

Optimierung der Sensorleistung: Einfluss von Schutzmembranen auf die Ansprechzeit

*Michael Schindler, M.Sc., Mihir Khadilkar, Ph.D., Benedikt Hirler, B.Sc., Ertan Anar, Dr. Peter Hils
W.L. Gore & Associates GmbH, Hermann-Oberth-Str. 26, 85640 Putzbrunn, Deutschland*

Zusammenfassung

Die vorliegende Studie untersucht den Einfluss von Schutzmembranen der Firma W.L. Gore auf die Ansprechzeit T₆₃ eines NDIR CO₂-Sensors und analysiert den Zusammenhang zwischen Membraneigenschaften und Sensorperformance mittels eines statistischen Modells. Je nach Membrantyp, Gasaustauschfläche und Zielgaskonzentration erhöhen die Membranen die Ansprechzeit des Sensors von 4 – 5 s, bzw. 13 – 15 s um 0,5 – 4,5 s. Bei großer Gasaustauschfläche dominiert dabei die Grenzflächenströmung den Gastransport, wodurch alle Membranen ein ähnliches Ergebnis zeigen, während bei reduzierter Gasaustauschfläche die Membrandiffusion limitierend wirkt und deutliche Unterschiede zwischen den Membranen aufzeigt. Statistisch zeigen insbesondere Porengröße sowie die Wechselwirkung von Membrandicke und Porosität einen wesentlichen Einfluss. Dünne oder hochporöse Membranen verbessern die Ansprechzeit ebenso wie größere Porendurchmesser.

Keywords: Gassensorik

Einleitung

Je nach Messverfahren benötigen manche Sensoren eine offene Schnittstelle zu der von ihnen zu charakterisierenden Umgebung. Dies trifft insbesondere auf Gassensoren zu. Das Zielgas soll möglichst ungehindert durch eine Schnittstelle an das Sensorelement strömen, damit es dort schnell und vollständig detektiert werden kann. Wenn die Schnittstelle ungeschützt ist, können jedoch auch Kontaminationen wie Staub oder Flüssigkeiten auf das Sensorelement treffen und die Langlebigkeit oder Signalintegrität negativ beeinflussen. Schutzmembranen aus ePTFE können in anspruchsvollen Umgebungen helfen die Sensorgenauigkeit zu verbessern und den Datenverlust zu minimieren [1]. Da die Membran einen Diffusionswiderstand darstellt, kann sich die Ansprechzeit des Sensors durch dieses Schutzelement verlängern. Im Folgenden wird diese Verzögerung für unterschiedliche Membrantypen in einem ausgewählten Messsystem untersucht.

Theoretischer Hintergrund

Der Gastransport an und durch die Membran kann in drei Schritte unterteilt werden:

- 1) Konvektiver Gastransport von der Umgebung an die äußere Grenzschicht heran
- 2) Diffusiver Gastransport durch die Membran hindurch

- 3) Konvektiver Gastransport von der inneren Grenzschicht in die Sensorkavität

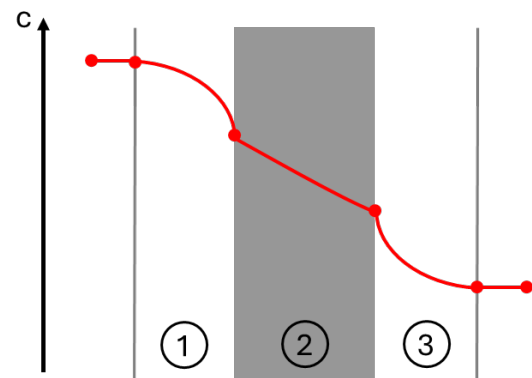


Abb. 1: schematische Darstellung der Gaskonzentration c während des Gastransports von der Umgebung in die Sensorkavität.

Die Vorgänge in der Grenzfläche sind unabhängig von den Membraneigenschaften.

Der Diffusionsstrom J durch die Membran mit der Fläche A ist nach dem 1. Fick'schen Gesetz Gl. (1) proportional zur Diffusionskonstante D und dem Konzentrationsgradienten dc/dx :

$$J = -D \cdot A \cdot dc/dx \quad (1)$$

Hier können bestimmte Membraneigenschaften wie Dicke, Porosität und Porengrößenverteilung

eine Rolle spielen, da sie die effektive Fläche A sowie den Abstand dx beeinflussen. Der Einfluss der Fläche A wird durch Graunke et al. für nicht-poröse Fluoropolymerfilme bestätigt [2].

