

Teilprojekt C5

Gassensorik und Katalyse

Dr. Maximilian Fleischer¹, Prof. Dr. Helmut Knözinger², Dr. Kerstin Šandor²

¹ ZT MS 2, Siemens AG, D-81730 München

² Department Chemie, Physikalische Chemie, Ludwig-Maximilians-Universität München,
D-81377 München

1 Einleitung und Motivation

Der große Markt für kostengünstige und leistungsstarke Sensoren für Methanwarngeräte hat zu intensiven akademischen und industriellen Forschungsaktivitäten bezüglich einsetzbarer Sensormaterialien und technologischer Realisierungsvarianten geführt. Sensoren auf der Basis halbleitender Metalloxide (speziell Galliumoxid) verfügen für diese Anwendung über vielversprechende Eigenschaften. Aufgrund der mangelnden Selektivität der Metalloxidgassensoren stoßen sie allerdings bei vielen Anwendungen rasch auf Grenzen. Für den Einsatz in Warngeräten für Erdgas in Haushalten ist vor allem eine hohe Toleranz gegenüber Alkoholen und ähnlichen Lösungsmitteln erforderlich. Typische Alkoholkonzentrationen in Haushalten liegen im Bereich von 30-300 ppm. Eine erfolgreiche Vermarktung der Sensoren ist daher nur möglich, wenn durch diese Alkoholhintergrundkonzentration kein Sensorsignal ausgelöst wird.

Im Rahmen des FORKAT II-Projektes wird dazu das Konzept des „katalytischen Filters“ verfolgt. Eine direkt auf den Sensor aufgetragene Dickschicht aus porösem Ga_2O_3 oxidiert störende Alkoholmoleküle zu CO_2 und H_2O , die kein Sensorsignal auslösen, während gleichzeitig das Sensorsignal auf Methan verstärkt wird.

2 Ergebnisse

2.1 Optimierung der Katalysatorpräparation

Als Präparationsmethode zur Auftragung der katalytischen Filterschicht auf den Sensor dient die Siebdrucktechnik. Dabei wird eine Paste mit Hilfe eines Rakels durch ein strukturiertes Sieb gedrückt. Hierzu verwendete keramische Pasten setzen sich im allgemeinen zusammen aus einem Pulver des gewünschten Schichtmaterials und einem organischen Bindersystem

bestehend aus einem Lösungsmittel und einem Polymer (Ethylcellulose), über das die Pastenviskosität eingestellt wird, sowie evtl. weiteren Hilfsstoffen. Aufgabe des Polymers ist es auch, die Sedimentation des anorganischen Materials und somit die Entmischung der Paste zu verhindern. Während des anschließenden Einbrennprozesses werden die organischen Binderbestandteile rückstandsfrei verbrannt.

Für die bisher verwendete Siebdruckpaste wurde als Bindersystem eine 11:1 Mischung aus Terpinol und einer Ethylcellulose mit einer Viskosität von 5-15 mPa·s verwendet. Darin eingerührt wurde Galliumoxidpulver im Verhältnis Pulver zu Binder wie 2,3:1.

Mit dieser Paste lassen sich zwar weitgehend zufriedenstellende Druckergebnisse erzielen, die Paste ist aber dennoch etwas zu dünnflüssig. Dies führt immer wieder dazu, dass die gedruckten Katalysefilter nicht ihre rechteckige Form behalten, sondern zu runden Strukturen breit laufen. Dadurch werden die Kontaktierungs pads zum Bonden der Drähte zu sehr bedeckt und es ergeben sich Schwierigkeiten beim Schweißprozess. Eine Optimierung der Pastenzusammensetzung ist daher erforderlich. Zum besseren Verständnis ist diese Problematik in Abbildung 1 schematisch dargestellt.

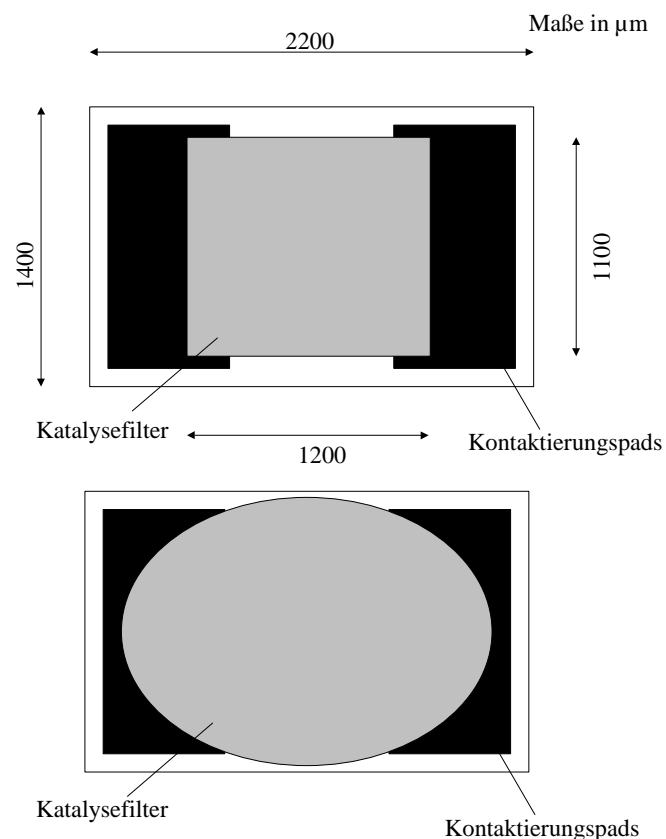


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Sicht von oben auf den Sensor mit Katalysefilter oben: erwünschte Rechteckform des gedruckten Katalysefilters (darunter befinden sich die Interdigitalstruktur und die aktive Sensorschicht); unten: breit gelaufener Katalysefilter

