

## **Schlußbericht zum Vorhaben:**

**Verbundprojekt:** „Künstliche Nasen im industriellen Bereich (NoseBox)“,  
**Teilvorhaben:** „Entwicklung von selektivitätserhöhenden Schutzschichten  
und Filtermaterialien für Halbleiter-Gassensoren“  
Förderkennzeichen: 16 SV495/ 3

### **Kurze Darstellung**

(1) Resistive, katalytische oder FET-Gassensoren mit Metalloxiden als gasempfindliche Schichten sind allgemein hochsensitiv aber nicht selektiv. Die Sensoren besitzen mehr oder minder große Querempfindlichkeiten zu Störkomponenten. Um deren Einfluß auf das Signal von Halbleiter-Gassensoren zu mindern, orientierten sich die Aufgaben im Teilvorhaben auf die Entwicklung von Filtern und Katalysatoren separat vor den Sensoren bzw. als gastrennende Membranen/katalytische Filterschichten direkt auf den Sensoren.

(2) Die entscheidenden Voraussetzungen waren die Erfahrungen und effektiven Kontakte mit Firmen und Institutionen, die aus dem vorhergehenden Verbundprojekt „KombiSens“ resultierten. Durch das sehr gute wechselseitige Begreifen des Selbstverständnisses von Firmen und wissenschaftlichen Institutionen ergab sich eine rationale und sehr zielorientierte Kooperation. Eine für das Teilvorhaben wichtige Voraussetzung war auch die Bereitwilligkeit einer Reihe von Firmen der keramischen Industrie, Materialien und Membranen auch aus den laufenden Entwicklungen zur Verfügung zu stellen.

(3) Planung und Ablauf des Teilvorhabens waren in den Gesamtablauf des Verbundprojektes eingefügt.

(4) In resistiven, katalytischen oder FET-Gassensoren sind oxidische Halbleiter als gasempfindliche Schichten weit verbreitet. Diese Materialien sind fast immer gegenüber mehreren Gasen empfindlich. Die jeweiligen Gassensoren reagieren nach entsprechender Optimierung auf bestimmte Komponenten bereits im Spurenbereich hochsensitiv, sind aber nicht selektiv. Sie besitzen Querempfindlichkeiten, die das Sensorsignal verfälschen.

Im Projekt „KombiSens“ wurden SnO<sub>2</sub>-Schichten von resistiven Sensoren für den Nachweis ausgewählter organischer Verbindungen auf der Grundlage der Parallelität von Gassensorik und Heterogene Katalyse optimiert. Im vorliegenden Projekt wurde eine Selektivitätserhöhung durch Trennung (mit mikroporösen Membranen) oder selektive katalytische Umsetzung (mit katalytischen Fil-

tern) der Komponenten vor dem Sensor angestrebt.

Die Arbeiten waren von einer kontinuierlichen Recherche in der Fach- und Patentliteratur begleitet (Patentinformationszentrum und Online-Dienste der TUI).

(5) Neben den Partnern des Verbundprojektes „NoseBox“ wurde u. a. mit folgenden Firmen und Institutionen aus dem Bereich Keramik und katalytische Materialien zusammengearbeitet:

- Hermsdorfer Institut für Technische Keramik (HITK)
- Institut für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof (ACA)
- Institut für Neue Materialien Saarbrücken (INM)
- Institut für Technische Keramik der TU Bergakademie Freiberg
- TAMI Deutschland GmbH

## **B) Eingehende Darstellung**

### **1 Filtermaterialien (T 11) – Poröse keramische Membranen für die Gassensorik**

#### **⇒ Einleitung**

In der Gassensorik sind oxidische Halbleiter als gasempfindliche Schichten weit verbreitet [1]. So werden für resistive, katalytische oder FET-Gassensoren  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{NiO}$  und weitere Oxide verwendet. Diese Materialien sind fast ausnahmslos gegenüber mehreren Gasen empfindlich. Ursache ist der prinzipiell immer gleiche Charakter der Reaktionen zwischen den Gasen und der Oberfläche (oder dem Volumen) der oxidischen Halbleiter. Sie ändern dabei ihre elektronischen Eigenschaften, wie Elektronenkonzentration und -beweglichkeit, Bandverbiegung, Austrittsarbeit u.s.w.. Diese sich verändernden Parameter können nun mit Hilfe verschiedener mit den Schichten gekoppelter Transducer gemessen werden. Die somit gegebenen spezifischen Gassensoren reagieren nach entsprechender Optimierung hochsensitiv auf bestimmte gasförmige Komponenten im Spurenbereich, sind aber nicht selektiv. Sie besitzen Querempfindlichkeiten gegenüber weiteren gasförmigen Komponenten, die das Sensorsignal verfälschen. Damit besteht bei einem Einsatz der Gassensoren als Warn- oder Grenzwertmelder in den Bereichen Prozeß-, Umwelt- oder Arbeitsplatzkontrolle, Hygiene, Gesundheit u.s.w. die Gefahr von verfälschten Anzeigen bis zum Fehlalarm.

Die wesentlichen Ansätze zur Verminderung der Querempfindlichkeit von Gassensoren sind:

- (1) Strukturelle, oberflächenchemische und reaktionskinetische Gemeinsamkeiten der oxidischen Materialien beim Einsatz für die Gassensorik oder die heterogene Katalyse. Dies bedeutet, daß das umfangreiche Wissen zur Heterogenen Katalyse für die Optimierung von Gassensoren mit oxidischen Funktionsschichten genutzt werden kann [1, 2]:
- (2) Separate Filter und Katalysatoren vor dem Sensor [3, 4] oder Deckschichten als gastrennende Membran/ katalytische Filterschicht auf der gasempfindlichen Schicht des Sensors [5, 6, 7].
- (3) Sensorarrays mit unterschiedlich sensitiven und selektiven Gassensoren gekoppelt mit Mustererkennungsverfahren für die Signalauswertung [8].
- (4) Gastrennende Membranen, separat vor oder direkt auf dem Sensor, zum selektiven Fernhalten von Störkomponenten.

Die Verwendung von gastrennenden Membranen zur Erhöhung der Selektivität von Gassensoren steht noch ganz am Anfang; jedoch ist ein zunehmendes Interesse an derartigen Membranen für die Gassensorik zu beobachten durch:

- (1) die Miniaturisierung der Gassensoren besonders als Array von Sensoren mit unterschiedlicher Sensitivität und Selektivität,
- (2) die damit parallel verlaufende Entwicklung vom Sensor (-array) zum analytischen Mikrosystem durch Kombination mit der Mikrofluidik und
- (3) den Aufbau von Mikroreaktionssystemen durch zusätzliche Kombination mit einem Mikroreaktor.

Dichte Polymer-Membranen weisen hohe Selektivitäten aber sehr geringe Permeation - besonders für inerte Gase - auf. Vor dem Gassensor würden sie die Luftzufuhr verhindern, die für einen definierten und reversiblen Betrieb der (oxidischen) Funktionsschicht notwendig ist. Deshalb kommen prinzipiell nur poröse Membranen für die Kombination mit Metalloxid-Gassensoren in Betracht. Solche Membranen müssen somit folgende Anforderungen erfüllen:

- hohe Permeation mit hoher Selektivität
- thermische Stabilität bei den Betriebstemperaturen der Sensoren (bis 400 °C)
- Stabilität in aggressiven Medien
- mechanische Stabilität
- hydrophober Charakter
- Langzeitstabilität und Reproduzierbarkeit

Hinreichende thermische und chemische Stabilität ist nur mit keramischen Membranen zu realisieren. Nachteile von keramischen Membranen sind ihre relativ geringe Biegefestigkeit sowie hohe Material- und Folgekosten.