Die mittlere Porengröße der in dieser Arbeit untersuchten Membranen liegt bei ca. $0,5 - 5 \mu\text{m}$. In diesem Bereich ist die mittlere freie Weglänge der Moleküle deutlich kleiner als der Porendurchmesser. Somit limitiert die Knudsen Diffusion den Diffusionsstrom nicht mehr. Es überwiegt die allgemeine Molekulardiffusion [3].

Die Wechselwirkung des verwendeten Membranmaterials PTFE mit unterschiedlichen Zielgasen wurde u.a. von Graunke et al. untersucht. Je nach Polarität des Zielgases können sich unterschiedlich starke Wechselwirkungen ergeben, die die Ansprechzeit des Sensors zusätzlich verlängern können. Im Folgenden soll nur CO_2 als Zielgas untersucht werden, um den Einfluss unterschiedlicher Wechselwirkungen mit verschiedenen Zielgasen auszuschließen.

Versuchsaufbau

Für die Messung der Ansprechzeit wurde ein spezieller Versuchsaufbau konstruiert, der in Abb. 2 zu sehen ist.



Abb. 2: Versuchsaufbau zur Messung der Ansprechzeit mit Gasreglerung auf der linken Seite und senkrechten Strömungsrohr mit Sensoren rechts.

Abb. 3 zeigt den schematischen Aufbau. Im vorderen Bereich können Druckluft und Zielgas geregelt und per Ventil ab- und zugeschaltet werden.

Die Gasmischung strömt am oberen Ende des senkrechten Strömungsrohres durch einen Diffusor und wird so gleichmäßig vermischt. In einer laminaren Strömung strömt das Gasgemisch an den Sensoren vorbei, die sich radial angeordnet alle im gleichen Abstand zum Diffusor befinden.

Am unteren Ende des Rohres befindet sich ein weiterer Diffusor. Dieser erzeugt einen gleichmäßigen Staudruck und ermöglicht so eine reproduzierbare Messung.

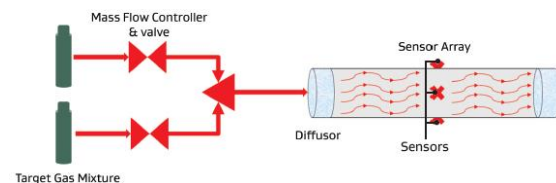


Abb. 3: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Messung der Ansprechzeit.

Als Sensor wird der CO_2 NDIR Sensor SprintIR-WX-20 von Gas Sensing Solutions verwendet. Dieser wurde ausgewählt, da er über eine sehr schnelle Messrate von 20 Messungen pro Sekunde verfügt und die Änderungsgeschwindigkeit des CO_2 -Signals somit nicht vom Sensor selbst, sondern von der applizierten Membran limitiert wird.

Es befinden sich parallel vier Sensoren im Versuchsaufbau. Ein Sensor dient dabei immer als Referenz und hat keine Schutzmembran. Die anderen drei Sensoren werden durch unterschiedliche mikroporöse Membranen des Herstellers W.L. Gore & Associates geschützt:



Abb. 4: Referenzsensor ohne Membran und Sensor mit Schutzmembran im Strömungsrohr angeordnet.

Durchführung

Mit dem gezeigten Aufbau werden Versuche durchgeführt, bei denen die folgenden Parameter variiert werden:

- Membrantyp
- Aktive Fläche der Membran
- CO₂-Konzentration

Folgende Membrantypen der Firma Gore werden charakterisiert:

Tab. 1: Verwendete Membrantypen

Membran Bezeichnung	Status
MMS311	kommerziell
MMS321	kommerziell
MMS331	kommerziell
MMS341	kommerziell
RD1	Nicht kommerziell
RD2	Nicht kommerziell

Zur Entwicklung eines statistischen Modells werden auch nicht-kommerzielle Membranen getestet, die RD1 und RD2 bezeichnet werden.

Es ist zu beachten, dass die unterschiedlichen Membranen wie in Abb. 5 beispielhaft zu sehen unterschiedliche Porengeometrien aufweisen. Bei der statistischen Auswertung wird deshalb für alle Typen ein mathematisch berechneter Äquivalenzdurchmesser für die Porengröße angegeben.

