

Materialien für dosimeterartige Gassensoren zur Detektion im ppm- und Sub-ppm-Bereich

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

von
Isabella Marr M.Sc.
aus
Coburg

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos
Zweitgutachter: Prof. Dr. Josef Breu
Tag der mündlichen Prüfung: 15.11.2016

Lehrstuhl für Funktionsmaterialien
Universität Bayreuth
2016

Bayreuther Beiträge zur Sensorik und Messtechnik

Band 19

Isabella Marr

**Materialien für dosimeterartige Gassensoren
zur Detektion im ppm- und Sub-ppm-Bereich**

Shaker Verlag
Aachen 2017

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., 2016

Copyright Shaker Verlag 2017

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

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-5022-6

ISSN 1862-9466

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

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

Vorwort der Herausgeber

Stickoxid-Immissionen werden derzeit nur an wenigen ausgewählten Stellen gemessen, da die zur Verfügung stehenden Messgeräte, zumeist Chemilumineszenz-Detektoren, groß und sehr teuer sind. Versuche mit elektrochemischen oder konduktometrischen Gassensoren verliefen bislang wenig erfolgreich, da es für die niedrigen zu detektierenden Konzentrationen an Genauigkeit fehlt. Da die Normen Stundenmittelwerte fordern, muss ein solcher Sensor auch eine schnelle Ansprechzeit aufweisen, damit korrekt zeitlich integriert werden kann. Zudem sind Fragen der Langzeitstabilität und der Nachkalibration solcher einfachen Sensoren nicht gelöst.

Hier setzt das Prinzip des konduktometrischen Gasdosimeters an. Das Dosimeterprinzip vereint die akkumulierenden Eigenschaften eines Passivsammlers mit der zeitaufgelösten Messung klassischer Gassensoren, indem sich die elektrische Leitfähigkeit als Funktion der Dosis ändert. Gasdosimeter speichern während einer Sorptionsphase irreversibel und möglichst selektiv eine Gasspezies in einem geeigneten Funktionsmaterial ein. Dabei kann der Widerstand als Sensorsignal ausgelesen werden. Er ändert sich mit einer Steigung, die zur Konzentration proportional ist. Zusätzlich zu den Mittelwerten (d.h. der Dosis) wird daher über die zeitliche Ableitung des Signals auch eine Bestimmung der aktuellen Konzentration ermöglicht. Während einer sich an die Sorptionsphase anschließenden kurzen thermischen Regenerationsphase müssen die sorbierten Analytmoleküle das Sensormaterial verlassen haben und das Sensorsignal soll wieder auf seinen Startwert zurückkehren.

Die vorliegende Arbeit baut auf den Untersuchungen von Groß (Band 16 dieser Reihe) auf und hat zwei Schwerpunkte. Es werden neue Materialien gesucht, die als Funktionswerkstoffe für konduktometrische Gasdosimeter Verwendung finden können. Weiterhin wird die Entwicklung des Sensors in Richtung eines eigenständigen Bauteils, das zum Umwelt-Monitoring eingesetzt werden kann, vorangetrieben. Dabei findet auch ein Vergleich mit kommerziell verfügbaren elektrochemischen Gassensoren und Halbleitergassensoren statt und es werden deren Vor- und Nachteile die Vorzüge des Dosimeter-Prinzips verdeutlicht.

Bayreuth im Dezember 2016

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

Zusammenfassung

Immer strengere Richtlinien zur Begrenzung von Emissionen und Immissionen von Schadgasen machen eine Überwachung dieser Gase notwendig. Das in dieser Arbeit beschriebene Dosimeterprinzip kann eine Möglichkeit sein, diese Überwachung sicherzustellen. Anders als bei Passivsammlern kann mit einem Leitfähigkeitsdosimeter die Dosis auch zeitaufgelöst bestimmt werden. Ziel dieser Arbeit war die Findung von Material/Gas-Paarungen, die eine Eignung für das dosimeterartige Messprinzip aufweisen. Nach Auswahl des vielversprechendsten Materials wurde dieses näher charakterisiert und ein kostengünstiges, selbstbeheiztes Sensorbauteil realisiert.

