

Evaluation von Metalloxid-Halbleiter Gassensorarrays zur Detektion von Carbonsäureester als Ausgasprodukt eines havarierenden Lithium-Ionen-Akkumulators

Bachelorabschlussarbeit
von
Herrn Christian Grünewald

im Studiengang Elektrotechnik/Informationstechnik
mit Schwerpunkt Ingenieurinformatik

an der HAWK Hochschule für angewandte Wissenschaft und Kunst
Hildesheim / Holzminden / Göttingen
Fakultät Ingenieurwissenschaften und Gesundheit in Göttingen



in Kooperation mit dem Insitut für Nanophotonik Göttingen e.V

Erstprüfer: Prof. Dr. Jens Peter Kärst
Zweitprüfer: Dr. Christoph Lenth

2. November 2021

Selbständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Abschlussarbeit selbstständig, ohne fremde Hilfe und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur angefertigt habe. Alle fremden, öffentlichen Quellen sind als solche kenntlich gemacht. Mir ist bekannt, dass ich für die Quellen Dritter in dieser Arbeit die Nutzungsrechte zur Verwendung in dieser Arbeit benötige. Weiterhin versichere ich, dass diese Abschlussarbeit noch keiner anderen Prüfungskommission vorgelegen hat.

Göttingen, den 2. November 2021

Unterschrift

Erklärung zu Nutzungsrechten und Verwertungsrechten¹

Ich bin hiermit einverstanden, dass von meiner Abschlussarbeit (ggf. nach Ablauf der Sperre) 1 Vervielfältigungsstück erstellt werden kann, um es der Bibliothek der HAWK zur Verfügung zu stellen und Dritten öffentlich zugänglich zu machen. Ich erkläre, dass Rechte Dritter der Veröffentlichung nicht entgegenstehen.

Göttingen, den 2. November 2021

Unterschrift

Sperrvermerk der Abschlussarbeit

☐ NEIN²

☐ JA / Dauer der Sperre: ☐ 3 Jahre² ☐ 5 Jahre²

Göttingen, den 2. November 2021

Unterschrift

¹Dadurch räumen Sie der HAWK ein einfaches, zeitlich unbeschränktes, unentgeltliches Nutzungsrecht nach §§ 15 Abs. 2 Nr. 2, 16, 17, 19a, 31 Abs.2 UrhG ein.

²Zutreffendes bitte ankreuzen

Inhaltsverzeichnis

Selbständigkeitserklärung & Nutzungsrecht	i
Inhaltsverzeichnis	ii
Abbildungsverzeichnis	iv
Tabellenverzeichnis	vi
1. Einleitung	1
2. Stand der Technik und theoretische Grundlagen	2
2.1. Aufbau und Funktion eines Lithium-Ionen-Akkumulators	2
2.1.1. Havarieverhalten eines Lithium-Ionen-Akkumulators	4
2.2. Funktionsweise von Metalloxid-Halbleiter-Gassensoren	5
2.2.1. Begriffliche Abgrenzung zwischen Sensorarray und virtueller Sensor	8
2.3. Datenverarbeitung und Softwaredesign	9
2.3.1. Das Signal-Slot-Verarbeitungskonzept als Beispiel für die Vorteile des Qt-Frameworks	10
2.3.2. Zyklische Redundanzprüfung zur Kontrolle der Datenübertragung	11
3. Materialien und Methodik	12
3.1. Gesamtüberblick des aufgebauten Sensorsystems	12
3.2. Virtuelles Gassensor-Array	13
3.2.1. Funktionsweise und Aufbau	13
3.2.2. Elektronische Anbindung	14
3.2.3. UART-Protokoll	15
3.3. Drei-Oberflächen Gassensorarray	17
3.3.1. Funktionsweise und Aufbau	17
3.3.2. Elektronische Anbindung	18
3.3.3. UART-Protokoll	19
3.4. Programmierung der Software zur Steuerung und Messwertdarstellung . .	21
3.5. Aufbau des Kalibrationsversuches und der Messmethodik	22
3.5.1. Aufbau der qualitativen Messungen	24

4. Ergebnisse und Diskussion	25
4.1. Qualitative Messungen	25
4.1.1. Vergleich der Sensorsignale des virtuellen Sensors auf die austretenden Carbonate	25
4.1.2. Untersuchung der Selektivität des virtuellen Sensors	26
4.1.3. Untersuchung der Selektivität des Dreifach-Gassensorarrays	27
4.2. Ergebnisse des Kalibrationsversuches	30
4.2.1. Virtueller Sensor	30
4.2.2. Dreifach-Sensor	32
4.3. Diskussion und Evaluation der Sensormodule	35
4.4. Diskussion der Ideen und Möglichkeiten zur Havariedetektion	36
5. Fazit und Ausblick	38
Literaturverzeichnis	39
A. Weitere Kalibrationskurven des Virtuellen Sensors für Dimethylcarbonat	41
B. Inhaltsverzeichnis der beiliegenden CD	43

Abbildungsverzeichnis

1.	Aufbau und Funktion eines Lithium-Ionen-Akkumulators.	3
2.	Havarierender Lithium-Ionen-Akku.	4
3.	Grundsätzlicher Aufbau und Funktionsweise eines MOX Sensors: Pt Heizelement heizt MOX-Schicht auf Betriebstemperatur, VOCs oder andere Gase ändern den Widerstand R	6
4.	Temperaturverläufe der normierten Widerstandsquotienten von MOX Halbleiter Sensoren mit unterschiedlichen Metallzusätzen in Abhängigkeit von Temperatur mit R_a : Grundwiderstand, Widerstand der Umgebungsluft R_s : Widerstand in Gasgemisch [1].	7
5.	Sensorreaktion eines temperaturmodulierten MOX Sensors [2].	8
6.	Verzerrtes Sinus-Signal eines temperaturmodlierten MOX Sensors [2]. . .	8
7.	Das Grundprinzip der Signal- und Slot Verarbeitung in Qt.	10
8.	Blockschaltbild des gesamten aufgebauten Sensorsystems.	12
9.	Die Architektur vom virtuellen Gassensorarray System, USM-VGSA von Unitronic [3].	13
10.	Schaltbild von der Verdrahtung des virtuellen Gassensorarrays zum USB zu UART Wandler.	15
11.	Bild des verwendeten Sensormoduls namens USM-VGSA von Unitronic GmbH [4].	15
12.	Schematisches Darstellung des UART Kommunikationsverlaufes zwischen dem virtuellen Sensor und einem Computer.	17
13.	Sternschaltung der Widerstände RS_1, RS_2, RS_3 der 3 MOX-Oberflächen und Heizelement R_H beim eingesetzten dreifach Sensor.	18
14.	Ein Bild des verwendeten USB-Evaluationskits vom Dreifach-Sensorarray [5].	19
15.	Schematisches Darstellung des UART Kommunikationsverlaufes zwischen dem Drei-Oberflächen Sensor und einem Computer.	20
16.	Architektur der Steuerungs- und Archivierungssoftware als Blockschaltbild.	21
17.	Prinzipieller Aufbau der Kalibrationsversuche.	23
18.	Schematischer Aufbau der qualitativen Messversuche.	24
19.	Vergleich Sensorsignale der Carbonate mit dem virtuellen Sensor.	26

20.	Vergleich der Sensorsignale unterschiedlicher Substanzen mit dem virtuellen Sensor.	27
21.	Zeitlicher Messwertverlauf der qualitativen Messungen unterschiedlicher Substanzen für die leicht oxidierbare Oberfläche.	28
22.	Zeitlicher Messwertverlauf der qualitativen Messungen unterschiedlicher Substanzen für die reduzierbare Oberfläche.	29
23.	Zeitlicher Messwertverlauf der qualitativen Messungen unterschiedlicher Substanzen für die schwer oxidierbare Oberfläche.	29
24.	Messergebnisse des Kalibrationsversuches mit dem virtuellen Sensorarray.	30
25.	Kalibrationskurven des virtuellen Sensor von Sensor 1 bis Sensor 2 für Dimethylcarbonat.	31
26.	Rohdatenausschnitt der Gesamtmessergebnisse vom Kalibrationsversuch mit dem Dreifach-Sensor in Abhängigkeit der Messzeit.	33
27.	Kalibrationskurve des Dreifach-Sensors von RS_1 (rot) für Dimethylcarbonat.	33
28.	Kalibrationskurve des Dreifach-Sensors von RS_2 (grün) und RS_3 (schwarz) für Dimethylcarbonat.	34
29.	Kalibrationskurven des virtuellen Sensor von Sensor 3 bis 4	41
30.	Kalibrationskurven des virtuellen Sensor von Sensor 45 bis 48 für Dimethylcarbonat	42

Tabellenverzeichnis

1.	Auszug der Schadstoffzusammensetzung eines havarierenden Lithium-Ionen-Akkus.	5
2.	Die grundsätzliche Nachrichtenstruktur des virtuellen Gassensorarrays (USM-VGSA).	16

1. Einleitung

Die Elektromobilität hat in den letzten Jahren deutlich zugenommen. Allein 2020 wurden 394.940 Pkw-Neuzulassungen mit einem elektrischen Antrieb gemeldet. In Zukunft werden immer mehr Pkws mit elektrischem Antrieb im Straßenverkehr rollen, denn Ziel der Bundesregierung ist es, dass spätestens 2030 7 bis 10 Millionen Elektrofahrzeuge zugelassen werden [6]. Eine wesentliche Herausforderung liegt in der elektrischen Energieversorgung dieser Fahrzeuge. Bisher wurde keine optimale und sichere Lösung zur Speicherung von elektrischer Energie gefunden. Die bisher bevorzugte Technologie zur Energieversorgung erfolgt mittels einer Lithium-Ionen-Zelle. Lithium-Ionen-Akkus sind Energiespeicher mit hohen Speicherdichten. Dies bringt neue physikalische und chemische Eigenschaften mit. Bei Beschädigung des Akkus durch technische Probleme wie Überladung oder physischer Beschädigung entsteht eine erhöhte Gefahr durch die Freisetzung giftiger Substanzen, insbesondere bei Batteriebränden. Eine weitere Herausforderung ist, dass sich Batteriebrände nicht mit herkömmlichen Mitteln löschen lassen. Um die Mobilität mit E-Autos sicherer zu gestalten, besteht an dieser Stelle erheblicher Forschungsbedarf in Bezug auf den Brandschutz und die Brandfrüherkennung.

Bei fast allen kommerziell verwendeten Lithium-Ionen-Akkus werden Ester der Carbonsäure als Elektrolyte verwendet. In bisherigen Forschungsarbeiten am Institut für Nanophotonik wurde festgestellt, dass diese Ester bei Beschädigung der Batteriezelle in Form von flüchtigen Gasen austreten. Dies sind spezifische Leitsubstanzen, sodass deren Detektion für eine Haveriefrüherkennung essenziell ist. Genau mit dieser Forschungsfrage beschäftigt sich die folgende Bachelorarbeit. Es soll erforscht werden, inwieweit sich diese Leitsubstanzen selektiv mit preisgünstigen Halbleitersensoren detektieren lassen. Hierzu stehen zwei Sensortypen zur Verfügung, ein virtuelles Halbleiter-Sensorarray und ein dreifach Halbleiter-Sensorarray. Beide Sensortypen sollen elektronisch an den gesamten Versuchsaufbau angebunden werden. Dafür müssen zwei Bibliotheken zur seriellen Kommunikation und Speicherung der Messwerte entwickelt werden. Die Bibliotheken sollen dann in eine eigens entwickelte Versuchssoftware mit grafischer Benutzeroberfläche für die Darstellung der aktuellen Messwerte und Schaltung eines Relais bei Detektion der Leitsubstanzen eingebaut werden. Zum Schluss der Bachelorarbeit werden beide Sensortypen evaluiert in Bezug auf die Detektion von Carbonsäureestern.

2. Stand der Technik und theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden Einblicke in aktuelle Forschungsarbeiten sowie die zum Verständnis benötigten theoretischen und technischen Grundlagen für Lithium-Ionen-Akkus, Metalloxid-Halbleiter-Gassensoren sowie Programmierung vermittelt.

Die Recherchen ergaben, dass bisher kein zuverlässiges und zufriedenstellendes System zur Überwachung von Lithium-Ionen-Akkus, insbesondere in verunfallten Elektroautos, auf dem Markt existiert. Erwähnenswert ist jedoch, dass es eine Veröffentlichung gibt, welche mit handelsüblichen Gassensoren versucht, Havarieereignisse zu erkennen [7]. Experimente ergaben, dass die Detektion mittels Metalloxid-Halbleiter (MOX) Sensoren prinzipiell funktioniert. Aufgrund der geringen Kosten eines MOX Gassensors ist dies die aktuell wirtschaftlichste Lösung. In der Veröffentlichung [7] wurde mit einzelnen MOX Sensoren gearbeitet, während diese Arbeit sich mit MOX Sensorarrays beschäftigt. Normale MOX Sensoren liefern nur einzelne Sensorwerte (ihren Ohm'schen Widerstand). MOX Sensorarrays liefern dagegen mehrere Sensorwerte. Auf eine andere technische Ausführung setzt die Firma Kayser, bei dieser wird ein Ventil zum Druckausgleich benutzt, was eine Havarie des Akkus verhindern soll [8].

2.1. Aufbau und Funktion eines Lithium-Ionen-Akkumulators

Lithium-Ionen-Akkus sind elektrochemische Energiespeicher mit hohen Energiedichten, welche prinzipiell als galvanische Elemente beschrieben werden können. Galvanische Elemente sind Vorrichtungen zur Umwandlung von chemische in elektrische Energie. Sie basieren auf Redoxreaktionen, die räumlich getrennt ablaufen. Akkumulatoren sind dabei galvanische Elemente, bei denen dieser Prozess reversibel ablaufen kann. Sie können elektrische Energie in chemischer Energie umwandeln und so speichern.

Der prinzipielle Aufbau eines Lithium-Ionen-Akkus ist in Abbildung 1 zu finden. Der Akku enthält auf der einen Seite das Metalloxid mit Lithium Einlagerungen und auf der anderen Seite das Graphit. In der Mitte der Zelle befindet sich der Separator, welcher nur Lithium-Ionen passieren lässt. Innerhalb der Zelle dient eine nicht-wässrige Elektrolytlö-

sung, meistens Carbonsäureester, als Lösemittel. Diese ermöglicht somit den Transport von Lithium-Ionen und der Elektronen. Des Weiteren befinden sich zwei Ableitelektroden aus Aluminium und Kupfer im Akku, welche als Verbindung zum Außenleiter dienen.

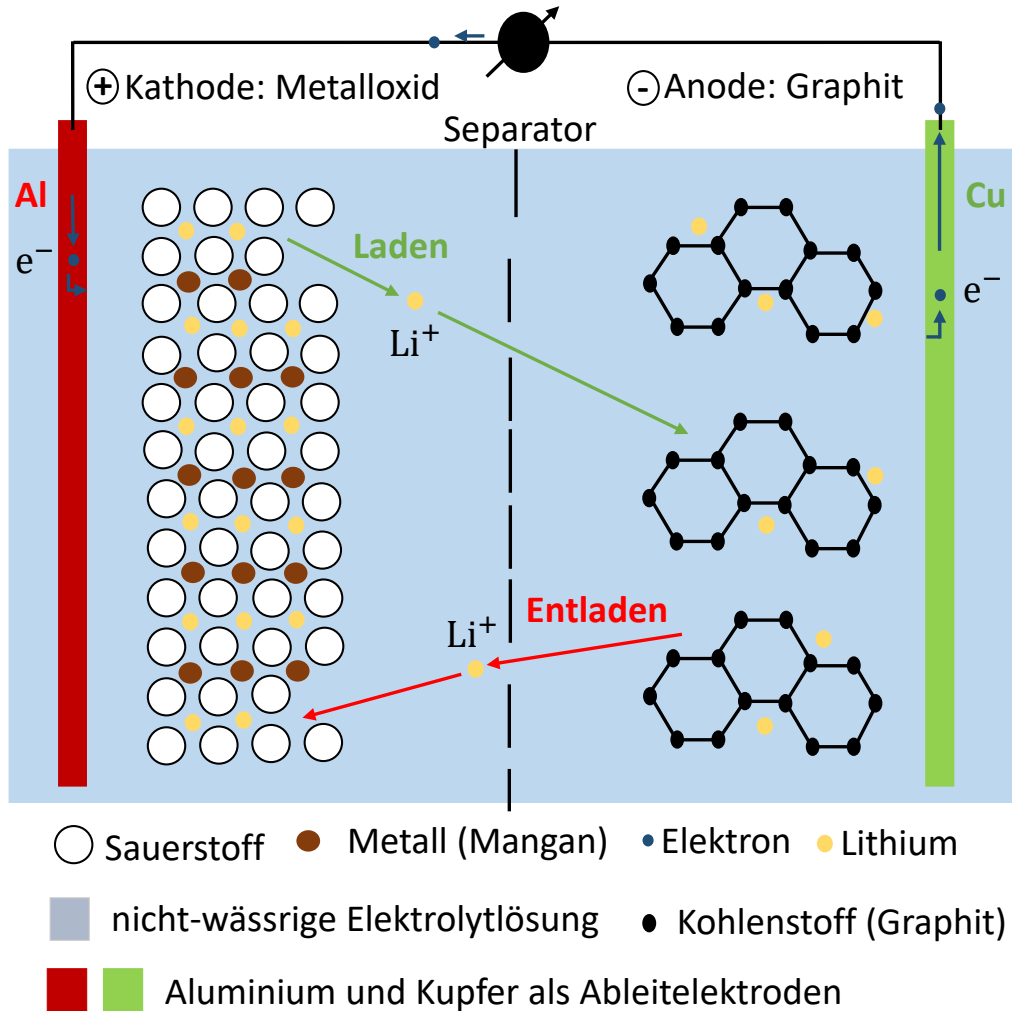


Abbildung 1: Aufbau und Funktion eines Lithium-Ionen-Akkumulators.

