

Vorlauf- forschung

2022



Vorwort Vorlaufforschung 2022

Liebe Leser*innen,

seit vielen Jahren gewinnt die Forschung an unserem Hochschultyp immer mehr an Bedeutung. Was vor zwei Jahrzehnten lediglich als politische Vorgabe formuliert war, ist seit wenigen Jahren erfreulicherweise auch mit ersten Ressourcen hinterlegt. Dank der Hightech Agenda Bayern von 2019 können forschungsaktive Professor*innen im Deputat ermäßigt werden und verfügen somit über mehr Zeit für ihre Forschungsaktivitäten. Mit dem aktuell im Nürnberger Westen „Auf AEG“ entstehenden Forschungsgebäude werden wir erstmals über exklusiv der Forschung zur Verfügung stehende Laborflächen verfügen und das bayerische Hochschulinnovationsgesetz BayHIG ermöglichte es uns, Promotionsrecht für unsere forschungsstarke Bereiche zu beantragen.



Zusammen mit den Hochschulen München und Regensburg planen wir sieben gemeinsame Promotionszentren in unterschiedlichen fachspezifischen Bereichen. Für unsere Hochschulen haben wir zwei Promotionszentren für die Forschungsgebiete „Energie & Ressourcen“ und „Materialien & Produktionstechnik“ beantragt. Bei einem positiven Bescheid unseres Antrags und der Anträge der beiden kooperierenden Hochschulen wird Professor*innen aus nahezu jeder fachlichen Disziplin unserer Hochschule die Möglichkeit offenstehen, Mitglied in einem Promotionszentrum zu werden. Die Bedingungen für eine Mitgliedschaft in einem Promotionszentrum sind staatlich vorgegeben und durchaus anspruchsvoll. Neben der erfolgreichen Einwerbung einer bestimmten Drittmittelsumme muss auch eine vorgegebene Publikationsaktivität vorhanden sein. Erfreulicherweise erfüllen schon heute mehr als 40 Professorinnen und Professoren diese beiden Kriterien und es ist davon auszugehen, dass deren Zahl in den kommenden Jahren weiter zunehmen wird.

Auf dem Weg hin zur Erfüllung dieser Kriterien, also zum Einwerben von Drittmitteln und zur Steigerung der Publikationsaktivität, kann und soll die an unserer Hochschule im Jahr 2013 eingeführte und aus TH-Mitteln finanzierte Initiative der Vorlaufforschung helfen. Sie hat sich zwischenzeitlich sehr gut etabliert und bietet forschungsaktiven Professor*innen die Möglichkeit, eine Idee im Rahmen der Vorlaufforschung zu einem förderfähigen Konzept weiterzuentwickeln. Die jährliche Ausschreibung richtet sich dabei sowohl an Neuberufene oder bislang erst wenig in der Forschung aktive Professor*innen als auch an bereits vergleichsweise gut etablierte Forschende, die ggf. auch schon in Instituten unserer Hochschule organisiert sind. Für das Jahr 2022 haben 27 Professor*innen insgesamt 26 Anträge auf Förderung ihres jeweiligen Projekts gestellt. Wie in den vergangenen Jahren bewertete eine interdisziplinär aus Mitgliedern des Sachverständigenausschusses Wissens- und Technologietransfer sowie weiteren Professor*innen zusammengesetzte Begutachtungsgruppe die eingegangenen Anträge und wählte für 2022 elf Projekte für eine Förderung aus. Damit wurden 374.857 Euro für die Bearbeitung der Vorlaufforschungsprojekte bewilligt.

Ob aus den Vorlaufforschungsprojekten des Jahres 2022 wieder ähnlich viele förderfähige Konzepte entstehen wie in der Vergangenheit wird sich erst in den kommenden Jahren zeigen. Schon jetzt aber liegen beeindruckende wissenschaftliche Ergebnisse vor, die im vorliegenden Heft zusammengefasst sind und zu denen den beteiligten Wissenschaftlern zu gratulieren ist. Die Untersuchungen zeigen einmal mehr die Breite des Forschungsspektrums unserer Hochschule.

Unserem Forschungsschwerpunkt „Energie und Ressourcen“ können die Vorlaufforschungsprojekte zur thermochemischen Umwandlung von Biomasse, zur Nutzung von Ammoniak als Wasserstoffträger in Verbrennungsmotoren, zu neuen Kompositmembranen für Brennstoffzellen und zur Temperaturmessung in Brennstoffzellen zugeordnet werden. Die Stärke unserer Hochschule im Bereich „Materialien und Produktionstechnik“ findet sich in den Projekten zur additiven Herstellung von Keramikbauteilen hoher Dichte und zur Untersuchung von carbon-nano-verstärkten Kunststoffmaterialien. Und natürlich finden Sie in dem vorliegenden Heft Beiträge aus dem Forschungsschwerpunkt „KI und Digitalisierung“. Digitale Tools werden genutzt zur Verbesserung von Prozessen im Ausbildungs-Recruiting und bei der Kundengewinnung sowie zur digitalen Kennzeichnung von Betonbauteilen und zur Sicherheit in der E-Mail-Kommunikation. Ich bin mir sicher, dass für jeden Leser interessante Themen dabei sind und wünsche viel Freude und Wissensgewinn beim Lesen.

Prof. Dr. Tilman Botsch
Vizepräsident für Forschung und Transfer

Inhalt

Vorlaufforschung 2022

| | |
|---|-----------|
| Vorwort Vorlaufforschung 2022 | 3 |
| Prof. Dr. Tilman Botsch Vizepräsident für Forschung und Transfer | |
| <hr/> | |
| Ammoniak als Wasserstoffträger zur thermochemischen Umwandlung in Verbrennungsmotoren zur CO₂-Eliminierung und Minderung der Schadstoffemissionen | 7 |
| Prof. Dr.-Ing. Georgios Bikas Fakultät Maschinenbau/Institut für Fahrzeugtechnik Peter Weigand, M. Sc. Fakultät Maschinenbau | |
| <hr/> | |
| Data4Lead – Automatisierte Textanalysen zur Gewinnung von Kundenkontakten für die Geschäftsfeldentwicklung | 54 |
| Prof. Dr. Ralph Blum Professor für Innovationsmanagement, Fakultät Betriebswirtschaft, Leiter Fraunhofer Forschungsgruppe Future Engineering FFE Kiara Marnitt Ascencion Arevalo, M. Sc., Aileen Renye, B. Sc. Fakultät Betriebswirtschaft, Fraunhofer Forschungsgruppe Future Engineering | |
| <hr/> | |
| „Azure – Warum Unternehmen (keine) Azubis finden. Nutzung digitaler Tools zur Analyse und Verbesserung der Prozesse im Auszubildenden-Recruiting“ | 68 |
| Prof. Dr. Sabine Fromm Fakultät Sozialwissenschaften/Kompetenzzentrum Soziale Innovationen, Methoden und Analysen (KoSIMA) Prof. Dr. Raphael Verstege Fakultät Betriebswirtschaft / Kompetenzzentrum Soziale Innovationen, Methoden und Analysen (KoSIMA) | |
| <hr/> | |
| Fluorfreie protonenleitende Komposit-Membranen für PEM-Brennstoffzellen und Elektrolyseure | 77 |
| Prof. Dr. Uta Helbig Fakultät Werkstofftechnik/Institut für Chemie, Material- und Produktentwicklung (OHM-CMP) Manuela Steinle, B. Eng., Sabrina Panzer, B. Eng. Fakultät Werkstofftechnik | |
| <hr/> | |
| Erprobung eines neuartigen Verfahrens zur additiven Herstellung von Keramikbauteilen mit hoher Dichte | 84 |
| Prof. Dr.-Ing. Michael Koch Institut für Chemie,- Material- und Produktentwicklung OHM-CMP / Fakultät Maschinenbau und Versorgungstechnik Frank Prechtel, M. Sc. Institut für Chemie,- Material- und Produktentwicklung OHM-CMP / Fakultät Maschinenbau und Versorgungstechnik | |

**Beton-ID: Digitale Kennzeichnung von Betonbauteilen mit oberflächennahen Polymer-
applikationen und Einbindung wesentlicher Bauteilinformationen in BIM-Planungsprozesse** **94**

Prof. Dipl.-Ing. Roland Kraus, Johannes Ludwig, M. Sc.
Fakultät Bauingenieurwesen (BI)

**Thermochemischer Reaktor – Multifunktionale Versuchsanlage zur thermochemischen
Umwandlung von Biomasse** **100**

Prof. Dr.-Ing. Thomas Metz
Fakultät Verfahrenstechnik
Dipl.-Ing. Fernando Reichert
Fakultät Verfahrenstechnik, Fakultät Maschinenbau und Versorgungstechnik

RealTempFC - Faseroptische Temperaturmessung in Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen **109**

Prof. Dr.-Ing. Frank Opferkuch, Bastian Werner, M. Sc.
Nuremberg Campus of Technology, Forschungsgruppe Dezentrale Energiewandlung und Speicherung
(ENE) Institut für Angewandte Wasserstoffforschung, Elektro- und Thermochemische Energiesysteme
(H₂-Ohm)

Prof. Dr.-Ing. habil. Rainer Engelbrecht, Dr. Roman Kruglov, Katharina Rostan, B. Sc.
Polymer Optical Fiber Application Center (Institut POF-AC) Fakultät Elektrotechnik
Informationstechnik Feinwerktechnik (efi)

Prof. Dr. Maik Eichelbaum, Susanne Thiel, M. Sc.
Fakultät für Angewandte Chemie (AC), Institut für Angewandte Wasserstoffforschung,
Elektro- und Thermochemische Energiesysteme (H₂-Ohm)

Prof. Dr. Jan Lohbreier, Fabian Gumpert, M. Sc., Lara Kefer, B. Sc.
Fakultät für Angewandte Mathematik, Physik und Allgemeinwissenschaften (AMP)
Forschungsgruppe Computational Physics For Green Energy (CP4GE)

**Sicherheit in der E-Mail-Kommunikation – Erhebung des Stands in der Praxis zur Verbesserung
durch zielgerichtete Maßnahmen** **120**

Prof. Dr. Ronald Petrlc
Fakultät Informatik

C-Mat – Carbon-nanoverstärkte Kunststoffmaterialien **125**

Prof. Dr. rer. nat. Gerd Wehnert, Prof. Dr.-Ing. Dominik Söthje, Dipl.-Ing Herbert Schlachter,
M. Eng., Florian Bauer, M. Sc.
Angewandte Chemie/Lehr- und Forschungsgebiet für Makromolekulare Chemie und Kunststofftechnik

Ammoniak als Wasserstoffträger zur thermochemischen Umwandlung in Verbrennungsmotoren zur CO₂-Eliminierung und Minderung der Schadstoffemissionen

Prof. Dr.-Ing. Georgios Bikas

Fakultät Maschinenbau/Institut für Fahrzeugtechnik

Peter Weigand, M. Sc.

Fakultät Maschinenbau

Zusammenfassung:

Ein Forschungsmotor wurde auf ein Dual-Fuel-Konzept mit vollvariabler Einstellbarkeit der Ansaugbedingungen umgerüstet. Referenzierte Messungen mit Ammoniak und OME zeigen ein großes Reduktionspotenzial der NO_x-Emissionen durch einen Nicht-SCR-Effekt bei gleichzeitiger Nutzung der chemischen Energie des Ammoniaks in Verbindung mit einer energetischen Substitution des kohlenstoffhaltigen Kraftstoffes (OME) und damit der Reduktion der CO₂-Emissionen. Optische Informationen deuten zudem auf eine sehr rußarme Verbrennung hin. Eine Analyse der chemischen Reaktionspfade zeigt eine hohe Sensibilität des Nicht-SCR-Effekts auf Prozesstemperatur, Sauerstoffkonzentration und NH₃-Dosierung bei gleichzeitig vielversprechenden Ergebnissen für das NO_x-Reduktionspotenzial.

1. Projektdaten

| | |
|---------------------------------------|--|
| Fördersumme | 35.000 Euro |
| Laufzeit | Januar bis Dezember 2022 |
| Fakultät/Einrichtung | Maschinenbau/Institut für Fahrzeugtechnik |
| Projektleitung | Prof. Dr.-Ing. Georgios Bikas |
| Projektteam (falls Nennung gewünscht) | Peter Weigand M. Sc. |
| Kontaktdaten Projektleitung | E-Mail: georgios.bikas@th-nuernberg.de |

2. Ausgangslage

Die Europäische Kommission hat in ihrem Konzept „European Green Deal“ eine neue Gesetzesvorlage für strengere Standards der Schadstoffemissionen von PKW, Transporter, Busse und LKW für 2021 angekündigt. Um die europäische Luftqualität nachhaltig zu verbessern, bietet die Euro-7-Verordnung eine einzigartige Gelegenheit, einen der folgenden drei übergreifenden Prinzipien berücksichtigenden, regulatorischen Rahmen zu implementieren:

- vertieften Fokus auf Real Driving Emissions (RDE) sicherstellen
- Kraftstoff- und Technologieneutralität erreichen
- Gesetze nach einer ganzheitlichen Analyse auf einer Lebenszyklusbasis erlassen

Die angekündigte strengere Schadstoffnorm Euro 7 dürfte große Auswirkungen auf die Technologieauswahl zu einem vertretbaren Kosten-Nutzen-Verhältnis haben, da eine erwartete Komplexitätserhöhung der Abgasnachbehandlung nicht kostenneutral zu schaffen ist. Eine realistische Umsetzung der CO₂-Ziele wird mit großer Wahrscheinlichkeit über eine stärkere Nutzung von E-Fuels, Hybridantriebe (HEV) und langfristig durch die H₂-Technologie in einem kohlenstoffneutralen Ansatz erfolgen. Aktuelle Studien und Verkaufszahlen sowie Prognosen deuten auf eine Symbiose des Verbrennungsmotors mit elektrischen Antrieben hin und zeigen somit die Notwendigkeit, die Schadstoffemissionen von Verbrennungsmotoren weiter zu senken.

Wasserstoff (H₂) weist einige Vorzüge als Kraftstoff auf, wie zum Beispiel seine hohe gravimetrische Energiedichte und die schnelle Flammenausbreitung in Relation zu fossilen Kraftstoffen. Bevor Wasserstoff als etablierter Kraftstoff in Verbrennungsmotoren eingesetzt werden kann, müssen allerdings noch bestimmte Hürden überwunden werden. Die größte Herausforderung bildet die Lagerung von Wasserstoff. Die flüssige Speicherung wird entweder unter einem Druck von 300 bis 1000 bar bei Umgebungstemperatur oder einer Temperatur von etwa -240 °C bei Umgebungsdruck realisiert. Beides ist energetisch extrem aufwendig und reduziert somit den Gesamtwirkungsgrad erheblich. Zusätzlich muss für Transport und Lagerung von Wasserstoff eine komplett neue Infrastruktur aufgebaut werden. Unter diesen Aspekten wird verstärkt nach anderen Wasserstoffträgern und besser geeigneten Optionen gesucht, um CO₂-neutrale Mobilität zu erreichen.

Eine Lösung hierfür stellt die Verwendung von Ammoniak (NH₃) als Brennstoff dar, da eine Verbrennung ohne Freisetzung von CO₂ erfolgt (aufgrund der nicht vorhandenen C-Atome im Molekül). Diese Tatsache in Verbindung mit dem Potenzial, Ammoniak als Wasserstoffträger zu betrachten, ist der Hauptgrund für das wachsende Interesse an NH₃ als Kraftstoff. Ammoniak kann als sogenannter „Elektrokraftstoff“ (E-Fuel) betrachtet werden, da es durch Elektrolyse von Wasser und anschließender katalytischer Umwandlung von Wasserstoff und Stickstoff (aus der Luft) zu NH₃ hergestellt werden kann.

Im Gegensatz zu den meisten anderen E-Fuels kann Ammoniak ohne Verwendung einer Kohlenstoffquelle produziert werden. Es wird lediglich Strom, Wasser und Luft benötigt, was in vielerlei Hinsicht vorteilhaft ist. Der elektrische Strom kann aus regenerativen Quellen erzeugt werden, sodass das hergestellte Ammoniak als nachhaltiger Brennstoff betrachtet werden darf.

Mit einem gravimetrischen Wasserstoffgehalt von 17,8 % kann NH₃ seine Energie in Form von drei Wasserstoffatomen speichern. Neben der energiesparenden Speicherung gestaltet sich der Transport unkomplizierter im Vergleich zu reinem Wasserstoff. Aufgrund seiner einfachen Lagerbedingungen im flüssigen Zustand lässt sich Ammoniak ausgezeichnet für die Bereitstellung von Wasserstoff in gebundener Form nutzen. Im Gegensatz zu H₂ ist beim Einsatz von NH₃ lediglich ein Druck von etwa 10 bar bei 20 °C oder eine Temperatur von -33°C bei Umgebungsdruck erforderlich, was eine einfache Handhabung erheblich begünstigt. Neben dem geringeren Energieaufwand bei der Kraftstoffspeicherung ist auch der benötigte Tank unter deutlich einfacheren Kriterien zu konzipieren. Dies führt gleichzeitig dazu, dass auf die bestehende Infrastruktur zurückgegriffen werden kann und somit kein neues Versorgungsnetz aufgebaut werden muss. Tankstellen, bestehende Kraftstofftanks und Zapfanlagen können mit geringerem Aufwand für den Einsatz von NH₃ umgerüstet werden. Zusätzlich ist auch die im Vergleich zu Wasserstoff um 30 % höhere volumenspezifische Energiedichte von Vorteil (Kraftstofftankvolumen).

Ein weiterer Vorteil von NH₃ im Hinblick auf die motorische Verbrennung ist sein geringer Luftbedarf für die vollständige Umsetzung in Stickstoff (N₂) und Wasser (H₂O). Dies führt dazu, dass auch größere Mengen an Kraftstoff ohne zusätzliche Aufladung von Motoren umgesetzt werden können und somit ein breites Spektrum hinsichtlich der erforderlichen Abgabeleistung abgedeckt wird. Zusätzlich kann dadurch auch der niedrige Heizwert von Ammoniak zu großen Teilen kompensiert werden. Über den geringeren Luftbedarf kann eine Saugrohreinspritzung mit einem reduzierten Applikationsaufwand realisiert werden, ohne den zwangsläufigen Effekt der auftretenden Luftverdrängung durch die Saugrohreinspritzung wahrzunehmen. Im Gegensatz zu konventionellen Treibstoffen, wie beispielsweise Benzin, kann hierbei auf aufwendige Anpassungen verzichtet werden. Eine weitere positive Eigenschaft stellt die hohe Oktanzahl von 110 dar. Im Vergleich zu „Super“-Treibstoff, der für gewöhnlich mit einer Oktanzahl von 95 zur Verfügung steht, kann durch Ammoniak grundsätzlich ein höheres Verdichtungsverhältnis realisiert werden. Dies resultiert zwangsläufig in einem gesteigerten Wirkungsgrad, beziehungsweise reduzierten spezifischen Kraftstoffverbrauch.

3. Ziele des Forschungsprojekts

Da Ammoniak als Kraftstoff im Gegensatz zu fossilen Brennstoffen noch ein großes Erforschungspotenzial aufweist, soll dieses Projekt weitere Aufschlüsse über dessen Einsatz in Verbrennungsmotoren geben.

Neben den Schadstoffemissionen soll auch die Auswirkung von Ammoniak (NH₃) auf das Brennverhalten analysiert werden. Dazu werden die benötigten Messwerte wie beispielsweise Druck und Temperatur an verschiedenen Stellen durch den Einsatz entsprechender Sensorik erfasst und aufgezeichnet. Durch die Aufbereitung und Auswertung der Messergebnisse mithilfe thermodynamischer Zusammenhänge und verschiedener Berechnungen können anschließend typische Kenngrößen wie beispielsweise Brenndauer, Brennrate und Verbrennungsschwerpunkt, bestimmt werden.

In den ersten sechs Monaten (Januar bis Juni 2022) des Projektes wird der Forschungsmotor für den Dual-Fuel-Betrieb mit NH₃-Zufuhr mittels Saugrohreinspritzung umgerüstet. Zur Umsetzung dieses Vorhabens sollen die benötigten Bauteile in einem CAD-Programm konstruiert und anschließend passgenau – wenn möglich größtenteils hausintern – gefertigt werden. Dabei wird auf die Erfahrung von wissenschaftlichen Mitarbeitern des Labors für Verbrennungsmotoren zurückgegriffen, die sich im Rahmen einer industriellen Auftragsforschung bereits grundlegende Fachkenntnisse auf dem Gebiet der Dual-Fuel-Verbrennung aneignen konnten.

In der zweiten Hälfte (Juli bis Dezember 2022) werden Messkampagnen am Motor organisiert, um den Einfluss der Einspritzparameter auf das Emissionsverhalten zu analysieren. Besonderes Augenmerk wird dabei auf möglichen Ammoniakschlupf (Emission durch unverbranntes NH₃) gelegt. Mit Hilfe von

Endoskopie-Untersuchungen, deren Vorbereitungen bereits durch im Labor abgeschlossene Bachelorarbeiten umgesetzt wurden, werden zusätzlich zyklus aufgelöste Informationen während der Verbrennung erfasst. Darüber hinaus wird eine Machbarkeitsstudie für das von der Patentmanufaktur im Oktober 2021 gemeldete Verfahrenspatent von Prof. Bikas und seinem Team durchgeführt, das ein Ammoniak-Brennverfahren beschreibt.

4. Herangehensweise und Forschungsergebnisse

4.1 Versuchsaufbau und -durchführung

4.1.1 Forschungsmotor

Die Versuche wurden an einem luftgekühlten Deutz-Vierzylinder-Reihenmotor (I4) durchgeführt, der für schwere Nutzfahrzeuge konzipiert wurde. Dieser hat einzelne Zylinderköpfe mit jeweils zwei Ventilen pro Zylinder. Die Einlasskanäle sind in Drallbauweise ausgeführt. Der verwendete Serienkolben hat eine Feuersteghöhe von 18 mm (Abbildung 1), was bei der Bewertung einiger Abgaswerte aufgrund hoher Spaltmaße zu berücksichtigen ist.

In der folgenden Tabelle 1 sind die wichtigsten Motordaten des ursprünglichen Motors aufgelistet.

Tabelle 1: Motordaten Originalzustand

| Model | Deutz F9L-412 |
|--------------------------|---------------------------------|
| Zylinderanzahl | 4 |
| Bohrung x Hub | 100 mm x 120 mm |
| Hubraum | 3768 cm ³ |
| Diesel Einspritzsystem | Bosch Reiheneinspritzpumpe |
| Maximales Drehmoment | 238 Nm @ 1450 min ⁻¹ |
| Maximale Leistung | 51 kW @ 2350 min ⁻¹ |
| Maximale Drehzahl | 2500 min ⁻¹ |
| Leerlaufdrehzahl | 650-750 min ⁻¹ |
| Ansaugsystem | Saugmotor |
| Taktzahl | Viertakt-Motor |
| Einspritzsystem | Direkteinspritzer |
| Einlass öffnet vor OT | 32° KW |
| Einlass schließt nach UT | 60° KW |
| Auslass öffnet vor OT | 70° KW |
| Auslass schließt nach UT | 32° KW |
| Feuersteghöhe (Kolben) | 18 mm |

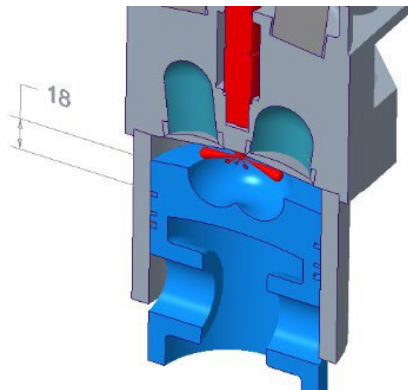


Abbildung 1: Schnitt durch den Zylinder 1, der die exzentrische Kolbenmulde, die zentrale Position der Einspritzdüse und die Höhe des oberen Kolbenbodens zeigt. Bild: Thomas Unthelm

In seinem ursprünglichen Zustand ist der Motor mit einem Hochdruck-Kraftstoffsystem ausgestattet, das eine Reihen-Einspritzpumpe mit mechanischem Fliehkraftregler verwendet. Zu Forschungszwecken wurden die Zylinder 1 und 4 mit einem modernen Common-Rail-Einspritzsystem von Delphi Technologies modifiziert, das einer EU6d-PKW-Serienanwendung entspricht.

Dazu mussten die Zylinderköpfe stark modifiziert werden. Die Delphi-Einspritzdüsen wurden auf einen zusätzlichen Adapter montiert, um den richtigen Einspritzwinkel für die vorhandene Kolbenmulde zu finden. Die Kolbenmulde ist exzentrisch und für heutige moderne Verbrennungssysteme untypisch schmal. Es ist zu erwarten, dass die Muldenform nicht optimal auf die Einspritzcharakteristik abgestimmt ist. Dennoch wollen wir nicht das Verbrennungssystem des Motors optimieren, sondern vielmehr Möglichkeiten schaffen, flexible Parameteränderungen während der Tests zu ermöglichen. Die Common-Rail-Einspritzung bietet definitiv eine dieser Möglichkeiten.

Wie in Abbildung 2 dargestellt, wurde der Ansaugbereich von Zylinder 4 (der erste Zylinder auf der gegenüberliegenden Seite des Abtriebs des Motors auf der linken Seite der Abbildung) stark modifiziert, um dynamisch verschiedene Ansaugbedingungen in Bezug auf Druck und Temperatur einzustellen. Er ist mit einem Heißfilm-Luftmassenmesser zur Messung des Luftmassenstroms ausgestattet, gefolgt von einem hochauflösenden Drucksensor und einem Thermoelement-Adapter zur Erfassung der thermodynamischen Bedingungen in der Nähe des Einlasses der eBooster-Einheit. Der eBooster® ist ein elektrisch betriebener Kompressor von Borg-Warner, der einen aufgeladenen Motorbetrieb ermöglicht. Die verdichtete Luft wird in einen wassergekühlten Zwischenkühler geleitet, bevor sie in den Zylinder gelangt. Sowohl der Druck als auch die Temperatur am Ausgang des Ladeluftkühlers werden erfasst und überwacht. Zylinder 4 wird in einem monovalenten Modus betrieben, bei dem nur die Hochdruck-OME-Einspritzung verwendet wird. Sein gesamter Abgasstrom wird in den Zylinder 1 geleitet. Um die Auswirkungen der Ventilüberschneidung beider Zylinder zu reduzieren, wurde ein 10-Liter-Puffertank in das AGR-System eingebaut.

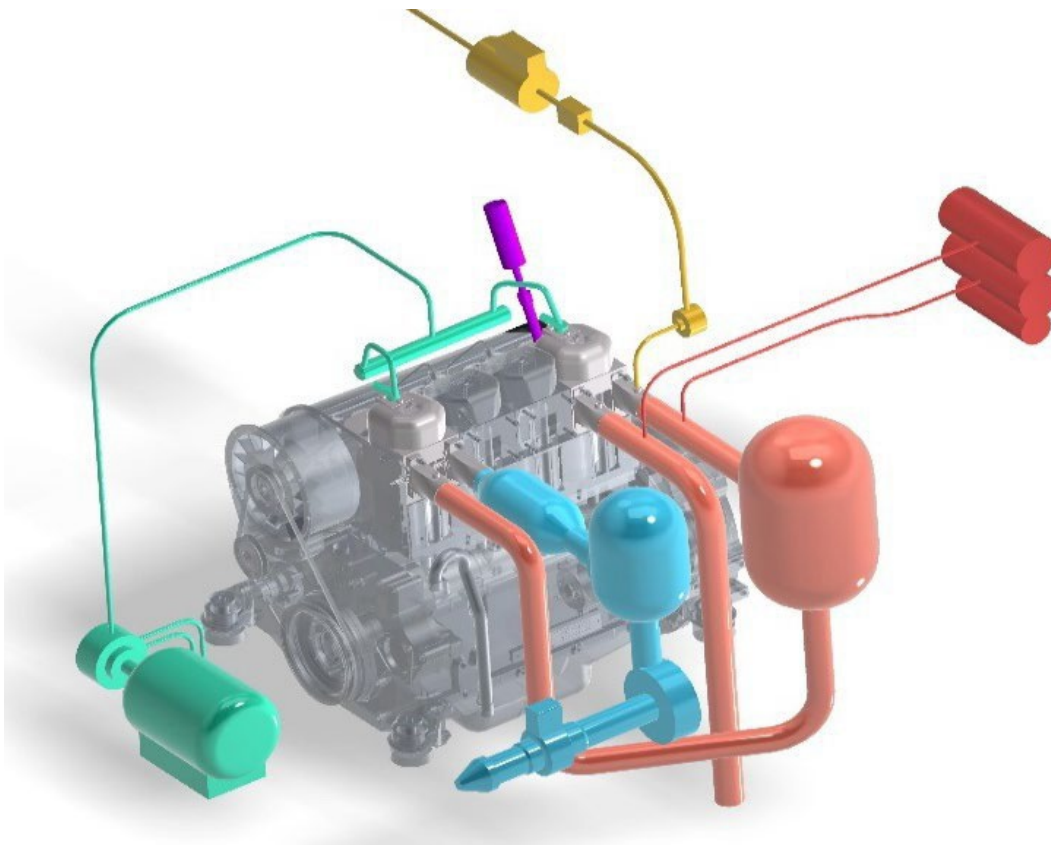


Abbildung 2: CAD-Darstellung des Motors auf dem Prüfstand mit allen Änderungen an Zylinder 1 und 4. Türkis: Ansaugsystem des Zylinders 4. Hellrot von links nach rechts: Auspuff von Zylinder 4 durch den 10-Liter-Puffertank in den Einlass von Zylinder 1. Lila: Endoskop im Zylinder 1 installiert. Rot: Probeentnahmestellen zu den Abgasanalysatoren vor und nach Zylinder 1. Grün: Common-Rail-Hochdrucksystem für Zylinder 1 und 4. Gelb: Ammoniak-Einspritzsystem. Bild: Thomas Unthelm

Abbildung 3 zeigt das umgerüstete Dual-Fuel-System am Zylinder 1, die neu eingebaute Gaseindüsung in den Ansaugkrümmer in orange. Wie dargestellt, erfolgt die Gaseindüsung direkt in die Ansaugbrücke und so nah wie möglich an den Ventilen. Bei dem Gasinjektor wurde auf einen LPG- und CNG-Injektor der Firma Landirezzo zurückgegriffen. Da es sich bei diesem um einen Side-Feed-Injektor handelt, musste hierfür ein zusätzliches Gehäuse verbaut werden. Hierfür wurde auf eine Konstruktion eines vorherigen Projektes zurückgegriffen (siehe Abbildungen 4 und 5).

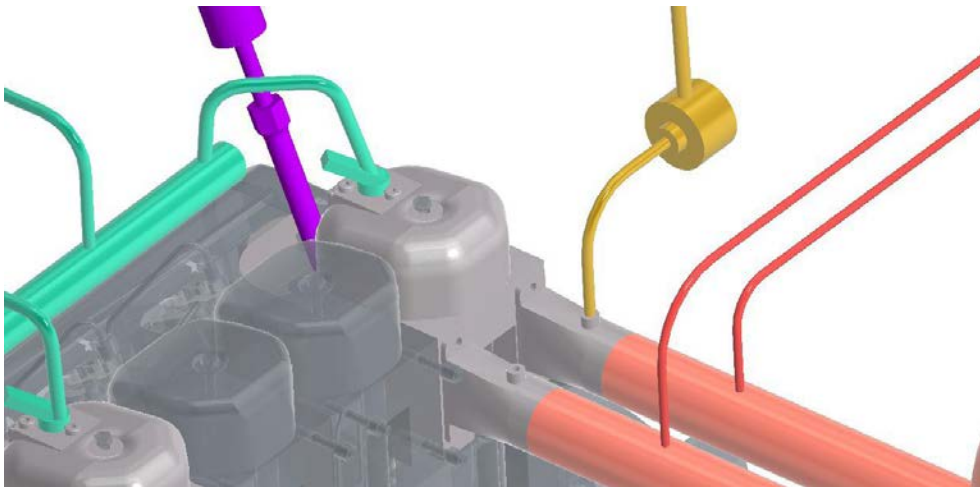


Abbildung 3: CAD-Details der Änderungen an Zylinder 1 mit den Probeentnahmestellen (hellrot) vor und nach Zylinder 1, der Ammoniak-Einspritzdüse mit Gehäuse (gelb), dem Endoskop (violett) und dem Common Rail mit Einspritzdüse (grün).
Bild: Thomas Untheim

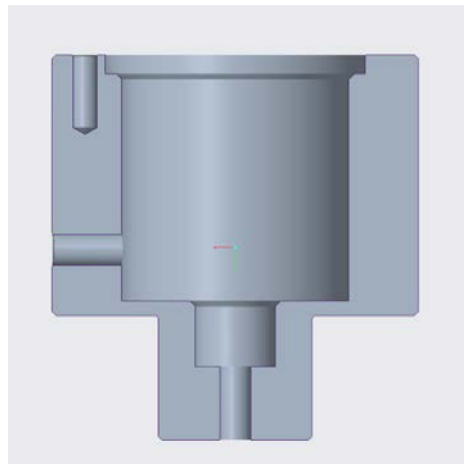


Abbildung 4: Schnittdarstellung des CAD-Modells der Injektoraufnahme Bild: Thomas Untheim

Um die Vibrationen für den Gasinjektor so gering wie möglich zu halten, wurde dieser nicht direkt am Motor befestigt, sondern am Prüfstands-aufbau. Als Verbindungsleitung wurde ein Teflonschlauch eingesetzt (siehe Abbildung 5).



Abbildung 3: Detailansicht der NH₃-Einspritzung Zylinder 1. Bild: Thomas Untheim

Tabelle 2: Motordaten nach Umbau

| | |
|---------------------------|--|
| Ansaugsystem | |
| Modifizierter Zylinder | 4 |
| Ansaugung | Turbolader |
| Turbolader | Borg Warner eBooster 48 V Gen2 |
| Wasser-Ladeluftkühler | PWR-Wasser-Ladeluftkühler |
| AGR-system | |
| Modifizierte Zylinder | Abgasrückführung von Zyl. 4 auf Zyl. 1 |
| Common-Rail System | |
| Modifizierter Zylinder | 1 & 4 |
| Hochdruckpumpe | Extern angetriebene HDP Bosch CP3 (1600bar) |
| Injektoren | Delphi 8-Loch Magnetventilinjektoren |
| Filter | Bosch Feinfilter |
| ECU | dSPACE MAB II + Rapid Pro |
| Ammoniak-Eindüsung | |
| Modifizierter Zylinder | 1 |
| Injektor | Landirengo type GI-25 |

4.1.2 Motorenprüfstand und Peripherie

4.1.3 Wirbelstrombremse

Der Prüfstands Aufbau ist mit einem Wirbelstrombremssystem des Typs W260 von der Firma Schenck ausgestattet. Um eine höhere Flexibilität bei der Prüfung von Einspritzschemata zu erreichen, wurden die Zylinder 2 und 3 verwendet, die mit Kraftstoff aus der Reiheneinspritzpumpe betrieben werden, um einen Schleppmodus für die Zylinder 1 und 4 zu ermöglichen.

4.1.4 Motorsteuergerät

Als Motorsteuergerät (ECU) für das Diesel- und Gaseinspritzsystem und zur Erfassung der Messdaten kommt ein Rapid-Control-Prototyping-System von dSPACE zum Einsatz. In unserem Fall dient die dSPACE MicroAutoBox II (MAB) als Master und die RapidPro als Slave. Beide sind modular aufgebaut und können je nach Anwendungsfall individuell kombiniert werden. In unserem Aufbau verwenden wir die MAB mit der Konfiguration DS1401/1512/1514 und die RapidPro mit den Modulen "DS 1638" und "DS 1637" mit den folgenden Funktionen:

- DS 1638: Dieses Modul dient hier als Sensoreingangsmodule für Thermoelemente und kann die Signale der angeschlossenen Thermoelemente des Typs K direkt auswerten. Integriert sind bestimmte Temperatursensoren, die in unserer Forschungsmaschine instrumentiert sind
- DS 1637: Dieses Modul dient zur Erfassung der mechanischen Motoreigenschaften. Integriert sind die Kurbelwellen- und Nockenwellensensoren. Das Kurbelwinkelsignal wird zur Synchronisierung des gesamten Datenerfassungssystems und zur Steuerung der Common-Rail-Einspritzung mit unserem Rapid-Control-Prototyping benötigt. Der Winkelsensor ist der 356C von AVL List GmbH, der mittels Infrarot-Lichtreflexion an einer Markerscheibe sowohl die Drehzahl als auch den absoluten Winkel mit einer Auflösung von bis zu 0,5 °CA ausgibt.

Die RapidPro kommuniziert mit der MAB über Low Voltage Differential Signaling Link (LVDS) und kann somit sowohl Daten übertragen als auch empfangen. Über analoge Ein- und Ausgänge und digitale Ein- und Ausgänge erfasst das MAB die übrigen Messdaten, wie zum Beispiel Drücke. Darüber hinaus können über Ausgänge Sollwerte ermittelt werden. So können zum Beispiel die Drosselklappenstellung, das Bremsmoment und die Drehzahl des eBoosters vorgegeben werden. Alle diese Messgrößen und Zielwerte können mit dem ControlDesk von dSPACE überwacht und vorgegeben werden. Alle Algorithmen für die In-situ- und In-Memory-Verarbeitung der erfassten Daten wurden mit MATLAB/Simulink von MathWorks® generiert und anschließend auf die MAB kompiliert. Dies hat den Vorteil, dass die schnellen Steuerungsalgorithmen im eigenen Haus erstellt werden können und die Flexibilität für Änderungen erhalten bleibt. Die auf der MAB kompilierte Software läuft auf einem IBM PPC 750GL-Prozessor mit 900 MHz, einschließlich 1 MB Level-2-Cache, 16 MB Hauptspeicher und weiteren 6 MB Speicher ausschließlich für die Kommunikation zwischen MicroAutoBox II und dem PC.

Einstellparameter des Motors

Dieses ECU-Setup ermöglicht eine hohe Variabilität der Einspritzeneinstellungen und Lastzusammensetzungen. Für diesen Test gibt es die Möglichkeit, von einer bis zu fünf Einspritzungen zu variieren. Zwei Voreinspritzungen, eine Haupteinspritzung und zwei Nacheinspritzungen, für jede Einspritzung kann der Einspritzbeginn (SOI) und die Dauer frei eingestellt werden. Der Einspritzdruck wird mit dem Druckregelventil am Rail eingestellt, es ermöglicht die Regelung des Raildrucks im Bereich zwischen 600 und 1200 bar. Höhere Raildrücke haben sich in den Tests aufgrund der engen exzentrischen Kolbenmulde nicht als vorteilhaft für das Verbrennungssystem des Motors erwiesen. Die Gaseinspritzung ist auf nur eine Einspritzung eingestellt, wobei sowohl der SOI als auch die Einspritzdauer variiert werden können. Der Gasdruck wird über einen Druckregler gesteuert.

Tabelle 3: Übersicht Messtechnik

| Messtechnik | |
|-------------------------------------|--|
| Laborsystem | dSPACE MAB II + Rapid Pro |
| Durchflussmesser (NH ₃) | Bronkhorst F-113AC-M50-ABD-43-E 29 m ³ /h NH ₃ ; 5 barg; 20 °C |
| Zylinderdruck | Kistler 7061 B |
| Drehmoment | FGP FN 5146 (200 daN) |
| Temperatur | Typ K Thermoelement |
| Druck | me-mo-tec 0 – 2 bar |
| Abgas | Pierburg AMA 4000 (CO ₂ , CO, UHC, NO _x , O ₂) |

Zylinderdruckmessung

Zur Auswertung der Zylinderdruckkurve ist ein piezoelektrischer Drucksensor von Kistler verbaut, der hochtemperaturbeständig ist. Dazu wurde eine zusätzliche Zugangsbohrung in die Zylinderköpfe von Zylinder 1 und 4 gebohrt. Das System nutzt einen Ladungsverstärker, um die Daten für das Steuergerät nutzbar zu machen.

4.1.5 Kraftstoffversorgung

Diesel-/OME-Versorgung

Die Versorgung der Reiheneinspritzpumpe sowie der Hochdruckpumpe mit Dieselkraftstoff erfolgte über einen externen Tank mit 2300 Litern Fassungsvermögen. Der Kraftstoffverbrauch wird mit der Kraftstoffmessanlage PLU4000 von der Firma Pierburg gemessen. Um die Hochdruckpumpe mit OME-Kraftstoff betreiben zu können, war ein zusätzlicher Kreislauf erforderlich, da die Dichtungen der PLU-Einheit den chemischen Eigenschaften von OME nicht standhalten. Zu Testzwecken wird das OME in einem zusätzlichen Edeltank mit einem Fassungsvermögen von 40 Litern gelagert. Die Kraftstoffzufuhr vom Tank zur Hochdruckpumpe umfasst eine Vorförderpumpe, einen Kraftstofffilter und PTFE-Rohre.

NH₃-Versorgung

Für die sichere Bereitstellung von Ammoniak wurde eine bereits vorhandene Versorgungsstecke eines vorherigen Projekts genutzt. Diese war für die Benutzung von CNG ausgelegt. Für den Betrieb mit Ammoniakgas musste die vorhandene Messing-Entspannungsstation, die nur für nicht korrosive Gase zugelassen ist, auf eine Station aus Edelstahl umgerüstet werden (Abbildung 6). Bei den Verbindungsleitungen zwischen Gasschrank und Entnahmestelle im Prüfstand konnte auf die vorhandenen Leitungen zurückgegriffen werden, da bei der Planung ein möglicher Umbau auf korrosive Stoffe berücksichtigt wurde. Die Absaugung des Gasflaschenschrankes konnte ebenfalls benutzt werden, da diese die Vorgabe eines 120-fachen Raumlufwechsels pro Stunde erfüllt.

Beim Ammoniakgas wurde auf zwei 79-Liter-Gasflaschen mit einem Druck von 8,59 bar zurückgegriffen. Für diesen Versuch wurde eine Reinheitsklasse von 3.8 benutzt.

Bei der Entnahmestelle am Motorenprüfstand wurde ein Druckregler montiert, mit dem ein Betriebsdruck von 5 bar eingestellt wurde. Für die Bestimmung der eingedüsten Mengen wurde nach dem Druckregler ein Durchflussmesser installiert. Dieser hat einen Messbereich von 0 bis 29 kg/h. Für die Bestimmung der Dichte des Gases wurde direkt vor dem Gasinjektor ein Druck- und Temperatursensor verbaut.



Abbildung 4: Gasflaschenschrank nach Umbaumaßnahmen (Linke Seite: Umrüstung auf Edelstahl Entspannungsstation).
Bild: Thomas Untheim

4.1.6 Abgasmesstechnik

Zur Bestimmung der Zusammensetzung der Ansaugluft und des Abgases von Zylinder 1 wird das Messsystem AMA 4000 M von Pierburg zur Erfassung der volumetrischen Konzentrationen von Kohlendioxid CO₂, Kohlenmonoxid CO, Sauerstoff O₂, Stickoxiden NO_x und unverbrannten Kohlenwasserstoffen UHC eingesetzt. Um eine Kondensation der Abgase zu verhindern, wird das Gas über eine beheizte Leitung der Abgasmesseinheit zugeführt. Für die Entnahme aus den beiden verschiedenen Anschlüssen ist eine beheizte Probeentnahmeeinheit angebracht. In Abbildung 2 ist die Lage der beiden Zugangsöffnungen für die Abgase dargestellt. Um den Eingangszustand zu erfassen, befindet sich einer im Einlass des ersten Zylinders, der das gesamte Abgas des vierten Zylinders aufnimmt. Der zweite befindet sich im Auslass des ersten Zylinders, um die entsprechenden Abgasemissionen zu erfassen.

4.2 Endoskopie

4.2.1 Aufbau

Um zusätzliche Informationen über Rußbildung und Verbrennungsqualität zu erhalten, wird am Zylinder 1 ein Endoskopiesystem eingesetzt. Abbildung 7 stellt eine sogenannte "All-In-One-Probe" (Hersteller: SMEtec, inzwischen Kistler) dar, die

- einen optischen Zugang über ein Endoskop,
- eine extern anschließbare Zusatzbeleuchtung über einen Lichtwellenleiter und
- ein Kühlsystem mittels Druckluft

kombiniert. Es stellt die optische Verbindung zwischen Kamera und Brennraum her (einige seiner technischen Details sind in Table 1 aufgeführt).

Table 1: Parameter der Endoskopieausrüstung

| Abmessungen und Eigenschaften | All-In-One-Sonde |
|--|------------------|
| Innendurchmesser | 4,0 mm |
| Außendurchmesser | 8,5 mm |
| Länge | 300 mm |
| Kühlmittel | Luft |
| Öffnungswinkel der optischen Sonde (Beleuchtungskegel) | 90° |
| Öffnungswinkel des Endoskops (Bildbereich) | 80° |
| Anzahl der Lichtkupplungseinlässe | 1 |
| T _{max} | 300 °C |
| p _{max} | 150 bar |

Eine Kamera Basler Scout (scA1400-30gm: monochrome CCD) mit progressiver Abtastung (Chip: 2/3" Sony ICX285 AL/AQ ohne IR-Filter) wird von einem LabVIEW-Programm von National Instruments gesteuert, um mikrosekundengenau getriggerte Bilder der Brennkammer zu erfassen (Sensitivität siehe Abbildung 8). Die Kamera befindet sich im Slave-Modus und wird durch ein Signal des Prüfstands-Systems ausgelöst, um die Bildaufzeichnung zu starten.

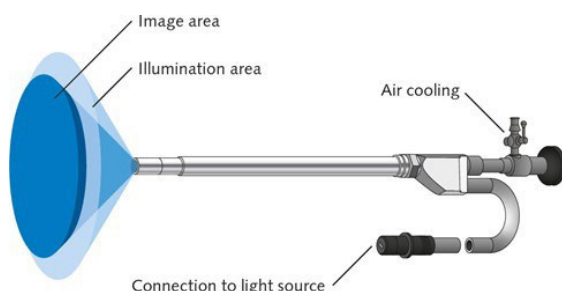


Abbildung 5: AIO-Sonde mit Beleuchtungskegel (hellblau) und Bildbereich (dunkelblau) [9].

Bild: Kistler Group

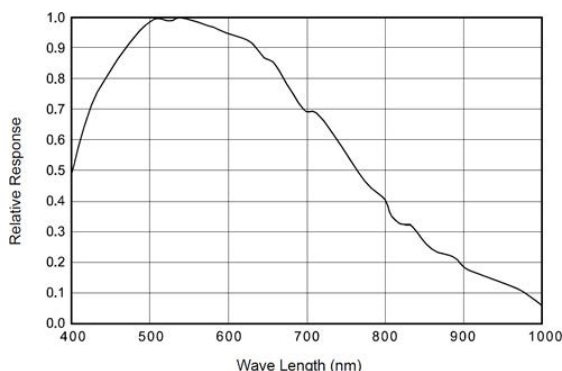


Abbildung 6: scA1400-30gm spektrale Empfindlichkeit [17]. Bild: Kistler Group

4.2.2 Belichtungseinstellungen

Das Triggersignal für die Kamera wird über einen Nockenwellensensor (AVL 364C mit 720 Triggermarken pro 360°) und eine dSPACE MAB mit der Nockenwellendrehung synchronisiert. Durch den Verzicht auf eine externe Lichtquelle werden unerwünschte Störreflexionen reduziert und somit die Erfassung des Eigenlichts der Verbrennung ermöglicht. Der Motor wird mit OME-Kraftstoff betrieben, der aufgrund seines geringen Kohlenstoffgehalts (etwa 44 Gewichts-%) eine geringere Tendenz zur Rußbildung (in Vergleich zu Diesel) aufweist. Während bei der Dieselerverbrennung aufgrund der Rußbildung (und der diffusiven Nachoxidation) ein intensives Eigenlicht entsteht, wird bei OME eine geringe Lichtintensität erwartet. Dies macht eine Verlängerung der Belichtungszeit der Kamera auf 45 ms erforderlich. Wenn der Motor mit 1200 min⁻¹ läuft, deckt die Belichtungszeit fast 90 % einer Motorumdrehung ab: 324°CA. Das Aufnahmeverfahren beginnt bei -340° vor OT und wird bei jedem Zyklus inkrementell verschoben. Abbildung 9 zeigt den Verlauf des Auslösesignals zur Aufnahme der Bilder, die bei jedem aufeinanderfolgenden Zyklus um 2° Kurbelwinkel verschoben werden, um die gesamte Dauer eines Verbrennungsvorgangs abzudecken. Ziel ist es, so viel Licht wie möglich während der Verbrennung zur Bildgebung zu nutzen und gleichzeitig eine hohe zeitliche Auflösung durch sequenzielle Aufzeichnung beizubehalten – ermöglicht durch die Annahme einer geringen Zyklus-zu-Zyklus-Variabilität.

Während der Injektor vertikal montiert ist, ist das Endoskop in zwei Raumrichtungen geneigt. Der sich daraus ergebende Bildkegel ist in Abbildung 10 dargestellt. Aus Gründen der Abdichtung und zum Schutz des Endoskops durch die AIO-Probe-Hülse ist das Endoskop leicht in die Hülse zurückversetzt. Dies führt zu einer deutlichen Einschnürung des sichtbaren Teils der Brennkammer, wie in Abbildung 11 zu sehen ist.

Abbildung 10 und Abbildung 11 zeigen das Sichtfenster des Endoskops. Der orangefarbene Kreis markiert die umgebende Hülse, an der das Endoskop befestigt ist. Durch diese Hülse ist der (originale) Bildbereich des Endoskops als hochtransparenter Kegel dargestellt, der nun auf einen kleineren Bereich begrenzt ist – dargestellt durch den gelben Kegel. Die Abbildungen zeigen das unbeeinflusste Spray, d.h. es wird kein verformender Einfluss der Flüssigkeitsströmung einbezogen. Anhand dieser simulierten CAD-Zeichnung kann angenommen werden, dass einer der Kraftstoffstrahlen des Injektors innerhalb des Bildbereichs liegt und einer teilweise auf der linken Seite.

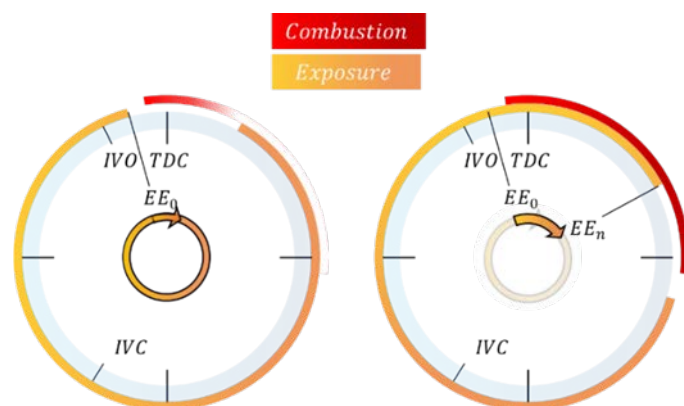


Abbildung 7: Schematische Darstellung der Kurbelwellen-Rotation zur Erklärung der Variation der Belichtungszeit während der Verbrennung.

Links: Bei jeder Umdrehung verschiebt sich die Belichtung um 2° Kurbelwinkel im aufeinanderfolgenden Motorzyklus.

Rechts: Fenster vom Verbrennungsbeginn (EE₀) bis zum Ende der Verbrennung (EE_n) abgedeckt.

TDC: oberer Totpunkt, IVO, IVC: Einlassventil öffnet beziehungsweise schließt.

Bild: Peter Weigand



Abbildung 8: Resultierender Bildkegel des Endoskops. Bild: Thomas Untheim



Abbildung 9: Sichtbarer Bereich der Brennkammer. Bild: Thomas Untheim

4.2.3 Bildanalyse

Selbst bei der hohen Belichtungszeit von 45 ms ist die Intensität der Bilder recht gering. Es konnte extrem wenig Eigenlicht erkannt werden, was auf eine Verbrennung mit sehr geringer Rußbildung hinweist.

Infolgedessen ist das Signal-Rausch-Verhältnis des Einzelbildes sehr niedrig (~1). Dennoch scheint das Signal in der strengen geometrischen Lage der Brennkammer zu liegen und eine Bestimmung des Eigenlichts ist durch Mittelung der Bildwerte möglich. Auf diese Weise erhöht sich das Signal-Rausch-Verhältnis, und es wird ein schwaches Verbrennungssignal erkannt und aufgezeichnet (Abbildung 13).

Da das Boroskop eine fraktale Nutzung des Kamerachips bewirkt, kann die Rauschleistung direkt aus dem Kamerabild (roter Kasten in Abbildung 13) bestimmt werden. Als repräsentativer Signalbereich für die Verbrennung wird der magentafarbene Kasten verwendet (Abbildung 13).

Aus diesen beiden (gleich großen) Bereichen kann das Signal-Rausch-Verhältnis nach Gonzalez [1] berechnet werden:

$$SSSSS = \frac{\sum_{xx=0}^{MM-1} \sum_{yy=0}^{NN-1} ff(xx, yy)^2}{\sum_{xx=0}^{MM-1} \sum_{yy=0}^{NN-1} \hat{\sigma}^2(xx, yy) - ff(xx, yy)^2}$$

Bei der oben genannten Formulierung ergibt das Signal-Rausch-Verhältnis einen Wert von 4,01 oder mit

$$SSSSSS = 10 * \log_{10} \left(\frac{\sum_{xx=0}^{MM-1} \sum_{yy=0}^{NN-1} ff(xx, yy)}{SSSSSS * [ff(xx, yy) - ff(x, y)]} \right)$$

dann 10,64 dB.

In beiden Gleichungen kennzeichnet $ff(xx, yy)$ das verrauschte Bild (Signal + Rauschen), während die Differenz $[ff(xx, yy) - ff(x, y)]$ das reine Rauschen angibt (verraushtes Bild minus klares Bild). M und N sind die Variablen für die Bildgröße, die den x- und y-Koordinaten entsprechen (hier: Größe des verwendeten, beschnittenen Bildausschnitts (rote und magentafarbene Kästen)). $std([ff(xx, yy) - ff(x, y)])$ stellt die Standardabweichung des roten Kastens in Abbildung 13 dar.

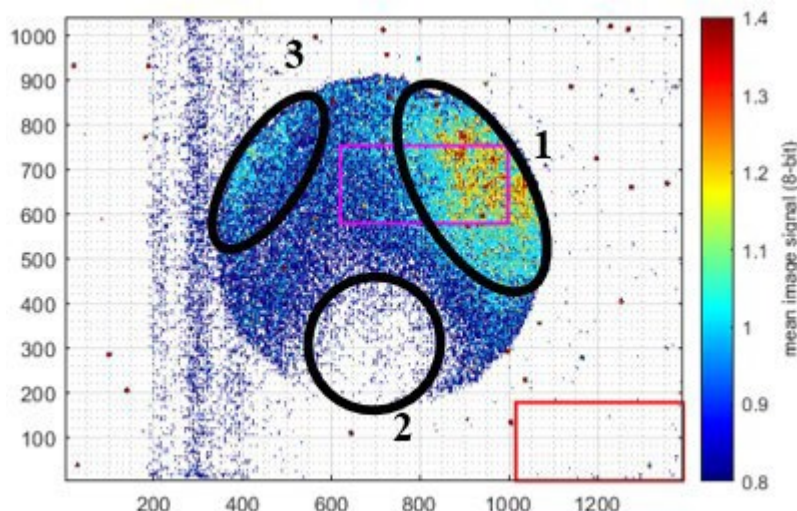
Visualisiert man das mittlere Bild als Konturdiagramm (Konturwerte: 0,8, 1,0, 1,2, 1,4), so werden die Orte mit mehr lichtinduzierenden Verbrennungsbereichen deutlicher dargestellt:

Unter Berücksichtigung der geometrischen Ausrichtung der Sprühkegel (wie in Abbildung 11 dargestellt) wird angenommen, dass die Bereiche (1) und (3) in Abbildung 12 durch das Vorhandensein von Kraftstoffeinspritzung innerhalb des Abbildungsbereichs verursacht werden. Ferner zeigen die Bereiche (1) und (3), dass die Kraftstoffstrahlen in den äußersten Bereichen des Strahls in Bezug auf die Einspritzdüsen spitze nicht drastisch durch die Ladungsbewegung beeinflusst zu werden scheinen.

Das extrem niedrige Eigenlichtsignal der Verbrennung deutet auf einen rußarmen Verbrennungsprozess im Vergleich zur Dieselmotorkraftstoffverbrennung hin. Dies ist auf den geringeren Kohlenstoffgehalt des OME zurückzuführen. Eine Anpassung der Belichtungszeit der Kamera ermöglichte die Aufnahme eines niedrigen Signals zur Erkennung des Eigenlichts, das das Verbrennungsgeschehen im Zylinder global über den Motorzyklus erfasst.

Daher kann auf Basis der endoskopischen Untersuchungen in der vorliegenden Studie nur eine qualitative und keine quantitative Analyse durchgeführt werden. Nichtsdestoweniger fällt das resultierende Signal mit der Injektor-Architektur (Strahlrichtung) des Injektors zusammen, was auf eine sehr geringe Rußbildung im Bereich (2) und eine leicht erhöhte Rußbildung in den Bereichen (1) und (3) hinweist. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Verbrennung als nahezu flammenlos angenommen wird.

Abbildung 13 fasst beispielhaft das nachbearbeitete Bild mit den drei unterschiedlichen Bereichen bei einer Motordrehzahl von 1200 min⁻¹ und 50 % Last zusammen – ein Bereich mit höherem Signalanteil im rechten oberen Bereich des sichtbaren Brennraums (1), ein eher signalarmer Bereich in der unteren Mitte (2) und die



Peripherie eines scheinbar signalreichen Bereichs im oberen linken Bereich (3).

Abbildung 10: Das Durchschnittsbild von Abbildung 13 als Konturdiagramm. Bild: Peter Weigand

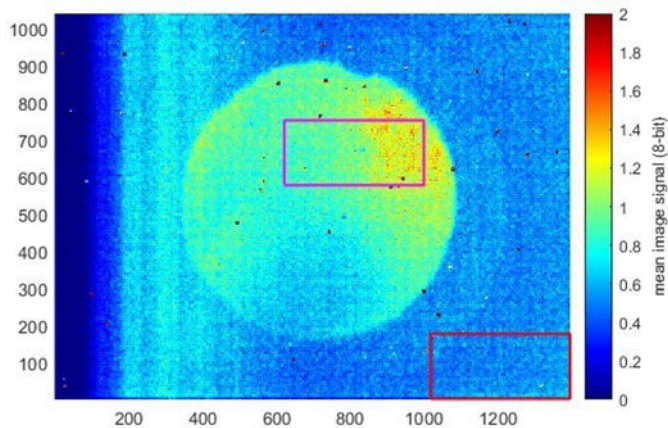


Abbildung 12: Das nachbearbeitete Bild gemittelt über das gesamte Verbrennungsereignis bei 1200 min⁻¹ und 50 % Motorlast: Bild: Peter Weigand

4.3 Experimenteller Ansatz

Wie bereits beschrieben, bietet der Motor die Möglichkeit, den Modus Operandi für die Zylinder 1 und 4 unabhängig voneinander zu wählen. Der vierte Zylinder des Motors wird mit monovalenter Kraftstoffeinspritzung (OME) betrieben und nutzt ein Hochdruck-Common-Rail-Einspritzsystem. Der erste Zylinder verfügt über ein bivalentes Einspritzsystem, während er den gesamten Abgasstrom von Zylinder 4 ansaugt. Gasförmiges Ammoniak wird in den Ansaugkanal in der Nähe des Einlassventils von Zylinder 1 und in Strömungsrichtung eingespritzt, wodurch das Ammoniak direkt in den Abgasstrom des vierten Zylinders gemischt wird. Als Zündquelle wird OME verwendet, wobei das gleiche Common-Rail-Einspritzsystem wie bei Zylinder 4 zum Einsatz kommt. Da Zylinder 1 im Dual-Fuel-Modus (DF) betrieben wird, kann seine Last zwischen Ammoniak und OME aufgeteilt werden, was die sogenannte Substitutionsrate bestimmt.