⇒ **Poröse, keramische Membranen** [9, 10, 11]

**Terminologie:** Für poröse Membranen wurde von der JUPAC in Abhängigkeit von der Größe des Porendurchmessers folgende Klassifikation festgelegt:

$d_p > 50 \text{ nm}$	makroporöse Membranen
$d_p = 2 - 50 \text{ nm}$	mesoporöse Membranen
$d_p < 2 \text{ nm}$	mikroporöse Membranen

Es soll hier ausdrücklich darauf hingewiesen werden, daß poröse Materialien - also auch Membranen - praktisch stets eine mehr oder minder ausgeprägte Verteilung der Porengröße besitzen. Somit handelt es sich fast ausnahmslos (Zeolithe) bei der Angabe eines Porendurchmessers um dessen **mittleren Wert**.

**Transportmechanismen:** In porösen Membranen treten eine Reihe von Transportmechanismen auf, deren Bereiche die Knudsenzahl  $K_n$  abgrenzt:

$$K_n = \frac{\lambda}{d_p} \quad (1)$$

$K_n$ : Knudsenzahl  
 $\lambda$  : mittlere freie Weglänge  
 $d_p$  : Porendurchmesser

Für  $\lambda$  ergibt sich aus der kinetischen Gastheorie ein Zusammenhang mit dem Moleküldurchmesser  $d_G$ , der sich seinerseits aus der Viskosität  $\eta$  des Gases abschätzen läßt:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} n_V \pi d_G^2} \quad (2)$$

Moleküldichte  $n = \frac{p}{RT}$

Moleküldurchmesser  $d_G = 5,1 \cdot 10^{11} \sqrt{\frac{\sqrt{\pi T}}{\eta}}$

In Abhängigkeit von der Knudsenzahl kann der Gastransport eines nicht kondensierbaren Gases durch poröse Membranen wie folgt beschrieben werden:

$K_n < 0,01$  freie Gasdiffusion bei  $\Delta p = 0$  bzw.  
viskose Poiseuilleströmung bei  $\Delta p = 0$

(mit parabolischen Geschwindigkeitsprofil)

$$0,01 < K_n < 1$$

zusätzlich zum viskosen Strömungsanteil tritt ein selektiver Gleitungsanteil auf

$$K_n > 1$$

viskose Strömung und Knudsendiffusion (Gleitungsanteil und Knudsendiffusion sind von der mittleren Molekülgeschwindigkeit  $v = (8 RT / \Pi M)^{1/2}$  der Gasmoleküle abhängig, woraus eine begrenzte Membranselektivität resultiert).

Berechnet man mit Hilfe der jeweils gültigen Gleichungen den Gastransport für die verschiedenen Bereiche des Porendurchmessers bei  $10^5$  Pa und 293 K, so ergibt sich folgendes verallgemeinertes Resultat:

Generell setzt sich der Transport eines Gases durch eine poröse Membran additiv aus Anteilen der verschiedenen Transportmechanismen zusammen. Die Anteile ändern sich stark mit Druck, Temperatur, Konzentration und Porengröße. Der Transport eines **nichtkondensierbaren** Gases durch eine **makroporöse Membrane** erfolgt zum größeren Teil durch **freie Gasdiffusion** ( $\Delta p = 0$ ) oder **viskose Poiseuilleströmung** ( $\Delta p = 0$ ) und zum geringeren Teil durch **Knudsendiffusion**. Die Permeation beinhaltet für den konvektiven Fluß keine stoffspezifische Größe. Eine Trennwirkung ist somit nicht zu erwarten.

Bei den **mesoporösen Membranen** kehren sich mit abnehmenden  $d_p$  die o. g. Verhältnisse um. So berechnet sich z. B. für Argon bei  $10^5$  Pa, 293 K und einem Porendurchmesser  $d_p = 10$  nm eine Knudsenzah  $K_n = 7$  und ein Anteil der Knudsendiffusion am Gesamtgastransport von 98 %. Im Knudsenbereich enthält die Permeation die Molmasse des jeweiligen Gases als Stoffwert, hier ist also eine Membranselektivität zu erwarten. Der ideale **Trennfaktor**  $\alpha$  für ein binäres Gasmisch, definiert als Selektivität bei verschwindenden Permeatdruck, ist proportional zur Wurzel des Molmassenverhältnisses ( $\alpha = (M_j / M_i)^{1/2}$ ) der beiden Komponenten. Daraus folgt jedoch auch, daß die mit der Knudsendiffusion für nichtkondensierbare Gase realisierbaren Trennfaktoren gering sind.

Der Transport eines kondensierbaren Gases in den Poren mesoporöser Membranen setzt sich demgegenüber neben dem Knudsendiffusionsanteil im Poreninneren aus einem weiteren, mit abnehmenden Porendurchmesser wachsenden Diffusionsanteil an den Porenoberflächen zusammen. Bei Porendurchmessern  $< 3$  nm kann diese stoffspezifische **Oberflächendiffusion** neben der Knudsendiffusion einen wesentlichen Beitrag zur Membranselektivität liefern. In Abhängigkeit von Temperatur, Druck und Gaskonzentration ist ein Übergang zur **Mehrschichtenadsorption** und **Kapillarkondensation** mit gravierenden Einfluß auf

den Gastransport und die Membranselektivität möglich.

Erreichen die Porenradien von **mikroporösen** Membranen den Bereich der kinetischen Moleküldurchmesser, ist eine Unterscheidung zwischen einem Transport in der Gasphase und der adsorbierten Phase nicht mehr möglich. Kapillarkondensation tritt nicht mehr auf.

Bei Porenradien  $< 1$  nm findet eine geometrische Selektion der die Membran passierenden Gasmoleküle entsprechend dem **Molsiebeffekt** statt.

**Schlußfolgerung:** Makroporöse Membranen besitzen keine gastrennenden Eigenschaften.

Mesoporöse Membranen trennen nichtkondensierbare Gase nur geringfügig, kondensierbare Gase jedoch mit zum Teil großen Trennfaktoren. Je kleiner der Porendurchmesser ist, um so effektiver ist die Trennwirkung. Infolge der Beteiligung von Adsorption, Oberflächendiffusion und Kapillarkondensation ist der Einfluß von Temperatur und Druck komplex.

Mikroporöse Membranen können eine hochselektive Gastrennung bewirken, wobei sich Selektivität und Permeation umgekehrt zueinander verhalten. Eine Steigerung der Permeation bei hoher Selektivität kann nur über eine Verringerung der Dicke der gastrennenden Schicht erfolgen, also nur bei Membranen mit asymmetrischem Aufbau.

**Membranaufbau:** Bei einer asymmetrischen Membran wird die eigentliche gastrennende Schicht über unterschiedlich poröse Anpassungsschichten von einem porösen, keramischen Träger gestützt. Mikroporöse, asymmetrische Membranen können prinzipiell nach zwei Verfahren aufgebaut werden:

(1) Die Porengröße von asymmetrischen, mesoporösen, keramischen Membranen wird durch weitere Materialablagerung (Sol-Gel-Verfahren, CVD, Pyrolyse) oder durch chemische Funktionalisierung der Porenoberflächen (Silylierung, Phosphonylierung, ...) weiter verringert. Es resultiert in jedem Fall eine statistische Porengrößenverteilung.

(2) Zeolithschichten werden z. B. auf mesoporösen Membranen aufkristallisiert (Sol-Gel-Verfahren, Hydrothermalwachstum). Bei defektfreien Schichten resultiert für die Membran die diskrete Porengröße des Zeolithen.

**Ziel:** Im Projekt sollten keramische Flachmembranen auf ihre Eignung für die Herabsetzung der Querempfindlichkeit von Metalloxid-Gassensoren gegen Störgase untersucht und bewertet werden.

## ⇒ **Konzeption**

Für die Kombination von Gassensor und Membran bietet sich der planare Aufbau an. Die keramischen Flachmembranen werden in einem möglichst geringen

Abstand über der gasempfindlichen Schicht angebracht. So kann der Zwischenraum - das Meßvolumen - klein gehalten werden. Das bedeutet aber, daß sich die Membranen bei erhöhten Sensortemperaturen (bis 400 °C ) merkbar erwärmen. Geeignete Membranen müssen demzufolge in der Lage sein, sensorrelevante Gasgemische in Luft bei Temperaturen gegebenenfalls deutlich über 100 °C zu trennen. In der Tabelle 1 sind einige Trennaufgaben für Membranen in Kombination mit Gassensoren und ihre denkbaren Anwendungen aufgeführt.