Dabei funktioniert der Entladeprozess folgendermaßen: Die positive Metalloxydelektrode (meistens Manganoxid MnO_2) nimmt die Elektronen auf (Kathode: elektrochemische Reduktion). Dabei fungiert die negative Grafitielektrode als Elektronenquelle (Anode: elektrochemische Oxidation). Aufgrund des elektrischen Gradienten zwischen Anode und Kathode kommt es nun zum Ladungsausgleich, wenn von außen ein Leiter angeschlossen wird. Die Elektronen fließen dabei durch den Außenleiter, da der Separator nur Lithium-

Ionen diffundieren lässt. Der Prozess lässt sich dabei folgendermaßen beschreiben.

Kathoden-Prozess:



Anodenprozess:



Beim Ladevorgang bewirkt ein von außen angeschlossenes elektrisches Potenzial, dass Lithium wieder sein Elektron abgibt und sich der Prozess umkehrt [9].

2.1.1. Havarieverhalten eines Lithium-Ionen-Akkumulators

In Voruntersuchungen am Institut für Nanophotonik wurde das Havarieverhalten von Lithium-Ionen-Akkus erforscht. Abbildung 2 zeigt das Havarieverhalten eines Lithium-Ionen-Akkus. Hierbei wurde gezeigt, dass zuerst die Elektrolyte des Akkus in Form von flüchtigen Gasen (VOC, engl. volatile organic compounds) ausgasen. Viele der ausgasenden Stoffe sind giftig oder neigen an der Luft zur Bildung explosionsfähiger Gemische. Dann folgt eine Rauchgasentwicklung. Anschließend ein Brand sowie eine Explosion.



Abbildung 2: Havarierender Lithium-Ionen-Akku.

Die Tabelle 1 beschreibt die anteilige Schadstoffkonzentration eines havarierenden Lithium-Ionen-Akkus. Wie zu sehen, treten die Substanzen Dimethyl- und Ethylencarbonat mit der höchsten Konzentration aus.

Tabelle 1: Auszug der Schadstoffzusammensetzung eines havarierenden Lithium-Ionen-Akkus.

Substanz	Summenformel	Konzentration, Anteil bezogen auf das aus der Batterie ausströmende Gas
Dimethylcarbonat	$C_3H_6O_3$	37,00 %
Ethylencarbonat	$C_3H_4O_3$	34,21 %

Des Weiteren wurden die Substanzen Ethylmethyl- sowie Diethylcarbonat qualitativ nachgewiesen. Dimethylcarbonat soll zur Detektion einer bevorstehenden Havarie genutzt werden.

2.2. Funktionsweise von Metalloxid-Halbleiter-Gassensoren

Gase lassen sich mit den unterschiedlichsten Sensoren in der Atmosphäre nachweisen. Unter anderem gibt es optische, chemische und elektrochemische Sensortypen. Eine günstige und hier verwendete Möglichkeit bieten die Metalloxid-Halbleiter-Gassensoren. Jedoch besitzen diese die Nachteile, dass sie weniger selektiv und nachweisstark sind im Vergleich zu den anderen Sensoren. Außerdem ist die Sensorreaktion in Abhängigkeit der Gaskonzentration nicht linear, was eine Kalibration erschwert.

Die meisten MOX basieren auf Zinnoxid (SnO_2) oder Zinkoxid (ZnO_2). Diese Materialien sind in ihrer reinen Form *n*-dotiert. Dies wird durch Punktdefekte im Halbleitermaterial hervorgerufen. Sauerstofffehlstellen stellen Elektronendonatoren und die Metallatome Akzeptoren dar. Wenn Gase auf die Oberfläche treffen, werden diese adsorbiert. Daraus folgt eine Änderung des elektrischen Sensorwiderstandes. Gase treten in elektronischer Wechselwirkung mit der Halbleiteroberfläche und bewirken eine Anreicherung oder Verarmung der beweglichen Ladungsträger im Halbleiter. Abbildung 3 illustriert das Grundprinzip des Metalloxid-Halbleiter-Gassensors.

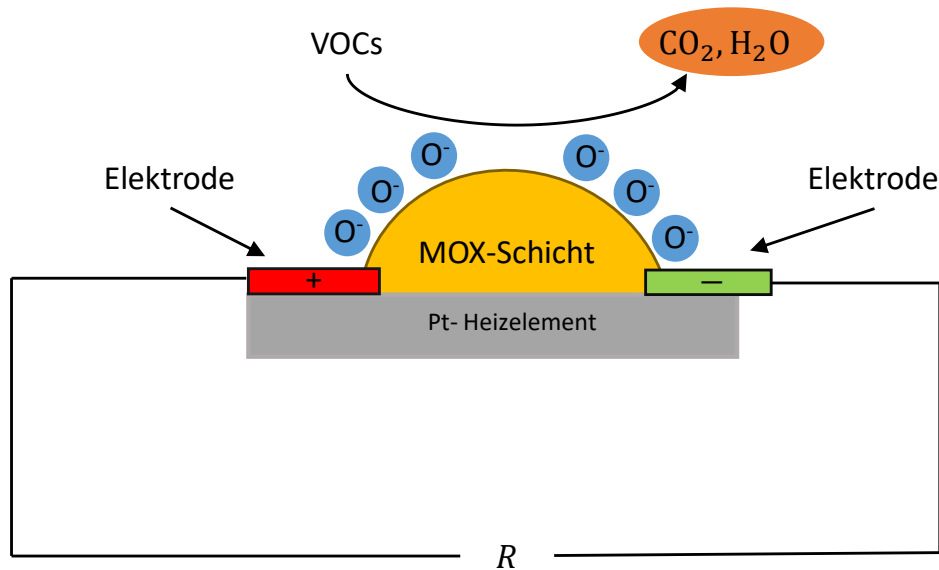


Abbildung 3: Grundsätzlicher Aufbau und Funktionsweise eines MOX Sensors: Pt Heizelement heizt MOX-Schicht auf Betriebstemperatur, VOCs oder andere Gase ändern den Widerstand R .

An der Oberfläche des Sensors befindet sich das Metalloxid und zwei Elektroden. Unterhalb des Sensors befindet sich meistens ein Platinheizer, welcher die Betriebstemperatur hält. Der Widerstand R (in Ω) ändert sich maßgeblich, sobald ein anderes Gas als Luft in den erwärmten Sensor eindringt.

Damit eine Interaktion zwischen der Oberfläche und dem vorhandenen Gas auftritt, arbeitet man mit spezifischen Temperaturbereichen für jedes Gas. Außerhalb dieser Temperaturbereiche kann der entscheidende Prozess nicht stattfinden. Abhängig vom vorhandenen Gas und vom verwendeten MOX Sensor liegen die Temperaturen in dem Bereich von 100°C bis 400°C . Dieser Temperaturbereich wird auch als Betriebstemperatur für MOX Sensoren gesetzt. Genau dies zeigt die Abbildung 4. Es kann erkannt werden, dass diverse Metallzusätze wie Pt, Pd oder Ag im Halbleiter SnO_2 unterschiedlich bei verschiedenen Temperaturen mit diversen Gasen reagieren können. Beispielsweise reagiert ein MOX mit Gold (Ag) dotierter Sensor auf Propan (C_3H_8) bei einer Temperatur von ca. 380°C , hingegen mit einer Palladium (Pd) Dotierung reagiert der Sensor auf Propan bei ca. 290°C . Sowohl die Temperaturabhängigkeit als auch die Abhängigkeit der Sensoroberflächenzusätze beeinflussen die Empfindlichkeit und Selektivität der MOX Sensoren [1].

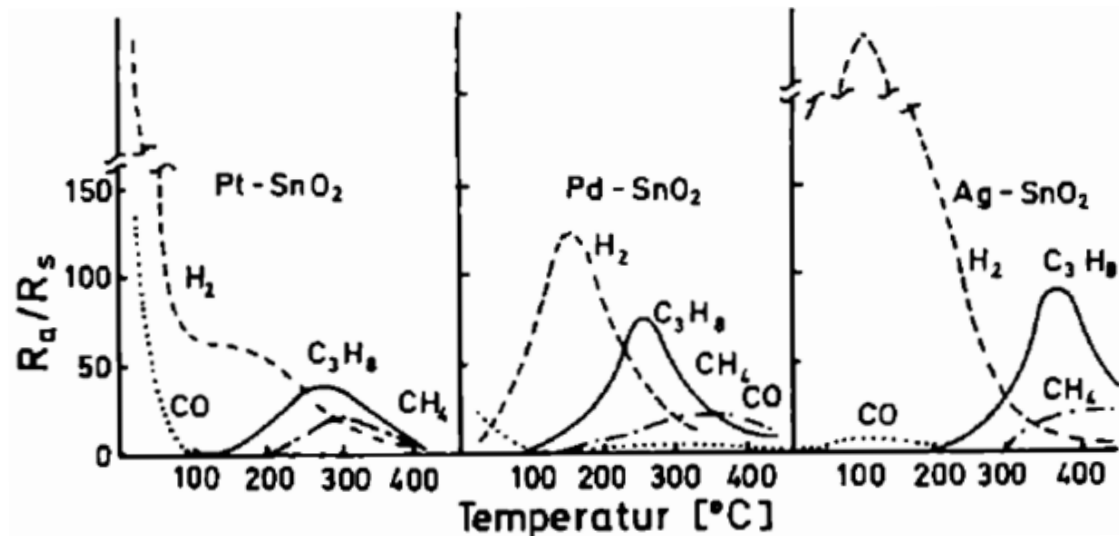


Abbildung 4: Temperaturverläufe der normierten Widerstandsquotienten von MOX Halbleiter Sensoren mit unterschiedlichen Metallzusätzen in Abhängigkeit von Temperatur mit R_a : Grundwiderstand, Widerstand der Umgebungsluft R_s : Widerstand in Gasgemisch [1].

MOX Sensoren sind empfindlich gegenüber Luftfeuchte. Diese äußert sich wie ein Gas und verändert den Grundwiderstand des Sensors. Hohe Luftfeuchtigkeiten erhöhen diesen. Eine Ermittlung der absoluten Gaskonzentration über die elektrischen Widerstände ist aus diesem Grund ungenau und werden aufgrund Luftfeuchte verfälscht. Des Weiteren ist allgemein bekannt, dass MOX Sensoren einen Temperaturkoeffizienten besitzen und weitgehend symmetrisch Temperaturänderungen folgen. Je höhere die Temperatur, umso kleiner der Sensorwiderstand, umgekehrt würden niedrigere Temperaturen den Widerstand erhöhen. Ändert man nun die Sensortemperatur periodisch um kleine Beträge, so spricht man von Temperaturmodulation. Die Modulation erzeugt dabei ein quasi-sinusförmiges Signal (vgl. Abbildung 5), welche bei Gasangebot verzerrt wird (vgl. Abbildung 6). Die Verzerrungen des Signals lassen sich in der komplexen Zahlenebene beschreiben. Werden nur die Imaginärteile des Signals ausgewertet, so neutralisiert man den Einfluss der Luftfeuchte [2].

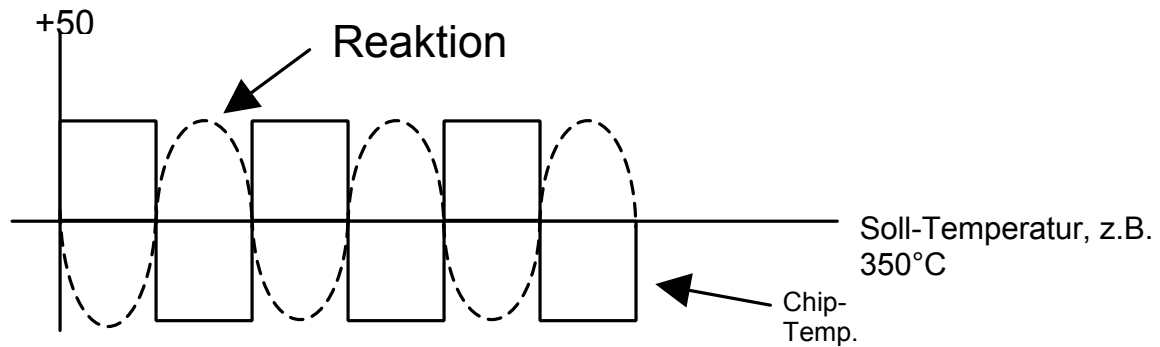


Abbildung 5: Sensorreaktion eines temperaturmodulierten MOX Sensors [2].

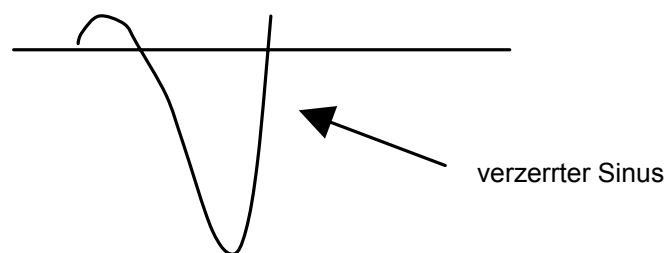


Abbildung 6: Verzerrtes Sinus-Signal eines temperaturmodulierten MOX Sensors [2].

Folgendes Unterkapitel definiert wichtige Begriffe, welche in der ganzen Arbeit verwendet und unterschieden werden.

2.2.1. Begriffliche Abgrenzung zwischen Sensorarray und virtueller Sensor

Um die Selektivität von MOX Sensoren zu steigern, werden seit 1982 Multisensor-Arrays (auch Multisensor-Feld) untersucht [10]. Ein Sensorarray beschreibt eine Gruppe von Sensoren des gleichen Sensortyps, welche oft eng geometrisch angeordnet sind und ihre Daten in höheren Dimensionen analysiert [11]. Wie in Kapitel 2.2 nutzt man hier unterschiedliche katalytische Zusätze um Sensorarrays zu schaffen.

Eine weitere Möglichkeit zur Steigerung der Selektivität bieten virtuelle Sensoren. Wobei

ein virtueller Sensor (auch Softsensor oder Sensorfusion) eine Art Software ist, welche Abhängigkeiten (z. B. Temperaturabhängigkeiten) eines physischen Sensors nutzt, um stellvertretende Messgrößen (z. B. Widerstände) zu einer oder mehreren Zielgrößen anhand eines mathematischen Modells zusammenzufassen [12].

2.3. Datenverarbeitung und Softwaredesign

Durch die Fortschritte in der Computertechnik werden auch bei kleinen Computern und Mikrocontrollern für die Messwerterfassung objektorientierte Hochsprachen zur Programmierung verwendet. Angesichts der auch noch heute begrenzten Rechenleistung dieser Systeme und der Anforderung, die Arbeitsschritte ohne merkliche Verzögerungen durchzuführen, sind Compiler-sprachen, die einen effizienten Code erzeugen, zu bevorzugen. Die häufig verbreitete Programmiersprache, welche sich für die in dieser Arbeit durchzuführenden Programmierarbeiten eignet, ist C++. Für diese Sprache sind auch Werkzeuge zur Erstellung grafischer Oberflächen (GUI-Toolkits) verfügbar. Diese erleichtern das Erstellen der Benutzerschnittstelle und die grafische Darstellung der Messergebnisse. Zur Realisierung der Benutzeroberfläche wird daher mit dem sogenannten Qt Framework gearbeitet.

Das Besondere an dem Framework ist neben seiner Plattformunabhängigkeit (Windows, Linux, Android) auch der Open Source-Ansatz und die ausführliche Online-Dokumentation. Dank C++ ist das Framework sehr schnell und effizient [13]. Das Qt Framework wurde 1990 von dem Norweger Eirik Chambe-Eng und Haavard Nord entwickelt [14].

