

Impedimetrische Gassensoren auf Zeolith-Basis

Von der Fakultät für Angewandte Naturwissenschaften

der Universität Bayreuth

zur Erlangung der Würde eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Ing. Gunter Hagen

aus

Naila

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos

Zweitgutachter: Prof. Dr.-Ing. Gerhard Fischerauer

Tag der mündlichen Prüfung: 10. Juli 2009

Lehrstuhl für Funktionsmaterialien

Universität Bayreuth

2009

Bayreuther Beiträge zur Sensorik und Messtechnik

Band 5

Gunter Hagen

Impedimetrische Gassensoren auf Zeolith-Basis

Shaker Verlag
Aachen 2009

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., 2009

Copyright Shaker Verlag 2009

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

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8322-8410-7

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

Niemand betrüge sich selbst.

Wer unter euch meint, weise zu sein in dieser Welt,
der werde ein Narr, dass er weise werde.

Denn die Weisheit dieser Welt ist Torheit bei Gott.

In Christus liegen verborgen
alle Schätze der Weisheit und der Erkenntnis.

Die Bibel

1. Korinther 3 und Kolosser 2

Vorwort der Herausgeber

Kostengünstige Gassensoren spielen in der heutigen Zeit eine wichtige Rolle, insbesondere solche, mit denen brennbare Gase wie Kohlenwasserstoffe detektiert werden können. Derzeit werden für diese Aufgabe vor allem resistive Sensoren, die zumeist den Werkstoff Zinnoxid basieren, eingesetzt. Ihr Nachteil liegt u.a. in der mangelnden Selektivität.

Hier setzt die vorliegende Arbeit an. Die erforderliche Selektivität wird durch die Verwendung von Zeolithen als Funktionswerkstoffe erzielt. Zeolithe sind gut bekannte Materialien, die z.B. aufgrund ihrer selektiven katalytischen Eigenschaften in der chemischen Industrie oder wegen ihrer Ionenaustauschfähigkeit als Phosphatersatz in Waschmitteln Anwendung finden. Im Vergleich zu Zinnoxid sind Zeolithe in der Gassensorik bislang selten. Wenn überhaupt, waren sie bisher nur aufgrund ihrer katalytischen und/oder Filtereigenschaften von Interesse. Dies ist eigentlich verwunderlich, denn es ist schon lange bekannt, dass Zeolithe kationenleitend sein können.

In jüngeren Arbeiten wurde explorativ untersucht, ob und wie Zeolithe für impedimetrische Gassensoren eingesetzt werden können. Bringt man z.B. auf beheizbare planare Gold-Interdigitalelektroden siliziumreiche Zeolithschichten auf, kann man Ammoniakensoren herstellen, deren elektrischer Wechselstromwiderstand (die Impedanz) sich selektiv mit der Ammoniakkonzentration in der Umgebung ändert.

In der vorliegenden Arbeit wird ein Messeffekt untersucht, der dann entsteht, wenn sich eine dünne geschlossene Chromoxidschicht zwischen den Goldelektroden und einer Schicht eines platinbeladenen Na-Zeolithen befindet. Bei einer Arbeitstemperatur von 300 °C bis 400 °C ändert sich die Sensorimpedanz sehr selektiv bei Beprobung mit Propan und anderen Kohlenwasserstoffen.

Die vorliegende Arbeit trägt dazu bei, den Messeffekt zu verstehen und Möglichkeiten aufzuzeigen, den Sensor in einer kostengünstigen Technik ohne Vakuumprozesse herzustellen.

Bayreuth im August 2009

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

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird ein neuartiger Sensoreffekt untersucht, der bei impedimetrischer Messung einer Zeolith-Dickschicht auf planaren interdigitalen Elektroden auftritt. Die Elektrodenoberfläche muss dabei mit einer zusätzlichen Metalloxid-Schicht (hier Chrom(III)oxid) belegt sein, die eine Grenzfläche in Kontakt zum Zeolithen darstellt. Dies wird beispielsweise durch Diffusion des bei der Herstellung der Elektrodenstruktur in Dünnschichttechnik verwendeten Haftvermittlers Cr durch die Au-Elektrode und Oxidation an deren Oberfläche erreicht. Der Messeffekt äußert sich in einer starken Erhöhung der Impedanz bei niedrigen Frequenzen (< 100 Hz) und ist besonders selektiv auf Kohlenwasserstoffe.

