

Duisburg, Schwäbisch-Gmünd, Ludwigsburg, 31.10.2025

Autoren: Ahmed Bankodad, Dr. Ann-Kathrin Egetenmeyer, Dr. Birger Freisinger, Dr.-Ing. Stefan Haep, Dr. Michael Harenbrock, Frank Loebard, Alexander Kilian, Dr. David Nardini, Siegfried Opiolka, Dr. Heidi Willing

Schlussbericht Teil II zum Projekt „Entwicklung eines Sensor-Arrays für schadgasadsorbierende Kathodenluftfiltersysteme im Rahmen der deutsch-chinesischen Kooperation (ISAAC)“

**fem Forschungsinstitut, IUTA e.V.,
MANN+HUMMEL GmbH**

Förderkennzeichen: 03B11025A-C

Projektlaufzeit: 01.03.2022 bis 31.08.2025

Gefördert vom



Bundesministerium
für Verkehr



**Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den
Autoren.**

Inhalt

1	Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele.....	6
1.1	Technisch-technologische Zielstellung des Vorhabens	6
1.2	Darstellung der durchgeführten Arbeiten und erzielten Ergebnisse im Einzelnen	7
1.2.1	AP 1: Festlegung der Arbeitsbereiche der Adsorptionsfilter und des Sensorarrays für die späteren Einsatzbereiche	7
1.2.2	AP 2: Aufbau der Versuchsanlagen und Entwicklungsplattformen.....	9
1.2.3	AP3: Basisauslegung der Adsorptionsfiltermedien (Flachware) für die spezifischen Anwendungen und Herstellung der Demonstratoren	32
1.2.4	AP 4: Testung der Adsorptionsfiltermedien anhand von Durchbruchversuchen mit einzelnen Prüfgasen und Gasgemischen	34
1.2.5	AP 5: Entwicklung und Testung der Leistungsfähigkeit der Sensoren für Einzelgase bei den unterschiedlichen Arbeitsbereichen	41
1.2.6	AP 6: Herstellung und Prüfung Sensor-Array	49
1.2.7	AP 7: Entwicklung und Herstellung integrierter Filtersysteme inklusive Sensorik.....	61
1.2.8	AP 8: Testung des integrierten Filtersystems unter einsatznahen Bedingungen.....	66
2	Danksagung.....	70
3	Abkürzungsverzeichnis.....	70
4	Literaturverzeichnis.....	70

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Mikroskopische Aufnahmen einer Interdigitalen-Gold-Elektrode (IDE) mit Stegbreite 10 μm und Spaltbreite 10 μm	10
Abbildung 2: Gold-Deckschichtdiagramm der Arbeitselektrode in 0,5 M H_2SO_4 (Scanrate 100 mV s^{-1} , Potentialbereich $-0,2 \text{ V}$ bis $+1,5 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl).....	11
Abbildung 3: Potentiodynamische Polyanilinabscheidung mittels zyklischer Voltammetrie mit Bildern der drei charakteristischen Oxidationsstufen von PANi, Leucomeraldin (reduziert), Emeraldin (halboxidiert, leitfähig) und Pernigranilin (voll oxidiert).....	12
Abbildung 4: REM-Aufnahmen eines elektrochemisch abgeschiedenen Polyanilinfilms auf der Goldelektrode.	13
Abbildung 5: FIB-REM-Aufnahme des elektrochemisch abgeschiedenen Polyanilinfilms auf der Goldelektrode.	13
Abbildung 6: Darstellung des 20. Zyklus der Polyanilinabscheidung aus einer 0,05 M- und einer 0,125 M-Anilinlösung.....	14
Abbildung 7 a): Voltammogramme verschiedener Zyklen der Polyanilinabscheidung auf einem goldbeschichteten Glassubstrat, durchgeführt bei unterschiedlichen Potentialbereichen von $-0,2 \text{ V}$ bis $0,8 \text{ V}$ / $0,9 \text{ V}$ / $0,95 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl . b): Dazugehörige Bilder der Polyanilinschicht abgeschieden bis $0,8 \text{ V}$ (blau) und bis $0,95 \text{ V}$ (schwarz).	15
Abbildung 8: REM-Aufnahmen der Polyanilinschichten auf der goldbeschichteten Elektrode, abgeschieden bei einem anodischen Umkehrpotential von a) $0,85 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl und b) $0,8 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl	16
Abbildung 9: FIB-REM-Aufnahmen zur Bestätigung der Morphologieentwicklung. a) Abscheidung bis $0,85 \text{ V}$: Übergang vom globulären zum fibrillären Wachstum ab ca. 160 nm Schichtdicke. b) Abscheidung bis $0,8 \text{ V}$: Übergang erst ab ca. 220 nm Schichtdicke.	17
Abbildung 10: Voltammogramme verschiedener abgeschiedener Polyanilinschichten.....	18
Abbildung 11: REM-Aufnahmen der Polyanilinschicht auf Interdigitalelektroden: a) Aufsicht der Polymeroberfläche, b) Querschnittsansicht mittels FIB-REM.....	19
Abbildung 12: Links: Dotierung von PANi (Emeraldin-Form) durch Protonierung mit CSA in m-Cresol. Rechts: Anlagerung von PANi an eine MPSA-funktionalisierte Goldoberfläche.	20
Abbildung 13: Spin-Coating von PANi-CSA auf MPSA-funktionalisierte IDEs, oben: Mikroskop-Aufnahmen mit Dotierungsgrad und Widerstand, unten: REM-Aufnahmen mit Dotierungsgrad.....	21
Abbildung 14: Schematische Darstellung des Versuchsstands.	23
Abbildung 15: Aufbau der Komponenten des Versuchsstands außerhalb des Klimaschranks.	24
Abbildung 16: Integration der Proben innerhalb der Prüfkammer.....	24
Abbildung 17: Grafische Benutzeroberfläche mit verschiedenen Konfigurationsoptionen.	27
Abbildung 18: Betriebsparameter und Brennstoffzelleneigenschaften.	27
Abbildung 19: Konfiguration im Zusammenhang mit dem Kontaminationsmodell.....	29
Abbildung 20: Simulationsergebnisse im Vergleich zu Messungen für NH_3 1000 ppb.	30
Abbildung 21: Detaillierte Filtrationsmodellierung.....	30
Abbildung 22: Erweiterte Ergebnisdarstellung und Auslegung des Adsorbens.	31
Abbildung 23: Aufbau und Funktionsweise von schadgasadsorbierenden Filtermedien.	32

Abbildung 24: Auswertung von Durchbruchversuchen in Anlehnung an ISO 11155-2.	33
Abbildung 25: Vergleich der Durchbruchkurven zweier unterschiedlichen Aktivkohlen.	33
Abbildung 26: Aufbau des verwendeten Filtermediums.	35
Abbildung 27: Durchbruchversuchen in Anlehnung an ISO 11155-2 eines Standardmediums sowie des "ISAAC"- Mediums.	36
Abbildung 28: Durchbruchkurven und Beladung unterschiedlicher Adsorbentien bei Beaufschlagung mit 30 ppm SO ₂	37
Abbildung 29: Durchbruchkurven und Beladung unterschiedlicher Adsorbentien bei Beaufschlagung mit 0,1 ppm SO ₂	37
Abbildung 30: Durchbruchkurven und Beladung unterschiedlicher Adsorbentien bei Beaufschlagung mit 0,5 ppm NH ₃	38
Abbildung 31: Durchbruchkurven des neuen Adsorbensmischung für 5 ppm und 30 ppm NO ₂	39
Abbildung 32: Adsorbierte Massen am neuen Adsorbensmischung für 5 ppm und 30 ppm NO ₂	39
Abbildung 33: Gemischadsorption bei höheren Konzentrationen im ppm-Bereich.	40
Abbildung 34: Gemisch-Adsorption bei geringeren Konzentrationen im sub-ppm-Bereich.	41
Abbildung 35: REM-Aufnahmen der auf der IDE durch chemische Adsorption hergestellten Hybridschichten: a) Polyanilin/Ag, b) Polyanilin/Pd.	42
Abbildung 36: REM-Aufnahmen der Polyanilin/Pd/Sn-Hybridschicht auf der IDE.	42
Abbildung 37: REM-Aufnahmen der Polyanilin/Zn-Schichten auf der IDE.	43
Abbildung 38: REM-Aufnahmen der Polyanilin/Ag-Schichten auf der IDE.	44
Abbildung 39: REM-Aufnahmen der Polyanilin/Cu-Schichten auf der IDE.	45
Abbildung 40: Änderung des relativen Sensorwiderstands der Proben i-11, i-13 und i-16 ausschließlich auf Grund der Änderung der relativen Luftfeuchtigkeit.	46
Abbildung 41: Änderung des relativen Sensorwiderstands der Proben i-11, i-13 und i-16 ausschließlich auf Grund der Änderung der Temperatur.	47
Abbildung 42: Relative Widerstandsänderung des Sensorwiderstands der Proben i-11, i-13 und MOX ausschließlich auf Grund der Gas-Exposition bei konstanten Umgebungsbedingungen.	47
Abbildung 43: Sensor-Reaktion von mit Silber modifizierter Proben i-62 und i-64 bei Exposition mit NH ₃ und NO ₂ . Exposition mit CO ₂ lieferte keine Sensor-Reaktion.	48
Abbildung 44: Sensor-Reaktion von mit Palladium plus Zinn modifizierter und zusätzlich mit H ₂ SO ₄ behandelte Proben i-36 und i-37 bei Exposition mit NH ₃ und NO ₂ . Exposition mit CO ₂ lieferte keine Sensor-Reaktion.	49
Abbildung 45: Sensor-Reaktionen der für das Durchbruchsensor-Array ausgewählten Sensoren zur Detektion von NH ₃ und NO ₂	50
Abbildung 46: Sensor-Reaktionen der für das Durchbruchsensor-Array ausgewählte Sensoren zur Detektion von NH ₃ und NO ₂ nach Alterung durch mehrfache NO ₂ -Exposition.	51
Abbildung 47: Simulation eines Kathodenluftfilter-Durchbruchs durch stufenweise Erhöhung der Gas-Exposition und resultierende Sensor-Reaktion bei konstanten Umgebungsbedingungen.	51
Abbildung 48: Simulation eines Kathodenluftfilter-Durchbruchs durch stufenweise Erhöhung der Gas-Exposition und resultierende Sensor-Reaktion bei Änderungen von Temperatur und rel. Luftfeuchtigkeit sowie deren	

Kompensation in der Sensor-Reaktion.....	52
Abbildung 49: Durchbruchverhalten für NH ₃ unter realen Bedingungen im Fahrversuch an einem Flachfiltermedium [17].....	53
Abbildung 50: Durchbruchverhalten für NO ₂ unter realen Bedingungen im Fahrversuch an einem Flachfiltermedium [17].....	54
Abbildung 51: Simulation eines Kathodenluftfilter-Durchbruchs mittels Konzentrationsspitzen für NH ₃ und Auswertung der Sensor-Reaktion. Ausgangssituation. Unten: Erzeugung von Konzentrationsspitzen. Mitte: Zeitlicher Verlauf des relativen Widerstands. Oben: Mittlere Änderungsrate des relativen Widerstands.	54
Abbildung 52: Simulation eines Kathodenluftfilter-Durchbruchs mittels Konzentrationsspitzen für NH ₃ und Auswertung der Sensor-Reaktion. Algorithmen-Entwicklung.....	55
Abbildung 53: Simulation eines Kathodenluftfilter-Durchbruchs mittels Konzentrationsspitzen für NO ₂ und Auswertung der Sensor-Reaktion. Algorithmen-Entwicklung.....	56
Abbildung 54: Anwendung der Algorithmen auf das Durchbruchsensor-Array.	57
Abbildung 55: Anwendung der Algorithmen auf das Durchbruchsensor-Array mit zusätzlichem Halbleiter-Gassensor für NO ₂	58
Abbildung 56: Kompensation von Änderungen der Temperatur und relativen Luftfeuchtigkeit.	58
Abbildung 57: Sensor-Reaktion des Durchbruchsensor-Arrays mit den Proben i-148 und i-217 bei unterschiedlichen Rohgas-Konzentrationen für NH ₃	60
Abbildung 58: Sensor-Reaktion des Durchbruchsensor-Arrays der Probe i-217 für das Schadgas NH ₃ bei verschiedenen Beladungszuständen des Kathodenluftfilters von nicht beladen, 20 %, 50 % und 95 % @ 20 ppm NH ₃	61
Abbildung 59: An das chinesische Schwesterprojekt verschickte Sensoren für NH ₃ und NO ₂ +NH ₃ mit Verkabelung zum Mikrocontroller.	62
Abbildung 60: Schematische Darstellung zur Verkabelung der Durchbruchsensoren mit dem Mikrocontroller und optionalen Messgeräten zur Datenaufzeichnung.	62
Abbildung 61: Integration des Bypasses in Luftführung.	63
Abbildung 62: Detailansicht Sensoraufnahme im Bypass.	64
Abbildung 63: Strömungssimulation System (links) sowie Detail mit Bypass (rechts).....	64
Abbildung 64: 3D-gedruckte Luftführung mit Bypass.	64
Abbildung 65: Einbau Sensorik in Bypass.	65
Abbildung 66: Zusammenbau Luftführung mit Bypass mit Filtergehäuse.	65
Abbildung 67: Außenluftprüfstand (links) sowie prinzipieller Messaufbau (rechts) [31]	66
Abbildung 68: Sensorreaktion des Durchbruchsensor-Arrays unter realitätsnahen Einsatzbedingungen: bis Minute 74 mit unbeladenem Kathodenluftfilter, ab Minute 79 mit NH ₃ -vollbeladenem Kathodenluftfilter (Reingasmessung).	67
Abbildung 69: Sensorreaktion des Durchbruchsensor-Arrays unter realitätsnahen Einsatzbedingungen ohne Kathodenluftfilter (Rohgasmessung).	68
Abbildung 70: Sensorreaktion des Durchbruchsensor-Arrays unter realitätsnahen Einsatzbedingungen mit Prüfgas: bis Minute 32 mit FFM, ab Minute 33 ohne FFM.	69

1 Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele

1.1 Technisch-technologische Zielstellung des Vorhabens

Der negative Einfluss luftgetragener Schadstoffe, z. B. SO₂, NH₃, NO_x und H₂S, auf die Lebensdauer von Niedertemperatur-Polymerelektrolytmembran (LT-PEM) -Brennstoffzellen ist als Stand von Wissenschaft und Technik wohlbekannt [1-5]. Um die durch Schadgase verursachte Degradation des Brennstoffzellen-Stacks zu minimieren, ist der Einsatz von Luftfiltern mit spezifischen Adsorbentien, z. B. modifizierten Aktivkohlen, für die jeweiligen Schadgase als Lösung etabliert [6]. Um einen möglichst guten Schutz zu gewährleisten, müssen verschiedene Adsorbentien im optimalen Mischungsverhältnis zueinander eingesetzt werden [7-8]. Da hierfür die jeweiligen Gesamtmassen der einzelnen Schadgase bekannt sein müssen, die im angestrebten Filter-Wechselintervall abgetrennt werden sollen, sind Luftqualitätsdaten, insbesondere zu den Konzentrationen der relevanten Schadgase, in hoher räumlicher und zeitlicher Auflösung für die wissensbasierte Auslegung dieser Filter erforderlich [9-14]. Diese Daten waren zum Zeitpunkt der Antragstellung für den Zielmarkt China nicht verfügbar, was insbesondere die Auslegung von Kathodenluftfiltern mit dem Einsatzschwerpunkt Nutzfahrzeuge mit den verbundenen Ansprüchen hinsichtlich System-Lebensdauer und Minimierung von Wartungskosten und -zeiten beeinträchtigte.

Die Vorhersage der Lebensdauer eines Schadgasfilters unter realen Betriebsbedingungen wird weiterhin durch lokal schwankende Schadgaskonzentrationen stark erschwert. Auf dieser Basis ermittelte Vorgaben für starre Wechselintervalle (Betriebsstunden, Laufleistung) von Kathodenluftfiltern führen in der Regel dazu, dass mögliche Restkapazitäten der Filter nicht genutzt werden oder die Brennstoffzelle nicht mehr optimal vor Schadgasen geschützt wird.

Beide Szenarien können vermieden werden, wenn die Konzentrationen ausgewählter Schadgase nach Durchströmung des Kathodenluftfilters und vor dem Kontakt mit der Brennstoffzelle bestimmt werden und bei Überschreiten von Grenzwerten die Notwendigkeit des Filterwechsels signalisiert wird. Anforderungen an die Einrichtungen zur Detektion der Schadgaskonzentrationen in der Kathodenluft von LT-PEM Brennstoffzellensystemen bestehen, insbesondere bezüglich des detektierbaren Konzentrationsbereiches (hier: sub-ppm-Bereich), der online-Fähigkeit, der Robustheit, der Zuverlässigkeit, des Platzbedarfs und der Kosten.

Ein Ziel dieses Projekts war daher die Entwicklung eines Durchbruchsensor-Arrays für Kathodenluftfiltersysteme in automobilen Anwendungen, welches diese spezifischen Anforderungen erfüllt. Die Entwicklung des Durchbruchsensor-Arrays erfolgte über die Untersuchung der Eignung verschiedener gassensitiver Schichten, insbesondere von elektrisch leitfähigen Polymeren und Sensoren zur Detektion einzelner Schadgase und Schadgasgemische im erforderlichen Konzentrationsbereich.

Ein weiteres Ziel dieses Projekts war, ein Kathodenluftfiltersystem speziell für die Verwendung in China zu konzipieren, in dem die Adsorbentien-Mischung in dem im Filterelement verarbeiteten Filtermedium für chinesische Immissionsszenarien optimiert wurde. Hierfür wurde ein innovatives

Simulationsmodell entwickelt, welches ein Filtrations- mit einem Degradationsmodell eines Brennstoffzellen-Stacks verknüpft. Hierdurch lässt sich bei bekannter Umgebungs-Konzentration eines Schadgases simulativ überprüfen, wie sich verschiedene Adsorptions-Lösungen auf die Lebensdauer der Brennstoffzelle auswirken, was eine wissensbasierte Auslegung von Schadgasfilterelementen mit hoher Effektivität und Effizienz ermöglicht.

Das Gesamtziel des Projektes war die Entwicklung eines an bestimmte Immissionsszenarien individuell anpassbaren Kathodenluftfiltersystems, dessen integriertes Durchbruchsensor-Array Ausgangssignale liefert, mit deren Hilfe der geeignete Zeitpunkt für einen effektiven Wechsel des Kathodenluftfilters zum Schutz nachgeschalteter Brennstoffzellen im Sinne einer vorausschauenden Wartung / „Predictive Maintenance“ ermöglicht wird.

Als Bestandteil des Programms des „Sino-German Electro Mobility Innovation and Support Centers“ (SGEC) stand die Zusammenarbeit mit einem chinesischen Schwesterprojekt im Fokus. So sollten wesentliche Informationen zur Luftqualität in China und somit auch zur Auslegung von schadstoff-adsorbierenden Kathodenluftfiltern aus dem chinesischen Schwesterprojekt bereitgestellt werden. Ferner geplant war die Erprobung der Filtermedien / -systeme durch die chinesischen Projektpartner: Tongji Universität Shanghai sowie Shanghai Hydrogen Propulsion Technology Co. (SHPT).

Der Innovationscharakter des Projekts lässt sich wie folgt zusammenfassen:

- Entwicklung eines neuartigen Kathodenluftfilters auf Basis von granularen Adsorbentien mit hoher Abscheideeffizienz und -kapazität auch im Spurenkonzentrationsbereich für elektrodentoxische Schadgaskomponenten(gemische) mit Integration eines sensitiven Durchbruchsensor-Arrays zur frühzeitigen Detektion des Durchbruchs der Schadgase
- Durchbruchsensor-Array-Entwicklung auf Basis gassensitiver Schichten bei Beherrschung von Querempfindlichkeiten und Nachweisgrenzen im Spurenkonzentrationsbereich für Anwendungen im Automotive-Bereich
- intelligente Signalauswertung mit Kompensation von Temperatur- und Feuchteinflüssen für die Anwendung im Nutzfahrzeuggestrich in China
- Ableitung der wissensbasierten Auslegung für Kathodenluftfilter auf Basis von Labor- und Feldversuchen

1.2 Darstellung der durchgeführten Arbeiten und erzielten Ergebnisse im Einzelnen

1.2.1 AP 1: Festlegung der Arbeitsbereiche der Adsorptionsfilter und des Sensorarrays für die späteren Einsatzbereiche

In diesem Arbeitspaket wurden die Anforderungen an ein Kathodenluftfiltersystem mit Durchbruchsensor-Array zum Schutz von Brennstoffzellen in Nutzfahrzeugen definiert.

Für die Entwicklung der Sensoren müssen folgende grundlegenden Fragen beantwortet werden:

- Welche Gase sollen abgetrennt und somit auch detektiert werden?
- Wie hoch können deren Konzentrationen in der Umgebungsluft sein?
- Wie hoch darf deren Konzentration abströmseitig des Filters / am Stackeingang sein?

Zur Bewertung der Schädlichkeit ist neben dem konzentrationsabhängigen Effekt auf die Reduzierung der Systemspannung eines Brennstoffzellensystems auch die Wahrscheinlichkeit des Auftretens als auch der Grad der Reversibilität zu berücksichtigen. Aus einer Vielzahl von Studien ist bekannt, dass SO_2 , NO_x und NH_3 unter diesen drei Aspekten als besonders schädlich einzuordnen sind [15] und daher das primäre Ziel für die Schadgasadsorption in LT-PEM-Brennstoffzellen darstellen.

Werte zu den in China auftretenden Konzentrationen der in diesem Projekt betrachteten Schadgase wurden vom Projektpartner im chinesischen Schwesterprojekt, der Tongji-Universität Shanghai, bereitgestellt:

Zielgas	Konzentrationen 2019-2021 [ppb]	Konzentrationen 2022 [ppb]
SO_2	4,5 (min. 2, max. 7)	3,2 (min. 2, max. 6)
NO/NO_2	18.9 (min. 14, max. 24)	15,4 (min. 7, max. 32)
NH_3	Nicht verfügbar	8,6

Tabelle 1: Schadgaskonzentrationen in Umgebungsluft, verschiedene chinesische Regionen.

Zu beachten ist hier, dass es sich hier um Mittelwerte handelt – Spitzenkonzentrationen können um ein Vielfaches höher sein [9-10, 17].

Im Projekt Nr. 1295 der Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen e.V. (FVV) [15] wurde unter anderem systematisch untersucht, wie stark Brennstoffzellen in Abhängigkeit einer zudosierten Schadgaskonzentration degradieren, was zu einem Verlust an Spannung führt. Hieraus und aus anonymisierten Kundenlastenheften lässt sich die erlaubte Schadgaskonzentration abströmseitig des Filters bzw. am Stack-Eingang ableiten:

Zielgas	Typische Reinheitsanforderungen aus Kunden-Lastenheften [ppb]	Konzentration für mittlere bis niedrige Reversibilität der Brennstoffzellen-Schädigung [ppb]
Schwefel-Komponenten, z.B. SO_2	1 – 15	30
NH_3	10 – 100	500
NO_x	20 – 100	100 – 300

Tabelle 2: Anforderungen an die Kathodenluft-Reinheit am Stack-Eingang aus anonymisierten Kunden-Lastenheften (links) sowie aus wissenschaftlichen Untersuchungen [15].

Neben den funktionalen Anforderungen muss sichergestellt werden, dass die Sensoren diese auch unter typischen und extremen automobilen Betriebsbedingungen erfüllen. Hier werden oftmals

Temperaturbereiche von -40 bis + 65°C, einer relativen Luftfeuchtigkeit zwischen 10 bis 100% sowie Vibrationen und weitere Umgebungs- und Betriebsanforderungen herangezogen.

Unter dem Aspekt der Entwicklung des Durchbruchsensor-Arrays wurden insbesondere die Nachweisgrenzen marktverfügbarer robuster Gassensoren für den mobilen Einsatz zur Abbildung des Stands der Technik ermittelt. Für die relevanten Schadgase NH₃, NO₂ und SO₂ lagen die Nachweisgrenzen bei relativ kostengünstigen Halbleiter-Sensoren (MOX) in der Größenordnung von 1000 ppb (NH₃) und 100 ppb (NO₂) bzw. standen für SO₂ im angestrebten sub-ppm-Bereich nicht zur Verfügung. Komplexer aufgebaute und teurere elektrochemische Sensoren (EC) hatten Nachweisgrenzen von rund 3000 ppb (NH₃), 40 ppb (NO₂) und 100 ppb (SO₂). Im Vergleich dazu lagen die Nachweisgrenzen der als Referenz eingesetzten hochempfindlichen Laboranalysen-Geräte bei rund 50 ppb (NH₃ – Protonentransferreaktions-Massenspektrometer), 10 ppb (NO₂ – Chemilumineszenz-Detektor) und 1 ppb (SO₂ – UV-Adsorptions- oder NDIR-Spektrometer).

Auf Basis der in Tabelle 2 zusammengefassten Werte wurden die angestrebten Nachweisgrenzen für das Durchbruchsensor-Array festgelegt zu < 200 ppb (NH₃), < 100 ppb (NO₂) und < 10 ppb (SO₂). Diese Nachweisgrenzen gehen über den Stand der Technik für mobile, robuste und kostengünstige Sensoren hinaus.

Als erfolgversprechende Alternative zu etablierten Sensoranwendungen wurden in diesem Projekt insbesondere elektrisch leitfähige Polymere als Ausgangsbasis für die Entwicklung resistiver Durchbruchsensoren vorgesehen. Gegenüber Halbleiter-Sensoren oder elektrochemischen Sensoren besitzen diese die prinzipiellen Vorteile des relativ einfachen Aufbaus (polymerbeschichtete Interdigitalelektroden), keine notwendige Beheizung (Halbleiter-Sensor), geringe Bauteilgröße und Anschaffungskosten (elektrochemischer Sensor).

	NH ₃	NO ₂	SO ₂	
Nachweisgrenzen marktverfügbarer Gassensoren	1000 3000	100 40	- 100	ppb (MOX) ppb (EC)
Nachweisgrenzen Laboranalysen-Geräte	50	10	1	ppb
Angestrebte Nachweisgrenzen Durchbruchsensor-Array	< 200	< 100	< 10	ppb

Tabelle 3: Angestrebte Nachweisgrenzen des Durchbruchsensor-Arrays im Vergleich zum Stand der Technik marktverfügbarer Gassensoren und Laboranalysen-Geräte.

1.2.2 AP 2: Aufbau der Versuchsanlagen und Entwicklungsplattformen

1.2.2.1 AP 2.1: Vorbehandlung, Aktivierung und Charakterisierung der Trägermaterialien

Ziel der Arbeiten am fem war die Entwicklung eines kosteneffizienten und stabilen Prozesses zur Herstellung der gassensitiven Schichten. Als Ausgangsmaterial wurde Anilin gewählt, da das daraus gebildete Polymer, Polyanilin (PAni), leitfähig, stabil, kostengünstig und einfach herzustellen ist. Für

den Einsatz in Gassensoren ist Polyanilin besonders geeignet, da sich seine elektrische Leitfähigkeit beim Kontakt mit oxidierenden oder reduzierenden Gasen messbar verändert.

Die Herstellung der Polyanilinschichten erfolgte in AP 2.1 sowohl elektrochemisch als auch chemisch, und die resultierenden Schichten wurden unmittelbar als Sensormaterial untersucht. Für erweiterte Funktionalitäten wurden die Schichten in AP 5.1 selektiv mit Metall- bzw. Metalllegierungspartikeln ergänzt. Die gezielte Optimierung der gassensitiven Schichten hinsichtlich Schichtdicke, Dotierungsgrad, Morphologie und Haftung wurde in AP 5.1.3 umgesetzt. In AP 6.1 erfolgte die Herstellung gassensitiver Schichten für Sensorarrays. In AP 8.3 wurden Beschichtungen von Rückläufern aus dem Feld charakterisiert, um Langzeitverhalten und Robustheit zu bewerten.

Auswahl, Vorbehandlung und Aktivierung der Trägermaterialien

Für die Herstellung der polyanilinbasierten Gassensoren kamen verschiedene leitfähige Substratvarianten zum Einsatz. Die ersten Versuchs- und Charakterisierungsreihen wurden auf goldbeschichteten Glasträgern durchgeführt. Anschließend wurden die Ergebnisse auf Interdigitalelektroden (IDE) (siehe Abbildung 1) übertragen.

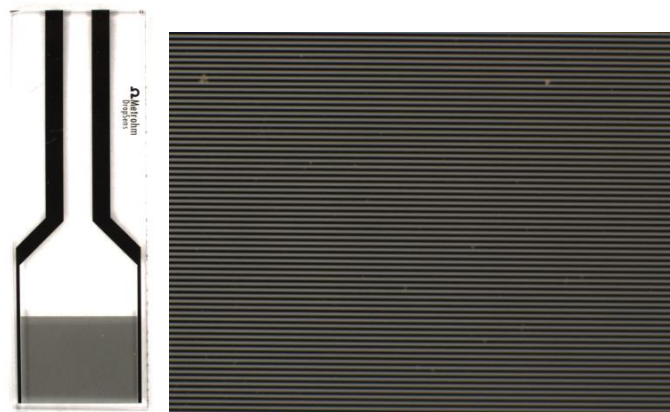


Abbildung 1: Mikroskopische Aufnahmen einer Interdigitalen-Gold-Elektrode (IDE) mit Stegbreite 10 µm und Spaltbreite 10 µm.

Bei der IDE-Geometrie sind die Goldstege zunächst elektrisch voneinander isoliert und werden erst durch den abgeschiedenen Polyanilinfilm miteinander gekoppelt. Dadurch lassen sich bereits sehr geringe Leitfähigkeitsänderungen des Films unmittelbar als Widerstandsänderungen erfassen, was eine besonders hohe Sensitivität bei den Sensormessungen ermöglicht.

Vor jeder Polyanilinabscheidung wurden die Substrate umfangreich konditioniert:

- Ultraschallbad in konzentrierter HNO_3 (5 min) - Entfernt organische und metallische Verunreinigungen von der Goldoberfläche.
- Ultraschallbad in Ethanol (5 min) - Entfettet die Oberfläche.
- Elektrochemische Zyklisierung in 0.5 M H_2SO_4 (zwischen $-0,2$ V und $+1,5$ V vs. Ag/AgCl) bis ein stabiles Voltammogramm vorlag.

In Abbildung 2 ist exemplarisch ein Gold-Deckschichtdiagramm einer IDE Elektrode dargestellt.

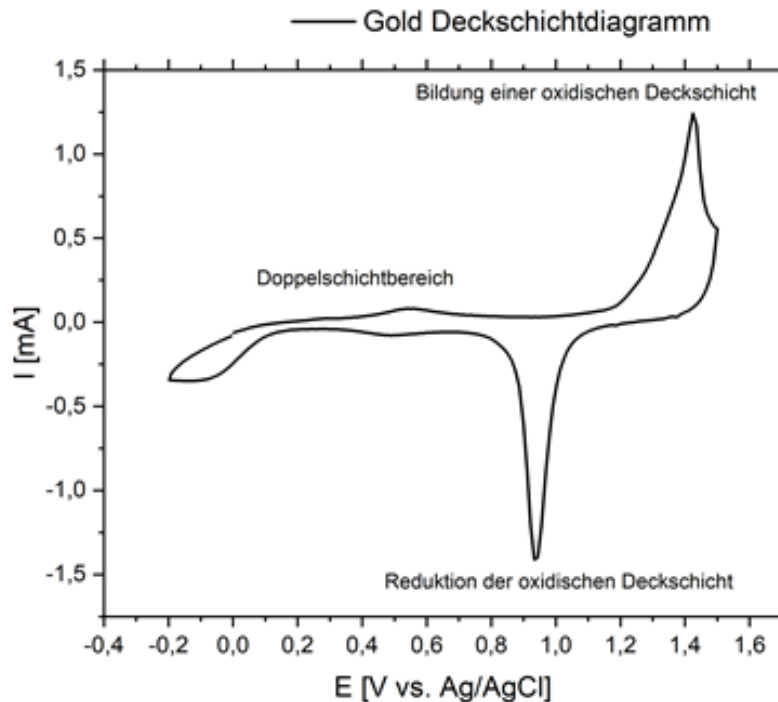


Abbildung 2: Gold-Deckschichtdiagramm der Arbeitselektrode in 0,5 M H₂SO₄ (Scanrate 100 mV s⁻¹, Potentialbereich -0,2 V bis +1,5 V vs. Ag/AgCl).

Im eingesetzten Potentialbereich sind im Elektrolyten keine redoxaktiven Spezies vorhanden, sodass alle gemessenen Ströme ausschließlich aus der Adsorption und Desorption dünner Wasserstoff- bzw. Sauerstoffdeckschichten auf der Goldoberfläche stammen. Sobald sich die Voltammogramme nach einigen Zyklen deckungsgleich wiederholen, ist die Oberfläche frei von Verunreinigungen und ihr elektrochemischer Ausgangszustand klar definiert - eine wichtige Voraussetzung für die anschließende, reproduzierbare Polyanilinabscheidung.

Nach Abschluss der Substratvorbehandlung wurde der Polyanilin-Film abgeschieden. Um den Einfluss des Herstellungswegs auf Sensoraktivität und Selektivität systematisch zu bewerten, erfolgte die Filmbildung sowohl durch potentiodynamische elektrochemische Abscheidung als auch durch chemische Oxidationspolymerisation. Die beiden Verfahren werden nachfolgend ausführlich vorgestellt.

Potentiodynamische Polyanilinabscheidung

Für die elektrochemische Abscheidung wurde ausschließlich die potentiodynamische Elektropolymerisation eingesetzt. Potentiostatische Verfahren kamen nicht zur Anwendung. Das Verfahren basiert auf der zyklischen Voltammetrie, bei der die Arbeitselektrode wiederholt in einem definierten Potentialfenster hin und her gefahren wird. Dieses zyklische Durchfahren ermöglichte eine präzise Steuerung des Filmwachstums und damit die gezielte Einstellung von Schichtdicke, Dotierungsgrad und Morphologie. Ruhephasen begünstigten zudem strukturelle Reorganisationen, welche die Materialeigenschaften weiter optimieren. Die resultierenden Filme wiesen eine hohe Ordnung sowie eine deutlich verbesserte Haftung auf dem Substrat auf.

Die Eigenschaften des entstehenden Polyanilinfilms wurden gezielt über die Prozessparameter

eingestellt. Maßgebliche Stellgrößen waren die Anilinkonzentration, die gewählten Grenzpotentiale und die Scanrate. Abbildung 3 zeigt den Verlauf einer typischen potentiodynamischen Polyanilinabscheidung.