Das Framework wurde in C++ entwickelt und stellt keine eigene Programmiersprache dar. Die Programmiersprache C++ wurde mit dem Qt Framework unter anderem um das Signal Slot Ereignisverarbeitungsprinzip erweitert [14]. Signale und Slots sind elementar zur Erklärung der Funktionsweise der hier entwickelten Software, daher folgt eine kurze Einführung.

2.3.1. Das Signal-Slot-Verarbeitungskonzept als Beispiel für die Vorteile des Qt-Frameworks

Programme mit einer grafischen Benutzeroberfläche besitzen die Fähigkeit, auf Benutzerinteraktionen reagieren zu können, daher laufen diese Programme nicht Zeile für Zeile ab. Bei Benutzerinteraktion wird sofort ein bestimmter Code ausgeführt. In Qt nennt man diese Art der Programmierung Signals und Slots Programmierung.

Das Signal-Slot-Konzept wird zur Kommunikation zwischen Objekten genutzt. Ein Objekt kann dabei Signale generieren, wenn bestimmte Ereignisse eintreten, z. B. Klick auf einen Button. Die grafischen Objekte von Qt haben bereits eine ganze Reihe vordefinierter Signale, dennoch können auch eigene Signale definiert werden. Ein Slot ist eine Funktion, welche als Reaktion auf ein bestimmtes Signal aufgerufen wird. Auch hier gibt es bereits eine ganze Reihe vordefinierter Slots, meistens werden aber eigene Slots definiert, um bestimmte Signale verarbeiten zu können. Abbildung 7 zeigt dabei das eben beschriebene Prinzip schematisch. Wie man sieht, kann ein Signal von einem Objekt mit mehreren Slots eines anderen Objektes verbunden sein. Das Signal kann auch mit einem anderen Slot von einem anderen Objekt verbunden sein. Ein wesentlicher Vorteil dieser Art der Verarbeitung liegt darin, dass weder Sender noch Empfänger voneinander wissen müssen. Eine leichte Erstellung von Objektschnittstellen wird somit möglich.

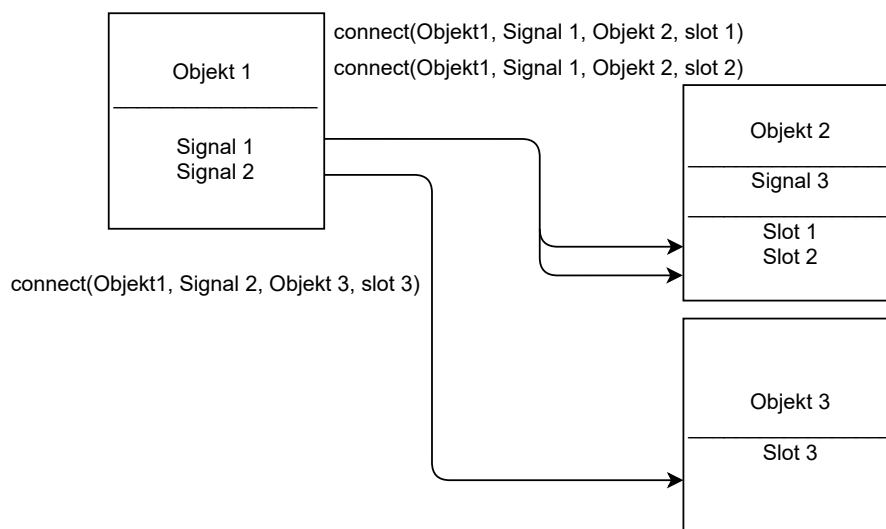


Abbildung 7: Das Grundprinzip der Signal- und Slot Verarbeitung in Qt.

2.3.2. Zyklische Redundanzprüfung zur Kontrolle der Datenübertragung

Bei der Übertragung der Daten treten gelegentlich Übertragungsfehler auf, welche mit verschiedenen Verfahren überprüft werden können. Eine andere bewährte Methode, welches auch das virtuelle Gassensorarray verwendet, ist die zyklische Redundanzprüfung (engl. cyclic redundancy check, kurz CRC). Die zyklische Redundanzprüfung ist ein weitverbreitetes Prüfverfahren, um Übertragungsfehler erkennen und vermeiden zu können. Mithilfe des Verfahrens lässt sich eine Prüfsumme (Schlüssel) fester Breite aus einer beliebigen Anzahl an Datenbits berechnen. Sobald sich die Daten minimal unterscheiden, ändert sich die Prüfsumme erheblich. Es ist damit ziemlich unwahrscheinlich, dass zwei verschiedene Bitfolgen die gleiche Prüfsumme aufweisen. Die Prüfsumme lässt sich algorithmisch berechnen. Es wird ein sogenanntes Generator Polynom, was bei Sender und Empfänger bekannt sein muss, festgelegt. Das erörterte Sensormodul aus Kapitel 3.2.1 verwendet das Generatorpolynom 0xB7 (Hexadezimal). Die Länge des Generatorpolynoms bestimmt auch die Bezeichnung des Verfahrens. Wenn ein Generatorpolynom 8 Bit lang ist, dann handelt es sich hierbei um eine 8 Bit Redundanzprüfung. Wird nun beim Empfänger eine erneute CRC- Berechnung ausgeführt, sollte sich mit dem übertragenden Schlüssel und den übertragenden Daten ein Wert von 0 errechnen, wenn die Übertragung fehlerfrei stattfand. Im Falle eines von 0 verschiedenen Wertes liegt ein Übertragungsfehler vor [15].

3. Materialien und Methodik

In diesem Kapitel wird der experimentelle Aufbau und die verwendeten Materialien vorgestellt. Außerdem werden die Abläufe der durchgeführten Versuche beschrieben.

3.1. Gesamtüberblick des aufgebauten Sensorsystems

Die Abbildung 8 illustriert einen Gesamtüberblick des aufgebauten Sensorsystems.

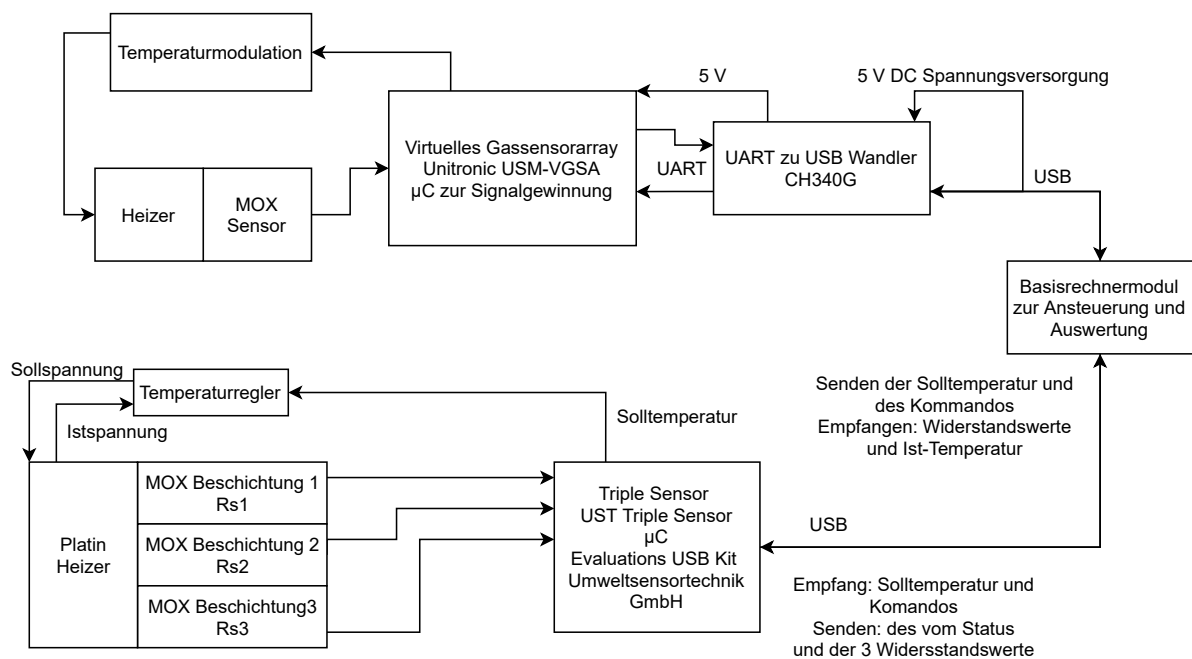


Abbildung 8: Blockschaftbild des gesamten aufgebauten Sensorsystems.

Wie zu sehen, werden beide Sensormodule seriell von einem Computer gesteuert und ausgelesen, sowie mit den benötigten Spannungen versorgt werden. Beide Sensormodule verfügen über eine integrierte UART Schnittstelle, über welche die Kommunikation stattfindet. Dabei wurde das virtuelle Sensorarray über ein UART zu USB Wandler und der Dreifach-Sensor mit einem vom Hersteller bereitgestellten USB Evaluationskit

an den Basisrechner angeschlossen. Als USB zu UART Wandler wird hier der CH340G USB 2.0 zu TTL Seriell Wandler benutzt, welcher so im Handel als fertige Platine gekauft werden kann. Der Wandler ist für die Kommunikation zwischen Computer und virtuellem Sensormodul verantwortlich.

3.2. Virtuelles Gassensor-Array

3.2.1. Funktionsweise und Aufbau

Der verwendete virtuelle Halbleiter Sensorarray basiert auf einem Auswerteverfahren, welches von Unitronic entwickelt worden ist. Ein breites Spektrum an Gasen kann dabei gemessen werden. Für jedes dieser Gase wird ein einzigartiges gastypisches Wiedererkennungsmuster generiert. Unitronic bezeichnet das Sensorsystem deshalb auch als „künstliche Nase“. Mithilfe eines geregelten Heizelementes werden bestimmte Temperaturen eingestellt. Somit kann die Eigenschaft des Halbleitersensors ausgenutzt werden, unterschiedlich empfindlich auf diverse Gase zu reagieren. Während eines Messzyklus werden 48 unterschiedliche Messwerte generiert. Ein Mikrocontroller wertet die temperaturmodulierte Leitfähigkeit des MOX-Sensors aus und stellt diese Werte digital über eine serielle Schnittstelle zur Verfügung. Es entsteht eine Art „Fingerabdruck“ für das jeweils gemessene Gas oder Gasgemisch. Abbildung 9 zeigt den schematischen Aufbau des Sensorsystems.

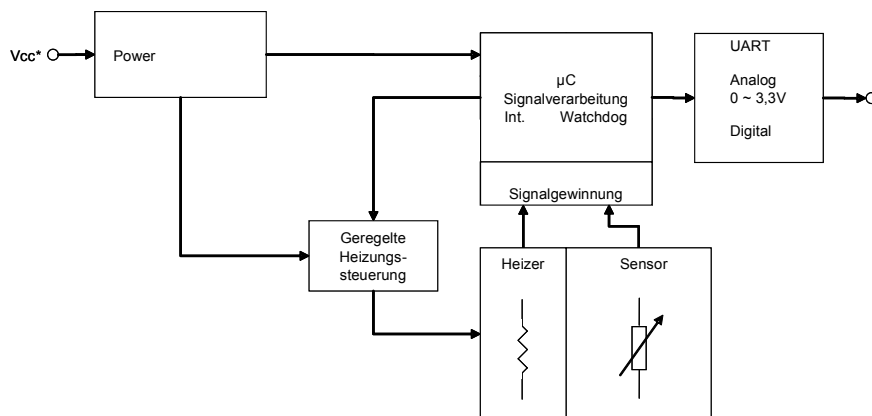


Abbildung 9: Die Architektur vom virtuellen Gassensorarray System, USM-VGSA von Unitronic [3].

Statt des üblichen Widerstands des Sensors wird der komplexe Leitwert ausgewertet, auch Admittanz genannt. Die Admittanz ($\underline{Y} = G + jB$ setzt sich zusammen aus dem Realteil G , der als Wirkleitwert bezeichnet wird und Imaginärteil jB , welche als Blindleitwert bezeichnet wird. Alle Größen werden in S angegeben) ist ein Begriff aus der Elektrotechnik. Diese beschreibt den elektrischen Leitwert, betrachtet in der Wechselstromtechnik, üblicherweise in der komplexen Zahlenebene. Dies hat den Vorteil, dass die Signale frei von Einflüssen aus der Luftfeuchtigkeit sind (Begründung siehe Kapitel 2.2). Die gewonnenen Signale enthalten komplexe gestypische sowie langzeitstabile Wiedererkennungsmuster [16].

Das Modul gibt dimensionslose Sensorwerte aus, da es immer in Abhängigkeit der Umgebungsluft die einströmenden Gase analysiert. Es wird daher vom Hersteller empfohlen, das Modul eine halbe Stunde vor Beginn der Messung in Betrieb zu nehmen, bevor die aktuellen Sensorwerte als Luft gesetzt werden können. Dies entspricht einem Sensorwert von null.

3.2.2. Elektronische Anbindung

Das virtuelle Sensorarray benötigt 5 V DC, um betrieben zu werden. Diese können direkt vom USB zu UART Wandler abgegriffen werden, da dieser die Standard 5 V DC des USB-Portes innerhalb der Platine hinausführt. Das Sensormodul befindet sich auf einer vom Hersteller entwickelten Platine, worauf ein Mikrocontroller und der MOX Sensor zu finden sind. Verwendet wurde der von Figaro entwickelte Sensor namens **TGS 2600**. Dieser ist in der Lage, diverse flüchtige organische Verbindungen in der Atmosphäre nachzuweisen. Der optimale Konzentrationsbereich liegt zwischen 1 ppm bis 30 ppm.

Um das Sensormodul nutzen zu können, werden 4 Pins der insgesamt 20 Anschlüsse des Sensors benötigt. Von diesen werden zwei zur Spannungsversorgung (V_{cc} an Pin 11 oder 12 gegen Masse GND Pin 13 oder 14) und zwei für die serielle Schnittstelle (TxD an Pin 2 und RxD an Pin 3). Wie das Sensormodul angeschlossen wurde, ist in Abbildung 10 zu sehen. Ein Bild des Sensormoduls ist in Abbildung 11 zu sehen.

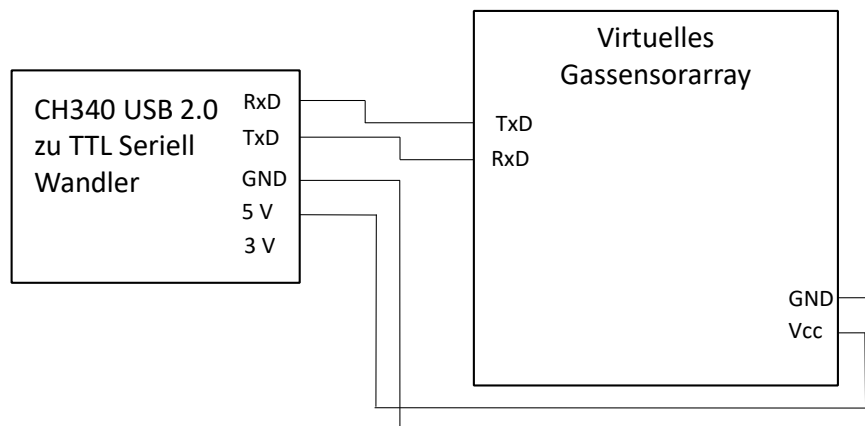


Abbildung 10: Schaltbild von der Verdrahtung des virtuellen Gassensorarrays zum USB zu UART Wandler.



Abbildung 11: Bild des verwendeten Sensormoduls namens USM-VGSA von Unitronic GmbH [4].

Nun kann der virtuelle Sensor mit einem Computer seriell verbunden werden. Die Kommunikation erfolgt auf Basis eines einfachen Kommunikationsprotokolls. Im Folgenden wird kurz auf das Kommunikationsprotokoll eingegangen.

3.2.3. UART-Protokoll

Mithilfe des Protokolls erfolgt die Ansteuerung des virtuellen Sensors und die Extraktion der Messwerte. Die gesamte Kommunikation erfolgt innerhalb des hexadezimalen Zahlensystems. Die Kommunikation basiert auf der in Tabelle 2 gezeigten Nachrichtenstruktur. Wie zu sehen, beginnt die Kommunikation immer mit der selbst vergebenen Geräte Identifikationsnummer (kurz: ID). Es kann eine ID im Bereich von 0x0000 bis

0xFFFF (dezimal ein Zahlenbereich von 0 bis 65535) vergeben werden. Da immer nur 8 Bits übertragen werden können, wird die ID in zwei Teilen gesendet (in ADR L und ADR H). Wird beispielsweise die ID 12 (Hexadezimal: 0x0C) vergeben, so beginnt die Kommunikationsnachricht immer mit 0x0C00.

Tabelle 2: Die grundsätzliche Nachrichtenstruktur des virtuellen Gassensorarrays (USM-VGSA).

