



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 667 332 A5

⑤① Int. Cl.⁴: G 01 N 27/30
H 01 L 21/56
H 01 B 17/62

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑫① Gesuchsnummer:	173/85	⑦③ Inhaber:	WTW-Wissenschaftlich Technische Werkstätten GmbH, Weilheim (DE)
⑫② Anmeldungsdatum:	15.01.1985		
⑫③ Priorität(en):	19.01.1984 DE 3401791	⑦② Erfinder:	Tralmer, Peter, Weilheim (DE)
⑫④ Patent erteilt:	30.09.1988		
⑫⑤ Patentschrift veröffentlicht:	30.09.1988	⑦④ Vertreter:	Hartmut Keller Dr. René Keller, Patentanwälte, Bern

⑤④ **Verfahren zum im wesentlichen spaltfreien Einbetten der Elektrode eines elektroanalytischen Sensors in einen Isolator und elektroanalytischer Sensor.**

⑤⑦ Bei Arbeitselektroden in polarographischen, amperometrischen und coulometrischen Messanordnungen, aber auch u.a. bei Elektroden einer Leitfähigkeitsmesszelle, werden zwei wichtige Betriebsparameter, nämlich erstens die Genauigkeit und Nachweisgrenze und zweitens der Zeitbedarf für die Messbereitschaft, entscheidend von der Dichtigkeit des Einbaus der Elektrode in den umhüllenden Isolator bestimmt. Ein im wesentlichen spaltfreies Einbetten der Elektrode in den Isolator wird dadurch erreicht, dass das Isolatormaterial zumindest in einer ersten Deckschicht in feinstverteilter Form auf die Elektrode aufgetragen und auf ihr zum Haften gebracht wird. Das Auftragen erfolgt unter Zuhilfenahme elektrostatischer und/oder mechanischer Kraftwirkung. Das aufgetragene Isolatormaterial wird in einem Wärmeprozess aufgeschmolzen oder eingebrannt bzw. gesintert. Die Elektrode mit aufgebrachter erster Deckschicht wird in eine weitere Isolatormasse eingegossen.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zum im wesentlichen spaltfreien Einbetten der Elektrode eines elektroanalytischen Sensors in einen Isolator zur exakten Begrenzung der elektroanalytisch wirksamen Elektrodenoberfläche, dadurch gekennzeichnet, dass das Isolatormaterial zumindest in einer ersten Deckschicht in feinstverteilter Form auf die Elektrode aufgetragen und auf ihr zum Haften gebracht wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Isolatormaterial aufgrund elektrostatischer und/oder mechanischer Kraftwirkung aufgetragen wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das aufgetragene Isolatormaterial in einem Wärmeprozess aufgeschmolzen oder eingebrannt bzw. gesintert wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Elektrode mit aufgebracht erster Deckschicht in eine weitere Isolatormasse eingegossen wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Isolatormaterial ein thermo- oder duroplastisches Pulver ist und durch Wirbelsintern oder elektrostatische Pulverbeseichnung aufgebracht wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Isolatormaterial ein Epoxidpulver ist.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Isolatormaterial ein oxidkeramisches Pulver ist und durch thermisches Spritzen aufgebracht wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Isolatormaterial Aluminiumoxid ist und durch Plasmaspritzen aufgebracht wird.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Isolatormaterial in einer ersten Deckschicht eine Si-Verbindung ist und durch Sputtern aufgebracht wird.

10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass eine isolierende Lackschicht aus einem elektrophoretischen Tauchbad oder durch Spritzlackierung in einem elektrischen Feld auf der Elektrodenoberfläche abgeschieden wird.

11. Elektroanalytischer Sensor, hergestellt nach dem Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1-10, mit einer in einen Isolator eingebetteten Elektrode mit einer Elektrodenoberfläche in Kontakt mit einem Elektrolyten, dadurch gekennzeichnet, dass das Isolatormaterial in innigstem Kontakt und im wesentlichen spaltlos auf der Elektrode haftet und die Elektrode im wesentlichen nur in ihrem obersten Bereich nahe ihrer elektroanalytisch wirksamen Oberfläche in einem Edelmetall ausgeführt ist.

BESCHREIBUNG

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum im wesentlichen spaltfreien Einbetten der Elektrode eines elektroanalytischen Sensors in einen Isolator zur exakten Begrenzung der elektroanalytisch wirksamen Elektrodenoberfläche. Solche Anordnungen, dass ein genau definierter Teil der Elektrodenoberfläche elektroanalytisch wirksam ist, während die Restfläche von der zu untersuchenden Messgrösse isoliert ist, werden z.B. an Arbeitselektroden in polarographischen, amperometrischen und coulometrischen Messanordnungen gestellt, aber auch u.a. an die Elektroden einer Leitfähigkeitsmesszelle. Die Erfindung betrifft auch einen elektroanalytischen Sensor mit exakt begrenzter elektroanalytisch wirksamer Elektrodenoberfläche.