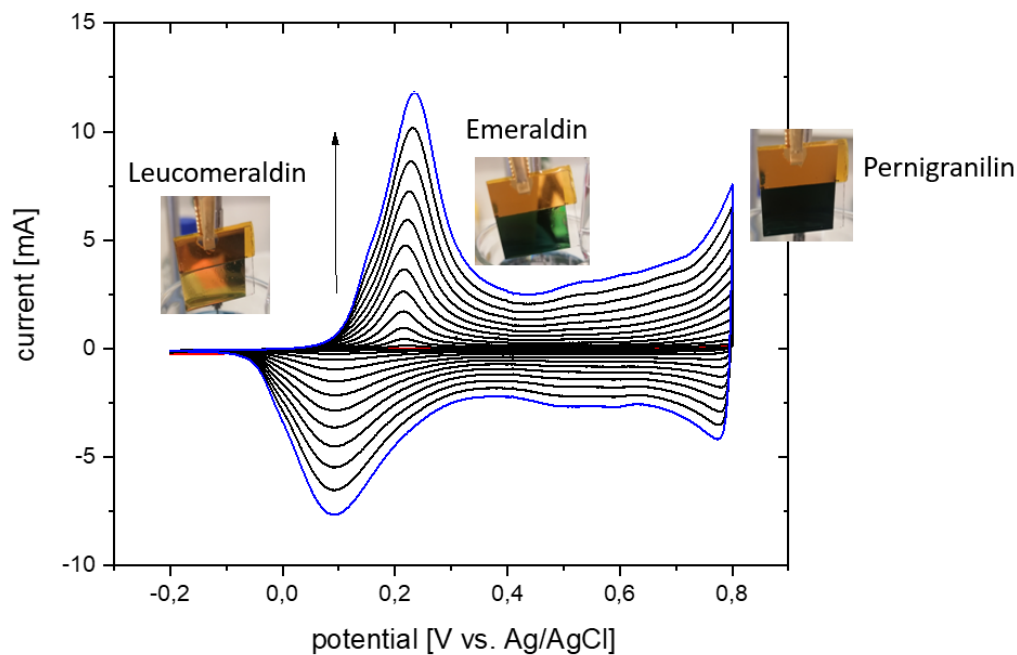


Abbildung 3: Potentiodynamische Polyanilinabscheidung mittels zyklischer Voltammetrie mit Bildern der drei charakteristischen Oxidationsstufen von PANi, Leucomeraldin (reduziert), Emeraldin (halboxidiert, leitfähig) und Pernigranilin (voll oxidiert).

Mit jedem Durchlauf steigt der Strom im nächsten Zyklus an, weil sich immer mehr Polymer auf der Oberfläche ablagert. Zwei ausgeprägte Peak-Systeme lassen sich klar unterscheiden: bei $\approx 0,23$ V vs. Ag/AgCl der Übergang von Leucomeraldin (reduziert) zu Emeraldin (halboxidiert, leitfähig) und bei $\approx 0,78-0,80$ V vs. Ag/AgCl die weitere Oxidation von Emeraldin zu Pernigranilin (vollständig oxidiert) [18-20]. Zwischen 0,5-0,6 V vs. Ag/AgCl erscheinen schwache Signale, die Hydrolyseprodukten wie dem Benzochinon/Hydrochinon-System zugeordnet werden können [21]. Oberhalb von etwa 0,8 V vs. Ag/AgCl setzt schließlich eine säurekatalysierte Hydrolyse des Anilins ein, weshalb das obere Grenzpotential üblicherweise begrenzt wird, um Filmschäden zu vermeiden. Für eine reproduzierbare Filmdicke muss das Potentialfenster beide Oxidationspeaks vollständig umfassen. Die integrierte Ladung unter dem ersten Oxidationspeak korreliert direkt mit der abgelagerte PANi-Menge. Charakteristisch für leitfähige Polymere ist, wie auch in Abbildung 3 zu erkennen, ihr autokatalytisches Wachstum. Auf einer bereits vorhandenen PANi-Schicht polymerisiert weiteres Anilin deutlich schneller als auf dem Substrat [22].

Betrachtet man die Morphologie der abgeschiedenen PANi-Schichten in Abbildung 4 und Abbildung 5 erkennt man, dass die anfängliche globulare Morphologie mit zunehmender Filmdicke ab etwa 200 nm in ein fibrinogenes Netzwerk übergeht.

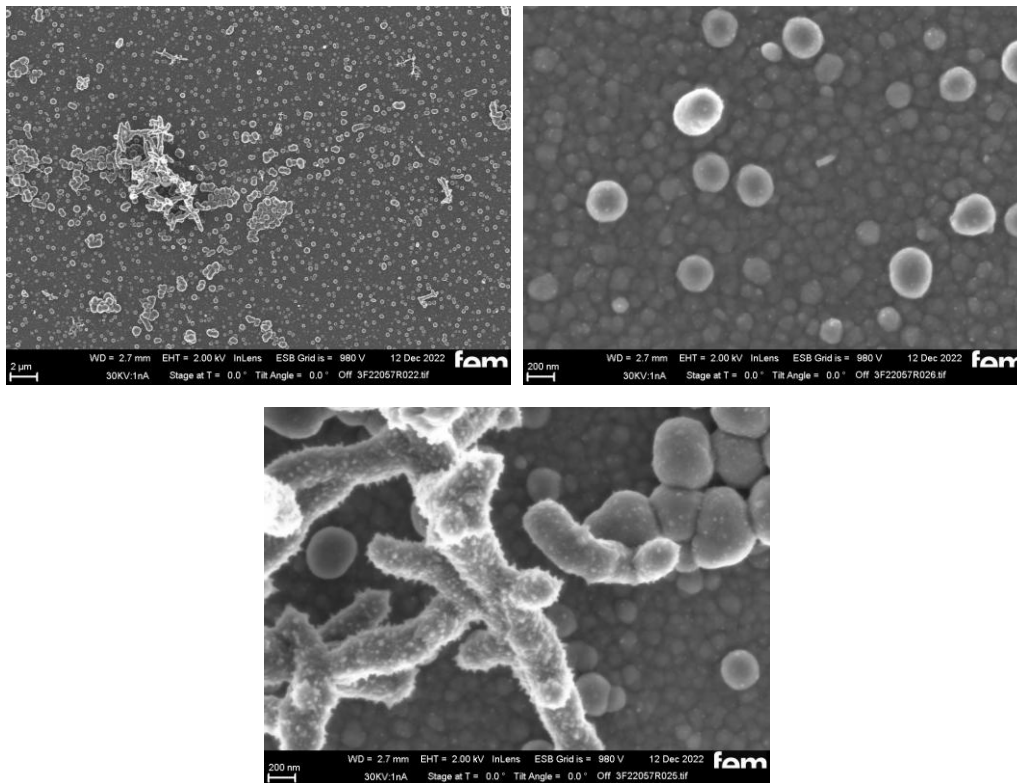


Abbildung 4: REM-Aufnahmen eines elektrochemisch abgeschiedenen Polyanilinfilms auf der Goldelektrode.

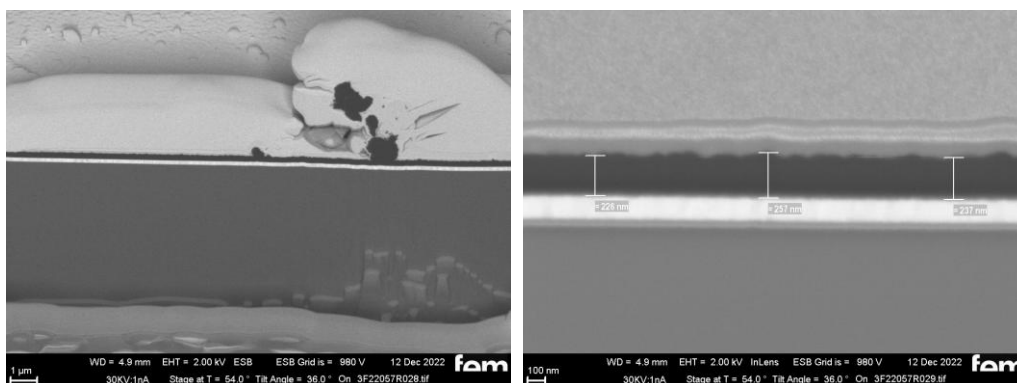


Abbildung 5: FIB-REM-Aufnahme des elektrochemisch abgeschiedenen Polyanilinfilms auf der Goldelektrode.

Im Verlauf der weiteren Arbeiten wurde der gezielte Einfluss unterschiedlicher Abscheideparameter auf die Qualität und Haftung der Polyanilinschichten untersucht. Die jeweiligen Effekte der einzelnen Parameter werden nachfolgend erläutert.

Die grundlegenden Untersuchungen zur Optimierung der Abscheidungsbedingungen wurden zunächst auf goldbeschichteten Glaträgern durchgeführt, da diese sich besonders gut für materialwissenschaftliche und mikroskopische Analysen eignen. Die hierbei gewonnenen Erkenntnisse hinsichtlich Schichtmorphologie, Wachstumsverhalten und Haftung bildeten die Basis für die anschließende Übertragung der optimierten Parameter auf interdigitale Elektroden (IDE), welche für die sensorischen Messungen verwendet wurden.

Einfluss der Anilinkonzentration auf die potentiodynamische Polyanilinherstellung

Im Rahmen der Optimierung der potentiodynamischen Abscheidung von Polyanilin (PAni) wurde gezielt der Einfluss der Anilinkonzentration auf den elektrochemischen Abscheidungsprozess untersucht. Hierzu erfolgten mehrere Abscheidungen mit variierenden Konzentrationen von Anilin (0,25 M, 0,125 M und 0,05 M) in einer 0,5 M Schwefelsäurelösung. Die Versuche wurden unter sonst konstanten Bedingungen durchgeführt (Potentialbereich von -0,2 V bis 0,85 V vs. Ag/AgCl sowie mit einer Scanrate von 50 mV/s).

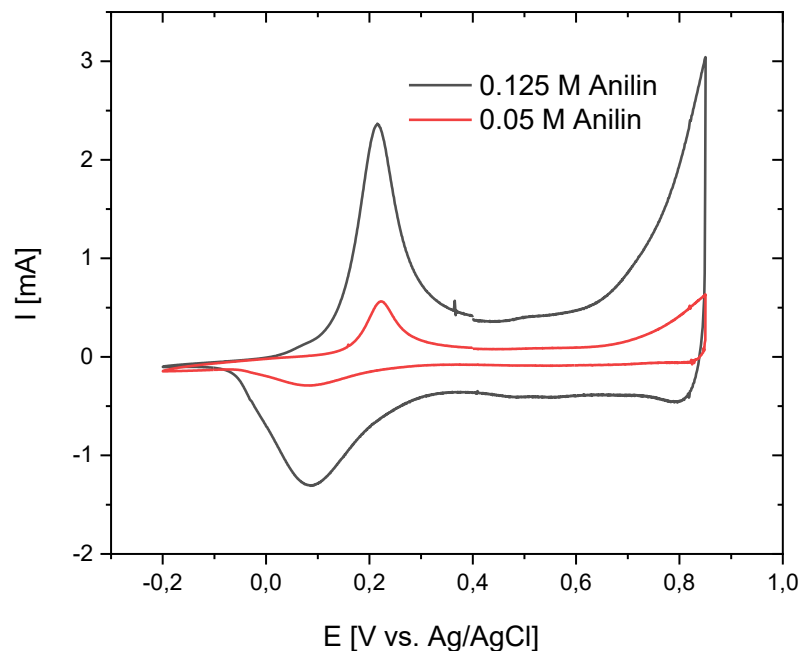


Abbildung 6: Darstellung des 20. Zyklus der Polyanilinabscheidung aus einer 0,05 M- und einer 0,125 M-Anilininlösung. Die Abscheidungen erfolgten auf einem goldbeschichteten Glassubstrat im Potentialbereich von -0,2 V bis 0,85 V vs. Ag/AgCl mit einer Scanrate von 50 mV/s in einem Elektrolyten aus 0,5 M H₂SO₄.

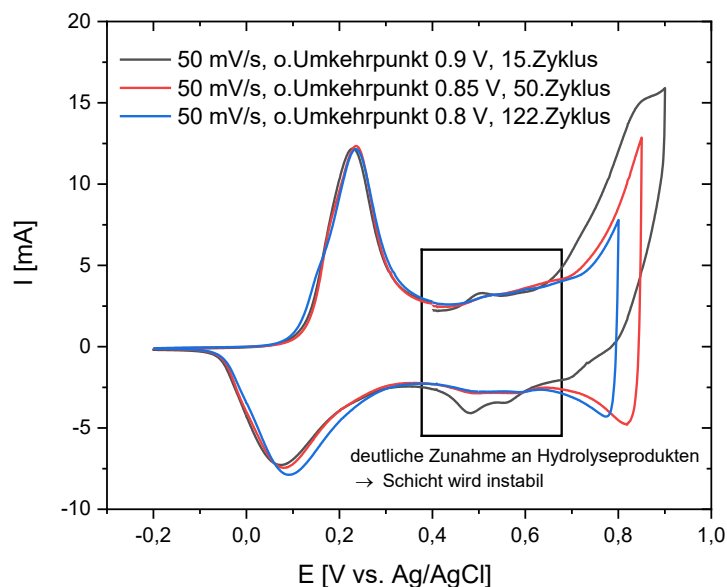
Abbildung 6 zeigt exemplarisch den 20. Zyklus der zyklischen Voltammetrie (CV) für Abscheidungen aus 0,125 M und 0,05 M Anilininlösungen auf einem goldbeschichteten Glassubstrat. Mit steigender Anilinkonzentration von 0,05 M auf 0,125 M nimmt der Spitzenstrom des ersten Oxidationspeaks von 0,56 mA auf 2,36 mA zu. Dies ist auf ein beschleunigtes Wachstum des Polymerfilms zurückzuführen, da bei höherer Anilinkonzentration mehr Monomere zur Umwandlung an der Arbeitselektrode zur Verfügung stehen. Da jedoch sowohl die Stabilität als auch die Haftfestigkeit des abgeschiedenen Polymers maßgeblich von der Schichtdicke abhängen, wurden zur Bewertung der Haftung Proben mit vergleichbarer Schichtdicke hergestellt. Hierzu wurde die Anzahl der CV-Zyklen entsprechend angepasst. In diesen Tests zeigten die Schichten, die aus einer 0,05 M Anilininlösung abgeschieden wurden, besonders gute Ergebnisse hinsichtlich Haftfestigkeit und mechanischer Stabilität. Insgesamt lässt sich feststellen, dass eine reduzierte Anilinkonzentration zwar zu einer langsameren Filmbildung führt, dafür jedoch die resultierenden PAni-Schichten qualitativ hochwertiger und robuster ausfallen. Diese Erkenntnisse flossen maßgeblich in die Auswahl der optimalen Synthesebedingungen für die nachfolgenden Sensorentwicklungen ein.

Einfluss des anodischen Umkehrpotentials auf die potentiodynamische Polyanilinherstellung

Zur Untersuchung des Einflusses des anodischen Umkehrpotentials auf die elektrochemische Abscheidung von Polyanilin (PAni) wurde dieses gezielt variiert. Die Experimente erfolgten unter konstanten Bedingungen hinsichtlich Scanrate (50 mV/s), Anilinkonzentration (0,05 M in 0,5 M H₂SO₄) und Potentialbereich (-0,2 V bis jeweils 0,7 V, 0,8 V, 0,85 V und 0,9 V vs. Ag/AgCl).

Bei einem oberen Potential von 0,7 V vs. Ag/AgCl zeigten die zyklischen Voltammogramme ebenso wie die visuelle Begutachtung der Substrate nur eine minimale Polymerbildung. Ab einem Umkehrpotential von 0,8 V wurde dagegen das charakteristische elektrochemische Verhalten von PAni deutlich: Auf den Elektroden bildete sich ein homogener, grün gefärbter Polymerfilm, typisch für die leitfähige Emeraldin-Form von Polyanilin.

a)



b)

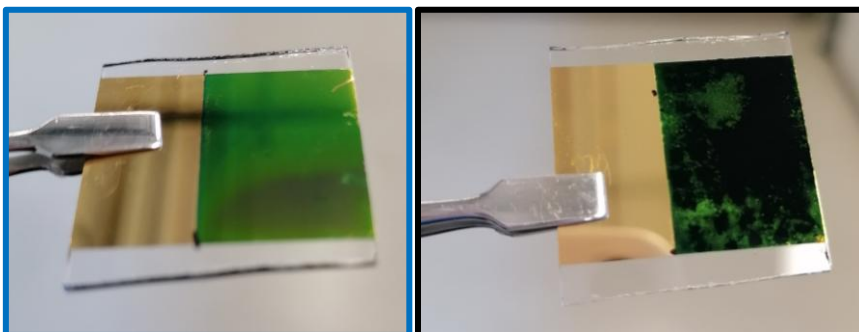
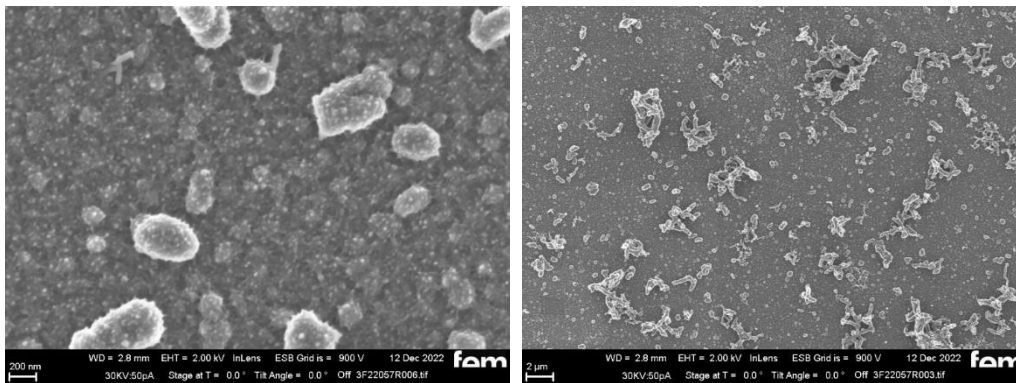


Abbildung 7 a): Voltammogramme verschiedener Zyklen der Polyanilinabscheidung auf einem goldbeschichteten Glassubstrat, durchgeführt bei unterschiedlichen Potentialbereichen von -0,2 V bis 0,8 V / 0,9 V / 0,95 V vs. Ag/AgCl. Die Abscheidungen erfolgten mit einer Scanrate von 50 mV/s in einem Elektrolyten aus 0,05 M Anilin und 0,5 M H₂SO₄. b): Dazugehörige Bilder der Polyanilinschicht abgeschieden bis 0,8 V (blau) und bis 0,95 V (schwarz).

Abbildung 7 a) zeigt die Voltammogramme der Polyanilinabscheidungen bei verschiedenen Umkehrpotentialen. Auffällig ist der Unterschied im Anstieg des ersten Oxidationspeaks bei gleicher Zyklusanzahl. So wird beispielsweise ein Strompeak von 12,1 mA bei einem Umkehrpotential von 0,9 V bereits nach 15 Zyklen erreicht, während hierfür bei 0,85 V ganze 50 Zyklen und bei 0,8 V sogar 122 Zyklen erforderlich sind. Daraus lässt sich ableiten, dass die Polymerisation bei höheren Umkehrpotentialen deutlich schneller verläuft. Allerdings geht diese beschleunigte Abscheidung bei 0,9 V mit Nachteilen einher: Im Voltammogramm zeigen sich ausgeprägte Nebenpeaks im Bereich von 0,4 V bis 0,6 V vs. Ag/AgCl - Hinweise auf Nebenreaktionen und mögliche Hydrolyseprodukte. Die resultierenden Filme erscheinen zudem rau und porös. Im Gegensatz dazu zeigten Filme, die bei einem Umkehrpotential von 0,8 V bzw. 0,85 V abgeschieden wurden, eine glatte Oberfläche sowie ausgezeichnete Haftungseigenschaften (vgl. hierzu Abbildung 7 b).

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 8 verdeutlichen leichte Unterschiede zwischen Proben, die bei oberen Umkehrpotentialen von 0,8 V bzw. 0,85 V abgeschieden wurden: Bei 0,85 V erscheinen die globulären Partikel etwas größer als bei 0,8 V. Zugleich ist der Schichtaufbau bei 0,85 V homogener, erkennbar an einer gleichmäßigeren Initiierung des fibrillären Wachstums.

a)



b)

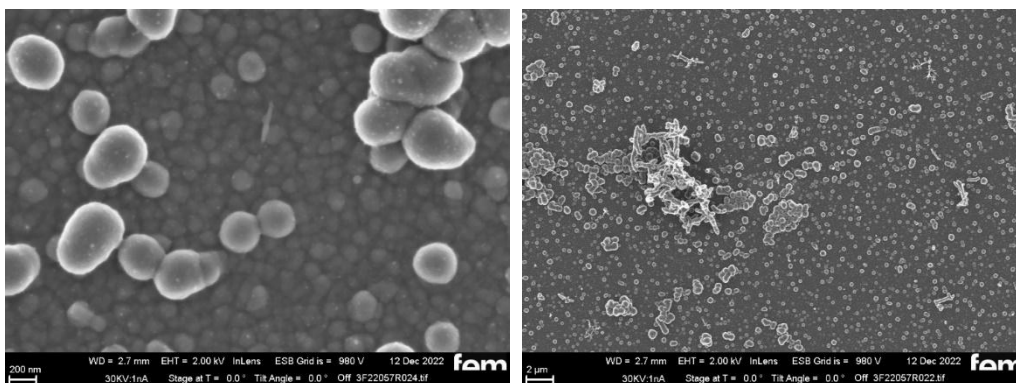
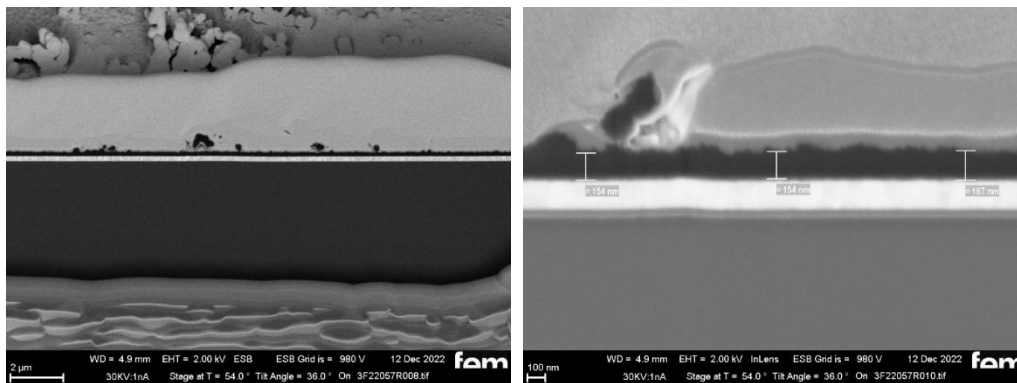


Abbildung 8: REM-Aufnahmen der Polyanilinschichten auf der goldbeschichteten Elektrode, abgeschieden bei einem anodischen Umkehrpotential von a) 0,85 V vs. Ag/AgCl und b) 0,8 V vs. Ag/AgCl.

Diese Beobachtungen werden durch fokussierte Ionenstrahl-REM-Aufnahmen (FIB-REM, Abbildung 9) bestätigt: Die Übergangszone vom globulären zum fibrillären Wachstum beginnt bei 0,85 V bereits nach etwa 160 nm Schichtdicke, während dieser Übergang bei 0,8 V erst bei ca. 220 nm einsetzt.

a)



b)

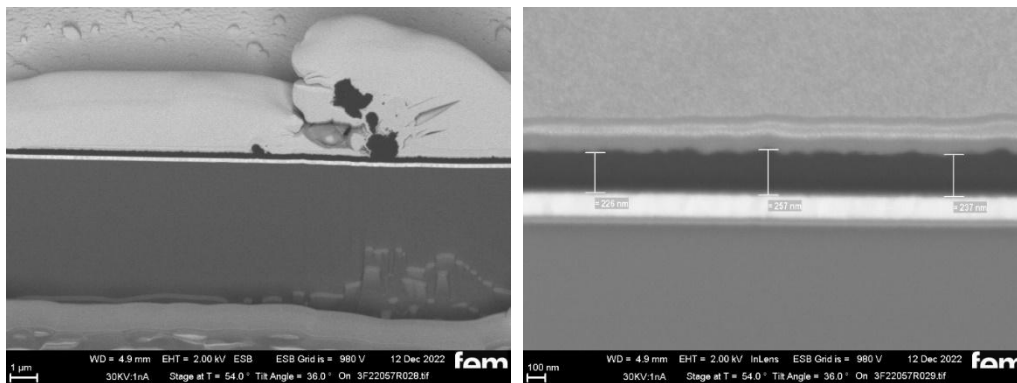


Abbildung 9: FIB-REM-Aufnahmen zur Bestätigung der Morphologieentwicklung. a) Abscheidung bis 0,85 V: Übergang vom globulären zum fibrillären Wachstum ab ca. 160 nm Schichtdicke. b) Abscheidung bis 0,8 V: Übergang erst ab ca. 220 nm Schichtdicke.

Ein höheres Umkehrpotential führt zwar zu einer schnelleren Polymerbildung, kann aber auch die Bildung unerwünschter Nebenprodukte begünstigen und die Morphologie der Schicht negativ beeinflussen. Das Umkehrpotential von 0,85 V stellt somit einen optimalen Kompromiss dar: Es ermöglicht eine effiziente Abscheidung bei gleichzeitig guter Schichtqualität und Haftfestigkeit.

Einfluss der Vorschubgeschwindigkeit auf die potentiodynamische Polyanilinherstellung

Ein weiterer wesentlicher Parameter bei der elektrochemischen Abscheidung von Polyanilin ist die Vorschubgeschwindigkeit, auch als Scanrate bezeichnet. Um deren Einfluss systematisch zu analysieren, wurden Abscheidungen im konstanten Potentialbereich von - 0,2 V bis 0,85 V vs. Ag/AgCl unter Variation der Scanrate (20 mV/s, 50 mV/s und 100 mV/s) durchgeführt. Die Elektrolytlösung bestand jeweils aus 0,05 M Anilin in 0,5 M Schwefelsäure.

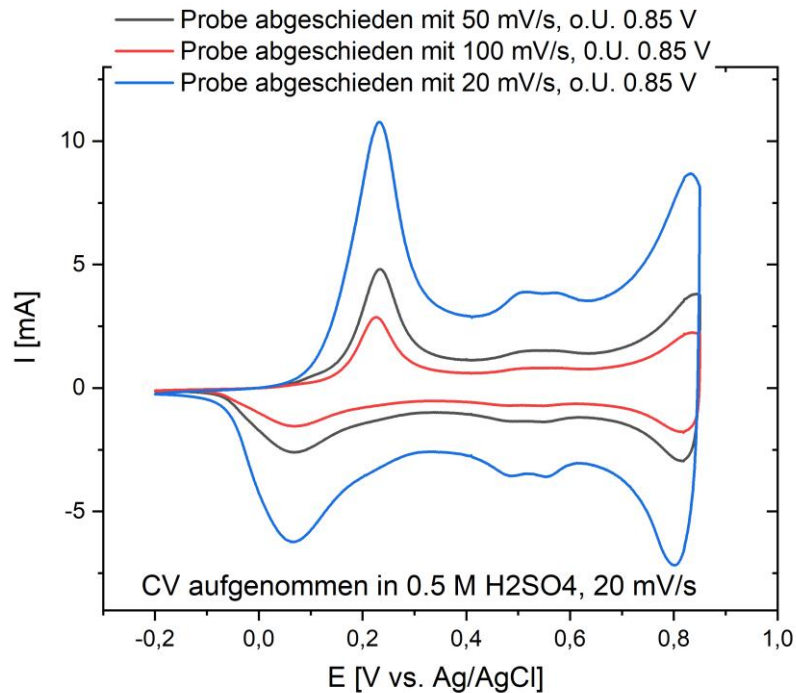


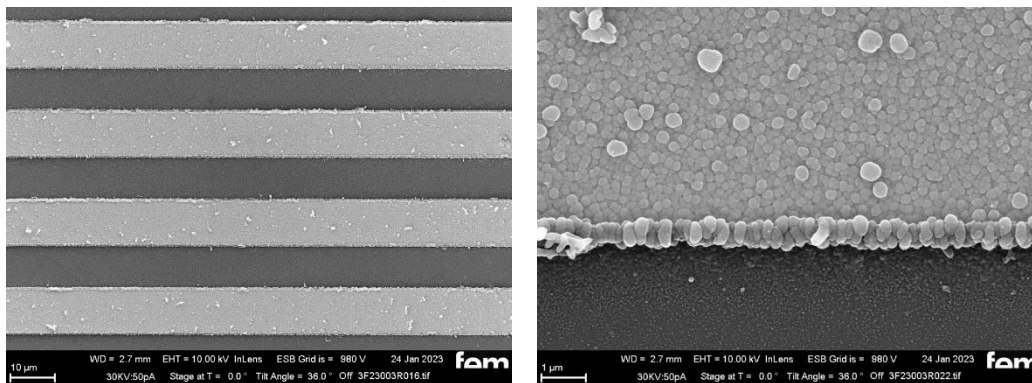
Abbildung 10: Voltammogramme verschiedener abgeschiedener Polyanilinschichten. Da die Form der CV-Kurven von der Scanrate während der Aufnahme abhängt, wurden alle Voltammogramme mit einer einheitlichen Scanrate von 20 mV/s aufgezeichnet. Die eigentliche Abscheidung erfolgte jedoch mit unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten (20 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s) in 0,5 M H₂SO₄ und 0,05 M Anilin.

Zur vergleichenden Auswertung wurden alle zyklischen Voltammogramme (CVs) in Abbildung 10 mit einer einheitlichen Scanrate von 20 mV/s aufgezeichnet, unabhängig von der ursprünglich verwendeten Vorschubgeschwindigkeit während der Abscheidung. So konnte sichergestellt werden, dass Unterschiede in den Kurvenformen ausschließlich auf die Scanrate während der Filmbildung zurückzuführen sind. Die Auswertung zeigt deutlich: Bei identischer Zyklusanzahl führt eine niedrigere Scanrate zu einer signifikant höheren Polymermenge. Dies liegt daran, dass das Potential bei langsamerem Vorschub länger in den elektrochemisch aktiven Bereichen verweilt, was der Polymerbildung mehr Zeit zur Verfügung stellt. Allerdings verbessert eine höhere Depositionsrate nicht automatisch die Schichtqualität: Bei langsamem Scan in Kombination mit einem oberen Umkehrpotential von 0,85 V treten vermehrt Überoxidation/saure Hydrolyse-Effekte auf, die sich u. a. in zusätzlichen Signalen im 0,6 - 0,8 V Bereich sowie in trüben, schlecht haftenden Filmen äußern. Bei einer Scanrate von 20 mV/s sollte das obere Umkehrpotential somit auf 0,8 V begrenzt werden. Die Ergebnisse zeigen, dass die Abscheideparameter miteinander gekoppelt sind und nicht unabhängig betrachtet werden können.

Elektropolymerisation von Polyanilin auf Interdigitalelektroden

Nach erfolgreicher Optimierung der Abscheidebedingungen auf goldbeschichteten Glaträgern wurden diese Parameter auf Interdigitalelektroden übertragen, um sie für sensorische Anwendungen nutzbar zu machen.

a)



b)

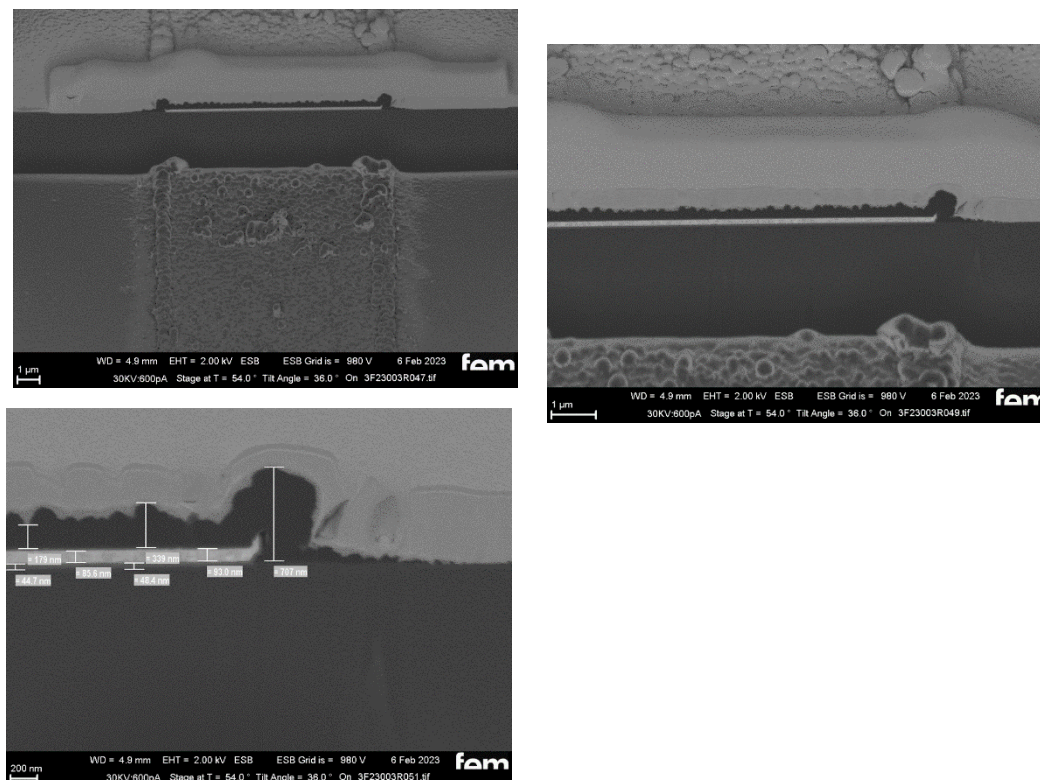


Abbildung 11: REM-Aufnahmen der Polyanilinschicht auf Interdigitalelektroden: a) Aufsicht der Polymeroberfläche, b) Querschnittsansicht mittels FIB-REM. Deutlich erkennbar ist die stärkere Abscheidung auf den Goldelektroden sowie die durchgehende Verbindung zwischen den Messelektroden durch den Polymerfilm.

