



Bewertung der VOC-Belastung von Innenräumen mit Halbleiter-Gassensoren

26. WaBoLu Tagung, 22.05.2019, Berlin

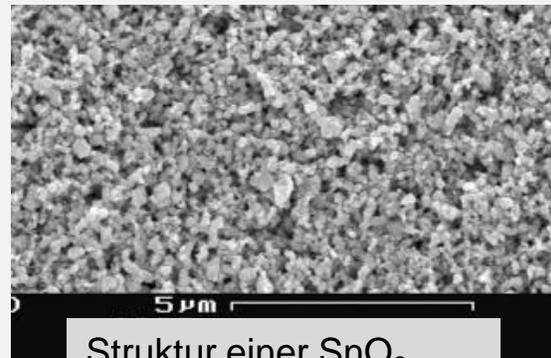
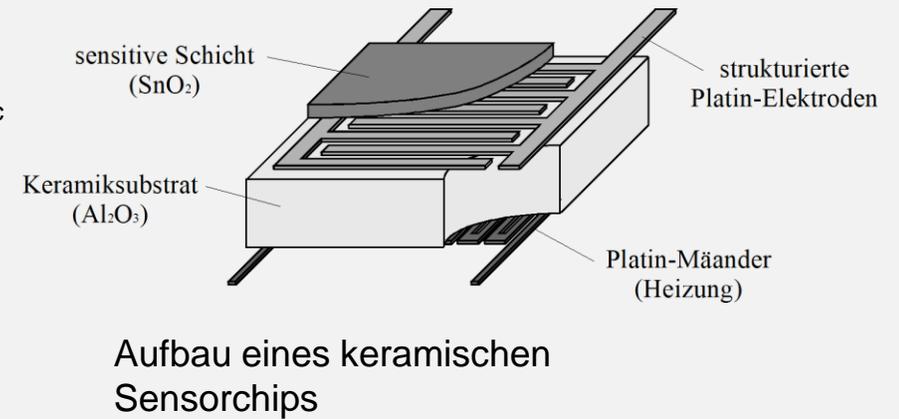
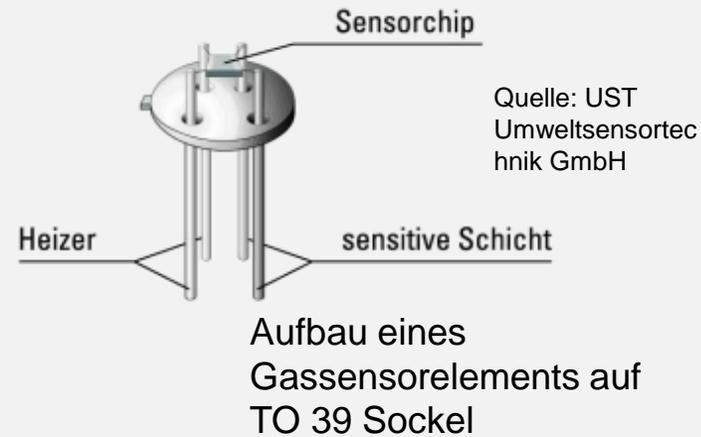
Tilman Sauerwald

t.sauerwald@lmt.uni-saarland.de

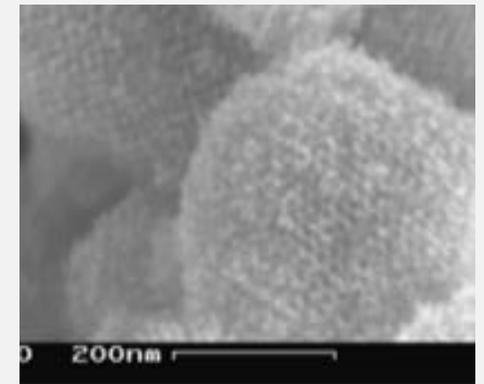
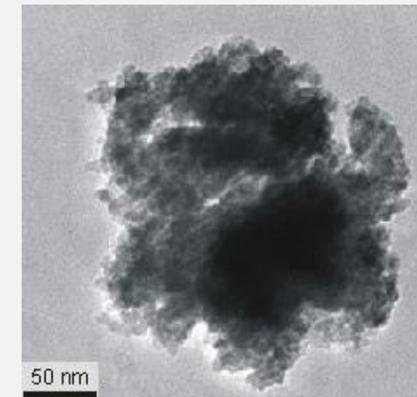


Granulare Schichten von halbleitenden Metalloxiden auf Keramiksubstraten oder SiO_2 -Membranen.

- **Sensitiv**
- **Breitbandig**
- **Kostengünstig**
- Robust, klein, geringer Gasverbrauch,...
- **Selektiv?**
- **Stabil?**



Struktur einer SnO_2 Sensorschicht



Nanostruktur sensitiver SnO_2 Körner (links ungeordnet - rechts geordnet)

Anwendungsfelder:

- Luftgütemessung in PKW
- Lecksuchgeräte
- Brandmelder (Sondermelder)
- Dichtheitsprüfung
-

Neu aufkommende Felder:

- Innenraumluftqualität
- Geruchsmonitoring
- IoT Devices
- Medizinische Anwendungen



Luftgütemessung in PKW

Quelle: Paragon



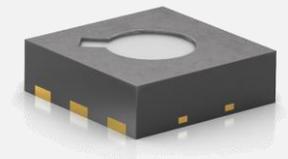
Dichtheitsprüfung

Quelle: 3S Sensor Solutions GmbH

Integrierte Systeme mit ASIC



Quelle: IDT

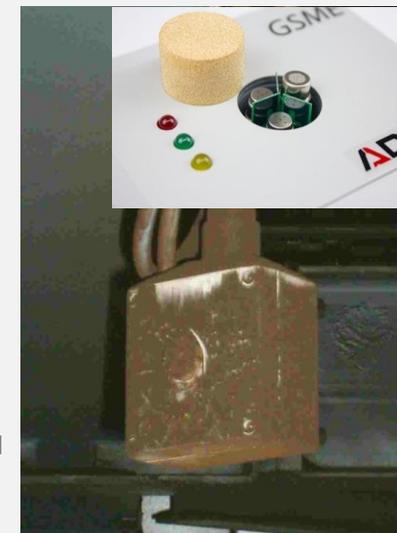


Quelle:
SENSIRION



Lecksuchgerät

Quelle: UST Umweltsensortechnik GmbH



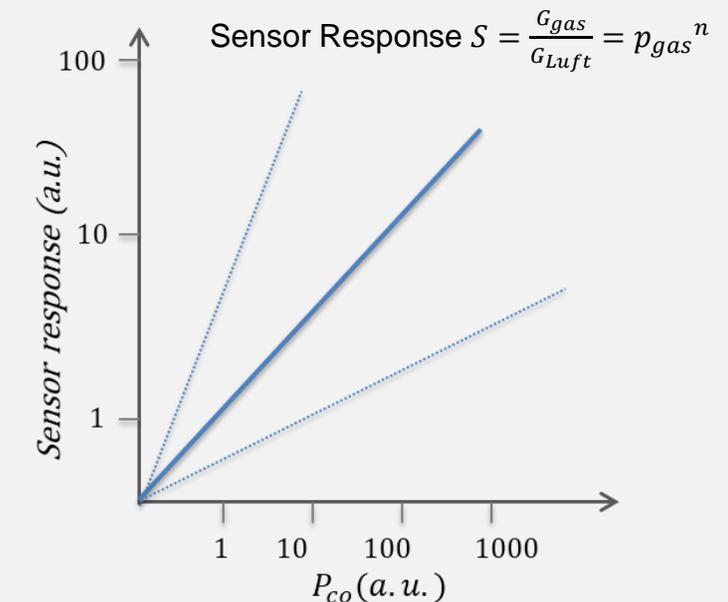
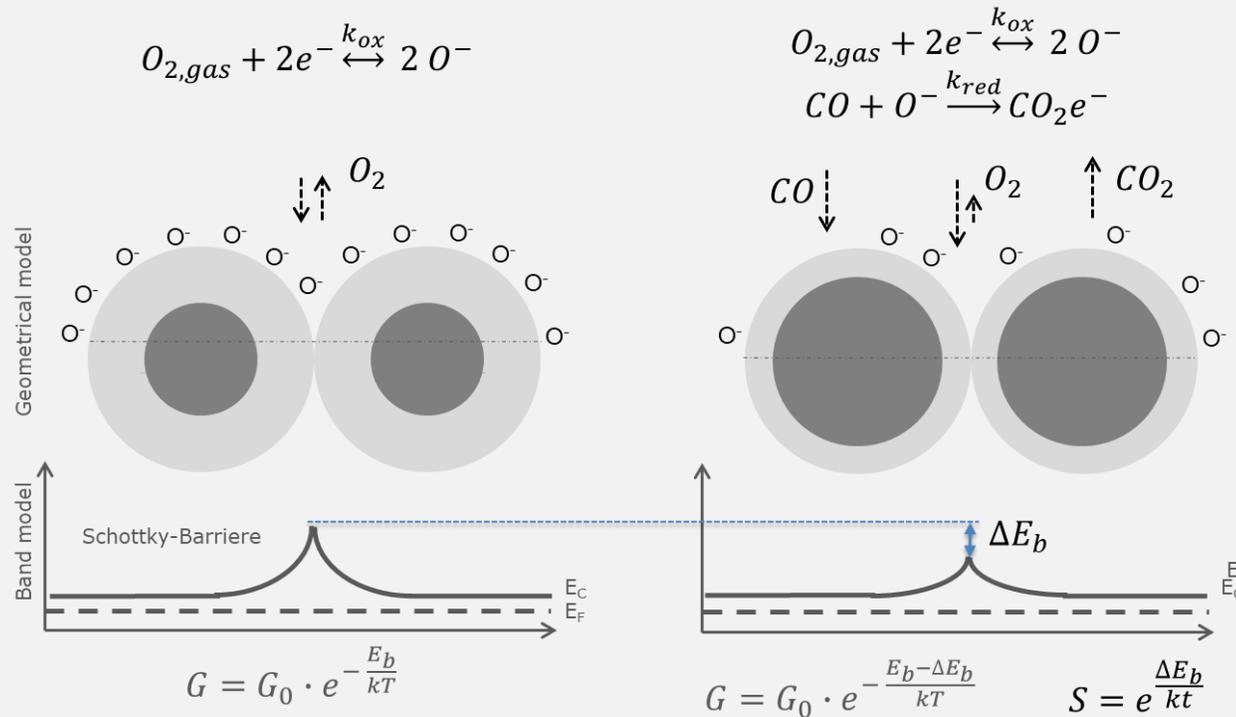
Sonderbrandmelder neu
Einsatz über einem
Kohleförderband

Quelle: GTE Industrieelektronik



Quelle: Bosch
Sensortec

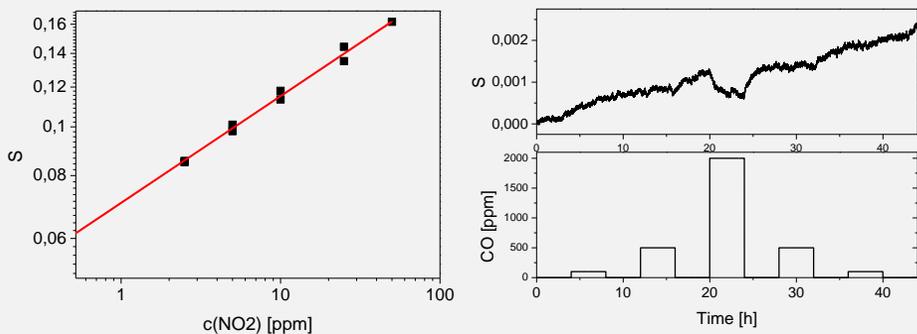
- Der Sensor ist ein gasabhängiger Widerstand (bzw. Leitwert G)
- Besonders relevant sind Korn-Korngrenzen (häufig nur eine einzelne dargestellt)
- Durch Sauerstoffionen wird der Leitwert stark verringert (im Gleichgewicht mit der Luft)
- Reduzierende Gase verschieben das Gleichgewicht der Sauerstoffbedeckung



M. Madou, S.R. Morrison, Chemical Sensing with solid states devices, Academic Press, Boston, 1989

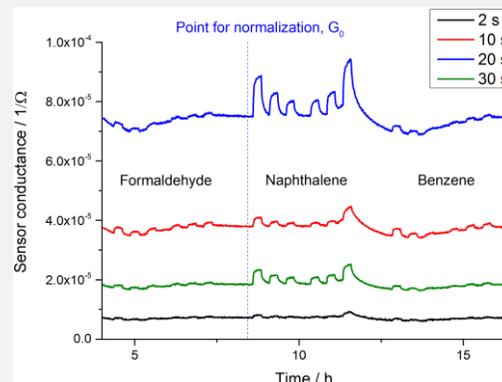
- Für TVOC-Messungen werden fast immer sehr breitbandige Sensoren bei hohen Temperaturen eingesetzt, die z.B. mit Palladium dotiert sind und so (fast) alle Gase umsetzen.
- Es sind durchaus aber auch mehr oder weniger selektive Sensoren beschrieben, bei denen nur ein bestimmtes Gas oder wenige Gase gut auf der Oberfläche reagieren.