<b>Trennaufgabe der Membran</b>	<b>Anwendung</b>
H <sub>2</sub> /CO H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> OH	Überwachung des Betriebs von Brennstoffzellen im PKW
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH/CH <sub>4</sub>	Leckageüberwachung von Erdgasleitungen in Haushalten
CO/CH <sub>4</sub>	Leckageüberwachung von Erdgasleitungen im industriellen Bereich
CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> /CO	Kontrolle von Biogasanlagen und Deponien, Anwendung im Gewächshaus
NH <sub>3</sub> /CH <sub>4</sub>	Überwachung von Anlagen in der Landwirtschaft

Tabelle 1 Sensorrelevante Trennaufgaben für Membranen

Vor der Kombination von Membran und Sensor müssen die Membranen separat bezüglich ihres Transportverhaltens gegenüber den Einzelgasen und Gasgemischen unter Variation von Druck, Temperatur und Konzentration untersucht werden. Die Membranen sollen einerseits den Durchtritt von Störgasen zum Sensor verhindern, andererseits aber die rasche Passage der zu detektierenden Komponente zur Sensoroberfläche erlauben, um eine hinreichend schnelle Sensorantwort zu bewirken. Für eine erste diesbezügliche Bewertung der Membranen wurden mit Hilfe eines Modells Orientierungswerte für ihre Parameter Trennfaktor und Permeation für die zu detektierende Komponente abgeschätzt. Als Mindestwerte ergaben sich für den Trennfaktor  $\alpha = 5$  und für die Permeation  $F = 0,6 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ ).

### ⇒ Meßplatz

Die Abbildungen 1 und 2 zeigen den aufgebauten Permeationsmeßplatz, mit dem man das Gastrennverhalten von Flachmembranen unter Bedingungen untersuchen kann, die einer Verwendung in der Gassensorik nahekommen. Verwendet werden können die reinen, unverdünnten Gase/ Gasgemische oder mit Trä-

gergas (Luft) hochverdünnte Gase und Gasgemische (im ppm - Bereich). Die Herstellung der Spurengase erfolgt durch Injektion berechneter Mengen der jeweiligen gasförmigen/ flüchtigen Komponente in evakuierte Edelstahl-Druckbehälter und Auffüllen mit Trägergas (Luft) auf mehrere  $10^5$  Pa Überdruck. Die genaue Konzentration wird mit einem kalibrierten GC bestimmt. Der Meßplatz ist hochvakuumdicht und kann mittels Turbopumpe auf  $10^{-4}$  Pa abgepumpt werden. Er erlaubt die sehr genaue Regelung und Messung von Druck, Temperatur, Gasstrom. Die Gaskonzentrationen auf Feed- und Permeatseite werden mit Hilfe eines unmittelbar mit der Meßkammer gekoppelten Gaschromatographen bestimmt. Der Meßplatz kann in verschiedener Weise betrieben werden (Druckanstieg, Wicke-Kallenbach, variable Druckdifferenz). Auf der Permeatseite der Meßkammer kann ein Gassensor eingepaßt oder eine separate Sensorkammer angeschlossen werden.

Der Meßplatz besitzt folgende Merkmale:

- Der Gasstrom kann je nach Wahl von Strömungsregler und -messer im Bereich 1 bis 100 ml/min vorgegeben werden.
- Die Druckdifferenz über der Membran ist im Bereich 0...2 bar einstellbar.
- Die Membrantemperaturen können zwischen 20 ... 150 °C gewählt werden.
- Die Steuerung sämtlicher Messungen und die Erfassung aller Daten erfolgt über einen PC.
- In Abhängigkeit von den zu analysierenden Gasen werden verschiedene Detektoren (MS, WLD, FID) des mit der Meßkammer verbundenen Gaschromatographen verwendet.
- Für die Ermittlung von Spurenkonzentrationen der Prüfgase kann die Methode der Anreicherung auf einem Adsorptionsröhrchen mit anschließender Thermodesorption eingesetzt werden
- Die Erfassung der Sensordaten erfolgt ebenfalls rechnergestützt.

Um eine zuverlässige Betriebsweise des Meßplatzes zu gewährleisten, wurden folgende Faktoren sorgfältig getestet und optimiert:

- (1) Das Regelverhalten von Strömungs-, Hinterdruck- und Temperaturregler.
- (2) Der Konzentrationsaufbau und -abbau der Gasgemische in der Apparatur in Abhängigkeit von Strömungsrate und Druckverhältnissen
- (3) Die Stabilität der Gasgemische in der Apparatur
- (4) Die Spül- (Pump-), Heiz- und Meßregime für die Permeationsapparatur ohne und mit eingebauter Membran.
- (5) Die Methoden zur quantitativen gaschromatographischen Analyse der nachzuweisenden Gase bzw. flüchtigen Komponenten.



## ⇒ Ergebnisse

**Zu den Membranen:** Tabelle 2 zeigt die große Vielfalt der untersuchten, porösen keramischen Flachmembranen, hergestellt mit verschiedenen Technologien. Hersteller dieser asymmetrischen Membranen sind:

- Hermsdorfer Institut für Technische Keramik e.V. (HITK)
- Institut für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof (ACA)
- Institut für Neue Materialien Saarbrücken (INM/ gGmbH)
- Kerafol GmbH, Eschenbach
- TAMI Deutschland GmbH
- TU Bergakademie Freiberg, Institut für Keramische Werkstoffe
- Firma Polyplas GmbH, Hameln

Membranen mit  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  als trennende Schicht wurden zur weiteren Porenverengung bzw. -modifizierung mit naßchemischen Verfahren aus der Literatur behandelt oder mittels Sol-Gel-Verfahren bzw. Hydrothermalwachstum mit Zeolithschichten bedeckt.

Membran Substrat / funktionale Schicht	Technologie	Modifizierung	Porengröße (Herstellerangaben / [nm])	Schichtdicke (funktionale Schicht) (Herstellerangaben / [ $\mu\text{m}$ ])
$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	Sol/Gel	-	5	0,1
$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	Sol/Gel	TEOS	<5	0,1
$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	Sol/Gel	TEOS+Epoxyd	<5	0,1
$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	Sol/Gel	OTC	<5	0,1
$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	Sol/Gel	tBPS	<5	0,1
$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	Sol/Gel	PPS	<5	0,1
$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	Sol/Gel	DDP	<5	0,1
$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	Sol/Gel	MPS	<5	0,1
$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	Sol/Gel	Epoxyd	<5	0,1
$\text{ZrO}_2/\text{ZrO}_2$	Sol/Gel	-	7	0,3
$\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$	Sol/Gel	-	5	0,5
$\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$	Sol/Gel	-	1	0,5
$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	Sol/Gel	Plasmapolym.	<5	0,1
$\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$	Sol/Gel	Plasmapolym.	<1	0,1
$\text{TiO}_2$	Nanopulver + Folientechnik	Laminieren	~4	1
$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	Nanopulver + Folientechnik	Laminieren	~4	1
$\text{ZrO}_2/\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	Nanopulver + Folientechnik	Laminieren	~4	1
$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	Sol/Gel	Sol/Gel	20	>1
$\text{TiO}_2$	Sol/Gel	Sol/Gel	20	>1

$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Zeolith	Hydrothermal-synth.	ZSM-5	0,55	0,2
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Zeolith	Hydrothermal-synth	ZSM-5	0,55	Zeolith in Pore

Tabelle 2: Typen sämtlicher untersuchter Membranen mit ausgewählten Parametern (Abkürzungen: TEOS - Tetraethylorthosilikat; OTC - Octadecyltrichlor-silan; tBPS - tertiäre Butylphosphonsäure; PPS - Phenylphosphonsäure; DDP - mono-Dodecylphosphat; MPS - Methylphosphonsäure)