Byte	Bezeichner	Beschreibung
0	ADR L	Adresse der 16 Bit Geräte ID, LOW Byte
1	ADR H	Adresse der 16 Bit Geräte ID, HIGH Byte
2	LEN	Die Länge der Nachricht, welche übertragen werden soll
3	CMD	Kommandobyte zur Steuerung des Sensormoduls, es wird zur Unterscheidung der Anfragen und Antworten verwendet
4	00	Nullbyte, ab hier beginnt die CRC Berechnung
5	00	Nullbyte, in diesem Fall endet die CRC Berechnung
6	CRC	8 Bit CRC Prüfsumme (Berechnung erfolgt, wie in Kapitel 2.3.2 beschrieben, mit dem Generatorpolynom 0xB7)

Das wichtigste Byte ist das Kommando (CMD) Byte, diese kann das virtuelle Sensorarray unmittelbar steuern. Bei den hier verwendeten Anfragen an das Modul hat das CRC Byte immer den Wert 0, weshalb eine Berechnung vorerst nicht durchgeführt wird. Abbildung 12 zeigt schematisch einen Kommunikationsverlauf mit dem virtuellen Gassensor. Damit die Messung gestartet werden kann, braucht man die eigens vergebene Geräte-ID, da wie in Tabelle 2 gezeigt, die Nachrichtenstruktur anhand der ID aufgebaut wird. Aus diesem Grund wird erstmals eine Anfrage gesendet, welche ID das Modul besitzt (BROADCAST Befehl). Daraufhin antwortet das Modul mit seiner ID. Die Geräte-ID kann in dem von Unitronic speziell dafür entwickelten Programm namens Unitronic VSGA vergeben werden. Im nächsten Schritt wird die Messung mit dem START_VGSA Befehl gestartet. Das Modul antwortet mit GET_TREND und GET_RESULT automatisch. Der Befehl GET_TREND enthält den Trend der Messung und wird dabei nach jeder Aufnahme des aktuellen Wertes automatisch gesendet. Der Trend der Messung beschreibt die Abweichung der aktuellen einzelnen Analysewerte bezogen auf den ursprünglichen Messwert. Es handelt sich hierbei um eine prozentuale Abweichung. Eine Abweichung von 100 entspricht keiner Änderung. Die Änderung kann zwischen 200 und 0 liegen, wobei 0 einer Halbierung und 200 einer Verdopplung des aktuellen Werts entspricht. Ein Messzyklus dauert 20s. Woraufhin das Modul mit einem

GET_RESULT Kommandobyte, die während des Messzyklus ermittelten 48 Messwerte antwortet. Danach startet eine neue Messung automatisch. Die Messung kann mit einem STOP_VGSA Befehl manuell beendet werden. Genau an dieser Stelle endet auch der Kommunikationsverlauf.

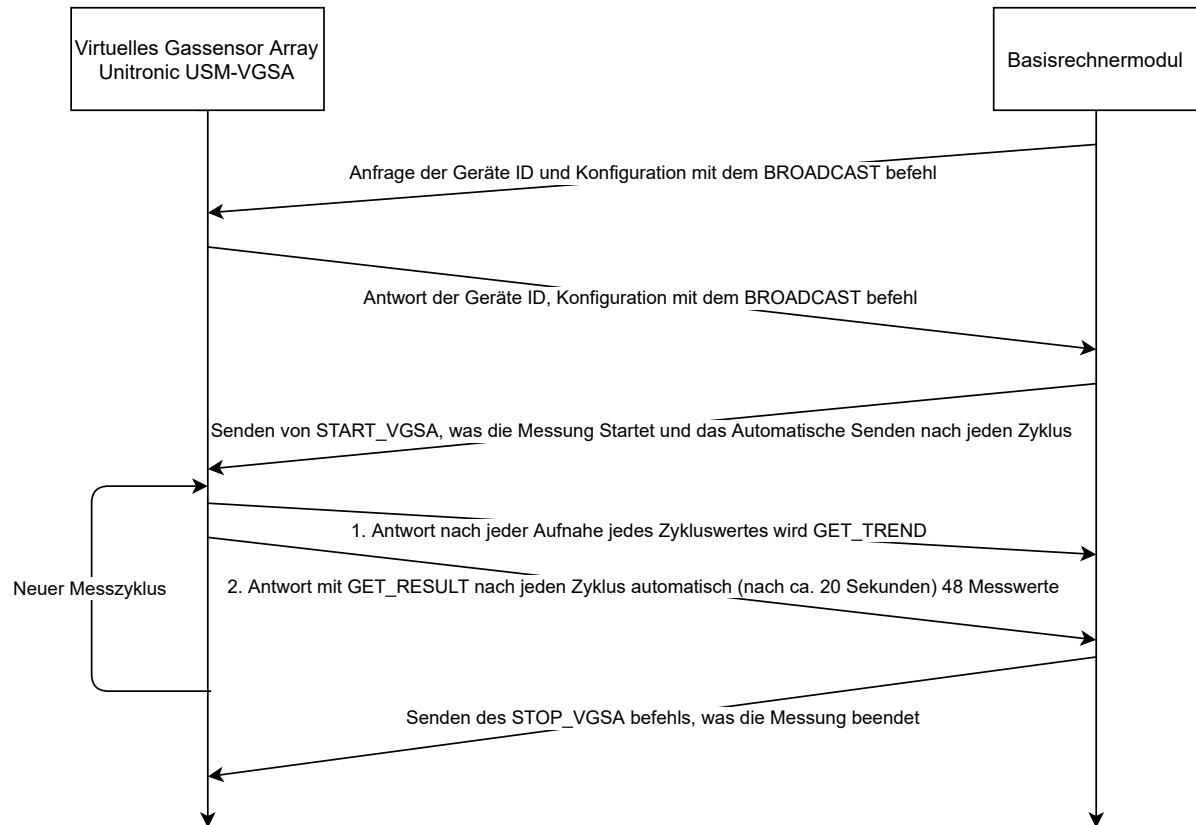


Abbildung 12: Schematisches Darstellung des UART Kommunikationsverlaufes zwischen dem virtuellen Sensor und einem Computer.

3.3. Drei-Oberflächen Gassensorarray

3.3.1. Funktionsweise und Aufbau

Der hier verwendete Dreifach-Gassensorarray von UST Umweltsensortechnik namens UST Triple Sensor verfügt über drei unterschiedliche MOX Oberflächen, jeweils eine für reduzierbare, leicht und schwer oxidierbare Gase. Somit nutzt dieser Sensor die zuvor erwähnte Materialabhängigkeit (vgl. Abbildung 4 und Kapitel 2.2). Auch hierbei handelt

sich es um ein Sensorarray, welches im Gegensatz zu dem virtuellen Sensor, drei physische Sensoren besitzt. Genau wie der virtuelle Sensor ist der Dreifach-Gassensorarray in der Lage ein breites Spektrum an Gasen zu messen. Abbildung 13 illustriert das Schaltbild des Sensors. Dort ist zuerkennen, dass die Widerstände der drei Oberflächen in einer Sternschaltung angeordnet sind.

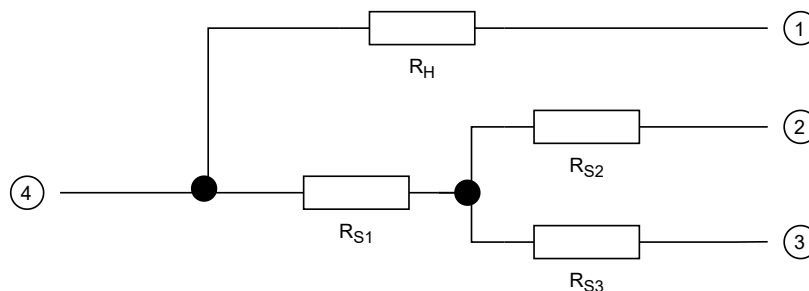


Abbildung 13: Sternschaltung der Widerstände R_{S1} , R_{S2} , R_{S3} der 3 MOX-Oberflächen und Heizelement R_H beim eingesetzten dreifach Sensor.

Die Widerstände der drei MOX Oberflächen werden ausgewertet. Wie ein herkömmlicher MOX Sensor besitzt dieser Sensor auch ein Platinheizelement, welcher den Sensor auf Betriebstemperatur erhitzt (320 °C) [17].

3.3.2. Elektronische Anbindung

Die Anbindung des Dreifach-Gassensorarray erfolgte mittels des USB Evaluationskit von UST Umweltsensortechnik GmbH. In Abbildung 14 ist das verwendete Evaluationskit zu sehen.



Abbildung 14: Ein Bild des verwendeten USB-Evaluationskits vom Dreifach-Sensorarray [5].

Intern ist ein Mikrocontroller an dem MOX Dreifach-Gassensorarray angeschlossen. Der Mikrocontroller ist für die Steuerung des Sensors, serielle Kommunikation und Signalverarbeitung zuständig. Wie in Abbildung 8 zu sehen, sorgt eine verbaute Heizungsregelung für definierte Temperaturen innerhalb des MOX Dreifach-Gassensorarray. Um nun seriell mit dem Dreifach-Gassensorarray kommunizieren zu können, müssen folgende UART Parameter beachtet werden (Erklärung zu den einzelnen Parametern siehe Kapitel 3.1).

- Baurate: 115200 Baud
- Datenbits: 8 Bits
- Stoppbit: 1 Bit
- Parität: Keine

3.3.3. UART-Protokoll

Die serielle Kommunikation mit dem Dreifach-Gassensorarray erfolgt mittel Zeichenketten (*Strings*). Die grundsätzliche Nachrichtenstruktur beginnt dabei mit einem Befehlszeichen und endet mit einem `\r` (auch: `<CR>`, *carriage return*). Abbildung 15 zeigt den Kommunikationsverlauf.

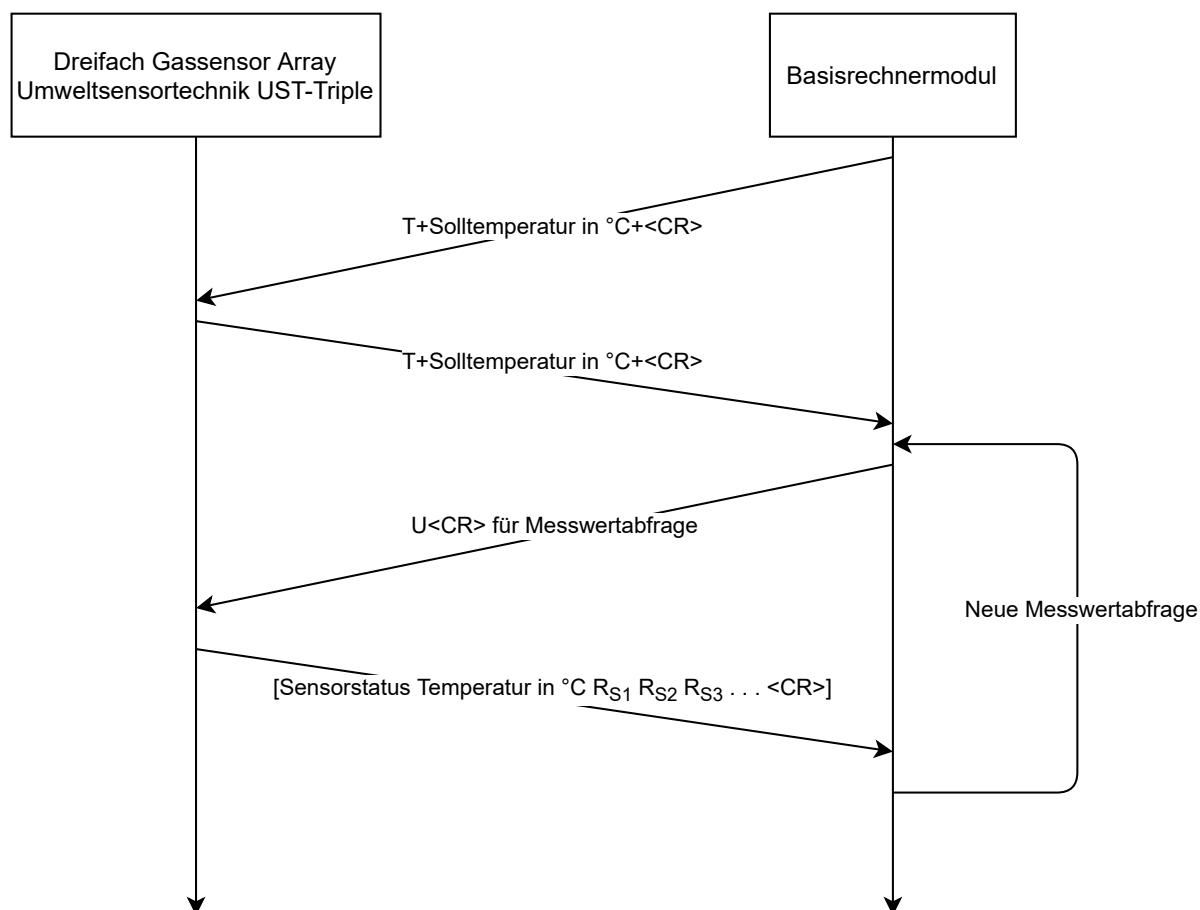


Abbildung 15: Schematisches Darstellung des UART Kommunikationsverlaufes zwischen dem Drei-Oberflächen Sensor und einem Computer.

Zu Beginn kann die Solltemperatur eingestellt werden, welche der Sensor während der ganzen Messungen halten soll. Der Sensor antwortet mit der Temperatur, welcher erhalten wurde. Der Befehl zur Abfrage der Messwerte lautet „U,, oder „u,,. Ein automatisches Senden der Messwerte wie beim virtuellen Sensor erfolgt nicht, sondern wird manuell erzeugt.

3.4. Programmierung der Software zur Steuerung und Messwertdarstellung

Wie schon zu Beginn der Bachelorarbeit erwähnt, soll eine Software mit einer grafischen Benutzeroberfläche (*graphical user interface*) zur Steuerung und zur Messwertdarstellung entwickelt werden. Die Logik der Steuerungs- und Archivierungssoftware wurde mithilfe eigens geschriebener Klassen umgesetzt. Hierzu wurden serielle Kommunikationsklassen für beide Sensoren und Datenvisualisierungsklassen entwickelt. Es gibt eine Klasse zur seriellen Kommunikation für den virtuellen Sensor (**VGSA**) und den Dreifach-Sensor (**UST_Triple_Sensor**). Außerdem gibt es eine Klasse zur dreidimensionalen Messwertdarstellung mittels eines Balkendiagramms für den virtuellen Sensor (**Custom3DBars**) und eine Klasse zur zweidimensionalen Messwertdarstellung mittels eines Liniendiagramm mit Zeitachse für den Dreifach-Sensor (**Chart**). Bei dem 3D Diagramm teilen sich die Achsen wie folgt auf, X Achse für die virtuellen Sensoren 0 bis 47, Z Achse, welche nach oben zeigt für die Messwerte und Y Achse, welche nach hinten zeigt für den Zeitpunkt der Messung. Bei dem zweidimensionalen Diagramm teilen sich die Achsen in X Richtung der Zeit und Y Richtung der Messwerte auf, die drei Oberflächen werden als 3 Linien in unterschiedlicher Farbe dargestellt.

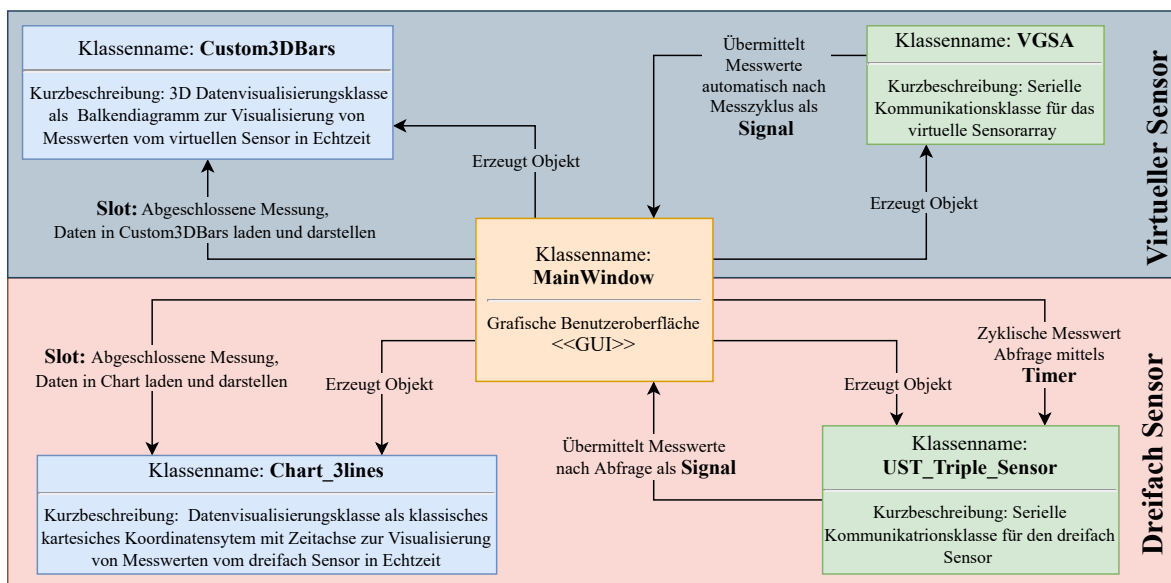


Abbildung 16: Architektur der Steuerungs- und Archivierungssoftware als Blockschaltbild.

