

Methoden zur Funktionsüberwachung von Gassensoren mit Hilfe multimodaler Signale

Dissertation zur Erlangung des Grades des Doktors der Ingenieurwissenschaften
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultäten der Universität des Saarlandes

von

Dipl.-Ing. Marco Schüler

Saarbrücken

2016

Tag des Kolloquiums: 21.07.2016

Dekan: Univ.-Prof. Dr. Georg Frey

Berichterstatter: Prof. Dr. Andreas Schütze

Prof. Dr. Ralf Moos

Vorsitz: Prof. Dr. Matthias Nienhaus

Akad. Mitarbeiter: Dr. Alexander Sommer

Aktuelle Berichte aus der Mikrosystemtechnik
Recent Developments in MEMS

Band 29

Marco Schüler

**Methoden zur Funktionsüberwachung von
Gassensoren mit Hilfe multimodaler Signale**

Shaker Verlag
Aachen 2017

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Zugl.: Saarbrücken, Univ., Diss., 2016

Copyright Shaker Verlag 2017

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-5068-4

ISSN 1862-5711

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

Den Spürnasen Picco, Jimmy, Selma und Gonzo –

und ihren Rudelmitgliedern

Kurzfassung

Ausgehend von einem Ansatz zur Selbstüberwachung, der zwei unterschiedliche Multisignalgewinnungsverfahren kombiniert, werden Messsysteme für die Fourier-basierte Impedanzspektroskopie (FoBIS) aufgebaut und Erkenntnisse zur Zustandsüberwachung von Metalloxidgassensoren gesammelt.

Der anfangs verfolgte Selbstüberwachungsansatz kombiniert die Auswertung von Daten aus dem temperaturzyklischen Betrieb (TCO) und aus der elektrischen Impedanzspektroskopie (EIS) redundant. Mit beiden Messverfahren ist die selektive Messung der Testgase möglich, sodass der Selbstüberwachungsansatz für den Feldeinsatz erprobt werden konnte. Die Ergebnisse der Impedanzmessungen sind hierbei allerdings durch die Heizerbeschaltung beeinflusst. Deshalb wurden ergänzende impedanzspektroskopische Messungen ohne angeschlossenen Heizer durchgeführt. Hierbei zeigt sich, dass eine Vergiftung mit HMDSO (Hexamethyldisiloxan) die Leitungsmechanismen im Sensor im gesamten vermessenen Frequenzbereich (40 Hz-110 MHz) beeinflusst. Diese Veränderungen verlaufen graduell entlang eines Profils, das von der Gasatmosphäre abhängt. Eine Auswertung von linear gefitteten Admittanzmerkmalen erlaubt eine zu über 98 % korrekte Zuordnung der so aufgenommenen Messdaten nach Testgas und Sensorzustand. Vergiftungsgrad und Testgas lassen sich also allein durch Impedanzspektroskopie mit zufriedenstellender Verlässlichkeit bestimmen.

Der technisch deutlich einfachere temperaturzyklische Betrieb (TCO) mit Messung des Gleichstromwiderstands wurde – ausgehend von neuen Erkenntnissen zur Temperaturzyklusoptimierung – ebenfalls einzeln untersucht. Neben der Zustandsbestimmung, die durch eine hierarchische Klassifikation mit feiner Auflösung (85 ppm*min HMDSO) bei über 97-prozentiger Zuverlässigkeit möglich ist, ermöglicht die Auswertung von Relaxationsprozessen auch eine sehr vergiftungsstabile Gaserkennung. Eine einfache, lineare Normierung der Leitwertverläufe ermöglicht selbst nach Vergiftung mit 900 ppm*min HMDSO die korrekte Unterscheidung von Luft, Ethanol und Kohlenmonoxid. Das ist mehr als das Doppelte der Dosis, die Detektoren für brennbare Gase nach DIN EN 50194-1 überstehen müssen (400 ppm*min HMDSO).

Abstract

Starting from an approach for sensor self-test, which is based on the combination of two different multi-signal acquisition methods, measurement systems for Fourier-based impedance spectroscopy (FoBIS) are being developed and knowledge for the self-test of metal oxide gas sensors is being collected.

