



forschen.  
vernetzen.  
anwenden.



*Herzlich willkommen*

13.02.2019

3. Sitzung des projektbegleitenden Ausschusses zum IGF Vorhaben 18661 N

**„Entwicklung eines kompakten Adsorbers mit integrierter Durchbruchwarnung zur Abscheidung von Quecksilber aus kleinen diskontinuierlich anfallenden Abluftströmen“**

Isabelle Klöfer, Margot Bittig, Ahmed Bankodad, Jonas Ambrosy, Dieter Bathen

Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. (IUTA), Duisburg

Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik Universität Duisburg-Essen, Duisburg

# Einleitung

Abgase aus diskontinuierlichen Prozessen

Nicht vorhersehbare Hg-Emissionen

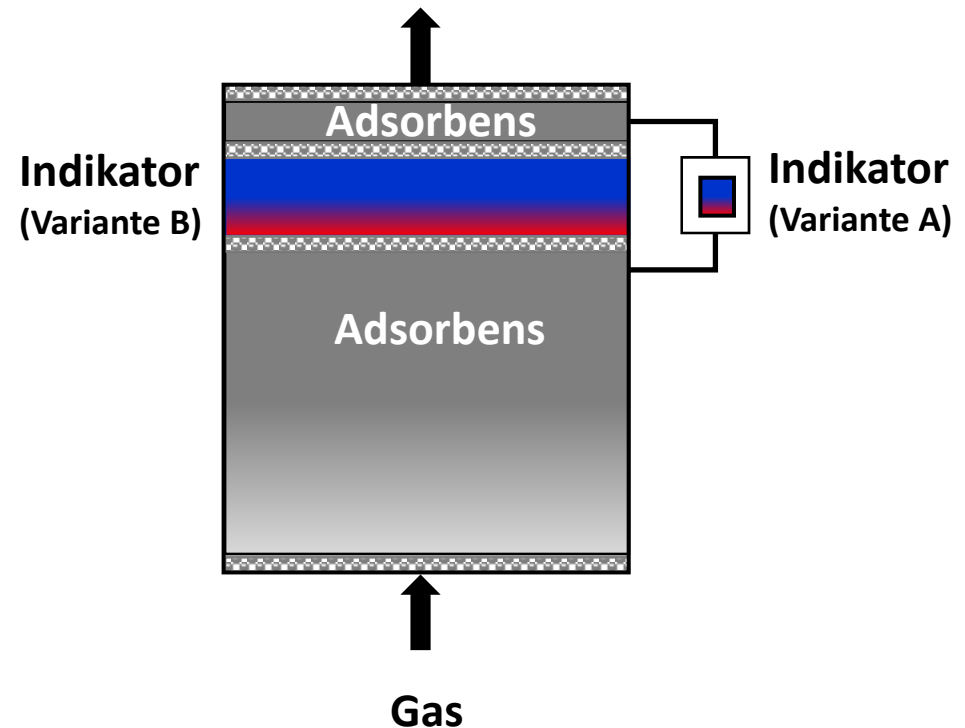
Starke Schwankungen in der Hg-Emissionshöhe

z. B. Krematorien  
Metallrecycling  
Recycling NE-Metalle  
Recycling Leuchtstoffröhren  
Recycling Batterien  
Pyrolyse  
Klärschlammverbrennungsanlagen