Die Last wird so gesteuert, dass sie für beide Zylindern gleich ist, was einen Vergleich der Wirkungsgrade und Abgasemissionen zwischen den Zylindern zulässt. Mit zunehmender Last nimmt die O₂-Konzentration am Auslass von Zylinder 4 ab, so dass der Sauerstoffgehalt des Ansauggemisches für Zylinder 1 dessen Last begrenzen könnte.

Mit anderen Worten: beide Zylinder stellen ein System von in Reihe geschalteten Reaktoren dar. Diese gegenseitige Abhängigkeit hat zwei Gründe:

- Ermittlung der Motorbetriebsbedingungen für die stabilste und effizienteste Ammoniakumwandlung im DF-Betrieb bei unterschiedlichen Substitutionsraten
- Da Ammoniak als Reduktionsmittel für die NO_x-Umwandlung in Nachbehandlungssystemen mit selektiver katalytischer Reduktion (SCR) verwendet wird, möchten wir seine Effizienz im Nicht-SCR-Modus in einem Motorzylinder untersuchen. Der Ansaugstrom von Zylinder 1 enthält alle Abgasemissionen einschließlich NO_x aus Zylinder 4. Ein Vergleich zwischen der NO_x-Konzentration im Ansaug- und Abgasstrom von Zylinder 1 soll die Nicht-SCR-Effizienz des Systems charakterisieren.

4.3.1 OME monovalente Kraftstoffeinspritzung (Zylinder 4)

Die monovalente Kraftstoffeinspritzung betrifft bei allen in dieser Studie vorgestellten Messungen nur Zylinder 4. Die in Zylinder 4 verwendeten Einspritzschemata bestehen aus drei Einspritzereignissen: Pilot1, Pilot2 und einer Haupteinspritzung. Da die Dauer von Pilot2 und Haupteinspritzung in den meisten Betriebspunkten vergleichbar ist und zudem ihr Abstand klein ist, können diese beiden Ereignisse als Split-Main-Strategie betrachtet werden, das heißt, die gesamte Haupteinspritzmenge wird auf zwei Ereignisse aufgeteilt. Eine sorgfältige Kalibrierung des Motors in den gewählten Betriebspunkten führte zu einer Aufteilung zwischen den drei Einspritzereignissen in einem Bereich von 20-30-50 (Gewichts-%) für Pilot1, Pilot2 beziehungsweise Haupteinspritzung, wie in Abbildung 14 dargestellt. Diese Aufteilung wurde auch für den

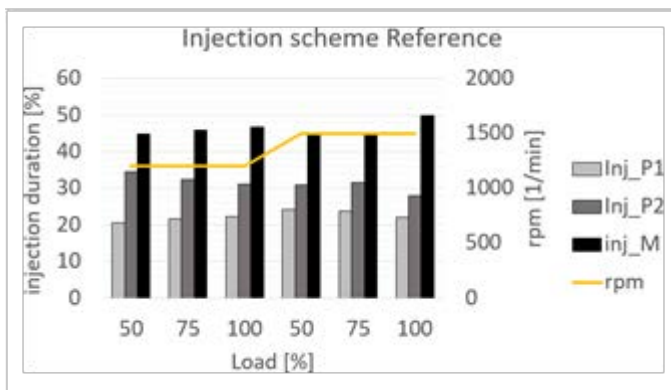
DF-Betrieb in Zylinder 1 beibehalten und diente als Basis für die spätere Referenz.

Zwei Motordrehzahlen, 1200 und 1500 min⁻¹ wurden untersucht, wobei die Motorlast in drei verschiedenen Stufen von 50 %, 75 % und 100 % durch Steuerung des effektiven Drehmoments von Zylinder 4 variiert wurde. Obwohl die Kalibrierung des Einspritzschemas verfeinert wurde, war es schwierig, bei jeder Drehzahl den thermischen Wirkungsgrad der Volllast zu erreichen.

Abbildung 15 zeigt die Kraftstoffbilanz, aus der hervorgeht, dass sich der Wirkungsgrad bei beiden Drehzahlen verschlechtert, wenn die Last sinkt. Aus der Differenz zwischen dem gelben Balken und der eingespritzten Gesamtmenge ist ersichtlich, dass bei 1200 min⁻¹ und 50 % Last mehr als 50 % der Menge im Vergleich zur Volllast benötigt wird.

Abbildung 16 zeigt die Einspritzzeitpunkte, wie sie in jedem Betriebspunkt angepasst wurden um den Kraftstoffverbrauch zu minimieren. Das Einspritzschema bei 50 % Last wurde bei den DF-Messungen als Referenz verwendet. Die Drosselung der Ansaugluft ermöglicht das Screening verschiedener Lambda-Werte (siehe Abbildung 17)

Abbildung 18 und Abbildung 19 zeigen die gemessenen Rohemissionen von Zylinder 4 über alle Messpunkte hinweg. Es ist offensichtlich, dass aus zwei Gründen eine rußarme Kalibrierung auf Kosten der NO_x-Emissionen gewählt wurde. Erstens, um die Ablagerung von Rußpartikeln im Endoskop zu vermeiden, und zweitens, um das Nicht-SCR-Potenzial von Ammoniak in Zylinder 1 mit hohen NO_x-Konzentrationen im



Einlass zu untersuchen.

Abbildung 13: Einspritzschema der Referenzpunkte. (Die linke y-Achse stellt die Massenverteilung der Einspritzungen für die monovalente OME-Kraftstoffeinspritzung dar. Die rechte y-Achse stellt die Motordrehzahl dar); Bild: Peter Weigand

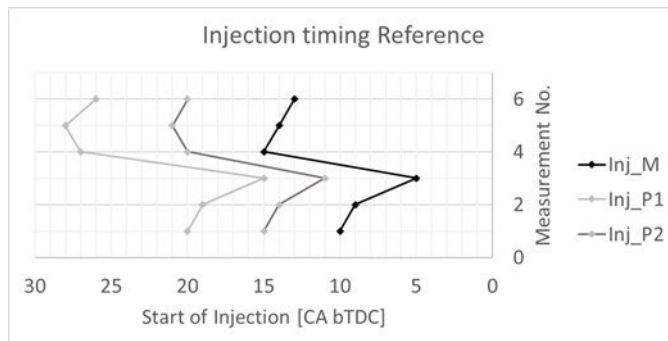


Abbildung 14: Lastverteilung der untersuchten Betriebspunkte. (Die linke y-Achse stellt den prozentualen Anteil an eingespritztem Kraftstoff nach Abbildung 14 dar. Die rechte y-Achse steht für die Motordrehzahl. Zusätzlich geben hellgelbe Striche die theoretische Mindestkraftstoffmenge an, wenn der thermische Wirkungsgrad auf dem gleichen Niveau wie bei den Volllastbedingungen gehalten werden könnte); Bild: Peter Weigand

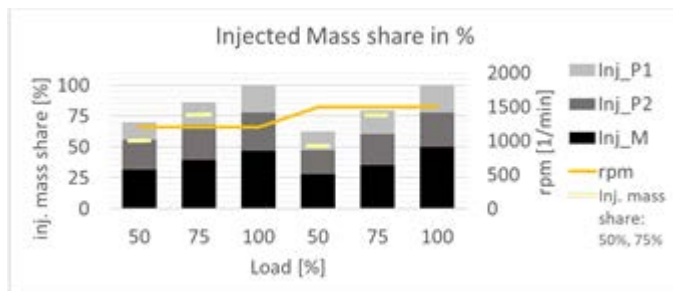


Abbildung 15: Einspritzzeitpunkte der Referenz; Bild: Peter Weigand

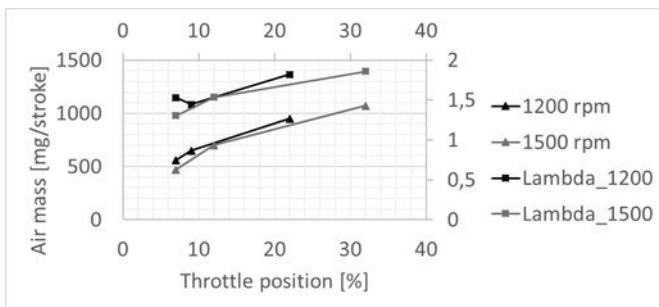


Abbildung 16: Lambda und Luftmassen der Referenz: Bild: Peter Weigand

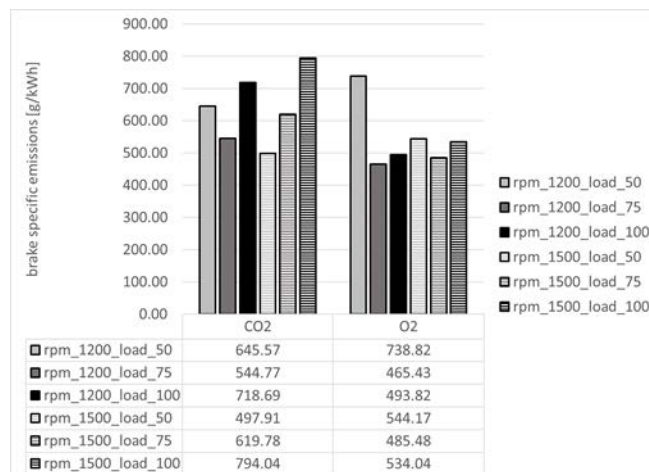


Abbildung 17: Spezifische HC-, NO_x- und CO-Emissionsreferenz: Bild: Peter Weigand

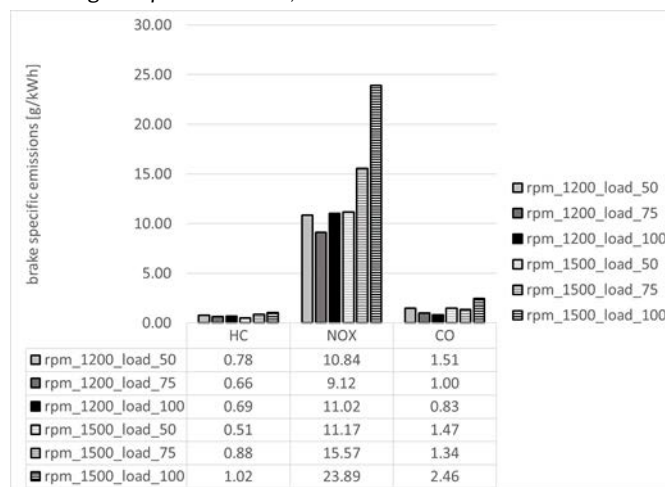


Abbildung 18: spezifische O₂- und CO₂-Emissionen der Referenzpunkte: Bild: Peter Weigand

4.3.2 OME-NH₃ Dual-Fuel-Betrieb (Zylinder 1)

Die Kalibrierung der Betriebspunkte des Kraftstoffs von Zylinder 4 – wie zuvor beschrieben – wurde bei den DF-Messungen von Zylinder 1 angewendet. Es wurde sichergestellt, dass die von beiden Zylindern erzeugten Leistungen identisch sind. Bei höheren Lasten wird der eBooster eingesetzt, um eine ausreichende Sauerstoffkonzentration am Einlass von Zylinder 1 (= Auslass von Zylinder 4) zu gewährleisten, um eine hohe Umsetzung von OME und NH₃ zu ermöglichen. Daher wird die Drosselklappe im Gegensatz zu den Referenzmessungen immer mit einem Alpha-Wert von 100 % betrieben. Es wurden zwei verschiedene Drehzahlen untersucht: 1200 min⁻¹ und 1800 min⁻¹.

Motordrehzahl 1200 min⁻¹

Bei diesem Screening wird ein Teil des OME-Kraftstoffs schrittweise durch NH₃ ersetzt, wobei der Energiegehalt zugrunde gelegt wird (energetische Substitution). Abbildung 20 zeigt die prozentuale gravimetrische Aufteilung zwischen den einzelnen Einspritzungen in jedem Betriebspunkt. In Abbildung 21 ist die Aufteilung der Kraftstoffmenge zwischen den Zylindern 1 und 4 in Abhängigkeit von der energetischen Substitutionsrate dargestellt.

Um die geringere laminare Flammgeschwindigkeit des NH₃ zu kompensieren, wird das Einspritzschema von Zylinder 1 geändert, um eine längere Zündverzögerung bei höheren Substitutionsraten zu berücksichtigen. Im Verlauf der Messungen wird die erste Piloteinspritzung ab Messung 2 (36 % Substitutionsrate) eliminiert, da sie weder bei der Verbrennungsstabilität noch beim Emissionsverhalten einen Vorteil bot.

Das entsprechende Einspritzschema ist in Abbildung 22 dargestellt. Weiterhin wurde der Abstand zwischen Pilot2 und der Haupteinspritzung reduziert (Split-Main-Strategie), um eine robuste Verbrennung und einen stabilen Drehmomentaufbau zu gewährleisten. Generell wurde das Einspritzschema in Abhängigkeit von der Substitutionsrate angepasst, um eine stabile Verbrennung zu gewährleisten und gleichzeitig die Rohemissionen zu reduzieren. Obwohl die Messungen 3 bis 5 nahezu identische Substitutionsraten von etwa 44 % zeigen, wird die Auswirkung der Variation auf die Emissionen untersucht, indem die Geschwindigkeit des eBoosters und damit die Luftmasse variiert wird (siehe Abbildung 23).

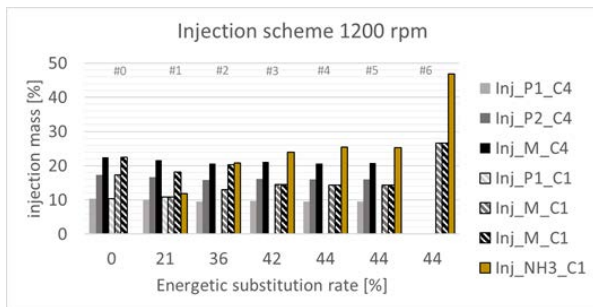


Abbildung 19: Einspritzschema bei 1200 min⁻¹. 100 % entspricht der gesamten Kraftstoffmenge (Zyl 1 und Zyl 4 – falls zutreffend) in jedem Betriebspunkt. Bild: Peter Weigand

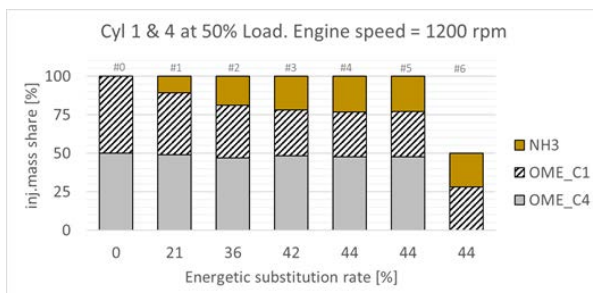


Abbildung 20: Lastverteilung bei 1200 min⁻¹. OP #6: Zylinder 4 geschleppt und Zylinder 1 befeuert. Bild: Peter Weigand

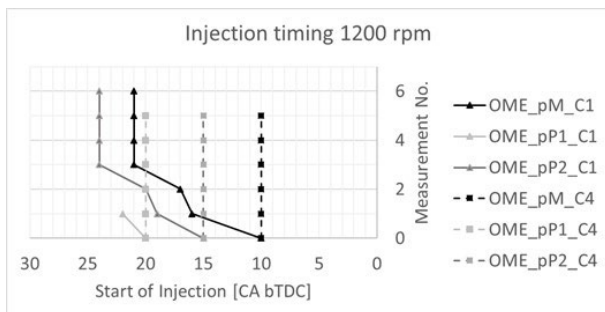


Abbildung 21: Einspritzzeitpunkte bei 1200 min⁻¹. Bild: Peter Weigand

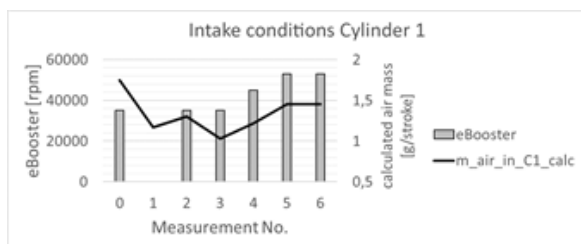


Abbildung 22: Ansaugbedingungen Zylinder 1. eBooster-Drehzahl und Ansaugluftmasse bei 1200 min⁻¹. Bild: Peter Weigand

Motordrehzahl 1800 min⁻¹

Es gibt zwei Referenzpunkte mit identischen Einspritzereinstellungen und Lasten, aber ohne den Betrieb von Zylinder 1 (Messung Nr. 7 und 8 aus Abbildung 25 bis Abbildung 27). Der einzige Unterschied liegt im Luftmanagement des Motors, da die erste Referenz (Messung Nr. 7) ohne eBooster-Betrieb und Messung Nr. 8 mit einer eBooster-Drehzahl von 35000 min⁻¹ durchgeführt wurde (Abbildung 27).

Die beiden folgenden Messungen (Nr. 9 und 10) umfassen den Betrieb von Zylinder 1.

Nr. 9 wurde mit der gleichen Einspritzereinstellung wie Zylinder 4 und im 100%igen OME-Betrieb ermittelt. Das Einspritzschema wurde durch eine leichte Verschiebung um 1 °CA angepasst und ist in Abbildung 25 und 24 dargestellt. Es wird angenommen, dass diese Verschiebung aufgrund der geringeren Sauerstoffkonzentration in der Ansaugmasse von Zylinder 1 erforderlich ist. Die Lastverteilung war 50:50, wie in Abbildung 24 dargestellt.

Nr. 10 beinhaltet die Substitution von OME-Kraftstoff durch NH₃ (siehe Abbildung 25) mit einer energetischen Substitutionsrate von 40 % für Zylinder 1. Es zeigt sich, dass die Last in Zylinder 1 etwas höher ist (Abbildung 25 und 24). Entsprechend der geringeren laminaren Flammgeschwindigkeit von Ammoniak wird das Einspritzschema angepasst. Durch den Wegfall der Piloteinspritzung 1 und die Verringerung des Abstands zwischen der Piloteinspritzung 2 und der Haupteinspritzung konnte eine robuste Verbrennung und Drehmomenterzeugung erreicht werden.

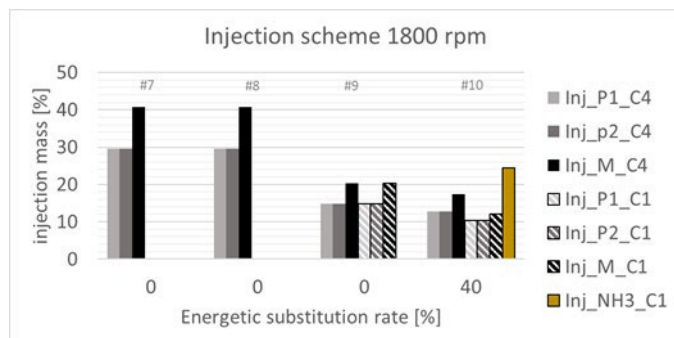


Abbildung 23: Einspritzschema bei 1800 min⁻¹. 100 % entspricht der gesamten Kraftstoffmenge (Zyl 1 und Zyl 4 – falls zutreffend –) in jedem Betriebspunkt. Bild: Peter Weigand

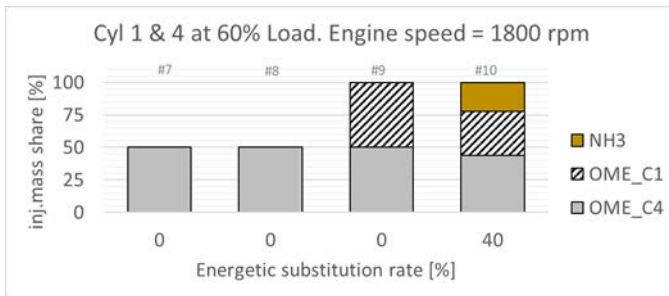


Abbildung 24 Lastverteilung bei 1800 min⁻¹. OP #7 und #8 Zyl 4 befeuert, Zyl 1 geschleppt. Bild: Peter Weigand

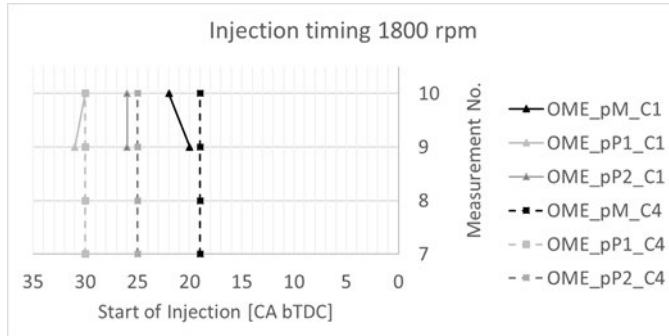


Abbildung 25: Einspritzzeitpunkt bei 1800 min⁻¹. Bild: Peter Weigand

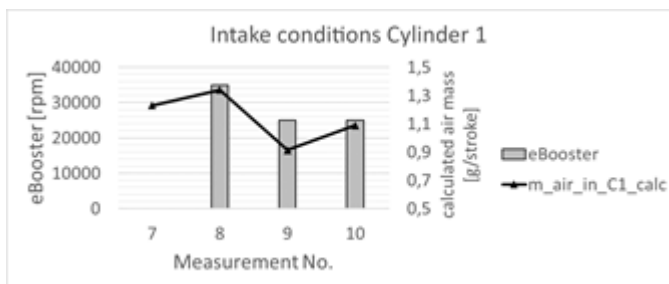


Abbildung 26: Ansaugbedingungen Zylinder 1. eBooster-Drehzahl und Ansaugluftmasse bei 1800 min⁻¹. Bild: Peter Weigand

4.4 Analyse der Emissionsergebnisse

4.4.1 Druckindizierung und Wärmefreisetzung

Die Zylinderdruckindikation ist ein sehr wichtiges Instrument, um weitere Erkenntnisse über den Verbrennungsprozess zu gewinnen. Für diese Arbeit wird das im Abschnitt Prüfstand beschriebene Indizierungssystem zur Erfassung der kurbelwinkelaufgelösten Druckverläufe verwendet. Anhand dieser Erkenntnisse können nützliche Informationen über den Beginn und die Dauer der Verbrennung sowie über die Kraftstoffumsetzung und die Wärmefreisetzung gewonnen werden.

Die Messungen wurden bei zwei verschiedenen Motordrehzahlen, 1200 und 1800 min⁻¹ durchgeführt. Bei 1200 min⁻¹ wurden sechs Messungen durchgeführt, die im folgenden Abschnitt getrennt für Zylinder 4 und Zylinder 1 besprochen werden.

1200 min⁻¹

Zylinder 4

Der Druckverlauf von Zylinder 4 ist in Abbildung 28 dargestellt. Die entsprechenden Kurven stellen die fünf Messungen dar, bei denen eine Verbrennung von flüssigem Kraftstoff (OME) stattfand.

Die Unterschiede in der Verdichtungskurve in der Nähe des oberen Totpunkts werden durch Schwankungen der Frischluftmasse verursacht, wie in Abbildung 28 dargestellt. Für alle Betriebspunkte blieb die Last von Zylinder 4 unverändert.

Die entsprechenden berechneten Wärmefreisetzungen sind in Abbildung 30 dargestellt. Drei lokale Maxima in den Wärmefreisetzungscurven spiegeln das Einspritzmuster wider, während die höchste Wärmefreisetzung um den oberen Totpunkt auftritt. Schwankungen des Ladedrucks und des Abgasdrucks erklären die beobachteten Streuungen in den Wärmefreisetzungscurven.

Die Steigung, die für Start und Ende der Verbrennung hoch ist, ist sehr ähnlich, was eine gute Reproduktion der Messungen zeigt. Die Reproduzierbarkeit der Messungen zeigt sich auch bei der Verbrennungsgeschwindigkeit, die in Abbildung 29 dargestellt ist. Die berechneten Verbrennungsdauern (BD), welche die Zeit (in Kurbelwinkel) zwischen 10 und 90 % der kumulierten Wärmefreisetzung darstellt, liegen bei diesen Messungen alle im gleichen Bereich. Die kleine Abweichung von 1,5°CA ist akzeptabel. Der B50, der die Position darstellt, an der 50 % der zugeführten Energie umgesetzt wurden, bleibt für alle fünf Messungen gleich, was gewollt war und sich aus der Nachbearbeitung der Druckanzeige und der Wärmeabgaben ergibt.

Da Zylinder 4 nur als "Spenderzylinder" für die Konditionierung von Zusammensetzung und Temperatur am Einlass von Zylinder 1 diente, wird die Analyse nicht weiter ausgeführt, da der Schwerpunkt auf Zylinder 1 liegt.

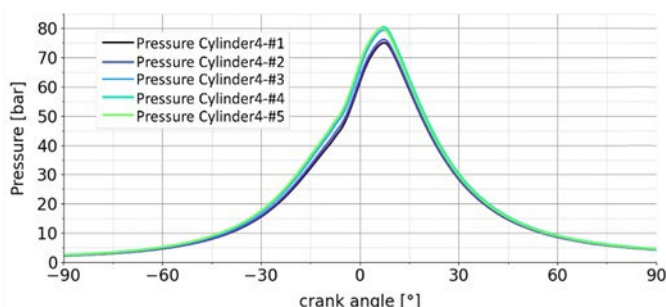


Abbildung 27: Zylinderdruck für Zylinder 4 bei 1200 min⁻¹. Bild: Fabian Großman

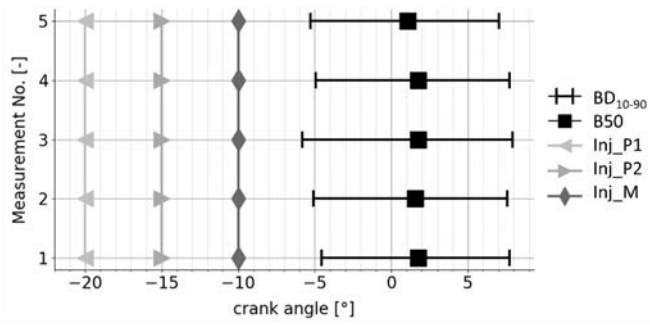


Abbildung 28: Brenndauer und Einspritzung für Zylinder 4 bei 1200 min⁻¹. Bild: Fabian Großmann

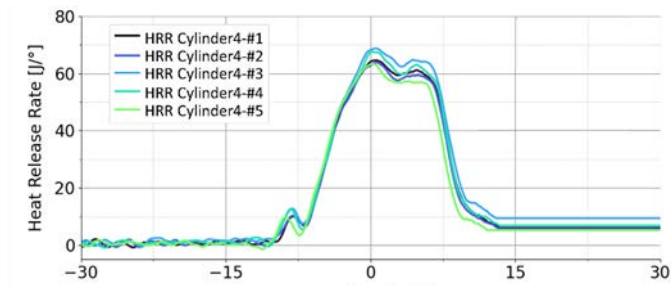


Abbildung 29: Wärmefreisetzungsrate für Zylinder 4 bei 1200 min⁻¹. Bild: Fabian Großmann

Zylinder 1

Der gesamte Abgasstrom von Zylinder 4 wird Zylinder 1 zugeführt, während in dessen Saugrohr Ammoniak eingespritzt wird, um eine vorgemischte Ansaugzusammensetzung zu bilden. Das angesaugte Kraftstoffgemisch wird dann durch zwei oder drei OME-Einspritzungen als externe Zündquelle gezündet.

Im Vergleich zu Zylinder 4 sind in den folgenden Diagrammen sechs Messkurven dargestellt (Abbildung 31). Da für die Messung Nr. 6 Zylinder 1 von einem unbefeuerten (Frischluft-)Zylinder 4 gespeist wurde, ist die zusätzliche Kurve dargestellt.

Die unterschiedlichen Steigungen bei der Verdichtung sind auf den gleichen Grund wie bei Zylinder 4 zurückzuführen. Die Massenerhaltung bewirkt bei beiden Zylindern die gleichen Effekte. Die Linien für die Messungen 1 bis 5 zeigen die erwarteten Kurven. Die Kurven von Messung Nr. 1 und 2 sowie von Messung 3 bis 5 sind wiederum nahezu deckungsgleich.

Der Unterschied im Maximaldruck bei Messung Nr. 1 und 2 ist auf die unterschiedliche Menge des zugeführten Brennstoffs zurückzuführen; die Ammoniakmasse wurde fast verdoppelt, während die OME-Masse von Nr. 1 bis 2 konstant gehalten wurden. Die Verschiebung zum späteren Auftreten des Spitzendrucks bei Messung Nr. 2 ist auf den verzögerten Zeitpunkt der ersten Einspritzung zurückzuführen.

Bei der Messung Nr. 1 werden drei OME-Einspritzungen vorgenommen (22 °, 19 ° und 16 ° Kurbelwinkel vor OT), während Nr. 2 mit nur zwei Einspritzungen (20 ° und 17 ° Kurbelwinkel vor OT) betrieben wird. Darüber hinaus verzögert eine steigende Ammoniakmenge im Ansaugtrakt die Zündung von OME bei konstantem SOI. Dies lässt sich auch an der Wärmefreisetzung in Abbildung 33 ablesen.

Der Spitzenwert der Wärmefreisetzung bei Messung Nr. 2 wird später erreicht als bei Messung Nr. 1. Auch die Steigung nach dem entsprechenden Spitzenwert ist bei Nr. 2 weniger steil, was die langsamere Verbrennung des mit Ammoniak versetzten Gemisches bestätigt.

Die Messungen Nr. 3 bis 5 zeigen ähnliche Druckkurven mit einem unterschiedlichen Maximaldruck. Dies stimmt mit den Erwartungen überein, da die OME-Masse und die Einspritzschemata unverändert bleiben. Der unterschiedliche Maximaldruck wird durch die unterschiedliche Ammoniakmasse verursacht, die bei Messung Nr. 3 am geringsten war.

Die früheren Druckanstiege von Nr. 3 bis 5, im Vergleich zu 1 und 2, sind auf den fortgeschrittenen Einspritzzeitpunkt zurückzuführen. Analog zu Nr. 2 gibt es nur noch zwei Einspritzungen, aber wiederum früher (24 und 21 °CA vor OT). Außerdem ist die Zeitdifferenz zwischen der ersten Voreinspritzung und der Haupteinspritzung geringer als bei Messung Nr. 1, um eine stabilere Verbrennung zu gewährleisten.

Obwohl der Einspritzbeginn 2 ° Kurbelwinkel früher eintritt, bleibt die Position des maximalen Drucks unverändert. Auch hier zeigt sich der Einfluss von Ammoniak auf die Zündung von OME.

Im Vergleich zu Zylinder 4 sind die einzelnen Einspritzungen in der Wärmefreisetzungskurve nicht mehr zu erkennen. Andererseits ist der Beginn der Wärmefreisetzung verzögert und weniger steil als in Zylinder 4, was auf die Zündverzögerung zurückzuführen ist. Nach der Zündung verbrennt das gut homogenisierte Ammoniak-Abgas-Gemisch mit hoher Umsatzrate.

Von Messung Nr. 5 bis 6 blieben die Einstellungen für Zylinder 1 unverändert, der einzige Unterschied besteht darin, dass Zylinder 4 durch Abschaltung seiner Kraftstoffeinspritzung nicht befeuert wird. Wie bereits erwähnt, soll dies die Auswirkungen unterschiedlicher thermodynamischer Bedingungen und Gemisch-Zusammensetzungen auf die DF-Verbrennung zeigen. Obwohl der Einspritzbeginn derselbe ist wie bei den Messungen Nr. 3 bis 5, steigt der Druck bei Nr. 6 früher und steiler an und erreicht früher einen höheren Wert. Dies hängt mit dem kurzen Zündverzug der OME-Einspritzung zusammen, der offensichtlich durch die höhere O₂-Konzentration im Einlass von Zylinder 1 verursacht wird. Die Wärmefreisetzung für diese Messung zeigt das gleiche Verhalten, da die Steigung sehr hoch ist und keine Verzögerung am Anfang auftritt, wie bei den Messungen Nr. 1 bis 5 zu beobachten ist. Die Anpassung des Einspritzschemas mit steigender Ammoniakmenge kann anhand der Verbrennungsraten in Abbildung 32 erklärt werden. Auf der linken Seite sind die Einspritzzeitpunkte mit der Anzahl der Einspritzungen dargestellt.

Es ist ersichtlich, dass die B50 für die Messungen Nr. 1 und 3 bis 5 innerhalb von weniger als ± 1 °CA um den oberen Totpunkt liegen. Die Brenndauer bleibt in einem ähnlichen Zeitfenster. Der B50 für die Messung Nr. 2 liegt später, was bereits aus den Druckkurven und Wärmefreisetzungen zu erwarten war.

Wie bereits erwähnt, beginnt die Verbrennung bei Nr. 6 früher, was auch in Abbildung 32 zu sehen ist. Die 10 – 90 %ige BD beginnt etwa 4 °CA früher als bei den anderen Messungen der Fall ist, und B50 erscheint vor dem OT. Darüber hinaus ist die BD insgesamt kürzer. Dies zeigt den Effekt, dass OME bei einer höheren Sauerstoffkonzentration im Ansaugtrakt schneller zündet, aber die Umsetzung von Ammoniak langsamer abläuft. Dies zeigt sich auch in der Ausgangsleistung, die bei Nr. 6 um 3 Nm geringer ist im Vergleich zu Nr.5.

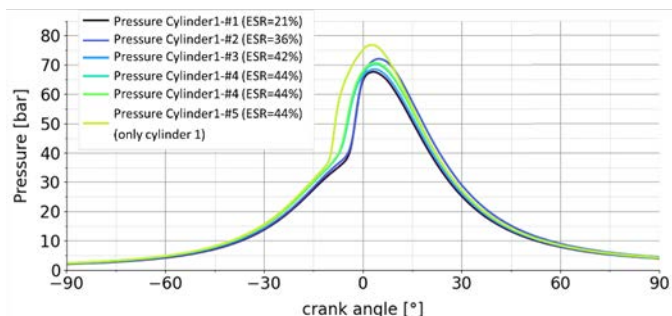


Abbildung 30: Zylinderdruck für Zylinder 1 bei 1200 min⁻¹. ESR: Energetische Substitutionsrate. Bild: Fabian Großmann

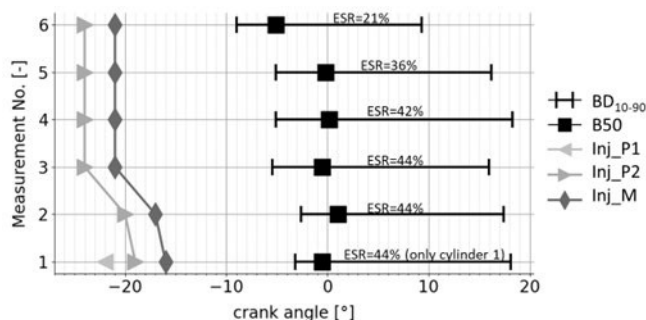


Abbildung 31: Brenndauer und Einspritzung für Zylinder 1 bei 1200 min⁻¹. ESR: Energetische Substitutionsrate. Bild: Fabian Großmann

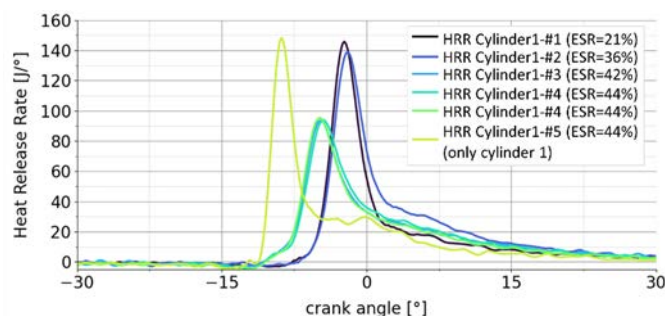


Abbildung 32: Wärmeabgabe für Zylinder 1 bei 1200 min⁻¹. ESR: Energetische Substitutionsrate. Bild: Fabian Großmann

1800 min⁻¹

Die zweite Messreihe wurde bei 1800 min⁻¹ durchgeführt. Insgesamt wurden vier Messungen durchgeführt, aber nur zwei mit einer Verbrennung in Zylinder 1. Aus diesem Grund beschränkt sich die Analyse der Druckkurven und Wärmefreisetzungen auf diese beiden Messungen.

Zylinder 4

Einspritzschemata, Kraftstoffmasse und Ladedruck blieben bei beiden Messungen für Zylinder 4 unverändert. Aus diesem Grund sind beide Druckkurven in Abbildung 34 mit ihren Maxima nach OT deckungsgleich.

Aufgrund der höheren Drehzahl ist die Zeit pro Kurbelwinkelgrad kürzer, was dazu geführt hat, dass die Einzeleinspritzungen – bei fast gleichem Abstand wie bei den niedrigeren Drehzahlen – in der Wärmefreisetzungskurve nicht mehr zu unterscheiden sind (Abbildung 36).

Da der SOI für die ersten Piloteinspritzungen im Vergleich zur niedrigeren Drehzahl 10 °CA früher liegt, tritt auch die maximale Wärmefreisetzung früher ein, ebenso wie der Beginn der Verbrennung.

Der B50-Punkt liegt bei diesen Einstellungen und Messungen bereits vor dem OT, wie in Abbildung 35 dargestellt.

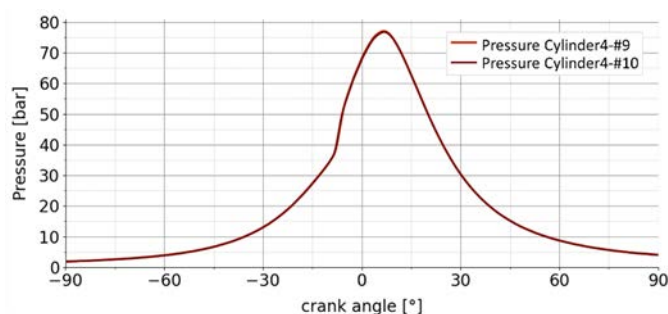


Abbildung 33: Zylinderdruck für Zylinder 4 bei 1800 min⁻¹. Bild: Fabian Großmann

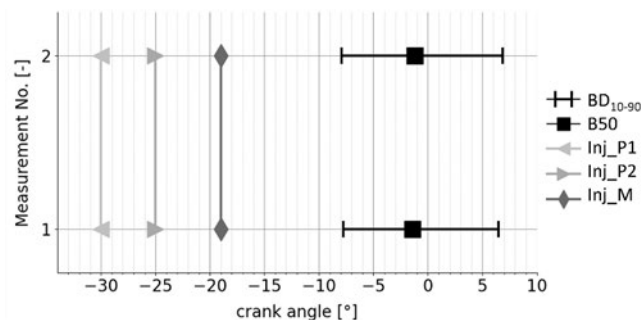


Abbildung 34: Brenndauer und Einspritzung für Zylinder 4 bei 1800 min⁻¹. Bild: Fabian Großmann

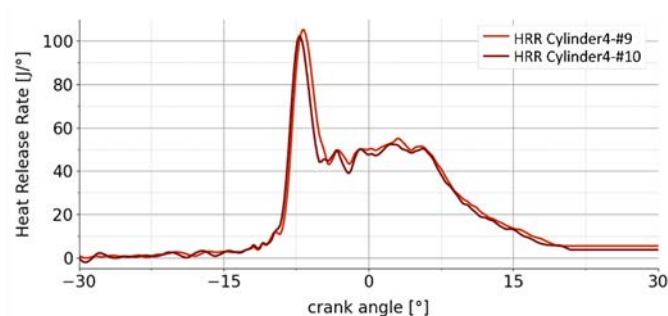


Abbildung 35: Wärmeabgabe für Zylinder 4 bei 1800 min⁻¹. Bild: Fabian Großmann

Zylinder 1

Die Methode für die beiden Messungen mit Verbrennung in Zylinder 1 bestand darin, die Auswirkungen des Ammoniaks auf die Emissionen zu vergleichen. Die erste Messung, Nr. 9, stellt einen monovalenten Kraftstoffbetrieb (nur OME) dar. Die eingespritzte Kraftstoffmasse ist identisch mit der von Zylinder 4, und der Einspritzbeginn musste um 1 ° Kurbelwinkel vorgeschoben werden. Für Messung Nr. 10 wurde die Substitutionsrate durch Zugabe von Ammoniak erhöht. Die Einspritzzeitpunkte wurden für den DF-Betrieb angepasst.

Aufgrund des geringeren Sauerstoffgehalts im Ansaugkanal von Zylinder 1 ist die maximale Wärmeabgabe um den Faktor 1,5 geringer (Abbildung 39). Dies spiegelt sich auch in der Leistungs- und Drehmomentabgabe wider, die bei gleicher zugeführter Kraftstoffmasse um 9 Nm geringer ist als bei Zylinder 4. Andererseits ist die Brenndauer länger, mit einem früheren Beginn und einem späteren Ende sowie einem verzögerten B50-Punkt, der nach dem oberen Totpunkt liegt (Abbildung 38). Analog zu den Messungen bei niedrigeren Drehzahlen wird der Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf das Zünd- und Verbrennungsverhalten deutlich.

Für den Dual-Fuel-Modus wurde die Einspritzung zum OT hin verschoben und der Abstand zwischen den drei verwendeten Einspritzungen verringert. Die Position des maximalen Drucks liegt im Vergleich zum monovalenten Kraftstoffmodus etwas früher (Abbildung 37). Aufgrund der verzögerten Einspritzung erfolgt der Druckanstieg später, aber steiler, und erreicht einen höheren Maximaldruck. Die Motorlast blieb zwischen den beiden Messungen gleich.

Obwohl der Beginn und das Ende der Verbrennung später eintreten, ist der B50-Punkt im Vergleich zu Nr. 9 früher, was auf den höheren Spitzenwert der Wärmefreisetzung zurückzuführen ist. Die Verzögerung des Einspritzzeitpunkts war notwendig, da selbst bei diesen Einstellungen B50 etwas vor OT liegt. Der geringe Abstand zwischen den drei Einspritzungen führte zu einer gleichmäßigen Verbrennung.

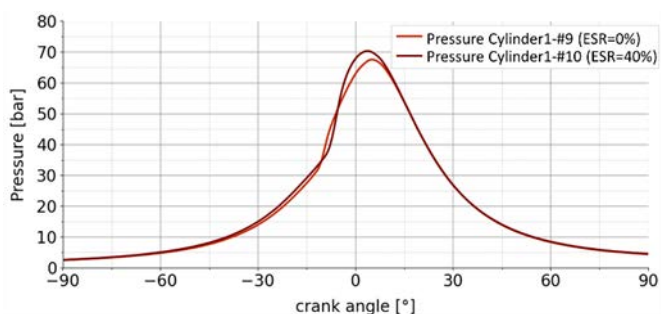


Abbildung 36: Zylinderdruck für Zylinder 1 bei 1800 min⁻¹. ESR: Energetische Substitutionsrate. Bild: Fabian Großmann

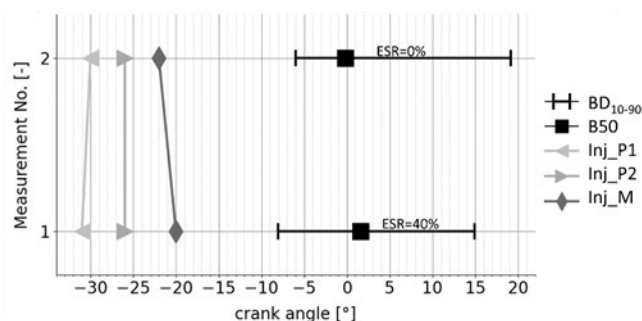


Abbildung 37: Brenndauer und Einspritzung für Zylinder 1 bei 1800 min⁻¹. ESR: Energetische Substitutionsrate. Bild: Fabian Großmann

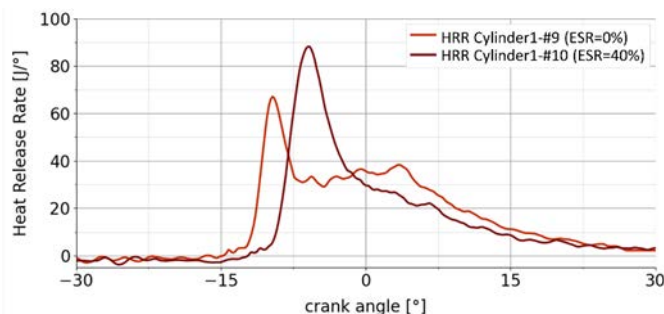


Abbildung 38: Wärmeabgabe für Zylinder 1 bei 1800 min⁻¹. ESR: Energetische Substitutionsrate. Bild: Fabian Großmann

4.4.2 Zusammensetzung des verwendeten Kraftstoffs

Die Kenntnis der Kraftstoffzusammensetzung ist von eminenter Bedeutung, um das Emissionsverhalten bei der motorischen Verbrennung richtig zu analysieren und zu interpretieren. Der in unserer Studie verwendete OME-Kraftstoff hat die in Tabelle 4 angegebene Zusammensetzung, die auf der Kraftstoffanalyse des Herstellers beruht.

Tabelle 4: Zusammensetzung des verwendeten Brennstoffs

| H ₃ C-O-(CH ₂ O) _i -CH ₃ | → | C _n H _m O _z | | |
|--|---------------|--|-------|------|
| OME-type (i) | Mol Frac. [-] | n | m | z |
| OME2 | 0.006 | 4 | 10 | 3 |
| OME3 | 0.735 | 5 | 12 | 4 |
| OME4 | 0.242 | 6 | 14 | 5 |
| OME5 | 0.008 | 7 | 16 | 6 |
| OME6 | 0.001 | 8 | 18 | 7 |
| Mean | --- | 5.26 | 12.51 | 4.26 |

Die Berechnungen werden mit den Mittelwerten von n, m und z aus Tabelle 4 durchgeführt. Die Mittelwerte zeigen, dass das Gemisch in der Nähe von OME3 liegt und sein Kohlenstoffgehalt dementsprechend 43,89 Gewichts-% beträgt.

Die Substitution eines kohlenstoffhaltigen Kraftstoffs, das heißt OME durch Ammoniak, führt zu einer zwingenden Verringerung des CO₂-Ausstoßes. Es ist klar, dass der CO₂-Vorteil auch von der Umsetzungseffizienz des Dual-Fuel-Kraftstoffs abhängen kann.

Die gemessenen Rohemissionen sind gemäß der "Regelung Nr. 49 der Wirtschaftskommission der Vereinten Nationen für Europa (UN/ECE) Emissionen von mit Erdgas oder Flüssiggas betriebenen Selbstzündungs- und Fremdzündungsmotoren" aus dem Amtsblatt der Europäischen Union (ab Seite L 103/89) korrigiert.

Auswirkung der Motordrehzahl

1200 min⁻¹

Die Streuung der CO₂-Werte auf der linken Seite (Zylinder 4) von Abbildung 40 spiegelt die Streuung des spezifischen Kraftstoffverbrauchs und damit den Einfluss der Rand- und Ausgangsbedingungen auf den thermischen Wirkungsgrad wider, wie in Abbildung 20 bis Abbildung 23 zusammengefasst.

Mit steigender Ammoniak-ESR wird ein CO₂-Vorteil erwartet, da NH₃ kein CO₂ emittiert. Unter der Annahme, dass der thermische Wirkungsgrad auf dem Niveau eines monovalenten Brennstoffbetriebs bleibt, sollte der CO₂-Vorteil linear mit der Ammoniak-ESR skalieren. Leider wird dies durch Abbildung 40 nicht bestätigt, da die Kurven von links (Zylinder 4) nach rechts (Zylinder 1) nicht parallel zueinander verlaufen. In Anbetracht der moderaten ESR von 21 % ist es offensichtlich, dass die theoretische maximale Reduzierung von 9 % nicht erreicht werden konnte, sondern nur ein CO₂-Vorteil von 4 %, was auf eine Verschlechterung der Motoreffizienz an dieser Stelle hinweist.

Hier ist eine genauere Analyse erforderlich, um das weitere Emissionsverhalten in diesem Betriebspunkt besser erklären zu können. Die höchsten CO-Emissionen treten vor allem bei 21 % ESR (Abbildung 41) über alle betrachteten Betriebspunkte bei 1200 min⁻¹ auf und sind auf Pilot1 in Zylinder 1 zurückzuführen (siehe Abbildung 22), weshalb Pilot1 in den übrigen Betriebspunkten eliminiert wird. Mit zunehmender Ammoniak-ESR in Zylinder 1 muss der Einspritzzeitpunkt für Pilot2 und main vorgezogen werden, um eine stabile und effiziente Umwandlung der beiden Kraftstoffe OME und NH₃ zu gewährleisten. Dies trägt zur Verringerung der spezifischen CO-Emissionen bei (Abbildung 23), mit Ausnahme des höchsten Wertes im Betriebspunkt 5, bei dem ein Anstieg der CO-Emissionen aufgrund von "sehr mageren"-Bedingungen zu beobachten ist. Ähnliche Tendenzen werden für die unverbrannten Kohlenwasserstoffe (UHC) beobachtet, obwohl ihre Werte um eine Größenordnung niedriger sind.

Allgemein lässt sich feststellen, dass NH₃-Konzentration, Prozesstemperatur und Sauerstoffkonzentration eine entscheidende Rolle spielen. Der Sauerstoffgehalt im Ansaugtrakt von Zylinder 1 schwankte in Abhängigkeit von der Belastung von Zylinder 4 zwischen 9 und 15 %. Bei allen Messungen führte die Ammoniak-ESR in Zylinder 1 zu einer NO_x-Reduktion im Abgas, unabhängig von Last und Motordrehzahl.

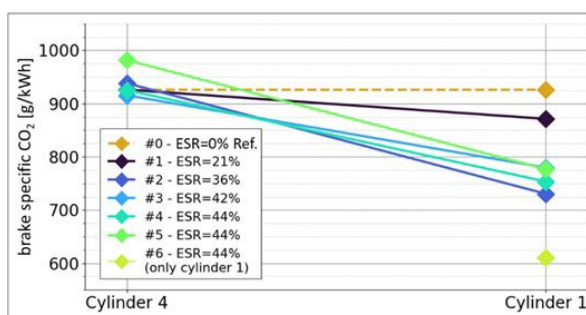
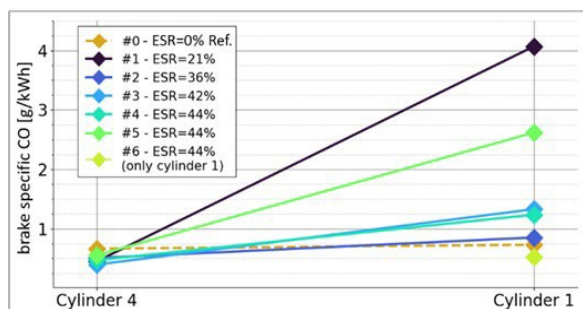


Abbildung 40: Leistungsbezogenes CO₂ bei 1200 min⁻¹ in Abhängigkeit von der energetischen Substitutionsrate (ESR). Orange gestrichelte Linie: monovalenter Kraftstoffbetrieb nur OME. Bild: Fabian Großmann

4.4.3 UHC und NO_x-Emissionen

Zusammen mit den CO₂- und CO-Emissionen umfassen die unverbrannten Kohlenwasserstoffe die Gesamtmenge des eingebrachten kohlenstoffhaltigen Brennstoffs – hier OME. Auch wenn die entsprechenden Massenanteile gering sind, sollte für eine verlässliche Aussage zum Verbrennungswirkungsgrad analog zu CO auch die UHC-Emissionen mit einbeziehen.

Die erste Messung zeigt den gleichen Wert von Zylinder 1 und Zylinder 4, ähnlich den Angaben zu den CO₂-Emissionen und im Gegensatz zu den Ergebnissen der CO-Emissionen.

Die Messung Nr. 2 zeigt Hinweise auf eine gute Kraftstoffumwandlungseffizienz bei Zylinder 1 im Vergleich zu Zylinder 4 und den anderen Messungen. Dies unterstützt die Vermutung eines hohen Verbrennungswirkungsgrades in diesem Betriebspunkt.

Eine Erhöhung des Luft-Kraftstoff-Verhältnisses bei gleichbleibenden Substitutionsbedingungen führt tendenziell zu einem Anstieg der unverbrannten (kohlenstoffhaltigen) Kraftstoffemissionen.

Abbildung 42 zeigt die zunehmenden UHC-Emissionen in beiden Zylindern. Die Steigungen der Messungen deuten auf eine bessere Umwandlungseffizienz bei Messung Nr. 4 und eine schlechtere bei Messung Nr. 5 im Vergleich zur dritten Messung von Zylinder 1 hin.

Da die Messungen Nr. 2 und 4 mit moderaten Luftmassen durchgeführt wurden und Abbildung 42 die niedrigsten Steigungen zeigt, deutet dies auf eine bessere Verbrennungseffizienz im Vergleich zu höheren oder niedrigeren Lambda-Werten hin (Messung Nr. 5 und 3). Die Messung Nr. 5 zeigt die schlechtesten Ergebnisse in Bezug auf den Kohlenwasserstoffausstoß von Zylinder 1, der sogar höher ist als der von Zylinder 4, bei dem keine Substitution verwendet wird.

Der Einfluss der AGR-Raten auf die UHC-Emissionen ist bei Messung Nr. 6 sichtbar, die die meisten unverbrannten Kohlenwasserstoffe aller Messungen aufweist. Es zeigt sich auch, dass mit einem höheren Lambda-Wert und der Substitution durch Ammoniak die UHC-Emissionen zunehmen.

Mit der Verwendung von Ammoniak als Zweitkraftstoff wird beabsichtigt, die NO_x-Rohemissionen des Motors zu reduzieren. Der erste Eindruck, den wir aus Abbildung 43 gewinnen, ist die zufriedenstellende Reduzierung der NO_x-Emissionen. Alle Messungen – mit Ausnahme der Messungen Nr. 2 und 5 – sind in der Lage, den Ausstoß von Stickoxiden etwa zu halbieren. Es wird vermutet, dass die Steigung der Kurven die Effizienz der Ammoniakumwandlung angibt.

Die erste Messung zeigt, dass auch bei relativ geringer Ammoniaksubstitution die Stickoxide deutlich reduziert werden können. Bei einer Gesamtsubstitutionsrate von 10,7 % werden die Emissionen von 7,8 g/kWh auf 4,1 g/kWh gesenkt. Es ist zu erwarten, dass sich diese Verringerung mit einer höheren Substitutionsrate noch verbessert. Die zweite Messung zeigt die höchste NO_x-Reduktion nach Zylinder 1, ein ähnliches Verhalten wurde bei den UHC-Emissionen beobachtet. Dies deutet auf die höchste Umwandlungseffizienz von Ammoniak hin. Mit zunehmender Luftmasse ändert sich auch die Veränderung der NO_x-Emissionen. Bei den UHC-Emissionen zeigt die Messung Nr. 4 eine höhere Reduktion als Messung Nr. 3. Messung Nr. 5 zeigt eine geringere Reduktionsrate durch Zylinder 1. Die Erhöhung der Luftmasse scheint bis zu einem bestimmten Punkt vorteilhaft zu sein, Messung Nr. 5 scheint dieses lokale Optimum zu überschreiten. Es wird vermutet, dass die zusätzliche Luftmasse die mittlere Temperatur in Zylinder 1 und damit die Reaktionsgeschwindigkeit der Ammoniakumsetzung senkt, die ohnehin schon eher schlechte Verbrennungseigenschaften aufweist. Bei nahezu gleichen Luftmassen scheinen die Messungen 2 und 4 vorteilhafte Bedingungen für die NO_x-Reduktion durch den gewählten Dual-Fuel-Ansatz aufzuzeigen.

Der NO_x-Emissionswert der Messung Nr. 6 ist mehr als viermal so hoch wie bei den vorherigen Messungen. Dies lässt vermuten, dass die niedrige Ansaugtemperatur für Zylinder 1 und das Fehlen verdünnter Bedingungen (ohne Verbrennung in Zylinder 4) für die Ammoniakverbrennung sehr ungünstig sind.

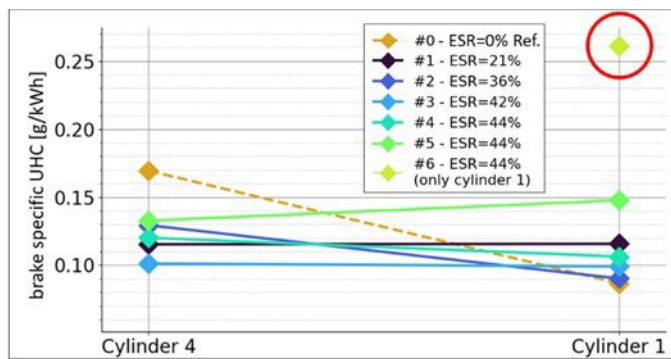


Abbildung 41: Leistungsbezogener unverbrannter Kohlenwasserstoff (UHC) bei 1200 min⁻¹ als Funktion der energetischen Substitutionsrate (ESR). Orange gestrichelte Linie: monoenergetischer Kraftstoffbetrieb nur OME. Bild: Fabian Großmann

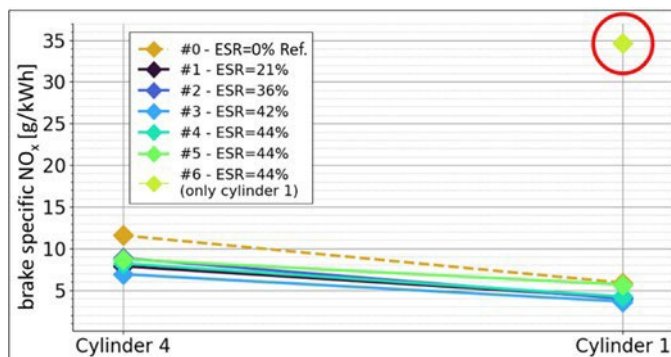


Abbildung 42: Leistungsbezogenes NO_x bei 1200 min⁻¹ als Funktion der energetischen Substitutionsrate (ESR). Orange gestrichelte Linie: monoenergetischer Kraftstoffbetrieb nur OME. Bild: Fabian Großmann

Zusammenfassung der Emissionen

Umwandlungswirkungsgrad, Emissionsbildung und Kraftstoffverbrauch sind miteinander verflochtene Elemente im Prozess der Drehmomentenerzeugung und sollten auch in der Summe analysiert werden.

Zusammenfassend zeigt die Messung Nr. 1 von Zylinder 4 niedrige CO₂- und CO-Emissionen bei leicht erhöhten HC-Emissionen. Dies deutet auf eine akzeptable Nachoxidation von CO, einen hohen Umwandlungswirkungsgrad und gleichzeitig einen (insgesamt) niedrigeren Kraftstoffverbrauch bei gleichbleibender Motorlast hin. Die NO_x-Emissionen sind mit den anderen Betriebspunkten vergleichbar, was auf vernachlässigbar kleine Abweichung der thermodynamischen Bedingungen hindeutet.

Für Zylinder 1, Messung Nr. 1 zeigen die Kohlendioxidwerte den höchsten Ausstoß in Abhängigkeit der Substitutionsrate. Gleichzeitig weisen die CO-Emissionen das geringste Potenzial für die Nachoxidation auf, während die unverbrannte Kraftstoffmenge (UHC) ähnlich hoch ist wie bei Zylinder 4.