ITO: guter Response auf NO_2 (und O_3) - kein Response auf reduzierende Gase z.B. CO.



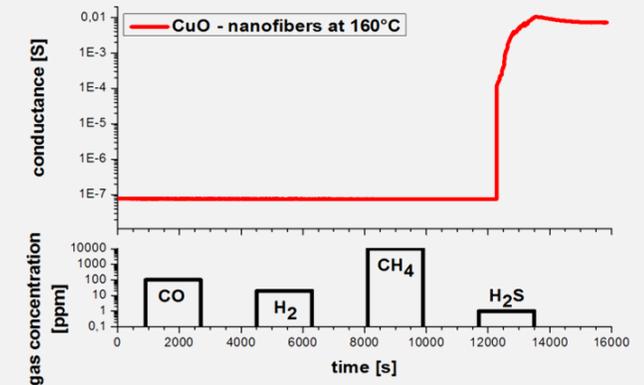
T. Sauerwald et al. *Stickoxidsensor aus einem einzelnen Indium-Zinnoxid (ITO) Nanodraht*; DSS-Tagungsband ISBN 978-3-9813484-5-3, 18-21. doi: 10.5162/11dss2013/1.3

WO_3 : Naphthalin sehr selektiv gegen Formaldehyd, Benzol, Ethanol



M. Leidinger et al. Selective Detection of Naphthalene with Nanostructured WO_3 Gas Sensors prepared by Pulsed Laser Deposition, *J. Sens. Sens. Syst.* (2016), 5, 147-156

CuO Sensoren: sehr selektiv auf H_2S



J. Hennemann et al., CuO thin films for the detection of H_2S doses, *physica status solidi* 212 (6), 1281-1288

Ziel: Aus einem physikalischen Sensor mehrere Signale gewinnen (virtuelle Sensoren).

Methode: Dynamische Betriebsweise z.B. Änderung der Temperatur.

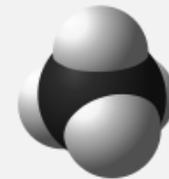
- Gasreaktion ist temperaturabhängig.
- Optimale Temperatur vom Gas abhängig

Aber: Temperaturänderung verursacht Änderung des Gleichgewichtszustands (v.a. O⁻) auf der Oberfläche, die sich erst langsam (Sekunden bis Minuten) zurückbildet.

- Modell für Temperaturzyklus erforderlich um optimalen Betrieb zu bestimmen.

Alter Hut!

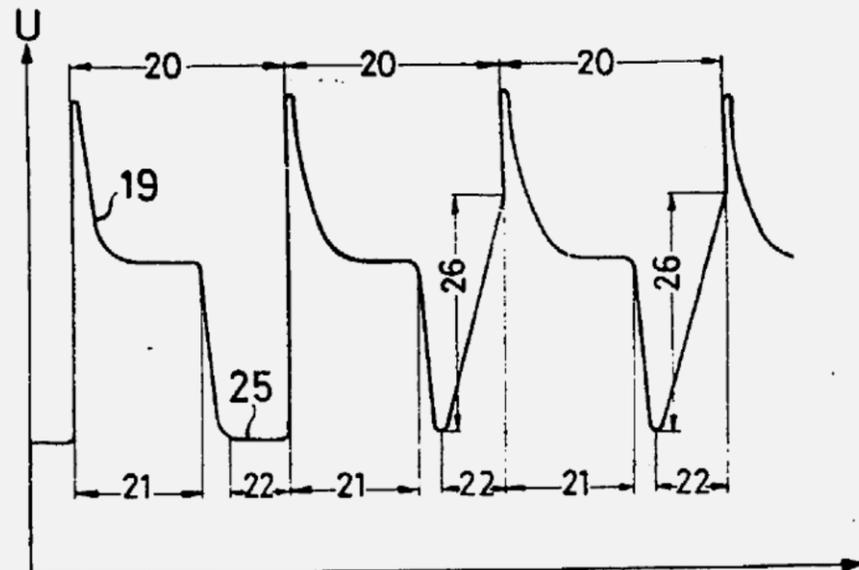
Unterscheidung von Methan und Kohlenmonoxid in Kohleminen



Methane: reacts at high temperature



CO: reacts at low temperature



Heating voltage profile modified after patent AU72921/74, Hartmut Eicker 1974

Sensorresponse in Abhängigkeit der Temperatur

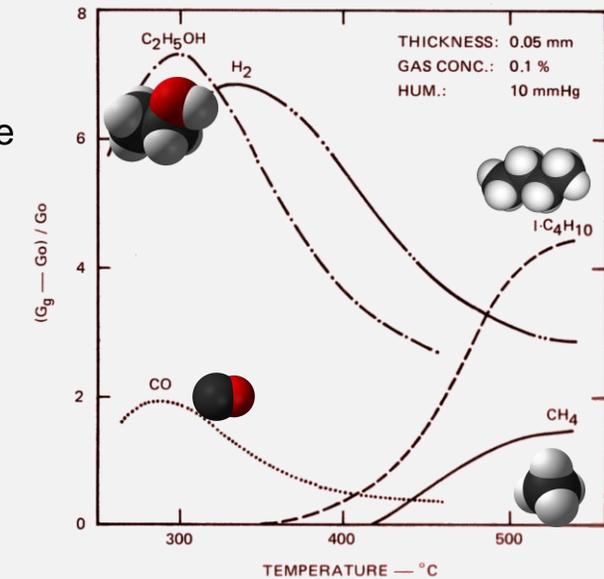


Figure 12.5 Temperature dependence of gas sensitivity for a thin layer sensor (Ref. 43)

Modified after: M. Madou, S.R. Morrison, Chemical Sensing with solid states devices, Academic Press, Boston, 1989

Die Bedeckung mit Sauerstoff nimmt mit der Temperatur zu.

Da die Änderung des Gleichgewichts viel langsamer ist als die Heiz- und Abkühlraten der Sensoren, gibt es im Temperaturzyklus typischerweise Zustände im Übergang zwischen zwei Gleichgewichtszuständen.

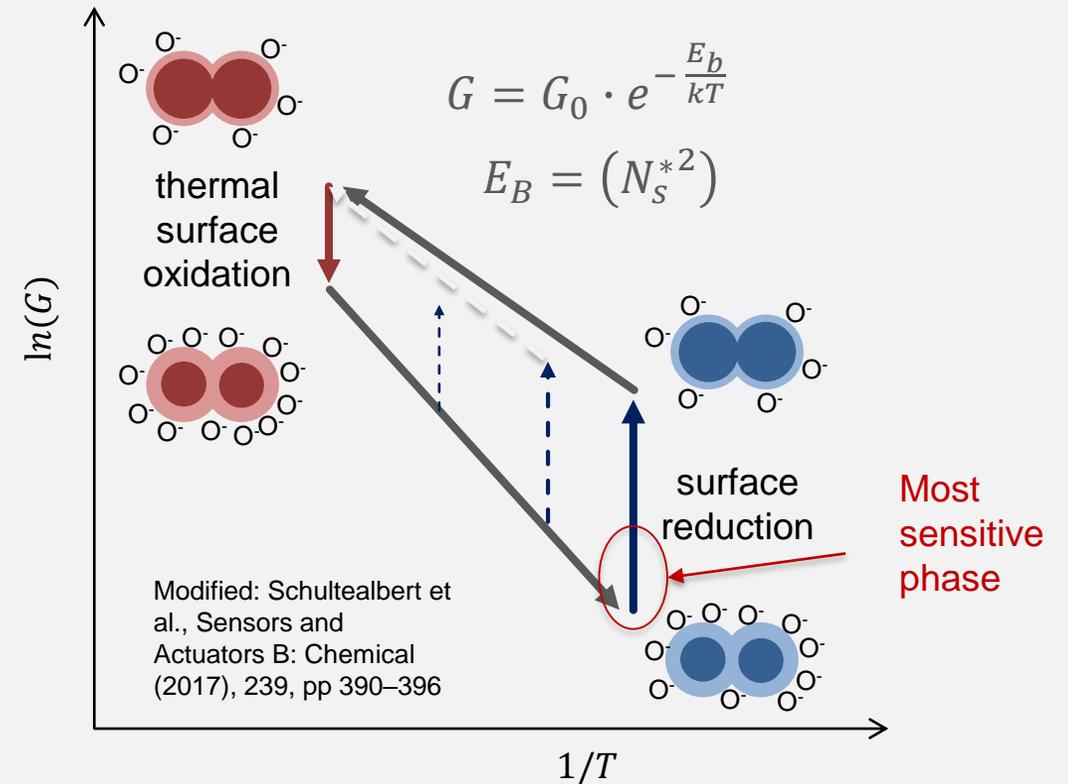
Diese haben andere Eigenschaften als Gleichgewichtszustände.

Beste Betriebsweise:

- Sensor aufheizen
- Oxidation der Oberfläche
- Schnelle Temperaturreduktion
- Reduktion der Oberfläche

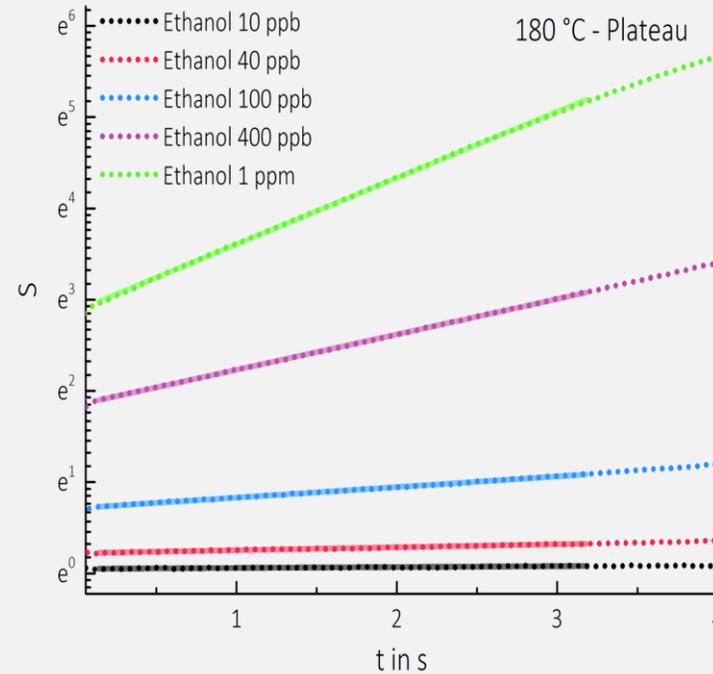
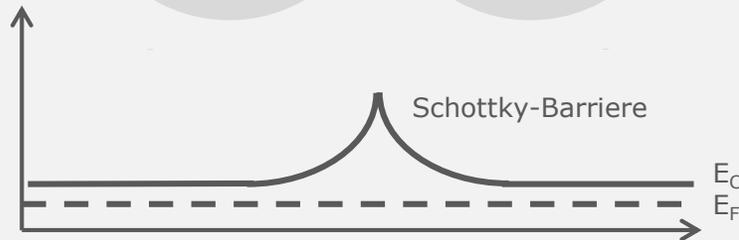
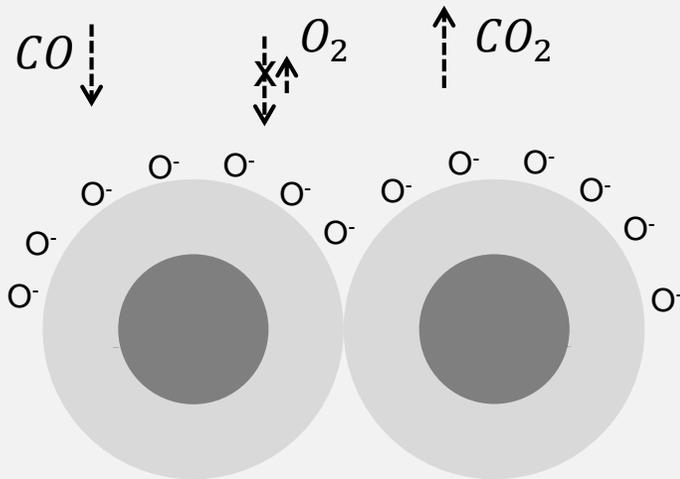
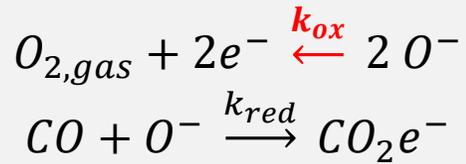
$$\frac{dN_s^*}{dt} = k_o \exp\left(-\frac{N_s^{*2}}{k_b T}\right) \exp\left(\frac{\Delta H_O}{k_b T}\right) - (k_{\text{gas}} + k_{\text{atm}}) N_s^*$$