In Bezug auf die rheologischen Eigenschaften der Siebdruckpaste ergeben sich die folgenden Anforderungen:

- bei Schergeschwindigkeiten im Bereich von 50 s^{-1} sollte die Viskosität der Paste zwischen 30 und $70 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ liegen; diese Schergeschwindigkeiten entsprechen jenen, die beim Bewegen der Paste durch das Rakel auf die Paste wirken, während beim Drücken der Paste durch das Sieb noch erheblich höhere Schergeschwindigkeiten auftreten.
- die Paste sollte eine hohe Viskosität (bis zu ca. $5000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$) im Grundzustand haben (wenn keine Scherung vorliegt); zu hochviskos darf sie jedoch auch nicht sein, da sonst die Bewegung der Paste durch das Rakel beim Druckprozess nicht mehr möglich ist.
- die Schubspannung sollte bei beginnender Scherung möglichst einen steilen Anstieg zeigen, da dies zusammen mit dem vorher genannten Kriterium sicherstellt, dass die Paste nach dem Druckprozess in der gewünschten Form verbleibt und nicht ausfließt.

Zur Anpassung der Siebdruckpaste an diese Anforderungen scheinen zunächst eine Erhöhung des Galliumoxidgehalts in der Paste sowie eine Verwendung anderer Arten an Ethylcellulose vielversprechend.

Abbildung 2 und Abbildung 3 dokumentieren die Änderungen der rheologischen Eigenschaften der Siebdruckpaste in Abhängigkeit vom Galliumoxidgehalt in der Paste. Untersucht wurden Pasten mit einem Verhältnis an Galliumoxid zu Binder zwischen 1,5:1 und 2,7:1. Die obere Grafik in Abbildung 2 zeigt die Anfangsviskosität der Pasten, die untere die Viskosität bei Schergeschwindigkeiten bis zu 50 s^{-1} . Eine Erhöhung des Galliumoxidgehalts in der Paste führt über den gesamten Messbereich zu einer höheren Viskosität. Ein Vergleich der Schubspannungskurven (siehe Abbildung 3) ergibt, dass mit höherem Galliumoxidgehalt ein steilerer Anstieg bei beginnender Scherung zu beobachten ist.

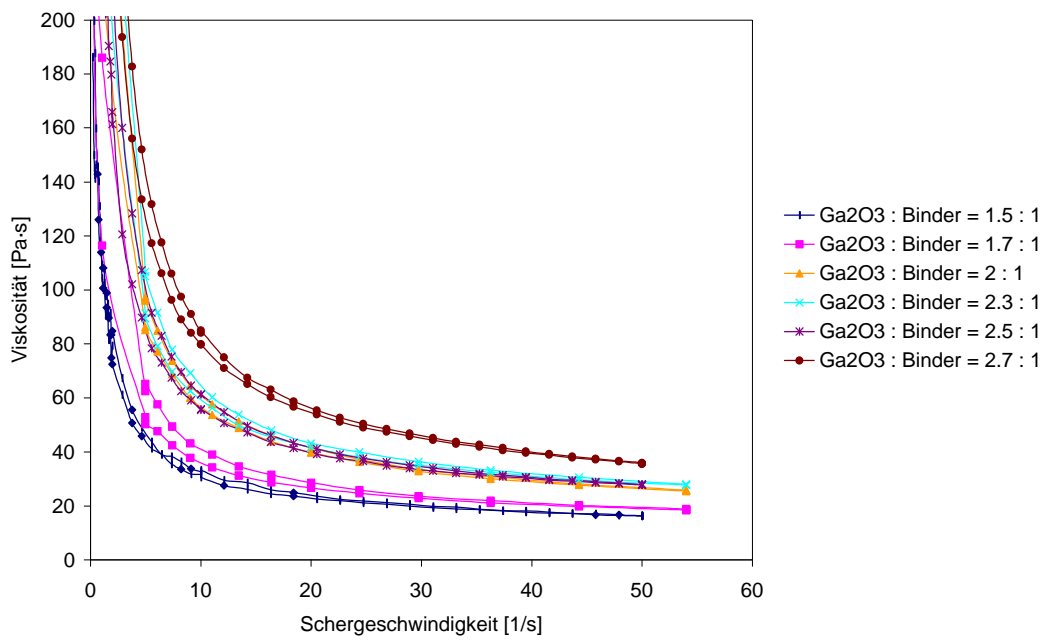
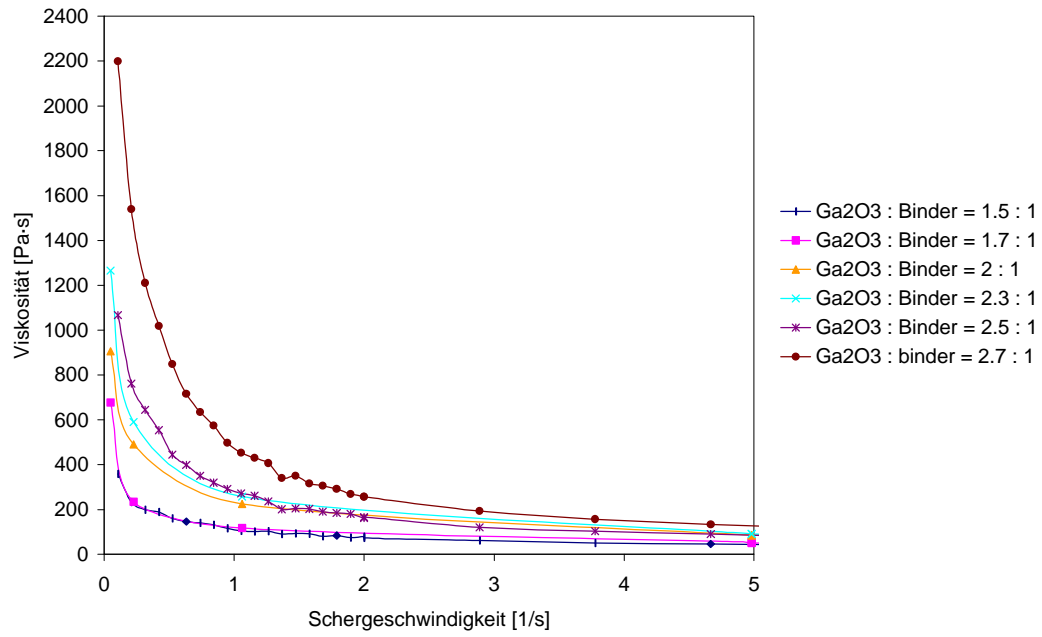