Die Erfindung wird anhand beigefügter Zeichnungen näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 einen amperometrischen Sensor nach Clark zur Messung von Sauerstoff, und

Fig. 2 in Diagrammform das zeitliche Verhalten von Clark-Sensoren nach dem Einschalten.

Der in Fig. 1 dargestellte Sensor besteht generell aus einer einseitig offenen Kammer 1, deren Öffnung mit einer Membran 2 abgedeckt ist. In die Kammer sind zwei Elektroden eingebaut, eine Arbeitselektrode oder Kathode 3 und eine Gegenelektrode oder Anode 4. Der Raum hinter der Membran ist mit einer wässrigen Lösung, dem Elektrolyten 5 gefüllt.

Diffundiert nun Sauerstoff durch die Membran, dann wird bei einer entsprechenden Spannung zwischen den Elektroden der Sauerstoff an der Arbeitselektrode 3 reduziert, an der Gegenelektrode 4 findet ein entsprechender Oxidationsvorgang statt. Der fließende Strom ist dem Sauerstoff-Partialdruck vor der Membran proportional.

Zwei wichtige Betriebsparameter werden nun entscheidend von der Dichtigkeit des Einbaus der Arbeitselektrode 3 und den elektrischen Eigenschaften des umhüllenden Isolators 6 bestimmt.

In Fig. 2 ist das unterschiedliche zeitliche Verhalten von Clark-Sensoren nach dem Einschalten der Messeinrichtung aufgezeichnet. Registriert ist der Verlauf des sog. Nullstroms des Sensors. Es ist dasjenige Messsignal, das gemessen wird, wenn der Sensor in ein Medium taucht, in dem kein Sauerstoff vorhanden ist. Dieser Nullstrom ist auch einem Messsignal bei einer beliebigen Sauerstoffkonzentration überlagert und die Nullstromkurve bestimmt somit erstens die Genauigkeit und Nachweisgrenze sowie als zweite Grösse den Zeitbedarf für die Messbereitschaft, d.h. die Zeit, die nach dem Einschalten bis zum Erreichen einer stabilen Messwertanzeige vergeht.

Idealerweise sollte der Nullstrom I_0 einen Verlauf haben, der aus der Kombination der beiden gezeigten Ströme I_1 und I_2 in Fig. 2 besteht: das Abklingverhalten von I_2 zeigt hier eine wesentlich schnellere Stabilisierung auf den Endwert I_{2E} , während der langsamere stabilisierende Strom I_2 dafür auf einen tieferen Endwert I_{1E} läuft. Wünschenswert ist ein Strom mit kurzer Stabilisierungszeit und tiefem Endwert.

Ursachen eines langsamen Abklingverhaltens sind z.B. Luftspalte auch kleinster Abmessungen. Ein Zahlenbeispiel soll dies belegen:

In Fig. 1 sei der Durchmesser der Arbeitselektrode ca. 1,5 mm. Auf eine Tiefe von 15 mm sei ein Spalt 7 von 1 μ m zum umhüllenden Isolator 6. Wenn dieser Spalt mit Luft gefüllt ist, dann enthält er für den Stromfluss eines Sauerstoffsensors eine Ladung von ca. $250 \cdot 10^{-6}$ As. Geht man von einem Messstrom von 1 μ A aus, dann kann dieses Gaspolster nahezu 7 Stunden lang einen Fehlerstrom von 1% des Messstromes liefern. Wird der Sensor zwischenzeitlich abgeschaltet, setzt sich das Gaspolster im Spalt wieder in ein Gleichgewicht mit der äusseren Atmosphäre, so dass sich dieser Nullstrom nach jeder Abschaltung wieder einstellt, sowie die Abschaltzeit entsprechend lange andauerte. Vergrössert sich der Spalt, z.B. aufgrund häufiger thermischer Wechselbelastungen, dann zieht Elektrolyt in diesen Spalt. Die Konzentration von Sauerstoff ist im Elektrolyten zwar fast 40mal niedriger als im gleichen Luftvolumen, das Einlaufverhalten verschleppt sich aufgrund des höheren Diffusionswiderstandes im Elektrolyten aber erheblich. Ein stabili-
sierter Messwert wird praktisch erst nach Stunden erreicht.

