

Sebastian Chalupczok

Untersuchung einer
voltammetrischen Methode
zur pH-Wert-Messung
mit protonenleitenden
Funktionsschichten

Untersuchung einer voltammetrischen Methode zur pH-Wert-Messung mit protonenleitenden Funktionsschichten

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften
der Universität Bayreuth
zur Erlangung der Würde
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation

von

M. Eng. Sebastian Chalupczok

aus

Amberg

Erstgutachter:	Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos
Zweitgutachter:	Prof. Dr. Peter Kurzweil
Tag der mündlichen Prüfung:	29.09.2022

Lehrstuhl für Funktionsmaterialien

Universität Bayreuth

2022

Bayreuther Beiträge zur Sensorik und Messtechnik

Band 38

Sebastian Chalupczok

**Untersuchung einer voltammetrischen Methode
zur pH-Wert-Messung mit protonenleitenden
Funktionsschichten**

Shaker Verlag
Düren 2022

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Zugl.: Bayreuth, Univ., Diss., 2022

Copyright Shaker Verlag 2022

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-8865-6

ISSN 1862-9466

Shaker Verlag GmbH • Am Langen Graben 15a • 52353 Düren

Telefon: 02421 / 99 0 11 - 0 • Telefax: 02421 / 99 0 11 - 9

Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

Vorwort der Herausgeber

Ob eine wässrige Lösung als basisch oder als sauer anzusehen ist, hängt von ihrem pH-Wert ab. Der pH-Wert ist nicht nur von großer Bedeutung in biologischen Systemen, sondern er spielt auch in technischen Systemen eine große Rolle. Er hat Auswirkungen auf das Wachstum von Pflanzen und er beeinflusst auch wesentlich Vorgänge im menschlichen Körper. Der pH-Wert des Blutes hat z.B. unmittelbare Auswirkungen auf das Sauerstoffaufnahmevermögen. Auch in der Technik spielt der pH-Wert eine wichtige Rolle. So können beispielsweise Fällungsreaktionen oder Reaktionsgeschwindigkeiten vom pH-Wert abhängig sein.

Neben der verbreiteten Bestimmung über den Farbumschlag von Indikatorfarbstoffen wird der pH-Wert hauptsächlich potentiometrisch mit sogenannten Glaselektroden gemessen. Oftmals wird dabei die sogenannte pH-Einstabmesskette verwendet, in der Mess- und Bezugs elektrode (zumeist Ag/AgCl) zusammen integriert sind. Solche Sensoren sind prinzipiell auch miniaturisierbar. Forschungsseitig versucht man, gerade bei miniaturisierten Sensoren, die Glaselektrode durch Metalloxide, wie z.B. RuO₂, zu ersetzen, denn damit lassen sich auch planare Aufbauten einfacher realisieren. Nichtsdestotrotz müssen die Sensoren vor dem Messvorgang in unterschiedlichen Pufferlösungen justiert werden.

Hier setzt die vorliegende Arbeit an. Mit Hilfe eines dynamischen Verfahrens, der Cyclovoltammetrie, wird versucht, die bei der Spannungsrampe bei definierten Redoxpotentialen entstehenden Ströme bzw. fließenden Ladungen als Signale für eine pH-Wert-Messung auszunutzen, die keiner Justierung mehr bedarf. Hierzu wird RuO₂ eingesetzt. Letztendlich wird dabei ausgenutzt, dass am RuO₂ Redoxreaktionen ablaufen, an denen Protonen beteiligt sind, deren Konzentration die Reaktionsgeschwindigkeit und damit den Strom bei einem definierten Redox-Potential bestimmen.

In die weitere Zukunft blickend eröffnet dies den Weg, ein Selbstkorrekturverfahren durchzuführen, mit dem Ziel, den unhandlichen Justiervorgang zu umgehen.

Bayreuth im Oktober 2022

Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos, Prof. Dr.-Ing. Gerhard Fischerauer

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit an der Ostbayerischen Technischen Hochschule Amberg-Weiden in Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl für Funktionsmaterialien der Universität Bayreuth. Ohne die Unterstützung von vielen Menschen, die mich auf dem Weg der Promotion begleiteten, hätte die Doktorarbeit in dieser Form nicht entstehen können. Dafür möchte ich meine Wertschätzung und meinen herzlichen Dank an die folgenden Personen hervorbringen.