Abbildung 11 zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der resultierenden Polymerschicht auf den Interdigitalelektroden. In der Aufsicht a) ist erkennbar, dass sich eine deutlich stärkere Polymerabscheidung auf den goldenen Messelektroden vollzieht als in den dazwischenliegenden Zwischenräumen. Entscheidend ist jedoch, dass zwischen den Elektroden eine durchgehende, leitfähige PANi-Schicht vorliegt, die eine elektrische Verbindung ermöglicht. Die Querschnittsansicht b), aufgenommen mittels Fokussierter-Ionenstrahl-REM (FIB-REM), bestätigt die vollständige Verbindung der Messelektroden durch den abgeschiedenen Polymerfilm.

Chemische Polyanilinherstellung

Neben der elektrochemischen Polymerisation wurde PANi auch nasschemisch auf die IDEs appliziert. Diese Arbeiten waren ursprünglich nicht im Arbeitsplan vorgesehen und dienten als alternative Backup-Route zur elektrochemischen Abscheidung. Aus Sicht einer späteren kommerziellen Anwendung ist die nasschemische Variante für die Industrie ein vergleichsweise einfaches und gut skalierbares Beschichtungsverfahren. Die Ausgangsidee war, kommerziell verfügbares PANi zu lösen und dann per Spin-Coating auf die IDEs aufzubringen. Allerdings zeigte PANi der Emeraldin-Form (Molekulargewicht $\approx 50\,000$ g/mol) in den bekannten Lösemitteln wie Dimethylformamid oder N-Methyl-2-pyrrolidon nur eine geringe Löslichkeit ($\approx 0,3$ %). Zur Verbesserung der Löslichkeit und Verarbeitbarkeit in organischen Lösemitteln wurde PANi daher mit Sulfonsäuren dotiert. Durch die Säuredotierung werden die Stickstoffzentren in PANi protoniert; daraus resultieren positiv geladene Anilinium-Stellen mit Sulfonat-Gegenionen. Besonders geeignet erwies sich dabei Camphersulfonsäure (CSA) in Kombination mit m-Cresol als Lösemittel [23] (siehe Abbildung 12); diese Formulierung ermöglicht homogene, per Spin-Coating aufbringbare Schichten.

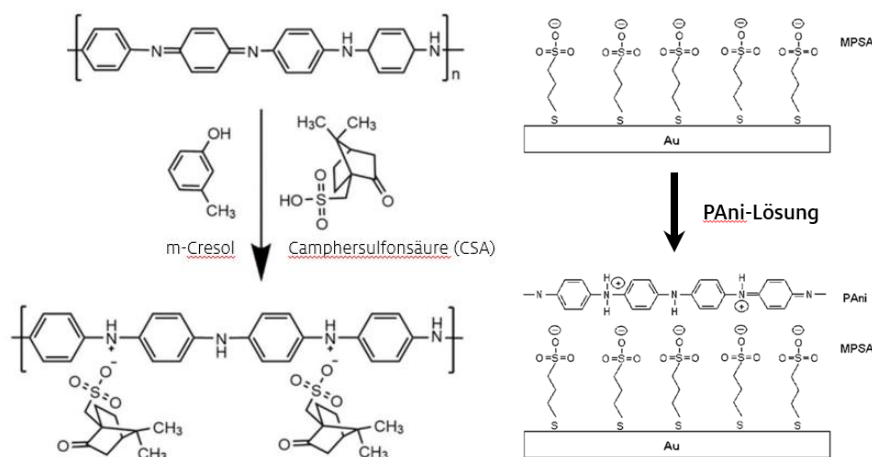


Abbildung 12: Links: Dotierung von PANi (Emeraldin-Form) durch Protonierung mit CSA in m-Cresol. Rechts: Anlagerung von PANi an eine MPSA-funktionalisierte Goldoberfläche.

Durch Variation der CSA-Zugabe beim Lösen wurden unterschiedlich stark dotierte PANi-Lösungen erzeugt (nominaler Dotierungsgrad: 25, 50 und 75 %). Mit steigendem CSA-Anteil erhöhte sich der PANi-Feststoffgehalt infolge der besseren Löslichkeit des dotierten Polymers von 1,52 auf 1,89 bzw. 2,23 %. Auftropfversuche der Lösungen auf IDEs zeigten, dass in den getrockneten PANi-CSA-Filmen überschüssige CSA verbleibt. Die Filme sind dann nicht leitfähig; nach Entfernung des Überschusses durch Waschen mit Ethanol weisen sie jedoch Widerstände von ca. 5 - 30 k Ω (zwischen den IDE-Kontakten) auf. Die aufgetropften PANi-CSA-Filme haften generell gut auf den IDEs, lösen sich jedoch beim Ethanol-Waschen ab. Zur Verbesserung der Haftfestigkeit wurde 3-Mercapto-1-propansulfonsäure (MPSA) anstelle von CSA als Dotiermittel verwendet. Aufgrund der hohen Gold-Schwefel-Affinität der Mercaptogruppe zeigt PANi-MPSA auf Gold eine sehr gute Haftung und übersteht die Behandlung mit Ethanol problemlos. Allerdings trat beim Dotieren mit MPSA eine

lagerten sich inhomogen auf und zwischen den Goldleiterbahnen an. Dadurch entstand kein geschlossener Film, sondern inselförmige, schlecht vernetzte Leitpfade mit zahlreichen Kontakt- und Korngrenz Widerständen, was die Signaländerung bei NH_3 -Belastung deutlich reduziert. Im Vergleich dazu sind die potentiodynamisch abgeschiedene PANi-Schichten zwar aufwendiger in der Herstellung, aber morphologisch besser steuerbar und dadurch homogener, was sich in höheren Sensitivitäten widerspiegelt. Daher wurde die weiteren Arbeiten mit den potentiodynamischen Schichten fortgeführt.

1.2.2.2 AP 2.2: Aufbau Prüftechnik IUTA

Für die Charakterisierung der zu entwickelnden einzelnen Durchbruchsensoren bzw. des Durchbruchsensor-Arrays wurde ein Versuchsstand konzipiert und aufgebaut, um Testgase unter definierten und reproduzierbaren Prüfbedingungen, wie z. B. Testgas-Konzentration, Volumenstrom, Temperatur und relative Luftfeuchtigkeit, bereitzustellen. Der Versuchsstand bestand u. a. aus einer Prüfkammer zur Aufnahme der zu untersuchenden Proben und zusätzlich zur Aufnahme von Referenzsensoren. Diese zeichneten die Prüfbedingungen von Druck, Temperatur und relativer Luftfeuchtigkeit auf und maßen im ppm-Bereich die Testgas-Konzentrationen. Ausschließlich im ppm-Bereich der Testgas-Konzentrationen standen kommerziell erhältliche und mobil einsetzbare Gassensoren, hier auf Halbleiterbasis (MOX), zur Verfügung. Ähnlich wie die zu entwickelnden Durchbruchsensoren auf Basis gassensitiver Schichten aus elektrisch leitfähigem Polymer, reagieren auch metalloxidbasierte Gassensoren auf Konzentrationsänderungen von Schadgasen mit der Änderung des elektrischen Widerstands der gassensitiven Schicht. Damit konnte prinzipiell eine ähnliche Entwicklungsumgebung zur Detektion der Messsignale, hier Spannungsänderungen auf Grund von Widerstandsänderungen, eingesetzt werden. Mit diesem Konzept konnte im ersten Entwicklungsstadium die Charakterisierung der zu entwickelnden gassensitiven Oberflächen auf Basis von elektrisch leitfähigen Polymeren besonders schnell und effizient durchgeführt werden.

Im angestrebten sub-ppm-Bereich standen in diesem späteren Entwicklungsstadium als Referenz hochempfindliche Laboranalysen-Geräte mit entsprechender Empfindlichkeit und geringen Nachweisgrenzen zur Verfügung. Darüber hinaus wurde mit zertifizierten Prüfgasgemischen gearbeitet, die durch entsprechendes Verdünnen mit Luft zur Dosierung im sub-ppm-Bereich eingesetzt wurden.

Weitere Komponenten des Versuchsstands umfassten diverse Prüfgasflaschen, eine Mischstrecke zur Vermischung des Prüfgases mit klimatisierter Luft, die über ein Adsorptionsfilter aus einem Klimaschrank angesaugt wurde. Insgesamt war der Aufbau ausreichend kompakt, sodass die temperaturempfindlichen Komponenten wie z. B. die Prüfkammer mit den Proben innerhalb eines Klimaschranks aufgebaut waren. Der schematische Aufbau des Versuchsstands ist in *Abbildung 14* dargestellt. *Abbildung 15* zeigt eine Fotografie die einzelnen Komponenten, die zur besseren Übersichtlichkeit der Darstellung in diesem Fall außerhalb des Klimaschranks aufgebaut wurden.

Die erreichten Leistungsdaten des Versuchsstands waren:

Testgas-Konzentration:	< 100 ppb bis 5 ppm NH_3 , NO_2 oder SO_2
Temperatur:	10° C bis 40 °C

Relative Luftfeuchtigkeit: 10 % bis 90 %

Volumenstrom durch die Prüfkammer: 1 l/min bis 5 l/min

Prinzipiell bestanden die zu charakterisierenden Proben aus Interdigitalelektroden (IDE), die mittels elektrochemischer Abscheidung mit einem elektrisch leitfähigen Polymer, i. d. R. Polyanilin (PAni), beschichtet wurden. Die Proben wurden an den Interdigitalelektroden elektrisch kontaktiert und mit einer Halterung in die Probenkammer innerhalb des Klimaschranks eingebracht (siehe Abbildung 16). Die sog. Entwicklungsumgebung zur Erfassung und Auswertung der Probensignale wurde fortlaufend optimiert. Im Ergebnis umfasste die Entwicklungsumgebung mehrere Spannungsteiler, deren Widerstände aus den variablen Widerständen der Proben und weiteren Widerständen in der Größenordnung der Grundwiderstände der Proben aufgebaut waren, einen Mikrocontroller mit Analog-Digital-Wandler, um die analogen Widerstandsänderungen zu digitalisieren, alle relevanten Messdaten zu protokollieren und über eine USB-Schnittstelle zur Weiterverarbeitung und grafischen Darstellung an einen Personal Computer zu senden. Die dafür notwendigen Programme zur Auswertung der Sensor-Reaktionen wurden fortlaufend weiterentwickelt.

Als Ergebnis wurden mit dem aufgebauten Versuchsstand u. a. die Grundwiderstände der Proben, d. h. ohne Gas-Exposition, ermittelt sowie bei unterschiedlichen Testgas-Konzentrationen Untersuchungen durchgeführt zur Sensor-Reaktion, den Anstiegs- und Abfallzeiten der Messsignale sowie zur Reproduzierbarkeit der Messungen und zur Abhängigkeit der Messsignale von Temperatur und relativer Luftfeuchtigkeit sowie zur Querempfindlichkeit gegenüber anderen Schadgasen.

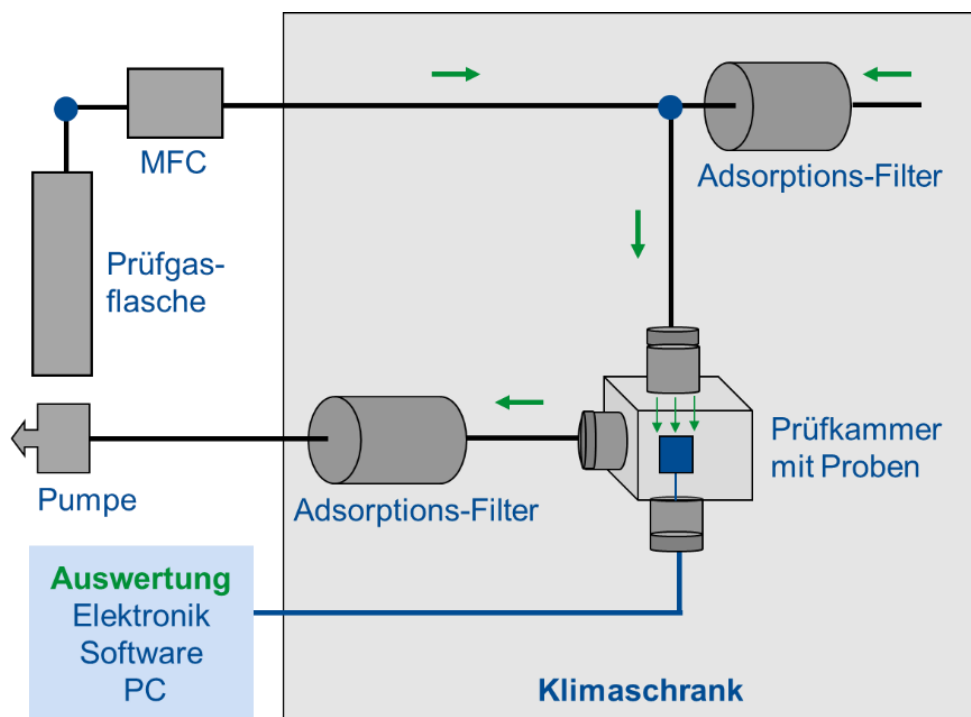


Abbildung 14: Schematische Darstellung des Versuchsstands.

- 1 - Auslass Prüfgasflasche
- 2 - Auslass klimatisierte Luft
- 3 - Einlass Prüfkammer
- 4 - Prüfkammer für Proben und Referenz-Sensoren
- 5 - Auslass Prüfkammer
- 6 - Elektronik zur Datenerfassung
- 7 - Vakuumpumpe
- 8 - Prüfgasflaschen

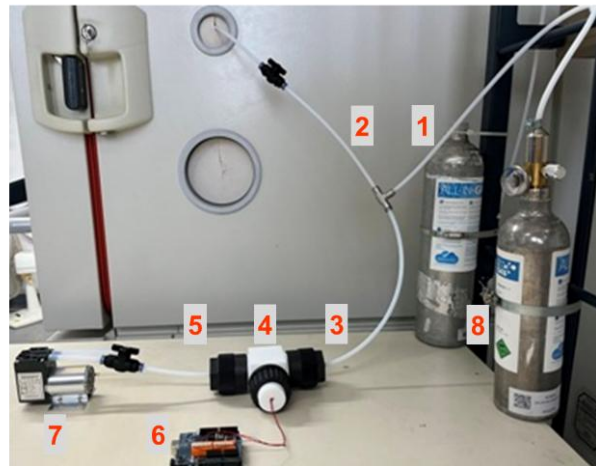


Abbildung 15: Aufbau der Komponenten des Versuchsstands außerhalb des Klimaschranks.

- 1 - Beschichtete Interdigitalelektrode (IDE)
- 2 - PTFE-Platte zur Aufnahme der IDE
- 3 - Halterung für PTFE-Platte mit IDE
- 4 - Prüfkammer mit Halterung
- 5 - Zugang für Halterung und Kabel
- 6 - Durchströmter Querschnitt

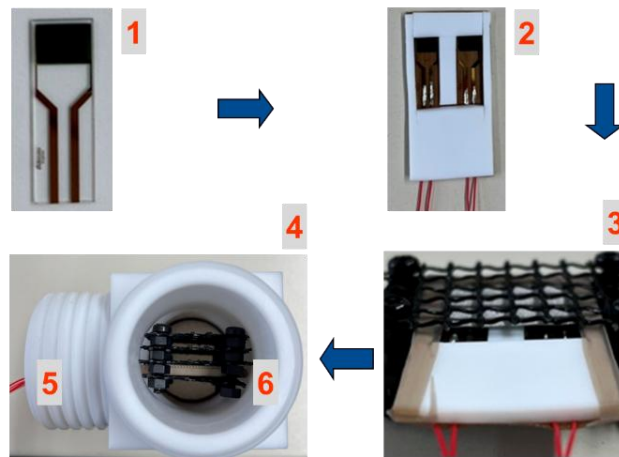


Abbildung 16: Integration der Proben innerhalb der Prüfkammer.

1.2.2.3 AP 2.3: Entwicklung Simulations- und Auslegungstool für Schadgasfilter

Die Bestimmung der Eigenschaften von schadgasadsorbierenden Filtermedien, wie das Durchbruchverhalten oder die Speicherkapazität, wird üblicherweise nach ISO 11155-2 durchgeführt. Hierbei kann nicht direkt die Schutzwirkung des Filtermediums für die Brennstoffzelle gemessen, sondern diese lediglich indirekt abgeleitet werden. Für eine schnelle und wissenschaftsbasierte Auslegung von Filtermedien ist daher der Einsatz eines Simulationswerkzeugs zielführend, welches die Wirkung mehrerer vorausgewählter Filtermedien hinsichtlich ihrer positiven Auswirkung auf die Lebensdauer einer Brennstoffzelle bei vordefinierter Schadgasbeaufschlagung miteinander vergleicht und somit die Vorauswahl des erfolgversprechendsten Konzepts *in silico* ermöglicht. Hierdurch lassen sich durch die Reduzierung von Entwicklungsschleifen Kosten senken und die Geschwindigkeit erhöhen.

Im Rahmen von AP 2.3 wurde ein Simulationswerkzeug zur Auslegung des Adsorbens entwickelt, bei welchem es durch die Kombination eines Brennstoffzellen-Degradationsmodells mit einem Filtrationsmodell ermöglicht wird, bei gegebenen Schadgaskonzentrationen den Einfluss der Adsorbentienmischung auf die Degradation vorherzusagen. Wesentliche Zielsetzung war die Entwicklung eines Simulationswerkzeugs, das:

- die Degradation von Brennstoffzellen in Abhängigkeit von auf die Zellen einwirkenden Schadgaskonzentrationen simuliert,
- ein Filtrationsmodell integriert, das die Wirkung unterschiedlicher Adsorbentienmischungen auf die am Stack eintretende Schadgaskonzentration sowie die daraus resultierende Brennstoffzellendegradation berechnet,
- eine grafische Benutzeroberfläche (GUI) bietet, um die Parametereingabe und Ergebnisdarstellung zu erleichtern,
- und zur Validierung mit experimentellen Daten abgeglichen wird.

Während im Allgemeinen Degradationsmodelle für Brennstoffzellen bekannt sind, wurde im Rahmen des Projekts FVV 1295: „Cathode Air Quality Requirements for LT-PEM Fuel Cells“ vom Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW, Ulm) erstmalig die schädigende Wirkung von Schadgasen wie NH_3 , NO_x und SO_2 in verschiedenen Konzentrationen auf Zellen mit unterschiedlicher Katalysatorbelegung systematisch untersucht [15]. Als wesentlicher Einfluss der Schadgase wurde eine Reduzierung der elektrochemisch aktiven Oberfläche (ECSA) identifiziert, welche zu einem Verlust an Systemspannung führt. Die Ergebnisse wurden als zusätzlicher Degradationsmechanismus in das Gesamtmodell integriert. Die Lebensdauer eines Systems wird üblicherweise über einen maximalen Verlust an Systemspannung quantifiziert und spezifiziert, z.B. als Abnahme des ursprünglichen Werts um 10% [16].

Brennstoffzellenmodell

Das Brennstoffzellenmodell ist ein physikalisches Modell zur Analyse der Auswirkungen verschiedener Parameter auf die Degradation einer Brennstoffzelle. Es ermöglicht die Berechnung der Zellspannung in Abhängigkeit von den Bedingungen auf der Kathodenseite z.B. Massenstrom, Stöchiometrie und Befeuchtung. Es wird eine einzelne Zelle betrachtet und entlang des Kathodenluftwegs eindimensional segmentiert. Anschließend werden segmentweise Massenstrombilanzen für gasförmige Medien, einschließlich Verunreinigungsgase, berechnet. Darüber hinaus ist es in der Lage, die Einflüsse von Verunreinigungsgasen zu berücksichtigen und das Verhalten der Zellspannung im Zeitverlauf vorherzusagen. Die verunreinigungsbedingte Degradation wird anhand ihrer wichtigsten physikalischen Phänomene behandelt: Adsorption an der Katalysatoroberfläche und Verringerung der Ionomer-Leitfähigkeit.

Die Auswirkungen von SO_2 , NO_2 , NH_3 und Toluol wurden experimentell auf einem Prüfstand untersucht und Langzeit-Degradationstests sowie Zellcharakterisierungen wurden für mehrere Konzentrationen im Sub-ppm-Bereich durchgeführt. Die in diesen Experimenten gewonnenen Leistungs- und Degradationsdaten wurden für die Kalibrierung und Validierung des Modells verwendet. Diese Untersuchungen und Umsetzungen wurden im Rahmen des Projekts FVV 1295 „Cathode Air Quality Requirements for LT-PEM Fuel Cells“ durchgeführt [15].

Als Basis für die in diesem Projekt durchgeführte dynamische Simulation der Brennstoffzellen-Degradation diente das vom ZSW zur Verfügung gestellte MATLAB Programm, in welchem unter Vorgabe einer Schadgaskonzentration und eines Lastprofils die Degradation der Brennstoffzelle in Form des resultierenden Spannungsabfalls berechnet wird.

Durch schadgasadsorbierende Filtermedien wird die auf die Brennstoffzelle einwirkende

Schadgasmenge reduziert. Diese Schutzwirkung ist im Neuzustand maximal, sinkt jedoch mit wachsender Belegung freier Bindungsstellen für diese Gase bis zum kompletten Durchbruch bei vollständiger Sättigung ab. Die resultierende Durchbruchskurve ist für jedes Adsorbens charakteristisch. Im bestehenden Programm wurde durch den Auftragnehmer ZSW das Degradationsmodell um detaillierte Filtrationsmodelle erweitert, um die Schutzfunktion von Schadgasadsorbentien zu integrieren. Die resultierende Durchbruchskurve wird anhand vorgegebenen Parametern gemäß der jeweilig ausgewählte Adsorbentienmischung berechnet. Dies führt rechnerisch zu einer reduzierten auf die Brennstoffzelle einwirkende Schadgaskonzentration und somit verlangsamten Reduzierung der ECSA und der Systemspannung. Dabei können die Parameter vom Anwender des Tools variiert werden, um deren Einfluss auf das Degradationsverhalten simulationsgestützt untersuchbar zu machen.

Darüber hinaus wurden die bereits bestehenden Routinen zur Ausgabe der Simulationsergebnisse um weitere Darstellungen erweitert, um die unterschiedlichen Auswirkungen verschiedener Adsorbentienmischungen auf die Degradation gezielt zu veranschaulichen. Zudem wurde durch Implementierung einer grafischen Oberfläche die Anwendung in der Filterelemententwicklung ermöglicht und erleichtert. Somit werden die zu definierende Parameter in anwendungsgerechter Art und Weise zur Verfügung gestellt. Schließlich wurde das erweiterte Simulationswerkzeug zum Abgleich mit experimentellen Ergebnissen anhand verschiedener Referenzfälle angewendet, um die Validität der Modellkombination nachzuweisen.

Grafische Oberfläche des Brennstoffzellen-Degradationsmodells

Wesentliche Zielstellung war die anwendergerechte Nutzung durch eine grafische Oberfläche für die Durchführung der Berechnung der Degradation von Brennstoffzellen auf den resultierenden Spannungsabfall bei Schadgasexposition. Hierbei wurden folgende Funktionalitäten umgesetzt:

- Vorgabe eines kundenspezifischen Lastprofils inkl. vordefinierter Profile
- Schadgasmodellierung von Toluol, NO₂, NH₃, SO₂, zzgl. benutzerdefinierter Schadstoffe
- Spezifikation des Brennstoffzellenaufbaus
- Definition der Reaktionskinetiken
- Validierung anhand der im Rahmen des FVV-Projekts 1295 erzielten Ergebnisse [15]
- Möglichkeiten zur Standardisierung durch vordefinierte Eingabedateien

Abbildung 17 zeigt die grafische Benutzeroberfläche die verschiedene Konfigurationsoptionen bietet, thematisch unterteilt in Registerkarten. Alle Einstellungen können in einer Textdatei gespeichert und auch aus einer Textdatei in die GUI geladen werden. Dies ermöglicht die standardisierte Nutzung des Simulationswerkzeugs. Der Hauptbildschirm zeigt alle wichtigen Konfigurationen für die Simulation und Einstellungen können vorgenommen werden. Dazu gehören die Löser-Konfiguration, die Einstellungen für Schadgase und das Stromprofil. Mit dem Filtermodell kann die Wirkung von bis zu zwei Schadgasen simuliert werden.

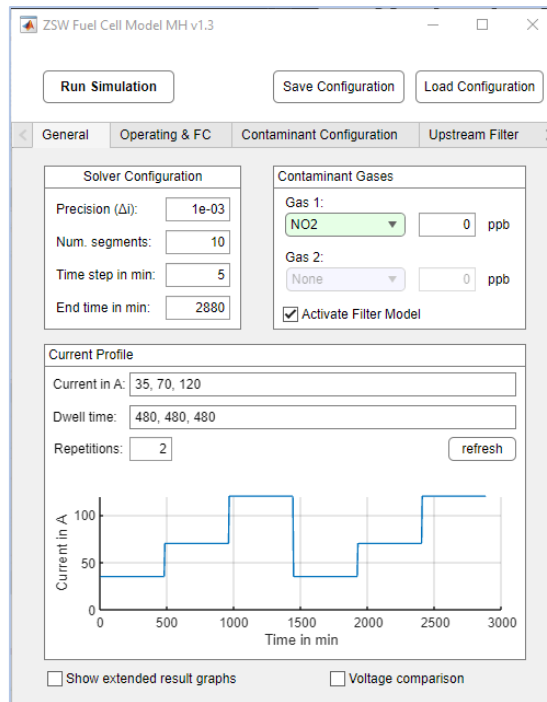


Abbildung 17: Grafische Benutzeroberfläche mit verschiedenen Konfigurationsoptionen.

Im unteren Bereich des Hauptbildschirms ist der aktuelle Profilergenerator sichtbar. Durch Eingabe geeigneter Strom- und Zeitdauerwerte kann eine Vielzahl von Stromzeitdiagrammen erstellt werden. Darüber hinaus kann die Anzahl der Wiederholungen eingegeben werden, sodass auch langanhaltende Stromzeitdiagramme erstellt werden können. Es können unterschiedliche Konfigurationen wie längerfristige aktuelle Zeitdiagramme, die z.B. nützlich für die Bewertung der Auswirkungen von Schadgasen sind, Strom-Spannungs-Kennlinie sowie Einpunktbetriebsdaten für die schnelle Rückkehr zu einer oder zwei Betriebsspannungen erstellt werden.

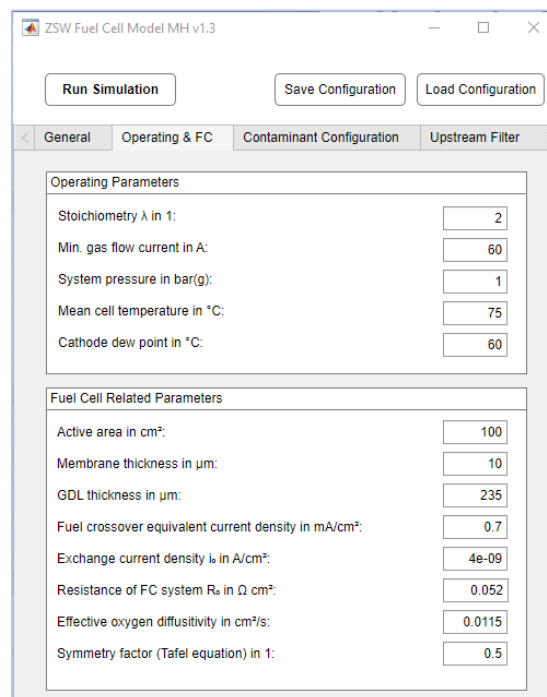


Abbildung 18: Betriebsparameter und Brennstoffzelleneigenschaften.

Auf der zweiten Registerkarte, siehe Abbildung 18, werden alle Betriebsparameter und Brennstoffzeleigenschaften definiert.

Das Modell wurde kalibriert und hinsichtlich der in Tabelle 4 aufgeführten Parameter validiert, anhand von Versuchsdaten die als Standardwerte vorkonfiguriert sind.

	Parameter	Wert
Betriebsparameter	Stöchiometrie	2
	Minimaler Gasdurchfluss Strom	60 A
	Systemdruck	1 bar(g)
	Kathodeneintrittstemperatur	75°C
	Kathoden-Taupunkt	60°C
Brennstoffzeleigenschaften	Aktive Fläche	100 cm ²
	Membrandicke	10 µm
	GDL-Dicke	235 µm
	Äquivalente Stromdichte des Brennstoffübergangs	0.7 A/cm ²
	Austauschstromdichte	4e ⁻⁹ A/cm ²
	Widerstand von GDL, bipolaren Platten	0.052 Ω cm ²
	Effektive Sauerstoffdiffusionsfähigkeit	0.0115 cm ² /s
	Symmetriefaktor (Tafel-Gleichung)	0.5

Tabelle 4: Standardwerte für Betriebsparameter und Brennstoffzeleigenschaften.

Die oben dargestellten Registerkarten mit Brennstoffzellen-typischen Daten werden für einen Vergleich der Schutzwirkung verschiedener Adsorbentien-Lösungen in der Regel konstant gehalten, da die Schadgasadsorption relevanten Parameter in den weiter unten beschriebenen Registerkarten hinterlegt werden.

Die Einstellungen, die das Schadstoffmodell betreffen, sind in der dritten Registerkarte zusammengefasst, siehe Abbildung 19.

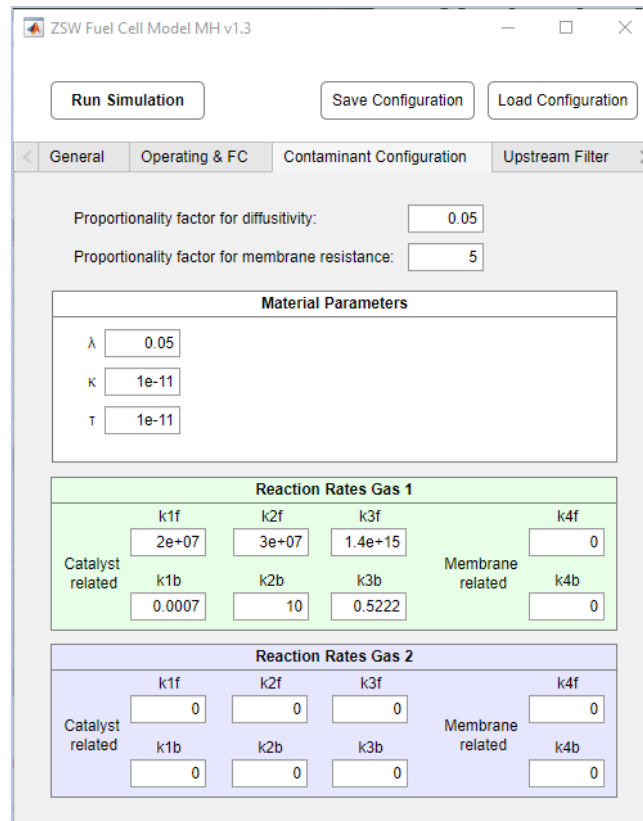


Abbildung 19: Konfiguration im Zusammenhang mit dem Kontaminationsmodell.

Für die Gase SO₂, NO₂, NH₃ und Toluol sind die Einstellungen validiert und vorkonfiguriert anhand der in Tabelle 5 aufgeführten Reaktionsgeschwindigkeiten.

	Parameter	kein Gas	Toluol	NO ₂	NH ₃	SO ₂
Reaktionsgeschwindigkeiten	k _{1f}	0	1.75e ⁸	2.00e ⁷	0	6.00e ⁹
	k _{1b}	0	7.00e ⁻¹³	7.00e ⁻⁴	0	4.00e ⁻²
	k _{2f}	0	2.45e ⁸	3.00e ⁷	0	1.10e ¹¹
	k _{2b}	0	2.14	10.00	0	2.00e ³
	k _{3f}	0	1.18e ¹⁶	1.4e ¹⁵	0	3.36e ¹⁷
	k _{3b}	0	1.47	0.52	0	44.43
	k _{4f}	0	0	0	1.5e ⁷	0
	k _{4b}	0	0	0	2.5e ⁻³	0

Tabelle 5: Reaktionsgeschwindigkeiten für vorkonfigurierte Gase.

Abbildung 20 stellt Simulationsdaten vergleichend zu gemessenen Prüfstandsdaten für eine Schadgaskonzentration mit 1000 ppb NH₃ dar. Die linke Grafik zeigt einen wiederholten Lastzyklus mit drei verschiedenen Strömen, wobei jeder Schritt 8 Stunden lang gehalten wird. Rechts werden vergleichend Polarisationskurven gezeigt. Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen

Simulation und Messung.

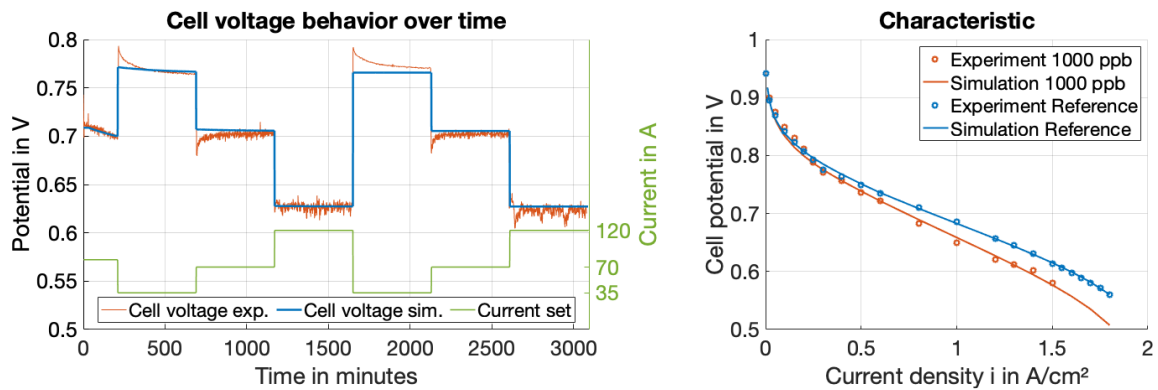


Abbildung 20: Simulationsergebnisse im Vergleich zu Messungen für NH₃ 1000 ppb.

Detaillierte Filtrationsmodellierung

Zielstellung war die Kombination eines Filtrationsmodells mit dem Brennstoffzellen-Degradationsmodell sowie die Erweiterung um detaillierte Filtrationsmodelle. Dadurch ist die simulationsgestützte Untersuchung des Einflusses eines Adsorbens auf das Degradationsverhalten möglich. Folgende Möglichkeiten einer benutzerdefinierten Spezifikation des Adsorbens zur Filtrationsmodellierung wurden implementiert, siehe Abbildung 21:

- Vereinfachtes Modell (τ - κ Formulierung)
- Erweitertes Modell (Wheeler-Jonas)
- Durchbruchskurven



Abbildung 21: Detaillierte Filtrationsmodellierung.