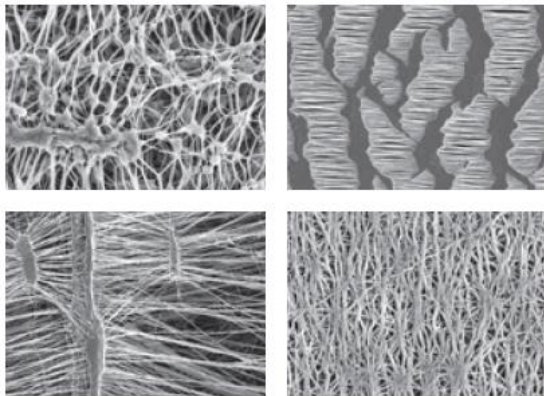


Abb. 5: Beispiele für unterschiedliche Porenstrukturen der verwendeten Membranen.

Die ursprüngliche aktive Fläche A des Sensors hat einen Durchmesser von 14 mm. Auf diese kann ein gasundurchlässiger Klebering aufgebracht werden, der die aktive Fläche verkleinert, wie es bei dem Referenzsensor in Abb. 4 zu sehen ist. Somit gibt es zwei untersuchte aktive Flächen:

- Ø 14 mm (original)
- Ø 7 mm (reduziert durch Klebering)

Der verwendete Sensor hat einen Messbereich von 0 - 20 %CO₂. Aus diesem Bereich werden 0,5 %CO₂ und 15 %CO₂ für die Studie gewählt.

Zur statistischen Auswertung gibt es jeweils fünf Wiederholungsversuche pro Parameterkombination.

Auswertung

Die Auswertung der Ansprechzeit erfolgt anhand von T63. Diese entspricht, wie in Abb. 6 beispielhaft dargestellt, der Zeit bis 63 % der Konzentrationsänderung abgelaufen ist.

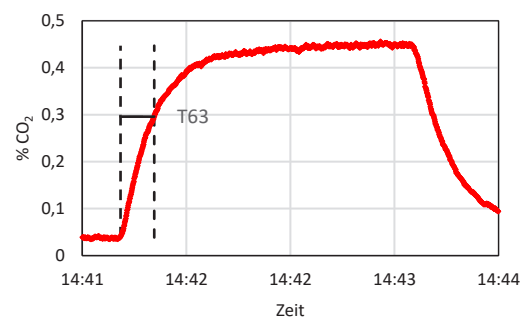


Abb. 6: Visualisierung der Ansprechzeit T63.

Für die Bestimmung des Einflusses der Membran wird für jeden Lauf die Ansprechzeit des Referenzsensors von der Ansprechzeit des Sensors mit Membran abgezogen:

$$t_{\text{Membran}} = t_{\text{Gesamt}} - t_{\text{Referenz}} \quad (\text{Gl.2})$$

Der Zusammenhang zwischen den Membraneigenschaften und T63 wird mit der Methode der kleinsten Quadrate ermittelt. Das Modell stellt eine Korrelation der Ansprechzeit mit den Eigenschaften Dicke, Porengröße und Porosität auf.

Ergebnisse

Ansprechzeit des Referenzsensors ohne Membran

Um die Fähigkeit des Messsystems zu evaluieren werden zunächst die Ergebnisse des Referenzsensors betrachtet. Hier gilt nach Gl. (2):

$$t_{\text{Gesamt}} = t_{\text{Referenz}}$$

Abb. 7 zeigt eine Übersicht über die Ansprechzeiten des Referenzsensors für alle Kombinationen von aktiver Fläche und CO₂-Konzentration. Pro Kombination gibt es 10 Einzelwerte.

Es zeigt sich, dass der Mittelwert der Ansprechzeit des Sensors für beide Gaskonzentrationen sehr ähnlich ist. Für den

originalen Durchmesser von 14 mm liegt sie bei 4 – 5 s. Die Reduzierung des Durchmessers auf 7 mm führt zu einer Verlängerung der Ansprechzeit auf 13 – 15 s.

Bei der geringeren Gaskonzentration von 0,5 % ist die Standardabweichung des Referenzsensors leicht erhöht gegenüber der CO₂-Konzentration von 15 %.

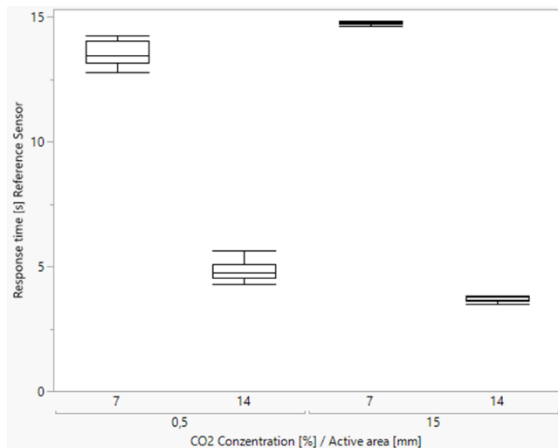


Abb. 7: T63 des Referenzsensors für die beiden aktiven Flächen und Gaskonzentrationen.

