Lehrstuhl für Messtechnik

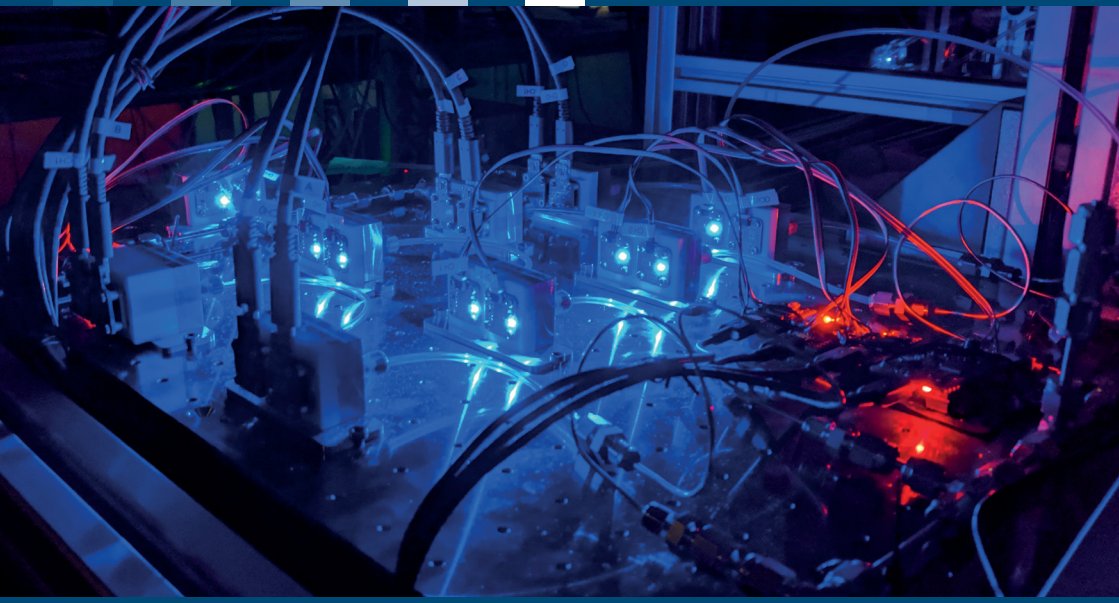
UNIVERSITÄT DES SAARLANDES

Aktuelle Berichte aus Messtechnik und Data Engineering
Recent Developments in Measurement Technology and Data Engineering

Siloxanvergiftung von Metalloxid-Gassensoren im temperaturzyklischen Betrieb – Effekte, Erkennung, Optimierung

Herausgeber:
Prof. Dr. Andreas Schütze, Saarbrücken

Caroline Schultealbert



Siloxanvergiftung von Metalloxid-Gassensoren im temperaturzyklischen Betrieb – Effekte, Erkennung, Optimierung

Dissertation zur Erlangung des Grades der Doktorin der Ingenieurwissenschaften der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultäten der Universität des Saarlandes

vorgelegt von

Caroline Schultealbert, M.Sc.

Saarbrücken, 2021

Tag des Kolloquiums:	11.11.2021
Dekan:	Prof. Dr. rer. nat. Jörn Walter
Berichterstatter:	Prof. Dr. rer. nat. Andreas Schütze
	Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos
	Prof. Dr. rer. nat. Udo Weimar
Vorsitz:	Prof. Dr. rer. nat. Kathrin Flaßkamp
Akad. Mitarbeiter:	Dr. rer. nat. Stephan Kucera

Aktuelle Berichte aus Messtechnik und Data Engineering –
Recent Developments in Measurement Technology and Data Engineering

Band 32

Caroline Schultealbert

Siloxanvergiftung von Metalloxid-Gassensoren im temperaturzyklischen Betrieb – Effekte, Erkennung, Optimierung

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.: Saarbrücken, Univ., Diss., 2021

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 978-3-8440-8443-6
ISSN 2750-5774

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

"We should continue to use simple models where they capture enough of the core underlying structure and incentives that they usefully predict outcomes. When the world we are trying to explain and improve, however, is not well described by a simple model, we must continue to improve our frameworks and theories so as to be able to understand complexity and not simply reject it."

Elinor Ostrom (Nobel Prize Lecture, 2009)