Zusammen mit dem Einspritzzeitpunkt deutet dies auf eine akzeptable Umwandlungseffizienz hin, aber auch darauf, dass die Nachoxidation mehr Zeit oder höhere Temperaturen benötigen würde, um zufriedenstellende CO-Emissionen zu erzielen. Darüber hinaus zeigen die NO_x-Emissionen selbst bei moderaten Ammoniak-Substitutionsraten bereits ein großes Reduktionspotenzial.

In Zylinder 4, Messung Nr. 2 sind die Kohlendioxidemissionen bei Verwendung der gleichen Kraftstoffmenge wie bei den Messungen Nr. 1 – 4 leicht erhöht. Dies deutet auf eine höhere OME-Umsetzungsrate mit entsprechend geringerem thermischen Wirkungsgrad bei konstanter Last hin. Gleichzeitig zeigen die UHC-Werte erhöhte Messungen. Die NO_x-Emissionen unterstützen die Aussage der hohen Temperaturen bei der Verbrennung.

Zylinder 1, Messung Nr. 2 zeigt dagegen ein zufriedenstellendes Minderungspotenzial bei den CO₂- und HC-Emissionen – was hauptsächlich auf höhere Ammoniak-Substitutionsraten zurückzuführen sein dürfte. Die Kohlenmonoxid-Werte sind im Vergleich zu Zylinder 4 leicht erhöht, was auf die geringere Verbrennungsgeschwindigkeit des Ammoniaks zurückzuführen sein könnte.

Zusammengenommen deutet dies auf eine hohe Umwandlungseffizienz im Falle von OME in Zylinder 1 hin. Die gute NO_x-Reduktion deutet ebenfalls auf eine hohe Effizienz der Ammoniakverbrennung hin, was vermutlich durch die erhöhten Abgastemperaturen von Zylinder 4 unterstützt wird. Die drei Messungen mit steigender Luftmasse und konstanter Substitutionsrate (Nr. 3, 4, 5) zeigen die Empfindlichkeit gegenüber dem Luftmanagement. Steigende Kohlendioxid- und HC-Emissionen deuten auf eine Verringerung des Gesamtwirkungsgrades bei steigender Luftmasse für Zylinder 4 hin. Gleichzeitig deuten die Stickoxidemissionen auf höhere Verbrennungstemperaturen hin, was durch die Abgastemperaturmessungen von Zylinder 4 bestätigt wird. Dies deutet auf eine höhere Effizienz bei der OME-Umwandlung hin.

In Zylinder 1 (Messungen Nr. 3, 4 und 5) hatte die Luftmasse keinen signifikanten Einfluss. Die CO₂-Emissionen lassen auf die beste Kraftstoffeffizienz bei hoher Eingangsluftmasse schließen, während die HC-Werte ansteigen. Der Anstieg der Emissionen von unverbranntem Kraftstoff könnte durch niedrigeren Eingangstemperaturen erklärt werden, aber die Messungen zeigen steigende Werte für diese Variation.

Es wird davon ausgegangen, dass das Luftmanagement einen entscheidenden Einfluss auf die Verbrennungseffizienz von OME und NH₃ in unterschiedlicher Weise hat. Was die NO_x-Emissionen betrifft, so variiert das Reduktionspotenzial der Ammoniakverbrennung ebenfalls mit zunehmender Luftmasse.

Es wird erwartet, dass bei magerer Ammoniakverbrennung die NO_x-Emissionen drastisch ansteigen, während ein fetter Betrieb (< 1) den Nicht-SCR-Effekt von Ammoniak bei der Reduzierung der NO_x-Emissionen fördert. Dies wird im Abschnitt "Chemische Kinetik" untersucht und diskutiert. Nichtsdestoweniger zeigt die Beteiligung von Ammoniak in Zylinder 1 ein großes Reduktionspotenzial für die Stickoxidemissionen.

Die Werte der letzten Messung stellen für alle Emissionskomponenten immer ein Extrem dar. Während CO₂ und CO aufgrund des geringsten OME-Anteils im Kraftstoffgemisch ein Minimum erreichen, sind HC und NO_x deutlich höher. Wie bereits erwähnt, ist CO₂ das Reaktionsprodukt von OME. Mit einer hohen Ammoniak-ESR sinken die Kohlendioxidemissionen. Die UHC-Emissionen sind 2,5 mal höher, aber immer noch auf einem niedrigen Niveau von knapp über 0,25 g/kWh. Die NO_x-Emissionen sind bei Zylinder 1 mehr als achtmal so hoch. Dies zeigt, wie stark sich magere Bedingungen (hoch) und eine niedrige Ansaugtemperatur sowohl auf die Ammoniakumwandlung als auch auf die NO_x-Bildung auswirken.

1800 min⁻¹

Für die höhere Drehzahl von 1800 min⁻¹ lieferten zwei Referenzmessungen mit deaktiviertem und aktiviertem eBooster vergleichbare Werte hinsichtlich der Eingangszusammensetzung für Zylinder 1. Darüber hinaus wurden zwei weitere Messungen durchgeführt, nämlich die Messungen 9 und 10, die in den folgenden Diagrammen enthalten sind.

CO₂-Emissionen

Was die in Abbildung 44 dargestellten Kohlendioxidemissionen anbelangt, so zeigt Zylinder 4 bei beiden Messungen ungefähr den gleichen Wert. Da Einspritzmodus, Kraftstoffmasse und eBooster-Drehzahl unverändert bleiben, entspricht dies dem erwarteten Verhalten. Bei Messung Nr. 9 weist Zylinder 1 höhere CO₂-Emissionen auf. Da die Last beibehalten wurde, war die eingespritzte Kraftstoffmasse für Zylinder 1 im Vergleich zu Zylinder 4 leicht erhöht. Dies deutet auf einen schlechteren thermischen Wirkungsgrad von Zylinder 1 hin, bedingt durch die hohe Ansaugtemperatur von Zylinder 4 und die entsprechende Zusammensetzung der Abgase von Zylinder 4, die Zylinder 1 speisen. Mit einer Ammoniak-ESR von 40 % konnten die CO₂-Emissionen konstant gehalten werden, bei gleicher Leistung für die Messungen 9 und 10, aber mit weniger OME.

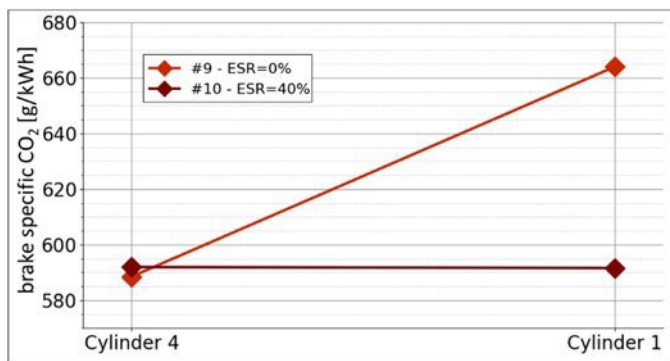


Abbildung 43: Leistungsbezogenes CO₂ bei 1800 min⁻¹ in Abhängigkeit von der energetischen Substitutionsrate (ESR).

Bild: Fabian Großmann

CO-Emissionen

Die in Abbildung 45 dargestellten Kohlenmonoxid-Emissionen ändern sich bei Zylinder 1, während sie bei Zylinder 4 unverändert bleiben. Eine mögliche Erklärung ist die wiederkehrende CO-Oxidation des Abgases nach Zylinder 4, die eine Nachoxidation des Eingangsmaterials von Zylinder 1 ermöglicht. Andererseits verändert die Ammoniaksubstitution (Messung Nr. 10) die Luftmasse und damit die Sauerstoffkonzentration in der Zufuhr von Zylinder 1. Zusammen mit der geringeren laminaren Verbrennungsgeschwindigkeit von Ammoniak wird der Oxidationsprozess verlangsamt, was als Hauptgrund für die höhere CO-Ausgangskonzentration von Zylinder 1 angenommen wird.

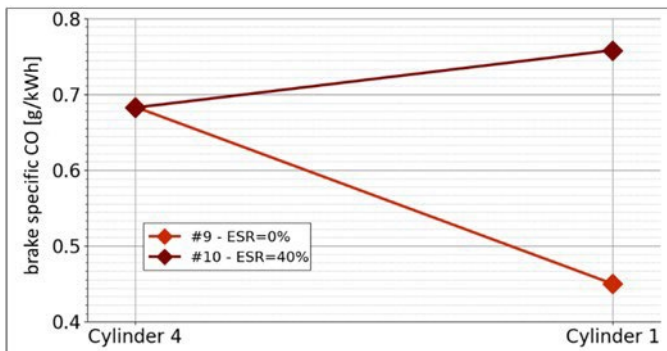


Abbildung 44: Leistungsbezogenes CO bei 1800 min⁻¹ als Funktion der energetischen Substitutionsrate (ESR). Bild: Fabian Großmann

UHC-Emissionen

Weniger unverbrannte Kohlenwasserstoffemissionen deuten auf eine höhere Kraftstoffeffizienz von Zylinder 4 (Messung Nr. 9) im Vergleich zu Messung Nr. 10 hin, wie in Abbildung 46 zu sehen ist. Dies wird durch die Vorgänge in Zylinder 1 noch verstärkt. Der Vergleich der beiden Zylinder erweckt den Eindruck einer etwas schlechteren Kraftstoffumwandlung, sodass der kohlenstoffbasierte Kraftstoff reduziert wird. Generell sind die UHC bei 1800 min⁻¹ im Vergleich zu niedrigeren Drehzahlen deutlich geringer.

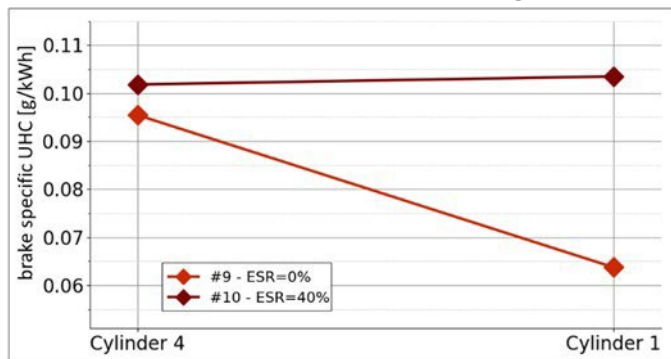


Abbildung 45: Leistungsbezogener unverbrannter Kohlenwasserstoff (UHC) bei 1800 min⁻¹ in Abhängigkeit von der energetischen Substitutionsrate (ESR). Bild: Fabian Großmann

NO_x-Emissionen

Obwohl die Einstellungen für Zylinder 4 bei beiden Messungen gleich waren, führt der unterschiedliche Luftmassenstrom zu einer höheren NO_x-Emission bei Messung Nr. 10, die in Abbildung 47 dargestellt ist. Die höhere Zylinderkopftemperatur erhöht die Bildung von NO_x. Ausgehend von diesen Werten kann bei beiden Messungen die zweite Verbrennung mit der AGR (bei monovalentem Kraftstoffbetrieb – OME nur bei Nr. 9) die Emissionen reduzieren. Die höhere Steigung bei Messung Nr. 10, mit Ammoniak als Sekundärbrennstoff in Zylinder 1, zeigt ein noch höheres NO_x-Reduktionspotenzial bei konstanter Leistung, auch bei höherem Luft-Kraftstoff-Verhältnis.

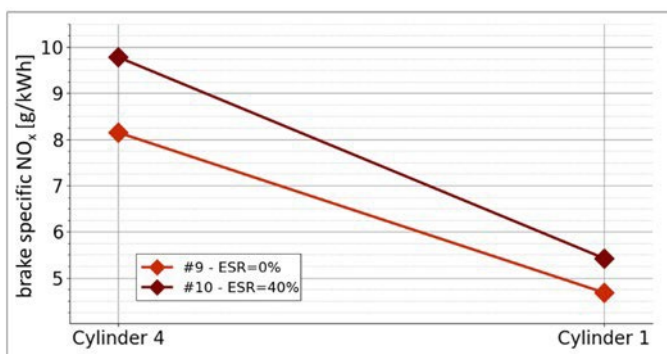


Abbildung 46: Leistungsbezogenes NO_x bei 1800 min⁻¹ als Funktion der energetischen Substitutionsrate (ESR). Bild: Fabian Großmann

4.5 Chemische Kinetik - Überlegungen

Da eines der Hauptziele darin besteht, eine maximale Reduktion von Stickoxiden, insbesondere von NO zu erreichen, ist es von großem Interesse, die entsprechenden Reaktionswege und Bedingungen zu untersuchen, unter denen dieser Effekt eintritt. Es ist bekannt, dass die Wechselwirkung zwischen NO_x, NH₃ und Kohlenwasserstoffen sehr komplex ist und bereits von namhaften Forschergruppen untersucht wurde. Eine detaillierte Betrachtung dieses Themas würde jedoch den Rahmen dieser Arbeit sprengen und ermutigt den interessierten Leser, sich an die entsprechende Literatur zu wenden.

Nichtsdestoweniger konnte das in den durchgeführten Experimenten beobachtete und in den vorangegangenen Abschnitten diskutierte Emissionsverhalten ohne weitere Analyse nicht im Detail verstanden werden. Aus den folglich geringeren NO_x-Emissionen am Auspuff von Zylinder 1 war ersichtlich, dass NH₃-Konzentration, Prozesstemperatur und Sauerstoffkonzentration eine entscheidende Rolle spielen. Der Sauerstoffgehalt im Ansaugtrakt von Zylinder 1 schwankte im Bereich von 9 % bis 15 %, was zu einer NO_x-Reduzierung im Abgas führte, obwohl dies nicht das erwartete Ergebnis war. Um das theoretische Maximum und die relevanten Reaktionswege zu verstehen, haben wir Berechnungen zur chemischen Kinetik durchgeführt.

Die numerischen Berechnungen wurden mit dem Cantera-Softwarepaket [2] durchgeführt. Für die folgenden numerischen Experimente wurde ein perfekt durchmischter OD-Batch-Reaktor mit konstantem Druck und konstanter Temperatur gewählt. Der Reaktordruck wurde mit 20 bar initialisiert und während der gesamten Berechnung konstant gehalten. Die Verweilzeit wurde auf 2 ms festgelegt und blieb während allen Berechnungen konstant. Es wurde ein kombinierter Mechanismus aus der OME-Verbrennungsschemie und -thermodynamik des ITV Aachen [3] und dem Glarborg-Mechanismus [4] für Stickstoffspezies zusammengestellt. Der resultierende Mechanismus besteht aus 413 Spezies und 2376 Reaktionen.

Im nachfolgenden Kapitel soll der resultierende Mechanismus hinsichtlich seiner Fähigkeit, die NH₃-NO-Kohlenwasserstoff-Wechselwirkungen zu beschreiben, anhand des in [5] vorgestellten experimentellen Datensatzes validiert werden.

Erste numerische Berechnungen haben gezeigt, dass Temperatur und Sauerstoffkonzentration wie erwartet einen großen Einfluss auf die NO-Reduktion haben. Durch Iteration über verschiedene Temperaturen und Sauerstoffkonzentrationen war das Hauptziel, die bevorzugten Bedingungen für eine optimale NO-Reduktion zu finden und gleichzeitig einen ausreichend hohen NH₃-Umsatz zu erhalten. Mit der anfänglichen Sauerstoffkonzentration variiert auch der Lambda-Wert, was in den nachfolgenden Abbildungen dargestellt ist.

Tabelle 5: Anfangskonzentration der im Reaktor vorhandenen Spezies

| Spezies | Massenanteil |
|------------------|-----------------------------------|
| H ₂ O | 0.0687 |
| CO ₂ | 0.0840 |
| O ₂ | 0,02 – 0,07 (0,005 Schritte) |
| N ₂ | 0.7627 – 0. 7127 (0,005 Schritte) |
| NEIN | 0.0030 |
| NH ₃ | 0.0080 |
| OME3 | 0.0537 |

Die Berechnungen wurden mit einer Konzentration von 0,02 Massenprozent O₂ begonnen und, wie in Tabelle 5 oben angegeben, erhöht. Bei jeder Erhöhung wurde der Stickstoff-Massenanteil um den gleichen Betrag verringert, um die Massenerhaltung nicht zu verletzen. Was die Temperatur angeht, so wurden die Berechnungen in einem Bereich von 1100 K bis 1600 K in Schritten von 50 K durchgeführt.

4.5.1 Numerische Ergebnisse

Wie bereits beschrieben, wird bei der Iteration über die beschriebenen Ausgangsbedingungen ein großer Einfluss auf die NO-Reduktion beobachtet.

Die folgenden Abbildungen zeigen den Molanteil von NO am Ende jeder Berechnung in Abhängigkeit von der Temperatur und der anfänglichen Sauerstoffkonzentration. Obwohl in einem Temperaturbereich von 1100 K – 1250 K eine NO-Reduktion zu beobachten ist, sind die erhaltenen Werte mit über 1000 ppm, wie in Abbildung 48 dargestellt, nicht zufriedenstellend.

Mit zunehmender Temperatur ist jedoch eine Verschiebung der maximalen NO-Reduktion (niedrigste NO-Konzentration) zu höheren Anfangs-Sauerstoffkonzentrationen hin zu beobachten, wodurch die Wirkung unterschiedlicher Sauerstoffkonzentrationen deutlich wird.

Oberhalb von 1350 K wird die maximale NO-Reduktion bei Konzentrationen von weniger als 100 ppm erreicht, was in Abbildung 49 zu sehen ist.

Reaktionen bei Temperaturen über 1500 K zeigen wenig Empfindlichkeit gegenüber niedrigen Sauerstoffkonzentrationen unterhalb eines Massenanteils von 0,05 (5 Gewichts-%). Eine Erhöhung der anfänglichen Sauerstoffkonzentration führt jedoch zu einem deutlichen Anstieg von NO. Abbildung 50 könnte auf eine NO-Konzentration von über 3000 ppm hinweisen, die höher ist als die Anfangskonzentration, die im Reaktor für einen Sauerstoffmassenanteil von über 0,07 eingestellt wurde.

Mit steigender Temperatur wird der Einfluss der Anfangs-Sauerstoffkonzentration deutlich sichtbar. Außerdem ermöglicht ein enger Bereich der Anfangs-Sauerstoffkonzentration eine maximale NO-Reduktion. Vergleicht man die Anfangssauerstoffkonzentration mit dem entsprechenden Wert nach der Berechnung, so zeigt sich, dass der O₂-Umsatz oberhalb von 1300 K deutlich zunimmt. Dieses Verhalten wird auch von Manna et al. beschrieben [5].

Die Reaktivität von O₂ und seine Beteiligung am Reduktionsmechanismus ist daher von großem Interesse und wird im Folgenden diskutiert.

Neben dem Erreichen einer möglichst niedrigen NO-Konzentration ist ein guter NH₃-Umsatz der Schlüssel für praktische Anwendungen. Bei der Durchführung derselben numerischen Experimente ist der Ammoniakumsatz in Abbildung 52 ähnlich dargestellt. Unterhalb von 1450 K ist der Ammoniakumsatz schlecht und wird daher in diesem Abschnitt nicht dargestellt.

Die geringe Reaktivität von NH₃ wird deutlich, da der Ammoniakumsatz oberhalb von 1400 K zufriedenstellende Werte aufweist. Darüber hinaus ist eine Auswirkung auf den Ammoniakumsatz mit zunehmender anfänglicher Sauerstoffkonzentration zu beobachten. Insbesondere der ähnliche Temperaturbereich, in dem Sauerstoff- und Ammoniakumsatz zufriedenstellend sind, fällt zusammen. Das schmale Fenster, in dem eine effektive NO-Reduktion und Ammoniakumwandlung zufriedenstellend sind, erfordert jedoch eine präzise Konditionierung des Reaktors, um den gewünschten Effekt zu erzielen.

4.5.2 DeNO_x-Reaktionen und Reaktionspfadanalyse

Zusätzlich werden abschließend in diesem Dokument Flussdiagramme mit N-Atomen für verschiedene Temperaturen dargestellt. Es wurden drei Temperaturen behandelt: 1200 K, 1400 K, 1600 K. Für die ersten beiden Temperaturen wurde ein Sauerstoffmassenanteil von 0,06 verwendet, für 1600 K 0,07, um den Unterschied zwischen hoher und niedriger NO-Reduktion zu verdeutlichen. Der erste Wert auf den Pfeilen gibt den Netto-Elementfluss an. Alle Werte sind auf den maximalen Netzelementfluss (Wert 1) normiert. Die Skalierung der Normierung ist am unteren Rand jeder Abbildung angegeben. Um das Diagramm nicht zu überladen, wurde ein Schwellenwert von 0,005 (0,5 %) des höchsten Netzelementflusses gewählt. Vorwärts- und Rückwärts-Nettostromwerte ergeben den ersten (kombinierten) Nettostrom, der für jede Art angegeben ist. Die Einheit des Flusses ist kmol/m³/s. Die Pfeildicke ist proportional zu den Werten der Netto-Elementflüsse. Die entsprechenden Reaktionswege sind aufgrund ihres Umfangs im Anhang dargestellt.

Mit dem Hauptziel, eine maximale NO-Reduktion zu erreichen, sind zwei chemische Reaktionswege, die DeNO_x-Reaktionen, von großem Interesse: $\text{NH}_2 + \text{NO} = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ und $\text{NH}_2 + \text{NO} = \text{NNH} + \text{OH}$. Bei der ersten handelt es sich um die abschließende Reaktion, bei der zweiten um die kettenbildende Reaktion. NH₂, das erste Reaktionsprodukt der Ammoniakverbrennung, wird hauptsächlich durch OH-Radikale erzeugt. Es ist bekannt, dass DeNO_x-Reaktionen eine erhebliche Temperaturabhängigkeit aufweisen. Bei hohen Temperaturen sind die DeNO_x-Reaktionen weniger begünstigt, was zu höheren NO-Konzentrationen führt [5].

Die kettenfortpflanzende und die kettenabschließende DeNO_x-Reaktion zeigen unterschiedliche Temperaturabhängigkeiten. Insbesondere bei niedrigeren Temperaturen ist die kettenabschließende Reaktion $\text{NH}_2 + \text{NO} = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ schneller als die propagierende Reaktion [5]. Vergleicht man die Reaktionspfaddiagramme für 1200 K und 1400 K, so wird dieses Verhalten deutlich, da die entsprechenden normalisierten Nettoreaktionsflüsse (und die Pfeildicke) für 1200 K höher sind als für 1400 K.

Für 1600 K und einen anfänglichen Sauerstoffmassenanteil von 0,07 spielen die DeNO_x-Reaktionen eine untergeordnete Rolle, was durch die geringen Nettoreaktionsflüsse angezeigt wird. Obwohl die Pfeile für die DeNO_x-Reaktionen dick erscheinen, liegt die Gesamtskala weit unterhalb niedrigerer Temperaturen.

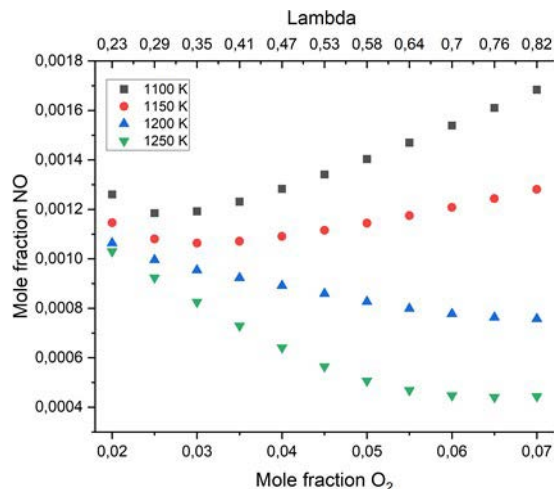


Abbildung 47: NO-Konzentration nach Berechnung in Bezug auf variierende Sauerstoffkonzentration (Lambda) und Temperatur (1100 K – 1250 K). Bild: Paul Tatuca Ertel

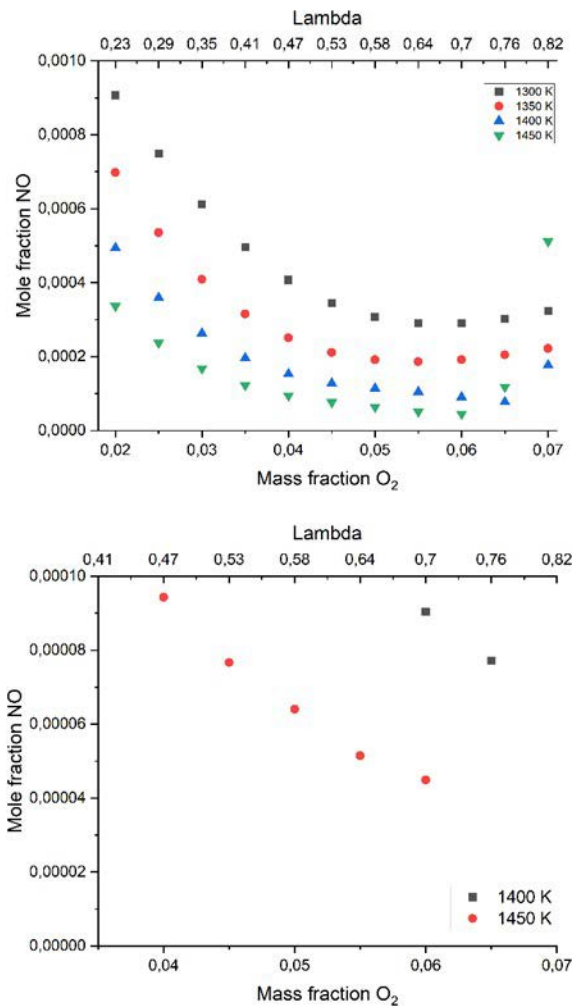


Abbildung 48: NO-Konzentration nach Berechnung in Bezug auf variierende Sauerstoffkonzentration (Lambda) und Temperatur (1300 K - 1450 K) mit Schwerpunkt auf NO-Konzentration unter 100 ppm. Bild: Paul Tatucu Ertel

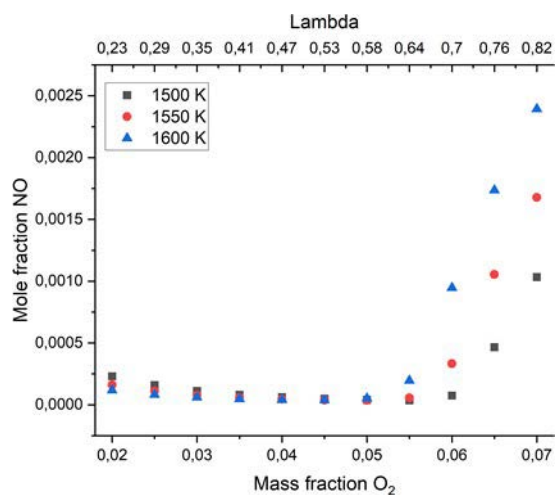


Abbildung 49: NO-Konzentration nach Berechnung in Abhängigkeit von variierender Sauerstoffkonzentration (Lambda) und Temperatur (1500 K - 1600 K). Bild: Paul Tatucu Ertel

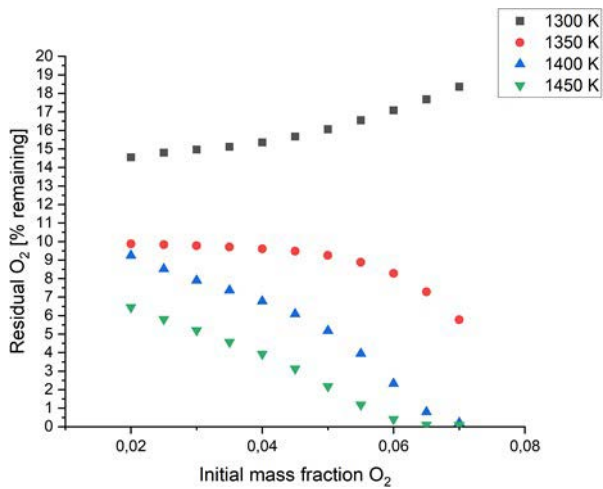


Abbildung 50: Rest-O₂-Konzentration (in Prozent) nach Berechnung in Abhängigkeit von variierender Sauerstoffanfangskonzentration und Temperatur (1300 K – 1450 K). Bild: Paul Tatucu Ertel

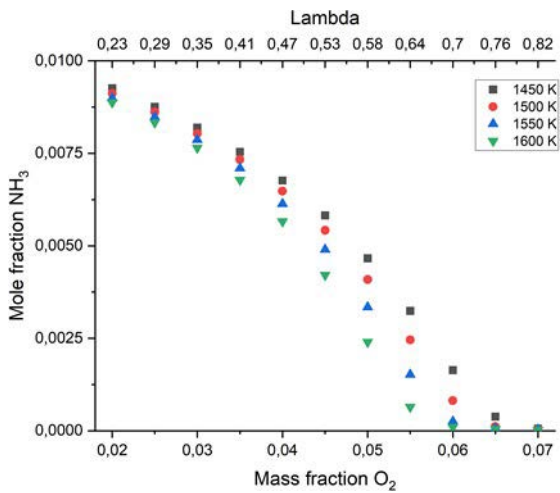


Abbildung 51: NH₃-Konzentration nach Berechnung in Abhängigkeit von variierender Sauerstoffkonzentration (Lambda) und Temperatur (1450 K – 1600 K). Bild: Paul Tatucu Ertel

4.5.3 Validierung der chemischen Mechanismen

Die oben vorgestellten numerischen Berechnungen werden mit experimentellen Daten von Manna et al. validiert [5]. Zwei Mechanismen von Glarborg et al. [4] und der Creck Modelling Group [6] [7] werden verwendet. Anfangskonzentration, Temperatur (1000 K, 1100 K, 1200 K, 1300 K) und Verweilzeit (210 ms) wurden ähnlich wie im Experiment gewählt. Die experimentellen Daten wurden aus einem JSFR (Jet Stirred Flow Reactor) gewonnen. Drei Datenpunkte (H₂, O₂, NO) werden für die Validierung verwendet.

Tabelle 6: Anfangskonzentration der im Reaktor vorhandenen Spezies

| Spezies | Massenanteil |
|-----------------|--------------|
| O ₂ | 0.0677 |
| N ₂ | 0.8592 |
| NO | 0.0008 |
| NH ₃ | 0.0723 |

Für das numerische Experiment wurde ein perfekt gerührter 0D-Batch-Reaktor mit konstantem Volumen verwendet. Hinsichtlich der Sauerstoffumwandlung weisen die experimentellen und numerischen Daten denselben Trend auf, wie in Abbildung 53 gezeigt. Die H₂-Reaktivität ist bis 1200 K relativ gering, was mit den verwendeten Mechanismen übereinstimmt und in Abbildung 54 dargestellt ist. Allerdings sagen beide Mechanismen ab 1300 K eine höhere Wasserstoffkonzentration voraus, was von den experimentellen Daten abweicht.

Die NO-Konzentration bei niedrigen Temperaturen (um 1000 K) stimmt mit den experimentellen Daten überein, da in dieser Umgebung fast keine NO-Reduktion beobachtet wird. Die experimentellen Daten deuten jedoch auf eine erhebliche Reaktivität bei der NO-Reduktion hin, die nicht mit den Daten aus dem numerischen Experiment übereinstimmt. Bei 1200 K stimmen experimentelle und numerische Daten überein, und der allgemeine Trend der NO-Konzentration bei höheren Temperaturen wird sowohl von den experimentellen als auch von den numerischen Daten widerspiegelt. Diese Ergebnisse sind in Abbildung 53 zu sehen.

Außerdem wird im Folgenden die Druckabhängigkeit der NO-Reduktion dargestellt. Intuitiv führen höhere Drücke zu einer höheren NO-Reduktion, wie in Abbildung 56 gezeigt wird.

Da unsere numerischen Ergebnisse und die experimentellen Daten aus [5] hinsichtlich der NO-Reduktion denselben Trend aufweisen, wird davon ausgegangen, dass die in dieser Arbeit verwendeten Mechanismen als validiert gelten. Dennoch kann eine angemessene Validierung über einen größeren Bereich von Bedingungen erreicht werden, indem mehr experimentelle Datenpunkte mit den entsprechenden numerischen Ergebnissen verglichen werden.

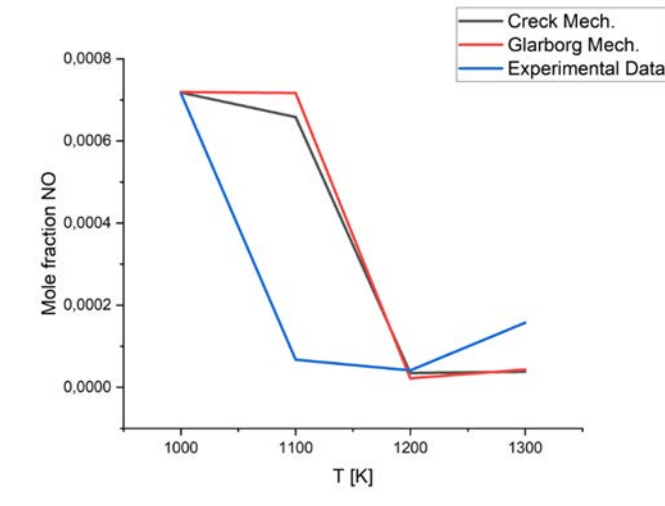


Abbildung 52: Vergleich der NO-Reduktion von numerischen und experimentellen Ergebnissen. Bild: Paul Tatucu Ertel

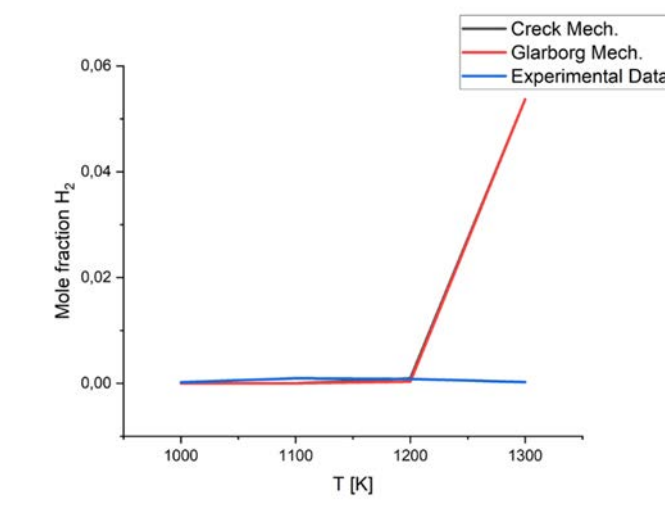


Abbildung 53: Vergleich der H₂-Reduktion von numerischen und experimentellen Ergebnissen. Bild: Paul Tatucu Ertel

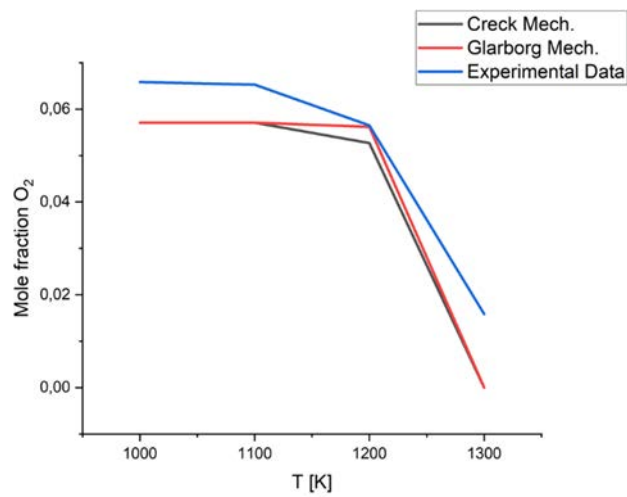


Abbildung 54: Vergleich der O₂-Reduktion von numerischen und experimentellen Ergebnissen. Bild: Paul Tatucu Ertel

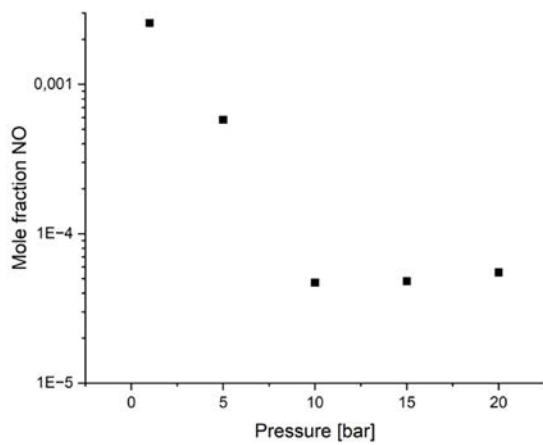


Abbildung 55: Druckabhängigkeit der NO-Reduktion. Bild: Paul Tatucu Ertel

4.5.4 Reaktionspfadanalyse

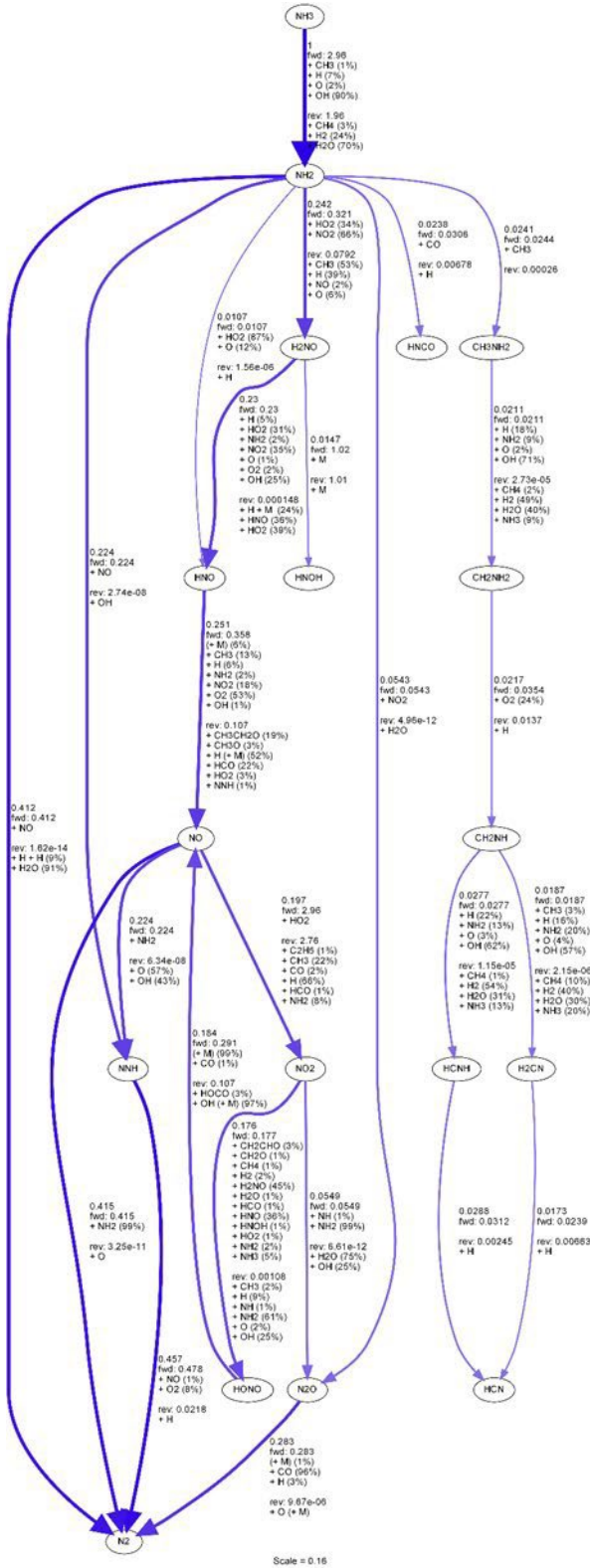


Abbildung 56: Reaktionspfaddiagramm für 1200 K und anfänglichen O₂-Massenanteil von 0,06. Bild: Paul Tatuca Ertel

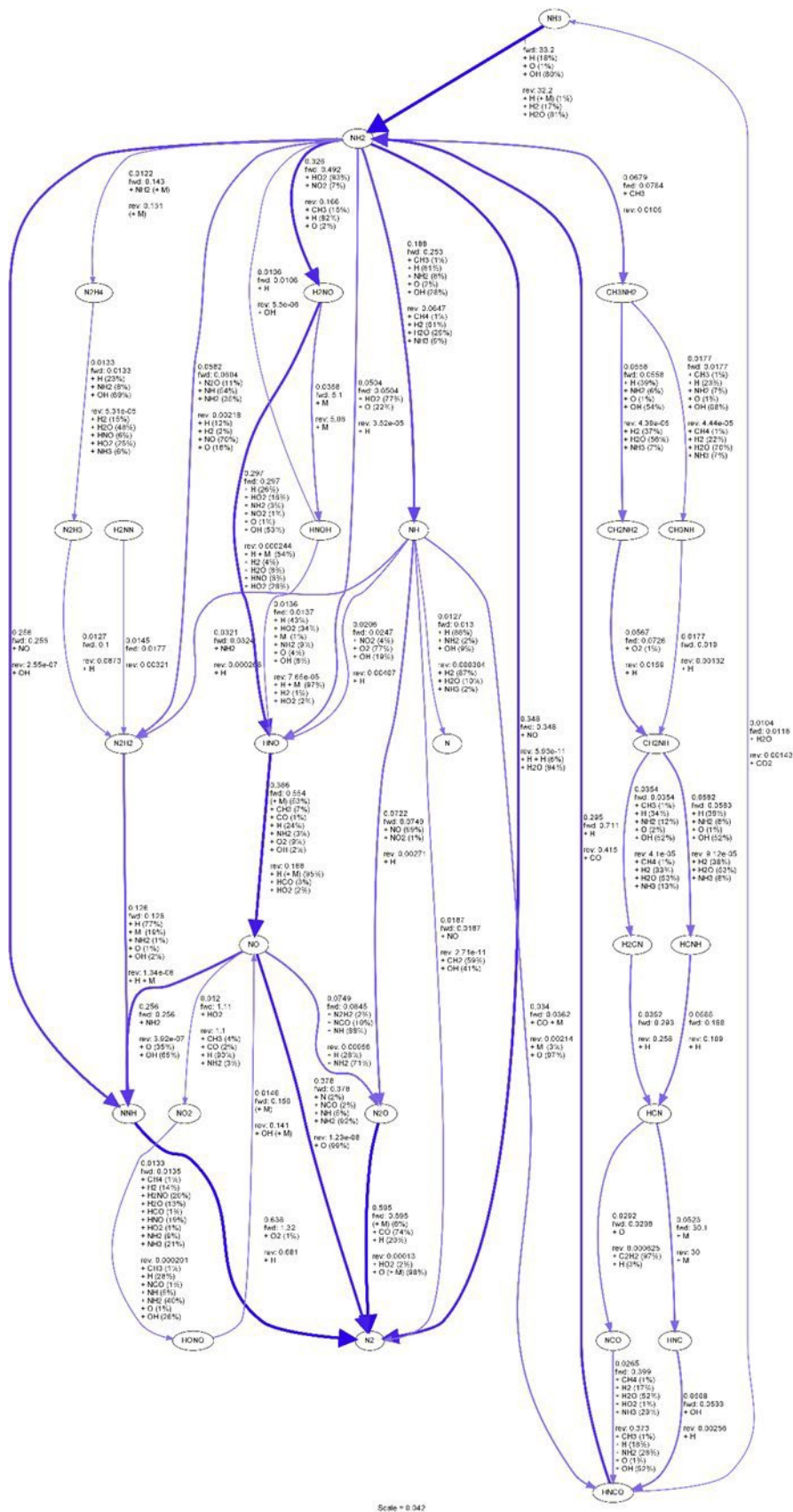


Abbildung 57: Reaktionspfaddiagramm für 1400 K und anfänglichen O₂-Massenanteil von 0,06. Bild: Paul Tatuca Ertel

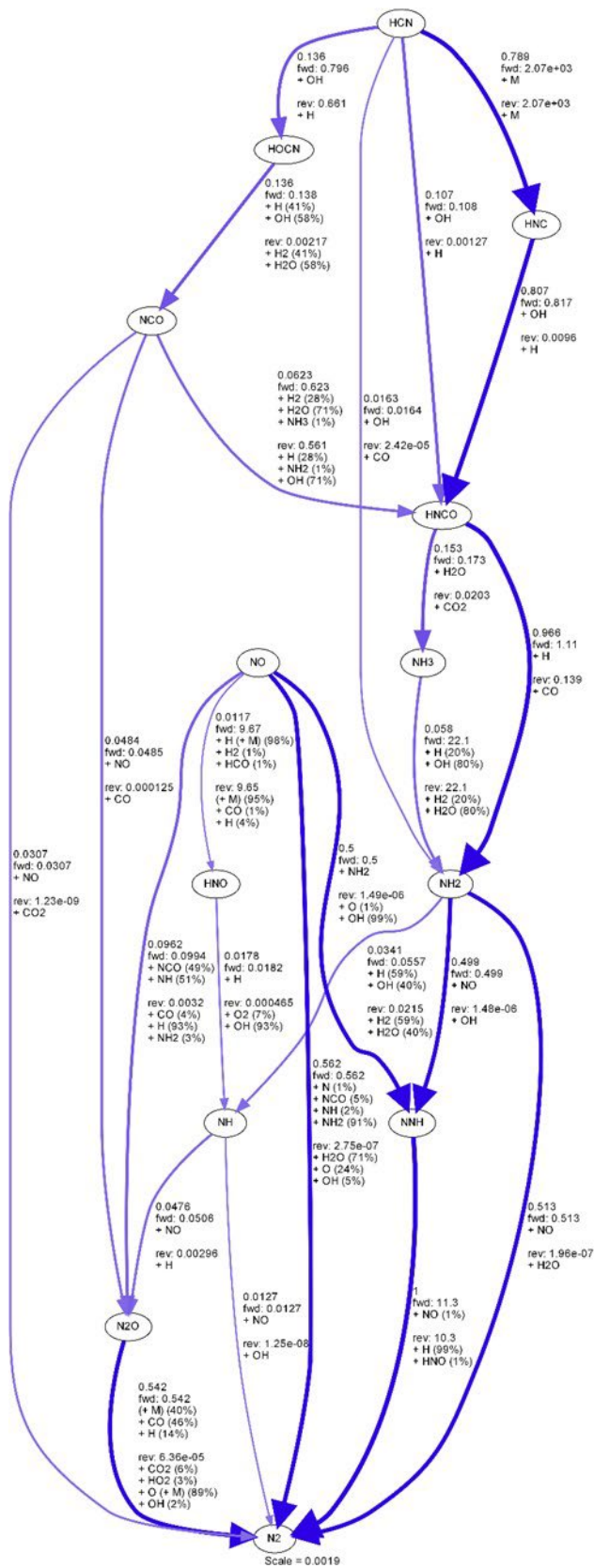


Abbildung 58: Reaktionspfaddiagramm für 1600 K und anfänglichen O₂-Massenanteil von 0,07. Bild: Paul Tatu Ertel

5. Nachhaltigkeit/Verwertung/wissenschaftliche Arbeiten

In der vorliegenden Studie wurde die Ammoniakumwandlung mit OME-Kraftstoff in einem Dual-Fuel-Verbrennungsmodus untersucht. Ein Vierzylinder-Reihenmotor bot die Möglichkeit spezieller Modifikationen, die Ansaugbedingungen in dem im Dual-Fuel-Modus betriebenen Zylinder flexibel zu variieren.

Da der gesamte Abgasstrom eines Zylinders (Donor) in den Ansaugkanal eines anderen Zylinders (Dual-Fuel-Zylinder) geleitet werden kann, konnten Temperatur und Zusammensetzung in einem großen Bereich variiert werden, um die günstigsten Bedingungen für die Ammoniakumwandlung zu ermitteln. Dieser Vorteil ermöglichte die experimentelle Erforschung der nicht-selektiven katalytischen Reduktion unter Verwendung von Ammoniak in dem Zylinder, der den gesamten Abgasstrom des Spenderzylinders ansaugt. Ziel war es, NO_x-Reduktionsstrategien zu verstehen und zu realisieren, wobei hohe Ammoniak-Konversionsraten beibehalten werden.

Die Endoskopie wurde an den DF-Zylinder angepasst, um nützliche Erkenntnisse über die Ammoniakverbrennung zu gewinnen. Es hat sich gezeigt, dass in unserem Motoraufbau mit der vorgestellten Ausrüstung nur eine qualitative und keine quantitative Analyse auf Basis der endoskopischen Untersuchungen durchgeführt werden kann. Nichtsdestoweniger deutet das resultierende Signal auf eine sehr geringe Rußbildung im Dual-Fuel-Betrieb mit Ammoniak und OME als Kraftstoff hin. Die Verbrennung dürfte demnach nahezu flammenlos verlaufen.

Eine allgemeine Beobachtung hinsichtlich der Roh-Emissionen aus dem Motor ist, dass die NH₃-Konzentration, die Prozesstemperatur und die Sauerstoffkonzentration eine entscheidende Rolle spielen. Der Sauerstoffgehalt am Einlass des Zweistoffzylinders schwankte in Abhängigkeit von der Last des Spenderzylinders zwischen 9 und 15 %.

Bei allen Messungen führte die Ammoniak-Substitutionsrate unabhängig von der Last und der Motordrehzahl zu einer NO_x-Reduzierung im Roh-Abgas.

Zusammenfassend kann man zwischen zwei großen Trends in der Entwicklung von Verbrennungsmotoren hinsichtlich der Erfüllung neuer Emissionsnormen unterscheiden:

- Entwicklung von Abgasnachbehandlungssystemen mit steigender Anzahl von Komponenten, Aktoren, Sensoren, Komplexität und erhöhten Kosten.
- Entwicklung von neuen Brennvorgängen basierend auf den sogenannten E-Fuels. Hoch gehandelt werden hier kohlenstofffreie Kraftstoffe wie Ammoniak (NH₃) und Wasserstoff (H₂).

Unter a) verbirgt sich ein großes Risiko bezüglich der Kosten, der Lebensdauer der Komponenten und der Kundenakzeptanz.

b) setzt ein gewissen Grad von Abgasnachbehandlung voraus, was als Nachteil gesehen werden kann, und die Komplexität des Motors nimmt gleichzeitig zu.

Bereits im Vorfeld wurde über den Projektleiter dieses Vorhabens ein Patent auf das Nicht-SCR Verfahren angemeldet [8]. Die Erfindung soll alle Nachteile einer Abgasnachbehandlung beseitigen. Diese sind: Komplexität, Kosten, Ressourcen (Edelmetalle), Lebensdauer der Komponenten, große Anzahl von in-Reihe geschalteten Katalysatoren, Sensoren und Aktoren, komplexe (auch in Motorsteuerung eingreifende) Regelung und zusätzliche Betriebsmittel (AdBlue) mit CO₂-Beitrag. Im Rahmen des Vorlauforschungsvorhabens ist uns gelungen den „proof of concept“ zu realisieren. Die dabei gewonnenen wissenschaftlichen Erkenntnisse werden in einer Veröffentlichung zusammengestellt und dem Fachpublikum präsentiert. Darüber hinaus werden OEMs und Zulieferer der Abgasnachbehandlung kontaktiert, um diesen vielversprechenden Ansatz in neuen Projekten weiterzuentwickeln.

6. Literatur

- [1] R. C. Gonzalez and R. E. Woods, Digital Image Processing, 4th ed., Harlow, England: Pearson Education Limited, 2018.
- [2] D. G. Goodwin, H. K. Moffat, I. Schoegl, R. L. Speth et al., "Cantera: An Object-oriented Software Toolkit for Chemical Kinetics, Thermodynamics, and Transport Processes," 2022. [Online]. Available: <https://www.cantera.org>. [Accessed 2022].
- [3] L. Cai, S. Jacobs, R. Langer, F. vom Lehn et al., "Auto-ignition of oxymethylene ethers (OMEn, n=2- 4) as promising synthetic e-fuels from renewable electricity: shock tube experiments and automatic mechanism generation," *Fuel*, vol. 264, no. 116711, 2020.
- [4] P. Glarborg, J. A. Miller, B. Ruscic and S. J. Klippenstein, "Modeling nitrogen chemistry in combustion," *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 67, pp. 31-68, 2018.
- [5] M. V. Manna, P. Sabia, K. P. Shrestha, L. Seidel et al., "NH₃-NO interaction at low-temperatures: An experimental and modeling study," *Proceedings of the Combustion Institute*, 2022.
- [6] A. Stagni, C. Cavallotti, S. Arunthanayothin, Y. Song et al., "An experimental, theoretical and kinetic-modeling study of the gas-phase oxidation of ammonia," *The Royal Society of Chemistry*, vol. 5, pp. 696- 711, 2020.
- [7] Y. Song, L. Marrodán, N. Vin, O. Herbinet et al., "The sensitizing effects of NO₂ and NO on methane low temperature oxidation in a jet stirred reactor," *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 37, no. 1, pp. 667-675, 2019.
- [8] G. Bikas, „Antriebsanordnung für ein Mobil, Mobil mit der Antriebsanordnung sowie Verfahren zur Abgasreinigung bei Antriebsanordnung und/oder bei dem Mobil“. Deutschland Patent DE 10 2021 127 949.6, 27 10 2021.
- [9] Kistler Groupe, *Optomechanical components for combustion analysis*, Winterthur, Switzerland: Kistler Groupe, 2019.
- [10] F. Kasuya, P. Glarborg, J. E. Johnsson and K. Dam-Johansen, "The Thermal DeNO_x Process: Influence of partial Pressures and Temperature," *Chemical Engineering Science*, vol. 50, no. 9, pp. 1455-1466, 1995.
- [11] J. A. Miller and P. Glarborg, "Modeling the Thermal De-NO_x Process: Closing in on a Final Solution," *Chemical Kinetics*, vol. 31, pp. 757-765, 1999.
- [12] H. Nakamura, S. Hasegawa and T. Tezuka, "Kinetic modeling of Ammonia/air weak flames in a micro flow reactor with a controlled temperature profile," *Combustion and Flame*, vol. 185, pp. 16-27, 2017.
- [13] K. P. Shrestha, L. Seidel, T. Zeuch and F. Mauss, "A Detailed Kinetic Mechanism for the Oxidation of Ammonia Including the Formation and Reduction of Nitrogen Oxides," *energy&fuels*, vol. 32, no. 10, pp. 10202-10217, 2018.
- [14] F. Faravelli, A. Frassoldati and E. Ranzi, "Kinetic modeling of the interactions between NO and hydrocarbons in the oxidation of hydrocarbons at low temperatures," *Combustion and Flame*, vol. 132, no. 1-2, pp. 188-207, 2003.
- [15] P. Kumar and T. R. Meyer, "Experimental and modeling study of chemical-kinetics mechanisms for H₂-NH₃-air mixtures in laminar premixed jet flames," *Fuel*, vol. 108, pp. 166-176, 2013.
- [16] M. Nahavandi, "Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Ammonia over V2O5/TiO2 in a Hollow Cylindrical Catalyst under Enhancing Effect of Electrohydrodynamics: A Kinetic Modeling Study," *I&EC research*, vol. 53, pp. 12673-12688, 2014.
- [17] Basler Vision Technologies, *User's Manual for GigE Vision Cameras*, Ahrensburg, Germany: Basler Vision Technologies, 2011.

Data4Lead – Automatisierte Textanalysen zur Gewinnung von Kundenkontakten für die Geschäftsfeldentwicklung

Prof. Dr. Ralph Blum

Professor für Innovationsmanagement
Fakultät Betriebswirtschaft
Leiter Fraunhofer Forschungsgruppe Future Engineering FFE

Kiara Marnitt Ascencion Arevalo, M. Sc.

Fakultät Betriebswirtschaft
Fraunhofer Forschungsgruppe Future Engineering

Aileen Renye, B. Sc.

Fakultät Betriebswirtschaft
Fraunhofer Forschungsgruppe Future Engineering

Zusammenfassung:

Die fortschreitende Digitalisierung auch in marktgeleiteten Produktentwicklungsprozessen eröffnet neue Möglichkeiten, datengetriebene Modelle zur Effizienzsteigerung (Aufwandsminderung) sowie zu höherer Effektivität (bessere Ergebnisse) im Innovationsmanagement einzusetzen. Die Entwicklung neuer Geschäftsfelder und Identifikation neuer Kundenkontakte ist insbesondere für junge Unternehmen eine wichtige, aber zugleich auch ressourcenintensive Aufgabe. Data4Lead adressiert daher die Forschungsfrage, inwieweit und mit welchen Adaptionen ein generisches, Transformer-basiertes Sprachmodell für die spezifische Aufgabe der Neukundengewinnung genutzt werden kann. Kooperationspartner in diesem Projekt ist das Start-up-Unternehmen Evocortex GmbH aus Nürnberg mit Schwerpunkt autonome mobile Robotik (AMR).

1. Projektdaten

| | |
|---------------------------------------|--|
| Fördersumme | 34.893 Euro |
| Laufzeit | Januar bis Dezember 2022 |
| Fakultät/Einrichtung | Fakultät Betriebswirtschaft Fraunhofer Forschungsgruppe Future Engineering |
| Projektleitung | Prof. Dr. Ralph Blum |
| Projektteam (falls Nennung gewünscht) | Kiara Marnitt Ascencion Arevalo, M. Sc. Aileen Renye, B. Sc., Alexander Köhler, Diplom-Wirtschaftsingenieur |
| Kontaktdaten Projektleitung | E-Mail: ralph.blum@th-nuernberg.de |

2. Ausgangslage

Die Entwicklung neuer Geschäftsfelder hat insbesondere für junge Unternehmen oberste Priorität. Voraussetzung und zentrale Aufgabe hierfür ist die Identifikation und stetige Gewinnung neuer Kundenkontakte. Für Start-ups mit neuartigen und innovativen Lösungsansätzen sind besonders diejenigen Kundenkontakte von Interesse, die Bedarf an einer spezifischen, innovativen Produktlösung des jungen Unternehmens frühzeitig durch ihre Unternehmenskommunikation signalisieren. Als Informationsgrundlage zum Auffinden eben solcher Signale – als Indikator eines potenziellen, neuen Kundenkontakts – können eine Vielzahl von heterogenen Informationsquellen wie zum Beispiel Pressemitteilungen, Fachartikel, Messeprogramme, Unternehmens-Homepages oder soziale Medien dienen, zumal sich das Such- und Einkaufsverhalten auch industrieller Nachfrager in die Online-Welt verlagert und demzufolge das mediale Echo erhöht hat.¹

Die kontinuierliche Recherche und das Aggregieren einer großen Menge an diversen, unstrukturierten Textdaten stellt jedoch eine aufwendige und ressourcenintensive Aufgabe für Unternehmen dar. Methoden der maschinellen Verarbeitung natürlicher Sprache (Natural Language Processing NLP) haben in der jüngeren Vergangenheit erhebliche Fortschritte erzielt, um aus Texten automatisch Entitäten (Unternehmen, Orte, Produkte etc.) sowie deren kontextuale Beziehungen zueinander (Kooperation, Investition, Kaufbeziehung etc.) zu extrahieren. Insbesondere die zugrundeliegende Transformer-Technologie markiert einen Meilenstein in der natürlichen Sprachverarbeitung und Informationsextraktion. Transformer-basierte Sprachmodelle wie zum Beispiel BERT² schaffen eine Grundlage, den Kontext von Sprache in eine mathematische Repräsentation zu überführen und den Inhalt eines Textes semantisch zu erfassen. Die übergeordnete Forschungsfrage lautet daher, inwieweit und mit welchen Adaptionen ein generisches, Transformer-basiertes Sprachmodell kombiniert mit einem regel- beziehungsweise ontologiebasierten Ansatz für die spezifische Aufgabe der Neukundengewinnung herangezogen werden kann.