Zunächst wurden mit den zur Verfügung stehenden Mitteln Sensoren aufgebaut, die den aus der Literatur bekannten, aber im Mechanismus unbekanntem Sensoreffekt reproduzierten. Einer detaillierten Beschreibung des Messeffekts folgt die Untersuchung der Einzelkomponenten im Sensoraufbau. Dazu zählen das gassensitive halbleitende Chrom(III)oxid, sowie die Zeolith-Funktionsschicht in ihren adsorptiven, katalytischen und ionenleitenden Eigenschaften.

In einem zweiten Schritt erfolgte die Parametervariation an vollständig funktionsfähigen Sensoren, um die Einflüsse auf den Sensoreffekt zu beleuchten. Hierbei kamen Sensoren mit unterschiedlichem Zeolith-Material oder veränderten Elektroden (Material, Geometrie, Beschichtung) zur Messung und wurden hinsichtlich ihrer Sensitivität auf Kohlenwasserstoff bewertet.

Um zweifelsfrei nachzuweisen, dass der zu Grunde liegende Messeffekt Mechanismen an der Elektrode zuzuordnen ist, wurden impedanzspektroskopische Vierleiter-Messungen an einem planaren Elektrodenaufbau durchgeführt. Damit war es möglich, den Elektrodenanteil bei der Messung zu unterdrücken, bzw. im Vergleich mit einer konventionellen Zweileiter-Messung zu extrahieren.

Alle Erfahrungen mündeten dann in eine modellhafte Beschreibung des Sensorverhaltens mittels eines elektrischen Ersatzschaltbildes, in dem die gassensitiven Parameter identifiziert wurden.

Im letzten Schritt erfolgte der Transfer des Sensorprinzips hin zur Sensorherstellung in kostengünstiger Technologie, die ohne aufwändige Reinraumprozesse auskommt. Die Elektroden wurden hier siebgedruckt und nachträglich mittels galvanischer Verchromung auf ihrer Oberfläche beschichtet. Durch thermische Oxidation konnte die Grenzschicht in Cr_2O_3 überführt werden. Solche Sensoren, die zusätzlich mit einem integrierten Heizelement zur eigenständigen Beheizung versehen sind, zeigen ein langzeitstabiles Sensorverhalten. Nachteilig ist jedoch zu beurteilen, dass dieses Sensorprinzip auch sehr empfindlich auf Ammoniak reagiert.

Weitaus selektiver ist ein Zeolith-basierter potenziometrischer Gassensor, der im letzten Kapitel vorgestellt wird. Dieser ist ebenfalls mit den in dieser Arbeit vorgestellten Aufbautechniken und Materialien hergestellt. Die elektromotorische Kraft, die bei Kontaktierung einer Zeolith-Schicht mit zwei unterschiedlichen Elektroden entsteht, reagiert dabei schnell und selektiv auf Wasserstoff. Dieser Ausblick macht auch deutlich: Das vielfältige Eigenschaftsprofil von Zeolithen eröffnet ein weites Feld an Einsatzmöglichkeiten dieser Materialklasse in der Gassensorik.

Summary

The present work deals with investigations on a novel sensor effect. Sensors consist of interdigital electrodes (IDE), covered by a zeolite thick-film. The electrode surface must be covered by a thin semiconducting metal-oxide (preferably Cr_2O_3) film, which acts as an interface between electrode and zeolite. This could be achieved by diffusion of chromium (used as bonding agent in the thin-film manufacturing processes of the IDE structure) through the Au electrode material and subsequent oxidation on its surface to form Cr_2O_3 . The selective measuring effect appears in impedimetric measurements in the lower frequency range (< 100 Hz), when hydrocarbons are admixed to the test gas.

Firstly, sensors were manufactured to reproduce literature results. After a detailed view on the sensor performance, single components of the sensor setup were investigated. These are the gas sensitive semiconducting chromium(III)oxide as well as the zeolite material, which combines different properties, such as adsorption, catalysis and ion conduction.

In a second step, several different sensor types were built up to elucidate influences on the measuring effect. For this purpose, sensors with different zeolite covers or modified electrodes (i.e. electrode material, geometrical parameters or interfacial layer material) were compared, regarding their sensitivity towards hydrocarbon admixture.