Alle Klassen stehen in Verbindung mit der Benutzeroberfläche, welche ebenfalls als Klasse realisiert worden ist. Abbildung 16 zeigt die Gesamtübersicht der Logik zur Software. Sobald die Software gestartet wird, werden die selbstgeschriebenen Klassen als Objekte erzeugt, währenddessen wird der Befehl zum Starten der Messung des virtuellen Sensors mittels der seriellen Kommunikation gesendet und ein Timer initialisiert. Bei dem virtuellen Sensor werden die Messwerte nach jedem Messzyklus automatisch gesendet, sobald der Befehl zum Starten einer Messung gesendet wurde. Dagegen werden beim Dreifach-Sensor die Messwerte mittels eines Timers zyklisch abgefragt. Innerhalb dieser Objekte gibt es Signale, die ausgelöst werden, sobald die Messwerte zur Verfügung stehen. Ist das der Fall, werden diese in der GUI Klasse zwischen gespeichert und an die Visualisierungsklassen weitergeben. Diese dienen dann für die grafische Darstellung der Messwerte innerhalb der GUI. Der gesamte Quellcode wurde mit Kommentaren der beiliegende CD (siehe auch Anhang B) beigelegt.

3.5. Aufbau des Kalibrationsversuches und der Messmethodik

Beide Sensormodule müssen für die Detektion auf die bei der Havarie austretenden Carbonate kalibriert werden. Im Folgenden werden hierzu der experimentelle Aufbau und die Messmethode erläutert.

Abbildung 17 beschreibt den Versuchsaufbau zur Kalibration. Gemessen wurde im Durchfluss in einer eigens angefertigten Messkammer aus Teflon, bei der die Carbonate mit getrockneter Umgebungsluft verdünnt wurden. Zuerst wurde die höchst mögliche Konzentration eingestellt, welche dann schrittweise halbiert wurde, bis kaum eine Sensorreaktion zu sehen war. Im Anschluss wurde der Sensor mit getrockneter Umgebungsluft gespült und das solange bis das Grundsignal erreicht wurde. Dies wurde mit allen vier Carbonaten einzeln durchgeführt (siehe Kapitel 2.1.1). Mit der hier beschriebenen Messmethodik kann die Sensorreaktion in Abhängigkeit der Konzentration der einzelnen Carbonate bestimmt werden. Anhand der aufgenommenen Datenpunkte lässt sich mittels einer Regression eine Funktion bestimmen, mit welcher sich die Konzentration berechnen lässt.

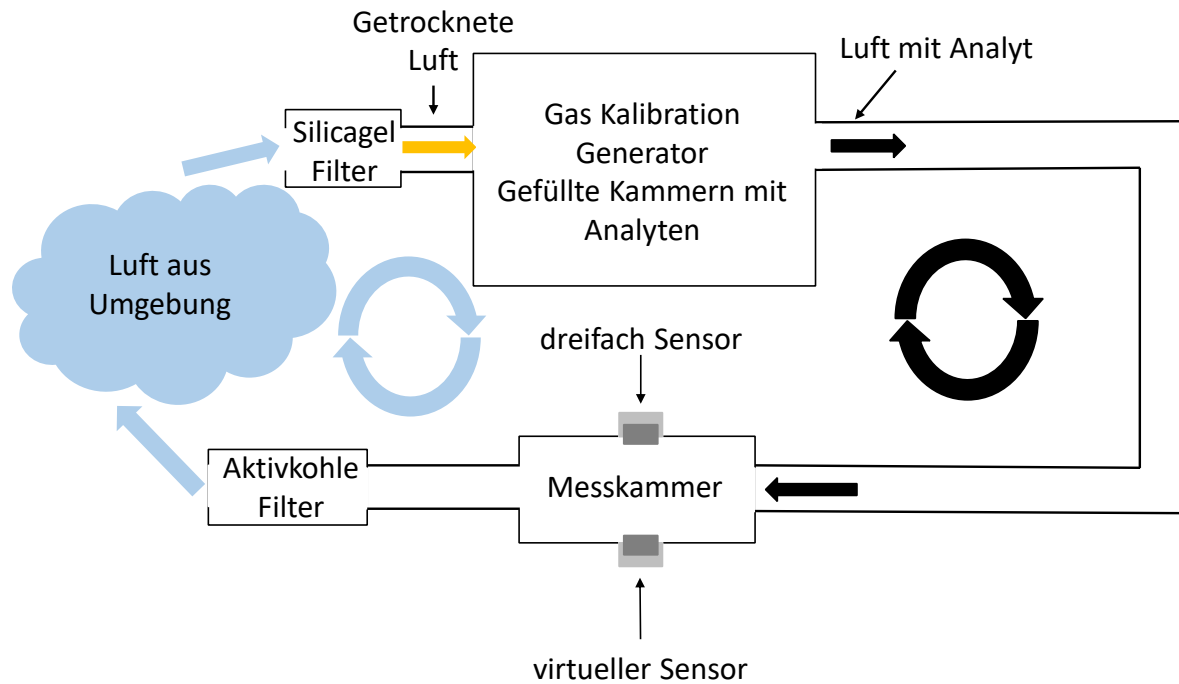


Abbildung 17: Prinzipieller Aufbau der Kalibrationsversuche.

Um eine Kalibration der Gassensoren vorzunehmen, müssen definierte Konzentrationen über den Sensor fließen. Üblicherweise werden definierte Konzentrationen mithilfe eines Permeationsröhrchens realisiert. Es handelt sich hierbei um kleine patronenartige Hülsen, welche das Analyt enthalten. Das Permeat (der Analyt) kann nur durch eine Membran in Gaszustand diffundieren. Um eine Phasenänderung von fest oder flüssig in gasförmig zu erzeugen, wird das Röhrchen auf eine bestimmte Temperatur aufgeheizt. Hält man diese nun konstant, so verliert das Permeat über die Zeit konstant an Masse. Dieser Effekt wird auch Permeationsrate genannt. Anhand der Permeationsrate lässt sich die Konzentration eines Permeats in Abhängigkeit der Flussrate bestimmen. Mit Formel 3 lässt sich nun die Konzentration in ppm (*parts per million*, Teile pro Million) bestimmen. Hier wurde mit dem von der Firma Schumann-Analytics entwickelten Gas Kalibration Generator gearbeitet.

$$C_{ppmv} = \frac{R \cdot V_m}{m_g \cdot (F_1 + F_2)} \quad (3)$$

mit

C_{ppmv} : Konzentration in ppm bei 25 °C und einem Umgebungsdruck von 1013 hPa

R : Permutationsrate in $\mu\text{g min}^{-1}$

V_m : Molares Volumen 24.47 L mol^{-1} und 25 °C

m_g : Molekulargewicht des Permeats g mol^{-1}

F_1 : Durchflussrate des Trärgases, welches über dem Permeationsröhrchen strömt in L min^{-1}

F_2 : Durchflussrate des Verdünnungsgases in L min^{-1}

3.5.1. Aufbau der qualitativen Messungen

Sämtliche qualitative Messungen wurden wie in Abbildung 18 gezeigt durchgeführt. Als Umgebungsluftersatz wurde reiner Stickstoff verwendet. Um einen definierten Gasfluss zu erzeugen wurde ein Massenflussregler unmittelbar nach der Stickstoffquelle angeschlossen. Es wurde eine Flussrate von 700 mL min^{-1} eingestellt. In einem kleinem Gefäß wurden die Carbonate (Diethyl-, Ethylmethyl-, Dimethyl- und Ethylencarbonat) bereitgestellt und an dem Massenflussregler angeschlossen. Hinter dem Gefäß mit den Analyten befindet sich die Teflonmesskammer mit den Sensormodulen. Das verdünnte Gas fließt so definiert über die Sensormodule.

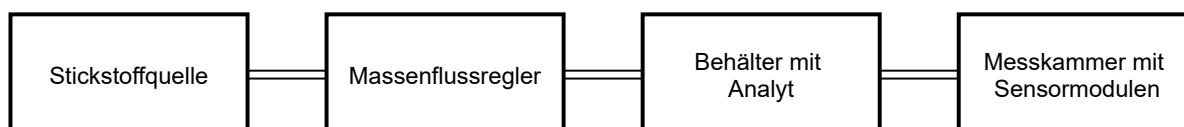


Abbildung 18: Schematischer Aufbau der qualitativen Messversuche.

4. Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Messergebnisse vorgestellt und diskutiert. Die ersten Messungen mit den Sensormodulen wurden qualitativ absolviert. Danach werden die Ergebnisse der Kalibrationsmessungen dargestellt. Ideen und Möglichkeiten wie ein Detektionsalgorithmus aufgebaut sein könnte werden vorgestellt und diskutiert. Zum Schluss werden beide Sensormodule evaluiert in Hinblick auf die Havarietektion.

4.1. Qualitative Messungen

4.1.1. Vergleich der Sensorsignale des virtuellen Sensors auf die austretenden Carbonate

In einer qualitativen Messung wurden die Sensorwerte der Carbonate, welche bei einer Havarie eines Lithium-Ionen-Akkus ausgasen (vgl. Kapitel 2.1.1), verglichen. Die Ergebnisse der Sensorwerte des virtuellen Sensors zeigt Abbildung 19. Zuvor wurde bei dem virtuellen Sensor reiner Stickstoff als Luftlevel (entspricht dem Sensorwert 0 für jeden virtuellen Sensor) gesetzt. Dies ist wichtig, da das Sensormodul immer saubere Luft mit den einströmenden Fremdgasen analysiert und vergleicht. Die dimensionslosen Sensorwerte werden in Abhängigkeit der virtuellen Sensoren aufgetragen. Bei den dargestellten Messwerten handelt es sich um Mittelwerte der einzelnen virtuellen Sensorwerte. Die Sensorwerte verlaufen ähnlich einer Schwingungskurve. Die Abbildung 19 veranschaulicht, dass eine Unterscheidbarkeit von Diethylcarbonat und Ethylmethylcarbonat nicht möglich ist. Dimethylcarbonat unterscheidet sich in den Sensorwerten 1 bis 21 von Diethyl- und Ethylmethylcarbonat. Ethylencarbonat weicht von den anderen Carbonaten ab. Diese Abweichung entsteht, da es sich bei Raumtemperatur um einen Feststoff handelt. Während Dimethyl-, Ethylmethyl- und Diethylcarbonat sich bei Raumtemperatur in flüssiger Phase befinden. Flüssige Materialien können einen höheren Dampfdruck erreichen im Vergleich zu festen Analyten. Bei Ethylencarbonat werden jedoch die gleichen virtuellen Sensoren angesprochen wie bei den anderen Carbonaten nur mit geringerem Sensorwertausschlag.

Aufgrund der molekularen und chemischen Ähnlichkeit der Carbonatstrukturen unter-

scheiden sich dessen Sensormuster kaum voneinander, dies ist auch erwünscht, um eine Algorithmik für die Havarietektion zu realisieren. Eine Differenzierung der Carbonate ist nicht erforderlich, denn die Detektion zielt auf eine Unterscheidbarkeit zwischen Carbonat oder Luft, was als Havarie oder keine Havarie interpretiert wird.

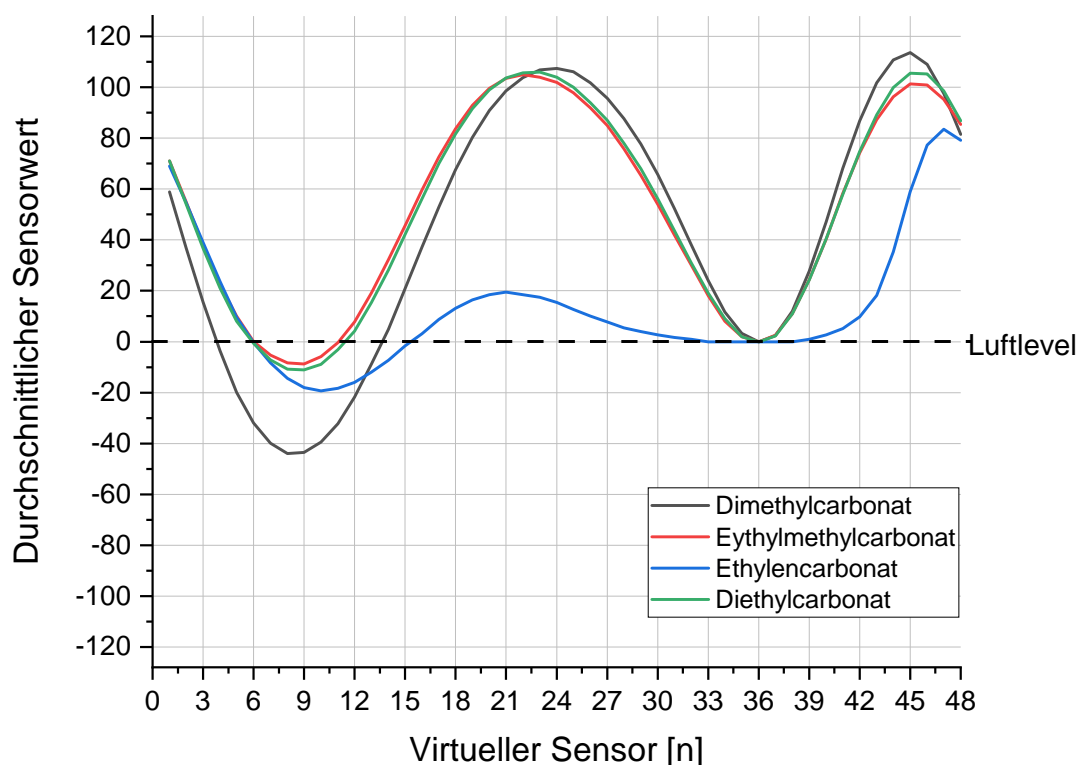


Abbildung 19: Vergleich Sensorsignale der Carbonate mit dem virtuellen Sensor.

4.1.2. Untersuchung der Selektivität des virtuellen Sensors

Die Stoffe n-Hexan, Petrolether, 2-Propanol, Ethanol sowie Dimethylcarbonat wurden qualitativ verglichen. Die Abbildung 20 beschreibt dabei die Messergebnisse. Petrolether und n-Hexan weisen fast identische Sensormuster auf. Eine mögliche Ursache umfasst, dass Petrolether ein komplexes Gemisch verschiedenster gesättigter Kohlenwasserstoffe ist und unter anderem Hexan sowie Pentan als Hauptkomponente enthält. Pentan und Hexan unterscheiden sich molekular nur um eine Methylgruppe. Trotz der molekularen

Ähnlichkeit zwischen Petrolether und n-Hexan ist eine Unterscheidbarkeit möglich, insbesondere ab dem virtuellen Sensor 42 bis 48 wird diese ersichtlich. Demzufolge ist der virtuelle Sensor in der Lage anhand der Sensormuster die Substanzen voneinander zu unterscheiden.

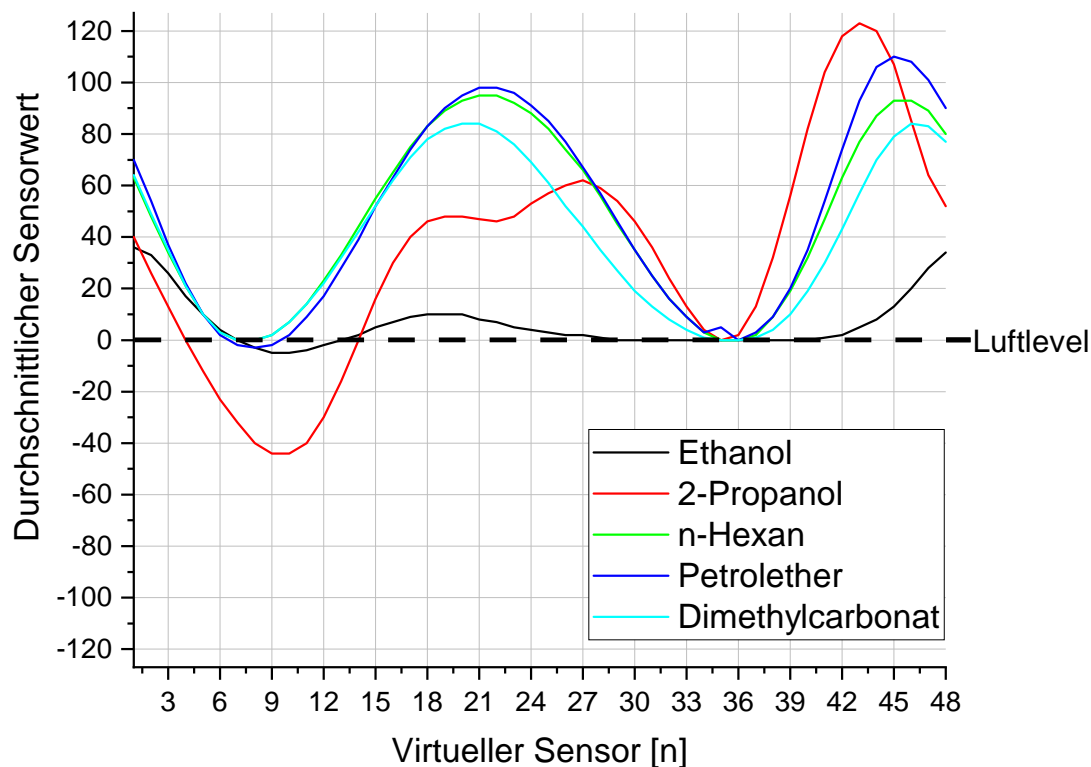


Abbildung 20: Vergleich der Sensorsignale unterschiedlicher Substanzen mit dem virtuellen Sensor.

