

Miniaturisierter resonanter Wägesensor für die Simultane Thermische Analyse (STA)

Johanna Baumgärtner¹, Ralf Moos¹, Jaroslaw Kita¹

¹Lehrstuhl für Funktionsmaterialien, Universität Bayreuth, 95440 Bayreuth, Deutschland, funktionsmaterialien@uni-bayreuth.de

Zusammenfassung

Die simultane Bestimmung von Massenänderungen mittels Thermogravimetrie (TG) und kalorischen Effekten mittels Dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) stellt die bedeutendste Kombination thermischer Analyseverfahren dar und wird als Simultane Thermische Analyse (STA) bezeichnet. Im Gegensatz zu konventionellen STA-Geräten, bei denen die Probe in einem Ofen erwärmt wird, wurde ein miniaturisierter Sensor in keramischer Mehrlagentechologie mit eingebettetem Heizleiter und Temperatursensoren entwickelt. Das resonante Messprinzip des Wägesensors basiert auf der Verschiebung der Resonanzfrequenz in Abhängigkeit von der aufgegebenen Probenmasse. Die Schwingungsanregung und Frequenzmessung erfolgt dabei parallel über zwei auf den Stegen des Sensors aufgebrachte Piezoelemente. Die Funktionsfähigkeit des Sensors konnte anhand einer Kalibrierung bei Raumtemperatur sowie an einer anwendungsnahen Simultanen Thermischen Analyse von Kupfersulfat-Pentahydrat nachgewiesen werden. Die Empfindlichkeit des Wägesensors beträgt $-1,40 \text{ Hz/mg}$. Der Vergleich mit den Ergebnissen eines konventionellen STA-Gerätes zeigt eine gute Übereinstimmung und eine vielversprechende Auflösung.

Keywords: Simultane Thermische Analyse, Thermogravimetrie, DSC, Resonanzfrequenz, Piezoelektrizität

Motivation

In der „Simultanen Thermischen Analyse“ (STA) werden zwei thermische Analyseverfahren kombiniert, mit dem Vorteil, dass lediglich eine Messung an derselben Probe durchgeführt werden muss und die erhaltenen Ergebnisse aufgrund identischer Umgebungsbedingungen tatsächlich korrelierbar sind [1]. Die bedeutendste Kombination ist die Bestimmung von Massenänderungen in Abhängigkeit von der Temperatur oder Zeit mittels Thermogravimetrie (TG) und die simultane Bestimmung kalorischer Effekte mittels Dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) [2]. Konventionelle DSC-Geräte bestehen aus einem Ofen, der die Probe und eine Referenz kontrolliert aufheizt, während deren Temperaturen über zwei Temperatursensoren kontinuierlich gemessen werden. Aus der Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz wird die von der Probe abgegebene und aufgenommene Wärmemenge ermittelt. In Kombination mit der TG ist der Probenträger zusätzlich mit einer thermostatisierten elektronischen Mikrowaage verbunden. Die Nachteile dieser komplexen Geräte liegen unter anderem

in der großen Bauform und den begrenzten Heiz- und Kühlraten aufgrund der hohen Wärmekapazität des Ofens. Insbesondere in der TG werden Zersetzungsprozesse herbeigeführt, wobei aggressive Gase entstehen können, welche die Temperatursensoren oder die Ofenauskleidung schädigen.

Als Alternative wurde in Zusammenarbeit mit der Firma Linseis Messgeräte GmbH, Selb ein miniaturisierter DSC-Sensor in keramischer Mehrlagentechologie (engl. Low Temperature Cofired Ceramics, LTCC) entwickelt. Ermöglicht durch den mehrschichtigen Aufbau verfügt dieser anstelle eines Ofens über einen eingebetteten Heizleiter sowie über integrierte Temperatursensoren und Referenz (Abbildung 1a). Nähere Informationen zur Herstellung und zum Funktionsprinzip des DSC-Sensorchips wurden bereits publiziert [3-5].

Zur Integration der Wägefunktionalität für die thermogravimetrische Analyse wurde der Sensor weiterentwickelt und auf dessen Rückseite um zwei Piezokonraktoren erweitert, die den Sensor berührungslos zu Schwingungen anregen und dessen Schwingfrequenz messen (Abbildung 1b).

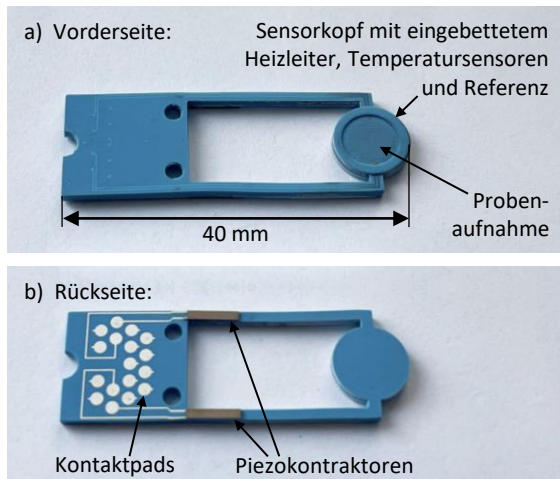


Abb. 1: Miniaturisierter keramischer STA-Sensor mit in den Sensorchip eingebetteten Funktionselementen (Heizleiter, Temperatursensoren und Referenz). a) Vorderseite mit Probenaufnahme. b) Rückseite mit Piezokontraktoren zur Schwingungsanregung und -messung.

