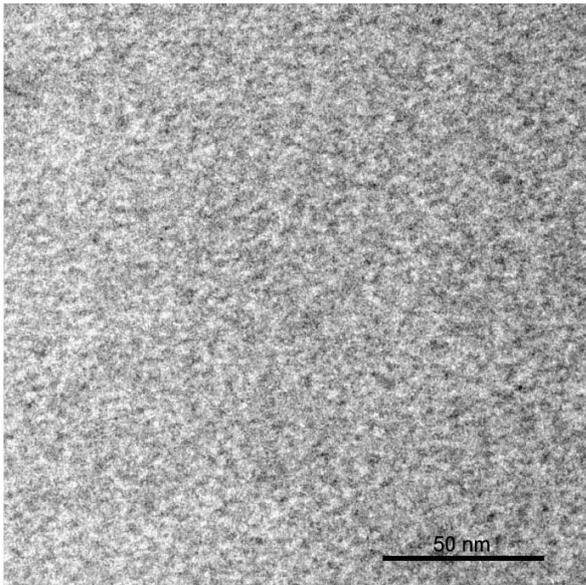


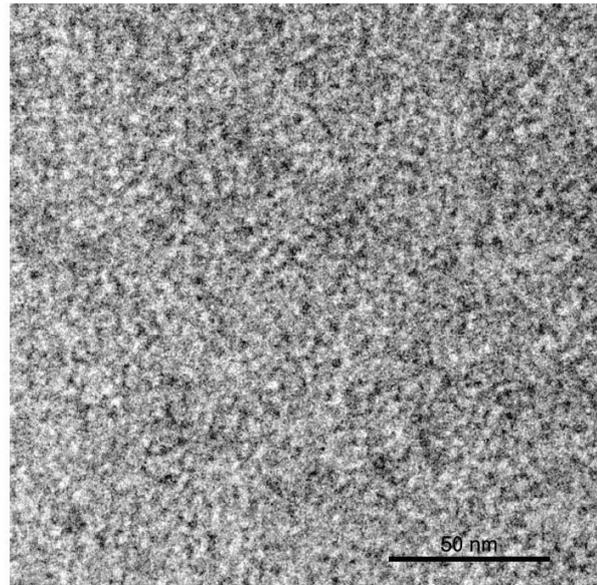
Abb. 4 XRD Untersuchungen an zwei Co-ppHMDSN-Proben

Für TEM-Untersuchungen wurden Kobalt-ppHMDSN Schichten auf spezielle kohlenstoffbeschichtete Kupfergrids abgeschieden. Die Dicke der Schichten betrug zwischen 20 und 40 nm. Die TEM-Untersuchungen sollten Informationen über die Nanostruktur liefern. Dabei zeigte sich, dass die Größe, Form, Kristallinität und Verteilung der kobalthaltigen Nanopartikel mit dem Metallvolumen-Anteil variieren (Abb. 5). Bei kleineren MVA-Werten von 17 und 25 % wurden sehr kleine Korngrößen von 2-3 nm erhalten, wobei bei 25 % die Zahl der erkennbaren Nanoteilchen etwas größer ist. Die 34 % Probe enthält Partikel mit einem mittleren Durchmesser von etwa 6 nm. Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit dem aus den XRD-Untersuchungen berechneten Durchmesser. Die Partikel sind homogen in der Schicht verteilt.

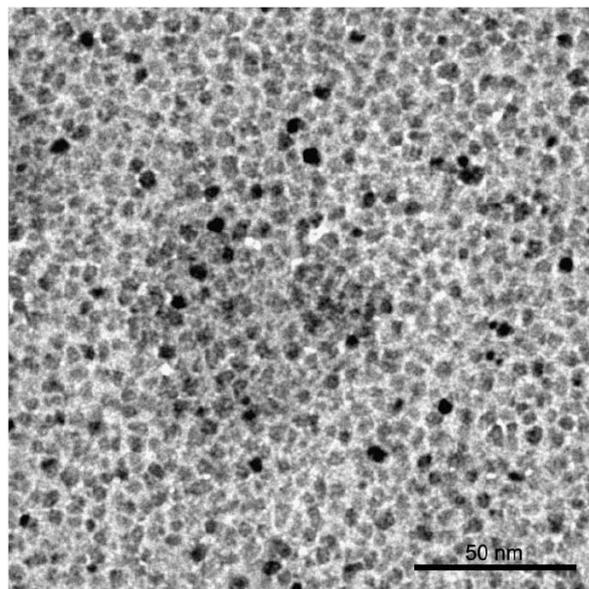
¹⁸ H.Steffen H. Wulff.; *Characterization of Thin Solid Films in "Low Temperature Plasmas"*, Seiten 329-362. Schoenbach VILEY-VCH (2008), 2008



(a) Metallvolumen-Anteil 17 %



(b) Metallvolumen-Anteil 25 %



(c) Metallvolumen-Anteil 34 %

Abb. 5 TEM Untersuchungen an drei Co-ppHMDSN-Proben

Zusätzlich zu den TEM-Untersuchungen wurde die Topographie der Oberfläche der Co-ppHMDSN-Probe mit einem Metallvolumen-Anteil von 34 % mit Hilfe der Atomkraftmikroskopie aufgenommen (Abb. 6). Die Rauigkeit der Oberfläche liegt bei etwa 100 nm.

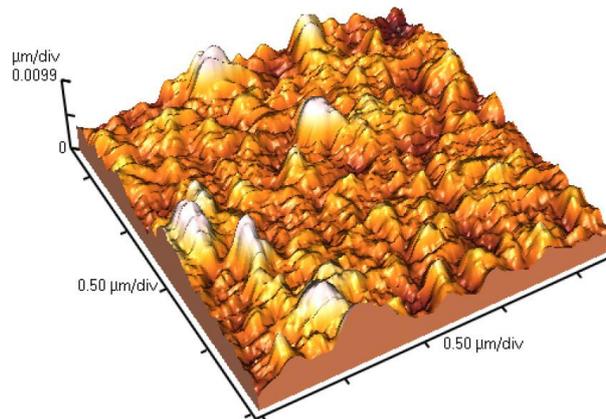


Abb. 6 AFM-Aufnahme einer Co-ppHMDSN-Probe mit einem Metallvolumen-Anteil von 34 %

Für die Untersuchung der optoelektrischen Eigenschaften hinsichtlich der Phosphatsensitivität mussten die Co-ppHMDSN-Schichten kalziniert werden. Dazu wurden Schichten mit einem MVA-Wert von 34 % auf FTO beschichtete Gläser (FTO-fluordotiertes Zinnoxid) abgeschieden und in einem Ofen für 2 Stunden bei 500 °C in Sauerstoff getempert. Die so erhaltenen Schichten wurden dann mit der Röntgenstrukturanalyse auf Co_3O_4 -Spinellphasen untersucht. Im Beugungsbild ist deutlich neben der FTO die Co_3O_4 -Phase zu erkennen (Abb. 7).

REM-Aufnahmen zeigen die poröse Struktur der Schichten (Abb. 8).

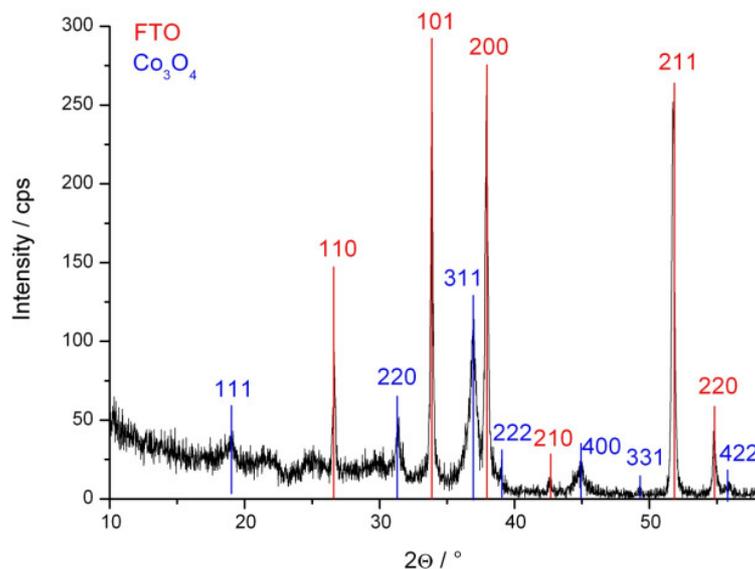


Abb. 7 Röntgendiffraktogramm, Co-ppHMDSN-Schicht auf FTO bei 500 °C getempert, MVA 34 %, Aufnahme im streifenden Einfall, $w = 0,5^\circ$

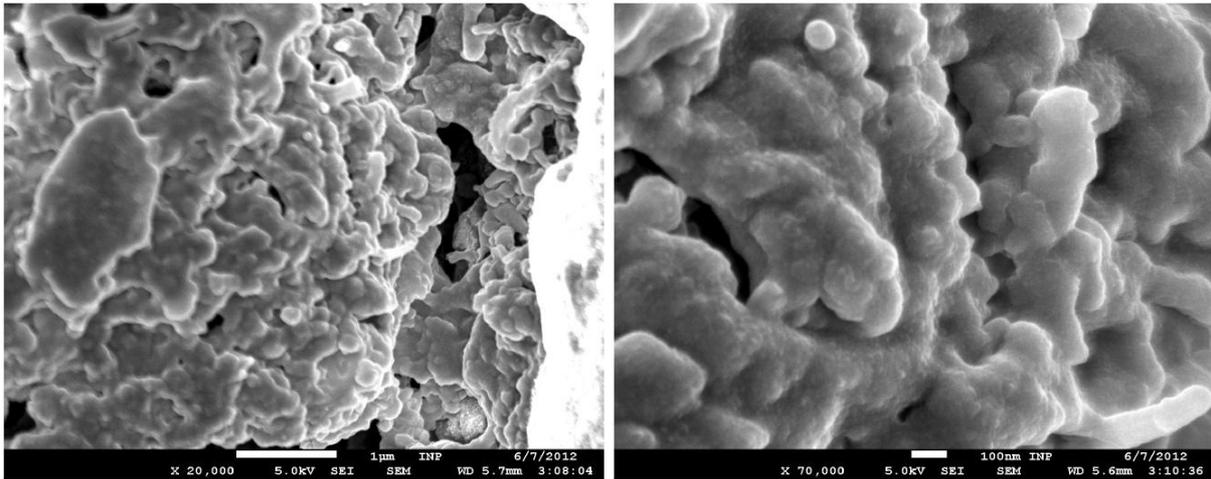


Abb. 8 REM-Aufnahme, Co-ppHMDSN-Schicht auf FTO bei 500 °C getempert, MVA 34 %

Für die optoelektrochemischen Untersuchungen wurden getemperte Co-ppHMDSN-Schichten (Dicke ~ 120 nm, MVA = 34 %) auf FTO erzeugt.

