

Neuentwicklung eines Sensorkopfes für ein Tian-Calvet-Kalorimeter

Franz Schubert^a, Michael Gollner^b, Jaroslaw Kita^a, Florian Linseis^b, Ralf Moos^a

^a Lehrstuhl für Funktionsmaterialien, Universität Bayreuth

^b Linseis Messgeräte GmbH, Selb

Franz.Schubert@Uni-Bayreuth.de

Zusammenfassung

Dieser Beitrag zeigt erste Ergebnisse zur Umsetzung eines neuartigen Sensors für ein Tian-Calvet-Kalorimeter. Im Gegensatz zur etablierten Technik wird der Sensor nicht aus geschweißten Drähten, sondern mittels der keramischen Mehrlagentechnik hergestellt. Der Sensor besteht aus einzelnen sensitiven, scheibenförmigen Sensorelementen die abwechselnd mit porösen Alumosilikatringen gestapelt werden. Erste Tests bei Raumtemperatur ergaben für den Sensor eine Auflösung von 5 μW und eine Empfindlichkeit von 8 $\mu\text{V}/\text{mW}$ bei einer Zeitkonstanten von 152 s.

Einleitung

Ein Kalorimeter dient dazu, Wärmeflüsse zu messen, die von chemischen oder physikalischen Vorgängen verursacht werden. Aus den gewonnenen Daten kann zum Beispiel auf Wärmekapazitäten, Schmelzenthalpien oder den Verlauf von Reaktionen geschlossen werden [1]. Eine Gruppe von auf dem Markt etablierten Kalorimetern sind Geräte nach dem Tian-Calvet-Prinzip, welche Wärmemengen mittels einer zylinderförmigen Reihenschaltung einer großen Anzahl von Thermoelementdrähten messen (Thermopile-Prinzip) [2]. Der Vorteil dieser Geräte ist eine hohe volumenspezifische Empfindlichkeit, verbunden mit einem großen zylinderförmigen Probenvolumen. Dies erlaubt es, eine Vielzahl von Versuchsvorrichtungen und Küvetten für hochgenaue Adsorptionsmessungen und mikrobiologische Versuche zu nutzen [3]. Gemäß des

gegenwärtigen Standes der Technik werden die Sensoren für den Wärmestrom durch den Einbau verschweißter Thermodrähte in eine rohrförmige Fassung hergestellt [3]. Es entsteht ein zylinderförmiger Probenraum mit einem Durchmesser von etwa 20 mm und einer Höhe von ca. 100 mm. Für eine bessere Stabilität des Basissignals werden jeweils zwei Sensoren nach dem Differenzprinzip in einen Metallblock, der für eine homogene Temperatur um die Sensoren sorgt, eingebracht. Der gesamte Aufbau wird von einem Ofen umschlossen, wodurch Messungen bei verschiedenen Temperaturen ermöglicht werden.

Damit der Beginn von Reaktionen eher erkannt wird und Wärmekapazitäten genauer bestimmt werden können, muss die Empfindlichkeit des Sensorkopfes erhöht werden.

Zur Steigerung der Empfindlichkeit gibt es zwei Hauptansatzpunkte. Zum einen kann die

Isolationswirkung des Sensors verbessert werden, wodurch das Signal bei gleicher Endo- oder Exothermie der Reaktionen steigt. Zum anderen kann die Anzahl der Thermoelemente vergrößert werden, was bei gleicher entstandener Temperaturdifferenz das Sensorsignal und somit die Empfindlichkeit erhöht. Beide Ansätze sind nach derzeitigem Stand der Technik nicht verfolgbar, da der drahtförmige Aufbau des Sensors die nötige Flexibilität im Design und die Erhöhung der Anzahl der Thermoelemente verhindert.

Methoden und Materialien

Das Grundprinzip des entwickelten Sensors besteht darin, dass Sensorscheiben und isolierende Zwischenstücke abwechselnd aufeinander gestapelt werden. Dies ermöglicht es, einen großvolumigen keramischen Sensorkopf aufzubauen, ohne ein großvolumiges keramisches Bauteil herstellen zu müssen.

