



forschen.  
vernetzen.  
anwenden.

# Innovationsreport 2023

Industrielle Gemeinschaftsforschung

IGF-Forschungsvorhaben 21279 N

## Entwicklung von Detektionssystemen mit elektrochemisch aktiven Oberflächen zur online Überwachung von Filteranlagen (AMC-Control II)

**Laufzeit:**

01.08.2020 – 31.07.2023

**Beteiligte Forschungsstelle(n):**

fem Forschungsinstitut Edelmetalle und Metallchemie  
Schwäbisch Gmünd

Institut für Umwelt & Energie, Technik & Analytik e. V.  
Forschungsabteilung Luftreinhalteung & Gasreinigung

# Schlussbericht vom 04.01.2024

---

zu IGF-Vorhaben Nr. 21279N

## Thema

Entwicklung von Detektionssystemen mit elektrochemisch aktiven Oberflächen zur online-Überwachung von Filteranlagen

## Berichtszeitraum

01.08.2020 bis 31.07.2023

## Forschungsvereinigung

Umwelttechnik

Institut für Umwelt & Energie, Technik & Analytik e.V. - IUTA

Bliersheimerstraße 58 - 60

47229 Duisburg

## Forschungseinrichtung(en)

1: fem Forschungsinstitut für Edelmetalle und Metallchemie

Katharinenstraße 17

73525 Schwäbisch Gmünd

2: Institut für Umwelt & Energie, Technik & Analytik e.V. - IUTA

Bliersheimerstraße 58 - 60

47229 Duisburg

Gefördert durch:

## 1 Inhalt

1	Inhalt.....	1
2	Einleitung.....	2
3	Durchgeführte Arbeiten (Gegenüberstellung der durchgeführten Arbeiten und des Ergebnisses mit den Zielen.) .....	2
3.1	AP 1 Charakterisierung der 3D-Trägermaterialien .....	2
3.1.1	IUTA .....	2
3.1.2	fem .....	4
3.2	AP 2 Vorbehandlung und Aktivierung der Trägermaterialien .....	6
3.2.1	AP 2.1 Vorbehandlung und Aktivierung .....	6
3.2.2	AP 2.2 Kontaktierung .....	10
3.3	AP 3 Aufbau von Prüfständen und Messtechnik .....	11
3.3.1	AP 3.1 Prüfstand .....	11
3.3.2	AP 3.2 Messtechnik.....	13
3.4	AP 4 Elektrochemische Abscheidung von Metall- und Metalllegierungs-partikeln sowie von leitfähigen Polymerschichten und deren Charakterisierung.....	16
3.4.1	AP 4.1 Galvanische Metallabscheidung.....	16
3.4.2	AP 4.2 Elektrochemische Abscheidung intrinsisch leitfähiger Polymere.....	16
3.4.3	AP 4.3 Erzeugung neuartiger Hybridschichten .....	19
3.5	AP 5 Charakterisierung gassensitiver Schichten.....	21
3.6	AP 6 Optimierung der elektrochemisch erzeugten Überzüge.....	31
3.7	AP 7 Projektleitung, Dokumentation und Transfer .....	41
3.7.1	IUTA .....	41
3.7.2	fem .....	41
4	Verwendung der Zuwendung .....	42
4.1	Personalausgaben.....	42
4.2	Geräteausgaben.....	42
4.3	Leistungen Dritter .....	42
5	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeiten .....	42
6	Wissenschaftlich-technischer und wirtschaftlicher Nutzen der erzielten Ergebnisse insbesondere für KMU sowie ihres innovativen Beitrags und ihrer industriellen Anwendungsmöglichkeiten .....	43
7	Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft.....	44
7.1	Durchgeführte Transfermaßnahmen .....	44
7.2	Geplante Transfermaßnahmen .....	46
7.3	Einschätzung zur Realisierbarkeit des vorgeschlagenen und aktualisierten Transferkonzepts.....	46
8	Förderhinweise und Danksagung.....	47
9	Literaturverzeichnis .....	48
10	Abbildungsverzeichnis .....	49

## 2 Einleitung

Das Ziel des Forschungsvorhabens „AMC Control II“ war die Entwicklung von einfach aufgebauten und kostengünstig herstellbaren Durchbruchdetektoren für die AMC Kontaminanten Ammoniak und Formaldehyd. Schwerpunkte im Vorhaben lagen in der Entwicklung von gassensitiven Oberflächen für die Reaktion mit Schadgasen (fem) und der Detektion von Widerstandsänderungen auf Grund der Gas-Festkörper-Wechselwirkung unter besonderer Berücksichtigung des Einflusses von Änderungen der Luftfeuchtigkeit und Temperatur (IUTA).

Es wurden Polymerschichten elektrochemisch auf Interdigitalelektroden aufgebracht sowie metallische Nanopartikel galvanisch mittels Pulse Plating Technik abgeschieden und in die Polymerschichten eingebaut. Die Proben wurden hinsichtlich ihrer Eignung charakterisiert und Untersuchungen in einer Prüfkammer bei unterschiedlicher Schadgas-Konzentration, Temperatur und Luftfeuchtigkeit durchgeführt. Eine entwickelte Auswerteelektronik detektierte die Widerstandsänderung der Polymerschichten bei Gasexposition und kompensierte Änderungen von Temperatur und Luftfeuchtigkeit.

Ein Ziel des Vorhabens wurde hinsichtlich der Detektion von Ammoniak-Gas erreicht. Insbesondere konnten Vorteile des Polymer-Durchbruchdetektors gegenüber einem dem Stand der Technik entsprechenden Halbleiter-Sensor gezeigt werden bzgl. der Anwendbarkeit im sub-ppm-Bereich und der Unempfindlichkeit gegenüber VOC-Dämpfen. Die Schichtentwicklung für das Gas Formaldehyd wurde zurückgestellt, da das Interesse der Mitglieder des Projektbegleitenden Ausschusses auf Grund der aufstrebenden Brennstoffzellen-Technologie bei dem Schadgas Ammoniak lag.

Mit den dargestellten Entwicklungen und Untersuchungen wurden die angestrebten Ergebnisse zur Anwendung gassensitiver Oberflächen auf Basis von leitfähigen Polymeren zur Durchbruchdetektion von  $\text{NH}_3$ -Konzentrationen im sub-ppm-Bereich erreicht und das Projekt erfolgreich abgeschlossen.

## 3 Durchgeführte Arbeiten (Gegenüberstellung der durchgeführten Arbeiten und des Ergebnisses mit den Zielen.)

### 3.1 AP 1 Charakterisierung der 3D-Trägermaterialien

#### 3.1.1 IUTA

##### Durchgeführte Arbeiten

Die galvanische Abscheidung von Polymeren erforderte prinzipiell ein elektrisch leitfähiges Trägermaterial. Im Gegensatz dazu setzte die messtechnische Erfassung der Widerstandsänderung leitfähiger Polymere ein elektrisch nichtleitendes Trägermaterial voraus. Um diese gegensätzlichen Anforderungen an das Trägermaterial zu überwinden, wurden elektrisch leitende Interdigitalelektroden (IDE) auf elektrisch nichtleitenden Trägern untersucht.

Marktverfügbare Interdigitalelektroden waren auf unterschiedlichen isolierenden Trägermaterialien, wie z.B. Glas, Keramik, Silizium oder auch flexiblen Kunststoffen erhältlich. Die Breiten der einzelnen leitfähigen „Finger“ sowie deren Abstände untereinander lagen im Größenbereich von 1 bis 300  $\mu\text{m}$ . Des Weiteren boten einige Hersteller auf Anfrage kundenspezifisch angefertigte Interdigitalelektroden mit unterschiedlichen Größen und unterschiedlichen Parametern an.

Wie bei FE 1 (fem) beschrieben, konnten die nichtleitenden Abstände zwischen den leitenden „Fingern“ während der galvanischen Abscheidung von Polyanilin überbrückt werden. Dies setzte voraus, dass die nichtleitenden Abstände eine maximale Breite von rund 100  $\mu\text{m}$  nicht überschritten. Abstand und Anzahl der Fingerpaare bestimmten den messtechnisch erfassbaren Widerstand einer auf den Interdigitalelektroden abgeschiedenen Polyanilinschicht. In der folgenden Abbildung ist das Ersatzschaltbild einer Interdigitalelektrode und die

Gleichung des resultierenden Widerstands als Funktion des spezifischen Widerstands der abgeschiedenen Schicht ( $\rho$ ), des Fingerabstands ( $L$ ), der Überlappung der Finger ( $B$ ) und der Anzahl der Fingerpaare ( $N$ ) dargestellt. Elektrotechnisch betrachtet, stellte die Anordnung der Interdigitalelektroden mit aufgetragener Polyanilin-Schicht eine Parallelschaltung von  $N$  Einzelwiderständen dar.

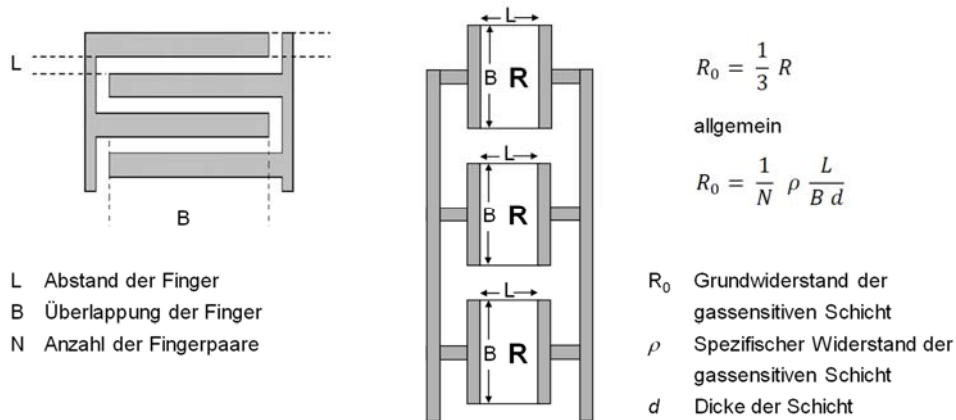


Abbildung 1: Elektrisches Ersatzschaltbild von Interdigitalelektroden.

Vorteilhaft bei der Verwendung von IDE als Trägermaterial war zum einen die sichere Kontaktierung der Polymer-Schicht auf den leitenden Fingern und dem nichtleitenden Träger, zum anderen führten Unterbrechungen der Polymer-Schicht auf Grund der Parallelschaltung nicht zum Totalausfall der angestrebten Sensorfunktion. Darüber hinaus konnte insbesondere für sehr hochohmige Beschichtungen im Mega-Ohm-Bereich der messbare Widerstand der Proben durch die verwendete Anzahl der Fingerpaare  $N$  um den entsprechenden Faktor  $N$  verkleinert werden. Für die kostengünstige Erfassung von Widerstandsänderungen sollte der Widerstand der Proben vorzugsweise im Bereich von einigen hundert bis zu einigen tausend Ohm liegen. Die entsprechende Auswerte-Elektronik zur Erfassung des Widerstands konnte dann aus relativ einfachen Schaltkreisen und Elektronik-Komponenten aufgebaut werden. Die im Laufe des Vorhabens von FE 1 (fem) bereitgestellten gassensitiven Schichten besaßen in Abhängigkeit des spezifischen Widerstands der eingesetzten leitfähigen Polymere und der abgeschiedenen Schichtdicken sowohl niederohmige als auch sehr hochohmige Widerstände. Die messtechnische Erfassung des Widerstands basierte im Wesentlichen auf der Verwendung eines sog. Spannungsteilers, dessen Widerstände aus der beschichteten und kontaktierten Interdigitalelektrode und einem definierten Vergleichswiderstand bestand. Weitere Details zur Auswerteelektronik sind in AP 3 beschrieben.

### Erzielte Ergebnisse

Aus den Anforderungen zur galvanischen Abscheidung von Polymeren sowie zur messtechnischen Erfassung der Widerstandsänderung von leitfähigen Polymeren wurden als Trägermaterialien elektrisch leitende Interdigitalelektroden (IDE) auf elektrisch nichtleitendem Material erarbeitet.

Markverfügbare Interdigitalelektroden wurden recherchiert und anhand der Spezifikationen die Anwendbarkeit im Vorhaben ermittelt. Insbesondere sollte durch Abstand und Breite der Finger sowie der Anzahl der Fingerpaare der zu erwartende Widerstand der gassensitiven Schicht in Abwesenheit des zu detektieren Zielgases im Bereich von einigen hundert bis zu einigen tausend Ohm liegen. Im Verlauf des Vorhabens erwiesen sich IDEs mit einer Fingerbreite  $10 \mu\text{m}$  als geeignet. Der prinzipielle Aufbau zur Erfassung der Widerstandsänderung einer gassensitiven Schicht bestand damit aus einer Trägerschicht (Isolator), den leitfähigen Interdigitalelektroden und einer darauf abgeschiedenen leitfähigen Polymerschicht.

### 3.1.2 fem

Bei der Auswahl der Trägermaterialien wurde zuerst gängiges Filtermaterial Abbildung 2 (Elektretmaterial aus Polypropylen und Polybutylenterephthalat PBT und PP) untersucht. Da aus messtechnischen Gründen die Interdigitalelektroden zum Einsatz kommen sollen, wurden die Abscheidung auf dreidimensionale Strukturen auf einen späteren Zeitpunkt verschoben. Für Vorversuche wurde kostengünstiges ITO (Indiumzinnoxid beschichtetes Glas) Abbildung 3 eingesetzt. Aufgrund seiner transparenten Eigenschaften können Farbveränderungen der Polymerschicht nachvollzogen werden. Die ersten Versuche wurden auf goldbeschichteten Glassubstraten Abbildung 4 durchgeführt und die optimalen Parameter schlussendlich auf die Interdigitalelektroden Abbildung 5 übertragen. Die Kunststoffinterdigitalelektroden wurden zuerst beschichtet, stellten sich am IUTA aber als ungeeignet heraus, da sie sich nicht per Lötverbindung kontaktieren ließen. Final wurden deshalb nur Glasträger mit den Goldleiterbahnen beschichtet.

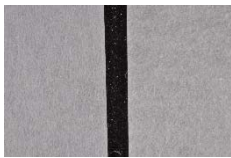


Abbildung 2: Elektretmaterial PBT (links), PP (rechts)

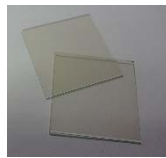


Abbildung 3: ITO Glas

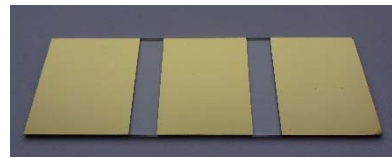


Abbildung 4: Glas mit Au

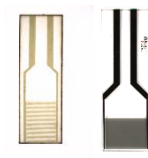


Abbildung 5: Interdigitalelektrode (IDE)

#### Durchgeführte Arbeiten

Die Charakterisierung mit dem Rasterelektronenmikroskop und 3D-Mikroskop sowie Leitfähigkeitsmessungen wurden an allen eingesetzten Trägermaterialien (Elektretmaterial, ITO Glas, goldbeschichtetes Glas und Interdigitalelektroden) durchgeführt.

In **Fehler! Unbekanntes Schalterargument.** bis **Fehler! Unbekanntes Schalterargument.** ist jeweils die Oberflächenmorphologie dargestellt, sowie die detaillierte Darstellung einer Interdigitalelektrode mit bspw. 100µm Leiterbahn bzw. Lücke.

### Rasterelektronenmikroskopie

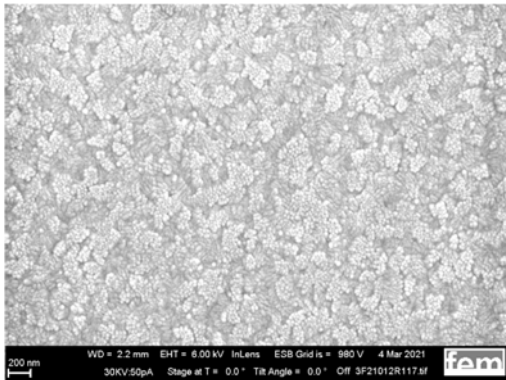


Abbildung 6: ITO-Glas

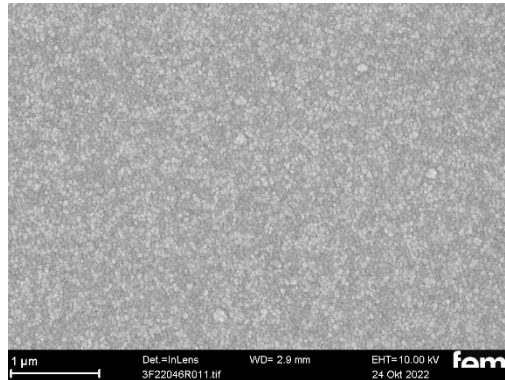


Abbildung 7: Glas mit Ti / Au Schicht

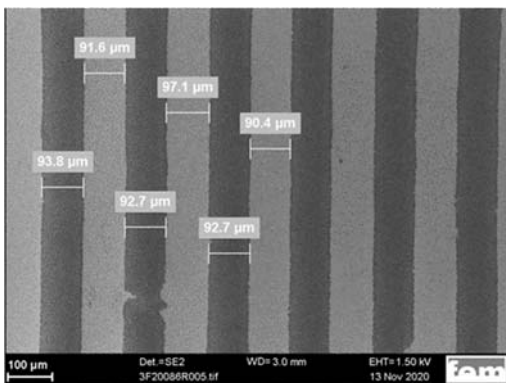


Abbildung 8: Leiterbahnen und Lücke je ca. 100 µm

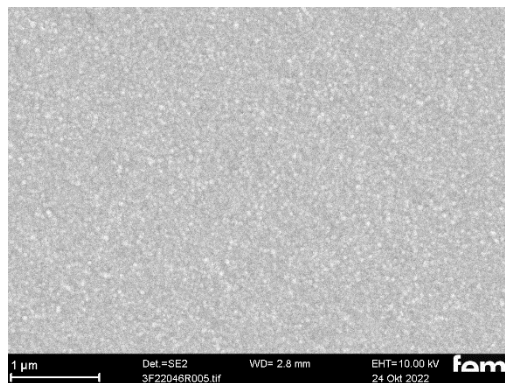


Abbildung 9: Goldleiterbahn auf IDE

### Leitfähigkeit

Die Leitfähigkeit der ITO Beschichtung kann mit ca. 8 Ohm, die der goldbeschichteten Glasträger mit 0,85 Ohm (jeweils Flächenwiderstand) gemessen werden. Die Metallisierung der Goldschicht auf den Interdigitalelektroden wurde mit der Röntgenfluoreszenzanalyse überprüft. Eine Titanschicht wurde als Haftvermittlerschicht auf dem Glas- bzw. Kunststoffsubstrat unter der Goldschicht detektiert. Es existiert keine Leitfähigkeit zwischen den Fingern der rechten und linken Seite.

### 3D- Mikroskop/ Profilmessungen

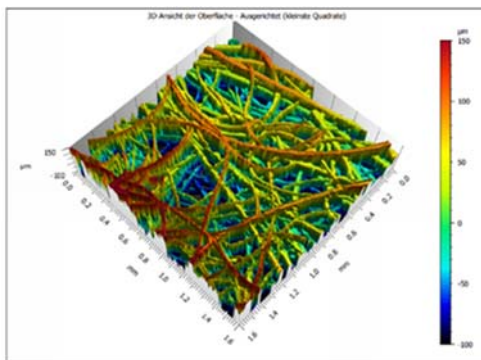


Abbildung 10: Konfokalmikroskopie, Topographie Elektretmaterial

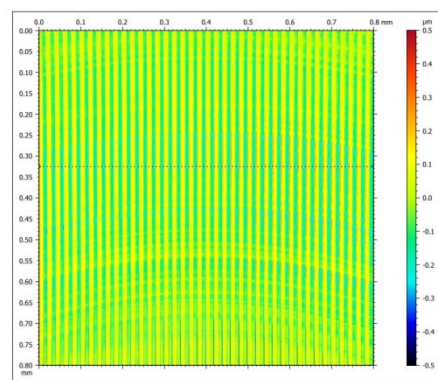


Abbildung 11: Konfokalmikroskopie, Topographie IDE

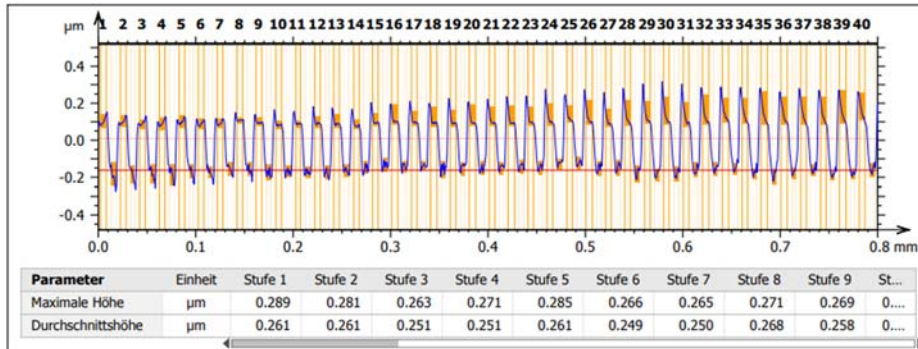


Abbildung 12: IDE

Das Elektretmaterial kann mit dem Konfokalmikroskop wie in Abbildung 10 dargestellt werden. Die Topographie der IDE lässt sich ebenfalls, wie Abbildung 11 zeigt, vermessen und eine Auswertung (Abbildung 12) durchführen.

### Erzielte Ergebnisse

Die jeweiligen Trägermaterialien wurden beschafft bzw. Proben selbst hergestellt und mit den jeweiligen Methoden umfangreich charakterisiert, um den Ausgangszustand der jeweiligen Proben zu kennen.

## **3.2 AP 2 Vorbehandlung und Aktivierung der Trägermaterialien**

### **3.2.1 AP 2.1 Vorbehandlung und Aktivierung**

#### Durchgeführte Arbeiten - FE1 (fem)

Die jeweiligen Prozessschritte der Vorbehandlung und Aktivierung sind vom Material bzw. der Nachbehandlung abhängig und müssen individuell ausgewählt werden. Genauso muss die Kontaktierung der jeweiligen Proben für die nachfolgende elektrochemische Polymerabscheidung und galvanische Metallabscheidung abgestimmt werden.

Das Elektretmaterial (PBT, PP) wurde im Argon-Sauerstoff-Plasma für max. 3 min „gefloated“, um eine Aktivierung durch physikalischen Anbindungskräfte zu erreichen. Wenn der Energieeintrag zu hoch ist, „verbrennt“ jedoch das Material. Weiterhin wurde als chemische Vorbehandlung eine Palladium-Bekeimung eingesetzt. Hiermit konnte eine Bekeimung mit einzelnen Partikeln nachgewiesen werden. Außerdem konnte eine Silber-PVD-Schicht als Startschicht auf dem Elektretmaterial appliziert werden.

Das Beizen in oxidativen Metallsalzlösungen zum Aufräumen der Oberfläche und die mechanische Aufrauung (mechanische Anbindungskräfte) wurde aufgrund der ausgewählten Proben nicht eingesetzt.

Zu Beginn wurden die ITO-Substrate, sowie die Interdigitalelektroden mit alkoholischen Lösungen z.B. Ethanol gereinigt.

Die Kontaktierung der gewebeartigen Proben (Elektretmaterial) wurde über Aufkleben mit leitfähigem Kupferband realisiert. Die ITO Glassubstrate bzw. Interdigitalelektroden können über Miniaturstecker bzw. Abgreifklemmen kontaktiert werden.

Für die elektrochemische Charakterisierung der Polymere wurden galvanostatische, potentiostatische, sowie zykelvoltammetrische Methoden genutzt.