Die Untersuchungen wurden mit einem AUTOLAB Typ III Potentiostat/Galvanostat durchgeführt. Die getemperte Co-ppHMDSN-Probe wurde als Arbeitselektrode eingesetzt. Zusätzlich wurden eine Silber/Silberchlorid-Referenzelektrode (3 M NaCl) und eine Platin-Gegenelektrode verwendet. Der Elektrolyt bestand aus einer Lösung aus Na_2HPO_4 , und 0,1 M Ammoniumacetatpuffer (pH = 9,3). Es wurden fünf verschiedene Lösungen mit 10^{-6} M, 10^{-5} M, 10^{-4} M, 10^{-3} M und 10^{-2} M Na_2HPO_4 angefertigt. Die komplette elektrochemische Zelle (Abb. 9) wurde in ein UV/Vis-Spektrometer (Perkin Elmer Lambda 850 Spektrometer) eingesetzt (Abb. 10).

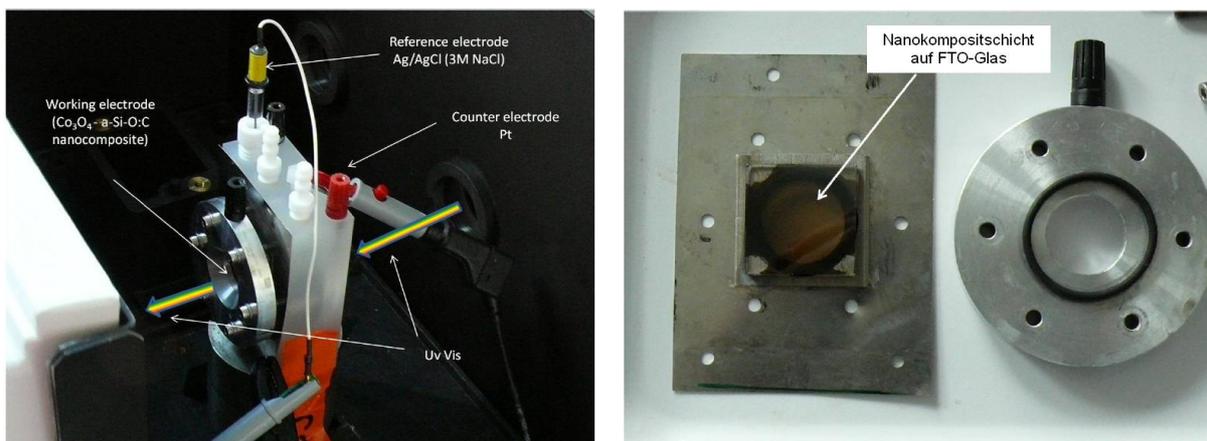


Abb. 9 Optoelektrochemische Messzelle

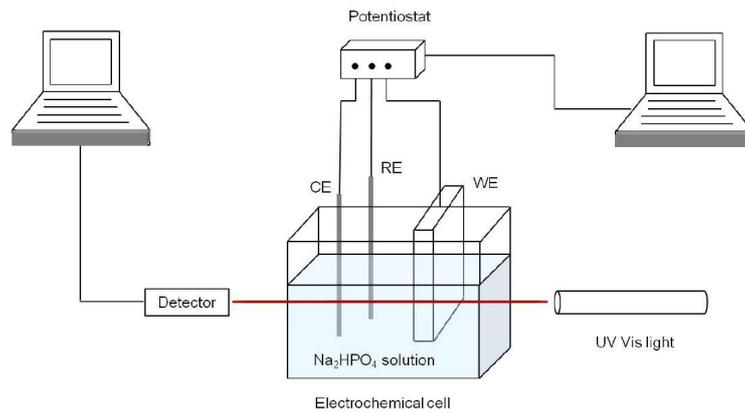


Abb. 10 Aufbau der Experimentieranordnung für die optoelektrochemischen Messungen

Die Spektren wurden im Wellenlängenbereich 400 bis 800 nm aufgenommen. Zu Beginn der Messungen betrug das angelegte Potential 0 V. Es wurde eine Änderung der Transmittanz entsprechend der Na_2HPO_4 -Konzentration beobachtet. Mit dem Anlegen eines Potentials an die Arbeitselektrode, 0,2 V, 0,4 V, 0,6 V und 0,8 V vs Ag/AgCl, änderte sich die Transmittanz (Abb. 11). Bei den Messungen wurde die Richtung, in der die Potentiale geändert wurden, gewechselt, um die Reproduzierbarkeit der Messung zu demonstrieren.

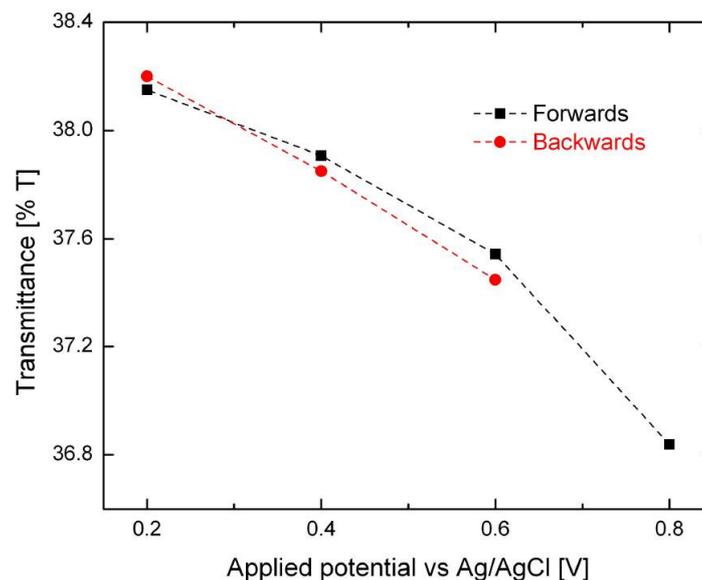


Abb. 11 Optische Transmittanz bei 620 nm gemessen an einer getemperte Co-ppHMDSN-Schicht (MVA = 34 %) in Abhängigkeit vom angelegten Potential in einer 10^{-3} M Na_2HPO_4 -Lösung. Die Bezeichnungen „Forwards“ und „Backwards“ bedeuten die Richtung in der das Potential geändert wurde.

Mit zunehmendem Potential an der Arbeitselektrode nimmt die Transmittanz ab. Das bedeutet, dass im gemessenen Potential- und Konzentrationsbereich der Elektrochromieeffekt nachgewiesen werden konnte und die Schicht stabil bleibt. Das Potential wurde nur bis 0,8 V erhöht, um irreversible Änderungen in der Schicht zu vermeiden.

Weiterhin wurde der Wellenlängenbereich, bei dem die größte Transmittanzänderung zu erwarten ist, ermittelt. Dazu wurden bei drei verschiedenen Na_2HPO_4 -Konzentrationen und einem Potential von 0,8 V vs Ag/AgCl die Transmittanz gemessen (Abb. 12). Unterhalb 550 nm konnten keine signifikante Änderung im optischen Verhalten gefunden werden. Der Wellenlängenbereich zwischen 550 und 800 nm scheint dagegen für die Messungen geeignet zu sein. Für die weiteren Untersuchungen wurde, wie im vorhergehenden Versuch, die Wellenlänge bei 620 nm ausgewählt.

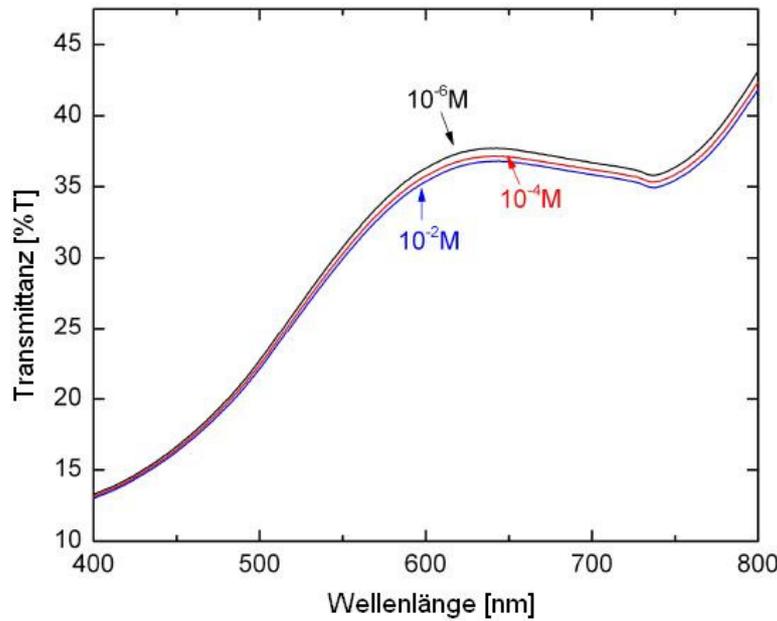


Abb. 12 Änderung der Transmittanz in Abhängigkeit von der Wellenlänge und der Na_2HPO_4 -Konzentration; Potential 0,8 V vs Ag/AgCl

Nun wurde die Änderung der Transmittanz der getemperten Co-ppHMDSN-Schicht (MVA = 34 %) bei 620 nm in Abhängigkeit von der Na_2HPO_4 -Konzentration ermittelt. Jeder Datenpunkt wurde auf die Transmittanz beim Potential 0 V normalisiert. Dann wurde die Differenz ΔT zur Transmittanz beim Potential 0,8 V vs Ag/AgCl für jede Na_2HPO_4 -Konzentration gemessen. Zum Vergleich wurden die gleichen Messungen an einer reinen Co_3O_4 -Schicht durchgeführt.