Sensor conductance depends on surface charge and temperature

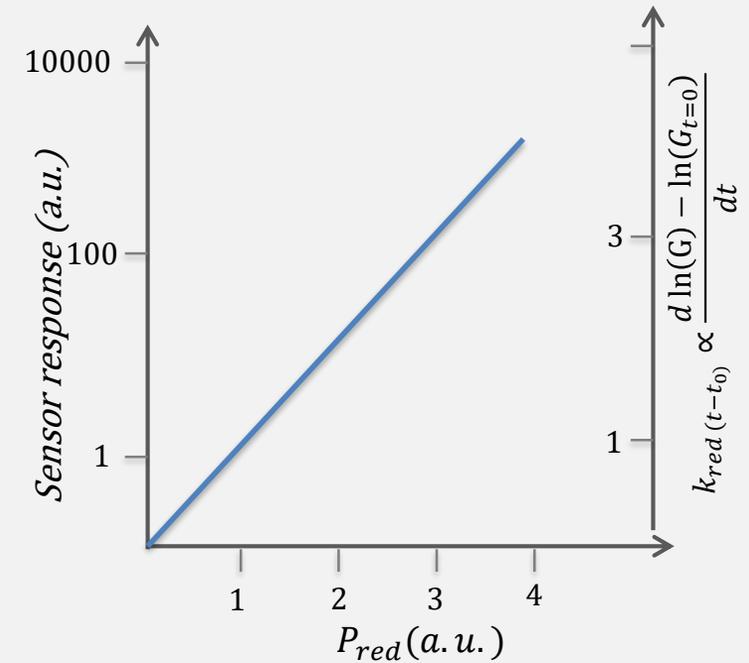




Kurz nach einer Temperaturreduktion hängt die Änderung der Signals exponentiell von der Gasdosierung ab.

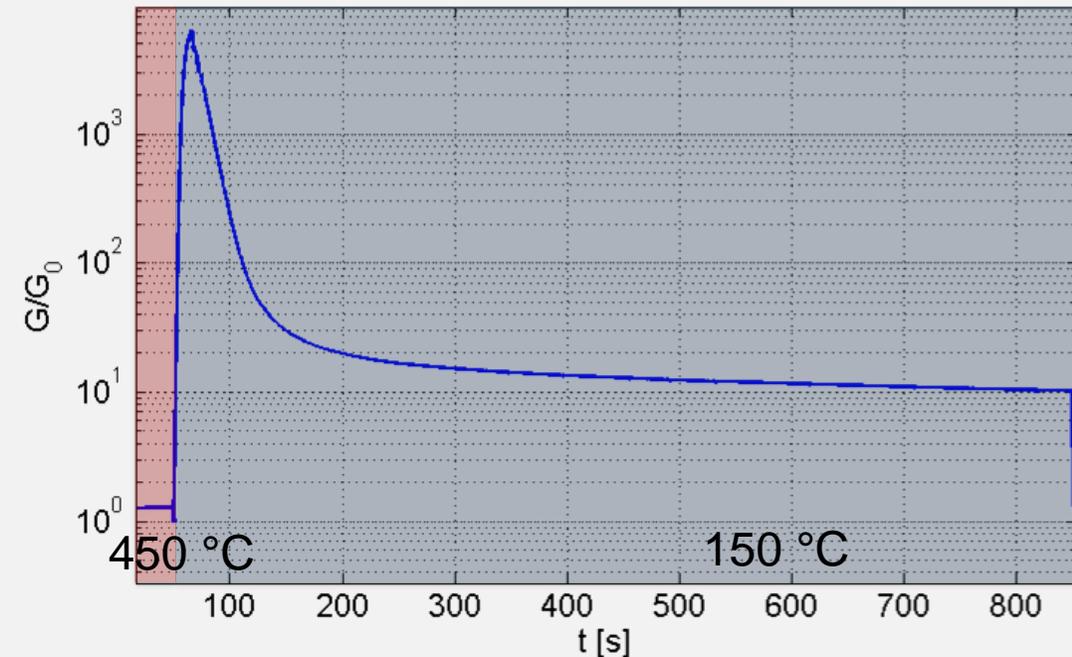


Tobias Baur, Andreas Schütze, Tilman Sauerwald, tm - Technisches Messen, 82 (4), 187–195 (2015)



Exemplary measurements for various gases cf.: C. Schultealbert, T. Baur, A. Schütze and T. Sauerwald, MDPI Sensors (2018) 18::744

- Der Anstieg der Empfindlichkeit kann sehr hoch sein.
- Rechts: Sensorresponse auf 1 ppm Ethanol und Temperatursprung von 450 °C auf 150 °C
- Die Sensorresponse steigt um fast drei Größenordnungen
- Die Nachweisempfindlichkeit wird um 1-2 Größenordnungen verbessert (von ~ 100 ppb auf ~ 1 ppb).



Nach: Tilman Sauerwald, Tobias Baur, Andreas Schütze, XXVIII. Messtechnisches Symposium des Arbeitskreises der Hochschullehrer für Messtechnik, Tagungsband, Shaker Verlag, Aachen (2014),

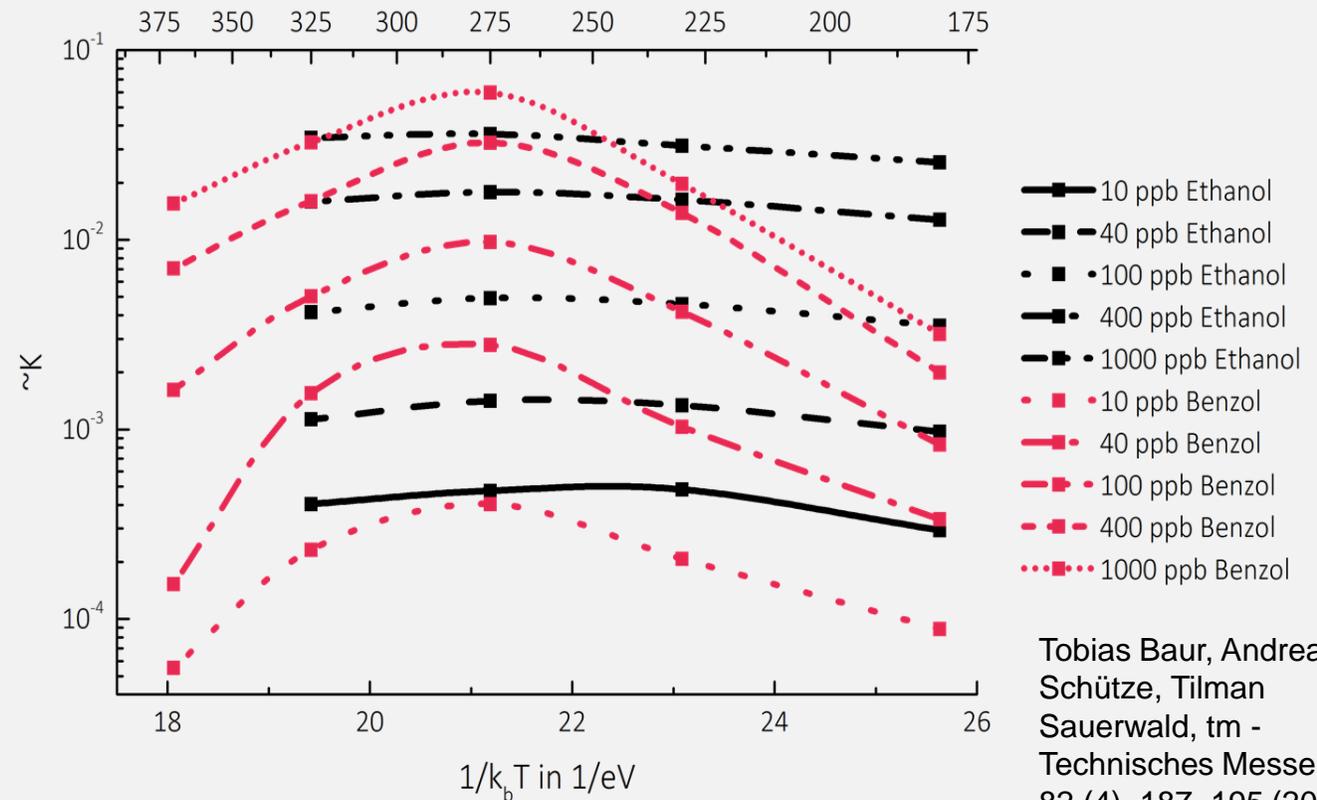
- Ratenkonstanten der Oberflächenreduktion können direkt zur Quantifizierung genutzt werden.

- Charakteristischer Verlauf wird zur Gaserkennung genutzt

- Einige Merkmale weisen auch eine geringe Selektivität auch (Responsefaktor bei Summenmessung nahe 1)

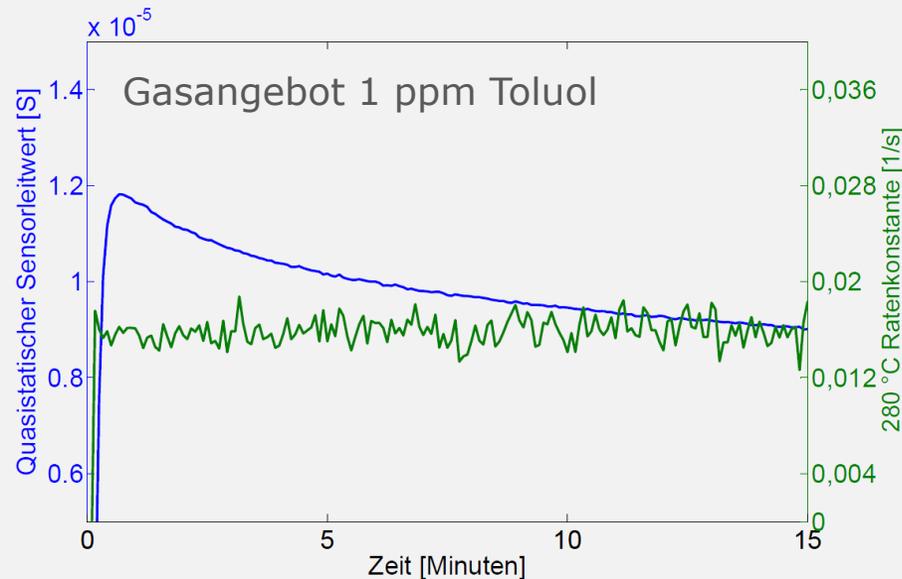
$$\frac{d \ln(G)}{dt} = \frac{2 \cdot E_B(0)(k_{-A} + k_{gas})}{k_B T}$$