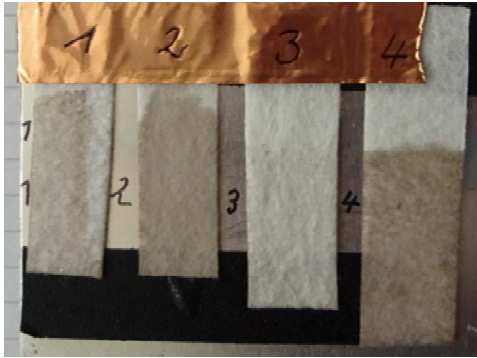


Abbildung 13: PP Plasma PBT Plasma PP- PBT- Aktivator Pd

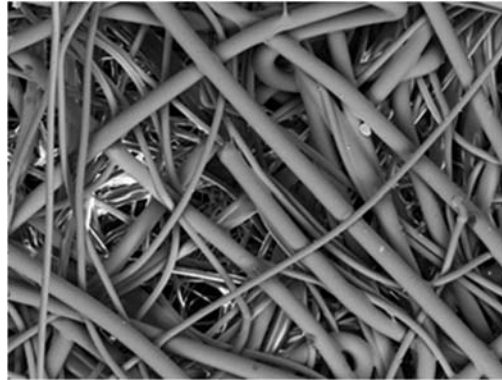


Abbildung 14: Elektretmaterial PBT versilbert



Abbildung 15: ITO unterschiedliche Ausprägung der Polyanilinschicht

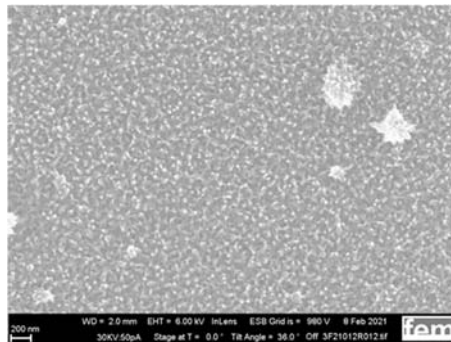


Abbildung 16: REM, Morphologie Polyanilin

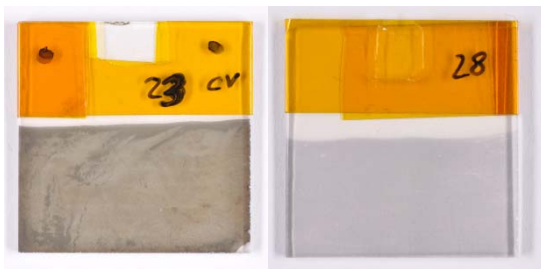


Abbildung 17: ITO unterschiedliche Ausprägung PPY  
23: 10 Zyklen und 0,6V 5 min Gleichstrom

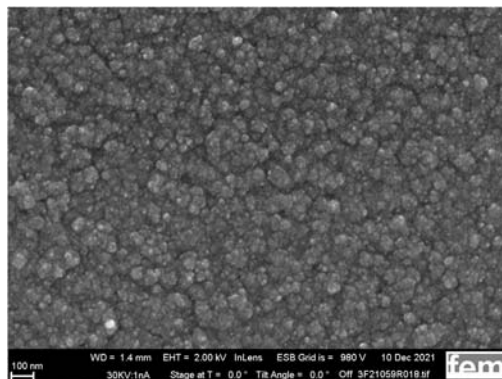


Abbildung 18: PPY Probe 30 0,6V 10 min

Für erste Beschichtungen wurden leitfähige Polymere (Polyanilin, Polypyrrol [3,4]) eingesetzt. Die Chemikalien und Elektroden für die 3-Elektrodenanordnung wurden angeschafft und der Versuchsaufbau eingerichtet. Als Gegenelektrode wurde Pt-Draht, als Referenzelektrode eine gesättigte Ag/AgCl-Elektrode und als Arbeitselektrode die jeweiligen Proben (Abb. 3-5) verwendet. Als Potentiostat wurde der Biologic 150 mit der EC Lab Software eingesetzt.

Als leitfähige Polymere wurden Anilin und Pyrrol ausgewählt. Es wurden Anilin, Polypyrrol (10-50 S/cm pressed pellets), sowie ein Polyanilin als Emeraldine Basensalz und ein high surface conducting Polyanilin erworben, sowie Dimethylformamide als Lösemittel.

Die neuartigen Schichtsysteme mit leitfähigen Polymerschichten wurden für Vorversuche elektrochemisch auf ITO-Glas (Abbildung 15) abgeschieden. Die Übertragung dieser Schichten fand in AP4 auf Interdigitalelektroden statt.

In den ersten Versuchen wurde Anilin mit Schwefelsäure in unterschiedlichen Lösungskonzentrationen verwendet und polymerisiert. Die Dotierung/ Protonierung in den

jeweiligen Oxidationszustand erfolgt elektrochemisch. Die Lösung Polypyrrol bestand aus 5 Chemikalien.

<p><u>Polyanilin-Lösung</u>                  Lösung 1: 0,1M Anilin und 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>                  Lösung 2: 0,5M Anilin und 1,0M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></p>	<p><u>Polypyrrol-Lösung</u>                  Pyrrol 0,05mol/l                  NaNO<sub>3</sub> 0,1 mol/l                  HNO<sub>3</sub> 0,1mol/l                  Zitronensäure 0,1M                  Dinatriumhydrogenphosphat 0,2M                  Pufferlösung bei pH 3</p>
<p>Hauptsächlich verwendet: 0,5M Anilin und 1,0M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> welche im Verhältnis 1:1 gemischt wurde</p>	

*FTIR-Spektroskopie*

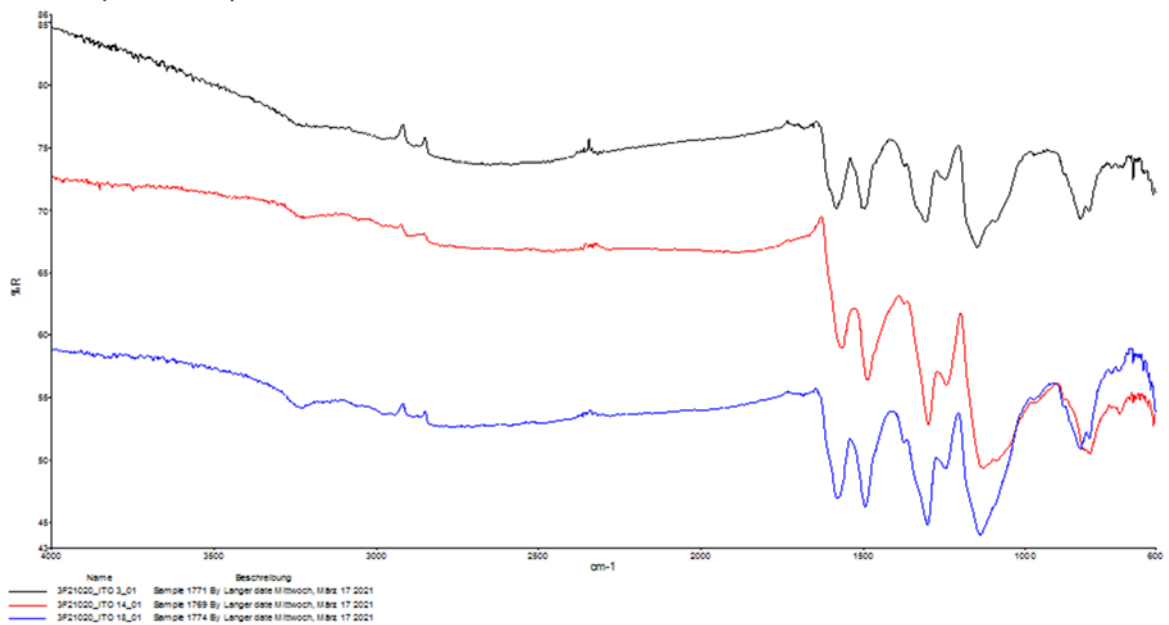
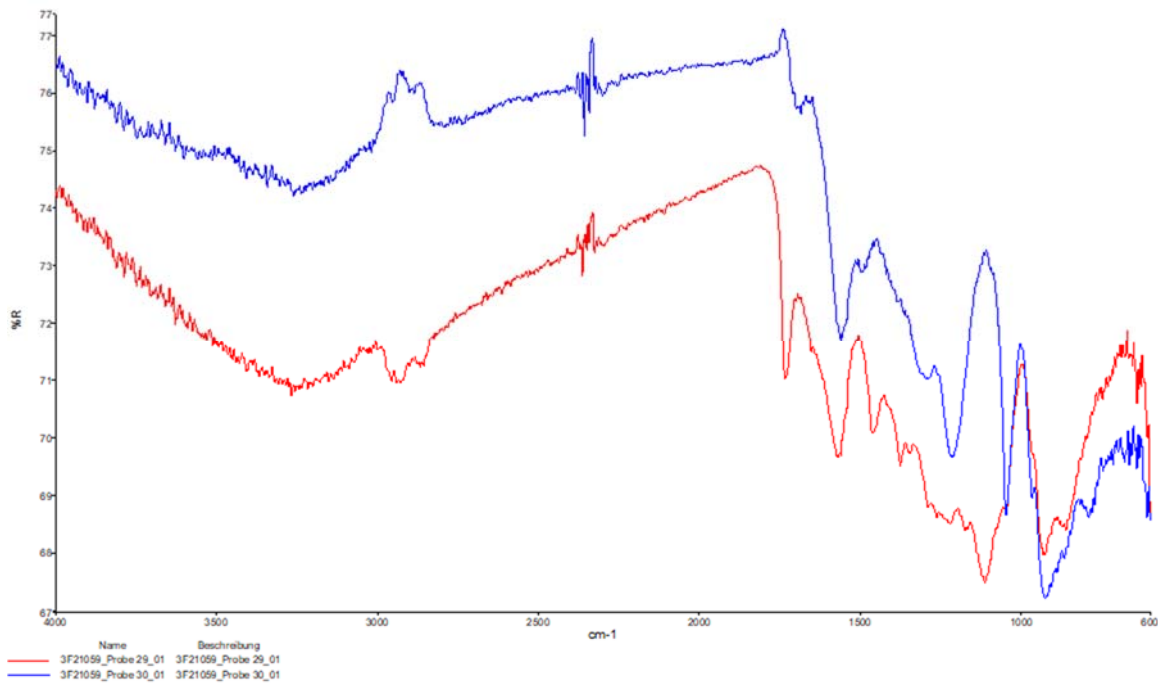


Abbildung 19: PAni



In **Fehler! Unbekanntes Schalterargument.** und **Fehler! Unbekanntes Schalterargument.** wird eine gemeinsame Darstellung von IR-Spektren unterschiedlicher Proben (ITO 3, ITO 14, ITO 18 für PANi und Probe 29 und 30 für PPY) gezeigt.

Insgesamt waren die Proben aus verschiedenen Gründen schwierig zu messen, da sie teilweise zu transparent waren bzw. das Glas zu hart war.

Die Kurven des Polyanilinspektrums liegen teilweise auf unterschiedlichen Ebenen hinsichtlich der y-Achse. Dies liegt nur an unterschiedlichen Intensitäten des Messsignals (bedingt durch verschiedene Rauheiten, Schichtdicken, Anpresskräfte etc.), jedoch ist nur die Lage der Banden (Peaks), also die Wellenzahl (x-Achse) von Interesse.

Alle drei gemessenen PANi-Schichten zeigen praktisch dieselben IR-Spektren, was auf eine identische, zumindest sehr ähnliche Schichtzusammensetzung hindeutet. Jedoch unterscheiden sie sich von dem Beispiel-Spektrum aus der Literatur (IEEE Symposium 2012, p. 1304, fig.7). Die ausgeprägte Bande bei 3400 sei auf das Vorliegen von N-H zurückzuführen. Bei unseren Messungen fehlt diese Bande nahezu vollständig, was auf ein weitgehendes Fehlen dieser N-H-Bindung hinweist. Die Peaks bei ca. 2400 und 2900 bei allen Spektren sind Artefakte.

Auch diese Proben mit Polypyrrolschicht waren mittels IR-Spektroskopie sehr schlecht zu messen. Die Hauptprobleme dabei sind u.a., dass das Substrat (Glas) transparent ist, die Schicht transparent ist, die Schichtdicke sehr gering ist und die Schichthaftung offenbar relativ schlecht ist. Das führt zu verschiedenen Problemen wie z.B. schwachem Messsignal der Schicht, Überlagerung mit Messsignal des Untergrunds sowie zu Beschädigungen am Messkristall.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse, dass es sich um Polypyrrol handeln soll, aber die Spektren der beiden Kurven unterscheiden sich an einigen Peaks voneinander.

#### *Schichtleitfähigkeit*

Bei Versuchen, die Schichtleitfähigkeit des Polymers zu bestimmen, erhält man die Leitfähigkeitswerte der ITO Beschichtung. Vermutlich wird mit dem für diese Probengröße möglichen Messaufbau die sehr dünne Polymerschicht durchbrochen und es wird die Substratleitfähigkeit gemessen.

### Erzielte Ergebnisse

Es ist gelungen, alle eingesetzten Materialien mit geeigneten Vorbehandlungen zu reinigen und eine Aktivierung für eine spätere Beschichtung zu erzielen.

Die Ergebnisse der Palladium-Bekeimung (**Fehler! Unbekanntes Schalterargument.**) zeigen, dass die Plasma aktivierten Proben eine höhere Bekeimung aufweisen als die nicht aktivierten Proben.

Die Belegungsdichte der Keime kann über die Kinetik (Zeit, Menge) gesteuert werden, je nachdem, was später für die galvanische Abscheidung erforderlich ist.

Die leitfähige Emeraldin-Polymerschicht konnte elektrochemisch aufgetragen werden, aber eine haftfeste Abscheidung auf den ITO-Glasproben

Abbildung 15) konnte nicht erzielt werden.

In Abbildung 16 und Abbildung 18 wird die Oberflächenmorphologie mittels REM dargestellt.

Polymerbeschichtete ITO-Proben wurden ans IUTA geschickt, doch messtechnisch war keine Messung möglich. Die ersten Interdigitalelektroden aus Kunststoff konnten nur mit Adapter vermessen werden, was ungeeignet war. Ein Anlöten der Kabel war nicht optimal, deshalb wurden daraufhin Interdigitalelektroden ausschließlich aus Glas beschichtet.

### **3.2.2 AP 2.2 Kontaktierung**

#### Durchgeführte Arbeiten - FE 2 (IUTA)

Um die resultierende Änderung des elektrischen Widerstands mit möglichst robuster und kostengünstiger Messtechnik detektieren zu können, war eine qualitativ hochwertige, d.h. eine dauerhafte und sichere Kontaktierung des leitfähigen Polymers unabdingbar. Im Gegensatz zum Vorläufer-Forschungsvorhaben, bei dem eine prinzipiell aufwendig und schwierig zu kontaktierende Vier-Punkt-Methode zur Messung des Oberflächenwiderstands eingesetzt wurde, wurden im aktuellen Forschungsvorhaben sog. Interdigitalelektroden (IDE) eingesetzt. Die von fem zur Verfügung gestellten Muster mit unterschiedlichen Trägermaterialien für Interdigitalelektroden und elektrochemisch abgeschiedenen Schichten aus leitfähigem Polymer (hier zunächst Polyanilin) wurden bzgl. einer robusten und dauerhaften Kontaktierung charakterisiert.

Untersucht wurden Trägermaterialien aus Kunststoff und Glas als zwei Repräsentanten für die Möglichkeit, Kontaktierungen der Interdigitalelektroden durch Löten (Glas) oder Klemm- und Klebetechniken (Kunststoff) herzustellen. Interdigitalelektroden auf Glas-Trägern hatten den Vorteil, dass die Kontaktierung zur Integration in die Auswerteelektronik durch Löten erfolgen konnte. Diese Art der Verbindung war prinzipiell robust und haltbar. Der Lötvorgang musste an die wenige Mikrometer dicken Leiterbahnen angepasst sein, um ein Zerstoren der dünnen und empfindlichen Leiterbahnen zu vermeiden. Je nach Hersteller der IDE wurden z.T. gravierende qualitative Unterschiede bei der Haftung der Leiterbahnen auf dem Trägermaterial ermittelt. Interdigitalelektroden auf Kunststoff-Trägern hatten den Vorteil, dass diese i.d.R. weniger schnell brechen im Vergleich zu Glas und dass diese i.d.R. preiswerter waren. Nachteil war, dass auf Kunststoff-Trägern aufgebrachte IDE nicht durch Löten kontaktierbar waren. Klebetechniken mit elektrisch leitfähigen Klebern erwiesen sich als weniger haltbar. Klemmtechniken mit aufeinander abgestimmten Dimensionen von Kunststoff-Trägern mit aufgebrachten IDE und zugehörigen Klemmsteckern stellten eine prinzipiell robuste und haltbare Kontaktierung dar. Nachteilig waren der höhere Preis der aufeinander abgestimmten Komponenten und die z.T. fehlende Kompatibilität mit anderen Kunststoff-Trägern.

### Erzielte Ergebnisse

Robuste und haltbare Kontaktierungen wurden für Interdigitalelektroden auf Glas-Trägern durch Löten erreicht. Bei mit Polymeren beschichteten IDE auf Glas-Trägern konnten auf diese Weise reproduzierbare Kontaktierungen hergestellt werden. Die ermittelten Grundwiderstände der Polymer-Schichten waren reproduzierbar messbar. Auf Grund dieser Ergebnisse wurden im Verlauf des Forschungsvorhabens vorzugsweise Glas-Träger mit Interdigitalelektroden eingesetzt, die mittels Löten in die Auswerte-Elektronik eingebunden wurden.

### 3.3 AP 3 Aufbau von Prüfständen und Messtechnik

#### 3.3.1 AP 3.1 Prüfstand

##### Durchgeführte Arbeiten - FE 2 (IUTA)

Der Prüfstand konnte abhängig von den durchzuführenden Untersuchungen mit einer unterschiedlich komplexen Peripherie verwendet werden. Hauptkomponente war eine durchströmbare Prüfkammer mit Gasanschlüssen für die Zu- und Ableitung der Prüfgase. Innerhalb der Prüfkammer, im Bereich einer Außenfläche, wurden die zu untersuchenden Proben gasdicht integriert und elektrisch kontaktiert. Die Proben wurden während der Untersuchungen mit Volumenströmen von 1 bis 5 l/min überströmt. Bei einem Querschnitt des Strömungskanals von 50 mm x 10 mm folgten daraus Strömungsgeschwindigkeiten von rund 3,3 bis 16,7 cm/s mit denen die gassensitiven Oberflächen überströmt wurden. Proben mit einer maximalen Größe von 5 mm in Strömungsrichtung wurden somit in einer Zeit von rund 0,03 bis 0,15 s vollständig überströmt. Damit war sichergestellt, dass die Prüf-Konzentration im Bereich der gassensitiven Oberflächen konstant war, um insbesondere die Anstiegs- und Abfallzeiten der Probensignale bei erwarteten Zeitintervallen von mehr als 60 s zu ermitteln.

- 1 - Prüfgas-Einlass
- 2 - Prüfgas-Auslass
- 3 - Abdeckung
- 4 - Gassensitive Oberfläche
- 5 - Referenz-Sensor
- 6 - Abstandshalter

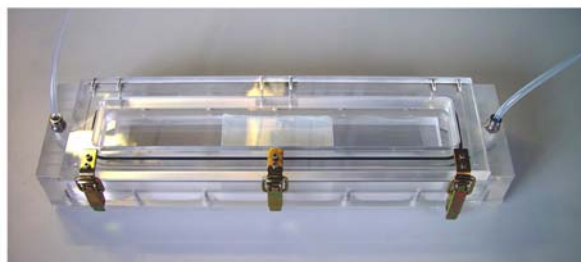
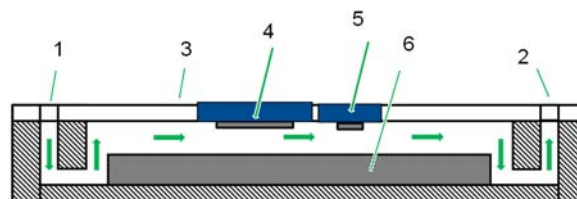


Abbildung 21: Schematische Darstellung und Foto der verwendeten Prüfkammer.

Zusätzlich zu den eigentlichen Proben der gassensitiven Schichten auf Interdigitalelektroden waren in diesem Bereich Referenz-Gas-Sensoren sowie Feuchte- und Temperatur-Sensoren installiert. Die Referenz-Gas-Sensoren, marktverfügbare Halbleiter-Sensoren für das Prüfgas  $\text{NH}_3$ , dienen zur einfachen und schnellen Validierung der Untersuchungen zur Sensitivität der gassensitiven Oberflächen auf Basis leitfähiger Polymere im vom Hersteller spezifizierten Konzentrationsbereich, hier bei Prüfgas-Konzentrationen größer als rund 1 ppm. Unter Laborbedingungen und mit der entwickelten Auswerteelektronik konnten die Referenz-Gas-Sensoren darüber hinaus auch im oberen sub-ppm-Bereich eingesetzt werden. Des Weiteren bestand die Möglichkeit, Prüfgas-Konzentrationen anhand der über Massflow-Controller zugeführten Massenströme zu berechnen, die mittels hochempfindlicher Labor-Gas-Messtechnik (PTR-MS) bis zu kleinsten Konzentrationen von rund 100 ppb  $\text{NH}_3$  überprüft werden konnte.

Bei den Referenz-Gas-Sensoren handelte es sich um Sensor-Module ohne Auswertelektronik. Da bei Halbleiter-Sensoren wie bei gassensitiven Oberflächen auf Basis leitfähiger Polymere die Änderung des Widerstands bei Gas-Exposition als Mess-Signal verwendet wurde, waren die notwendigen Auswertelektroniken für beide Sensor-Arten prinzipiell ähnlich und kompatibel. Anhand der vom Hersteller des Halbleiter-Sensors beigefügten Kalibrierkurve konnten die Auswertelektroniken für den Halbleiter-Sensor und die Auswertelektronik für den „Polymer-Durchbruchdetektor“ validiert werden.

Die weitere Peripherie der Prüfkammer bestand im einfachsten Fall aus einer zertifizierten Prüfgas-Druckflasche mit Massflow-Controller und einer Pumpe zur Absaugung des Volumenstroms durch die Prüfkammer. Zur Einstellung der gewünschten Prüfgas-Konzentration wurde vor dem Eingang zur Prüfkammer klimatisierte Luft zugemischt. Die klimatisierte Luft konnte aus einem entsprechenden Laborraum oder vorzugsweise einem Klimaschrank entnommen werden. Darüber hinaus kamen zur Messwert-Auswertung weitere Elektronik-Komponenten, Software und ein Personal-Computer zum Einsatz. Die einzelnen Komponenten der realisierten Messtechnik werden im AP 3 beschrieben.

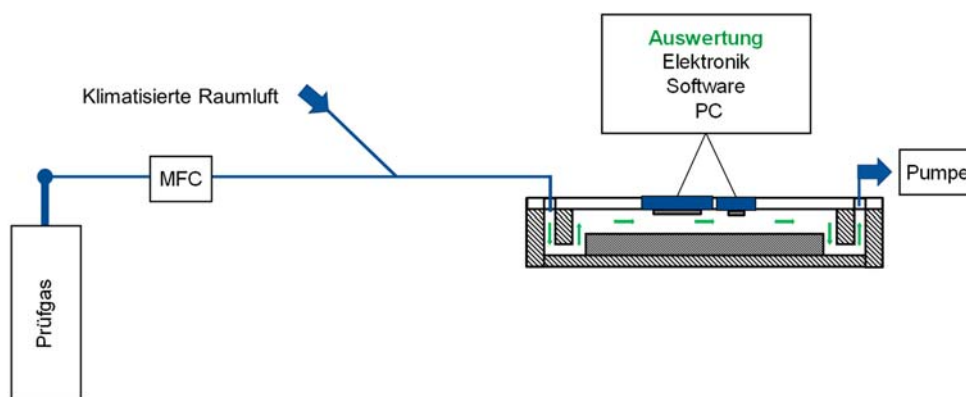


Abbildung 22: Schematische Darstellung des Prüfstands bei Verwendung von klimatisierter Raumluft.

Insbesondere für Untersuchungen mit geringen Prüfgas-Konzentrationen (< ca. 0,5 ppm) und zur Vermeidung von Quer-Kontaminationen mit anderen Gasen stand auch die alternative Möglichkeit des Einsatzes von synthetischer Luft zur Verfügung. Die Prüfgasdosierung erfolgte über durchflussregelnde Massflow-Controller aus Gasdruckflaschen mit synthetischer Luft und Prüfgasen. Die Temperierung des Versuchsaufbaus musste in diesem Fall vorzugsweise in einem klimatisierten Labor erfolgen. Die relative Luftfeuchtigkeit des Prüf-Volumenstroms wurde über einen Verdampfer mit Tröpfchenabscheider reguliert. Die Komponenten zur Messwert-Auswertung blieben unverändert.

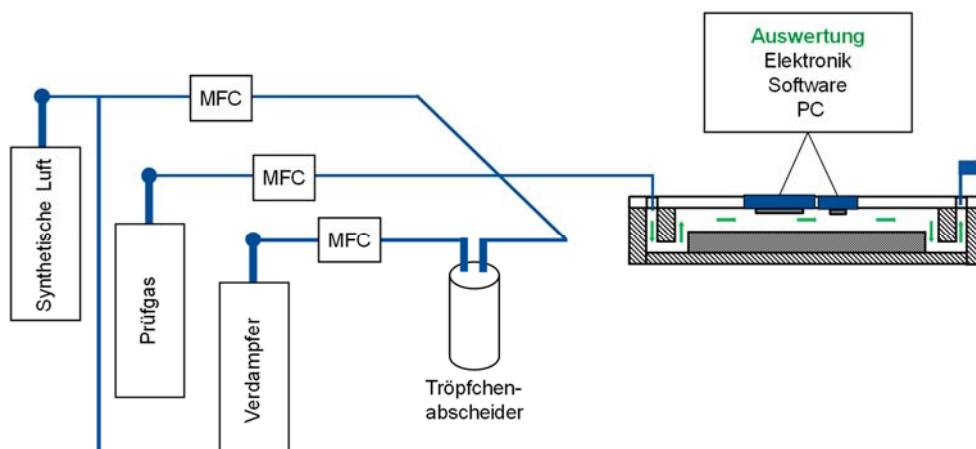


Abbildung 23: Schematische Darstellung des Prüfstands bei Verwendung von synthetischer Luft.