Innerhalb des gemessenen Konzentrationsbereiches steigt ΔT bei beiden Proben mit dem Logarithmus mit der Na_2HPO_4 -Konzentration an (Abb. 13). Bei der reinen Co_3O_4 -Schicht scheinen die Werte stärker zu streuen als bei der Kompositschicht, auch die Werte für ΔT sind geringer. Somit konnte demonstriert werden, dass die Kompositschicht prinzipiell einen Elektrochromieeffekt zeigt.

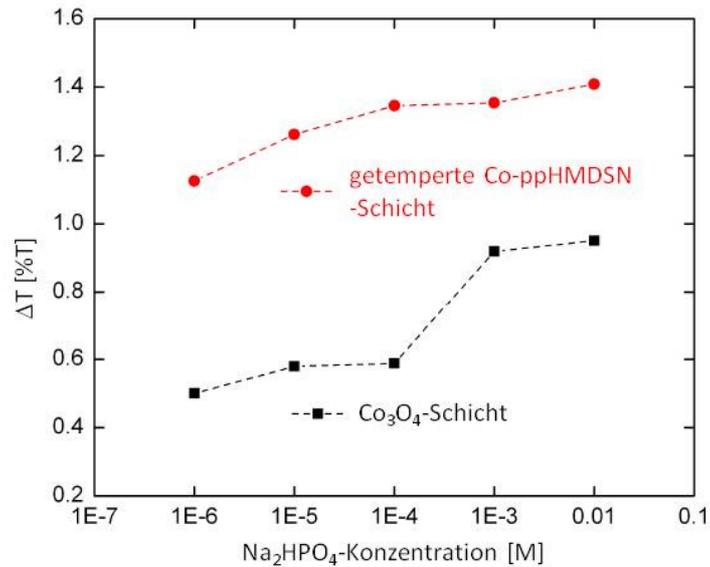


Abb. 13 Differenzen der optische Transmittanz bei 620 nm gemessen an einer getemperte Co-ppHMDSN-Schicht und an einer reinen Co₃O₄-Schicht in Abhängigkeit von der Na₂HPO₄-Konzentration

II.1.6. Versuche mit elektrochromen Stoffen und ihrer Tauglichkeit zur Phosphatbestimmung (Unterauftrag AMT GmbH)

Auswahl von Farbstoffsystemen

Die ersten wichtigen Schritte zur Umsetzung des optoelektrochemischen Konzeptes bestanden darin, geeignete elektrisch leitfähige Materialien zu finden, die auf der ITO-Schicht homogen abgeschieden werden können und ohne Anlegen eines elektrochemischen Potentials in wässrigen Proben bei pH-Werten von 7 bis 9,5 nicht mit Phosphat oder Inhaltsstoffen aus dem Meerwasser chemische Reaktionen eingehen oder in Wasser aufgelöst werden. Dafür scheinen insbesondere Spinell-Typ-Oxide unter Verwendung von Mangan und Kobalt, teilweise auch Nickel, geeignet zu sein.

So wurde als Erstes versucht, das Cobaltmischoxid Co₃O₄ dafür zu verwenden und das Sensorprinzip umzusetzen. AMT erhielt dazu vom INP zahlreiche Proben, bei denen durch Sputtern bzw. Spincoating auf Indium-Zinn-Oxid-beschichteten Quarz- und Borosilikatgläsern Co₃O₄ unter verschiedenen Bedingungen abgeschieden (siehe Beispiel Abb. 14) und die Beschaffenheit der Schicht Schritt für Schritt verbessert wurde.

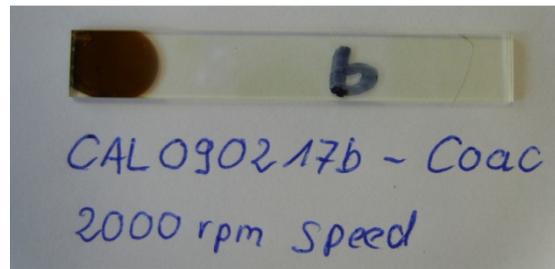


Abb. 14 Mit Co_3O_4 beschichtetes Borosilikatglas

Durch entsprechende analytische Verfahren konnte am INP nachgewiesen werden, dass sich an der Oberfläche tatsächlich Co_3O_4 befand.

Es wurde nun in verschiedenen Lösungen (u.a. KCl, verschiedene Puffer) bei AMT – auch zeitabhängig - untersucht, ob es ohne das Anlegen eines elektrochemischen Potentials bereits Farbreaktionen gibt. Das sollte nach Möglichkeit vermieden werden, um Querempfindlichkeiten ausschließen zu können. Dazu wurde das mit ITO und Cobaltoxid beschichtete Glas in eine mit verschiedenen Proben gefüllte Küvette getaucht und im Photometer vermessen. Bei diesen Versuchen wurde festgestellt, dass im schwach alkalischen Bereich bei pH 7 bis 9,5 keine Farbreaktionen auftreten und Chlorid keine Querempfindlichkeiten verursacht. Damit war eine wichtige Voraussetzung zur Umsetzung des Sensorprinzips für den Meerwasserbereich geschaffen worden.

Weiterhin wurde festgestellt, dass mit sinkenden pH-Werten Änderungen der Extinktionswerte auftreten, wenn Phosphat zugesetzt wird. Je saurer die Probe ist, desto größer war der Effekt. Dieser Umstand und die Ergebnisse bei höheren pH-Werten lassen den Schluss zu, dass unter diesen Bedingungen lediglich das HPO_4^{2-} detektiert werden kann, nicht jedoch die anderen Phosphatspezies. Dieses könnte in Kombination mit einer pH-Wertmessung genutzt werden, um mit Hilfe der bekannten chemischen Gleichgewichte die Konzentration aller Phosphatkomponenten bzw. des Gesamt-P zu errechnen.

Aufbau der opto-elektrochemischen Messzelle (AMT GmbH)

In einem weiteren Schritt wurde nun eine opto-elektrochemische Zelle mit einer Küvette aufgebaut. Dazu mussten die Referenzelektrode (Ag/AgCl/ges. KCl) und die Gegenelektrode (Pt-Draht) in der Küvette so platziert werden, dass sie nicht die optische Strecke stören (Abb. 16). Besondere Aufmerksamkeit war bei der Präparation der ITO-Elektrode (Arbeitselektrode) erforderlich. Neben der Kontaktierung musste die elektrisch leitende ITO-Oberfläche bis auf das optische Fenster, auf dem sich die elektrochrome Beschichtung befand, zuverlässig isoliert werden. Eine dauerhafte Isolierung der ITO-Oberfläche erwies sich als problematisch, wenn die ITO-Elektrode über eine längere Zeit Kontakt mit der Elektrolytlösung hatte. So waren Beschichtungen mit Epoxidharz oder mit Siliziumnitrid bei einem Einsatz über mehrere Tage nicht geeignet. Ebenso ungeeignet waren Beschichtungen mit TiO_2 bzw. SiO_2 . Erst die Isolierung mit einem Schrumpfschlauch (Heatshrink

Coloured Adhesive Lined 481-1804) und dem Abschleifen der Randzonen der ITO-Schicht ergab ITO-Elektroden, mit denen man dauerhaft arbeiten konnte (Abb. 15).

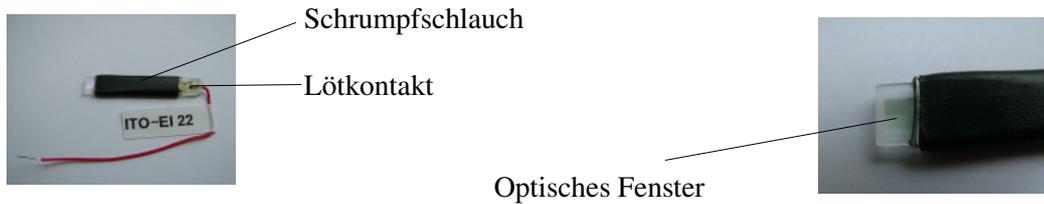


Abb. 15 Kontaktierte ITO-Elektrode mit Schrumpfschlauch isoliert

Weiterhin ist beim Aufbau der Messzelle zu beachten, dass die Positionierung der ITO-Elektrode in der Küvette reproduzierbar möglich ist, um reproduzierbare optische Messungen zu gewährleisten. Dies wurde durch eine kleine Teflonplatte mit Schlitz am Boden der Küvette erreicht.