### *Messungen der Gaspermeation mit synthetischer Luft:*

Aus Tabelle 2 ist ersichtlich, daß mit einer Ausnahme nur mesoporöse Membranen mit Porendurchmessern < 10 nm untersucht wurden. Als Ausgangspunkt für die Beschreibung des Gastransports derartiger Membranen wird das Dusty Gas Modell verwendet [4]. Es beinhaltet, wie bereits gesagt, parallele Beiträge von Diffusion, viskosen Fluß und Oberflächentransport. Für den Transport eines nichtadsorbierenden Gases durch ein homogenes poröses Medium gilt für die Gaspermeation folgende vereinfachte Beziehung :

$$\frac{I}{\Delta p} = F = \frac{P^*}{L} = \frac{2\mu_K r v}{3RTL} + \frac{2\mu_V r^2}{8\eta RT} P_m \quad (3)$$

- I : Fluß (mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>)
- F : Permeation (mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> Pa<sup>-1</sup>)
- P\* : Permeabilität (mol m m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> Pa<sup>-1</sup>)
- $\mu_K, \mu_V$ : : membranspezifische Faktoren
- r : Porenradius (m)
- P<sub>m</sub> : mittlerer Membrandruck (Pa)
- $\Delta p$  : Druckabfall durch die Membran (Pa)
- v : mittlere Molekülgeschwindigkeit (m s<sup>-1</sup>)
- $\eta$  : Viskosität des Gases (Pa s)
- L : Dicke der trennenden Membranschicht (m)

Die Permeation F enthält implizit die Dicke L der trennenden Membranschicht und ist somit im Gegensatz zur Permeabilität P\* keine Materialkonstante. Häufig ist L jedoch nicht oder nur ungenau bekannt.

Für asymmetrische Membranen mit einer Folge von Schichten (mit unterschiedlicher Porenstruktur) werden die den jeweiligen Schichten zugehörigen Permea-

tionen ähnlich elektrischen Widerständen in Serie behandelt [12].

Trägt man für eine mesoporöse Membran, die zweifelsfrei im Knudsenregime ist, die Permeation  $F$ , gemäß Gl. (2); als Funktion des mittleren Druckes  $P_m$  auf, so erhält man eine horizontale Linie. Hat die Kurve eine gewisse Steigung, weist dies auf einen viskosen Anteil hin. Dies bedeutet, daß in der Membran Defekte in solch Zahl und Größe sind, daß sie einen meßbaren viskosen Fluß bewirken. Die in Abb.3 dargestellte Permeation von Luft in Abhängigkeit von  $P_m$  für eine  $\text{TiO}_2$  – Membran ( $d_p = 1 \text{ nm}$ ,  $K_n \gg 1$ ) bei verschiedenen Temperaturen kann in dieser Weise interpretiert werden. Die Abhängigkeit vom mittleren Membrandruck ist jedoch gering, was eine geringe Defektdichte wahrscheinlich macht. Darauf weisen auch die Werte für die Permeation von Luft hin, die bei 298 K und  $10^5 \text{ Pa}$  zwischen  $0,07$  und  $0,2 \times 10^{-5} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  liegen. Die Permeationen sinken mit steigender Temperatur, gemäß Gl. (2), durch  $1/T$  und  $1/\eta$ . Membranselektivitäten wurden nur für verdünnte organische Komponentengemische im ppm - Bereich untersucht, konnten aber nicht nachgewiesen werden.

$\text{TiO}_2$  – und  $\gamma$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – Membranen mit einer Porengröße von 5 nm zeigen ein ähnliches Verhalten. Die Permeationen von Luft bei 298 K und  $10^5 \text{ Pa}$  sind eine halbe bis eine Größenordnung höher ( $1 \times 10^{-5} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ ). Membranselektivitäten im Spurenbereich wurden im Hinblick auf die Resultate an den 1 nm – Membranen nicht untersucht.

Für eine defektfreie mesoporöse Membran folgt im Übergangsregime ( $K_n = 1$ ,  $d_p, \lambda : 60 - 100 \text{ nm}$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ) ebenfalls eine Gerade mit einer gewissen Steigung und einem Schnittpunkt auf der Permeationsachse, mit dem der Knudsenanteil am Gastransport abgeschätzt werden kann. Derartige Membranen wurden nicht vermessen, da praktisch kein Trennungseffekt durch den hohen viskosen Fluß erwartet werden kann.

### ***Gastrennung mit modifizierten Membranen:***

Kommerzielle keramische Membranen ( $\gamma$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) wurden nach Angaben aus der Literatur [13, 14] verschiedenen chemischen Reaktionen (TE-OS, Silylierung, Phosphonylierung) ausgesetzt, um die Poren zu verkleinern und der Oberfläche eine Funktionalität zu verleihen. Ziel waren molekulartrennende Membranen mit hydrophoben bzw. selektiv organophilen Eigenschaften [13, 14]. Beide Membrantypen sind für die Gassensorik im Hinblick auf die Verringerung von Querempfindlichkeiten gegenüber Feuchte oder organischer Störkomponenten bedeutsam.

Die chemisch modifizierten besitzen gegenüber den nichtmodifizierten Membranen deutlich abgesenkte Permeationen. Eine Membranselektivität wird bei vie-

len reinen Gemischen flüchtiger organischer Verbindungen, nicht jedoch für die mit Luft verdünnten Gemische im Spurenbereich (bis 1000 ppm) beobachtet. Die Membranen sind somit nicht molekulartrennend. Die teilweise hohen Trennfaktoren bei den reinen Stoffgemischen erklären sich vermutlich aus der Beteiligung von Oberflächentransport und Kapillarkondensation. Diese Mechanismen tragen bei hoher Verdünnung von flüchtigen organischen Verbindungen in nichtkondensierbaren Gasen (z. B. Luft) wahrscheinlich, wenn überhaupt, erst bei sehr kleinen Porendurchmessern ( $< 2$  nm) zum Gastransport bei.

Eine Ausnahme bildeten mit OTC modifizierte  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Membranen. Bei Raumtemperatur wurden für ein mit Luft hochverdünntes Methan-Ethanol-Gemisch (jeweils 150 ppm) Permselectivitäten ( $J_{\text{Methan}}/J_{\text{Ethanol}}$ ) von 6 gemessen. Dieses Verhalten war über ca. 10 Stunden einigermaßen reproduzierbar. Bei längeren Messungen wurden die beiden Komponenten zunehmend schlechter getrennt. Nach 24 Stunden erfolgte keine Trennung mehr. Auf die Angabe möglicher Ursachen muß mangels weiterführender Untersuchungen verzichtet werden.

Defektfreie zeolithische (ZSM 5) Membranen auf  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  besitzen für Luft bei Raumtemperatur Permeationen zwischen  $5 - 6 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ . Diese Werte entsprechen den o. g. Mindestwerten. An solchen Membranen wurden für ein sensorrelevantes organisches Modellgemisch ( $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  in Luft) Permselectivitäten zwischen 4 - 8 gemessen, die im Bereich der oben abgeschätzten Richtwerte liegen. Diese Membranparameter sind jedoch zeitlich nicht stabil und nur begrenzt reproduzierbar, weisen aber prinzipiell im Hinblick auf die angestrebte Trennung von gasförmigen/ flüchtigen Komponentengemischen in die gewünschte Richtung.

### ⇒ **Verwertbarkeit der Ergebnisse**

Aus den bisherigen Untersuchungen an keramischen, porösen Flachmembranen auf ihre Eignung für die Gassensorik lassen sich folgende Schlußfolgerungen ziehen: Eine Verringerung der Querempfindlichkeit gegenüber Störkomponenten kann nur durch Membranen realisiert werden, die hochverdünnte Gasgemische in Luft im ppm – Bereich bei Temperaturen bis  $> 373$  K trennen. Dafür geeignet sollten nur mikroporöse Membranen sein, die nach der Molekülgröße trennen – also Porengrößen zwischen 0,4 – 0,7 nm aufweisen. Alle anderen Trennmechanismen (Knusenddiffusion, Oberflächendiffusion, Kapillarkondensation), die in mesoporösen Membranen wirksam sind, kommen unter den o. g. Bedingungen nicht in Betracht. Am aussichtsreichsten erscheinen Membranen mit zeolithischen Trennschichten. Derartige Membranen werden gegenwärtig bereits zunehmend für spezifische Flüssigtrennungen eingesetzt. Zeolithische Membranen für die Gastrennung befinden sich zur Zeit weltweit in intensiver Entwicklung. Diese wird besonders durch das große Interesse der chemischen Industrie an molekulartrennenden Membranen für den Einsatz in Membranreak-

toren getragen. Von dieser Entwicklung sollte die Gassensorik mittelfristig profitieren können, da die Forderungen an die Membranen auch bezüglich der thermischen, chemischen und mechanischen Stabilität weitgehend vergleichbar sind.