Funktionsprinzip des Wägesensors

Das resonante Messprinzip des Wägesensors beruht auf der Verschiebung der Resonanzfrequenz des Sensorchips in Abhängigkeit von der aufgegebenen Probenmasse.

Ein Piezoelement, das auf der Oberfläche der Stege des Sensors angebracht ist, erzeugt durch eine periodische sinusförmige Kraft die Schwingungsanregung des Sensors. Parallel dazu wird die Schwingfrequenz mit dem zweiten Piezoelement gemessen, die aufgrund der vorliegenden erzwungenen Schwingung der Erregerfrequenz entspricht. Bei Annäherung der Erregerfrequenz an die Resonanzfrequenz nimmt die Schwingungsamplitude zu und erreicht in der Resonanz ihr Maximum. Um eine hohe Abtastrate des Wägesensors zu ermöglichen, wird ein Frequenzsweep in einem engen Bereich um die Resonanz durchgeführt und die Resonanzfrequenz über das Amplitudenmaximum ermittelt. Nach der Kalibrierung des Sensors kann die detektierte Frequenzänderung in eine Massenänderung umgerechnet werden.

Alternative Möglichkeiten der Anregung und Frequenzmessung wurden ebenfalls publiziert und umfassen piezoresistive, optische und akustische Methoden [6].

Messungen

Zur Bestimmung der Empfindlichkeit des Wägesensors wurde eine Messung mit Kalibrierproben unterschiedlicher Masse bei

Raumtemperatur durchgeführt. Die gemessene Resonanzfrequenz in Abhängigkeit von der Probenmasse ist in Abbildung 2a für drei Reproduktionsmessungen dargestellt. Mit zunehmender Probenmasse verschiebt sich die Resonanzfrequenz nach unten. Für kleine Massenänderungen kann dabei ein linearer Zusammenhang angenommen und beobachtet werden. Die aus der Steigung ermittelte Empfindlichkeit beträgt $-1,40 \text{ Hz/mg}$ und zeigt eine sehr gute Reproduzierbarkeit.

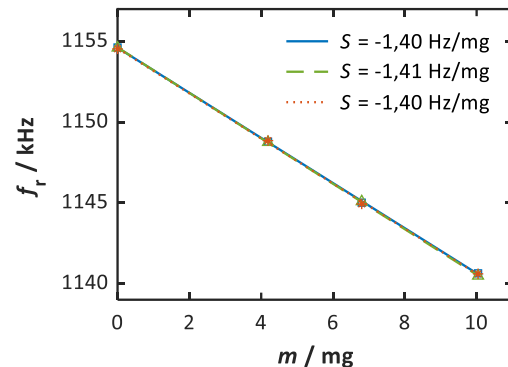


Abb. 2: Bestimmung der Empfindlichkeit des Wägesensors bei Raumtemperatur: Resonanzfrequenz in Abhängigkeit der Probenmasse für drei Messungen.

Zur Charakterisierung der STA-Funktionalität wird Kupfersulfat-Pentahydrat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, ein häufig verwendetes Referenzmaterial) vermessen, da es beim Erwärmen durch den Verlust von Kristallwasser drei definierte Massenverlustschritte aufweist [1].

Abbildung 2b zeigt die simultan aufgenommenen DSC- und TG-Kurven des miniaturisierten Sensorchips für drei Reproduktionsmessungen (blau, grün, rot) im Vergleich zu einem konventionellen STA-Gerät (TG/DTA, schwarz). Die Differenzthermoanalyse (DTA) lässt in Abgrenzung zur DSC lediglich qualitative Aussagen zu und dient der Ermittlung charakteristischer Temperaturen [8]. Zur Kompensation des temperaturabhängigen E-Moduls und der thermischen Ausdehnung, welche Auswirkungen auf die Resonanzfrequenz zeigen, wurde für die Chip-Messungen eine rechnerische Basislinienkorrektur durchgeführt. Die Heizrate aller Messungen betrug 10 K/min bei Probenmassen von ca. 5 mg .

Der Massenverlust ist im DSC- bzw. DTA-Signal als endothermer Peak sichtbar, während das TG-Signal die Probenmasse prozentual bezogen auf die Anfangsmasse angibt. Die geringe Abweichung der Onset-Temperaturen der Massenverlustschritte

resultiert aus den unterschiedlichen atmosphärischen Verhältnissen. Während die Sensormessung in ruhender Luft erfolgte, wurde beim konventionellen Gerät zum Schutz der Apparatur ein Stickstoffvolumenstrom von 100 ml/min angelegt. Jedoch stimmen die Onset-Temperaturen der mit dem STA-Sensor gemessenen DSC- und TG-Kurven sehr gut überein. Weiterhin zeigen die Chip-Messungen eine gute Reproduzierbarkeit. Der Vergleich mit dem TG-Signal des konventionellen Gerätes offenbart zudem eine gute Übereinstimmung in der Höhe der Stufen.