Im nächsten Schritt wird betrachtet welchen Einfluss die Schutzmembranen auf T63 haben.

Anteil der Membranen an der Ansprechzeit

Für den Vergleich der Schutzmembranen werden die vier kommerziellen Membranen aus Tab. 1 genutzt.

Abb. 8 zeigt den Anteil der Membran t_{Membran} an der gesamten Ansprechzeit des geschützten Sensors t_{Gesamt} für die CO₂-Konzentration 0,5% und Abb. 9 für 15%.

Aus dem Vergleich der beiden Abbildungen sind folgende Erkenntnisse ersichtlich:

Bei der vollen aktiven Fläche mit Durchmesser 14 mm verhalten sich alle vier untersuchten Membrantypen ähnlich. Dies gilt für beide CO₂-Konzentrationen. Bei 0,5 % beträgt t_{Membran} ca. 1,5 s, bei 15 % liegt der Wert bei ca. 3,0 s.

Beim verkleinerten Durchmesser von 7 mm zeigt sich ein deutlicher Unterschied zwischen den Membranen, der für beide CO₂-Konzentrationen von der Tendenz ähnlich ist. MMS311 hat die höchste Ansprechzeit mit 2,0 s (0,5 %) bzw. 4,5 s (15 %) und MMS341 den niedrigsten Wert mit 0,5 s (0,5 %) bzw. 1,5 s (15 %).

Dies deutet darauf hin, dass bei der großen Fläche der Diffusionsstrom nicht durch die Membran, sondern durch die Grenzflächenströmung limitiert ist. Bei der kleineren Fläche ist der Diffusionsstrom durch die Membran gemäß dem Fick'schen Gesetz Gl. (1) geringer, wodurch der Membraneinfluss zum Tragen kommt.

In diesem Fall ist die Auswahl der optimalen Membran wichtiger als bei großen Sensorgeometrien.

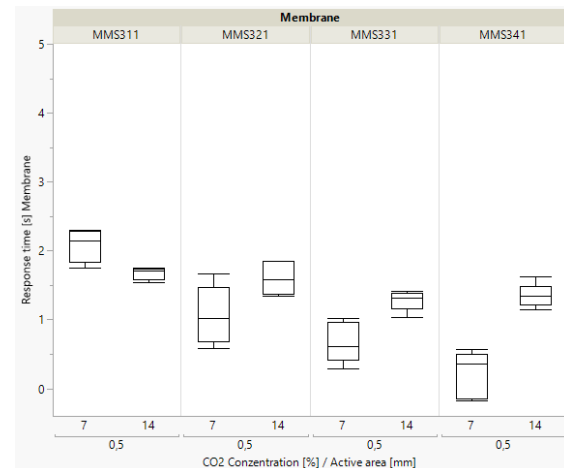


Abb. 8: Anteil der Membran t_{Membran} an T63 für die CO₂-Konzentration 0,5 %.

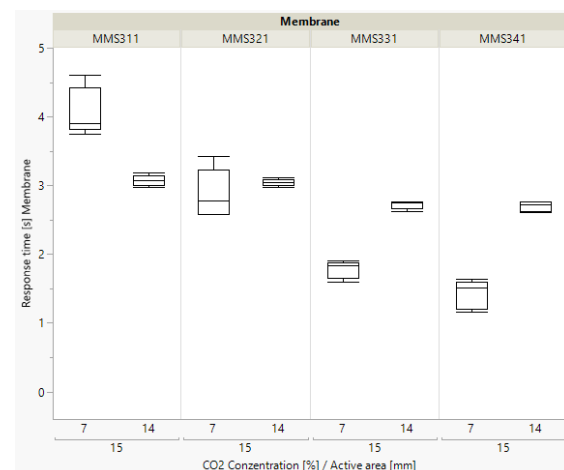


Abb. 9: Anteil der Membran t_{Membran} an T63 für die CO₂-Konzentration 15 %.

Weiterhin ist bei der niedrigeren CO₂-Konzentration der absolute Anteil der Membran t_{Membran} mit 0,5 – 2,3 s geringer als bei der höheren CO₂-Konzentration mit 1,5 – 4,5 s, obwohl der Referenzsensor in Abb. 7 keine signifikanten Unterschiede zeigt.