Die Sensorscheiben wurden in Low Temperature Co-fired Ceramics (LTCC) hergestellt [4, 5]. Diese Mehrlagentechnik ist, aufgrund der niedrigen Wärmeleitfähigkeit und hohen Integrationsdichte, besonders zur Herstellung solcher Strukturen geeignet [6]. Zunächst wurden vier kommerzielle LTCC-Lagen bei 21 MPa und 70 °C vorlaminiert. Anschließend wurde ein Ring aus radialen Thermopaaren

bestehend aus Reingold- und Reinplatin-Pasten siebgedruckt. Die ungebrannten Lamine wurden dann mittels eines Nd:YAG-Lasers ausgeschnitten. Zur Verringerung der Wärmeleitung und der thermischen Masse wurden die Bereiche, in denen keine Thermoelemente verlaufen, entfernt. Die Scheiben wurden dann 30 min lang bei 850 °C gesintert.

Die Abstandshalter wurden aus porösen Alumosilikatsteinen hergestellt. Für das komplette Sensorbauteil wurden je ein Abstandshalter und eine Sensorscheibe übereinander gestapelt. Die Scheiben wurden dabei mit Golddrähten leitend verbunden, welche mit Goldpaste an die Sensorscheiben gesintert wurden.

Für erste Tests wurden zwei Sensoren in einen Kupferblock eingesetzt und in Differenz geschaltet (Abb. 1). Störungen, die in beiden Sensorköpfen gleich auftreten, können dadurch deutlich reduziert werden. Zusätzlich wurde der Block außen nochmals thermisch isoliert. Als Ersatz für eine chemische Reaktion wurden, wie auch bei kommerziellen Geräten üblich [7], Testküvetten eingesetzt, welche durch einen Pt-1000 Widerstand mit verschiedenen Leistungen beaufschlagt wurden.

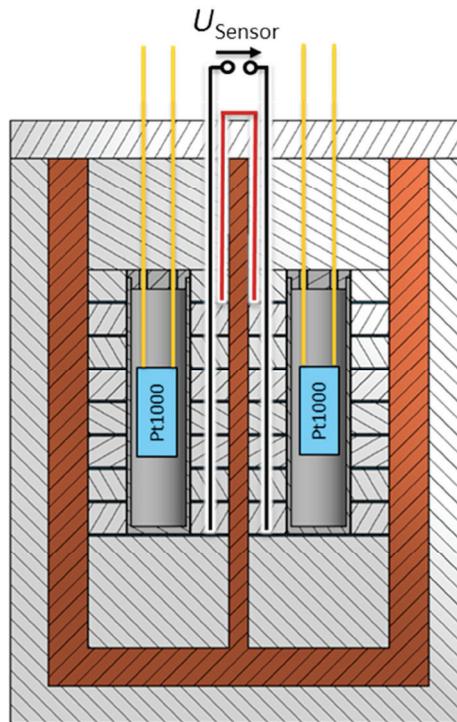


Abb. 1: Isolierter Kupferblock mit zwei Sensorköpfen und Testküvette

Ergebnisse

Abb. 2 zeigt die Sensorscheibe in den verschiedenen Herstellungsstufen. Die Scheibe hat insgesamt drei Abgriffe, an denen sowohl

das Messsignal der gesamten Scheibe als auch das Signal eines einzelnen Thermoelements zur Messung der absoluten Temperatur abgegriffen werden können. Auf der gesamten Scheibe befinden sich 34 Thermoelemente.