4.1.3. Untersuchung der Selektivität des Dreifach-Gassensorarrays

Die im vorangegangenen Kapitel 4.1.2 verwendeten Substanzen wurden ebenfalls mit dem Dreifach-Sensor qualitativ gemessen. Ähnlich wie beim virtuellen Sensor soll die Selektivität des Sensors auf die verschiedenen Substanzen analysiert werden. Es werden die Widerstände der drei Sensoroberflächen in zeitlicher Abhängigkeit separat voneinander betrachtet. Hierbei handelt es sich um einen Ausschnitt der Rohdaten, nachdem die

Werte einen stationären Zustand erreicht haben. Abbildungen 21, 22 und 23 beschreiben die Ergebnisse der einzelnen Oberflächen.

Wie man sieht, ist der Dreifach-Sensor ebenfalls in der Lage die Stoffe anhand der Widerstandsmuster zu unterscheiden, da für jedes verwendete Gas verschiedene Widerstandswerte gemessen werden können. Diese Widerstandswerte liegen teilweise nah beieinander. Zum Beispiel bei RS_1 in Abbildung 21 unterscheiden sich n-Hexan von 2-Propanol nur um etwa 1500Ω . Aus diesem Grund muss explizit darauf geachtet werden, dass die Widerstände mit einer hohen Auflösung ausgelesen werden.

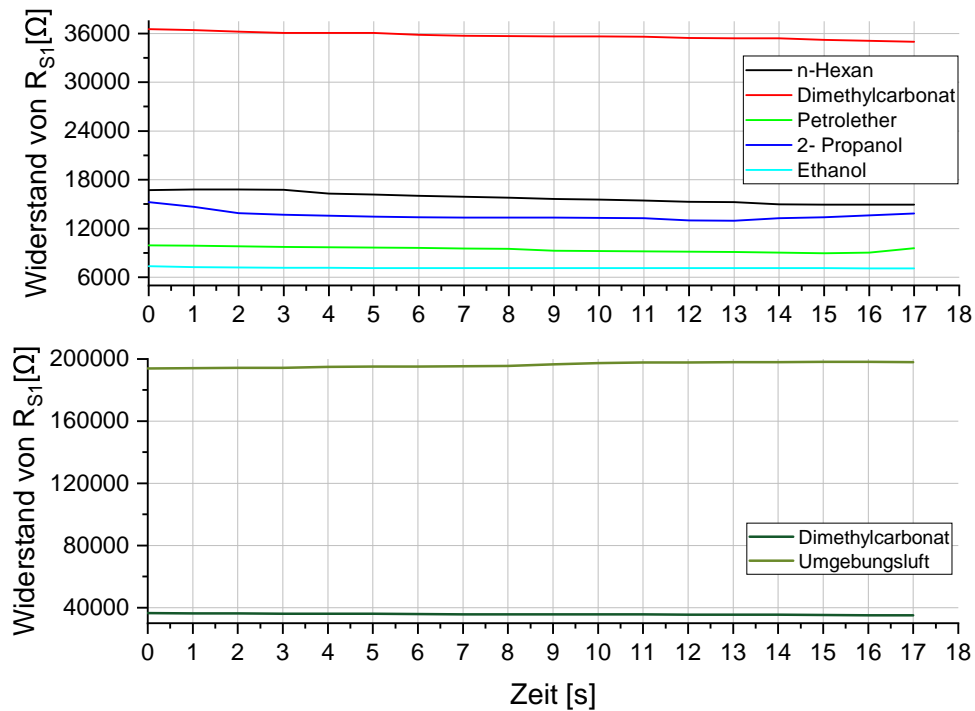


Abbildung 21: Zeitlicher Messwertverlauf der qualitativen Messungen unterschiedlicher Substanzen für die leicht oxidierbare Oberfläche.

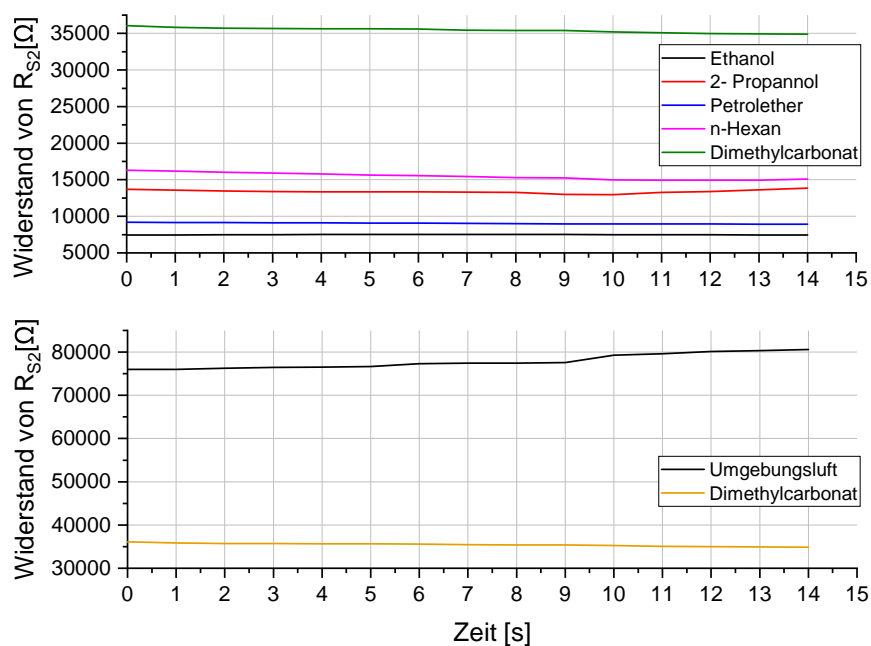


Abbildung 22: Zeitlicher Messwertverlauf der qualitativen Messungen unterschiedlicher Substanzen für die reduzierbare Oberfläche.

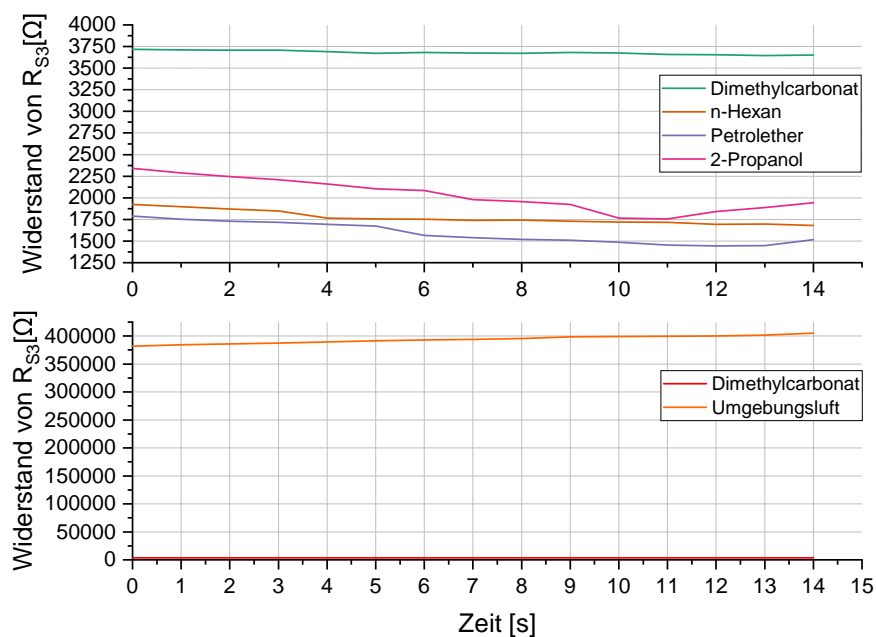


Abbildung 23: Zeitlicher Messwertverlauf der qualitativen Messungen unterschiedlicher Substanzen für die schwer oxidierbare Oberfläche.

4.2. Ergebnisse des Kalibrationsversuches

Im Folgenden werden nun die Messergebnisse der Kalibrationsmessungen vorgestellt. Diese wurden mit der bereits beschriebenen Messmethode (vgl. Kapitel 3.5) erzeugt. Aufgrund der zuvor gezeigten Ähnlichkeit der Carbonate in den Sensorsignalen wird die Auswertung exemplarisch nur für Dimethylcarbonat betrachtet. Hierbei handelt es sich um den Analyten, welcher bei einer Havarie in der höchsten Konzentration austritt (vgl. Kapitel 2.1.1). Zuerst werden die Ergebnisse des virtuellen Sensor präsentiert und im Anschluss die Ergebnisse des Dreifach-Sensors vorgestellt.

4.2.1. Virtueller Sensor

Abbildung 24 illustriert die Messergebnisse des virtuellen Sensorarrays. Aufgrund der niedrigen Konzentrationen reagiert das Sensormodul nicht mit allen Sensoren auf die dargestellten Carbonate.

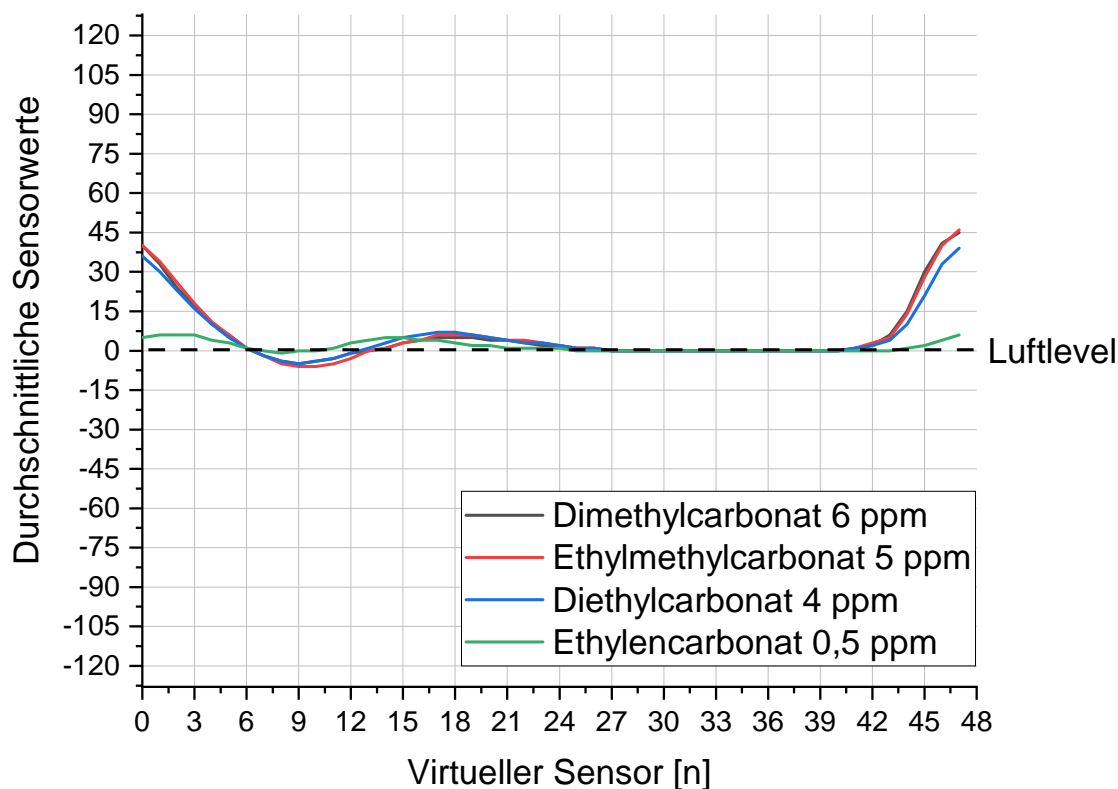


Abbildung 24: Messergebnisse des Kalibrationsversuches mit dem virtuellen Sensorarray.

Die Sensoren 1 bis 5 und 45 bis 48 reagieren bereits auf die geringen Konzentrationen. Bei Ethylencarbonat ist eine Unterscheidung von Umgebungsluft nicht möglich, da diese mit einer Konzentration von 0,5 ppm außerhalb des vom Sensor vorgegebenen Messbereichs liegt. Aus diesem Grund wurde Ethylencarbonat bei der Kalibration nicht mehr weiter betrachtet. Abbildung 25 zeigt die Kalibrationskurven für Sensor 1 bis 2.

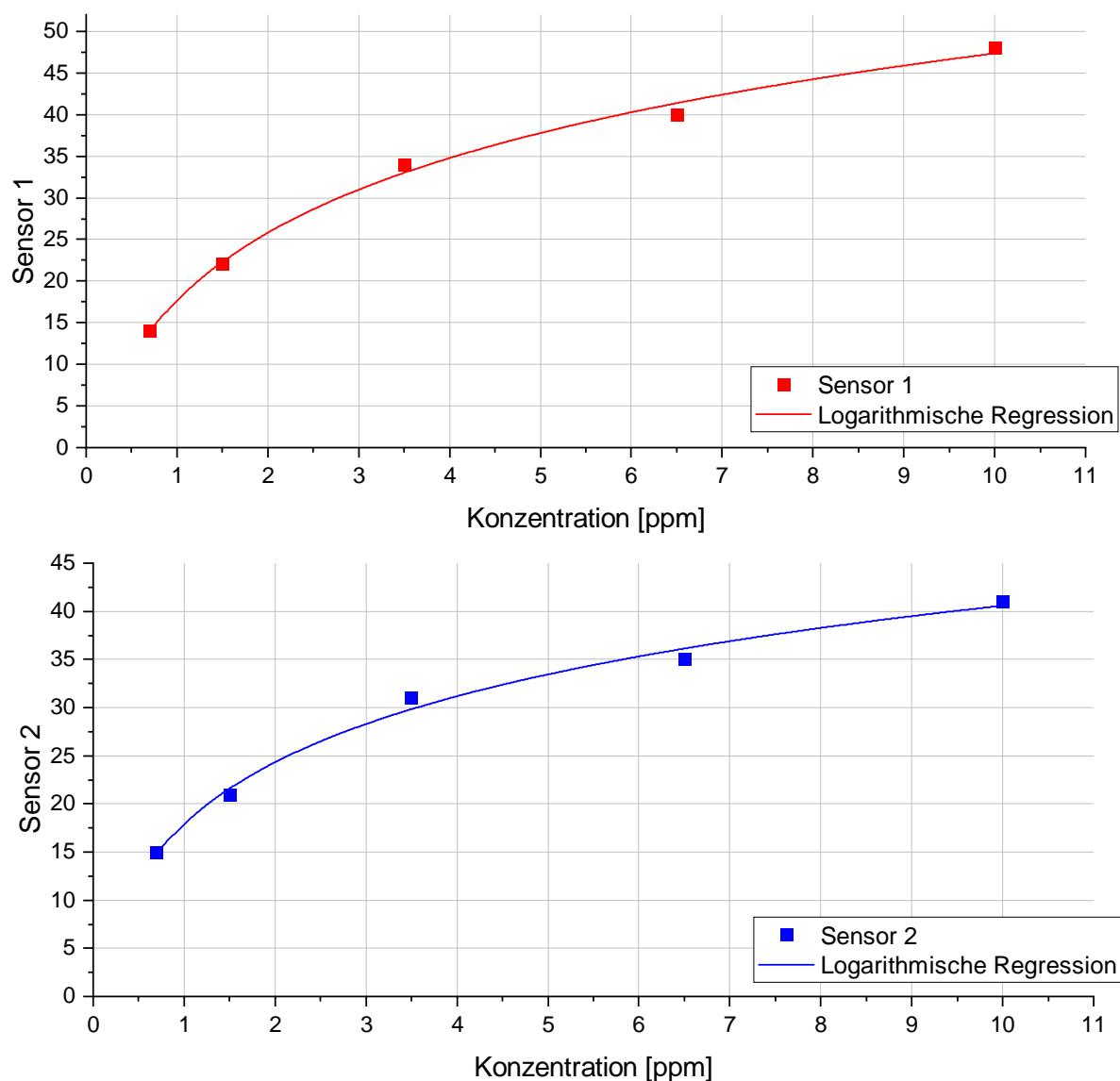


Abbildung 25: Kalibrationskurven des virtuellen Sensor von Sensor 1 bis Sensor 2 für Dimethylcarbonat.

