

Entwicklung elektrochemischer Dünnschicht-CO₂-Sensoren

R. Fasching, E. Aschauer, G. Jobst, I. Moser, G. Urban
Institut für allgemeine Elektrotechnik und Elektronik, TU Wien
1040 Wien

Im Rahmen dieses Beitrags wird die Entwicklung und Realisierung von miniaturisierten CO₂-Dünnschichtsensoren, welche auf drei verschiedenen Meßkonzepten basieren, präsentiert. Es handelt sich um das bekannte potentiometrische Meßprinzip der Severinghauselektrode und um zwei neue amperometrische Prinzipien. Eines dieser amperometrischen Konzepte nutzt die Chemisorption von CO₂ an einer polarisierten Rhodiumelektrode. Das andere Prinzip basiert auf einem Dissoziationsmechanismus von Kupferkomplexen, der in Abhängigkeit zu der Kohlendioxidkonzentration steht. Die Umsetzung dieser Prinzipien zu miniaturisierten Sensorelementen erfolgte dabei ausschließlich mit Hilfe der Dünnschichttechnik, die eine Integration dieser CO₂-Sensoren mit anderen Sensortypen zu einem Multisensorchip erlaubt. An Hand der Tests in Pufferlösungen und Blutserum, die gute Resultate zeigen, wird ein Vergleich zwischen den Meßcharakteristiken der drei realisierten Sensortypen möglich.

1. Einleitung

Sowohl in der medizinischen Diagnostik als auch im Bereich der Bio- und Umwelttechnik besitzt die Bestimmung von Parametern wie pH, pO₂ und pCO₂ eine große Bedeutung. Speziell in den Anwendungsbereichen der Medizin sowie der Biotechnologie mehren sich die Bestrebungen, derartige Meßsysteme zu einem Gesamtsensorsystem zusammenzufassen [1]. Um ein solches Meßsystem realisieren zu können, ist es notwendig, die einzelnen Sensortypen miniaturisiert auf einem Chip zu integrieren. Die Entwicklung auf dem Gebiet der CO₂-Sensorik, in Hinblick auf die Realisierung eines solchen Gesamtsystems, konnte noch keine zufriedenstellende Lösung präsentieren. Die zur Zeit vorgestellten elektrochemischen Dünnschichtsensoren basieren ausschließlich auf dem potentiometrischen Meßprinzip der Severinghauselektrode [2], wobei das Problem des instabilen Meßsignals dieses Konzeptes nicht gelöst werden konnte. In dieser Arbeit werden für die Realisierung von miniaturisierten CO₂-Dünnschichtsensoren zusätzlich zu dem Meßprinzip der Severinghauselektrode zwei neue amperometrische Meßverfahren eingeführt.

2. Prinzipien

Das *Prinzip der Severinghauselektrode* [3] beruht auf der Abhängigkeit des pH-Werts eines inneren Elektrolyten von der Konzentration des gelösten Kohlendioxids, der durch eine gaspermeable Membran von der Meßumgebung getrennt ist. Liegt ein Bicarbonat-elektrolyt vor, bei dem die Bicarbonatkonzentration einen Wert von 10 mmol überschreitet, ergibt sich in guter Näherung folgender Zusammenhang.

$$\Delta pH = -\Delta \log p_{CO_2} \quad (\text{Gl. 1})$$

Der pH Wert wird potentiometrisch mittels eines pH-sensitiven Elements bestimmt, mit welchem auf den Partialdruck $p\text{CO}_2$ der Meßumgebung rückgeschlossen wird.

Eines der beiden amperometrischen Meßkonzepte nützt die *Chemisorption von CO_2* an einer kathodisch polarisierten Rhodiumelektrode [4]. Das chemisorbierte Produkt kann anschließend bei einem anodischen Potential oxidiert und somit von der Rhodiumoberfläche desorbiert werden. Die bei der Desorption des Adsorbates umgesetzte Gesamtladung kann als Sensorsignal herangezogen werden.

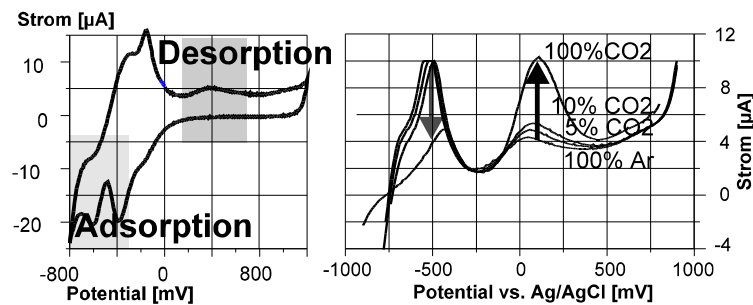
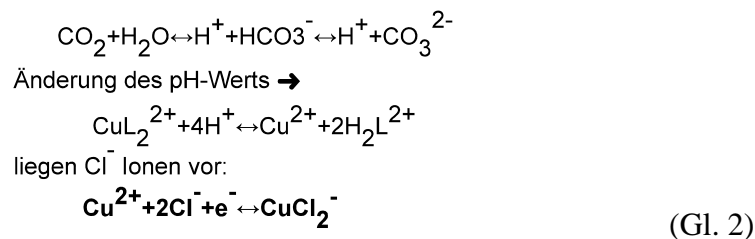