Die zugrunde gelegten Parameter zur Beschreibung der Filtrationsmodelle können aus der Literatur entnommen oder basierend auf Messungen zur Charakterisierung von Adsorbentien herangezogen werden.

Abbildung 22 zeigt die erweiterte Ergebnisdarstellung und Auslegung des Adsorbens anhand eines Beispiels. Dargestellt ist ein Vergleich mit und ohne Adsorbens auf die Brennstoffzellendegradation.

Während links der Einfluss der Schadgasexposition zu einer deutlichen Degradation der Brennstoffzelle bzw. einem Spannungsabfall führt, zeigt sich rechts die schützende Wirkung des Filters. Der Spannungsabfall findet deutlich später statt nach Erreichen der maximalen Beladung des Adsorbens, erkennbar am abfallenden Verlauf der Filtrationseffizienz. Somit ermöglicht das Tool die zielgerichtete Untersuchung und Auslegung von Adsorbentien und deren Mischungen für Brennstoffzellenanwendungen.

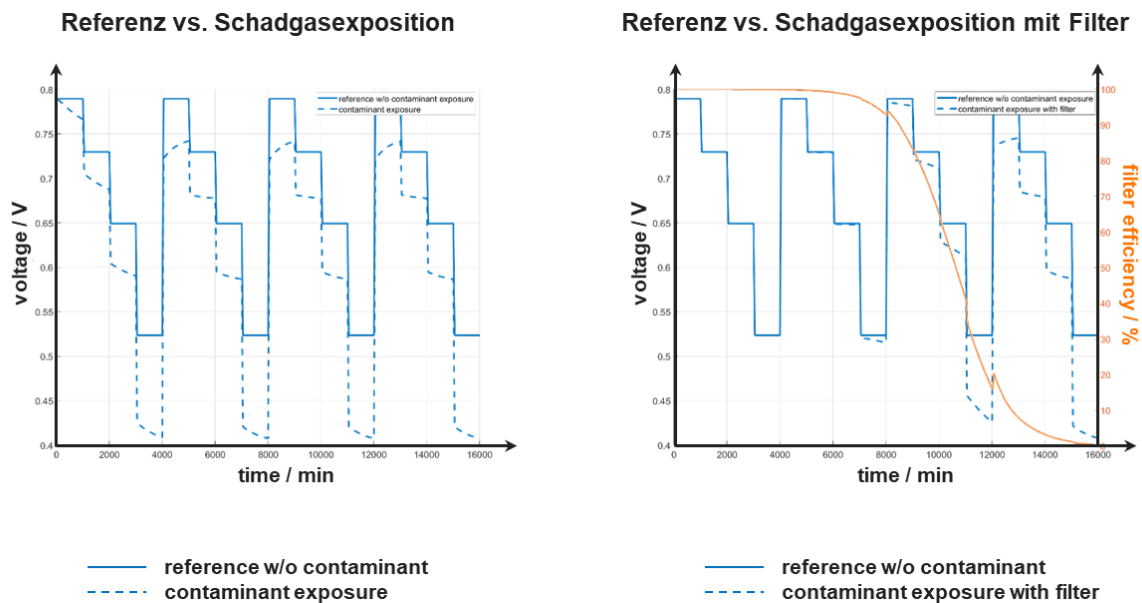


Abbildung 22: Erweiterte Ergebnisdarstellung und Auslegung des Adsorbens.

Hieraus lässt sich zum einen der lebensdauerverlängernde Effekt von Filtern auf die Brennstoffzelle ableiten, zum anderen aber auch gezielt Adsorbentien als bevorzugte Lösung für die konkrete Anforderung identifizieren. Durch die Möglichkeit, Durchbruchkurven für neue Adsorbentien in das Modell zu integrieren, wird auch die dauerhafte Einsatzfähigkeit gewährleistet.

Die erweiterte Ausgabe und Darstellung der Simulationsergebnisse vereinfachen eine optimierte Auslegung des Adsorbens. Dabei ermöglicht das Simulationswerkzeug die variable Darstellung verschiedener Ausgabegrößen

- Spannung
- Stromstärke
- Effizienz von Filter und Brennstoffzelle

und ermöglicht den Vergleich:

- Referenz ohne Schadgasexposition
- Schadgasexposition
- Schadgasexposition mit Filter

sowohl in zeitlich als auch in räumlich aufgelösten Darstellungen.

1.2.3 AP3: Basisauslegung der Adsorptionsfiltermedien (Flachware) für die spezifischen Anwendungen und Herstellung der Demonstratoren

Zur Abtrennung von Schadgasen aus der Zuluft von LT PEM-Brennstoffzellen kommen häufig modifizierte Aktivkohlen zum Einsatz. Aktivkohlen binden Gase in der hochporösen Struktur durch Physisorption. Nicht-modifizierte Aktivkohlen binden bevorzugt unpolare Gase wie z.B. Kohlenwasserstoffe, wobei polare (saure oder basische) Gase nur in geringem Maße gebunden werden können. Um polare Zielgase adsorbieren zu können, erfolgt oftmals eine chemische Modifikation der Aktivkohlen. So lassen die basisch-modifizierte Aktivkohlen durch Behandlung mit Kaliumhydroxid, sauer-modifizierte Aktivkohlen durch Einwirkung von Phosphorsäure herstellen. Diese können dann Gase mit entgegengesetzter Polarität durch Säure-Base-Wechselwirkungen und somit der im Vergleich zu reiner Physisorption deutlich stärkeren Chemisorption binden [8].

Sollen Schadgase mit unterschiedlichen Polaritäten abgetrennt werden, so müssen unterschiedlich modifizierte Aktivkohlen in Kombination eingesetzt werden. Dies kann entweder durch Vermischen der Adsorbentien, oder einen Lagenaufbau des schadgasadsorbierenden Mediums realisiert werden.

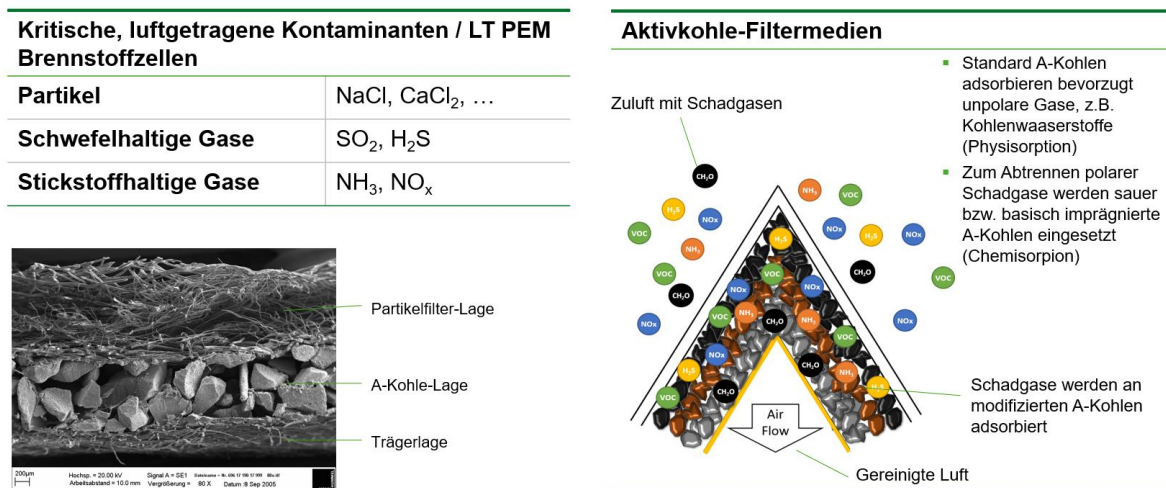


Abbildung 23: Aufbau und Funktionsweise von schadgasadsorbierenden Filtermedien.

Neben der erforderlichen Selektivität für das Zielgas ist die spezifische Speicherkapazität, ausgedrückt in maximal adsorbierbare Masse Schadgas pro Masseneinheit des Adsorbens, ein wesentliches Kriterium für die Entwicklung und Auswahl eines geeigneten Materials. Beide Kenngrößen werden über Durchbruchversuche in Anlehnung an die ISO 11155-2 ermittelt. Hierbei wird eine konstante Menge an Schadgas anströmseitig des Filtermediums in einen Luftstrom zudosiert (c_0), während abströmseitig über den Versuchsverlauf die durch das Medium durchtretende Menge an Schadgas gemessen wird (c_t). Der Durchbruch in Prozent ergibt sich dann zu:

$$\text{Durchbruch [\%]} = c_t \text{ [ppm]} / c_0 \text{ [ppm]} * 100 \quad (1)$$

Die charakteristische Form der Durchbruchkurven resultieren aus der Abhängigkeit des Adsorptionsvermögens des Materials von seinem Beladungszustand: während zu Versuchsbeginn im unbeladenen Zustand die Gesamtheit aller Adsorptionsstellen für das Binden des Schadgases zur Verfügung steht, reduziert sich diese kontinuierlich mit fortschreitender Beladung. Hierdurch reduziert sich die Wahrscheinlichkeit, dass ein Gasmolekül auf einen freien Adsorptionsplatz trifft, wodurch eine steigende Menge an Schadgas durch das Medium tritt und somit abströmseitig detektiert wird.

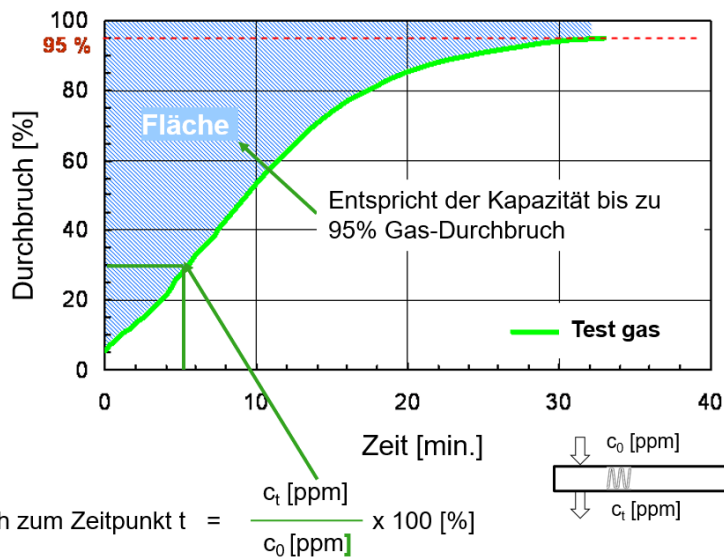


Abbildung 24: Auswertung von Durchbruchversuchen in Anlehnung an ISO 11155-2.

Üblicherweise werden Durchbruchversuche bis zu einem Durchbruch von 95% geführt. Alternativ können Versuche bis zu einem vorgegebenen Zeitpunkt, z.B. drei Stunden, durchgeführt werden, falls die Sättigung sehr langsam erfolgt und somit eine unverhältnismäßig hohe Versuchsdauer resultieren würde.

Aus den Durchbruchversuchen lässt sich ebenfalls die adsorbierte Masse des Testgases und somit die spezifische Kapazität des Adsorbens als Fläche oberhalb der Durchbruchskurve bis Versuchsende ermitteln.

Die Auswahl einer geeigneten Aktivkohle für einen Einsatzfall kann dann anhand eines Vergleiches von Durchbruchskurven verschiedener Adsorbentien erfolgen [8, 17].

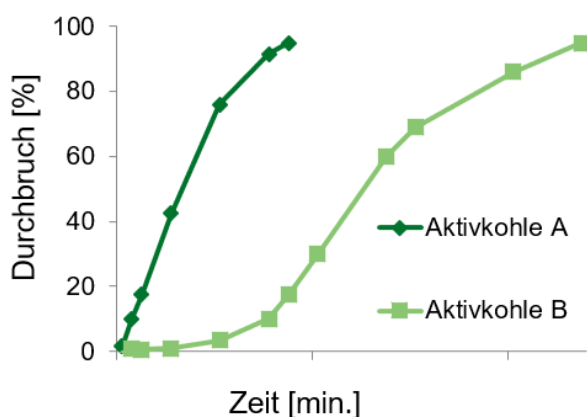


Abbildung 25: Vergleich der Durchbruchskurven zweier unterschiedlichen Aktivkohlen.

Hierbei werden Adsorbentien mit Kurvenverläufen wie für Aktivkohle B in Abbildung 25 bevorzugt ausgewählt, da die Fläche oberhalb der Kurve und somit die adsorbierte Gasmenge höher ist.

Für die Entwicklung eines Filtermediums war die Vorherrschende Konzentration an Schadgasen in

China entscheidend. Auf Grundlage der Daten aus dem Schwesterprojekt wurde ein Medium entwickelt, welches verstärkt NH₃, NO_x und SO₂ bindet. Als erfolgsversprechender Kandidat wurde ein aus drei Adsorptionslagen aufgebautes Filtermedium mit hoher Kapazität für NH₃, NO_x und SO₂ ausgewählt. In der folgenden Tabelle sind die physikalischen Eigenschaften des Filtermediums aufgeführt:

Parameter	Norm	Ergebnis
Flächenmasse [g/m ²]	DIN EN 29073-1	970
Dicke [mm]	DIN EN ISO 9073-2	3
Luftdurchlässigkeit [l/m ² *s]	MHN 610 110	890
SO ₂ -Adsorptionskapazität [mg/g]	ISO 11155-2	24
NO _x -Adsorptionskapazität [mg/g]	ISO 11155-2	49
NH ₃ -Adsorptionskapazität [mg/g]	ISO 11155-2	14,4

Tabelle 6: Charakterisierung des verwendeten Filtermediums.

Die Beladung mit Schadgas zur Bestimmung der SO₂-, NO_x- und NH₃- Kapazität in Anlehnung an ISO 11155-2 erfolgte mit einer Konzentration von 30 ppm. Für die Versuche beim Projektpartner wurde Flachmaterial und Medien-Rollen zur Verfügung gestellt.

1.2.4 AP 4: Testung der Adsorptionsfiltermedien anhand von Durchbruchversuchen mit einzelnen Prüfgasen und Gasgemischen

1.2.4.1 AP 4.1: Testung der Adsorptionsfiltermedien anhand von Durchbruchversuchen mit ausgewählten einzelnen Prüfgasen

Die Charakterisierung der in AP 3 entwickelten Filtermedien bzw. -kombinationen für Kathodenluftfilter erfolgt mit Hilfe von Durchbruchversuchen mit einzelnen Prüfgasen. Das Leistungsvermögen von bis zu fünf Filtermedienkombinationen wird mit Hilfe von Durchbruchversuchen mit maximal 4 ausgewählten Prüfgasen (z. B. SO₂, NO₂, NH₃, n-Butan oder Toluol) und jeweils einer Konzentration im ppm- und sub-ppm-Bereich untersucht. Die während des Durchbruchversuches roh- und reingasseitig ermittelten Konzentrationswerte geben Aufschluss über die abgeschiedene Masse des Prüfgases und die Adsorptionskinetik. Die beschriebenen Laborversuche zum Durchbruchverhalten der Flachfiltermedien-Proben finden bei konstanten Bedingungen hinsichtlich Rohgas-Konzentrationen der Prüfgase, Temperatur, relativer Luftfeuchte und Testvolumenstrom statt. Im Allgemeinen erfolgten die Versuche in Anlehnung an ISO 11155-2.

Bei allen Prüfgasen wird die Durchführung der Durchbruchversuche zumindest bei den Konzentrationen im ppm-Bereich bis zum Durchbruch von 95 % oder bis zum Erreichen eines Quasi-Gleichgewichtszustands (SO₂, NO_x) angestrebt. Die zu erwartende Durchbruchzeit ist abhängig von der Prüfgaskonzentration, wird aber in der Regel drei Stunden nicht unterschreiten.

Als Filtermedium wurde das für das Projekt entwickelte Aktivkohlefiltermedium verwendet. Das Filtermedium verfügt über drei Lagen unterschiedlich modifizierter Aktivkohlen beziehungsweise Ionentauscher, die auf einer Trägerlage aufgebracht und schichtweise mit Sprühkleber fixiert wurden.

Eine der verwendeten Adsorptionslage ist für die Adsorption von SO₂, eine andere für die Adsorption von NO_x und die dritte für die NH₃ Adsorption ausgelegt.

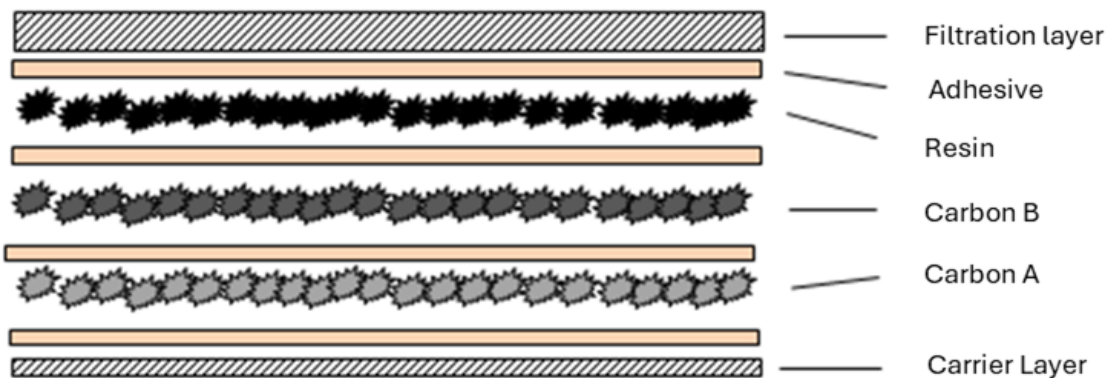


Abbildung 26: Aufbau des verwendeten Filtermediums.

Das Filtermedium wurde anschließend charakterisiert. Die Ergebnisse der Adsorptionsmessungen sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt.

Parameter	Norm	Ergebnis
Adsorptionskapazität n-Butan 0.1 m/s @95 % 80 ppm [mg/g]	ISO 11155-2	10.83
Adsorptionskapazität SO ₂ 0.1 m/s @ 3h 30 ppm [mg/g]	ISO 11155-2	26,43
Adsorptionskapazität NO _x 0.1 m/s @ 3h 30 ppm [mg/g]	ISO 11155-2	31,7
Adsorptionskapazität NH ₃ 0.1 m/s @ 3h 30 ppm [mg/g]	ISO 11155-2	15
Adsorptionskapazität n-Butan 0.2 m/s @95 % 80 ppm [mg/g]	ISO 11155-2	11
Adsorptionskapazität SO ₂ 0.2 m/s @ 3h 30 ppm [mg/g]	ISO 11155-2	24,6
Adsorptionskapazität NO _x 0.2 m/s @ 3h 30 ppm [mg/g]	ISO 11155-2	49
Adsorptionskapazität NH ₃ 0.2 m/s @ 3h 30 ppm [mg/g]	ISO 11155-2	14.41

Tabelle 7: Adsorption Performanz des verwendeten Filtermediums.

Des Weiteren wurde das Medium mit einem Standardmedium für SO₂ und n-Butan verglichen. Die Durchbruchkurven dieses Vergleiches sind in folgender Abbildung dargestellt.

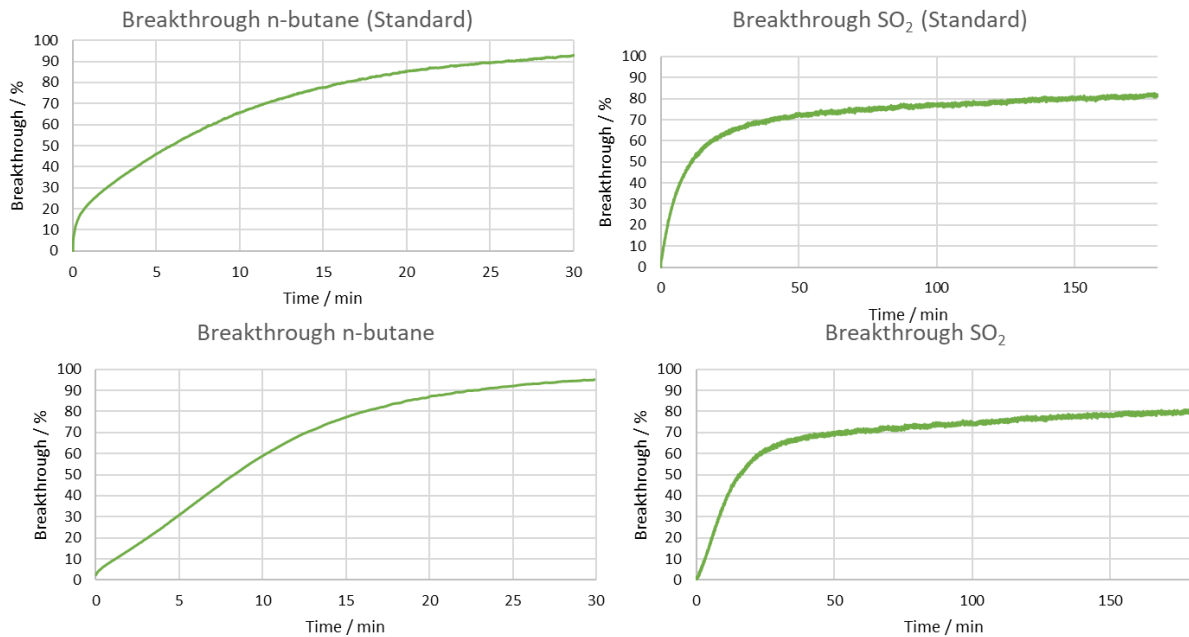


Abbildung 27: Durchbruchversuchen in Anlehnung an ISO 11155-2 eines Standardmediums sowie des „ISAAC“-Mediums.

Es ist klar zu erkennen, dass die Leistungsdaten des neu entwickelten „ISAAC“-Mediums wesentlich besser ist als die des Standardmediums. So zeigt beispielsweise das Standardmediums bei 5 min einen Durchbruch von 45 % für n-Butan, während das „ISAAC“-Medium hier nur einen Durchbruch von 30 % aufzeigt. Somit kann klar gezeigt werden, dass die Verwendung der ausgewählten Adsorbentien zu einer Steigerung der Leistung für die ausgewählten Schadgase führt.

Die Elemente wurden dem Projektpartnern und dem chinesischen Schwesterprojekt zur Verfügung gestellt und dort in die Systeme verbaut. Hierbei wurden zwei Systeme eingesetzt: eines verfügte über das in diesem Projekt entwickelte Filterelement, eines über den üblicherweise eingesetzte Partikelfilter-Element.

1.2.4.2 AP 4.2: Testung der Adsorptionsfiltermedien anhand von Durchbruchversuchen mit Gasgemischen

In diesem Arbeitspaket wurden zunächst vier verschiedene Aktivkohlen und ein Ionentauscher-Harz auf ihr Durchbruchverhalten und die Beladungskapazitäten hin untersucht. Deren Adsorptionskapazität wurde für den Vergleich mit Hilfe von Durchbruchversuchen an Schüttungen dieser Adsorbentien mit den für die Kathodenluftfiltration besonders relevanten Prüfgasen Schwefeldioxid und Ammoniak ermittelt. Es wurden Schüttungen von jeweils 6,8 g in einem Adsorbens mit 100 mm Innendurchmesser getestet. Dabei ergaben sich sehr geringe Schichthöhen von 1,1 mm bis 2,0 mm. Die Durchbruchversuche erfolgten bei im Bereich der KFZ-Innenraumfiltration üblichen Prüfbedingungen von 23 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50 %. Die Vorgabe für die Anströmgeschwindigkeit der Schüttung war 0,14 m/s. Dieser Wert orientierte sich an üblichen Anströmgeschwindigkeiten von in Kathodenluftfiltern verbauten Aktivkohlemedien.

Es wurden Untersuchungen mit 0,05 ppm, 0,1 ppm, 0,5 ppm und 30 ppm des Prüfgases SO₂ und 0,5 ppm NH₃ durchgeführt. Auf Basis der ermittelten Durchbruchkurven wurden mit Hilfe von

Massenbilanzen die abgeschiedenen Massen der jeweiligen Substanz und damit die Beladung der Adsorbentien bestimmt.

Die untersuchten Aktivkohlen und der Ionentauscher wiesen typische Eigenschaften von marktverfügbaren Adsorbentien auf. Das waren beispielsweise die geringe Kapazität von unbehandelten Aktivkohlen gegenüber Ammoniak oder der Durchbruchverlauf mit Plateau bei der Abscheidung von Schwefeldioxid. Insbesondere die Ergebnisse für SO₂ zeigten unter der Annahme einer dominanten Chemisorption bei der Abscheidung von SO₂, dass die Kapazität weitgehend unabhängig von der Adsorptiv-Konzentration war. Als übergeordnetes Ergebnis lag ein Ranking für die untersuchten Aktivkohlen und dem Ionentauscher vor, welches die Eignung zur Abscheidung der beiden unterschiedlichen Schadgase bei verschiedenen Eingangs-Konzentrationen beschreibt. Beispiele für ausgewählte Untersuchungsergebnisse zeigen die Abbildung 28 und Abbildung 29 für SO₂ bei Konzentrationen von 30 ppm und 0,1 ppm. Die größte Abscheidung von SO₂ wurde mit den folgenden Adsorbentien ermittelt: AC-18-006 > AC-16-021 > AC-16-022 > AC-17.

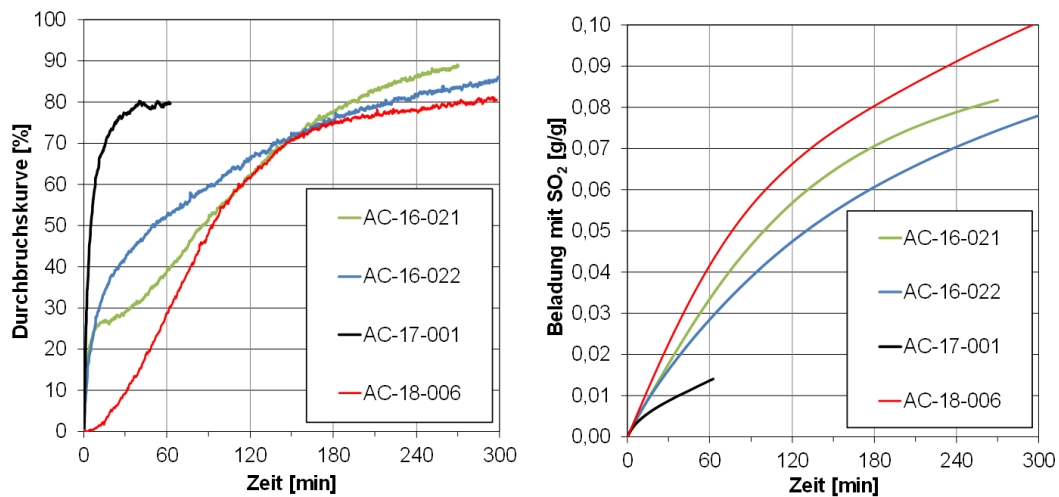


Abbildung 28: Durchbruchkurven und Beladung unterschiedlicher Adsorbentien bei Beaufschlagung mit 30 ppm SO₂.

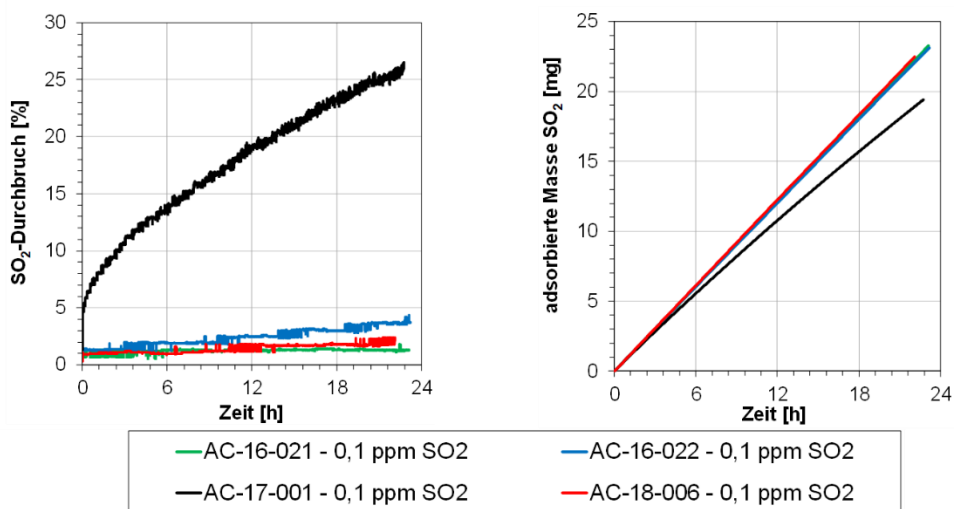


Abbildung 29: Durchbruchkurven und Beladung unterschiedlicher Adsorbentien bei Beaufschlagung mit 0,1 ppm SO₂.

Abbildung 30 zeigt die vorteilhafte Anwendung eines Ionentauschers zur Abscheidung von 0,5 ppm NH₃ im Vergleich zu Aktivkohlen.

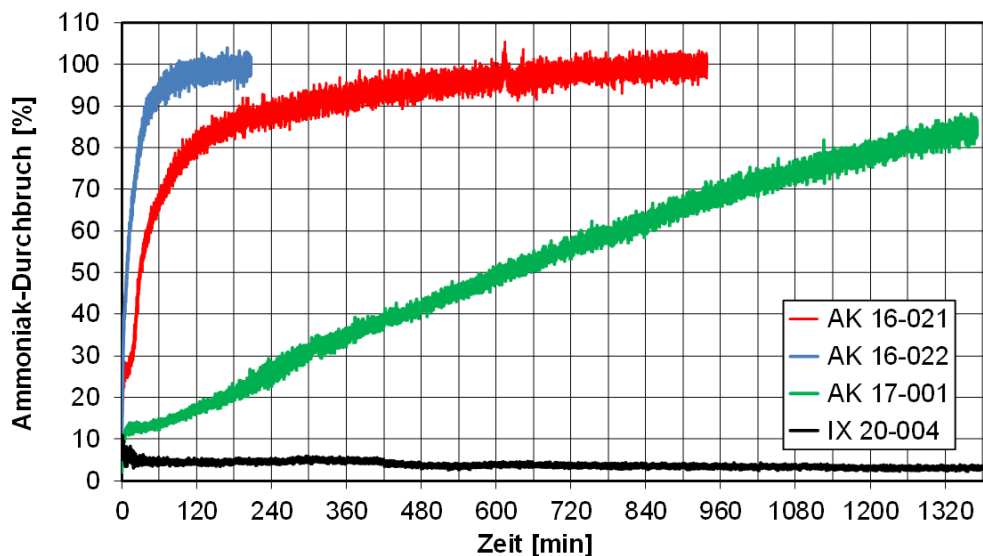


Abbildung 30: Durchbruchkurven und Beladung unterschiedlicher Adsorbentien bei Beaufschlagung mit 0,5 ppm NH₃.

Diese Prüfergebnisse auf Materialebene dienen zur Auslegung und Anfertigung des Filtermediums, das in AP 4.1 erfolgte.

Die Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten dieses Filtermediums (FFM) aus AP 4.1 erfolgten ebenfalls mit Durchbruchversuchen mit den Prüfgasen NO₂, SO₂, NH₃ und Toluol. Die Abscheidung von NO₂ wurde als Einzelgas bei 5 ppm und 30 ppm untersucht, die der anderen Prüfgase sowohl als Einzelgas als auch im Gemisch bei Konzentrationen im ppm- und sub-ppm-Bereich. Die Prüfbedingungen hinsichtlich Temperatur und Feuchte waren wie bei den Tests an den Adsorbensgranulaten 23 °C und 50 %. Die Anströmgeschwindigkeit wurde im Hinblick auf die voraussichtlichen Einsatzbedingungen des Mediums im Kathodenluftfilter auf 0,2 m/s festgesetzt.

Die Untersuchungen mit dem Prüfgas NO₂ bei zwei unterschiedlichen Konzentrationen bestätigten, dass NO₂ maßgeblich durch Chemisorption abgeschieden wurde, die Adsorptionskapazität nicht wesentlich von der Adsorptivkonzentration abhing und eine gute Abscheidekapazität des Filtermediums für NO₂ vorlag. Die entsprechenden Ergebnisse der Durchbruchkurven sind in Abbildung 31 und die zugehörigen adsorbierten Massen in Abbildung 32 beispielhaft dargestellt.

Bei den Versuchen mit Toluol, SO₂ und NH₃ im ppm-Bereich betragen die Prüfgaskonzentrationen:

Einzelgase: 5,0 ppm SO₂, 19,7 ppm NH₃, 5,0 ppm Toluol bzw.

Gemisch V1: 4,0 ppm SO₂, 18,2 ppm NH₃, 2,4 ppm Toluol,

Gemisch V2: 3,6 ppm SO₂, 18,3 ppm NH₃, 4,9 ppm Toluol,

Gemisch V3: 4,8 ppm SO₂, 18,7 ppm NH₃, 5,1 ppm Toluol.

Die Prüfgaskonzentrationen im sub-ppm-Bereich betragen:

Einzelgase: 0,1 ppm SO₂, 0,5 ppm NH₃, 0,4 ppm Toluol bzw.

Gemisch V4; 0,1 ppm SO₂, 0,6 ppm NH₃, 0,4 ppm Toluol,

Gemisch V5: 0,1 ppm SO₂, 0,5 ppm NH₃, 0,4 ppm Toluol.

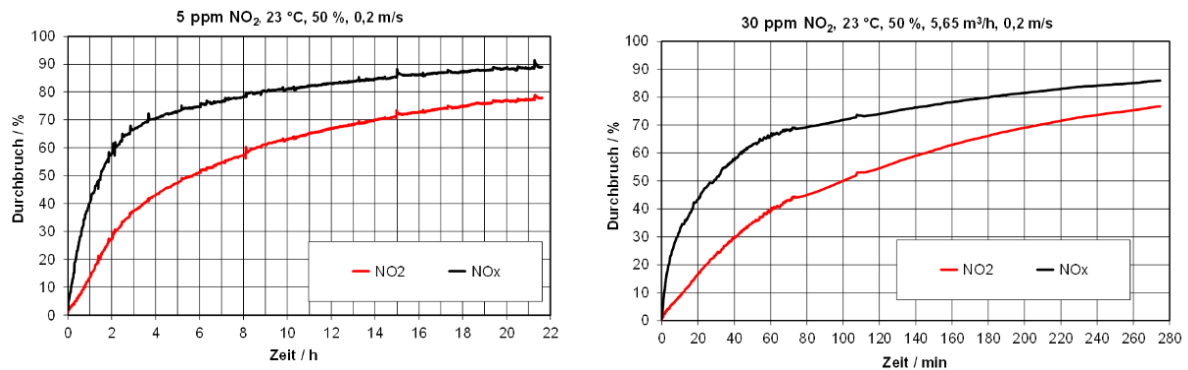


Abbildung 31: Durchbruchkurven des neuen Adsorbensmischung für 5 ppm und 30 ppm NO₂.