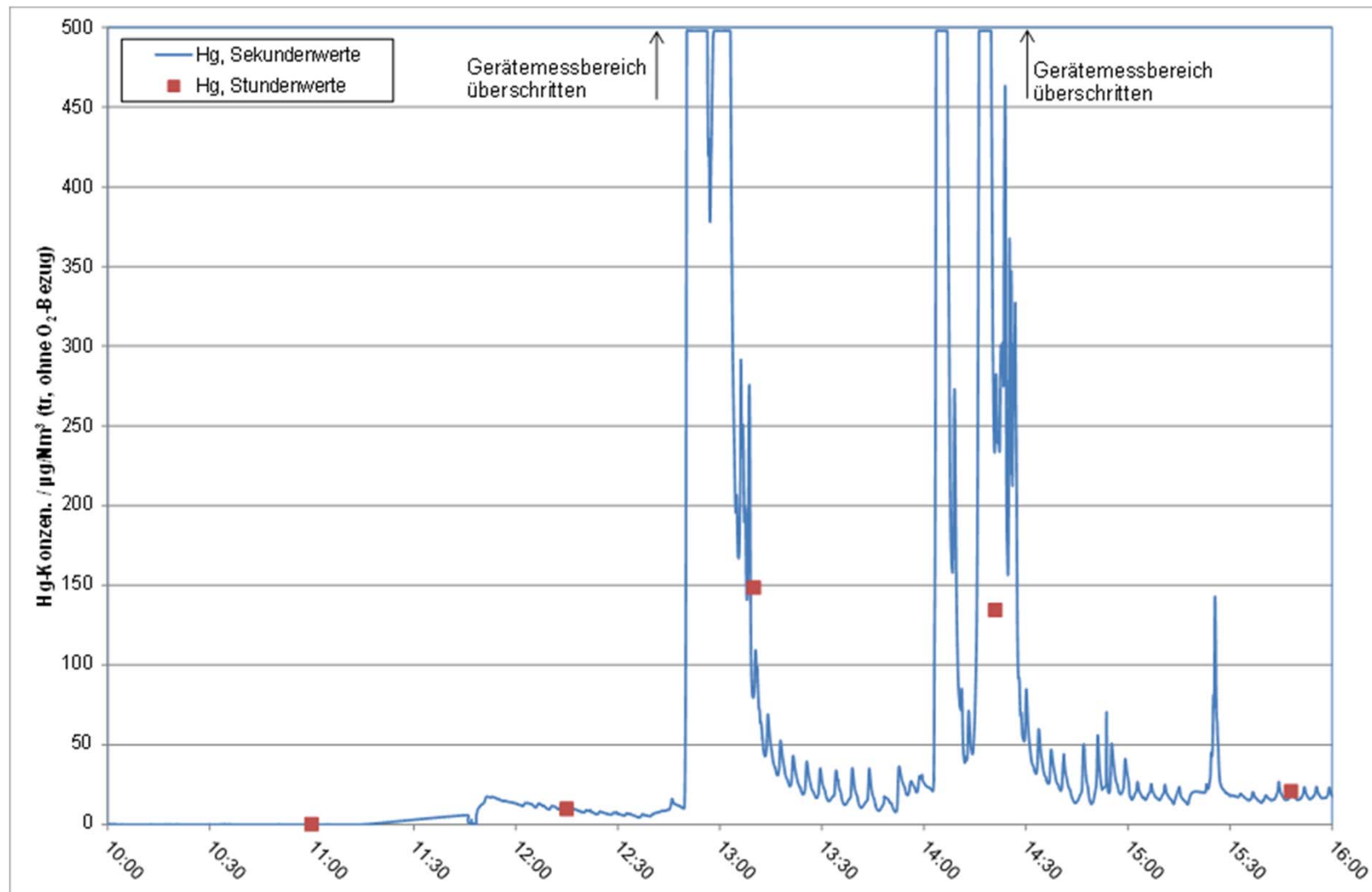
## Anwendungstechnische Zielstellung

Entwicklung einer  
Durchbruchsensorik

Optimierte Auslegung eines  
Mehrschicht-Adsorbers



# Hg-Spitzen: Praxisbeispiel



## 1. Einleitung

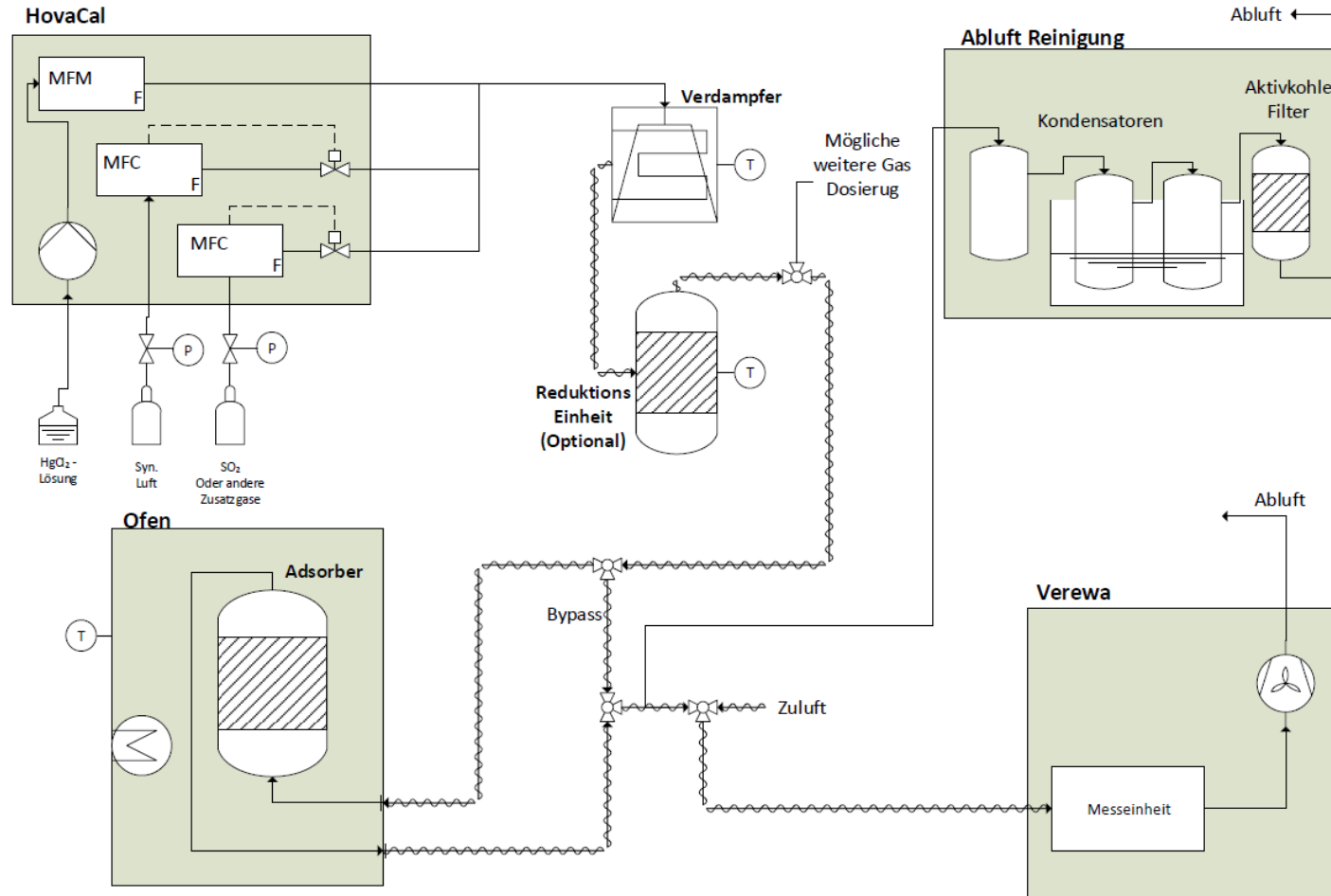
## 2. Arbeiten am IUTA

- Ausblick und Fazit der letzten PA-Sitzung
- Neuer Versuchsaufbau, Erzeugung Hg(0)
- AP 6 Wissenschaftliche Untersuchungen am Labormuster
- Von der Idee zum Sensor: elektrotechnische Aspekte
- Ausblick

## 3. Arbeiten am Lehrstuhl der Thermischen Verfahrenstechnik

<b>Abgaszusammensetzung Hg Spezies</b>	<b>Mögliche Nachweiswege</b>	<b>Unsere Lösungsvorschläge</b>
Hg(0)	1. Indikator für Hg(0) und Reduktion von Hg(II)	✓ Reduktion von Hg(II) bekannt • Indikator für Hg(0)
Hg(II)	2. Indikator für Hg(II) und Oxidation von Hg(0)	✓ Indikator Hg(II) <sub>aq</sub> • Gasphasenüberführung • Oxidation von Hg(0)
	3. Indikator für Hg(0) und Hg(II)	Amalgamierung • Reaktion mit Hg(0) • Reaktion mit Hg(II) • Messsignal • Amalgampartner

## Versuchsaufbau Messung Hg





**Farbindikator für Hg(0)**

**Oxidation von Hg(0)**

**Sensor mittels Amalgamierung**

# Farbindikation von Hg(0)

- 5 g Iod auf 45 g EtOH

➤ Nicht stabil



P25 (TiO<sub>2</sub>) mit Iod

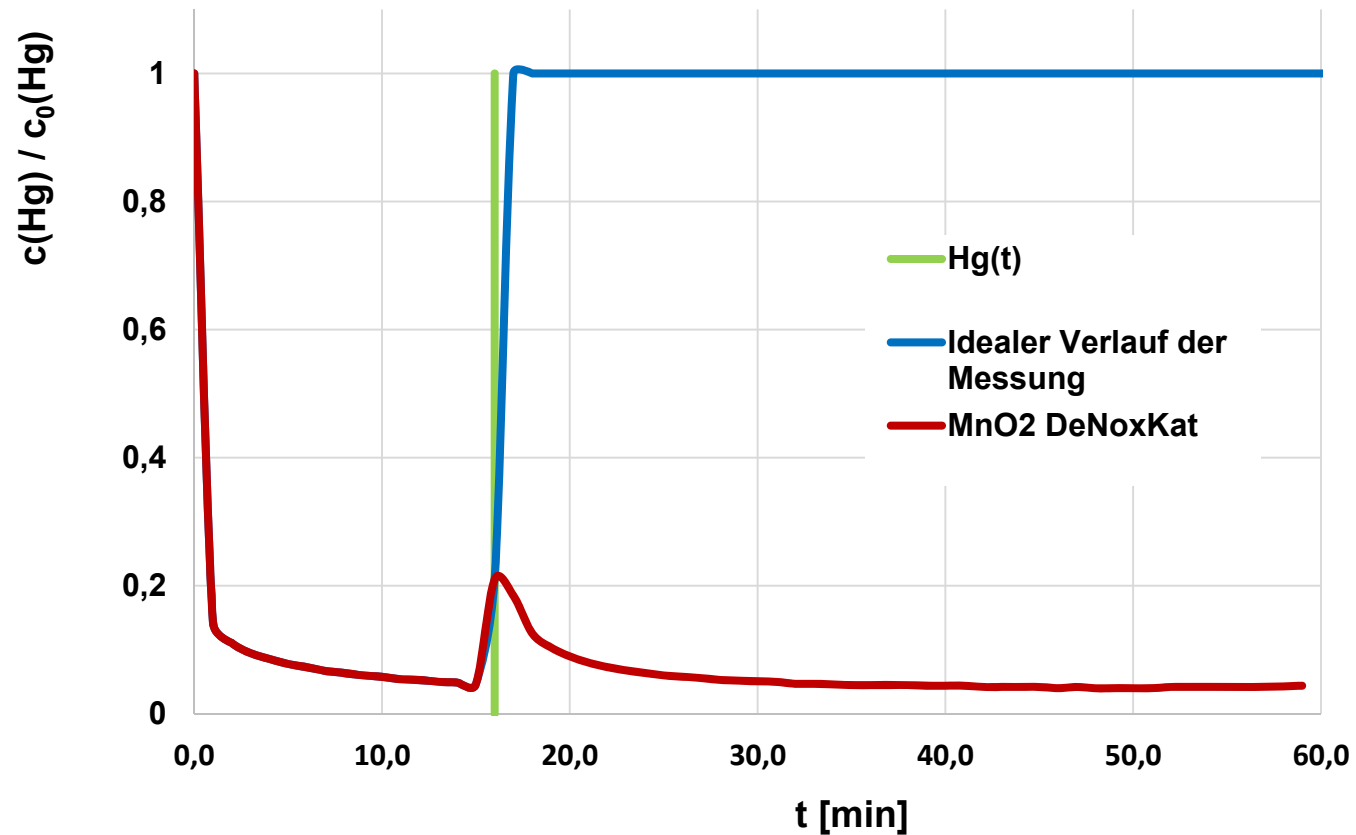
- 5 g KI in H<sub>2</sub>O<sub>Bidest.</sub>