Kooperationspartner in diesem Projekt ist das Start-up Unternehmen Evocortex GmbH mit Sitz in Nürnberg. Evocortex entwickelt und produziert autonome mobile Robotersysteme für das Branchenumfeld „Digitale Produktion“ und Fertigungslogistik 4.0. Zur Kernaufgabe der Geschäftsentwicklung von Evocortex zählt, neue Anwendungsmärkte im industriellen Umfeld zu erschließen und dafür potenzielle Kunden zu

¹ Vgl. Stumpf (2020), S. 214.

² Devlin et al. (2019).

identifizieren. Evocortex bringt die fachliche Perspektive ein, nach welchen Kriterien das Unternehmen eine Geschäfts- beziehungsweise Kundenopportunität erkennen und bewerten würde.

3. Ziele des Forschungsprojekts

Ziel des Vorlaufforschungsprojektes „Data4Lead“ ist es, relevante Kundenkontakte („Leads“) automatisiert, mithilfe eines neuartigen, spezifischen NLP-Ansatzes aus unstrukturierten Textdaten zu identifizieren. Dabei soll ein erfahrungsbasiertes, heuristisches Vorgehen zur Leadidentifikation in einen automatisierbaren Prozess überführt werden. Folgende Forschungsfragen stehen im Fokus:

1. Wie lässt sich subjektives, aus menschlicher Erfahrung entwickeltes Branchen- und Domänenwissen zum Erkennen von Kundenpotenzialen in eine automatisierbare Wissensrepräsentation übersetzen?
2. Wie können moderne Suchmethoden und NLP-Verfahren mit den Informationen aus (1) so angepasst werden, dass potenzielle Kundenunternehmen – als Vorstufe zum „Lead“ – automatisiert identifiziert werden können?
3. Wie hoch ist die Güte eines solchen automatisierten Verfahrens, und durch welche Parameter wird dieses maßgeblich beeinflusst?

4. Herangehensweise und Forschungsergebnisse

4.1. Einordnung/Related Work

Natural Language Processing (NLP) ist ein Teilgebiet des maschinellen Lernens, das sich mit der maschinellen Verarbeitung natürlicher Sprache beschäftigt. Im Bereich der Analyse von Textdaten konnten mittels Transfer Learning³ im Jahr 2018 die sogenannten Sprachmodelle, wie zum Beispiel BERT⁴ entwickelt werden. Die Hauptidee dieser Sprachmodelle besteht darin, mittels eines unbeaufsichtigten Vortrainings auf einem großen generischen Textkorpus (wie zum Beispiel Wikipedia-Artikeln oder Buchsammlungen) zu erlernen, wie der Kontext menschlicher Sprache repräsentiert wird. Nach der Vortrainingsphase sind diese Sprachmodelle in der Lage, den Kontext von Texten zu erfassen und in eine für den Computer verständliche Vektorform zu übersetzen. Mittels der vortrainierten Sprachmodelle konnten alle Aufgaben des Natural Language Processing (NLP), wie das Erkennen von Entitäten⁵, die Klassifikation von Texten⁶, die Sentiment-Analyse⁷, maschinelle Übersetzungen⁸ oder die automatische Beantwortung von Fragen auf Texte⁹ grundlegend verbessert werden. Diese deutliche Verbesserung

³ Vgl. Vaswani et al. (2017).

⁴ Vgl. Devlin et al. (2019).

⁵ Vgl. Ri/Yamada/Tsuruoka (2022).

⁶ Vgl. Lin et al. (2022).

⁷ Vgl. Yang et al. (2020).

⁸ Vgl. NLLB Team et al. (2022).

⁹ Vgl. Zhang/Yang/Zhao (2020).

ermöglicht es nun, automatisierte Verfahren zum Extrahieren, Analysieren und Strukturieren von Informationen zu entwickeln, die den menschlichen Fähigkeiten in diesen Bereichen nahekomen.

Die Entitäten und Relationen aus vorhergegangenen Arbeitsschritten in einem NLP-Prozess können in einem Wissensgraphen strukturiert erfasst werden. Die Basistechnologien für den Aufbau von Wissensgraphen ("Knowledge Graphs") sind bereits seit längerem etabliert. Graph-basierte Datenstrukturen erlauben das Verknüpfen unterschiedlich formatierter Datensätze und die dynamische Erweiterung um zusätzliche Klassen und sind daher für die Verarbeitung unstrukturierter (Text)-Daten besonders geeignet. Die aus Texten extrahierten Relationen und Entitäten werden im Wissensgraph sukzessive abgespeichert (Mapping) und mit dort bereits vorhandenen Informationen abgeglichen (Harmonisierung). So können Wissensgraphen stetig weiterwachsen. Für die Speicherung und Auswertung von Graphen kommt die Softwarelösung GRAPHDB zum Einsatz. Um extrahierte Informationen in einem Wissensgraphen semantisch verknüpfen zu können, bedarf es vorab eines domänenspezifischen Regelwerkes (Ontologie). Dieses beschreibt die für einen Markt zulässigen Relationsklassen (zum Beispiel Kaufvorgang, Forschung, Anwendung), Entitätstypen (Produkt, Technologie, Organisation etc.) und Metainformationen (Zeitstempel, Quelle der Information etc.). Dieses Regelwerk wird jeweils in Zusammenarbeit mit Trägern domänenspezifischen Wissens (hier Evocortex) entwickelt und auf die branchen- und/oder projekt-spezifischen Verhältnisse angepasst. Neben der semantischen Anreicherung erlauben es Ontologien, den NLP-Prozess weiter zu optimieren.

Neuere Entwicklungen von NLP-Anwendungen können Unternehmen in diversen Geschäftsprozessen unterstützen. Der Fokus dieses Projektes liegt auf dem Einsatz von NLP in Vertrieb und Marketing, speziell der Aufgabe der Neukundengewinnung bei Diversifikationsvorhaben. Die Lead-Generierung ist heute überwiegend Bestandteil von Customer-Relationship-Management-Systemen (CRM), welche die Erfassung und Anreicherung neuer Kundenkontakte softwaregestützt mit vorsehen.

Leads werden in CRM-Systemen automatisch generiert, indem potenzielle Kunden ihre Kontaktdaten auf einer Unternehmens-Webseite hinterlassen und diese in einer Datenbank erfasst werden. Teil des softwaregestützten Prozesses kann auch die Lead-Anreicherung sein – als das Ergänzen wertvoller Informationen (bezüglich Bedarfssituationen, Potenzialen, Standorten, Vorhaben, etc.) zu einem jeweiligen Kundenkontakt. Ein forschungsorientierter Anbieter maschinell unterstützter Lead-Generierungs- und Anreicherungsprozesse ist unter anderem das Unternehmen Echobot, das generell Lösungen zur Digitalisierung von Marketing- und Vertriebsprozessen anbietet.

In einem durch Echobot veröffentlichten Whitepaper „Automatisierte Anreicherung von Inbound-Marketing-Leads bei B2B-Unternehmen“ wird auf die automatisierte Analyse von öffentlich verfügbaren Dokumenten durch ein KI-gestütztes Verfahren verwiesen, ohne dieses allerdings näher auszuführen.¹⁰

Ein weiteres Beispiel zur softwareunterstützten Generierung von Lead ist „LeadBooster“ von Pipedrive, die Funktionen eines Chatbot, Live-Chats, Webformulars und eines Prospektors beinhaltend. Der Chatbot übernimmt die initiale Kommunikation mit Webseitenbesuchern. Sofern ein Interessent mit einem Dialog beginnt, qualifiziert der Chatbot diesen anhand der inhaltlichen Ausrichtung als möglichen Verkaufskontakt und übergibt gegebenenfalls das Gespräch zum richtigen Zeitpunkt an eine Person im Verkauf, um

¹⁰ Vgl. Petrie (2020).

die Kommunikation via Live-Chat direkt fortzusetzen. Mit dem Prospektor ist die automatisierte Suche nach idealen Neukunden in einer Datenbank mit einer Vielzahl an Kundenprofilen möglich.¹¹

Im Bereich der angewandten Forschung nehmen die Autoren Schüller/Schuster in Ihrem Aufsatz „LYZGen: A mechanism to generate leads from generation Y and Z by analyzing web and social media data“ Bezug zu einem maschinell gestützten Verfahren, indem das Erzeugen potenzieller Leads hier durch die Analyse von öffentlich verfügbaren Daten aus Social-Media-Plattformen und Webseiten erfolgt. Dabei werden Web-Crawling-Methoden sowie der NLP zugeordnete Ansatz des „Named Entity Recognition (NER)“ verwendet, ohne allerdings zum damaligen Zeitpunkt auf Transformer-basierte Deep-Learning-Modelle zurückgreifen zu können.¹²

Aktuell in der Literatur beschriebene, aber auch von Unternehmen wie Echobot und Pipedrive angebotene Lösungen bieten eine Möglichkeit, Leads in einem teilautomatisierten Prozess zu generieren, anzureichern und zu qualifizieren. Ausgangspunkt ist aber entweder eine bereits angelegte, strukturierte Datenbank und/oder eine initiale, direkte Kontaktaufnahme durch einen potenziellen Kunden. Prämisse in dem Projekt Data4Lead ist dahingegen, Leads vollkommen ungestützt aus online verfügbaren, unstrukturierten Text-Mediadaten von Unternehmen beziehungsweise Autoren zu gewinnen, welche diese im Zuge der eigenen Unternehmenskommunikation veröffentlichen und die einen Bezug zu einer möglichen Nachfrage- oder Bedarfssituation lediglich implizit geben.

4.2. Kundenkontakte („Leads“) im Detail

Unternehmen verfolgen das Ziel, ihre Produkte und Dienstleistungen zu verkaufen. Hierfür müssen Kunden gewonnen werden.¹³ Im Marketing sowie im Vertrieb hat sich der englischsprachige Begriff „Lead“, als Bezeichnung für Kontakte zu potenziellen Kunden, durchgesetzt. Begrifflich unterschieden wird darüber hinaus noch zwischen sogenannten „cold leads“ und „warm“ beziehungsweise „hot leads“. Der Begriff „cold leads“ bezeichnet identifizierte Kontaktpersonen zu möglichen Kundenunternehmen, von denen eine Bedarfssituation zunächst angenommen wird, diese aber durch eine Kontaktaufnahme durch den Vertrieb erst noch bestätigt werden muss (Qualifizierungsvorgang). „Hot leads“ bezeichnen Kontakte zu Unternehmen, die einen Bedarf bereits bestätigt haben.¹⁴

¹¹ Vgl. Pipedrive Blog online.

¹² Vgl. Senanayake/Pathirana (2021).

¹³ Vgl. Hanning (2021), S. 202.

¹⁴ Vgl. Schüller/Schuster (2017), S. 50.

Unter Lead-Management ist nun der Prozess zu verstehen, der mögliche Interessenten zunächst identifiziert, diese qualifiziert und im Erfolgsfall in ein konkretes Vertriebsprojekt, das heißt, in eine Angebotsphase überführt.¹⁵



Abbildung 1: Schritte des Leadmanagements. Bild: Aileen Renye in Anlehnung an Lippold (2019a)

Das Ziel des Lead-Managements ist es, relevante Kundenkontakte für die Vertriebsabteilung bereitzustellen.¹⁶ Abbildung 1 zeigt die vier grundsätzlichen Schritte des Lead Managements. Der erste Schritt ist die Lead-Generierung, und hier die Identifizierung sowie Ansprache möglicher Kontakte über verschiedenste mediale Kanäle wie zum Beispiel Datenbanken, Messen, soziale Medien, E-Mail oder Newsfeeds. Im nächsten Schritt folgt die Lead-Qualifizierung, welche die identifizierten Leads auf ihre Relevanz für das eigene Unternehmen untersucht, also insbesondere die Bedarfssituation des Interessenten mit den Leistungspotenzialen des eigenen Unternehmens vergleicht. Die Lead-Qualifizierung beruht dabei auf der Einschätzung von Vertriebs- beziehungsweise Marketingmitarbeitern, die das eigene Unternehmen, das Kunden-Genre sowie Branchen- und Anwendungsumfelder kennen. Somit ist zur Einschätzung der Qualifizierung ein spezifisches Hintergrundwissen notwendig.¹⁷ Im Schritt des Lead-Transfers werden attraktive, qualifizierte Leads an den Vertrieb weitergeleitet mit dem Ziel, diese in Richtung einer Geschäftsbeziehung fortzuentwickeln.¹⁸

Die Sammlung sowie die Interpretation von relevanten Informationen zu potenziellen Interessenten ist in der Regel sehr zeitintensiv, da täglich große Mengen an Unternehmens- und Branchenmeldungen in Form unstrukturierter Textdaten im Web veröffentlicht werden.

Die Übertragung dieses heuristischen, stark auf implizitem und explizitem Wissen beruhenden Lead-Generierungsprozess auf ein maschinelles Verfahren ist also Voraussetzung für eine (teil)-automatisierte Lead-Generierung. Vorteile einer maschinellen Lead-Generierung liegen unter anderem in Effizienzgewinnen, da repetitive Prozesse von einem maschinellen, NLP-gestützten Verfahren ausgeführt werden können und dadurch die Mitarbeitenden in Vertrieb und Marketing Zeit gewinnen, um sich auf andere Kernaufgaben, zum Beispiel dem weiteren Geschäftsanbahnungsprozess zu fokussieren.¹⁹

¹⁵ Vgl. Stumpf (2020), S. 214.

¹⁶ Vgl. Lippold (2019b), S. 28.

¹⁷ Vgl. Lippold (2019a), S. 28.

¹⁸ Vgl. Lippold (2019), S. 30.

¹⁹ Vgl. Hannig (2021), S. 244.

4.3. Experimentelles Design

4.3.1. Datenbasis

Als Grundlage für die automatisierte Lead-Generierung wurde zu Beginn des Projektes ein Datensatz mit 2.038 Artikeln aus 28 RSS-Feeds aus dem Web gecrawlt. Diese Feeds stammen entweder von Homepages oder Online-Plattformen aus dem Umfeld der industriellen Fertigung, der Automatisierungstechnik sowie der Branche Materialfluss und Logistik. Darin enthalten sind zum Beispiel Pressemitteilungen und Blog-Einträge zu Innovations-, Erweiterungs- oder Modernisierungsvorhaben von Unternehmen im Fertigungs- oder Logistikbereich, die als „Trigger“ der Lead-Erkennung dienen. Aus den zwischen Januar 2020 und Oktober 2021 durch Web-Scraping-Prozesse automatisiert gesammelten Artikeln wurde mit Unterstützung von Experten (Evocortex) eine Datenstichprobe von 267 Artikeln gebildet. Die Texte der Stichprobe enthalten jeweils Hinweise auf mögliche „cold leads“ (siehe dazu auch Abbildung 3 als Beispiel).

4.3.2. Vorgehen im Projekt

Das Projekt umfasst fünf Phasen, die in Abbildung 2 zusammengefasst sind. Die erste Phase hat als Ziel, das Wissen um eine korrekte Klassifizierung („ground truth“) mithilfe manueller Annotation und Klassifizierung zu formalisieren: Welche Textartikel geben Hinweise welcher Art auf einen Lead, und welche nicht? Dies ist die Grundlage für das weitere Vorgehen im Projekt und dessen abschließende Evaluation. In Phase 2 erfolgt eine automatisierte Textvorfilterung die bedingt, dass bestimmte Schlüsselworte im Text sowie mindestens ein Unternehmen (Entität) erwähnt werden müssen. Anschließend wird ein Wissensmodell, beziehungsweise eine Ontologie zum Kunden-, Branchen- und Anwendungsumfeld (Domain) erstellt, das die relevanten Entitäten, Klassen und Beziehungen enthält. Mit Hilfe dieser Ontologie sowie verschiedener NLP-Methoden werden schließlich die relevanten Beziehungen identifiziert, die auf eine organisatorische Rolle einer Entität (zum Beispiel Anwender) oder auf bestimmte Domänenklassen (zum Beispiel Kunde oder Käufer oder Wettbewerb) hinweisen. In den folgenden Unterkapiteln wird das Vorgehen in jeder Phase erläutert.

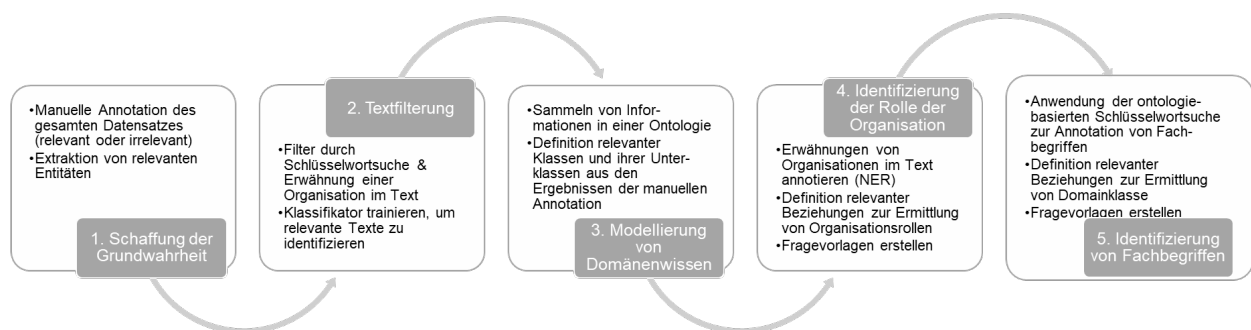


Abbildung 2: Überblick der fünf Phasen im Projekt. Bild: Aileen Renye

4.3.3. Erstellung der „Ground Truth“

Die erste Phase ist die Aufbereitung der 267 Datensätze für das Projekt. Zunächst wurden die Datensätze manuell in zwei Iterationsschleifen annotiert. In der ersten Schleife wurde geprüft, ob die einzelnen vorliegenden Datensätze für die Lead-Generierung nach menschlicher Expertise (Evocortex) relevant oder irrelevant sind. In der zweiten Schleife wurden die relevanten Entitäten extrahiert. Zu diesen Entitäten gehören beispielsweise potenzielle Kunden, Wettbewerber und Integratoren. Die Bedingungen im Annotationsprozess, einen Text als relevant für die mögliche Gewinnung eines Vertriebskontaktes einzustufen, wurden wie folgt festgelegt:

- der Text enthält domänenrelevante Schlagworte wie zum Beispiel manufacturing, logistics, warehousing, automation, robotics, automatically guided vehicles AGV, etc.
- im Text ist die Entität „Kunde“ (mit Unternehmensnamen), „Wettbewerber“ oder „Integratoren“ vorhanden

- der Text enthält Aussagen, dass betreffende Unternehmen bereits Roboter oder Automatisierungslösungen („Product“) in Anwendungsfällen („Application“) einsetzen, oder dies in Zukunft beabsichtigen

Ein Datensatz wurde als relevant (positiv) eingestuft, wenn alle vorliegenden Bedingungen erfüllt sind. Falls dies nicht der Fall war, erfolgt die Zuordnung des Datensatzes in die Klasse irrelevant (negativ).

Um dies zu veranschaulichen, zeigt Abbildung 3 ein Beispiel:

Result: True Positive (TP)

Reason: Keywords mentioned + Entity Customer

Text:

Automated warehouse experts Element Logic reports increased demand for robotic warehouse solutions after the outbreak of the pandemic. While many are in crisis, time is being used to strategically plan for the future. And the future is robotic.

“Covid-19 is an eye-opener for so many businesses who simply weren’t prepared for large scale disruptions like a pandemic,” says UK Managing Director Jeremy Clouston-Jones.

While many retailers are in crisis as physical shops close or face massively reduced visits, managers take the time to see what they could have done differently – and what their next moves should be.

Element Logic is experiencing an influx of requests from companies who are now considering robotic solutions or scaling their current automatic warehouses.

“The situation has caused many more to realize that planning for uncertainty is necessary. With robotic warehouses, it is much easier to scale up or down and it makes your operations a lot more flexible,” Clouston-Jones said.

Physical sales have dropped after the outbreak of the pandemic, but online sales are growing, in the UK reported between 10-25%.

One Element Logic customer, sports equipment retailer XXL, is expanding its robotic system to handle 150,000 bins and consolidate shipping through one central hub.

Abbildung 3: Beispiel manuelle Annotation. Bild: Aileen Renye

Zunächst wurden – in Schleife 1 – alle für die festgelegte Domäne relevanten Schlagworte gesucht und orange markiert. In Folge wurden relevante Entitäten extrahiert. Hierbei lag der Fokus auf der Erkennung potenzieller Kunden (grüne Markierung), aber auch auf der Identifizierung von Wettbewerbern (rote Markierung), die ihrerseits Hinweise auf relevante Kundenprojekte oder Anwendungsbereiche geben können. Aufgrund der Schlagwortübereinstimmung sowie der namentlichen Erwähnung eines potenziellen Kunden wird der Text in der Abbildung 3, da die Bedingungen alle erfüllt sind, als „relevant“ (=positiv) eingestuft. Darüber hinaus wurden für die Domäne weiterhin charakterisierende Schlagworte erfasst und den für die Ontologie-Entwicklung zentralen Klassen „Organization“, „Application“ und „Product“ zugeordnet (siehe auch Abschnitt Ontologie).

Als Ergebnis der ersten Schleifen wurden insgesamt 58 relevante Texte und 209 irrelevante Texte festgestellt. 23 der Datensätze konnten aufgrund fehlender Texte nicht eindeutig eingestuft werden und wurden entnommen.

4.3.4. Automatisierte Textfilterung

Nach Abschluss der Phase 1 wurde der Klassifizierungsprozess maschinell reproduziert mit dem Ziel, für die Lead-Erkennung relevante Texte aus der Datenstichprobe automatisiert zu filtern. Die Bewertung der automatischen Annotation erfolgt über eine Konfusionsmatrix. Diese überprüft, inwieweit ein Algorithmus die Klassifizierungen richtig oder falsch vornimmt und unterscheidet folgende Fälle:

- True Positive (TP): Positives Ergebnis vorhergesagt; Positives wahres Ergebnis
- False Positive (FP): Positives Ergebnis vorhergesagt; Negatives wahres Ergebnis
- True Negative (TN): Negatives Ergebnis vorhergesagt; Negatives wahres Ergebnis
- False Negative (FN): Negatives Ergebnis vorhergesagt; Positives wahres Ergebnis

Daraus abgeleitet lassen sich die spezifischen Kennzahlen „Recall“ (nochmals unterteilt in Sensitivität und Spezifität), „Präzision“ und „Genauigkeit“ berechnen:

- Präzision: definiert als die relative Häufigkeit von richtig, positiv klassifizierten Texten.
- Genauigkeit: definiert die insgesamt richtig Klassifizierten im Verhältnis zu allen Klassifizierungen.
- Recall: Sensitivität und Spezifität:
 - Die Sensitivität zählt alle Fälle, in denen positiv klassifizierte Texte auch tatsächlich positiv waren.
 - Unter der Spezifität werden alle negativ klassifizierten Texte gezählt, die auch tatsächlich negativ waren.

Die Konfusionsmatrix vergleicht das maschinell erzeugte Ergebnis mit der manuellen Annotation aus Phase 1 („ground truth“) in Abbildung 4. Der Algorithmus hat 44 positive und 144 negative Daten-Items (Texte) korrekt identifiziert. Für die Berechnung der Kennzahlen resultiert daraus eine Präzision von 40,37 %, eine Sensitivität von 75,86 %, eine Spezifität von 68,90 % sowie eine Genauigkeit von 70,41 %. Der Typ-II-Fehler (FN) weist ein geringeres Maß im Vergleich zum Typ-I-Fehler (FP) auf. Da der Typ-I-Fehler (FP) hoch ist, ist die Kennzahl der Präzision niedrig. Um den Wert des Typ-I-Fehlers (FP) zu vermindern und somit die Präzision zu verbessern, wird für die Verbesserung des Klassifikationsverfahrens angestrebt, die Zahl der „true-positive“ Textdatensätze zu erhöhen.

| Konfusionsmatrix | | |
|-------------------------|--------------------|--------------------|
| Total=267 | Real Positive (RP) | Real Negative (RN) |
| Predicted Positive (PP) | 44 | 65 |
| Predicted Negative (PN) | 14 | 144 |

Tabelle 1: Ergebnis der Konfusionsmatrix nach schlagwortbasierter Textfilterung

4.3.5. Ontologie

Ausgehend von den in Phase 1 erwähnten, manuell extrahierten Schlagworten wurde eine Ontologie erstellt. Grundlage deren Struktur bilden dabei die zwei Hauptklassen „Organization“ und „Market Object“, und umfassen somit marktrelevante Akteure sowie Produkte/Technologien beziehungsweise Anwendungsfälle. Entlang eines Top-Down-Ansatzes wurden diese beiden Klassen durch eine Unterklassenstruktur erweitert, sodass alle Haupt- und Unterklassen eine Definition, eine Bezeichnung, sowie auf der Relevanz beruhende Synonyme erhalten. Zur Veranschaulichung dient die folgende Abbildung 5.

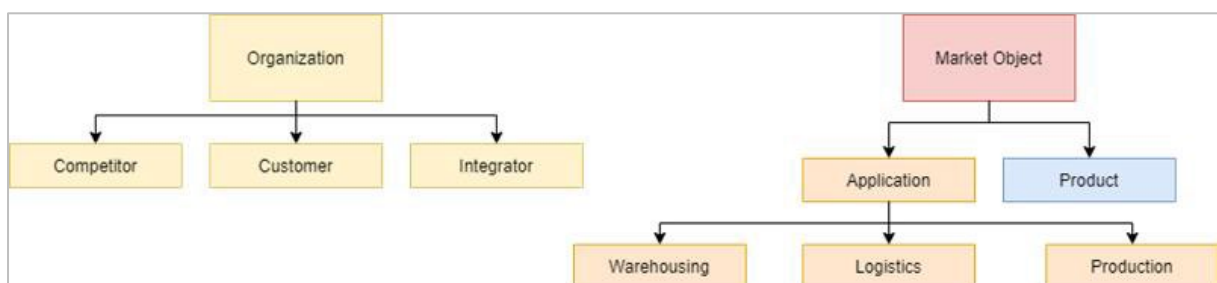


Abbildung 4: Ontologie – hierarchische Struktur. Bild: Kiara Marnitt Ascencion Arevalo

Die Klasse „Market Object“ besteht aus den zwei Unterklassen „Product“ und „Application“. Um eine Unterscheidung verschiedener Anwendungsfälle zu ermöglichen, erfolgte zudem eine Einführung der Unterklassen „Warehousing“, „Logistics“ und „Production“. Unter „Warehousing“ ist dabei die Lagerung von Produkten zu verstehen, die Unterklasse „Logistics“ umfasst Anwendungsfälle, die sich mit dem Transport von Gütern insbesondere im Produktionsumfeld beschäftigen. „Production“ beinhaltet Anwendungsfälle in Fertigung und Montage.

Aufgrund der Beteiligung von Organisationen auf mehreren Stufen der Wertschöpfungskette unterscheidet die Ontologie zwischen Akteuren, die im Markt als Wettbewerber, Kunden oder Integratoren agieren. Die Unterklasse „Competitor“ bezieht sich auf Organisationen, die – wie der Projektpartner Evocortex – Automatisierungslösungen (Roboter) herstellen. Die Automatisierungslösungen werden anschließend durch Organisationen der Unterklasse „Integrator“ implementiert, die sich auf die Anwendung des Produktes spezialisieren. Organisationen, die das Produkt erwerben und die Dienstleistungen von Integratoren in Anspruch nehmen, sind in der Unterklasse „Customer“ enthalten. Durch die Unterscheidung der Akteure innerhalb der „Organization“-Klasse wird so die Analyse der Beziehungen zwischen Unternehmen ermöglicht und ein Weg geschaffen, die Art der Interaktion verschiedener Entitäten und deren Rolle im Markt zu untersuchen.

Im Anschluss an den Strukturaufbau der Ontologie wurden jeder Klasse spezifische Instanzen zugeordnet. Ebenso erfolgte eine Zuordnung von Beziehungen der Entitäten in der Ontologie, das heißt, als Produkthersteller erkannte Unternehmen wurden der Klasse „Competitor“, und als Produktanwender identifizierte Unternehmen der Klasse „Customer“ zugeordnet. Instanzen und Beziehungen wurden im Rahmen der manuellen Annotationsphase aus den Beispieltextrn extrahiert.

4.3.6. Automatisierte Datenextraktion

Die folgende Phase 4 der Verfahrensentwicklung bestand darin, die automatisierte Filterung und das Ontologie-Mapping mit einer weiteren Methode des Natural Language Processing, dem „Question Answering-Ansatz (QA)“ zusammenzuführen. Die Beziehungen zwischen Entitäten und deren Rolle im Markt sollen nun maschinell identifiziert werden. Grundlage für einen QA-Ansatz ist eine Fragenkaskade, die auf gesuchte Beziehungen zwischen Entitäten abzielt. Abbildung 6 veranschaulicht beispielhaft den Aufbau einer Fragenkaskade.

| Beziehung | Fragen | Fragen-Template | Erwartete Antwort |
|--|---|---|---------------------------------------|
| Name: buy | Who bought a logistic robot for his warehouse? Who bought a robot? | | |
| Synonyme: buy, purchase, acquire, procure | Who will buy a robotic system for his warehouse? Did someone purchase a robot for logistic tasks? Which company acquired a robot for logistic tasks? Which company acquired a robotic system for its warehouse? Who procured a robot? | Who bought <PRODUCT>? Who will buy <PRODUCT>? Who purchased <PRODUCT>? Who acquired <PRODUCT>? | Organization Role Customer Role |

Tabelle 2: Prozess der Erstellung von Question Templates

Eine Beziehung zwischen einer Organisation und der Domäne wird durch eine Gruppe von semantisch gleichwertigen Verben (Synonyme) definiert. In diesem Beispiel handelt es sich um die Beziehung "purchase" und deren Synonyme. Darüber hinaus wurde der Fragesatz über die fachliche Domäne hinaus verallgemeinert und mit Variablen ergänzt. Wie im obigen Beispiel gezeigt, enthalten alle Fragen in der Spalte "Fragen-Template" einen Platzhalter für die im analysierten Text gefundenen Entitäten vom Typ „Product“. Über den QA-Ansatz, der die Textdatensätze gegen das Transformer-basierte Sprachmodell „BERT“ spiegelt, werden die Informationen aus den Datensätzen maschinell extrahiert und in ein maschinenlesbares Wissensmodell eingebaut. Mit dieser Erweiterung des Klassifikationsverfahrens ist eine erneute Filterung der Datenprobe möglich, welche die zuvor definierten Bedingungen erfüllt (siehe Abschnitt "Erstellung der ground truth").

Abbildung 7 zeigt die Auswertung der automatisch erhaltenen Ergebnisse nach Anwendung des um Ontologie-Mapping und QA-Ansatz erweiterten Klassifikationsverfahrens. Im Vergleich zur vorangegangenen Untersuchung in 4.3.4 ist die Anzahl der Typ-II-Fehler um 8 % gesunken, entsprechend ist die Spezifität auf 79,43 % gestiegen. Ebenso verbessert wurde die Genauigkeit von 78,28 % sowie auch die Präzision auf einen Wert von 50 %. Dahingegen ist die Sensitivität um das Maß von 1,72 % gesunken.

| Konfusionsmatrix | | |
|-------------------------|--------------------|--------------------|
| Total=267 | Real Positive (RP) | Real Negative (RN) |
| Predicted Positive (PP) | 43 | 43 |
| Predicted Negative (PN) | 15 | 166 |

Tabelle 3: Ergebnis der Konfusionsmatrix nach NLP

4.3.7. Ergebnisdarstellung

Die Erweiterung des Klassifikationsverfahrens um Ontologie-Mapping und QA erzielte eine Verbesserung zur Filterung von Texten mit potenziellem Lead-Hinweis aus der Datenstichprobe. Um die Lead-Generierung schlussendlich zu automatisieren, ist es jedoch notwendig, die Entität „Organization“, das heißt, auch die dahinter liegenden Firmennamen zu bestimmen. Das in Phase 4 („Automatisierte Datenextraktion“) aufgebaute Wissensmodell erleichtert dies durch die über die Ontologie erfolgte Klassifizierung aller extrahierten Entitäten. Durch die zuvor definierten Beziehungen zur Bestimmung der Rolle einer Organisation wird es möglich, zwischen Kunden und Konkurrenten zu unterscheiden. Das Ergebnis dieses letzten Schrittes ist eine Ausgabe potenzieller Neukunden mit konkreten Firmennamen. Darüber hinaus ist es durch die gewonnenen Beziehungen nun auch möglich, Organisationen nach dem Anwendungsbereich zu filtern, dem sie zuzuordnen sind (Abbildung 8).

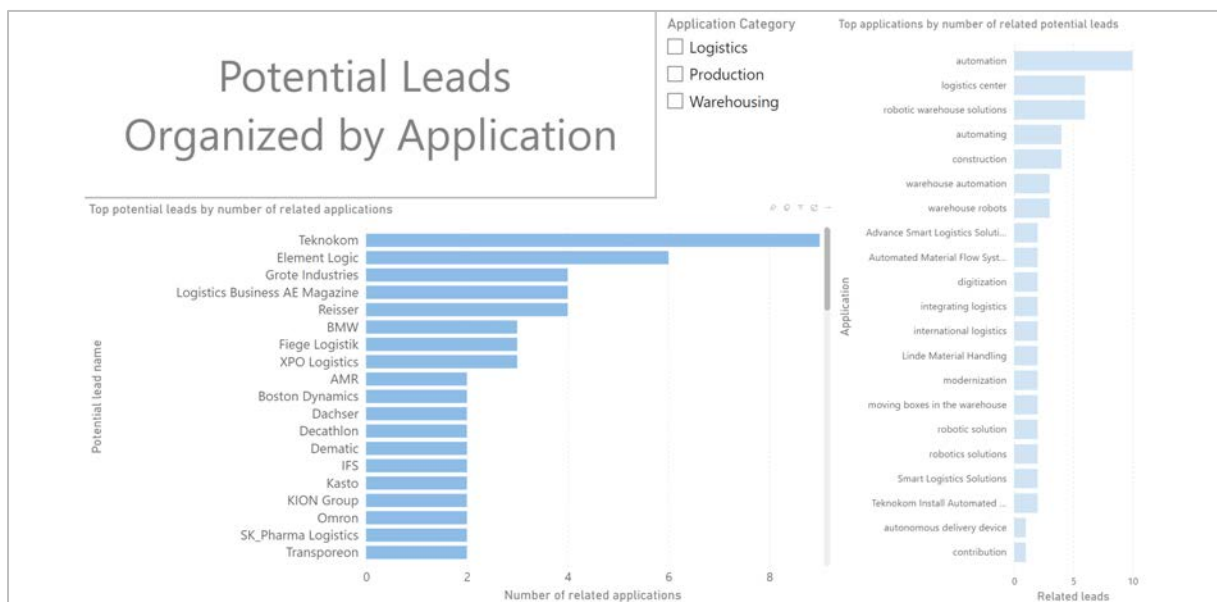


Abbildung 5: Visualisierung der potenziellen Neukunden nach Anwendung. Bild: Kiara Marnitt Ascencion Arevalo

5. Nachhaltigkeit/Verwertung/wissenschaftliche Arbeiten

Im Rahmen des Vorlaufforschungsprojekts wurde ein KI-gestütztes Verfahren zur maschinellen Identifikation von Vertriebskontakten – Leads – aus Pressemeldungen entwickelt und getestet. Das maschinelle Verfahren vereint dabei einen regelbasierten, auf einer Ontologie beruhenden Ansatz zur Klassifizierung und Validierung von Entitäten sowie deren Beziehungen zueinander, mit auf Transformer-basierte Sprachmodelle zurückgreifende NLP-Ansätzen zur Extraktion eben dieser Entitäten und Beziehungen aus unstrukturierten, online verfügbaren Texten. Durch die Extraktion von Entitäten sowie deren Beziehungen können konkrete Organisationen und deren Rolle in einem Markt ermittelt werden. Die Identifizierung und Unterscheidung von Kunden und Wettbewerbern erfolgte dabei mit einer Genauigkeit/Spezifität von ca. 80 % auf einem bereits beachtlichen Güteniveau, das mit weiteren Prozessoptimierungen noch gesteigert werden kann. Weitere Verfahrensoptimierungen sollten die weitere Verbesserung der Präzision zum Ziel haben, um den aktuell erreichten Wert von 50 % ebenso auf ein Niveau von >80 % zu heben.

Andererseits blieb die valide Erkennung von Integratoren hinter den Erwartungen zurück, da die Unterscheidung zwischen Kunden und Integratoren mehr Differenzierung im Sprachmodell erfordert. Die Ergebnisse zeigen, dass der gewählte Verfahrensansatz zu einer Vereinfachung und Verkürzung des Lead-Generierungsprozesses beitragen kann und die Streuverluste („false negatives“) dabei akzeptabel sind, insbesondere dann, wenn menschliches Vermögen bei der Bearbeitung zahlreicher Textmeldungen im Tagesgeschäft ebenso an (zeitliche) Grenzen stoßen würde.

Eine Veröffentlichung des Verfahrensansatzes und der ersten Ergebnisse ist bei der „European Semantic Web Conference“ (ESWC 2023) geplant.

Der im Projekt entwickelte Verfahrensansatz soll in einem nächsten Evolutionsschritt mit Anbietern von CRM- und Marketing-Intelligence-Lösungen weitergeführt werden; konkrete Partner hierfür sind Unternehmen wie zum Beispiel Sales Force sowie die eingangs bereits erwähnten Firmen Echobot und Pipedrive, um die Identifikation insbesondere latenter Kundenkontakte und deren Weiterführung im Lead-Management KI-gestützt durchzuführen. Mit einer entsprechenden Anpassung der Ontologie sowie der zugrundeliegenden Taxonomien lässt sich der entwickelte Ansatz zur automatisierten Lead-Generierung auf den industriellen Vertrieb im Generellen ausdehnen.

Forschungsansätze zur Verbesserung der aktuellen Methodik lassen sich in den Bereichen Textklassifikation, Named Entity Recognition und dem Question-Answering (QA) finden. Hierbei stellt die Anpassung und das Fine-Tuning der verwendeten Transformer-Modelle einen wesentlichen Bestandteil zukünftiger Forschung dar. Bei dem sogenannten Fine-Tuning wird ein großes, vortrainiertes Sprachmodell auf einen kleineren, aufgabenspezifischen Datensatz angepasst. Dies ermöglicht dem Modell, die spezifischen Merkmale der Aufgabe (zum Beispiel Textklassifikation zur Lead-Generierung) zu lernen. Das Ziel ist, die Leistung des Modells auf der neuen Aufgabe zu verbessern. Dieser Ansatz demonstriert, dass er die Ergebnisqualität in den Bereichen Textklassifizierung²⁰, NER²¹ und im Bereich des domänenspezifischen Question-Answering²² maßgeblich verbessert.

²⁰ Vgl. Devlin et al. (2019), Howard/Ruder (2018), Liu et al. (2019).

²¹ Vgl. Trewartha et al. (2022), Zhao et al. (2021).

²² Vgl. Awadalla et al. (2022), Hazen/Dhuliawala/Boies (2019).

Ein wichtiger Aspekt beim Fine-Tuning von Sprachmodellen ist die Erstellung eines domänenspezifischen Datensatzes. Dieser Datensatz sollte für die Anwendung, an die das Modell angepasst werden soll, repräsentativ und ausreichend groß sein. Daher ist ein wichtiger Teil unserer zukünftigen Forschung die Erstellung eines umfassenden und vielfältigen Datensatzes mit Inhalten aus dem Kontext der Lead-Generierung. Dies beinhaltet das Sammeln eines Textkorpus durch Web-Scraping und Web-Crawling aus verschiedenen Quellen und deren Annotation für Lead-Generierungsaufgaben (Textklassifikation, NER und QA). Die gesammelten Daten können anschließend verwendet werden, um das Transformer-Modell für Lead-Generierungsaufgaben verschiedener Branchen anzupassen.

Ein weiterer Aspekt zukünftiger Forschung betrifft die Nutzbarmachung und Automatisierung der Lead-Generierung. Hierbei sollen vor allem die generativen Methodiken im Bereich des NLP, wie die Textgenerierung mittels GPT²³ Betrachtung finden. Clark et al. zeigen auf, dass Texte, die durch generative KI-Modelle erstellt wurden, nicht mehr von menschengeschriebenen Texten unterschieden werden können.²⁴ Im Rahmen zukünftiger Forschung gilt daher zu untersuchen, ob das Fine-Tuning von GPT-3 für die automatische Erstellung von Akquisebriefen Verwendung finden kann. Hierbei soll ein bereits trainiertes GPT-3 Modell mittels eines Textkorpus aus domänenspezifischen Akquisebriefen angepasst werden, um es in die Lage zu versetzen, personalisierte und professionelle Akquisebriefe für die Lead-Generierung zu erstellen. Ebenfalls kann dies im Lead-Transfer eingesetzt werden, um eine automatisch generierte Mail mit den Informationen über einen neuen Lead an den Vertrieb zu senden.

²³ Vgl. Brown et al. (2020).

²⁴ Vgl. Clark et al. (2021).

6. Literatur

- Devlin et al. (2019): Devlin, Jacob; Chang, Ming-Wei; Lee, Kenton; Toutanova, Kristina: BERT: Pre-training of Deep Bidirectional Transformers for Language Understanding, The 2019 Conference of the North American Chapter of the Association for Computational Linguistics: Human Language Technologies, Minneapolis, USA, 2019, S. 1–16
- Hanning (2021): Hanning, Uwe (Hrsg.): Marketing und Sales Automation - Grundlagen - Anwendung, 2. Auflage, Wiesbaden: Springer, 2021
- Lin et al. (2022): Lin, Yuxiao; Meng, Yuxian; Sun, Xiaofei; Han, Qinghong; Kuang, Kun; Li, Jiwei; Wu, Fei: BertGCN: Transductive Text Classification by Combining GCN and BERT, The Association for Computational Linguistics: ACL-IJCNLP 2021, Bangkok, Thailand, 2022, S. 1456–1462
- Lippold (2019a): Lippold, Dirk: Akquisitionsgrundlagen im B2B-Bereich: Der persönliche Verkauf von erklärungsbedürftigen Produkten und Leistungen, Wiesbaden: Springer, 2019
- Lippold (2019b): Lippold, Dirk: Neue Perspektiven für das B2B-Marketing: Geschäftsbeziehungen zwischen Unternehmen effizient gestalten, Wiesbaden: Springer, 2019
- NLLB Team et al. (2022): NLLB Team; Costa-jussà, Marta R.; Cross, James; Çelebi, Onur; Elbayad, Maha; Heafield, Kenneth; Heffernan, Kevin; Kalbassi, Elahe; Lam, Janice; Licht, Daniel; Maillard, Jean; Sun, Anna; Wang, Skyler; Wenzek, Guillaume; Youngblood, Al; Akula, Bapi; Barrault, Loic; Gonzalez, Gabriel Mejia; Hansanti, Prangthip; Hoffman, John; Jarrett, Semarley; Sadagopan, Kaushik Ram; Rowe, Dirk; Spruit, Shannon; Tran, Chau; Andrews, Pierre; Ayan, Necip Fazil; Bhosale, Shruti; Edunov, Sergey; Fan, Angela; Gao, Cynthia; Goswami, Vedanuj; Guzmán, Francisco; Koehn, Philipp; Mourachko, Alexandre; Ropers, Christophe; Saleem, Safiyyah; Schwenk, Holger; Wang, Jeff: No Language Left Behind: Scaling Human-Centered Machine Translation, in: ArXiv, 2022, S. 192
- Petrie/Echobot Media Technologies GmbH (2020): Petrie, Maximilian: Automatisierte Anreicherung von Inbound-Marketing-Leads bei B2B-Unternehmen, 2020, S. 35
- Pipedrive Blog online online: Pipedrive Blog online, Pipedrive Inc: LeadBooster: So generieren Sie automatisiert Leads, in: <https://www.pipedrive.com/de/blog/leadbooster> (aufgerufen am 5. Dezember 2022)
- Ri/Yamada/Tsuruoka (2022): Ri, Ryokan; Yamada, Ikuya; Tsuruoka, Yoshimasa: mLUKE: The Power of Entity Representations in Multilingual Pretrained Language Models, The 60th Annual Meeting of the Association for Computational Linguistics, Dublin, Ireland, 2022, S. 7316–7330
- Schüller/Schuster (2017): Schüller, Anne M.; Schuster, Norbert: Marketing-Automation für Bestandskunden: Up-Selling, Cross-Selling, Empfehlungsmarketing: mehr Umsatz mit der Wasserloch-Strategie: Mehr Umsatz mit der Wasserlochstrategie, Freiburg, Germany: Haufe-Lexware, 2017
- Stumpf (2020): Stumpf, Marcus: Die 10 wichtigsten Zukunftsthemen im Marketing, 2. Auflage, Freiburg, Germany: Haufe-Lexware, 2020
- Trewartha et al. (2022): Trewartha, Amalie; Walker, Nicholas; Huo, Haoyan; Lee, Sanghoon; Cruse, Kevin; Dagdelen, John; Dunn, Alexander; Persson, Kristin A.; Ceder, Gerbrand; Jain, Anubhav: Quantifying the advantage of domain-specific pre-training on named entity recognition tasks in materials science, in: Patterns, 3. Jg., Heft 4, 2022, S. 100488
- Vaswani et al. (2017): Vaswani, Ashish; Shazeer, Noam; Parmar, Niki; Uszkoreit, Jakob; Jones, Llion; Gomez, Aidan N; Kaiser, Łukasz; Polosukhin, Illia: Attention is All you Need, NIPS'17: Proceedings of the 31st International Conference on Neural Information Processing Systems, California, United States, 2017, S. 6000–6010
- Yang et al. (2020): Yang, Zhilin; Dai, Zihang; Yang, Yiming; Carbonell, Jaime; Salakhutdinov, Ruslan; Le, Quoc V.: XLNet: Generalized Autoregressive Pretraining for Language Understanding, The 33rd International Conference on Neural Information Processing Systems, Vancouver, Canada, 2020, S. 5753–5763
- Zhang/Yang/Zhao (2020): Zhang, Zhuosheng; Yang, Junjie; Zhao, Hai: Retrospective Reader for Machine Reading Comprehension, The AAAI Conference on Artificial Intelligence, Virtual, 2020, S. 14506–14514
- Zhao et al. (2021): Zhao, Xintong; Greenberg, Jane; An, Yuan; Hu, Xiaohua Tony: Fine-Tuning BERT Model for Materials Named Entity Recognition, The 2021 IEEE International Conference on Big Data (Big Data), Virtual, 2021, S. 3717–3720

„AzuRe – Warum Unternehmen (keine) Azubis finden. Nutzung digitaler Tools zur Analyse und Verbesserung der Prozesse im Auszubildenden-Recruiting“

Prof. Dr. Sabine Fromm

Fakultät Sozialwissenschaften/Kompetenzzentrum Soziale Innovationen, Methoden und Analysen (KoSIMA)

Prof. Dr. Raphael Verstege

Fakultät Betriebswirtschaft / Kompetenzzentrum Soziale Innovationen, Methoden und Analysen (KoSIMA)

Zusammenfassung:

Der Ausbildungsmarkt in Deutschland ist durch große Passungsprobleme gekennzeichnet: Aus Sicht der Unternehmen wird es immer schwieriger, geeignete Auszubildende zu finden; gleichzeitig bleiben viele Jugendliche ohne Ausbildungsplatz. Ausgehend von der Hypothese, dass diese Entwicklung auch durch Defizite des Recruiting-Prozesses selbst erklärt werden kann, untersuchte das interdisziplinäre Projekt AzuRe das Vorgehen im Auszubildenden-Recruiting, insbesondere das Bewerbungsgespräch. Dabei wurden auch KI-basierte Tools zur Emotionserkennung erprobt, die in diesem Forschungskontext bislang noch in keiner Studie angewandt wurden. Sowohl die inhaltlichen Erkenntnisse als auch das methodische Instrumentarium sollen in einem umfangreicheren Folgeprojekt weiterentwickelt werden.

1. Projektdaten

| | |
|---------------------------------------|--|
| Fördersumme | 35.000 Euro |
| Laufzeit | 1. Januar bis 31. Dezember 2022 |
| Fakultät/Einrichtung | Fakultät Sozialwissenschaften und Fakultät Betriebswirtschaft, Kompetenzzentrum Soziale Innovationen, Methoden und Analysen (Ko-SIMA) |
| Projektleitung | Prof. Dr. Sabine Fromm (SW), Prof. Dr. Raphael Verstege (BW) |
| Projektteam (falls Nennung gewünscht) | Loredana Föttinger MBA, Doreen Kohl M.A., Alisa Wiesel M. Sc. Stud. Hilfskräfte: Ronja Gabler, Franziska Simon-Erhardt |
| Kontakt Daten Projektleitung | E-Mail: sabine.fromm@th-nuernberg.de raphael.verstege@th-nuernberg.de |

2. Ausgangslage

Der Ausbildungsmarkt in Deutschland ist gekennzeichnet durch wachsende Passungsprobleme, die sich im Verlauf der Corona-Krise noch verschärft haben: Einerseits wird es aus Sicht der Unternehmen immer schwieriger, Ausbildungsplätze mit geeigneten Bewerber*innen zu besetzen, andererseits verbleibt eine große und konstante Anzahl an Jugendlichen ohne Ausbildungsplatz. Dies stellt sowohl ein ökonomisches Problem im Hinblick auf das künftige Fachkräftepotenzial dar als auch ein soziales Problem, wenn Jugendliche nicht in das Erwerbssystem integriert werden. Um die Passungsprobleme zu erklären, werden bisher vor allem förderliche, beziehungsweise hinderliche Faktoren seitens der Jugendlichen betrachtet – in erster Linie die Effekte bildungsbiografischer (Abschlüsse, Noten, Leistungsverhalten etc.) und soziodemografischer (Migrationshintergrund, Geschlecht etc.) Merkmale auf die Übergänge in die Berufsausbildung. Arbeitgeberverbände und Unternehmen beklagen regelmäßig nicht nur einen generellen Mangel an ausbildungsinteressierten Jugendlichen, sondern qualifikatorische, motivationale oder verhaltensmäßige Defizite von Bewerber*innen. Ausgeblendet wird dabei oftmals, dass die Recruiting-Verfahren der Unternehmen selbst zu den Besetzungsproblemen beitragen können, weil sie das Potenzial vieler Jugendlicher nicht erkennen. Darauf weisen sowohl Studien zur institutionellen Diskriminierung von ausbildungsinteressierten hin als auch organisationspsychologische Studien zur Qualität von Recruiting-Verfahren. Untersuchungen zum Rekrutierungsverhalten von Unternehmen stützen sich meist entweder auf Befragungsdaten oder schließen aus den Merkmalen erfolgreicher beziehungsweise erfolgloser Bewerber darauf, welche Kriterien Unternehmen bei der Bewerberauswahl anlegen (PROTSCH 2021; IMDORF 2010). Damit wird der Rekrutierungsprozess jedoch nur unzureichend erfasst: Um festzustellen, welche Entscheidungskriterien und -logiken tatsächlich zum Tragen kommen ist es erforderlich, das konkrete Geschehen im Rekrutierungsprozess und insbesondere in der Anwendung von Auswahlinstrumenten zu beobachten. Um dieses Geschehen eingehend zu untersuchen beziehungsweise die impliziten Wissensbestandteile und emotionalen Motivationen aufzudecken, wurden im Projekt AzuRe in einem mehrstufigen Prozess unter anderem Methoden der Beobachtung eingesetzt, die sowohl mit klassischen, inhaltsanalytischen Verfahren als auch mit Hilfe apparativer Diagnostik und unter Verwendung eines KI-Tools zur Emotion Detection ausgewertet werden.

Aus Sicht der Recruiter*innen handelt es sich bei der Auswahl geeigneter Auszubildender um Entscheidungen unter Unsicherheit, da Bewerbungsunterlagen (insbesondere Bildungsabschlüsse beziehungsweise Noten) nur eingeschränkte Informationen über die meist sehr jungen Bewerber*innen vermitteln. Studien zum Rekrutierungsverhalten am allgemeinen Arbeitsmarkt zeigen, dass zur Reduktion dieser Unsicherheit mitunter nicht-fachliche Entscheidungskriterien eingesetzt werden, die zum Beispiel auf impliziten Persönlichkeitstheorien (RIEMANN 2016) beruhen. Für diesen Bereich ist zudem belegt, dass Praktiker*innen die Prognosegüte ihrer Auswahlverfahren systematisch überschätzen und oftmals nur auf Basis ihrer bisherigen Erfahrungen handeln, wodurch Verzerrungen im Bewertungsprozess reproduziert werden. Dabei werden häufig auch die von ihnen selbst formulierten Bewertungskriterien unterlaufen, wie VERSTEGE/KOPP (2021) unter anderem mittels digitaler Verfahren (Eye Tracking) nachweisen konnten. Ähnliche Mechanismen können auch für den Bereich der Ausbildung vermutet werden.

Die Rekrutierungsprozesse erscheinen hier als ein „System von Filtern“ (PROTSCH/SOLGA 2012), die Gruppen von ausbildungsinteressierten Jugendlichen systematisch ausschließen und dabei – das ist entscheidend – oftmals mit nicht validierten Kriterien und Verfahren arbeiten. Damit wird der Pool der „akzeptablen“ Bewerber*innen weiter eingeschränkt. Es wird deshalb umso wichtiger, Bewerber*innen zu identifizieren, deren Potenzial nicht auf den ersten Blick wahrgenommen wird.

3. Ziele des Forschungsprojekts

Das Projekt AzuRe wurde als Vorprojekt zu einem umfangreicheren interdisziplinären Forschungsvorhaben konzipiert, dessen Gegenstand die innerbetrieblichen Prozesse des Auszubildenden-Recruiting im Bereich der betrieblichen Berufsausbildung sein werden. Das gesamte Vorhaben zielt darauf ab, einen wissenschaftlich fundierten Beitrag zur Verbesserung des Auszubildenden-Recruiting zu leisten und so zur Reduzierung der Passungsproblem am Ausbildungsmarkt beizutragen. Mit AzuRe sollten erste inhaltliche Ergebnisse gewonnen sowie das erforderliche methodische Instrumentarium (weiter-)entwickelt und Kooperationen mit Praxispartnern auf- und ausgebaut werden.

- Inhaltlich sollten Erkenntnisse darüber gewonnen werden, wie Rekrutierungsprozesse konkret ablaufen und in welcher Weise sie durch teilweise nicht validierte Kriterien und Vorgehensweisen zu Fehlentscheidungen führen können. Das Vorlaufforschungsprojekt fokussierte dabei das Bewerbungsgespräch als zentralen Bestandteil des Recruiting, weil es hier zum ersten Mal im Bewerbungsbeziehungswesen Rekrutierungsprozess zu einer persönlichen Interaktion zwischen Recruiter*innen und Jugendlichen kommt und weil dem Interview von Seiten der Unternehmen eine besonders wichtige Rolle für die Auswahlentscheidung zukommt. Es sollten deshalb erste Erkenntnisse zu den Annahmen, Entscheidungslogiken und Selektionsmechanismen von Recruiter*innen gewonnen werden und damit zu denjenigen Kriterien, die unterbewusst bewertungsrelevant sein können.
- Methodisch sollte geprüft werden, ob und in welcher Weise apparative Diagnostik zu verbesserten Erkenntnissen, insbesondere über nicht bewusste Verhaltensweisen beitragen und das sozialwissenschaftliche Instrumentarium von standardisierten Befragungen und leitfadengestützten Interviews ergänzen kann. Deshalb wurden unter anderem Eye-Tracking-Verfahren und KI-gestützte Tools zur Emotion Detection auf ihre Anwendbarkeit geprüft, die in diesem Forschungskontext bislang noch in keiner Studie angewandt wurden. Zudem sollten entsprechende Kooperationen mit Forschenden in diesem Bereich aufgebaut werden.
- Transferziel des Projekts war es, Kontakte mit interessierten Unternehmen und Schulen auf- und auszubauen, sie für eine Kooperation zu gewinnen und erste Ergebnisse zur Verfügung zu stellen. Damit sollten nicht nur Folgeprojekte vorbereitet, sondern bereits ein erster Beitrag zur Optimierung der Recruiting-Prozesse geleistet werden. Dabei lag der Fokus auf der Unternehmensklasse der „Mid Caps“, das heißt, Unternehmen mit 500 bis 3.000 Beschäftigten (RÖHL 2018), die mittelständisch geführt werden und über eine hohe F&E-Rate verfügen. Diese weisen einen meist hohen Internationalisierungsgrad auf und stellen rund ein Drittel aller Arbeitsplätze in Deutschland ein. Sie sind im vorliegenden Kontext besonders relevant, da sie auf ein konstantes Arbeitsangebot angewiesen sind, ihr Fachkräftebedarf noch höher ist als der Bedarf an Akademiker*innen und zudem von einem Professionalisierungsgrad der Personalarbeit ausgegangen werden kann, bei dem die Rekrutierung von Auszubildenden systematischeren Kriterien folgt als dies bei kleinen und mittelgroßen Unternehmen der Fall ist.

4. Herangehensweise und Forschungsergebnisse

Um die Fragestellungen zu beleuchten, wurde ein Mixed-Methods-Ansatz gewählt, der standardisierte Befragungen mit leitfadengestützten Interviews und – erstmals in diesem Forschungskontext – KI-basierte Tools zur Emotionserkennung miteinander kombinierte. Als Kooperationspartner konnte eine Reihe mittelgroßer Unternehmen aus verschiedenen Branchen in der Metropolregion Nürnberg und eine Mittelschule im Nürnberger Land gewonnen werden.

- 15 der Ausbildungsbetriebe (MidCaps) nahmen in einem ersten Schritt an Expert*innen-Interviews teil, die das Akquisekonzept und die Bewerber*innenauswahl, aber auch Werdegänge der Ausbilder*innen thematisierten.
- Weitere rund 80 Expert*innen, die in Unternehmen aus der Metropolregion Nürnberg im Bereich des Azubi-Recruiting und der betrieblichen Ausbildung tätig sind, wurden im Rahmen einer standardisierten Befragung mit 35 Befragungskategorien (zum Beispiel allgemeine Informationen zum Unternehmen, betriebliche Ausbildungssituation, neue Strategien für Ausbildungsplätze, Recruiting-Prozess und Bewerbungsgespräch) befragt.
- Ca. 200 Mittelschüler*innen aus elf verschiedenen Klassen einer Mittelschule beteiligten sich an einer standardisierten Klassenraumbefragung. Zentrale Inhalte der Befragung waren Berufsorientierung, Einflüsse auf die Berufswahl, Erfahrung mit Auswahlverfahren sowie Relevanz digitaler Informationen.
- In 12 experimentellen Bewerbungsgesprächen wurde die typische Gesprächssituation zwischen Recruiter*innen und Bewerber*innen simuliert. Dazu wurden Mittelschüler*innen eingeladen, die kurz vor ihren Bewerbungen stehen. Jedes Interview wurde durch eine Nachbefragung von Recruiter*innen und Bewerber*innen ergänzt. Dabei standen folgende Fragen im Mittelpunkt:
 - Recruiter*innen: Entscheidung, Begründung, Reality Check
 - Bewerber*innen: Reflexion Gespräch/Ergebnis, Evaluation Setting
 - Beide: Klärung des (kognitiven) Bias

Da die experimentellen Bewerbungsgespräche mit einer in diesem Kontext erstmals erprobten Methodik dokumentiert und analysiert wurden, wird diese hier näher erläutert: Die experimentellen Interviews zwischen Recruiter*innen und Jugendlichen wurden gefilmt und mit inhaltsanalytischen Methoden sowie KI-Tools zur Emotion Detection daraufhin analysiert, welche – möglicherweise der Eigenwahrnehmung der Recruiter*innen zuwiderlaufenden – Kriterien tatsächlich bewertungsrelevant sind. Dazu wurden zunächst verschiedene Tools zur Emotionserkennung erprobt und schließlich SHORE, eine Entwicklung des Fraunhofer Institut für Integrierte Schaltungen IIS eingesetzt (<http://www.iis.fraunhofer.de/en/bf/bsy/fue/isyst/>; KÜBLBECK/ERNST 2006). Die Idee dahinter: die Erfassung bestimmter Emotionen aufgrund sogenannter Action Units. Der aus der Psychologie stammende Ansatz des Facial Action Coding System (FACS) benennt 46 Gesichtsbewegungen, deren Kombination dann einen Rückschluss auf einen bestimmten emotionalen Ausdruck (Freude, Überraschung, Angst, Wut, Traurigkeit, Ekel) zulassen und durch das Programm erkannt werden. Dieser Ansatz wurde gewählt, um zu prüfen, ob er umfassender als eine reine Beobachtung sein kann, indem er zum einen alle Regungen erfasst und vor allem die unmittelbaren Reaktionen zeigt und weniger Gewicht auf die Selbsteinschätzung der Interviewpartner*innen legen muss.