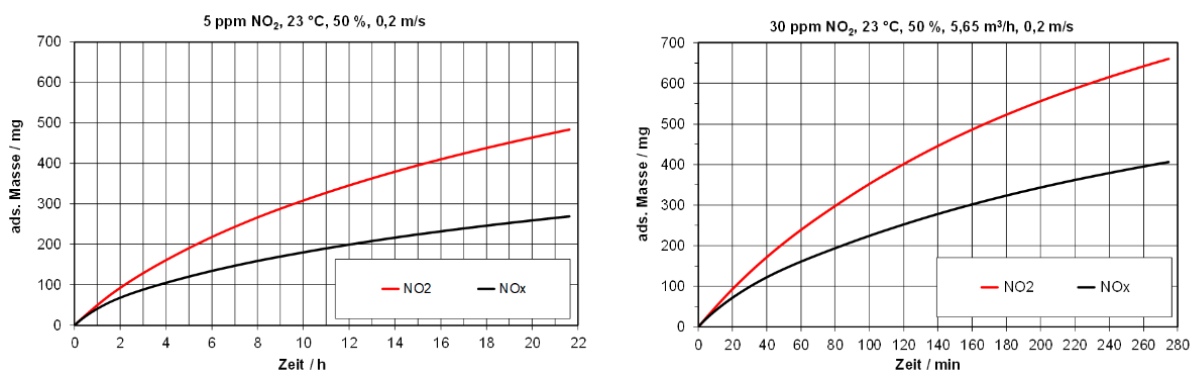


Abbildung 32: Adsorbierte Massen am neuen Adsorbensmischung für 5 ppm und 30 ppm NO₂.

Der Vergleich der Durchbruchkurven der Prüfgase Toluol, SO₂ und NH₃ jeweils aus dem Einzelkomponentenversuch und den Gemisch-Versuchen, siehe Abbildung 33, ergab bei den höheren Prüfgaskonzentrationen, dass Toluol im Gemisch im Vergleich zum Einzelgas fast doppelt so schnell durchbrach, der SO₂-Durchbruch dagegen beim Gemisch-Versuch deutlich langsamer (Faktor 3,5) war und der Durchbruch von NH₃ im Gemisch ca. 20 % schneller erfolgte. Das Durchbruchverhalten wirkte sich entsprechend auf die adsorbierten Massen aus.

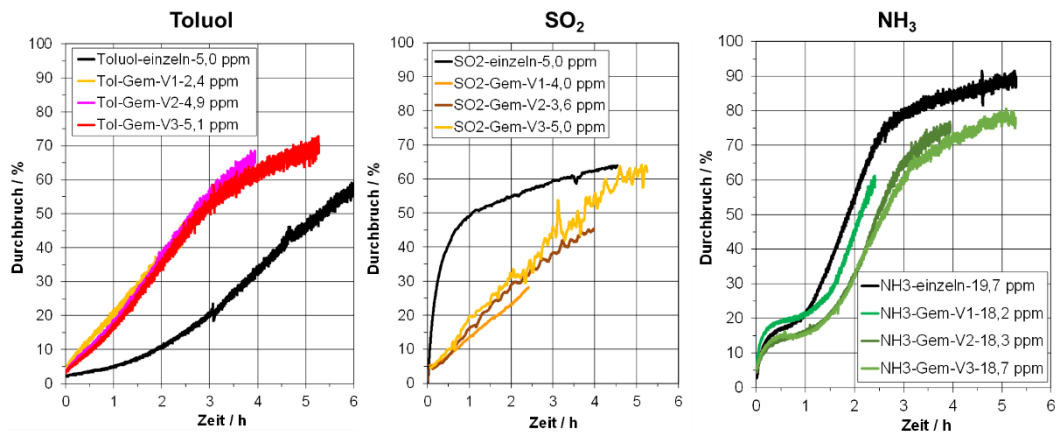


Abbildung 33: Gemischadsorption bei höheren Konzentrationen im ppm-Bereich.

Bei den Versuchen zur Gemisch-Adsorption mit den geringeren Prüfgaskonzentrationen im ppb-Bereich (siehe Abbildung 34) zeigte sich für Toluol und SO₂ ein abweichendes Verhalten im Vergleich zu den Versuchen auf höherem Konzentrationsniveau. Toluol brach bei den Gemisch-Versuchen langsamer durch, bei SO₂ zeigte sich kein signifikant unterschiedliches Durchbruchverhalten. Der Durchbruchverlauf vom Prüfgas NH₃ war immer günstiger beim Gemisch-Versuch als im Einzelversuch.

Die Untersuchungen zur Gemisch-Adsorption bestätigten, dass die Adsorption von NH₃, das durch Chemisorption abgeschieden wird, im Gemisch in der Regel stärker ausgeprägt war. Die weiteren Ergebnisse zur Gemisch-Adsorption bei verschiedenen Konzentrationsverhältnissen und -niveaus an einer Adsorbensmischung verdeutlichten aber auch die Komplexität der gegenseitigen Beeinflussung bei der Mehrkomponentenadsorption. Schon bei der Einzelkomponentenadsorption ist zu berücksichtigen, dass bei physisorbierenden Substanzen, wie Toluol, die Adsorptionskapazität von der Gasphasenkonzentration abhängt und diese Abhängigkeit adsorbens-spezifisch ist. Für eine Quantifizierung der gegenseitigen Beeinflussung der Prüfgase Toluol, SO₂ und NH₃ bei der Mehrkomponentenadsorption durch Verdrängungseffekte, die im Rahmen dieses Vorhabens nicht angestrebt wurde, wäre ein deutlich umfangreicheres Versuchsprogramm u. a. mit einer Variation der Gemisch-Konzentrationen notwendig. Mit den erzielten Ergebnissen wurden die Projektziele zur stoffspezifischen Durchbruchdetektion von Gemischen erreicht.

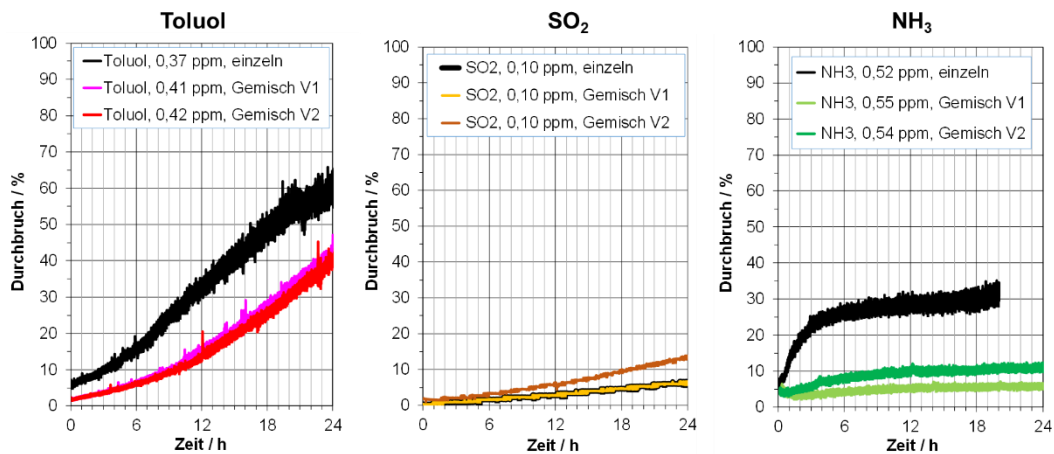


Abbildung 34: Gemisch-Adsorption bei geringeren Konzentrationen im sub-ppm-Bereich.

1.2.5 AP 5: Entwicklung und Testung der Leistungsfähigkeit der Sensoren für Einzelgase bei den unterschiedlichen Arbeitsbereichen

1.2.5.1 AP 5.1: Erzeugung neuartiger Hybridschichten

Zur gezielten Steigerung der Sensoraktivität und zur Erhöhung der Selektivität gegenüber den Zielgasen Ammoniak (NH₃), Stickoxiden (NO_x) und Schwefeldioxid (SO₂) wurden die Polyanilinschichten mit Metallpartikeln funktionalisiert. Dafür wurden Zinn (Sn), Zink (Zn), Silber (Ag) und Palladium (Pd) verwendet. Die Partikel wurden entweder elektrochemisch abgeschieden oder chemisch adsorbiert. Durch die Kombination aus leitfähigem Polymer und metallischen Komponenten soll die Wechselwirkung mit bestimmten Gasen gezielt verstärkt und somit eine verbesserte Sensorantwort erreicht werden.

AP 5.1.1 Elektrochemisches Auftragen einer Polymerschicht mit anschließender galvanischer Abscheidung bestimmter Metallpartikel bzw. Legierungen

Im Arbeitspaket AP 5.1.1 wurden Polyanilin/Metall-Hybridschichten auf unterschiedlichen Substraten hergestellt und charakterisiert. Das Ziel hierbei war eine möglichst gaselektive und gassensitive Sensoranwendung zu ermöglichen. Polyanilin (PAni) wurde hierfür nach mit den in AP 2 optimierten Parametern potentiodynamisch auf verschiedene Elektroden abgeschieden. Für materialwissenschaftliche und elektrochemische Untersuchungen kamen goldbeschichtete Glassubstrate (1,5 cm × 2,0 cm) zum Einsatz. Für Sensormessungen wurden Interdigitalelektroden (IDE) verwendet.

Zur Realisierung gaselektiver und gassensitiver Sensoranwendungen wurden die Polymer/Metall-Hybridsysteme sowohl durch chemische Adsorption als auch durch elektrochemische Abscheidung der Metallpartikel hergestellt.

Herstellung durch chemische Adsorption

Zur chemischen Adsorption von Metallpartikeln wurden zunächst stabilisierte Nanopartikelsuspensionen hergestellt. Pd-Nanopartikel (stabilisiert mit 4-Dimethylaminopyridin, DMAP) wurden in Anlehnung an Flanagan synthetisiert [26]. Ag-Nanopartikel wurden in Anlehnung an

Gamboa [27] und Velgosova [28] erzeugt. Abweichend zur Literatur wurden hierbei Silbertriflat als Precursor, Isopropoxy-Ethanol als Lösungsmittel und NaBH_4 als Reduktionsmittel eingesetzt. Nach der Präparation der Suspensionen wurden die mit PANi beschichteten Elektroden jeweils 10 min bei 300 rpm in die entsprechenden Lösungen eingetaucht. Zusätzlich wurde ein kommerzielles System für Pd/Sn-Beschichtungen verwendet (UDIQUÉ® 879 W, MacDermid Enthone). Abbildung 35 zeigt REM-Aufnahmen der auf der IDE durch chemische Adsorption hergestellten Hybridschichten aus Polyanilin mit Silber a) bzw. Palladium b).

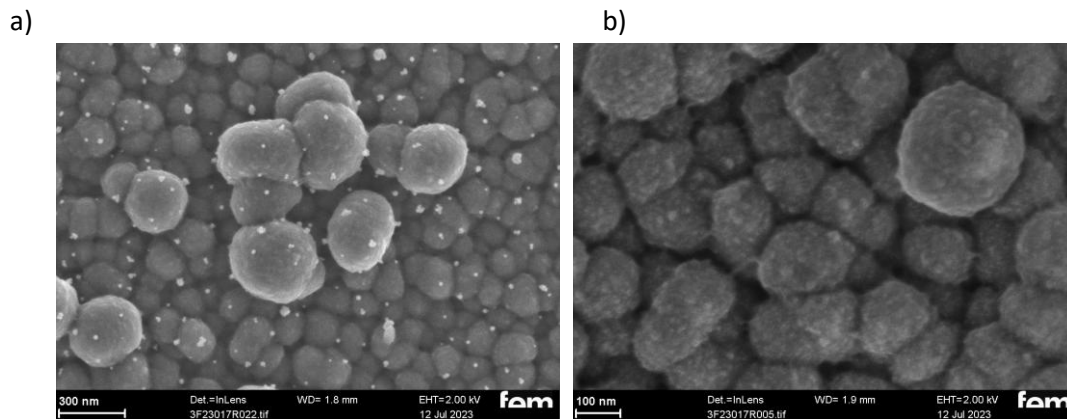


Abbildung 35: REM-Aufnahmen der auf der IDE durch chemische Adsorption hergestellten Hybridschichten: a) Polyanilin/Ag, b) Polyanilin/Pd.

Im Falle von Ag in Abbildung 35 a) sind fein dispergierte Partikel klar sichtbar, EDX-Messung bestätigt Silber.

Im Falle von Pd sind in Abbildung 35 b) keine klar abgegrenzten Partikel im REM erkennbar, die EDX-Messung weist jedoch Palladium nach. Dies lässt zwei Deutungen zu: Entweder liegen sehr kleine Pd-Partikel vor, die unterhalb der REM-Auflösung liegen, oder es hat sich eine dünne, nahezu kontinuierliche Pd-Deckschicht gebildet.

Aufgrund der in der Literatur beschriebenen Empfindlichkeit ternärer $\text{Pd/SnO}_2/\text{RGO}$ -Nanokomposite gegenüber NH_3 [29] wurde PANi zusätzlich mit einem Pd/Sn-System beschichtet (UDIQUÉ® 879 W, MacDermid Enthone). Abbildung 36 zeigt REM-Aufnahmen der auf der IDE erzeugten Polyanilin/Pd/Sn-Hybridschicht.

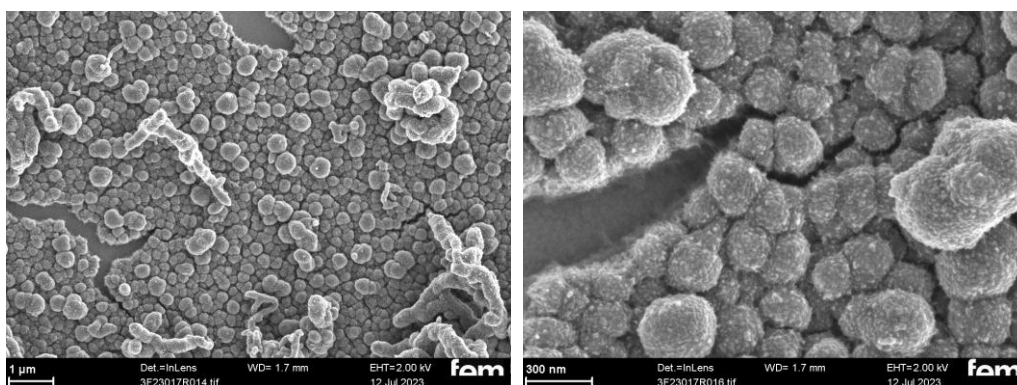


Abbildung 36: REM-Aufnahmen der Polyanilin/Pd/Sn-Hybridschicht auf der IDE.

Die hochauflösenden REM-Bilder zeigen für eine reine PANi-Schicht zu scharfe Kontraste und klar ausgeprägte Strukturen. Dies belegt eine flächige, dünne Bedeckung der Polymeroberfläche mit Sn und Pd. Entsprechende EDX-Messungen bestätigen dies.

Herstellung durch elektrochemische Abscheidung

Neben der chemischen Adsorption wurden elektrochemische Abscheidungen von Zn und Ag auf PANi durchgeführt (Gleichstrom, Zwei-Elektroden-Anordnung). Für Zink wurde eine 1 M ZnSO_4 -Lösung verwendet. Die IDE diente als Kathode, eine Zinkplatte als Anode und der Elektrodenabstand betrug 1 cm. Die Abscheidung erfolgte bei Raumtemperatur mit 10 mA für 10 min. Für Silber kam das kommerzielle System Heliofab 340 (Enthone/MacDermid Enthone) zum Einsatz. Die IDE war Kathode, eine Silberplatte Anode, der Abstand betrug 1 cm und es wurde 1 mA für 15 min appliziert. Abbildung 37 zeigt REM-Aufnahmen der auf der IDE elektrochemisch abgeschiedenen Polyanilin/Zn-Schichten.

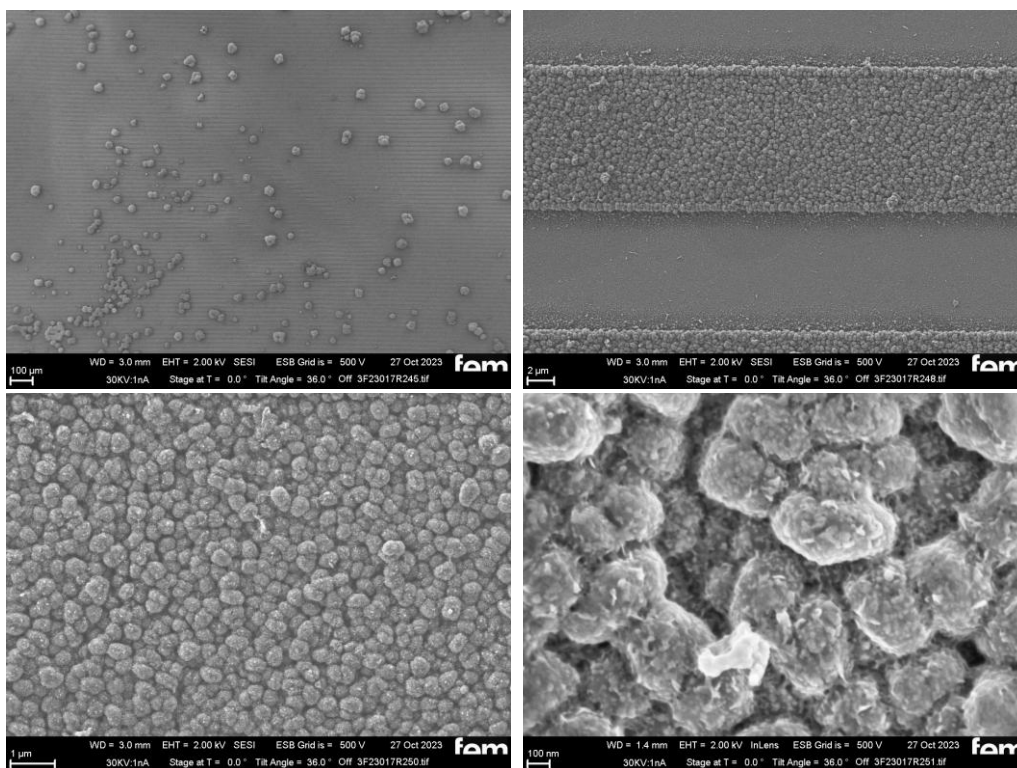


Abbildung 37: REM-Aufnahmen der Polyanilin/Zn-Schichten auf der IDE.

Die Bilder zeigen größere Zn-Partikel mit Durchmessern von ca. 20–50 µm. In hochauflösenden Bereichen werden für eine reine PANi-Schicht untypisch scharfe Kontraste sichtbar. Dies weist darauf hin, dass neben den größeren Partikeln die gesamte Polymeroberfläche dünnflächig mit Zn überzogen ist. Dies wurde durch EDX bestätigt.

Abbildung 38 zeigt REM-Aufnahmen der auf der IDE elektrochemisch abgeschiedenen Polyanilin/Ag-Schichten.

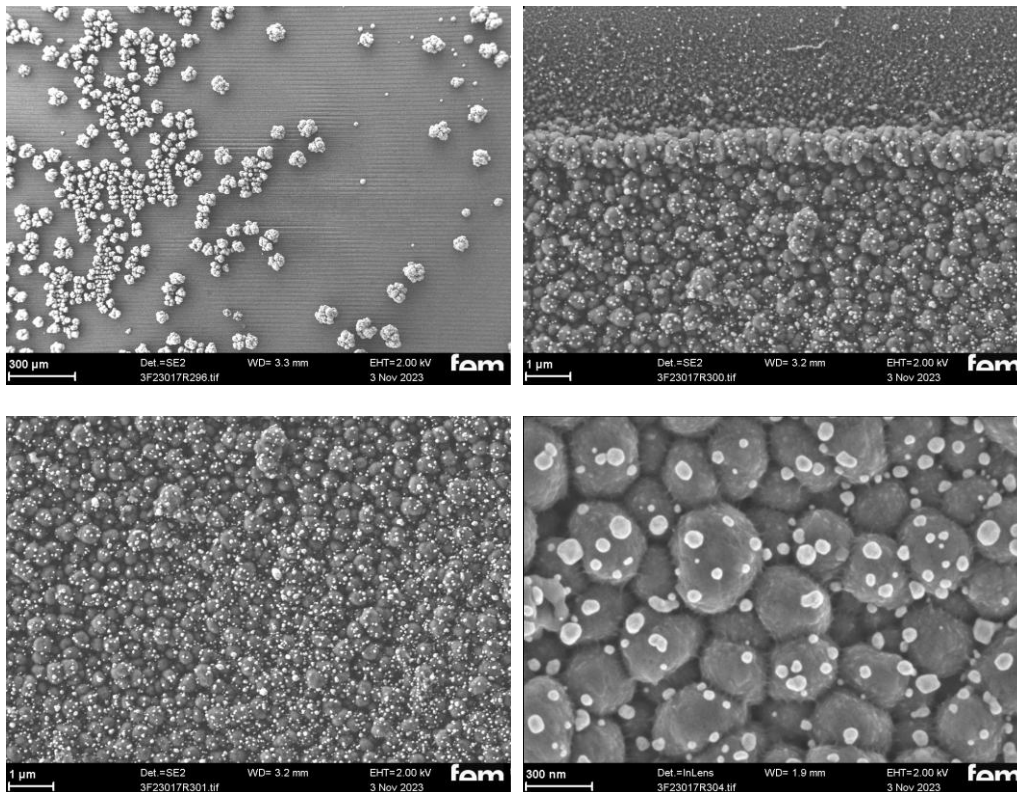


Abbildung 38: REM-Aufnahmen der Polyanilin/Ag-Schichten auf der IDE.

Es sind sowohl größere Ag-Partikel als auch in höherer Auflösung feinere Ag-Partikel erkennbar. Die EDX-Analytik bestätigt die Silberabscheidung.

AP 5.1.2 Direkte elektrochemische Abscheidung einer leitfähigen Polymerschicht mit metallischen Partikeln als Co-Abscheidung

Im AP 5.1.2 wurden Versuche zur Co-Abscheidung von Kupfer (Cu) mit Anilin durchgeführt. Während der Aufnahme des Zyklovoltammogramms (CV) laufen oxidativ die Anilin-Polymerisation und reduktiv die Cu-Metallabscheidung ab. Dabei können im oxidativen Bereich feine Metallpartikel wieder aufgelöst werden, was den Prozess prinzipiell erschwert. Nach Optimierung der Parameter war die parallele elektrochemische Abscheidung von Cu und Anilin dennoch möglich. Allerdings überwog das Keimwachstum der Cu-Partikel deutlich gegenüber der Keimneubildung, was zu einer geringeren Anzahl an Partikeln im μm -Größenbereich führte. Zur Prozessoptimierung wurde insbesondere die Scanrate im CV ausführlich variiert, dabei kamen auch unterschiedliche Scanraten in den oxidativen und den reduktiven Potenzialbereichen zum Einsatz. Trotz dieser Maßnahmen blieben die abgeschiedenen Partikel jedoch vergleichsweise groß (siehe Abbildung 39).

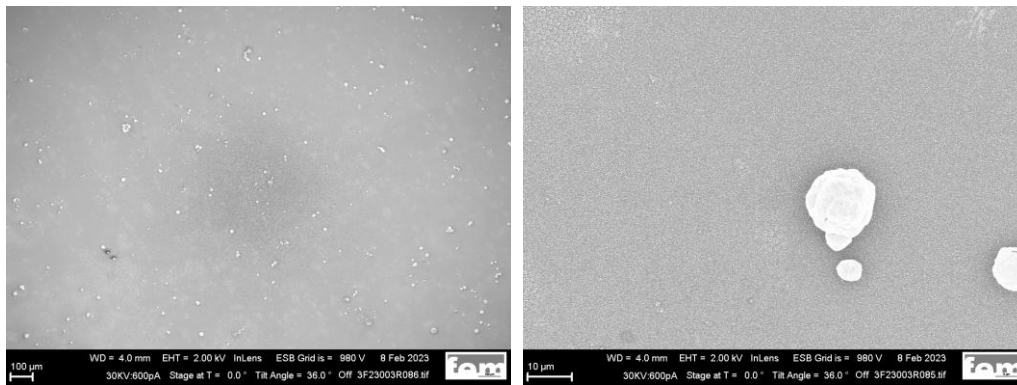


Abbildung 39: REM-Aufnahmen der Polyanilin/Cu-Schichten auf der IDE.

AP 5.1.3 Optimierung der elektrochemisch erzeugten gassensitiven Überzüge

Im Verlauf des Projekts wurde gezeigt, dass sich Polyanilin im Prinzip zuverlässig auf interdigitalen Elektroden abscheiden lässt, viele der ersten Versuche lieferten stabile Schichtbilder und brauchbare Widerstände. Gleichzeitig treten zwischen nominal gleichen Ansätzen nach wie vor Unterschiede im Schichtaufbau und in den elektrischen Eigenschaften auf, sodass der Prozess noch nicht vollständig reproduzierbar ist.

Einen wesentlichen Einfluss hat die Kontaktierung. Der verwendete Halter der Firma Metrohm presst die beiden Goldleiterbahnen nur locker zwischen Federkontakte. Dadurch verteilt sich der Strom ungleichmäßig und Polyanilin wächst bevorzugt auf dem stärker kontaktierten Steg. Zunächst wurde dieser Effekt durch Krokodilklemmen und ein schmales Kupferband abgeschwächt, doch das Zusatzband brachte einen variablen Übergangswiderstand. Robuster erwies sich schließlich das Verlöten von Kontaktdrähten direkt auf die Goldstege der IDE. Die Lötstellen wurden anschließend mit Technovit 2000 LC abgedeckt. Seit dieser Umstellung zeigt die Beschichtung insgesamt ein gleichmäßigeres Bild und die Resultate streuen deutlich weniger als zuvor.

Die Vorbehandlung der Substrate wurde parallel optimiert. Abschließend folgt auf ein fünfminütiges Ultraschallbad in konzentrierter Salpetersäure ein zweites in Ethanol und anschließend wird die Elektrode in zehn zyklischen Voltammogrammen zwischen -0,2 V und +1,4 V elektrochemisch konditioniert. Diese Kombination entfernt Partikel und Rückstände nahezu vollständig und definiert zugleich den elektrochemischen Ausgangszustand der Goldoberfläche, was das gleichmäßige Anwachsen des Polymers begünstigt.

Auch der Elektrolyt wird abschließend konsequent frisch angesetzt. Mehrfach genutzte Anilin/Schwefelsäure-Lösungen führten zuvor zu deutlicheren Abweichungen.

Trotz der erreichten Verbesserungen gilt der Prozess noch nicht als voll beherrscht. Es wird vermutet, dass die Qualität der verfügbaren IDE-Substrate, etwa Schwankungen in der Goldschichtdicke oder punktuelle Defekte aus dem Ätzprozess, weiterhin einen spürbaren Einfluss auf die Reproduzierbarkeit hat. Insgesamt konnte der Ablauf jedoch deutlich stabilisiert werden, und mit den aktuellen Maßnahmen entstehen Sensoren wesentlich konstanter als zu Projektbeginn.

1.2.5.2 AP 5.2: Prüfung gassensitive Schichten

Die Proben wurden nach einem festgelegten Schema charakterisiert und untersucht, um in Abhängigkeit der erreichten Ergebnisse an ausgewählten Proben weiterführende und vertiefende Untersuchungen durchzuführen. Obligatorisch wurde zunächst der Grundwiderstand der Proben, d. h. der Widerstand ohne Prüfgas-Exposition, gemessen. Favorisierte Werte des Grundwiderstands für eine robuste und möglichst kostengünstig realisierbare Auswertelektronik lagen im Bereich von einigen 100 Ω bis in den k Ω -Bereich. Proben, die diese Bedingung erfüllten, wurden mit dem Prüfgas NH_3 zunächst im ppm-Bereich untersucht. Als Ergebnis lagen Daten über Sensitivität, Reproduzierbarkeit, Reversibilität sowie Anstiegs- und Abklingzeiten der Messsignale vor. Insbesondere die Reversibilität der Sensor-Widerstände wurde durch Variation von Temperatur und relativer Luftfeuchtigkeit in zeitintensiven Untersuchungen ermittelt. Diese Ergebnisse flossen auch in die Untersuchungen zur mathematischen Kompensation der Widerstandsänderung auf Grund der Änderung von Temperatur und relativer Luftfeuchtigkeit ein.

Beispielsweise zeigt Abbildung 40 die Sensor-Reaktion, aufgetragen als relativer Widerstand R/R_0 mit dem Widerstandswert R_0 zum Beginn der Messung. Während der Untersuchung wurde die relative Luftfeuchtigkeit von rund 30 % auf 70 % erhöht und anschließend wieder auf rund 30 % abgesenkt. Auf Grund der Zunahme der relativen Luftfeuchtigkeit nahm der relative Sensorwiderstand bereits ohne Gas-Exposition auf einen Wert von rund 0,7 ab, d. h. der Widerstand verringerte sich um rund 30 %. Temperaturänderungen führten ebenfalls zu einer (unerwünschten) Sensor-Reaktion.

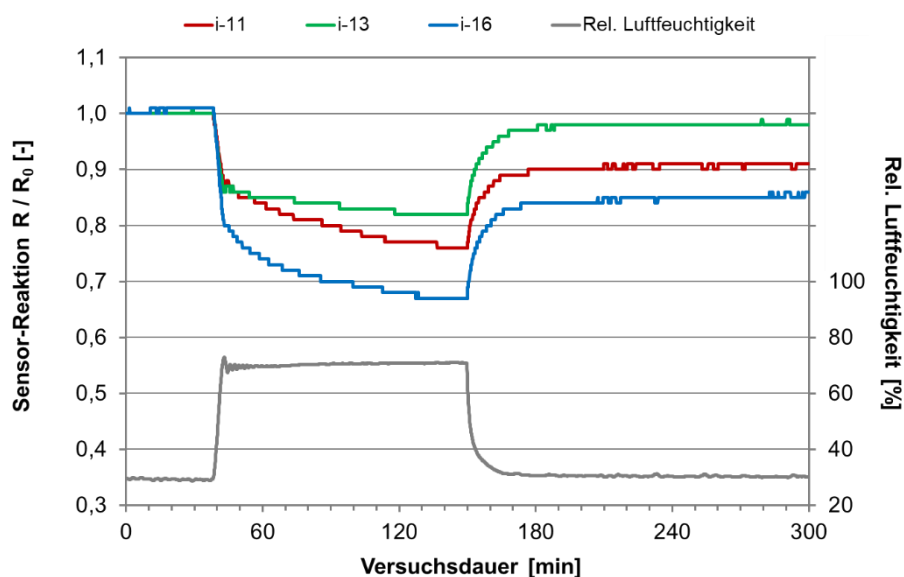


Abbildung 40: Änderung des relativen Sensorwiderstands der Proben i-11, i-13 und i-16 ausschließlich auf Grund der Änderung der relativen Luftfeuchtigkeit.

Abbildung 41 zeigt ein Beispiel der Sensor-Reaktion für die Auswirkung einer Temperaturerhöhung von rund 24 °C auf 32 °C, dann auf 42 °C und zurück auf 24 °C. Die erste Temperaturerhöhung führte zu einer Abnahme des relativen Sensorwiderstands auf einen Wert von rund 0,9 und im zweiten Schritt auf rund 0,8 bis 0,85. Beim Erreichen der ursprünglichen Ausgangstemperatur von rund 24 °C erreichte eine von drei Proben den ursprünglichen relativen Sensorwiderstand von 1, die beiden anderen Werte lagen bei bis zu 1,18.

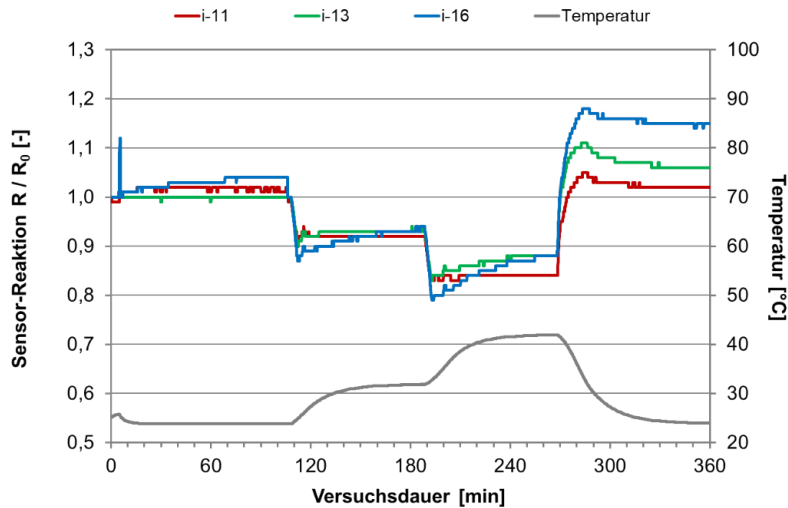


Abbildung 41: Änderung des relativen Sensorwiderstands der Proben i-11, i-13 und i-16 ausschließlich auf Grund der Änderung der Temperatur.

Die zwingende Notwendigkeit zur Kompensation von Widerstandsänderungen der Sensoren ausschließlich auf Grund von Änderungen der Temperatur und relativen Luftfeuchtigkeit folgte aus dem Vergleich mit den dargestellten Ergebnissen in Abbildung 42. In diesem Beispiel wurden Temperatur und relative Luftfeuchtigkeit konstant gehalten bei 24 °C und 32 % r.F.. Als Prüfgas wurde NH₃ in den Konzentrationen 0,5 ppm, 2,5 ppm und 5 ppm über einen Zeitraum von jeweils rund 10 min verwendet. Die Sensor-Reaktion, aufgetragen als relative Widerstandsänderung $|R - R_0| / R_0$ in Prozent, lag je nach Probe bestenfalls bei rund 20 % für eine Gas-Exposition von 0,5 ppm NH₃. Diese Sensor-Reaktion auf Grund einer Gas-Exposition lag in der gleichen Größenordnung von Änderungen der Sensor-Reaktion auf Grund von Temperatur und relativer Luftfeuchtigkeit. Um die Sensor-Reaktion ausschließlich auf Grund der Gas-Exposition messtechnisch zu erfassen, wurden entsprechende Algorithmen zur Kompensation von Temperatur- und relativer Luftfeuchtigkeitsänderungen entwickelt und in die Auswertelektronik integriert (siehe AP 6).