Abbildung 2: Änderung der Viskositätskurve in Abhängigkeit vom Galliumoxidgehalt der Paste.

Viskositätsverteilungen untersucht: E2 mit 9-11 mPa·s und E3 mit 18-22 mPa·s. Für alle drei Pasten wurde ein Galliumoxidgehalt entsprechend Ga_2O_3 zu Binder 2,5:1 verwendet und das Mischungsverhältnis von Terpinol zu Ethylcellulose im Bindersystem b

11:1.

Die Verwendung der Ethylcellulosen E2 und E3 verändert die rheologischen Eigenschaften der Siebdruckpaste dahingehend, dass sie besser den oben genannten Anforderungen entspricht. Die Anfangsviskosität wird deutlich erhöht und für die Schubspannungskurve lässt sich ein steilerer Anstieg beobachten. Die Kurvenverläufe für E2 und E3 unterscheiden sich dabei kaum. Die Anwendung aller drei Pasten in der Siebdruckpraxis führt zu guten Ergebnissen bezüglich Druckfähigkeit sowie dem ansc

gedruckten Strukturen. Das beste Verhalten beim Drucken zeigt in der Praxis allerdings die Paste mit E2, weshalb dieser Ethylcellulose schließlich der Vorzug gegeben wird.

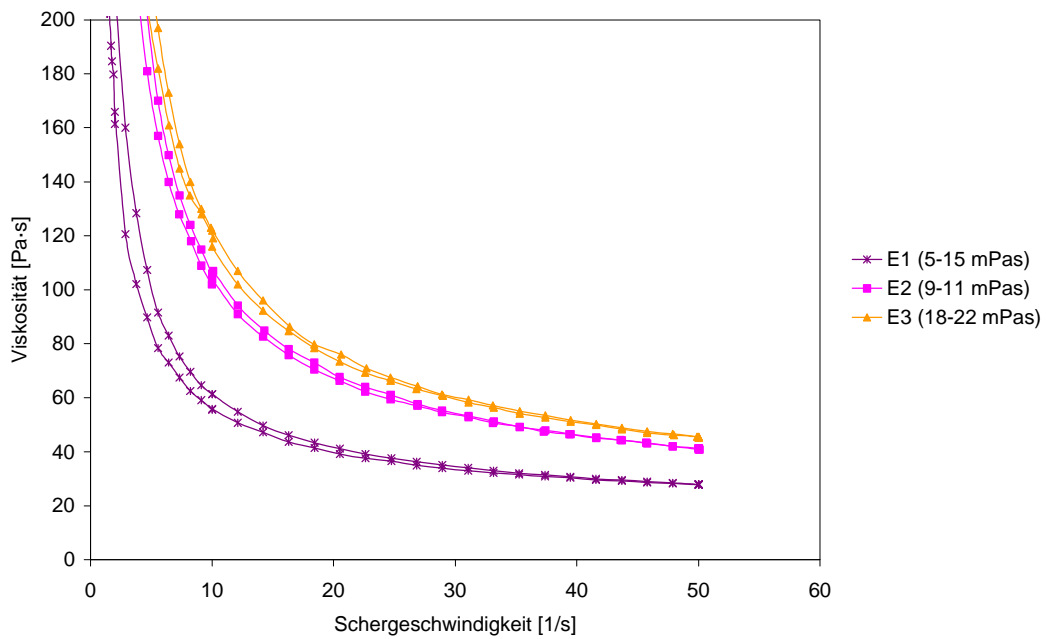
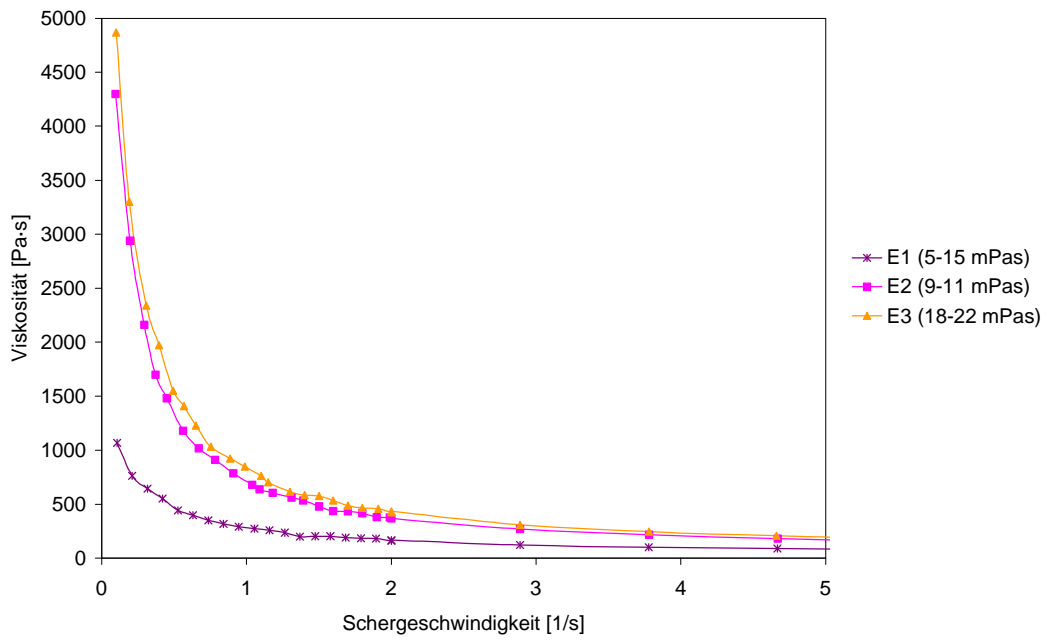