### ⇒ Ähnliche Entwicklungen

Über eine Verwendung von anorganischen, mikroporösen Membranen separat vor Gassensoren zur Verringerung deren Querempfindlichkeiten wurde im Zeitraum des Projektes nichts bekannt. Berichtet wurde über Versuche zum Fernhalten der Luftfeuchte mit PTFE- und PA-Membranen [15]. Der Einsatz dieser Membranen ist jedoch auf Sensorbetriebstemperaturen  $< 200\text{ °C}$  beschränkt. In [16] wird ein Mikrosystem vorgestellt, in dem ein Array von Gassensoren und plasmapolymersierte Membranen mit einem Rahmensystem miteinander verbunden sind. Als Ziel wird eine erhöhte Selektivität bei der Analyse von komplexen gasförmigen/ flüchtigen Stoffgemischen in Luft benannt.

Mit der Entwicklung von Gassensorarrays für „Elektronische Nasen“ verbunden waren vielfältige Aktivitäten zum Aufbringen von selektiv trennenden dünnen Membranen ohne und mit katalytischer Aktivität direkt auf den gasempfindlichen Schichten der Sensoren [17]-[20].

In [21] wird ein resistiver Wasserstoff-Sensor vorgestellt, der mit einer katalytisch wirksamen Schicht bedeckt ist, die sich zwischen zwei gröÙenselektiv trennenden Membranen befindet. Die Funktion der katalytischen Schicht besteht darin organische Moleküle in  $\text{H}_2$  umzuwandeln. Die Membranen selektieren einerseits den Zugang zur Katalysatorschicht andererseits deren Umwandlungsprodukte zum darunterliegenden  $\text{H}_2$ -Sensor. Die Schichtfolge, hergestellt mit Sol-Gel-Technik, bewirkt somit eine Selektivität des chemischen Geschehens unmittelbar vor dem Sensor und erhöht dadurch dessen Selektivität.

Über die Beschichtung der Oberfläche von polykristallinen  $\text{SnO}_2$  mit sehr dünnen  $\text{SiO}_2$ -Schichten mit Hilfe der CVD nach vorhergehender Adsorption von Templatmolekülen wird in [22] berichtet. Das beschichtete  $\text{SnO}_2$ -Pulver wird anschließend zu dünnen zylindrischen Proben mit Pt-Kontakten verpreÙt. An diesen Proben werden gleichzeitig die katalytische Wirksamkeit und die Sensitivität gegenüber verschiedenen organischen Molekülen gemessen, die sich sehr deutlich in der MolekülgröÙe unterscheiden. An Hand der Resultate schlußfolgern die Autoren, daß die vermutlich wenige nm dicken  $\text{SiO}_2$ -Schichten, mit Poren, deren GröÙe durch die Templatmoleküle kontrolliert wird, gröÙenselektiv den Zutritt/ Ausschluß von Molekülen zur/ von der  $\text{SnO}_2$ -Oberfläche bewirken.

## **2. Zeolithe und halbleitende Oxide – katalytische Filter/ Membranen für die Gassensorik**

### **⇒ Einleitung**

In der Einleitung von Pkt. 1 wurden bereits die verschiedenen Ansätze zur Verminderung der Querempfindlichkeit von Gassensoren aufgezählt. Dies betraf u. a. den Einsatz von separaten Filtern und Katalysatoren vor dem Sensor [3, 4]) oder Deckschichten als gastrennende Membran/ katalytische Filterschicht auf der gasempfindlichen Schicht des Sensors [5, 7]. Als Materialien wurden bisher vorwiegend katalytisch aktive Metalloxide verwendet [1]. Über einen diesbezüglichen Einsatz von Zeolithen ist noch sehr wenig bekannt [24]. Andererseits berichten verschiedene Autoren über die Anwendung von zeolithischen Materialien als gasempfindliche Schicht auf kapazitiven oder piezoresistiven Transducern [25, 26]. Die hierbei entwickelten Strategien zur Präparation der Schichten sind denen für die Herstellung gestützter zeolithischer Membranen ähnlich (siehe Pkt. 1).

Zeolithe weisen eine große Vielfalt im Hinblick auf Struktur, Porengröße, Ionenart, Acidität der Oberfläche, aktive Oberflächenzentren u.s.w. auf [27, 28]. Durch Ionenaustausch oder den Einbau von Metall- oder Metalloxydcluster in die inneren Hohlräume werden hochselektive bifunktionelle Katalysatoren präpariert. Sie werden vielfach in katalytischen Prozessen eingesetzt und sollten in den o. g. spezifischen Ausführungsformen für die Verringerung der Querempfindlichkeit von Gassensoren nutzbar sein.

### **⇒ Zeolithe**

Zeolithe sind kristalline Alumosilikate. Ihre kristallinen Strukturen bestehen aus  $\text{SiO}_4$ - und  $\text{AlO}_4$ -Tetraedern, die durch gemeinsame Sauerstoffatome zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft sind. Innerhalb dieses starren Netzwerkes kommt es zur Bildung charakteristischer Hohlräume und Kanäle, deren Geometrie zur Unterscheidung der großen Vielfalt dieser Verbindungsklasse dient. Die Eingänge der Kanäle werden je nach Zeolithtyp durch eine bestimmte Zahl von Atomen gebildet und definieren dadurch eine diskrete Porengröße. Nach diesen kann man Zeolithe in Vertreter mit kleinen, mittleren, großen und ultragroßen Poren klassifizieren. Sie bestimmen zusammen mit weiteren Faktoren die Größen- und Formselektivität für den Zugang (Trennung) und die Wechselwirkung (heterogene Katalyse) von Molekülen zu/ in den inneren Kanälen und Hohlräumen. In diesen befinden sich neben Wassermolekülen frei bewegliche und durch andere Kationen austauschbare Alkaliionen. Sie gleichen die durch den Al-Gehalt hervorgerufene negative Überschussladung aus. Bei Austausch der beweglichen Ionen können die geometrischen Verhältnisse des Netzwerkes und

somit auch die Porengröße modifiziert werden. Der Ersatz der Alkaliionen durch Protonen bewirkt eine starke Erhöhung der Acidität der inneren Oberflächen. Deren Funktionalität ändert sich auch mit variablem Si/Al -Verhältnis. Z.B. führt eine Dealuminierung zu hydrophoben Zeolithen. Die Vielfalt der Eigenschaften (mikroporöser Charakter, Ionenaustausch, große innere Oberfläche, thermische Stabilität) geben den Zeolithen eine Sonderstellung unter den anorganischen Oxiden und erklären die einzigartige Aktivität und Selektivität.

**Fazit:** Der sehr erfolgreiche Einsatz von Zeolithen in der Katalyse erklärt sich somit auf folgende Weise:

- (1) Die diskrete und einheitliche Porengröße führt zu einer geometrischen Selektion (Größe und Form) der Moleküle, die Zugang zu der großen inneren Oberfläche erhalten und hier selektiven katalytischen Umsetzungen unterliegen können. Die Porengröße kann durch Ionenaustausch oder oberflächenchemische Methoden variiert werden.
- (2) Durch geeigneten Ionenaustausch wird die Bildung saurer oder basischer Plätze auf der inneren Oberfläche realisiert. Ihre Acidität/ Basizität kann durch isomorphe Substitution der Al-Atome weiter modifiziert werden.
- (3) Der Einbau von hochdispersen Metallen/ Metalloxiden bzw. Ionen der Nebengruppenelemente mit spezieller Wertigkeit und Koordination in die innere Kanal- und Hohlraumstruktur bewirkt zusätzliche katalytische Funktionen.