T in °C

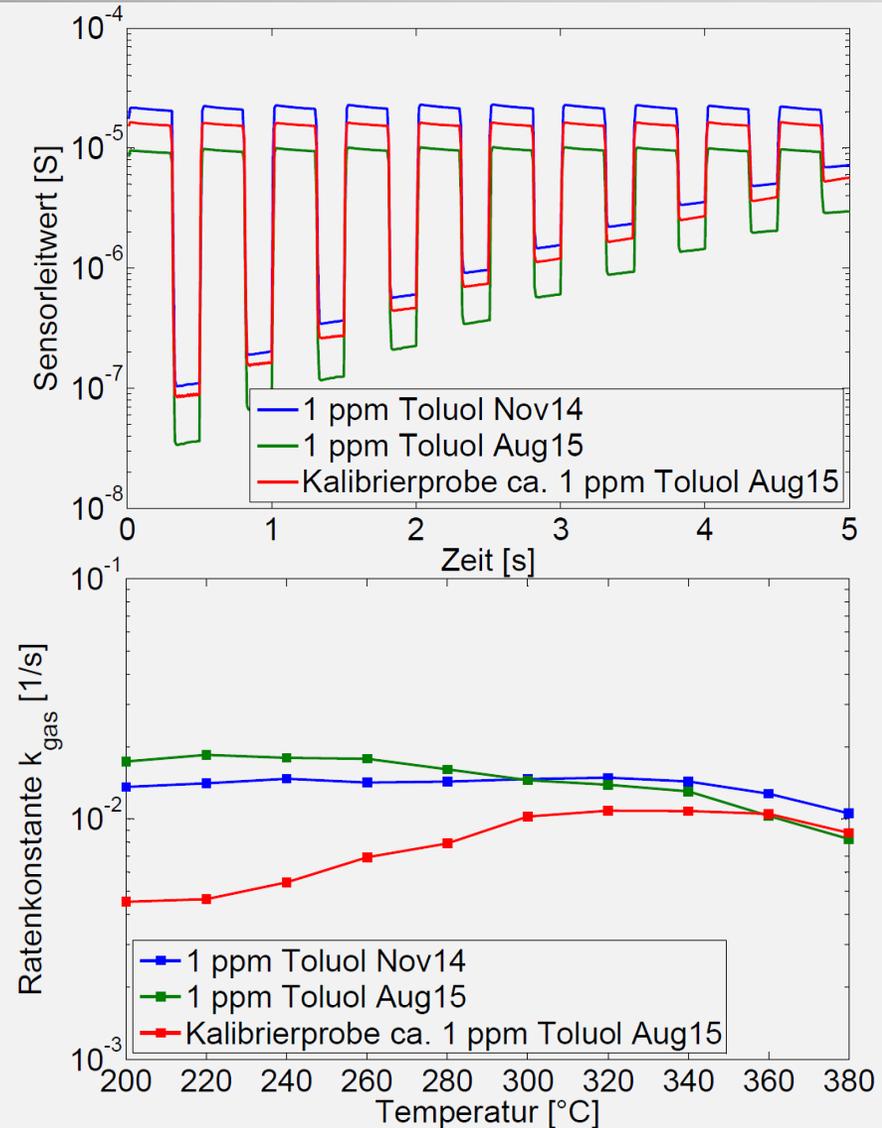


Tobias Baur, Andreas Schütze, Tilman Sauerwald, tm - Technisches Messen, 82 (4), 187–195 (2015)

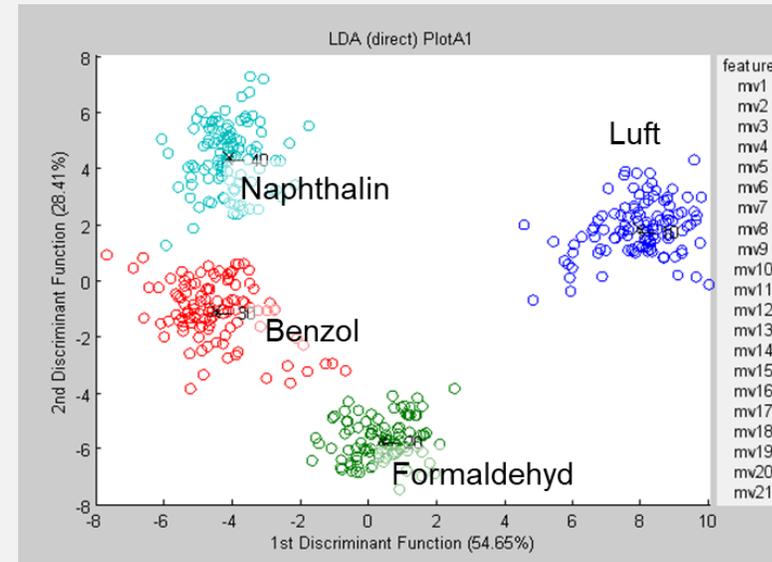
- **Vergleich Modell & Ergebnisse**
 - Kurzzeitdrift (unten): Überschwingender Sensorleitwert, konstante Ratenkonstante
 - Langzeitdrift (rechts): Sensoralterung & Schwankungen in den Umgebungsbedingungen, geringer Einfluss auf Ratenkonstante



Nach: Schultealbert, T. Baur, A. Schütze, S. Böttcher, T. Sauerwald, *A novel approach towards calibrated measurement of trace gases using metal oxide semiconductor sensors*, Sensors and Actuators B: Chemical (2017), 239, pp 390–396



- **mehrere virtuelle Sensoren** ermöglichen Erkennung **verschiedener Substanzen**.
- Auch **kleine Konzentrationen** von z.B. VOC im Ethanol-Hintergrund können mittels Temperaturzyklus **richtig klassifiziert** werden.
- Getestet wurden ca. 40 Testpunkte am Gasmischer
- Die **reale Zusammensetzung** des Hintergrund (VOC + Permanentgase) ist jedoch viel **komplexer als im Test**
- Für Gase, die sehr **empfindlich nachgewiesen werden müssen** die **aber wenig charakteristische Sensorreaktion zeigen**, ist das schwer umzusetzen



M. Leidinger, T. Sauerwald, W. Reimringer, G. Ventura, and A. Schütze, *Selective detection of hazardous VOCs for indoor air quality applications using a virtual gas sensor array*, J. Sens. Sens. Syst., 3 (2014), pp. 253-263

Target gas	Konzentration (ppb)	Feuchte	Hintergrund (EtOH ppm)
Luft	NA	40%, 60%	none, 0.4, 2
Formaldehyd	10, 100	40%, 60%	none, 0.4, 2
Benzol	0.5, 4.7	40%, 60%	none, 0.4, 2
Naphthalin	2, 20	40%, 60%	none, 0.4, 2

Hintergrund ist gereinigte Nullluft ohne H₂ und CO



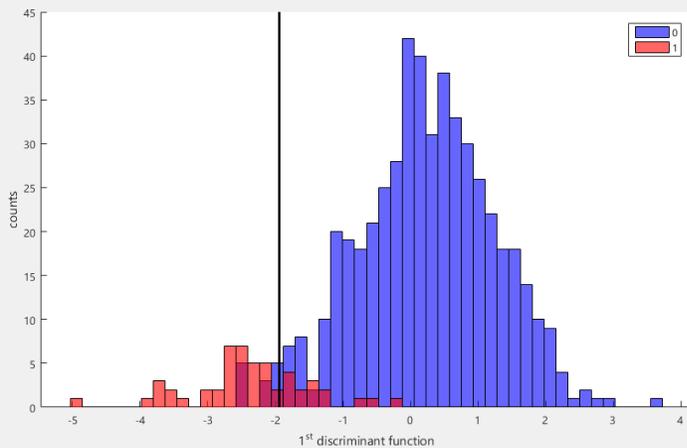
- Variation von Zielgasen und anderen VOC*
- Ubiquitärer Hintergrund: 150 ppb CO, 500 ppb H₂, 1.840 ppb CH₄
- DoE reduziert die Variation von VOC und Feuchte auf 45 Variationen (je Zielgas).
- Testdauer ca. 50-100 h



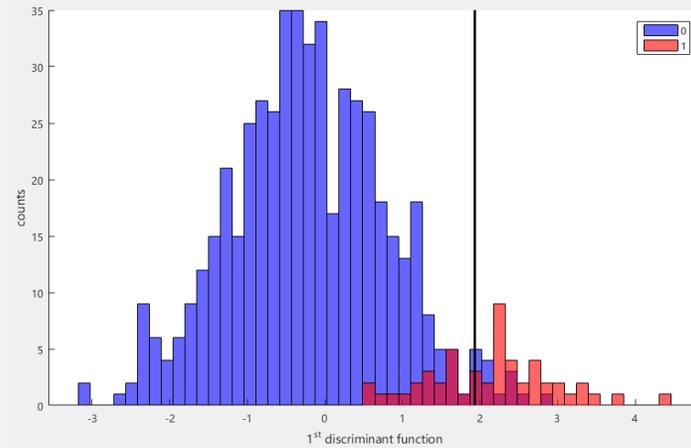
Gas	Lowest concentration	Highest concentration	Guide-line value	Target variation	Interferent* variation	Humidity variation	Total number variations
Formaldehyde	20 ppb	200 ppb	80 ppb	3-7	3-5	3 (30%, 50%, 70%)	45
Benzene	0.5 ppb	3 ppb	1.5 ppb	3-7	3-5	3	45
Naphthalene	0.5 ppb	5 ppb	2 ppb	3-7	3-5	3	45
total							135

*VOC with the following functional groups: aldehydes, n-alkanes, alcohols, aromatics, ketones, terpenes

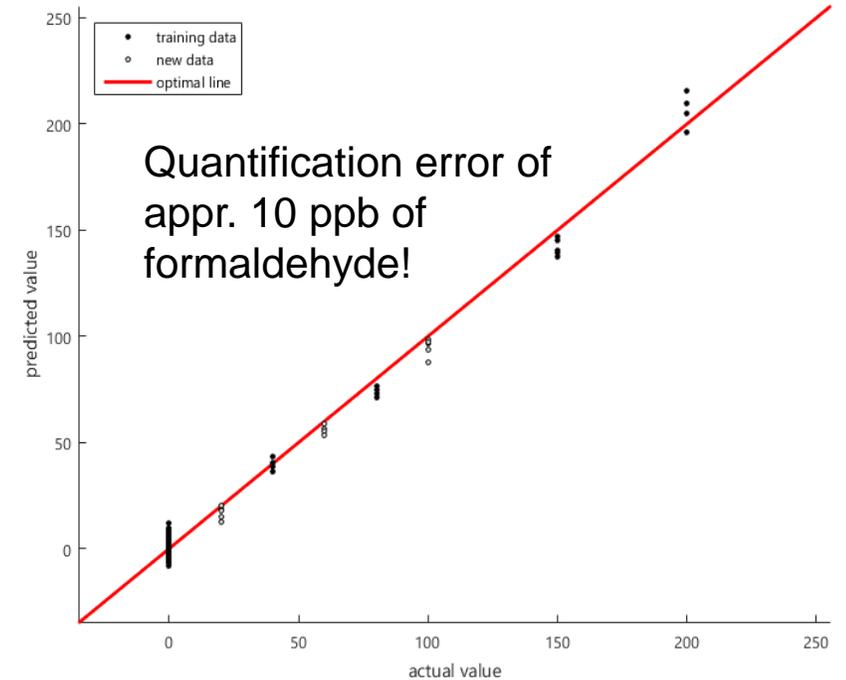
- Mit dem komplexeren Hintergrund bleibt die Erkennung und Quantifizierung von Formaldehyd gut möglich.
- Bei Benzol und Naphthalin gibt es zahlreiche Fehlklassifikationen.
- Alle Substanzen haben ähnliche Detektionslimits aber verschiedene Zielwerte



Naphthalin über Limit (rot)



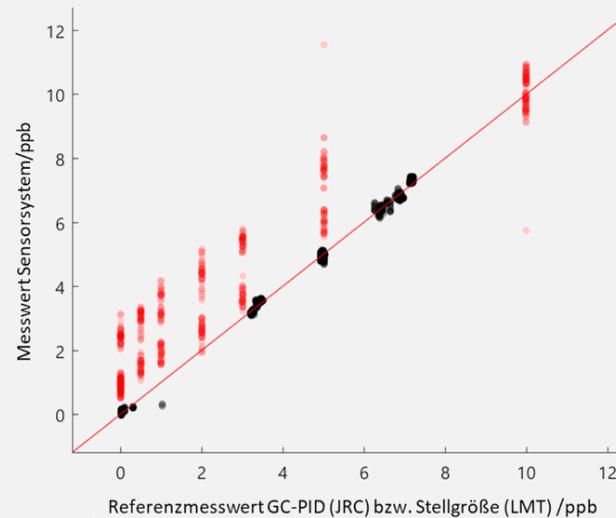
Benzol über Limit (rot)