Abbildung 4: Änderung der Viskositätskurve der Siebdruckpaste bei Verwendung verschiedener Ethylcellulosen.

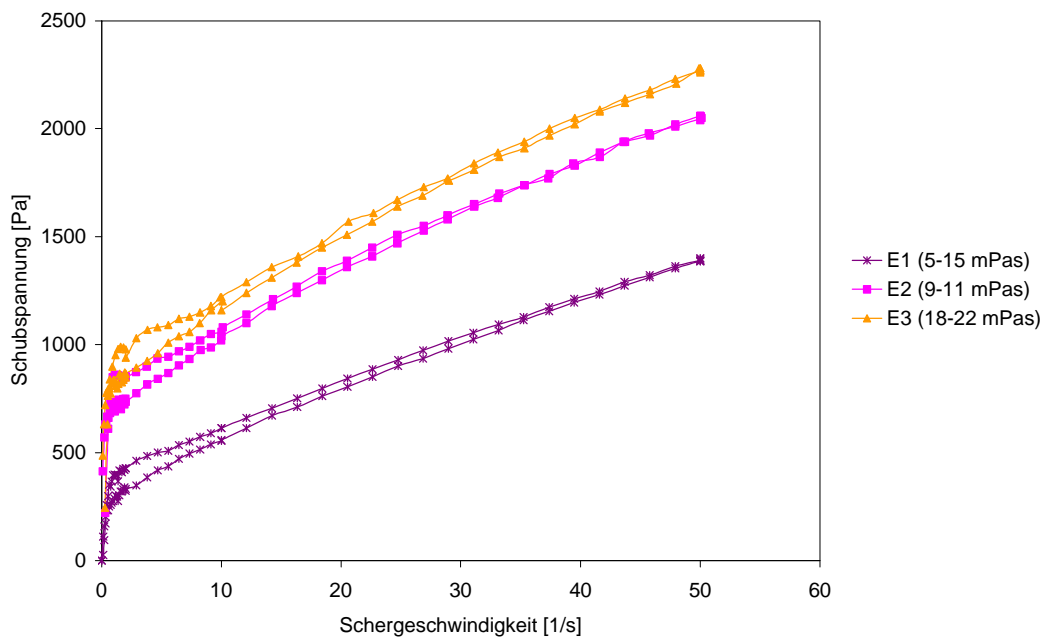


Abbildung 5: Änderung der Schubspannungskurve der Siebdruckpaste bei Verwendung verschiedener Ethylcellulosen.

Damit ergeben sich bisher folgende Modifizierungen für die Zusammensetzung der Siebdruckpaste:

- der Galliumoxidanteil in der Paste wird erhöht und entspricht jetzt einem Verhältnis Ga_2O_3 zu Binder 2,5:1.
- im Bindersystem wird eine Ethylcellulose mit einem schmäleren Viskositätsbereich (9-11 mPa·s) verwendet.

Die Verwendung dieser Paste führt nicht mehr zum Ausfließen der gedruckten Strukturen, womit das Problem beim Bonden der Drähte an den Sensor behoben ist.