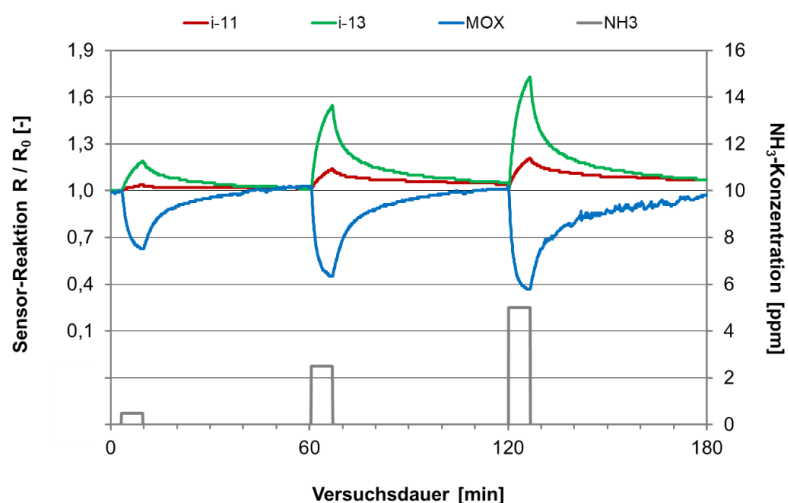


Abbildung 42: Relative Widerstandsänderung des Sensorwiderstands der Proben i-11, i-13 und MOX ausschließlich auf Grund der Gas-Exposition bei konstanten Umgebungsbedingungen.

Weitere Ergebnisse zeigten, dass gleiche Umgebungsbedingungen zu annähernd gleichen Sensor-Widerständen führten und dass irreversible Anteile der Widerstandsänderung durch Konditionierung mit klimatisierter Luft reduziert (40 °C, < 10 % r.F.) werden konnten. Diese Ergebnisse wurden hauptsächlich an Polyanilin-Proben mit potentiodynamischer elektrochemischer Abscheidung sowie ohne und mit Exposition durch das Prüfgas NH₃ ermittelt (ohne Abbildung).

Ein weiterer Schwerpunkt der Untersuchungen lag bei der Ermittlung der Sensor-Reaktion und der Querempfindlichkeit der Proben bezüglich der Zielgase NH₃, NO₂ und SO₂ für Konzentrationen im sub-ppm-Bereich. Als Proben standen verschiedene mit Metallen und Metalloxiden modifizierte Polyanilinschichten (PAni), aufgetragen auf Interdigitalelektroden, zur Verfügung. Im Einzelnen waren dies folgende Proben: PAni (ohne weitere Modifikation), PAni mit Kupfer (Cu), PAni mit Silber (Ag), PAni mit Palladium (Pd), PAni mit Palladium (Pd) und Zinn (Sn). Die Untersuchungen umfassten jeweils die nacheinander durchgeführte Exposition der Proben mit 500 ppb NH₃, 250 ppb NO₂ und 250 ppb CO₂.

Abbildung 43 zeigt ein Ergebnis als Beispiel der relativen Widerstandsänderung für Silber-modifizierte Proben, auch im Vergleich zu ausschließlich mit Polyanilin beschichteten Proben bei konstanten Umgebungsbedingungen (23 °C, 25 % r.F.). Für das Prüfgas NH₃ erreichten die modifizierten Proben eine geringere Sensitivität von rund 10 % @ 500 ppb NH₃. Der Signalanstieg folgte unmittelbar der Gas-Exposition, während der Signalabfall deutlich länger dauerte und die Nulllinie auch nach rund einer Stunde nicht erreichte. Die Gas-Exposition der Proben mit NO₂ zeigte einen prinzipiell anderen Signalverlauf. Nach Ende der Gas-Exposition verblieb der Sensorwiderstand auf dem erreichten Wert und stieg bei erneuter Gas-Exposition weiter an. Die modifizierten Proben erreichen auch mit dem Prüfgas NO₂ nicht die Sensitivität der ausschließlich mit Polyanilin beschichteten Vergleichsprobe. Beim Prüfgas CO₂ zeigte keine der Proben eine signifikante Sensitivität.

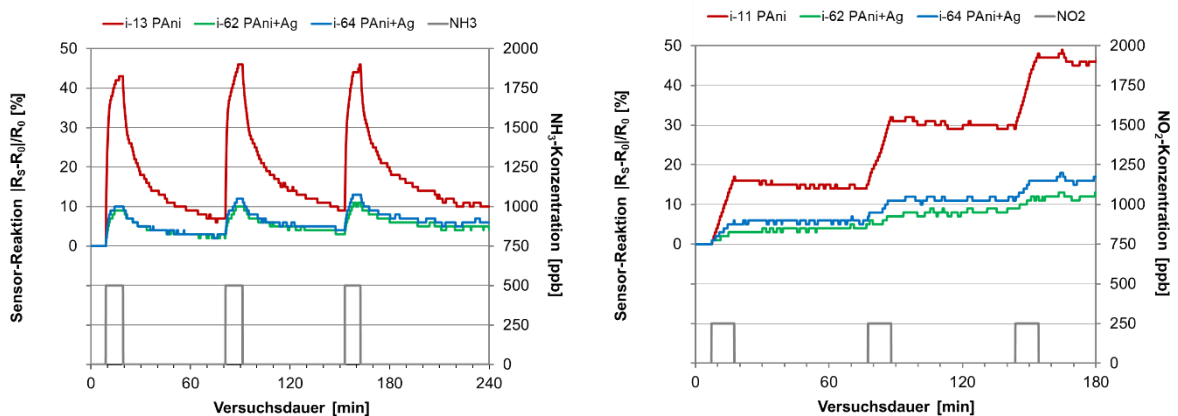


Abbildung 43: Sensor-Reaktion von mit Silber modifizierter Proben i-62 und i-64 bei Exposition mit NH₃ und NO₂. Exposition mit CO₂ lieferte keine Sensor-Reaktion.

Von den oben genannten Modifikationen zeigte ausschließlich die Variante mit Palladium (Pd) plus Zinn (Sn) sowie mit zusätzlicher Behandlung mit Schwefelsäure einen anderen Signalverlauf als in der vorherigen Abbildung beispielhaft gezeigt (siehe Abbildung 44). Für das Prüfgas NH₃ erreichten die modifizierten Proben eine Sensitivität von maximal rund 20 % @ 500 ppb NH₃. Der Signalanstieg folgte

unmittelbar der Gas-Exposition, während der Signalabfall deutlich länger dauerte und die Nulllinie auch nach einigen Stunden nicht erreichte. Im Vergleich zu allen anderen Modifikationen zeigte die Gas-Exposition der Proben mit NO₂ keine signifikante Sensitivität (< 3 % @ 250 ppb NO₂), ebenso wie beim Prüfgas SO₂. Damit waren diese Proben prädestiniert für die Durchbruchdetektion von NH₃.

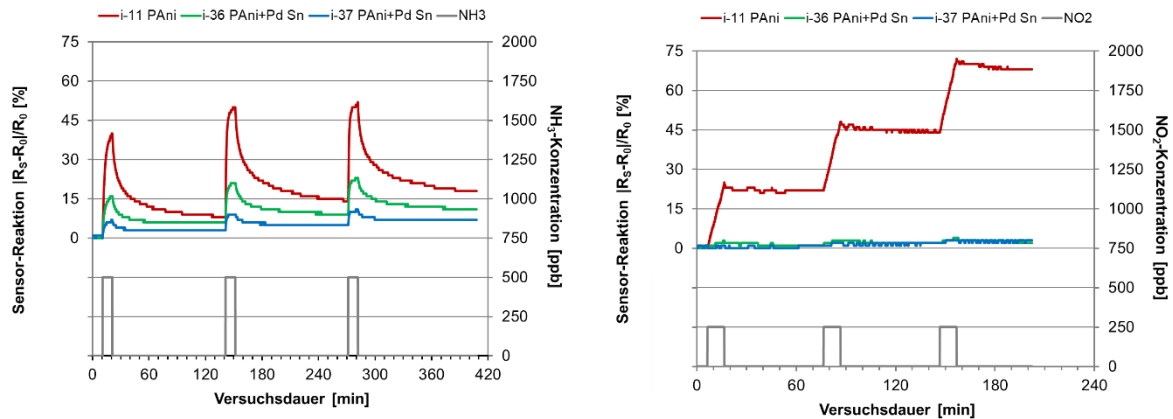


Abbildung 44: Sensor-Reaktion von mit Palladium plus Zinn modifizierter und zusätzlich mit H₂SO₄ behandelter Proben i-36 und i-37 bei Exposition mit NH₃ und NO₂. Exposition mit CO₂ lieferte keine Sensor-Reaktion.

Als wichtigstes Fazit aus den erreichten Ergebnissen folgte, dass ein Durchbruchsensor-Array für NH₃ und NO₂ technisch möglich ist. Das galt insbesondere bei der Verwendung eines Sensor-Arrays, bei dem die Auswertung des unterschiedlichen Signalverhaltens der unterschiedlichen gassensitiven Oberflächen, hier Sensitivität gegenüber NH₃ (proportionaler Signalverlauf) und NO₂ (integrierender Signalverlauf) oder Sensitivität ausschließlich gegenüber NH₃, zusätzliche Informationen zum Vorliegen eines Durchbruchs der Zielgase lieferte.

1.2.6 AP 6: Herstellung und Prüfung Sensor-Array

1.2.6.1 AP 6.1: Herstellung gassensitiver Beschichtungen für Sensorarrays

Im Rahmen des Arbeitspakets wurden gassensitive Schichten mit den optimierten Arbeitsparametern aus AP 2 hergestellt. Die Sensor-Arrays wurden im AP 6.2 geprüft.

1.2.6.2 AP 6.2: Entwicklung und Prüfung Sensorarray für unterschiedliche Konzentrationsbereiche

Die in AP 6.1 hergestellten Proben zeigten bzgl. deren erreichter Sensitivität eine erhebliche Streuung bis hin zur Unbrauchbarkeit. Systematische Ursachenforschung führte insbesondere zu der Erkenntnis, dass die nicht vorhandene Sensitivität für NO₂, der mit Palladium plus Zinn modifizierten PAAni-Proben nicht auf diese Modifikationen, sondern auf die zur Aktivierung der Proben durchgeführte Behandlung mit Schwefelsäure zurückzuführen war. Durch Vergleich mit reinen PAAni-Proben, behandelt mit H₂SO₄, konnte ebenfalls eine vernachlässigbare Sensitivität für NO₂ erreicht werden.

Auf Grund dieser Ergebnisse wurde für das Sensor-Array folgende Kombination unterschiedlicher Sensoren festgelegt: Für die Durchbruchdetektion von NH₃ wurden mit Schwefelsäure behandelte

PAni-Proben eingesetzt, die auf Grund dieser Behandlung keine Sensitivität gegenüber NO_2 aufwiesen. Für die Durchbruchsdetektion von NO_2 (und NH_3) wurden neuwertige PAni-Proben verwendet. Die NO_2 -Sensitivität dieser Proben nahm bei mehrfacher Exposition mit NO_2 in der Regel ab. Durch diese Alterung besitzen die Proben letztendlich nur noch eine Sensitivität gegenüber NH_3 . Für den anvisierten Einsatz als Durchbruchsdetektor für NO_2 war das Alterungsverhalten unerheblich, da die erstmaligen Detektionen von NO_2 auf der Reingasseite zur Durchbruchserkennung ausreichend waren. Zur Verdeutlichung dieser Zusammenhänge zeigen die beiden folgenden Abbildungen die Sensor-Reaktionen für neuwertige Sensoren (Detektion von NH_3 und NO_2) und mittels H_2SO_4 -Behandlung bzw. durch NO_2 -Exposition gealterte Sensoren (Detektion von NH_3).

In Abbildung 45 sind die Sensor-Reaktionen einer neuwertigen und unbehandelten PAni-Probe (Bezeichnung i-148 NH_3+NO_2) sowie einer mit Schwefelsäure behandelten PAni-Probe (Bezeichnung i-105 NH_3) bei konstanten Umgebungsbedingungen ($22\text{ }^\circ\text{C}$, 50 % r.F.) dargestellt. Für das Prüfgas NH_3 erreichten beide Proben eine Sensitivität von rund 20 % @ 500 ppb NH_3 . Der Signalanstieg folgte unmittelbar der Gas-Exposition, der Signalabfall war gegenüber den ersten Proben deutlich schneller und erreichte fast wieder die Ausgangslinie. Die Gas-Exposition der Proben mit NO_2 zeigte den integrierenden Signalverlauf für die unbehandelte PAni-Probe i-148, während die mit H_2SO_4 behandelte Probe i-105 eine vernachlässigbar geringe Sensitivität für NO_2 zeigte.

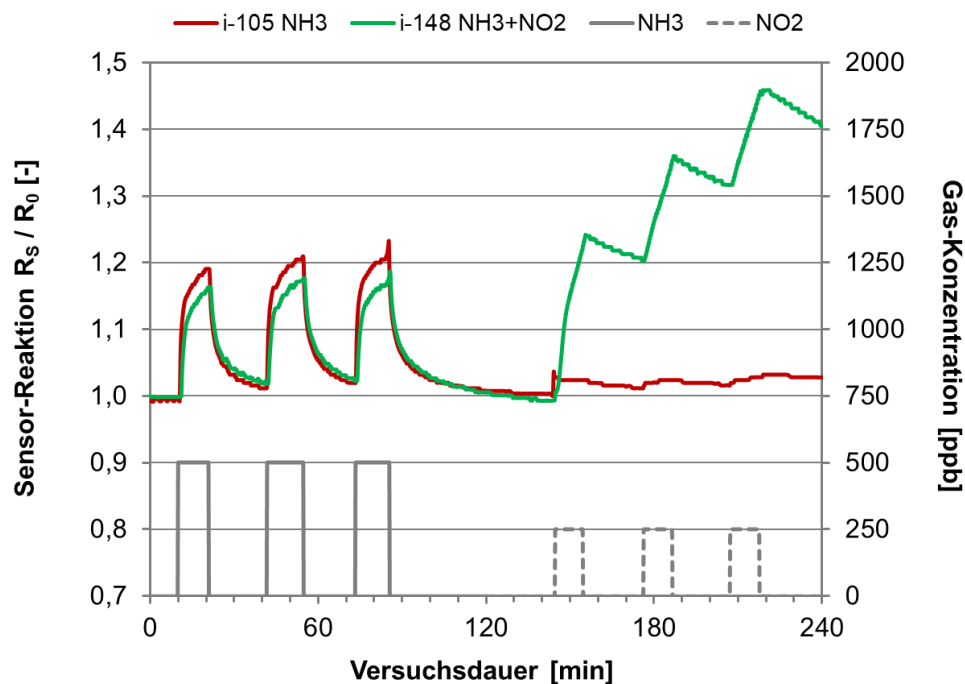


Abbildung 45: Sensor-Reaktionen der für das Durchbruchsensor-Array ausgewählten Sensoren zur Detektion von NH_3 und NO_2 .

Abbildung 46 verdeutlicht das Alterungsverhalten von Probe i-148, die nach wiederholten Expositionen mit NO_2 eine signifikant geringe Sensitivität für NO_2 besaß.

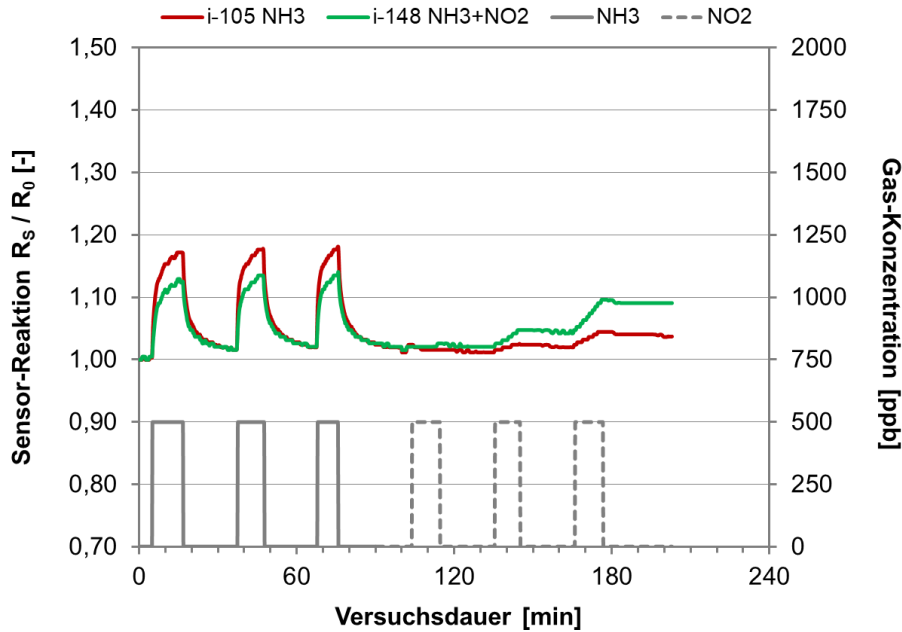


Abbildung 46: Sensor-Reaktionen der für das Durchbruchsensor-Array ausgewählte Sensoren zur Detektion von NH_3 und NO_2 nach Alterung durch mehrfache NO_2 -Exposition.

Mit dieser Sensorauswahl zum Aufbau des Durchbruchsensor-Arrays wurden Untersuchungen zur Simulation von Durchbrüchen durchgeführt. Der beginnende Durchbruch an einem Kathodenluftfilter wurde dabei zunächst analog zu den Prüfergebnissen von standardisierten Durchbruchtests durch eine kontinuierliche Erhöhung der Prüfgas-Konzentration zur Exposition der Proben nachgestellt. Die Konzentrationen wurden beispielsweise alle 20 min im Bereich von rund 60 ppb, 125 ppb, 250 ppb und 500 ppb NH_3 bei konstanter Temperatur (25 °C) und konstanter relativer Luftfeuchtigkeit (43 %) erhöht. Entsprechend stieg die Sensor-Reaktion, dargestellt als relative Widerstandsänderung ($R_s - R_0$) / R_0 des NH_3 -Sensors auf rund 9 %, 15 %, 25 % und 40 % (siehe Abbildung 47).

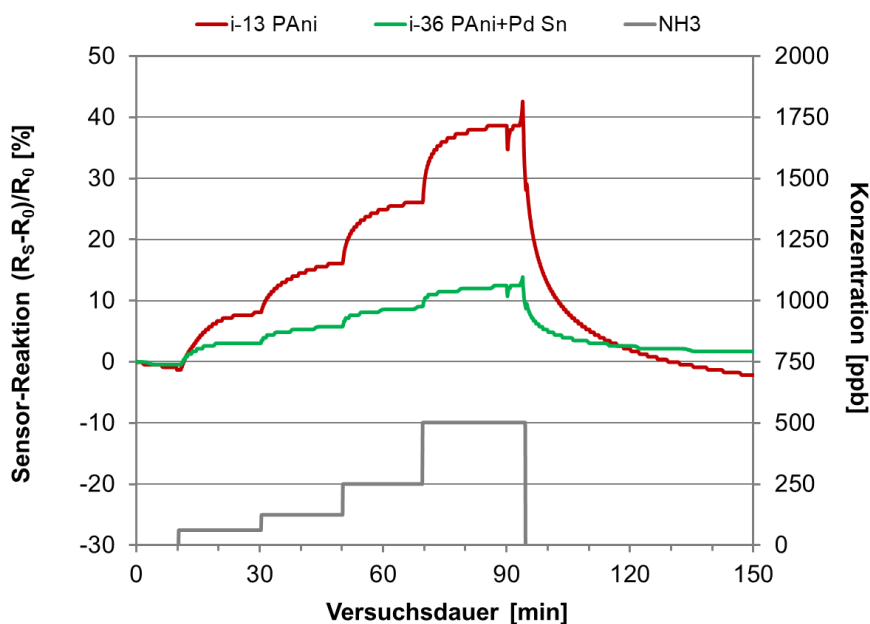


Abbildung 47: Simulation eines Kathodenluftfilter-Durchbruchs durch stufenweise Erhöhung der Gas-Exposition und resultierende Sensor-Reaktion bei konstanten Umgebungsbedingungen.

Durch Änderungen von Temperatur und relativer Luftfeuchtigkeit änderte sich entsprechend die Sensor-Reaktion, auch wenn keine Exposition mit Prüfgas vorlag. Die Anwendung und Implementierung in die Auswerte-Software der mathematischen Kompensation führte zum angestrebten Ergebnis einer Sensor-Reaktion von rund 0 % ohne Exposition eines Prüfgases. Dabei wurde der folgende mathematische Ansatz mit den zugehörigen experimentell bestimmten Einflüssen von Änderungen der Temperatur und der relativen Luftfeuchtigkeit gewählt:

Analog zur Vorgehensweise zum Erstellen von Kalibrierkurven wurde die Korrelation zwischen der Prüfgas-Konzentration C und dem Sensorwiderstand R der jeweiligen Sensoren bei konstanten Bedingungen für Temperatur und relative Luftfeuchtigkeit ermittelt:

$$R / R_0 = A C^S \quad (2)$$

Die experimentelle Bestimmung des Einflusses von Änderungen der Temperatur im Bereich um den Kalibrierpunkt und die Linearisierung der ermittelten Funktion wurde durchgeführt:

$$f(\Delta T) = 1 + \alpha \Delta T \quad (3)$$

Die experimentelle Bestimmung des Einflusses von Änderungen der relativen Luftfeuchtigkeit im Bereich um den Kalibrierpunkt und die Linearisierung der ermittelten Funktion wurde durchgeführt:

$$f(\Delta r.F.) = 1 + \beta \Delta r.F. \quad (4)$$

Ansatz zur Kompensation:

$$(R / R_0)_{\text{kompensiert}} = (R / R_0) (1 + \alpha \Delta T) (1 + \beta \Delta r.F.) \quad (5)$$

Ein Beispiel der Anwendung dieses mathematischen Ansatzes zeigt Abbildung 48.

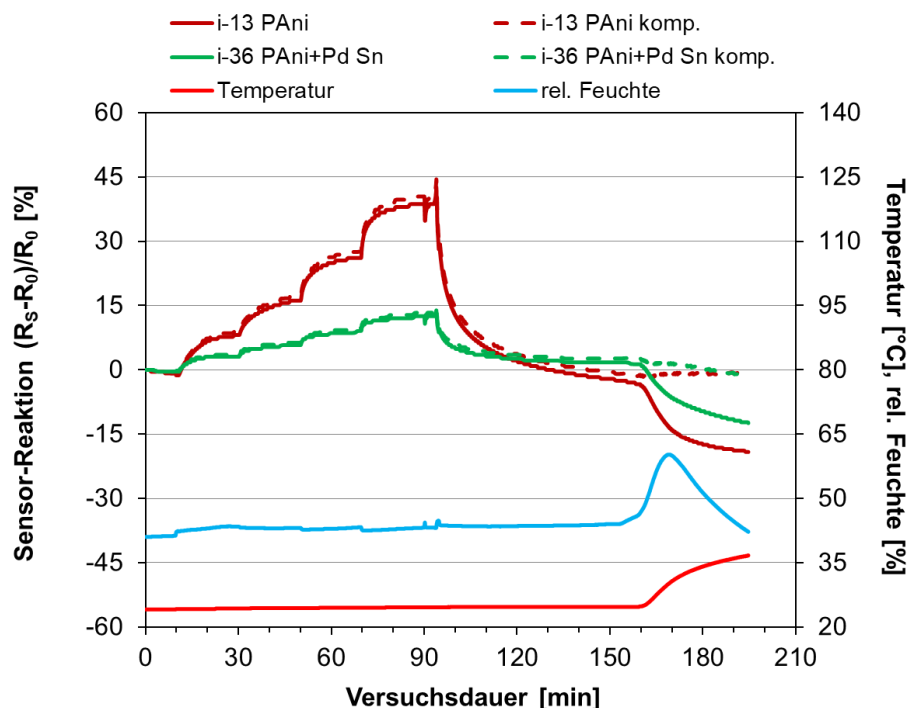


Abbildung 48: Simulation eines Kathodenluftfilter-Durchbruchs durch stufenweise Erhöhung der Gas-Exposition und resultierende Sensor-Reaktion bei Änderungen von Temperatur und rel. Luftfeuchtigkeit sowie deren Kompensation in der Sensor-Reaktion.

Ab der 160-ten Minute der Versuchsdauer stieg die Temperatur von rund 25 °C auf 37 °C, die relative Luftfeuchtigkeit stieg ebenfalls an von rund 43 % auf 60 %, um dann wieder auf rund 43 % abzufallen. Aus diesen Änderungen der Umgebungsbedingungen resultierte eine Abnahme der relativen Widerstandsänderung um bis zu 20 %-Punkte. Durch den oben beschriebenen Ansatz zur mathematischen Kompensation ergab die erneute Berechnung der Sensor-Reaktion den korrekten Wert von annähernd 0 % ab der 160-ten Minute (gestrichelte Kurven). Während der Gas-Exposition bei konstanten Umgebungsbedingungen besaßen die nicht-kompensierten und kompensierten Werte der Sensor-Reaktion annähernd gleiche Verläufe. Auch geringe Schwankungen, z. B. der relativen Luftfeuchtigkeit, wurden korrekt kompensiert (siehe ab 90-ten Minute).

Damit war die Implementierung der Kompensation von Änderungen der Temperatur und relativen Luftfeuchtigkeit in die Auswerte-Software prinzipiell erfolgreich. Nachteilig bei diesem Ansatz war, dass für jeden Sensor spezifische Faktoren (α und β) für die Abhängigkeit der Sensor-Reaktion von Temperatur und relativer Luftfeuchtigkeit experimentell ermittelt werden mussten. Aus diesem Grund wurde die Auswerte-Software mit dem Ziel, dass keine spezifischen Korrekturfaktoren für jeden einzelnen Sensor experimentell ermittelt werden mussten, weiterentwickelt.

Der grundlegende Ansatz für die neuen Algorithmen zur Detektion eines Durchbruchs basierte auf der Analyse von realen Testfahrten mit Messfahrzeugen, die sowohl empfindliche Gas-Messgeräte als auch durchströmte Flachfilterproben an Bord hatten [17]. Messungen auf der Rohluftseite zeigten den Verlauf der Umgebungskonzentration z.B. für NH_3 oder NO_2 als stark schwankende Werte mit ausgeprägten Konzentrationsspitzen. Reinluftseitig, hinter den Flachfilterproben, lagen für neuwertige Filter vernachlässigbar geringe und gleichmäßige Konzentrationen (< 2 ppb) vor, während bei benutzten Filtern die Umgebungskonzentrationen in Abhängigkeit des Beladungszustands der Filter bis auf die Reinluftseite gelangten und dort die Konzentrationsspitzen mit kleineren Spitzenwerten widerspiegelten. Der beginnende Durchbruch eines Kathodenluftfilters wird somit durch immer häufiger auftretende und größer werdende Konzentrationsspitzen auf der Reinluftseite angezeigt (siehe Abbildung 49 und Abbildung 50).

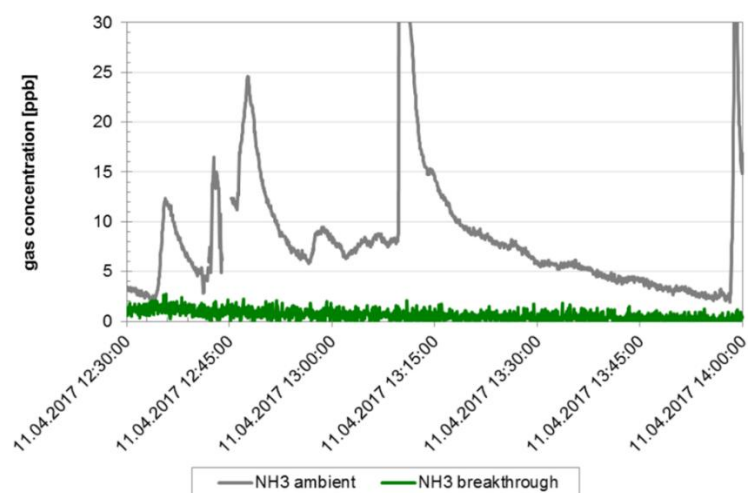


Abbildung 49: Durchbruchverhalten für NH_3 unter realen Bedingungen im Fahrversuch an einem Flachfiltermedium [17].

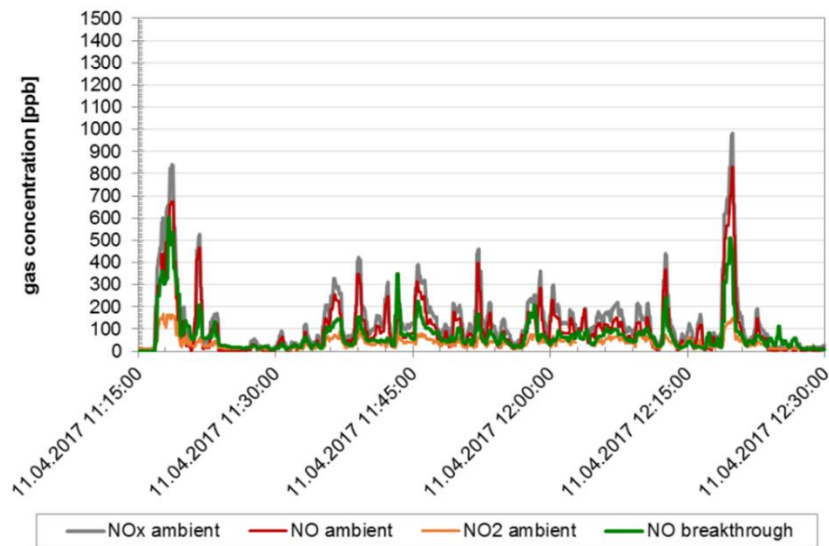


Abbildung 50: Durchbruchverhalten für NO_2 unter realen Bedingungen im Fahrversuch an einem Flachfiltermedium [17].

Zur Detektion dieser Konzentrationsspitzen wurden neue Algorithmen durch Auswertung der mittleren Änderungsrate des relativen Widerstands pro Zeitintervall entwickelt. Dazu wurden unterschiedlich lange Zeitintervalle, simulierte Konzentrationsspitzen für die Prüfgase NH_3 und NO_2 sowie die resultierenden Signalverläufe analysiert. Abbildung 51 beschreibt die Ausgangssituation.

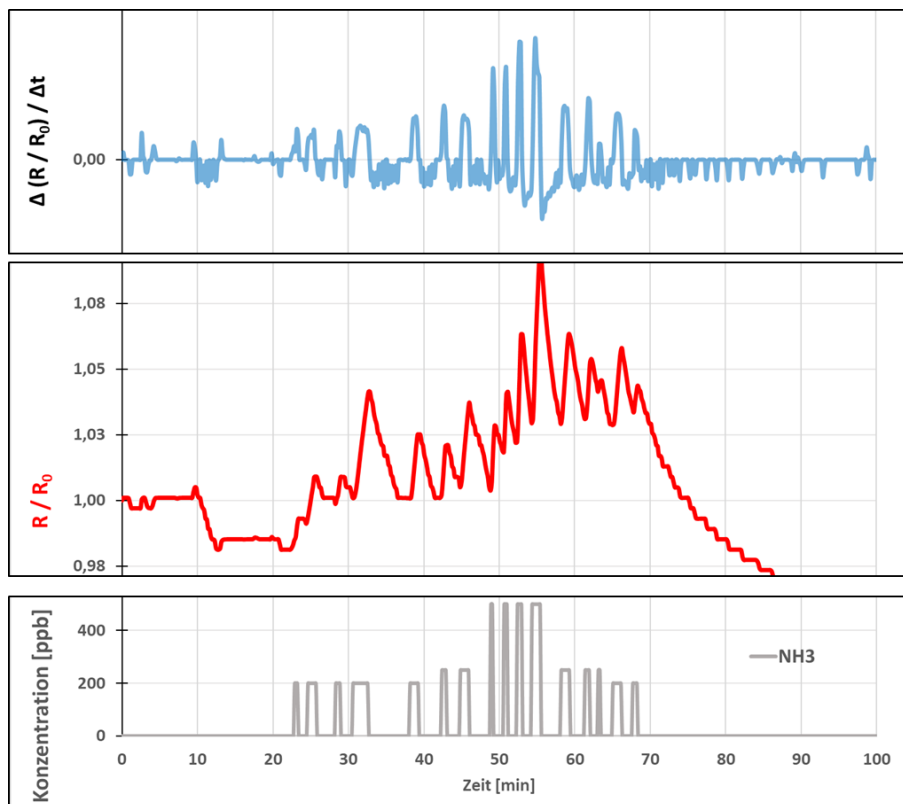


Abbildung 51: Simulation eines Kathodenluftfilter-Durchbruchs mittels Konzentrationsspitzen für NH_3 und Auswertung der Sensor-Reaktion. Ausgangssituation. Unten: Erzeugung von Konzentrationsspitzen. Mitte: Zeitlicher Verlauf des relativen Widerstands. Oben: Mittlere Änderungsrate des relativen Widerstands.