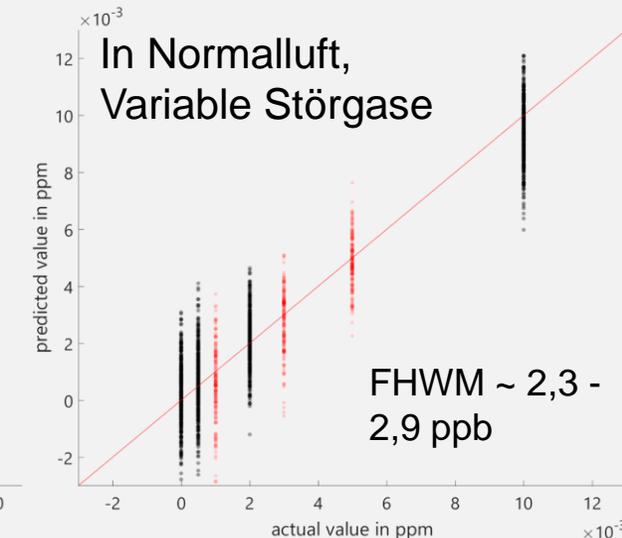
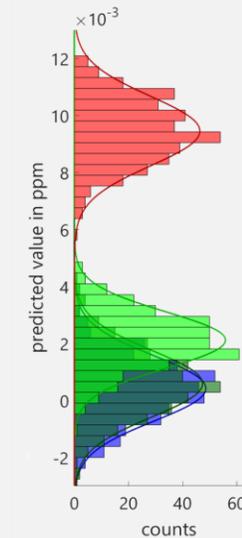
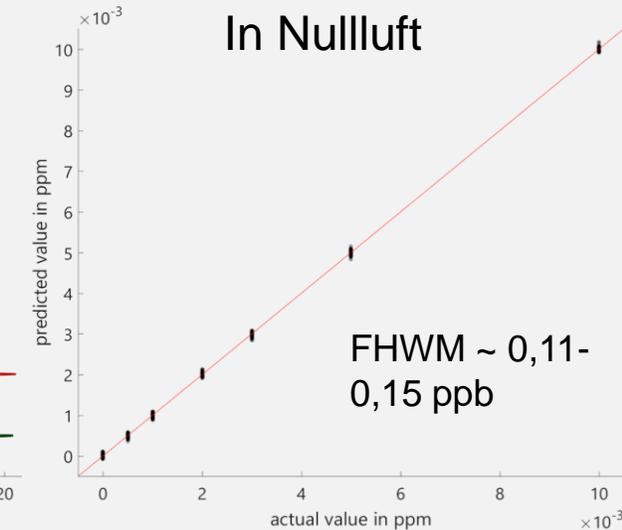
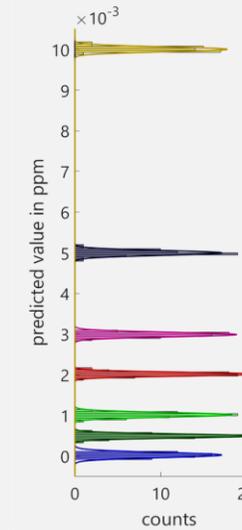


- Vergleich der Messgenauigkeit von Benzol mit/ohne Störgashintergrund (AußenluftszENARIO)
- StörGase verschlechtern die Messgenauigkeit von wenigen 100 ppt auf wenige ppb.
- Für die Verschlechterung sind v.a. H₂ und CO während z.B. Toluol kaum beiträgt.
- Kalibrierung lässt sich zwischen Laboren übertragen, aber mit zusätzlichem Fehler

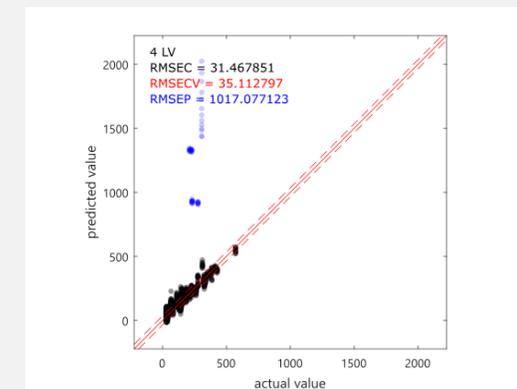
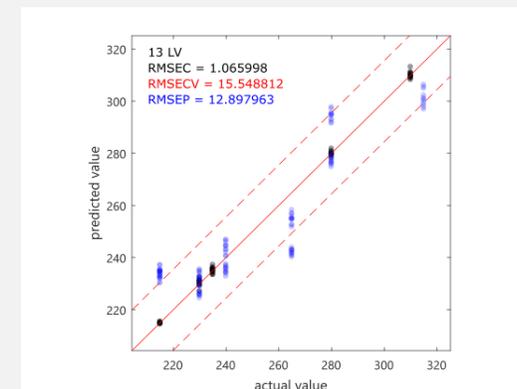
gas	background type	concentration
Feuchte [%]	veränderlich	10, 25, 40
Benzol [ppb]	veränderlich	0, 0.5, 1, 2, 3, 5, 10
Toluol [ppb]	veränderlich	0, 2, 20
CO [ppb]	Ubiquitär, veränderlich	150, 500
Methan [ppb]	Ubiquitär	1,840
Wasserstoff [ppb]	Ubiquitär	500



T. Sauerwald et al., J. Sens. Sens. Syst. 7 235-243, (2018)



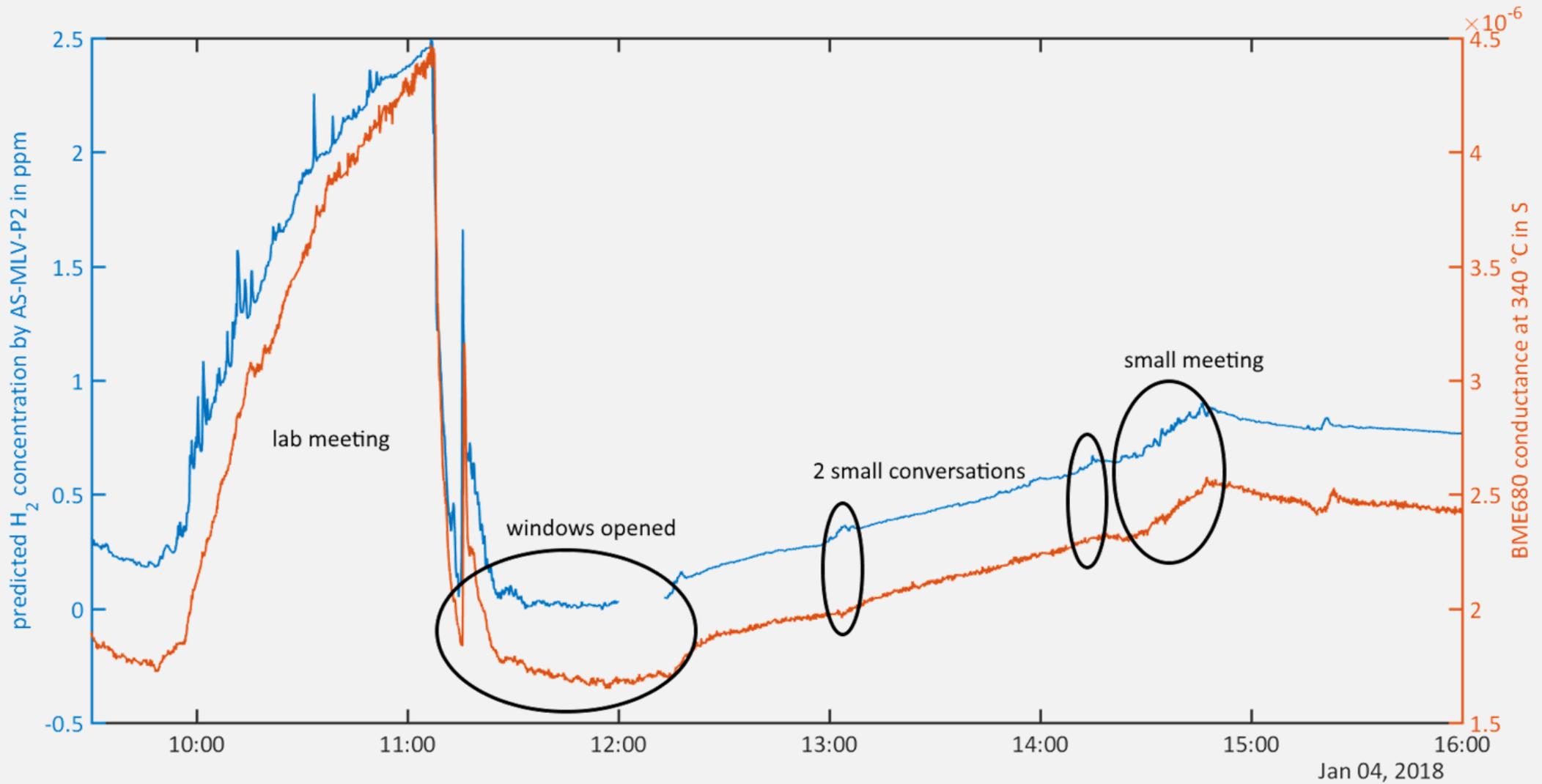
- Laborübertragbarkeit im Innenraumhintergrund ist noch schwieriger nachzuweisen, da der Hintergrund sehr komplex ist.
- Für einzelnen (V)VOC (selbst für Formaldehyd) noch nicht erfolgreich.
- Für TVOC gute Ergebnisse
- Übertragbarkeit des Modells nicht immer in beliebige Richtung möglich (wenn eine Anlage zusätzliche Variationen einbringt – hier vermutlich H_2)



M. Bastuck, T. Baur, M. Richter, B. Mull, A. Schütze, T. Sauerwald, *Comparison of ppb-level gas measurements with a metal-oxide semiconductor gas sensor in two independent laboratories*, Sensors and Actuators B: Chemical 273 (2018), 1037-1046

- Zwei Sensoren
 - Vorbehandelter H₂-selektiver Sensor AS-MLV P2
 - TVOC sensor (BME680)
- Raum
 - Besprechungszimmer/
Bibliothek
 - Teppichboden
 - Bücherregale
 - Kaffeemaschine
 - Fläche 32 m²
 - Volumen ca. 96 m³







Derzeitige Norm ISO 16000:29 ist nicht ausreichend um Qualität der Messung von TVOC mit Halbleiter-Gassensoren sicherzustellen.

Probleme sind (u.a.)

- Kalibration mit einem festen Testgemisch - somit werden Responsefaktoren nicht erfasst.
- Die typischen Störeinflüsse (z.B. H₂) sind nicht spezifiziert und auch weithin nicht bekannt.

Großer Bedarf auch von Herstellern ergänzende Standards zu schaffen. Mehr als 40 Teilnehmer*innen beim Auftakttreffen.

Call for participation and program

Workshop

Setting standards for low-cost Air Quality sensors

Thursday, April 11, 2019, 9 a.m. – 3 p.m.

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

Branch Fabekstraße, building 89, Unter den Eichen 44-46, 12203 Berlin

Why this workshop?

Recent years have seen various activities worldwide aimed at introducing low-cost sensors for monitoring of air pollution and air quality (AQ). These cover sensors for particulate matter (PM) as well as for hazardous gases like CO, NO_x, ozone, SO₂ as well as carcinogenic VOCs like formaldehyde and benzene, but also odour nuisance monitoring and indicator gases for air quality such as CO₂, H₂ or tVOC (total VOC), the latter especially for indoor air quality (IAQ).

A primary concern in this field is the data quality or simply the question: can low-cost sensors actually provide relevant information? This fundamental problem has to be addressed with respect to the different fields of application, i.e. outdoor air quality, indoor air quality and odour monitoring, due to the different references available today.

The organizers of this workshop believe that low-cost sensors can indeed provide additional insights, information and services if certain standards are met. The aim of this workshop is to reflect current standardization activities, identify gaps and to potentially initiate new activities for addressing critical gaps.