Eine weitere Steigerung des Galliumoxidanteils in der Pastenzusammensetzung wäre wünschenswert, da auf diese Weise dickere Katalysatorschichten ohne Erhöhung des Pastenverbrauchs möglich sind. Dies könnte durch den Zusatz polymerer Dispergiemittel gelingen, die auch die Homogenität der Schichten weiter verbessern sollten. Untersuchungen hierzu werden derzeit durchgeführt.

2.2 Einfluss verschiedener Parameter auf die Sensitivität der Sensoren auf Methan bzw. Ethanol

Zur Ermittlung der optimalen Betriebstemperatur des mit Katalysefilter ausgestatteten Gassensors wurde die Sensitivität ($S = R_{\text{Luft}}/R_{\text{Gas}}$) auf Methan bzw. Ethanol in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht (siehe Abbildung 6). Die Sensorreaktion auf Ethanol nimmt

mit steigender Temperatur deutlich ab. Im Gegensatz dazu ist bei Methan, für das eine möglichst hohe Sensitivität gefordert wird, ein Maximum der Sensitivität im Bereich von 700-750°C zu beobachten. Da in diesem Temperaturbereich aber die Sensitivität auf Ethanol noch zu groß und damit störend ist, wird eine Betriebstemperatur von 800 Kompromisslösung festgelegt.

Mechanistisch lassen sich diese Beobachtungen folgendermaßen erklären. Die Oxidation von Ethanol zu CO_2 und H_2O läuft bei höheren Temperaturen vollständiger ab, wodurch immer weniger Ethanol die Sensorschicht erreicht und ein Sensorsignal auslösen kann. Für Methan tritt zunächst mit Temperaturerhöhung eine Aktivierung ein, die das Sensorsignal verstärkt. Wird die Temperatur zu hoch, so wird ein Teil des Methans bereits in den äußeren Bereichen der Dickschicht umgesetzt und erreicht nicht mehr die Sensorschicht.

Diese Theorien zum Mechanismus sollen in Kürze durch Messungen zur Gasumsetzung am FT-IR-Gasmessplatz der Fa. Siemens verifiziert werden. Ebenso sollen Tests zur Gasumsetzung am Katalysatormessstand der LMU durchgeführt werden.

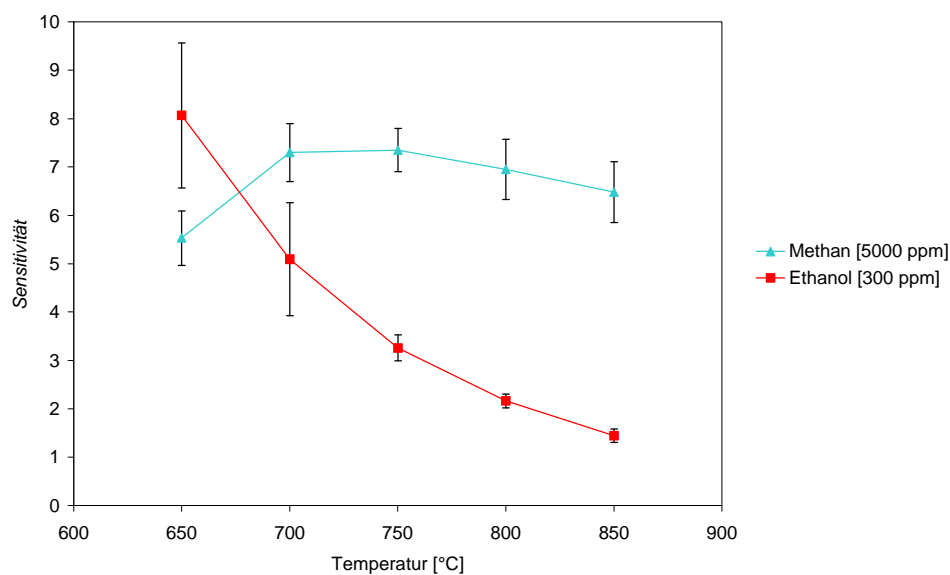


Abbildung 6: Temperaturabhängigkeit der Sensorreaktion auf Methan und Ethanol ($S = R_{\text{Luft}}/R_{\text{Gas}}$).

Als möglicher Einflussfaktor auf die Gassensitivität wurde die Korngröße und -form der die Katalyseschicht bildenden Galliumoxidteilchen sowie die damit verbundene aktive Oberfläche untersucht. In Abbildung 7 und Abbildung 8 ist die Sensitivität von Sensoren mit und ohne Katalysedfilter auf 5000 ppm Methan bzw. 300 ppm Ethanol dargestellt. Zur Präparation der Katalysatordickschichten wurde dabei unterschiedlich lang gemahlene

Galliumoxidpulver eingesetzt. Über die materialkundliche Charakterisierung dieser Pulver wurde bereits im Statusbericht Juni 1999 berichtet. Hier werden in Ergänzung nun die Auswirkungen auf die Gassensitivität untersucht.