Für ein schematisiertes Muster auf Basis des reinluftseitigen Konzentrationsverlaufs von NH_3 in Abbildung 51 wurde die Probe i-159 ($\text{PAni} + \text{H}_2\text{SO}_4$) mit NH_3 beaufschlagt und die Sensor-Reaktion, dargestellt als relativer Widerstand $f(t) = R / R_0$, aufgezeichnet. Aus diesem Signalverlauf wurde die mittlere Änderungsrate des relativen Widerstands berechnet, mit:

$$f'(t) = [f(t_2) - f(t_1)] / [t_2 - t_1] = \Delta(R / R_0) / \Delta t \quad (6)$$

Ausgehend von der mittleren Änderungsrate des relativen Widerstands $f'(t)$ wurde bei Überschreitung einer Trigger-Schwelle (TS) eine Rechteckfunktion erzeugt, mit:

$$\text{Rect}(t) = 0 \quad \text{wenn } \Delta(R / R_0) / \Delta t < \text{TS} \quad (7)$$

$$\text{Rect}(t) = 1 \quad \text{wenn } \Delta(R / R_0) / \Delta t > \text{TS} \quad (8)$$

Zum Startzeitpunkt jedes Rechtecks wurde der dann gemessene Sensorwiderstand als neuer Bezugswiderstand R_{ref} definiert und solange konstant gehalten, wie die Rechteckfunktion den Wert 1 hatte. Der Bezugswiderstand R_{ref} , der für jedes Intervall der Rechteckfunktion einen individuellen Wert annahm, ersetzte damit den konstanten Widerstand R_0 zum Startzeitpunkt der gesamten Messdauer. Mit diesen definierten Bezugswiderständen erfolgte die Neuberechnung der Sensor-Reaktion, mit:

$$R / R_{\text{ref}} = R(t_n) / R(t_{n-1}) \quad \text{wenn } \text{Rect}(t) = 0 \quad (9)$$

$$R / R_{\text{ref}} = R(t_n) / R_{\text{ref},i} \quad \text{wenn } \text{Rect}(t) = 1 \quad (10)$$

und $R_{\text{ref},i}$ – Sensorwiderstand zum Beginn jedes Rechteckintervalls i . Abschließend wurde eine Signalglättung implementiert durch Definition einer Detektions-Schwelle (DS), mit:

$$(R / R_{\text{ref}})_{\text{geglättet}} = 1 \quad \text{wenn } R / R_{\text{ref}} < \text{DS} \quad (11)$$

$$(R / R_{\text{ref}})_{\text{geglättet}} = R / R_{\text{ref}} \quad \text{wenn } R / R_{\text{ref}} \geq \text{DS} \quad (12)$$

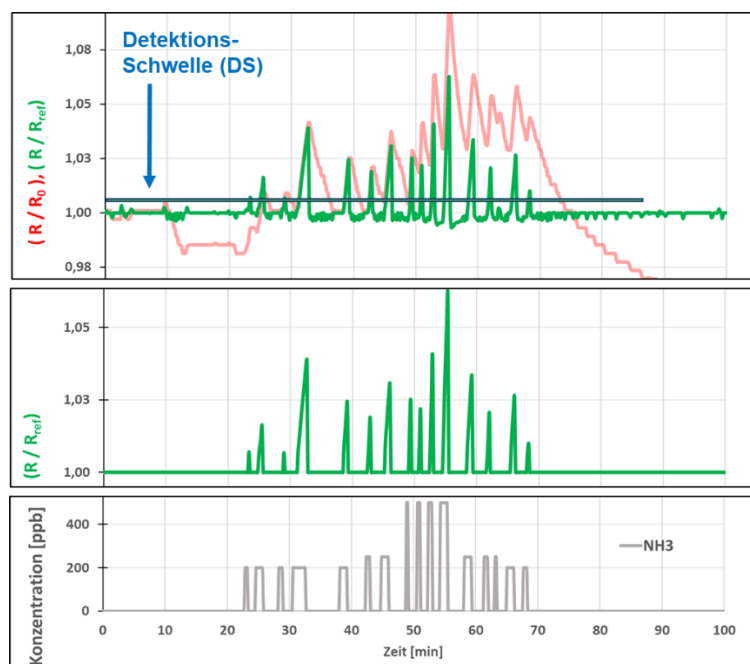


Abbildung 52: Simulation eines Kathodenluftfilter-Durchbruchs mittels Konzentrationsspitzen für NH_3 und Auswertung der Sensor-Reaktion. Algorithmen-Entwicklung.

Die Anwendung der Algorithmen auf die beschriebene Messung (siehe Abbildung 51) zeigt Abbildung 52.

Der neue Bezugswert R_{ref} für jedes Rechteckintervall führte zur Transformation des ursprünglichen Signalverlaufs (R / R_0) auf die Bezugslinie mit dem Wert „1“ durch die Funktion R / R_{ref} . Im Ergebnis wurden die zugrundeliegenden Konzentrationsspitzen von simulierten NH_3 -Durchbrüchen eindeutig der bearbeiteten Sensor-Reaktion, sowohl näherungsweise in der Größe der Messwerte als auch in deren zeitlicher Abfolge, zugeordnet.

Der Einsatz der neuen Algorithmen zur Detektion von NO_2 , auch in der zeitlichen Abfolge von NH_3 und NO_2 , konnte ebenfalls erfolgreich gezeigt werden. Dazu wurden die simulierten NH_3 -Konzentrationsspitzen um NO_2 -Konzentrationsspitzen erweitert und neuwertige, unbehandelte PANi-Proben damit beaufschlagt. Wie erwartet, reagierte die beispielhaft dargestellt Probe i-176 mit einem proportionalen Signalverlauf auf die NH_3 -Exposition und mit einem integrierenden Signalverlauf der Sensor-Reaktion (R / R_0) auf die NO_2 -Exposition (siehe Abbildung 53).

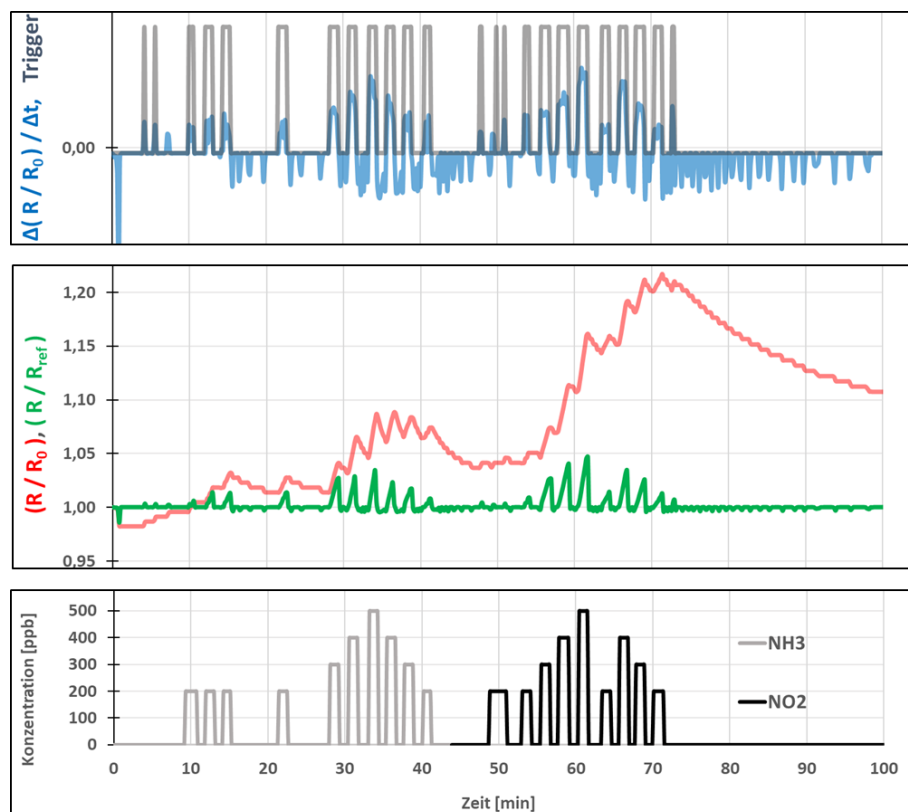


Abbildung 53: Simulation eines Kathodenluftfilter-Durchbruchs mittels Konzentrationsspitzen für NO_2 und Auswertung der Sensor-Reaktion. Algorithmen-Entwicklung.

Die Umrechnung der Sensor-Reaktion auf die neue Funktion (R / R_{ref}) zeigte auch für die Detektion von NO_2 die eindeutige Zuordnung der Sensor-Reaktion zur NO_2 -Exposition.

Ein Beispiel für die Auswertung der Sensor-Reaktionen eines vollständig bestückten Durchbruchsensor-Arrays zeigt Abbildung 54.

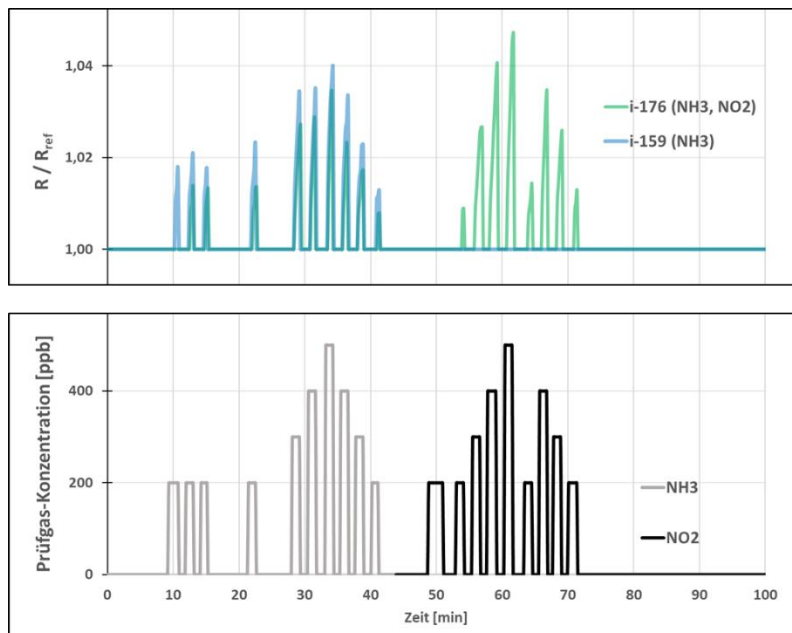


Abbildung 54: Anwendung der Algorithmen auf das Durchbruchsensor-Array.

Das Array bestand aus einem Sensor zur Detektion von NO_2 (i-176) und zwei Sensoren zur Detektion von NH_3 (i-159 und ebenfalls i-176). Die Auswertung der Sensor-Reaktion, dargestellt als mit den neuen Auswertelgorithmen bearbeiteter relativer Widerstand R / R_{ref} , lieferte für Gas-Expositionen von NH_3 im sub-ppm-Bereich Sensor-Reaktionen vom Sensor i-159 und dem Sensor i-176. Wenn beide Sensoren ein Signal generierten, lag das Schadgas NH_3 vor. Bei Gas-Expositionen von NO_2 im sub-ppm-Bereich lieferte die Auswertung Sensor-Reaktionen vom Sensor i-176 und keine Reaktion des Sensors i-159. Wenn nur ein Sensor ein Signal generierte, lag das Schadgas NO_2 vor. Durch die Implementierung der neuen Algorithmen in die Auswerte-Software konnten simulierte Konzentrationsspitzen im sub-ppm-Bereich durch PANi-beschichtete Interdigitalelektroden detektiert und auf Grund des beschriebenen Alterungsverhaltens zumindest für eine bestimmte Zeitdauer selektiv zwischen NH_3 und NO_2 unterschieden werden.

Um diesen Schwachpunkt der Praxistauglichkeit zur NO_2 -Detektion zu beseitigen, wurden zusätzliche Untersuchungen mit resistiven Halbleiter-Gassensoren für NO_2 durchgeführt. Ebenso wie leitfähige Polymere reagieren Halbleiter-Gassensoren mit einer Widerstandsänderung auf Gas-Expositionen. Daher lag es nahe, die neuen Auswertelgorithmen für die Anwendbarkeit mit einem den Stand der Technik repräsentierenden Halbleiter-Gassensor für NO_2 zu untersuchen. Ein Beispiel der Sensor-Reaktionen zeigt Abbildung 55. Durch zwischenzeitlich durchgeführte mehrfache Exposition mit NO_2 zeigte der Sensor i-176 (PANi, alt) keine Sensitivität für NO_2 (siehe oberes Diagramm). Der zusätzlich in das Durchbruchsensor-Array integrierte Halbleiter-Gassensor für NO_2 (Bezeichnung Sensor MOX, mittleres Diagramm) reagierte eindeutig und mit großer Sensitivität auf die NO_2 -Exposition. Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, dass dieses positive Ergebnis nur durch die Anwendung der neuen Auswertelgorithmen ermöglicht wurde. Eine dem Stand der Technik entsprechende Auswertung der

Sensor-Reaktion des Halbleiter-Gassensors würde die Signaldrift nicht kompensieren und dadurch das eigentliche Messsignal überlagern.

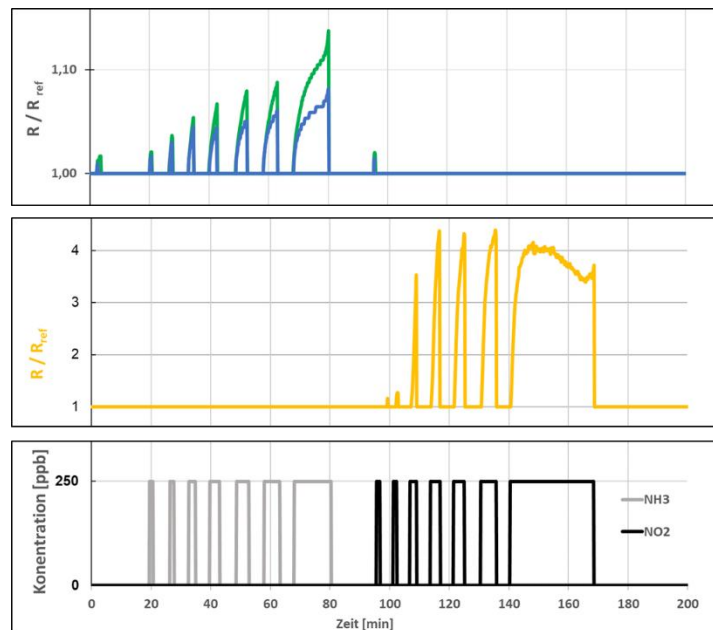


Abbildung 55: Anwendung der Algorithmen auf das Durchbruchsensor-Array mit zusätzlichem Halbleiter-Gassensor für NO_2 .

Eine weitere sehr positiv hervorzuhebende Eigenschaft der neuen Algorithmen war die intrinsische Eliminierung langsamerer Widerstands-Änderungen im Vergleich zu den schnelleren Änderungen beim Vorliegen von Konzentrationsspitzen. Dadurch wurde die Signaldrift des Sensorwiderstands auf Grund von Änderungen der Temperatur bzw. der relativen Luftfeuchtigkeit erfolgreich kompensiert. Die bisher verwendete mathematische Kompensation (s. o.) entfiel damit. Ein Beispiel dazu ist in Abbildung 56 dargestellt.

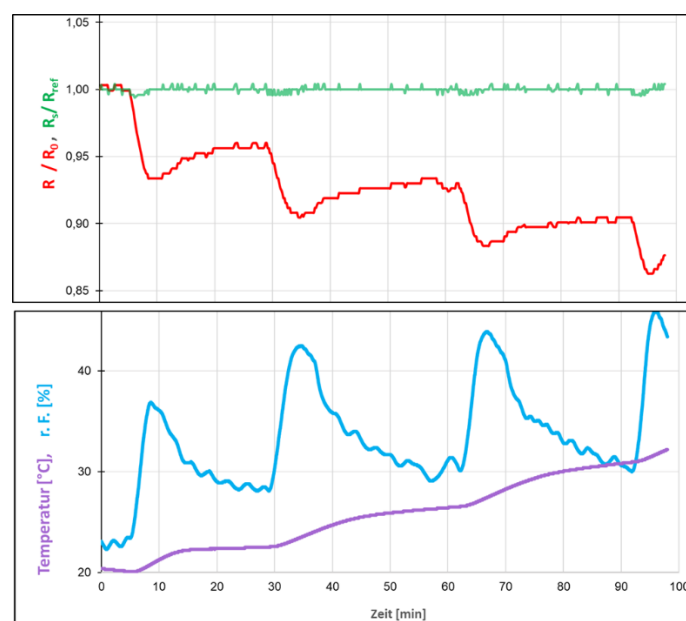


Abbildung 56: Kompensation von Änderungen der Temperatur und relativen Luftfeuchtigkeit.

Das untere Diagramm zeigt die Änderung der Temperatur mit einem Anstieg von ca. 0,33 °C/min. Die relative Luftfeuchtigkeit alternierte mit durchschnittlich ca. 3 %/min. Die aufgezeichnete Sensor-Reaktion der Probe, dargestellt als relativer Widerstand R / R_0 , spiegelte einen inversen Verlauf zu den Änderungen von Temperatur und rel. Luftfeuchtigkeit wider (oberes Diagramm). Die Auswertung mit den entwickelten Algorithmen führte zur gewünschten Kompensation und die berechnete Sensor-Reaktion R / R_{ref} wurde auf die Bezugslinie mit dem Wert 1 transformiert.

Mit der oben beschriebenen Systemlösung konnte eine erste Korrelation zwischen den Sensor-Reaktionen und dem Beladungszustand eines Kathodenluftfilters ermittelt werden.

Zur weiteren Untersuchung wurden die Sensorreaktionen hinsichtlich der NH_3 -Konzentration ermittelt, die sich bei Tests an Proben des entwickelten Flachfiltermediums (FFM) mit unterschiedlichen Beladungszuständen ergaben. Dazu wurden Durchbruchversuche an drei Proben des FFM mit jeweils 20 ppm NH_3 bis zu einem Durchbruch von 95 %, 50 % und 20 % durchgeführt. Die weiteren Prüfbedingungen waren 23 °C, 50 % relative Feuchte und 0,2 m/s Anströmgeschwindigkeit. Die prozentuale Beladung der Adsorbentienmischung in der FFM-Probe, die bis zu einem 20-prozentigen Durchbruch beladen wurde, betrug ca. 1 %, die der bis 50 % Durchbruch beladenen Probe 2 % und der bis 95 % Durchbruch beladenen Probe 2,5 %. Eine vierte Probe wurde im Neuzustand ohne NH_3 -Vorbeladung verwendet.

Diese vier Proben des Kathodenluftfilters wurden innerhalb des Versuchsstands in Strömungsrichtung vor dem Durchbruchsensor-Array platziert. Als Test-Konzentrationen zur Bestimmung der Sensor-Reaktionen bei unterschiedlichen Beladungszuständen wurden 250 ppb, 500 ppb, 1 ppm und 2 ppm NH_3 über eine Dauer von jeweils rund 5 Minuten bei konstanten Umgebungsbedingungen (24 °C, 35 % r.F.) dosiert. Im Durchbruchsensor-Array waren u.a. Sensoren zur Detektion von NH_3 , Probe i-148 (PAni NH_3) und Probe i-217 (PAni $\text{NH}_3 + \text{NO}_2$) integriert sowie weitere Sensoren zur Messung von Temperatur, relativer Luftfeuchtigkeit und Luftdruck. In Abbildung 57 ist die mit dem Durchbruchsensor-Array ausgewertete Rohgas-Konzentration dargestellt. Beide Sensoren zeigten einen ähnlichen Verlauf der Sensor-Reaktionen, dargestellt als relativer Widerstand R / R_{ref} . Bei der angestrebten Detektion von Gas-Expositionen im sub-ppm-Bereich hatten beide Sensoren eine Sensitivität von rund 6 % bis 9 % @ 250 ppb NH_3 , die ausreichend groß für die Detektion von Durchbrüchen beim anvisierten Einsatz an Kathodenluftfiltern war.

Zur Darstellung der Korrelation von Beladungszustand und Sensor-Reaktion, dargestellt als relative Widerstandsänderung $|R - R_{ref}| / R_{ref}$ in Prozent, wurden die Ergebnisse der unterschiedlich beladenen Filterproben (unbeladen, Beladungszustand von 1 %, 2 % und 2,5 %) in einem Diagramm mit doppelt-logarithmischer Skalierung aufgetragen (siehe Abbildung 58). Insbesondere bei den Ergebnissen zum Rohgas zeigte sich eine gerade Trendlinie, die einer Potenzfunktion bei linearer Skalierung entsprach. Dies war ein Indiz dafür, dass die entwickelten Sensoren, einschließlich der Algorithmen zur Signalauswertung, prinzipiell kalibrierfähig waren. Im Rahmen des Projektes wurden Untersuchungen zur Kalibrierfähigkeit nicht weiterverfolgt, da dies beim Einsatz als Durchbruchsensor nicht zwingend erforderlich war.

Die weiteren Kurvenverläufe bei unterschiedlichen Beladungszuständen lagen erwartungsgemäß alle unterhalb der Rohgas-Kurve. Jeweils zwei Trendlinien der dargestellten Beladungszustände lagen nah

beieinander und waren im Messbereich annähernd deckungsgleich für die Beladungszustände „unbeladen“ und 1 % bzw. für die Beladungszustände 2 % und 2,5 %.

Unter der Annahme der Kalibrierfähigkeit der Sensoren, die auf Grund der gerade verlaufenden Trendlinien wohlbegründet war, wurde aus den Trendlinien die reingasseitige NH_3 -Konzentration berechnet und auf die Rohgas-Konzentration bezogen. Die so ermittelten Durchbruchswerte lagen für die Proben mit geringer Beladung im Mittel bei 3,8 %. Für die größeren Beladungszustände von 2 % und 2,5 % lag der ermittelte Durchbruch im Mittel bei 18,3 %. Diese Untersuchungen zeigten, dass die Platzierung eines weiteren Sensor-Arrays auf der Rohluftseite vorteilhaft ist. In diesem Fall kann der Durchbruch durch Vergleich der Sensor-Reaktionen vor und hinter dem Kathodenluftfilter auf Basis von Messwerten berechnet werden. Bei Einsparung des rohluftseitigen Sensor-Arrays kann keine direkte Berechnung des Durchbruchs erfolgen. Weitere Erfahrungswerte und statistische Daten aus realen Fahrversuchen müssen in die Auswertelgorithmen implementiert werden, um die Wahrscheinlichkeit eines vorliegenden Durchbruchs abzuschätzen. In diesem Fall erfolgt die Durchbruchdetektion mit einer größeren Unsicherheit.

Die durchgeführten Untersuchungen und erreichten Ergebnisse haben gezeigt, dass das angestrebte Entwicklungsziel eines Durchbruchsensor-Arrays erreicht wurde.

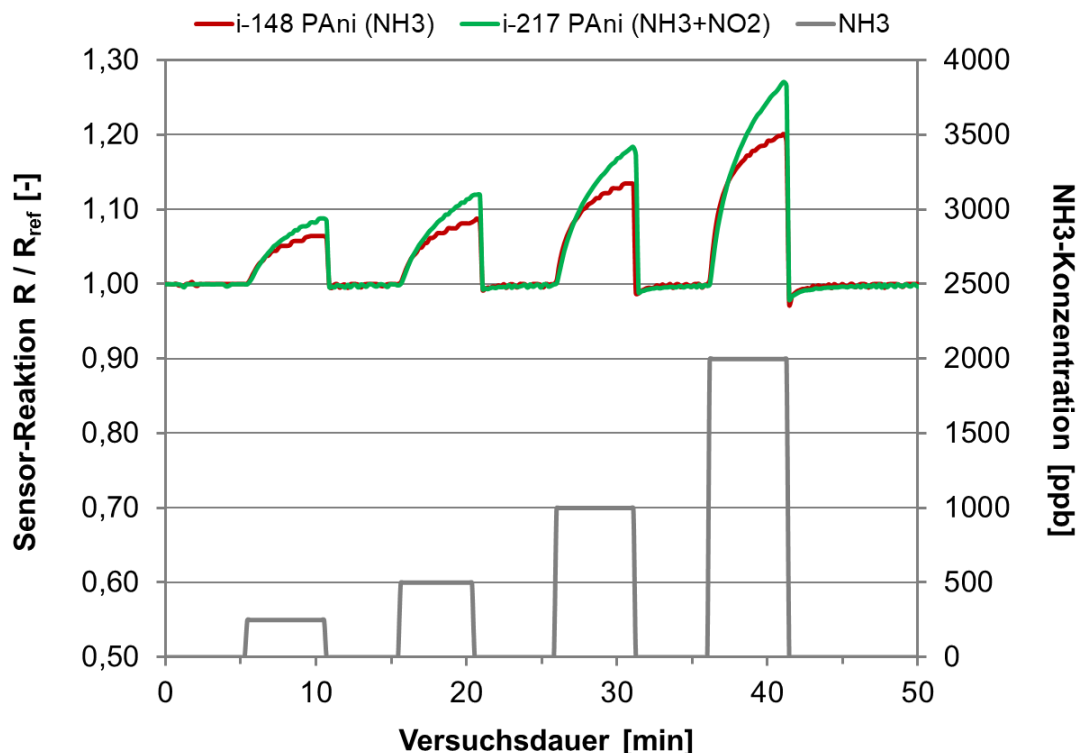


Abbildung 57: Sensor-Reaktion des Durchbruchsensor-Arrays mit den Proben i-148 und i-217 bei unterschiedlichen Rohgas-Konzentrationen für NH_3 .

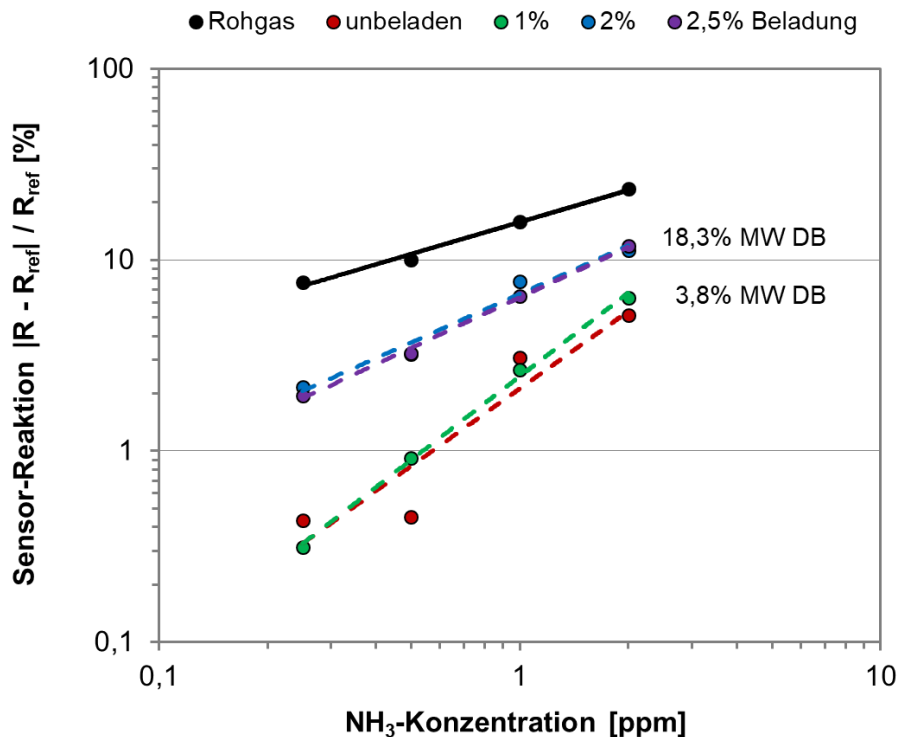


Abbildung 58: Sensor-Reaktion des Durchbruchsensor-Arrays der Probe i-217 für das Schadgas NH_3 bei verschiedenen Beladungszuständen des Kathodenluftfilters von nicht beladen, 20 %, 50 % und 95 % @ 20 ppm NH_3 .

1.2.7 AP 7: Entwicklung und Herstellung integrierter Filtersysteme inklusive Sensorik

Zur Vorbereitung der Auslegung und Herstellung eines Musters des integrierten Kathodenluftfilter-systems inklusive Sensorik wurden für das chinesische Schwesterprojekt Teilkomponenten für einen Funktionstest der entwickelten Sensorproben an die Universität Tongji verschickt. Zum Equipment gehörten je ein verkabeltes Sensor-Modul für die Zielgase NH_3 und NH_3+NO_2 , ein Mikrocontroller einschließlich peripherer Elektronik zur Spannungsversorgung und Signalausgabe, ein Eurostecker-Netzteil und eine ausführliche Dokumentation zur Funktionsweise, inklusive einiger Beispiele von mit den verschickten Sensorproben zuvor ermittelter Messergebnisse. Diese Arbeiten erfolgten auf Wunsch der chinesischen Kolleginnen und Kollegen und waren nicht Bestandteil der ursprünglichen Antragstellung im Projekt ISAAC. Die Sensorproben sollten zunächst an einer einzelnen LT-PEM Brennstoffzelle mit einer aktiven Fläche von 5 cm x 5 cm, den Prüfgasen NH_3 und NO_x , im Konzentrationsbereich von 100 ppb bis 20 ppm und einem Volumenstrom bis 5 l/min untersucht werden. Die Sensorproben sollten deren prinzipielle Funktionsfähigkeit während der Experimente zeigen.

Für diese Untersuchungen wurde zur Verfügung gestellt:

- Eine Sensorprobe für NH_3 (reversibel messend, mit Lastwiderstand vorbereitet und mit elektrischen Anschlüssen versehen. Diese Ausstattung entspricht prinzipiell den Angeboten in Elektronikshops für vergleichbare Sensoren, z.B. Halbleitersensoren.),

- eine Sensorprobe für $\text{NH}_3 + \text{NO}_2$ (NH_3 siehe oben, NO_2 teilweise irreversibel messend, mit Lastwiderstand vorbereitet und mit elektrischen Anschlüssen versehen. Sensitivität für NO_2 nimmt bei wiederholten Prüfungen mit NO_2 stetig ab, danach nur noch Sensitivität für NH_3 vorhanden.),
- ein Mikrocontroller zur Spannungsversorgung der Sensorproben und Ausgabe des Messsignals in Form einer Gleichspannung (Das Messsignal ist proportional zum Widerstand der Sensorprobe und kann mit bereitgestellten Formeln berechnet werden. Es wird keine Kompensation des Messsignals bei Änderungen von Temperatur und relativer Feuchtigkeit durchgeführt, da dies bei konstanten Laborbedingungen obsolet ist. Eine Kalibrierkurve wurde nicht erstellt, da für die Funktion eines Durchbruchdetektors eine eindeutige qualitative Reaktion auf die Zielgase im ppb-Bereich ausreichend ist und angestrebt wird.).

Abbildung 59 zeigt ein Foto der verschickten Sensorproben für NH_3 und NO_2+NH_3 .



Abbildung 59: An das chinesische Schwesterprojekt verschickte Sensoren für NH_3 und NO_2+NH_3 mit Verkabelung zum Mikrocontroller.

Die Verkabelung zum Mikrocontroller ist schematisch in Abbildung 60 dargestellt.

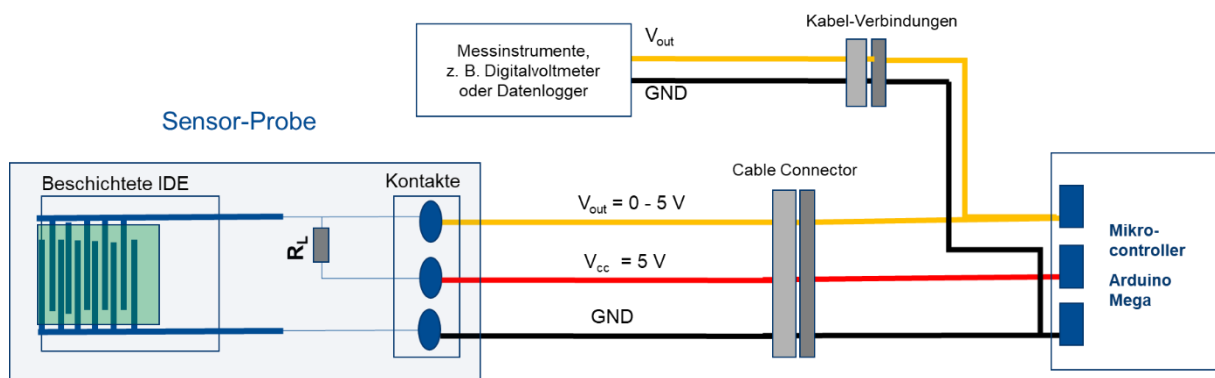


Abbildung 60: Schematische Darstellung zur Verkabelung der Durchbruchsensoren mit dem Mikrocontroller und optionalen Messgeräten zur Datenaufzeichnung.

Die ursprünglich mit der Tongji Universität vereinbarten Versuche zur Erprobung der Sensorproben wurden bedauerlicherweise nicht durchgeführt.

Für den Einsatz in mobilen LT-PEM Brennstoffzellensystemen steht die Produktfamilie ENTARON FC zur Verfügung [30]. Diese besteht aus Standard-Filterssystemen (Filterelement und -gehäuse), deren Größe von dem für das Erreichen der erforderlichen Systemleistung in kW Luftdurchsatz bestimmt wird. In Diskussionen mit den Projektpartnern im chinesischen Schwesterprojekt wurde die Baugröße ENTARON FC 7.5, geeignet für Leistungen zwischen 80 und 130 kW, für den weiteren Verlauf des Projekts ausgewählt. Für die Versuche wurden daher aus dem neu entwickelten Filtermedium die ENTARON FC 7.5-Elemente gefertigt und erprobt. Durch den erfolgreichen Einsatz ähnlicher Komponenten im Feld ist bekannt, dass deren Funktion nicht durch die auftretenden Änderungen in den automobilen Einsatzbedingungen negativ beeinflusst werden. Anhand von kommerziell verfügbaren Brennstoffzellen-Modulen und Kathodenluftfiltern wurden mögliche Konfigurationen zur Integration des Durchbruchsensor-Arrays und der notwendigen Auswerteelektronik diskutiert und festgelegt. Um das validierte Design aus der Entwicklungsphase des Durchbruchsensor-Arrays mit einer Geschwindigkeit der Luftströmung über den gassensitiven Oberflächen von maximal 0,5 m/s zu realisieren, wurde ein Bypass für das Array auf der Reinluftseite des Kathodenluftfilters favorisiert. Innerhalb des Rohrleitungssystems rund um ein Brennstoffzellen-Modul zum Anschluss peripherer Komponenten wie z. B. Kathodenluftfilter, Kompressor oder Schalldämpfer lagen je nach Leistung der Brennstoffzellen die Geschwindigkeiten der Luftströmung im Bereich von bis zu mehreren Metern pro Sekunde. Durch den Bypass wurden die Strömungsgeschwindigkeiten bedarfsgerecht verringert.

Ausgenutzt wurden hierfür die Zusammenhänge wie sie in der Kontinuitätsgleichung der Strömungsmechanik beschrieben sind. Durch eine Entnahme von Probenluft über eine Öffnung mit schmalen Durchmesser und einer anschließenden Aufweitung des Querschnitts ließ sich eine Abbremsung des Luftstroms ohne Ventile oder andere zusätzliche Komponenten bewerkstelligen. Die abgebremste zu analysierende Luft überstrich die eingefügten Sensoren und wurde anschließend wieder dem Hauptstrom zugeführt.