Kurzfassung

In dieser Arbeit werden verschiedene kommerziell erhältliche Halbleitergassensoren im temperaturzyklischen Betrieb (engl. *temperature cycled operation*, TCO) in Hinblick auf die Vergiftung durch das zyklische Siloxan Octamethylcyclotetrasiloxan untersucht. Betrachtet werden dabei sowohl Einzelgase als auch Mischungen von VOCs (engl. *volatile organic compounds*) zur Messung in Raumluft. Die Auswertung der Daten erfolgt modellbasiert anhand des Sauerwald-Baur-Modells unter Einsatz der DSR-Methode (engl. *differential surface reduction*). Eingegangen wird dabei sowohl auf eine optimierte und automatisierte Datenauswertung als auch auf die physikalischen und chemischen Prozesse auf der sensitiven Schicht sowie die entstehende Selektivität gegenüber Wasserstoff. Darüber hinaus werden physikalische und datenbasierte Methoden zur Stabilitätsverbesserung untersucht und untereinander kombiniert. Es wird ein Merkmal identifiziert, das aus dem Modell hergeleitet werden kann und den Sensorzustand in Hinblick auf die Siloxanvergiftung quantitativ beschreibt. Mit Hilfe dieses Merkmals wird eine modellgestützte Selbstkompensation des Sensorsignals demonstriert. Diese Kompensation kann sowohl auf Merkmalen für multivariate Datenauswertung erfolgreich übertragen werden als auch bei der Modellbildung aktiv berücksichtigt werden. Zwei der zentralen Erkenntnisse der Arbeit – die erzeugte Selektivität für Wasserstoff sowie die Quantifizierung des Vergiftungszustandes – werden anhand eines Feldtests unter realen Bedingungen demonstriert.

Abstract

This work studies poisoning by the cyclic siloxane octamethylcyclotetrasiloxane on various commercially available semiconductor gas sensors in TCO (temperature cycled operation). Characterization measurements covering both – individual gases and mixtures of VOCs (volatile organic compounds) for room air monitoring – are conducted. The data is evaluated using the Sauerwald-Baur model and the DSR method (differential surface reduction), which was optimized and automated for this work. The physical and chemical processes on the sensitive layer as well as the resulting selectivity towards hydrogen are discussed. In addition, physical and data-based methods for improving stability are examined and combined. A feature is identified that can be derived from the Sauerwald-Baur model and that quantitatively expresses the sensor condition regarding siloxane poisoning. With the help of this feature, a self-compensation of the sensor signal is demonstrated. This compensation is successfully transferred to features for multivariate data evaluation or can be considered intentionally during model training. Two of the central findings of the work – the generated selectivity for hydrogen as well as the quantification of the poisoning state – are demonstrated in a field test in real world conditions.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung ..... **i**

Abstract ..... **ii**

Inhaltsverzeichnis ..... **iii**

Abkürzungsverzeichnis ..... **vii**

1 Einführung und Motivation **1**

2 Grundlagen und Stand der Technik **5**

2.1 Physikalische Chemie 5

2.1.1 Reaktionskinetik und -mechanismen 5

2.1.2 Oberflächen 7

2.1.3 Heterogene Katalyse und Vergiftung 10

2.1.4 Besonderheiten von Halbleiteroberflächen 13

2.2 Halbleitergassensoren 14

2.2.1 Funktionsweise 15

2.2.2 Einsatz von Katalysatoren 16

2.2.3 Modellbasierter temperaturzyklischer Betrieb 17

2.2.4 Vergiftung 20

2.3 Siloxane 21

2.3.1 Chemische und physikalische Eigenschaften 21

2.3.2 Analytik 22

2.3.3 Gefahr für Mensch und Umwelt und Richtwerte 23

2.4 Anwendungsfelder 24

2.4.1 Luftqualität 24

2.4.2 Grenzwertüberwachung einzelner Schadstoffe 28

2.4.3 Lebensmittel 30

2.4.4 Medizinische Diagnostik 30

2.4.5 Industrielle Anwendungsbeispiele 30

3 Experimenteller Aufbau und Methoden **33**

3.1 Prüfgasbereitstellung 33

3.1.1 Gasmischanlagen 33

3.1.2 Automatische Ablaufsteuerung 34

3.1.3 Randomisierte Gasgemische 35

3.2 Sensoren und Messaufbau 35

3.2.1 Messsysteme – elektrisch ... 35
3.2.2 Sensoren ... 35
3.2.3 Messsysteme – fluidisch ... 36
3.3 Datenauswertung ... 38
3.3.1 Methoden ... 38
3.3.2 Software DAV³E ... 39
3.4 Die Vergiftungsstudie ... 39
3.4.1 Sensoren und Betriebsmodi ... 40
3.4.2 Vergiftung ... 41
3.4.3 Gasmesstechnische Charakterisierungen ... 42
4 Optimierung der quantitativen Messung mittels DSR-Methode ... 47
4.1 Adaption der Merkmalsextraktion für hohe und niedrige Konzentrationen ... 47
4.1.1 Experimentelles ... 47
4.1.2 Zwei Methoden der Merkmalsextraktion ... 48
4.1.3 Ergebnisse ... 49
4.2 Adaption des Gas-Sensor-Interface zur Linearisierung des Sensorsignals ... 53
4.2.1 Experimentelles ... 53
4.2.2 Ergebnisse ... 54
4.3 Automatische Auswahl des Zeitfensters zur Merkmalsextraktion ... 58
4.3.1 Methoden ... 58
4.3.2 Ergebnisse ... 60
4.4 Quantifizierungseigenschaften unterschiedlicher Sensoren ... 62
4.4.1 Einzelgase ... 62
4.4.2 Innenraumluftqualität ... 67
4.4.3 Vergleich mit bei konstanter Temperatur betriebenen Sensoren ... 69
4.5 Diskussion und Zwischenfazit ... 72
4.5.1 Eigenschaften der DSR-Methode ... 72
4.5.2 Korrekte Berechnung der Reaktionsrate ... 74
4.5.3 Vergleich der Ergebnisse mit dem Sauerwald-Baur-Modell ... 77
4.5.4 Zwischenfazit ... 79
5 Auswirkungen der Vergiftung auf den TCO und insbesondere die DSR-Methode ... 81
5.1 Übersicht ... 81
5.1.1 Basislinie ... 81