### ⇒ **Konzeption**

Ein einfach herstellbarer Zeolith wurde als Pulver sowie als Schicht unmittelbar auf dem gasempfindlichen Material von Metalloxid-Gassensoren und auf makro- und mesoporösen keramischen Flachmembranen präpariert und charakterisiert.

Zunächst erfolgte mittels Hydrothermalwachstum bzw. Sol-Gel-Verfahren die Synthese der Pulver. Die Zusammensetzung des Synthesegels wurde so variiert, daß verschiedene Si:Al-Verhältnisse resultierten. Die Pulver wurden durch Ionenaustausch oder Imprägnierungen mit anschließender thermischer Nachbehandlung modifiziert. Die resultierende katalytische Aktivität für den selektiven Umsatz einer Komponente eines sensorrelevanten binären flüchtigen Modellgemisches wurde mit einem Mikroreaktor untersucht. Hierbei wurden die Konzentrationen der gasförmigen Edukte und Produkte mit Hilfe eines kalibrierten Gaschromatographen ermittelt.

Im nächsten Schritt wurden die an den Pulvern erprobten Präparationen für die Schichtablagerung und -modifizierung auf den o. g. Unterlagen eingesetzt. Der letzte Schritt betraf den Test eines Metalloxid-Gassensors mit und ohne zeolithischem Filter mit dem ausgewählten sensorrelevanten Modellgemisch.

## ⇒ Ergebnisse

Als Zeolith wurde ZSM-5 gewählt, da die hydrothermale Synthese relativ einfach ist. In umfangreichen Versuchsreihen wurden die Ausgangszusammensetzung und die Präparationsbedingungen (pH, Temperatur, Reaktionszeit im Autoklaven) systematisch variiert. Dann folgte eine 24-stündige Trocknung bei 105 °C und ein Calcinieren bei 550 °C unter Luft oder Schutzgas zum Entfernen des Templates. Wachstum und Kristallinität wurden mittels Röntgenbeugung kontrolliert (Abb. 4).

H-ZSM-5 wurde durch mehrfachen Ionenaustausch des Na-Zeolith mit  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  in wässriger Lösung und anschließender Trocknung und thermischer Nachbehandlung (550 °C, Luft) präpariert.

Nach erneutem Ionenaustausch des H-ZSM-5 mit wässrigen Lösungen von  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{LaCl}_3$  und  $\text{NdCl}_3$  sowie daran sich anschließender Trocknung und Reduzierung im Wasserstoffstrom konnten metalldotierte Zeolithe realisiert werden.

Als Modellgemisch für die katalytischen und sensorischen Untersuchungen diente  $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  verdünnt in Luft. Zunächst wurde die katalytische Aktivität der verschiedenen Zeolithe bezüglich selektiver Oxidation der mit Luft verdünnten Einzelkomponenten im Mikroreaktor untersucht. Anschließend erfolgten die gleichen Untersuchungen mit den ebenfalls mit Luft verdünnten Stoffgemischen. Die Konzentrationen variierten zwischen 50 – 200 ppm. Der Temperaturbereich erstreckte sich zwischen 100 – 600 °C.

Es zeigte sich (Abb. 5), daß H-ZSM-5 Ethanol zwischen 200 - 400 °C mit hoher Selektivität (ca. 50-60% Ausbeute) zu Ethen umwandelt. Bei gleichen Versuchsbedingungen passiert Methan praktisch unverändert den Zeolithen.

Abb. 5 zeigt das Verhalten eines methanselektiven Metalloxid-Gassensors (GGS 3300, Fa. UST) mit und ohne H-ZSM-5 – Filter (ca. 2 - 3 mm Schichtdicke direkt im Sensorgehäuse). Aus der Darstellung wird ersichtlich, daß die Querempfindlichkeit gegenüber Ethanol durch ein derartiges Filter im vermessenen Bereich 10 - 200 ppm Methan und variablen Ethanolkonzentrationen (ebenfalls zwischen 10 - 200 ppm) sehr stark vermindert wird. Dieses Verhalten war nach einem periodischem Betriebsmodus des Sensors von 24 Stunden praktisch unverändert.

Das unmittelbare Aufbringen einer Zeolithschicht auf das gasempfindliche Material eines Metalloxid-Gassensors erwies sich als schwierig. Sowohl mit Sol-Gel-Verfahren als auch mit Hydrothermalsynthese wuchs keine geschlossene Schicht auf.



## ⇒ **Verwertbarkeit der Ergebnisse**

Zeolithische Materialien besitzen durch ihre Sonderstellung unter den Katalysatoren auch als Funktionsschichten oder selektive katalytische Filter für die Gassensorik ein großes Entwicklungspotential. Problematisch ist gegenwärtig noch die Ablagerung von Zeolithschichten direkt auf dem gasempfindlichen Material der Sensoren. Dieses Problem sollte jedoch über geeignete Zwischenschichten bzw. spezielle Verfahren der Schichtherstellung lösbar sein.

Von besonderem Interesse für den Nachweis flüchtiger Verbindungen und Gase in Luft im Spurenbereich sind molekulartrennende Membranen auf der Grundlage von Zeolithen. Derartige Membranen, mit und ohne katalytische Funktion, werden zur Zeit weltweit intensiv entwickelt, da sich bei ihnen die Entwicklungslinien von neuen Verfahren der technischen Gastrennung (Membranseparatoren) und der chemischen Reaktionstechnik (Membranreaktoren) mit denen von mikrochemischen Gasanalyse-Systemen schneiden.

## ⇒ **Ähnliche Entwicklungen**

- Sauerstoff-Sensor mit zeolithischem Filter
- Kapazitive Gassensoren mit zeolithischen Funktionsschichten
- AOW- und QMB-Gassensoren mit zeolithischen Funktionsschichten
- Kontaktierter Zeolitheinkristall als resistiver Gassensor
- Trägergestützte zeolithische Schichten als gastrennende Membranen (siehe Pkt.1)

## ⇒ **Literatur**

- [1] W. Göpel, G. Reinhardt, in: H. Baltes, W. Göpel, J. Hesse (Hrsg.)  
Sensors-Update; Vol. 1, S. 49-120, VCH, Weinheim, 1996
- [2] K.-D. Schierbaum  
Sensors and Actuators B 24-25 (1995) 239
- [3] S. Strathmann, M. Schweizer-Berberich, A. Seube, R. Sharma, A. Peyre-Lavigne, W. Göpel  
Proc. Euroensors XII, Southampton, 1998, 641-644
- [4] R. Grace, A.M. Guzman, M.A. Portnoff, P.D. Runco, L.N. Yannopoulos  
US Patent 4911892, 1990