➤ Nicht stabil



P25 (TiO<sub>2</sub>) mit KI

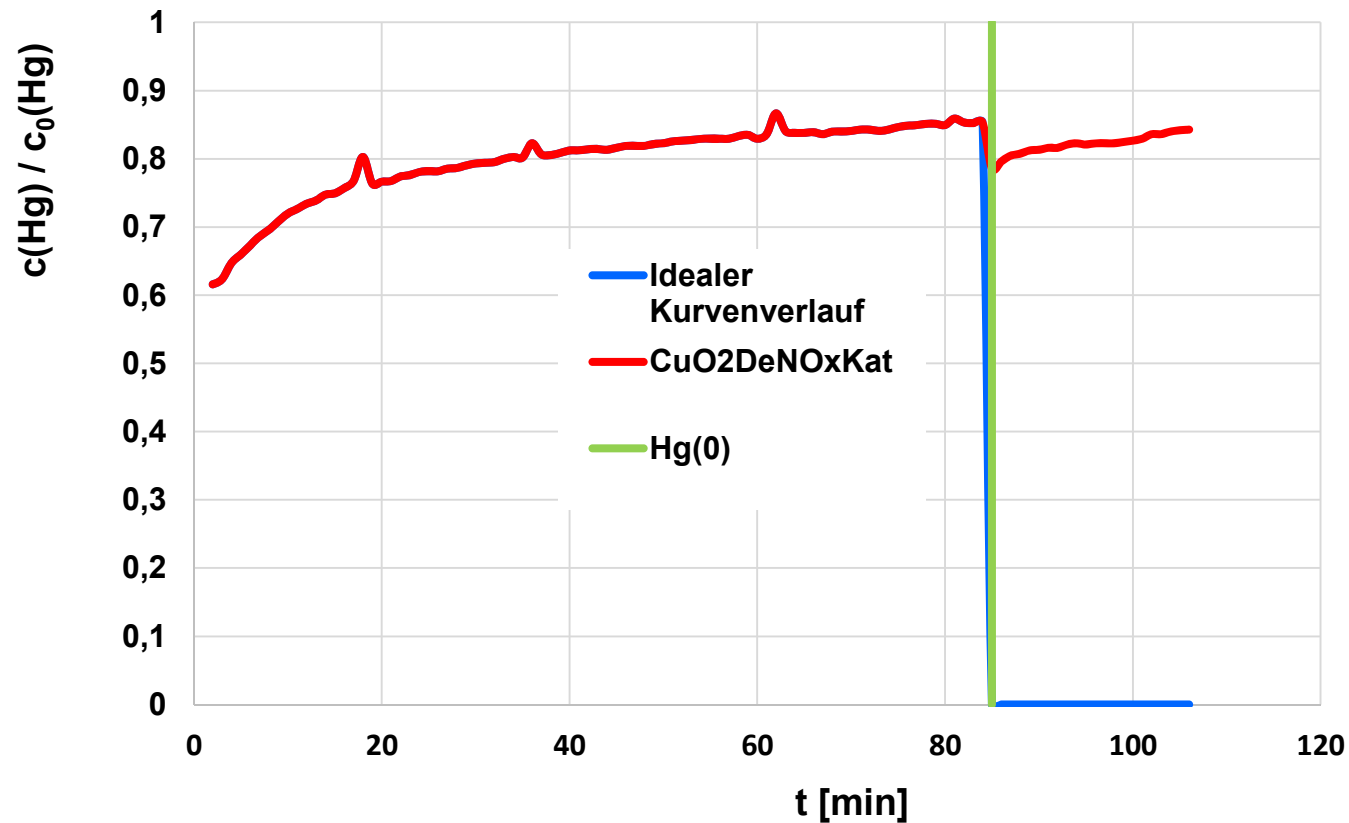
normierter Konzentrationsverlauf



## Versuchsbeschreibung:

05.03.2018,  $\text{MnO}_2$  DeNoxKat,  $\text{Hg}(0) = 100 \mu\text{g}/\text{m}^3\text{n.tr.}$ , trocken,  $170^\circ\text{C}$ ,  
 $V=7146 \text{ ln.tr./min}$ ;  $\text{Hg}(0)$ -Erzeugung mit  $\text{NaBH}_4$