Zunächst erfolgten eine detaillierte Beschreibung des dosimeterartigen Messprinzips und dessen Erläuterung und der Einfluss unterschiedlicher Faktoren anhand von Beispielen aus der Literatur. Anders als ein klassischer Gassensor misst ein Gasdosimeter nicht die aktuelle Konzentration eines Analyten, sondern ermöglicht direkt die Bestimmung einer Dosis, was in Übereinstimmung mit der Angabe von Jahres- oder Stundenmittelwerten in Emissions- und Immissionsrichtlinien ist. Dies ist mit einem Gassensor nur durch eine oft fehlerbehaftete mathematische Integration möglich. Die Bestimmung der aktuellen Konzentration ist mit einem Dosimeter hingegen durch die zeitliche Ableitung des Sensorsignals möglich. Zudem besitzen klassischen Gassensoren oft eine mangelnde Selektivität, eine nichtlineare Kennlinie sowie eine ungenügende Langzeitstabilität, was eine Nachkalibrierung erforderlich macht.

Das Dosimeterprinzip kann in die Adsorptionsphase und die Regenerationsphase unterteilt werden. Während der Adsorptionsphase akkumulieren Analytgasmoleküle in der gasempfindlichen Schicht. Dabei erfolgt in Anwesenheit des Analytgases eine konzentrationsabhängige Änderung des elektrischen Signals. In Abwesenheit des Analyten verbleibt das Messsignal ohne Erholungseffekte auf dem erreichten Niveau. Übersteigt die Beladung der gasspeichernden Sensorschicht eine gewisse Menge, kann es zu Sättigungseffekten des Sensorsignals kommen. Dies macht eine aktiv induzierte Regeneration erforderlich. Während der Regeneration wird das adsorbierte Analytgas desorbiert und die Speicherschicht und das Signal werden in den Ausgangszustand versetzt. Nach erfolgreicher Regeneration folgt die nächste Adsorptionsphase.

Das Dosimeterprinzip stellt bestimmte Anforderungen an das Material:

- Selektive Einspeicherung der gewünschten Gasspezies
- Gute Haltefähigkeit (= starke Wechselwirkung zwischen Gas und Speichermaterial)

- Änderung einer elektrisch messbaren Größe durch Einspeicherung der Gas-moleküle. Die Änderung des Messsignals muss dabei proportional zum Beladungs-grad des Speichermaterials erfolgen.
- Der aktuelle Beladungsgrad der Speicherschicht darf keinen Einfluss auf die Adsorption des Analyten haben.
- Eine aktiv induzierte Regeneration des Materials und des Signals sollte möglich sein.

Anhand dieser Merkmale wurden die Materialklasse der Polymere und der Katalysator-materialien ausgewählt und auf ihre Eignung zur NO_x - oder NH_3 -Detektion untersucht. Zur Charakterisierung der unterschiedlichen Materialien wurden Sensorbauteile, die aus einem planaren Al_2O_3 -Substrat mit siebgedruckten Interdigitalelektroden aus Gold be-standen, mit dem gasempfindlichen Material beschichtet. Aus der Klasse der Polymere wurden das System PEDOT:PSS und verschiedene Polytriphenylamine auf ihre Gas-empfindlichkeit getestet. Hierbei zeigte das Triphenylaminhomopolymer die beste Eignung zur dosimeterartigen NO_2 -Detektion. Eine Regeneration des Materials war jedoch nicht möglich. Aus der Klasse der Katalysatormaterialien wurden unterschiedliche Zeolithe, Ceroxid und ein K/Mn-basiertes NO_x -Speichermaterial vermessen. Ceroxid zeigte zwar eine gewisse Funktionalität als NO_x -Dosimeter, eine Haltefähigkeit war jedoch nicht ausreichend vorhanden. Bei den Zeolithen existierte ein temperaturabhängiger Ziel-konflikt der sensorischen Eigenschaften. Bei niedrigen Temperaturen war eine gute NH_3 -Speicherfähigkeit der Zeolithe gegeben, aber ihre Leitfähigkeit war zu gering für eine Untersuchung der Impedanz in einem Sensorbauteil. Bei höheren Temperaturen ließ sich die Impedanz der Zeolithe sehr gut messen, die NH_3 -Haltefähigkeit war jedoch nicht mehr ausreichend.