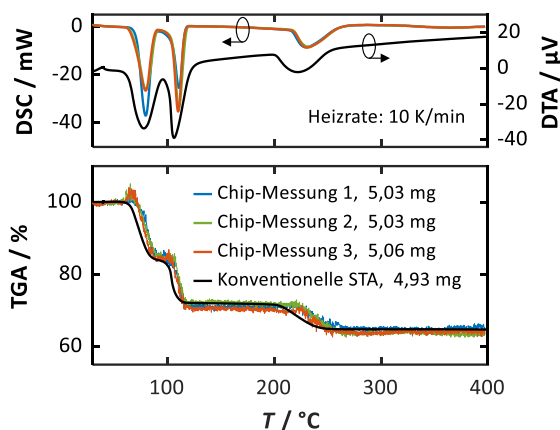


Abb. 3: Simultane Thermische Analyse von Kupfersulfat-Pentahydrat mit dem miniaturisierten Sensorchip (blau, grün, rot) im Vergleich zu einer konventionellen STA (schwarz): DSC-Signal (Chip-Messung) bzw. DTA-Signal (konventionelle STA) und TG-Signal bei einer Heizrate von 10 K/min. Daten der Chip-Messungen entnommen aus [8].

Zusammenfassung

Es wurde ein miniaturisierter STA-Sensor entwickelt, welcher alle notwendigen Funktionselemente zur Durchführung einer kombinierten DSC-TG-Analyse aufweist. Das Funktionsprinzip der Massenbestimmung über die Verschiebung der Resonanzfrequenz wurde zunächst bei Raumtemperatur anhand einer Kalibriermessung nachgewiesen. Die daraus ermittelte Empfindlichkeit des Wägesensors beträgt $-1,40$ Hz/mg. Die STA-Funktionalität des Sensors konnte in einer Messung bis 400 °C anhand eines Referenzmaterials (Kupfersulfat-Pentahydrat) reproduzierbar gezeigt werden. Beim Vergleich mit einem konventionellen Gerät kann eine gute Übereinstimmung in der Höhe der Stufen festgestellt werden.

Die durchgeführten Messungen legen nahe, dass mit dem miniaturisierten Wägesensor kombinierte TG- und DSC-Messungen mit vielversprechender Auflösung möglich sind.

Wir danken der Bayerischen Forschungsförderung für die Unterstützung im Projekt „Miniaturisiertes DSC-Gerät mit integrierter Wägeeinrichtung (WDSC)“.

Literaturnachweis

- [1] G.W.H. Höhne, W.F. Hemminger, H.-J. Flammersheim: *Differential Scanning Calorimetry*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, Germany (2003), doi: 10.1007/978-3-662-06710-9.
- [2] J. Van Humbeeck, Simultaneous Thermal Analysis, In: M.E. Brown (ed.), *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, Elsevier Science B.V. (1998), p. 497-508, doi: 10.1016/S1573-4374(98)80014-9.
- [3] W. Missal, J. Kita, E. Wappler, F. Gora, A. Kipka, T. Bartnitzek, F. Bechtold, D. Schabbel, B. Paw-lowski, R. Moos: Miniaturized Ceramic Differential Scanning Calorimeter with Integrated Oven and Crucible in LTCC Technology, *Sensors and Actuators A: Physical*, 172, 21–26 (2011); doi: 10.1016/j.sna.2011.01.025.articles.
- [4] W. Missal, J. Kita, E. Wappler, F. Bechtold, R. Moos: Calorimetric Sensitivity and Thermal Resolution of a Novel Miniaturized Ceramic DSC Chip in LTCC Technology, *Thermochimica Acta*, 543, 142–149 (2012); doi: 10.1016/j.tca.2012.05.019.
- [5] J. Kita, W. Missal, E. Wappler, F. Bechtold, R. Moos: Development of a Miniaturized Ceramic Differential Calorimeter Device in LTCC Technology, *Journal of Ceramic Science and Technology*, 4, 137–144 (2013); doi: 10.4416/JCST2013-00008.
- [6] J. Distler, T. Wöhr, R. Werner, M. Gerlach, M. Gollner, F. Linseis, J. Kita, R. Moos: Miniaturized differential scanning calorimeter with an integrated mass sensing system: first steps, *Journal of Sensors and Sensor Systems*, 12, 9–19 (2023), doi: 10.5194/jsss-12-9-2023.
- [7] L. Cheng, W. Li, Y. Li, Y. Yang, Y. Li, Y. Cheng, D. Song: Thermal analysis and decomposition kinetics of the dehydration of copper sulfate pentahydrate, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 135, 2697-2703 (2019); doi: 10.1007/s10973-018-7595-y.
- [8] J. Distler, R. Werner, M. Gerlach, M. Gollner, F. Linseis, J. Kita, R. Moos: Development of a Miniaturized Combined DSC and TGA Sensor, *Proceedings SMSI 2023*, 8.-11. Mai 2023, Nürnberg, Germany, p. 294-295, doi: 10.5162/SMSI2023/P07.