normierter Konzentrationsverlauf



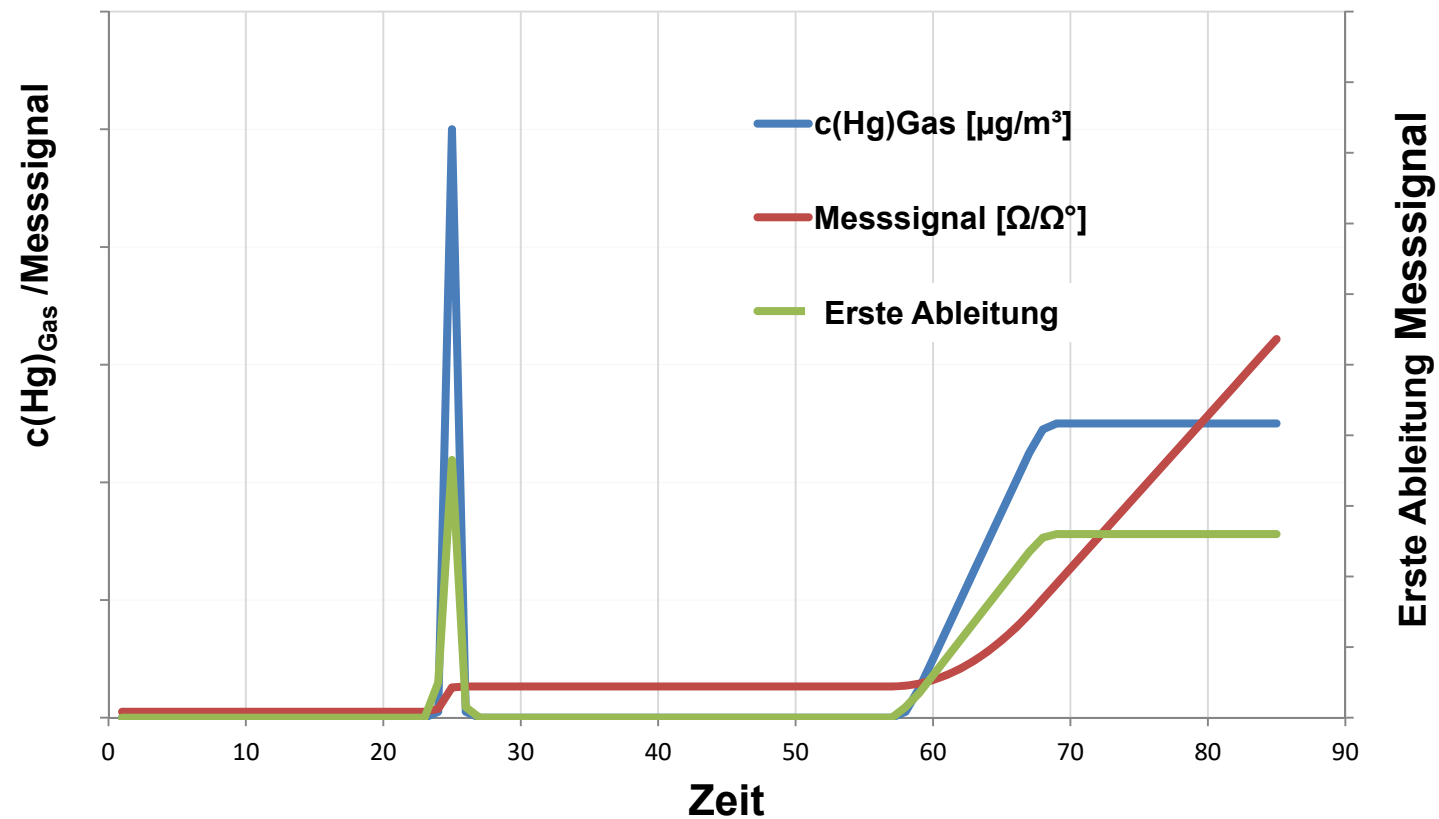
**Versuchsbeschreibung:**

19.03.2018, CuO<sub>2</sub>DeNO<sub>x</sub>Kat, Hg(0) = 100 µg/m<sup>3</sup>n.tr., 0 Vol.% H<sub>2</sub>O, 170 °C,  
D=30 mm, H=10 mm, V=2 ln.tr./min, 4,6 m/min

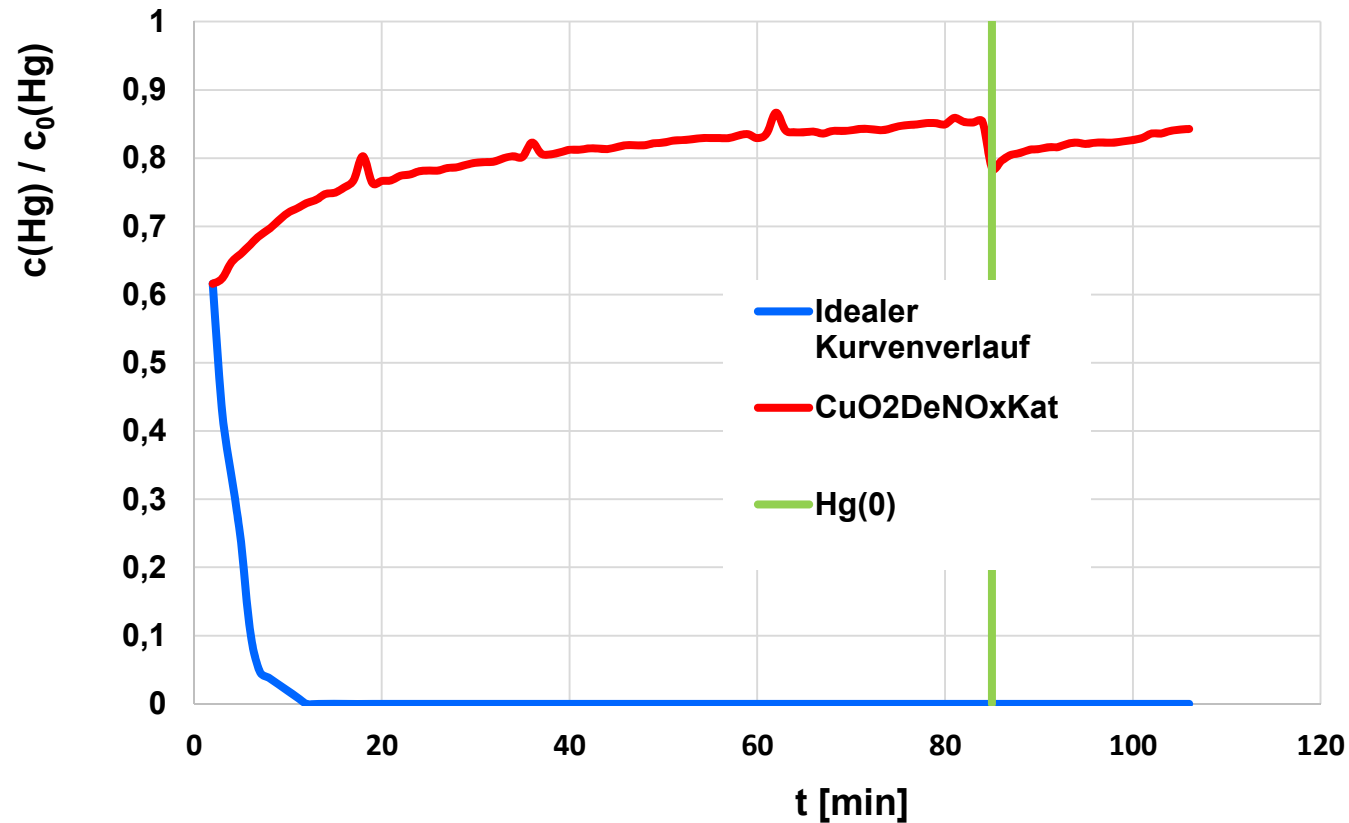
# Hg-Nachweis mittels Amalgamierung

## Mögliche Metalle:

- Kupfer
- Gold



normierter Konzentrationsverlauf

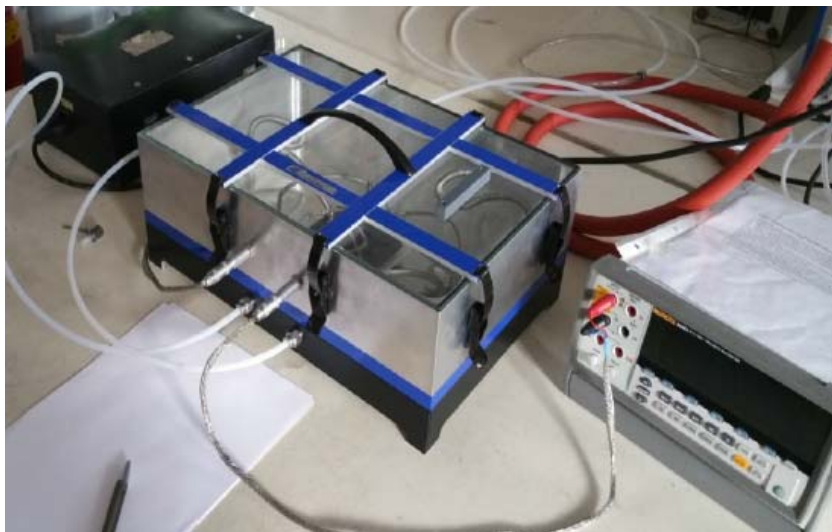


## Versuchsbeschreibung:

19.03.2018, CuO<sub>2</sub>DeNO<sub>x</sub>Kat, Hg(0) = 100 µg/m<sup>3</sup>n.tr., 0 Vol.% H<sub>2</sub>O, 170 °C,  
D=30 mm, H=10 mm, V=2 ln.tr./min, 4,6 m/min