Alleine das NO_x -Speichermaterial, das durch Imprägnieren von La-stabilisierten $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit einer KMnO_4 -Lösung und anschließendem Calcinieren bei $500\text{ }^\circ\text{C}$ hergestellt wurde, erfüllte alle Anforderungen, um als gasempfindliches Material für ein NO_x -Dosimeter ein-gesetzt zu werden. Die Betriebstemperatur des Dosimeters mit K/Mn-La- Al_2O_3 -basierter gasempfindlicher Schicht beträgt $350\text{ }^\circ\text{C}$. Zunächst wurde an einem im Ofen beheizten Dosimeter die Empfindlichkeit auf kleine NO_x -Dosen untersucht. Dabei zeigte sich, dass mit dem NO_x -Dosimeter noch kleinste Volumenanteile von 20 ppb detektiert werden können und das Dosimeter auch zur Überwachung der Luftgüte eingesetzt werden kann. Messungen bei Temperaturen zwischen 200 und $650\text{ }^\circ\text{C}$ zeigten eine deutliche Temperaturabhängigkeit. Bis etwa $400\text{ }^\circ\text{C}$ konnte das typische dosimeterartige Verhalten beobachtet werden. Darüber ist ein Rückgang des Signals in NO_x -freier Atmosphäre zu beobachten. Das Verhalten des Materials nähert sich mit steigender Temperatur dem

Verhalten klassischer Gassensoren an. Bei 650 °C ist die Haltefähigkeit so gering, dass bei dieser Temperatur eine thermische Regeneration des NO_x -Dosimeters durchgeführt werden kann.

Im nächsten Schritt wurde der beschriebene Aufbau des NO_x -Dosimeters auf der Rückseite mit einer Heizerstruktur versehen. Das selbstbeheizte Design hat den Vorteil, dass ein Ofen zum Betrieb des Dosimeters eingespart werden kann und die Regenerationsphase wesentlich verkürzt wird. Um die Funktionalität des NO_x -Dosimeters zu bestätigen, wurde es gleichzeitig mit kommerziell erhältlichen NO_2 -Sensoren verglichen. Hier zeigten sich die Vorteile des Dosimeters bei der Bestimmung einer Dosis gegenüber den klassischen Gassensoren.

Um weitere Informationen über die NO_x -Speicherung am K/Mn-basierten Speicher-material zu erhalten, wurden zunächst Spektren mittels diffuser Reflexions-Fourier-transformationsinfrarotspektroskopie (DRIFTS) an Pulverschüttungen aufgenommen. Die Ergebnisse dieser Messungen bestätigten die Vermutung, dass NO_x als Nitrat an Kalium eingespeichert wird. Lediglich in einer NO -haltigen N_2 -Atmosphäre war auch die Bildung von Nitrit zu beobachten. Mangan ist in O_2 - und/oder NO_2 -haltiger Atmosphäre für die Oxidation der Stickoxide zuständig. Untersuchungen an Pulverschüttungen von unbeschichtetem, kalium- und manganbeschichtetem $\text{La-Al}_2\text{O}_3$ machten deutlich, dass wie vermutet nicht ein einzelner Bestandteil des NO_x -Speichermaterials für die gute Speichereigenschaften verantwortlich ist, sondern das Zusammenspiel aller Komponenten. Zusätzlich konnten In-situ-DRIFTS-Untersuchungen eines K/Mn-La- Al_2O_3 -basierten NO_x -Dosimeter mit gleichzeitiger Messung der Impedanz die Ergebnisse der Einzelmessungen bestätigen.

Das in dieser Arbeit vorgestellte NO_x -Dosimeter weist ein großes Potenzial zur Detektion kleinster NO_x -Dosen und somit zur Überwachung der Luftgüte auf. Durch das selbstbeheizte Design konnte der Platzbedarf des Dosimeters verringert und die Regenerationszeit wesentlich herabgesetzt werden. Für den Einsatz des NO_x -Dosimeters sollten sich weiterführende Untersuchungen mit einer geeigneten Mess- und Auswerteeinheit sowie einer automatisch eingeleiteten Regeneration beschäftigen.