5.1.2 Dynamik der Zyklen ... 82
5.1.3 Sensorantwort auf OMCTS ... 84
5.2 Beschreibung des Vergiftungszustandes durch die Sensordaten ... 86
5.2.1 Analytische Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten ... 86
5.2.2 Quantifizierung des Vergiftungszustandes durch trainierte Datenauswertung ... 92
5.3 Auswirkungen der Vergiftung auf die Sensitivität der DSR-Methode ... 92
5.3.1 Kennlinien für Einzelgase ... 93
5.3.2 Quantifizierung von TVOC ... 97
5.4 Auswirkungen der Vergiftung auf die Selektivität im Temperaturzyklus ... 99
5.4.1 Einfluss auf die Signalmuster der DSR-Methode ... 99
5.4.2 Einfluss auf die trainierte selektive Quantifizierung ... 101
5.4.3 Veränderung der Selektivität ... 105
5.5 Vergleich der Vergiftung bei konstanter und zyklisch variierter Temperatur ... 108
5.5.1 Stärke der Vergiftung quantifiziert mit Hilfe des DSO-Signals ... 108
5.5.2 Vergleich der Quantifizierungseigenschaften der Betriebsmodi ... 109
5.5.3 Vergleich der Selektivitäten der Betriebsmodi ... 112
5.6 Diskussion und Zwischenfazit ... 113
5.6.1 Vergleich der Sensoren ... 113
5.6.2 Vergiftungsmechanismus ... 118
5.6.3 Vergleich mit der Literatur ... 123
5.6.4 Bedeutung für die Verwendung der Sensoren in der Praxis ... 124
5.6.5 Zwischenfazit ... 125
6 Stabilitätsverbesserung gegen Vergiftung ... 127
6.1 Wahl der Betriebsparameter ... 127
6.1.1 Verminderung der Vergiftung ... 127
6.1.2 Erhaltung der Sensitivität ... 127
6.2 Diffusionsbegrenzung durch adaptiertes Gas-Sensor-Interface ... 128
6.2.1 Vergleich der Vergiftungszustände auf Basis des DSO-Signals ... 128
6.2.2 DSR-Kennlinien und Empfindlichkeiten ... 129
6.2.3 Quantifizierung von VOCs in Innenräumen ... 130
6.3 Datenbasierte Kompensation der Vergiftung ... 131
6.3.1 Korrektur der Einzelgaskennlinien durch Zeitkonstante der Oxidation ... 132
6.3.2 Korrektur der Merkmale für eine trainierte selektive Quantifizierung ... 135

6.3.3 Variation der Trainingsdaten und Merkmale für ein stabileres Modell 136
6.4 Stabilität in kommerziellen Sensoren mit integrierter Datenauswertung 138
6.4.1 IAQ-Auswertungen der Hersteller 139
6.4.2 Membran 140
6.5 Diskussion und Zwischenfazit 144
6.5.1 Bewertung und Vergleich der vorgestellten Methoden 144
6.5.2 Kombination von Methoden 146
6.5.3 Bedeutung für die Verwendung der Sensoren in der Praxis 148
6.5.4 Zwischenfazit 149
7 Anwendung von Selektivität und Vergiftungserkennung im Feld 151
7.1 Experimenteller Aufbau und Methoden 151
7.2 Wasserstoffselektive Messung mit Halbleitergassensoren 152
7.2.1 Konditionierung mit Siloxan 152
7.2.2 Mustererkennung 153
7.2.3 Vergleich und Kombination der Methoden 154
7.2.4 Kalibrierung der ausgewählten Sensoren für das Feld 156
7.3 Ergebnisse der wasserstoffselektiven Messung im Feld 158
7.4 Detektion der Vergiftung im Feld 163
7.5 Diskussion und Zwischenfazit 165
7.5.1 Okkupationserkennung, Wasserstoffquellen und Tagesverlauf 165
7.5.2 Trainierte und chemische Selektivität 166
7.5.3 Erkennung der Vergiftung 168
7.5.4 Zwischenfazit 168
8 Zusammenfassung und Ausblick 171
Literaturverzeichnis vii
Abbildungsverzeichnis xxii
Tabellenverzeichnis xxxi
Danksagung xxxiii
Anhang xxxv
A Liste mit verwendeten Flaschengasen und Unsicherheiten xxxv
B Quantifizierung von Einzelgasen mit nur einem Merkmal xxxvi
C Logbuch der Feldtests xxxvii