# Kupfer als Partner für die Amalgamierung

Cu 830 Schichtgewicht [mg/cm <sup>3</sup> ]	R-Differenz nach 15 min Beschickung mit SO <sub>2</sub> [Ω]	R-Differenz nach 2 h Beschickung mit SO <sub>2</sub> [Ω]
1,54	-0,0002	-0,0005
1,49	-0,1172	-0,1330
0,6	0,0411	0,0684



18182N IGF-Forschungsvorhaben zur Durchbruchswarnung für AMC Filter

## Anhaltspunkte:

- 40-60 nm Schichtdicke
- Desorption 150-200 °C
- Wheatstonesche Brücke
- $c(\text{Hg}0)=50-200 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$

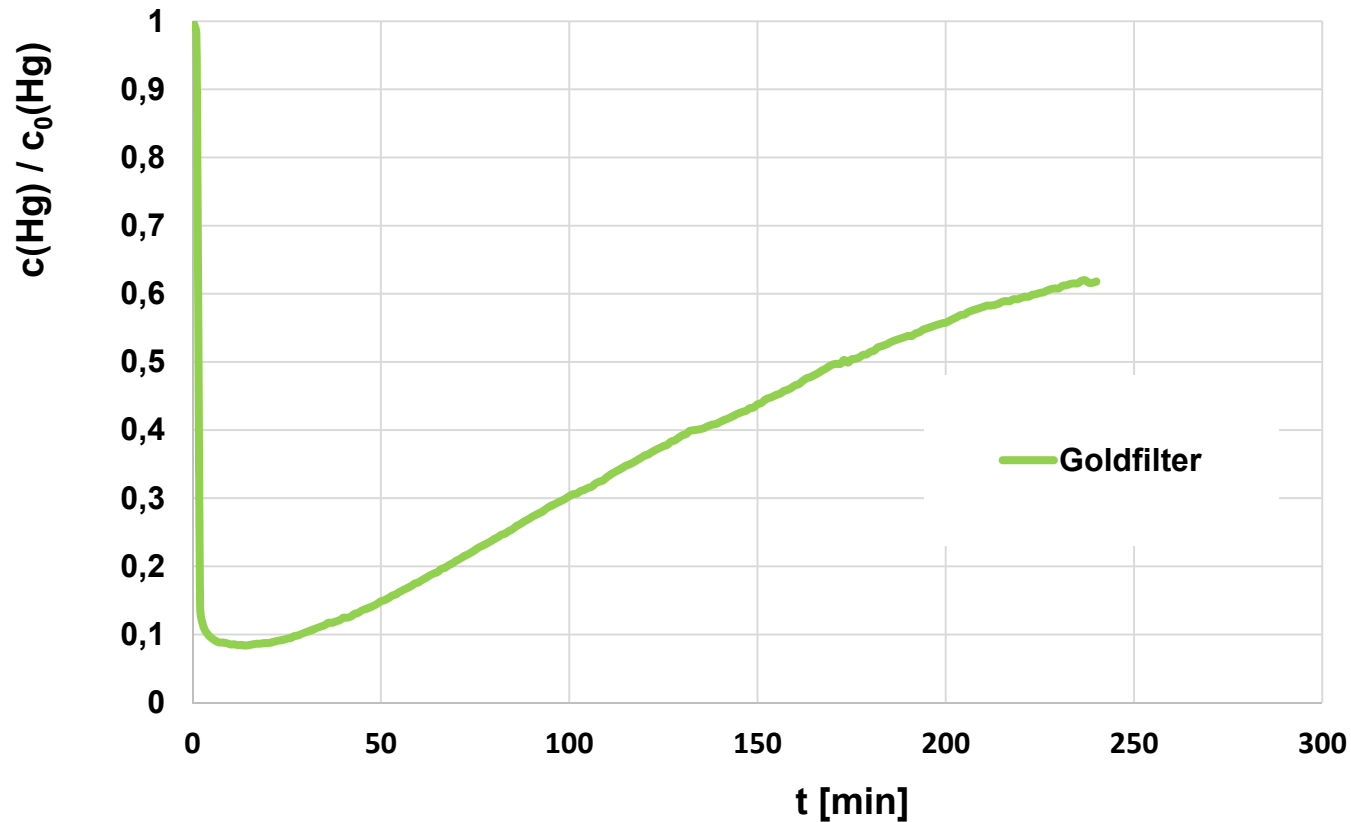
## Unser Vorversuch:

- 100 mm Absolutfilter mit Gold bedampft ca. 30 nm
- Beaufschlagt mit Hg(0)-Probengas

Schambach, K. *Entwurf, Herstellung und Charakterisierung eines mikromechanischen Quecksilbersensors*, Dissertation.  
Dortmund: Fakultät für Elektrotechnik und Informatik, Universität Dortmund, 2003



normierter Konzentrationsverlauf

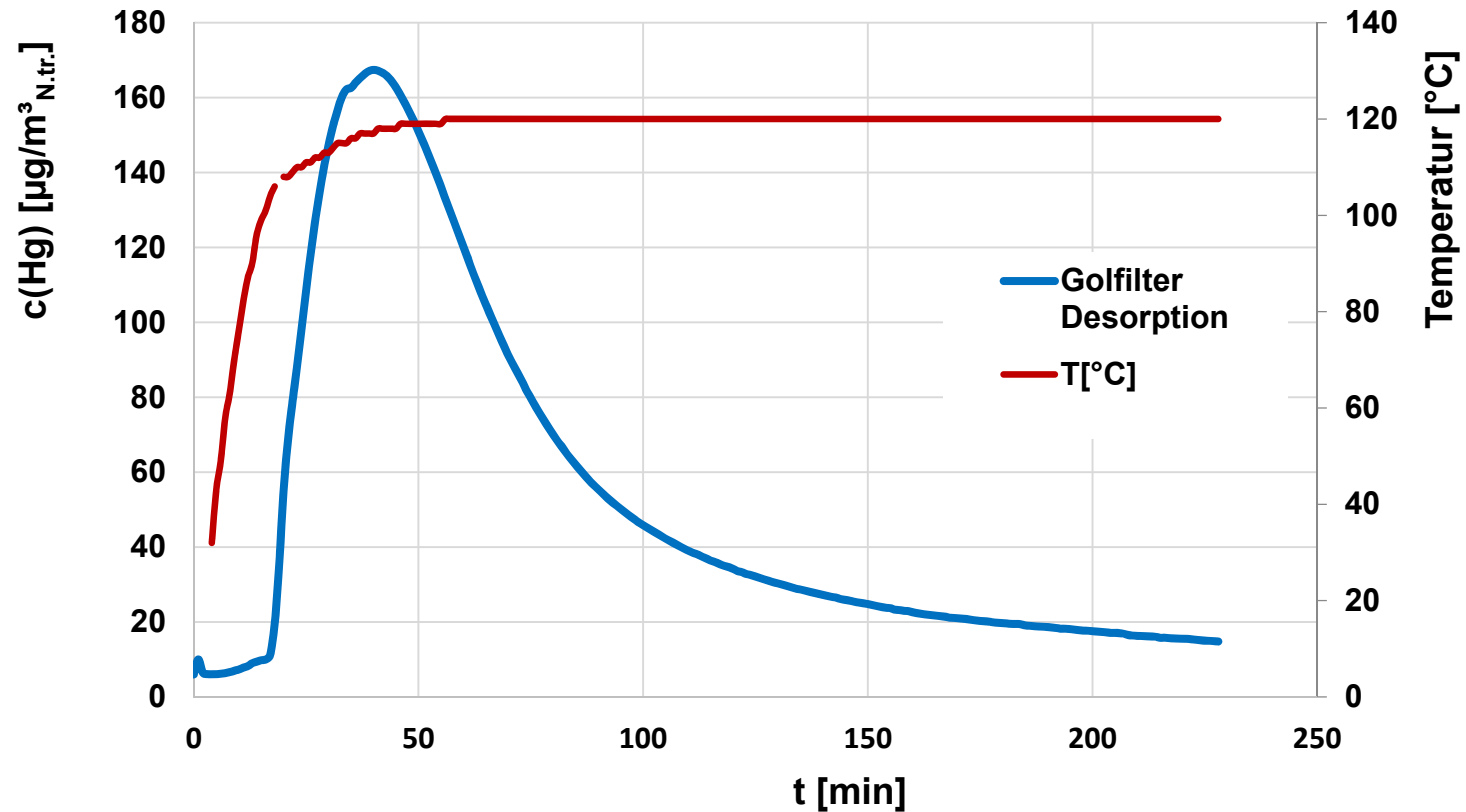


25.01.2019, Goldfilter, Hg(0) = 100 µg/m<sup>3</sup>n.tr., gesättigt, Sorbens Temp. 40°C,  
D=100mm, V=4995 ln.tr./min, 0,8 m/min