Summary

In times of strict environmental emission and immission limits of harmful gases, the control of these gases is extremely important. The dosimeter principle, which is described in this work, might be one suitable option to ensure a time-resolved monitoring. The scope of this work was the identification of material/gas combinations being suitable for the application in gas dosimeters. The most promising materials were investigated closely and low-cost self-heated dosimetric sensing device was realized.

First of all, a detailed description of the dosimeter principle and different influencing factors was given by examples from literature. In contrast to classical gas sensors, gas dosimeters offer the direct determination of doses. This is in accordance with annual and hourly mean values being given in emission and immission legislation. For the determination of a dose, an often error-prone mathematical integration of the linearized signal of a typical gas sensor is needed. With a gas dosimeter, the current analyte concentration is given by the time-derivative of the signal. Furthermore, gas sensors often hold a deficient selectivity, non-linear characteristics, and a missing long-time stability, which requires a recalibration of the sensing device.

The dosimeter principle can be separated into two phases: the adsorption and the regeneration. During the adsorption phase molecules of the gaseous analyte are accumulated in the gas sensitive layer. In presence of the analyte, the change of the sensor signal depends on the analyte concentration, whereas in absence of the analyte the signal remains at a constant level. Exceeding a certain loading level of the sensitive layer, saturation effects of the sensor signal occur. In this case an actively indicated regeneration has to be initiated. During regeneration, the adsorbed analyte is desorbed and the sensing material and the signal are reset. After the successful regeneration, further adsorption is possible.

Suitable materials for the dosimeter principle meet certain requirements:

- Selective storage of the desired analyte gas
- Sufficient holding capability (i.e. a strong interaction between gas and storage material)
- Change of at least on electrical measurand when analyte gets stored: linearity between loading of the analyte and electrical measurand
- No influence of the current loading state on the analyte adsorption

- An actively initiated regeneration of storage material and signal should be possible

On the basis of these criteria, polymers and catalyst materials were chosen to analyze their NO_x and NH_3 sensitivity. Planar alumina substrates with screen-printed interdigital gold electrodes were covered with the gas sensitive storage material. The investigated polymers were PEDOT:PSS and different poly triphenylamines. Best results were obtained with the triphenylamine homopolymer for dosimetric detection of NO_2 . An appropriate regeneration method was not found for this material. Different zeolites, ceria, and a potassium- and manganese-based NO_x storage material were examined from the class of catalyst materials. Ceria is to some extent suitable for NO_x dosimetry, but the holding capability is insufficient. For the zeolites, depending on the operation temperature, a conflict between low conductivity and good NH_3 storage properties at low temperatures and measureable conductivity and strong NH_3 desorption at high temperatures occurred.

Only the NO_x storage material, prepared by impregnation of La-stabilized $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ with a KMnO_4 solution and subsequent calcination at 500°C , met all requirements for a NO_x dosimeter operated at 350°C . In first measurements, the sensitivity towards lowest NO_x volume fractions down to 20 ppb was given. Experiments concerning the temperature dependency were performed from 200 to 650°C . Up to approx. 400°C , the typical dosimeter behavior could be observed. At higher temperatures, the signal declines, ending up in the behavior of a classical gas sensor. At 650°C the holding capability is insufficient, leading to the possibility of thermal regeneration of the NO_x dosimeter at this temperature.

In the next step, a self-heated NO_x dosimeter with a heater on the reverse side of the planar design was realized. With the self-heated design, regeneration time and required space were distinctly reduced. Confirming the functionality of the NO_x dosimeter, comparing measurements with commercially available NO_2 sensors were performed.

To obtain further information about the NO_x storage behavior on K/Mn-La- Al_2O_3 , diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy (DRIFTS) of powder samples were conducted. These measurements proved the assumption of the NO_x adsorption by potassium nitrate formation. Only in an NO-containing nitrogen atmosphere, the formation of nitrite was observed. The manganese compound oxidizes NO_x in O_2 - and/or NO_2 -containing atmospheres. Measurements of powder samples of the pure, potassium- and manganese-impregnated La- Al_2O_3 showed the positive interaction of all compounds for the NO_x storage properties. Moreover, DRIFTS measurements of the NO_x dosimeter with a simultaneous impedance measurement fitted well with the results of the individual measurements.