Dies kann darauf zurückzuführen sein, dass bei der geringeren Konzentration weniger CO₂-

Moleküle die Membran passieren müssen bis der Sensor den korrekten Wert anzeigt. Weiterhin stellen sich bei beiden Konzentrationen unterschiedliche Volumenströme im Strömungsrohr ein, da der Massedurchfluss des Trägergases Luft konstant ist. Dies kann zu unterschiedlichen Grenzflächen- oder Strömungseffekten führen, was wiederum einen Einfluss auf die Ansprechzeit der Sensoren haben kann.

Anhand dieser Erkenntnisse wird entschieden das statistische Modell für den Membraneinfluss nur auf Basis der Ergebnisse mit Durchmesser 7 mm und der CO₂-Konzentration 15 % aufzustellen, da hier der Einfluss der Membranen am deutlichsten ersichtlich ist.

Einfluss der Membraneigenschaften auf die Ansprechzeit

Zur Untersuchung welche der Membraneigenschaften Dicke, Porengröße und Porosität welchen Einfluss auf die Ansprechzeit hat, wird die Methode der kleinsten Quadrate angewendet.

Da die vier oben aufgeführten, kommerziellen Schutzmembranen teilweise ähnliche Eigenschaften aufweisen, werden für die Generierung des statistischen Modells noch zwei weitere, nicht-kommerzielle PTFE-Membranen charakterisiert.

Auf Basis dieser sechs Membranen lässt sich, wie in Abb. 10 zu sehen, ein Modell mit Bestimmtheitsmaß $R^2 = 0,91$ erstellen. Die Wurzel des mittleren quadratischen Fehlers (RMSE) liegt dabei bei 0,2109, was in etwa der in den Versuchen beobachteten Standardabweichung entspricht. Das Modell ist mit einem p-Wert $\leq 0,0001$ statistisch signifikant.

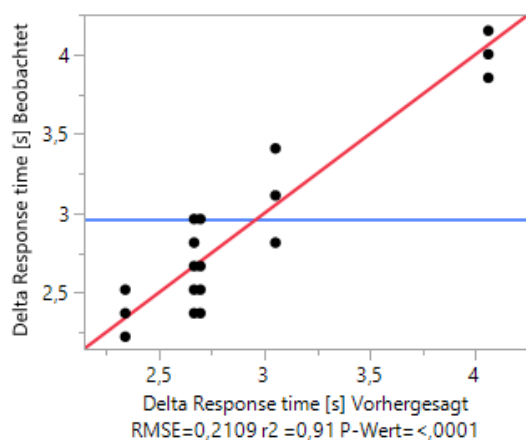


Abb. 10: Beobachtete Werte über Vorhersage für das erzeugte Modell.

Das Modell zeigt, dass die Porengröße den größten Einfluss einer einzelnen Membraneigenschaft hat. Je größer die Pore, desto schneller die Ansprechzeit.

Weiterhin hat die Dicke in Wechselwirkung mit der Porosität einen großen Einfluss wie in Abb. 11 zu sehen ist.

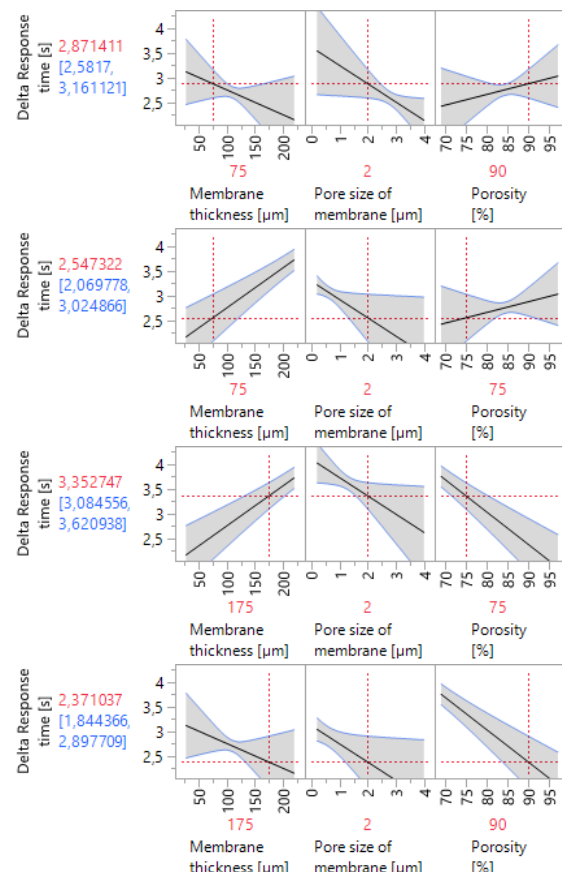


Abb. 11: Vorhersageanalyse für den Einfluss der Membraneigenschaften auf t_{Membran} .