Outline of the workshop

The workshop will set the scene by reflecting the state-of-the-art in low-cost AQ sensors, the importance of standardization as well as existing standards (European AQ directive, ISO 16000 for IAQ). It will then present current activities and first results of various working groups:

- CEN TC 264 (Air Quality), WG42: Ambient air - Air quality sensors
- CEN TC 264, WG41: Emissions and ambient air - Instrumental odour monitoring
- VDI/VDE GMA FA2.62: Fachausschuss Multigassensorik
- FIMEA: Working Group on air quality micro sensors certification

A specific focus of the workshop will be the discussion of standards for IAQ sensors. This field has seen a tremendous effort from many industrial players to provide novel "digital" gas sensors allowing ubiquitous AQ monitoring using mobile phones and IoT devices. However, tests outlined in ISO 16000 part 29 (test methods for VOC detectors) seem inadequate for providing a suitable frame of reference for manufacturers and end users alike.

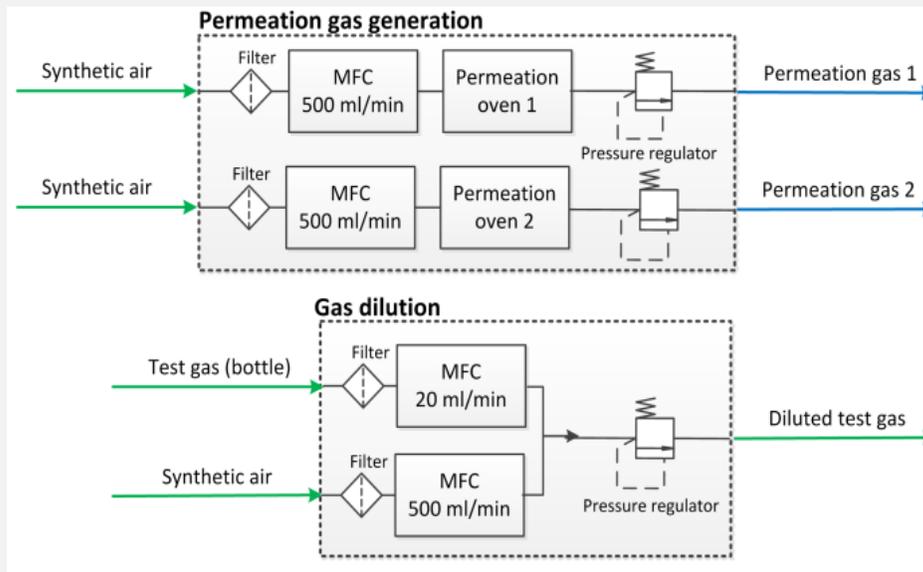
In the discussion, we want to reflect similarities and differences between the various application fields to identify possible common goals and requirements, but also specific standards which should allow developers and manufacturers a common frame of reference. Finally, a quality standard helping users – not only companies but especially citizens – understand the value and limitations better to make full use of low-cost sensor data is required for achieving better acceptance and to open up new markets for AQ sensor systems.

Gasmischanlage für die Messung von Spurengasen:

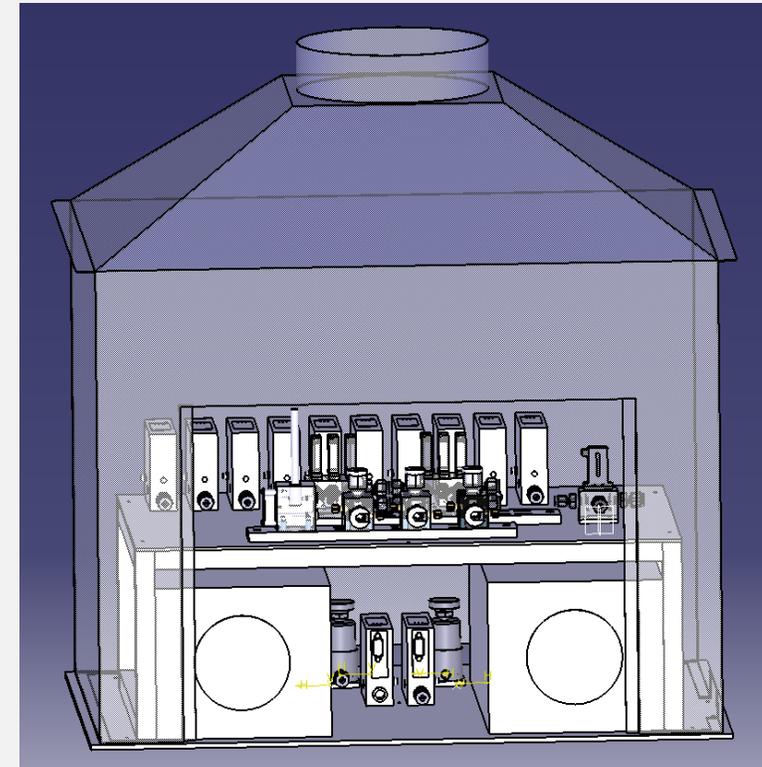
- Automatischer Test von vielen hundert Testpunkten möglich
- Minimierung des Hintergrundlevels
- Geringe Variation des Hintergrundlevels

typ. $< 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ TVOC Hintergrund

typ. $< 1\%$ Variation des restl. H_2 ($\ll 100$ ppb)



Schematischer Aufbau der GMA (Ausschnitt)



N. Helwig, M. Schüler, C. Bur, A. Schütze and T. Sauerwald, *Gas mixing apparatus for automated gas sensor characterization* Meas. Sci. Technol. 25 (2014) 055903 (9pp),

M. Leidinger, C. Schultealbert, J. Neu, A. Schütze, T. Sauerwald, *Characterization and calibration of gas sensor systems at ppb level – a versatile test gas generation system*, IOP Measurement Science and Technology 29 (2018), 015901 (10pp)

Konzentration im Dampfraum bestimmt durch **Dampfdruck** p_0 innerhalb eines 2-Phasensystems im thermodynamisches Gleichgewicht
 Dampfdruck einer ideal verdünnten **Lösung** proportional zum Stoffmengenanteil x_i der Substanz **Henry-Gesetz** $p_i = k_{H,i,j} \cdot x_i$

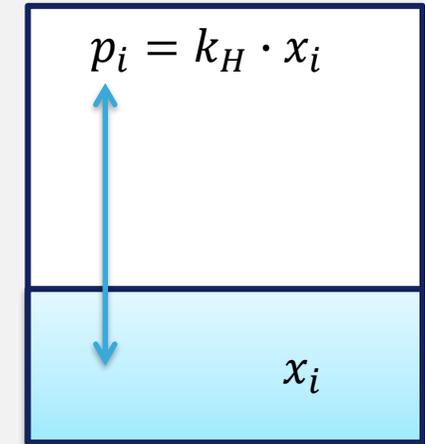
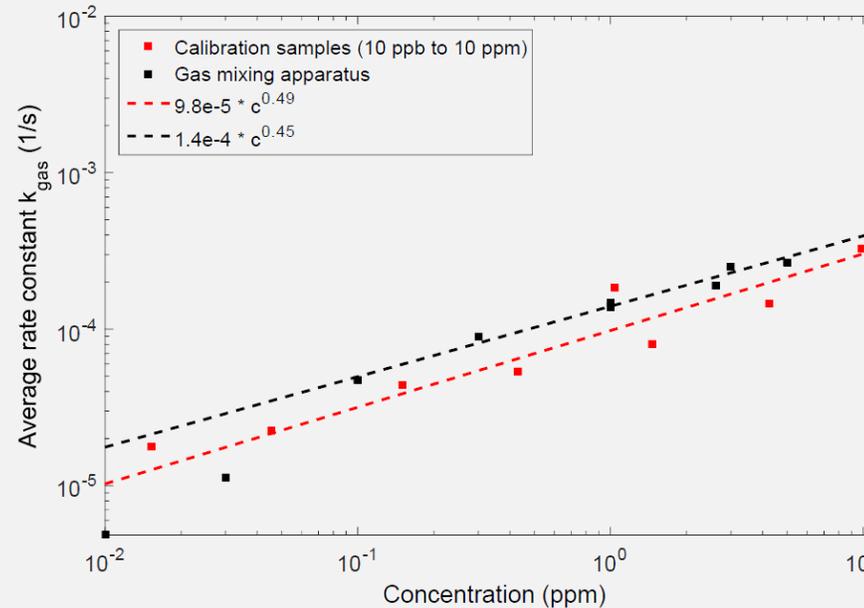
Modellierung der **Aktivität**

$$a = \gamma \cdot x = \frac{p_i}{p_0}$$

Mittels Gruppenbeitrags-methode UNIFAC „

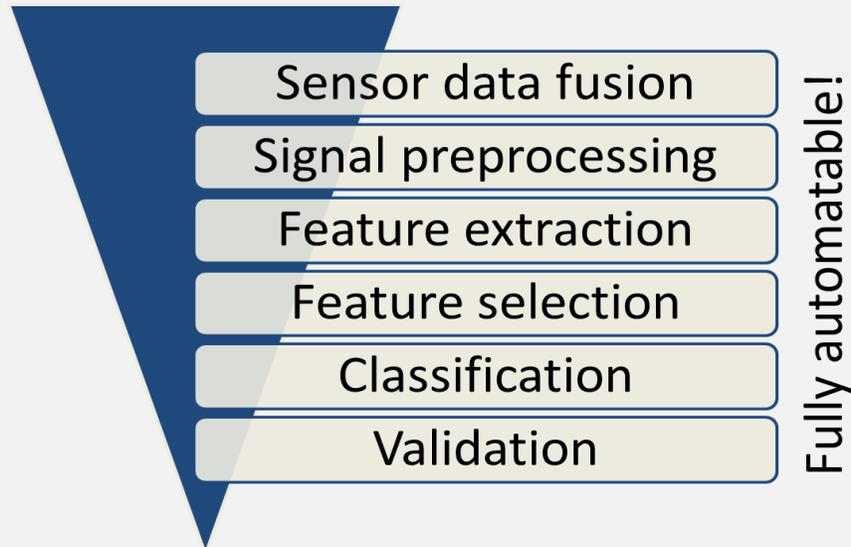
Isothermes Gehäuse mit PCM.

Vergleich mit Gasmischer-messungen über den Zeitraum von 5 Monaten und bei unterschiedlichen Feuchten und Störgasehintergrund (Permanentgase H_2 , CO)



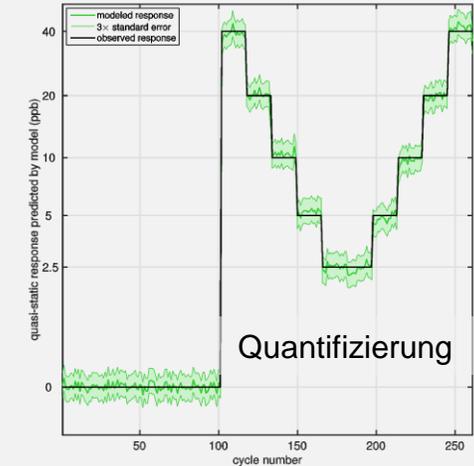
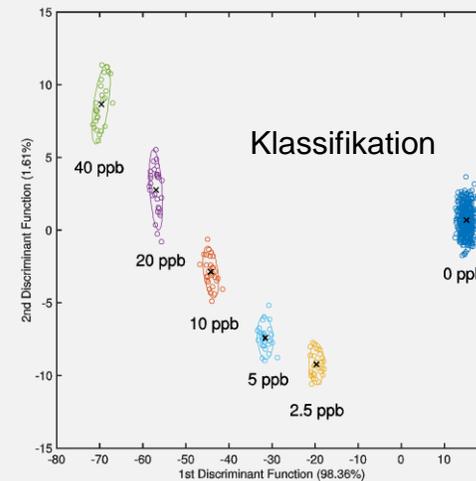
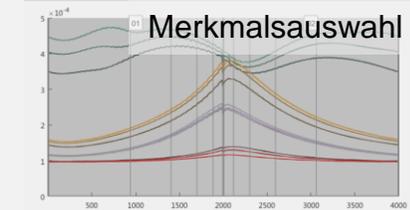
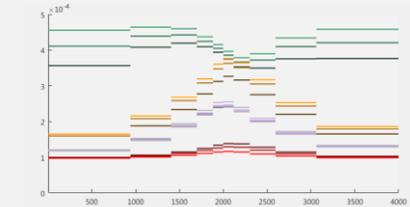
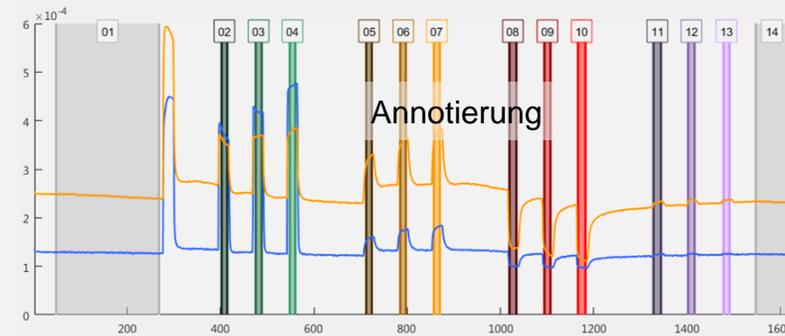
C. Schultealbert, T. Baur, A. Schütze, S. Böttcher, T. Sauerwald, A novel approach towards calibrated measurement of trace gases using metal oxide semiconductor sensors, Sensors and Actuators B: Chemical (2017), 239, pp 390–396

Verarbeitung von Multisensor-Daten



Anwendersoftware am LMT entwickelt und neuerdings als Open Access verfügbar.