The presented NO_x dosimeter investigated in this work shows great potential to detect lowest doses of NO_x and enables air quality monitoring. With the self-heated design, the required space was reduced and the time for regeneration was essentially decreased. For the application of the NO_x dosimeter, further investigations concerning the measurement and evaluation system, as well as an automatically initiated regeneration procedure should be conducted.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	i
Summary	iv
Inhaltsverzeichnis	vii
1. Einleitung	1
2. Grundlagen der Gasdosimetrie	3
2.1 Detektion von Schadgasen	3
2.2 Das Dosimeterprinzip	3
2.3 Einflussfaktoren und weitere Betriebsmöglichkeiten	8
2.4 Beispiele für leitfähigkeitsbasierte Gasdosimeter in der Literatur	11
2.5 Anforderungen an das Speichermaterial und geeignete Materialklassen	13
3. Zielsetzung der Arbeit	17
4. Charakterisierung des Dosimeterverhaltens	18
4.1 Auswahl geeigneter Materialien	18
4.1.1 Leitfähige Polymere	18
4.1.2 Katalysatormaterialien	20
4.2 Aufbau und Herstellung der Gasdosimeter	24
4.2.1 Aufbau der planaren Gasdosimeter	24
4.2.2 Herstellung und Aufbringen der gasempfindlichen Materialien	25
4.3 Methoden zur Charakterisierung der Gasdosimeter	28
4.3.1 Gasprüfstand	28
4.3.2 Messung der elektrischen Eigenschaften mittels Impedanzspektroskopie	30
5. Untersuchung und Bewertung unterschiedlicher Materialien	34
5.1 PEDOT:PSS	34
5.2 Polytriphenylamine	38
5.3 Zeolithe	43
5.4 Cer(IV)-oxid	45
5.5 K/Mn-La-Al ₂ O ₃	47
5.6 Zusammenfassende Betrachtung der untersuchten Materialien	49
6. Untersuchungen am K/Mn-La-Al₂O₃-basierten NO_x-Dosimeter	51
6.1 Bestimmung kleiner Dosen und des aktuellen Volumenanteils	51
6.2 Einfluss anderer Bestandteile der Gasatmosphäre	54
6.3 Temperaturabhängigkeit des NO _x -Dosimeters	56

6.4 Thermische Regeneration und Regeneration mittels UV-Strahlung.....	58
6.5 Selbstbeheiztes NO _x -Dosimeter	60
6.6 Vergleich des NO _x -Dosimeters mit kommerziellen Gassensoren	62
6.7 Beschreibung des Dosimeterprinzips durch Simulation.....	68
7. DRIFT-Spektroskopie an K/Mn-La-Al₂O₃.....	72
7.1 Grundlagen der DRIFT-Spektroskopie und Auswertemethode.....	72
7.2 DRIFTS-Untersuchungen an Pulvern	74
7.3 DRIFTS-Untersuchungen am K/Mn-La-Al ₂ O ₃ -Dosimeter	80
8. Fazit und Ausblick.....	85
Anhang	88
A.1 Struktur der verwendeten Zeolithe	88
A.2 Brennprogramme	91
A.3 Einwaage PEDOT:PSS-Synthese	93
A.4 Pastenzusammensetzung und Elektrodenstrukturen.....	94
A.5 Pt-Beladung der Zeolithe H-ZSM-5 und Fe-ZSM-5	95
A.6 Impedanzspektren von PEDOT:PSS.....	96
A.7 UV/Vis-spektroskopische Untersuchung eines Polytriphenylamins	97
A.8 Impedanzspektren von Fe-ZSM-5	98
A.9 Betriebsparameter und Kennlinien der kommerziellen Gassensoren	99
A.10 Temperaturabhängigkeit der DRIFT-Spektren von K/Mn-La-Al ₂ O ₃	101
A.11 Übersicht der Bandenlagen in den DRIFT-Spektren.....	102
A.12 DRIFT-Spektren von La-Al ₂ O ₃ und K-La-Al ₂ O ₃	103
A.13 DRIFT-Untersuchungen an Mn ₂ O ₃	104
Abkürzungen und Symbole	106
Literaturverzeichnis.....	109
Verzeichnis eigener Publikationen	124
Danksagung	127
Lebenslauf	129