In Abb. 16 ist die Messzelle, die auch für optische Untersuchungen geeignet ist, und in Abb. 17 der Messplatz dargestellt:

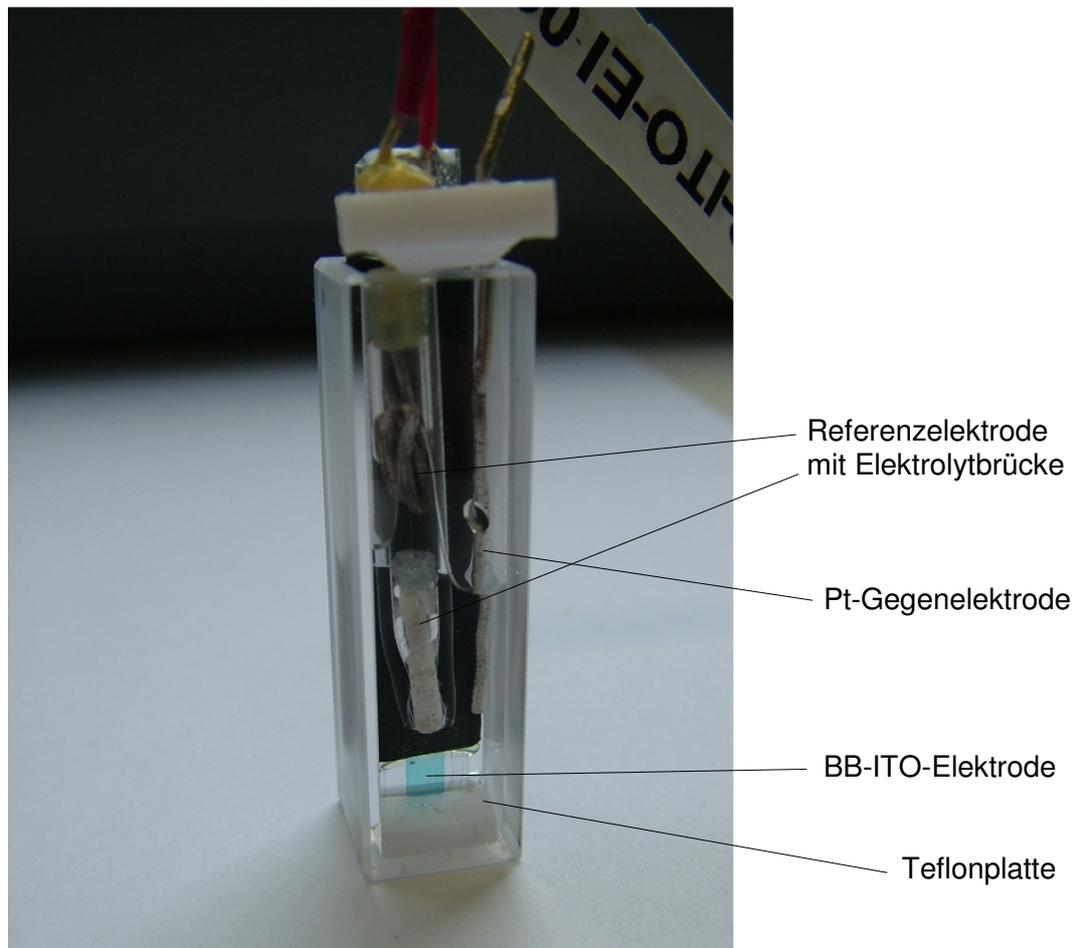


Abb. 16 Opto-elektrochemische Messzelle mit einer 1cm-Küvette



Abb. 17 Messplatz mit UV/VIS-Photometer und elektrochemischem Messgerät PalmSens

Ziel der Versuche war es, Potentialbereiche und Wellenlängenbereiche ausfindig zu machen, bei denen ein maximaler Elektrochromie-Effekt erzielt werden kann, und den Einfluss von HPO_4^{2-} auf den Elektrochromie-Effekt zu testen. Die Änderung der Extinktion ist dann ein Maß für die Konzentration des HPO_4^{2-} .

Opto-elektrochemische Untersuchungen mit ausgewählten elektrochromen Stoffen

Cobaltoxid

Die elektrochrome Substanz Co_3O_4 – ein Mischoxid des Spinelltyps - die auf dem elektrisch leitfähigen ITO-Glas gebildet wurde, ändert bei anodischer Polarisierung ihre Farbe von transparent nach braun. Beim Zurückstellen der Polarisierung auf den Ausgangswert kann dieser Prozess wieder aufgehoben und im Wellenlängenbereich von 500-600 nm verfolgt werden. Die Einstellzeiten der Farbänderung liegen dabei im Bereich von 10 bis 60 Sekunden.

Als Elektrolyte zur Untersuchung bei verschiedenen pH-Werten und zur Empfindlichkeit gegenüber Chlorid wurden folgende Lösungen verwendet:

- (a) 0,1 M Ammoniumacetat/Ammoniak (pH = 9,3)
- (b) 0,1 M Tris(hydroxymethyl)-aminomethan (pH = 7, 8 und 9,3, verschiedene)
- (c) 3 M KCl

Alle untersuchten $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ITO}$ -Proben zeigten in den verwendeten Lösungen eine reproduzierbare Veränderung der Extinktion ΔExt von 0,024 ABS bis 0,030 ABS, wenn das elektrochemische Potential zwischen + 0,1 V und 1,0 V (vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{ges.}}$) hin- und hergeschaltet wurde. Die Reproduzierbarkeit ist sowohl von Messung zu Messung als auch bei Messungen von Tag zu Tag gegeben. Selbst nach einer längeren trockenen Lagerung über mehrere Tage wurden mit den beschichteten ITO-Elektroden reproduzierbare Ergebnisse erhalten.

Die Extinktionsänderung bei Zugabe von Phosphat ($\Delta\Delta\text{Ext}$) war jedoch mit 0,004 ABS relativ gering. Eine mögliche Ursache dafür können die Strukturen des Cobaltoxids auf dem ITO-Glas sein, denn amorphe oder polykristalline abgeschiedene Schichten weisen recht unterschiedliches elektrochromes Verhalten auf.

Da die in üblicher Weise (O_2 -Oxidation bei höheren Temperaturen) hergestellten Co_3O_4 -Schichten nur relativ geringe Extinktionsänderungen ergaben, wurden Co-Schichten auf ITO-Glas elektrochemisch bei konstantem Strom von 10 mA in einer 0,5 M Na_3PO_4 -Lösung über eine Zeit von 40 min oxidiert. Im Verlauf der elektrochemischen Oxidation wandelte sich die dunkle metallisch glänzende Co-Schicht in einen mattaussehenden rotbraunen Belag um. Eine zweite Elektrode wurde in analoger Weise präpariert und lieferte das gleiche Ergebnis. Mit diesen Elektroden konnten gegenüber den Co_3O_4 -Elektroden deutlich größere ΔExt -Werte bis zu 0,082 ABS erzielt werden, die durch Phosphat zu beeinflussen waren.

Im Zusammenhang mit einer Strukturaufklärung des rotbraunen Belages wurden vier weitere Co-Schichten auf ITO-Glas elektrochemisch oxidiert. Überraschenderweise konnte in keinem einzigen Fall der rotbraune Belag erhalten werden. Es bildete sich auf allen 4 Elektroden ein blauvioletter Belag mit einem elektrischen Widerstand von $R \rightarrow \infty$. Daher konnten mit diesen Elektroden keine weiteren elektrochemischen Untersuchungen vorgenommen werden. Die Ursache für dieses Verhalten ist unklar. Der einzige Unterschied gegenüber den ersten 2 Elektroden bestand darin, dass die 4 Elektroden mit einem neuen Co-Target gesputtert wurden. Offensichtlich waren die Co-Schichten der beiden Chargen in ihrer Struktur und/oder Zusammensetzung nicht identisch.

Für eine mögliche Verwendung von Co_3O_4 als elektrochromer Stoff in der Phosphatanalytik wären noch tiefergehende Untersuchungen wünschenswert, wobei folgende Punkte Berücksichtigung finden sollten:

- (a) Die kathodische Polarisierung von ITO-Gläsern ist problematisch, weil das Kristallgitter durch die Einlagerung von H^+ -Ionen zerstört werden kann. Das führt zu einer schlechten mechanischen Stabilität, obwohl die Leitfähigkeit der Beschichtung kaum beeinflusst wird.
- (b) Die Elektronenleitfähigkeit muss in der gesamten elektrochromen Schicht gewährleistet sein, d.h. die Elektronen müssen sich innerhalb der elektrochromen Schicht bis zur ITO-Oberfläche bewegen können.
- (c) Das Gegenion, welches bei einer elektrochemischen Reaktion des elektrochromen Stoffes in die elektrochrome Schicht wandern muss (Erreichen der Elektroneutralität), hat für den Ablauf der Extinktionsänderung eine große Bedeutung. Es muss hinsichtlich seiner Ladung, der Größe und seiner chemischen Eigenschaften sorgfältig ausgewählt werden, weil diese Faktoren die Kinetik des Prozesses maßgeblich bestimmen.
- (d) Der elektrochrome Effekt hängt sehr stark von den Struktureigenschaften der elektrochromen Schicht ab, die durch die Redoxprozesse der elektrochromen Verbindungen sowie durch Eigenschaften und Transportbedingungen des Gegenions beeinflusst werden können. Deshalb ist eine

reproduzierbare Beschichtung der ITO-Gläser mit dem elektrochromen Stoff hinsichtlich der Struktur und der damit verbundenen Eigenschaften eine Grundvoraussetzung für die erfolgreiche Arbeit.

Metall-Hexacyanoferrat-Komplexe

Viele Metall-Hexacyanoferrat-Komplexe (Me-HCF) weisen elektrochrome Eigenschaften auf. Bisher sind diese Verbindungen noch nicht als potentielle elektrochrome Stoffe für eine mögliche Phosphatbestimmung getestet worden. Eine erfolgversprechende Auswahl dieser Verbindungen (Fe-HCF, Ni-HCF, Co-HCF) wurde in die Untersuchungen einbezogen.

(a) Eisen(III)-hexacyanoferrat(II) (Berliner Blau)

Berliner Blau (BB) ist eine elektrochrome Verbindung, die bereits für andere Anwendungen eingesetzt worden ist. Sie ist relativ stabil und besitzt damit gute Voraussetzungen für eine mögliche Phosphatbestimmung auf der Basis der Elektrochromie.

Die Präparation der ITO-Elektrode erfolgte in zwei Schritten:

- (1) Abscheidung des Eisen-Hexacyanoferrat-Komplexes auf ITO-Glas,
- (2) Aktivierung und thermische Nachbehandlung der Beschichtung.