## Erzielte Ergebnisse

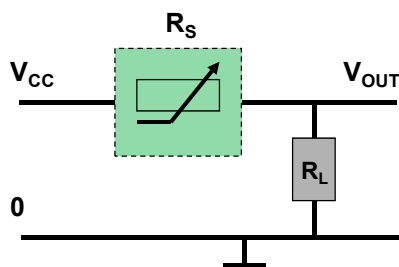
Der realisierte Prüfstand wurde für Volumenströme von rund 1 bis 5 l/min ausgelegt. Die Klimatisierung des Prüf-Volumenstroms war in einem Temperaturbereich von rund 10 bis 40 °C möglich, die relative Feuchtigkeit konnte im Bereich von rund 10 bis 90 % eingestellt werden. Untersuchungen waren mit Prüfgas-Konzentrationen im Bereich von rund < 0,5 bis 5 ppm möglich.

Die Funktionalität des aufgebauten Prüfstands wurde durch integrierte Referenz-Gas-Sensoren nachgewiesen. Die integrierten Sensoren der Firma Amphenol SGX Sensortech, Modell MiCS-6814 waren ausgelegt für die Zielgase NH<sub>3</sub> (1-500 ppm), NO<sub>2</sub> (0,05-10 ppm) und CO (1-1000 ppm) bzw. das Modell MiCS-5914 ausschließlich für NH<sub>3</sub>. Die Messungen von relativer Feuchtigkeit und Temperatur erfolgten mit dem Sensor BME280 der Firma Bosch Sensortec GmbH. Die einzelnen Komponenten der Auswerteelektronik werden im AP 3.2 beschrieben.

### 3.3.2 AP 3.2 Messtechnik

#### Durchgeführte Arbeiten - FE 2 (IUTA)

Die gassensitiven Oberflächen auf Basis von leitfähigen Polymeren und die Referenz-Gas-Sensoren erforderten die Erfassung der primären Sensorsignale der Widerstandsänderungen und deren Konvertierung in eine Ausgangsspannung durch eine entsprechende Auswerteelektronik. Diese bestand prinzipiell aus einem Spannungsteiler mit dem variablen Widerstand der Probe bzw. des Referenz-Gas-Sensors und einem Lastwiderstand in der Größenordnung des Grundwiderstands. Über die gemessene Ausgangsspannung und mit den bekannten weiteren Parametern der Schaltung war die Widerstandsänderung auf Grund einer Prüfgas-Exposition berechenbar.



$$V_{out} = V_{cc} \times \frac{R_L}{R_L + R_S}$$

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \frac{V_{out(0)}}{V_{out}} \times \frac{V_{cc} - V_{out}}{V_{cc} - V_{out(0)}} - 1$$

Mit:  
 R<sub>S</sub>: Widerstand mit Zielgas  
 R<sub>0</sub>: Grundwiderstand mit Nullgas  
 R<sub>L</sub>: Lastwiderstand ≈ R<sub>0</sub>  
 V<sub>out</sub>: Ausgangsspannung mit Zielgas  
 V<sub>out(0)</sub>: Ausgangsspannung mit Nullgas

Abbildung 24: Elektrische Schaltung zur Erfassung einer Widerstandsänderung.

Die Entwicklungsumgebung zur Realisierung einer flexibel auf unterschiedliche Proben anpassbaren Auswerteelektronik basierte auf einem Mikrocontroller Arduino MEGA mit zusätzlicher Elektronik für die Spannungsversorgung, den Spannungsteilern für insgesamt 8 Messkanäle sowie der programmierten Firmware zur Steuerung des Messprogramms. Die Programmierung des Mikrocontrollers, die Datenaufzeichnung und -aufbereitung sowie die Visualisierung des zeitlichen Verlaufs der Widerstandsänderung erfolgte mittels Personal Computer und entsprechender Software.

Die Validierung der Entwicklungsumgebung und der aufgebauten Auswerteelektronik erfolgte anhand von zwei Mustern der Referenz-Gas-Sensoren MiCS-5914 für das Prüfgas NH<sub>3</sub>. Dazu wurde klimatisierte Luft mit einer Temperatur von 20 ± 2 °C und einer relativen Feuchtigkeit von 55 ± 5 % sowie unterschiedlicher Prüfgas-Konzentrationen von 2 bis 15 ppm NH<sub>3</sub> durch die Prüfkammer mit den Halbleiter-Sensoren geleitet. Das Ergebnis der gemessenen Widerstandsänderung zeigt die folgende Abbildung. Beide Muster der Sensoren lieferten eine

gute Übereinstimmung bei den ermittelten Messwerten und wurden durch die vom Hersteller angegebene Kalibrierkurve beschrieben.

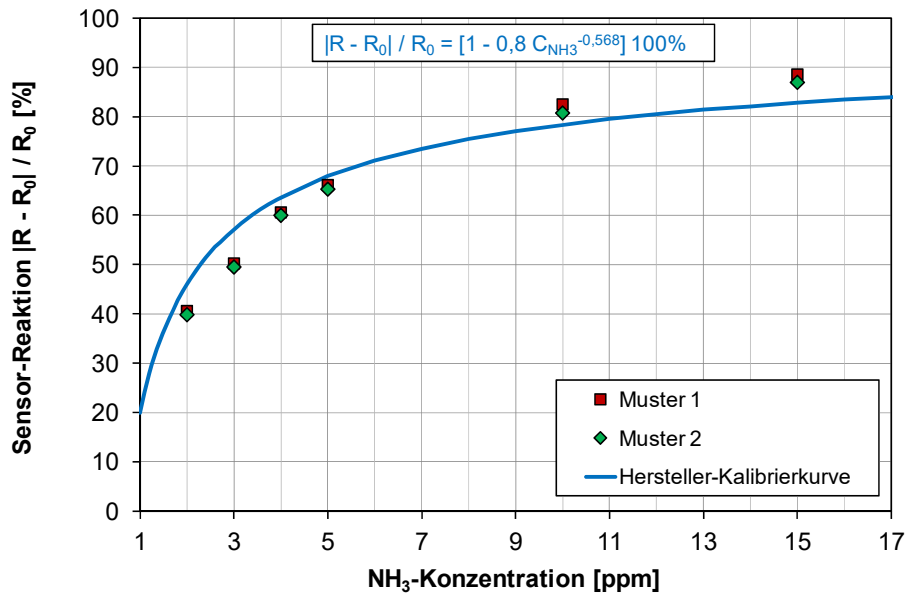


Abbildung 25: Validierung der Auswerteelektronik mittels Referenz-Gas-Sensoren bei Kalibrierbedingungen ( $T = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $r.F. = 55 \pm 5 \%$ ).

Weitere Untersuchungen umfassten vorbereitende Arbeiten zur Kompensation von Querempfindlichkeiten auf Grund der Änderung von Temperatur und relativer Feuchtigkeit. Dazu wurden die funktionalen Zusammenhänge für die jeweiligen Störkomponenten experimentell ermittelt und über einen mathematischen Ansatz die Änderung des Sensor-Widerstands abgeleitet. Die folgende Abbildung zeigt ein Beispiel für experimentelle Ergebnisse bei Änderung der Temperatur und der relativen Feuchtigkeit sowie die daraus resultierende Änderung des Sensor-Widerstands für den verwendeten Referenz-Gas-Sensor. Durchgeführt wurden die Untersuchungen ohne Exposition mit einem Prüfgas und bei definierten Umgebungsbedingungen innerhalb eines Klimaschranks. Als Bezugswert für die relative Widerstandsänderung wurde der Grundwiderstand  $R_0$  bei Kalibrierbedingungen ( $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $r.F. = 50 \%$ ) verwendet. Mit zunehmender Temperatur nahm der relative Widerstand ab, z.B. von dem Wert 1 bei Kalibrierbedingungen auf den Wert von rund 0,2 bei einer Temperaturerhöhung um 30 K auf  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . Deutlich geringere Änderungen im relativen Widerstand wurden bei Änderung der relativen Feuchtigkeit ermittelt. Mit zunehmender Feuchtigkeit um 30 Prozentpunkte auf 80 % nahm der relative Widerstand von 1 auf rund 0,6 ab. Mit abnehmender Feuchtigkeit um 30 Prozentpunkte auf 20 % nahm der relative Widerstand von 1 auf rund 1,03 zu. Aus diesem Grund werden Halbleiter-Sensoren i.d.R. bevorzugt mit elektronischen Schaltungen zur Kompensation der Temperatur ausgestattet. Auf die Kompensation von Änderungen der relativen Feuchte wird auf Grund des geringeren Einflusses i.d.R. verzichtet.



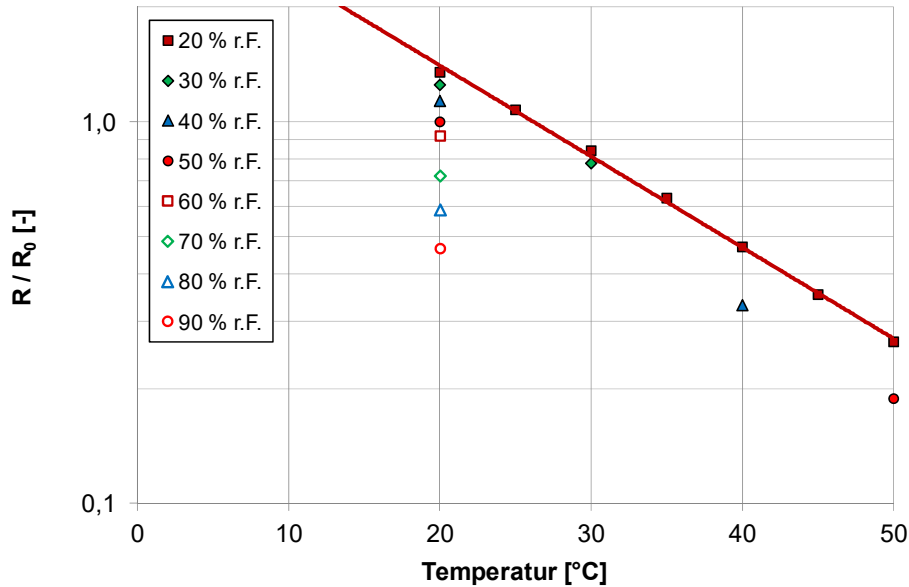


Abbildung 26: Querempfindlichkeit auf Grund der Änderung von Temperatur und relativer Feuchtigkeit für einen Halbleiter-Sensor.

In dem betrachteten Bereich von Temperatur und relativer Feuchtigkeit sowie deren Änderungen wurde ein linearer Ansatz für die resultierende Änderung des relativen Widerstands gewählt. Die bei Kalibrierbedingungen von i.d.R. 20 °C und 50 % r.F. (herstellerspezifisch) aufgenommene Kalibrierkurve für den Zusammenhang zwischen Prüfgas-Konzentration und resultierender Widerstandsänderung wurde über einen Produktansatz erweitert. Mit diesem Ansatz sollen Messergebnisse, die bei von den Kalibrierbedingungen abweichender Temperatur und relativer Feuchtigkeit ermittelt wurden, entsprechend korrigiert werden.

Die entsprechenden Gleichungen lauteten:

Kalibrierkurve, erstellt bei Kalibrierbedingungen für Temperatur und relative Feuchtigkeit

$$R / R_0 = A C^9$$

Experimentell bestimmter Einfluss von Änderungen der Temperatur

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

Experimentell bestimmter Einfluss von Änderungen der relativen Feuchtigkeit

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

Ansatz zur Kompensation

$$(R / R_0)_{\text{kompensiert}} = (R / R_0) (1 + \alpha \Delta T) (1 + \beta \Delta r.F.) = A C^9$$

In AP 6 wird die Anwendung dieses Ansatzes auf die entwickelten gassensitiven Oberflächen auf Basis leitfähiger Polymere gezeigt.

### Erzielte Ergebnisse

Die entwickelte Auswerteelektronik (Hard- und Software) wurde anhand des Halbleiter-Sensor MiCS-5914 bei Kalibrierbedingungen getestet ( $T = 20 \pm 2$  °C und  $r.F. = 50 \pm 5$  %) und durch den Vergleich der ermittelten Messwerte mit den Herstellerangaben die bestimmungsgemäße Funktion nachgewiesen.

Für die Kompensation von Querempfindlichkeiten auf Grund der Änderung von Temperatur und relativer Feuchtigkeit wurde auf Basis der durchgeführten Untersuchungen zum Einfluss auf den relativen Widerstand ein Produktansatz zur Erweiterung der Kalibrierkurve gewählt.

### **3.4 AP 4 Elektrochemische Abscheidung von Metall- und Metallegierungs-partikeln sowie von leitfähigen Polymerschichten und deren Charakterisierung**

#### **3.4.1 AP 4.1 Galvanische Metallabscheidung**

##### Durchgeführte Arbeiten - FE1 (fem)

Da in AP2 bereits die leitfähigen Polymere bearbeitet wurden, wurde das Arbeitspaket 4.2 vorgezogen, um an die ersten Versuche direkt anzuknüpfen. Dadurch hat sich gezeigt, dass die Applizierung reiner Metallschichten ungeeignet für die messtechnische Auswertung ist, da die Abscheidung reiner Metalle (z.B. Kupfer, Silber und Zinn) eine zu hohe Leitfähigkeit und damit eine zu geringe Widerstandsänderung zur Folge hat. Deshalb wurde schlussendlich auf das AP 4.1 verzichtet. Zudem zeigten einige Versuche, dass die verwendeten Kunststoff-Interdigitalelektroden in galvanischen Elektrolyten nicht beständig sind, da sich die Goldleiterbahnen lösten und verformten.

#### **3.4.2 AP 4.2 Elektrochemische Abscheidung intrinsisch leitfähiger Polymere**

In diesem Arbeitspaket wurde vermehrt Wert auf die elektrochemische Abscheidung der leitfähigen Polymere gelegt. Nach Literaturrecherchen kamen Polyanilin und Polypyrrol in die engere Auswahl. Polyanilin als wohl bekanntestes leitfähiges Polymer und Polypyrrol, da es auch eine sehr gute Sensitivität in Bezug auf die Gasdetektion verspricht. Es wurden unterschiedliche Konzentrationen und Zusammensetzungen an Lösungen untersucht und die Polymerschicht erst auf ITO-Proben und mit ausgewählten Parametern dann auf Interdigitalelektroden appliziert. Für den Abscheidebereich wurde ein Potenzial von 0,7-0,85 V ausgewählt. Von anfangs 10-20 min konnte die Abscheidezeit auf 30-60 sec reduziert werden. Über lange Zeit war es schwierig, die optimale Kontaktierung für die Proben zu finden. Durch die Kontaktierungsprobleme waren viele Proben sehr inhomogen beschichtet. Bei den Kunststoff-Substraten hat sich herausgestellt, dass die Verwendung am IUTA nicht optimal ist, da diese nicht angelötet werden können. Zudem war die Qualität der goldenen Leiterbahnen nicht ausreichend.

Zu Beginn wurden Zyklovoltammogramme (Strom-Potenzial-Verlauf) aufgenommen. Je nach Umkehrpotenzial stellt sich ein anderes Polymerwachstum wie in Abbildung 27 bzw. Abbildung 28 dargestellt ein.

Die Proben, welche mit Polypyrrol beschichtet wurden, zeigen eine sehr feinkörnige Schicht Abbildung 30. Die Schicht wächst aber zwischen den Leiterbahnen trotz der 5 µm Abstände nicht zu (Abbildung 29) und dadurch ist keine Leitfähigkeit vorhanden. Insgesamt war es in einem vertretbaren Rahmen nicht möglich, eine geschlossene und leitfähige Polypyrrolschicht aufzubringen. Keine der Proben, die an das IUTA verschickt wurden, konnten ein messbares Signal liefern.

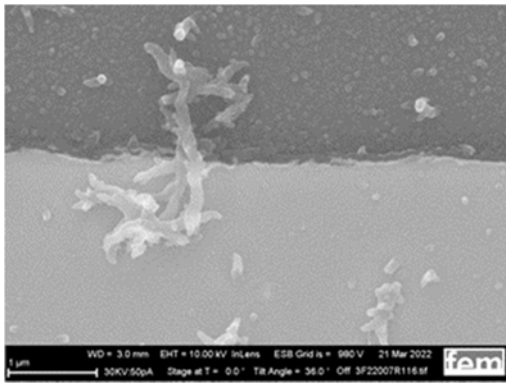


Abbildung 27: globulares Wachstum auf Leiterbahn und in der Lücke

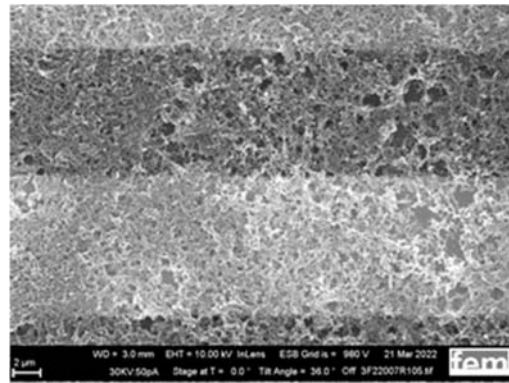


Abbildung 28: vernetztes Wachstum des Polymers

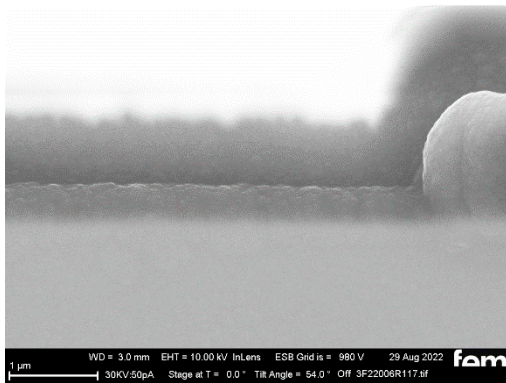


Abbildung 29: PPY Probe

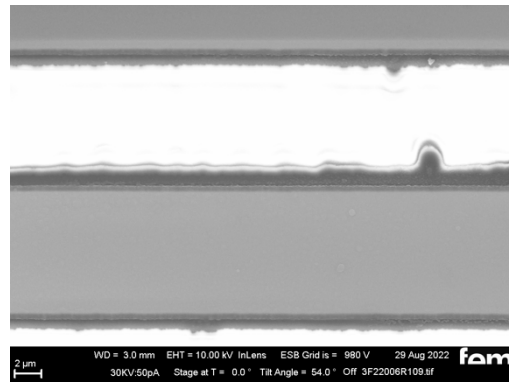


Abbildung 30: PPY, 5 µm I D E

Die Verwendung InLens-Detektor dient zur Darstellung topographischer Effekte. Dies zeigt, wie die verzweigte Polymerschicht von der Goldleiterbahn über die Lücke bis zur nächsten Leiterbahn wächst.

Die Glassubstrate mit den Goldleiterbahnen sind qualitativ besser, aber auch hier waren die ersten Ergebnisse sehr inhomogen. Trotz Optimierungsverfahren z.B. Einsatz von Rührung etc. konnte noch keine ausreichende Prozessstabilität erreicht werden. Auch was die Haftfestigkeit betrifft, konnten noch keine zufriedenstellenden Ergebnisse erzielt werden. Eine gewisse Schichtdicke kann appliziert werden, danach erfolgt nur ein loses Wachstum des Polymers, das sich beim Spülvorgang ablöst.



Abbildung 31: Kontaktierung- Einsatz diverser Halterungen (u.a. Cu-Klebeband, Adapter, Halterung mit Federkontakten)

Während des Arbeitspakets wurde diverse Kontaktierungsmöglichkeiten (Abbildung 31) eingesetzt.

Es wurden Interdigitalelektroden mit Fingerbreiten von 5, 10 und 100  $\mu\text{m}$  verwendet. Die Lücke weist jeweils den gleichen Abstand auf. Die Herausforderung bestand darin, die 5-100  $\mu\text{m}$  breiten Lücken zu schließen, aber gleichzeitig in der Höhe nur wenige nm Schichtdicke aufzubauen. Um eine geschlossene Schicht zwischen den Leiterbahnen (in der Lücke) zu erhalten/erzielen, wird eine hohe Keimbildung auf der Fläche mit geringem Keimwachstum benötigt. Weiterhin wurden Proben mit einem kommerziellen Anilinderivat mittels eines Spin-Coating-Prozess beschichtet, um diese als Referenzproben zu nutzen.

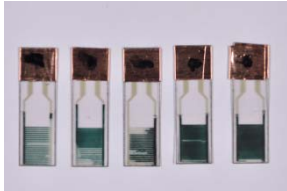


Abbildung 32: Kunststoff IDE

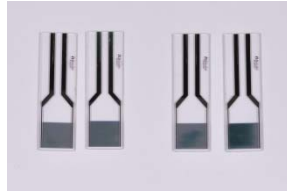


Abbildung 33: Glas IDE 24-27



Abbildung 34: kommerzielle Polyanilinschicht mittel Spin Coating

Stellvertretend für die Beschichtung der Kunststoff-IDE Abbildung 32, die Glas-IDE Abbildung 33 und die Referenzproben Abbildung 34 mittels Spin Coating aufgetragen.

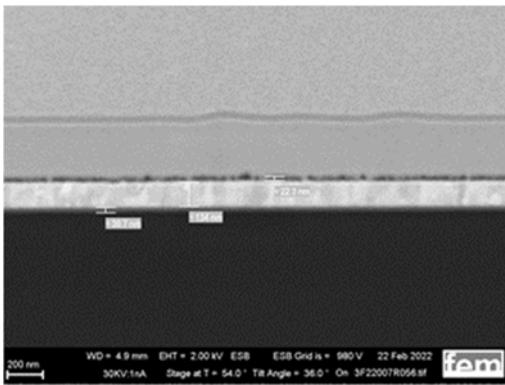


Abbildung 35: FIB-Schnitt- Polymer 22 nm Schichtdicke, IDE inhomogen beschichtet

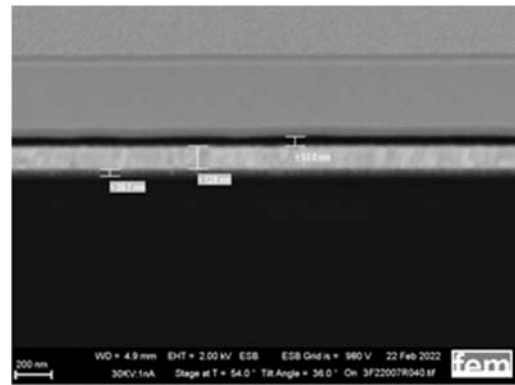


Abbildung 36: ca. 50 nm Polymerschichtdicke auf IDE homogen beschichtet

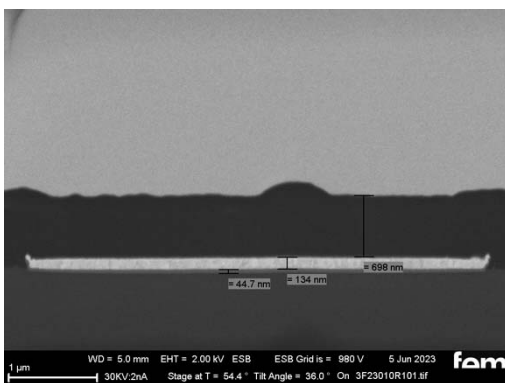


Abbildung 37: 700nm Polymerschichtdicke

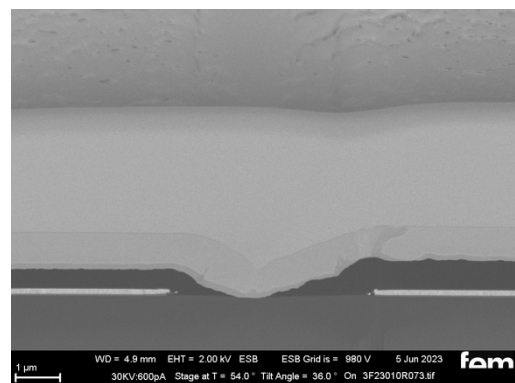


Abbildung 38: PPY nach 500 Zyklen nicht zugewachsen

Um die Schichtdicke der Polymerschicht auszumessen, wurden verschiedene Verfahren herangezogen.

Mit dem Konfokalmikroskop wurde eine Stufe ausgemessen. Diese zeigt Werte von 100-200  $\mu\text{m}$  bzw. 20-80 nm. Eine andere Möglichkeit war die Bestimmung mittels Röntgenreflektometrie. Mit beiden Verfahren war keine eindeutige Aussage möglich.

Die einzige Methode, eine exakte Schichtdicke zu erhalten, war es einen FIB-Schnitt anzufertigen. Dies ist aber aufwendig und „zerstörend“, zudem waren die Proben für eine spätere Messung mit den Prüfgasen nicht mehr geeignet.

Die FIB-Schnitte sind in Abbildung 35 und Abbildung 36 dargestellt. Da hierbei ein sehr kleiner Bereich von ca. 20 µm betrachtet wird, werden zudem Schichtdicken mit dem Profilometer bestimmt. Hierbei wird ein Bereich von 300x300 µm abgerastert. Die Schichtdicken liegen zwischen 10 und 40 nm.

Die Abscheidung von Polypyrrol wurde nicht weiterverfolgt, da die Messergebnisse am IUTA keine zufriedenstellenden Ergebnisse lieferten. Für die weiteren Versuche mit Metallpartikeln wurden ausschließlich Polyanilinschichten verwendet.

