

# Physikalische Chemie 2003

*In der Sensorik rückt der Trend zur Miniaturisierung und höherer Komplexität in Form von Multisensorsystemen immer stärker in den Vordergrund. Biologische und medizinische Anwendungen werden dabei immer wichtiger. In der heterogenen Katalyse ist der Systemansatz greifbare Realität geworden, und Grundlagenwissen kann nun erstmalig in konkrete Materialwissenschaft umgesetzt werden.*

## Chemische Sensoren

◆ Chemische Sensoren wandeln chemische Informationen in ein elektronisches Signal um. Im Idealfall reagiert dabei der Sensor – bestehend aus sensitiver Schicht und Transducer – reversibel mit dem nachzuweisenden Analyten. Die Vielfalt chemischer Parameter bedingt eine große Zahl von Sensor-konzepten und -bauformen. Mit über 2000 Publikationen allein im Jahr 2002 und einer zu erwartenden ähnlichen Zahl in 2003 ist klar, dass die Auswahl von Neuentwicklungen für das Jahr 2003 stark fokussiert und subjektiv sein muss.

Neben den im Trendbericht zitierten Originalpublikationen und Reviews kann auch eine Reihe neuer Bücher als weiter gehende Informationsquelle genutzt werden.<sup>1-3)</sup> Die Bunsentagung 2003 in Kiel hatte die chemische Sensorik als Hauptthema, zahlreiche der dort vorgestellten Beiträge sind mittlerweile erschienen.<sup>4)</sup>

### Einsatz von Mikro- und Nanotechniken

◆ Fortschreitende Miniaturisierung ermöglicht die stärkere Integration der intelligenten Signal(vor)verarbeitung „on chip“ über CMOS-Technologie sowie die Integration verschiedener Transduktionsprinzipien auf einem

Chip.<sup>5)</sup> Immer mehr Funktionalität wie Temperatur- und Feuchtemessung neben Sensorsignalen für mehrere Gase können in einem Array untergebracht werden.<sup>6)</sup>

Geheizte Membranmikrostrukturen („Mikro-Hotplates“)<sup>7,8)</sup> sowie Feldeffekttransistorstrukturen mit neuem Design<sup>9,10)</sup> werden verstärkt für industriell gefertigte Sensoren eingesetzt. In einem multifunktionellen Ansatz auf der Basis von modifizierten ISFET-Strukturen können in einem integrierten Durchflusssystem auch physikalische Größen wie die Strömungsgeschwindigkeit gemessen werden.<sup>11)</sup>

Cantileversensoren, d. h. mikro-mechanische Balkenschwinger, sind ein neuer Trend sowohl in der Gas- als auch in der Flüssigkeitssensorik. Sie werden zu den MEMS (Mikro-Elektromechanische Systeme) gezählt. Neueste Entwicklungen sind einem Sonderband von *Ultramicroscopy* zu entnehmen.<sup>12)</sup> Als direkte Signalparameter werden die Verbiegung und die Änderung des Resonanzverhaltens der Cantilever ausgenutzt, die durch Adsorption und Änderung der Oberflächenspannung beeinflusst werden. Anwendung finden Verbiegungsmessungen in der Gassensorik oder bei makromolekularen Umordnungen, z. B. von Polymeren oder RNA-Molekülen.<sup>13)</sup> Die Änderung des Resonanzverhaltens,

also der Resonanzfrequenz und Dämpfung, liefert ein robustes Messprinzip, mit dem sich Empfindlichkeiten bis in den Femtogramm-Bereich erzielen lassen.<sup>14,15)</sup> Erste Erfahrungen zeigen, dass trotz starker Dämpfung in Flüssigkeiten bei elektronischer Entdämpfung gemessen werden kann und damit Biosensoren in Kürze verfügbar sein werden.<sup>16)</sup> Neue Cantilever-Materialien, z. B. piezoelektrisches PZT (PZT =  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ), werden auch einen Einsatz in nichttransparenten Medien erlauben.<sup>17)</sup>