Zu (1): Die Bildung des Eisen-Hexacyanoferrat-Komplexes erfolgte durch eine potentiostatische Abscheidung auf einer ITO-Elektrode mit unterschiedlichen Abscheidungszeiten (120 s bis 480 s). Erwartungsgemäß wurde ein signifikanter Zusammenhang zwischen der Abscheidungszeit und dem Elektrochromie-Effekt gefunden: $\Delta Ext = 0,195$ ABS bei 120 s und $\Delta Ext = 0,525$ ABS bei 480 s, was auf eine Zunahme der Schichtdicke zurück zu führen ist. In Abb. 18 sind drei Berliner-Blau-ITO-Elektroden (BB-ITO-Elektroden) mit unterschiedlichen Abscheidungszeiten abgebildet:

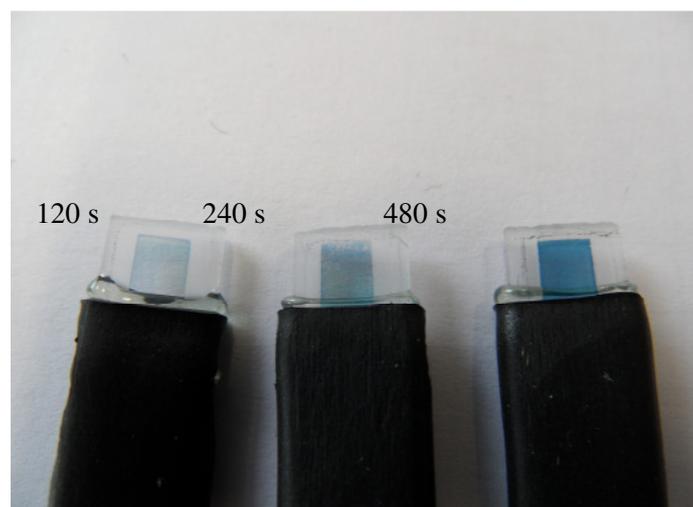


Abb. 18 BB-ITO-Elektroden mit unterschiedlichen Abscheidungszeiten

Zu (2): Eine Aktivierung des Eisen-Hexacyanoferrat-Komplexes ist mit Hilfe der Cyclischen Voltammetrie in einer Lösung von 0,1 M KCl/0,1 M HCl möglich. In Abb. 19 ist eine Serie von Strom/Spannungs-Kurven bei der Aktivierung dargestellt:

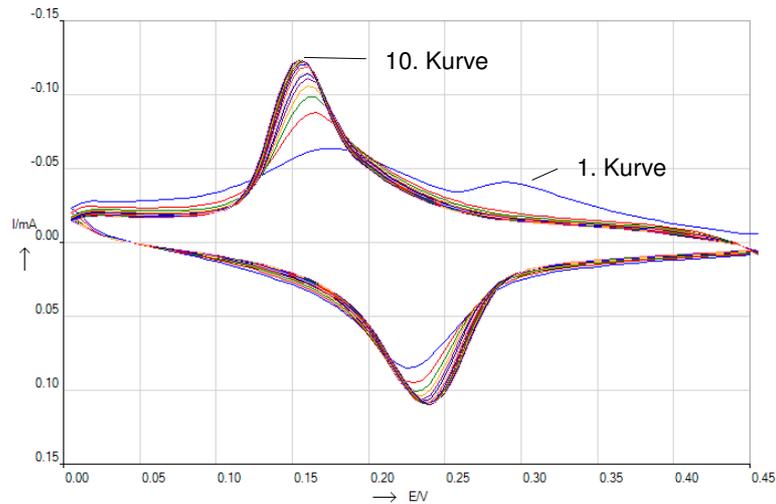


Abb. 19 Aktivierung des Eisen-Hexacyanoferrat-Komplexes durch Cyclische Voltammetrie

Die blaue Kurve ist der erste Zyklus des Eisen-Hexacyanoferrat-Komplexes. Ab dem 10. Zyklus verändern sich die Kurven nicht mehr und die Aktivierung ist abgeschlossen. Die Zahl der Zyklen sollte nicht über 15 erhöht werden, weil dadurch die Beschichtung beeinträchtigt wird.

Zur Stabilisierung der Beschichtung empfiehlt sich eine thermische Nachbehandlung bei Temperaturen von 50° C bis 200° C. Bei höheren Temperaturen muss man jedoch mit einer Zersetzung des Metallkomplexes rechnen.

Eine Stabilisierung der Beschichtung mit einem Nafion-Überzug brachte nicht den erwarteten Erfolg. In zahlreichen Messungen mit verschiedenen Elektrolytzusammensetzungen (KCl, NaCl, LiClO₄, NH₄acetat/NH₃, TRIS-Puffer pH=8) wurden die BB-ITO-Elektroden auf ihre Leistungsfähigkeit getestet. Die Messungen in den einzelnen Elektrolytlösungen zeigten, dass Form und Potentiallage der CV-Kurven in allererster Linie durch die Kationen bestimmt werden. Stellvertretend dafür sollen die CV-Kurven in 3 M KCl (Abb. 20) und 27 % NaCl (Abb. 21) dargestellt werden.

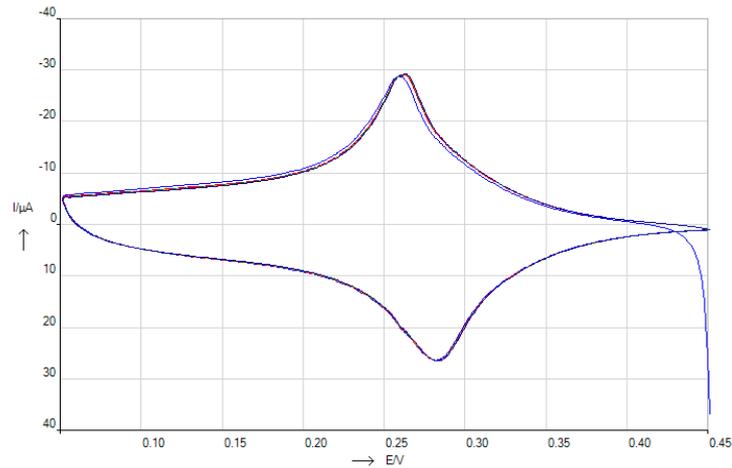


Abb. 20 CV-Kurven in 3 M KCl - Lösung

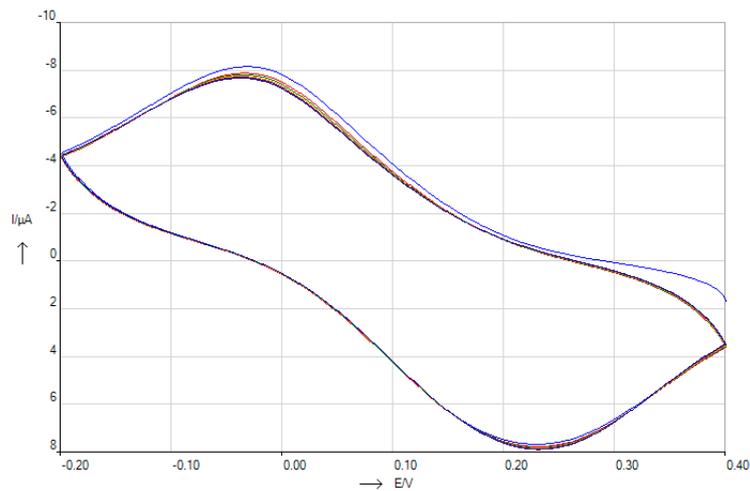


Abb. 21 CV-Kurven in 27 % NaCl - Lösung

In beiden Fällen führt eine Phosphatzugabe zu einer Verringerung der ΔExt - Werte. Diese Verringerung $\Delta\Delta\text{Ext}$ wird als analytisches Messsignal genutzt.

Eine lineare Abhängigkeit der $\Delta\Delta\text{Ext}$ -Werte vom Logarithmus der Phosphat-Konzentration wurde im Konzentrationsbereich von 1×10^{-6} bis 1×10^{-2} mol/l nachgewiesen.

Der Messzyklus läuft dabei wie folgt ab: Zunächst wird die Extinktionsänderung beim Umschalten zwischen zwei verschiedenen angelegten elektrochemischen Potentialen gemessen (ΔABS_0). Dieser Effekt (Elektrochromie-Effekt) ist beim gewählten System besonders groß, weil die blau gefärbte Elektrode bei der Potentialumschaltung entfärbt wird. Der Prozess ist zudem sehr gut reversibel und schnell (ca. 3 s für $t_{100\%}$). Wiederholt man diese Messung unter Zusatz von Phosphat, wird dieser Effekt in Abhängigkeit von der Phosphatkonzentration verändert ($\Delta\text{ABS}_{\text{Phosphat}}$). Die Differenz $\Delta\text{ABS}_0 - \Delta\text{ABS}_{\text{Phosphat}} = \Delta\Delta\text{ABS}_{\text{Phosphat}}$ ist linear abhängig vom Logarithmus der Phosphatkonzentration.

Mit dieser neuen Elektrode konnten bisher Phosphat-Konzentrationen von 10^{-6} mol/l bis zu 10^{-2} mol/l gemessen werden. Damit wurde ein Stand erreicht, der die Leistungsfähigkeit des von Shimizu et al. vorgeschlagenen Systems mit Kobaltspinell um ein Vielfaches übertrifft (Tabelle 3).

