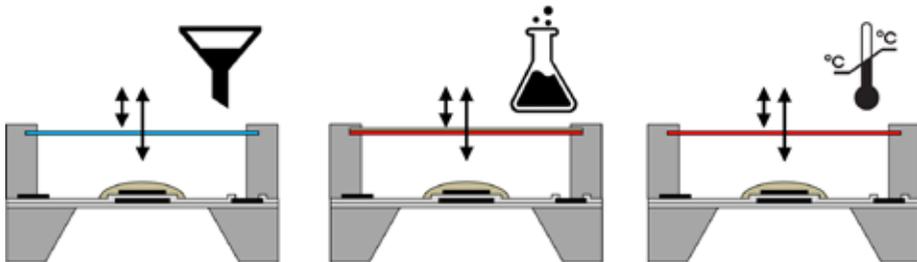


## Selektivitätssteigerung von Gassensoren durch symmetrisch dichte Polymere und aktiv beheizte Filter



# **Selektivitätssteigerung von Gassensoren durch symmetrisch dichte Polymere und aktiv beheizte Filter**

Thorsten Graunke

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der  
Technischen Fakultät der  
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau

Adresse: Albert-Ludwigs-Universität Freiburg  
Institut für Mikrosystemtechnik-IMTEK  
Lehrstuhl für Gassensoren  
Georges-Köhler-Allee 102, EG  
79110 Freiburg

Dekan: Prof. Dr. Oliver Paul

Autor: Thorsten Graunke

1. Gutachter: Prof. Dr. Jürgen Wöllenstein

2. Gutachter: Prof. Dr. Gerald Urban

Tag der mündlichen Prüfung: 15. Februar 2018

Titelseite: Skizzen der in dieser Arbeit untersuchten  
Filtermethoden

Gas Sensors  
herausgegeben von Prof. Dr. Jürgen Wöllenstein

Volume 3

**Thorsten Graunke**

**Selektivitätssteigerung von Gassensoren durch  
symmetrisch dichte Polymere und aktiv beheizte Filter**

Shaker Verlag  
Aachen 2018

**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.: Freiburg, Univ., Diss., 2018

Copyright Shaker Verlag 2018

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

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-6040-9

ISSN 2566-8552

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen

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

Internet: [www.shaker.de](http://www.shaker.de) • E-Mail: [info@shaker.de](mailto:info@shaker.de)

## **Abstract**

The central topic of the work is the development of filters to increase the selectivity of gas sensors. Two basic concepts were pursued: filters made of symmetrical dense polymers and actively heated filters. Polymers from the group of fluoropolymers, polyolefins and thermoplastic polycondensates were used for the filter development. For the realization of the actively heated filters different porous substrates with catalytically active layers were investigated. In the context of this work a novel concept for the determination of the concentration via a temperature change of the measuring gas was developed. Sensors based on the functional principle of thermal conductivity, heat of reaction and resistance change were combined with the developed filters to form a sensor system, thus evaluating the filter properties. On the basis of the measurement results, empirical methods have been developed that make it possible to predict the separation properties of filters.