Die konstruktiven Möglichkeiten zur Verhinderung bzw. Reduzierung dieser Phänomene sind stark eingengt. Da die Arbeitselektroden solcher elektroanalytischen Sensoren typischerweise aus Edelmetallen wie Gold oder Platin bestehen, scheiden alle klebenden Verbindungstechniken von vornherein aus. Die durch Giessen mit Epoxidharzen oder Umspritzen mit Thermo- oder Duroplasten erzeugten Haftverbindungen zeigen sich in der Praxis ebenfalls als ungenügend, wenn der Sensor eine Nachweisgrenze von 0,1% seines Messstromes bei luftgesättigtem Wasser erreichen soll. Das gleiche gilt für das Tauchen in Tränklacken oder Aufsprühen von Lacken. Weiterhin muss das umhüllende Material ein hervorragender elektrischer Isolator sein auch unter der Einwirkung des Elektrolyten.

Eine mechanische Lösung erläutert die DE-OS 2 710 760, wonach die Dichtigkeit des Einbaus der Arbeitselektrode durch eine Pressverbindung, d.h. durch eine dichte Fest/Fest-Grenzfläche erzielt wird, bei welcher der Dichtungseffekt durch die Wirkung einer äusseren Kraft, nämlich unter der zusammenpressenden Wirkung einer Feder eintritt. Dieser Presssitz beginnt aber erst ca. 0,5 mm hinter der elektroanalytisch wirksamen Elektrodenoberfläche, so dass zumindest bis zu dieser Tiefe ein Ringspalt um die Arbeitselektrode besteht. Der Absolutwert des stationären Nullstroms ist mit dieser Einbettungsmethode sehr tief, das Einlaufverhalten aber aufgrund des Ringspaltes noch verbesserungsfähig.

Der Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein im wesentlichen spaltfreies Einbetten der Arbeitselektrode in einen Isolator zwecks exakter Begrenzung der elektroanalytisch wirksamen Elektrodenoberfläche zu erreichen.

Diese Aufgabe wird mit einem Verfahren bzw. mit einem elektroanalytischen Sensor gelöst, wie sie durch den Anspruch 1 bzw. 11 gekennzeichnet sind. Weiterbildungen der Erfindung sind in den abhängigen Ansprüchen beschrieben.

Eine verbesserte Einbettung bieten Verfahren, bei denen das Isolatormaterial in feinstverteilter Form auf die zu isolierende Elektrodenoberfläche aufgetragen und auf ihr zum Haften gebracht wird. Solche Deckschichten lassen sich auf der gesamten zylindrischen Oberfläche der Arbeitselektrode aufbringen und verhindern so jegliche Spaltbildung an der Grenzfläche zum Elektrolyten. Zur Aufbringung dieser Deckschichten lassen sich Verfahren unterscheiden, bei denen die Anlagerung von Teilchen im elektrostatischen Feld erfolgt oder die Teilchen aufgrund mechanischer Kraftwirkung, z.B. mit hoher kinetischer Energie auf der zu isolierenden Oberfläche aufprallen. Auch eine Kombination beider Verfahren ist möglich. Das aufgetragene Isolatormaterial wird vorteilhaft in einem Wärmeprozess aufgeschmolzen oder aufgebrannt bzw. gesintert. Die Elektrode mit aufgebrachter erster Deckschicht kann in eine weitere Isolatormasse eingegossen werden, die vom selben Material wie die Deckschicht sein kann oder von einem Material, das mit dem Deckschichtmaterial verträglich ist und mit diesem eine innige Bindung eingeht.

Eine in erfindungsgemässer Weise z.B. mit Epoxidharz pulverbeschichtete Arbeitselektrode bringt ein deutlich verbessertes Abklingverhalten gegenüber konventionellem Vergiessen. Die durchschnittliche Verbesserung liegt bei einem Faktor von 7, während der Dauernullstrom ebenfalls tiefer liegt, siehe nachfolgende Tabelle:

Verfahren	Parameter	
	Einstellzeit auf 1% des Sättigungsstroms	stationärer Nullstrom in % des Sättigungsstroms
Giessen mit Epoxidharz	15 min	0,2%
Pulverbeschichtung mit Epoxidharz	2 min	0,05%

Zusätzlich ergibt sich durch die Erfindung ein wirtschaftlicher Vorteil dadurch, dass die Arbeitselektrode nur in ihrem obersten Teil aus Edelmetall wie Gold oder Platin ausgeführt werden muss. Die konventionelle Produktionsweise dagegen verlangt aufgrund möglicher Spalte zwischen Metall und Isolator einen möglichst langen Einbettungsweg für das Edelmetall,

da eine wenn auch noch so kleine kapillare Verbindung zur Kontaktierung der Arbeitselektrode mit unedlen Metallen eine dramatische Verschlechterung der Sensoreigenschaften bewirken würde.