Von den enormen Fortschritten beim Einsatz miniaturisierter elektrochemischer Verfahren in Biosensoren und Biochips berichten zwei Übersichtsartikel.<sup>18,19)</sup> Eine als Molecular Imprinting bezeichnete Nanostrukturierung sensitiver Polymerschichten liefert erstaunliche Ergebnisse. Die Grundidee ist die Herstellung einer spezifischen Erkennungsregion in Gegenwart des Analyten. Dazu wird das Polymergerüst in Gegenwart eines entsprechenden Templatmoleküls synthetisiert und dieses anschließend entfernt. Es bleibt eine für den Analyten passende „Negativkopie“ zurück.<sup>20)</sup>

Zunehmende Miniaturisierung erlaubt es auch, „chemical imaging“ in Form einer direkten fotografischen Abbildung der Antwort eines Sensorarrays zu betreiben.<sup>21)</sup> →

Neben neuen Transducern werden auch Verfahren zur sensitiven Beschichtung miniaturisierter Sensoren benötigt. So kann man beispielsweise im Siebdruckverfahren mit einer gelartigen Paste eine sensitive Schicht auf mikromechanische Membranstrukturen aufbringen.<sup>22)</sup>

### Modelle und Mechanismen

◆ In der Regel hinkt das theoretische Verständnis von Reaktionen und Mechanismen in Gassensoren den experimentellen Resultaten hinterher. Dies gilt insbesondere für oxidische Halbleiter-Sensoren. So wurde aus „First-principle“-Rech-

nungen zur Adsorption von Sauerstoff und CO an Zinndioxid überraschend der Schluss gezogen, dass im unteren Temperaturbereich (30 bis 180°C) die Chemisorption von CO die wahrscheinlichste Oberflächenreaktion ist.<sup>23)</sup> Ebenso wichtig ist der Einfluss der Elektroden bei Metalloxidsensoren, der meist vernachlässigt wird. Zum ersten Mal gelang der direkte experimentelle Nachweis der chemischen Rolle der Elektroden bei der Gasetektion in SnO<sub>2</sub>-Schichten.<sup>24)</sup> Die Reaktion von CO sowie von O<sub>2</sub> war an den Auelektroden deutlich schneller als im Inneren von SnO<sub>2</sub>.

Ein Feature Article<sup>25)</sup> beschreibt ein Modell der Leitfähigkeit in halbleitenden Metalloxid-Gassensoren auf

der Grundlage sowohl eines quasi-chemischen Formalismus als auch der Poisson-Gleichung. Der Ansatz ist universell und bringt die Modelle der Oberflächenchemie mit denen der Halbleiterelektronik zusammen. Dieselben Autoren zeigen auf, wie Wasserdampf die Detektion von CO mit Pd-dotierten SnO<sub>2</sub>-Sensoren,<sup>26)</sup> die per Dickschicht-Verfahren hergestellt wurden, beeinflusst – ein Beispiel für das grundlegende Verständnis von Detektionsmechanismen bei Sensoren (Abbildung 2). Die Ergebnisse der phänomenologischen (z.B. elektrischen oder Umsatz-) und spektroskopischen Messungen unter realen Arbeitsbedingungen wurden mit Modellvorstellungen kombiniert, um daraus allgemein gültige Schlussfolgerungen für Metalloxid-Gassensoren herzuleiten.

### Nanosensorik: Nanoröhren und Nanodrähte

◆ Die Fortschritte bei Nanoröhren und Nanodrähten faszinieren auch die Entwickler chemischer Sensoren. Die Zahl der Publikationen, die sich mit dem Einsatz solcher Strukturen in Gassensoren und Biosensoren beschäftigen, nimmt rapide zu. Beispiele von Sensoren für einfache Gasmoleküle sind ein NH<sub>3</sub>-Sensor mit In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanodrähten<sup>27)</sup>, ein H<sub>2</sub>-Sensor mit Kohlenstoffnanoröhren<sup>28)</sup> sowie ein Feldeffekt-Sensor mit einwandiger Kohlenstoffnanoröhre als Leitungskanal von Source-zu-Drain-Kontakt und Nafion als chemisch sensitive Schicht als Luftfeuchtesensor.<sup>29)</sup>

Es lassen sich extrem empfindliche Sensorstrukturen (bis deutlich unter 1 ppb NO<sub>2</sub>) erzeugen, wobei ausgezeichnete Selektivitäten wahlweise für NH<sub>3</sub> oder für NO<sub>2</sub> durch Vorbehandlung erzielbar waren.<sup>30)</sup> Eine andere Gruppe demonstriert die Anwendung von Kohlenstoffnanoröhren als Elektrodenschicht und als ideale Substratstruktur für Biosensoren.<sup>31)</sup> Diese Nanostrukturen lassen sich sogar in hochempfindlichen Sensoren für Nervengase einsetzen.<sup>32)</sup>