<http://lmtserver.lmt.uni-saarland.de/projectAdmin/DAVE>).

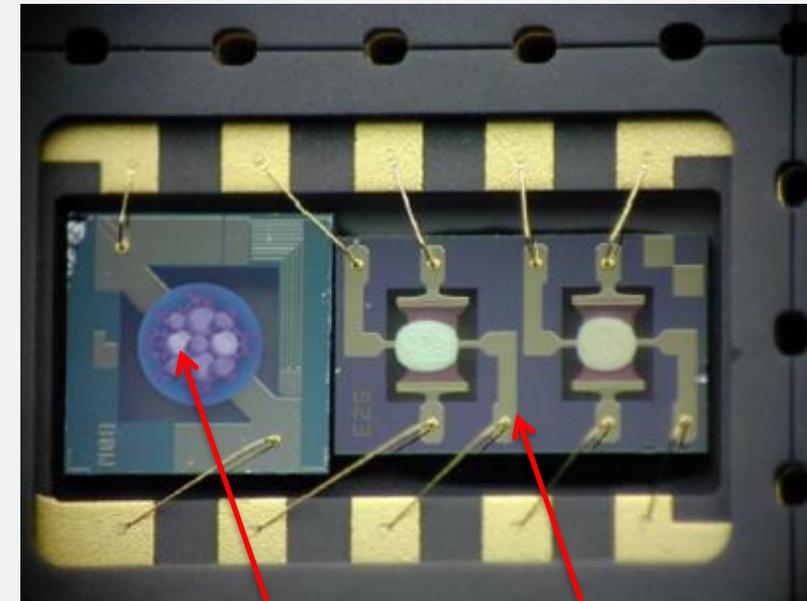


Manuel Bastuck, Tobias Baur, Andreas Schütze, DAV³E - a MATLAB toolbox for multivariate sensor data evaluation, J. Sens. Sens. Syst. (2018), 7, 489-506 , 2018

SENSIndoor System (Demonstrator):

- Ein Präkonzentrator (MoF)
- Bis zu zwei Sensoren
- Energiesparend wegen Miniaturisierung und gepulstem Betrieb
- Leicht integrierbar (SMD Package)
- Neues Material für Sensor und Präkonzentrator
- Auch kommerziell verfügbare Teile (Sensoren, Präkonz.) können genutzt werden.

M. Leidinger et al., Sens.
Actuators B: Chem. (2016)

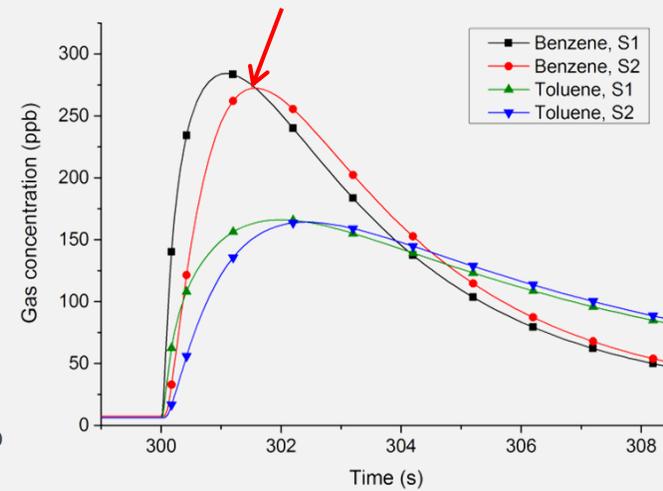
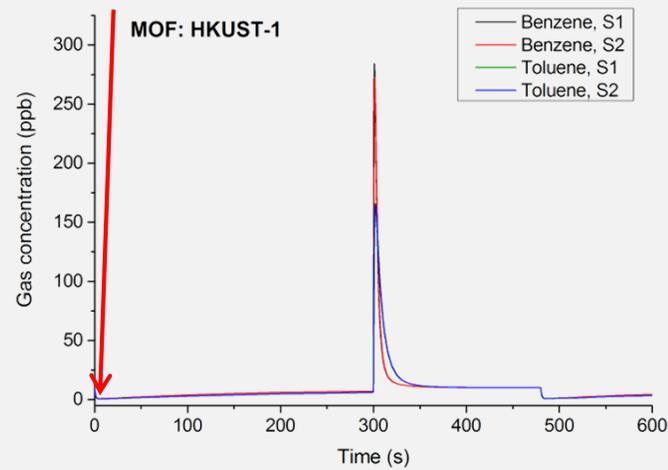
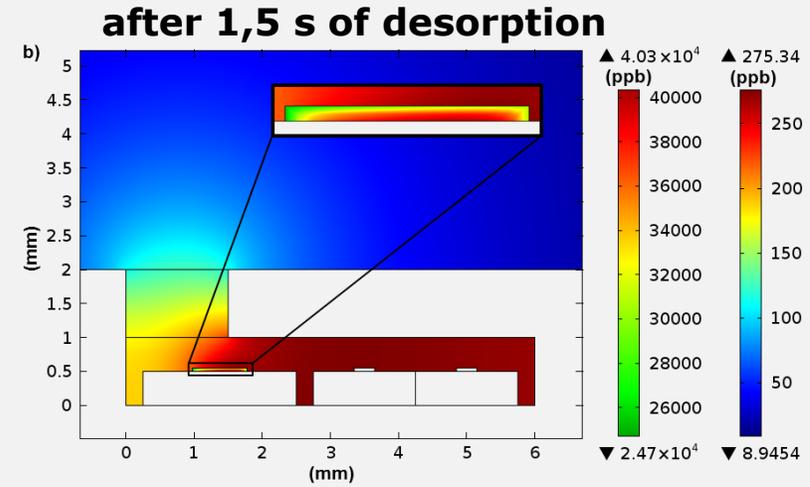
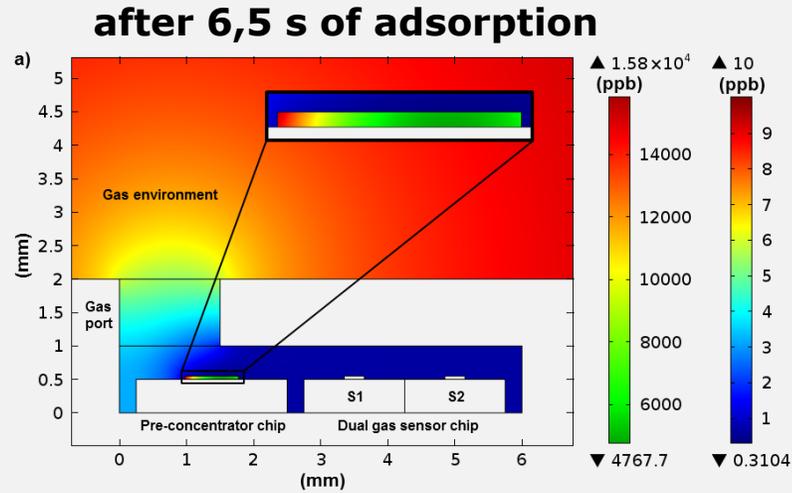


↑
SMD ceramic
package
(5x7x1.5
mm³)

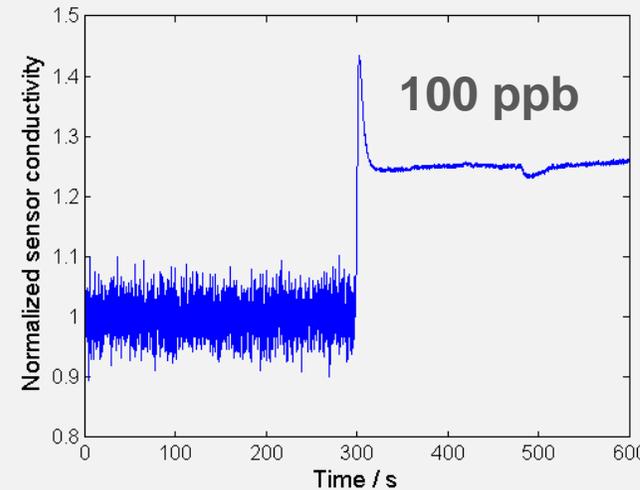
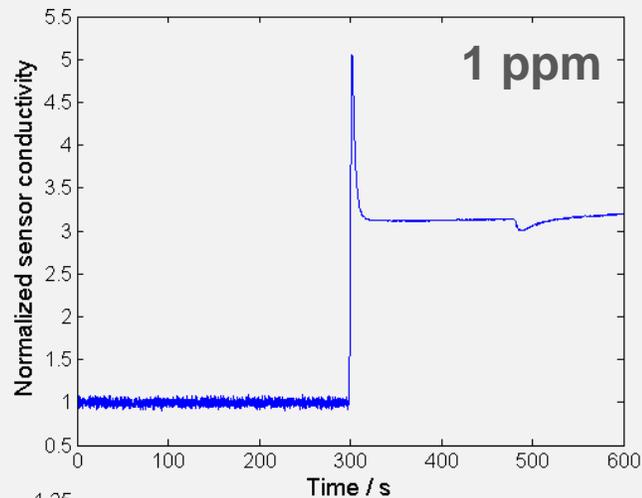
μPC chip
(SGX
Sensortech)

Dual gas
sensor chip
(SGX
Sensortech)

MOF Ø 800 μm

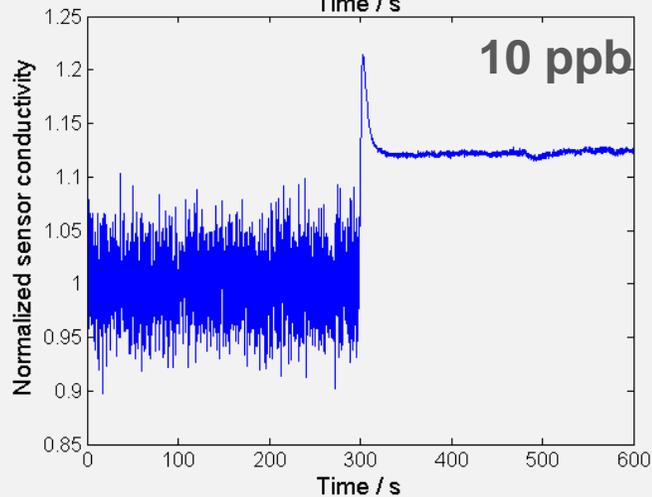


M. Leidinger et al., Sens. Actuators B: Chem. (2016)



Sensor: MiCS 4514 from
SGX

Präkonzentrator: metal
organic framework,
MiL53



Signal bei 10 ppb während Desorption nahezu so hoch wie bei 100 ppb ohne Präkonzentrator

→ **Gewinn an Empfindlichkeit**

→ Bessere Unterdrückung von Permanentgasen

→ Noch Optimierung notwendig (Prototypen enthalten zu wenig Material)

Martin Leidinger, Max Rieger, Tilman Sauerwald, Christine Alépée, Andreas Schütze, *Integrated pre-concentrator gas sensor microsystem for ppb level benzene detection*, Sensors and Actuators B: Chemical (2016), accepted, available online 14 April 2016