Nachfolgend werden Beispiele zur Erzeugung von Deckschichten nach der Erfindung gebracht, wobei die erwähnten Verfahren als solche bekannt sind und sich somit eine Detaillierung erübrigt.

Ein elektrostatisch arbeitendes Verfahren ist die Pulverbeschichtung. Es werden entweder Pulver mit thermoplastischen Eigenschaften wie PTEE, FEP, ECTFE, PVC, PE, PA, PFA, PFDF oder solche mit duroplastischen Eigenschaften wie Epoxidharze (EP) und ungesättigte Polyester (UP) eingesetzt. Die Pulver werden bei diesem Verfahren in ein elektrostatisches Feld hoher Feldstärke gebracht und lagern sich so auf der zu beschichtenden Metallfläche ab. In einem anschliessenden Wärmeprozess werden die Pulver dann eingebrannt bzw. gesintert.

Auf dem mechanischen Prinzip beruhen die thermischen Spritzverfahren. Grundlage des thermischen Spritzens ist das Aufschmelzen von Beschichtungswerkstoffen und ihr Aufbringen auf die zu schützende Oberfläche durch Aufspritzen mit einem Trägergas.

Für die erfindungsgemässe Ausführung einer Elektrodenbeschichtung eignen sich die Verfahren zur Verarbeitung pulverförmiger Beschichtungsstoffe, wie Flammsspritzen, Detonations-spritzen, «Thermospray»-Pulverspritzen und Plasmaspritzen. Als Beschichtungswerkstoffe kommen vor allem die elektrisch isolierenden Oxidkeramiken infrage oder auch Pulver auf mineralischer Basis.

Als bestgeeignet erscheint die Aufbringung von Aluminiumoxid Al_2O_3 durch Plasmaspritzen.

Als weiteres Verfahren bietet sich an das Sputtern von Siliziumverbindungen SiO_2 oder Si_3N_4 . Zusätzlich kann die Ablagerung noch durch ein elektrisches Feld gesteuert werden. Das Verfahren bietet vom Ansatz her die Möglichkeit einer absolut dichten, spaltfreien Umhüllung der zylindrischen Oberfläche der Elektrode. Da das Verfahren aber für plane Strukturen gedacht ist, ergeben sich bei runden Teilen verfahrenstechnische Schwierigkeiten, so dass erhöhte Kosten bei der Anwendung dieser Methode entstehen.

Wirbelsintern: hier taucht das erwärmte Metall in einen Trog mit Beschichtungspulver, das durch Pressluft stark verwirbelt wird. Das Verfahren ist der Pulverbeschichtung verwandt, aber weniger geeignet für sehr kleine Teile.

Zu den Verfahren, die mit einem elektrostatischen Feld arbeiten, sind das elektrophoretische Tauchbad und die Spritzlackierung im elektrischen Feld zu zählen. Die Spritzlackierung ergibt durchwegs weniger dichte Beschichtungen als die Pulverbeschichtung.

Das gemeinsame Kennzeichen aller nach den genannten Verfahren erzeugten Sensoren ist ein kürzeres Abklingverhalten des Messstromes nach dem Einschalten des Sensors, verglichen mit der Bauform nach der DE-OS 2 710 760. Es ist letztlich nur noch bestimmt durch das Speicherverhalten der Membran und des Elektrolytfilms zwischen Membran und Arbeitselektrode.

Der stabilisierte Endwert des Nullstroms (nach Fig. 2 die Werte I_{1E} und I_{2E}) ist dagegen durch elektrochemische Effekte bestimmt und von den Materialeigenschaften des Beschichtungswerkstoffes. Nach den Isolationseigenschaften sind es Phänomene an der Grenzfläche Metall/Isolator, die hier eine Rolle spielen.

In Abhängigkeit dieser letztgenannten Kriterien wird das Beschichtungsmaterial und davon abhängig das Verfahren bestimmt.

Fig. 1

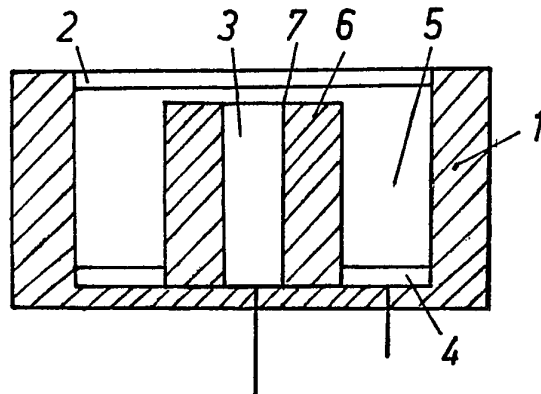


Fig. 2