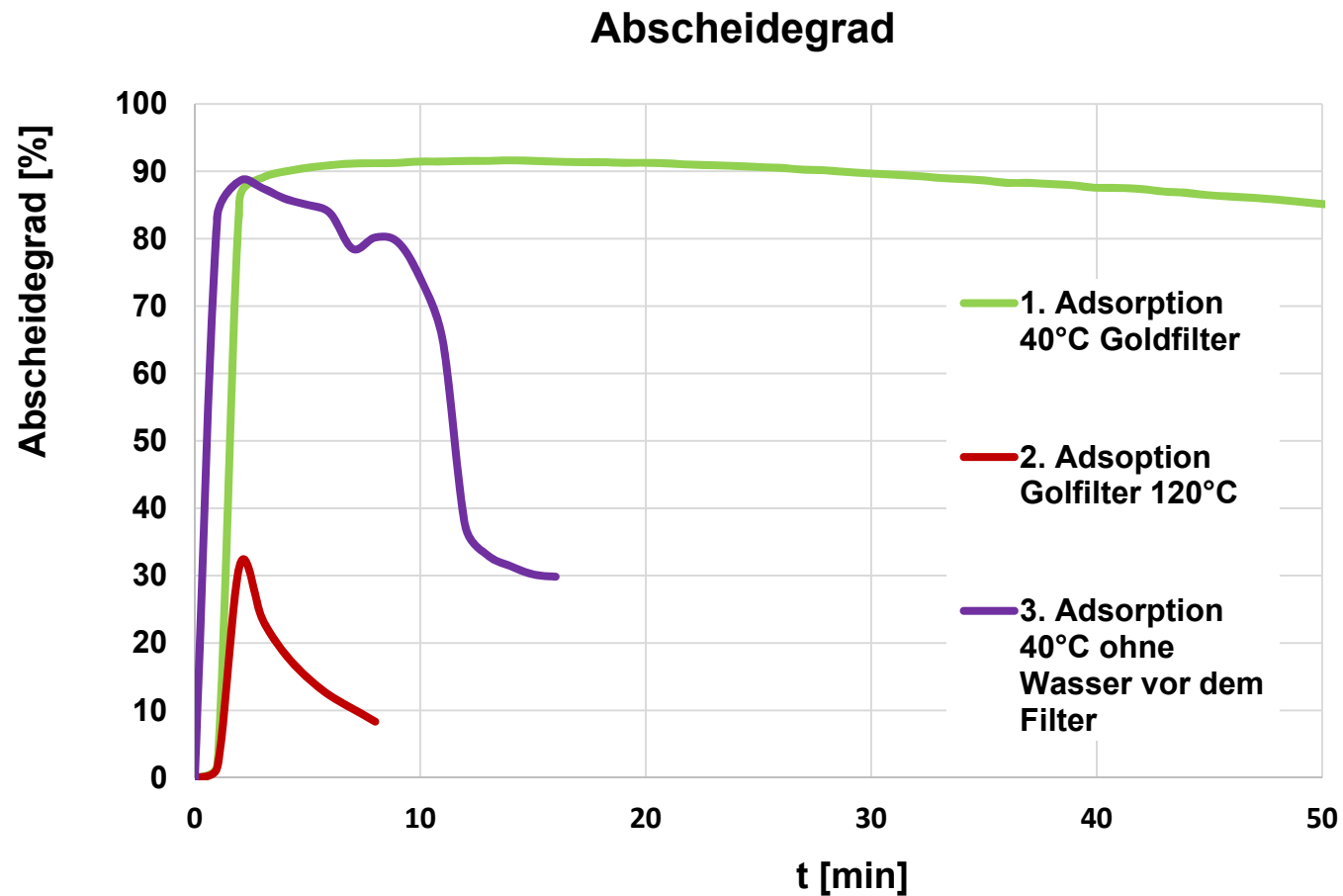
# Desorption Goldfilter



### Konzentrationsverlauf



28.01.2019, Goldfilter Desorption, trocken, Sorbens Temp. 15-120°C,  
V=4990 ln.tr./min, D=100 mm, 0,7-0,9 m/min



25.01.2019 und 28.01.2019 , Goldfilter, Hg(0) = 100 µg/m<sup>3</sup>n.tr.,  
1. Adsorption gesättigt, Sorbens Temp. 40°C,  
1. Desorption bis 120°C

2. Adsorption Sorbens Temp. 120°C,  
3. Adsorption, Sorbens Temp. 40°C,  
D=100mm, V=5000 ln.tr./min, 0,8 m/min

# **Von der Idee zum Sensor: elektrotechnische Aspekte**

- 1. Goldfilm als Quecksilber-Indikator**
- 2. Stand der Technik**
- 3. Problemstellung**
- 4. Methode**
- 5. Ergebnisse**

## Amalgam-Verfahren „optisch“:

- Einsatz eines mit Nanopartikeln beschichteten Substrats
- nutzt die Verschiebung der Absorptionsmaxima nach Exposition mit Hg
- aufwendig und teuer in der Herstellung
  - Einsatz eines Spektrometers ist erforderlich

## Amalgam-Verfahren „Resestiv“:

- physikalisch-chemisches Verfahren, häufig wird Gold in Verbindung mit Quecksilber verwendet
- 1972 hat McNerney das Amalgam-Verfahren beschrieben
- das Amalgam-Verfahren nutzt die Widerstandsänderung in der Goldschicht

## Amlagam-Verfahren „Ansätze in der Literatur“:

- [1] Schambach et al. und  
[2] Mazzolai et al.:  
mikrosystemtechnisch hergestellte Widerstände als Quecksilbersensor  
→ aufwendig und anfällig
- [2] Schichtdicke von ca. 200 nm  
→ unempfindlich gegenüber kleinen Konzentrationen
- [3] Keebaugh et al.: Goldnanodrähte
- [4] Gehl et al.: hochporöse Struktur in Form von Aerogelen aus kolloidalen Goldnanopartikeln  
→ zeigte widersprüchliche Messergebnisse nach der Quecksilberexposition
- [5] McNicholas et al. : mit Goldpartikeln dekorierte Kohlenstoffnanoröhren

- Amlagam-Verfahren unter Einsatz eines Goldfilms als Sensorfläche  
→ Kostengünstig
- Glas als Substrat → keine Isolierschicht erforderlich
- Silizium als Substart → wärmeleitfähig bzw. beheizbar,  
Isolierschicht erforderlich
- Einsatz kommerziell erhältliche vergoldete Substrate  
→ regelmäßige Schichtdicke