- [5] J. Goschnick, M. Fritsch, T. Schneider  
Surface and Coatings  
Technology 108-109 (1998) 292-296
- [6] P. Dutronc, Cl. Lucat, F. Menil, M. Loesch, L. Combes  
Sensors and Actuators B 15-16 (1993) 24-31
- [7] C.A. Papadoupoulos, D.S. Vlachos, J.N. Avaritsiotis  
Sensors and Actuators B 32 (1996) 61
- [8] K.-D. Schierbaum, W. Göpel, in: H. Ahlers (Hrsg.)  
Multisensorpraxis, Springer 1996
- [9] R.D. Noble, S.A. Stern (Eds.)  
Membrane Separations Technology - Principles and Applications, Membrane Science Technology Series, 2, Elsevier, Amsterdam, 1995
- [10] H.P. Hsieh (Eds.)  
Inorganic Membranes for Separation and Reaction, Membrane Science Technology Series, 3, Elsevier, Amsterdam, 1996
- [11] A.J. Burggraaf, L. Cot (Eds.)  
Fundamentals of Inorganic membranes, Membrane Science Technology Series, 4, Elsevier, Amsterdam, 1996
- [12] D.L. Meixner, P.N. Dyer  
J. of Membrane Science 140 (1998) 81
- [13] J. Caro, M. Noack, P. Kölsch  
Microporous and Mesoporous Materials 22 (1998) 321
- [14] P. Kölsch, M. Noack, P. Druska, D. Müller, P. Toussaint, J. Caro, Chem.-Ing.-Tech. 70 (1998) 860
- M. Noack, P. Kölsch, P. Toussaint, P. Druska, J. Caro, Chem.-Ing.-Tech. 70 (1998) 992
- M. Noack, P. Kölsch, U. Bentrup, P. Druska, P. Toussaint, J. Caro. Chem.-Ing.-Tech. 70 (1998) 1331
- [15] A. Zeppenfeld, K. Ingrisch, M. Bauer, I. Denk, B. Ziegenbein, G. Riehl, H. Holland, T. Weigold, H. Potthast, B. Schumann  
Proc. SENSOR 97, Vol. 1, S.113, Nürnberg 1997

- [16] F. Kraus, S. Nehlsen, O. Görbig, G. Petzold, J. Müller  
Proc. SENSORS 97, Nürnberg, 155
- [17] J. Goschnick, M. Fritsch, T. Schneider  
Surface and coatings Technology 108 (1998) 292
- [18] F. Zudock, Diss., FZ Karlsruhe, 1997
- [19] S. Ehrmann, Diss. FZ Karlsruhe, 1997
- [20] M. Fritsch, Diss. FZ Karlsruhe, 1997
- [21] T.J. Boyle, C.J. Brinker, T.J. Gardner, A.G. Sault, R.C. Hughes  
Comments Inorg. Chem. 20 (1999) 209-231
- [22] Kodakari, T. Sakamoto, K. Shinkawa, H. Funabiki, N. Katada, M. Niwa,  
Chem. Soc. Jpn., 71 (1998) 513-519
- [24] T. Takahashi, N. Ogawa  
US Patent, Pat.-Nr.: 5948966, 1999
- [25] K. Alberti, F. Fetting  
Sensors and Actuators B 21 (1994) 39
- [26] T. Bein  
Chemical Materials., 8 (1996) 1636
- V. V. Lontsov, A.A. Shulga  
J. Anal. Chem. 50 (1995) 39
- [27] R. Sostak  
Molecular sieves, Van Nostrand Reinhold Catalysis Series, New York,  
1989
- [28] G. Karge, J. Weitkamp  
Molecular sieves, Science and Technology,  
Vol. 1, Springer, Berlin, 1998

## ⇒ Erfolgte und geplante Veröffentlichungen

### Publikationen

T. Säring, D. Nipprasch, Th. Kaufmann

***Gasgemischtrennung mit keramischen Membranen***

Tagungsband 43. Internat. Wiss. Koll. der TU Ilmenau, S. 726, 1998

T. Säring, D. Nipprasch, Th. Kaufmann

***Mesoporöse keramische Membranen für die Gassensorik***

MATERIALICA 98, Band VII, S. 699, (Hrsg.: J. Heinrich, G. Ziegler, W. Her-  
mel), Wiley-VCH, 1999

T. Säring, Th. Kaufmann, M. Noack

***Suitability of microporous, ceramic membranes for controlling the cross se-  
lectivity of gas sensors against disturbing gases***

In Vorbereitung für J of. Membrane Science

### Poster

T. Säring, D. Nipprasch, Th. Kaufmann

***Membranen für die Gassensorik***

10. Tagung „Mikrotechniken und Mikrosensoren für Umwelt, Biologie und Me-  
dizin“, Jena, Oktober 1998

Schautafel auf der SENSORS‘ 99 am Stand der TU Ilmenau, Nürnberg, Mai  
1998

T. Säring, D. Nipprasch, Th. Kaufmann

***Bewertung keramischer Membranen für die Herabsetzung der Querempfind-  
lichkeit von Gassensoren gegen Störgase und Luftfeuchtigkeit***

DECHEMA-Jahrestagung 1999 (Jahrestagung Membrantechnik), Wiesbaden,  
Mai 1999

D. Nipprasch, S. Klötzer, Th. Kaufmann

***Development and test of gas sensor/ catalytic filter systems for signal-to-noise  
ratio improvement***

12. Dt. Zeolithtagung; München, März 2000

D. Nipprasch, S. Klötzer, Th. Kaufmann

***Influence of zeolithes as catalytic filters/ membranes on SnO<sub>2</sub>-based gas sensors perfomances***

8 th International Meeting on Chemical Sensors; Basel, Switzerland, July 2000

### **Vorträge**

T. Säring

***Bewertung keramischer Membranen für die Herabsetzung der Querempfindlichkeit gegen Störgase und Luftfeuchtigkeit***

Netzwerk „Young Membrains“, Aachen; Juli 1999

T. Säring, D. Nipprasch, Th. Kaufmann

***Gas-analytical characterization of mesoporous ceramic membranes for gas sensors***

EUROMAT 99, München, September 1999

T. Säring, D. Nipprasch Th. Kaufmann

***Ceramic, nanoporous membranes for gas sensors***

AIChE – American Institute of Chemical Engineers, 1999 Annual Meeting, Dallas, USA, November 1999