## **Kurzfassung**

Zentraler Gegenstand der Arbeit ist die Entwicklung von Filtern zur Selektivitätssteigerung von Gassensoren. Dabei wurden zwei Grundkonzepte verfolgt: Filter aus symmetrisch dichten Polymeren und aktiv beheizte Filter. Für die Filterentwicklung wurden Polymere aus der Gruppe der Fluorpolymere, Polyolefine und thermoplastische Polykondensate eingesetzt. Für die Realisierung der aktiv beheizten Filter wurden unterschiedliche poröse Substrate, auf denen sich katalytisch aktive Schichten befinden, untersucht. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein neuartiges Konzept zur Konzentrationsbestimmung über eine Temperaturänderung des Messgases entwickelt. Sensoren nach dem Funktionsprinzip der Wärmeleitfähigkeit, der Wärmetönung und der Widerstandsänderung wurden mit den entwickelten Filtern zu einem Sensorsystem kombiniert und damit die Filtereigenschaften evaluiert. Auf der Basis der Messergebnisse wurden empirische Methoden entwickelt, die es ermöglichen die Trenneigenschaften von Filtern vorauszusagen.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung.....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Polymerfilter: Grundlagen und Stand der Technik .....</b>	<b>4</b>
2.1	Membranmethoden und Stand der Technik.....	4
2.2	Stofftransport in porenfreien, dichten Membranen .....	11
<b>3</b>	<b>Aktiv beheizte Filter: Funktionsprinzip und Stand der Technik.....</b>	<b>21</b>
3.1	Ansatz und Stand der Technik .....	21
3.2	Stofftransport in porösen Materialien .....	24
3.3	Konzentrationsbestimmung mit beheizten Filtern.....	29
<b>4</b>	<b>Gassensoren: Funktionsprinzip .....</b>	<b>31</b>
4.1	Allgemeine Einführung .....	31
4.2	Metalloxidsensor (MOX-Sensor).....	33
4.3	Wärmetönungssensor (CB-Sensor) .....	46
4.4	Mikrostrukturierter Wärmeleitfähigkeitssensor (MTCS).....	54
<b>5</b>	<b>Material und Methoden .....</b>	<b>59</b>
5.1	Verwendete Polymere: Struktur und Eigenschaften .....	59
5.2	Gassensoren: Präparation, Beschichtung und Aufbau .....	72
5.2.1	MOX-Sensor (SnO <sub>2</sub> :Pd).....	72
5.2.2	CB-Sensor (SnO <sub>2</sub> :Pd) .....	75
5.2.3	TC-Sensor (MTCS-2201 und MLTC-D1) .....	77
5.3	Sensorsystem: Gassensor mit Filter .....	79
5.3.1	Symmetrisch dichte Polymerfilter .....	79
5.3.2	Aktiv beheizte Filter: Makrostrukturierter Versuchsaufbau .....	84
5.3.3	Aktiv beheizte Filter: Mikrostrukturierter Stacked-Die Aufbau .....	87
5.4	Aufbau der Gasmischanlage.....	89
<b>6</b>	<b>Ergebnisse.....</b>	<b>91</b>
6.1	Charakterisierung der Gassensoren .....	91
6.1.1	MOX-Sensor (SnO <sub>2</sub> :Pd).....	91
6.1.2	CB-Sensor (SnO <sub>2</sub> :Pd).....	101
6.1.3	MTCS-2201 und MLTC-D1.....	111
6.2	Filter: Fluorpolymere, Polyolefine und thermoplastische Polykondensate... ..	119
6.2.1	Trenneigenschaften.....	119
6.2.2	Permeationseffekte.....	142
6.2.3	Einfluss von Schichtdicke und Fläche.....	146
6.2.4	Feuchteinfluss .....	149
6.2.5	Empirische Methode zur Voraussage der Trenneigenschaften.....	155
6.3	Aktiv beheizte Filter: Makrostrukturierte Versuche .....	163

---

6.3.1	Konvektion, Diffusion und Sorption.....	163
6.3.2	Druck, Temperatur und katalytische Umsetzung.....	165
6.3.3	Feuchteinflüsse bei aktiv beheizten Filtern .....	168
6.3.4	Indirekte Konzentrationsbestimmung.....	171
6.4	Aktiv beheizte Filter: Stacked-Die Versuche .....	173
6.4.1	IR-Strahler: Luftspalt, Hotplate und Gastemperatur.....	173
6.4.2	Diffusion, Adsorption und katalytische Umsetzung.....	175
6.4.3	Feuchteinfluss im mikrostrukturierten System.....	176
6.4.4	Indirekte Konzentrationsbestimmung.....	177
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>179</b>
<b>8</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>183</b>
<b>9</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>200</b>
9.1	Liste der verwendeten Symbole .....	200
9.2	Liste der verwendeten Abkürzungen .....	206
9.3	Heizercharakteristik der Gassensoren .....	209
9.3.1	Messaufbau .....	209
9.3.2	AS-MLV und AS-MLV-CB .....	210
9.3.3	AS-MLTC-D1 .....	211
9.4	Testgase: Grenzwerte und Eigenschaften.....	212
9.4.1	Richtgrenzwerte und Konzentrationen .....	213
9.4.2	Chemische, physikalische und thermodynamische Eigenschaften.....	216
9.5	Publikationsverzeichnis .....	220
9.5.1	Publikationen ( *peer Review).....	220
9.5.2	Konferenzbeiträge   Poster .....	220
9.5.3	Patente.....	221
9.6	Danksagung .....	222