Durch die Galliumoxiddickschicht wird die Sensitivität der Sensoren auf Methan deutlich gesteigert. Mit gemahlenem Pulver lässt sich im Vergleich zu ungemahlenem Pulver nochmals eine leichte Sensitivitätserhöhung erreichen. Eine Verlängerung der Mahldauer hat allerdings keinen weiteren Einfluss. Um in Bezug auf die Körnung möglichst homogene Schichten zu erhalten wird allerdings trotzdem eine Mahldauer von 1 h vorgeschlagen. Die Ergebnisse für die Ethanolensitivität der Sensoren zeigen eindrucksvoll die erhebliche Reduzierung dieser Querempfindlichkeit durch die Katalysatordickschicht. Im Rahmen der Messgenauigkeit und unter Berücksichtigung der Streuung verschiedener ein Einfluss der durch den Mahlprozess veränderten Korngröße und form auf die Ethanolempfindlichkeit nicht feststellen.

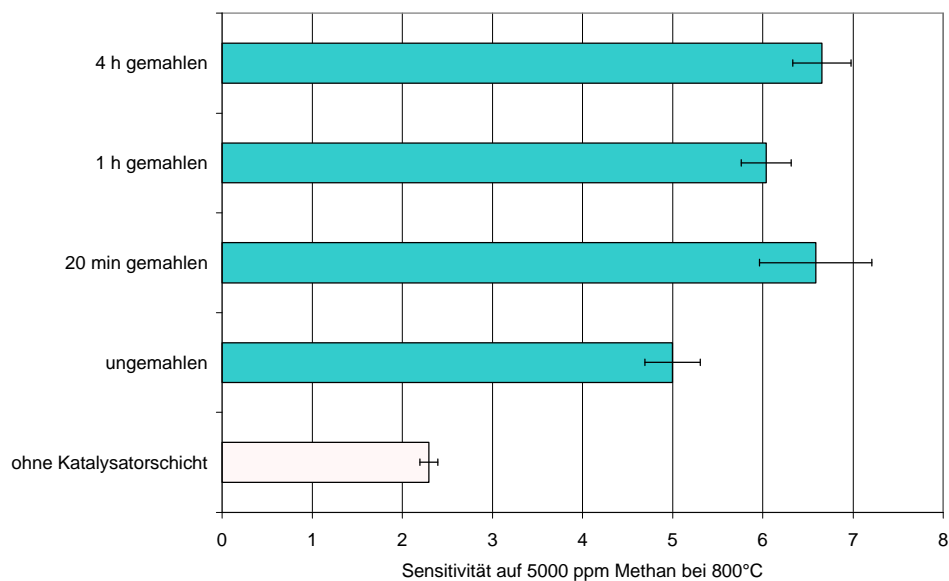


Abbildung 7: Vergleich der Sensitivität auf Methan von Sensoren ohne Katalysefilter und mit Katalysefilter. Einfluss der Pulvermahlung vor dem Ansetzen der Siebdruckpaste.

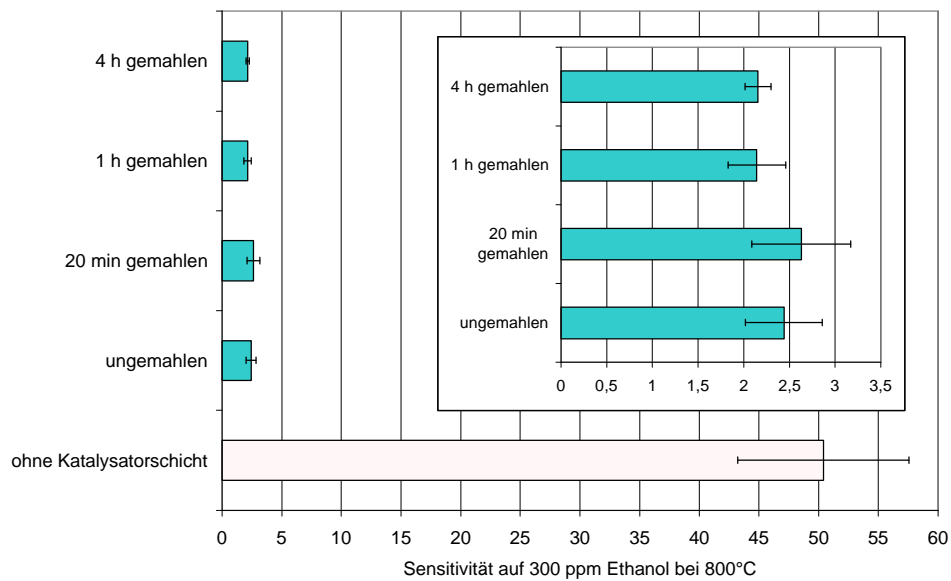


Abbildung 8: Vergleich der Sensitivität auf Ethanol von Sensoren ohne Katalysefilter und mit Katalysefilter. Einfluss der Pulvermahlung vor dem Ansetzen der Siebdruckpaste.

Als weitere Einflussgröße wurde die Schichtdicke der Katalysatorschicht untersucht (Abbildung 9). Verschiedene Schichtdicken wurden durch mehrfachen Siebdruck präpariert. Die auf diese Weise erzeugten Schichten haben eine Höhe von ca. 150, 250 und 320 μm . Auf die Methansensitivität hat die Variation der Schichtdicke in diesem Bereich keinen Einfluss, während für Ethanol eine weitere Verringerung der Sensitivität bei Verwendung der extrem dicken dreifach gedruckten Katalysatorschicht zu beobachten ist. Diese Beobachtungen sollen anhand von weiteren Chargen noch verifiziert werden, wobei auch noch dünnere Schichten untersucht werden.