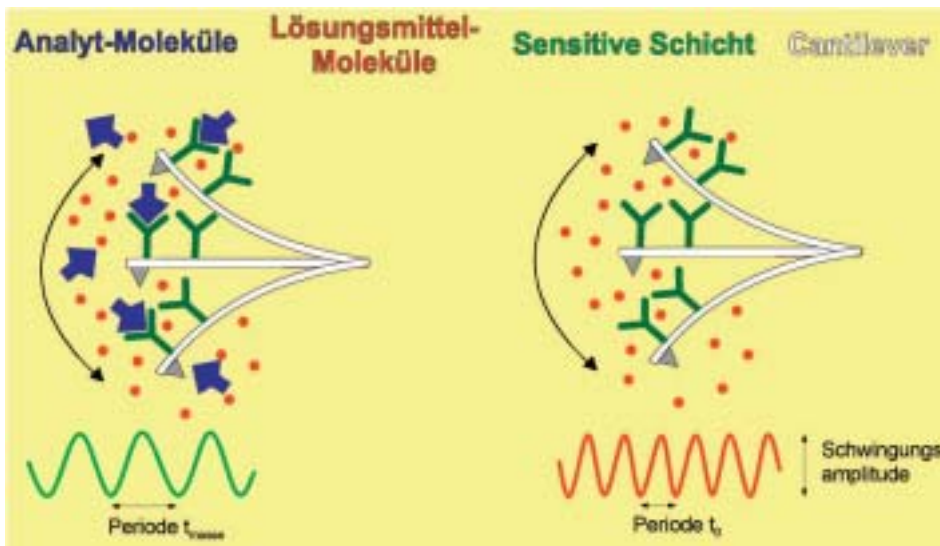
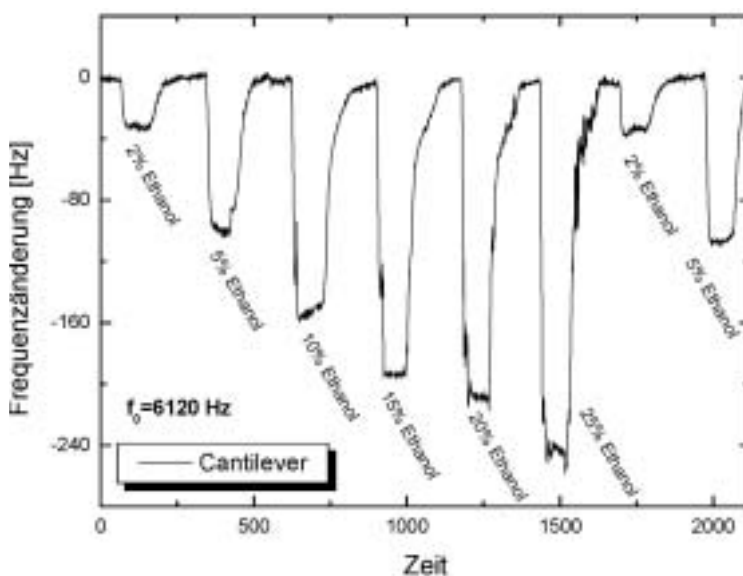


Abb. 1.

Oben: Prinzip eines Cantileversensors; unten: Funktion in Flüssigkeit, hier am Beispiel einer Viskositätsmessung von Wasser-Ethanol-Mischungen. Wie bei Schwingquarzen hängt die Resonanzfrequenz von Cantilevern auch von der Viskosität und nicht nur von der Masse ab.<sup>16)</sup>