The original self-test approach combines the evaluation of data acquired in temperature-cycled operation (TCO) with the evaluation of data from electrical impedance spectroscopy (EIS). The selective measurement of the test gases is possible with both acquisition methods, so the self-test approach has been tested for field use. However the impedance measurements are influenced by the wiring of the sensor heater. Therefore, additional measurements were carried out without heater wiring. The corresponding results show that HMDSO poisoning influences the admittance in the entire spectral range covered by the measurements (40 Hz-110 MHz). These changes proceed gradually along a profile which depends on the gas atmosphere. An evaluation of linearly fitted admittance features enables a correct classification of more than 98 % of the acquired data by gas and poisoning state at once – impedance spectroscopy alone thus enables a satisfyingly reliable determination of test gas and sensor state.

TCO, which is technically much simpler, was also examined alone, based on new insights regarding the optimization of temperature cycles. In addition to a self-test enabling the determination of the sensor states with fine resolution (85 ppm*min HMDSO) at a reliability of more than 97 % by hierarchical classification, the evaluation of relaxation processes also enables a very poisoning-tolerant gas discrimination. A simple linear normalization of the conductance profiles enables the correct discrimination of air, ethanol and carbon monoxide even after poisoning with 900 ppm*min HMDSO. This is more than twice as much as required by the DIN EN 50194-1 standard for detectors of combustible gases (i.e. 400 ppm*min HMDSO).

Inhaltsverzeichnis

KURZFASSUNG	I
ABSTRACT	II
INHALTSVERZEICHNIS	III
1 EINFÜHRUNG.....	1
2 WISSENSCHAFTLICHE UND TECHNISCHE GRUNDLAGEN.....	3
2.1 GRUNDBEGRIFFE DER SENSORIK UND MESSTECHNIK.....	3
2.1.1 Gassensoren und Gasmesssysteme	3
2.1.2 Sensorresponse	6
2.1.3 Sensitivität und Selektivität	6
2.1.4 Rauschen und Signal-zu-Rausch-Verhältnis	7
2.1.5 Kalibrierung.....	7
2.2 METALLOXID-GASSENSOREN.....	8
2.3 MS-DI-AMMONIAKSENSOREN	13
2.4 MÖGLICHE BEEINTRÄCHTIGUNGEN DER SENSORFUNKTION.....	14
2.4.1 Vergiftung von Halbleiter-Gassensoren.....	16
2.4.2 Anwesenheit anderer Gase (insbesondere von Feuchte).....	20
2.5 MULTISIGNALGEWINNUNGSVERFAHREN.....	22
2.5.1 Temperaturzyklischer Sensorbetrieb.....	22
2.5.2 Elektrische Impedanzspektroskopie im Frequenzbereich	29
2.6 SIGNALVERARBEITUNG FÜR DIE ELEKTRISCHE IMPEDANZSPEKTROSKOPIE IM ZEITBEREICH	
33	
2.6.1 Fourier-Transformation, diskrete Fourier-Transformation und schnelle Fourier-Transformation	33
2.6.2 Shannon-Nyquist-Theorem und Aliasing	34
2.6.3 Fourier-basierte Impedanzberechnung.....	35
2.6.4 Kenngrößen von Anregungssignalen	37
2.6.5 Anregungssignale für die Impedanzspektroskopie	38
2.7 VERARBEITUNG VON MULTISIGNALDATEN	43
2.7.1 Darstellung von EIS-Daten	46
2.7.2 Darstellung von TCO-Daten	48
2.7.3 Datenvorverarbeitung.....	50
2.7.4 Merkmalsextraktion und -selektion	51
2.7.5 Hauptkomponentenanalyse (PCA)	53
2.7.6 Lineare Diskriminanzanalyse (LDA)	54
2.7.7 Partial Least Squares Regression (PLSR)	57
2.7.8 Klassifikation	58