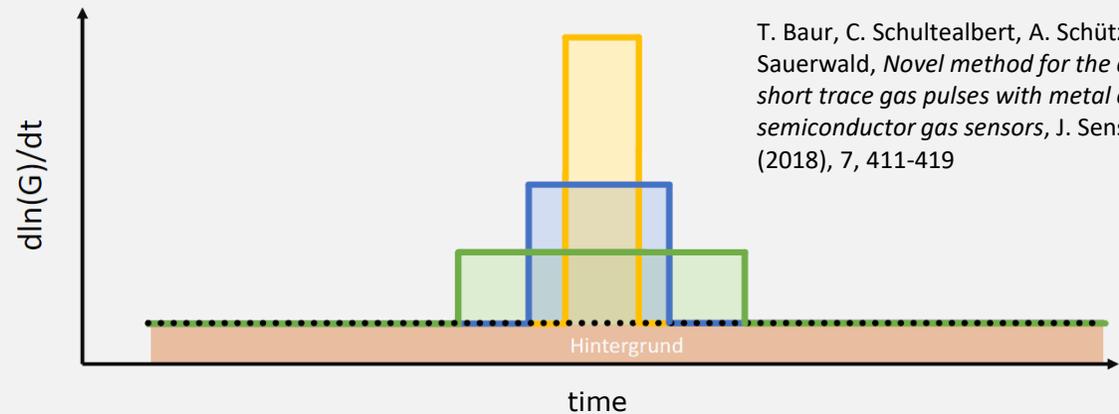
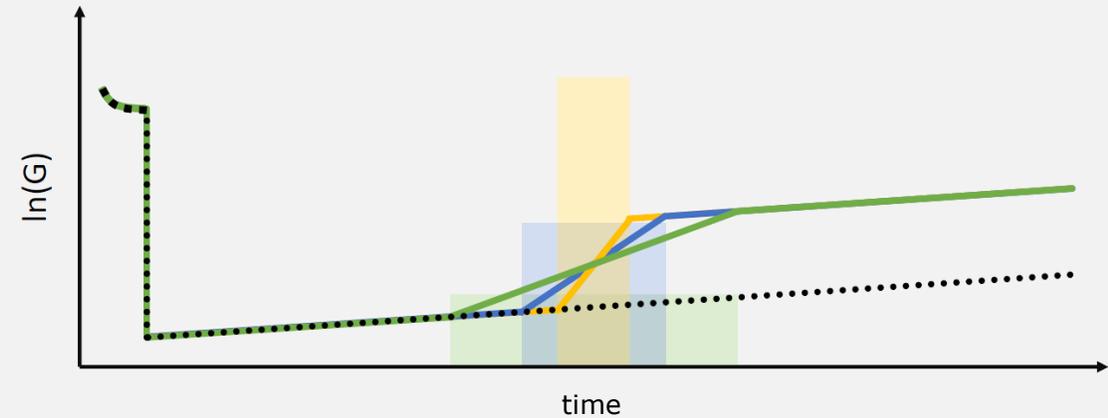


- Messung der Reduktion der Oberfläche (wie im Temperaturzyklus)
- Der Sensor misst dann Gaspulse als Integrator (wie ein Dosimeter)

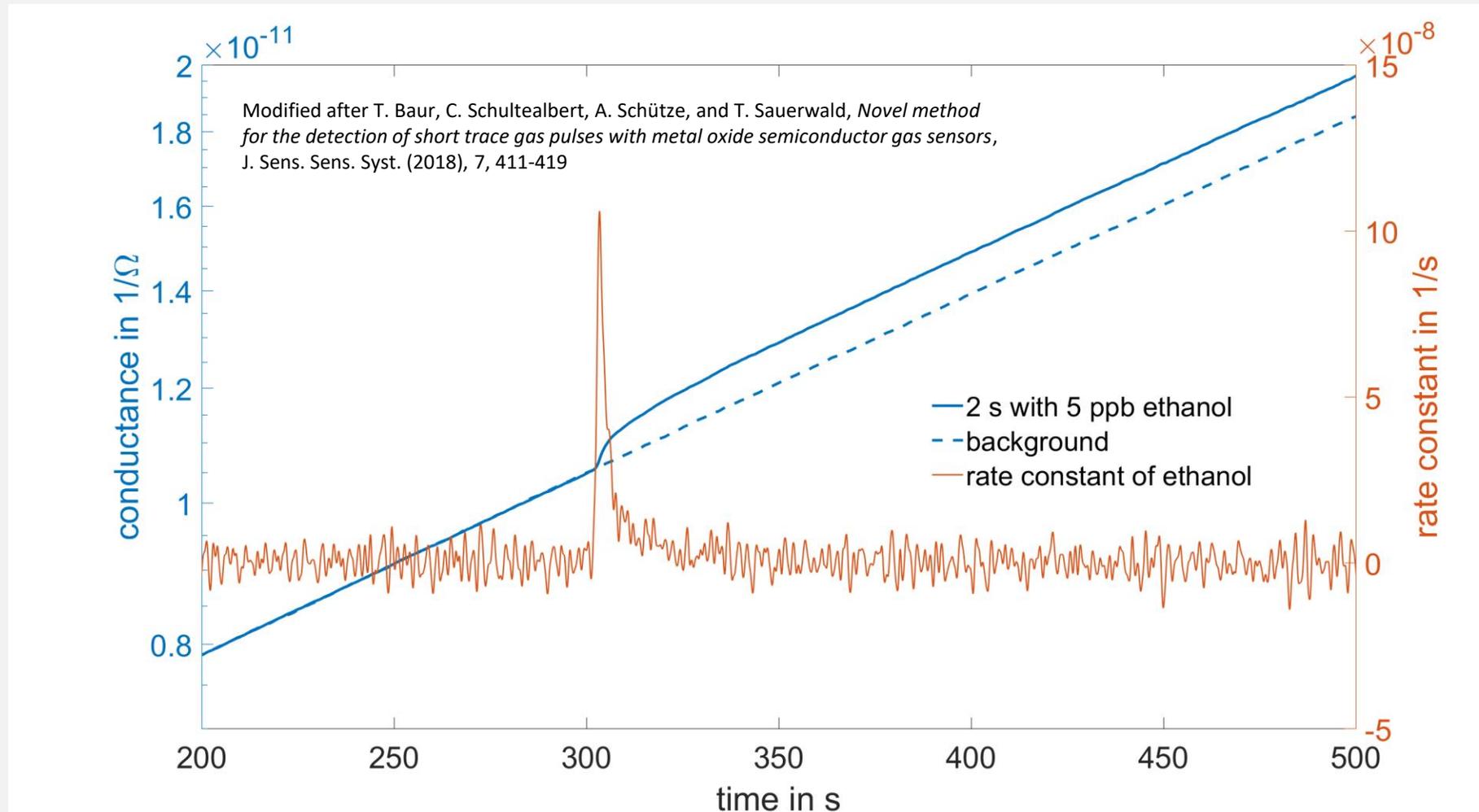
$$\ln(G_1) - \ln(G_2) \propto \int_{t_1}^{t_2} k_{gas}(c(\tau)) d\tau$$

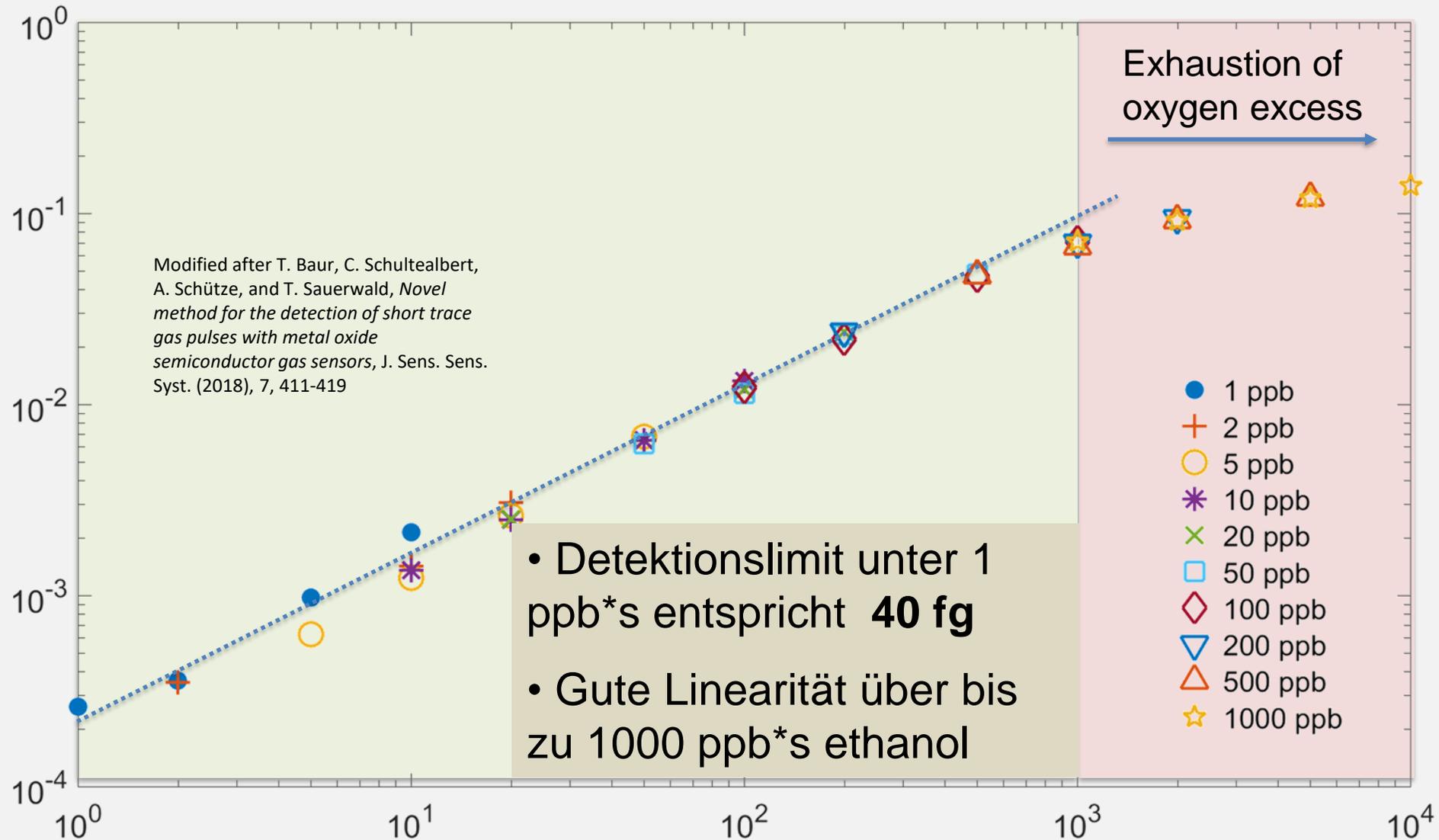
- Der Konzentrationsverlauf (z.B. GC-Peaks) lassen sich über Ableitung darstellen

$$\frac{d \ln(G)}{dt} = 2 \cdot \frac{E_B(0)}{k_b T} \cdot (k_{atm} + k_{gas}(c(t)))$$



T. Baur, C. Schultealbert, A. Schütze, and T. Sauerwald, *Novel method for the detection of short trace gas pulses with metal oxide semiconductor gas sensors*, J. Sens. Sens. Syst. (2018), 7, 411-419







- Halbleiter-Gassensoren mit Temperaturzyklus sind gut geeignet, um TVOC zu überwachen.
- Zusätzliche Überwachung von Formaldehyd erscheint möglich.
- Andere toxische VOC z.B. Benzol oder Naphthalin benötigen einen komplexeren Systemansatz (eventuell indikative Messung notwendig).
- Ansätze für vergleichende Kalibrierung vielversprechend.
- Prüfnormen für TVOC Sensorsysteme enthalten nicht alle relevanten Störeinflüsse und sollten ergänzt werden.
- Komplexere Gassensorsystem (Sensor+PC oder Sensor+GC) sind vielversprechend auch für Benzol.



UNIVERSITÄT
DES
SAARLANDES



LEHRSTUHL FÜR MESSTECHNIK
Prof. Dr. rer. nat. A. Schütze