Kalibrationskurven weiterer virtueller Sensoren können im Anhang A für Dimethylcarbonat gefunden werden. Die Sensorreaktion des virtuellen Sensors ist nicht linear (vgl. Kapitel 2.2). Die Kalibrationskurven für Sensor 45 bis 48 sehen prinzipiell identisch aus und können im Anhang A gefunden werden. Bei dem virtuellen Sensor wurde eine logarithmische Sensorreaktion mithilfe einer Regression bestimmt. Außerdem erkennt man, dass in Abhängigkeit der Konzentration der Carbonate die Sensorwerte 1 bis 5 sowie 45 bis 48 erhöht bzw. verringert werden, sobald die Konzentration gegen 0 geht.

Die Kurven der anderen Carbonate können auf der beiliegenden CD gefunden werden (vgl. Anhang B).

Außerdem wurde das Ansprechverhalten des virtuellen Sensors experimentell erforscht. Das Ergebnis zeigt, dass nach ca. 20 s (einem Messzyklus) 63 % des Endwertes erreicht werden. Nach 40 s sind rund 95 % des Messendwertes erreicht.

4.2.2. Dreifach-Sensor

In Abbildung 26 wird ein Datenausschnitt des Kalibrationsversuches der einzelnen Sensorwiderstände (R_{S1} , R_{S2} , R_{S3} in $k\Omega$) in Abhängigkeit der Messzeit dargestellt. Es handelt sich hierbei um die Rohdaten des Dreifach-Sensors. Die Grafik beschreibt, dass sich auch hierbei die Sensorsignale der Carbonate ähneln. Insbesondere anhand der R_{S2} Oberfläche ist eine Unterscheidung der Carbonate nicht möglich. Wie man sieht, verringern die Carbonate die Widerstände der einzelnen Oberflächen und je mehr Umgebungsluft dazu verdünnt wird, um so größer wird der Widerstand.

Abbildung 27 zeigt die Kalibrationskurven des Dreifach-Sensor für Dimethylcarbonat. Auch bei diesem Sensor liegt keine lineare Kalibrationskurve vor. Wie in der Abbildung mithilfe einer exponentiellen Regression dargestellt, handelt es sich hierbei um einen exponentiellen Zusammenhang zwischen dem Widerstand der Oberfläche und der Konzentration.

Des Weiteren wurde das Ansprechverhalten des Dreifach-Sensor experimentell untersucht. Dabei kam heraus, dass der Dreifach-Sensor nach ca. 12 s bis 18 s 63 % des Endwerts erreicht werden. Betrachtet man jedoch das dynamische Verhalten des Sensormoduls, dann findet man heraus, dass dieser bereits nach wenigen Sekunden des Eintreffens des Gases auf diese massiv reagiert.

Die Kalibrationskurven der anderen Carbonate können auf der beiliegenden CD gefunden werden (siehe B).

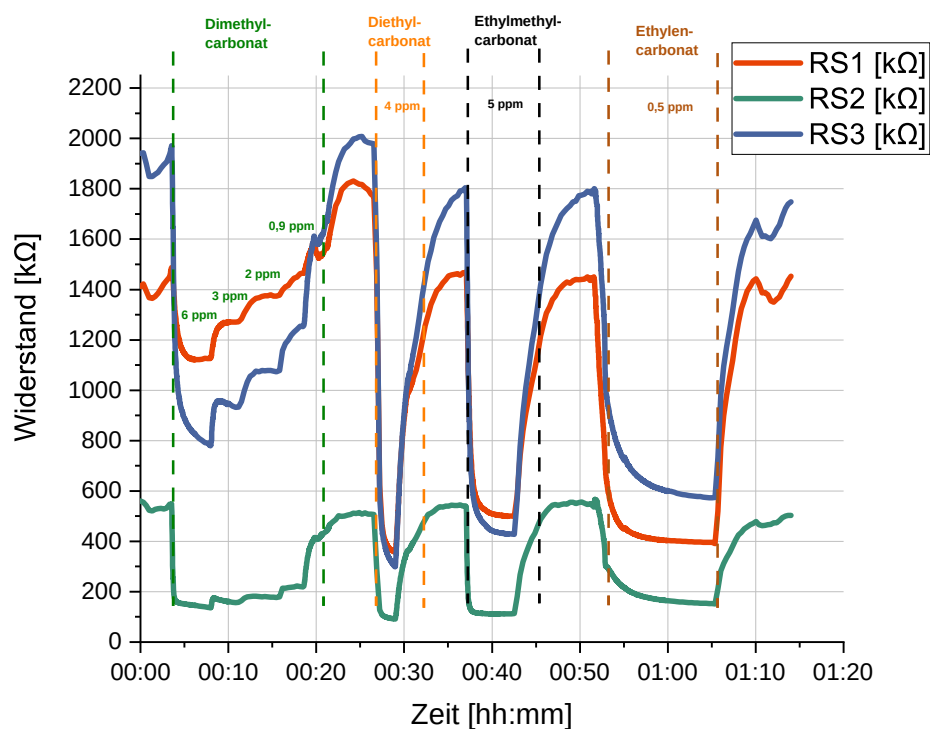


Abbildung 26: Rohdatenausschnitt der Gesamtmessergebnisse vom Kalibrationsversuch mit dem Dreifach-Sensor in Abhängigkeit der Messzeit.

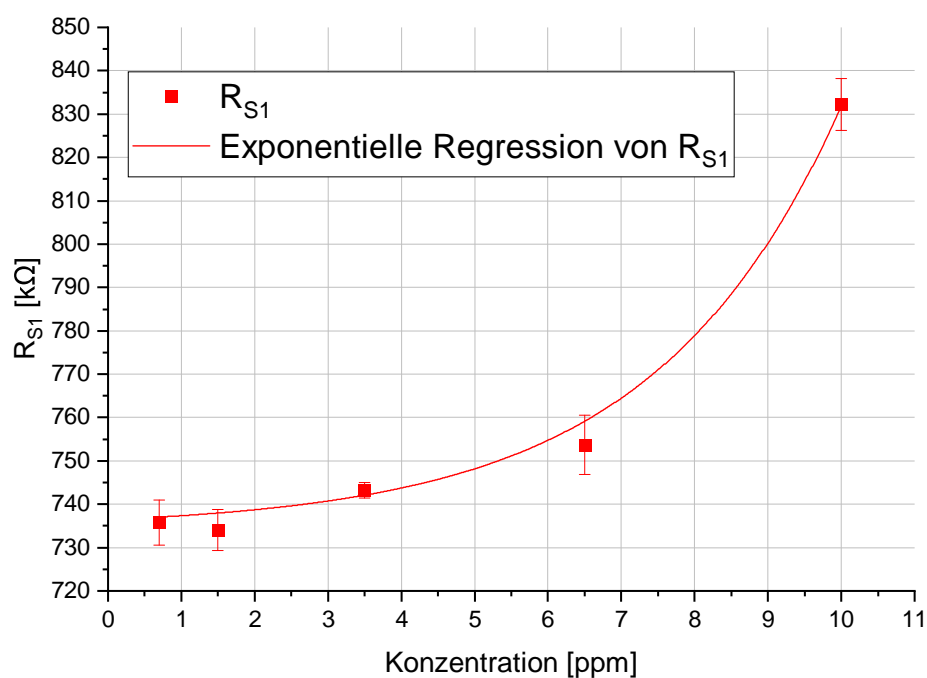


Abbildung 27: Kalibrationskurve des Dreifach-Sensors von RS_1 (rot) für Dimethylcarbonat.

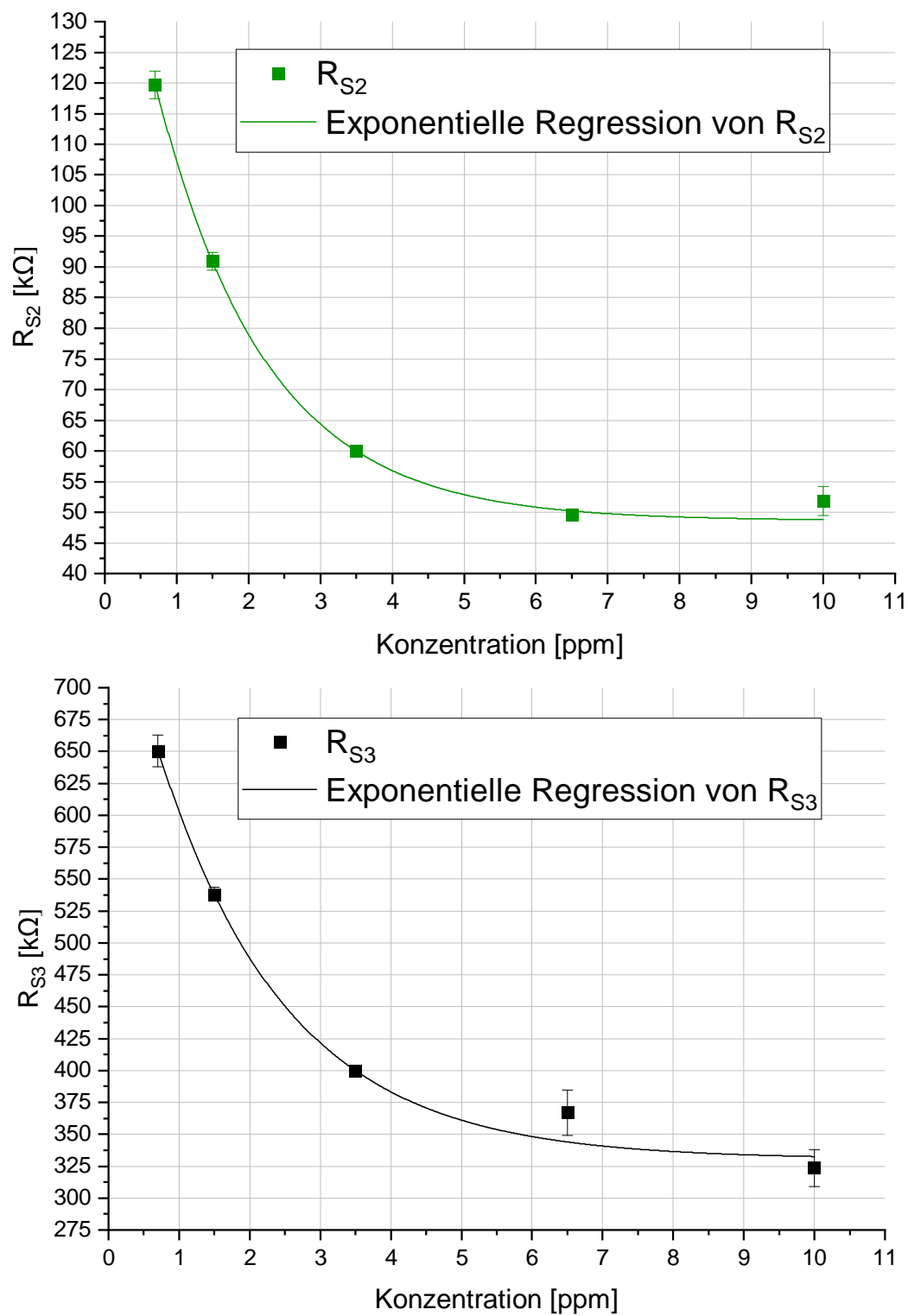


Abbildung 28: Kalibrationskurve des Dreifach-Sensors von RS_2 (grün) und RS_3 (schwarz) für Dimethylcarbonat.

4.3. Diskussion und Evaluation der Sensormodule

Die Messergebnisse zeigen, dass prinzipiell die Möglichkeit besteht mithilfe der hier verwendeten Sensormodule die austretenden Carbonate aus einem havariierenden Lithium-Ionen-Akku (vgl. Kapitel 2.1.1) zu detektieren und somit auch eine Havarietektion realisieren zu können. Daher konnte das Fazit der Veröffentlichung [7], dass eine Havarietektion mithilfe von MOX Sensoren möglich ist, bestätigt werden.

Beide Sensormodule bieten unterschiedliche Vor- und Nachteile, welche im Folgenden betrachtet werden. Der virtuelle Sensor ist aufgrund der Temperaturmodulation unabhängig von der Luftfeuchtigkeit. Außerdem besitzt der virtuelle Sensor eine hohe Selektivität und Empfindlichkeit gegenüber verschiedenster Gase, insbesondere flüchtiger organischer Verbindungen, dadurch, dass hierbei 48 virtuelle Sensoren generiert werden. Dies ist jedoch abhängig von dem benutzten Metalloxid-Element, da diese unterschiedliche Detektionsbereiche und Empfindlichkeiten gegenüber flüchtiger Gase organischen Ursprungs aufweisen. Das in dieser Anwendung verwendete MOX-Element ist allerdings geeignet, weil es auf eine Reihe VOCs und in einem Bereich von 1 ppm bis 30 ppm reagieren kann. Aufgrund einer Messzykluszeit von 20s hat das Sensormodul eine relativ lange Reaktionszeit. Bis ein stationärer Zustand erreicht wird, vergehen noch etwa ein bis zwei weitere Messzyklen. Dies bedeutet, dass mit dem virtuellen Sensormodul keine Echtzeitmessung möglich ist, da ausschließlich die Messwerte der vergangenen 20s betrachtet werden können.

Der Dreifach-Sensor ist im Vergleich zum virtuellen Sensor empfindlich gegenüber der Luftfeuchte. Aus diesem Grund ist die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse abhängig von der Messumgebung, denn die Umgebungsluft wird immer mit den zu analysierenden Gasen verglichen. Diese Abhängigkeit wurde aber mit der hier verwendeten Messmethodik durch Trocknung und Filterung der Umgebungsluft kompensiert. Besonders die Oberfläche R_{S1} weist eine hohe Standardabweichung gegenüber der Carbonate auf. Die Sensoroberflächen R_{S2} und R_{S3} hingegen haben eine deutlich geringere Standardabweichung. Die Sensorreaktion ist nicht linear und Mit einem Ansprechverhalten zwischen 12s und 18s bis zur Erreichung eines stationären Zustands ist der Dreifach-Sensor nicht essentiell schneller als der virtuelle Sensor. Andererseits bietet dieses Modul eine Betrachtung der Messungen in Echtzeit. Betrachtet man hingegen das dynamische Verhalten des Drei-Oberflächen-Sensors, fällt auf, dass dieser bereits nach wenigen Sekunden deutlich auf das einströmende Gas reagiert.

Für die Applikation ist es notwendig, eine Sensorik zu entwickeln, welche schnell und

zuverlässig eine Havarie detektiert. Für die Schnelligkeit bietet sich der Dreifach-Sensor an, wohingegen für die Zuverlässigkeit der virtuelle Sensor infrage kommt, da dieser in der Lage ist, anhand der 48 virtuelle Sensorsignale die Substanzen genauer zu analysieren und erkennen. Eine Kombination beider Sensormodule würde ein zuverlässiges Sensorsystem zur Havariedetektion bieten.

4.4. Diskussion der Ideen und Möglichkeiten zur Havariedetektion

Zur Realisierung einer Havariedetektion gibt es unterschiedliche Methoden und Ansätze. Eine sehr präzise und immer mehr in den Fokus rückende Technik ist die Detektion mittels maschinellem Lernens. Für dieses Verfahren werden jedoch große Datenmengen benötigt, welche nicht zur Verfügung stehen.

Des Weiteren gibt es die Möglichkeit die Abweichung der aktuellen Sensormuster mit den ermittelten Sensormustern der Carbonate zu vergleichen. Diese Methode wird hier angewandt und im Folgenden kurz erläutert. Die Abweichung der Sensormuster wird dabei in % berechnet. Folgende, eigens entwickelte Formel liegt dem zugrunde:

$$\Delta m = \left(\frac{\sum_{i=0}^N c_i}{\sum_{i=1}^N |x_i - c_i|} \right) \cdot 100 \quad (4)$$

mit

Δm : Abweichung bezogen auf ein Carbonat des aktuellen Sensormusters in %

N : Anzahl der Sensorwerte

x_i : Aktueller Sensorwert an der Stelle i

c_i : Sensorwert an der Stelle i für das Carbonat

Gleichung 4 wurde für den Dreifach-Sensor angewandt und funktioniert für Carbonsäureester. Für andere Stoffe, welche den Sensorwiderstand noch weiter reduzieren, berechnet man Abweichung größer als 100 %, was als Unterscheidbarkeit zu anderen Stoffen genutzt werden kann. Eine Detektion mit dem virtuellen Sensor funktioniert im Prinzip ähnlich, mit dem Unterschied das der Detektionsalgorithmus sich bereits auf dem Sensormodul befindet und der Sensorabdruck auf dem Mikrocontroller des Moduls gespeichert werden kann. Es gibt allerdings auch die Möglichkeit die Sensorsignale mithilfe Formel 4 zu vergleichen. Eine Kombination beider Möglichkeiten würde die Detektionssicherheit steigern. Sobald sich die Abweichung innerhalb zweier Schwellenwerte (über 90% und unter 100%) bewegt, wird dies dem Nutzer in der grafischen Benutzeroberfläche als Havarie kenntlich gemacht. Gleichzeitig wird ein auf dem Mikrocontroller befindliches Relay geschaltet, was künftig die Brandschutzvorrichtung aktivieren soll.