### **3.4.3 AP 4.3 Erzeugung neuartiger Hybridschichten**

AP 4.3.1 Die Abscheidung der Polymerschicht mit anschließender Abscheidung der Metallpartikel kann nicht wie im Arbeitspaket beschrieben durchgeführt werden. Grund dafür ist, dass auf den Interdigitalelektroden keine galvanische Metallabscheidung aus galvanischen Elektrolyten stattfinden kann, da die Goldleiterbahnen nicht beständig sind. Die Anpassung sieht folgendermaßen aus: Es wurden Löslichkeitsversuche von Metallsalzen (Kupfer-, Zinn-, Zink-, Silbersulfat und Silbernitrat) in der Polyanilinlösung durchgeführt (Abbildung 39 und Abbildung 40). Zinksulfat und Kupfersulfat lösen sich gut und lassen sich nach erstem Eindruck aus dieser Lösung abscheiden. Es wird eine Mitabscheidung des Metalls beobachtet, was EDX-Messungen belegen.

Als weiteres Trägermaterial wurden Glasträger mit Titan und Gold besputtert. Dieser dient für erste Abscheideversuche mit den Metallpartikeln aus der Polymerlösung und ist durch die günstigere Geometrie vorteilhafter bei der Durchführung der Analysen am fem.



Abbildung 39: 0,5M Anilinlösung mit Metallsalzen (Zinn-, Zink- und Kupfersulfat); Zinnsulfat löst sich nicht, Kupfersulfat leicht bläulich, Zinksulfat klare Lösung



Abbildung 40: Silbernitrat, Lösung zersetzt

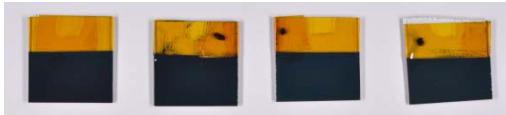


Abbildung 41: Polymer mit Cu bzw. Zn

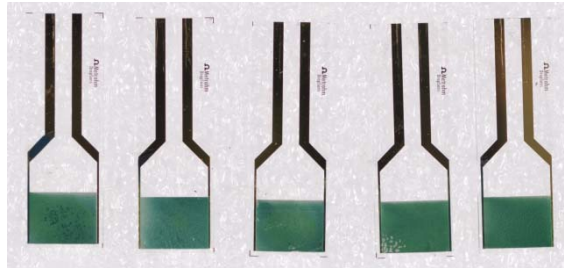


Abbildung 42: A bis E wie EC27

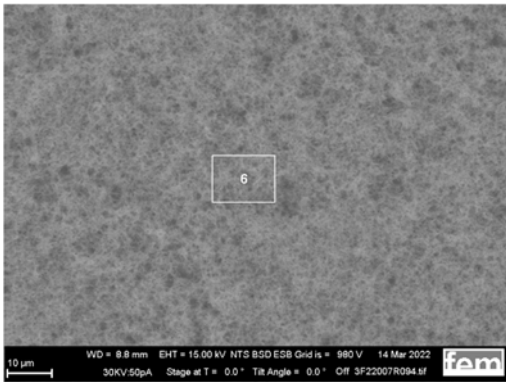


Abbildung 43: REM Oberfläche Polyanilin mit Zink

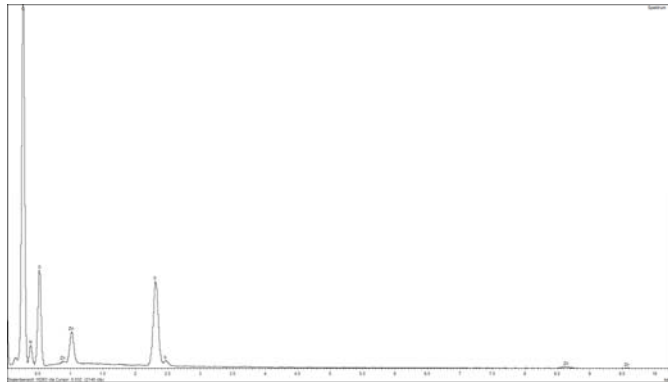


Abbildung 44: EDX Zn

#### AP 4.3.2 Polymerschicht als Matrix mit Metall-/ Metalloxydpartikeln

Um die Selektivität bei der Gasetektion zu erreichen, werden Co-Abscheidungen von Polymeren Abbildung 41 und Metallen durchgeführt, welche mittels REM und EDX-Analyse (Abbildung 43 und Abbildung 44) belegt werden konnte.

Alle leitfähigen Polymere sind sensitiv gegenüber redox-aktiven Gasen. Zu den Elektronen aufnehmenden Gasen gehören z.B.  $H_2S$ ,  $NO_2$ ,  $SO_2$  und zu den Elektronen abgebenden Gase z.B.  $CO$  und  $NH_3$ .

Die Sensitivität und Selektivität leitfähiger Polymere können u. a. durch Kombination mit anderen Polymeren oder mit Metall- und Metalloxyd-Nanopartikeln auf das gewünschte Zielgas angepasst werden [5-7]. In der Literatur werden aktuelle Arbeiten über Gas-Sensoren zur quantitativen Messung von Ammoniak- und Formaldehyd-Konzentrationen sowie für weitere Zielgase beschrieben [8-14]. Als gassensitive Oberflächen werden verschiedenste Modifikationen von Halbleiteroberflächen und leitfähigen Polymeren sowie Kombinationen aus

beiden Materialien untersucht. Die erreichten Nachweisgrenzen liegen im Bereich weniger ppm bis zum oberen ppb-Bereich.

Laut Literatur eignet sich Kupfer für die Detektion von Ammoniakgas und Zink für Formaldehydgas. Die Salze Kupfersulfat und Zinksulfat waren auch in der sauren Anilinlösung löslich, wohingegen Zinnsulfat unlöslich war und sich Silbernitrat zersetzte.

Des Weiteren wurden Metalle bzw. Metalloxide sowie Legierungspartikel beschafft. Die Nanopartikel besitzen eine Größe von 60-150 nm. Diese sollen der Polymerlösung zugegeben werden. Danach soll eine Dispersionsabscheidung der Polymere mit Metallpartikeln/Metalloxiden und Metalllegierungen erfolgen. Nach der Zugabe der Nanopartikel entstehen Agglomerate. Das Problem konnte innerhalb des Arbeitspakets nicht gelöst werden, deshalb wurden derartige Beschichtungsversuche nicht durchgeführt.

Um die Reproduzierbarkeit der Polyanilinschichten zu prüfen, wurden dem IUTA Proben (**Fehler! Unbekanntes Schalterargument.**) zur mit denselben Abscheidebedingungen zur Verfügung gestellt.

### Erzielte Ergebnisse

Gassensitive Schichten konnten erfolgreich aus verschiedenen Lösungen auf unterschiedlichen Substraten durch diverse Optimierungsschritte appliziert werden. Für die Optimierung der selektiven Reaktionsweise auf bestimmte Gase wurden unterschiedliche Co-Abscheidungen durchgeführt, aber eine konkrete Metallabscheidung, welche sich bei der Gasetektion bemerkbar macht, konnte nicht erzielt werden.

## **3.5 AP 5 Charakterisierung gassensitiver Schichten**

### Durchgeführte Arbeiten - FE 2 (IUTA)

Die Charakterisierung der vom Kooperationspartner fem (FE 1) entwickelten und bereitgestellten Proben umfasste eine Reihe von Untersuchungen am IUTA (FE 2) zur Sensor-Reaktion. Es wurden jeweils die Grundwiderstände  $R_0$  bestimmt und geeignete Proben mit dem Prüfgas Ammoniak beaufschlagt, um die Sensor-Reaktion sowie charakteristische Werte wie Sensitivität sowie Ansprech- und Erholungszeit zu bestimmen.

Als Proben standen Glas-Träger mit Interdigitalelektroden und darauf abgeschiedenen Polyanilin- und Polypyrrol-Schichten zur Verfügung. Bei der elektrochemischen Abscheidung von Polyanilin wurden potentiostatische und potentiodynamische Verfahren verwendet. Darüber hinaus standen Proben zur Verfügung, die mittels Spin-Coating mit einem marktverfügbaren Lack auf Basis von Polyanilin beschichtet wurden.

#### *Polyanilin mit potentiostatischer Abscheidung*

Der Grundwiderstand der untersuchten potentiostatisch abgeschiedenen PANi-Schichten lag im Lieferzustand im Bereich von rund 50 bis 100  $\Omega$ . Die Sensitivität war vernachlässigbar bei Exposition mit 2,5 ppm  $\text{NH}_3$ . Vermutung war, dass die noch vorhandene, nicht haftfeste Deckschicht als Isolierschicht wirkte und so die Reaktion des Prüfgases mit der aktiven unteren dünnen Schicht verhinderte. Versuche zur Entfernung dieser „Barriere“-Schicht durch Spülung unter Einsatz von Wasser, Ethanol oder Aceton waren nicht zielführend, denn die anschließende Gas-Exposition der Probe zeigte ebenfalls keine erkennbare Widerstandsänderung. Der Einsatz von Isopropanol als Lösemittel im Verbund mit mechanischem Wischen war erfolgversprechender, jedoch nicht reproduzierbar. Bei einigen Proben führte dieser mechanische Vorgang auch zur Beschädigung der aktiven unteren Schicht. Die folgende Abbildung zeigt ein Beispiel für die Widerstandsänderung der nachbehandelten Proben unter

Gas-Exposition. Die auf diese Weise realisierten Grundwiderstände lagen in einem Bereich von rund 50 bis 1.000  $\Omega$ .

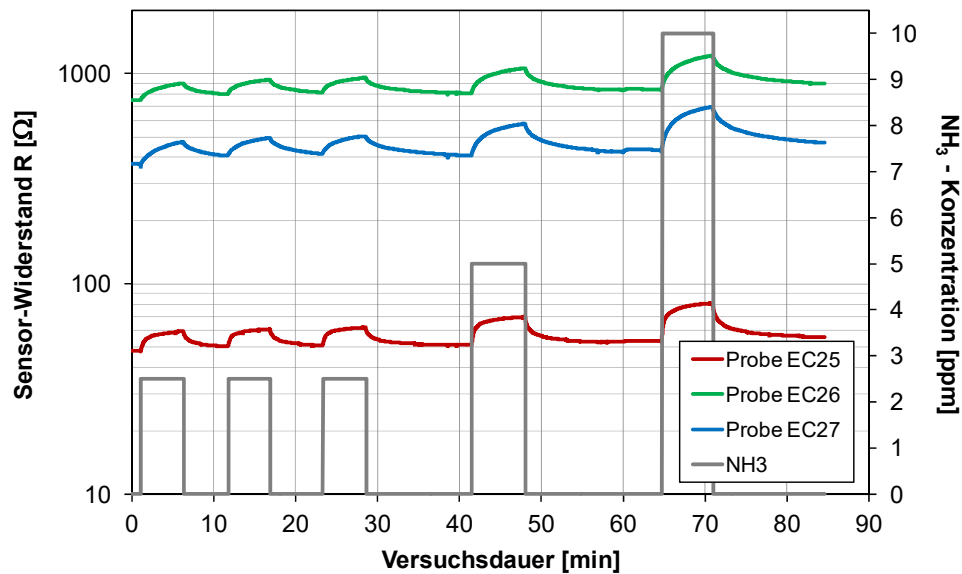


Abbildung 45: Widerstandsänderung unter Gas-Exposition für Proben mit potentiostatischer Polyanilin-Abscheidung.

Wird auf der Ordinate statt des absoluten Widerstandswertes die relative Widerstandsänderung aufgetragen, kann die Sensitivität des Sensors bei unterschiedlichen Gas-Konzentrationen bestimmt werden. Beispielweise beträgt diese für die dargestellten Proben rund 20 bis 35 % @ 2,5 ppm  $\text{NH}_3$  und rund 60 bis 85 % @ 10 ppm  $\text{NH}_3$ , wie in der folgenden Abbildung dargestellt.

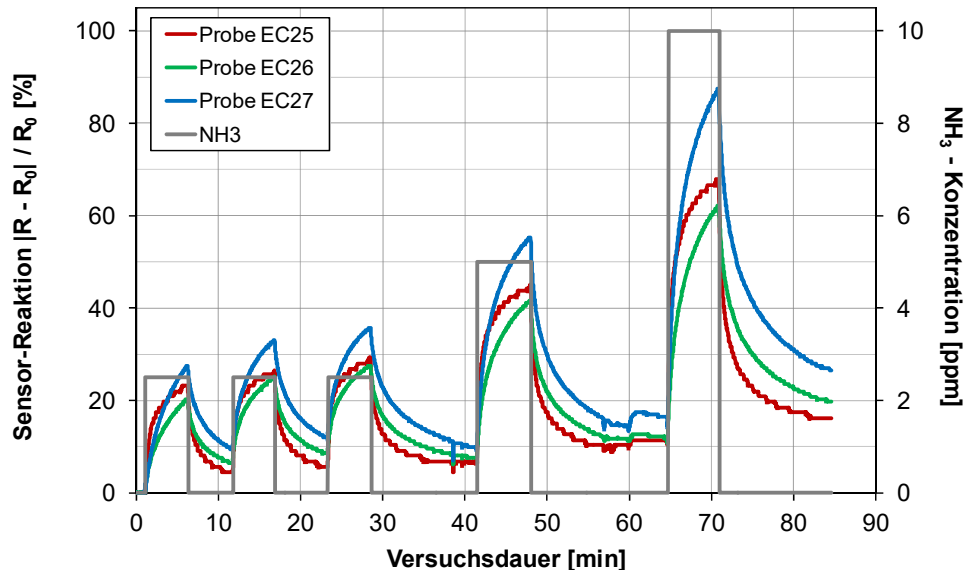


Abbildung 46: Sensitivität von Proben mit potentiostatischer Polyanilin-Abscheidung.

Die folgende Abbildung zeigt ein Beispiel für die unzureichende Reproduzierbarkeit der durchgeführten Vorbehandlung. Dargestellt ist zum einen der Vergleich der Sensitivität mit und ohne Vorbehandlung, zum anderen wurde die Prüfgas-Konzentration auf den sub-ppm-Bereich ausgeweitet. Gegenüber der vorherigen Abbildung liegt die Sensitivität bei rund 10 % @ 2,5 ppm  $\text{NH}_3$  und betrug damit rund die Hälfte bis ein Drittel der zuvor ermittelten Sensitivität. Darüber hinaus war die Sensitivität mit rund 3 % @ 0,5 ppm  $\text{NH}_3$  zu gering als Startwert für eine erfolgversprechende Weiterentwicklung für den geplanten Einsatz im sub-ppm-Bereich.



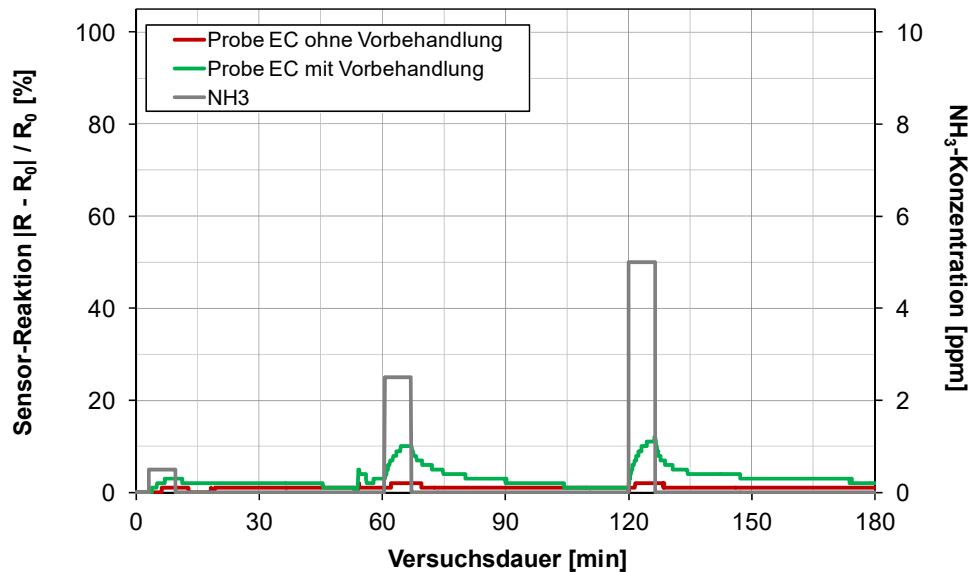


Abbildung 47: Sensitivität von Proben mit potentiostatischer Polyanilin-Abscheidung mit und ohne Vorbehandlung.

Grundsätzlich konnte durch Vorbehandlung der PAni-Schichten eine Widerstandsänderung erreicht und eine Sensitivität für  $\text{NH}_3$  ermittelt werden. Dies wurde erst nach einer notwendigen und relativ aufwendigen sowie nicht reproduzierbaren Vorbehandlung erreicht. Aus diesem Grund wurde das Verfahren der potentiometrischen Polyanilin-Abscheidung im Verlauf des Forschungsvorhabens nicht weiterverfolgt.

#### *Polypyrrol mit potentiostatischer Abscheidung*

Die Grundwiderstände von Proben mit potentiostatisch abgeschiedenem Polypyrrol lagen bei rund  $100 \text{ k}\Omega$  bzw. auch deutlich darüber und teils nicht mehr messbar. Gleichzeitig zeigte die entsprechende Sensitivität bei Gas-Exposition sehr geringe Werte von weniger als  $5\%$  @  $10 \text{ ppm NH}_3$ . Die ermittelte sehr geringe Sensitivität verglichen mit dem angestrebten Einsatz im sub-ppm-Bereich führte zur Entscheidung, weitere Untersuchungen an Polypyrrol-Schichten einzustellen (ohne Abbildung).

#### *Polyanilin mit potentiodynamischer Abscheidung*

**Grundwiderstand:** Die von FE 1 (fem) zur Verfügung gestellten Proben mit potentiodynamisch abgeschiedenem Polyanilin zeigten im Gegensatz zu den potentiostatisch abgeschiedenen Proben direkt eine Sensor-Reaktion, auch ohne Vorbehandlung. Die Grundwiderstände dieser Proben lagen im Bereich von rund  $100$  bis zu  $7.000 \Omega$ .

**Sensitivität:** Die folgende Abbildung zeigt Beispiele von Ergebnissen über Untersuchungen der Sensitivität. Im Lieferzustand besaßen die Proben eine Sensitivität von rund  $10$  bis zu  $47\%$  @  $2,5 \text{ ppm NH}_3$  für identisch hergestellte Proben. Im sub-ppm-Bereich betrug die Sensitivität rund  $2$  bis  $16\%$  @  $0,5 \text{ ppm NH}_3$ .

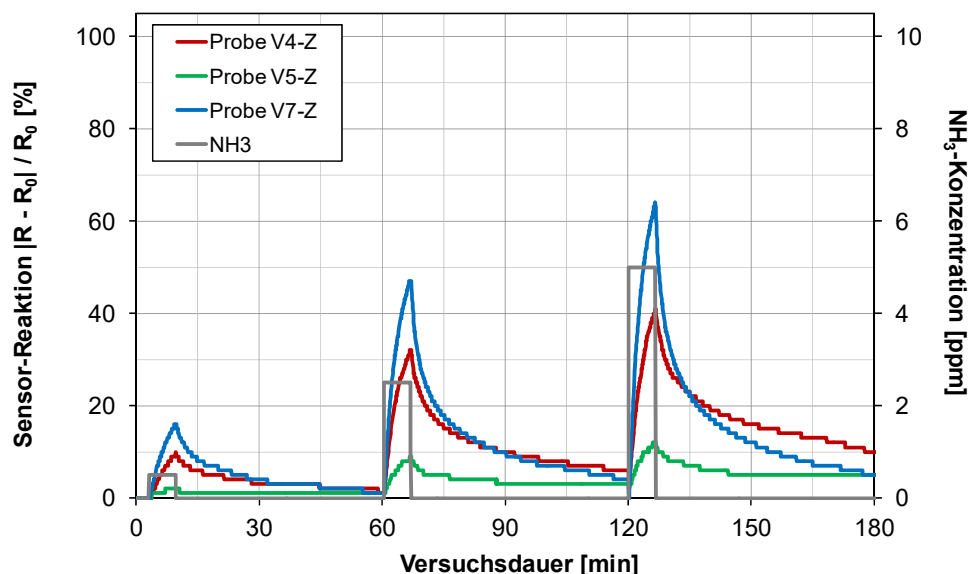


Abbildung 48: Sensitivität von Proben mit potentiodynamischer Polyanilin-Abscheidung ( $T = 24 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $r.F. = 31 \%$ ).

**Reproduzierbarkeit:** Weitere Untersuchungen zur Reversibilität und Reproduzierbarkeit zeigten bei einer Expositionsdauer von rund 20 Minuten eine Anstiegszeit des Sensor-Signals von rund 15 min und eine Abklingzeit rund 30 min. Nach dem Ende der Dosierung des Prüfgases fiel die relative Widerstandsänderung nicht vollständig auf das Nullsignal, sondern verblieb auf einem stationären Wert von wenigen Prozentpunkten (siehe folgende Abbildung). Dieser Effekt war wahrscheinlich auf die irreversible Adsorption von Molekülen auf Teilbereichen der gassensitiven Oberflächen zurückzuführen.

Darüber hinaus zeigten die dargestellten Messungen eine gute Reproduzierbarkeit des Signalverlaufs bei zwei zeitlich aufeinander folgenden Gas-Expositionen von jeweils 20-minütiger Dauer und einem zeitlichen Abstand von 30 Minuten.

Diese erfolgversprechenden Ergebnisse wurden als Basis für weitere Untersuchungen genutzt, u.a. für Untersuchungen zum Einfluss von Temperatur und relativer Feuchtigkeit auf die Widerstandsänderung sowie zur Querempfindlichkeit gegenüber weiteren Gasen (siehe AP 6).

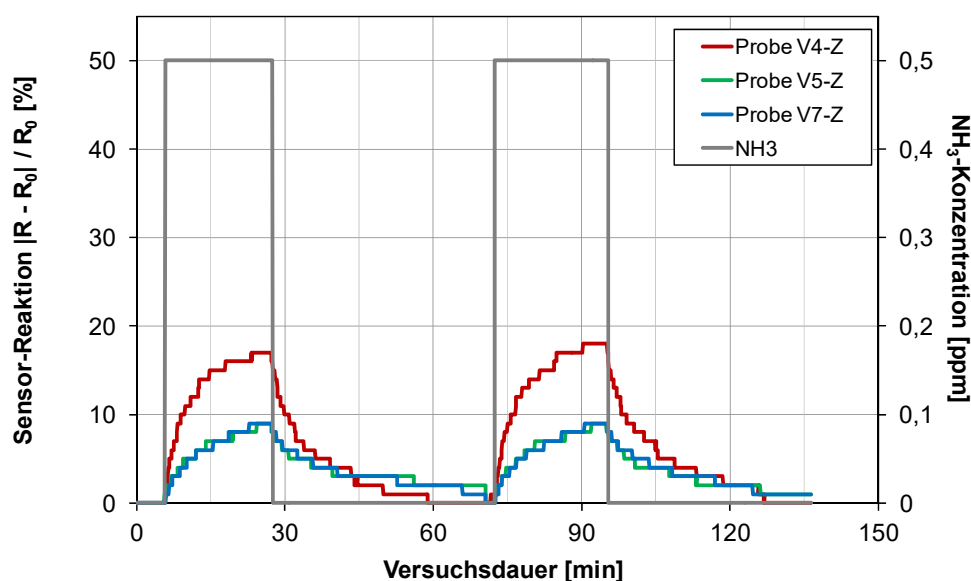


Abbildung 49: Sensitivität von Proben mit potentiodynamischer Polyanilin-Abscheidung ( $T = 24 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $r.F. = 31 \%$ ).

**Reversibilität:** Unabdingbare Voraussetzung für den Einsatz gassensitiver Oberflächen auf Basis leitfähiger Polymere als Durchbruchdetektor war die Eigenschaft, dass der Sensor-

Widerstand  $R_S$  bei definierten Umgebungsbedingungen von Temperatur und relativer Feuchtigkeit jeweils wieder die zugehörigen Widerstandswerte annahm.

Die entsprechenden Untersuchungen umfassten die Ermittlung des Sensor-Widerstands über einen Zeitraum von mehreren Tagen bei definiert konstanten Werten für Temperatur und relative Feuchtigkeit sowie einer Gas-Exposition über 10 Minuten mit 0,5 ppm  $\text{NH}_3$ . In den drei folgenden Abbildungen sind Temperatur, relative Feuchtigkeit und  $\text{NH}_3$ -Konzentration im unteren Diagrammbereich aufgetragen und der rechten Ordinate zugeordnet. Die Werte des absoluten Sensor-Widerstands sind im mittleren bzw. oberen Diagrammbereich dargestellt und der linken Ordinate zugeordnet. Jede Messkampagne startete mit einer Konditionierung der Proben bei rund 40 °C und einer relativen Feuchtigkeit von weniger als 10 % über einen Zeitraum von rund 6 Stunden. In den folgenden drei Abbildungen erfolgten nach der Konditionierung über mehrere Tage eine 10-minütige Gas-Exposition mit 0,5 ppm  $\text{NH}_3$ , in der ersten Messkampagne bei warmen und trockenen Bedingungen von rund 40 °C und kleiner 10 % r.F., in der zweiten Messkampagne bei rund 23 °C und rund 50 % r.F. (Kalibrierbedingungen) sowie in der dritten Messkampagne bei einer Temperatur von rund 23 °C und einer relativen Feuchtigkeit kleiner 10 %.