Vergoldete Silizium Wafer

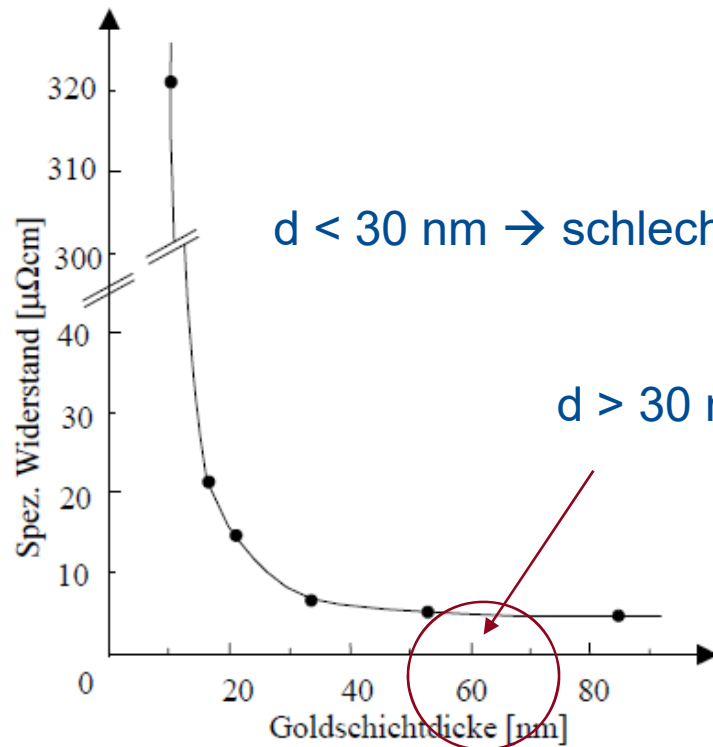
Fa. Micro to Nano



Vergoldeter Objektträger

Fa. Micro to Nano





$d < 30 \text{ nm} \rightarrow$  schlechte elektrische Eigenschaft

$d > 30 \text{ nm} \rightarrow$  konstanter spezifischer Widerstand  
bzw. gute elektrische Eigenschaft

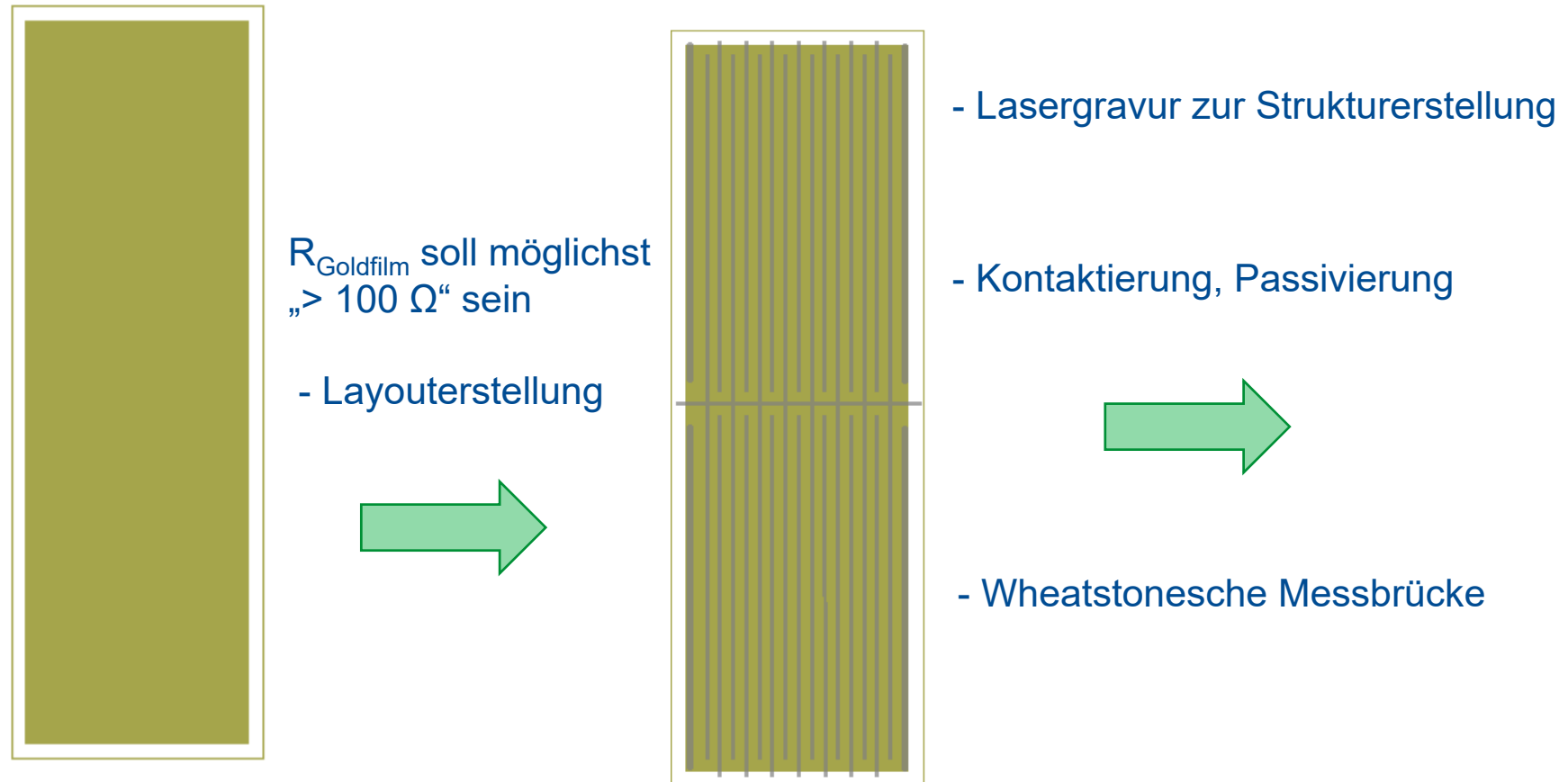
K. Toda, K. Ochi, No-sensing properties of Au thin film