Allen voran möchte ich besonders Herrn Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos danken, der mich als Doktorvater aufnahm und mir die Möglichkeit gab, am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien zu promovieren. Seine dauerhafte Unterstützung, die vielen wertvollen Diskussionen, Anregungen, kritischen Rückfragen und nicht zuletzt die Durchsicht der Arbeit halfen mir, die Doktorarbeit voranzubringen und mich auch persönlich und fachlich weiterzuentwickeln. In diesem Zusammenhang möchte ich auch Dr. Martin Hämmerle danken, welcher mir fachlich in elektrochemischen Fragen zur Seite stand und nicht zuletzt durch seine Durchsicht und die nützlichen Vorschläge maßgebend zur Erstellung dieser Arbeit beitrug.

Besonders erkenntlich möchte ich mich zudem bei Prof. Dr. Peter Kurzweil von der OTH Amberg zeigen, der mir die Möglichkeit gab, dieses interessante Forschungsthema zu bearbeiten, und mich bereits während des Studiums und vor allem von Beginn der Promotion an unterstützte. Ferner danke ich den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der OTH Amberg, die zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen und eine entspannte Arbeitsatmosphäre ermöglichten.

Daneben möchte ich der Professur für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Universität der Bundeswehr München danken. Allen voran Prof. Dr.-Ing. habil. Christian Schaum, der mir auf der Zielgeraden den nötigen Zuspruch, die Motivation und das Verständnis gab.

Danken möchte ich in besonderer Weise meinen Eltern, Bozena und Andreas, und meinem Bruder Dennis, die für mich stets eine Stütze waren und mir Kraft und Mut im Verlauf der Dissertation gaben.

Mein allerletzter und größter Dank gilt meiner Frau Olesia, ohne die ich niemals zur Vollendung dieser Arbeit gekommen wäre. Für ihre moralische Unterstützung, Rücksichtnahme, ihr Verständnis und ihre uneingeschränkte Aufmunterung in schwierigen Phasen sowie nicht zuletzt für die vielen Abende und Diskussionen kann ich nicht genug meinen Dank aussprechen.

Danke an alle, dass ich diesen Traum verwirklichen konnte. – *Sebastian*.

Kurzzusammenfassung

Die Glaselektrode ist seit über hundert Jahren die Methode der Wahl für pH-Messungen in wässriger Lösung. Jedoch sind der Glaselektrode Grenzen gesetzt, wenn es um komplexe, nicht-wässrige, stark ätzende Lösungen, mechanische Stabilität, Einmalverwendung oder Miniaturisierung geht. Weil Diffusionspotentiale und die Ionenstärke der Lösung in den aktivitätsbezogenen pH-Wert einfließen, sind Pufferlösungen zur Kalibrierung unverzichtbar. Vor diesem Hintergrund soll in dieser Arbeit die Glasmembran durch eine protonenleitende Funktionsschicht aus Platingruppenmetalloxiden ersetzt und der Messaufbau durch den Einsatz von Metalloxiden vereinfacht werden.

In dieser Arbeit wurde eine neuartige voltammetrische Methode zur pH-Wert-Messung mit Rutheniumdioxid (RuO_2) untersucht, um eine Abhängigkeit zwischen Protonenaktivität und Strom bzw. Ladung aus Redoxvorgängen zu ermitteln. Voraus ging eine umfassende chemisch-analytische und elektrochemische Untersuchung der potentialbildenden Redoxvorgänge und von Einflusswirkungen auf die ionenaustauschende Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt. Störende Doppelschichtphänomene konnten durch eine praktische Basislinienkorrektur vom FARADAY'schen Anteil getrennt werden. Dadurch wurden anhand der basislinienkorrigierten Peakströme und -ladungen der anodischen Redoxreaktion Ru(III)/(IV) Abhängigkeiten zum pH-Wert in pH-Pufferlösungen beobachtet, welche jedoch hohe Messgenauigkeiten aufwiesen und durch weitere Einflussfaktoren wie der Temperatur, Spannungsvorschub und der Beschichtungsmasse beeinflusst wurden.