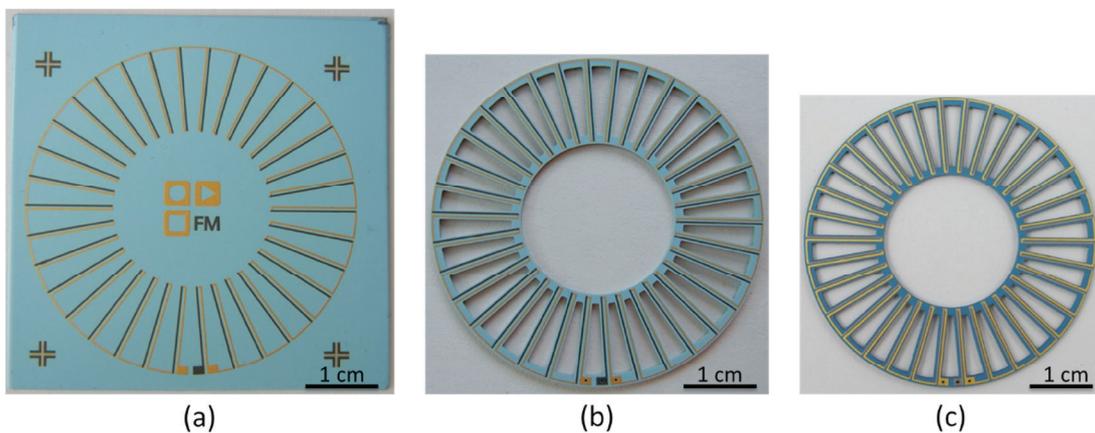


Abb. 2: Die Sensorscheibe nach dem Siebdruck (a), nach dem Lasern (b) und gebrannt (c)

Jeder komplette Sensorstapel setzt sich aus insgesamt acht Scheiben und Isolationsringen pro Sensorstapel zusammen. Die Boden- und Deckflächen werden mit zusätzlichen Isolationssteinen gegen Wärmeverlust geschützt.

Erste Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt (Abb. 3). Die Leistung wurde zwischen 5×10^{-7} W und 10^{-3} W variiert. Wie in der Abb. 3 zu sehen ist, folgt das Messsignal den verschiedenen aufgegebenen Leistungen. Die Basislinie weist eine Stabilität von $0,2 \mu\text{V}$ auf. Das kleinste erkennbare Signal beträgt $5 \mu\text{W}$ und die Zeitkonstante $t_{1/e} = 152$ s.

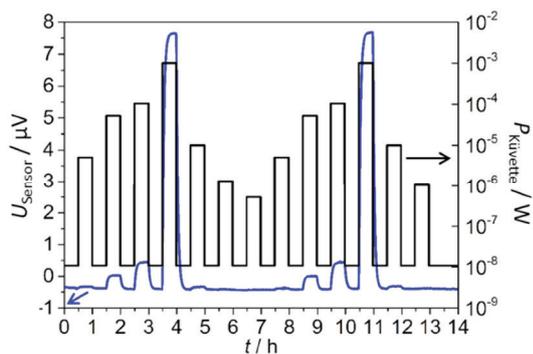


Abb. 3: Ergebnis des Tests des Sensorstapels

Abb. 4 zeigt den Verlauf der Empfindlichkeit als Funktion der aufgegebenen Leistung. Sie ist über einen Bereich von fast drei Dekaden aufgebener Leistung nahezu konstant und beträgt $(7,7 \pm 0,7) \mu\text{V/mW}$. Bei einer genaueren Betrachtung findet man ein Maximum von $8,4 \mu\text{V/mW}$ bei mittleren Leistungen. Die Ursache dafür ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.