T. Säring, D. Nipprasch, Th. Kaufmann, M. Noack

***Membranen vor Gassensoren – Ein Weg zu stabileren Sensorsignalen?***

3. Dresdner Sensor-Symposium, Dresden, Dezember 1999

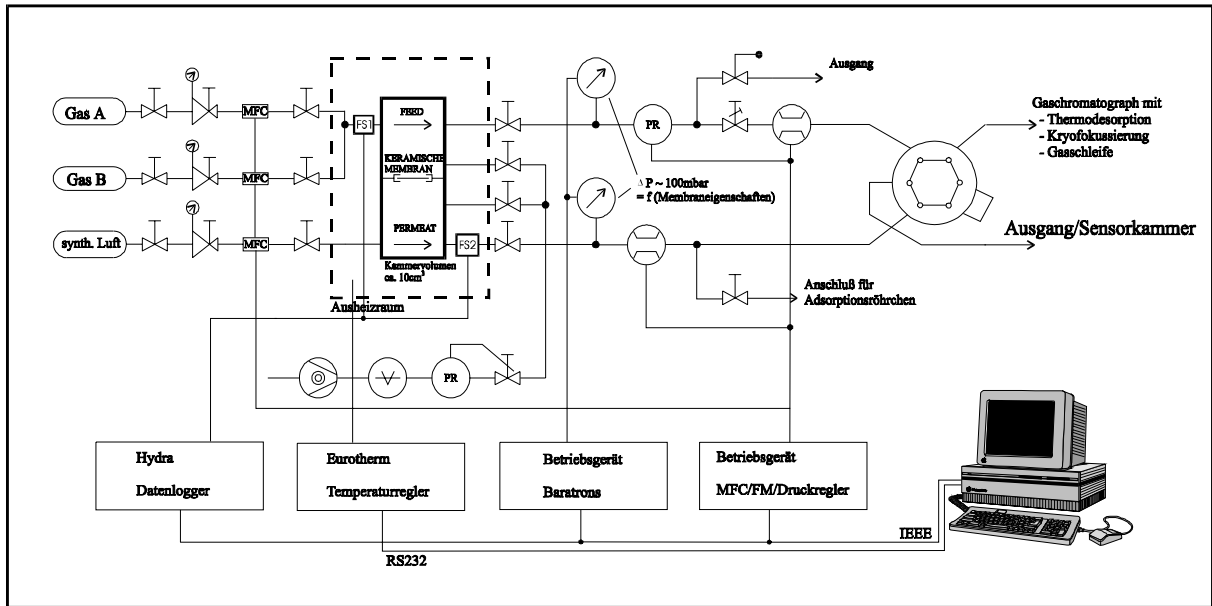


Abb. 1 Schema des Permeationsmeßplatzes



Abb. 2 Frontansicht der Permeationsanordnung

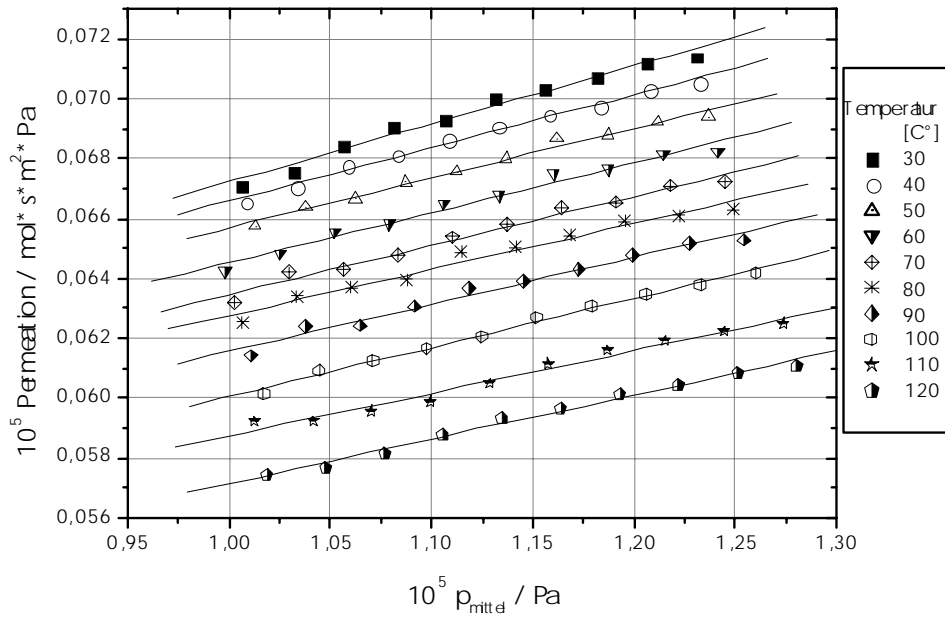


Abb. 3 Druckabhängigkeit der Permeation für Luft einer TiO<sub>2</sub> – Membran

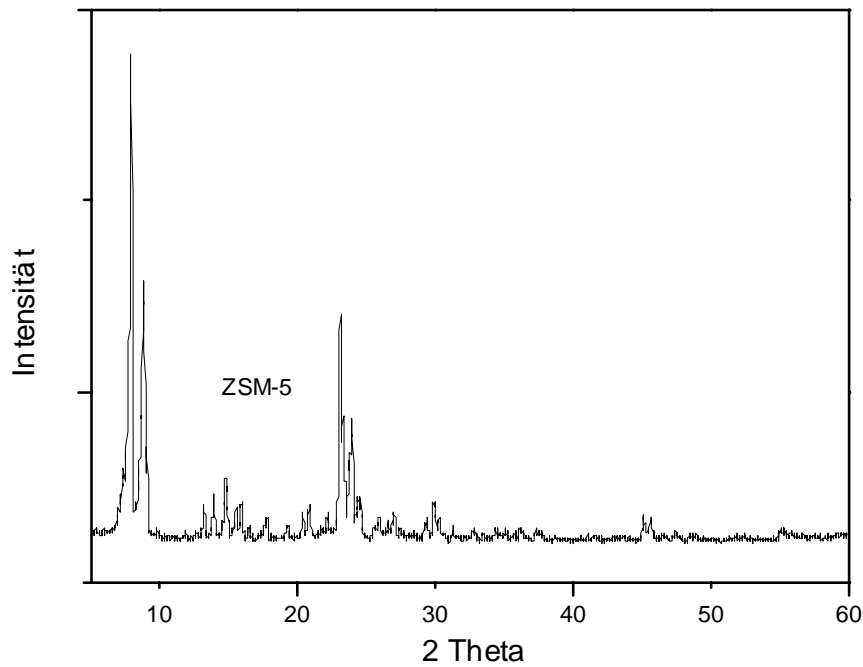


Abb. 4 XRD-Aufnahme von ZSM-5

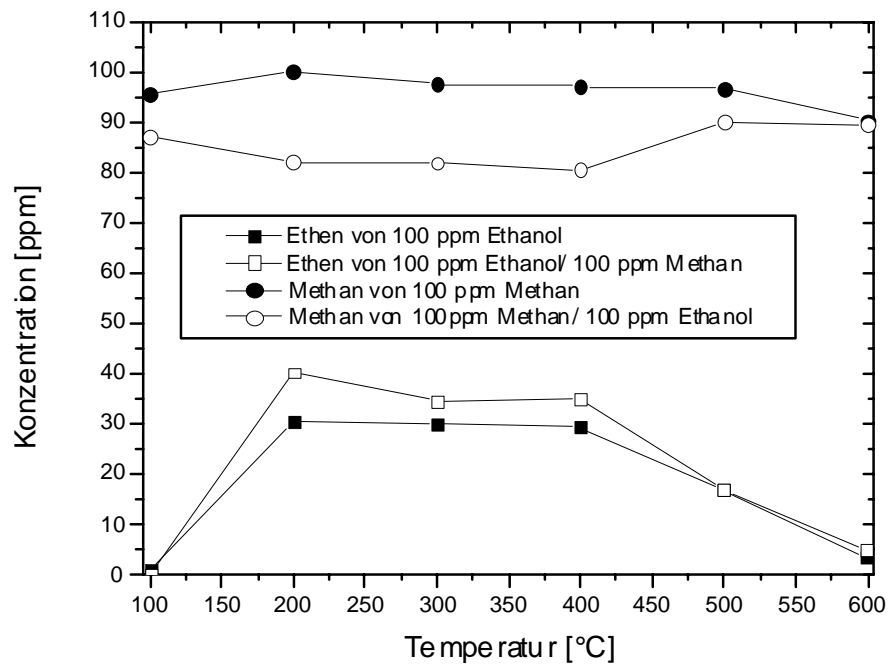


Abb. 5 Katalytischer Test von H-ZSM-5

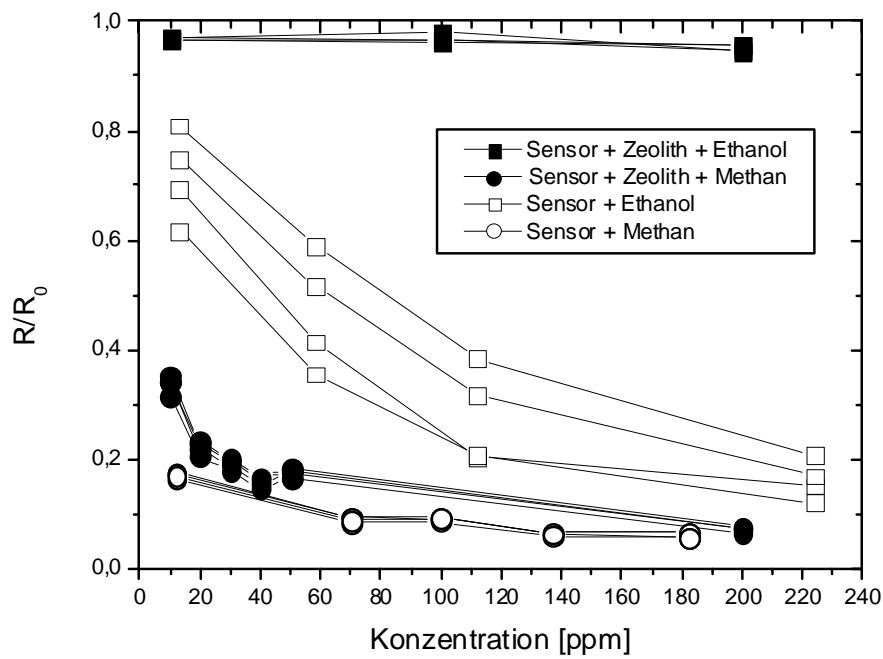


Abb. 6 CH<sub>4</sub>-Metalloxiid sensor mit H-ZSM-5 Filter