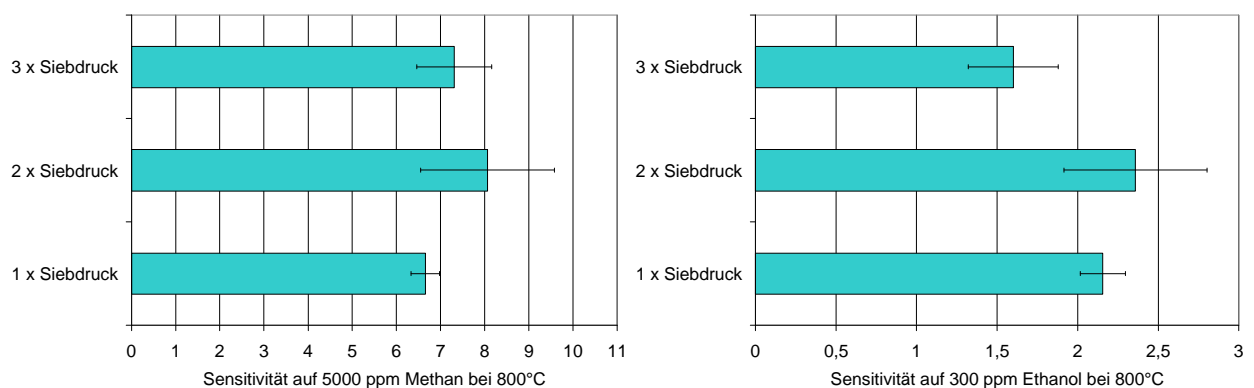


Abbildung 9: Einfluss der Schichtdicke des Katalysefilters auf die Sensitivität der Sensoren auf Methan (links) und Ethanol (rechts).

2.3 Sensitivität der Sensoren auf Erdgas

Die entwickelten Sensoren sollen in Haushalten mit Erdgasheizungssystemen zur Detektion von Erdgas eingesetzt werden. Bisher wurde die Sensitivität der Sensoren immer auf Methan alleine getestet, da Methan der Hauptbestandteil von Erdgas ist. Um unerwünschte Nebeneffekte durch weitere Erdgasbestandteile auszuschließen, wurden jetzt auch Messungen mit einem simulierten Erdgas durchgeführt. Insbesondere sollte dabei der Einfluss der im Erdgas enthaltenen reaktiveren höheren Kohlenwasserstoffe auf die Sensorreaktion untersucht werden.

Das simulierte Erdgas hat folgende Zusammensetzung auf: 6,56 Vol.% Stickstoff, 1,37 Vol.% Kohlendioxid, 84,70 Vol.% Methan, 5,63 Vol.% Ethan, 1,37 Vol.% Propan, 0,37 Vol.% Butan. Die Zusammensetzung von echtem Erdgas variiert entsprechend seiner Herkunft. Das hier simulierte Gas entspricht einem typischen in Deutschland üblichen Erdgas.

In Abbildung 10 ist die Änderung des Sensorwiderstands durch unterschiedliche Konzentrationen an Erdgas dargestellt. Gezeigt ist hier das Verhalten von einem Sensor ohne Katalysefilter und vier Sensoren mit Filter. Deutlich erkennbar ist die um den Faktor 3 verstärkte Widerstandsänderung durch die Ga_2O_3 -Dickschicht. Frühere Untersuchungen mit reinem Methan führten zu vergleichbaren Ergebnissen. Durch die zusätzlichen im Erdgas enthaltenen höheren Kohlenwasserstoffe wird die Sensorantwort im Vergleich zu der auf identische Mengen an purem Methan nur geringfügig erhöht. Dies bestätigt die Übertragbarkeit der zuvor nur mit Methan durchgeführten Versuche.

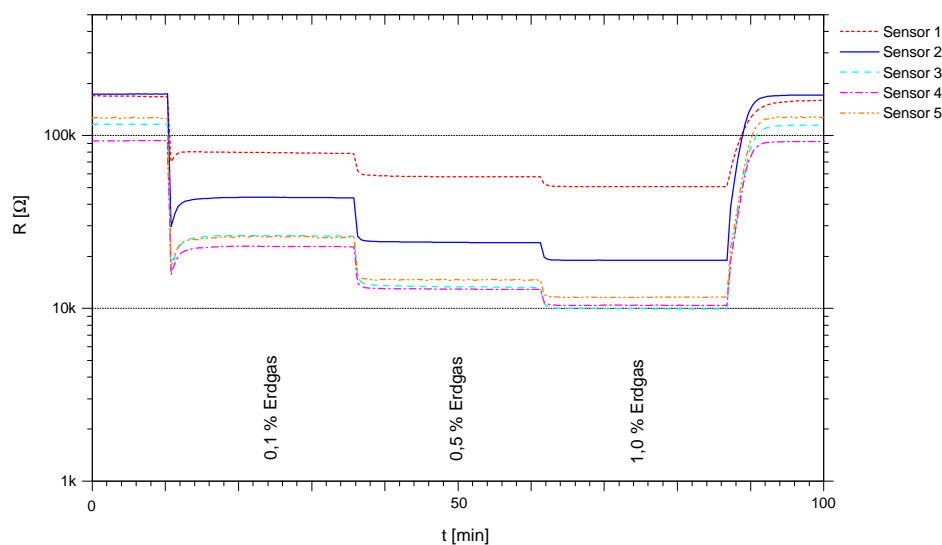


Abbildung 10: Sensorsignal auf Erdgas in verschiedenen Konzentrationen bei 800 °C. Vergleich eines Sensors ohne Katalysefilter (Sensor 1) mit Sensoren mit Katalysefilter (Sensor 2, 3, 4, 5).