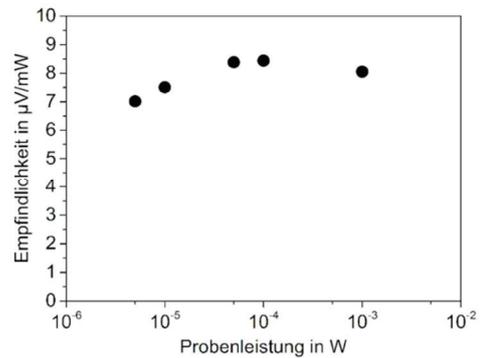


Abb. 4: Empfindlichkeit bei verschiedenen Probenleistungen

Diskussion und Ausblick

In dem Beitrag wurde ein neues Konzept des Sensors für ein Tian-Calvet Kalorimeter vorgestellt. Die ersten Messergebnisse sind vielversprechend. Trotz des derzeit noch sehr einfachen Aufbaus wird schon das Niveau existierender Geräte erreicht [8]. Auch die Basislinie ist im verwendeten Aufbau sehr stabil. Die Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der aufgegebenen Leistung wird derzeit als Effekt der Testküvette gesehen, da sich mit höherer Temperatur des Pt-1000 auch die Wärmeübertragung an den Sensor verbessert.

Im weiteren Verlauf der Arbeit wird die Verbesserung des Sensors im Fokus stehen. Hierzu werden auch FEM-Modelle eingesetzt. Dazu wird die Anzahl von Thermoelementen auf einer Sensorscheibe und die Anzahl der Scheiben im Stapel optimiert werden. Ein weiterer möglicher Ansatz ist die Verwendung thermoelektrischen Materialien mit höherem Seebeck-Koeffizienten. Dadurch lässt sich die Empfindlichkeit weiter erhöhen. Es wurden auch bereits erste Untersuchungen durchgeführt, die nahelegen, dass der Sensor auch bei erhöhten Temperaturen eingesetzt werden kann. Dabei zeigte sich, dass die Sensorscheibe mindestens

bis 600 °C einsetzbar ist, wobei die Empfindlichkeit mit dem temperaturabhängigen Seebeck-Koeffizienten und damit mit der Einsatztemperatur steigt.

Literatur

- [1] HÖHNE, G. ; HEMMINGER, W. ; Flammersheim, H.-J.: *Differential scanning calorimetry: An introduction for practitioners*. Springer, 2003, ISBN-10: 354000467X
- [2] CALVET, É. ; PRAT, H.: *MICROCALORIMETRIE: Applications physico-chimiques et biologiques*. Masson, 1956
- [3] AUROUX, A. (Hrsg.): *Calorimetry and thermal methods in catalysis*. Springer-Verlag, 2013, ISBN: 978-3-642-11953-8
- [4] IMANAKA, Y.: *Multilayered low temperature cofired ceramics (LTCC) technology*. Springer - Verlag, 2005, ISBN: 978-0-387-23314-7
- [5] KITA, J. ; ENGELBRECHT, A. ; SCHUBERT, F. ; GROSS, A. ; RETTIG, F. ; MOOS, R.: Some practical points to consider with respect to thermal conductivity and electrical resistivity of ceramic substrates for high-temperature gas sensors. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 213 (2015), S. 541–546, doi: 10.1016/j.snb.2015.01.041
- [6] KITA, J. ; MOOS, R.: *Development of LTCC-Materials and their Applications - an Overview*. In: *Informacije MIDE M - Journal of Microelectronics Electronic Components and Materials* 38 (2008), Nr. 4, S. 219-224
- [7] SARGE, S. M. ; GMELIN, E. ; HÖHNE, G. W. ; CAMMENGA, H. K. ; HEMMINGER, W. ; EYSEL, W.: The caloric calibration of scanning calorimeters. In: *Thermochimica Acta* 247 (1994), Nr. 2, S. 129–168, doi: 10.1016/0040-6031(94)80118-5
- [8] HANDY, B. E. ; SHARMA, S. B. ; SPIEWAK, B. E. ; DUMESIC, J. A.: A Tian-Calvet heat-flux microcalorimeter for measurement of differential heats of adsorption. In: *Meas. Sci. Technol.* 12, Nr. 4, S. 1350–1356, doi: 10.1088/0957-0233/4/12/007

Danksagung

Die Autoren danken der Linseis Messgeräte GmbH für die fachliche Unterstützung im Projekt.