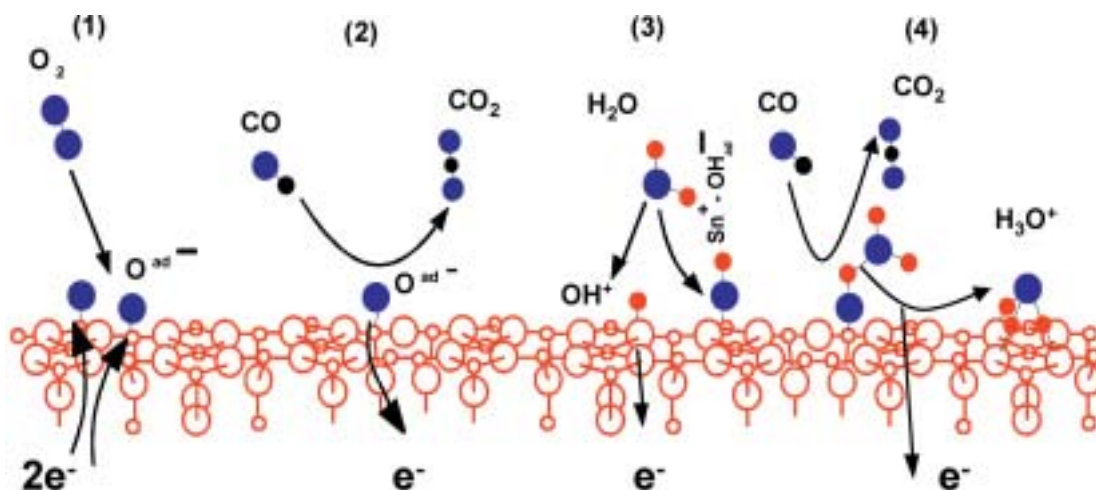


Abb. 2. Wechselwirkung Gasphase-Metalloxidoberfläche. Schritte (1) und (2) sind generell akzeptiert, Schritt (3) wurde postuliert und nun experimentell verifiziert, Schritt (4) wurde überraschenderweise als wichtiger Schritt beim CO-Nachweis identifiziert und experimentell überprüft.<sup>26)</sup>

Besonders wichtig wird die Weiterentwicklung von Herstellverfahren orientierter Schichten von Nanoröhren sein. Bei einer einfachen, für die Massenproduktion geeigneten pyrolytischen Methode werden senkrecht zur Substratoberfläche ausgerichtete Nanoröhren-Arrays erzeugt. Sie sind auf einer Reihe von Substraten einsetzbar und können in verschiedenen Mustern aufgeprägt werden, zum Beispiel auch auf Polymerfilmen optoelektronischer Bauelemente. Die Arrays können darüber hinaus in Form von polymerbeschichteten Nanodrähten hergestellt und für elektrochemische Sensoren eingesetzt werden.<sup>33)</sup> Eine Übersicht über dieses sich rasant entwickelnde Gebiet der elektrochemischen Sensorik findet sich in Lit.<sup>34)</sup>

Neben Kohlenstoff werden zunehmend auch andere Materialien als Nanoröhren hergestellt. In der Erprobung als sensitive Schicht zur Detektion von Wasserstoff sind beispielsweise TiO<sub>2</sub>-Nanoröhren.<sup>35)</sup> Außerdem wurden erstmals einkristalline SnO<sub>2</sub> „nanobelts“ (bandförmige Nanostrukturen) für die Sensorik eingesetzt.<sup>36)</sup>

### Nanosensorik: Nanokristalline und nanoporöse Materialien

◆ Etwas einfacher, aber nicht minder von Bedeutung ist der Einsatz nanokristalliner Materialien in Sensoren. Diese Entwicklungsrichtung ist vielversprechend insbesondere für Niedertemperatursensoren. Ein-

fache resistive Gassensoren mit nanokristallinem CeO<sub>2</sub> erreichen gegenüber konventionellen Materialien eine deutliche Erniedrigung der Ansprechzeit.<sup>37)</sup> Mit nanokristallinem WO<sub>3</sub> war es möglich, einen bis in den ppb-Bereich anwendbaren NO<sub>2</sub>-Sensor herzustellen.<sup>38)</sup>

Erstmals wurden auch synthetische Opale auf der Basis von SnO<sub>2</sub> (nanokristalline Brücken zwischen gleichmäßig angeordneten nanokristallinen Bereichen) und umgekehrte Opale (nanokristalline Brücken umschließen regelmäßig angeordnete Luftbereiche) als sensitive Schichten eingesetzt.<sup>39–41)</sup> Die elektrischen Eigenschaften der Opale und umgekehrten Opale lassen sich mit einem einfachen Modell aus einem Netzwerk von Widerständen ableiten. Für die umgekehrten Opale erhält man Ergebnisse, die sehr nahe am theoretischen Optimum für das Verhalten eines Gassensors liegen. Es wird auch gezeigt, wie diese Strukturen zwischen interdigitalen Goldelektroden hergestellt werden können.