Die folgende Abbildung zeigt die Ergebnisse der ersten Messkampagne. Die Probe hatte nach der Konditionierung einen Sensor-Widerstand von rund 490 k $\Omega$  ohne Gas-Exposition. Nach 24 Stunden im ausgeschalteten Klimaschrank (ohne Messwertaufzeichnung) und Beginn der ersten 10-minütigen Gas-Exposition von 0,5 ppm  $\text{NH}_3$  stieg der Sensor-Widerstand auf einen Wert von rund 610 k $\Omega$  und nach der zweiten 10-minütigen Gas-Exposition auf rund 630 k $\Omega$ . Diese Messungen wurden noch weitere zwei Tage in derselben Form wiederholt, mit Ergebnissen von 660 und 680 k $\Omega$  sowie 700 k $\Omega$ . Als Ergebnis folgte aus dieser Untersuchung, dass der Sensor-Widerstand bei Exposition mit 0,5 ppm  $\text{NH}_3$  sowie einer Temperatur von 40 °C und einer relativen Feuchtigkeit kleiner 10 % im Bereich von rund 610 bis 700 k $\Omega$  lag. Der Mittelwert betrug rund 656 k $\Omega$  mit einer Standardabweichung von rund 5 %.

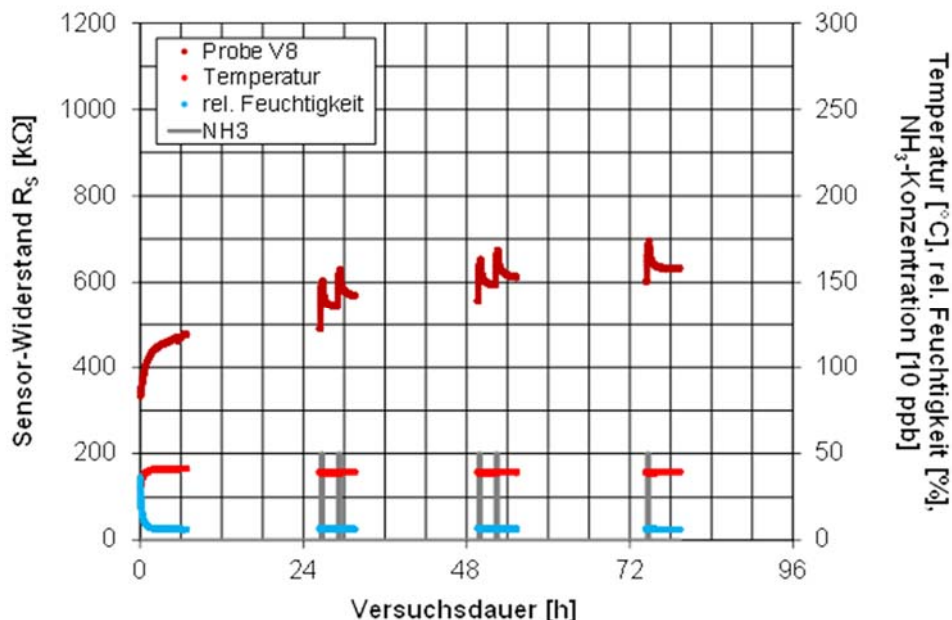


Abbildung 50: Messkampagne zum Sensor-Widerstand bei warmen und trockenen Bedingungen ( $T = 40$  °C und r.F. < 10 %).

Die nachfolgende Abbildung zeigt die Ergebnisse der zweiten Messkampagne bei Kalibrierbedingungen ( $T = 23$  °C und r.F. = 50 %). Nach der ersten Konditionierung mit rund  $T = 40$  °C und r.F. < 10 % zeigte die Probe einen Widerstand von rund 610 k $\Omega$ , nach der zweiten Konditionierung unter Kalibrierbedingungen betrug der Widerstand rund 420 k $\Omega$ . Beginnend bei diesem Wert stieg der Sensor-Widerstand bei Gas-Exposition auf einen Wert von rund 710 k $\Omega$ , in den folgenden Messtagen auf einen Wert von rund 980 k $\Omega$  und rund 960 k $\Omega$  sowie nach erneuter Konditionierung auf rund 950 k $\Omega$  (auf Grund des geringen Widerstands am ersten

Messtag wurde eine Wiederholungsmessung durchgeführt). Das Ergebnis zeigte, dass der Sensor-Widerstand bei Exposition mit 0,5 ppm NH<sub>3</sub> sowie einer Temperatur von rund 23 °C und einer relativen Feuchtigkeit von rund 50 % im Bereich von 710 bis 960 kΩ lag. Der Mittelwert betrug rund 900 kΩ mit einer Standardabweichung von rund 12 %.

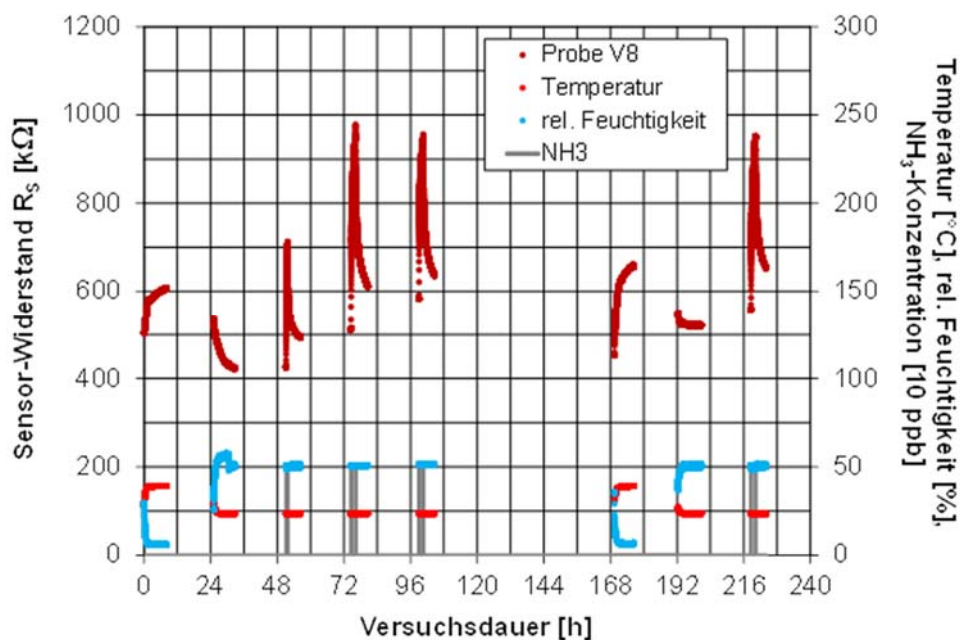


Abbildung 51: Messkampagne zum Sensor-Widerstand bei Kalibrierbedingungen ( $T = 23 \text{ °C}$  und  $r.F. = 50 \%$ ).

Die folgende Abbildung zeigt die Ergebnisse der dritten Messkampagne. Nach der Konditionierung und bei Gas-Exposition hatte der Sensor-Widertand einen Wert von rund 1005 kΩ, nach weiteren fünf Tagen einen Wert von rund 1.115 kΩ. Rein formal, auch wenn für diese Messkampagne nur wenige Messwerte vorlagen, zeigte das Ergebnis, dass der Sensor-Widerstand bei Exposition mit 0,5 ppm NH<sub>3</sub> sowie einer Temperatur von rund 23 °C und einer relativen Feuchtigkeit kleiner 10 % im Bereich von 1005 bis 1.115 kΩ lag. Der Mittelwert betrug rund 1.060 kΩ mit einer Standardabweichung von rund 5 %.

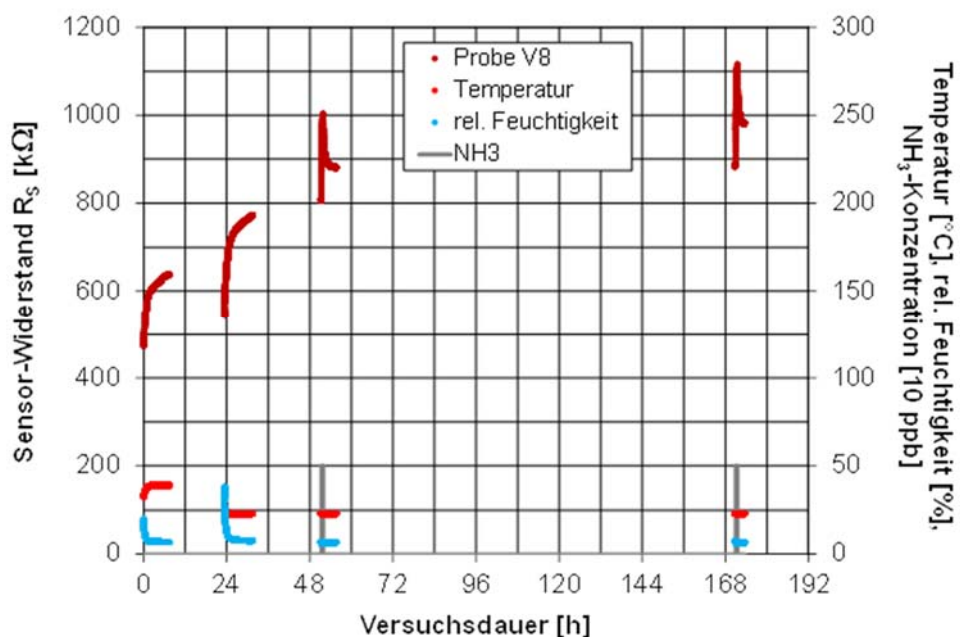


Abbildung 52: Messkampagne zum Sensor-Widerstand bei moderaten und trockenen Bedingungen ( $T = 23 \text{ °C}$  und  $r.F. < 10 \%$ ).

Insgesamt haben die durchgeführten Messkampagnen gezeigt, dass der Sensor-Widerstand bei unterschiedlichen Umgebungsbedingungen für Temperatur und relative Feuchtigkeit sowie

bei Gas-Exposition mit 0,5 ppm NH<sub>3</sub> reproduzierbar und reversibel die zugehörigen Widerstandswerte annahm. Die ermittelten Standardabweichungen lagen in einem tolerablen Bereich von rund 5 bis 12 %, sodass davon ausgegangen werden konnte, dass die Durchbruchdetektoren mit akzeptablen Messfehlern kalibrierbar sein würden.

#### *Polyanilin mit Spin-Coating aufgetragen*

Als Alternative zur elektrochemischen Abscheidung wurde die Auftragung von Polyanilin-Schichten auf Interdigitalelektroden mittels Spin-Coating untersucht. Die gemessenen Grundwiderstände lagen im Bereich von rund 30 bis 50 Ω. Ermittelt wurden Sensitivitäten von rund 15 bis 20 % @ 2,5 ppm NH<sub>3</sub> und rund 25 bis 35 % @ 10 ppm NH<sub>3</sub>.

Nach dem Ende der Prüfgas-Exposition erreichte die relative Widerstandsänderung annähernd das Nullsignal. Aus diesem Grund wurden weitere Untersuchungen vorgesehen, u.a. für Untersuchungen zum Einfluss von Temperatur und relativer Feuchtigkeit auf die Widerstandsänderung.

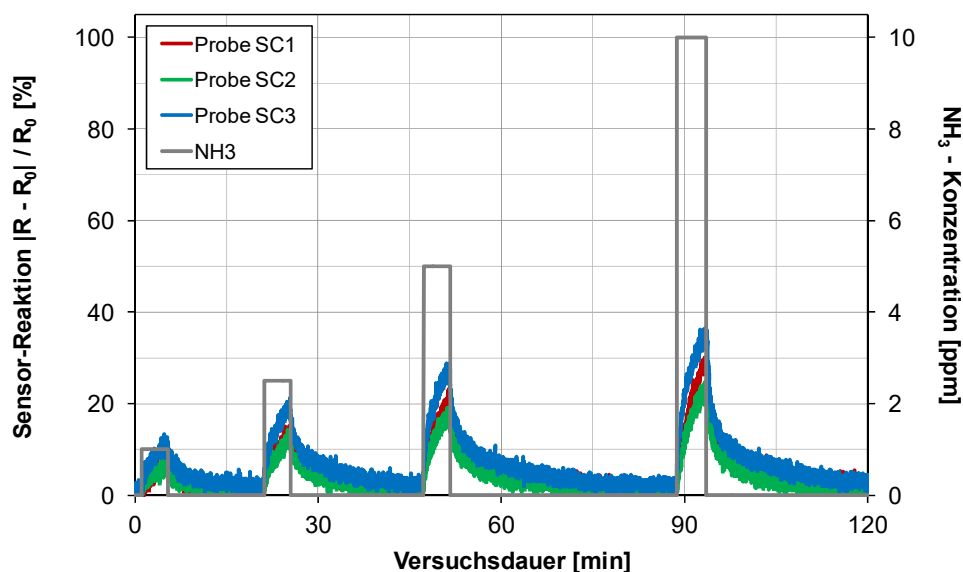


Abbildung 53: Sensitivität von Proben mit Spin-Coating aufgetragenem Polyanilin.

**Reversibilität:** Unabdingbare Voraussetzung für den Einsatz der gassensitiven Oberflächen auf Basis leitfähiger Polymere als Durchbruchdetektor war die Eigenschaft, dass der Sensor-Widerstand  $R_s$  bei definierten Umgebungsbedingungen von Temperatur und relativer Feuchtigkeit jeweils wieder die zugehörigen Widerstandswerte annahm.

Die entsprechenden Untersuchungen umfassten die Ermittlung des Sensor-Widerstands über einen Zeitraum von mehreren Tagen bei definiert konstanten Werten für Temperatur und relative Feuchtigkeit sowie einer Gas-Exposition über 10 Minuten mit 0,5 ppm NH<sub>3</sub>. In den drei folgenden Abbildungen sind Temperatur, relative Feuchtigkeit und NH<sub>3</sub>-Konzentration im unteren Diagrammbereich aufgetragen und der rechten Ordinate zugeordnet. Die Werte des absoluten Sensor-Widerstands sind im mittleren bzw. oberen Diagrammbereich dargestellt und der linken Ordinate zugeordnet. Jede Messkampagne startete mit einer Konditionierung der Proben bei rund 40 °C und einer relativen Feuchtigkeit von weniger als 10 % über einen Zeitraum von rund 6 Stunden. In den folgenden drei Abbildungen erfolgten nach der Konditionierung über mehrere Tage eine 10-minütige Gas-Exposition mit 0,5 ppm NH<sub>3</sub>, in der ersten Messkampagne bei warmen und trockenen Bedingungen von rund 40 °C und kleiner 10 % r.F., in der zweiten Messkampagne bei rund 23 °C und rund 50 % r.F. (Kalibrierbedingungen) sowie in der dritten Messkampagne bei moderaten und trockenen Bedingungen von rund 23 °C und kleiner 10 % r.F.

Die folgende Abbildung zeigt die Ergebnisse der ersten Messkampagne. Die Probe hatte nach der Konditionierung einen Sensor-Widerstand von rund 1.340 Ω ohne Gas-Exposition. Nach

24 Stunden im ausgeschalteten Klimaschrank (ohne Messwertaufzeichnung) und Beginn der ersten 10-minütigen Gas-Exposition von 0,5 ppm NH<sub>3</sub> stieg der Sensor-Widerstand auf einen Wert von rund 2.025 Ω und nach der zweiten 10-minütigen Gas-Exposition auf rund 2.000 Ω. Diese Messungen wurden noch weitere zwei Tage in derselben Form wiederholt, mit Ergebnissen von 2.130 und 2.060 Ω sowie 2.060 Ω. Als Ergebnis folgte aus dieser Untersuchung, dass der Sensor-Widerstand bei Exposition mit 0,5 ppm NH<sub>3</sub> sowie einer Temperatur von 40 °C und einer relativen Feuchtigkeit kleiner 10 % im Bereich von 2.000 bis 2.130 Ω lag. Der Mittelwert betrug rund 2.055 kΩ mit einer Standardabweichung von rund 2 %.

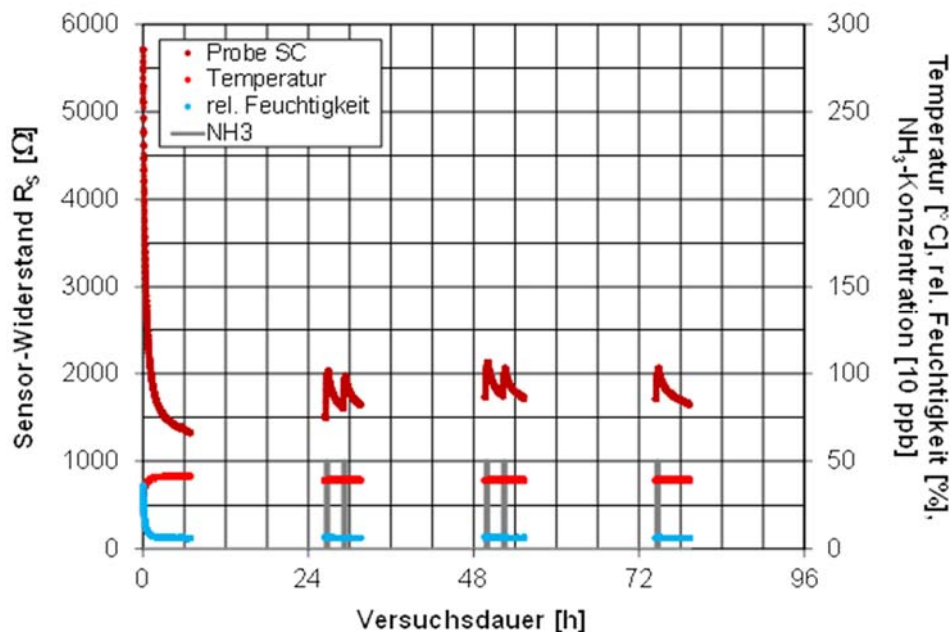


Abbildung 54: Messkampagne zum Sensor-Widerstand bei warmen und trockenen Bedingungen ( $T = 40\text{ °C}$  und  $r.F. < 10\%$ ).

Die nachfolgende Abbildung zeigt die Ergebnisse der zweiten Messkampagne bei Kalibrierbedingungen ( $T = 23\text{ °C}$  und  $r.F. = 50\%$ ). Nach der ersten Konditionierung mit rund  $T = 40\text{ °C}$  und  $r.F. < 10\%$  zeigte die Probe einen Widerstand von rund 1.560 Ω, nach der zweiten Konditionierung unter Kalibrierbedingungen betrug der Widerstand rund 605 Ω. Beginnend bei diesem Wert stieg der Sensor-Widerstand bei Gas-Exposition auf einen Wert von rund 2.620 Ω, in den folgenden Messtagen auf einen Wert von rund 5.290 Ω und rund 11.670 Ω sowie nach erneuter Konditionierung auf rund 50.660 Ω (auf Grund der sehr unterschiedlichen ersten drei Messwerte wurde eine Wiederholungsmessung durchgeführt). Das Ergebnis zeigte, dass der Sensor-Widerstand bei Exposition mit 0,5 ppm NH<sub>3</sub> sowie einer Temperatur von rund 23 °C und einer relativen Feuchtigkeit von rund 50 % im Bereich von 2.620 bis 50.660 Ω lag (außerhalb des dargestellten Ordinaten-Bereichs). Der Mittelwert betrug rund 17.560 Ω mit einer Standardabweichung von rund 110 %. Der Sensor-Widerstand nahm auf Grund der relativen Feuchtigkeit von rund 50 % im Zeitverlauf kontinuierlich zu. Eine Reversibilität der Messwerte lag nicht vor, sodass diese Proben bei den untersuchten Bedingungen nicht als Durchbruchdetektor einsetzbar waren.

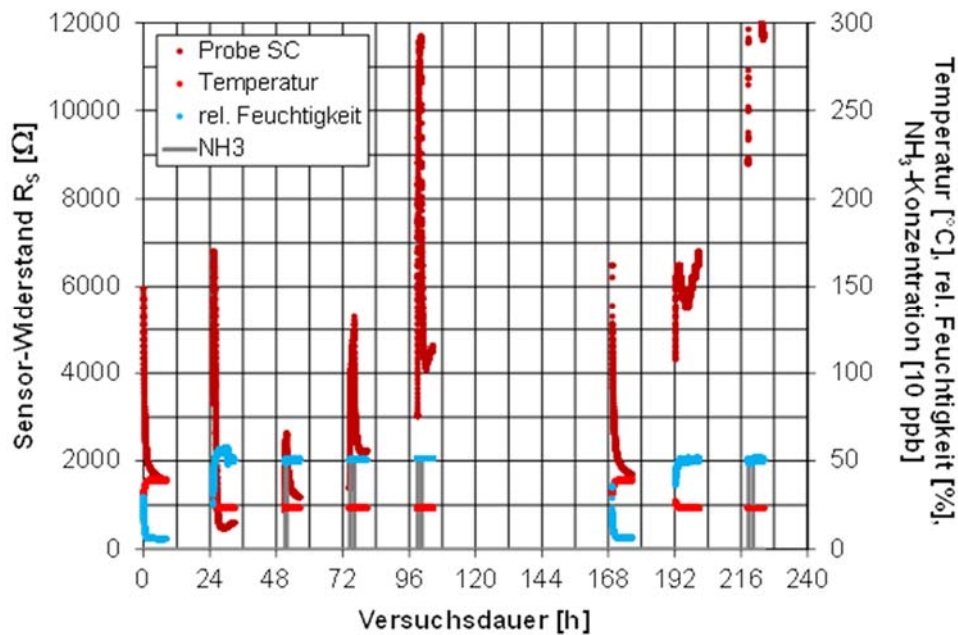


Abbildung 55: Messkampagne zum Sensor-Widerstand bei Kalibrierbedingungen ( $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $r.F. = 50 \%$ ).

Die folgende Abbildung zeigt die Ergebnisse der dritten Messkampagne. Nach der Konditionierung und bei Gas-Exposition hatte der Sensor-Widerstand einen Wert von rund  $5.100 \text{ } \Omega$ , nach weiteren fünf Tagen einen Wert von rund  $5.495 \text{ } \Omega$ . Rein formal, auch wenn für diese Messkampagne nur wenige Messwerte vorlagen, zeigte das Ergebnis, dass der Sensor-Widerstand bei Exposition mit  $0,5 \text{ ppm NH}_3$  sowie einer Temperatur von rund  $23 \text{ }^\circ\text{C}$  und einer relativen Feuchtigkeit kleiner  $10 \%$  im Bereich von  $5.100$  bis  $5.495 \text{ } \Omega$  lag. Der Mittelwert betrug rund  $5.300 \text{ } \Omega$  mit einer Standardabweichung von rund  $4 \%$ .

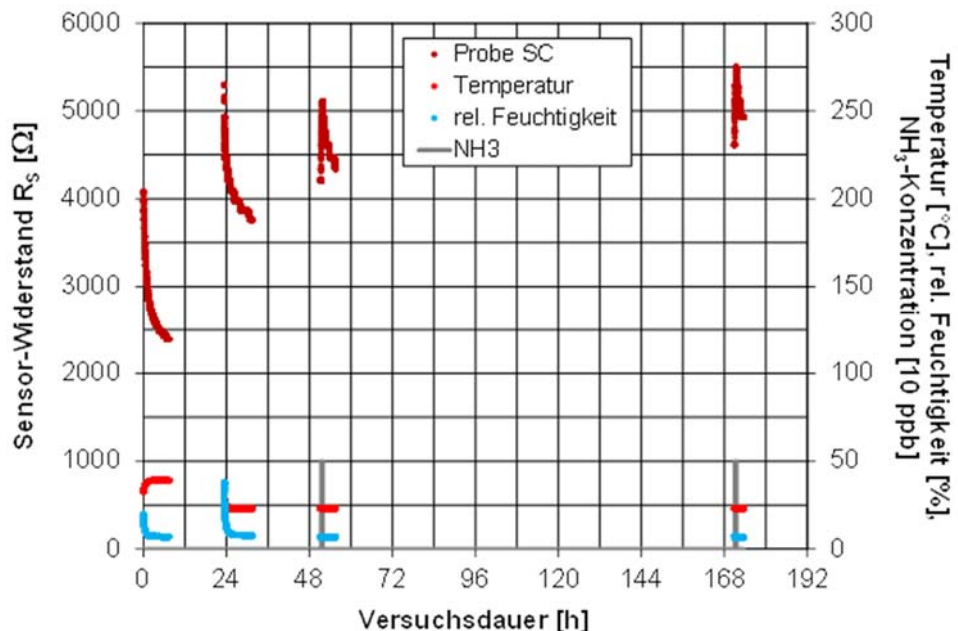


Abbildung 56: Messkampagne zum Sensor-Widerstand bei moderaten und trockenen Bedingungen ( $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $r.F. < 10 \%$ ).

Insgesamt zeigten die durchgeführten Messkampagnen, dass der Sensor-Widerstand insbesondere bei trockenen Umgebungsbedingungen ( $r.F. < 10 \%$ ) sowie bei einer Gas-Exposition mit  $0,5 \text{ ppm NH}_3$  reproduzierbar und reversibel die zugehörigen Widerstandswerte annimmt. Bei feuchten Umgebungsbedingungen von rund  $r.F. = 50 \%$  traf dies nicht zu. Der Sensor-Widerstand nahm auf Grund der relativen Feuchtigkeit im Zeitverlauf kontinuierlich zu.