2.7.9	<i>Validierung</i>	59
3	PRÜFGASBEREITSTELLUNG UND EINGESETZTE MESSTECHNIK	61
3.1.1	<i>Grundlegendes zum Betrieb und Aufbau einer Gasmischanlage (GMA)</i>	61
3.1.2	<i>Ansteuerung und Software der GMA</i>	63
3.1.3	<i>Beaufschlagung der Sensoren mit HMDSO</i>	65
3.2	MESSHARDWARE	67
3.2.1	<i>UST Umweltsensortechnik GmbH GGS 1330</i>	67
3.2.2	<i>3S Toolbox mit Logarithmierverstärker</i>	69
3.2.3	<i>Agilent 4294A</i>	71
4	FOURIERBASIERTE IMPEDANZSPEKTROSKOPIE	72
4.1	MESSSYSTEM FÜR NIEDRIGE FREQUENZEN (0 BIS 24 KHZ)	72
4.2	MESSSYSTEM FÜR HOHE FREQUENZEN (MEHRERE MHZ)	77
5	ZUSTANDSÜBERWACHUNG UND OPTIMIERUNG DER BETRIEBSZUVERLÄSSIGKEIT	85
5.1	KOMBINATION VON TCO UND EIS	85
5.2	EINFLUSS DER VERGIFTUNG AUF DIE IMPEDANZ DER SENSORSCHICHT EINES UST 1330. 88	
5.2.1	<i>Versuchsaufbau und -durchführung</i>	89
5.2.2	<i>Ergebnisse der Gasmessungen bei fortschreitender Vergiftung</i>	91
5.2.3	<i>Untersuchung des Einflusses geringer Feuchten</i>	101
5.2.4	<i>Diskussion der Ergebnisse und Schlussfolgerungen für die Zustandsüberwachung</i> 105	
5.3	ERKENNUNG VON SENSORSCHÄDIGUNGEN IM TEMPERATURZYKLUS	106
5.3.1	<i>Versuchsaufbau und -durchführung</i>	106
5.3.2	<i>Einfluss der Vergiftung auf das Sensorsignal</i>	107
5.3.3	<i>Erkennung der Vergiftung mittels geeigneter Merkmalsvorverarbeitung und - extraktion</i>	110
5.3.4	<i>Diskussion der Ergebnisse und Schlussfolgerungen</i>	115
5.4	TEMPERATURZYKLISCHER BETRIEB ZUR VERGIFTUNGSSTABILEN GASMESSUNG	116
5.4.1	<i>Versuchsaufbau und -durchführung</i>	116
5.4.2	<i>Einfluss der Vergiftung auf das Sensorsignal</i>	118
5.4.3	<i>Stabile Gaserkennung mittels geeigneter Merkmalsvorverarbeitung und - extraktion</i>	120
6	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	123
6.1	EINFLUSS WECHSELNDER UMGEBUNGSBEDINGUNGEN AUF DIE ZUSTANDSÜBERWACHUNG 124	
6.2	KOMBINATION VERSCHIEDENER MERKMALSGEWINNUNGSVERFAHREN FÜR OPTIMALE ZUVERLÄSSIGKEIT	125
6.3	WEITERENTWICKLUNG UND INTEGRATION DER ENTWICKELTEN MESSSYSTEME	126

6.4 OPTIMIERUNG VON SENSOREN HINSICHTLICH DER MÖGLICHKEIT EINER ZUSTANDSÜBERWACHUNG.....	127
6.5 SELBSTÜBERWACHUNG ANDERER GASSENSOREN.....	130
6.6 NUTZUNG DER ENTWICKELTEN MESSSYSTEME FÜR ANDERE ANWENDUNGEN.....	131
LITERATURVERZEICHNIS.....	132
VERWENDETE FORMELZEICHEN UND ABKÜRZUNGEN.....	140
ABKÜRZUNGEN	140
FORMELZEICHEN	142
ABBILDUNGSVERZEICHNIS.....	143
TABELLENVERZEICHNIS.....	148
FORMELVERZEICHNIS.....	149
DANKSAGUNG	150
EIDESSTATTLICHE VERSICHERUNG.....	151