Der Einsatz der Sensoren in Haushalten erfordert eine hohe Alkoholtoleranz. Abbildung 11 zeigt dazu ein simuliertes Szenario, bei dem eine Ethanolhintergrundkonzentration in Höhe von 300 ppm über einen längeren Zeitraum besteht und dann Erdgas (1,0 bzw. 0,1 Vol.%) austritt. Das Sensorsignal des Sensors ohne katalytischen Filter ist auf Ethanol so extrem, dass durch das zusätzliche Erdgas keine Änderung mehr auftritt. Eine Detektion des Erdgases wäre somit unmöglich. Ist dagegen der Sensor mit einem Filter ausgestattet, so wird durch 300 ppm Ethanol eine Verringerung des Widerstands um den Faktor 2,7 hervorgerufen und anschließend sinkt der Widerstand weiter um den Faktor 4 bei 1,0 Vol.% Erdgas bzw. um 2 bei 0,1 Vol.%. Die katalytische Filterung ermöglicht somit eine zuverlässige Erdgasdetektion auch bei gleichzeitiger Anwesenheit von Ethanol.

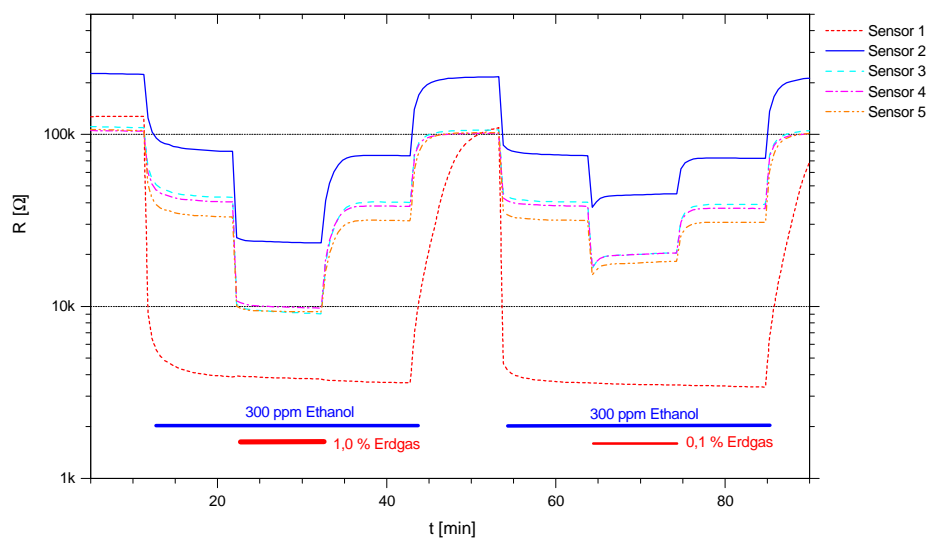


Abbildung 11: Sensorsignal auf Erdgas und Ethanol bei 800 °C. Vergleich eines Sensors ohne Katalysefilter (Sensor 1) mit Sensoren mit Katalysefilter (Sensor 2, 3, 4, 5).

3 Zusammenfassung und Ausblick

Die bisher durchgeführten Schritte zur Optimierung der Siebdruckpaste hinsichtlich ihrer rheologischen Eigenschaften stellen einen wichtigen Beitrag für die industrielle Fertigung der Sensoren mit Katalysefilter dar. Auch durch die Untersuchungen der verschiedenen möglichen Einflussgrößen auf die Gassensitivität (Temperatur, Korngröße, Schichtdicke) lassen sich für die Herstellungsparameter der Katalysatorschicht sowie für die Sensorbetriebsbedingungen wichtige Erkenntnisse gewinnen. Mit den Versuchen zur Simulation des Einsatzes der Sensoren mit Katalysefilter in Haushalten zur Erdgasdetektion konnte die Leistungsfähigkeit des Filters bestätigt werden. Diese Messergebnisse machen

auch eindrucksvoll die Notwendigkeit des Katalysefilters für einen sinnvollen Einsatz der Sensoren in diesem Bereich deutlich.

Neben Untersuchungen, die die bisher durchgeführten abrunden sollen, sowie Versuchen hinsichtlich der Langzeitstabilität sind als nächstes vor allem Experimente zur Aufklärung der ablaufenden Reaktionsmechanismen geplant.

4 Finanzielle Beteiligung des Industriepartners

Die Siemens AG hat sich an diesem Projekt im Zeitraum vom 1.1.-31.12.1999 wie folgt finanziell beteiligt:

A. Verbrauchsmaterialien	DM 75600.-
B. Fremdleistungen	DM -.-
C. Personalkosten für 24 Mannmonate	DM 340400.-
D. Abschreibungen für verwendete Geräte sowie deren Betriebsmittel	DM 128520.-
E. Overhead	DM 38116.-

(gemäß dem Kostenplan f. Wirtschaftsunternehmen werden 7% der Summe A bis D also DM 38116.- als Overhead anerkannt).