Im selben Zusammenhang wie nanokristalline Materialien stehen meso- und nanoporöse Materialien für die chemische Sensorik. Auch hier ist das primäre Ziel des Einsatzes die Erhöhung der aktiven Oberfläche. Mesoporige Materialien wurden beispielsweise als katalytisch aktive Filter vor Halbleitersensoren eingesetzt.<sup>42)</sup>

Sensoren mit nanoporösen Materialien profitieren besonders von ei-

ner effektiven Größenselektion bezüglich der Analytmoleküle. Entsprechende Sensorkonzepte werden beispielsweise auch für die DNA/RNA-Analytik entwickelt.<sup>43)</sup>

Interessant ist auch eine Anwendung von mit selbstorganisierten Dendrimern beschichteten Au-Nanopartikeln in Sensoren für Dämpfe organischer Lösungsmittel, z. B. Toluol.<sup>44)</sup>

### Sensorik in Gasgemischen

◆ Ein wichtiges Ziel in der Diesel-Abgassensorik ist die kontinuierliche Überwachung von Katalysatoren, die durch genau dosierte Harnstoffzugabe einen Abbau der Stickoxidemission bewirken sollen. Eine empfindliche und selektive NH<sub>3</sub>-Messung im Dieselabgas gelingt beispielsweise über die Impedanzänderung einer bei hohen Temperaturen stabilen Zeolithschicht.<sup>45)</sup> Dieselben Autoren weisen in einer zweiten Publikation Einlagerung und Transport von NO<sup>+</sup>-Ionen in β"-Aluminiumoxid nach und berichten über die Anwendung in amperometrischen NO-Sensoren.<sup>46)</sup> Überraschend ist auch die Verwendung eines Mg<sup>2+</sup>-Ionen-leitenden Phosphats in einem kompakten potentiometrischen Sensor zur Detektion von SO<sub>2</sub> bei 600 – 750°C an Luft.<sup>47)</sup> Eine Übersicht zur Autoabgassensorik findet sich in Lit.<sup>48)</sup> Elektrochemische Gassensoren zählen zu den klassischen Sensorkonzepten. Aber auch hier eröffnen sich Möglichkei-

ten durch nanokristalline Ionenleiter und Schichtsysteme.<sup>49)</sup>

Ein neues Resonatormaterial für piezoelektrische Gassensoren, die nach dem Prinzip der Mikrowaage arbeiten, ist Langasit ( $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ). Dieses Oxid ist sehr stabil, weist keine störenden Phasenübergänge bis 1470 °C auf und zeigt sehr gutes Ansprechverhalten über 20 Dekaden im Sauerstoffpartialdruck. Die Empfindlichkeit ähnelt der bekannter Quarzsensoren bei Raumtemperatur.<sup>50)</sup>

Kompakte Arrays von Einzelsensoren, die zur Analyse von Gasgemischen eingesetzt werden, bezeichnet man oft als „elektronische Nasen“. Ein als ein Gerät mit „embedded“ PC-Technologie und einer freien UNIX-Version als Betriebssystem realisiertes Gesamtsystem bestehend aus Hardware und Software zeigt besonders gute Leistungen auf der Seite der Auswertelgorithmen.<sup>51)</sup>

Die Möglichkeit der Modellierung von olfaktorischen Pfaden, mit denen eine Simulation und Modellierung sowohl von biologischen als auch chemischen Sensorsystemen möglich wird, ist in Lit.<sup>52)</sup> beschrieben. Trotz der Einfachheit des Modells steckt hier ein Potenzial zur Verständnismehrung bezüglich der Eingangsstimuli und deren Auswirkung auf das Gesamtsystem.

Driftminimierung ist weiterhin

ein wichtiges Optimierungskriterium. Für das Beispiel leitfähiger Polymere wurde eine Strategie auf der Basis neuronaler Netze von Kohonen-Karten beschrieben, die die Fähigkeit zur Selbstanpassung haben und autonom und stabil arbeiten.<sup>53)</sup>

Eine Möglichkeit der automatischen Sensorarray-Konfiguration mit einem modular aufgebauten Expertensystem wurde aufgezeigt.<sup>54)</sup> Ziel ist hierbei die Vermeidung von aufwändigen Trainingszyklen.