Abb. 1: Chemisorption von CO_2 an einer Rhodiumelektrode

Das Desorptionsignal (Fläche unter dem Desorptionspeak) ist sowohl abhängig von der CO_2 -Konzentration als auch von der Dauer der Adsorption, die für den in Abb. 1 dargestellten Fall 15 sec. beträgt.

Das zweite amperometrische Meßverfahren nützt die *Dissoziation von Kupferkomplexen*, wobei ungebundene Kupferionen freigesetzt werden. Das Gleichgewicht der Dissoziation wird durch den pH-Wert bestimmt, welcher durch die Konzentration des gelösten CO_2 eingestellt ist. Liegen nun neben den ungebundenen zweiwertigen Kupferionen auch Chlorionen vor, kann an einer Platinelektrode das Kupferion zu einem einwertigen Kupferchloridkomplex reduziert werden. Der dabei entstehende Reduktionsstrom steht somit über den Dissoziationsmechanismus mit der Kohlendioxidkonzentration in Beziehung und kann als Sensorsignal herangezogen werden [5]. Das Reaktionsschema ist in Gl. 2 beschrieben.



Der Prozeß ist reversibel, sodaß der Kupferchloridkomplex über einen Oxidationsschritt an einer Platinelektrode wieder zu den Ausgangsprodukten zurückgeführt werden kann. Es kann somit der Verbrauch von Kupferionen an der Kathode durch die Produktion derer an der Anode kompensiert werden, um eine Verarmung der Kupferspezien im Elektrolyten zu verhindern.

3. Aufbau und Herstellung

Für die Realisierung der CO₂-Dünnschichtsensoren wurde ein planar aufgebautes Membransystem entwickelt [6], welches die Elektrodenkonfiguration bedeckt. Der Aufbau des Membransystems wurde für alle drei Sensortypen in einer ähnlichen Weise ausgeführt, sodaß die chemischen Reaktionen in einem inneren Festkörperelektrolyten, einer Hydrogelmembran, ablaufen. Der Festkörperelektrolyt wird mittels einer gaspermeablen Membran, die den Austausch von CO₂ zwischen Meßmedium und Festkörperelektrolyten erlaubt, vom Meßmedium getrennt. Exemplarisch wird hier der Querschnitt des CO₂-Sensors, der das Prinzip der Chemisorption von CO₂ benützt, in Abb. 2 dargestellt.

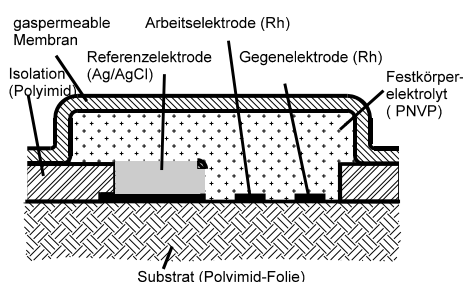


Abb. 2 Querschnitt des CO₂-Sensor nach dem Prinzip der Chemisorption von CO₂

Als Referenzelektrode wird für alle drei Sensorprinzipien eine Ag/AgCl-Elektrode eingesetzt. Die Arbeits- bzw. Gegenelektrode der amperometrischen Sensoren sind beim Prinzip der Chemisorption mittels einer Rhodiummetallisierung und beim Prinzip der Dissoziation von Kupferkomplexen als Platinelektroden ausgeführt. Die pH-Elektrode der Severinghauselektrode ist mit einer pH-sensitiven Polymerschicht (Polypyrrol) realisiert, die mittels Elektropolymerisation aufgebracht wurde [7]. Die Hydrogelmembranen, die den inneren Festkörperelektrolyt bilden, sind photostrukturierbare PolyHEMA bzw. PNVP-Schichten. Diese Membranen werden nach der Aufbringung auf den Elektroden mit den nötigen Substanzen der jeweiligen Meßprinzipien konditioniert. Über die Hydrogelschichten wird als letzter Schritt der Herstellung eine gaspermeable Membran, eine photostrukturierbare Siliconmembran, aufgebracht. Als Substrat dient eine flexible 0.1 mm dicke Polyimidfolie oder ein 0.3 mm dickes Glasplättchen.