Tabelle 3 HPO_4^{2-} -Konzentrationsreihe in 3 M KCl mit einer BB-ITO-Elektrode

Konzentration Na_2HPO_4 in mol/l	$\lg(\text{Na}_2\text{HPO}_4)$	Extinktionsänderung $\Delta \text{ABS}_0 - \Delta \text{ABS}_{\text{Phosphat}}$
1×10^{-5}	-5	0,016
1×10^{-4}	-4	0,030
1×10^{-3}	-3	0,046
1×10^{-2}	-2	0,072

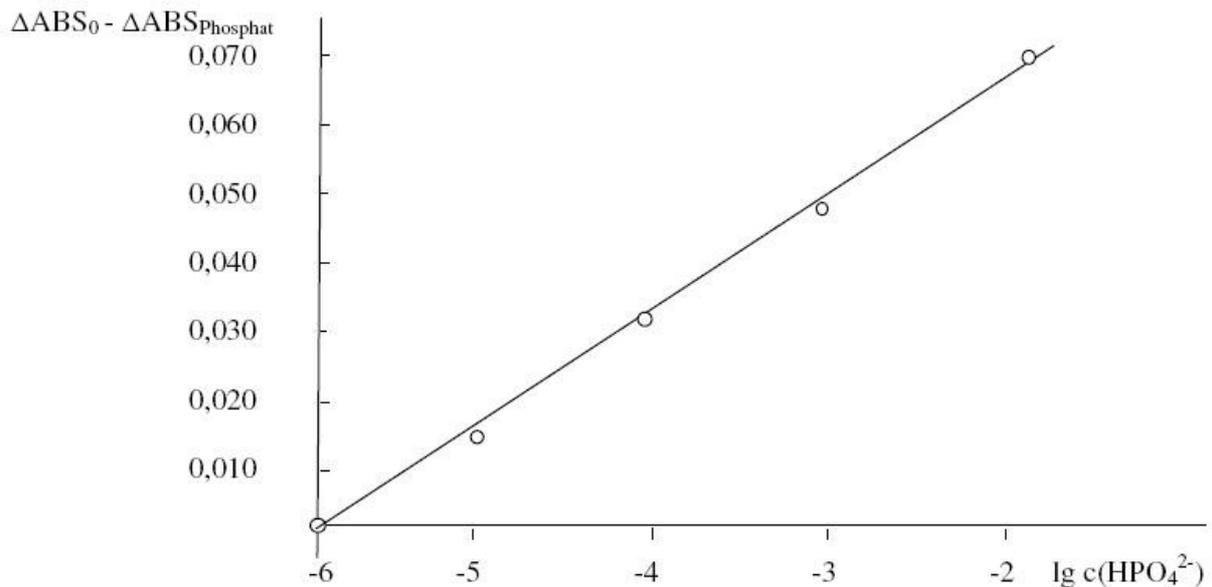


Abb. 22 HPO_4^{2-} -Konzentrationsreihe (mol/l) in 3 M KCl mit einer BB-ITO-Elektrode

Trägt man $\Delta \Delta \text{ABS}_{\text{Phosphat}} = \Delta \text{ABS}_0 - \Delta \text{ABS}_{\text{Phosphat}}$ (y-Achse) gegen den Logarithmus der Na_2HPO_4 -Konzentration (mol/l) (x-Achse) auf, so erhält man eine lineare Funktion mit dem Schnittpunkt bei 0,000 ABS/-6 (1×10^{-6} mol/l Na_2HPO_4).

Am Beispiel von KCl wurde der Einfluss der Elektrolytkonzentration (1 M, 2 M und 3M) getestet. Dabei zeigte sich, dass weder Form und Lage der CV-Kurven (ΔE_p und i_p) noch ΔExt in dem untersuchten Konzentrationsbereich Veränderungen aufwiesen. Auch die Absenkung von ΔExt bei Phosphatzugabe war gleich. Damit sind Messungen auch in stark chloridhaltigen Medien möglich.

Der Elektrochromie-Effekt ΔExt kann bei BB-ITO-Elektroden durch eine längere Abscheidung von Berliner Blau problemlos vergrößert werden. Allerdings war damit keine Verbesserung der Phosphatbestimmung zu erreichen. Die Änderung von ΔExt bei Phosphatzugabe war in alle Fällen praktisch gleich, d.h. die Gegenwart von Phosphat führt zu einem $\Delta\Delta\text{Ext}$ -Wert, der in einem bestimmten ΔExt -Bereich unabhängig von ΔExt ist. Eine Vergrößerung der Schichtdicke des Metallkomplexes mit einem hohen ΔExt – Wert ergibt leider keine Vergrößerung von $\Delta\Delta\text{Ext}$. Bei dickeren Schichten muss man dagegen noch eher mit einer Drift der $\Delta\Delta\text{Ext}$ – Werte rechnen. Die besten Ergebnisse bei den Messungen mit Phosphat werden erzielt, wenn die Schichtdicke der Metallkomplexe nicht zu groß ist; sonst können Probleme bei der Messwerteinstellung von höheren zu tieferen Phosphatkonzentrationen auftreten (Drift der Messwerte).

(b) Nickel-Hexacyanoferrat(II)

Analog zum Berliner Blau (Eisen(III)-Hexacyanoferrat(II)) wurde erfolgreich Nickel-Hexacyanoferrat auf ITO-Elektroden abgeschieden.

Die CV-Aktivierung mit 17 Zyklen lieferte das folgende Bild (Abb. 23):

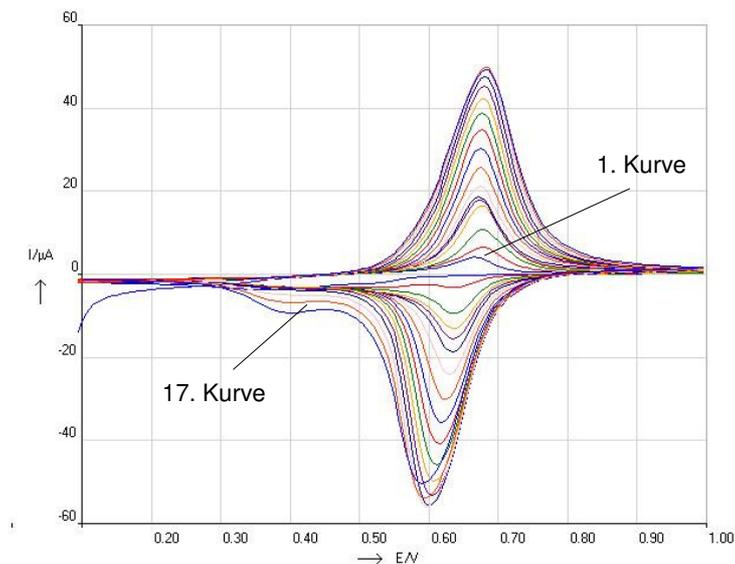


Abb. 23 Aktivierung des Nickel-Hexacyanoferrat-Komplexes durch Cyclische Voltammetrie

Aus den CV-Kurven ist die Bildung von Nickel-Hexacyanoferrat und seine elektrochemische Redoxreaktion ersichtlich. Für die Aktivierung wäre eine Zyklenanzahl von 15 optimal, weil sich sonst die kathodischen Peaks verkleinern und sich ein weiterer Peak ausbildet. Dies könnte ein Hinweis auf eine Zersetzung des Komplexes sein.

Mit dem Nickel-Hexacyanoferrat(II) erfolgten Untersuchungen zur Elektrochromie im Wellenlängenbereich $\lambda = 425 - 450$ nm, wobei die elektrochemischen Potentiale zwischen 0,3 V und 0,9 V umgeschaltet wurden. Der Elektrochromie-Effekt ΔExt war jedoch mit 0,024 ABS ziemlich gering. In den anderen Wellenlängenbereichen des sichtbaren Spektrums war er praktisch Null. Eine merkliche Beeinflussung von ΔExt durch Phosphat konnte nicht beobachtet werden. Damit ist Nickel-Hexacyanoferrat(II) für die Phosphatbestimmung auf der Basis des Elektrochromie-Effektes ungeeignet.

(c) Cobalt-Hexacyanoferrat(II)

Die elektrochemische Herstellung von Cobalt-Hexacyanoferrat(II) erfolgte nach Angaben von Joseph et al.¹⁹ Die Angaben beziehen sich auf wachsimprägnierte Graphit-Elektroden und wurden auf ITO-Elektroden übertragen. Das Cobalt-Hexacyanoferrat wurde durch Cyclische Voltammetrie mit 15 Zyklen unter Schutzgas (Argon) abgeschieden (vergl. Abb. 24). Die CV-Kurvenschar entspricht in Form und Potentiallage den Angaben in der Publikation.

Die CV-Messungen mit der Co-Hexacyanoferrat-ITO-Elektrode erfolgten in 27 ‰ NaCl, weil die Peaks nach Angaben von Joseph et al. in NaCl-haltiger Lösung besonders gut ausgebildet sind (vergl. Abb. 25), was durch unsere Messungen auch bestätigt wurde. Das erste Peakpaar entspricht der Redoxreaktion von Co(II)/Co(III) und das zweite von Hexacyanoferrat(II)/Hexacyanoferrat(III).

Um die Extinktionsänderungen der beiden Redoxpaare in Abb. 25 getrennt voneinander bestimmen zu können, wurden die Extinktionsmessungen mit Potentialumschaltung einmal zwischen 0,1 V und 0,65 V und zum anderen zwischen 0,65 V und 1,0 V vorgenommen. Da sich ΔExt beim zweiten Redoxpaar von Aufnahme zu Aufnahme deutlich verringerte, wurde in diesem Fall auf weitere Messungen verzichtet.