### **Ionenselektive und elektrochemische Sensoren für flüssige Medien**

◆ Auch bei elektrochemischen Sensoren für flüssige Medien zeigt der Trend weiterhin auf verstärkte Miniaturisierung bei gleichzeitiger Integration zu Multisensorsystemen. So hat sich die Doppelmatrix-Technologie (DMM) als sehr gute Technik für die Herstellung robuster, langlebiger und kostengünstiger ionenselektiver Sensoren erwiesen. Sensoren für  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  in PVC-Membranen lieferten Ansprechzeiten unter 0,5 – 1 s.<sup>55)</sup> Interessant ist auch der Einsatz optischer Techniken bei der Adressierung von Arrays potentiometrischer ionenselektiver Sensoren (LAPS = light adressable potentiometric sensors). Die Auswerte-

einheit mit bis zu vier unabhängigen Sensorkomponenten kann im Gehäuse eines Stifts untergebracht werden.<sup>56)</sup>

Polymermaterialien sind nicht nur als Lösungsmittel oder Träger für sensitive Moleküle verwendbar. Es mehren sich Anwendungen von leitfähigen Polymerschichten in einfachen Membransensoren und in hochintegrierten CHEMFETS.<sup>57)</sup> Kaden et al. zeigten, dass leitfähige Polymere, speziell Polypyrrolschichten, sich als äquivalenter, langlebiger Ersatz für flüssige Referenzkontakte in pH-Glaselektroden eignen.<sup>58)</sup>

Udo Weimar

Institut für Physikalische und  
Theoretische Chemie

Universität Tübingen

upw@ipc.uni-tuebingen.de

Hans-Dieter Wiemhöfer

Institut für Anorganische  
und Analytische Chemie

Universität Münster

hdw@uni-muenster.de

Christiane Ziegler

Fachbereich Physik

Technische Universität Kaiserslautern

cz@physik.uni-kl.de

Das Literaturverzeichnis dieses Trendberichts halten wir für Sie im internet als pdf-Datei zum Download bereit: [www.gdch.de/taetigkeiten/nch/down/trend/jg2004.htm](http://www.gdch.de/taetigkeiten/nch/down/trend/jg2004.htm).



**Christiane Ziegler,**

Jahrgang 1964, studierte Chemie in Tübingen und promovierte dort 1991. Nach Aufenthalten in

Linköping (Schweden) und Wako-shi (Japan) habilitierte sie sich 1996 in Tübingen. Seit 2000 ist sie Professorin für Technische Physik an der TU Kaiserslautern. Sie leitet u. a. das Kompetenzzentrum CC-NanoBioTech sowie mit Udo Weimar das Steinbeis-Transferzentrum für Grenzflächenanalytik und Sensorik. Zu ihren Arbeitsgebieten gehören Grenzflächeneffekte, Nanoanalytik, Biosensoren, Biomaterialien sowie molekulare und Bioelektronik.



**Udo Weimar,** Jahr-

gang 1963, studierte Physik in Tübingen, wo er 1992 promovierte und sich 2002 habilitierte. Er leitet seit mehreren

Jahren eine Arbeitsgruppe, die sich mit der Herstellung und Charakterisierung von chemischen Sensoren auf der Basis von Metalloxiden und organische Schichten befasst. Anwendungen werden vorwiegend in nationalen oder europäischen Verbundprojekten zusammen mit einer Reihe von Unternehmen bearbeitet. Bereiche sind die Umweltanalytik, Qualitätssicherung und auch die Prozesskontrolle bis in den medizinischen Sektor.



**Hans-Dieter Wiemhö-**

**fer,** Jahrgang 1953, studierte Chemie und Biologie in Bochum, promovierte 1982 in Dortmund und habilitierte sich 1991 in Tübingen. Er ist seit 1994 Professor für Anorganische Chemie an der Universität Münster. Er beschäftigt sich mit der Entwicklung keramischer Materialien und anorganischer Polymere für elektrochemische Anwendungen in der Sensorik und in Brennstoffzellen sowie mit elektrochemischen Mikrotechniken. In weiteren Arbeiten befasste er sich u. a. mit Halbleitersensoren, Biosensoren und oberflächenspektroskopischen Methoden in der Elektrochemie.