Eine Reversibilität der Messwerte lag nicht vor, sodass diese Proben bei den untersuchten Bedingungen nicht als Durchbruchdetektor einsetzbar waren.

### Erzielte Ergebnisse

Die durchgeführten Untersuchungen zur Charakterisierung der unterschiedlichen Proben lieferten Ergebnisse zu den Grundwiderständen, den Anstiegs- und Abklingzeiten der Sensorsignale, der Sensitivität und Reversibilität.

Proben mit potentiostatisch abgeschiedenem Polyanilin zeigten im Lieferzustand keine Sensitivität bei Gas-Exposition mit  $\text{NH}_3$ . Erst eine Vorbehandlung mit Lösemittel und mechanischem Wischen führte zu einer Sensor-Reaktion. Das notwendige Verfahren war sowohl aufwendig als auch die Ergebnisse nicht reproduzierbar. Aus diesem Grund wurde das Verfahren der potentiometrischen Polyanilin-Abscheidung im Forschungsvorhaben nicht weiterverfolgt.

Proben mit potentiostatisch abgeschiedenem Polypyrrol besaßen Grundwiderstände von rund 100 k $\Omega$  bzw. auch deutlich darüber und teils nicht mehr messbar. Gleichzeitig zeigte die entsprechende Sensitivität bei Gas-Exposition sehr geringe Werte von weniger als 5 % @ 10 ppm  $\text{NH}_3$ . Die ermittelte sehr geringe Sensitivität verglichen mit dem angestrebten Einsatz im sub-ppm-Bereich führte zur Entscheidung, weitere Untersuchungen an Polypyrrol-Schichten einzustellen.

Proben mit potentiodynamischer Abscheidung von Polyanilin zeigten Grundwiderstände im Bereich von rund 100 bis zu 7.000  $\Omega$ . Die Sensitivität im sup-ppm-Bereich wurde mit bis zu 16 % @ 0,5 ppm  $\text{NH}_3$  ermittelt. Die Reproduzierbarkeit der Signalverläufe bei zwei zeitlich aufeinander folgenden Gas-Expositionen von jeweils 20-minütiger Dauer und einem zeitlichen Abstand von 30 Minuten konnte gezeigt werden. Insgesamt haben die durchgeführten Untersuchungen zur Reversibilität gezeigt, dass der Sensor-Widerstand bei unterschiedlichen Umgebungsbedingungen für Temperatur und relative Feuchtigkeit sowie bei Gas-Exposition mit 0,5 ppm  $\text{NH}_3$  reproduzierbar und reversibel die zugehörigen Widerstandswerte annahm. Die ermittelten Standardabweichungen lagen in einem tolerablen Bereich von rund 5 bis 12 %, sodass davon ausgegangen werden konnte, dass die Durchbruchdetektoren mit akzeptablen Messfehlern kalibrierbar sein würden.

Proben, bei denen Polyanilin mittels Spin-Coating aufgetragen wurde, besaßen Grundwiderstände im Bereich von rund 30 bis 50  $\Omega$ , die Sensitivität lag im Bereich von rund 15 bis 20 % @ 2,5 ppm  $\text{NH}_3$ . Die durchgeführten Untersuchungen zur Reversibilität haben gezeigt, dass der Sensor-Widerstand insbesondere bei trockenen Umgebungsbedingungen (r.F. < 10 %) sowie bei einer Gas-Exposition mit 0,5 ppm  $\text{NH}_3$  reproduzierbar und reversibel die zugehörigen Widerstandswerte annahm. Bei feuchten Umgebungsbedingungen von rund r.F. = 50 % traf dies nicht zu. Der Sensor-Widerstand nahm auf Grund der relativen Feuchtigkeit im Zeitverlauf kontinuierlich zu. Eine Reversibilität der Messwerte lag nicht vor, sodass diese Proben bei den untersuchten Bedingungen nicht als Durchbruchdetektor einsetzbar waren.

### Resümee

Als erfolgversprechende gassensitive Oberflächen zum Einsatz als Durchbruchdetektor für  $\text{NH}_3$ -Konzentrationen im sub-ppm-Bereich wurden Proben mit potentiodynamischer Abscheidung von Polyanilin erarbeitet. Weitere Untersuchungen in AP 6 sollten Daten zur Selektivität und Kalibrierbarkeit der Proben sowie zur Kompensation von Querempfindlichkeiten auf Grund der Änderungen von Temperatur und relativer Feuchtigkeit erarbeiten.



### 3.6 AP 6 Optimierung der elektrochemisch erzeugten Überzüge

#### AP 6.1 fem

##### Durchgeführte Arbeiten

Um die unzureichende Qualität und Reproduzierbarkeit der potentiostatisch abgeschiedenen Polymerschicht zu verbessern, wurden die Proben vor der elektrochemischen Beschichtung in 1M Schwefelsäure konditioniert. Als Optimierung wurden potentiodynamische Abscheidungen durchgeführt, welche zu einer deutlichen Verbesserung der Schichtqualität führten. Dafür wurden unterschiedliche Potenzialbereiche und Vorschubgeschwindigkeiten (mV/s) zyklisch abgefahren. Ein entsprechendes Zyklovoltammogramm mit 50 Zyklen für die Elektropolymerisation ist Abbildung 57 dargestellt. Die zunehmende Schichtdicke führt zu einer deutlichen Zunahme der je Zyklus umgesetzten Ladungsmenge und somit der Höhe der Reduktions- und Oxidationspeaks.

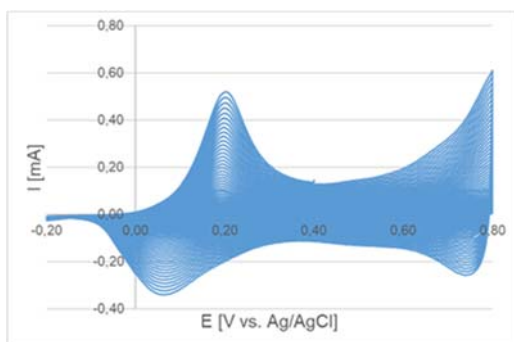


Abbildung 57: Zyklovoltammogramm der Elektropolymerisation von Anilin (0,5 M) in  $H_2SO_4$  (1,0 M)

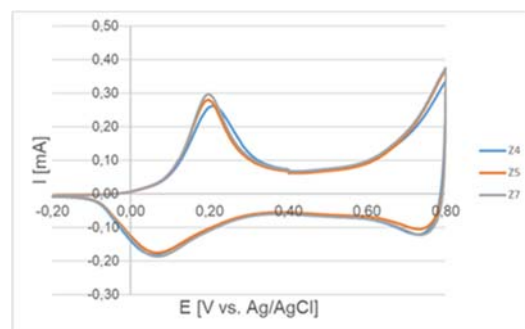


Abbildung 58: potentiodynamisch: Zyklovoltammogramm von 3 Proben, je Zyklus 40 dargestellt, -0,2 bis 0,8V, 50mV/s

Zum Vergleich sind drei Kurvenverläufe (Abbildung 58) identisch hergestellter Proben mit den optimalen Parametern aufgetragen. Hierbei geht es vor allem um eine Beurteilung der Reproduzierbarkeit. Die entsprechenden Proben (Abbildung 60) zeigen hierbei einen sehr ähnlichen Verlauf und wurden für die Charakterisierung der Detektor- Eigenschaften am IUTA untersucht.

Zum direkten Vergleich wurden erneut Proben potentiostatisch abgeschieden (Abbildung 59).

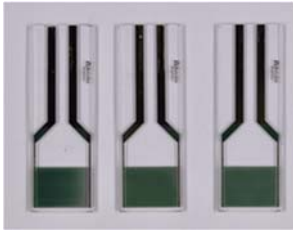


Abbildung 59: Proben EC potentiostatisch



Abbildung 60: zyklisch Polymerabscheidung

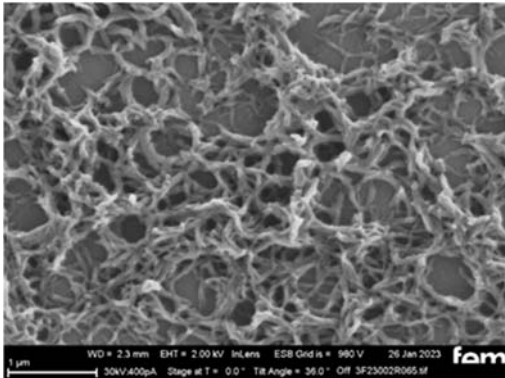


Abbildung 61: Detail Polymerschicht Fibrillenstruktur

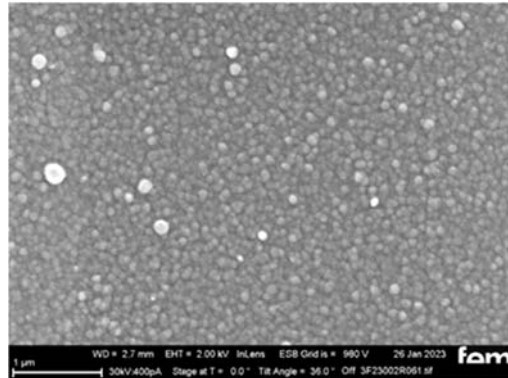


Abbildung 62: Detail Polymerschicht globular

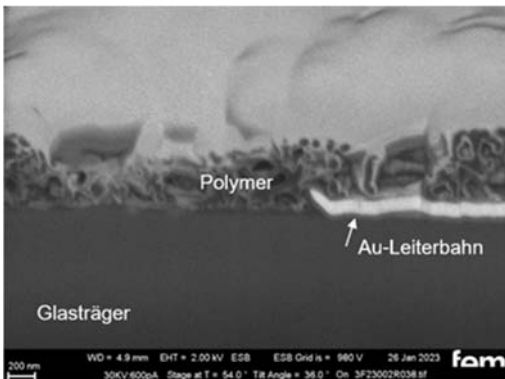


Abbildung 63: FIB-Schnitt, Schichtdicke ca. 0,5-1  $\mu\text{m}$

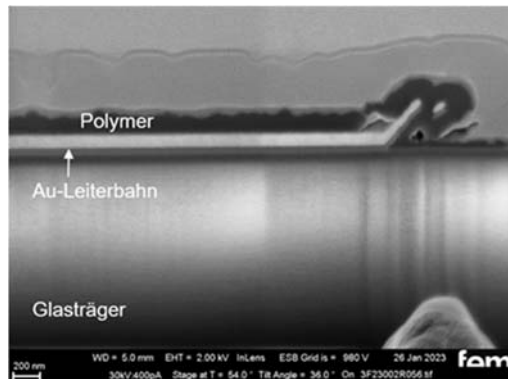


Abbildung 64: FIB-Schnitt, Schichtdicke ca. 150nm

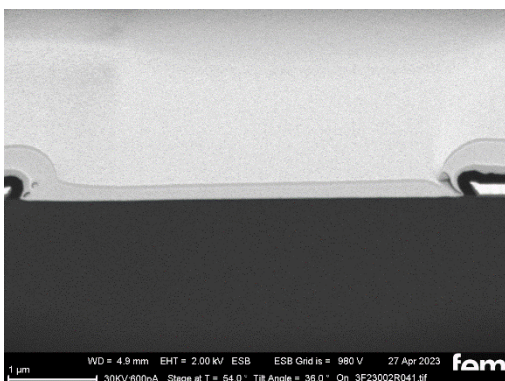


Abbildung 65: FIB-Schnitt PPY

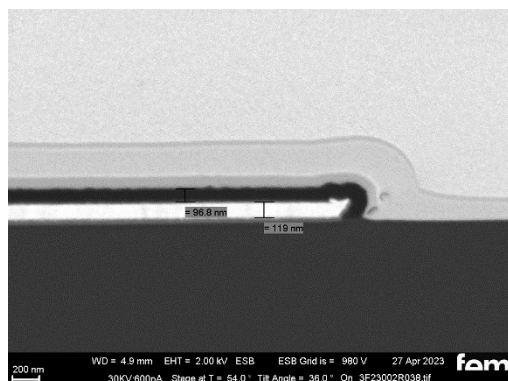


Abbildung 66: FIB-Schnitt PPY

Es sind verschiedene Aufnahmen am Rasterelektronenmikroskop der potentiostatisch (Abbildung 61 und Abbildung 63) sowie potentiodynamisch (Abbildung 62 und Abbildung 64) hergestellten Schichten dargestellt. Die Oberflächenaufnahmen der potentiostatischen Abscheidung zeigt fibrinogenes Wachstum (loses Netzwerk an Polymerfasern). Eine gänzlich

andere Oberflächenmorphologie zeigt die potentiodynamische (zyklische) Abscheidung sowohl in der Übersicht als auch im Detail. Durch das bis zu einer Dicke von ca. 200 nm globulare Wachstum [20] (einzelne runde Keime) erhält man eine kompakte Polymerschicht. Im FIB-Schnitt können der Schichtaufbau und die Schichtdicke des Polymers bestimmt werden, sowie die Fähigkeit zwischen den Goldleiterbahnen die Glasoberfläche zu überwachsen.

Nachfolgend sind mittels REM die Oberflächen der zusätzlich mit Kupferpartikeln versehenen Oberflächen dargestellt. Im Bereich der Leiterbahnen und vor allem an den Kanten (Stromspitzen) lagert sich vermehrt Kupfer an. Zwischen den Stegen, wo reine Polymerschicht vorliegt, ist kaum Kupfer nachweisbar.

Für die Pulse-Plating-Versuche wurde vorab Polyanilin potentiodynamisch (zyklisch) auf den Interdigitalelektroden abgeschieden. Anschließend wurde ein Elektrolyt mit gelöstem Kupfersulfat in 1M Schwefelsäure ohne Zusätze für die Pulse-Plating-Versuche verwendet. Auf organische Zusätze, wie man sie aus kommerziellen Elektrolyten kennt, wurde bewusst verzichtet, um bei der Gasdetektion keine Störstoffe einzubauen. Deshalb ist die Verteilung der Partikel nicht optimal und es findet an bestimmten Stellen mehr Keimbildung statt, wogegen andere Bereiche eher inaktiv sind.

Eine Möglichkeit, die Keimbildung und das Keimwachstum zu steuern, ist die Anpassung der Puls-Parameter. Einige Beispiele sind in der Tabelle dargestellt. Bei den Versuchen wurde ein Rechteckpuls eingesetzt.

Formel für die Berechnung der Pulsparameter:

$$j_m = j_p * \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}}$$

<b>T<sub>on</sub>, ms</b>	<b>T<sub>off</sub>, ms</b>	<b>Pulsstromdichte j<sub>p</sub>, mA/cm<sup>2</sup></b>	<b>mittlerer Pulsstromdichte J<sub>m</sub>, mA/cm<sup>2</sup></b>	<b>Abscheidezeit gesamt, s</b>
5	95	5	0,25	960
1	99	5	0,05	480
1	99	0,45	0,0045	25

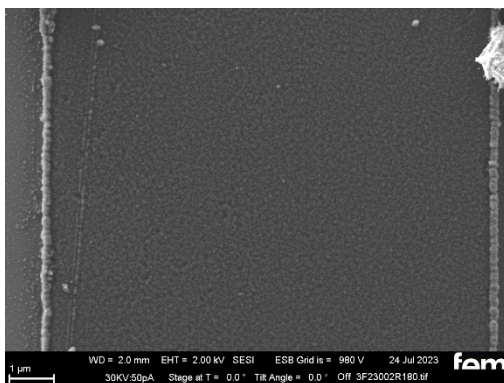


Abbildung 67: REM, Bereich zwischen Goldstegen mit Polymer aber kaum Kupferpartikel

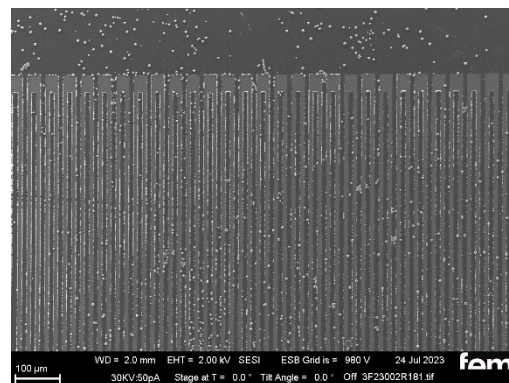


Abbildung 68: REM, Randbereich der Leiterbahnen



Abbildung 69: Probe 20 mit Kupferpartikel

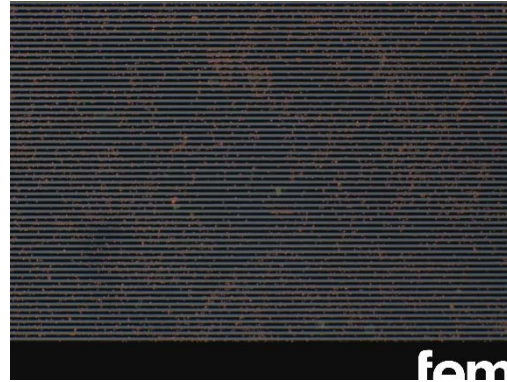


Abbildung 70: Probe 20 Detail der Kupferpartikel

Im Lichtmikroskop sind bereits die kupferfarbenen Partikel (Abbildung 69) Übersicht und Detail Abbildung 70 zu erkennen.

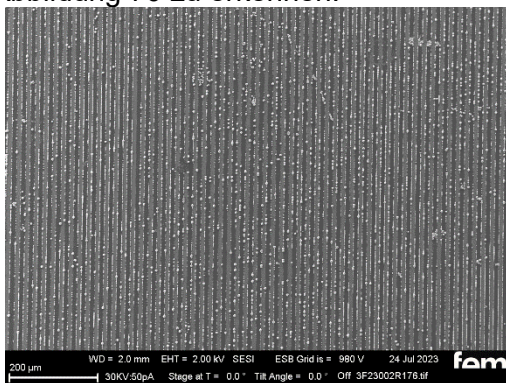


Abbildung 71: REM Übersicht Probe

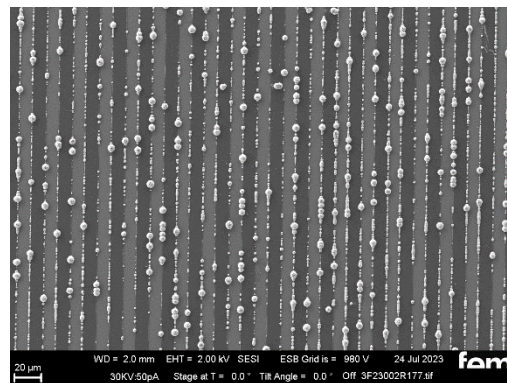


Abbildung 72: REM Übersicht Leiterbahnen

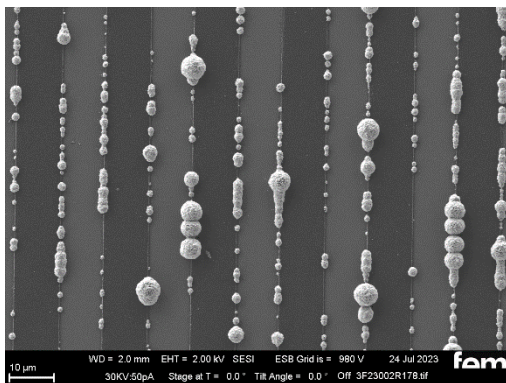


Abbildung 73: Detail Leiterbahnen

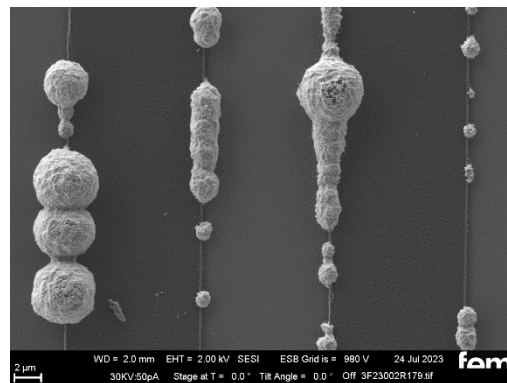


Abbildung 74: Detail Kupferpartikel

Dies wird auch mit Aufnahmen mittels Rasterelektronenmikroskop und EDX-Messungen bestätigt (Abbildung 71, Abbildung 72, Abbildung 73, Abbildung 74).

### Erzielte Ergebnisse:

Eine deutliche homogenere und haftere Polymerschicht kann durch die potentiodynamische (zyklische) Abscheidung erzeugt werden. Die Ergebnisse haben gezeigt, dass eine Co-Abscheidung oder die Abscheidung in zwei Schritten erfolgen kann. Das Metall Kupfer wurde mittels Pulse-Plating aufgetragen, um somit die Polymeroberfläche zu funktionalisieren. Proben mit optimierten Parametern wurden dem IUTA zur Verfügung gestellt.

Auf die Beschichtung von dreidimensionalen Filtermaterialien wurde aus messtechnischen Gründen verzichtet (s. Kap. 2.1 AP1). Die beschichteten Interdigitalelektroden (1x2cm) können

als Sensor/ Detektor innerhalb des Filterelements verbaut werden, um dort die auftretende Schadgasmenge zu detektieren.

Fazit

<b>Ziel</b>	<b>Ergebnis</b>
Entwicklung von Polymer-Schichten für die Sensitivität bei der Gasetektion	Polyanilinschichten wurden elektrochemisch mit ausreichender Sensitivität hergestellt
Entwicklung einer Hybridbeschichtung für die Selektivität der Gase Ammoniak und Formaldehyd	Die Hybridbeschichtung konnte gezeigt werden, indem Kupfer-Partikel mittels Pulse-Plating abgeschieden wurden

## AP 6.2 IUTA

Durchgeführte Arbeiten

**Selektivität und Sensitivität:** In AP 5 wurde für Proben mit potentiodynamischer Abscheidung von Polyanilin nachgewiesen, dass für die geplante Anwendung eine entsprechende Sensitivität und Reversibilität vorlag. Durch weitere Optimierung mittels Modifikation der PAni-Schichten mit Metallen und Metalloxiden sollte insbesondere eine Selektivität für die Gas-Exposition mit  $\text{NH}_3$  erreicht werden.

Die in AP 6.1 beschriebene Modifikation der PAni-Schichten mit Kupfer wurde zunächst bzgl. der erreichten Sensitivität untersucht. Eine Sensitivität konnte jedoch nicht nachgewiesen werden und die Proben zeigten keine Sensor-Reaktion (ohne Abbildung).

Im Folgenden wurde die Selektivität bzgl. anderer Gas-Expositionen, wie  $\text{NO}_2$ , 2-Propanol und Ethanol untersucht. Darüber hinaus wurden Kalibrierkurven ermittelt und die Kompensation von Änderungen der Temperatur und relativen Feuchtigkeit in die Auswertung integriert.

Zur Untersuchung der Selektivität wurden Proben mit potentiodynamischer Abscheidung von Polyanilin mit  $\text{NO}_2$  beaufschlagt. Die Sensor-Reaktion unterschied sich signifikant von den bisherigen Signalverläufen. Während der Gas-Exposition stieg das Sensor-Signal linear an und verblieb nach der Gas-Exposition auf dem erreichten Niveau. Erneute Gas-Expositionen mit  $\text{NO}_2$  führten jeweils zu einem weiteren Anstieg des Sensor-Signals. Die folgende Abbildung zeigt ein Beispiel für den Signalverlauf.

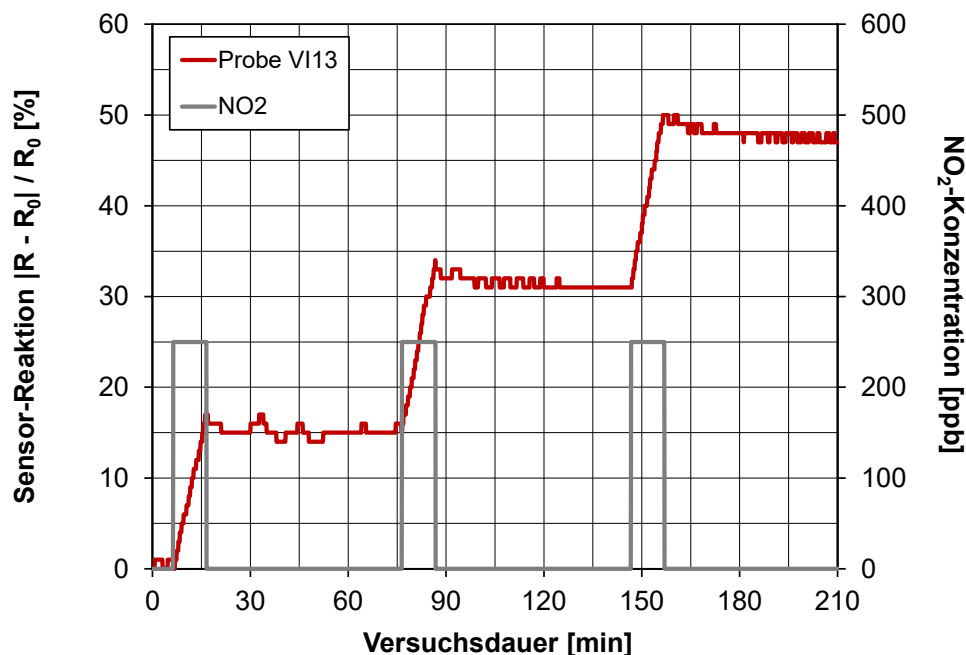


Abbildung 75: Signalverlauf für  $\text{NO}_2$  bei Proben mit potentiodynamischer Abscheidung von Polyanilin.