Im praktischen Test erwies sich die cyclovoltammetrische Bestimmung der elektrochemisch aktiven Fläche als geeignet, um zum einen als zusätzliche Kalibrationsmethode bei unterschiedlichen Beschichtungsmassen zu fungieren und zum anderen, um mittels einer integrierten Selbstkorrektur eine zeitlich veränderliche Elektrodenoberfläche zu kompensieren.

Summary

The glass electrode has been the method of choice for pH measurements in aqueous solutions for over a hundred years. However, there are limits to the glass electrode when it comes to complex, non-aqueous, highly corrosive solutions, mechanical stability, single use or miniaturization. Since diffusion potentials and ionic strength of the solution are included in the activity-related pH value, buffer solutions are indispensable for calibration. Against this background, this work aims to replace the glass membrane with a proton-sensitive layer of platinum group metal oxides and to simplify the measurement setup by using metal oxides.

In this thesis a novel voltammetric method for pH measurement using ruthenium dioxide (RuO_2) was investigated to determine the dependence between proton activity and current or charge from the redox processes. This was preceded by a comprehensive chemical-analytical and electrochemical investigation of the potential-forming redox processes and influence effects on the ion-exchanging interface between electrode/electrolyte. Disturbing double layer phenomena could be separated from the FARADAY part by a practical baseline correction. Thus, based on the baseline-corrected peak currents and charges of the anodic redox reaction Ru(III)/(IV) , dependencies on the pH value in pH buffer solutions were observed, however, they showed high measurement inaccuracies and were influenced by further factors such as temperature, voltage scan rate and coating mass.

In practical tests, the cyclic voltammetric determination of the electrochemically active area proved to be suitable, on the one hand, as an additional calibration method for different coating masses and, on the other hand, to compensate a time-varying electrode surface by means of an integrated self-correction.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	9
2 Grundlagen	12
2.1 pH-Wert	12
2.1.1 Säure-Base-Titrationen	14
2.1.2 Aktivität und Ionenstärke	15
2.2 Elektrochemische Messmethoden	16
2.2.1 Potentiometrie	16
2.2.2 Voltammetrie	18
3 Stand der Technik zur pH-Messung	23
3.1 Glaselektrode	24
3.2 pH-sensitive Metalloxide	25
3.2.1 Rutheniumdioxid als pH-Sensor	27
3.2.2 Mechanistische Vorstellung der pH-Abhängigkeit von Metalloxiden	28
3.3 pH-Messung abseits der klassischen Potentiometrie	30
3.4 Die Redoxchemie von Rutheniumdioxid	31
4 Zielsetzung und Vorgehensweise der Arbeit	35
5 Experimenteller Teil	37
5.1 Verwendete Materialien und Geräte	37
5.2 Herstellung von Rutheniumdioxid-Elektroden	39
5.3 Elektrochemischer Grundaufbau und Versuchsdurchführung	41
5.4 Angewandte Methoden	44
5.4.1 Potentiometrie	44
5.4.2 Cyclovoltammetrie	46
5.4.3 Voltammetrische Oberflächenbestimmung	49
6 Charakterisierung von Beschichtungsmaterial und Rutheniumdioxid-Elektroden	51
6.1 Beschichtungsmaterial	51
6.2 Elektrodencharakterisierung	53
7 Potentiometrische pH-Messung mit Rutheniumdioxid	56
7.1 Eignung für die Säure-Base-Titration	56
7.2 Ansprechverhalten in Pufferlösungen	59
8 Konzept der voltammetrischen pH-Messung	64
8.1 Voltammetrische Methodenanwendung	64
8.1.1 Coulometrisches Messprinzip	64
8.1.2 Elektrochemisch aktive Fläche	66

8.2 pH-Sensitivität in Pufferlösungen	69
8.2.1 pH-Voltammetrie	70
8.2.2 pH-Coulometrie	73
9 Störeinflüsse auf die voltammetrische pH-Messung in Pufferlösungen	80
9.1 Spannungsvorschub	80
9.2 Temperatur	85
9.3 Beschichtungsmasse	89
10 Zusammenfassung und Ausblick	96
10.1 Bewertende Zusammenfassung	96
10.2 Ausblick	101
Abkürzungen und Symbole	103
Verzeichnis eigener Publikationen	105
Literaturverzeichnis	107