¹⁹ J. Joseph, H. Gomathi, G.P. Rao; *J. Electroanal. Chem.* 304 (1991) 263-269

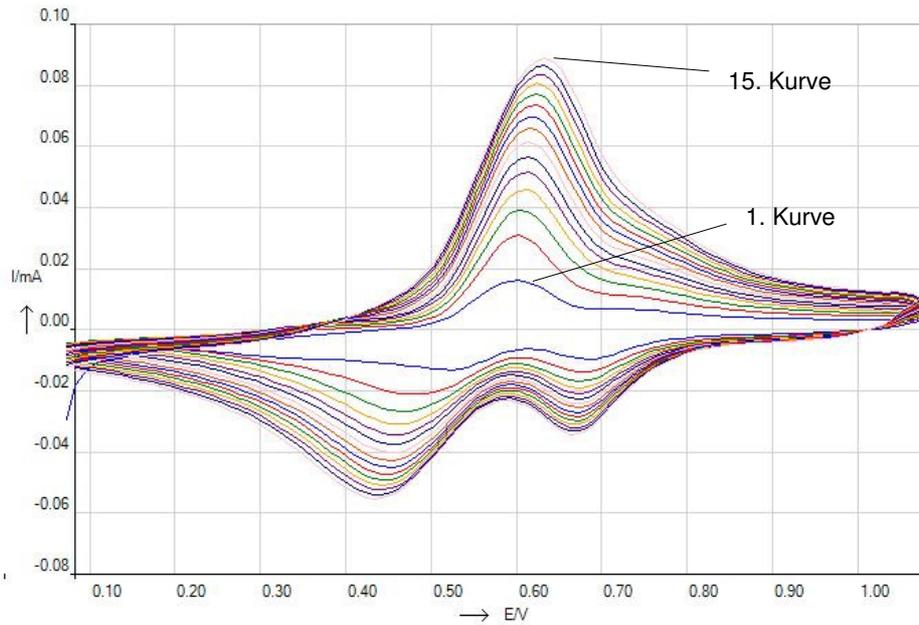


Abb. 24 CV-Abscheidung von Cobalt-hexacyanoferrat(II)

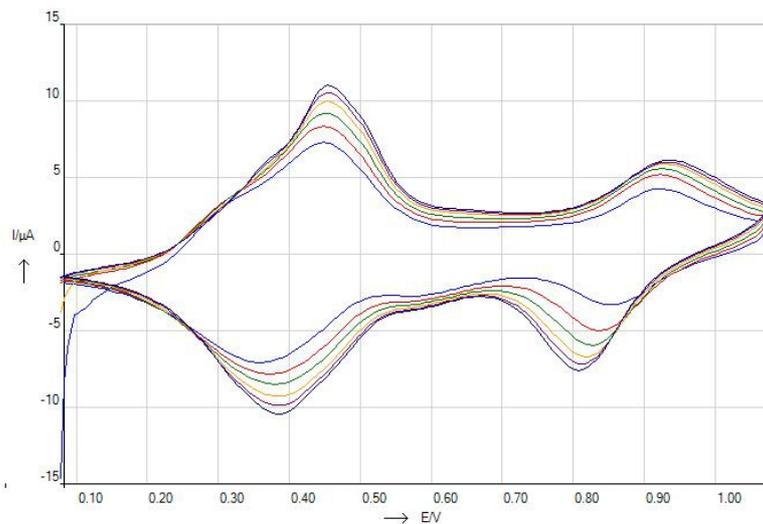


Abb. 25 CV-Kurven von Cobalt-hexacyanoferrat(II) in 27 % NaCl

Anders waren die Verhältnisse beim ersten Redoxpaar. Hier waren reproduzierbare Messungen von ΔExt möglich, allerdings nur mit einem Wert von 0,031 ABS (bei $\lambda = 565 \text{ nm} - 575 \text{ nm}$) etwa so gering wie beim Cobaltoxid. Eine Phosphatzugabe führte zu keiner merklichen Veränderung von ΔExt . Der Einfluss von Phosphat bestand lediglich darin, dass sich die Einstellzeit der Extinktion deutlich vergrößerte (von 3-5 s auf ca. 30 s). Auch das Cobalt-hexacyanoferrat(II) scheint für die Phosphatbestimmung nicht geeignet zu sein.

Phosphomolybdänsäure

Die Phosphomolybdänsäure $H_3[P(Mo_3O_{10})_4]$ (PM) ist als ein Stoff mit elektrochromen Eigenschaften bekannt.²⁰ Durch elektrochemische Reduktion von PM zu Molybdänblau kann man einen Farbwechsel von blass-gelb zu blau erreichen. Bisher wurde diese Verbindung nicht auf die Möglichkeit für eine opto-elektrochemische Phosphatbestimmung untersucht. Es ist jedoch vorstellbar, dass der Elektrochromie-Effekt dieser Verbindung durch Phosphationen beeinflusst wird.

PM wurde in 5 %iger Nafionlösung durch Dipcoating auf die ITO-Elektroden aufgetragen. Nach dem Trocknen der Nafionlösung (24 h) wurde der erwartete Elektrochromie-Effekt erhalten. Er verringerte sich jedoch ziemlich rasch mit der Zeit, was auf ein Leaching von PM zurückzuführen ist.

Um ein schnelles Leaching zu verhindern, wurde PM in der Nafionschicht mit Hilfe von Tetra(n-pentyl)-ammonium-Ionen in ein schwerlösliches Salz umgewandelt. In dieser Form konnte leider kein Elektrochromie-Effekt mehr nachgewiesen werden. Die Fixierung von PM in Form eines schwerlöslichen Salzes verhindert möglicherweise den Farbwechsel aufgrund einer kinetischen Beeinträchtigung der elektrochemischen Reaktion.

II.1.6. Alternative Methoden zur Phosphatbestimmung

Eine Möglichkeit zur quantitativen Bestimmung vieler Stoffe im milli- und mikromolaren Spurenbereich (vorzugsweise für Metalle aber auch für Anionen) stellt die inversvoltammetrische Analysenmethode dar. Sie umfasst grundsätzlich zwei Schritte:

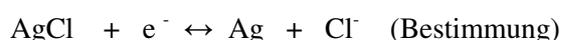
- (a) Anreicherungsschritt: elektrochemische Anreicherung des Analyten an einer stationären Elektrode,
- (b) Bestimmungsschritt: Gewinnung des Messsignals (Strom) durch Umkehr des Anreicherungsschrittes.

So ist es möglich, z.B. Sulfid-, Chlorid- oder Chromat-Anionen mit dieser Methode bis in den nanomolaren Bereich zu bestimmen. Im Anreicherungsschritt wird im Falle der Anionen mit dem Elektrodenmaterial (z.B. Silber) an der Elektrodenoberfläche eine schwerlösliche Verbindung gebildet:



Bei der Anreicherung findet eine Oxidation des Elektrodenmaterials unter Bildung der entsprechenden Metallionen statt, die ihrerseits mit dem zu bestimmenden Anion an der Elektrodenoberfläche eine schwerlösliche Verbindung bilden.

Im Bestimmungsschritt erfolgt die Umkehrreaktion der Anreicherung, d.h. aus der angereicherten schwerlöslichen Verbindung wird das Metallion reduziert:



²⁰ B.H. Pan, J.Y. Lee, *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 187-191

Der dabei fließende Reduktionsstrom ist als Messgröße proportional zur Chloridkonzentration. Durch Variation der Anreicherungszeit sind auch sehr geringe Konzentrationen einer Bestimmung zugänglich.

Bei der Bearbeitung des CaliPSO-Projektes wurde zusätzlich versucht, dieses Messprinzip auch auf den Analyten Phosphat zu übertragen. Voraussetzung dafür sind Elektroden, deren Metallionen mit Phosphat schwerlösliche Verbindungen bilden und die sich kathodisch wieder reduzieren lassen. Um Störungen durch andere Anionen zu vermeiden, müssen solche Analysenbedingungen gewählt werden, bei denen sich nur schwerlösliche Phosphate bilden können. Dies ist bei den Metallen Zirkonium, Hafnium und Bismut in saurer Lösung weitgehend gegeben. Nur die Phosphate der genannten Metalle sind in saurer Lösung unlöslich.

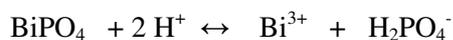
Alle drei Metalle wurden in saurer Lösung auf ihre Eignung zur inversvoltammetrischen Phosphatbestimmung untersucht. Dabei zeigte sich, dass Zirkonium und Hafnium wegen einer Passivierung der Elektrodenoberflächen nur schwer zu oxidieren sind. Die Bildung der entsprechenden Metallionen ist jedoch Voraussetzung für eine Anreicherung des Phosphats. Außerdem findet die elektrochemische Reduktion der Ionen beider Metalle bei ziemlich negativen Elektrodenpotentialen statt, was in saurer Lösung wegen der parallel verlaufenden H₂-Entwicklung problematisch ist.

Anders sind die Verhältnisse im Falle von Bismut. Hier findet die Oxidation von Bi und die Reduktion der Bi³⁺-Ionen in salpetersaurer Lösung schon bei 0,05 V statt, wodurch prinzipiell günstige Voraussetzungen für eine Anreicherung und Bestimmung gegeben sind. In zahlreichen Versuchen wurde die Möglichkeit einer inversvoltammetrische Phosphatbestimmung mit Hilfe von Bi-Elektroden und Bi-Amalgam-Elektroden untersucht.

Die Phosphatanreicherung kann durch folgende Reaktionsgleichung beschrieben werden:



Beim Bestimmungsschritt läuft die Rückreaktion ab. Die Bi³⁺-Ionen können direkt aus der schwerlöslichen Verbindung BiPO₄ reduziert werden, was in der Regel erfolgt und bei einem negativeren Potential stattfindet. Die Reduktion kann aber auch über die freien Bi³⁺-Ionen ablaufen, die sich im Lösungsgleichgewicht befinden:



Voraussetzung dafür ist jedoch eine sehr schnelle Einstellung des Lösungsgleichgewichtes. In diesem Fall ist keine Unterscheidung des Reduktionsstromes zwischen freien und gebundenen Bi³⁺-Ionen möglich, weil in beiden Fällen der Strom bei gleichem Potential auftritt. Damit scheidet auch eine indirekte Bestimmung des Phosphates über die Verringerung des Reduktionsstromes einer vorgelegten Bi³⁺-Ionenkonzentration aus. Entsprechende Versuche haben dies bestätigt. Bei der Zugabe von Phosphat zu einer salpetersauren Bi³⁺-Lösung trat keine Reduktionsstromerniedrigung auf, obgleich sich ein weißer Niederschlag von BiPO₄ gebildet hat.

Die sehr schnelle Einstellung des obigen Lösungsgleichgewichtes verhindert somit die erwartete Nutzung der BiPO₄-Bildung für die Phosphatanalytik.

II.1.7. Diskussion der Ergebnisse und Ausblick

Die Untersuchungen haben ergeben, dass Phosphat mit Hilfe der opto-elektrochemischen Methode bestimmt werden kann. Die Verringerung des Elektrochromie-Effektes $\Delta\Delta_{Ext}$ durch Phosphat ist die Basis für die Phosphatbestimmung. Es wurde ein linearer Zusammenhang zwischen $\Delta\Delta_{Ext}$ und dem Logarithmus der Phosphatkonzentration gefunden.