Weitere Untersuchungen erfolgten durch Gas-Exposition mit zwei VOCs (Volatile Organic Compounds – Flüchtige organische Verbindungen), hier die Alkohole 2-Propanol und Ethanol. Die folgenden Abbildungen zeigen beispielhaft den Signalverlauf für zwei Proben im Vergleich zum  $\text{NH}_3$ -Referenz-Sensor MiCS-6814. Der Halbleiter-Sensor hatte eine signifikante Sensor-Reaktion auf den 2-Propanol-Dampf mit einer relativen Widerstandsänderung von rund 73 %. Im Gegensatz dazu war die Sensor-Reaktion des Polymer-Durchbruchdetektors marginal mit einer relativen Widerstandsänderung von rund 2 %.

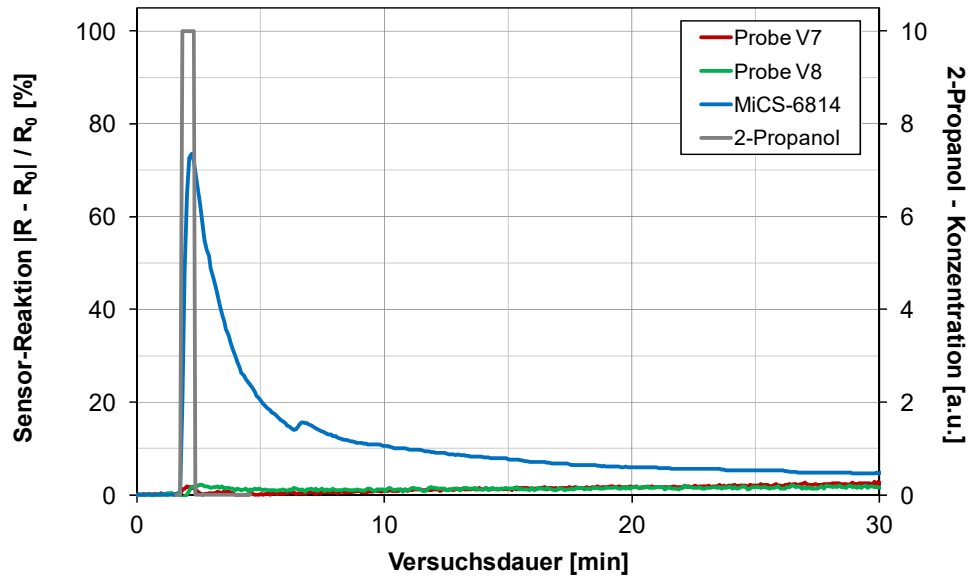


Abbildung 76: Sensor-Reaktion für 2-Propanol-Dampf (qualitativ) bei Proben mit potentiodynamischer Abscheidung von Polyanilin.

Ein ähnliches Ergebnis zeigten die Untersuchungen mit Ethanol-Dampf. Die Gas-Exposition führte zu einer signifikanten Reaktion des Halbleiter-Sensors. Die beiden Polymer-Durchbruchdetektoren reagierten dagegen marginal. Die folgende Abbildung zeigt das Ergebnis.

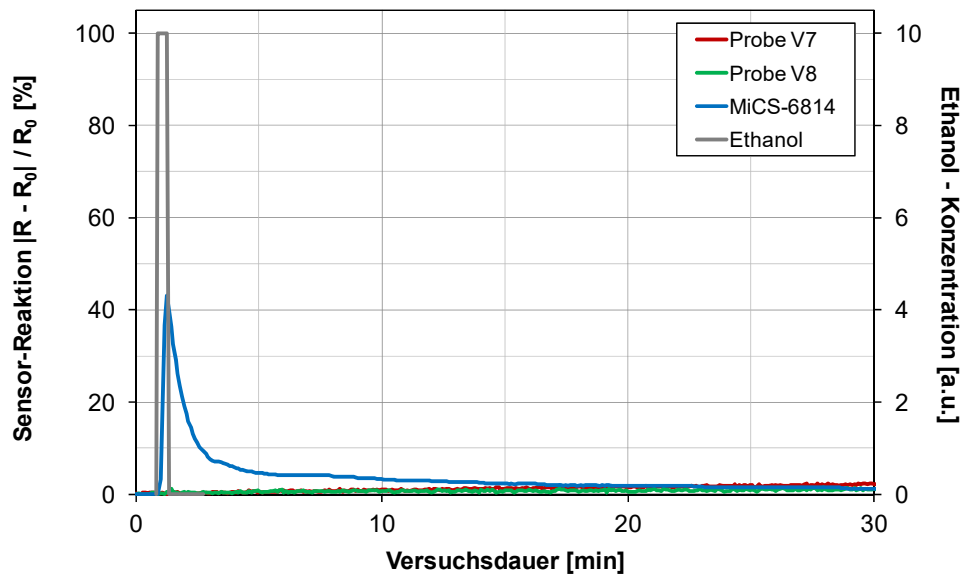


Abbildung 77: Sensor-Reaktion für Ethanol-Dampf (qualitativ) bei Proben mit potentiodynamischer Abscheidung von Polyanilin.

Die Untersuchungen zur Selektivität zeigten, dass Proben mit potentiodynamischer Abscheidung von Polyanilin keine Sensor-Reaktion gegenüber VOCs, hier 2-Propanol und Ethanol, hatten. Dies war ein eindeutiger Vorteil gegenüber dem  $\text{NH}_3$ -Halbleiter-Sensor, der in diesem Fall eine signifikante Sensor-Reaktion zeigte. Bei Gas-Exposition mit  $\text{NO}_2$  konnte eine Sensitivität der Polymer-Durchbruchdetektoren ermittelt werden. Der Signalverlauf unterschied sich jedoch deutlich gegenüber dem Signalverlauf, hervorgerufen durch eine Gas-Exposition mit dem eigentlichen Zielgas  $\text{NH}_3$ . Damit lag zwar eine Sensitivität für beide Gase vor, durch eine erweiterte Auslegung der Auswerteelektronik zur Identifikation der unterschiedlichen Signalverläufe, könnten die Sensor-Reaktionen für  $\text{NH}_3$  und  $\text{NO}_2$  prinzipiell voneinander unterschieden werden.

In AP 5 wurde anhand der Reversibilität der Sensor-Signale die Voraussetzung für die Kalibrierbarkeit der mit potentiodynamischer Abscheidung von Polyanilin hergestellten Proben nachgewiesen. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Untersuchungen zur Kalibrierung vorgestellt.

**Kalibrierkurven:** Bei Kalibrierbedingungen mit einer Temperatur von rund 22 °C, einer relativen Feuchtigkeit von rund 50 % und NH<sub>3</sub>-Konzentrationen von 0,25, 0,5, 1 und 2 ppm wurden Proben mit potentiodynamischer Abscheidung von Polyanilin untersucht. Die folgende Abbildung zeigt als Beispiel das Ergebnis für zwei Proben. Aufgetragen wurden jeweils die Messwerte unter Kalibrierbedingungen, angenähert durch eine Potenzfunktion. Die relativen Widerstandsänderungen der zwei Kalibrierkurven verliefen linear bei einer Darstellung im doppelt-logarithmischen Maßstab. Die zugehörigen Korrelations-Koeffizienten für Messwerte und Näherungsfunktionen waren größer als 99,4 %. Beide Kalibrierkurven verliefen im Bereich der relativen Widerstandsänderung von rund 1 bis 2 mit annähernd gleicher Steigung. Dieses Ergebnis zeigte, dass die entwickelten Herstellungsschritte für die elektrochemische Abscheidung von Polyanilin auf Interdigitalelektroden zu reproduzierbaren Ergebnissen führten.

Es ist besonders hervorzuheben, dass auch die kleinste verwendete Kalibrier-Konzentration von 250 ppb NH<sub>3</sub> auf der Näherungsfunktion lag. Der angestrebte sub-ppm-Messbereich wurde damit erfolgreich erreicht.

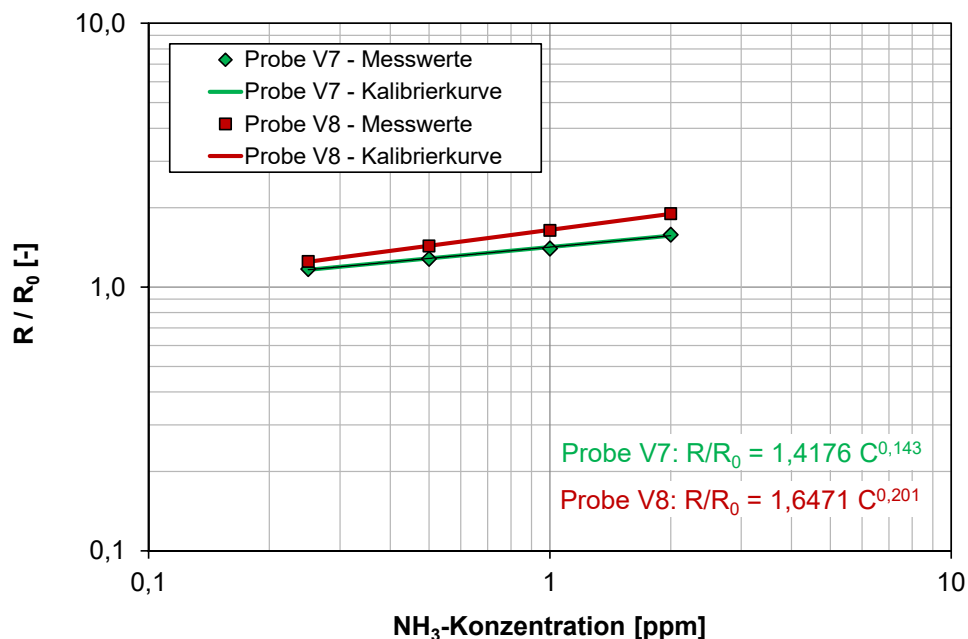


Abbildung 78: Kalibrierkurven von zwei Proben mit potentiodynamischer Abscheidung von Polyanilin ( $T = 22\text{ °C}$  und  $r.F. = 50\%$ ).

**Kompensation von Querempfindlichkeiten auf Grund der Änderungen von Temperatur und relativer Feuchtigkeit:** In AP 3.2 wurde der gewählte Ansatz zur Kompensation von Umgebungsbedingungen, die nicht den Kalibrierbedingungen entsprechen, beschrieben. Im Folgenden wurden die mathematischen Ansätze in die Auswertung implementiert, die Koeffizienten  $\alpha$  und  $\beta$  experimentell bestimmt und die Anwendbarkeit der gewählten Methode am Beispiel von zwei Proben gezeigt. Zum einen wurde eine Temperaturänderung um  $\Delta T = 15\text{ K}$  betrachtet, sodass bei Umgebungsbedingungen von rund  $T = 37\text{ °C}$  und einer relativen Feuchtigkeit von rund 50 % gemessen wurde. Zum anderen wurde eine Änderung der relativen Feuchtigkeit von  $\Delta r.F. = -20\%$  Punkte betrachtet, sodass bei Umgebungsbedingungen von rund  $T = 22\text{ °C}$  und einer relativen Feuchtigkeit von rund 30 % gemessen wurde. In den folgenden beiden Abbildungen wurden die Messwerte einschließlich der Kalibriergeraden eingezeichnet. Aus der Temperaturerhöhung auf rund 37 °C resultierte ein kleinerer relativer Widerstand. Die Messwerte verliefen annähernd parallel zur Kalibriergeraden. Die Verringerung der relativen Luftfeuchte auf rund 30 % führte zu einer Vergrößerung des



relativen Widerstands. Auch diese Messwerte verliefen annähernd parallel zur Kalibriergeraden.

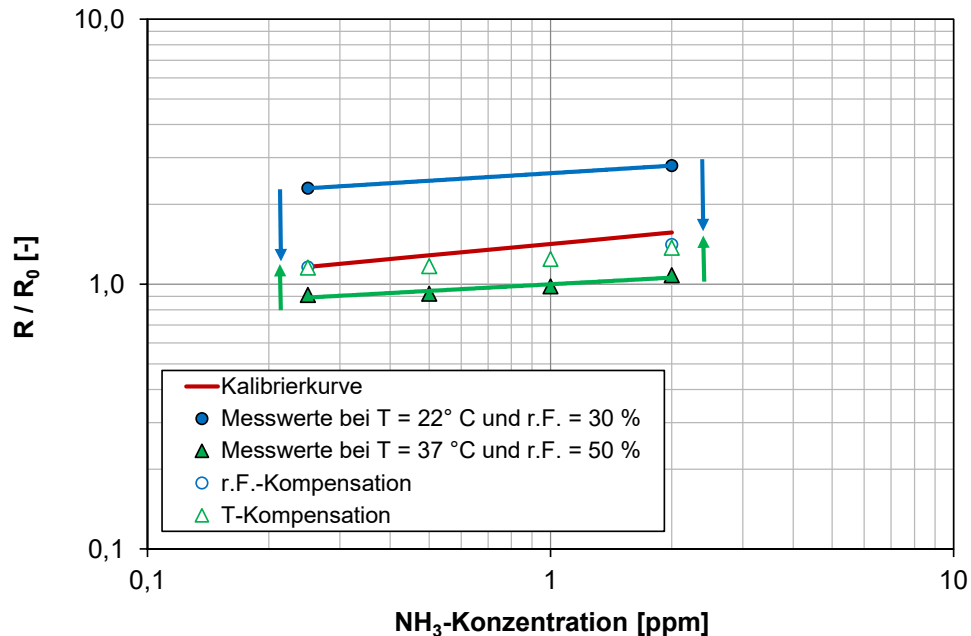


Abbildung 79: Kompensation von Änderungen der Temperatur und relativen Feuchte bei Proben mit potentiodynamischer Abscheidung von Polyanilin - Beispiel 1 mit Probe V7.

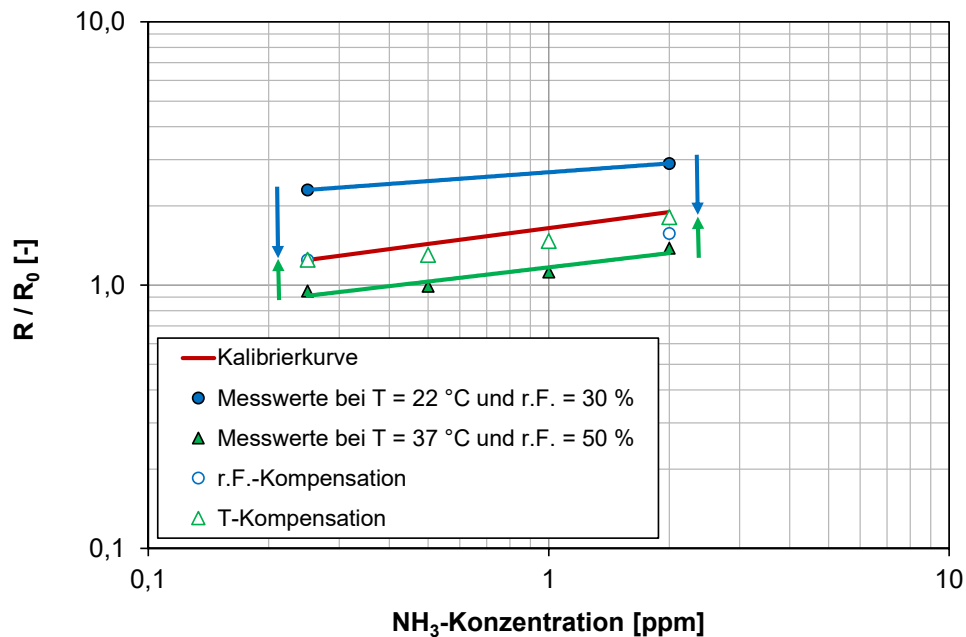


Abbildung 80: Kompensation von Änderungen der Temperatur und relativen Feuchte bei Proben mit potentiodynamischer Abscheidung von Polyanilin - Beispiel 2 mit Probe V8.

Die Kompensation erfolgte über den Ansatz:

$$(R / R_0)_{\text{kompensiert}} = (R / R_0) (1 + \alpha \Delta T) (1 + \beta \Delta r.F.) = A C^9$$

Der Quotient  $R / R_0$  ist das Ergebnis der Messungen bei Umgebungsbedingungen, die von den Kalibrierbedingungen abweichen. Der zweite Faktor berücksichtigt die Abweichung der Temperatur, der dritte Faktor die Abweichung der relativen Feuchtigkeit.

Insgesamt wurde mit dieser Funktion ein neuer relativer Widerstandswerte  $(R / R_0)_{\text{kompensiert}}$  berechnet, aus dem mit Hilfe der Kalibrierfunktion die tatsächliche Gas-Konzentration bestimmt wurde. In den Abbildungen entsprach diese Vorgehensweise dem Verschieben der

Messwerte, z.B. der „grünen Dreiecke“ für die Temperaturabweichung in Richtung der Kalibrierkurve. In den gezeigten Beispielen wurde durch die beschriebene Methode die Verschiebung der Messwerte auf die Kalibrierkurve erreicht und somit die korrekte zugehörige Gas-Konzentration ermittelt. Als Bezugspunkt für diese Abstimmung wurde in Hinblick auf den geplanten Einsatz im sub-ppm-Bereich die kleinste Kalibrier-Konzentration von 250 ppb gewählt, um den Messfehler in diesem Bereich kleinstmöglich einzustellen. Die zugehörigen Gleichungen lauteten:

Beispiel 1 – Probe V7:

$$(R / R_0)_{\text{kompensiert}} = (R / R_0) (1 + 0,0180 \Delta T) (1 + 0,0248 \Delta r.F.) = 1,4176 C^{0,143}$$

Beispiel 2 – Probe V8:

$$(R / R_0)_{\text{kompensiert}} = (R / R_0) (1 + 0,0210 \Delta T) (1 + 0,0229 \Delta r.F.) = 1,6471 C^{0,201}$$

### Erzielte Ergebnisse

Die Untersuchungen zur Selektivität und Sensitivität zeigten, dass Proben mit potentiodynamischer Abscheidung von Polyanilin keine Sensor-Reaktion gegenüber VOCs, hier 2-Propanol und Ethanol, aufwiesen. Dies war ein eindeutiger Vorteil gegenüber dem NH<sub>3</sub>-Halbleiter-Sensor, der in diesem Fall eine signifikante Sensor-Reaktion zeigte. Bei Gas-Exposition mit NO<sub>2</sub> konnte eine Sensitivität der Polymer-Durchbruchdetektoren ermittelt werden. Der Signalverlauf unterschied sich jedoch deutlich gegenüber dem Signalverlauf, hervorgerufen durch eine Gas-Exposition mit dem eigentlichen Zielgas NH<sub>3</sub>. Damit lag zwar eine Sensitivität für beide Gase vor, durch eine erweiterte Auslegung der Auswerteelektronik zur Identifikation der unterschiedlichen Signalverläufe, könnte die Sensor-Reaktionen für NH<sub>3</sub> und NO<sub>2</sub> prinzipiell selektiv voneinander unterschieden werden.

Untersuchungen zur Kalibrierbarkeit zeigten, dass die entwickelten Herstellungsschritte für die elektrochemische Abscheidung von Polyanilin auf Interdigitalelektroden zu reproduzierbaren Ergebnissen führten. Es ist besonders hervorzuheben, dass auch die kleinste verwendete Kalibrier-Konzentration von 250 ppb NH<sub>3</sub> auf der Näherungsfunktion der Kalibrierkurven lag. Der angestrebte sub-ppm-Messbereich wurde damit erfolgreich erreicht.

Weitere Untersuchungen zur Kompensation von Querempfindlichkeiten auf Grund der Änderung von Temperatur und relativer Feuchtigkeit, die nicht den Kalibrierbedingungen entsprachen, wurden über einen mathematischen Ansatz in die Auswertung implementiert, die Koeffizienten  $\alpha$  und  $\beta$  experimentell bestimmt und die Anwendbarkeit der gewählten Methode am Beispiel von zwei Proben gezeigt.

### Resümee

Als gassensitive Oberflächen zum Einsatz als Durchbruchdetektor für NH<sub>3</sub>-Konzentrationen wurden Proben mit potentiodynamischer Abscheidung von Polyanilin erarbeitet. Die Untersuchungen zeigten erfolgreich die Selektivität und die Kalibrierbarkeit der Proben sowie die Kompensation von Querempfindlichkeiten auf Grund der Änderungen von Temperatur und relativer Feuchtigkeit. Insbesondere konnten Vorteile des Polymer-Durchbruchdetektors gegenüber einem Halbleiter-Sensor gezeigt werden bzgl. der angestrebten und nachgewiesenen Anwendbarkeit im sub-ppm-Bereich und der gezeigten Unempfindlichkeit gegenüber VOC-Dämpfen.

Mit den dargestellten Entwicklungen und Untersuchungen wurden die angestrebten Ergebnisse zur Anwendung gassensitiver Oberflächen auf Basis von leitfähigen Polymeren zur Detektion von NH<sub>3</sub>-Konzentrationen im sub-ppm-Bereich erfolgreich abgeschlossen.

### **3.7 AP 7 Projektleitung, Dokumentation und Transfer**

#### **3.7.1 IUTA**

##### Durchgeführte Arbeiten

Im Rahmen der Projektleitung für den Aufgabenbereich von IUTA wurden die jeweiligen Arbeitsschritte in enger Absprache mit FE 1 (fem) geplant, durchgeführt und ausgewertet. Bei Bedarf sowie bei den regelmäßig durchgeführten Treffen mit den Mitgliedern des Projektbegleitenden Ausschusses wurden die Ergebnisse vorgestellt und bewertet. Durch den Erfahrungsaustausch mit allen Projektpartnerinnen und Partnern konnten die weiteren Arbeitsschritte zielgerichtet konkretisiert werden. Insgesamt wurden vier Sitzungen des Projektbegleitenden Ausschusses durchgeführt.

Die Dokumentation der erreichten Ergebnisse erfolgte kontinuierlich während der Projektlaufzeit und im Rahmen von drei Zwischenberichten sowie zum Projektabschluss in Form eines ausführlichen Berichts.

Der Transfer der erreichten Ergebnisse und die industrielle Umsetzung wurden kontinuierlich in Gesprächen mit Unternehmen initiiert. Die entsprechenden Kontakte resultieren aus den zahlreichen Forschungsprojekten, die IUTA beispielsweise zu den Themenbereichen Filtration, Adsorption und Messtechnik bearbeitet.

#### **3.7.2 fem**

Während der Projektlaufzeit wurde stetig eine Aktualisierung der Literaturrecherche vorgenommen, sowie ein kontinuierlicher Erfahrungsaustausch mit den Projektpartnern FE 2 (IUTA) durchgeführt. Die Diskussion mit dem Projektbegleitenden Ausschuss und deren Unterstützung erfolgte kontinuierlich.

Organisation der 1. Sitzung des Projektbegleitenden Ausschusses coronabedingt als web Meeting am 29. September 2020 mit Protokoll.

Organisation der 2. Sitzung des Projektbegleitenden Ausschusses coronabedingt als web Meeting am 30. März 2021 mit Protokoll.

Organisation der 3. Sitzung des Projektbegleitenden Ausschusses coronabedingt als web Meeting am 23. März 2022 mit Protokoll.

Die Zwischenberichte für die Jahre 2020, 2021 und 2022 wurden verfasst. Ebenso der umfangreiche Abschlussbericht.

Eine Präsentation auf der ZVO-Oberflächentagung und die Veröffentlichungen in der Galvanotechnik und der PLUS des Eugen Leuze Verlags sind erfolgt.

## **4 Verwendung der Zuwendung**

### **4.1 Personalausgaben**

Forschungseinrichtung 1 (fem):

Für den Zeitraum vom 01.08.2020 bis 31.07.2023 wurde wissenschaftlich-technisches Personal wie geplant im Umfang von insgesamt: **30,3 PM** eingesetzt und abgerechnet.

Forschungseinrichtung 2 (IUTA):

Es wurde wissenschaftlich-technisches Personal HPA-A und HPA-B wie geplant im Umfang von insgesamt: **32,3 PM** eingesetzt und abgerechnet.

### **4.2 Geräteausgaben**

Keine beantragt.

### **4.3 Leistungen Dritter**

Keine beantragt.

## **5 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeiten**

Die geleisteten Arbeiten der beteiligten Forschungsstellen entsprechen innerhalb des Zeitraums dieser Berichtserstattung dem begutachteten und bewilligten Forschungsantrag und waren für die Durchführung des Vorhabens notwendig und angemessen.

## **6 Wissenschaftlich-technischer und wirtschaftlicher Nutzen der erzielten Ergebnisse insbesondere für KMU sowie ihres innovativen Beitrags und ihrer industriellen Anwendungsmöglichkeiten**

In der Reinraumtechnik liegt neben der Partikelkontrolle in steigendem Maße das Augenmerk auf der Verringerung von chemischen Verunreinigungen in der Raumluft. Diese luftgetragenen molekularen Verunreinigungen (Airborne Molecular Contamination – AMC) gewinnen zunehmend an Bedeutung auf Grund steigender Anforderungen an reine Produktionsumgebungen. Mit diesen steigenden Anforderungen müssen kontinuierlich sinkende Zielwerte für Belastungen mit luftgetragenen chemischen Kontaminationen eingehalten werden. Die dafür verwendeten AMC-Filter bestehen in Abhängigkeit von den zu mindernden chemischen Kontaminationen aus unterschiedlichen Aktivkohlen oder Ionenaustauschern. Diese besitzen naturgemäß eine begrenzte Aufnahmekapazität. Ein Durchbruch tritt bei Überladung bzw. Erschöpfung des Materials in der Regel zunächst unbemerkt auf. In dieser Phase kann es bereits zu erheblichem Ausschuss bzw. Produktionsausfällen durch die Schadgase kommen. Daher müssen AMC-Filter in regelmäßigen Abständen und in der Regel vorsorglich deutlich vor Ende der eigentlich möglichen Nutzungsdauer, ausgewechselt werden. Dies verursacht hohe Kosten und große Abfallmengen.