4. Experimentelles und Meßergebnisse

Bei der Severinghauselektrode wird die Zellspannung mittels einer hochohmigen Spannungsmessung registriert. Die Messungen mit den amperometrischen Sensoren erfolgten mit einem Potentiostaten im Dreielektrodenmodus. Für das Meßprinzip der Chemisorption benötigt man ein spezielles Meßprotokoll, wobei 15 sec bei einem kathodischen Potential von -550 mV vs. Ag/AgCl das CO₂ adsorbiert wird. Anschließend wird das Potential linear, mit einer Anstiegsgeschwindigkeit von 100 mV/sec, auf ein Potential von 500 mV erhöht. Während dieses Vorganges erfolgt die Oxidation des Adsorbats. Bei dem Prinzip der Dissoziation von Kupferkomplexen beträgt das Potential der Arbeitselektrode 50 mV vs. Ag/AgCl, bei welchem die Reduktion der zweiwertigen Kupferionen abläuft. In der Abb. 3 wird als Beispiele die Meßsignale der Severinghauselektrode und des amperometrischen Sensors nach dem Prinzip der Chemisorption dar-

gestellt. Als Meßmedium dienten Pufferlösungen als auch Blutserum. Der Partialdruck der Lösungen wurde durch Spülung der Meßmedien mit der jeweiligen Gasmischung von CO₂ und Ar eingestellt.

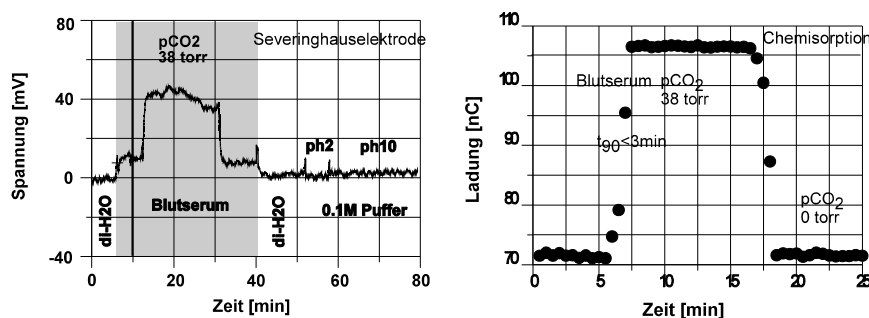


Abb. 3 Meßsignale der Severinghauselektrode und des Sensors nach dem Prinzip der Chemisorption

Die Meßsignale zeigen bei allen drei realisierten Sensortypen reversibles Verhalten. Die Severinghauselektrode zeigt nernstsches Verhalten, was einer Empfindlichkeit von 59 mV pro Dekade des CO₂-Partialdrucks entspricht. Die Meßempfindlichkeit des Sensors nach dem Prinzip der Chemisorption liegt bei 0.58 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ torr. Für den Sensor nach dem Prinzip der Dissoziation beträgt die Empfindlichkeit 13 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ torr. Der Meßbereich der Sensoren liegt zwischen 10 torr bis 150 torr pCO₂, der den Anforderungen bei Anwendung im medizinischen Bereich gerecht wird. Die Ansprechzeit beträgt bei allen drei Sensortypen um 2 min. Die beste Stabilität des Meßsignals zeigte der Sensortyp nach dem Prinzip der Chemisorption mit einer Drift von < 2 %/h. Bei den beiden anderen Sensortypen wurde eine Drift des Meßsignals von < 5 %/h erreicht.

Literaturverzeichnis

- [1] Mark. E. Meyerhoff „In vivo blood-gas and electrolyte sensors: progress and challenges“, trends in analytical chemistry, Vol.12, No.6, 1993, pp.257-265.
- [2] Ph. Arquint et al. „Integrated blood-gas sensor for pO₂, pCO₂ and pH“, Sensors and Actuators B, Vol.13-14, 1993, pp.340-344.
- [3] J.W. Severinghaus, A.F. Bradley „Electrodes for blood pO₂ and pCO₂ determination“, J. Appl. Physiol., Vol.13, 1958, pp.515-520.
- [4] J. Giner „Electrochemical reduction of CO₂ on platinum electrodes in acid solutions“, Electrochimica Acta, Vol.8, 1963, pp.857-865.
- [5] J. Evans, D. Pletcher, P.R.G. Warburton, „A new electrochemical sensor of carbon dioxide“, Electroanal. Chem., Vol.262, 1989, pp.119-129.
- [6] G. Jobst et al. „Thin-film Clark-type oxygen sensor based on novel Polymer membrane systems for in vivo and biosensor applications“, Biosensor & Bioelectronics Vol.8, 1993, pp.123-128.
- [7] G. Urban et al. „Miniaturized multi-enzyme biosensors integrated with pH sensors on flexible polymer carriers for in vivo applications“, Biosensor & Bioelectronics Vol.7, 1992, pp.733-739.