Zu Beginn der Untersuchungen mussten erst messfähige ITO-Elektroden und eine spezielle Messzelle für die opto-elektrochemischen Messungen entwickelt werden. Die Isolierung der ITO-Elektroden bereitete dabei besondere Probleme, die jedoch von uns erfolgreich gelöst wurden, sodass es von der experimentellen Seite keine Einschränkungen gab.

Cobaltoxid-Verbindungen vom Spinell-Typ wurden zunächst untersucht. Das Co_3O_4 zeigte einen reproduzierbaren Elektrochromie-Effekt, der auch durch Phosphat erniedrigt wurde. Die Größe dieses Effektes war jedoch nur gering und ließ sich auch nicht durch Variation der Co_3O_4 -Präparationsbedingungen merklich vergrößern.

Die Spinell-Verbindung $MnCo_2O_4$ ergab zwar deutlich höhere Werte für den Elektrochromie-Effekt, doch sie veränderten sich nicht bei einer Phosphatzugabe. Damit war diese Verbindung für die Phosphatbestimmung ungeeignet. Um elektrochrome Verbindungen vom Spinell-Typ für die Phosphatanalytik einsetzen zu können, müssen noch tiefergehende Untersuchungen erfolgen, die besonders die reproduzierbare Präparation der Spinell-Strukturen umfassen.

Nachdem die Ergebnisse mit den elektrochromen Verbindungen vom Spinell-Typ die Erwartungen nicht in vollem Umfang erfüllten, wurden Metallkomplexe vom Hexacyanoferrat-Typ mit elektrochromen Eigenschaften in die Untersuchungen mit einbezogen. Als besonders geeignet erwies sich dabei das Eisen-Hexacyanoferrat, das elektrochemisch problemlos auf ITO-Glas abgeschieden werden kann und sich durch einen großen Elektrochromie-Effekt auszeichnet, der durch Phosphat deutlich zu beeinflussen ist. Dieses Ergebnis ist wesentlich besser als die von Shimizu et al. publizierten Daten. Phosphatbestimmungen sind im Konzentrationsbereich von 10^{-6} mol/l bis zu 10^{-2} mol/l auf dieser Basis möglich. Für die Analytik im Meerwasser dürfte die untere Grenze jedoch noch nicht ausreichend sein.

Die anderen untersuchten Hexacyanoferrate Ni-HCF und Co-HCF zeigten zwar auch einen Elektrochromie-Effekt, der allerdings weitaus geringer ausfiel und sich durch Phosphat kaum beeinflussen ließ.

Im Rahmen der Projektbearbeitung wurde auch versucht, die leistungsstarke und kostengünstige Analysenmethode Inversvoltammetrie auf das Phosphatanion zu übertragen. Die Voraussetzungen dafür waren weitgehend gegeben, d.h. die Anreicherung eines schwerlöslichen Phosphats ist möglich, und die Redoxreaktion verläuft in einem problemlos zugänglichen Potentialbereich. Der Versuch scheiterte letztlich nur an daran, dass die Reduktion des schwerlöslichen Phosphats nicht zu

unterscheiden war von der Reduktion der freien Bi^{3+} - Ionen, weil sich das Lösungsgleichgewicht sehr schnell einstellt. Es sind also nur kinetische Gründe für den negativen Ausgang des Versuches verantwortlich.

Die opto-elektrochemische Methode als eine Kombination von Spektroskopie und Elektroanalytik ist relativ neu und in ihren Anwendungsmöglichkeiten bisher nur wenig erforscht. Gerade die Kombination bietet mehr Freiheitsgrade bei der Entwicklung leistungsstarker und spezifischer Analysenmethoden. Daher hat die Fa. Deutsche Metrohm einen neuen spektroelektrochemischen Messplatz zum elektrochemischen Messsystem AUTOLAB auf den Markt gebracht, mit dem man genau solche Untersuchungen vornehmen kann.

Aus heutiger Sicht wäre die opto-elektrochemische Methode in der analytischen Praxis besonders vorteilhaft einzusetzen, wenn der Analyt mit der oxidierten oder reduzierten Form des elektrochromen Stoffes reagiert. Weitere Entwicklungsarbeiten sollten vor allem in dieser Richtung durchgeführt werden.

II.2. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Die wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises betreffen die Finanzierung des Personals für die Bearbeitung des Projektes. Im Projekt wurden folgende Personalstellen eingebunden:

1) Wissenschaftler E13: für die Projektplanung, Organisation des Projektablaufes, wissenschaftliche Auswertung der Analysen- und sonstigen Projektergebnisse, Kommunikation mit den anderen Projektpartnern, Verfassen von Zwischen- und Abschlussberichten, Präsentation und Darstellung der Ergebnisse.

2) Wissenschaftler E13: Durchführung und Auswertung spezieller Analysemethoden wie Röntgenphotoelektronenspektroskopie, Rasterelektronenmikroskopie, IR-Spektroskopie und Energieeintragsmessungen.

Weiterhin wurden Dienstreisen durchgeführt. Dabei handelte es sich um Reisen zu Projekttreffen sowie Tagungsbesuche zur Präsentation von Ergebnissen auf nationalen und internationalen Tagungen zu den Fachgebieten Plasmatechnik, Brennstoffzellentechnik und Katalyse.

Als Verbrauchsmaterialien wurden vor allem Präkursoren, Kobalt-Targets, ITO- Elektroden für die optoelektrochemischen Analysen und kleinere Vakuumbauteile angeschafft.

II.3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die durchgeführten Experimente waren notwendig, um im Ergebnis ein Messprinzip zu zeigen, der zu kostengünstigen und selektiven Phosphatsensoren führt. Dazu mussten Methoden der Synthese und Aktivierung sowie Kontaktierungen der Elektroden und Isolationsschichten entwickelt werden.

Die Arbeiten wurden systematisch durchgeführt und die einzelnen Arbeitspakete bauten aufeinander auf. Es wurde neben der plasmachemischen Synthese ein elektrochemischer Weg zur Erzeugung von sensitiven Schichten zugrunde gelegt, um die Erfolgswahrscheinlichkeit zu erhöhen.

Alle Arbeiten orientierten sich am im Projektantrag festgelegten Arbeitsplan.

Das Projekt basierte seitens des INP auf Erfahrungen, die bei vielfältigen Projekten gewonnen wurden wie der plasmagestützten Oberflächenbeschichtung von Membranen aus der Medizintechnik, bei der Abscheidung von Barrierschichten auf Kunststoffen der Plasmabehandlung von Kobaltporphyrinen für Brennstoffzellen usw. Das verbleibende technische Risiko begründete sich in dem spekulativen Charakter des Vorhabens, das einen neuartigen, innovativen Ansatz durch eine Abscheidung von halbdurchlässigen Schichten auf optischen und elektrochemischen Komponenten mittels PVD und PECVD darstellt, die für den Einsatz in wässrigem Milieu geeignet sein sollen. Durch die Wissenschaftler am INP war die fachliche Durchführung des Projektes gewährleistet. Jedoch konnten die eigentlichen wissenschaftlichen Arbeiten ohne die beantragten Fördermittel nicht durchgeführt werden. Die vorgesehenen Ausgaben betrafen ausschließlich vorhabensspezifische Kosten.

II.4. Voraussichtlicher Nutzen

Durch das BMBF-Projekt wurden Lösungen für die Entwicklung eines neuartigen Phosphatsensors für das online Monitoring in Küsten- und Ästuargebieten erarbeitet.

Als Systeme wurden transparente Co_3O_4 - und Eisen-Hexacyanoferrat haltige Schichten favorisiert.

Die opto-elektrochemische Methode als eine Kombination von Spektroskopie und Elektroanalytik ist relativ neu und in ihren Anwendungsmöglichkeiten bisher nur wenig erforscht. Gerade die Kombination bietet mehr Freiheitsgrade bei der Entwicklung leistungsstarker und spezifischer Analysenmethoden.

Die im Teilprojekt des INP und in Unterauftrag (AMT-GmbH) geleisteten Arbeiten führten zu einem plasmachemischen und elektrochemischen Synthesewege zur Erzeugung phosphatsensitiven Schichten.

Weiterhin haben diese Schichten ein hohes Marktpotential aufgrund der Kombination eines günstigen Preises und der photoelektrochemischen Aktivität.

Die erhaltenen Ergebnisse eröffnen auch Möglichkeiten zur Erarbeitung anderer Sensoren, die neben Phosphat auch die Messung weiterer Substanzen wie z.B. Nitrate ermöglichen, so dass sich für die Partner auch neue Kooperationsmöglichkeiten eröffnen.

II.5. Während der Durchführung des Vorhabens bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Im Berichtszeitraum sind den Verbundpartnern keine für das Projektziel signifikanten Ergebnisse Dritter bekannt geworden.

II.6. Erfolge oder geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses

In referierten Zeitschriften:

N. Aldea, K. L. Kolipaka, V. Rednic, F. Matei; "XAS a new computer package program for X-ray absorption spectroscopy data analysis", *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, Vol. 13, No. 11-12 (2011)1581 - 1585

K. L. Kolipaka, V. Brueser, R. Schlueter, A. Quade, J. Schaefer, H. Wulff, T. Strunskus, F. Faupel; „Simple method of hybrid PVD/ PECVD to prepare well-dispersed cobalt - plasma polymerized hexamethyldisilazane nanocomposites”, *Surface and Coatings Technology*, 2012, eingereicht

In Tagungsbänden:

K. L. Kolipaka, V. Brueser, A. Quade, J. Schaefer, H. Wulff, F. Faupel; „Structural and optical characterization of spinel type cobalt oxide nanoparticles embedded in amorphous silicon oxide matrix

prepared by a hybrid PVD /PECVD process”, Proceedings of ISPC 20, 24.-29.7.2011, Philadelphia, USA, Proceeding Stick

Vorträge:

K. L. Kolipaka, V. Brueser, A. Quade, J. Schaefer, H. Wulff, F. Faupel; „Structural and optical characterization of spinel type cobalt oxide nanoparticles embedded in amorphous silicon oxide matrix prepared by a hybrid PVD /PECVD process”, ISPC 20, 24.-29.7.2011, Philadelphia, USA