Der Einfluss der Porosität ist bei dickeren Membranen anders als bei dünneren Membranen und umgekehrt.

- Bei dünnen Membranen steigt die Ansprechzeit mit zunehmender Porosität.
- Bei dicken Membranen fällt die Ansprechzeit mit zunehmender Porosität.
- Bei hohen Porositäten sinkt die Ansprechzeit mit zunehmender Dicke.
- Bei niedrigen Porositäten steigt die Ansprechzeit mit zunehmender Dicke.

Dabei ist zu beachten, dass die Membranen des Herstellers Gore im Vergleich zu anderen kommerziell verfügbaren Membranen zwar eine sehr gleichmäßige Struktur aufweisen, die Porenstrukturen der unterschiedlichen Membranen allerdings nicht einheitlich sind und

keine der Membranen ideal runde und ideal gleichmäßig verteilte Poren hat (s. Abb. 5). Dadurch kommt es zu einer gewissen Unsicherheit bei dem Modell und die Vorhersage ist nicht 1:1 auf weitere Membrantypen anwendbar.

Ebenso kann der verwendete Sensor und das Zielgas einen Einfluss auf die Übertragbarkeit des Modells auf andere Anwendungen haben.

Zusammenfassung

In dieser Studie wird der Einfluss von Schutzmembranen der Firma W.L. Gore auf die Ansprechzeit T₆₃ eines NDIR CO₂-Sensors untersucht. Weiterhin wird ein statistisches Modell aufgestellt, das den Zusammenhang zwischen den Membraneigenschaften Dicke, Porengröße und Porosität mit der Ansprechzeit zeigt.

Ohne Schutzmembran haben die eingesetzten Sensoren eine Ansprechzeit von 4-5 s bei Nutzung der vollen Gasaustauschfläche. Bei Halbierung des aktiven Durchmessers von 14 mm auf 7 mm erhöht sich dieser Wert auf 13 - 15 s unabhängig von der Gaskonzentration. Die untersuchten Membranen addieren je nach Membrantyp, Austauschfläche und Gaskonzentration 0,5 – 4,5 s zur Ansprechzeit des Sensors. Dabei dominiert bei voller Fläche die Grenzflächenströmung den Gastransport, wodurch T₆₃ für alle Membranen vergleichbar ist. Bei Verringerung der Fläche limitiert die Membrandiffusion den Gastransport, wobei sich ein signifikanter Unterschied zwischen den getesteten Membranen zeigt.

Die CO₂-Konzentration hat keinen Einfluss darauf, welche Membran die schnellste Ansprechzeit des Sensors zur Folge hat.

Die statistische Auswertung der Ansprechzeiten der unterschiedlichen Membranen kann einen Zusammenhang mit den Membraneigenschaften Dicke, Porengröße und Porosität zeigen. Den größten Einfluss hat dabei die Wechselwirkung aus Dicke und Porosität.

Die Porengröße hat den größten Einfluss einer einzelnen Membraneigenschaft. Je größer die Poren sind, desto schneller kann das Gas hindurch diffundieren. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Schutzwirkung gegen das Eindringen von Flüssigkeiten und Partikeln mit zunehmender Porengröße abnimmt.

Die Studie belegt somit, dass insbesondere bei kleineren Sensoren die Auswahl einer Membran mit geeigneten Eigenschaften einen

signifikanten Einfluss auf die Ansprechzeit eines Gassensors haben kann.

Literaturnachweis

- [1] R. Parsiegel, M. Budag Becker, P. Try, M. Gebhard, *Virtual MOS Sensor Array Design for Ammonia Monitoring in Pig Barns*, *Sensors* **2025**, 25, 2617; doi: 10.3390/s25082617
- [2] T. Graunke, K. Schmitt, S. Raible, J. Wöllenstein, *Towards Enhanced Gas Sensor Performance with Fluoropolymer Membranes*, *Sensors* **2016**, 16(10), 1605; doi: 10.3390/s16101605
- [3] D.M. Tartakovsky, M. Dentz, *Transport in Porous Media* 130, 105–127 (2019); doi: 10.1007/s11242-019-01262-6