To attribute the measuring effect clearly to mechanisms at the electrodes, four-wire impedance measurements were conducted on planar sensor devices. This allowed extracting the electrode parts of the impedance spectra.

All findings lead to a theoretical description of the sensor behavior by an electrical equivalent circuit model, where the gas dependent parameters were defined.

In a last step, the sensor principle was transferred to cost-effective technology without any use of expensive vacuum processes. Screen-printed electrodes were electro-plated in a Cr electrolyte. A Cr_2O_3 surface was built by oxidation of the Cr.

Such sensors, self heated by an integrated thick-film heater, show good long-term stability.

Very selective sensor results could be achieved by zeolite-based potentiometric gas sensors, presented as an outlook in the last chapter. Such sensors are built up very similar concerning manufacturing processes and materials described in the present work. Electromotive forces occur by contacting zeolite thick-films with two different electrodes. The sensors respond fast and selective towards hydrogen.

All the results of this work make clear: Zeolites offer a wide range of possibilities in gas sensing applications.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Zusammenfassung	i
Summary	iii
Inhaltsverzeichnis	v
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	3
2.1 Elektrokeramische Gassensoren	3
2.1.1 Allgemeine Anforderungen	3
2.1.2 Resistive Gassensoren	4
2.2 Impedanzspektroskopie	6
2.3 Zeolithe	14
2.3.1 Allgemeines	14
2.3.2 Technische Einsatzmöglichkeiten, Zeolithe im Abgasstrang	18
2.4 Zeolithe in der Sensorik und Zeolith-basierte Sensoranwendungen	22
3 Zielsetzung der Arbeit	30
4 Experimentelles	32
4.1 Pt-Beladung des Zeolithen	32
4.2 Herstellung interdigitaler Elektroden / Transducer	34
4.3 Grenzfläche zwischen Elektrode und Zeolith	39
4.4 Sensorherstellung	43
4.5 Synthesegasanlage	43
4.6 Messequipment	44

5 Detaillierte Beschreibung des Sensoreffekts	46
6 Einzelkomponenten im Sensormechanismus	54
6.1 Sensoreffekt von halbleitendem Chromoxid	54
6.2 Adsorption von Gasen im Zeolith	57
6.3 Katalytische Eigenschaften eines Pt-ZSM-5	59
6.4 Elektrische Eigenschaften einer Pt-ZSM-5 Dickschicht auf IDE	63
6.4.1 Einfluss von Wasser und Temperatur	63
6.4.2 Einfluss des Transducers	65
6.4.3 Effekte bezüglich der Schichtdicke	67
6.4.4 Effekte bezüglich der Ionen im Zeolith	71
7 Abhängigkeiten des Sensoreffekts	74
7.1 Abhängigkeit von der Temperatur	75
7.2 Abhängigkeit vom Zeolith	75
7.3 Rolle des Pt	79
7.4 Abhängigkeit vom Transducer	83
7.4.1 Elektrodenmaterial Aluminium	83
7.4.2 Abhängigkeit von der Elektrodengeometrie	84
7.4.3 Transducer mit unterschiedlichem Metallisierungsverhältnis	86
7.4.4 Variation der Dicke des Cr_2O_3	89
7.4.5 Verwendung anderer Metalloxide	92
8 Vierleiter-Impedanzspektroskopie am Sensoraufbau	93
8.1 Allgemeines	93
8.2 Experimentelles	96
8.3 Vorüberlegungen	97
8.4 Impedanzmessungen und Diskussion	101

9 Modellhafte Beschreibung des Sensorverhaltens	108
9.1 Substrat- / Leerkapazität	109
9.2 Impedanz des Zeolith-Volumens	111
9.3 Zusammenhang von Volumen- und Elektrodenimpedanz	114
9.4 Impedanz der Elektrodenprozesse	118
10 Übertragung hin zu kostengünstiger Herstellungstechnologie	132
11 Ausblick: Zeolith-basierter potenziometrischer Gassensor	138
11.1 Experimentelle Besonderheiten	138
11.2 Empfindlichkeiten verschiedener Sensorkonfigurationen	139
12 Zusammenfassung	144
Anhang	147
A Substratmaterial – Datenblatt	147
B Herstellung der Dickschichten	148
C Photolithographie	150
D Galvanische Verchromung	152
Abkürzungen und Symbole	153
Literaturverzeichnis	156
Verzeichnis der eigenen Publikationen	169
Danksagung	174
Lebenslauf	176