Alle Interviews wurden zudem inhaltsanalytisch untersucht, um unter anderem Rückschlüsse auf Unterschiede und Besonderheiten im Bewerbungsgespräch zu erhalten, aber auch um explizite Situationen zu analysieren und die Frage zu beantworten: Welches Verhalten löst welche Reaktionen aus? Und welche bewussten oder nicht bewussten Kriterien liegen diesen Reaktionen zugrunde?

Ergebnisse der Interviews und der standardisierten Befragungen:

Das Azubi-Recruiting stellt die befragten Unternehmen vor die bekannten Probleme: (a) zu wenige Bewerbungen sowie (b) ungeeignete Bewerber*innen. Eine Veränderung der Anzahl an Auszubildenden wird dabei aber nicht erwartet. Gründe für Probleme am Ausbildungsmarkt werden dabei in erster Linie seitens der Jugendlichen gesehen, zum Beispiel durch mangelndes Interesse vieler Jugendlicher an einer betrieblichen Ausbildung, Defizite bei den Ausbildungsinteressierten (schlechte Noten, geringe Leistungsbereitschaft, Verhaltensprobleme) aber auch schlechtes Image mancher Ausbildungsberufe oder mangelndes Interesse vieler Eltern an einer betrieblichen Ausbildung ihrer Kinder. Ein reformbedürftiges Azubi-Recruiting, wie zum Beispiel veraltete Auswahlkriterien, keine zielgruppengerechte Kommunikation etc., geben nur knapp 30 % der Befragten als Gründe für fehlende Bewerber*innen an.

Die Hälfte der Befragten setzt daher schon auf neue Strategien zur Gewinnung von Auszubildenden, 30 % wollen zukünftig neue Strategien verfolgen, auch wenn sie momentan noch genügend Auszubildende finden. Außerdem wollen die Unternehmen neue Zielgruppen, vor allem Studienabbrecher*innen als Auszubildende gewinnen. Gering qualifizierte Bewerber*innen haben (weiterhin) schlechtere Chancen. Die wichtigsten Akquise-Kanäle für Bewerber*innen für Ausbildungsstellen sind unternehmensseitig Praktika, Schule und Social-Media-Kanäle sowie die eigene Unternehmenshomepage.

Während Bewerbungen überwiegend digital eingereicht werden (Portal oder E-Mail), spielen Bewerbungsgespräche in Präsenz eine wichtige Rolle. Probearbeitstage finden bei etwa der Hälfte der Unternehmen statt. Assessment-Center hingegen spielen beim Azubi-Recruiting kaum eine Rolle. Mehrstufige Auswahlverfahren (drei bis vier Stufen) zur Auswahl der Auszubildenden sind vorherrschend.

Um zum Bewerbungsgespräch eingeladen zu werden, sind ordentliche und vollständige Bewerbungsunterlagen und eine gute Verhaltensbeurteilung im Schulzeugnis zentral.

Die fünf wichtigsten Fragen, auf die Schüler*innen im Bewerbungsgespräch vorbereitet sein sollten, sind:

- Fragen zur Motivation für den angestrebten Beruf
- Fragen zum Lebenslauf im Allgemeinen
- Fragen zu Interessen und Hobbies
- Fragen zur Motivation für die Bewerbung im Unternehmen
- Fragen zum Wissen über den angestrebten Beruf

Es lässt sich konstatieren, dass Unternehmen überwiegend zufrieden mit den eigenen Auswahlverfahren sind, obwohl in der Mehrheit der Unternehmen keine systematische Evaluation (Prognosegüte des Auswahlverfahrens) stattfindet. Soft Skills sind bei vielen Unternehmen ausschlaggebend für ein erfolgreiches/erfolgloses Bewerbungsgespräch, wobei sich Kriterien häufig überschneiden und dem eigenen „Bauchgefühl“ eine hohe Bedeutung beigemessen wird. Für zwei Drittel der Recruiter*innen, die an der Befragung teilgenommen haben, ist das Bewerbungsgespräch ausschlaggebend für die Entscheidung zur Einstellung. (Unpassendes) Auftreten, Desinteresse und geringe Vorbereitung auf das Bewerbungsgespräch sind die häufigsten Ablehnungsgründe. Damit bestätigen sich Ergebnisse früherer Untersuchungen zur (mangelnden) Validität von Auswahlverfahren (zum Beispiel KANNING/KIPP 2019), wonach ungeeignete Indikatoren für späteren Berufserfolg genutzt werden und die Qualität des eigenen Recruiting-Prozesses meist überschätzt wird.

Pflichtpraktika spielen bei der Berufsorientierung auch für die Schüler*innen eine wichtige Rolle und sind ein übliches Angebot der Schule zur Berufsorientierung. Darüber hinaus ist den Jugendlichen die Berufsberatung als Angebot zur Berufsorientierung bekannt. Insgesamt liegt die Informiertheit über berufliche und schulische Möglichkeiten nach dem Schulabschluss in der Selbsteinschätzung der Jugendlichen im oberen Mittelfeld. Die meisten Jugendlichen wissen bereits, wie es nach der Schule weitergehen soll. Dabei gibt es signifikante Unterschiede zwischen den verschiedenen Klassenstufen und auch zwischen denjenigen Jugendlichen, die einen Qualifizierenden Hauptschulabschluss anstreben und denen, die die Mittlere Reife erreichen wollen. Schüler*innen der neunten Jahrgangsstufe in Regelklassen wissen dabei schon häufiger, wie es nach dem Schulabschluss für sie weitergehen soll als jüngere Schüler*innen und Schüler*innen, die sich auf einen mittleren Schulabschluss vorbereiten. Diejenigen, die schon sicher sind, streben meist eine Ausbildung an. Fast zwei Drittel aller Jugendlichen haben bereits einen konkreten Berufswunsch, der durch Praktika und sonstige Erfahrungen, Interesse an berufsspezifischen Gegenständen und Inhalten (Autos, Computer, Kleidung etc.), Anregungen von Familie oder Bekannten sowie durch Anknüpfen an individuellen Fähigkeiten und Talente zustande kommt.

Bei der Wahl von Ausbildungsberuf und -unternehmen spielen die Eltern nach Aussage der Schüler*innen eine sehr wichtige und aktive Rolle. Ihre Fürsprache ist relevanter als die von Freunden, allerdings sind sie nicht unbedingt berufliche Vorbilder.

Durch die Schule fühlen sich die Jugendlichen gut unterstützt, aber nicht hinsichtlich aller Aspekte gleichermaßen. So geben sie beispielsweise an, dass sie gelernt haben, eine Bewerbung zu schreiben, fühlen sich aber weniger gut auf ein Bewerbungsgespräch oder auch (inhaltlich) auf den späteren Arbeitsalltag vorbereitet. Daher wird die Berufsorientierung insgesamt an der Schule im oberen Mittelfeld bewertet.

Ergebnisse der experimentellen Interviews

Die Durchführung und Auswertung der experimentellen Interviews sind zum Zeitpunkt der Publikation dieses Berichts noch nicht abgeschlossen, jedoch konnten bereits wichtige Erkenntnisse gewonnen werden; die inhaltsanalytische Auswertung der Videos zeigt unter anderem:

- Die Sprechsequenzen der Recruiter*innen sind typischerweise sehr viel länger als diejenigen der Jugendlichen, so dass das Interview vorwiegend durch die Recruiter*innen bestimmt wird.
- Der Einsatz validierter Interview-Techniken variiert stark. Die in der HR-Forschung präferierte Nutzung eines strukturierten Interviews ist meist nur partiell erkennbar.
- Die Recruiter*innen verhalten sich in der Interviewsituation freundlich und zugewandt, nehmen aber teilweise Informationen nicht wahr, beziehungsweise sie fragen bei bedeutsamen Informationen selten nach und kommen so mitunter zu Fehleinschätzungen.
- Aus den bevorzugten Freizeitaktivitäten der Jugendlichen werden sehr häufig Schlüsse auf ihre fachliche Eignung und ihre Soft Skills gezogen; dafür gibt es jedoch keine wissenschaftlich fundierte Grundlage.
- Die Jugendlichen verhalten sich sehr zurückhaltend und lassen kaum Mimik oder Gestik erkennen. Wenn die Recruiter*innen Informationen nicht wahrnehmen, kommen sie nicht von sich aus auf das Thema zurück.
- Die Nachbefragung der Recruiter*innen zeigt, dass die Urteilsbildung – und damit letztlich die Entscheidung für oder gegen eine/n Bewerber*in – mitunter deutlich von unreflektierten Alltagstheorien und impliziten Persönlichkeitstheorien geprägt ist. Selbst im direkten Gespräch mit beteiligten Recruiter*innen postulieren sie korrelative Zusammenhänge, die im wissenschaftlichen Kontext des Human Resource Management (HRM) längst widerlegt sind.

Der Einsatz von Emotion Detection Tools zur Analyse von Bewerbungsinterviews mit zukünftigen Auszubildenden zeigt verschiedene Herausforderungen – grundsätzliche wie auch softwarespezifische. Das hier betrachtete (simulierte) Setting ist von wenig Emotionalität geprägt, vor allem die Schüler*innen zeigen kaum emotionale Regungen während des Bewerbungsinterviews, weder verbal noch non-verbal durch Mimik und Gestik. Die stärksten Emotionsmessungen werden für Freude ausgelöst, vor allem Recruiter*innen lächeln in diesen Situationen aufmunternd mit dem Ziel, Bewerber*innen zu einer Antwort zu bewegen. Gleichzeitig ist die Stärke des emotionalen Ausdrucks individuell verschieden, was die Vergleichbarkeit der personenspezifischen Daten erschwert. In drei noch zu führenden Interviews soll das Vorgehen deshalb dahingehend weiterentwickelt werden, dass eine „Kalibrierung“ (individuelle Justierung von Daten, die sich bei neutraler und nicht neutraler Mimik ergeben) stattfindet. In Anlehnung an die Konsumentenforschung werden den Probanden vorab standardisierte Videosequenzen gezeigt und das personenspezifische Datenmuster von zum Beispiel Freude oder Überraschung erfasst.



Abbildung 1: Videoaufzeichnung eines Interviews. Bild: Raphael Verstege, Sabine Fromm

Eine weitere Herausforderung besteht in der wissenschaftlichen Bewertung KI-gestützter Emotionserkennung: Es gibt bisher in der Literatur erst wenige Hinweise darauf, dass aktuelle KI-Systeme zur Emotions-

erkennung eine valide wissenschaftliche Grundlage aufweisen. Vielmehr muss davon ausgegangen werden, dass selbst ein technisch einwandfrei funktionierendes System, das Gesichter und Gesichtsbewegungen mit hoher Zuverlässigkeit erkennt, noch kein Garant dafür ist, dass KI-Systeme tatsächlich menschliche Emotionen erkennen können (PETERS 2021). Zu diesem Schluss kommt eine interdisziplinäre Forschungsgruppe um die Neurowissenschaftlerin Lisa Feldman Barrett (FELDMAN BARRETT et al. 2019), die rund 1.000 wissenschaftliche Veröffentlichungen zum Thema ausgewertet hat. Die Studie zeigt, dass eine fehlerfreie Zuordnung zwischen spezifischen Gesichtsbewegungen und einer bestimmten Emotionskategorie bislang nicht möglich ist (FELDMAN BARRETT et al. 2019, S. 6). Daher gilt aktuell, wie im Forschungsprojekt AZURE gezeigt, für den Einsatz von KI-Tools zur Emotionserkennung in Bewerbungsgesprächen, dass Emotion im Kontext, und nicht nur an der Mimik erkannt werden muss. Die KI-Software kann dazu dienen, Schlüsselmomente gezielter zu erkennen und Interviewsituationen besser verstehen zu können.

Ein weiteres Problem resultiert aus der sehr großen Datenmenge, die durch den Einsatz der KI entsteht. SHORE erzeugt beispielsweise mehrere Datenwerte pro Sekunde, sodass zunächst ein Verfahren entwickelt werden musste, diese sehr große Datenmenge zu reduzieren: In der vorliegenden Vorlauforschung wurde zunächst eine automatisierte „Datenbereinigung“ programmiert, die eine Aggregation der granularen Daten ermöglichte. Im zweiten Schritt wurden statistische Kennwerte zur Beschreibung der Emotionsverläufe ermittelt. Anhand dieser Typisierung sollten „eher günstige“ von „eher ungünstigen“ Emotionssequenzen – im Hinblick auf erfolgreiche Interviewführung – unterscheidbar gemacht werden. Mangels einschlägiger Vorarbeiten aus dem Bereich HRM und der (betriebswirtschaftlichen) Nachbardisziplinen bleibt nur die Möglichkeit der explorativen Näherung. Erfolgversprechend erscheint die Glättung der Daten mittels gleitender (zentrierter) Durchschnitte, wobei Intervalle zwischen 10 und 20 Sekunden zu annehmbaren Werten kommen. Dadurch lässt sich zumindest eine gewisse Synchronität von Interviewer- und Bewerber-Emotionen ermitteln (beispielsweise $r = .40$ für die Emotion ‚Freude‘ bei Glättung hoher Ordnung). Von einer exponentiellen Glättung ist aufgrund der zeitlichen Gewichtung abzusehen: spätere Interviewsequenzen sind in diesem Kontext nicht relevanter als frühere Sequenzen. Durch dieses Verfahren verbleiben aber immer noch unzählige alternative Parameter zur Beschreibung von Emotionsverläufen. Diese werden durch exhaustive Methoden (zum Vergleich brute-force-method der Informatik) so lange alterniert bis eine möglichst gute Prognose abhängiger Größen (zum Beispiel Wahrscheinlichkeit der Zusage nach Interview) erreicht wird.

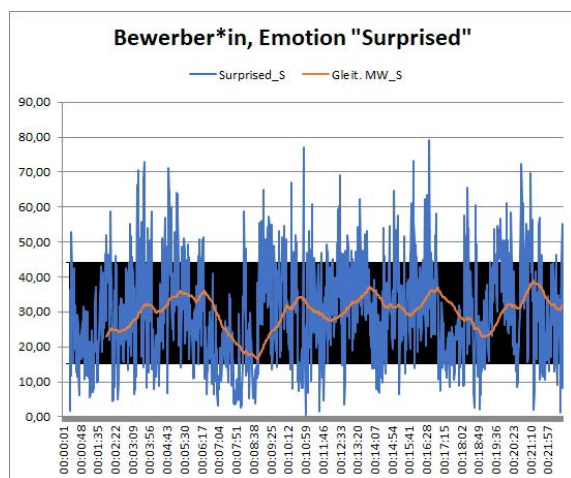


Abbildung 2: Beispielhafter Emotionsverlauf bei Bewerber*in während Bewerbungsinterview.
Bild: Raphael Verstege, Sabine Fromm

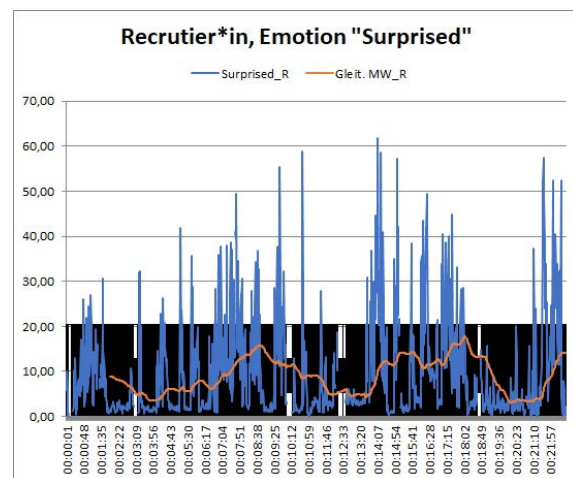


Abbildung 3: Beispielhafter Emotionsverlauf bei Recruiter*in während Bewerbungsinterview.
Bild: Raphael Verstege, Sabine Fromm

Die Auswertung der experimentellen Interviews und die damit verbundene Evaluation des Nutzens des Einsatzes von KI-Tools zur Emotionsmessung und des grundsätzlichen Vorgehens in Verbindung mit einer inhaltsanalytischen Auswertung ist derzeit noch nicht abgeschlossen. Hierzu ist ein weiterer Austausch mit dem Fraunhofer Institut IIS geplant. Auch mit dem Zentrum für Künstliche Intelligenz an der TH Nürnberg (KiZ) besteht bereits Kontakt.

5. Nachhaltigkeit/Verwertung/wissenschaftliche Arbeiten

Mit AzuRe konnten bereits wichtige Erkenntnisse zum betrieblichen Ausbildungs-Recruiting gewonnen und das methodische Instrumentarium deutlich weiterentwickelt werden. Aktuell wird hierzu der Austausch sowohl mit dem Fraunhofer Institut für Integrierte Schaltungen ISS wie auch mit TH-internen KI-Experten fortgesetzt. Sowohl bei den kontaktierten Unternehmen als auch bei der teilnehmenden Schule stieß die Projektidee auf großes Interesse und eine hohe Teilnahmebereitschaft. Eine Vorstellung des Projekts beim Arbeitskreis Fachdidaktik der HRM-Professor*innen (FDAK) wurde ebenfalls sehr positiv aufgenommen. Zudem berichteten die „Nürnberger Nachrichten“ bereits Ende Mai über das Vorhaben. Sofern eine Finanzierung für die beabsichtigte Fortsetzung des Forschungsvorhabens gefunden werden kann, ist die Teilnahme künftiger Praxispartner bereits gesichert. In diesem geplanten Vorhaben soll einerseits die Stichprobe der teilnehmenden Unternehmen vergrößert werden, andererseits die Fragestellung auf mehrere wichtige Ausschnitte des Azubi-Recruiting in den teilnehmenden Unternehmen erweitert beziehungsweise vertieft werden (Assessment Center, Bewerbungsinterview, Onboarding). Anschlussfähig wäre das Vorhaben beispielsweise an die BMBF-Programmfamilie „Innovation und Strukturwandel“.

Erste Ergebnisse aus dem Vorprojekt konnten bereits den beteiligten Recruiter*innen als auch an der teilnehmenden Schule präsentiert werden.

Zudem wurde das Projekt in der Lehre verankert: Im Sommersemester 2022 wurde an der Fakultät Sozialwissenschaften eine gemeinsame Lehrveranstaltung der Projektleitung angeboten, die es den Studierenden ermöglichte, einige Elemente des Projekts durchzuführen: Die Studierenden führten Leitfadenterviews mit Recruiter*innen durch, übernahmen die Klassenraumbefragungen an der teilnehmenden Schule und organisierten dazu mit den Schüler*innen einen Projektvormittag.

Ein Fachartikel zur Publikation in einem einschlägigen Journal ist in Vorbereitung.

6. Literatur

- Feldman Barrett, L.; Adolphs, R.; Marsella, S.; Martinez, A.; Pollak, S. (2019). Emotional Expressions Reconsidered: Challenges to Inferring Emotion From Human Facial Movements. In: Psychological science in the public interest 20(1), S. 1–68
- Fromm, S.; Richter, M. (2012). An den Rändern der Bildungsgesellschaft. Teilhabedefizite gering qualifizierter Jugendlicher an schulischer und beruflicher Bildung und Möglichkeiten ihrer Förderung. In: Sozialer Fortschritt, Heft 10, Jg. 61, S. 240-246
- Imdorf, C. (2010). Emotions in the Hiring Procedure: How ‘Gut Feelings’ Rationalize Personnel Selection Decisions. In: Sieben, B., Wettergren, Å. (eds) Emotionalizing Organizations and Organizing Emotions. Palgrave Macmillan, London. https://doi.org/10.1057/9780230289895_5
- Kanning, U. & Kipp, W. (2019). "Völlig absurd" Wirtschaftspsychologin Uwe Kanning über nicht wissenschaftliche Verfahren in der Eignungsdiagnostik, trügerisches Bauchgefühl und mangelnde Evaluation. In: Personalführung, 52(11), S. 46-51
- Küblbeck, Ch.; Ernst, A. (2006). Face detection and tracking in videosequences using the modified census transformation, Journal on Image and Vision Computing, vol. 24, issue 6, pp. 564-572, 2006, ISSN 0262-8856
- Kübler, D.; Protsch, P.; Schmid, J.; Solga, H. (2015). Wie Betriebe Chancen verteilen: Feldexperimente zur Bedeutung von Fächernoten, Kopfnoten und Lücken im Lebenslauf bei der Auswahl von Auszubildenden, WZBrief Bildung, No. 32, Wissenschaftszentrum Berlin für Sozialforschung (WZB), Berlin
- Peters, R. (2021). Emotionserkennung mittels künstlicher Intelligenz –Perspektiven und Grenzen von Technologien zur Analyse von Gesichtsbewegungen Themenkurzprofil Nr. 48 <https://www.bundestag.de/resource/blob/848996/b0a0e4dc737c35ee2626cdf2ffc8d31d/Themenkurzprofil-048-data.pdf>
- Protsch, P. (2021). Employers’ recruitment contexts and hiring preferences in the German youth labor market. Research in Social Stratification and Mobility, 73
- Protsch, P. (2017). Getting a foot in the door: How organisational characteristics shape recruitment decisions in the dual apprenticeship system. Journal of Education and Work, 30, 585-598
- Protsch, P. (2014). Segmentierte Ausbildungsmärkte: berufliche Chancen von Hauptschülerinnen und Hauptschülern im Wandel. Opladen: Budrich UniPress. <https://doi.org/10.3224/86388050>
- Protsch, P.; Solga, H. (2012). Wie Betriebe auswählen Warum Jugendliche mit Hauptschulabschluss bei der Lehrstellensuche scheitern. WZB Mitteilungen Heft 138 Dezember 2012
- Riemann, R. (2016). Implizite Persönlichkeitstheorien. In: Bierhoff, H.-W.; Frey, D. (Hrsg.): Handbuch der Sozialpsychologie und Kommunikationspsychologie (Handbuch der Psychologie, Bd. 3). Göttingen: Hogrefe
- Röhl, K.-H. (2018): Mid Caps: der große Mittelstand. Die Wirtschaftspolitik berücksichtigt die Relevanz der Mid Caps nicht ausreichend, IW-Policy Paper, No. 4/2018, Institut der deutschen Wirtschaft (IW), Köln
- Verstege, R.; Kopp, A. (2019). Steigerung der Recruitingkompetenz und -effizienz durch den Einsatz apparativer Diagnostik und (non-)digitaler Qualitätsaudits im HRM. In: TH Nürnberg (Hrsg.): Schriftenreihe „Vorlauftforschung“

Fluorfreie protonenleitende Komposit-Membranen für PEM-Brennstoffzellen und Elektrolyseure

Prof. Dr. Uta Helbig

Fakultät Werkstofftechnik/Institut für Chemie, Material- und Produktentwicklung (OHM-CMP)

Manuela Steinle, B. Eng.

Fakultät Werkstofftechnik

Sabrina Panzer, B. Eng.

Fakultät Werkstofftechnik

Zusammenfassung:

Im Rahmen des Projekts konnte gezeigt werden, dass die Herstellung von Kompositen aus sulfoniertem Polyetheretherketon (sPEEK) und Titanat-Nanoröhren (H-TNT) möglich ist. Der Sulfonierungsprozess lässt sich durch die Auswahl der Prozesstemperatur und -zeit steuern. Es ist jedoch darauf zu achten, dass der Sulfonierungsgrad nicht zu hoch ist, da das Material dann in der PEM-Brennstoffzelle nicht mehr stabil gegen Wasser ist. Das Lösen des erhaltenen Polymers gelang erst nach mehreren erfolglosen Versuchen. Als bisher bestes Lösemittel hat sich N-Methyl-2-pyrrolidon erwiesen. Das Einarbeiten von Titanat-Nanoröhren konnte erfolgreich gezeigt werden. Erste elektrische Charakterisierungen an gerakelten Dünnschichten konnten durchgeführt werden.

1. Projektdaten

| | |
|------------------------------|---|
| Fördersumme | 29.600,00 Euro |
| Laufzeit | Januar bis Dezember 2022 |
| Fakultät/Einrichtung | Fakultät Werkstofftechnik/Institut für Chemie, Material- und Produktentwicklung (OHM-CMP) |
| Projektleitung | Prof. Dr. Uta Helbig |
| Projektteam | Manuela Steinle, B. Eng.; Sabrina Panzer, B. Eng. und weitere studentische Hilfskräfte |
| Kontakt Daten Projektleitung | E-Mail: uta.helbig@th-nuernberg.de |

2. Ausgangslage

Der Gebrauch von Kohle und Kohlenwasserstoffen als Energieträger hat zu einem massiven Anstieg von Treibhausgasen in der Atmosphäre geführt, die maßgeblich für die Erderwärmung und damit für den fortschreitenden Klimawandel verantwortlich sind [1].

Die größten Emittenten von CO₂ in Deutschland sind der Verkehr, Kleinf Feuerungsanlagen wie Hausfeueranlagen und die Energiewirtschaft [2]. Um die Emissionen aus diesen Quellen zu reduzieren, müssen die Energieträger in wenigstens diesen Bereichen auf kohlenstofffreie Alternativen umgestellt werden. Neben Batterien als Speicher für elektrische Energie bietet sich vor allem Wasserstoff als Energieträger für den Schwerlastverkehr und Bahnen sowie für stationäre Anwendungen an.

Um den Wasserstoff klimaneutral zu erzeugen, muss Strom aus regenerativen Quellen wie Windkraft oder Solarenergie genutzt werden, um über Elektrolyse aus Wasser Wasserstoff zu erzeugen. Dazu werden Elektrolyseure verwendet, die von ihrem Aufbau her PEM-Brennstoffzellen entsprechen [3]. Dabei wird Wasser durch Einsatz elektrischer Energie unter Beteiligung von Katalysatoren in Protonen und Sauerstoffionen gespalten. Die Protonen können dann durch eine protonenleitende Membran diffundieren, um auf der Kathodenseite unter Zuhilfenahme des Stroms zu Wasserstoff zu kombinieren. Die protonenleitende Membran ist dabei das Herzstück des Elektrolyseurs beziehungsweise der Brennstoffzelle. Die Membran besteht für die PEM-Brennstoffzelle aus einem protonenleitenden Polymer, einem sulfonierten Fluorpolymer, dem PFSA (perfluorated sulfonic acids), das unter dem Handelsnamen Nafion® von DuPont bekannt ist.

PFSA ist ein sehr gut protonenleitendes Polymer mit einer Protonenleitfähigkeit von bis zu 130 mS/cm (abhängig vom Wassergehalt des Polymers). Fluorierte Chemikalien und Materialien sind aber in Hinblick auf die Nachhaltigkeit kritisch zu betrachten. Fluor bildet Verbindungen, die nur sehr schwer abbaubar sind. Geraten diese Verbindungen in die Umwelt, verbleiben sie dort und können sich in der Nahrungskette anreichern. Manche Fluorverbindungen haben dazu noch eine physiologische Aktivität, sodass Fluor und fluorhaltige Materialien zunehmend durch umweltfreundlichere Materialien ersetzt werden. Bisher ist es aber noch nicht gelungen, PFSA als Protonenleiter zu ersetzen. Andere Materialien erreichen bisher nicht diese optimale Kombination von Eigenschaften.

Um die Brennstoffzellentechnologie noch umweltverträglicher zu machen, ist es also notwendig, Alternativen für die fluorierten Materialien zu untersuchen und technologisch zu ertüchtigen.

3. Ziele des Forschungsprojekts

Als Ersatz für Nafion® als protonenleitende Membran werden seit einigen Jahren weltweit verschiedene Ansätze verfolgt. Als erfolgversprechendster Ansatz hat sich der Einsatz von sulfoniertem Polyetheretherketon (sPEEK) herausgestellt. Allerdings ist die Ionenleitfähigkeit einer Membran aus reinem sPEEK mit ~30 mS/cm zu niedrig, um in der PEM-Brennstoffzelle oder einem Elektrolyseur wirtschaftlich eingesetzt werden zu können [4]. Deswegen wird versucht, die Protonenleitfähigkeit über den Einbau von protonenleitend modifizierten Nanopartikeln in die Membranen zu verbessern [5]–[7]. Das Ziel des Forschungsprojekts war es, statt dieser Partikel die an der TH Nürnberg entwickelten Titanat-Nanoröhren (H-TNT) als Additiv für das sPEEK einzusetzen, um die Protonenleitfähigkeit des Materials zu verbessern.

4. Herangehensweise und Forschungsergebnisse

Das Forschungsprojekt gliederte sich in fünf Arbeitspakete:

- AP1: Herstellung der H-TNT
- AP2: Lösung des sPEEK
- AP3: Herstellen der Dispersionen aus H-TNT und sPEEK
- AP4: Herstellung von Kompositmembranen aus sPEEK/H-TNT über Rakeln oder Siebdruck
- AP5: Charakterisierung der Membranen gemäß ihren elektrischen Eigenschaften

Herstellung der H-TNT

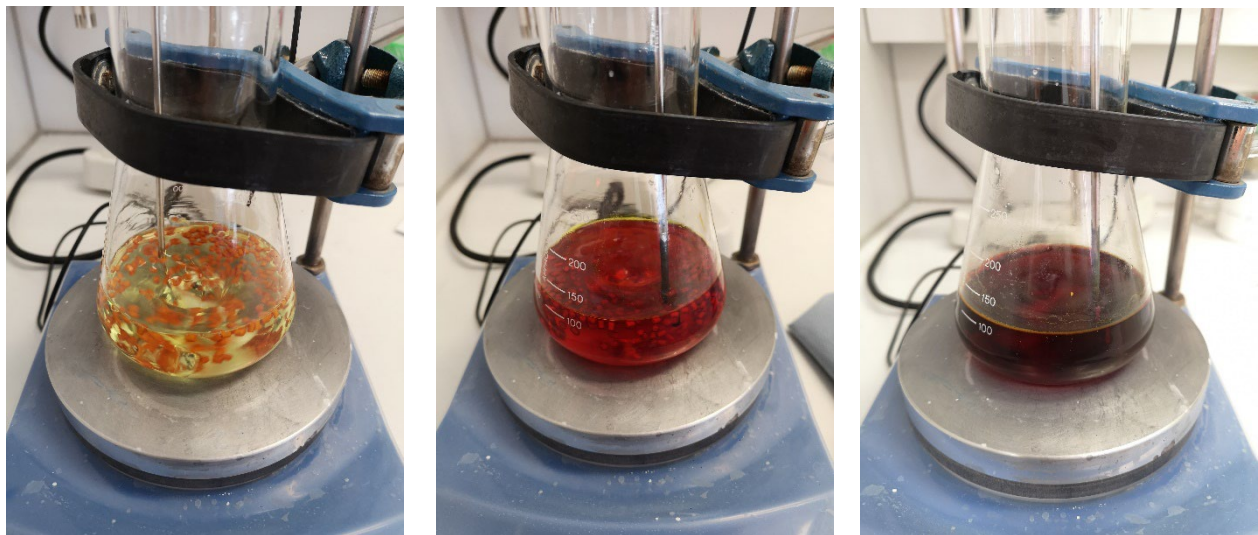
Die Titanat-Nanoröhren wurden nach der an der TH Nürnberg verwendeten Methode hergestellt, die auf dem Verfahren basiert, das von Kasuga et al. [8] entwickelt wurde. Dazu wird ein kommerziell erhältliches Titandioxid in konzentrierter Natronlauge gekocht. Die Dispersion wird anschließend mit entionisiertem Wasser mehrfach gewaschen und die Natriumionen werden mit Hilfe von Salzsäure entfernt und gegen Protonen ersetzt. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen erhält man die Nanoröhren in Form eines Pulvers, das weiterverarbeitet werden kann.

Lösung des sPEEK

Die sulfonierte Form des Polyetheretherketons (PEEK) ist kommerziell nicht erhältlich. Daher wurden zunächst auf der Basis von ausführlichen Literaturrecherchen Methoden getestet, um aus der schwefel-freien Form das sulfonierte PEEK herzustellen. Polyetheretherketon ist ein Polymer, das üblicherweise in Form eines Granulats oder eines Pulvers vertrieben wird. Die Literaturrecherchen ergaben, dass eine Sulfonierung des Materials möglich ist, wenn es in konzentrierter Schwefelsäure über eine Dauer von einigen Stunden bei erhöhter Temperatur gekocht wird [9], [10].

Für den Sulfonierungsprozess wurde zunächst die Schwefelsäure auf die gewünschte Temperatur vorgewärmt. Anschließend wurde unter ständigem Rühren das PEEK-Granulat langsam zugegeben. Dabei war darauf zu achten, dass die Rührgeschwindigkeit hoch ist, so dass sich keine Granulatkörner an der Gefäßwand absetzen können. Im Ausgangszustand ist die Schwefelsäure farblos und durchsichtig.

Das PEEK-Granulat hat eine bräunlich-gräuliche Farbe. Beim Kontakt mit der Schwefelsäure verfärbt es sich nach hellorange und die Säure wird leicht gelblich. Nach mehrstündigem Rühren ist die Säure dunkelrot, fast schwarz, und das Granulat hat eine dunkle Rotfärbung. Abbildung 1 zeigt exemplarisch die farbliche Veränderung eines Ansatzes über die Rührzeit von 21 Stunden.



a)

b)

c)

Abbildung 1 a) PEEK in Schwefelsäure am Beginn des Rührvorgangs; b) nach 60 Minuten Rührzeit; c) nach 21 Stunden Rührzeit.
Bilder: Manuela Steinle

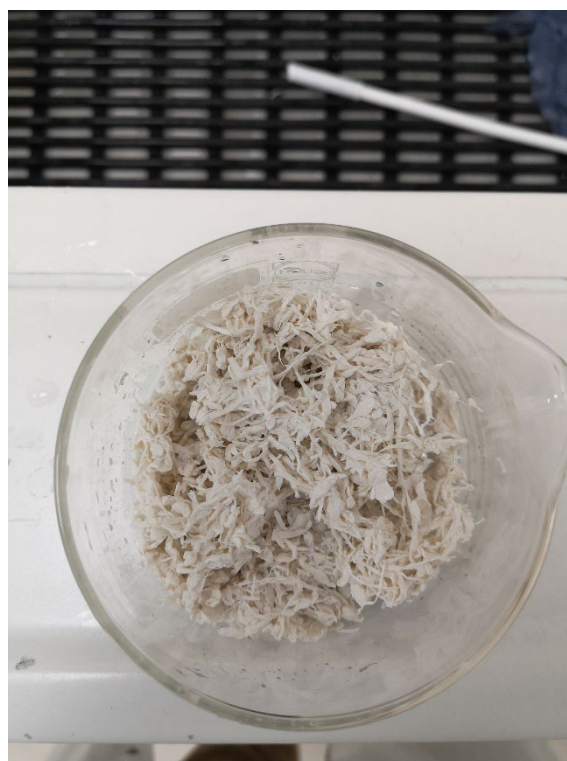
Die Eigenschaften des resultierenden sulfonierten Polyetheretherketons sind deutlich von der Menge an eingebrachter Sulfonierung abhängig. Ist die Menge an Sulfonatgruppen zu niedrig, ist die Protonenleitfähigkeit ebenfalls zu niedrig. Ist jedoch der Sulfonierungsgrad zu hoch, wird das Material wasserlöslich und zerfällt bei Kontakt mit Wasser. Aus diesem Grund muss die Reaktion mit der Schwefelsäure nach einer definierten Zeit abgebrochen werden. Dafür wurde die dunkelrote Lösung vorsichtig in einem dünnen

Strahl in vorbereitetes kaltes Wasser (Eisbad) gegeben. Während dieses Vorgangs muss ebenfalls sehr stark gerührt werden, damit das Material nicht sofort verklumpt. Anschließend wurden die entstandenen Polymerstränge mehrfach mit entionisiertem Wasser gewaschen, bis der Überstand annähernd einen neutralen pH-Wert zeigte. Nach dem Trocknen hat das Material eine spröde Konsistenz und lässt sich leicht zerkleinern.

Abbildung 2 zeigt das Einrühren in Wasser und die gewaschenen Polymerstränge.



a)



b)

Abbildung 2:

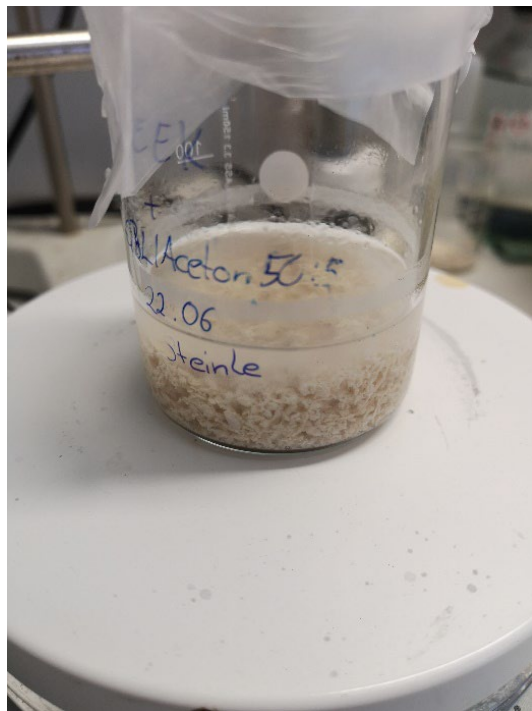
a) Abbrechen der Sulfonierungsreaktion durch Einrühren in kaltes Wasser;

b) Polymerfasern nach Reaktionsabbruch und Waschen des Materials. Bilder: Manuela Steinle

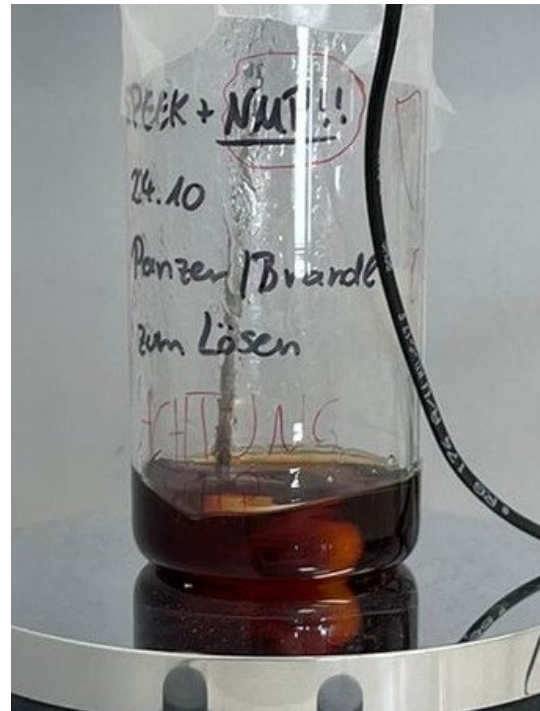
Die Vorgehensweise für die Sulfonierung des PEEK wurde anhand von etwa 20 Ansätzen erarbeitet. Dabei zeigte sich, dass neben dem schon erwähnten starken Rühren das Arbeiten mit äußerst sauberen Reaktionsgefäßen und mit frischen, nicht verunreinigten Reagenzien erforderlich ist. Bereits kleine Abweichungen können dazu führen, dass sich die Reaktanden nicht ausreichend vermischen, beziehungsweise dass die Reaktionsprodukte nicht gut abgetrennt werden können.

Nach Abschluss der Arbeiten zur Sulfonierung wurden Versuche zur Löslichkeit des erhaltenen Polymers durchgeführt. Es wurden verschiedene Lösungsmittel und Lösungsmittelgemische getestet. Das Polymer wurde in definierten Konzentrationen unter Rühren in die Lösungsmittel gegeben und die Veränderung des Gemisches protokolliert. Insgesamt wurden drei Lösungsmittel und Gemische aus diesen Lösungsmitteln untersucht. Die Versuchszeiten betragen von wenigen Minuten bis zu drei Tagen. Ziel der Versuche war es, eine homogene Lösung zu erhalten, die als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Kompositen und Schichten dienen kann.

Bei zu geringem Lösevermögen des ausgewählten Lösungsmittels waren auch nach über 24 Stunden keine Veränderungen der Polymerfäden erkennbar. Im Unterschied dazu war bei erfolgreichem Lösen bereits nach einigen Minuten eine Veränderung erkennbar. Das Gemisch schien einzudicken und veränderte seine Farbe nach bräunlich. Es waren jedoch noch Partikel zu erkennen. Nach insgesamt 2,5 Stunden Exposition im Lösungsmittel hatte sich das Gemisch nach dunkelrot bis dunkelbraun verfärbt. Durch Schwenken des Gefäßes war ein gel-artiger Zustand zu erkennen. Als bisher bestes Lösemittel für sPEEK hat sich nach dem Stand des Projekts N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) erwiesen. Abbildung 3 zeigt exemplarisch einen fehlgeschlagenen Lösungsversuch und die Situation nach dem erfolgreichen Lösen des Polymers in NMP.



a)



b)

Abbildung 3: sPEEK in Lösungsmittel: a) Lösen nicht erfolgreich; b) nach erfolgreichem Lösen des Polymers in NMP.
 Bilder: a) Manuela Steinle, b) Sabrina Panzer

Herstellen der Dispersionen aus H-TNT und sPEEK

Nach erfolgreichem Abschluss der Lösungsversuche wurden die im ersten Arbeitspaket hergestellten protonierten Titanat-Nanotubes in die Polymerlösung eingearbeitet. Dazu wurde die erforderliche Menge an Nanotubes in ein Becherglas eingewogen. Anschließend wurde darauf ein Teil des Lösungsmittels (NMP) pipettiert. Dieses Gemisch wurde im Eisbad mit Ultraschall beaufschlagt, um die Nanoröhren im Lösungsmittel zu dispergieren. Darauf wurden Polymerstränge des sulfonierten PEEKs gegeben. Das Gemisch wurde bei erhöhter Temperatur für 3,5 Stunden gerührt. Die gebildete Dispersion wurde anschließend zu Schichten weiterverarbeitet.

Herstellung von Kompositmembranen aus sPEEK/H-TNT über Rakeln oder Siebdruck

Für die Anwendung in der PEM-Brennstoffzelle muss das protonenleitende Polymer in einer dünnen Schicht vorliegen. Um erste Charakterisierungen des Materials vorzunehmen, wurden aus den Löseversuchen und aus den Experimenten zur Herstellung von Kompositen die erfolgversprechendsten Ansätze ausgewählt.

Von diesen Ansätzen wurde eine kleine Menge auf einen Glasobjektträger gegeben und mit einem Rakelgerät der Firma Thierry mit Hilfe einer Lackhantel Schichten mit verschiedenen Dicken gezogen. Die Nassfilmdicken betragen 60 μm und 120 μm , die Ziehlänge betrug 85 mm. Zum Vergleich wurden Schichten aus sPEEK-Ansätzen mit und ohne Titanat-Nanoröhren hergestellt.

Abbildung 4 zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme einer Schicht aus sPEEK (ohne Nanoröhren). Es ist erkennbar, dass sich Inhomogenitäten in der Schicht befinden, die vermutlich auf ein nicht vollständig gelöstes Polymer zurückzuführen sind. Abbildung 4 b) zeigt eine Schicht, die aus einem sPEEK-Titanat-Nanoröhren-Komposit besteht. Es ist zu erkennen, dass das Problem der Inhomogenitäten durch das Einbringen der Nanoröhren weiter vorhanden ist (dunkle Flecken in der Schicht) beziehungsweise sogar verstärkt wird.

Es ist daher geplant im Anschluss an das Projekt weitere Lösungsmittel und Methoden zur Dispergierung der Nanoröhren zu testen, um zu einer verbesserten Homogenität der Schichten zu kommen.

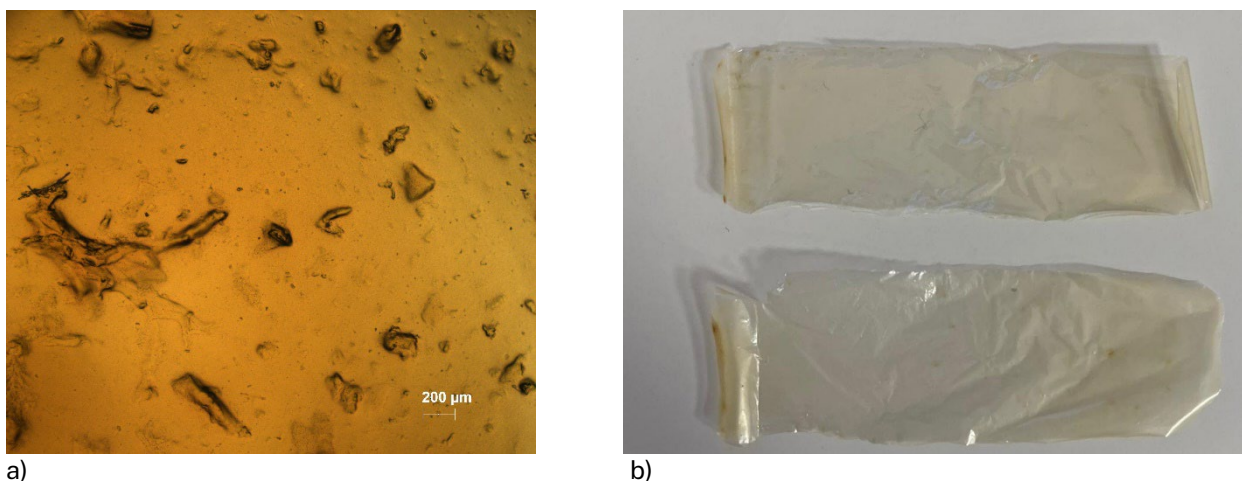


Abbildung 4: Charakterisierung der Schichten: a) Schicht aus sPEEK mit ungelöstem Polymer; b) gezogene Schichten mit dunklen Flecken.
Bilder: Sabrina Panzer

Charakterisierung der Membranen gemäß ihren elektrischen Eigenschaften

Bevor die erhaltenen Schichten bezüglich ihrer elektrischen Eigenschaften charakterisiert werden können, müssen etwaige, in den Proben vorhandene Kationen entfernt und gegen Protonen getauscht werden. Dazu wurden die gerakelten Schichten in deionisiertes Wasser eingelegt. Nach zwei Stunden wurde das Polymer aus dem Wasser entnommen und für 1,5 Stunden in 1-molarer Salzsäure protoniert. Anschließend folgte wieder ein Waschschritt in entionisiertem Wasser. Die Polymerschichten wurden anschließend an Luft getrocknet.

Für die elektrischen Messungen wurden die vom Substrat abgelösten Polymerfilme elektrisch kontaktiert und mit Hilfe eines Potentiostaten vermessen. Es wurden Impedanzspektren aufgenommen, die über die Leitfähigkeit des Materials Auskunft geben.

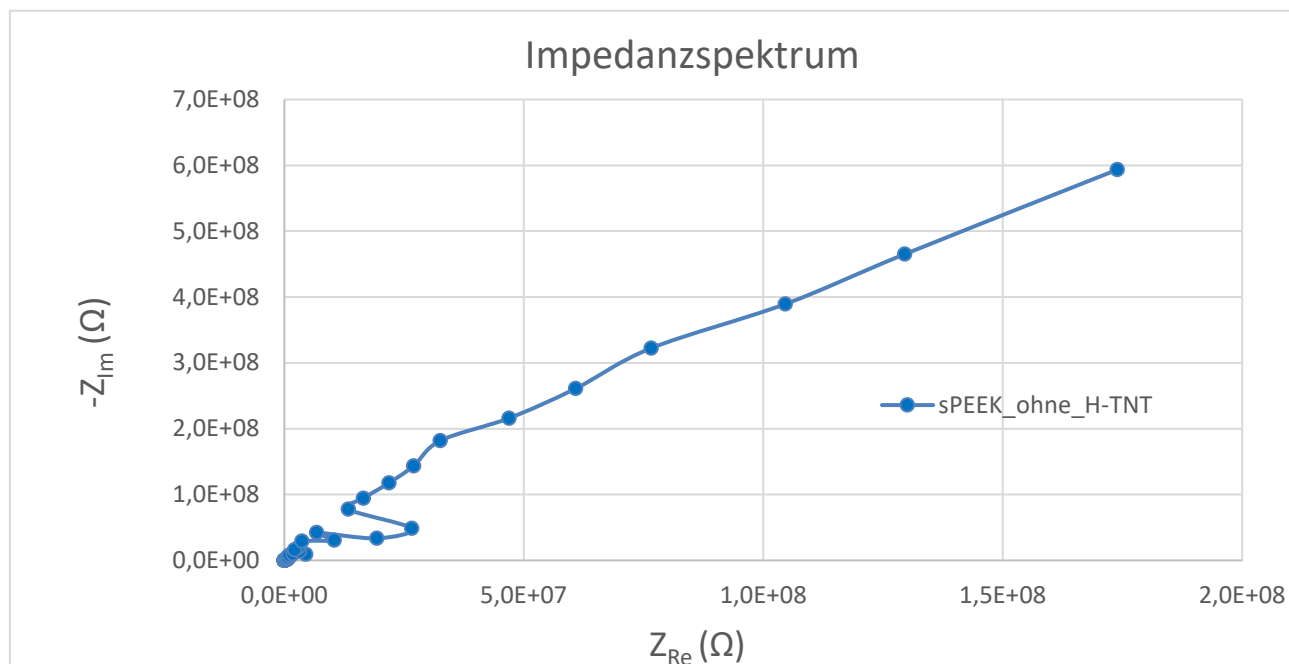


Abbildung 5 Impedanzspektrum einer sPEEK-Schicht ohne H-TNTs. Die Achsen sind aus Gründen der Darstellung nicht gleich skaliert.
Bild: Manuele Steinle, Sabrina Panzer

Abbildung 5 zeigt exemplarisch das Impedanzspektrum einer Schicht aus sPEEK ohne eingebaute H-TNTs. Üblicherweise erwartet man in einem Impedanzspektrum charakteristische halbkreisartige Figuren, die Rückschlüsse auf den elektrischen Widerstand und das Bewegungsverhalten von Ladungsträgern zulassen. In diesem Fall lässt sich das Spektrum nicht ohne weitere Hilfsmittel wie beispielsweise Modellierungen interpretieren. Es ist davon auszugehen, dass neben der eigentlichen Schichtqualität die Luftfeuchtigkeit großen Einfluss auf das Messergebnis hat. Im Anschluss an das Projekt ist daher geplant, Messungen an Schichten unter kontrollierten Temperatur-Feuchte-Bedingungen durchzuführen.

5. Nachhaltigkeit/Verwertung/wissenschaftliche Arbeiten

Im Rahmen des Vorlaufforschungsprojekts konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, Composite aus Polyetheretherketon und Titanat-Nanoröhren herzustellen. Es hat sich gezeigt, dass die kritischsten Schritte die Sulfonierung des Polymers und das Lösen des Polymers sind. Ausgehend von den erhaltenen Ergebnissen sollen zunächst noch weitere Parameter variiert werden, wie beispielsweise die Temperatur während des Sulfonierungsprozesses. Ebenfalls ausstehend ist die Bestimmung des Sulfonierungsgrads. Hier wurden erste Verfahren sondiert, die an der TH Nürnberg zur Verfügung stehen, wie die Messung des Benetzungswinkels und die Thermogravimetrie. In Ergänzung dazu kann die NMR-Spektroskopie eine wertvolle Methode zur Charakterisierung des Materials darstellen. Zu diesem Thema wurden erste Gespräche mit dem Helmholtz-Zentrum hereon geführt. Hier ergeben sich aussichtsreiche Anknüpfungspunkte für kooperative Forschungsprojekte.

Wie die Versuche zum Lösen des sPEEK zeigen, gibt es auch hier noch weiteres Verbesserungspotenzial. Erfolgversprechende Lösungsmittel sind bereits identifiziert. Es ist dabei jedoch darauf zu achten, dass das Gefährdungspotenzial möglichst unter dem von N-Methyl-2-pyrrolidon liegt. Sollte eine Durchführung der Experimente unter den Bedingungen an der TH Nürnberg nicht möglich sein (Benutzung der Labore in studentischen Praktika), wird hier ebenfalls nach einem Kooperationspartner gesucht.

6. Literatur

- [1] R. P. Allan *et al.*, "Summary for Policymakers." https://www.ipcc.ch/report/ar6/wg1/downloads/report/IPCC_AR6_WGI_SPM.pdf
- [2] Umweltbundesamt, "Emissionsquellen: Treibhausgas-Emissionen in Deutschland seit 1990 nach Kategorien der UNFCCC-Berichterstattung." <https://www.umweltbundesamt.de/themen/klima-energie/treibhaus-gas-emissionen/emissionsquellen>
- [3] T. Höfner, "Entwicklung von Membran-Elektroden-Einheiten für die Anionenaustauschmembran-Wasserelektrolyse," RWTH Aachen, Aachen, 2016.
- [4] D. Gupta, A. Madhukar, and V. Choudhary, "Effect of functionality of polyhedral oligomeric silsesquioxane [POSS] on the properties of sulfonated poly(ether ether ketone) [SPEEK] based hybrid nanocomposite proton exchange membranes for fuel cell applications," *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 38, no. 29, pp. 12817–12829, Sep. 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.07.070.
- [5] C. Gong *et al.*, "A new strategy for designing high-performance sulfonated poly(ether ether ketone) polymer electrolyte membranes using inorganic proton conductor-functionalized carbon nanotubes," *J. Power Sources*, vol. 325, pp. 453–464, Sep. 2016, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.06.061.
- [6] D. J. Kim, D. H. Choi, C. H. Park, and S. Y. Nam, "Characterization of the sulfonated PEEK/sulfonated nanoparticles composite membrane for the fuel cell application," *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 41, no. 13, pp. 5793–5802, Apr. 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.02.056.
- [7] Q. Li, C. Xiao, H. Zhang, F. Chen, P. Fang, and M. Pan, "Polymer electrolyte membranes containing titanate nanotubes for elevated temperature fuel cells under low relative humidity," *J. Power Sources*, vol. 196, no. 20, pp. 8250–8256, Oct. 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2011.05.082.
- [8] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, and K. Niihara, "Formation of Titanium Oxide Nanotube," *Langmuir*, vol. 14, no. 12, pp. 3160–3163, Jan. 1998, doi: 10.1021/la9713816.
- [9] K. S. Roelofs, "Sulfonated Poly(Ether Ether Ketone) Based Membranes For Direct Ethanol Fuel Cells," Stuttgart, 2010.
- [10] R. Y. M. Huang, P. Shao, C. M. Burns, and X. Feng, "Sulfonation of poly(ether ether ketone)(PEEK): Kinetic study and characterization," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 82, no. 11, pp. 2651–2660, Dec. 2001, doi: 10.1002/app.2118.

Erprobung eines neuartigen Verfahrens zur additiven Herstellung von Keramikbauteilen mit hoher Dichte

Prof. Dr.-Ing. Michael Koch

Institut für Chemie,- Material- und Produktentwicklung OHM-CMP /
Fakultät Maschinenbau und Versorgungstechnik

Frank Prechtel, M. Sc.

Institut für Chemie,- Material- und Produktentwicklung OHM-CMP /
Fakultät Maschinenbau und Versorgungstechnik

Zusammenfassung:

In diesem Vorhaben wurden die Grundlagen für ein neues 3D-Druckverfahren für keramische Materialien umgesetzt. Bisherige Verfahren haben derzeit verschiedene Nachteile, wie beispielsweise große Schrumpfung nach dem Sintern, lange Gesamtprozesszeiten oder hohen Fertigungsaufwand. Mit dem neuartigen Verfahren sollen diese Nachteile vermieden werden. Gleichzeitig wird eine möglichst hohe Qualität angestrebt.

In dem neuartigen additiven Verfahren wird eine Schicht aus Keramikpulver mit einem flüssigem Keramik-Schlicker bedruckt. Dadurch kann eine deutlich höhere Dichte der Bauteile erzielt werden als beim Binder-Jetting. Durch die Kombination aus Keramikpulver und Keramik-Schlicker ist die Aufbaurrate deutlich höher als beim Inkjet-Printing. Weiterhin können unterschiedlich große Partikel und auch verschiedene Arten von Keramik kombiniert werden. Letztlich werden die Vorteile von Binder-Jetting und Inkjet-Printing vereint.

Alle benötigten Materialien werden TH-intern von der Fakultät WT (Prof. Dr. Kühl) bezogen. Die Anlage wird im Labor für Produktentwicklung (Fak. MB/VS) aufgebaut. Hierdurch ist es möglich die vielen Prozessparameter zu untersuchen und aufeinander abzustimmen.

1. Projektdaten

| | |
|---------------------------------|--|
| Fördersumme | 33.600 Euro |
| Laufzeit | Januar bis Dezember 2022 |
| Fakultät/Einrichtung | Institut für Chemie,- Material- und Produktentwicklung OHM-CMP / Fakultät Maschinenbau und Versorgungstechnik |
| Projektleitung | Prof. Dr.-Ing. Michael Koch |
| Projektteam | Frank Prectel, M. Sc. Ee Hong Chen, B. Eng.; Tim Meyer, B. Eng.; Leon Pinzner, B. Eng. |
| Kontakt Daten Projektleitung | E-Mail: michael.koch@th-nuernberg.de |

2. Ausgangslage

Verfahren Keramik-3D-Druck

Der 3D-Druck von Keramikbauteilen ist derzeit mit unterschiedlichen Verfahren möglich [1]. Grundsätzlich läuft der Herstellungsvorgang in drei Verfahrensschritten ab: 3D-Druck – Entbindern – Sintern.

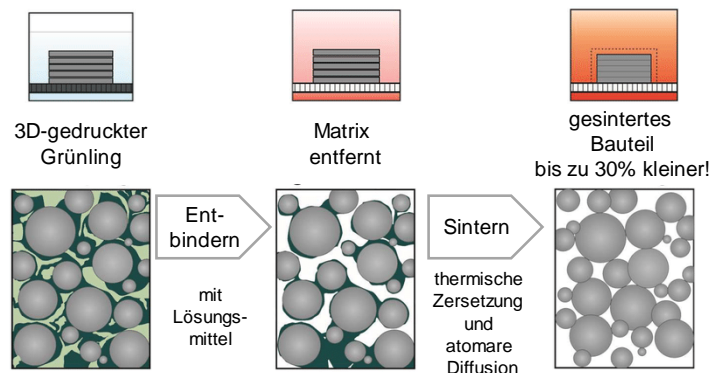


Abbildung 1: Grundlegende Verfahrensschritte vom Grünling zum fertigen Bauteil. Bild: Michael Koch

1. Schritt: 3D-Druck: Die meistverwendeten Verfahren zum 3D-Druck sind das „Binder-Jetting“ und das „InkJet-Printing“. Weiterhin gibt es einige Nischenverfahren, die aber nur sehr kleine Marktsegmente abdecken können.