Mithilfe der Formel 4 lässt sich im Prinzip eine Havarie anhand der Sensormuster detektieren. Der Algorithmus wurde erfolgreich im Labor getestet. Dabei wurde bestätigt, dass eine Detektion mithilfe der Berechnung der Abweichung funktioniert.

Jedoch ist die Wahrscheinlichkeit für Fehlalarme hoch, da insbesondere die Luftfeuchte, die Sensorsignale des Dreifach-Sensors verfälschen. Was aber durch eine Temperaturmodulation mit dem Dreifach-Sensor kompensiert werden kann.

Der virtuelle Sensor bietet dabei die größere Sicherheit, da anhand der 48 Werte präziser auf eine Substanz geprüft werden kann. Jedoch benötigt dieser im Schnitt 40s bis eine Substanz erkannt wird.

Eine Detektion des Havarieereignisses mittels MOX Gassensor-Arrays funktioniert innerhalb eines Batteriegehäuses, um Umgebungseinflüsse wie Luftfeuchte zu kompensieren. Schlussendlich zeigen die Ergebnisse, dass eine Havariedetektion mithilfe beider Sensormodule wirksamer wäre, da der Dreifach-Sensor die Schnelligkeit und der virtuelle Sensor die Erkennungssicherheit bieten.

5. Fazit und Ausblick

Zusammenfassend beschäftigt sich die vorliegende Bachelorarbeit mit der Detektion von Carbonsäureestern für ein Brandfrühwarnsystem bei havarierenden Lithium-Ionen-Akkus mithilfe zweier Metalloxid-Halbleiter Gassensorarrays. Es handelt sich hierbei um ein Drei-Oberflächen- und ein virtuelles Gassensorarray. Die beiden Sensormodule wurden dabei elektronisch an den gesamten Aufbau angebunden und eine Software zur Speicherung sowie Visualisierung der Messwerte realisiert.

Die qualitativen Messergebnisse zeigten, dass beide Sensormodule in der Lage sind Carbonsäureester zu detektieren und von anderen Substanzen zu unterscheiden. Eine Differenzierung der einzelnen Carbonsäureester untereinander ist teilweise nicht möglich, da sich ihre molekularen Strukturen ähneln. Eine Differenzierbarkeit dieser ist für die Anwendung jedoch nicht notwendig, da Carbonsäureester als Indikator eines Havarieereignisses dienen. Weitere Messungen im Zuge der Kalibration bestätigen diese Ergebnisse.

Mithilfe der Kalibrationsergebnisse wurden für beide Sensormodule eine vorläufige Methode zur Wiedererkennung von Carbonsäureester entwickelt, welche ein Signal für die bereits bestehende Brandschutzvorrichtung auslöst.

Die abschließende Evaluation zeigt, dass für die Realisierung einer optimalen Havariedetektion beide Sensormodule eingesetzt werden sollten. Denn der Drei-Oberflächen-Sensor interagiert schnell und selektiv. Während der virtuelle Sensor aufgrund der 48 virtuellen Sensorwerten zuverlässiger und präziser Carbonsäureester detektiert. Zusätzlich können weitere Sensoren wie beispielsweise Temperatur- und Sauerstoffsensoren eingesetzt werden, um die Detektion von havarierenden Lithium-Ionen-Akkus exakter zu gestalten, da eine Havarie eines Lithium-Ionen-Akkus temperaturabhängig ist und sich dabei der Sauerstoffanteil essenziell ändert.

In weiterführenden Arbeiten wäre zudem eine Entwicklung einer künstlichen Intelligenz (KI) und die Verbesserung der Präzision einer Havariedetektion von Bedeutung. Diese wäre in der Lage, anhand der Sensormuster ein Havarieereignis zu erkennen. Dies würde eine noch zuverlässigere und sichere Havarievorhersage gewährleisten. Jedoch benötigt man für eine Entwicklung einer KI hohe wirtschaftliche und lange zeitliche Ressourcen. Daraus folgt, dass Letzteres erst nach langjähriger Forschungsarbeit marktreif wäre.

Literaturverzeichnis

- [1] H.-P. Hübner and t. Obermeier, “Gassensoren auf der Basis von Metalloxid-Halbleitern / Gas sensors on the basis of metal oxide semiconductors,” *tm - Technisches Messen*, vol. 52, no. 2, 1985.
- [2] H. Hanns Rump, “Halbleitende metalloxidische Gassensoren nach dem sogenannten TAGUCHI-Prinzip wurden 1965 erfunden und von der Firma FIGARO er,” 2005. [Online]. Available: <https://www.all-electronics.de/wp-content/uploads/migrated/article-pdf/113953/623ag0107.pdf>
- [3] UNITRONIC AG, “VGSA_Datenblatt_1203_lay05.”
- [4] BitSign GmbH, “Künstliche Nase - SHKwissen - HaustechnikDialog,” 2017. [Online]. Available: <https://www.haustechnikdialog.de/SHKwissen/2724/Kuenstliche-Nase>
- [5] UST Umweltsensortechnik GmbH, “UST Triplesensor®.” [Online]. Available: https://www.umweltsensortechnik.de/fileadmin/assets/downloads/gassensoren/module/TechInfo_UST_Triplesensor_USB_de_Rev1607.pdf
- [6] “Kraftfahrt-Bundesamt - Pressemitteilungen Pressemitteilung Nr. 01/2021 des Kraftfahrtbundesamtes,” 2021. [Online]. Available: https://www.kba.de/DE/Presse/Pressemitteilungen/pressemitteilungen_node.html
- [7] C. Essl, L. Seifert, M. Rabe, and A. Fuchs, “Early Detection of Failing Automotive Batteries Using Gas Sensors,” *Batteries*, vol. 7, no. 2, p. 25, 2021. [Online]. Available: <https://www.mdpi.com/2313-0105/7/2/25>
- [8] Michael Caspar, “Kayser-Gruppe aus Einbeck will Elektrofahrzeuge sicherer machen,” *HNA.de*, 10.07.2021. [Online]. Available: <https://www.hna.de/lokales/northeim/einbeck-ort55445/schutz-gegen-explosionen-90852278.html>

- [9] P. Kurzweil and O. K. Dietlmeier, *Elektrochemische Speicher: Superkondensatoren, Batterien, Elektrolyse-Wasserstoff, Rechtliche Rahmenbedingungen*, 2nd ed. Wiesbaden: Springer Vieweg, 2018.
- [10] P. Reimann and A. Schütze, “Sensor Arrays, Virtual Multisensors, Data Fusion, and Gas Sensor Data Evaluation,” in *Gas Sensing Fundamentals*, ser. Springer Series on Chemical Sensors and Biosensors, C.-D. Kohl and T. Wagner, Eds. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2014, vol. 15, pp. 67–107.
- [11] Lexico Dictionaries | English, “SENSOR ARRAY | Meaning & Definition for UK English | Lexico.com,” 26.10.2021. [Online]. Available: https://www.lexico.com/definition/sensor_array
- [12] IoT ONE, “Virtual Sensor Definition | IoT ONE Digital Transformation Advisors,” 26.10.2021. [Online]. Available: <https://www.iotone.com/term/virtual-sensor/t480>
- [13] T. Q. Company, “Why Qt - Get started today,” 10.06.2021. [Online]. Available: <https://www.qt.io/why-qt>
- [14] “About Qt - Qt Wiki,” 10.06.2021. [Online]. Available: https://wiki.qt.io/About_Qt
- [15] “CRC – Mikrocontroller.net,” 11.06.2021. [Online]. Available: <https://www.mikrocontroller.net/articles/CRC>
- [16] Gmbh, Tedo Verlag, “Künstliche Nasen erschnüffeln Gase,” *TeDo Verlag GmbH*, 19.02.2018. [Online]. Available: <https://www.gebaeudedigital.de/schwerpunkt/sicherheit-und-ueberwachung/kuenstliche-nasen-erschnueffeln-gase/>
- [17] “UST Umweltsensortechnik GmbH -UST Triplesensor®,” 30.08.2021. [Online]. Available: <https://www.umweltsensortechnik.de/gassensoren/ust-triplesensorR.html>

A. Weitere Kalibrationskurven des Virtueller Sensors für Dimethylcarbonat

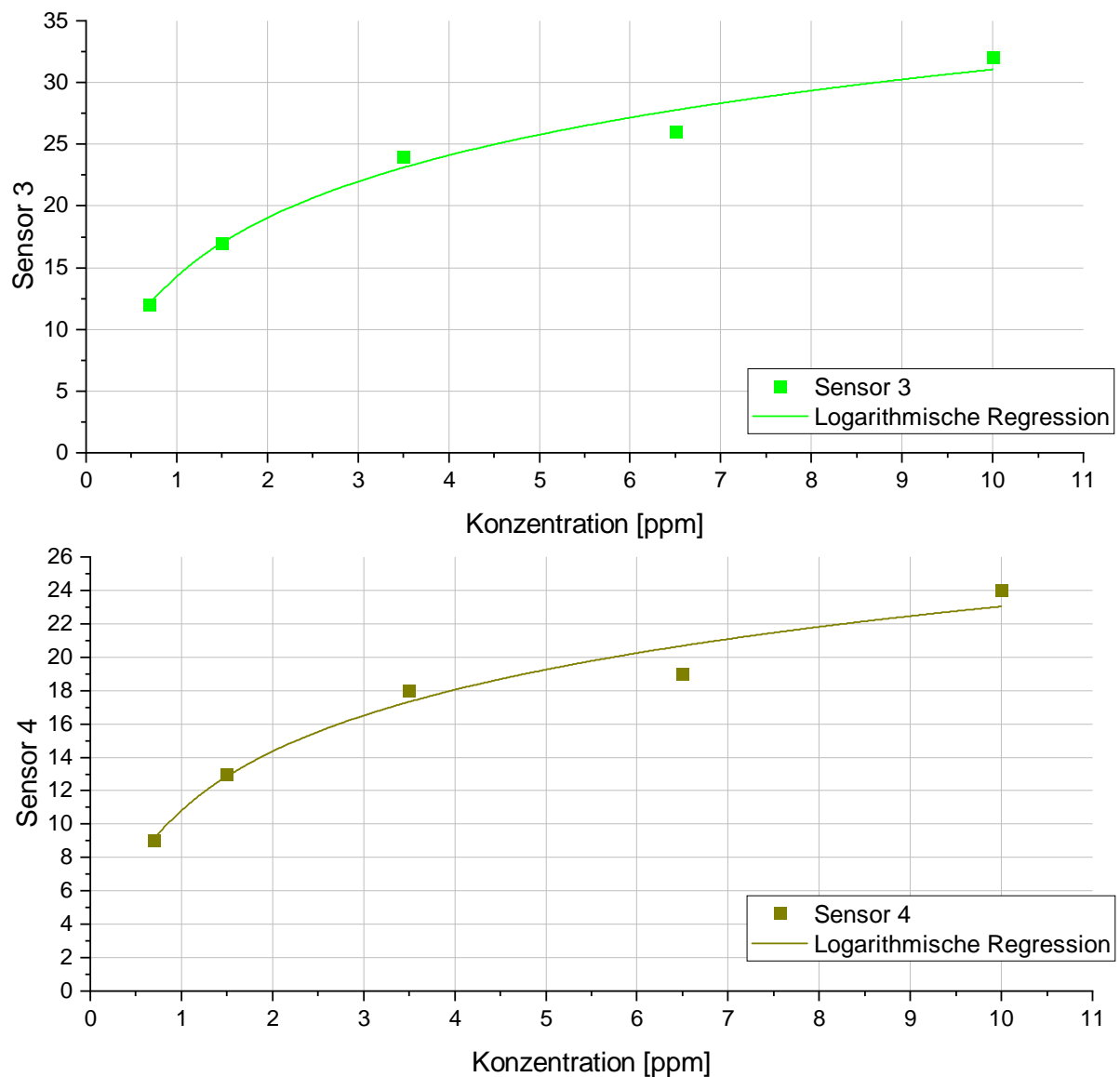


Abbildung 29: Kalibrationskurven des virtuellen Sensor von Sensor 3 bis 4

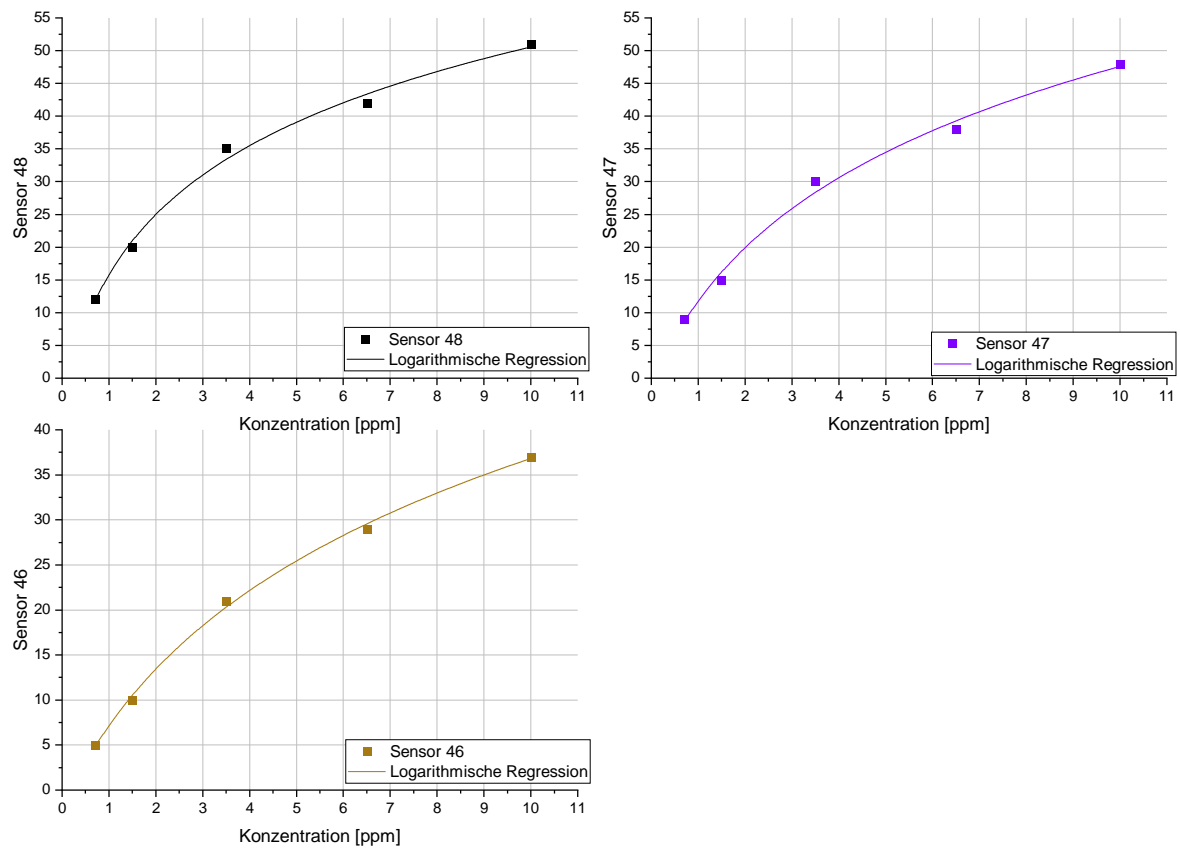


Abbildung 30: Kalibrationskurven des virtuellen Sensor von Sensor 45 bis 48 für Dimethylcarbonat

B. Inhaltsverzeichnis der beiliegenden CD

1-Bachelorarbeit	
Abbildungen	
Qualitative Messungen	
Virtueller Sensor	
Dreifachsensor	
Kalibrationskurven	
Virtueller Sensor	
Diethylcarbonat	
Ethylmethylcarbonat	
Dreifach-Sensor	
Diethylcarbonat	
Ethylmethylcarbonat	
Permeationsraten	
Bachelorarbeit_Gruenewald.pdf	
2-Hardware	
Datenblätter	
Virtueller Sensor	
Dreifachsensor	
Blockschaltbilder	
3-Software	
C++ Quellcodes	