Problematisch ist die Bestimmung des Zeitpunktes des Endes der Nutzungsdauer und des notwendigen Austausches der Filter. AMC-Filter zeigen keine äußerlichen Veränderungen oder z.B. eine Erhöhung des Differenzdrucks wie bei Partikel-Filtern, wenn das Ende der Nutzungsdauer erreicht ist. Die quantitative Bestimmung von AMC-Konzentrationen im Reinraum sind prinzipiell möglich, benötigen jedoch einen erheblichen Zeit- und Analysenaufwand. Um Kontaminationen im ppb(V)-Bereich in der Raumluft von Reinräumen zu bestimmen, werden z. B. bis zu 24-stündige Luftproben über Adsorptionsröhrchen gezogen und anschließend mittels Ionenchromatographie (IC), Thermodesorptions-Gaschromatographie mit Massenspektrometrie (TD GC-MS) oder induktiv gekoppeltes Plasma mit Massenspektrometrie (ICP-MS) analysiert. Der große Nachteil dieser Systeme besteht darin, dass der Zeitpunkt, an dem die Schadgase nicht mehr durch das Filtersystem zurückgehalten werden, nicht exakt bestimmbar ist. Ansätze für die Echtzeit-Überwachung der AMC-Kontaminanten Ammoniak, Formaldehyd, Fluorwasserstoff, Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff durch aufwendige laserbasierte, optische und nicht-optische Methoden liefert das europäische Verbundprojekt MetAMC. Einfache, robuste und kostengünstige Durchbruch-Sensoren zur Anzeige des Endes der Nutzungsdauer von AMC-Filtern stehen aktuell nicht zur Verfügung.

Deshalb sollten aufbauend auf dem Projekt AMC 1 solche Durchbruchdetektoren mit verbesserter Sensitivität und Selektivität entwickelt werden. Die kostengünstige Herstellung der Durchbruchdetektoren ist insbesondere gegeben durch die elektrochemische Abscheidung der verwendeten leitfähigen gassensitiven Polymere. Es konnte gezeigt werden, dass mit Polymerschichten aus Polyanilin durchaus die sensitive Messung von Ammoniakgas erreicht wurde. Für die Selektivität war die Weiterentwicklung zu Hybridschichten angedacht, indem Polymerchemie und Galvanotechnik kombiniert werden. Eine direkte Abscheidung oder Co-Abscheidung von Partikeln ist nicht gelungen, jedoch konnte mittels Pulse-Plating die Abscheidung von Kupfer auf Polyanilin erfolgreich gezeigt werden. Dabei sind die applizierten Schichten messtechnisch ohne Relevanz. Die Metallpartikel scheinen wenig aktiv vorzuliegen oder die Polyanilinschicht ist durch den Reduktionsprozess verändert, so dass keine bessere Sensorreaktion zu detektieren war. Diese Problematik konnte innerhalb des Projektes nicht gelöst werden. Nach dem aktuellen Stand der Technik ist der Beschichtungsprozess noch nicht vollständig ausgereift, da die exakte Reproduzierbarkeit der Schichten kompliziert ist. Auch die Selektivität konnte nicht definitiv gezeigt werden. Trotzdem zeigen die Ergebnisse des vorliegenden Forschungsvorhabens einen erfolgversprechenden Weg für den kommerziellen Einsatz kostengünstiger Durchbruchdetektoren für das Schadgas Ammoniak im sub-ppm-Bereich auf.

Die Ergebnisse wurden bereits einem weiten Kreis von potentiellen Entwicklern, Herstellern und Anwendern zugänglich gemacht. Dazu gehören Industrieunternehmen aus dem Bereich

der Galvanotechnik sowie Anbieter und Nutzer von Filter- und Reinraumtechnologien. Insgesamt ein starker Industriezweig, da er essentiell für eine ganze Reihe von Zukunfts- und Schlüsseltechnologien ist.

Damit wird für die Beschichtungsbranche eine neue Einsatzmöglichkeit für funktionale Anwendungen geschaffen. Dieser Markt ist groß, da Reinraumfilter mit Durchbruchdetektoren in den unterschiedlichsten Branchen wie z.B. in der Halbleiterindustrie, der Pharma- und Life-Science- Industrie, der Mikroelektronik, der Optik, Kosmetik- und Lebensmittelproduktion, der Gen- und Medizintechnik eingesetzt werden können. Aber auch landwirtschaftliche Betriebe liefern eine hohe Anzahl an potentiellen Nutzern, sowie die Brennstoffzellentechnologie.

Da es sich bei AMC-Filtern um relativ teure Spezialprodukte handelt, sind hier erhebliche Einsparpotentiale für Reinraumbetreiber realisierbar. Dem gegenüber stehen die vergleichsweise niedrigen Beschaffungs- und Betriebskosten für die Durchbruchdetektoren. Die wesentliche Triebkraft für die Umsetzung der Forschungsergebnisse in marktfähige Produkte und deren Akzeptanz beim Endnutzer folgt aus der deutlich verbesserten Kontrolle der Reinraumbedingungen und der darin hergestellten bzw. verarbeiteten Produkte.

Der Markt für AMC-Filter wurde in 2010 mit 67 Mio. \$ geschätzt. Die Kosten für die Luftreinigung mit AMC-Filtern können über einen weiten Bereich differieren, je nachdem ob ein Standardsystem verwendet werden kann oder eine kundenspezifische Lösung benötigt wird. Die Kosten für Aktivkohlefilter reichen von 50 - 150 € für kleine, lokale Filtersysteme (z.B. 30 x 30 x 5 cm<sup>3</sup>) bis zu einigen tausend Euro für einen integrierten Umluftfilter (z.B. 60 x 60 x 30 cm<sup>3</sup>). Die typische Nutzungsdauer eines AMC-Filters beträgt ca. ein bis zwei Jahre, abhängig von den Reinraumanforderungen, der Belastung, der Außenluft und der AMC-Freisetzung im Reinraum selbst. Für den Austausch der Filter muss der Betrieb im Reinraum für einige Stunden unterbrochen werden.

Durch den Einsatz von Durchbruchdetektoren kann die Nutzungsdauer von AMC-Filtern signifikant verlängert werden. Daraus resultiert die Reduzierung der Kosten für Ersatzbeschaffungen sowie die Reduzierung von Stillstandzeiten.

## 7 Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

### 7.1 Durchgeführte Transfermaßnahmen

Maßnahme	Ziel	Rahmen	Ort, Datum
<b>2020</b>			
Treffen des Projektbegleitenden Ausschusses (PA) Kick off Meeting	Diskussion der Forschungsergebnisse; weitere Versuchsplanung und Wissenstransfer in die Industrie	web Meeting	28.09.2020
Veröffentlichungen im Internet	Forschungsthema und Ergebnisse bekannt machen	Homepage FE 1 (fem) und FE 2 (IUTA)	ab 10/2020
Vorträge, Konferenzen, Kongresse	Vorstellung der aktuellen Forschungsergebnisse		entfallen auf Grund der Corona-Pandemie
Beratung von Unternehmen	Ergebnistransfer und industrielle Umsetzung	Persönliche oder telefonische Gespräche	laufend

<b>Maßnahme</b>	<b>Ziel</b>	<b>Rahmen</b>	<b>Ort, Datum</b>
<b>2021</b>			
Sitzung des Projektbegleitenden Ausschusses (PA)	Diskussion der Forschungsergebnisse, weitere Versuchsplanung und Wissenstransfer in die Industrie	web-Meeting	30.03.2021
Veröffentlichungen im Internet	Forschungsthema und Ergebnisse bekannt machen	Homepage FE 1 (fem) und FE 2 (IUTA)	seit 10/2020
Vorträge, Konferenzen, Kongresse	Vorstellung der aktuellen Forschungsergebnisse		entfallen auf Grund der Corona-Pandemie
Beratung von Unternehmen	Ergebnistransfer und industrielle Umsetzung	Persönliche oder telefonische Gespräche	laufend
<b>2022</b>			
Sitzung des Projektbegleitenden Ausschusses (PA)	Diskussion der Forschungsergebnisse, weitere Versuchsplanung und Wissenstransfer in die Industrie	web-Meeting	23.03.2022
Veröffentlichungen im Internet	Forschungsthema und Ergebnisse bekannt machen	Homepage FE 1 (fem) und FE 2 (IUTA)	seit 10/2020
Vorträge, Konferenzen, Kongresse	Diskussion der Ergebnisse mit Fachkollegen; interdisziplinärer Austausch; Kontakt zu Interessengruppen aus dem KMU-Segment	ZVO-Oberflächentage	2022 Abstract eingereicht und angenommen, Vortrag Leipzig 09/2022 gehalten
Beratung von Unternehmen	Ergebnistransfer und industrielle Umsetzung	Persönliche oder telefonische Gespräche	laufend
<b>2023</b>			
Sitzung des Projektbegleitenden Ausschusses (PA)	Diskussion der Forschungsergebnisse, weitere Versuchsplanung und Wissenstransfer in die Industrie	Präsenz-Meeting, als Hybrid Veranstaltung	21.06.2023, IUTA

Maßnahme	Ziel	Rahmen	Ort, Datum
Veröffentlichungen im Internet	Forschungsthema und Ergebnisse bekannt machen	Homepage FE 1 (fem) und FE 2 (IUTA)	seit 10/2020
Publikation in Fachzeitschriften	Information von Lohngalvaniken, Elektrolytherstellern	Galvanotechnik	04/2023
Publikation in Fachzeitschriften	Information von Leiterplattentechnik, Reinraum	PLUS	07/2023
Beratung von Unternehmen	Ergebnistransfer und industrielle Umsetzung	Persönliches Gespräch oder telefonisch	laufend

## 7.2 Geplante Transfermaßnahmen

Maßnahme	Ziel	Rahmen	Ort, Datum
<b>2024</b>			
Veröffentlichung des Abschlussberichts	Ausführliche Beschreibung des Vorhabens und der Ergebnisse des Projekts; allgemeine Verfügbarkeit der Ergebnisse	Homepage von FE und FV	Nach Abschluss des Vorhabens, Quartal I 2024
Vorträge und Poster- ausstellung auf Konferenzen	Vorstellung und Diskussion der Projektergebnisse	IUTA-Filtrationstag Nationale Messen (Filtech)	Quartal IV 2024
Abschluss-Workshop	Präsentation der Projektergebnisse; Erkenntnistransfer an ein breites Publikum und auch an nicht am PA beteiligte Unternehmen	Im Rahmen des IUTA-Filtrationstags	Quartal IV 2024
Publikation im Internet	Kurzdarstellung der Projektergebnisse	auf der Homepage des fem	Quartal II 2024
Weitergabe des Wissens an zukünftige Mitarbeiter:innen der Industrie	Behandlung der Themen in Vorlesungen	Vorlesung Uni DUE	fortlaufend

## 7.3 Einschätzung zur Realisierbarkeit des vorgeschlagenen und aktualisierten Transferkonzepts

Nach den bisherigen Erfahrungen kann auch die Realisierbarkeit der noch geplanten Maßnahmen als recht hoch eingeschätzt werden.



## **8 Förderhinweise und Danksagung**

Das IGF-Vorhaben AiF 21279N wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz (BMWK) aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert. Die beiden Forschungsinstitute danken dem Projektbegleitenden Ausschuss für die aktive Teilnahme an den Sitzungen des Projektbegleitenden Ausschusses und dienliche Hinweise aus den Diskussionen, sowie die Unterstützung durch Sach- und Dienstleistungen.

## 9 Literaturverzeichnis

- [1] AMC Control AiF IGF Projekt 18182N
- [2] e. a. Seon Joo Park, „Chemo-Electrical gas sensors based on conducting polymer hybrids“, polymers, 09 2017
- [3] M. Schneider, „qucosa.de, Polythiophene als sensitive Filme in chemischen Sensoren,“ 2002. [Online]. Available: <http://www.qucosa.de/fileadmin/data/qucosa/documents/1005/1042708889359-4281.pdf>. [Zugriff am 27 8 2019]
- [4] H. Bai und G. Shi, „Gas Sensors Based on Conducting Polymers,“ Sensors, Bd. 7, pp. 267-307, 2007
- [5] U. Lange und V. M. Mirsky, „analytik-news.de, Leitfähige Polymere in Chemo- und Biosensoren,“ 10 3 2011. [Online]. Available: <https://analytik.news/Fachartikel/Volltext/hs-lausitz1.pdf>. [Zugriff am 27 8 2019]
- [6] S. Pandey, „Highly sensitive and selective chemiresistor gas/vapour sensors based on polyaniline nanocomposite: A comprehensive review,“ Journal of Science: Advanced Materials and Devices, Bd. 1, pp. 431-453, 2016
- [7] S. J. Park, C. S. Park und H. Yoon, „Chemo-Electrical Gas Sensors Based on Conducting Polymer Hybrids,“ Polymers, Bd. 9, 2017
- [8] N. J. Choi, H. K. Lee, S. E. Moon und W. S. Yang, „sciencedirect.com, Fast response formaldehyde gas sensor for USN application,“ 4-7 9 2011. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1877705811059339>. [Zugriff am 27 8 2019]
- [9] U. Cindemir, Z. Topalian, L. Österlund, C. G. Granqvist und G. A. Niklasson, „Porous Nickel Oxide Film Sensor for Formaldehyde,“ Journal of Physics: Conference Series, Nr. 559 012012, 2014
- [10] K. Darcovich, J. J. Tunney, J. L. Dunford, L. M. Styles, G. Xiao und A. Constant, „Coupled Gas Flow, Diffusion and Reaction in a ppb-level SnO<sub>2</sub>-NiO Formaldehyde Sensor System,“ Int. Jnl. of Multiphysics, Bd. 5, Nr. 2, pp. 101-114, 2011
- [11] F. Fang, L. Bai, D. Song, H. Yang, X. Sun, H. Sun und J. Zhu, „Ag-Modified In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO Nanobundles with High Formaldehyde Gas-Sensing Performance,“ Sensors, Bd. 15, pp. 20086-20096, 2015
- [12] J. Flueckiger, F. K. Ko und K. C. Cheung, „Microfabricated Formaldehyde Gas Sensors,“ Sensors, Bd. 9, pp. 9196-9215, 2009
- [13] R. Hu, J. Wang, P. Chen, Y. Hao, C. Zhang und X. Li, „Preparation of Cd-Loaded In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Hollow Nanofibers by Electrospinning and Improvement of Formaldehyde Sensing Performance,“ Journal of Nanomaterials, Nr. Article ID 431956, 2014
- [14] P. Gaudillat, F. Jurin, B. Lakard, C. Buron, J. M. Suisse und M. Bouvet, „From the Solution Processing of Hydrophilic Molecules to Polymer-Phthalocyanine Hybrid Materials for Ammonia Sensing in High Humidity Atmospheres,“ Sensors, Bd. 14, pp. 13476-13495, 2014
- [15] A. Marikutsa, M. Rumyantseva und A. Gaskov, „Selectivity of Catalytically Modified Tin Dioxide to CO and NH<sub>3</sub> Gas Mixtures,“ Chemosensors, Bd. 3, pp. 241-252, 2015
- [16] Q. Wang, X. Dong, Z. Pang, Y. Du, X. Xia, Q. Wei und F. Huang, „Ammonia Sensing Behaviors of TiO<sub>2</sub>-PANI/PA6 Composite Nanofibers,“ Sensors, Bd. 12, pp. 17046-17057, 2012
- [17] A. Yadav, A. Agarwal, P. B. Agarwal und P. Saini, „Ammonia Sensing by PANI-DBSA Based Gas Sensor Exploiting Kelvin Probe Technique,“ Journal of Nanoparticles, Nr. Article ID 842536, 2015
- [18] M. Leidinger, T. Sauerwald, W. Reimringer, G. Ventura und A. Schütze, „Selective detection of hazardous VOCs for indoor air quality applications using a virtual gas sensor array,“ J. Sens. Sens Syst., Bd. 3, p. 253–263, 2014
- [19] M. Rodner, D. Puglisi, S. Ekeroth, U. Helmersson, I. Shteplyuk, R. Yakimova, A. Skallberg, K. Uvdal, A. Schütze und J. Eriksson, „Graphene Decorated with Iron Oxide Nanoparticles for Highly Sensitive Interaction with Volatile Organic Compounds,“ Sensors, Bd. 19, 2019.
- [20] Tanja Kurzenknabe, Mikrostrukturierte Sensoren für die pH-Wert-Bestimmung auf Basis von dünnen, intrinsisch leitfähigen Polyanilinschichten, Dissertation, 2003

## 10 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Elektrisches Ersatzschaltbild von Interdigitalelektroden.....	3
Abbildung 2: Elektretmaterial PBT (links), PP (rechts).....	4
Abbildung 3: ITO Glas .....	4
Abbildung 4: Glas mit Au.....	4
Abbildung 5: Interdigitalelektrode (IDE).....	4
Abbildung 6: ITO-Glas.....	5
Abbildung 7: Glas mit Ti / Au Schicht.....	5
Abbildung 8: Leiterbahnen und Lücke je ca. 100 $\mu\text{m}$ .....	5
Abbildung 9: Goldleiterbahn auf IDE .....	5
Abbildung 10: Konfokalmikroskopie, Topographie .....	5
Abbildung 11: Konfokalmikroskopie, Topographie .....	5
Abbildung 12: IDE .....	6
Abbildung 13: PP Plasma PBT Plasma PP- PBT- Aktivator Pd .....	7
Abbildung 14: Elektretmaterial PBT versilbert.....	7
Abbildung 15: ITO unterschiedliche Ausprägung der Polyanilinschicht .....	7
Abbildung 16: REM, Morphologie Polyanilin .....	7
Abbildung 17: ITO unterschiedliche Ausprägung PPY 23: 10 Zyklen und 0,6V 5 min Gleichstrom .....	7
Abbildung 18: PPY Probe 30 0,6V 10 min .....	7
Abbildung 19: PAni.....	8
Abbildung 20: Polypyrrol .....	9
Abbildung 21: Schematische Darstellung und Foto der verwendeten Prüfkammer. ....	11
Abbildung 22: Schematische Darstellung des Prüfstands bei Verwendung von klimatisierter Raumluft. ....	12
Abbildung 23: Schematische Darstellung des Prüfstands bei Verwendung von synthetischer Luft. ....	12
Abbildung 24: Elektrische Schaltung zur Erfassung einer Widerstandsänderung. ....	13
Abbildung 25: Validierung der Auswerteelektronik mittels Referenz-Gas-Sensoren bei Kalibrierbedingungen ( $T = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ und r.F. = $55 \pm 5 \%$ ). ....	14
Abbildung 26: Querempfindlichkeit auf Grund der Änderung von Temperatur und relativer Feuchtigkeit für einen Halbleiter-Sensor. ....	15
Abbildung 27: globulares Wachstum auf Leiterbahn und in der Lücke .....	17
Abbildung 28: vernetztes Wachstum des Polymers .....	17
Abbildung 29: PPY Probe.....	17
Abbildung 30: PPY, 5 $\mu\text{m}$ I D E .....	17
Abbildung 31: Kontaktierung- Einsatz diverser Halterungen (u.a. Cu-Klebeband, Adapter, Halterung mit Federkontakten).....	17
Abbildung 32: Kunststoff IDE .....	18
Abbildung 33: Glas IDE 24-27 .....	18
Abbildung 34: kommerzielle Polyanilinschicht mittel Spin Coating .....	18
Abbildung 35: FIB-Schnitt- Polymer 22 nm Schichtdicke, IDE inhomogen beschichtet .....	18
Abbildung 36: ca.50 nm Polymerschichtdicke auf IDE homogen beschichtet.....	18
Abbildung 37: 700nm Polymerschichtdicke.....	18
Abbildung 38: PPY nach 500 Zyklen nicht zugewachsen .....	18
Abbildung 39: 0,5M Anilinlösung mit Metallsalzen (Zinn-, Zink- und Kupfersulfat); Zinnsulfat löst sich nicht, Kupfersulfat leicht bläulich, Zinksulfat klare Lösung .....	20
Abbildung 40: Silbernitrat, Lösung zersetzt.....	20
Abbildung 41: Polymer mit Cu bzw. Zn .....	20
Abbildung 42: A bis E wie EC27.....	20
Abbildung 43: REM Oberfläche Polyanilin mit Zink.....	20
Abbildung 44: EDX Zn.....	20
Abbildung 45: Widerstandsänderung unter Gas-Exposition für Proben mit potentiostatischer Polyanilin-Abscheidung. ....	22
Abbildung 46: Sensitivität von Proben mit potentiostatischer Polyanilin-Abscheidung. ....	22

Abbildung 47: Sensitivität von Proben mit potentiostatischer Polyanilin-Abscheidung mit und ohne Vorbehandlung.....	23
Abbildung 48: Sensitivität von Proben mit potentiodynamischer Polyanilin-Abscheidung (T = 24 °C, r.F. = 31 %). .....	24
Abbildung 49: Sensitivität von Proben mit potentiodynamischer Polyanilin-Abscheidung (T = 24 °C, r.F. = 31 %). .....	24
Abbildung 50: Messkampagne zum Sensor-Widerstand bei warmen und trockenen Bedingungen (T = 40 °C und r.F. < 10 %). .....	25
Abbildung 51: Messkampagne zum Sensor-Widerstand bei Kalibrierbedingungen (T = 23 °C und r.F. = 50 %). .....	26
Abbildung 52: Messkampagne zum Sensor-Widerstand bei moderaten und trockenen Bedingungen (T = 23 °C und r.F. < 10 %). .....	26
Abbildung 53: Sensitivität von Proben mit Spin-Coating aufgetragenem Polyanilin. ....	27
Abbildung 54: Messkampagne zum Sensor-Widerstand bei warmen und trockenen Bedingungen (T = 40 °C und r.F. < 10 %). .....	28
Abbildung 55: Messkampagne zum Sensor-Widerstand bei Kalibrierbedingungen (T = 23 °C und r.F. = 50 %). .....	29
Abbildung 56: Messkampagne zum Sensor-Widerstand bei moderaten und trockenen Bedingungen (T = 23 °C und r.F. < 10 %). .....	29
Abbildung 57: Zykovoltammogramm der Elektropolymerisation von Anilin (0,5 M) in H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1,0 M).....	31
Abbildung 58: potentiodynamisch: Zykovoltammogramm von 3 Proben, je Zyklus 40 dargestellt, -0,2 bis 0,8V, 50mV/s .....	31
Abbildung 59: Proben EC potentiostatisch.....	32
Abbildung 60: zyklisch Polymerabscheidung .....	32
Abbildung 61: Detail Polymerschicht Fibrillenstruktur .....	32
Abbildung 62: Detail Polymerschicht globular .....	32
Abbildung 63: FIB-Schnitt, Schichtdicke ca. 0,5-1 µm .....	32
Abbildung 64: FIB-Schnitt, Schichtdicke ca. 150nm.....	32
Abbildung 65: FIB-Schnitt PPY .....	32
Abbildung 66: FIB-Schnitt PPY .....	32
Abbildung 67: REM, Bereich zwischen Goldstegen mit Polymer aber kaum Kupferpartikel ...	33
Abbildung 68: REM, Randbereich der Leiterbahnen.....	33
Abbildung 69: Probe 20 mit Kupferpartikel.....	34
Abbildung 70: Probe 20 Detail der Kupferpartikel .....	34
Abbildung 71: REM Übersicht Probe.....	34
Abbildung 72: REM Übersicht Leiterbahnen .....	34
Abbildung 73: Detail Leiterbahnen .....	34
Abbildung 74: Detail Kupferpartikel.....	34
Abbildung 75: Signalverlauf für NO <sub>2</sub> bei Proben mit potentiodynamischer Abscheidung von Polyanilin.....	36
Abbildung 76: Sensor-Reaktion für 2-Propanol-Dampf (qualitativ) bei Proben mit potentiodynamischer Abscheidung von Polyanilin. ....	37
Abbildung 77: Sensor-Reaktion für Ethanol-Dampf (qualitativ) bei Proben mit potentiodynamischer Abscheidung von Polyanilin. ....	37
Abbildung 78: Kalibrierkurven von zwei Proben mit potentiodynamischer Abscheidung von Polyanilin (T = 22 °C und r.F. = 50 %). .....	38
Abbildung 79: Kompensation von Änderungen der Temperatur und relativen Feuchte bei Proben mit potentiodynamischer Abscheidung von Polyanilin - Beispiel 1 mit Probe V7. ....	39
Abbildung 80: Kompensation von Änderungen der Temperatur und relativen Feuchte bei Proben mit potentiodynamischer Abscheidung von Polyanilin - Beispiel 2 mit Probe V8. ....	39