- **Binder-Jetting:** Hier wird mit einem feinen Keramikpulver gearbeitet, das schichtweise mithilfe einer Rakel oder einer Rolle aufgezogen wird (Schichtstärke ca. 0,1 mm). In dieser Schicht werden die Bereiche, die im späteren Bauteil liegen, mit einem Binder besprüht, wodurch die Keramikpartikel verbunden werden. Als Binder kommt hier meist eine Polyvinylalkohol-Lösung (PVA) zum Einsatz, die üblicherweise von einem handelsüblichen Tintendruckkopf aufgebracht wird.
- **InkJet-Printing:** Hier wird der Keramik-Schlicker (dünnflüssiges Wasser-Mineralgemisch) durch einen InkJet-Druckkopf direkt auf die Druckplatte aufgetragen. Es wird kein Pulver benötigt, das Bauteil entsteht nur durch das aufgedruckte Material. Jede Schicht muss einzeln getrocknet und temperiert werden.
- **Andere Verfahren:** Bei anderen Verfahren wird zum Beispiel ein mit Harz angereicherter Keramik-Schlicker mit einem Laserstrahl ausgehärtet oder über eine Matrize belichtet. Andere Verfahren drucken ein erhitztes Thermoplast-Keramik-Gemisch durch einen Extruder.

2. Schritt: Entbindern: Bei allen genannten Verfahren entsteht durch den 3D-Druck lediglich ein Vorformteil, ein sogenannter „Grünling“. Dieser Grünling enthält abhängig vom Verfahren noch

Bestandteile von Kunststoffen, Kleber oder Harz. Diese Bestandteile („Binder“) müssen zuerst entfernt werden. Der Vorgang heißt „Entbindern“. Der Körper wird zum Entbindern über eine bestimmte Zeit erwärmt oder mit einem Lösungsmittel behandelt. Fast alle nicht-keramischen Bestandteile bis auf einen gewünschten „back bone“ zur Geometriestabilisierung können so entfernt werden [2]. Der „back bone“ wird später mit ausgebrannt.

3. Schritt: Sintern: Durch die nur punktuell aneinanderhaftenden Keramikpartikel hat das Bauteil eine geringe Dichte. Beim Sintern des entbinderten Bauteiles verbessert sich der Zusammenschluss der Keramikpartikel. Die Dichte und Festigkeit des Bauteils steigen an.

Probleme der bestehenden Ansätze

Alle 3D-Druck-Verfahren für Keramik haben heute eklatante Nachteile: Der 3D-Druck mit Binder-Jetting und das Entbindern bei Verfahren mit Harzen und Thermoplasten führt zu Bauteilen mit geringer Dichte. Das äußert sich beim Sinterprozess durch einen Volumenverlust von bis zu 30 %. Dadurch ist es sehr schwer, form- und maßgenaue Bauteile herzustellen [3]. Das Inkjet-Printing erzeugt zwar eine bessere Dichte, ist aber durch die sehr geringen Schichtdicken sehr langsam und damit auf sehr kleine Bauteile begrenzt [5].

Bestehende Anlage

Aus vorhergehenden Forschungsprojekten und Versuchen ist eine Anlage vorhanden, die für den Einsatz des Binder-Jetting grundsätzlich geeignet ist. Die grundsätzliche Funktionsweise der Anlage wird in Abbildung 1 (links) gezeigt. Dabei wird Pulvermaterial aus einem Vorratsgefäß nach oben gedrückt und von einer Rolle in einer dünnen Schicht auf die Bauplattform aufgebracht. Dort wird die Schicht aus losem Pulvermaterial von einem Inkjet-Druckkopf mit einer Binderflüssigkeit bedruckt und dadurch verbunden. Nach Abschluss des Druckvorganges für eine Schicht verfährt die Bauplattform um eine Schichthöhe nach unten und es kann eine neue Pulverschicht aus dem Vorratsgefäß aufgebracht werden. Der Vorgang wird so oft wiederholt, bis alle Schichten des Bauteils abgeschlossen sind.

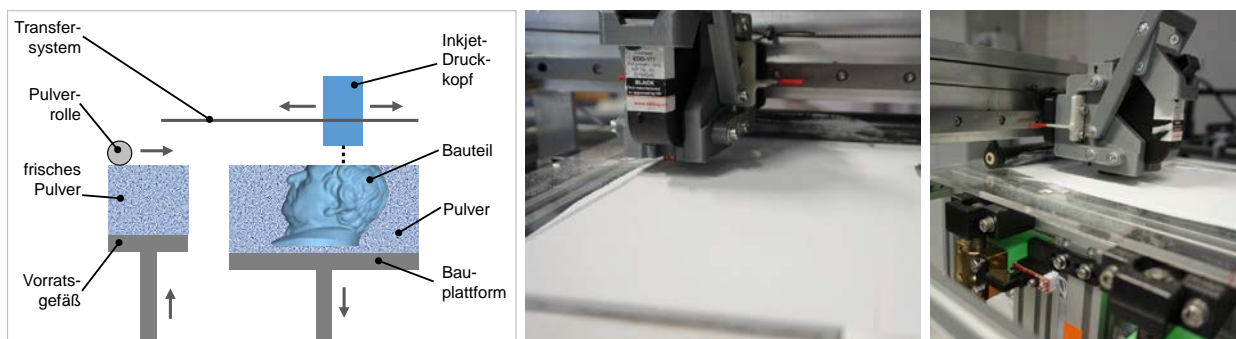


Abbildung 2: Aufbau der vorhandenen Versuchsanlage für Binder-Jetting. Bild: Michael Koch, Philipp Biberacher

Die vorhandene Anlage hat verschiedene Defizite, die im Rahmen des Vorlaufforschungsvorhabens behoben wurden, um eine Verarbeitung von Keramikpulver in Kombination mit Keramik-Schlicker zu ermöglichen. Dazu wurden verschiedene Modifikationen an der Anlage durchgeführt. Feines Keramikpulver verhält sich grundlegend anders als Kunststoffpulver und durch die zu verarbeitenden Bindemittel und Schlicker ist ein Ersatz des Inkjet-Drucksystems notwendig.

3. Ziele des Forschungsprojekts

Durch einen neuen Ansatz sollen die Nachteile der bestehenden Verfahren kompensiert werden: In dem hier vorgeschlagenen additiven Verfahren wird eine Schicht aus Keramikpulver mit einem flüssigem Keramik-Schlicker bedruckt. Dadurch könnte eine deutlich höhere Dichte der Bauteile erzielt werden als beim Binder-Jetting. Durch die Kombination aus Keramikpulver und Keramik-Schlicker ist die Aufbaurrate deutlich höher als beim Inkjet-Printing. Weiterhin können unterschiedlich große Partikel und auch unterschiedliche Arten von Keramik kombiniert werden. All das ist bei den bisherigen Verfahren nicht möglich. Letztlich werden die Vorteile von Binder-Jetting und Inkjet-Printing verknüpft. Der Keramik-Schlicker wird nicht auf eine Platte gedruckt, sondern auf eine Pulverschicht. Dadurch können die Hohlräume im Pulverbett besser aufgefüllt werden und die Dichte des Keramik-Grünlings wird erhöht. Weiterhin muss im Folgenden kein Material entbindert werden, dieser Prozessschritt entfällt vollständig.

Zu Beginn des Sintervorgangs verdunstet lediglich der wässrige Anteil des Schlickers. Während dem weiteren Sintervorgang soll es zu deutlich weniger Volumenverlust (Schrumpfung) des Bauteils kommen. Daher kann der gesamte Prozess stabiler werden, und die erzeugten Bauteile können besser vorherzusagende Materialkennwerte und genauere geometrische Dimensionen besitzen.

Herausforderungen des neuen Ansatzes

Zunächst muss das bestehende Geräte für den Einsatz von Keramikpulvern und Bindern beziehungsweise Keramik-Schlickern ertüchtigt werden. Dies ist unerlässlich für eine spätere Untersuchung von Parametern, wie zum Beispiel der Pulverkorngröße, der Pulverschichtdicke, der Zusammensetzung des Schlickers, der aufgetragenen Schlickermenge und des Abstands des Druckkopfes zur Pulveroberfläche.

Während die Keramikpulver von der Fakultät Werkstofftechnik (Prof. Dr. Kühl) kommen, wird die additive Anlage im Labor für Produktentwicklung (Fakultät Maschinenbau und Versorgungstechnik) weiterentwickelt. Besonders der Auftrag des Bindemittels beziehungsweise des Schlickers mit einem Inkjet-Druckkopf ist eine große Herausforderung. Die Viskosität und Mischung der verwendeten Flüssigkeiten müssen hierfür genau eingestellt werden, da die Druckköpfe normalerweise für Druckertinten ausgelegt sind.

4. Herangehensweise und Forschungsergebnisse

Umbau der bestehenden Anlage

In einem ersten Schritt wurde die Binder-Jetting-Anlage umgebaut. Für die Verarbeitung von Keramikpulver mussten sowohl die Pulverkammern als auch die Rolle zum Auftragen der Pulverschicht modifiziert werden. Für die Verarbeitung des Keramik-Schlickers wurde dann ein geeignetes Drucksystem ausgewählt, beschafft und installiert. Eine besondere Herausforderung war dabei die Ansteuerung des Drucksystems durch die speicherprogrammierbare Steuerung (SPS) der Anlage. Hierfür mussten spezielle Programme und Schaltungen entwickelt werden.

Modifikation der Pulverkammern für Keramikpulver

Durch das sehr feinkörnige Keramikpulver kommt es an Dichtflächen schnell zu Leckagen. Daher mussten die Pulverbehälter der Anlage auf ein verbessertes Dichtungskonzept umgerüstet werden. Während die anfangs vorhandenen Pulverbehälter eine viereckige Form hatten und dadurch an den Ecken aufgrund von unzureichender Dichtigkeit häufig Material verloren ging, erhielten die neu gestalteten Pulverbehälter eine runde Form, die durch Dichtungen besser abzudichten ist.

Ein weiteres Problem stellt das Keramikpulver (hier 95 % Aluminiumoxid Al_2O_3) dar. Dieses Pulver ist sehr fein gemahlen, um die angestrebte Dichte von über 3 g/cm^3 im Bauteil erreichen zu können. Diese kleinen, sehr harten Partikel füllen den Spalt der Dichtung schnell auf. Sie wirken einerseits sehr abrasiv auf die aneinander gleitenden Metalloberflächen der Pulverbehälter und der Stempel, die das Frischpulver nach oben drücken, beziehungsweise auf der Bauseite die Bauplattform absenken. Andererseits verkeilen sich die Partikel im Spalt und führen so zu einem Verklemmen der Stempel in den Führungen.

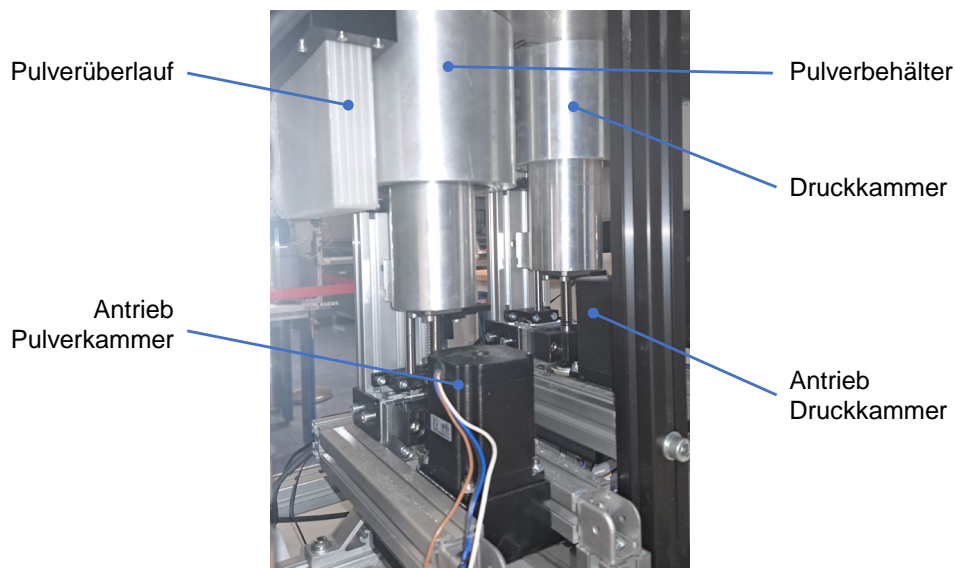


Abbildung 3: Pulverkammern der Anlage nach der Umrüstung auf runde Dichtungsformen. Bild: Michael Koch

Die Problematik der Leckage konnte durch den Einsatz von verschiedenen Ringdichtungen behoben werden. Hierbei kommen Formdichtungen aus Gummi zum Einsatz. Um das Zusetzen der Dichtungen mit Pulver zu verhindern, haben die Hubkolben in den Führungen nur sehr wenig Spiel. Das macht sie aber wiederum anfälliger für erhöhte Reibung oder gar ein Festfressen in den Führungen. Das Verkeilen der Keramikpartikel im Passungsspalt war nur durch eine wiederholte Modifikation der Kolben und den Einbau stärkerer Motoren für den z-Hub zu umgehen. Letztlich muss sich an dieser Stelle im Dauerbetrieb zeigen, ob eine Lösung mit einer hermetischen Dichtung überhaupt praktikabel umgesetzt werden kann oder ob zu einem späteren Zeitpunkt eine geringe Leckage zugunsten geringerer Reibung in der Führung toleriert werden muss.

Schichtaufziehen mit der angetriebenen Rolle

Stand der Technik beim Aufziehen von dünnen Pulverschichten ist heute die Verwendung von Rakeln, Bürsten oder Rollen. Da bei der Verwendung einer Rolle die Pulverschicht zusätzlich zusammengedrückt wird, erhöht sich automatisch die Dichte des Materials. Aus diesem Grund wird zum Auftragen des Keramikpulvers eine Rolle verwendet. Um eine möglichst große Flexibilität in der Anwendung zu erhalten, wurde die Rolle als angetriebenes Element (mitlaufend oder gegenlaufend zur Auftragsrichtung) ausgelegt. Die Umsetzung einer mitlaufenden Rolle (siehe Abbildung 4) hat das beste Auftragsergebnis gebracht.

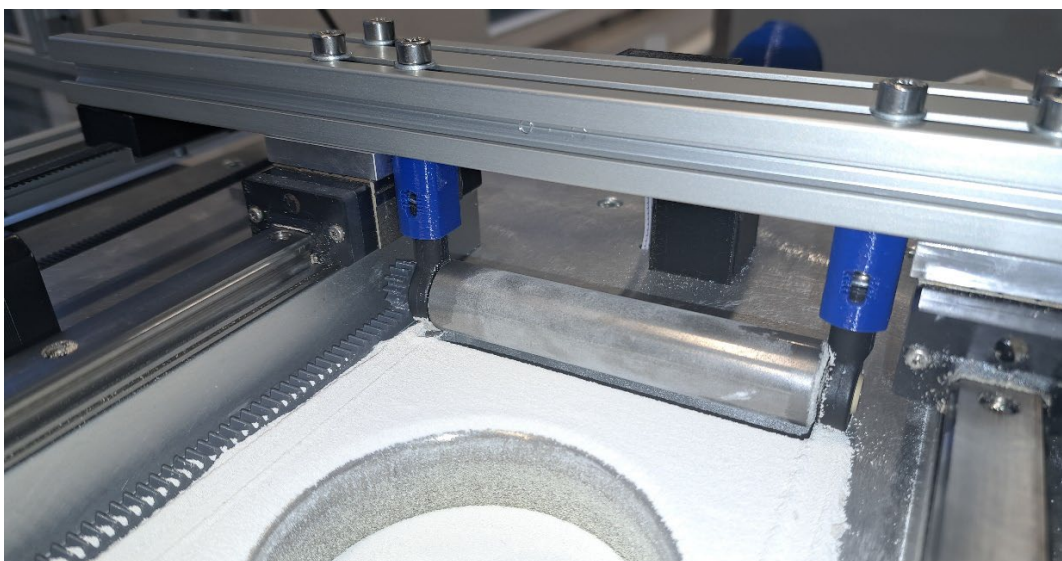


Abbildung 4: Pulveraufzug mit einer angetriebenen Rolle. Bild: Michael Koch

Auswahl eines geeigneten Druckverfahrens für Bindemittel und Keramik-Schlicker

Die Applikation des Binders oder des Keramik-Schlickers erfolgt wegen der industriellen Verfügbarkeit und der hohen Auflösung über einen Inkjet-Druckprozess. Beim Inkjet-Drucken unterscheidet man zwischen zwei unterschiedlichen Prinzipien: Dem auf dem Piezoeffekt basierenden Verfahren, das in Piezo-Druckern angewendet wird, und dem mit einem Heizelement arbeitenden Blasenverfahren, dem Bubble-Jet-Verfahren. Für das Piezo-Verfahren sind praktisch keine Drucksysteme im unteren und mittleren Preissegment am Markt verfügbar. Das Bubble-Jet-Verfahren hat zwar verschiedene Nachteile, aber es ist auch in (vergleichsweise günstigen Drucksystemen) als Anlagenkomponente verfügbar.

Ein Bubble-Jet-Druckkopf besteht aus einem Tintenreservoir, das durch eine Kapillare mit der eigentlichen Düse verbunden ist. Zur Tropfenbildung wird das Heizelement der Düse mit einem Spannungsimpuls beaufschlagt und elektrisch beheizt. Die dabei entstehende Hitze lässt die Tinte lokal verdampfen. Die sich bildende Dampfblase (Bubble) verdrängt schlagartig ein definiertes Volumen Tinte, das aufgrund der Druckverhältnisse durch die Düse auf das Druckziel – im Falle der additiven Fertigung also auf das Pulverbett – geschleudert wird. Nachdem sich der Druck am Düsenaustritt normalisiert hat, kann Tinte aus dem Vorratsbehälter des Druckkopfes nachfließen.

Praktisch alle verfügbaren Bubble-Jet-Verfahren nutzen als Druckkopfsystem eine Druckpatrone (Typ HP45) des Herstellers Hewlett-Packard. Die Druckpatrone erfreut sich deshalb einer so großen Beliebtheit, da sie bereits 1999 patentiert wurde [4] und daher bereits seit einiger Zeit keinen Patentschutz mehr hat. Weiterhin wird in dem Patent detailliert die sehr komplexe Ansteuerung der Düsen beschrieben: hierfür sind verschiedene Spannungen (9 V und 12 V) und eine Impulstaktung im Mikrosekundenbereich pro Düse notwendig.

Jede Einzeldüse des Druckkopfes der Druckpatrone HP45 arbeitet nach dem Bubble-Jet-Verfahren. Es wird nur dann ein Tropfen erzeugt, wenn dieser auch für den Druck benötigt wird. In diesen Druckköpfen werden mehrere hundert Düsen mit Düsendurchmessern von circa 20 bis 50 μm untergebracht. Das Volumen der erzeugten Tropfen beträgt circa 4 bis 30 Picoliter, die Temperatur am Heizelement erreicht etwa 300 °C. Eine Druckpatrone kann 42 ml Flüssigkeit aufnehmen, es ist aber auch eine Lösung über einen externen Tank umsetzbar. Der Druckkopf der HP45 besitzt zwei gegenüberliegende Düsenreihen, die mit jeweils 150 Düsen bestückt sind. Um eine Auflösung von 600 DPI zu erreichen, sind die Düsen verschränkt zueinander angebracht. Eine Auflösung von 600 DPI bedeutet, dass auf ein quadratisches Feld mit einer Kantenlänge von einem Zoll, also 25,4 mm, 600 Tintenpunkte sowohl vertikal als auch horizontal abgebildet werden können.

Für die Integration des erläuterten Drucksystems in die bestehende additive Fertigungsanlage wird die Tinte aus dem Tintenreservoir durch den Binder, der in Form einer flüssigen PVA-Lösung vorliegt, ersetzt. Alternativ kann ebenso Keramik-Schlicker verwendet werden. Da die Tropfenbildung beim Bubble-Jet-Prinzip durch ein Verdampfen von Flüssigkeit und die dabei entstehende Gasblase erzeugt wird, muss dringend beachtet werden, dass nur wässrige Lösungen verarbeitet werden können. Das PVA wird daher in Wasser gelöst und kann anschließend mithilfe einer Vorrichtung und einer Spritze durch den Druckkopf hindurch in das Tintenreservoir der Druckpatrone gefüllt werden. Eine Befüllung der Patronen über die mit einer Stahlkugel (Durchmesser 4 mm) verschlossene Einfüllöffnung hat sich als nicht praktikabel erwiesen.



Abbildung 5: Verwendete Druckpatrone HP45 mit Befüllung über die Druckdüsen. Bild: Michael Koch

Auswahl, Beschaffung und Einbau des „Wolke“-Druckkopf-Systems

Da die Ansteuerung der Druckpatronen durch eine selbstentwickelte Steuerung aufgrund des notwendigen Timing im Millisekunden-Bereich sehr aufwendig ist, wird in diesem Vorhaben ein kommerziell verfügbares Drucksystem verwendet. Am Markt sind unterschiedliche Drucksysteme verfügbar, die meisten Drucksysteme sind aber sehr teuer (> 50.000 €). Daher kommen diese Systeme für diese Versuchsanlage nicht in Betracht. Letztlich fiel die Entscheidung auf ein Beschriftungssystem vom Typ „Wolke m610 advanced“ der Firma Videojet (Limburg an der Lahn). Dieses System verwendet die handelsüblichen HP45-Tintenpatronen, die bereits oben beschrieben wurden. Das System besteht aus zwei Komponenten: der Halterung für den Druckkopf und der Ansteuerung der Düsen im Druckkopf. Das System ist für Beschriftungsaufgaben im Produktionsprozess konzipiert. Aufgrund der tauschbaren Patronen, bei denen der Druckkopf fest in jeder Patrone verbaut ist, bietet sich das System aber gut für einen Versuchsaufbau an: Sollte die zu verdruckende Flüssigkeit eine oder mehrere Düsen dauerhaft verstopfen, kann ohne großen finanziellen Schaden die gesamte Druckpatrone (mit Druckkopf und Düsen) getauscht werden. Die Steuerung und der Druckkopf sind in Abbildung 6 zu sehen.

Die Steuerung des Drucksystems ist ein abgeschlossenes System; für die Kommunikation mit der Versuchsanlage steht eine Netzwerkschnittstelle zur Verfügung. Die Halterung für den Druckkopf ist mit der Steuerung über ein dickes Datenkabel verbunden, das die 52 notwendigen Leitungen für die Kommunikation mit dem Druckkopf beinhaltet. Um sicherzustellen, dass die gedruckten Punkte immer exakt an der richtigen Stelle liegen, ist die X-Achse des Transfers für die Druckpatrone mit einem Drehgeber ausgestattet, der bei horizontaler Bewegung die Steuerung der Druckdüsen direkt initiiert.

Da das System der Firma Videojet für einfache Beschriftungsaufgaben gedacht ist, sind verschiedene Modifikationen in der Mechanik und bei der Ansteuerung (siehe folgenden Abschnitt) notwendig: Die 300 Düsen sind in zwei Reihen nebeneinander angeordnet, die maximale Höhe einer Bahn, die gedruckt werden kann, beträgt ca. 12 mm. Dadurch, dass die Patrone maximal 12 mm hohe Bahnen drucken kann, muss die Fläche einer Druckschicht mehrfach überfahren werden. Dies führt dazu, dass ein Schichtbild, das die zu druckenden Bildpunkte enthält, in mehrere Streifen aufgeteilt werden muss. Bei der Vorbereitung eines Druckes wird daher zunächst das Bauteil in der Druckvorbereitungssoftware (hier: Autodesk Netfabb) in einzelne Schichten zerlegt. Diese Schichten wiederum müssen dann in 12 mm hohe Streifen aufgeteilt werden. Diese Streifen werden der Wolke-Steuerung anschließend nacheinander zum Druck übermittelt.



Abbildung 6: Steuerungseinheit und Druckkopfhalterung des verwendeten Inkjet-Systems. Bild: Michael Koch

Ansteuerung der Wolke-Steuerung in der Versuchsanlage

Die Tatsache, dass es sich bei der Wolke-Steuerung für den Druckkopf um ein abgeschlossenes System handelt, das für den Druck von einfachen Beschriftungen ausgelegt ist, hat die Integration dieses Drucksystems in die Anlage deutlich komplizierter gestaltet als anfangs erwartet. Es kann immer nur ein Bildstreifen in die Steuerung geladen werden, der anschließend über den Druckkopf ausgegeben wird. Da die Duet3D-SPS-Steuerung der Anlage solche Bildstapel nicht verwalten kann, wird ein zusätzlicher

Mikrocontroller (RaspberryPi 4) eingesetzt. Für diesen Mikrocontroller wurde im Rahmen der Vorlauforschung ein spezielles Programm entwickelt (Programmiersprache Python), das die gesamte Kommunikation zwischen Anlagensteuerung (Duet3D) und der Steuerung des Druckkopfes (Wolke) übernimmt und koordiniert.

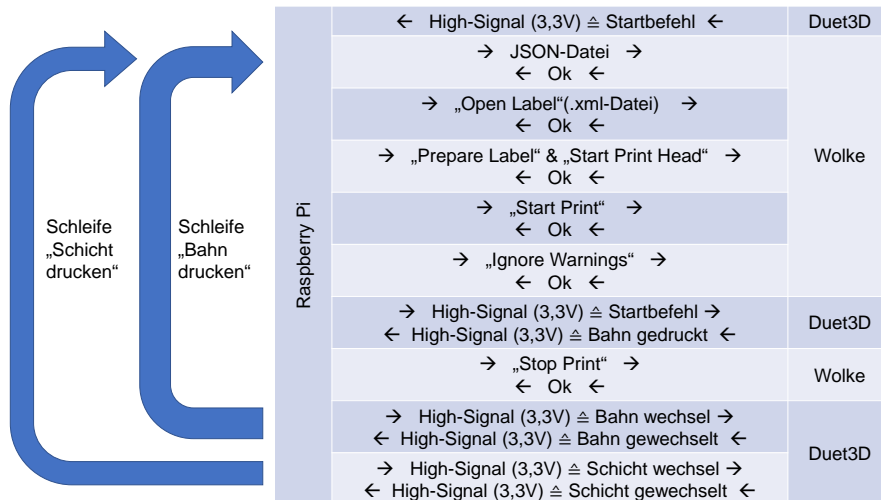


Abbildung 7: Ablaufplan der Kommunikation zwischen RaspberryPi, Wolke-Steuerung und Duet3D-SPS. Bild: Frank Prechtel

Während die einzelnen Bildstreifen aus der Druckvorbereitungs-Software als Bilddateien vorliegen, müssen Sie vom RaspberryPi zunächst in ein Binärformat codiert werden. Ebenso ermittelt der RaspberryPi anhand der geladenen Bilder automatisch, wie viele Bahnen gedruckt werden müssen, um eine vollständige Schicht zu erzeugen, beziehungsweise wie viele Schichten für das gesamte Bauteil notwendig sind. Diese so ermittelten Werte werden dann an die SPS und die Druckkopfsteuerung übergeben. Die Anlage verfährt den Druckkopf an die Startposition des jeweiligen Bildstreifens. Nach der Konvertierung der Bilddaten wird der jeweils passende Bildstreifen über das Netzwerk an die Wolke-Steuerung übertragen. Im Folgenden sind einige Schritte zur Aktivierung des Druckkopfes und zur Quotierung von Fehlermeldungen notwendig (Abbildung 7).

Diese brauchen aufgrund der insuffizienten Steuerung der Druckpatrone durch die Wolke-Steuerung ca. 30 Sekunden pro zu druckendem Bildstreifen. Hier besteht noch deutliches Optimierungspotential für einen schnelleren Druck. Nach erfolgreicher Übertragung wird vom RaspberryPi das Startsignal zum Verfahren der Druckpatrone an die SPS übergeben. Mit dem Start der Bewegung der x-Achse beginnt automatisch (getaktet vom Drehgeber auf der x-Achse) der Druckvorgang. Ist der Druckvorgang des Streifens abgeschlossen, wird der Druckkopf von der SPS an die nächste Position gefahren. Anschließend beginnt die Kommunikation zwischen RaspberryPi, Wolke-Steuerung und SPS einschließlich der Übertragung des nächsten Bildstreifens von Neuem. Dies wird so oft wiederholt, bis alle Bildstreifen einer Schicht abgearbeitet sind. Ist eine Schicht vollständig gedruckt, verfährt die z-Achse über die SPS um eine Schicht nach unten, und es wird eine neue Schicht Pulver aufgebracht. Dann startet wiederum die Schleife zum Streifendruck in dieser Schicht.

Druckversuche mit PVA-Flüssigkeit und Keramikpulver

Neben einem Keramik-Schlicker auf Wasserbasis (Größe der Keramikpartikel ca. 1 µm) soll für den Betrieb der Anlage auch ein Binder aus Wasser und Polyvinylalkohol (PVA) verwendet werden. PVA ist ein thermoplastischer Kunststoff, der durch die alkalische Verseifung von Polyvinylacetat gewonnen wird. Im 3D-Druck wird PVA aufgrund seiner wasserlöslichen Eigenschaft und seiner guten Klebewirkung verwendet.

Die hier verwendete Mischung besteht aus Mowiol 4-88 und PEG in Wasser. Gedruckt wurde die Binderflüssigkeit auf Rapox Z2 Al2O3 95 % Keramikpulver. Die Druckgeschwindigkeit lag bei 800 mm/min, was einer Pulsdauer im Druckkopf von 2,7 µs entsprach.

Für die Durchführung der Versuche wurden zunächst die Bindermischung angemischt und die Einstellungen in die Steuerung eingegeben. Nach dem Befüllen der Druckpatrone (siehe Abbildung 5) und vor dem eigentlichen Druckprozess muss immer eine Startgeometrie gedruckt werden, die alle Düsen ansteuert und damit die Düsen freispült. Anschließend werden 15 Bahnen eines vollständig schwarzen Bildstreifens auf ein Blatt Papier gedruckt. Nach jeder gedruckten Bahn wird der Druckkopf um 12 mm (eine Bahnbreite) vorgefahren. Am Ende wird Binder direkt auf Pulver gedruckt, um das Zusammenhalten des Pulvers zu testen.

Bereits nach den ersten Versuchen zeigte sich, dass die verwendete PVA-Lösung sehr sensibel auf die hohen Temperaturen im Bubble-Jet-Druckkopf reagiert. Ausgehend von den Versuchen mit der 100%igen Lösung wurden weitere Versuche mit verschiedenen Verdünnungsstufen durchgeführt (siehe Abbildung 8).

| Misch- verhältnis [%] | Binder/ Wasser- menge [ml] | Verdün- nungs- menge [ml] | Bahnen gedruckt | Anmerkung |
|-----------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|--------------------|--|
| 100 | 9/0 | 0 | 1 | |
| 90 | 9/1 | +1,00 | 2 | Düse verstopft, kein Erfolg nach Reinigung |
| 80 | 9/2,25 | +1,25 | 10 | |
| 70 | 9/3,86 | +1,60 | >15 | |
| 60 | 9/6 | +2,15 | >15 | Nach ein paar Bahnen kein vollständiger Druck mehr, begrenzter Erfolg nach Reinigung |
| 50 | 9/9 | +3,00 | >15 | |

Abbildung 8: Versuchsergebnisse der Druckversuche mit PVA-haltiger Binderflüssigkeit. Bild: Ee Hong Chen

Für ein Mischverhältnis größer 70 % können weniger als 10 Bahnen gedruckt werden. Ab einem Mischverhältnis kleiner 70 % könnte man mehr als 15 Bahnen drucken, aber die Bahnen sind nicht konsistent gedruckt – auch wenn die Düse gereinigt und der Binder mit einer Spritze durch die Düse gezogen wird. Die Druckwiederholgenauigkeit ist nicht gut. Die gedruckten Teile aus einem Mischverhältnis kleiner 70 % sind nicht nutzbar, da das Pulver vom verdünnten Bindermittel nicht mehr zusammengehalten werden kann.

Daher muss in den nächsten Schritten eine andere Binderlösung gefunden werden, die nicht auf PVA-Basis arbeitet und gut vom Bubble-Jet-Druckkopf verarbeitet werden kann.

5. Nachhaltigkeit/Verwertung/wissenschaftliche Arbeiten

Im Rahmen dieses Vorlaufforschungsvorhabens konnte eine Grundlage für weitere Entwicklungen beim Binder-Jetting von Keramikbauteilen geschaffen werden. Dies betrifft zum einen den Druck mit Keramik-Schlicker, zum anderen die Verarbeitung von Binderlösungen. Hierbei hat sich gezeigt, dass die Verarbeitung von rein wässrigen Lösungen kein Problem darstellt. Die Verwendung von Polyvinylalkohol als Binder hingegen ist nicht praktikabel, da durch die Lösung bei ausreichend hoher Verbindungsfähigkeit der Pulverpartikel die Bubble-Jet-Druckdüsen verklebt werden. Hier muss bei der Fortführung der Arbeiten eine andere Lösung gefunden werden. Ebenso sind sowohl mit Binderflüssigkeit als auch mit Keramik-Schlicker strukturierte Versuche zur Erzeugung von 3D-Geometrien notwendig.

Durch das Vorhaben steht jetzt eine Anlage zur Verfügung (Abbildung 9), auf der zuverlässig verschiedene Pulver- und Binderkombinationen getestet werden können. Auch eine weitergehende Entwicklung bei Pulvern ist hiermit möglich.

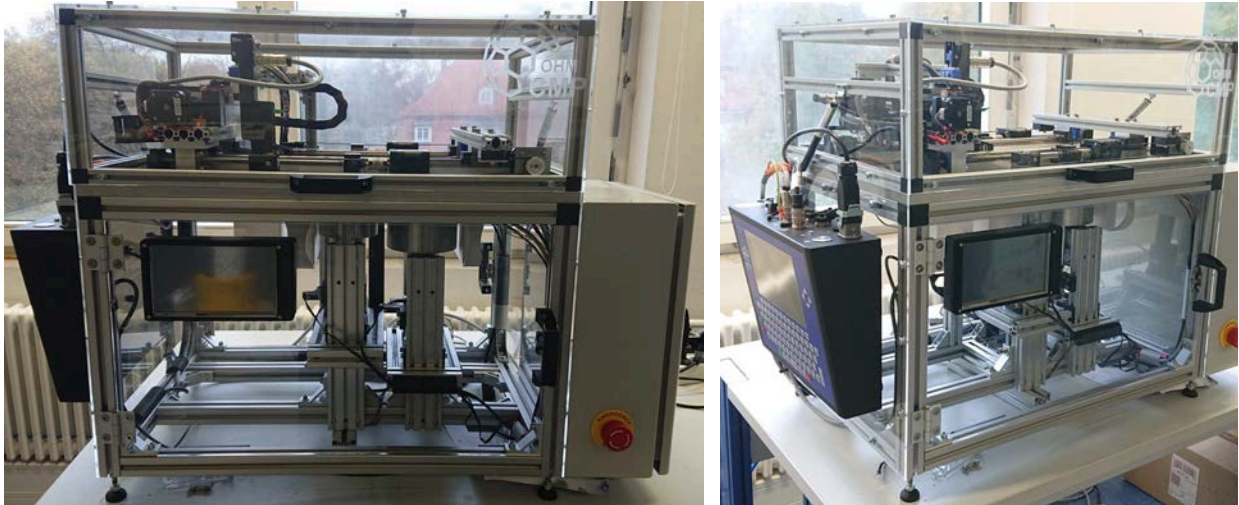


Abbildung 9: Gesamtanlage mit Druckkopf und Steuerung. Bilder: Frank Prechtel

6. Literatur

- [1] A. Mostafaei et al., „Binder jet 3D printing - Process parameters, materials, properties, modeling, and challenges“, *Progress in Materials Science*, Jg. 119, S. 100707, 2021, doi: 10.1016/j.pmatsci.2020.100707.
- [2] W. Du, X. Ren, Z. Pei und C. Ma, „Ceramic Binder Jetting Additive Manufacturing: A Literature Review on Density“, *J. Manuf. Sci. Eng.*, Jg. 142, Nr. 4, 2020, Art. no. 040801, doi: 10.1115/1.4046248.
- [3] Y. Wang und Y. F. Zhao, „Investigation of Sintering Shrinkage in Binder Jetting Additive Manufacturing Process“, *Procedia Manufacturing*, Jg. 10, S. 779–790, 2017, doi: 10.1016/j.promfg.2017.07.077.
- [4] K. Courian, „Reliable high performance drop generator for an inkjet printhead“ (U.S. Patent No. 5,946,012). U.S. Patent and Trademark Office, 31.08.1999
- [5] D. Polsakiewicz, „Herstellung keramischer Komposite über den pulverbasierten Multi-Material 3D-Druck“, Dissertation an der der Fakultät für Maschinenbau der Helmut-Schmidt-Universität / Universität der Bundeswehr Hamburg, 20.10.2017, doi: 10.24405/4301.

Beton-ID: Digitale Kennzeichnung von Betonbauteilen mit oberflächennahen Polymerapplikationen und Einbindung wesentlicher Bauteilinformationen in BIM-Planungsprozesse

Prof. Dipl.-Ing. Roland Kraus
Fakultät Bauingenieurwesen (BI)

Johannes Ludwig, M. Sc.
Fakultät Bauingenieurwesen (BI)

Zusammenfassung:

Die generelle Machbarkeit zur digitalen Kennzeichnung von Betonbauteilen durch oberflächennahe Polymerapplikation konnte nachgewiesen werden. Aufgrund einer zurzeit noch unzureichenden Zwischenschichthaftung im Lackpaket müssen weitere Optimierungen bezüglich der Schichtdicke des gedruckten Codes und dessen Einbettung in der Grundierungsschicht der Transferfolie vorgenommen werden. Die Einbindung der Applikation in BIM – basierte Planungsprozesse konnte daher nur teilweise umgesetzt werden. Im Bezug auf die mechanische Abriebbeständigkeit wurden gute Ergebnisse erzielt, die für eine Anwendungstauglichkeit in der Realität sprechen. Allerdings bedarf es weiterer Forschung, um die Idee zu einem ausgereiften Produkt zu entwickeln.

1. Projektdaten

| | |
|------------------------------|--|
| Fördersumme | 35.000 Euro |
| Laufzeit | Januar bis Dezember 2022 |
| Fakultät/Einrichtung | Bauingenieurwesen |
| Projektleitung | Prof. Dipl. -Ing. Roland Kraus |
| Kontakt Daten Projektleitung | E-Mail: roland.kraus@th-nuernberg.de |

2. Ausgangslage

Die neuartige, betonspezifische Transferdrucktechnik sieht vor, ein geeignetes Folienträgermaterial (PET = Polyethylenterephthalat) mit einem bestimmten Lackaufbau zu beschichten (sogenannte Transferfolie). Dabei kann die oberflächennahe, vom Beton abgewandte Seite der Lackschicht mit der gewünschten Oberflächeneigenschaft (Hydrophobierung, Anti-Graffiti-Schutz, Farbgestaltung usw.) ausgestattet werden. Die Transferfolie wird in der Schalung des Betons angeordnet. Der Übertrag der Lackschichten auf den Beton findet daher nicht nachträglich auf dem erhärteten Beton statt, sondern während der Erhärtung (Hydratation) des Betons (siehe dazu Abbildung 1). Der Frischbeton wird hierzu gegen den Lackfilm betoniert, so dass sich dieser mit dem Beginn des Erhärtungsprozesses auf den jungen Beton überträgt und sich fest mit dem Betongefüge verbinden kann. Dieser Prozess kann als Polymermodifikation der Betonrandzone bezeichnet werden.

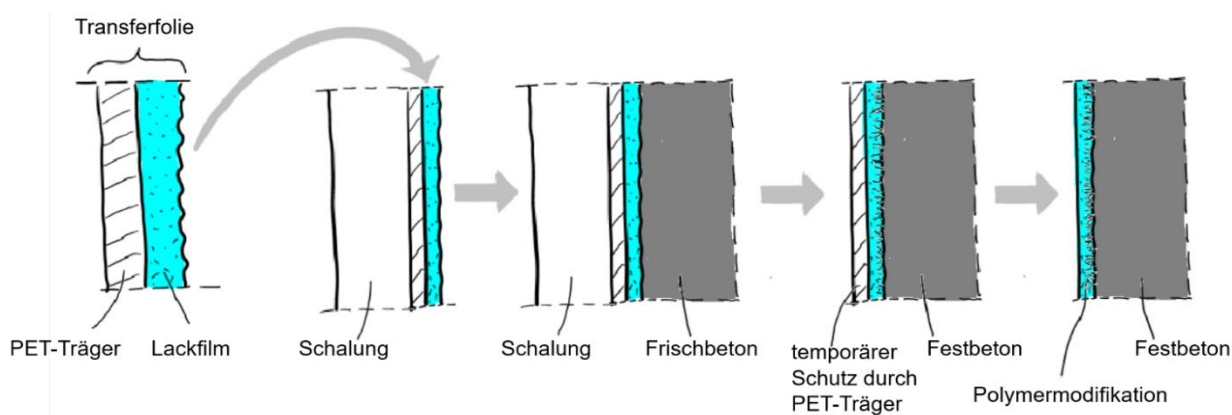


Abbildung 1: Allgemeines Prinzip zum Übertragen eines Polymerfilms auf die Frischbetonrandzone. Bild: Roland Kraus

Mit dem hinreichenden Verbund von Polymerfilm und Betonmatrix kann der PET-Träger abgezogen werden oder auch als Transport- oder Nachbehandlungsschutz temporär verbleiben.

Im Vergleich zu herkömmlichen nachträglich applizierten Beschichtungen unterscheidet sich diese Anwendung in einem nicht mehr trennbaren Verbund und einer viel geringeren Schichtdicke. Durch den aufgedruckten Lackfilm können nicht nur die Diffusions- oder Frostwiderstände der Randzone beeinflusst, sondern auch Farben, Bilder oder Codierungen in die Betonoberfläche übertragen werden.

Die in allen Wirtschaftsbereichen immer wichtiger werdende Digitalisierung hält auch in Bauplanungs- und Bauablaufprozessen zunehmend Einzug. Mit Hilfe des Building Information Modeling (BIM) soll durch ganzheitliche Softwarelösungen erreicht werden, dass von der Planung und Berechnung über den Bauprozess bis hin zur Bewirtschaftung eines Bauwerkes alle generierten Daten digital erfasst, verarbeitet und modelliert werden können. Derartige Modelle erlauben nicht nur die virtuelle Darstellung des gewünschten Endzustandes, sondern bieten beispielsweise mit Kollisionsprüfungen verschiedener Gewerke, parametrischen Berechnungen oder mit einer leichteren Einbau- und Abrechnungsüberwachung im Baustellenbetrieb ei-

nen erheblichen Mehrwert. Voraussetzung ist allerdings die Verfügbarkeit digitaler Daten aus allen Prozessschritten und Bauteilen. Hier setzt die Forschungsidee an, indem ein einfaches und großserientaugliches Verfahren zur Applikation digital abrufbarer Informationen entwickelt wird. Die Erfassung und Kennzeichnung von Betonbauteilen über digitale Auslesung wird bislang nur sehr selten angewendet. Stand der Technik ist weiterhin der analoge Lieferschein beziehungsweise gesondert gesendete Begleitinformationen.

3. Ziele des Forschungsprojekts

In dem Projekt Beton-ID sollen einfache QR-Codes und RFID-Chips über die Polymerapplikation auf den Frischbeton übertragen werden. In einer zukünftigen Weiterentwicklung sollen dann sensorische Systeme in die Polymerapplikation implementiert werden, um Steuertechnik (zum Beispiel Beleuchtung) oder Messtechnik für Bauwerksmonitoring direkt in der Betonrandzone anzuordnen.

2-D-Codes, die an definierten Stellen über Transferfolien in die Schalung eingelegt werden und die sich später mit Tablet oder Smartphone auslesen lassen, sollen eine Nachverfolgbarkeit von Betonbauteilen schon vor beziehungsweise während des eigentlichen Fertigungsprozesses gewährleisten. Diese Codes können permanent oder als Laminat (temporär) mittels einer Transferfolie (siehe unten Status Quo) auf den noch frischen Beton übertragen werden. Die als URL im QR-Code hinterlegten Daten könnten dann auf eine Datenbank beziehungsweise Cloud verweisen, die dem jeweiligen Bauteil eindeutig zugeordnet ist und die entsprechenden Informationen enthält. Abbildung 2 zeigt den schematischen Ablauf einer QR-Code-/RFID-Chip Anwendung.

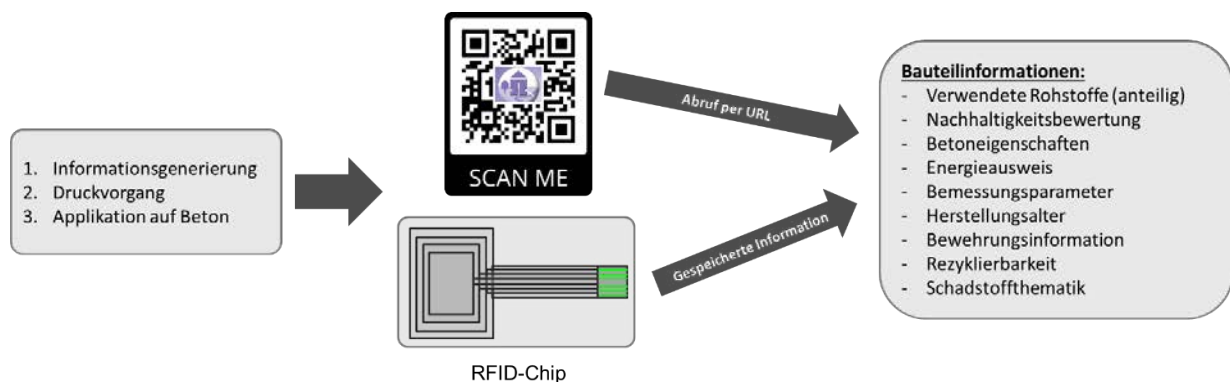


Abbildung 2: Schematische Darstellung der vorgeschlagenen Systeme zur Bauteilkennzeichnung, Informationsspeicherung und digitaler Auslesung. Bild: Roland Kraus

Neben dieser optischen Methode zur Verlinkung von Informationen könnten auch betonierte NFC- beziehungsweise RFID-Tags dienen, die wichtige Informationen, wie in Abbildung 1 dargestellt, direkt und dauerhaft im Bauteil speichern. Die Kennzeichnung beugt Verwechslungen vor, ist witterungsunabhängig und dauerhaft. Selbst im späteren Nutzungszyklus, bei Erhaltungsmaßnahmen oder Umnutzungen kann der Eigentümer noch die gewünschten Informationen abrufen.

Das Projekt Beton-ID soll nicht nur die generelle Machbarkeit des Verfahrens zur digitalen Kennzeichnung des Frischbetons aufzeigen, sondern auch eine All-in-one-Lösung aller Systemkomponenten für den Fertigteilhersteller beziehungsweise das Ortbeton-Bauunternehmen liefern. Dies umfasst das Bereitstellen und Drucken von 2-D-Code-Laminaten, die Softwarelösung zum Beschreiben und Auslesen der Codes/Chips und auch die Entwicklung einer Schnittstelle zu einem BIM-tauglichen Datenbanksystem unter Beachtung gewünschter Anforderungen an die Datensicherheit.

4. Herangehensweise und Forschungsergebnisse

Das Gesamtprojekt lässt sich in zwei Teile zu folgenden Unterpunkten aufgliedern:

- Generelle Machbarkeitsstudie (Literaturrecherche, Prototypenherstellung) Teil 1: 2022

- Anwendungsfähige QR-Code-Transferfolie (siehe *Abbildung 3*)
- Einbringung von RFID-Laminat und gedruckter Elektronik
- Anbindung in c#-Applikation
- Erweiterung auf schon bestehende BIM-Systeme

Teil 2: ab 2023

In 2022 wurden die ersten beiden Punkte der Machbarkeit und die Herstellung einer anwendungsfähigen Transferfolie in diesem Bericht behandelt. Dies umfasst die Formulierung diverser Lacke und ebenfalls das Aufbringen der QR-Codes via Inkjet-Druck (Schritt a), um das Trägermaterial entsprechend der Anwendung zu beschichten (siehe *Abbildung 3*, Schritt b, c). Die generelle Machbarkeitsstudie zielt vor allem auf die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften des Produktes ab und dessen Zusammenspiel mit der anorganischen Betonmatrix. Hierbei ist in erster Linie die Beständigkeit des polymeren Films wichtig. Er sollte möglichst lange witterungsstabil und kratzfest sein bei einer gleichzeitig sehr guten Haftung zum Beton hin. Diese Eigenschaften können durch einen Bewitterungstest (Xenonlampen Wheeler-Ometer, Firma Atlas), den Taber-Abraser-Test und durch die Gitterschnittprüfung beziehungsweise die Haftzugfestigkeitsprüfung bestimmt werden (Schritt d).

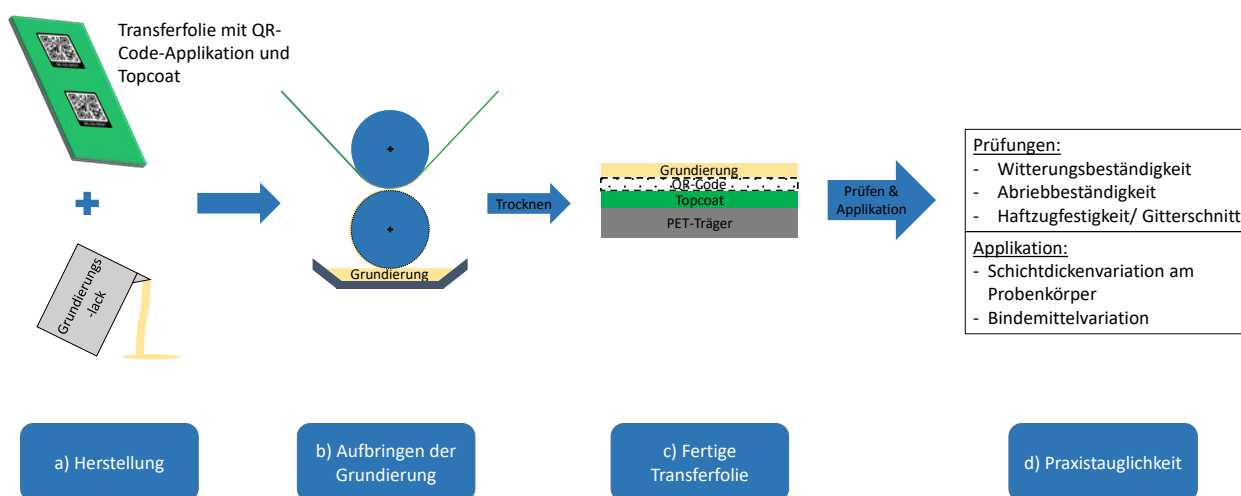


Abbildung 3: Vorgehen beim Projekt für das Jahr 2022. Bild: Roland Kraus

Um einen ausreichenden Schutz für die gedruckten QR-Codes zu gewährleisten, wurde ein mit einer Ablöseschicht versehenen PET-Träger mit einem schon bestehenden epoxidbasierten, wässrigen Schutzlack (Topcoat, siehe Schritt c) beschichtet und getrocknet. Anschließend wurden mithilfe eines Inkjet-UV-Druckers (UJF-3042FX Firma Mimaki, Japan) die QR-Codes aufgedruckt und per UV-Strahlung gehärtet. Da die Grundierung das Bindeglied zum Beton darstellt, ist es unerlässlich, dass diese eine starke Haftung sowohl zum Beton als auch zur ausgehärteten UV-Tinte des QR-Codes aufbaut. Dazu wurden im Lauf des Jahres bis zu 50 verschiedene infrage kommende Lackbindemittel getestet, die dies gewährleisten sollen. Es zeigte sich, dass keines der im Entwicklungslabor der Firma KURZ vorhandenen Lösungen in diesem Fall eine optimale Haftung aufwies. Daraufhin wurde ein eigens entwickeltes Polymer auf Acrylatbasis hergestellt und als Grundierung für diese Anwendung festgelegt. Durch Haftzugfestigkeits- und Gitterschnitttests des synthetisierten Polymers, das zunächst als einschichtiger Polymerfilm auf Beton appliziert wurde, konnte bestätigt werden, dass die Haftzugfestigkeiten mit $2,50 \text{ Nmm}^{-2}$ über dem nach DIN EN ISO 4624:2016-08 festgelegten Mittelwert von $1,5 \text{ Nmm}^{-2}$ liegen. Zudem erfolgte der Bruch im Beton (Kohäsionsbruch), was für den ausreichenden Verbund zwischen Polymerfilm und Beton spricht. Bei den Gitterschnitttests wurde der Gitterschnittkennwert 0 festgestellt, was einem vollkommen glatten Schnittmuster ohne ausgebrochene Quadrate entspricht. Die Grundierung ist somit für den Anwendungszweck sehr gut geeignet.

Nach den eben beschriebenen Vortests zur Tauglichkeitsfeststellung der Grundierung sollte nun auch das Gesamtsystem bestehend aus Schutzlack, QR-Code und Grundierung, nach der Applikation auf Beton, auf die Haftung hin untersucht werden. Dazu werden die oben erwähnten Gitterschnitttests angewandt und die Dicke der Grundierungsschichten variiert, um deren Einfluss festzustellen. Die Schichtdicken der Grundierung wurden auf 2, 4, 5, 6, 7, 8, 10 und 13 μm eingestellt. Unabhängig von der Schichtdicke wurden Gitterschnittkennwerte der Kategorie 4 (35 % bis 65 % Fläche sind abgeplatzt) oder schlechter erzielt. Der

Grund hierfür liegt in den Eigenschaften der gehärteten UV-Tinte, da diese keine gute Adhäsion zu nachfolgenden Lackschichten herstellen kann, weil die funktionellen Gruppen im Härtungsvorgang abreagieren. Des Weiteren ist es problematisch, dass die durch die UV-Tinte applizierten Strukturen selbst eine heterogene Strukturhöhe zwischen 10 µm und 25 µm ausweisen. Aufgrund dieser inhomogenen Höhenverteilung und der schlechten Benetzbarkeit der ausgehärteten UV-Tinte können die Strukturen in der nachfolgenden Grundierungsschicht nur unzureichend eingebettet werden. Dies führt zu einem Brechen beziehungsweise Splitten (Adhäsionsversagen) der Lackschichten im Bereich der applizierten QR-Codes. Wie Abbildung 4 zeigt, wird der Bruch der Lackschichten noch deutlicher, wenn die applizierte Kennzeichnungsfolie beschleunigt bewittert wird (QUV-Bewitterungstester, Firma Q LAB). Vor allem die nicht mehr durch die seitliche Halterung geschützten Bereiche (siehe rötliche Rostumrandung auf dem rechten Teil des Bildes in Abbildung 4) der QR-Codes werden durch den Bewitterungszyklus stark beschädigt, womit die Informationen auch nicht mehr durch eine Kamera auslesbar sind. Der aufgetragene UV-Druck blättert nach der hohen Prüfbelastung ab, wohingegen die transparenten Bereiche weiterhin gut haften, was durch nachträgliche Gitterschnitttests ebenfalls nachgewiesen wurde (Gitterschnittkennwert 0).



Abbildung 4: Ergebnis nach der beschleunigten Bewitterung in QUV Bewitterungstester nach 0 h (links) und 1800 h (rechts). Bild: Roland Kraus

Weiterhin konnte bei der Prüfung der Abriebbeständigkeit mit Hilfe des Taber-Abrasion-Tests vielversprechende Ergebnisse erzielt werden. Dazu wurden Kunststoffplatten aus ABS (ABS = Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer) mit der UV-Tinte im Abriebbereich per Heißprägung beschichtet und getestet. Zum Test wurden CS10-Reibräder und 500 g Gewichte bei 60 Umdrehungen pro Minute eingesetzt. Aus den Versuchen ergibt sich ein Taber-Verschleißindex von 58 mg (1000 Testzyklen), wobei optisch zwar ein Abrieb zu erkennen ist, dieser aber nicht ausreicht, um die UV-Tinte auch nur ansatzweise zu entfernen (siehe Abbildung 5).

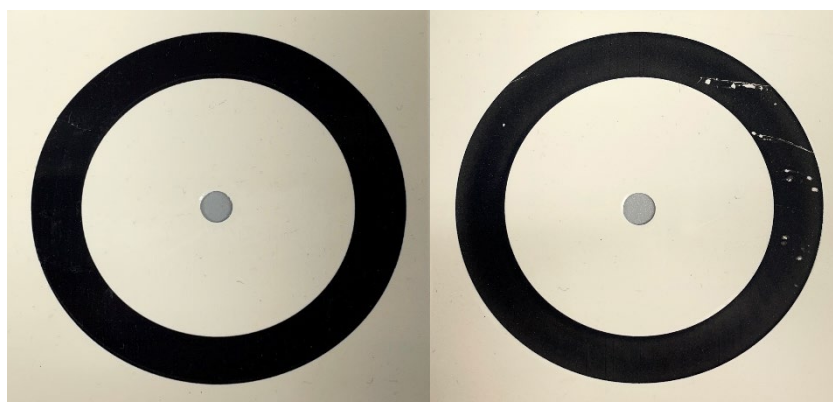


Abbildung 5: Testplatten zur Bestimmung des Verschleißindex durch Massenverlust (links: 0 Zyklen, rechts: 1000 Zyklen). Bild: Roland Kraus

5. Nachhaltigkeit/Verwertung/wissenschaftliche Arbeiten

Da aufgrund des großen Projektumfangs bisher nur ein Teilaspekt bearbeitet werden konnte, soll in nachfolgenden Projekten weiter an der Einbindung der QR-Code-Applikation in eine BIM-basierte All-in-one-Lösung gearbeitet werden. Als solche Lösung werden BIM-basierte Bauplanungsprogramme angesehen, die bisher nicht auf eine Nachverfolgbarkeit vom Einfüllzeitpunkt des Frischbetons einzelner Bauteile setzen. Die polymermodifizierte, individuelle Kennzeichnung von Betonfertigteilen schon zu Beginn des Herstellungsprozesses kann zu erheblichen Erleichterungen der Nachverfolgung im Fertigteilwerk, aber auch auf der Baustelle führen. Ein einfacher Scan des QR-Codes, oder auch zukünftig der Scan eines eingebetteten RFID-Chips in der Betonmatrix könnte Verwechslungen und damit auch logistische Fehl Abläufe vermeiden, wodurch unter Umständen weniger Ausschuss produziert wird und damit CO₂-Emissionen eingespart werden können. Des Weiteren soll es das Ziel sein, dass durch das Einlesen des Codes eine direkte Verbindung zur BIM-Datenbank hergestellt werden kann, um die entsprechenden Daten des Bauteils direkt auslesen zu können oder selbst welche – unter Berücksichtigung der Zugriffsberechtigung – einpflegen zu können (zum Beispiel Protokollierung zur Instandhaltung/Bauwerkskontrolle). Erste Ansätze dazu wurden schon eigenständig mittels Visual Basic in C# (C# = c sharp) programmiert und sollen nun Schritt für Schritt weiterentwickelt werden. Dazu zählt dann auch in erster Linie eine graphische Oberfläche zur Steuerung der Zugriffsrechte und der Bedienung des Scanners.

Auch wenn die Gitterschnitttests bisher nicht die gewünschte Zwischenschichthaftung bestätigen konnten, wird in weiteren Anpassungen versucht, die Lackschichten so zu modifizieren, dass ein Splitten der Schichten vermieden werden kann. Da die prinzipielle UV-Beständigkeit der Beschichtung gegeben ist, kann auch weiterhin auf ein Additivieren der Lacksysteme mit UV-Stabilisatoren verzichtet werden, da sich vielmehr die Auftragsdicke der gedruckten QR-Codes als problematisch erweist. Hierbei sollen Versuche mit einer verringerten Höhe der gedruckten Strukturen durchgeführt werden, um eine bessere Zwischenschichthaftung zu erreichen. Generell bietet sich hierbei ein Vergleich zwischen einer längerfristigen Bewitterung im Freien und den künstlichen Bewitterungsversuchen an. Auch können weitere Tests zur mechanischen Beanspruchung der polymermodifizierten Betonoberfläche herangezogen werden.