$$\Delta\rho = -\frac{3\rho_0\lambda_0}{8d}\Delta p$$

- Je höher die Schichtdicke,  
desto kleiner die Widerstandsänderung

- je höher der spezifische Widerstand,  
desto höher die Widerstandsänderung

E. H. Sondheimer. „The mean free path of electron“

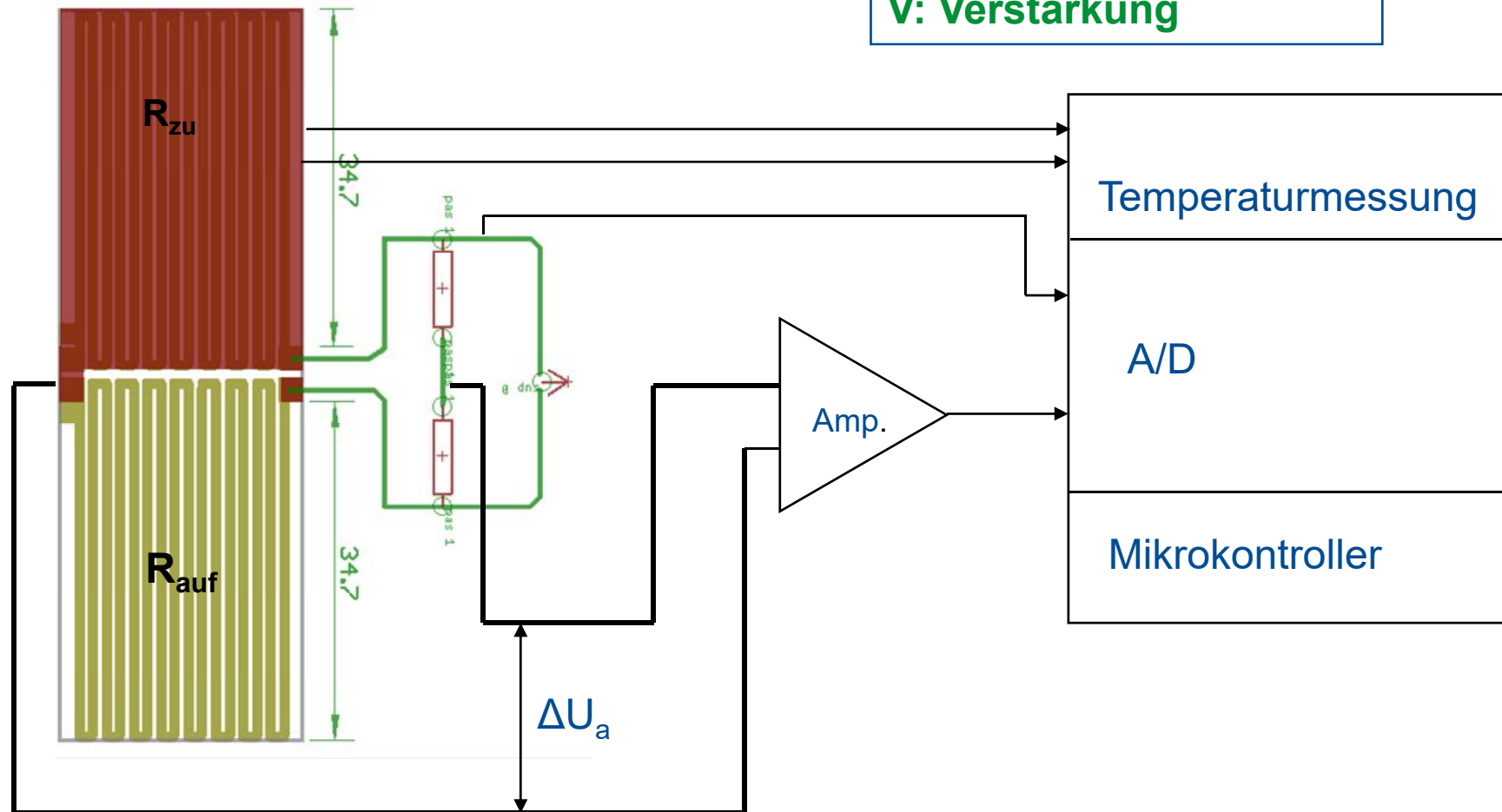


# Kontaktierung und Beschaltung

Für  $R_{zu} = R_{offen} = R$  gilt:

$$\Delta U_a = U_B \cdot V \cdot (\Delta R/R)$$

V: Verstärkung

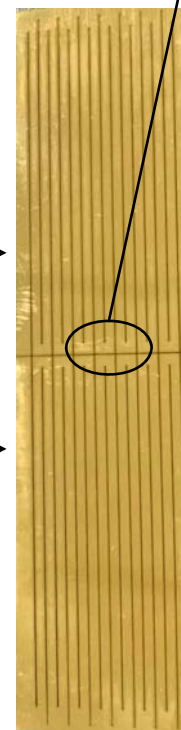
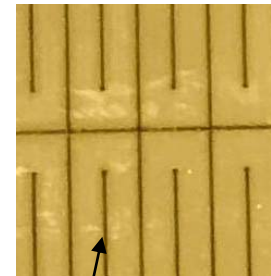


- Einsatz der wheatstoneschen Messbrücke
  - Minimierung des Temperaturdrift-Einflusses auf den Messwert
  - $\Delta R$  ist proportional zur Spannungsdifferenz der Messbrücke
- Messung der Spannungsdifferenz und der angelegten Spannung
- Messung des Spannungsabfalls an den einzelnen Goldwiderständen und an den Referenzwiderständen
- Erkennung und Berücksichtigung von Messfehlern  
z.B. aufgrund des Temperaturdrift-Einflusses
- Messung der Temperatur der einzelnen Goldwiderstände  
→ Fehlerrechnung
- Erstellung einer Firmware zur Sensor-Kalibrierung und Bestimmung der Hg-Konzentration

# Leiterbahnenstrukturierung mit Lasergravur



Grundsubstanz: vergoldetes  
Objektträger aus Glas  
Dicke Haftschrift: 5 nm aus Titan  
Dicke Goldfilm: 50 nm  
Goldfilm-Reinheit: 99,999%  
Rauheit: einige nm



Draufsicht

$R_{\text{offen}} = 390 \Omega$  →

$R_{\text{zu}} = 391 \Omega$  →



Seitliche Ansicht

Quelle: Micro to nano



Lötverbindung

Auf einer Platine fixierter Quecksilber-Sensor

- **Kontaktierung durch klebende Leitlötpasten** → mangelnde mechanische Festigkeit und kein niederohmiger Kontaktwiderstand
- **Kontaktierung durch schnellen Lötvorgang** → niederohmige Verbindung und ausreichende mechanische Festigkeit
- **Temperaturbeständigkeit** → keine Beschädigung der Goldschicht nach Aufwärmung auf 130 °C für 4 Stunden

## Zusammenfassung der Ergebnisse:

- Auswahl des Goldfilm-Substrats
- Strukturierung der Goldwiderstände mittels Lasergravur
- Erstellung und Kontaktierung der ersten Sensor-Prototyp
- Untersuchung der Beständigkeit gegen Temperatur  
→ keine Beschädigung nach Aufheizung auf 130 °C für 4 Stunde

## Nächste Arbeitsschritte:

- Auswahl der elektronische Komponenten
- Beschaltung in Wheatstonesche Messbrücke
- Auslegung der Signalverstärkung und Versorgungs-Spannung
- Untersuchung der Langzeit-Stabilität ohne Exposition
- Untersuchung des Temperaturdrift-Einflusses
- Ermittlung der maximalen Widerstandsänderung bei Exposition
- Ermittlung der Widerstandsänderungsrate in Abhängigkeit der Hg-Konzentration und der Expositionsdauer



## Goldfalle

- Funktioniert
- Parameter eingrenzen
- Verwendete Goldfallen der Messgerätehersteller näher betrachten
- Vorversuche zur Widerstandsmessung von Amalgamen

## Weitere Möglichkeiten:

- Halbleiter
- Mögliche weitere Legierungen

## MnO<sub>2</sub> als Halbleiter

- Versuche mit Hg(II) stehen noch aus
- Feuchtigkeit und niedrige Temperaturen: Abscheidegrad von 30%
- Reaktion ist nicht reversibel

- [1]: K. Schambach, K. Eden, K. Schumacher and G. Wiegleb: „micromachined Mercury Sensor“, in Solid-State Device Research Conference, 2002. Proceeding of the 32nd European: IEEE, 2002, pp. 443-446.
- [2]: B. Mazzolai et al.: „microfabricated physical sensor for atmospheric mercury monitoring“, Sensor and Actuators A: Physical, vol. 113, no. 3, pp. 282-287, 2004.
- [3]: S. Keebaugh, A. K. Kalkan, W. J. Nam, and S. J. Fonash: „Gold Nanowires for the Detection of Elemental and Ionic Mercury“, Electrochem. Solid-State Lett., vol. 9, no. 9, H88, 2006.
- [4]: A. Gehl, A. Schlosser, M. Allers, A. Freytag, N. Bigall, S. Zimmermann: „ Gold-Aerogele zur Detektion von elementarem Quecksilber in der Gasphase“
- [5]: T. P. McNicholas et al.: „Sensitive Detection of Mercury Vapor by Gold Nanoparticle Decorated Carbon Nanotube Sensors“