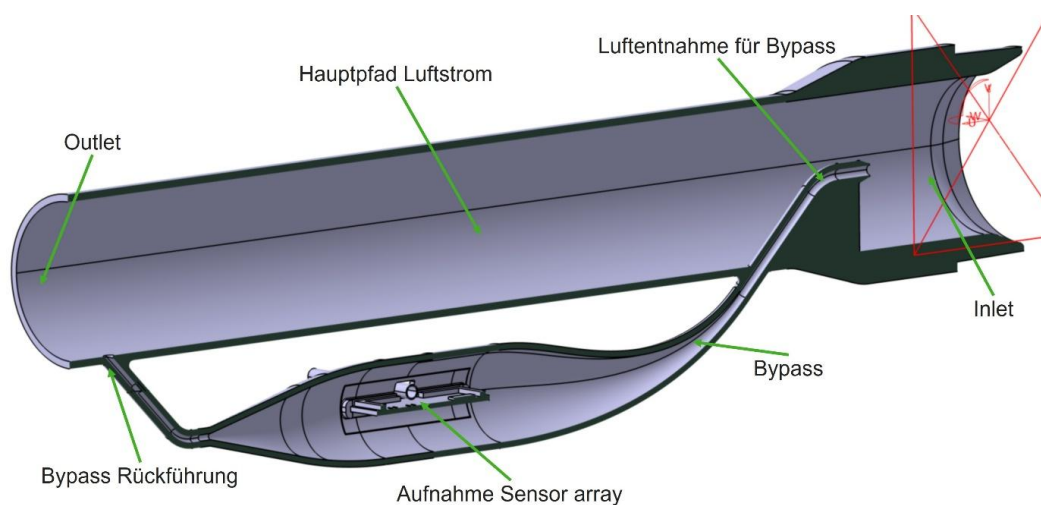


Abbildung 61: Integration des Bypasses in Luftführung.

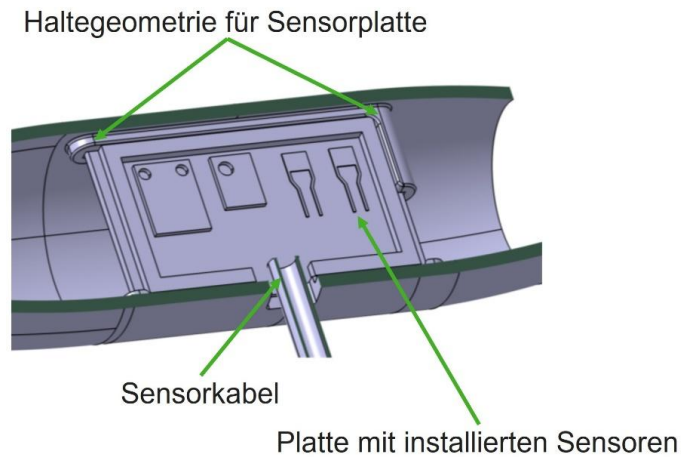


Abbildung 62: Detailansicht Sensoraufnahme im Bypass.

Die notwendige Querschnittsänderung wurde zunächst qualifiziert abgeschätzt, anschließend im Rahmen des gewählten Konzepts für die Sensoraufnahme in 3D gestaltet sowie in CFD-Simulationen getestet und optimiert. Innerhalb der Simulation konnte die Verringerung der Geschwindigkeit auf unter 0.2 m/s im unmittelbaren Bereich um die Sensoren herum nachgewiesen werden.

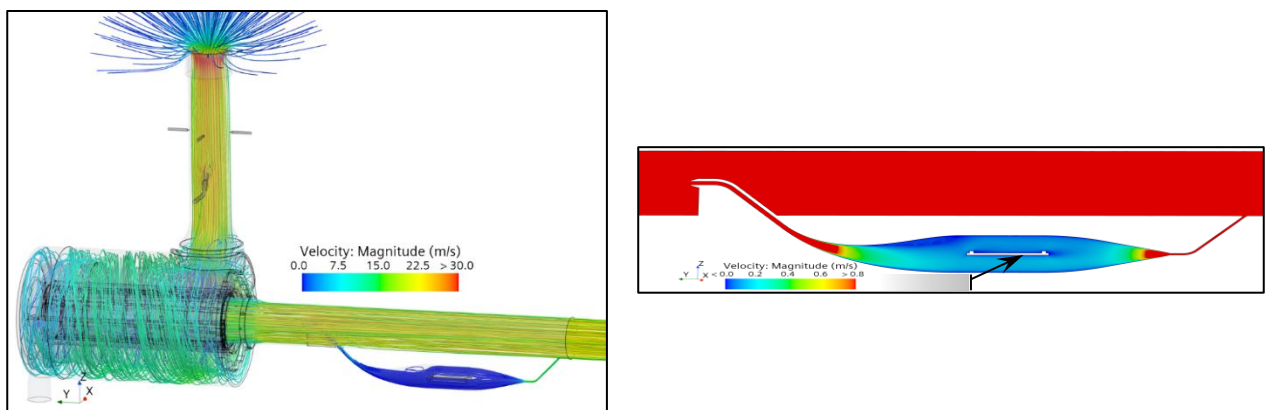


Abbildung 63: Strömungssimulation System (links) sowie Detail mit Bypass (rechts).

Die Herstellung des Bypasses erfolgte als 3D-Druck. Im Anschluss an den Druck wurde die Oberfläche des Bauteils durch eine Beschichtung versiegelt.

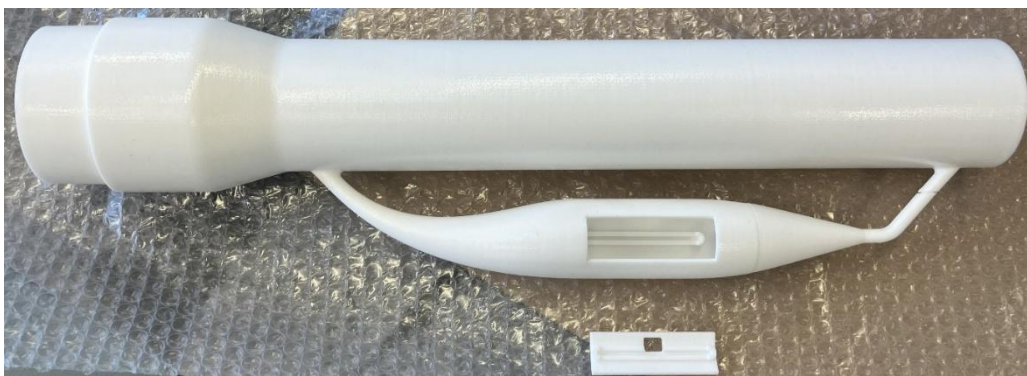


Abbildung 64: 3D-gedruckte Luftführung mit Bypass.

Im Anschluss erfolgte die Integration des Durchbruchsensor-Arrays in den Bypass. Hierbei wurde die Platte, auf der die Sensoren aufgebracht waren, in die vorgesehene Haltegeometrie eingesetzt, und die Kabel wurden durch die hierfür vorgesehene Öffnung nach außen geführt,



Abbildung 65: Einbau Sensorik in Bypass.

Anschließend wurde die Öffnung durch Einsetzen des Deckels verschlossen. Offene Spalte wurden mittels Dichtmasse abgedichtet und der gesamte Bypass abschließend umwickelt.

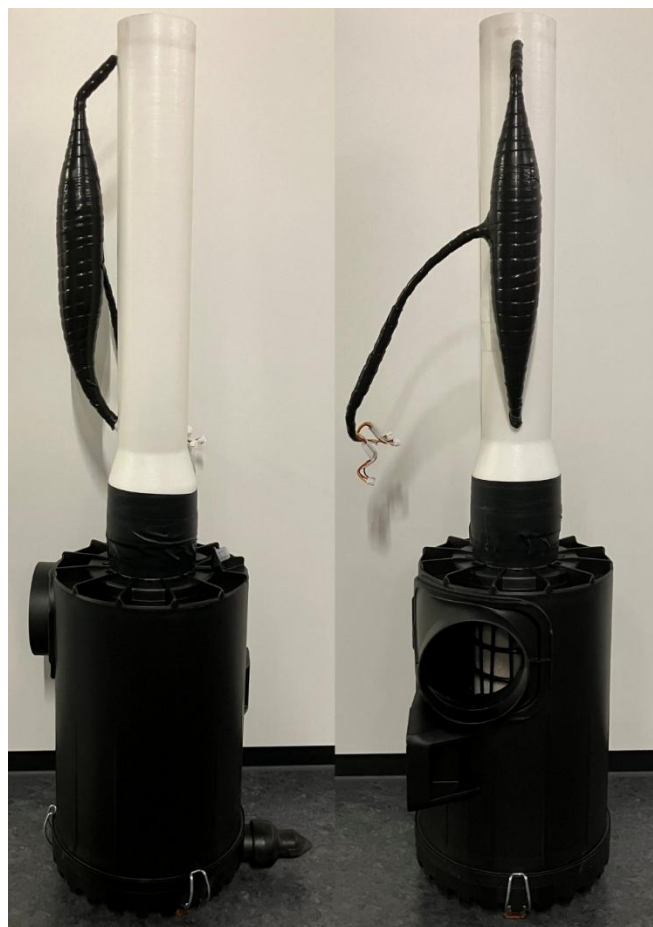


Abbildung 66: Zusammenbau Luftführung mit Bypass mit Filtergehäuse.

Als Durchbruchsensoren wurden eine neuwertige PANi-beschichtete Probe zur Detektion von NH_3 und ein Halbleiter-Sensor zur Detektion von NO_2 integriert sowie weitere Sensoren zur Messung von Temperatur, relativer Luftfeuchtigkeit und Luftdruck. Die Auswerteelektronik zur Erfassung und Verarbeitung der Sensor-Reaktionen umfasste die neuesten Algorithmen, einschließlich der Kompensation der allgemeinen Signaldrift und insbesondere der Kompensation von Auswirkungen auf Grund von Änderungen der Temperatur und relativen Luftfeuchtigkeit.

Untersuchungen zur Ermittlung der Praxistauglichkeit und Validierung der Algorithmen zur Auswertung der Sensor-Reaktionen erfolgten für ein vollständig ausgeführtes integriertes Kathodenluftfiltersystem inklusive Sensorik in AP 8.

1.2.8 AP 8: Testung des integrierten Filtersystems unter einsatznahen Bedingungen

Der in AP 7 entwickelte und hergestellte Bypass mit integriertem Durchbruchsensor-Array wurde in ein vollständig ausgeführtes Kathodenluftfiltersystem mit integrierter Sensorik im Außenluftfilterprüfstand der MANN+HUMMEL GmbH in Ludwigsburg eingebaut.

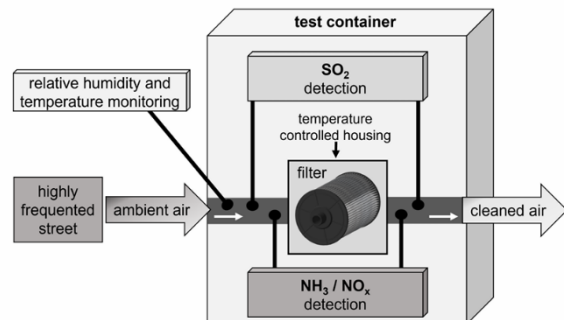


Abbildung 67: Außenluftprüfstand (links) sowie prinzipieller Messaufbau (rechts) [31]

Es wurden Untersuchungen mit zwei unterschiedlichen Zielrichtungen durchgeführt. Zum einen sollten Untersuchungen bei realitätsnahen Einsatzbedingungen zeigen, dass die Kompensation von Änderungen der Temperatur und relativen Luftfeuchtigkeit erwartungsgemäß durch die neuen Algorithmen erfolgte und die aufgezeichneten Sensor-Reaktionen keine ausgeprägten Signal-schwankungen zeigten. Für diese Versuche wurde der Bypass mit integrierter Sensorik auf der Reingasseite des Kathodenluftfilters eingebaut und ein neuwertiges Kathodenluftfiltermedium eingesetzt. Mit diesen Versuchsbedingungen bei realen Verläufen der Umgebungsbedingungen von Temperatur und relativer Luftfeuchtigkeit wurden ohne Exposition mit den Zielgasen NH_3 und NO_2 die in Abbildung 68 dargestellten Ergebnisse erreicht.

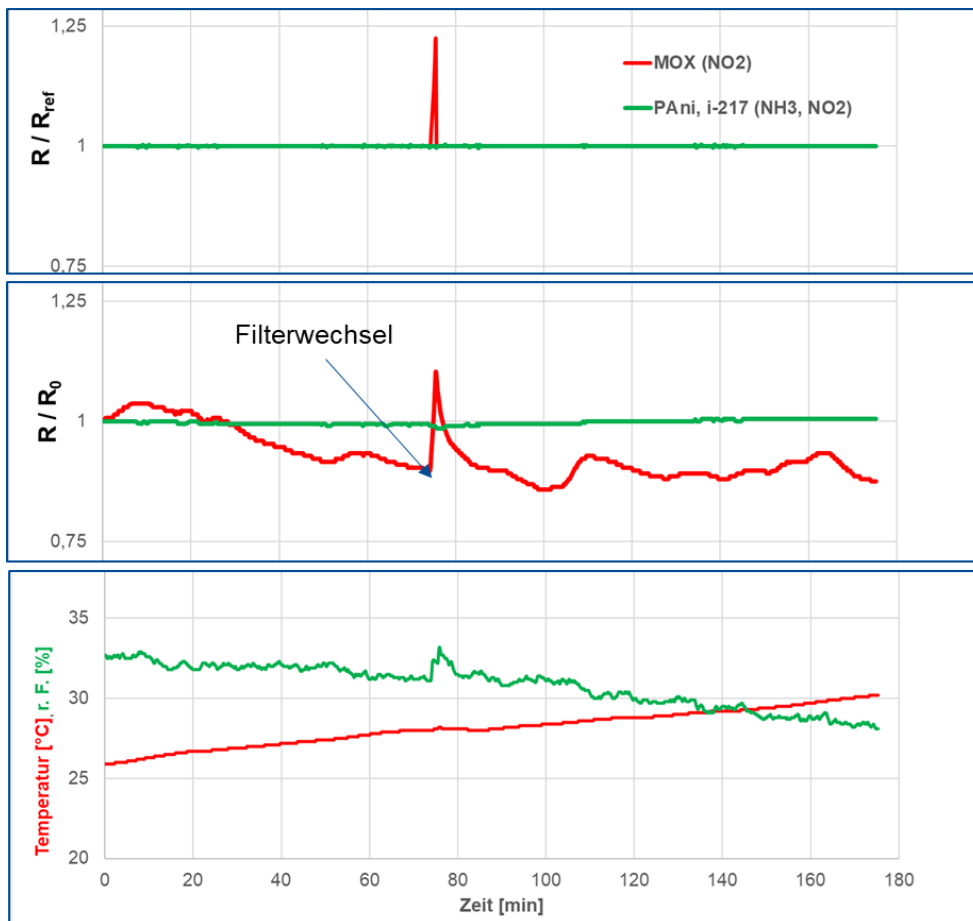


Abbildung 68: Sensorreaktion des Durchbruchsensor-Arrays unter realitätsnahen Einsatzbedingungen: bis Minute 74 mit unbeladenem Kathodenluftfilter, ab Minute 79 mit NH₃-vollbeladenem Kathodenluftfilter (Reingasmessung).

Schwankungen der Temperatur und der relativen Feuchte der Außenluft führten zu einer Drift in der Sensorreaktion (R / R_0), insbesondere beim eingesetzten Halbleitersensor (MOX). Dieser Effekt trat sowohl beim Einsatz eines unbeladenen Kathodenluftfilters als auch nach dem Austausch gegen ein mit NH₃ gesättigtes Kathodenluftfilter ab Minute 74 auf. Durch die Anwendung der neuen Referenzfunktion (R / R_{ref}) konnte dieser Drift jedoch vollständig kompensiert werden.

Beim Filterwechsel in der 74. Minute führte die starke Strömungsstörung zu einem Signalpeak beim MOX-Sensor, der durch die Referenzfunktion (R / R_{ref}) nicht kompensiert werden konnte. Dieses Verhalten entspricht dem einer Exposition gegenüber NO₂. Die PA ni-Sensoren reagierten hingegen nur schwach auf die Strömungsstörung, deren Einflüsse durch die Referenzfunktion (R / R_{ref}) vollständig eliminiert wurden.

Zum anderen sollten weitere Untersuchungen die Situation eines beginnenden bzw. bereits erfolgten Durchbruchs am Kathodenluftfiltermedium unter realitätsnahen Versuchsbedingungen abbilden. Aufgrund der sehr geringen mittleren Schadgaskonzentrationen auf der Rohluftseite des Außenluftfilter-Prüfstands von nur wenigen ppb NH₃ bzw. NO_x wurde parallel zu den oben beschriebenen Versuchen ein zweites Durchbruchsensor-Array direkt mit der Außenluft beaufschlagt. Dadurch bestand die Möglichkeit, zumindest Sensorreaktionen auf NO₂ bei gemessenen

Spitzenkonzentrationen von einigen hundert ppb in der Außenluft zu detektieren. Unter diesen Versuchsbedingungen – mit realen Schwankungen von Temperatur und relativer Luftfeuchtigkeit sowie realen Peak-Konzentrationen des Zielgases NO_2 – wurden die in Abbildung 69 dargestellten Ergebnisse erzielt.

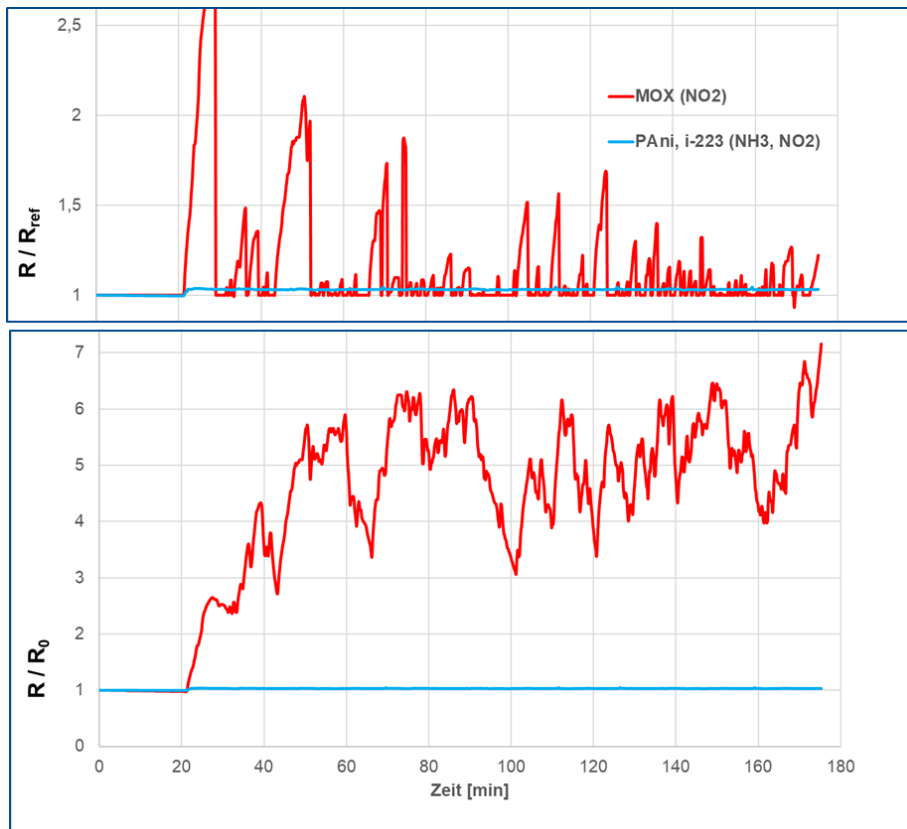


Abbildung 69: Sensorreaktion des Durchbruchsensor-Arrays unter realitätsnahen Einsatzbedingungen ohne Kathodenluftfilter (Rohgasmessung).

Der eingesetzte Halbleitersensor zeigte wie erwartet Reaktionen, die Konzentrationsspitzen von bis zu 1 ppm NO_2 entsprachen. Die gemessenen Spitzenwerte lagen jedoch höher als prognostiziert. Als mögliche Ursache sind die verstärkten Emissionen zahlreicher Baustellenfahrzeuge in der Nähe des Außenluftprüfstands anzunehmen, die während des Messzeitraums im Einsatz waren. In diesem Zusammenhang wurde die nahegelegene Straße asphaltiert.

Die beiden eingesetzten PA ni-Sensoren zeigten hingegen keine Reaktion auf die Gaskonzentrationen im Rohgas. Wie bereits die Laborversuche gezeigt haben, verlieren PA ni-Sensoren ihre Sensitivität gegenüber dem Zielgas NO_2 bei wiederholter Beaufschlagung. Die NH_3 -Konzentrationen in der städtischen Außenluft liegen zudem meist unterhalb der Nachweisgrenze des Sensor-Arrays für NH_3 .

Um den Einfluss der in der Außenluft enthaltenen Gaskomponenten auf die Funktionalität, Selektivität und Sensitivität des Sensor-Arrays detaillierter zu untersuchen, wurde der Versuch durch die Zugabe von Prüfgasen definierter Konzentrationen erweitert.

Zur Bestimmung der Reaktion des Sensor-Arrays auf die Zielgase NH_3 und NO_2 wurde im ersten Schritt ein Flachfiltermedium mit Adorbentienmischung (FFM) in den Rohgasstrom integriert. Die mit Hilfe

des FFM gefilterte Außenluft wurde anschließend schrittweise mit Prüfgaskonzentrationen von 250 ppb NH_3 und 125 ppb NO_2 angereichert und dem Sensor-Array zugeführt.

Im zweiten Schritt wurde das im Rohgasstrom integrierte FFM entfernt. Das dem Sensor-Array zugeführte Prüfgas in denselben Konzentrationen wie im ersten Schritt war dadurch zusätzlich von den in der Außenluft vorhandenen Gaskomponenten überlagert.

Der Vergleich der aufgezeichneten Sensorreaktionen mit und ohne Filterung der Außenluft ist in Abbildung 70 dargestellten Ergebnisse erzielt.

Die Sensorantwort der PAni-Sensoren für NH_3 zeigte keinen Unterschied zwischen dem Betrieb mit gefilterter und ungefilterter Außenluft. Dies weist darauf hin, dass die PAni-Sensoren keine Querempfindlichkeiten gegenüber den in der Außenluft vorhandenen Gaskomponenten aufweisen.

Der Halbleitersensor (MOX) für NO_2 zeigte bei einer Prüfgaskonzentration von 125 ppb unter Zuführung gefilterter Außenluft eine vergleichbare Reaktion wie in den Laborversuchen. Bei ungefilterter Außenluft war die Reaktion auf die zugeführte NO_2 -Konzentration von 125 ppb jedoch durch höhere Konzentrationen anderer in der Außenluft enthaltener Gaskomponenten überlagert und somit nicht eindeutig selektierbar.

Insgesamt zeigten die Ergebnisse, dass das entwickelte Muster des Durchbruchsensor-Arrays mit den zugehörigen Algorithmen zur Signalauswertung die Detektion von Durchbrüchen an Kathodenluftfiltern mit den Zielgasen NH_3 und NO_2 mit Konzentrationen im sub-ppm-Bereich auch unter realitätsnahen Umgebungsbedingungen ermöglicht. Das angestrebte Entwicklungsziel wurde damit uneingeschränkt erreicht.

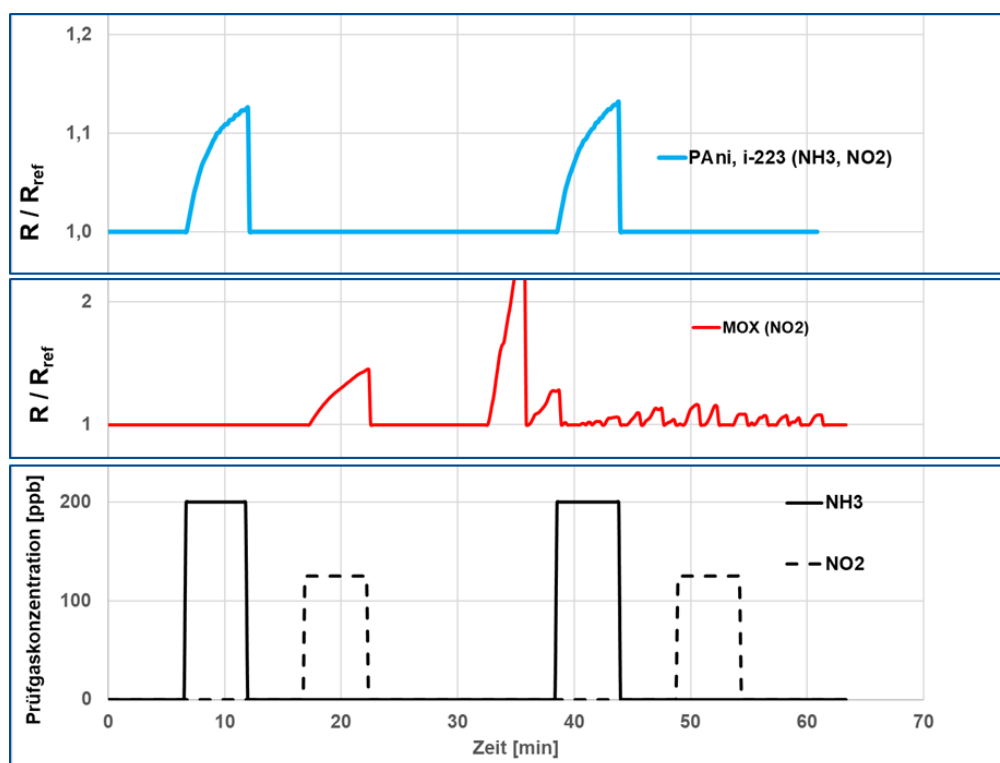


Abbildung 70: Sensorreaktion des Durchbruchsensor-Arrays unter realitätsnahen Einsatzbedingungen mit Prüfgas: bis Minute 32 mit FFM, ab Minute 33 ohne FFM.

2

2 Danksagung

Die Projektpartner danken dem Bundesministerium für Verkehr (BMV) für die finanzielle Unterstützung des Vorhabens (FKZ 03B11025A-C).

3 Abkürzungsverzeichnis

CSA	Camphorsulfonic Acid
CV	Cyclic Voltammetry
DLS	Dynamic Light Scattering
EC	Electrochemical (Sensor)
EDX	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
ECSA	Electrochemical active surface area
FEM	Forschungsinstitut für Edelmetalle und Metallchemie
FFM	Flat Filter Medium
FIB-REM	Focused Ion Beam – Rasterelektronenmikroskop
FVV	Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen e.V.
GDL	Gasdiffusions-Lage
GUI	Graphical User Interface
IDE	Interdigital-Elektrode
IUTA	Institut für Umwelt & Energie, Technik & Analytik e. V.
KFZ	Kraftfahrzeug
LT-PEM	Niedertemperatur-Polymerelektrolytmembran
MOX	Metal Oxide (Sensor)
MPSA	3-Mercapto-1-propanesulfonic acid
NDIR	Non-Dispersive Infrared
PAni	Polyanilin
PKW	Personenkraftwagen
SAM	Self-Assembled Monolayer
SGEC	Sino-German Electro Mobility Innovation and Support Center
UV	Ultraviolett
ZSW	Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg

4 Literaturverzeichnis

[1] Li, H., Shi, Z. und Zhang, J., "Impurities in Fuels and Air," in Encyclopedia of Electrochemical Power Sources (Amsterdam, Elsevier, 2009)

[2] Zamel, N. und Li, X., "Effect of contaminants on polymer electrolyte membrane fuel cells," Progress in Energy and Combustion Science, 37(3):292-329

[3] Yuan, X.-Z., Li, H., Yu, Y., Jiang, M. et al., "Diagnosis of contamination introduced by ammonia at

- the cathode in a polymer electrolyte membrane fuel cell,” *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(17):12464-12473, 2012
- [4] Cheng, X., Shi, Z., Glass, N., Zhang, L. et al., “A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation,” *Journal of Power Sources* 165(2):739 – 756, 2007
- [5] Nagahara, Y., Sugawa, S. und Shinohara, K., “The impact of air contaminants on PEMFC performance and durability,” *Journal of Power Sources* 182(2):422-428, 2008
- [6] Misz, U., “Evaluierung der kathodenseitigen Schädigungsmechanismen durch partikuläre und gasförmige Luftschadstoffe mit Hilfe von elektrochemischen Messmethoden zur Standzeiterhöhung von PEM-Brennstoffzellen (Kathodenluft II),“ Mai 2015, https://www.iuta.de/igf-docs/ab_-_kathodenluft_ii_16325n_2012-06-29.pdf
- [7] Harenbrock, M., Korn, A., Weber, A. und Hallbauer, E., "Cost-Efficient Cathode Air Path for PEM Fuel Cell Systems," SAE Technical Paper 2020-01-1176, 2020
- [8] Diersch, S. und Harenbrock, M., “Contamination Control for LT PEM Fuel Cell Systems,” 30th International Electric Vehicle Symposium (EVS30) Vol. 2, Red Hook, Curran Associates, 2018, 731-739, ISBN 978-1-5108-6370-5
- [9] Lenschow, P., Abraham, H.-J., Kutzner, K., Lutz, M. et al., “Some ideas about the sources of PM10,” *Atmospheric Environment* 35(suppl 1), 2001
- [10] Ehlers, C., “Mobile Messungen – Messung und Bewertung von Verkehrsemissionen,” *Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment* 229, (Jülich, Zentralbibliothek Verlag, 2014), ISBN 978-3-89336-989-8
- [11] Misz, U., Talke, A., Heinzl, A. und Konrad, G., “Sensitivity Analyses on the Impact of Air Contaminants on Automotive Fuel Cells,” *Fuel Cells* 16(4):444-462, 2016
- [12] Talke, A., Misz, U., Konrad, G., Heinzl, A. et al., “Influence of urban air on proton exchange membrane fuel cell vehicles – Long term effects of air contaminants in an authentic driving cycle,” *Journal of Power Sources* 400:556-565, 2018
- [13] Misz, U., Talke, A., Heinzl, A. und Beckhaus, P., “Effects, Damage Characteristics and Recovery Potential of Traffic-induced Nitric Oxide Emissions in PEM Fuel Cells under Variable Operating Conditions,” *Fuel Cells* 18(5):594-601, 2018
- [14] Talke, A., Misz, U., Konrad, G. und Heinzl, A., “Impact of Air Contaminants on Subscale Single Fuel cells and on Automotive Short Stack,” *Journal of Electrical Engineering* 3:70-79, 2015
- [15] Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen e.V. (FVV), Abschlussbericht „Anforderungen an die Kathodenluftqualität für LT-PEM Brennstoffzellen“, H1272, Frankfurt a. Main, 2021
- [16] US Department of Energy. DOE Technical Targets for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Components, <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-polymer-electrolyte-membrane-fuel-cell-components>, zugegriffen am 23.10.2025
- [17] MANN+HUMMEL Innenraumfilter GmbH & Co. KG, “Abschlussbericht Verbundvorhaben

ALASKA: Teilprojekt: Ermittlung der Filterkapazität: Laufzeit des Vorhabens: 01.12.2014 – 31.05.2017,“ MANN+HUMMEL Innenraumfilter GmbH & Co. KG, 2017

- [18] Plesu, N., Kellenberger, A., Mihali, M. und N. Vaszilcsin, „Effect of temperature on the electrochemical synthesis and properties of polyaniline films,“ *Journal of Non-Crystalline Solids* 356(20): 1081-1088, 2010
- [19] Chen, W. C., Wen, T. C. und Gopalan, A., „Negative capacitance for polyaniline: an analysis via electrochemical impedance spectroscopy,“ *Synthetic Metals* 128(2): 179-189, 2002
- [20] Chen, W. C., Wen, T. C. und Gopalan, A., „The inductive behavior derived from hydrolysis of polyaniline,“ *Electrochimica Acta* 47: 4195-4206, 2002
- [21] Korent, A., Soderžnik, K. Ž., Šturm, S. und Rožman, K. Ž., „A Correlative Study of Polyaniline Electropolymerization and its Electrochromic Behavior,“ *Journal of The Electrochemical Society* 167(10): 106504, 2020
- [22] Yano, J., Yoshikawa, K. und Kitani, A., „Kinetic Study of the Electropolymerization of Aniline Using Chronoamperometric Techniques,“ *Analytical Sciences* 13: 741–746, 1997
- [23] Cho, S., Lee, J. S. und Joo, H., „Recent developments of the solution-processable and highly conductive polyaniline composites for optical and electrochemical applications,“ *Polymers*, 11(12):1965, 2019
- [24] DiTullio, B. T., Wright, C. J., Hayes, P., Molino, P. J., et. al., „Surface modification of polyaniline nanorods with thiol-terminated poly (ethylene oxide),“ *Colloid and Polymer Science* 296(4):637-645, 2018
- [25] Schweiss, R., Zhang, N. und Knoll, W., „Layer-by-layer composite films of polyaniline and vanadium pentoxide sol gels studied by electrochemical surface plasmon spectroscopy,“ *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 7(44), 1-5, 2007
- [26] Flanagan, K. A., Sullivan, J. A. und Müller-Bunz, H., „Preparation and characterization of 4-dimethylaminopyridine-stabilized palladium nanoparticles,“ *Langmuir*, 23(25): 12508-12520, 2007
- [27] Gamboa, S. M., Rojas, E. R., Martínez, V. V. und Vega-Baudrit, J. „Synthesis and characterization of silver nanoparticles and their application as an antibacterial agent,“ *International Journal of Biosensors & Bioelectronics*, 5(5): 166-173, 2019
- [28] Velgosova, O., Mačák, L., Čižmárová, E. und Mára, V., „Influence of Reagents on the Synthesis Process and Shape of Silver Nanoparticles,“ *Materials* 15(19): 6829, 2022
- [29] Su, P.-G. und Yang, L.-Y., „NH₃ gas sensor based on Pd/SnO₂/RGO ternary composite operated at room-temperature,“ *Sensors and Actuators B: Chemical*, 223: 202-208, 2016
- [30] Harenbrock, M., Hallbauer, E., Heilmann, T. und Hanselmann, M., „Effiziente Kathodenluftfilter zum Schutz von Brennstoffzellen“, *ATZ heavyduty*, 14: 34–37, 2021
- [31] Haynl, C. und Hallbauer, E., „Investigations on cathode air filters used under realistic operating conditions,“ *Präsentation, Filtech, Köln*, 2024