Neben dem bisher nur optischen Markieren von Bauteilen sollen mit fortschreitender Entwicklung auch RFID-Chips oder gar gedruckte Elektronik in die Betonmatrix eingebettet werden, um Informationen per NFC-Scanner auslesen zu können oder zum Beispiel die Steuerung elektrischer Geräte vornehmen zu können. Die Ergebnisse sollen auf Fachtagungen beziehungsweise in wissenschaftlichen Publikationen vorgestellt werden.

6. Literatur

- LEONHARD KURZ Stiftung & Co. KG: SIPORIT®. Nachhaltige Beton-Beschichtung. Hg. v. LEONHARD KURZ Stiftung & Co. KG. Fürth. Online verfügbar unter <https://www.kurz.de/beton/>, zuletzt geprüft am 08.11.2022.
- DIN ISO 9352:2018-08, Kunststoffe - Bestimmung des Abriebs nach dem Reibradverfahren (ISO 9352:2012).
- DIN EN ISO 2409:2020-12, Beschichtungsstoffe – Gitterschnittprüfung (ISO 2409:2020); Deutsche Fassung EN ISO 2409:2020.
- DIN EN ISO 4624:2016-08, Beschichtungsstoffe – Abreiversuch zur Bestimmung der Haftfestigkeit (ISO 4624:2016); Deutsche Fassung EN ISO 4624:2016.
- DIN EN 438-6:2016-06, Dekorative Hochdruck-Schichtpressstoffplatten (HPL) – Platten auf Basis härtpbarer Harze (Schichtpressstoffe) – Teil 6: Klassifizierung und Spezifikationen für Kompakt-Schichtpressstoffe für die Anwendung im Freien mit einer Dicke von 2 mm und größer; Deutsche Fassung EN 438-6:2016.

Thermochemischer Reaktor – Multifunktionale Versuchsanlage zur thermochemischen Umwandlung von Biomasse

Prof. Dr.-Ing. Thomas Metz
Fakultät Verfahrenstechnik

Dipl.-Ing. Fernando Reichert
Fakultät Verfahrenstechnik, Fakultät Maschinenbau und Versorgungstechnik

Zusammenfassung:

In einem erneuerbaren und versorgungssicheren Energiesystem spielen regenerative Brennstoffe wie Biomasse und biogene Reststoffe eine wesentliche Rolle. Bei der Nutzung von holzartiger Biomasse steht dabei die thermische Nutzung im Vordergrund. Dies kann zum einen die Verbrennung zur Erzeugung von Wärme und gegebenenfalls elektrischem Strom bedeuten, zum anderen aber auch die thermische Vergasung zur Produktion von Synthesegas. Im vorliegenden Vorlaufforschungsprojekt wird eine multifunktionale Versuchsanlage zur thermochemischen Umwandlung von Biomasse errichtet, mit der beide Wege – Verbrennung und Vergasung – experimentell untersucht werden können. Dabei liegt der Fokus zunächst auf der Verbrennung. Primäres Ziel ist hier, Emissionen wie Feinstaub und Stickoxide für Scheitholz und auch schwierigere Einsatzstoffe wie zum Beispiel Stroh oder Landschaftspflegematerial und für kleinere Anlagengrößen durch innovative Lösungsansätze zu minimieren.

1. Projektdaten

| | |
|-----------------------------|--|
| Fördersumme | 35.000 Euro |
| Laufzeit | Januar bis Dezember 2022 |
| Fakultät/Einrichtung | Fakultät Verfahrenstechnik |
| Projektleitung | Prof. Dr.-Ing. Thomas Metz |
| Projektteam | Dipl.-Ing. Fernando Reichert Fakultät Verfahrenstechnik, Fakultät Maschinenbau und Versorgungstechnik Adrian Marcos, Student Fakultät Verfahrenstechnik, Studiengang Energieprozesstechnik Master-Projektkurs Sommersemester 2022, Teilgruppe „Thermochemischer Reaktor“, vier Studierende |
| Kontaktdaten Projektleitung | E-Mail: thomas.metz@th-nuernberg.de |

2. Ausgangslage

Abbildung 1 zeigt den Primärenergieverbrauch für Deutschland im Jahr 2021. Daraus geht hervor, dass unter den erneuerbaren Energieträgern Biomasse mit 8,6 % (entsprechend 1055 PJ/a) den mit Abstand größten Anteil bildet und etwa genauso viel wie Steinkohle oder Braunkohle zur Energiebereitstellung beiträgt. Die wesentlichen Prozesse beziehungsweise Formen der Bioenergie sind hierbei:

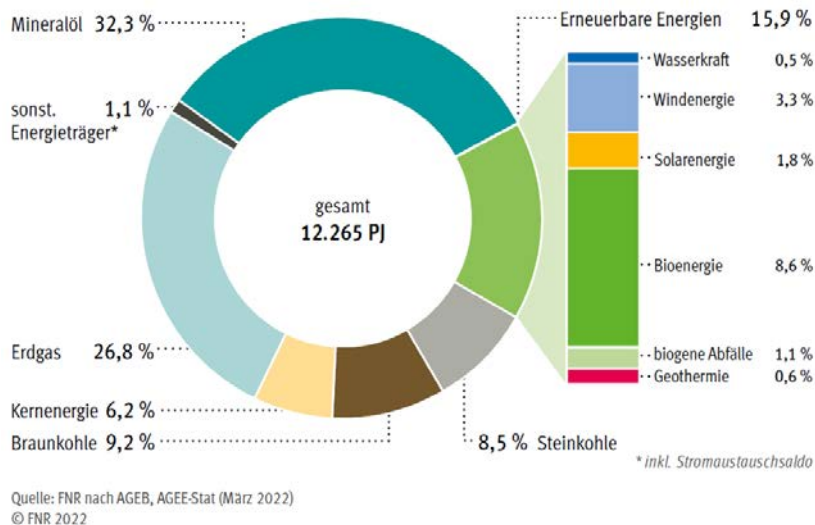


Abbildung 1: Primärenergieverbrauch in Deutschland im Jahr 2021. Bild: Fachagentur nachwachsende Rohstoffe e. V.

- Biogasanlagen zur Erzeugung von Strom, Wärme und Biomethan
- Biodiesel und Bioethanol für den Kraftstoffsektor
- Biomassefeuerungen:
 - Biomasseheizwerke und Heizkraftwerke für Fernwärme und Strom
 - Biomassekessel für Raumwärme, Zentralheizung und Nahwärmenetze
 - Einzelraumfeuerstätten wie Kaminöfen, Kachelöfen, etc.
- Biomassevergasung zur Erzeugung von Strom und Wärme (Holzgas-Blockheizkraftwerk)

Mit dem vorliegenden Vorlauforschungsprojekt wird der Bereich Biomassefeuerungen adressiert. Die dabei erzielten Ergebnisse können künftig aber auch für Themen der Biomassevergasung verwendet werden.

Wie bei allen Feuerungsanlagen gilt auch für Biomassefeuerungen, dass die gesetzlich vorgeschriebenen zulässigen Emissionsgrenzwerte bei großen Anlagen relativ niedrig und bei kleineren Anlagen höher liegen.

Hintergrund hierfür ist, dass der technische Aufwand für Verbrennungsoptimierung und Gasreinigung im Allgemeinen erst bei größeren Anlagen wirtschaftlich darstellbar ist und kleinere Anlagen nur mit vergleichsweise einfacher Technik wirtschaftlich betrieben werden können. Deutlich wird dies an Einzelraumfeuerstätten wie Kaminöfen, die heute immer noch zum Großteil ohne elektronische Verbrennungsregelung und ohne Abgasreinigung betrieben werden dürfen.

Abbildung 2 zeigt Feinstaubemissionen für Partikel kleiner $2,5 \mu\text{m}$ (PM_{2,5}) für Deutschland im Jahr 2020. Die Holzfeuerungen tragen mit 20,1 % durchaus erheblich zu den Gesamt-Feinstaubemissionen bei. Hierbei wird der größte Anteil durch Scheitholz-Einzelraumfeuerungen verursacht. Neben der Frage der Nachhaltigkeit von Biomasse führte vor allem dieser Aspekt in den letzten Jahren dazu, dass öffentlich über ein Verbot solcher Feuerungen diskutiert wurde. Die Realität der aktuellen Energiekrise zeigt dagegen ein ganz anderes Bild: Die Nachfrage nach Holzöfen und -kesseln sowie nach Brennholz ist geradezu explodiert. Dies macht deutlich, dass Biomasse in einem erneuerbaren Energiesystem neben der CO₂-Neutralität vor allem auch für die Versorgungssicherheit wichtig ist. Zugleich bedeutet dies aber auch, dass Schadstoffemissionen insbesondere im kleinen Leistungsbereich gegenüber dem heutigen Stand noch deutlich weiter als bisher reduziert werden müssen. Spezieller Fokus liegt hierbei auf dem Einsatz von Scheitholz und handbeschickten Feuerungen. Die Herausforderung ist dabei, dass dies mit kostengünstiger Technik erzielt werden muss, damit trotz niedrigster Emissionen ein wirtschaftlicher Betrieb möglich ist.

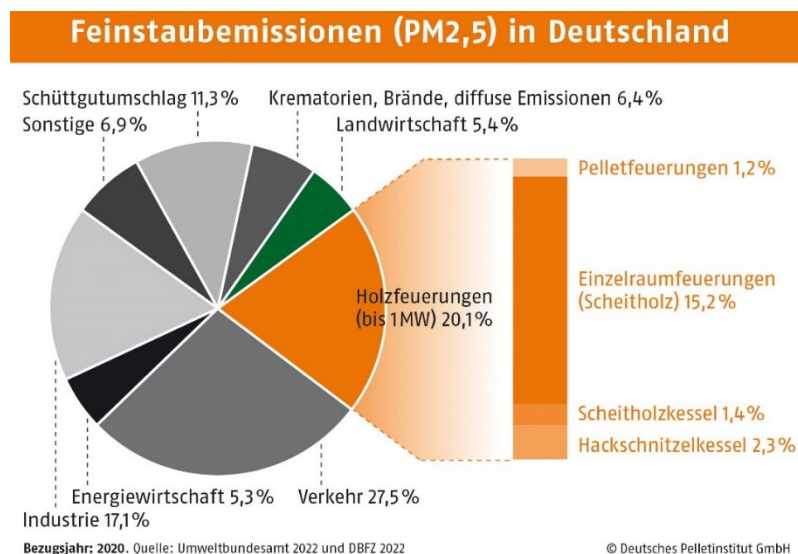


Abbildung 2: Feinstaubemissionen (PM_{2,5}). Bild: Deutsches Pellet-Institut (DEPI)

Da aktuell Biomasse in Deutschland bereits in großem Umfang genutzt wird, ist ein nachhaltiger Ausbau der Biomassemassennutzung vor allem nur noch im Bereich bisher nicht genutzter Potenziale biogener Reststoffe möglich. Hierzu zeigt Abbildung 3 mobilisierbare Potenziale biogener Rest- und Abfallstoffe. Demnach ist neben dem Bereich Gülle/Mist vor allem auf den Gebieten Stroh, Waldrestholz, Siedlungsabfälle und Landschaftspflege noch Ausbaupotenzial vorhanden. Insgesamt ließe sich damit die Bioenergienutzung in Deutschland immerhin noch etwa um 45 % gegenüber der heutigen Nutzung ausbauen. Das bedeutet, dass künftig vermehrt minderwertige Biomassefraktionen zum Einsatz kommen werden, die im Vergleich zu sauberem Stammholz in der Regel einen deutlich erhöhten Gehalt an Stickstoff, Schwefel, Chlor, Schwermetallen und anderen Begleitstoffen aufweisen. Hinsichtlich Emissionen ist dies äußerst relevant. Auch aus diesem Grund ist es zielführend, in innovative Ansätze für kostengünstige Verbrennungs- und Abgasreinigungstechnologien – vor allem für mittlere und kleine Biomasseanlagen zu investieren.

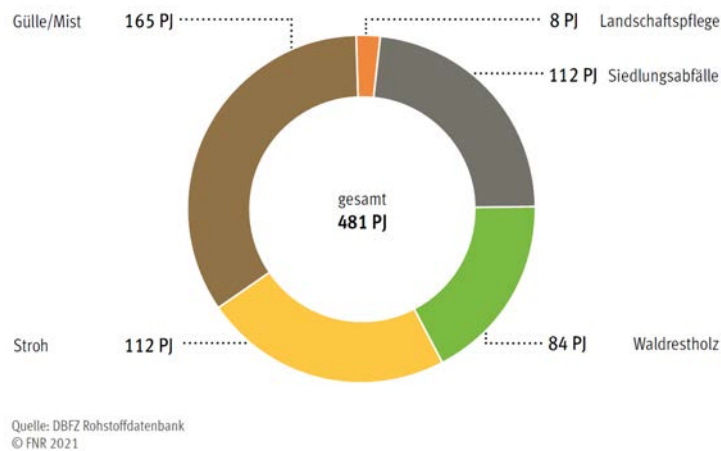


Abbildung 3: Mobilisierbare Potenziale biogener Rest- und Abfallstoffe. Bild: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V.

3. Ziele des Forschungsprojekts

Übergeordnetes Ziel der Aktivitäten ist es, die thermische Umwandlung ligninhaltiger (holzartiger) Biomassen so weit zu optimieren, dass die entstehenden Emissionen beziehungsweise Schadstoffkomponenten im Produktgas wesentlich geringer sind, als dies bei aktuell am Markt existierenden Verfahren der Fall ist. Hierdurch reduziert sich der Aufwand für nachgeschaltete Gasreinigungsschritte, sodass auch für kleinere Anlagen geringe Emissionen bei einem wirtschaftlichen Betrieb ermöglicht werden. Konkret werden folgende Punkte adressiert:

- Reduzierung der Feinstaubemissionen bei der Verbrennung von Holz (insbesondere Scheitholz) und biogenen Reststoffen (Stroh, Landschaftspflegematerial)
- Untersuchung, Entwicklung und Optimierung von Holzvergasungsprozessen für den Einsatz in Holzgasmotor-BHKW und zur Synthesegasproduktion.

Da die Thematik insgesamt sehr komplex ist, sind experimentelle Untersuchungen ein wichtiger Faktor. Hierfür wird im Rahmen des Vorlaufforschungsprojektes eine multifunktionale Versuchsanlage zur thermochemischen Umwandlung von Biomasse errichtet. Hiermit sollen Verbrennungsversuche durchgeführt werden können. Mittelfristig soll die Versuchsanlage auch für Vergasungsversuche einsetzbar sein. Zudem wird die Anlage sehr modular und flexibel konzipiert, sodass einzelne Teilkomponenten für spezifische Fragestellungen einfach ausgetauscht werden können. Damit wird die Anlage einen langfristigen Nutzen für diesen Forschungsbereich haben. Spezifische Fragestellungen zur Verbrennung sind unter anderem:

- Wie lässt sich Scheitholz in Kaminöfen energiesparend mit Heißluft zünden?
- Wie kann die Brennstoffzufuhr in Kaminöfen gleichmäßig werden?
- Wie kann insgesamt die Zünd- und Ausbrandphase bei Scheitholz optimiert werden?
- Inwieweit lassen sich etablierte Verfahren zur Verbrennungsregelung und Emissionsminderung (Lambda-Regelung, automatische Brennstoffzufuhr, gestufte Verbrennung, Rauchgas-Rezirkulation, Minimierung von Wärmeverlusten, etc.) auf Kaminöfen übertragen?
- Wie weit kann die primäre Entstehung von Schadgasemissionen durch innovative Verbrennungsverfahren minimiert werden?
- Unter welchen Bedingungen ist es möglich, bei gestufter Verbrennung (Schwelzone, Ausbrandzone) die Schwelgase mit Luft vorgemischt in der Ausbrandzone zu verbrennen?
- Inwieweit lässt sich die Verbrennung in porösen Strukturen (Porenbrennern) in der Ausbrandzone realisieren?
- Wie weit kann die Temperatur in der Schwelzone herabgesenkt und stabil geregelt werden, um die Bildung von Aerosolen (Vorläufersubstanzen von Feinstaub) weitestgehend zu unterbinden?
- Ist es möglich, Partikel und Aerosole zwischen Schwelzone und Ausbrandzone abzuscheiden, damit das Rauchgas nach der Ausbrandzone nahezu partikelfrei ist?
- Wie lässt sich die Stromerzeugung mittels Thermoelektrik optimal mit der Verbrennung fester Biomasse realisieren?

4. Herangehensweise und Forschungsergebnisse

Um Festbrennstoffe emissionsarm zu verbrennen, ist die gestufte Verbrennung von wesentlicher Bedeutung. Das heißt, die Zonen der Brennstoffentgasung (Schwel-, Pyrolyse- oder Entgasungszone) und die Zonen des Ausbrandes (Verbrennung der Schwel- oder Pyrolysegase aus der Schwelzone) werden räumlich getrennt. Dieses Prinzip ist Stand der Technik. Der Hintergrund hierfür ist, dass sich Brenngase wesentlich besser und sauberer als feste oder flüssige Brennstoffe umsetzen lassen. Insbesondere für Biomasse ist das Prinzip der gestuften Verbrennung aufgrund des hohen Anteils an Flüchtigen sehr gut geeignet. Beispielsweise besteht Holz aus ca. 80 % Flüchtigen, sodass also die Verbrennung im Wesentlichen in der Gasphase stattfindet und lediglich 20 % der Masse als Holzkohle verbrannt werden müssen.

In der Praxis ist allerdings die räumliche Trennung bei der gestuften Verbrennung häufig nur schwach ausgebildet, sodass das Potenzial der gestuften Verbrennung hinsichtlich Emissionsminderung nur ansatzweise gehoben wird. Grund hierfür sind in der Regel einfacherer Aufbau und Regelung sowie die Robustheit des Verbrennungsprozesses gegenüber Schwankungen zum Beispiel bezüglich des Brennstoffheizwertes. Lässt man jedoch einen höheren Aufwand an Verbrennungsregelung zu und realisiert eine scharfe Trennung von Entgasungs- und Ausbrandzone, so können Emissionen vergleichsweise einfach und sehr deutlich reduziert werden. Dies ist der Ansatz im vorliegenden Forschungsprojekt. Die Entgasungszone wird hier als Gegenstromvergaser ausgeführt und die Ausbrandzone gleichsam als separater Gasbrenner.

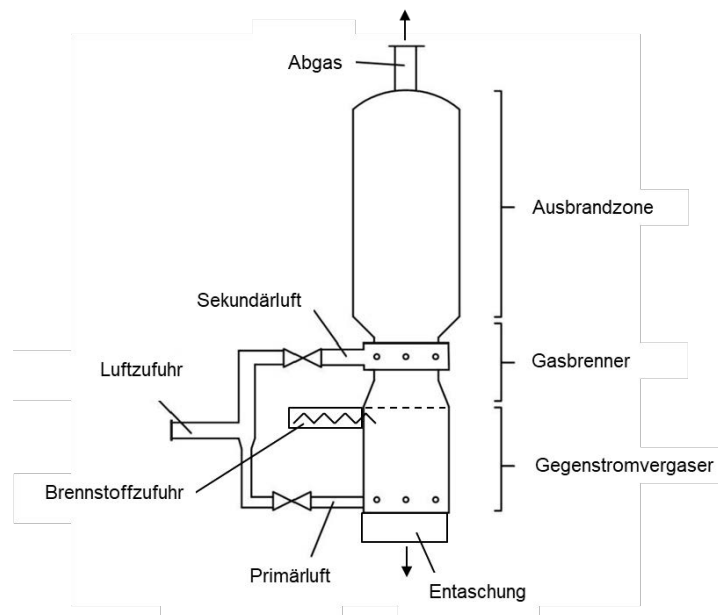


Abbildung 4: Prinzipschema des thermochemischen Reaktors, eigene Darstellung auf Basis [Pellert]

Abbildung 4 zeigt das Prinzipschema des thermochemischen Reaktors. Der Brennstoff wird am oberen Ende des Gegenstromvergasers zugeführt. Der Brennstoff wandert im Gegenstromvergaser langsam nach unten. Im Gegenstrom steigen die Schwelgase, die im unteren Bereich des Gegenstromvergasers durch Teilverbrennung mit Primärluft gebildet wurden, nach oben. Im Gasbrenner werden die Schwelgase mit Sekundärluft verbrannt und in der Ausbrandzone erfolgt ein vollständiger Ausbrand. Im Gegensatz zu üblichen Verbrennungssystemen mit gestufter Verbrennung ist die Temperatur zwischen Gegenstromvergaser und Gasbrenner äußerst niedrig, da sich die Schwelgase am frisch zugeführten Brennstoff zunächst abkühlen. Dies hat den Vorteil, dass Aschepartikel und Aerosole im Gegenstromvergaser zum Großteil zurückgehalten werden und im Gasbrenner eine sehr saubere Verbrennung stattfinden kann.

Abbildung 5 zeigt die konstruktive Ausführung der Versuchsanlage. Die Anlage ist für eine Feuerungswärmeleistung von 15 kW ausgelegt. Die Gerüstabmessungen betragen $L \times H \times B = 2 \times 2 \times 0,8$ [m]. Die Anlage wird bei atmosphärischem Druck betrieben. Alle heißen Zonen sind im Apparateinneren thermisch isoliert.

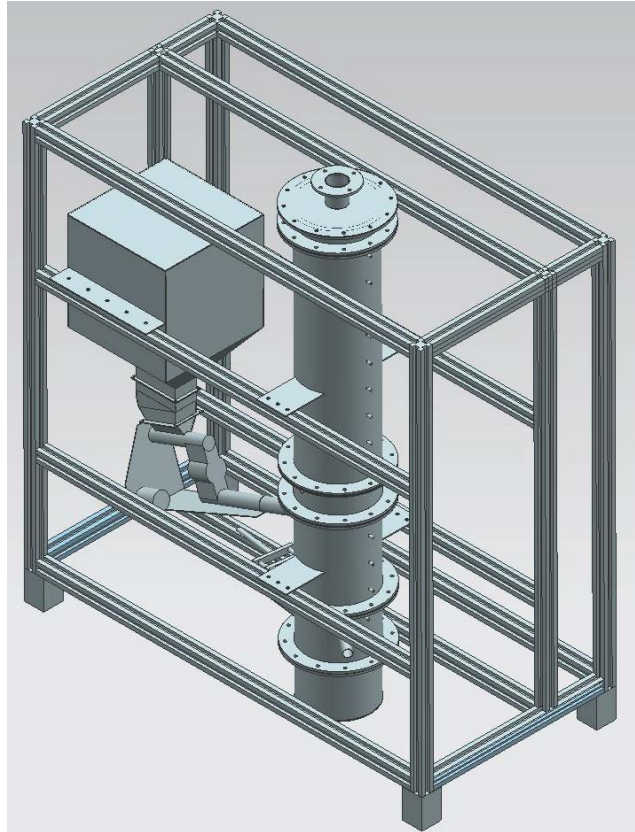


Abbildung 5: Konstruktive Ausführung der Versuchsanlage. Bild: Adrian Marcos

Abbildung 6 zeigt das Verfahrensfließbild der Versuchsanlage. Der Brennstoff – hier zunächst in Form von Pellets – wird über einen Vorlagebehälter B01, eine Zellenradschleuse Z01 und Förderschnecke F01 zudosiert. Der Maximalfüllstand der Brennstoffschüttung im Gegenstromvergaser wird über den Füllstandsensor LIRC1 erfasst und zur Steuerung der Brennstoffzufuhr verwendet. Die aus der Labor-Druckluftversorgung entnommene Verbrennungsluft wird zunächst in Verbrennungsluft und Pneumatikluft aufgeteilt. Die Pneumatikluft wird über Druckminderer D3, Handventil V14 und die Pneumatik-Magnetventile V12 und V13 angesteuert und für den Antrieb der Ascheaustragsschieber D01 und D02 verwendet, die ein Schleusensystem bilden. Die Verbrennungsluft wird nach Druckminderer D1 und Handventil V1 in einen Primär- und einen Sekundärluftstrom aufgeteilt. Der Sekundärluftstrom wird über den Massenstromregler MFC2 beziehungsweise die Handventile V10 und V5 dem Gasbrenner zugeführt. Die Zündung des Gasbrenners erfolgt elektrisch über ein Heizelement G01. Dieses besitzt eine Luftspülung, die über D5, V18, V17 und FI208 dosiert wird. Die Primärluftmenge wird in gleicher Weise über MFC1 beziehungsweise V11 und V4 eingestellt. Die Primärluft kann mit reinem Stickstoff gemischt werden, der über D2, V15, MFC2 beziehungsweise V3 und V2 eingestellt wird. Damit kann der Sauerstoffanteil im Gegenstromvergaser variiert werden, um die Temperatur im Gegenstromvergaser gezielt kontrollieren zu können. Das Luft-Stickstoff-Gemisch wird im elektrischen Heizer H01 für den Zündvorgang erhitzt und dem Gegenstromvergaser zugeführt. Stickstoff wird zudem für verschiedene Spülzwecke verwendet und über D4, V19 sowie V6, FI203, V7, FI204, V8, FI205, V9, FI206, V16, FI207 eingestellt. Die Anlage ist mit den Differenzdruckaufnehmern PID300, PID301, PID302 und PID303 sowie den Temperaturmessstellen TR101 bis TR117 ausgestattet, um detaillierte Informationen über die Vorgänge in der Anlage zu erhalten.

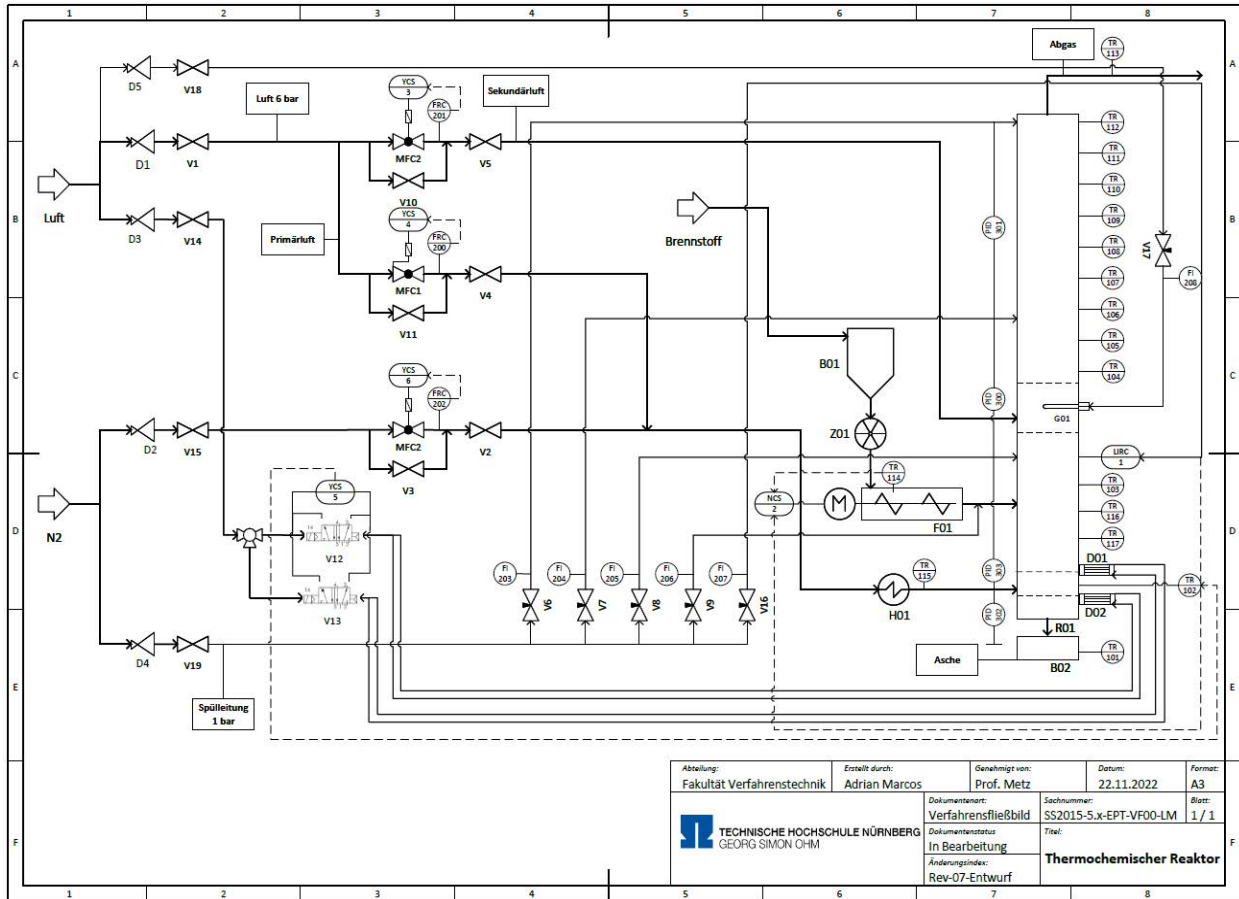


Abbildung 6: Verfahrensfließbild der Versuchsanlage. Bild: Adrian Marcos

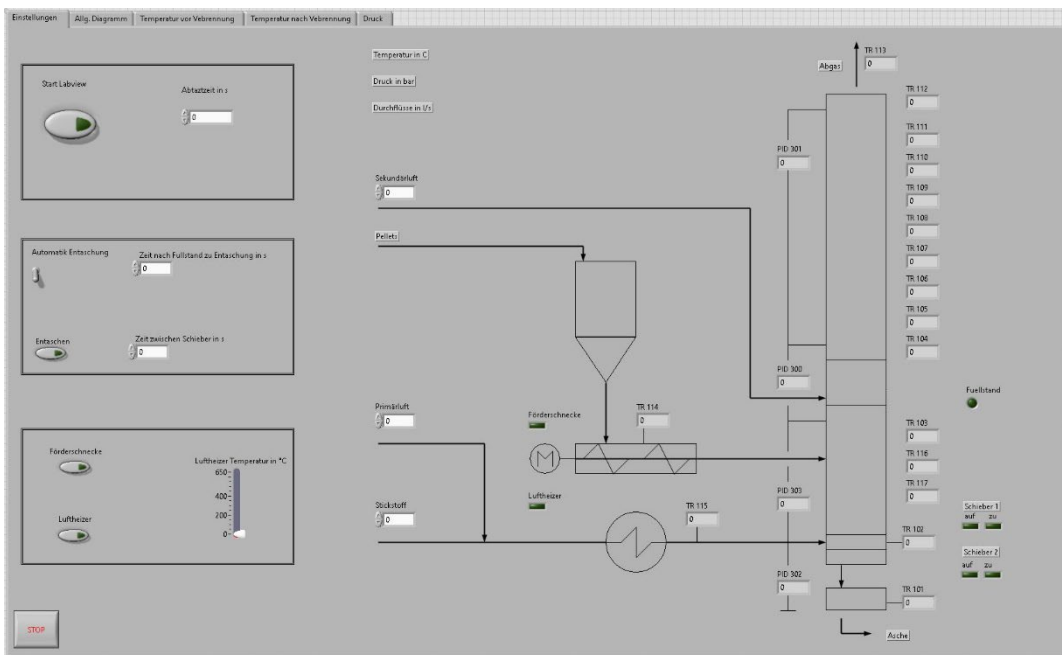


Abbildung 7: Bedienoberfläche der Anlagensteuerung. Bild: Adrian Marcos

Für Untersuchungen mit Scheitholz wird lediglich die Brennstoffzufuhr entsprechend modifiziert. Mittelfristig ist vorgesehen, die Anlage auch um eine Dampf- und Sauerstoffzuführung zur Synthesegas- beziehungsweise Wasserstofferzeugung zu erweitern.

Die Messdatenerfassung und Anlagensteuerung wird über die Software LabView und Signalwandler (I/O-Module) von National Instruments realisiert. Abbildung 7 zeigt die PC-Bedienoberfläche für die Versuchsanlage.

Abbildung 8 zeigt die in der Fakultätswerkstatt gefertigten Hauptapparate der Versuchsanlage sowie die im Aufbau befindliche Versuchsanlage.

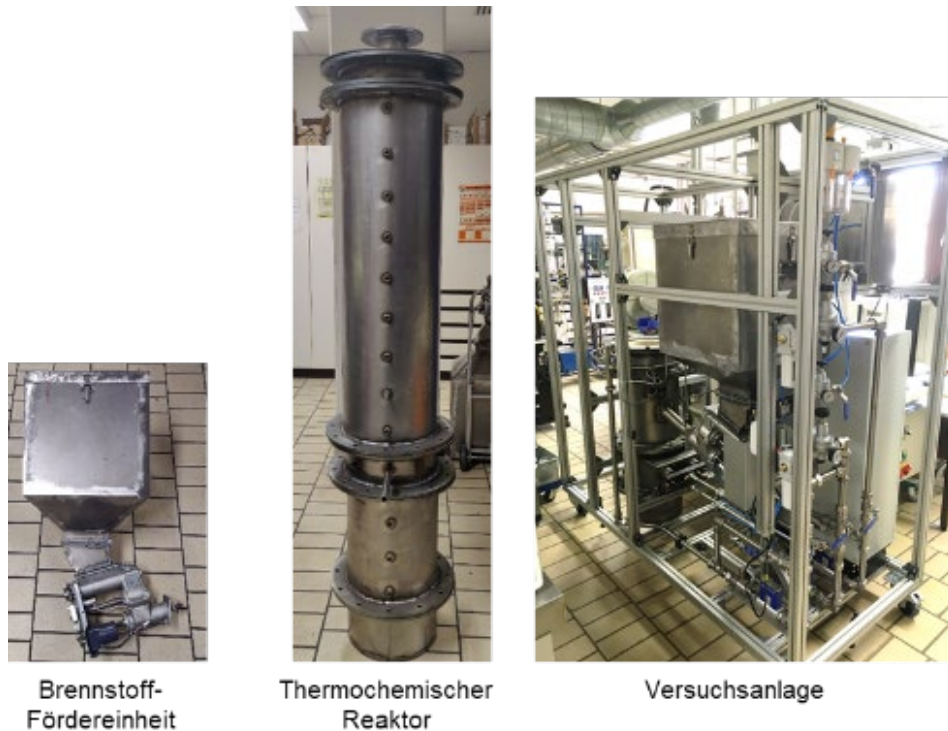


Abbildung 8: Gefertigte Hauptapparate und ausgewählte Komponenten der Versuchsanlage.
Bilder: Adrian Marcos

5. Nachhaltigkeit/Verwertung/wissenschaftliche Arbeiten

Das Projekt entstand aufbauend auf zwei Bachelor-Arbeiten [Pellert], [Nägele]. Innerhalb des Projektkurses wurden Fachinhalte im Rahmen eines Master-Projektkurses unter Anleitung des wissenschaftlichen Mitarbeiters Fernando Reichert erarbeitet und im Projektbericht dokumentiert [Projektkurs]. Des Weiteren unterstützte Adrian Marcos (wissenschaftliche Hilfskraft) beim Aufbau der Versuchsanlage. Die Teilebeschaffung und Fertigung erfolgte federführend durch Labor-Werkmeister Kay Bordiehn und Werkstattmeister Erwin Felsner.

Aufgrund der außerordentlich schwierigen Liefersituation für unterschiedlichste Materialien und Komponenten im Jahr 2022 konnte die Anlagen nicht – wie ursprünglich geplant – im Rahmen des Projektes vollständig aufgebaut und in Betrieb genommen werden. Dies wird somit Gegenstand von Folgeprojekten sein. Basierend hierauf ist geplant, öffentlich geförderte Projekte zusammen mit Industriepartnern zur Biomasseverbrennung und -vergasung zu akquirieren. Hierdurch soll dieser Forschungsschwerpunkt ausgebaut werden. Veröffentlichungen in einschlägigen Fachzeitschriften beziehungsweise Schriftreihen sowie im Rahmen von Promotionen sind vorgesehen.

6. Literatur

- [FNR] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR): Basisdaten Bioenergie Deutschland 2022, https://www.fnr.de/fileadmin/Projekte/2022/Mediathek/broschuere_basisdaten_bioenergie_2022_06_web.pdf, aufgerufen am 28.11.2022
- [DEPI]: Webseite: <https://depi.de/p/Holzpellets-eine-saubere-Sache-2WagW3FMzWW8CgN2D5XVp5>
Diagramm-Link: <https://depi.de/ada-assets/86b884e6-d050-4b8b-a97b-6d20607cf20c>, aufgerufen am 9.1.2023
- [Nägele] D. Nägele: Vorplanung einer multifunktionalen Versuchsanlage zur thermochemischen Umwandlung von Biomasse, Bachelorarbeit an der Fakultät Verfahrenstechnik, TH Nürnberg, 2019
- [Pellert] N. Pellert: Detailplanung einer multifunktionalen Versuchsanlage zur thermochemischen Umwandlung von Biomasse, Bachelorarbeit an der Fakultät Verfahrenstechnik, TH Nürnberg, 2020
- [Projektkurs] D. Häusler, D. Breitschaft, Sh. Periasamy, Th. Vu Huynh: Konzeptionierung eines Versuchsstandes für eine Holzpellet-Verbrennungsanlage

RealTempFC - Faseroptische Temperaturmessung in Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen

Prof. Dr.-Ing. Frank Opferkuch, Bastian Werner, M. Sc.

Nuremberg Campus of Technology, Forschungsgruppe Dezentrale Energiewandlung und Speicherung (ENE) Institut für Angewandte Wasserstoffforschung, Elektro- und Thermochemische Energiesysteme (H₂-Ohm)

Prof. Dr.-Ing. habil. Rainer Engelbrecht, Dr. Roman Kruglov, Katharina Rostan, B. Sc.

Polymer Optical Fiber Application Center (Institut POF-AC) Fakultät Elektrotechnik Informationstechnik Feinwerktechnik (efi)

Prof. Dr. Maik Eichelbaum, Susanne Thiel, M. Sc.

Fakultät für Angewandte Chemie (AC)
Institut für Angewandte Wasserstoffforschung, Elektro- und Thermochemische Energiesysteme (H₂-Ohm)

Prof. Dr. Jan Lohbreier, Fabian Gumpert, M. Sc., Lara Kefer, B. Sc.

Fakultät für Angewandte Mathematik, Physik und Allgemeinwissenschaften (AMP) Forschungsgruppe Computational Physics For Green Energy (CP4GE)

Zusammenfassung:

Eine Schlüsseltechnologie zur Umwandlung von aus erneuerbarer Energie erzeugtem Wasserstoff in elektrische Energie sind Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen (PEM-FC). Die interne Temperaturverteilung sowie die Feuchte der Betriebsgase sind wichtige Einflussgrößen, die Effizienz und Lebensdauer der Zelle beeinflussen. Sowohl zu Forschungszwecken als auch für eine spätere optimale Regelung und Betriebsführung von PEM-FC sind daher Prozessdaten wie Temperatur und Feuchte unerlässlich. Da die Erfassung dieser Größen mit herkömmlichen elektronischen Sensoren nur schwer möglich ist, werden im Projekt „RealTempFC“ zum einen Methoden untersucht, diese Größen mit Hilfe sehr dünner glasfaserbasierter Sensoren simultan zu messen. Ergebnisse von optimierten Kalibrationsmethoden, sowie erste Messungen an einem PEM-FC-Demonstrator mit integrierten Sensorfasern zeigen das Potenzial der Methode. Die experimentelle Messtechnik wird für ein vertieftes Verständnis ergänzt durch multiphysikalische Simulationen der elektrochemischen und thermischen Vorgänge im Inneren der Brennstoffzelle. Weiterhin wurde das Potenzial der Mikro-Computertomographie zur zerstörungsfreien Strukturanalyse von PEM-FC sowie der integrierten Sensorglasfasern erfolgreich demonstriert.

1. Projektdaten

| | |
|---------------------------------------|--|
| Fördersumme | 34.800 Euro |
| Laufzeit | Januar bis Dezember 2022 |
| Fakultät/Einrichtung | Nuremberg Campus of Technology, Forschungsgruppe Dezentrale Energiewandlung und Speicherung (ENE) Institut für Angewandte Wasserstoffforschung, Elektro- und Thermochemische Energiesysteme (H ₂ -Ohm) Polymer Optical Fiber Application Center (Institut POF-AC) Fakultät für Angewandte Chemie Fakultät für Angewandte Mathematik, Physik und Allgemeinwissenschaften |
| Projektleitung | Prof. Dr.-Ing. Frank Opferkuch |
| Projektteam (falls Nennung gewünscht) | Prof. Dr.-Ing. habil. Rainer Engelbrecht, Prof. Dr. Jan Lohbreier, Prof. Dr. Maik Eichelbaum, Bastian Werner M. Sc., Dr. Roman Kruglov, Katharina Rostan B. Sc, Susanne Thiel M.Sc., Fabian Gumpert M.Sc., Lara Kefer B. Sc. |
| Kontakt Daten Projektleitung | E-Mail: frank.opferkuch@th-nuernberg.de |

2. Ausgangslage

Der Verkehrssektor befindet sich in einem Transformationsprozess vom Verbrennungsmotor hin zu nachhaltigeren Antriebssystemen. Bei Fahrzeugen mit hohem Reichweitenbedarf und transportierter Masse (Transport, Luftfahrt- und Schifffahrtssektor) ist eine rein elektrische Abdeckung mit Batterien nur schwer zu realisieren. Hier werden synthetische Kraftstoffe aus erneuerbaren Energien („e-Fuels“) und (grüner) Wasserstoff als Energieträger favorisiert. Eine Schlüsseltechnologie zur Umwandlung von Wasserstoff in Antriebsleistung sind dabei die Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen (PEM-FC). Die Relevanz dieser Technologie zeigt sich an dem hohen Forschungsinteresse marktführender Unternehmen auf diesem Gebiet, wie MAN, Daimler, Hyundai, Nikola, Siemens, Bosch, Schaeffler und andere.

Eine der größten Hürden auf dem Weg zur Markteinführung stellt die Lebensdauer der Brennstoffzellen im Fahrzeug dar. Während zum Beispiel bei schweren LKW mehr als 30.000 h Lebensdauer erforderlich sind, können mit dem Stand der Technik derzeit nur ca. 20.000 h erzielt werden. Während einige Einflussgrößen auf die Alterung der Zellen wie Betriebsweise, Umwelteinflüsse, Thermo- und Energiemanagement bekannt sind, besteht bei der Aufklärung von kausalen Zusammenhängen und bei Prognosemodellen derzeit noch Forschungsbedarf. Bekannt ist, dass einer der maßgeblichen Einflussfaktoren auf die Alterung der Zelle die Temperatur und die dadurch ausgelöste thermische Degradation des Elektrokatalysators darstellt. In einer Brennstoffzelle wird die chemisch gebundene Energie des Wasserstoffs zu etwa ähnlichen Anteilen in elektrischen Strom und Wärme umgewandelt, dabei können Wärmestromdichten von bis zu 10.000 W/cm² auftreten. Der optimale Temperaturbereich von den meistverwendeten Niedertemperatur-PEM-Brennstoffzellen liegt bei 70 – 80 °C. Inhomogenität in der Katalysatorbeladung, Ungleichverteilungen bei der Wasserstoffversorgung und bei der Erwärmung haben Verluste und ungleiche Temperaturverteilungen zur Folge und so erheblichen Einfluss auf Leistung, Degradation (zum Beispiel partielle Austrocknung, Katalysatorpartikelauflösung oder -agglomeration...) und Lebensdauer. Aufgrund des komplexen Aufbaus der Zelle aus Membran, porösen Gasdiffusionsschichten und geträgertem Elektrokatalysator und der sehr geringen Schichtdicken in der Zelle (Größenordnung: mm – µm) sind für die Validierung eines Simulationsmodells Messwerte aus dem Innern der Brennstoffzelle nötig. Experimentell können die Temperaturen in einem Brennstoffzellen-Stack nur mit PT100-Sensoren oder Thermoelementen punktuell am Zellgehäuse oder in den Ein- und Auslässen der Fluide zuverlässig bestimmt werden. Eine in-situ-Temperaturmessung in der Zelle ist mit den oben genannten Temperatursensoren nur schwer möglich, da diese zu groß, nicht chemisch inert, sowie elektrisch leitfähig sind. Berührungslose Temperaturmessverfahren wie das IR-Verfahren können in einem Stack aus baulichen Gründen in der Regel

nicht eingesetzt werden.

3. Ziele des Forschungsprojekts

Im Vorhaben soll eine neuartige, minimalinvasive, inerte und elektrisch isolierende optische Temperaturmesstechnik entwickelt und untersucht werden, die dazu beitragen soll, die lokale Temperaturverteilung in der Zelle aufzuklären und damit als Vorlaufforschung für weiterführende Arbeiten dienen.

Dafür soll ein anwendungsorientierter Prototyp beziehungsweise Demonstrator einer FBG-Messensorik in Brennstoffzellen und Elektrolyseuren zum Einsatz kommen. Ein Prüfstand für Brennstoffzellen und Prototypen von Zellen ohne Temperatursensorik ist bereits vorhanden. In diesen Zellen sollen verschiedene Sensoranordnungen und Einbaumöglichkeiten aufgebaut und untersucht werden, um schließlich die sowohl für den Betrieb als auch für die geforderten Messaufgaben am besten geeignete Konfiguration zu ermitteln. Auf Basis dessen wird ein funktionsfähiger Demonstrator an einer $5 \times 5 \text{ cm}^2$ -PEMFC-Zelle entwickelt und hinsichtlich seiner Funktionalität überprüft. Der Aufbau der Zelle und die Lokalisierung der Sonde im PEMFC-Demonstrator sollen mit Hilfe einer CT-Röntgenanalyse erforscht und in ein realitätsnahes 3D-CAD-Modell überführt werden. Das Modell wird eine Basis für weiterführende Arbeiten im Bereich der multiphysikalischen FEM-Simulation der Zelle und zur Interpretation der Messergebnisse mit dem Temperatursensor eingesetzt werden. Die experimentellen Ergebnisse, das Simulationsmodell und ein vertieftes Verständnis der multiphysikalischen Zusammenhänge in der Zelle bilden gemeinsam die Grundlage für ein erkenntnis- oder anwendungsorientiertes Forschungsvorhaben, das auf Basis der hier gewonnenen Ergebnisse in einem grundlagenorientierten Forschungsprogramm oder gemeinsam mit Industriepartnern beantragt werden soll.

4. Herangehensweise und Forschungsergebnisse

4.1 Sensorkonzept zur Messung von Temperatur und Feuchtigkeit

Die Implementierung eines faseroptischen Sensors innerhalb der Brennstoffzelle findet innerhalb der Strömungskanäle statt, die in Abbildung 1 als Flow Channel gekennzeichnet sind. Die Polymerelektrolyt-Membran ist für eine direkte Implementierung ungeeignet. Sie ist mit einer Dicke von ca. 15 bis 180 μm sehr dünn und darf nicht beschädigt werden, um ausschließlich für H^+ -Ionen leitend zu sein. Auch die Gasdiffusionsschicht (GDL) eignet sich nicht als Implementierungsort. Hier würde der Gastransport maßgeblich gestört werden. Lediglich in den Strömungskanälen (Flow channel) innerhalb der sogenannten Mono- oder Bipolarplatten aus Grafit ist eine Implementierung einer Glasfaser mit 125 μm Durchmesser denkbar. Hier sind bereits breite Kanäle mit ausreichender Höhe vorhanden. Außerdem kann hier mutmaßlich zusätzliches Material abgetragen werden, ohne auf die Reaktionsprozesse innerhalb der Zelle Einfluss zu nehmen, wie in Abbildung 1 angedeutet [Tölper & Lehmann, 2017].

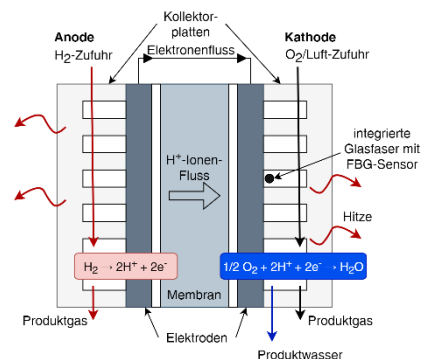


Abbildung 1: Implementierung einer Glasfaser zur Temperatur- und Feuchte-Sensorik in die Gaskanäle einer Brennstoffzelle. Bild: Rainer Engelbrecht

Sogenannte Faser-Bragg-Gitter (FBG) sind eine etablierte Methode zur faseroptischen Temperaturmessung. Als Sensor dient ein in den lichtführenden Kern einer Glasfaser eingeschriebenes Brechzahl-

Gitter. Dieses Gitter stellt eine periodische Modulation des Brechungsindex im Faserkern dar. Jede Gitterebene reflektiert partiell das auftreffende Licht. Für eine bestimmte schmalbandige Wellenlänge interferieren die kleinen Teilreflexionen konstruktiv und führen zu einem entsprechenden reflektierten Lichtspektrum, wie in Abbildung 2 dargestellt.

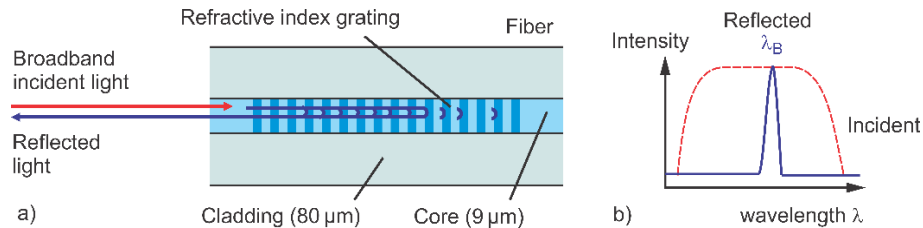


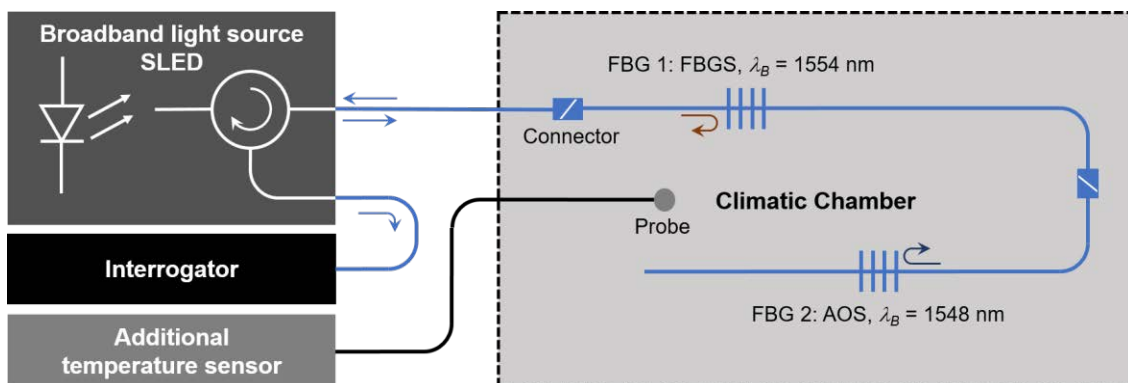
Abbildung 2: Schematische Darstellung Fiber Bragg Grating. Bild: Rainer Engelbrecht

Die reflektierte Bragg-Wellenlänge λ_B ist durch die Bragg-Bedingung in der folgenden Gleichung mit dem effektiven Brechungsindex n_{eff} und der geometrischen Periode Λ_g festgelegt:

$$\lambda_B = 2n_{eff} \cdot \Lambda_g$$

Durch Änderung einer dieser beiden Parameter n_{eff} oder Λ_g ändert sich die reflektierte Bragg-Wellenlänge. Durch Dehnung und Temperatur ergibt sich eine lineare Änderung der Bragg-Wellenlänge, die zur Bestimmung der Temperatur- beziehungsweise Dehnungsänderung verwendet werden kann. Außerdem kann mit dem gleichen Prinzip bei entsprechendem Aufbau des Sensors auch Feuchtigkeit gemessen werden, wenn beispielsweise die übliche Kunststoff-Ummantelung der Glasfaser durch Feuchte aufquillt.

Vor Einsatz in der Brennstoffzelle muss die FBG-Fasersensorik in einer Klimakammer mit einstellbarer Temperatur und Feuchte kalibriert werden. Abbildung 3 zeigt den Versuchsaufbau. Er umfasst eine breitbandige Lichtquelle (Denselight SLED) und einen Interrogator (IBSEN I-MON USB 256), der die Bragg-Wellenlänge misst. In Abbildung 3 sind beispielhaft zwei Gitter dargestellt; es könnten allerdings beliebig viele hintereinandergeschaltet werden, um gleichzeitig kalibriert zu werden und um später an mehreren Punkten entlang der Faser zu messen. Für eine zuverlässige Temperatur-Vergleichsmessung in räumlicher Nähe zu den FBGs wird zusätzlich ein gesonderter Temperatursensor (Sensirion SHT-85) in die Klima-



kammer gelegt.

Abbildung 3: Schematische Darstellung des Messaufbaus zur Kalibration der FBG-Sensoren. Bild: Projektbericht RealTempFC.

Zur Messung der beiden Parameter Temperatur und Feuchtigkeit werden zwei verschiedene FBGs verwendet. Ein FBG der Firma AOS ist empfindlich gegenüber Temperaturänderung und unabhängig von Feuchtigkeitsänderungen. Das zweite FBG der Firma FBGS weist durch seine Beschichtung mit ORMOCER® eine zusätzliche Empfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeit auf. Wie viele Polymere ist auch das Hybridpolymer ORMOCER® hygroskopisch und dehnt sich somit bei Feuchtebelastung aus. Mit den beiden gewählten Sensoren lässt sich ein lineares Gleichungssystem mit zwei Unbekannten (Temperatur und Feuchtigkeit) aufstellen und lösen. Mathematisch lässt sich das mit dem folgenden linearen Gleichungssystem beschreiben:

$$\begin{pmatrix} \Delta\lambda_1 \\ \Delta\lambda_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{T1} & S_{RH1} \\ S_{T2} & S_{RH2} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \Delta T \\ \Delta RH \end{pmatrix}$$

S_{T1} und S_{T2} sind dabei die Koeffizienten für Temperaturänderungen ΔT und Luftfeuchtigkeitsänderungen ΔRH des ersten FBGs.

Diese Koeffizienten müssen durch eine Kalibration in einer Klimakammer bestimmt werden. In der Kalibration wurden für die Faser-Bragg-Gitter folgende Sensitivitäten ermittelt (siehe Tabelle 1):

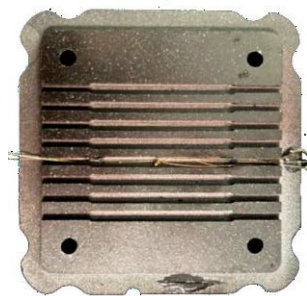
Tabelle 1: Sensitivitäten der Faser-Bragg-Gitter die als anoden- beziehungsweise kathodenseitiger Sensor verbaut werden.

| | ST | SRH |
|--------------------------------|---------------------------|---------------------------------|
| Kathodenseitiger Sensor | | |
| AOS (1548 nm) | 10,363 pm K ⁻¹ | 2,915 · 10 ⁻² pm/%RH |
| FBGS (1554 nm) | 12,858 pm K ⁻¹ | 2,5301 pm/%RH |
| Anodenseitiger Sensor | | |
| AOS (1555 nm) | 9,7006 pm K ⁻¹ | - |

Der Kalibrationsbereich lag hier zwischen 20 und 50 °C sowie zwischen 40 und 90 %RH. Durch Ermittlung der Wellenlängen in späteren Versuchen kann durch Invertierung des Gleichungssystems auf Temperatur und Feuchtigkeit innerhalb der Brennstoffzelle geschlossen werden. In Vorversuchen mit der Klimakammer am Institut POF-AC konnten Messwerte mit einer Standardabweichung von ca. 5 %RH und 0,4 K erzielt werden. Der gewählte kalibrierte Temperaturbereich liegt im Bereich der in diesem Projekt zu Demonstrationszwecken verwendeten einfachen PEM-FC-Zelle. Für Temperaturen bis 90 °C, die in industriellen PEM-FC auftreten, wurde zusätzlich eine neue, mehrfaktorielle Kalibrationsmethode erfolgreich demonstriert.

4.2 Implementierung der Sensor-Fasern in Bipolarplatten und Messergebnisse

Eine erste Implementierung wird an einer Bipolarplatte einer Brennstoffzelle mit offener Kathode vorgenommen. Dazu wurden, wie in Abbildung 4 erkennbar, zwei FBGs (AOS 1548 nm, FBGS 1554 nm) mittels 2K-Epoxyd-Klebstoff in den Randbereichen der Flusskanäle eingeklebt, sodass die Glasfaser frei in



den Flusskanälen liegt, ohne den Gasfluss zu stark zu stören.

Abbildung 4: Bipolarplatte mit zwei eingeklebten FBGs (AOS 1548 nm, FBGS 1554 nm) und einem NTC-Widerstand. Bild: Katharina Rostan, Projektbericht RealTempFC.

Anodenseitig wurde eine etwa 400 µm breite Nut in eine weitere Bipolarplatte gefräst. Diese wurde in Verlängerung eines Strömungskanal eingebracht. Das FBG (AOS 1555 nm) wurde dann in den gefrästen Kanal eingeklebt. Abbildung 5 zeigt sowohl eine vergrößerte Darstellung der Nut als auch die verklebte Faser in der Bipolarplatte.



Abbildung 5: Geprägter Kanal in der Bipolarplatte (a) und eingeklebte Faser mit FBG (AOS 1555 nm) in geprägte Bipolarplatte (b). Bilder: Katharina Rostan, Projektbericht RealTempFC.

Im Praxistest wird die laufende Brennstoffzelle an einen Potentiostaten (Zahner Zennium Pro mit Leistungspotentiostat PP211) angeschlossen, um eine elektrische Last zu simulieren und um simultan die Ströme und Spannungen an der Brennstoffzelle zu messen. Der zum Betrieb der Zelle benötigte Wasserstoff wird durch einen Elektrolyseur bereitgestellt. Die Brennstoffzelle wird für die Versuche in einem Stack mit zwei Membranen aufgebaut. In der zentralen Bipolarplatte befinden sich die eingebauten FBG-Sensoren. Für die kathodenseitige Messung wird die Brennstoffzelle für zehn Minuten bei konstanter Spannung betrieben. Kathodenseitig können bei Einstellung einer Zellenspannung von ca. 1,02 V die in Abbildung 6 oben dargestellten Ströme zwischen 200 und 700 mA erzielt werden. Dabei stellt sich nach etwa drei Minuten eine Temperatur von ca. 25,5 °C ein. Diese liegt auf einem Niveau von +2 K gegenüber der Startbedingung. Die Feuchtigkeit innerhalb der Brennstoffzelle pendelt sich über die zehnminütige Messdauer bei 98 %RH ein. Die Ströme schwanken mutmaßlich aufgrund einer nicht konstanten H_2 -Versorgung und somit eines nicht konstanten H_2 -Verbrauchs.

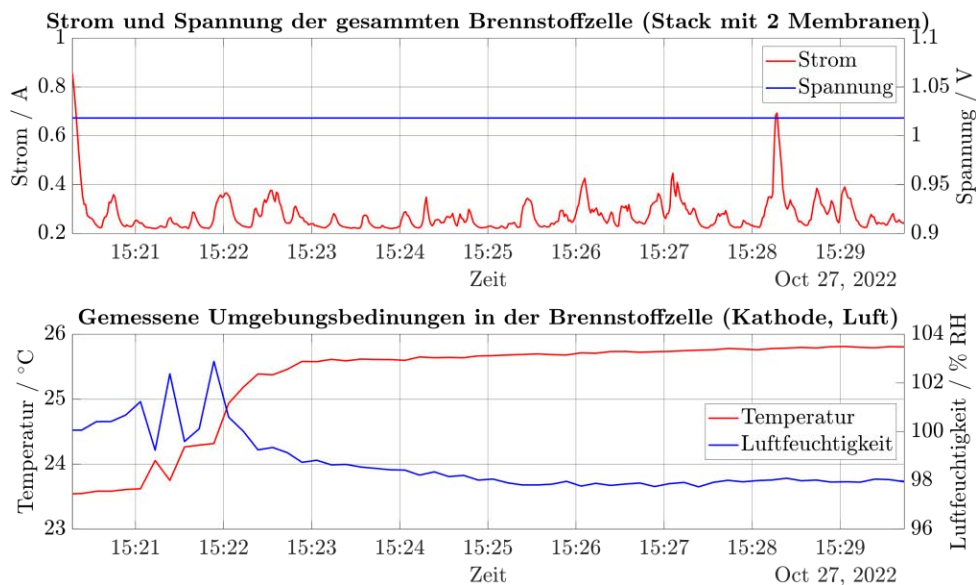


Abbildung 6: Messergebnisse für die kathodenseitige Messung innerhalb der Brennstoffzelle mit konstanter Last. Bild: Projektbericht RealTempFC.

Für die anodenseitige Messung wird die Brennstoffzelle für jeweils sechs Minuten bei konstanter Spannung betrieben. Danach wird die Belastung erhöht und somit die Spannung abgesenkt. Hierzu werden Spannungsschritte von 100 mV im Bereich zwischen 1,7 und 1,3 V eingestellt.

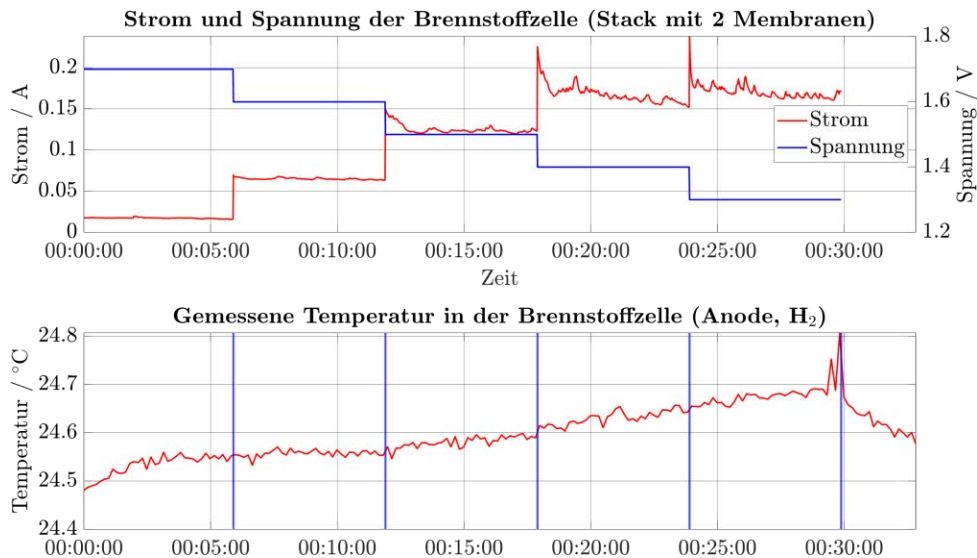


Abbildung 7: Anodenseitige Temperatur in der Brennstoffzelle bei Betrieb mit konstanten Laststufen. Bild: Projektbericht RealTempFC.

Abbildung 7 zeigt die gemessenen Strom- und Spannungswerte während des Brennstoffzellenbetriebs im oberen Plot. Im unteren Plot wird die mit dem FBG-Sensor (AOS 1555 nm) gemessene Temperatur dargestellt. Die blauen Linien stellen hier den Übergangzeitpunkt zwischen zwei Spannungsstufen dar.

Über den Gesamtmeszeitraum von 30 Minuten steigt die Temperatur um circa 0,3 K an. Dabei sieht es so aus, als dass durch jede Spannungsänderung ein höheres Temperaturniveau erreicht werden kann. Ein Anstieg der Temperatur unter Erhöhung der Last scheint plausibel zu sein. Nach dem Ende der Messung sinkt die Temperatur ab. Hierbei ist anzumerken, dass die geringen Temperaturen und Temperaturanstiege an der sehr einfachen, zu Versuchszwecken im Rahmen der Vorlauforschung verwendeten PEM-Brennstoffzelle liegen. Umso bemerkenswerter ist, dass selbst diese kleinen Temperaturanstiege mit der Fasersensorik detektiert werden konnten – als Proof-of-Concept des Ansatzes.

Am Institut POF-AC konnte somit gezeigt werden, dass die Implementierung von FBG innerhalb der Bipolarplatte möglich ist. Dazu eignen sich sowohl die offene Kathode als auch die geschlossene Anodenseite. In der zu Beginn durchgeführten Kalibration wurde gezeigt, dass der Sensor mit einem RMS-Fehler (RMSE) von $\pm 5\%$ für Feuchtigkeit und $\pm 0,4$ K für Temperatur arbeitet. Bei einer zehninütigen kathodenseitigen Messung unter konstanter Last wurde ein Temperaturanstieg von 2 K innerhalb der Zelle und eine eingeschwungene konstante Feuchtigkeit von 98 %RH gemessen. Anodenseitig konnte ebenfalls ein Temperaturanstieg gemessen werden. Hier betrug die Änderung +0,3 K zur Anfangstemperatur. Ein Vergleich zwischen den beiden Messungen kann aufgrund unterschiedlicher Messzyklen beziehungsweise unterschiedlicher Umgebungsbedingungen und mangelnder Kontrolle ebendieser momentan nicht gezogen werden.

Für tiefergehende Vergleichbarkeit und Reproduzierbarkeit sollte für weitere Messungen der Messaufbau verbessert werden. Insbesondere die Infrastruktur zur Kontrolle aller Eingangsparameter in die Brennstoffzelle spielt hier eine zentrale Rolle. So ist es wichtig, den H_2 -Fluss kontrollieren zu können, um gleichmäßige Ströme innerhalb der Zelle zu erzeugen. Gleichzeitig wäre eine gezielte Steuerung von Temperatur und Feuchtigkeit der Wasserstoff- und Sauerstoffzufuhr essenziell für die Reproduzierbarkeit der Messbedingungen. Darüber hinaus ist es mit Sicherheit interessant, diesen Sensor weiter auszubauen und Fasern mit mehreren FBGs zu verwenden. Damit könnten mehrere Punkte innerhalb der Zelle aufgelöst werden. Somit wäre eine orts aufgelöste Messung möglich. Weitere Messmethoden in der Faser wie Fluoreszenz-Lebensdauermessungen könnten zukünftig Auflösung, Reproduzierbarkeit und Absolutgenauigkeit der Multiparameter-Messung in Brennstoffzellen verbessern.

4.3 μ -CT Positionsbestimmung der Sensor-Faser in der Brennstoffzelle

In Zusammenarbeit mit Prof. Dr.-Ing. Dipl.-Wirt.-Ing. Michael Koch (Fakultät Maschinenbau und Versorgungstechnik, Institut für Chemie, Material- und Produktentwicklung OHM-CMP) wurde die Volumenstruktur der Brennstoffzelle mit Hilfe von Mikro-Computertomographie (μ -CT) erfolgreich rekonstruiert. Im Schnittbild in Abbildung 8 können alle relevanten Teile der Brennstoffzelle dargestellt und voneinander unterschieden werden. Insbesondere die Glasfaser hebt sich durch einen guten Kontrast von ihrem umgebenden Strömungskanal ab. Damit kann die exakte Position des Fasersensors bestimmt werden. Auch die Struktur der Membran-Elektroden-Einheit (Membrane Electrode Assembly, MEA) lässt sich in μ -CT Schnittbildern erkennen.

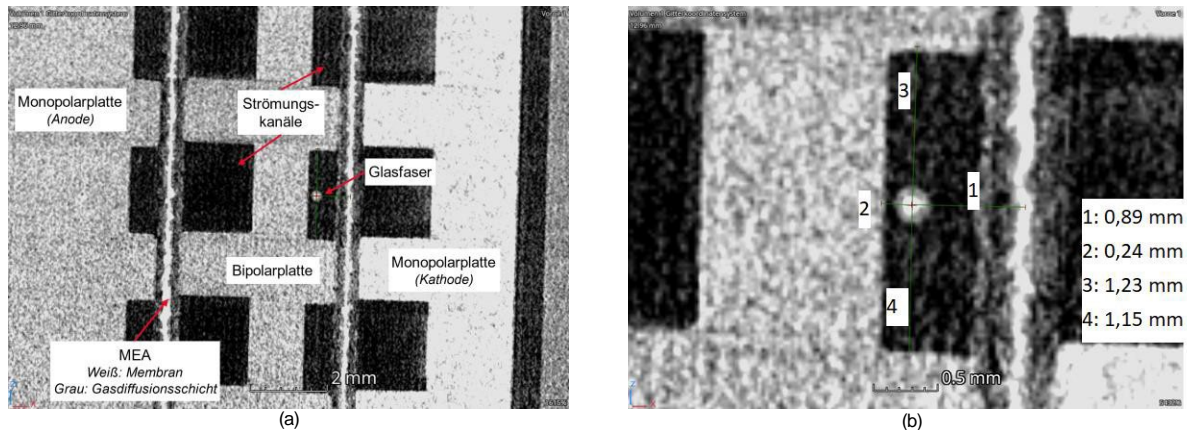


Abbildung 8: Schnittbild der Brennstoffzelle mit einer Sensor-Faser in XZ-Ebene (a), Vergrößerung und Bemaßung (b). Bild: Projektbericht RealTempFC.

Damit wurde erstmals das Potenzial der an der TH Nürnberg vorhandenen röntgenbasierten Mikro-Computertomographie demonstriert, mögliche Degradationseffekte oder Sensorpositionierungen von zusammengebauten Brennstoffzellen zerstörungsfrei zu untersuchen.

4.4 Simulation

4.4.1 Auswahl der Zelle zur Anpassung der Simulationsparameter

Für die simulative Untersuchung der Temperaturverteilung in einer PEM-Brennstoffzelle wurde zur Aufnahme experimenteller Daten das Brennstoffzellen-Testsystem Scribner 850e verwendet, das sich auf dem Future Driveline Campus in Nürnberg befindet und vom Labor für Umwelt- und Elektroanalytik der Fakultät Angewandte Chemie betrieben wird. Aufbau und Betriebstemperatur der Brennstoffzelle unterscheiden sich von der Brennstoffzelle, die für die Sensormessung verwendet wurde. Die Wahl fiel auf diese Brennstoffzelle, da wichtige Betriebs- (Temperatur, Feuchtigkeit und Massenströme der Arbeitsgase) und Materialparameter (elektrische-, Elektrolyt- und Wärmeleitfähigkeit der Materialien) zum Großteil bekannt sind beziehungsweise genau eingestellt werden können. Das Ziel für dieses Teilprojekt ist ein Simulationsmodell einer PEM-Brennstoffzelle, das die Temperaturverteilung in den verschiedenen Komponenten abbilden kann. Die Brennstoffzelle wurde mit der Software COMSOL Multiphysics simuliert, da hier verschiedene physikalische Phänomene gekoppelt betrachtet werden können.

4.4.2 Aufbau der Simulation in Bezug auf Geometrie und berücksichtigte physikalische Vorgänge

Für die Simulation ist es ausreichend, wenn nur ein Ausschnitt einer Brennstoffzelle modelliert wird. In Abbildung 9 ist das Simulationsmodell zu sehen, und die Komponenten einer Brennstoffzelle sind markiert. Die Brennstoffzelle setzt sich zusammen aus den Bipolarplatten (nicht im Simulationsmodell dargestellt), den Gaskanälen, den Gasdiffusionsschichten, den Elektroden und der protonenleitfähigen Membran in der Mitte. Die Bipolarplatten sind elektrisch leitfähig und beinhalten die Gaskanäle für die Arbeitsgase

(Wasserstoff auf der Anodenseite und Luft auf der Kathodenseite). Die Gasdiffusionsschichten verteilen die Gase gleichmäßig auf die Elektroden, an denen die chemischen Reaktionen stattfinden. Auf der Anodenseite wird Wasserstoff unter Elektronenabgabe elektrochemisch oxidiert, die verbleibenden Kationen (Protonen) diffundieren zum Ladungsausgleich durch die Polymerelektrolyt-Membran zur Kathodenseite. Die Elektronen werden über den externen Stromkreis unter Erzeugung eines Stromflusses zur Kathodenseite abgeleitet. Dort wird Sauerstoff unter Aufnahme der Elektronen aus dem externen Stromkreis und Reaktion mit den Protonen zu Wasser reduziert.

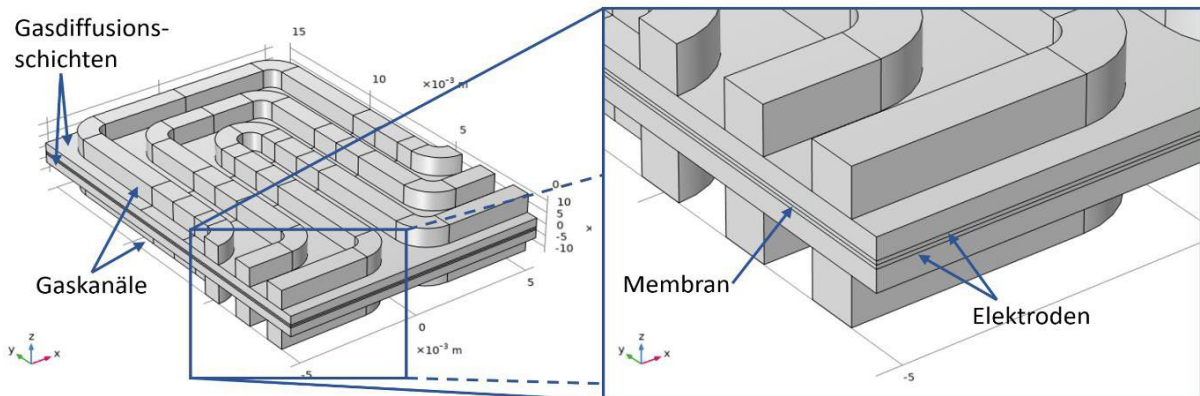


Abbildung 9: Gesamtes Simulationsmodell (a) und vergrößerter Ausschnitt um den zentralen Bereich des Modells (b). Bild: CP4GE

Obwohl der Fokus der Simulation auf der Temperaturverteilung innerhalb der Brennstoffzelle liegt, müssen verschiedene physikalische Phänomene mitberücksichtigt werden. Die Strömungen der Arbeitsgase, die chemischen Reaktionen auf Anoden- und Kathodenseite und die daraus resultierende Erwärmung der Brennstoffzelle werden simuliert. Hinzu kommt, dass die Brennstoffzelle im realen Betrieb durch ein Wärmemanagement auf konstanter Betriebstemperatur gehalten wird.

4.4.3 Auswertung der Ergebnisse

4.4.3.1 Temperaturverteilung innerhalb der Zelle

In Abbildung 10 sieht man die Temperaturen der verschiedenen Komponenten der Brennstoffzelle. Die Zelle wurde bei $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ betrieben, die initiale Temperatur der Arbeitsgase beträgt $62\text{ }^{\circ}\text{C}$. Aufgrund der Erwärmung durch die ablaufenden exothermen elektrochemischen Prozesse weist der innere Bereich der Brennstoffzelle eine höhere Temperatur auf als die äußeren Bereiche. Diese Temperaturverteilung ist auch in der Simulation der Brennstoffzelle unter gleichen Bedingungen zu sehen.

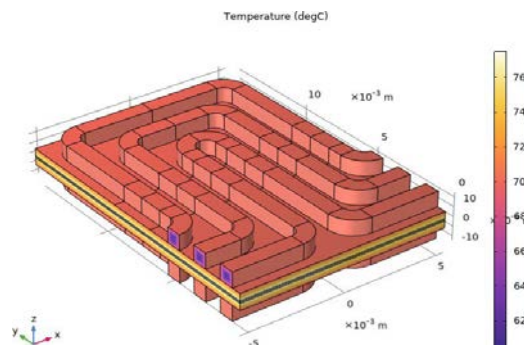


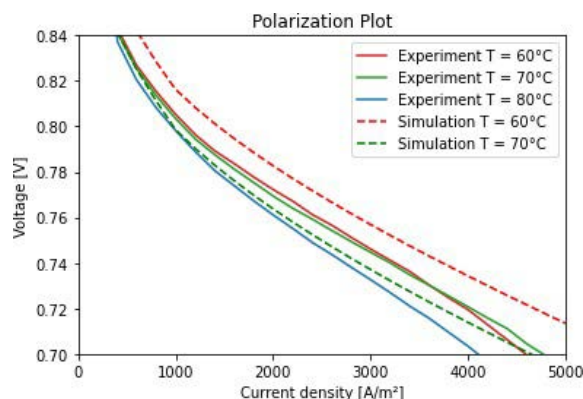
Abbildung 10: Simulative Temperaturverteilung innerhalb der Brennstoffzelle. Bild: CP4GE

Die Simulation zeigt die Temperaturerhöhung der inneren Schichten der Brennstoffzelle aufgrund der elektrochemischen Reaktionen. Beide Arbeitsgase strömen bei einer Temperatur von ca. $62\text{ }^{\circ}\text{C}$ in die Brennstoffzelle ein (siehe lila Bereiche am Eingang des oberen Gaskanals). Die Flussrichtung der Arbeitsgase bei der Simulation ist gegenläufig. Man erkennt, dass sich die Temperatur der Arbeitsgase an die von außen definierte Betriebstemperatur der Brennstoffzelle angleicht (siehe roten Bereich am

Ausgang des unteren Gaskanals).

4.4.3.2 Auswirkung der Temperatur auf die Effizienz der Brennstoffzelle

Die Temperaturentwicklung innerhalb der Brennstoffzelle ist besonders interessant, da die Temperatur maßgeblichen Einfluss auf die Effizienz hat. Eine etablierte Methode, die Effizienz einer Brennstoffzelle zu charakterisieren, ist die Messung der Spannung als Funktion der angelegten Last (U-I-Kennlinie) während des Betriebes. In Abbildung 11 sind U-I-Kennlinien dargestellt, die bei konstanter relativer Feuchtigkeit, aber unterschiedlichen Temperaturen der Arbeitsgase experimentell ermittelt wurden (durchgezogene Linien). Bei mittleren Stromdichten (2000 A/m² – 4000 A/m²) weist der Innenwiderstand der Brennstoffzelle ein Ohmsches Verhalten (linearer Verlauf) auf. Dieser Bereich ist für die Anwendung besonders interessant,



da die Brennstoffzelle dort ihre maximale Leistung erreicht.

Abbildung 11: U-I-Kennlinien aus Simulation und Experiment. Bild: CP4GE

Aus den experimentell ermittelten Daten in Abbildung 11 ist zu sehen, dass die U-I-Kennlinie bei der höchsten Betriebstemperatur von 80 °C generell niedriger ist und damit auch die Gesamtleistung der Zelle geringer ist als bei niedrigeren Temperaturen. Dieses Verhalten ist in der Simulation ebenfalls zu sehen, denn die U-I-Kennlinie bei 60 °C ist höher als bei 70 °C. Die simulierten U-I-Kennlinien haben den gleichen grundsätzlichen Verlauf wie die experimentell ermittelten Kennlinien. Im Simulationsmodell werden einige temperaturabhängige Materialparameter verwendet. Bei 80 °C sind diese nicht definiert, was der Grund für das Fehlen der U-I-Kennlinie ist. Die Kennlinien aus Experiment und Simulation sind nicht ganz deckungsgleich. Unbekannte Eingangsparameter und Materialeigenschaften sind vermutlich der Grund hierfür, denn in der Simulation müssen diese näherungsweise abgeschätzt werden.

4.4.4 Fazit der Simulationen

Ziel dieses Teilprojekts war es, die chemischen Vorgänge und die damit zusammenhängende Temperaturerhöhung einer PEM-Brennstoffzelle in einem dreidimensionalen Modell zu simulieren und die Temperaturverteilung und deren Einfluss auf die Leistung der Zelle näherungsweise abbilden zu können. Eine Veränderung der Betriebstemperatur hat Einfluss auf die U-I-Kennlinie und damit auf die Leistung der Brennstoffzelle.

Die Simulationsergebnisse können dieses Verhalten der Brennstoffzelle abbilden, Abweichungen der Ergebnisse lassen sich auf unbekannte Betriebs- und Materialparameter zurückführen. Aufgrund der unterschiedlichen verwendeten Brennstoffzellen können die Messdaten, die mithilfe der faseroptischen Temperatursensorik ermittelt wurden, nicht zur Überprüfung der Simulation verwendet werden, jedoch werden sie zukünftig wertvolle Validierungsmessdaten für die Simulation darstellen.

5. Nachhaltigkeit/Verwertung/wissenschaftliche Arbeiten

Die erfolgreichen Projektergebnisse sowohl auf der experimentellen als auch auf der simulativen Seite

waren nur durch eine intensive interdisziplinäre Zusammenarbeit innerhalb der TH Nürnberg möglich. Diese Zusammenarbeit zum Thema Brennstoffzellen soll zukünftig und nachhaltig ausgebaut werden. Dies stärkt den Forschungsschwerpunkt zum Leitthema „Energie“ der TH Nürnberg, insbesondere am Institut für Angewandte Wasserstoffforschung, Elektro- und Thermochemische Energiesysteme (H₂-Ohm).

Weiterhin werden die Kompetenzen für optische Sensorik und Simulationen in Energiesystemen am Institut Polymer Optical Fiber Application Center POF-AC) sowie bei der Forschungsgruppe Computational Physics For Green Energy (CP4GE) an der Fakultät AMP ausgebaut. Dies liefert eine hervorragende Basis zur gemeinsamen Beantragung von Forschungsprojekten im wissenschaftlichen sowie im industriellen Umfeld.

Die Forschungsergebnisse des Projektes RealTempFC sollen auf internationalen Fachkonferenzen vorgestellt werden – erste Beiträge wurden dazu bereits eingereicht.

6. Literatur

- N. A. David, P. M. (2010). Simultaneous In Situ Measurement of Temperature and Relative Humidity in a PEMFC Using Optical Fiber Sensors. *Journal of The Electrochemical Society*, 157(8), 1173.
- Nigel A. David, P. M. (2009). In-fibre Bragg grating sensors for distributed temperature measurement in a polymer electrolyte membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 376-380.
- Tölper, J., & Lehmann, J. (2017). *Wasserstoff und Brennstoffzelle*. Berlin; Heidelberg: Springer Vieweg.

Sicherheit in der E-Mail-Kommunikation – Erhebung des Stands in der Praxis zur Verbesserung durch zielgerichtete Maßnahmen

Prof. Dr. Ronald Petrlc

Fakultät Informatik

Zusammenfassung:

Die Frage, ob (sensible) personenbezogene Daten ohne weitere Maßnahmen (wie etwa Ende-zu-Ende-Verschlüsselung) per E-Mail übermittelt werden dürfen, beschäftigt die Datenschutzwelt seit Jahren. Die Anforderungen an die sichere Konfiguration der Mailserver-Infrastruktur seitens der Datenschutzaufsichtsbehörden sind sehr hoch. Im Rahmen der Vorlaufforschung wurde ein großflächiger Test der Mailserver-Infrastruktur von rund 4.000 Gesundheitseinrichtungen in Deutschland durchgeführt, um zu ermitteln, ob die Sicherheitsvorgaben von den Gesundheitseinrichtungen in der Praxis eingehalten werden. Das Ergebnis ist äußerst besorgniserregend: lediglich 1 % der Mailserver der untersuchten Gesundheitseinrichtungen halten die Vorgaben ein und somit wäre eine Übermittlung von Gesundheitsdaten per E-Mail (die in der Praxis gang und gäbe ist) gänzlich unzulässig. Im Rahmen der Vorlaufforschung wurde des Weiteren ein Verfahren entwickelt, das es Nutzern erlaubt, im Voraus ermitteln zu können, ob ihre E-Mail den gewünschten Empfänger auf sichere Art und Weise erreichen wird – und damit die Übermittlung auch rechtlich zulässig ist.

1. Projektdaten

| | |
|---------------------------------------|--|
| Fördersumme | 34.764 Euro |
| Laufzeit | Januar 2022 bis Dezember 2022 |
| Fakultät/Einrichtung | Fakultät Informatik |
| Projektleitung | Prof. Dr. Ronald Petrlic |
| Projektteam (falls Nennung gewünscht) | Leo Dessani |
| Kontakt Daten Projektleitung | E-Mail: ronald.petrlic@th-nuernberg.de |

2. Ausgangslage

E-Mails stellen ein beliebtes Kommunikationsmittel sowohl im privaten als auch im geschäftlichen Umfeld dar. In vielen Köpfen herrscht das Bild vor, dass E-Mails mit Postkarten vergleichbar wären: jeder könne diese lesen. Ganz so ist es nicht, denn standardmäßig wird in der Praxis zumindest versucht, E-Mails verschlüsselt zwischen den beteiligten Mailservern auszutauschen.

In rund 90 % der Fälle (weltweit) ist dies laut Zahlen von Google auch der Fall; in Deutschland liegt der Anteil sogar noch höher.¹ Das Problem besteht nun darin, dass in den anderen Fällen (10 % weltweit), die E-Mails einfach im Klartext zwischen den Mailservern ausgetauscht werden (und Angreifer auf dem Übertragungsweg diese damit tatsächlich einfach mitlesen könnten).

Für Versender von E-Mails ist im Vorhinein nicht klar, ob ihre E-Mails gesichert zum Empfänger gelangen werden oder nicht. Aus diesem Grund gilt die E-Mail-Kommunikation unter Datenschützern als äußerst problematisch. Seit Jahren wird debattiert, ob personenbezogene Daten per E-Mail übermittelt werden dürfen.

Im Jahr 2020 haben die deutschen Aufsichtsbehörden Vorgaben zur sicheren E-Mail-Kommunikation veröffentlicht.² Die Vorgaben legen genau fest, unter welchen Umständen (sensible) personenbezogene Daten per E-Mail ausgetauscht werden dürfen.

¹ Google Transparency Report: "E-Mail-Verschlüsselung bei der Übertragung", <https://transparencyreport.google.com/safer-email/overview>

² Orientierungshilfe der Konferenz der unabhängigen Datenschutzaufsichtsbehörden des Bundes und der Länder: „Maßnahmen zum Schutz personenbezogener Daten bei der Übermittlung per E-Mail“, https://mail-sicherheit.jetzt/wp-content/uploads/2021/07/orientierungshilfe_dks_email_2021.pdf

3. Ziele des Forschungsprojekts

Im Rahmen der Vorlaufforschung sollte zunächst ein Lagebild erstellt werden, das Auskunft darüber gibt, ob die verantwortlichen Stellen (das heißt Unternehmen und Behörden) in Deutschland die Vorgaben der Aufsichtsbehörden einhalten oder nicht. Mithilfe des Lagebilds kann eine Sensibilisierung der verantwortlichen Stellen durchgeführt werden – es wird durch das Lagebild aufgezeigt, inwieweit Handlungsbedarf besteht.

In einem zweiten Schritt sollte auch ein Verfahren entwickelt werden, das es Versendern von E-Mails ermöglicht zu erkennen, ob ihre E-Mails die gewünschten Empfänger auf sicherem Wege erreichen wird oder nicht. Diese Prüfung schafft Transparenz für die Versender: es ist damit noch vor dem Versand einer E-Mail ersichtlich, wie sicher der Übertragungsweg ist. Sollte sich bei der Prüfung herausstellen, dass der Übertragungsweg für die Art der zu übermittelnden Daten nicht ausreichend sicher ist, so ist ein anderes Kommunikationsmittel zu wählen. Mithilfe dieses Verfahrens ist es also möglich, die Sicherheit der zu versendenden Daten und die Einhaltung der datenschutzrechtlichen Vorgaben zu gewährleisten.

4. Herangehensweise und Forschungsergebnisse

Für die Erstellung des Lagebilds wurde zunächst ein Bereich gesucht, in dem Sicherheit und Datenschutz von großer Bedeutung sind: die Wahl fiel auf den Gesundheitsbereich. Im nächsten Schritt mussten E-Mail-Adressen von deutschen Gesundheitseinrichtungen (Arztpraxen, Krankenhäusern, etc.) ermittelt werden, um die zuständigen Mailserver einem Test unterziehen zu können. Es stellte sich heraus, dass das Ärzte-Portal [jameda.de](https://www.jameda.de) die benötigten Daten bereithalten würde, und so wurde das Ärzte-Portal mit einem selbst entwickelten Web-Crawler automatisiert nach E-Mail-Adressen von Gesundheitseinrichtungen durchforstet. Im Ergebnis erhielten wir E-Mail-Adressen von rund 4.000 Gesundheitseinrichtungen aus ganz Deutschland.

Mithilfe einer selbst entwickelten Prüfplattform wurden nun in weiterer Folge die zuständigen Mailserver der Gesundheitseinrichtungen geprüft. Das Ergebnis ist äußerst ernüchternd. Lediglich 30 % halten die Vorgaben der Aufsichtsbehörden zur E-Mail-Kommunikation bei normalem Risiko ein. In Abbildung 1 ist zu sehen, dass 70 % der Mailserver immer noch die veralteten Versionen SSL 2 bis TLS 1.1 – die nicht mehr dem Stand der Technik entsprechen und zum Teil gravierende Lücken aufweisen – unterstützen. Im Gesundheitsbereich ist in der Regel bei der E-Mail-Kommunikation allerdings nicht „nur“ von einem normalen Risiko, sondern von einem hohen Risiko auszugehen – sofern Gesundheitsdaten per E-Mail übermittelt werden sollen. Die entsprechenden Vorgaben der Aufsichtsbehörden bei hohem Risiko werden nach unseren gewonnenen Erkenntnissen überhaupt nur von 1 % der geprüften Mailserver eingehalten.

Das heißt im Umkehrschluss, dass 99 % der geprüften Gesundheitseinrichtungen keine Gesundheitsdaten per E-Mail mit Patienten oder anderen Gesundheitseinrichtungen austauschen dürfen. Aus der Praxis ist allerdings bekannt, dass der Austausch von Gesundheitsdaten per E-Mail an der Tagesordnung ist.

Mit unserem entwickelten und auf der Website <https://www.mail-sicherheit.jetzt> laufend aktualisierten Lagebild weisen wir auf diese Problematik hin und fordern die Einhaltung der datenschutzrechtlichen Vorgaben, um die Gesundheitsdaten der Bürger ausreichend zu schützen.

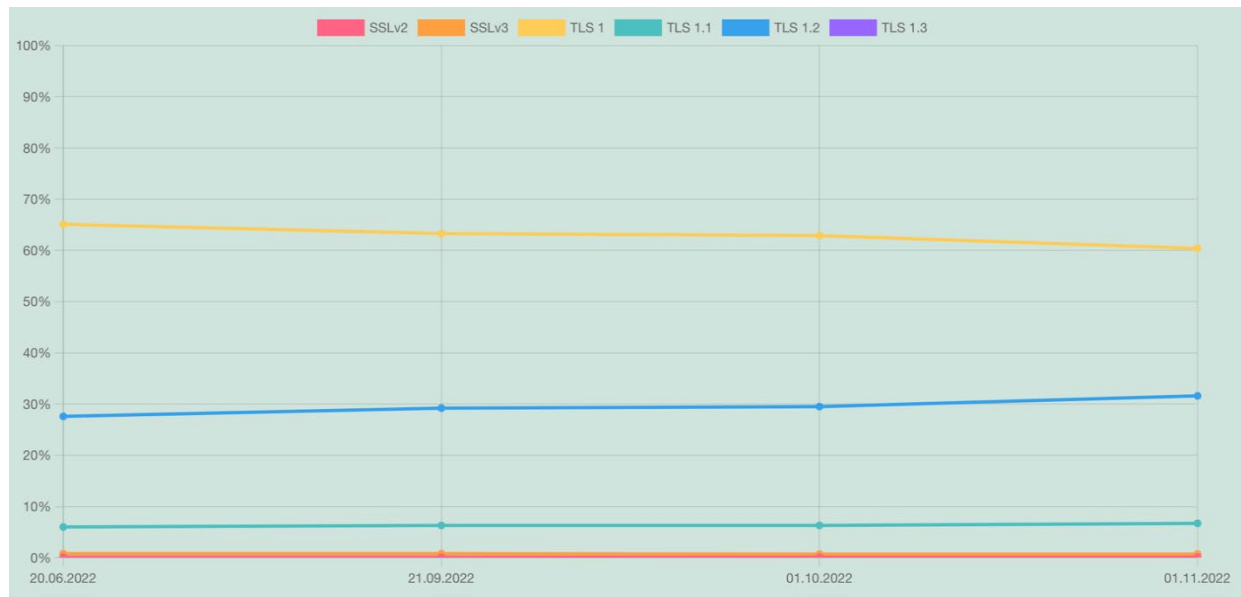


Abbildung 1: Verteilung der niedrigsten TLS-Versionen auf die getesteten Domains. Bild: Ronald Petrlic

Um das Verfahren zur vorausgehenden Erkennung der Sicherheit des Übermittlungswegs zu entwickeln, wurde der in der Praxis am häufigsten genutzte Mailserver „postfix“ dahingehend erweitert, dass vor der Weiterleitung einer E-Mail der Ziel-Mailserver einer Überprüfung auf bestimmte Sicherheitsmaßnahmen (wie genutzte TLS-Versionen, Nutzung von DNSSEC & DANE, etc.) hin untersucht wird. Sollte der Versender der E-Mail angegeben haben, dass die zu versendende E-Mail ausschließlich über eine sichere Verbindung übermittelt werden darf – weil etwa sensible personenbezogene Daten übermittelt werden sollen –, so wird die E-Mail nur übermittelt, wenn die Verbindung das gewünschte Sicherheitsniveau aufweist. Ansonsten wird die E-Mail nicht weitergeleitet und der Versender wird darüber informiert und sollte ein anderes Kommunikationsmittel wählen. Mit diesem Verfahren ist es beispielsweise nun möglich, dass ein Patient (oder eine Gesundheitseinrichtung) vor dem Versand sensibler Gesundheitsdaten an eine Gesundheitseinrichtung angibt, dass die E-Mail ausschließlich dann übermittelt werden darf, wenn der Übermittlungsweg ausreichend abgesichert ist. Damit werden die Gesundheitsdaten geschützt und Versender begehen keine ungewollten Datenschutzverletzungen.

5. Nachhaltigkeit/Verwertung/wissenschaftliche Arbeiten

Im Rahmen der Vorlaufforschung sind zwei wissenschaftliche Publikationen entstanden. [1] [2]

Die Studie zur Sicherheit im Gesundheitswesen wurde auch in der wichtigsten deutschsprachigen Computerzeitschrift c't ausführlich beschrieben. Dadurch wurden die Ergebnisse – und die Hinweise zur richtigen Umsetzung – einer breiten Leserschaft bekannt gemacht. Prof. Dr. Ronald Petrlic hat die Ergebnisse außerdem bei der diesjährigen Herbstkonferenz des BvD (Bundesverband der Datenschutzbeauftragten) vorgestellt, um die Datenschutzbeauftragten in Unternehmen auf die Problematik hinzuweisen. Dessani und Petrlic haben auch einen Beitrag zur Sensibilisierung zu dem Thema für die BvD News verfasst. Darüber hinaus sind die gewonnenen Erkenntnisse in die Gesetzeskommentierungen von Petrlic eingeflossen (Kommentierungen zur Datensicherheit im juris Praxiskommentar zum Elektronischen Rechtsverkehr und im Beck-Kommentar zum Datenschutz im Internet).

Unter der Adresse <https://www.mail-sicherheit.jetzt> wurde von Dessani und Petrlic eine Website eingerichtet, über die zum Thema E-Mail-Sicherheit informiert wird und auf der regelmäßig neue Tests von Mailservern bereitgestellt werden, um ein aktuelles Lagebild zu liefern. Die Test-Infrastruktur wurde im Rahmen der Vorlaufforschung aufgebaut.

Das Verfahren zur vorausgehenden Erkennung der Sicherheit des Übermittlungswegs wird nun in Folge weiterentwickelt und es wird angestrebt, im Rahmen eines Projekts mit einem Industriepartner dieses Verfahren in die Praxis zu überführen.

6. Literatur

- [1] Lange, C., Chang, T., Fiedler, M., Petrlc, R. (2023). An Email a Day Could Give Your Health Data Away. In: Garcia-Alfaro, J., Navarro-Arribas, G., Dragoni, N. (eds) Data Privacy Management, Cryptocurrencies and Blockchain Technology. DPM CBT 2022 2022. Lecture Notes in Computer Science, vol 13619. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-031-25734-6_4
- [2] Körber, M., Dessani, L.V., Petrlc, R. (2023). MTA Extension for User-Friendly Enforcement of Mandatory TLS Encryption. In: Barolli, L. (eds) Advanced Information Networking and Applications. AINA 2023. Lecture Notes in Networks and Systems, vol 654. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-031-28451-9_42

C-Mat – Carbon-nanoverstärkte Kunststoffmaterialien

Prof. Dr. rer. nat. Gerd Wehnert

Angewandte Chemie/Lehr- und Forschungsgebiet für Makromolekulare Chemie und Kunststofftechnik

Prof. Dr.-Ing. Dominik Söthje

Angewandte Chemie/Lehr- und Forschungsgebiet für Makromolekulare Chemie und Kunststofftechnik

Dipl.-Ing Herbert Schlachter, M. Eng.

Angewandte Chemie/Lehr- und Forschungsgebiet für Makromolekulare Chemie und Kunststofftechnik

Florian Bauer, M. Sc.

Angewandte Chemie/Lehr- und Forschungsgebiet für Makromolekulare Chemie und Kunststofftechnik

Zusammenfassung:

In diesem Vorlaufforschungsprojekt sollen kommerzielle Carbon Nanotubes (CNTs), die als Agglomeratpulver anfallen, durch geeignete Additive funktionalisiert und vereinzelt werden, um sie in eine Epoxidharzmatrix einzubetten. Die CNTs wurden in Lösungen verschiedener aromatischer Moleküle mittels Ultraschallbad dispergiert und die Partikelgrößenverteilung durch Lichtstreuung bestimmt. Es ließ sich eine partielle Verschiebung der Partikelgrößen durch die Einwirkung der Additive zu kleineren Durchmessern beobachten. Aufbauend auf den Ergebnissen wurden die CNTs in Lösung mit aromatischen Molekülen funktionalisiert und anschließend durch ein Dreiwalzwerk in ein Epoxidharz eingearbeitet. Die hergestellten Komposite wurden mechanisch geprüft, eine Steigerung der Festigkeit war aber bislang nicht zu beobachten. Wir vermuten, dass die Auflösung der CNT-Knäuel und die Verhinderung der CNT-Re-Agglomeration entscheidend für die Wirksamkeit der Verstärkung ist.

1. Projektdaten

| | |
|---------------------------------------|---|
| Fördersumme | 35.000 Euro |
| Laufzeit | Januar bis Dezember 2022 |
| Fakultät/Einrichtung | Angewandte Chemie Lehrgebiet für Makromolekulare Chemie und Kunststofftechnik |
| Projektleitung | Prof. Dr. rer. nat. Gerd Wehnert |
| Projektteam (falls Nennung gewünscht) | Prof. Dr.-Ing. Dominik Söthje Dipl.-Ing. Herbert Schlachter, M. Eng. Florian Bauer, M. Sc. Dr. Christoph Bittner |
| Kontaktdaten Projektleitung | E-Mail: gerd.wehnert@th-nuernberg.de |

2. Ausgangslage

Im Lehrgebiet Makromolekulare Chemie und Kunststofftechnik der TH Nürnberg sind zwei Bereiche kombiniert, die an Hochschulen und Universitäten üblicherweise an unterschiedlichen Fakultäten beheimatet sind. An Räumlichkeiten stehen Laboratorien für die Synthese und Analyse von Polymeren, für die Verarbeitung und Prüfung von Kunststoffen sowie ein Labor für Mikroskopie zur Verfügung.

Es können alle gängigen Polymere und Additive synthetisiert und analysiert werden (GPC, Spektroskopie, Viskosimetrie, thermische Analyse). Eine anschließende Aufbereitung der Polymere und Verarbeitung der Formmassen (Walzwerk, Presse, Extruder, Spritzgussmaschine) ermöglicht die Herstellung von Kunststoff-Prüfkörpern. Diese können dann mit unterschiedlichen Methoden charakterisiert werden (Licht- und Elektronenmikroskopie, Thermoanalyse, mechanische Prüfung). Das Personal besteht aus zwei Forschungsprofessoren, dem Laboringenieur und drei weiteren, mit Drittmitteln finanzierten Chemikern/-innen. Neben Industrieaufträgen (Entwicklungsprojekten, Schadensanalysen) wird auch an staatlichen Förderprojekten gearbeitet. In den letzten Jahren lief das durch das Luftfahrtforschungsprogramm des BMWi geförderte Projekt „Hochfeste Verbundkunststoffe auf der Basis von Carbonfasern, Carbon-Nanotubes und neuartigen Additiven für die Luftfahrt (CaLEnA)“. Dieses wurde 2014 durch die Vorlauforschung der Hochschule ermöglicht und endete im Mai 2022. Weitere Forschungsschwerpunkte liegen im Recycling von faserverstärkten Duromeren und dem 3D-Druck von harzbasierten Kunststoffen für dentale Anwendungen. Carbon Nanotubes (CNTs) sind eine Modifikation des Kohlenstoffs, die aufgrund ihres strukturellen Aufbaus eine besonders hohe mechanische Festigkeit von bis zu 30.000 MPa aufweisen. Aufgrund der geringen Dichte von 1,3 g/cm³ und der hohen Wirksamkeit als Füllstoff bei geringen Gewichtsanteilen sind solche Carbon-Nanopartikel prädestiniert zur Verstärkung von Kunststoffen. So könnten neue hochfeste Materialien für den immer wichtiger werdenden Leichtbau entstehen.

Der praktische Einsatz von CNTs als Füllstoff erweist sich jedoch als schwierig. Aufgrund von hohen van-der-Waals-Kräften zwischen den Carbon-Partikeln und den inkompatiblen Wechselwirkungen zwischen CNTs und der Kunststoffmatrix neigen die Materialien zu einer ausgeprägten Agglomerat-Bildung (siehe REM-Aufnahme in Abbildung 1). Agglomerierte Teilchen werden vom Kunststoff nur unvollständig benetzt und können die mechanischen Eigenschaften des Polymers sogar verschlechtern. Folglich sind die Schlüsselfaktoren für die effektive Anwendung der neuen Kohlenstoffmaterialien in Kunststoffcompounds die Dispergierung der Teilchen zu Einzelpartikeln und die gute Wechselwirkung zwischen Polymermatrix und Kohlenstoff-Füllstoff. Ein mögliches Verfahren stellt die nicht kovalente Funktionalisierung dar. Hierzu wurde ein Phasenvermittler-Additiv verwendet, das sowohl mit den CNTs als auch mit dem Kunststoff sehr gute Wechselwirkungen zeigt. Die Arbeitsgruppe um Prof. Dr. rer. nat. Gerd Wehnert hat auf diesem Gebiet einen innovativen Lösungsansatz ausgearbeitet, der bereits zum Patent (DE 10 2015 102 553) angemeldet wurde [1]. Spezielle Elektronenmangel-Aromaten, die komplementäre Quadrupol-Momente ausbilden, können besonders starke Wechselwirkungen mit der CNT-Oberfläche eingehen. Zu diesen sogenannten π - π -Wechselwirkungen zwischen Aromaten und kondensierten aromatischen Systemen sind verschiedene Publikationen zu finden [2], [3]. Die Funktionalisierung der CNTs soll in diesem Projekt nicht-kovalent über π - π -Wechselwirkungen erreicht werden. Das heißt, die CNTs werden nicht chemisch an die Additiv-Moleküle gebunden. Dadurch soll sichergestellt werden, dass keine Beeinträchtigung der mechanischen Eigenschaften der CNTs eintritt. In der Regel erfolgt die nicht-kovalente Funktionalisierung durch eine Behandlung mit Ultraschall in Lösung, Zentrifugation und anschließende Filtration. Die Einwirkung mit Ultraschall soll die CNT-Agglomerate aufspalten und so die Nanoröhren voneinander trennen. Ein geeignetes Additiv würde sich dann zwischen den CNTs anlagern und eine Reagglomeration unterbinden [4], [5].

3. Ziele des Forschungsprojekts

Ziel des Forschungsprojekts war es, die CNTs vor der Einarbeitung in eine Epoxidharzmatrix durch ein spezielles Quellungsreagenz in einzelne CNTs zu separieren. In einem ersten Schritt wurden unterschiedliche Quellungsreagenzien getestet und ein Quellungsverfahren ausgearbeitet. Die Charakterisierung der Separation in einzelne CNTs sollte durch Partikelgrößenbestimmung erfolgen. Im zweiten Schritt war die mechanische Dispergierung der funktionalisierten und vereinzelteten CNTs mittels Dreiwalzwerk in eine Epoxidharzmatrix geplant. Das Additiv soll chemisch an die Harzmatrix gebunden werden, um eine Verankerung der CNTs in der Matrix sicherzustellen. Nach der Aushärtung wurden Prüfkörper hergestellt, aus denen sich die Festigkeit und das E-Modul bestimmen ließen. Schlussendlich sollte eine wirksame Übertragung der mechanischen Eigenschaften auf die Matrix erfolgen.

4. Herangehensweise und Forschungsergebnisse

CNTs weisen einzigartige mechanische, elektrische und thermische Eigenschaften auf. CNTs sind – chemisch gesehen – große, kondensierte aromatische Systeme, die zu einer Röhre zusammengerollt sind. Eine Einarbeitung von CNTs in eine Polymermatrix könnte zu qualitativ hochwertigen Kompositen führen, die eine breite Anwendung vom Automobilbereich bis hin zur Luft- und Raumfahrt ermöglichen würden. Trotz vorheriger Bemühungen sind derartig hergestellte Komposite den bisherigen theoretischen Vorstellungen noch weit unterlegen und haben nur geringfügige Verbesserungen gegenüber den unmodifizierten Polymeren gezeigt. Die Probleme, die einer signifikanten Verbesserung der Eigenschaften im Weg stehen, sind zum einen die zum Teil schlechten Wechselwirkungen der Polymer-CNT-Grenzflächen sowie die Neigung der CNTs zur Agglomeration. Die starken van-der-Waals-Kräfte zwischen den Röhren sowie deren Krümmung, die zu einer Verfilzung führen, machen die gleichmäßige Verteilung der CNTs in Polymeren zu einer großen Herausforderung. Die Agglomerate sind nicht dazu in der Lage, die mechanischen Einwirkungen auf das Komposit vollständig aufzunehmen und führen im Gegenteil zu einer Schwächung des Materials. Eine effiziente Dispergierung und Stabilisierung der Partikel in der Matrix ist deshalb eine Voraussetzung zur Herstellung eines Epoxid-CNT-Komposits.

Um die genaue Morphologie der CNTs zu untersuchen, wurden Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop gemacht. In diesem Projekt wurden CNTs der Firma Nanocyl (Sambreville, Belgien) verwendet (NC7000®).

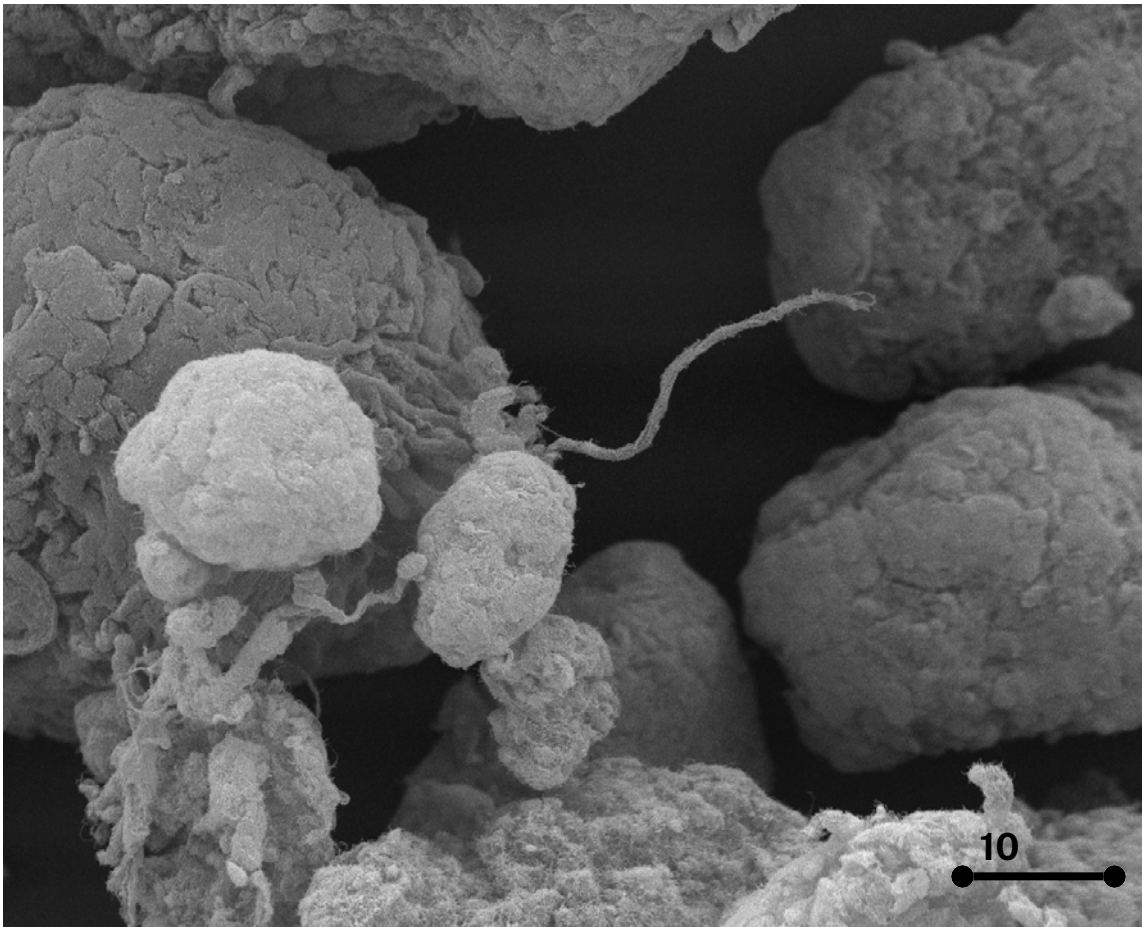


Abbildung 1: CNTs in 3000-facher Vergrößerung. Bild: Christoph Bittner

Bei einer 3000-fachen Vergrößerung sind die CNT-Agglomerate sehr gut zu erkennen. Die Agglomerate haben einen Durchmesser von bis zu 100 µm. Bei einer noch stärkeren Vergrößerung lassen sich die einzelnen Carbon-Nanotubes erkennen (Abbildung 2).

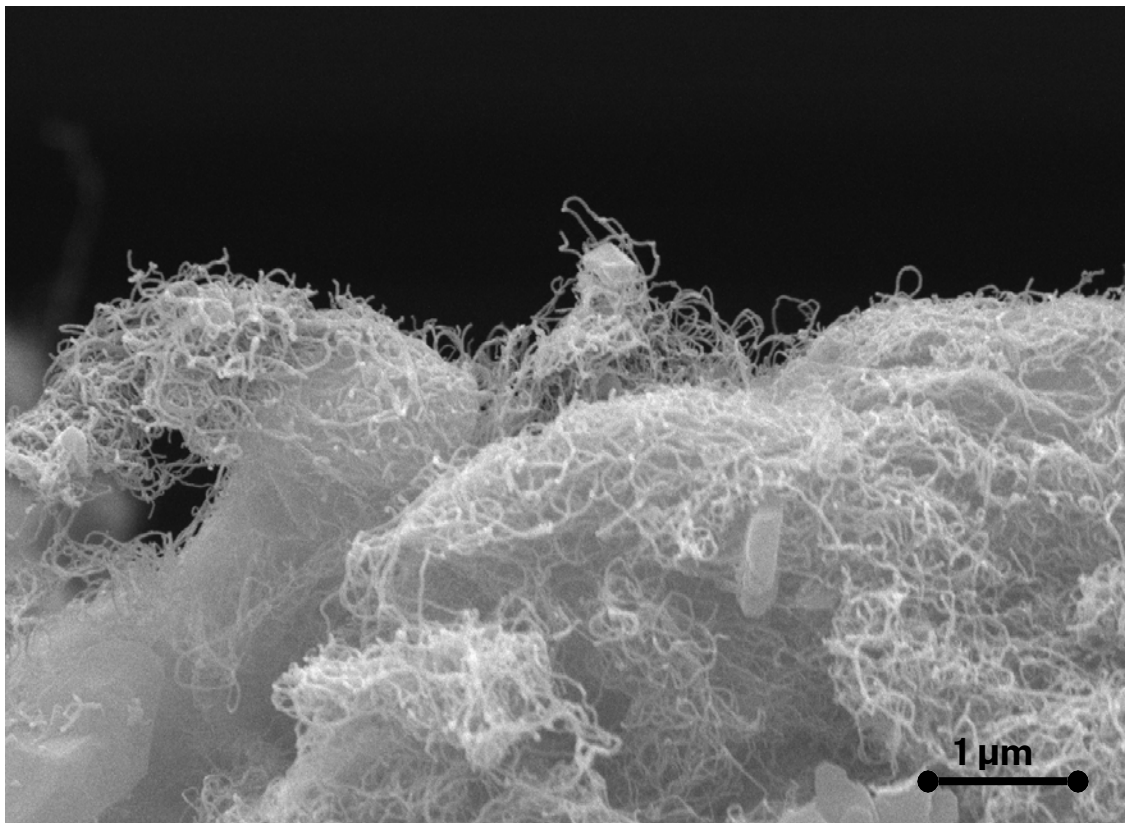


Abbildung 2: CNTs mit 25000-facher Vergrößerung. Bild: Christoph Bittner

Es ist deutlich zu erkennen, dass die CNTs nicht wie in der Modellvorstellung als gerade Röhren vorliegen, sondern vielmehr knäuelartige Strukturen bilden. Begünstigt werden diese Knäuel durch die starke Schlaufenbildung einzelner CNTs, wie es in Abbildung 2 deutlich zu erkennen ist. Die gekrümmte Struktur der einzelnen CNTs lässt auch darauf schließen, dass diese nicht vollständig sp^2 -hybridisiert sein können. Lägen ausschließlich sp^2 -hybridisierte Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen vor, wäre eine Drehung der Bindung nicht möglich, sodass Krümmungen der Röhren ausgeschlossen sein sollten.

Die Erkenntnisse aus den Elektronenmikroskop-Aufnahmen waren somit von großer Bedeutung, da die Modellstruktur der CNTs nicht bestätigt werden kann und sich somit die Auflösung der CNT-Knäuel bis zur Vereinzelung als deutlich schwieriger erweist als zunächst angenommen.

In vorherigen Forschungen im Labor der Makromolekularen Chemie an der Technischen Hochschule Nürnberg Georg Simon Ohm wurde bereits das Dispersionsverhalten von CNTs untersucht. So hat O. Repp zum Beispiel festgestellt, dass Elektronenmangelverbindungen sehr starke Wechselwirkungen zu den Kohlenstoffnanoröhren ausgebildet haben, die zu einer verstärkten Agglomeration und Sedimentation führten. Aromaten mit Elektronenüberschuss sind jedoch in der Lage, die CNT-Dispersion zu stabilisieren, sodass es zu keiner Sedimentation kommt [6]. Aromaten mit +I- oder +M-Substituenten, die diesen Elektronenüberschuss bewirken, sollen deshalb als mögliche Verbindungen zur Funktionalisierung von CNTs untersucht werden.

4.1 Untersuchungen zur Partikelgrößenverteilung von CNT-Agglomeraten nach Ultraschall-Dispergierung

Zunächst wurde der Einfluss verschiedener Aromaten auf die Größe der CNT-Agglomerate untersucht. Die Aromaten sollen sich dabei über π - π -Wechselwirkungen an die CNTs anlagern. Unserer Annahme zufolge stören die Aromaten die Wechselwirkung zwischen den Nanoröhren. Daher müssten sich die Abstände untereinander vergrößern, wobei eine Zunahme der Agglomeratgröße zu erwarten wäre. Durch die Behandlung mit Ultraschall sollten sich dann graduell kleinere Agglomerate oder optimalerweise einzelne CNTs herauslösen.

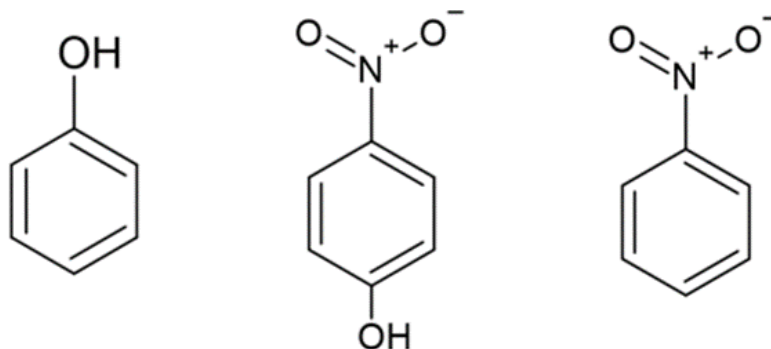


Abbildung 3: Strukturformeln von Phenol, Nitrophenol und Nitrobenzol von links nach rechts).

Bild: Christoph Bittner

Es wurden mehrere Aromaten verwendet, die Substituenten mit verschiedenen mesomeren Effekten aufweisen. Die Auswahl fiel auf Phenol, Nitrophenol und Nitrobenzol.

Die Hydroxidgruppe des Phenols übt über die freien Elektronenpaare am Sauerstoff einen +M-Effekt auf den aromatischen Ring aus. Es handelt sich deshalb um einen Elektronenüberschussaromaten. Die Nitrogruppe des Nitrobenzols dagegen bewirkt einen starken -M-Effekt. Daher liegt hier ein Elektronenmangelaromat vor. Das Nitrophenol, das beide funktionellen Gruppen besitzt, hat eine Elektronendichte, die zwischen den beiden anderen Aromaten liegt. Zudem wäre aufgrund der unterschiedlichen elektronischen Effekte ein starkes Quadrupolmoment zu erwarten. Diese drei einfachen Aromaten weisen eine Bandbreite der Elektronendichte im aromatischen Ring auf, die sich unterschiedlich auf die CNT-Wechselwirkungen auswirken sollte.

Bei diesen Versuchen wurde festgestellt, dass Dispersionen mit Phenol eine bessere Stabilität aufweisen als die mit anderen Aromaten. Deshalb wurde eine Dispersion mit 1,2,3-Trihydroxybenzol (Pyrogallol) hergestellt, das über drei benachbarte OH-Gruppen verfügt und dadurch noch elektronenreicher ist als Phenol.

Dispersionen aus CNTs und Lösungen der Aromaten wurden im Lösemittel N-Methylpyrrolidon hergestellt. Es wurden jeweils 0,05 mmol des jeweiligen Aromaten in 50 ml gelöst, um eine Konzentration von $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ zu erhalten. Zu den Lösungen wurden im Anschluss 10 mg der CNTs gegeben. Im Anschluss erfolgte zehn Minuten eine Dispergierung im Ultraschallbad bei maximaler Leistung von 215 W. Bereits bei der visuellen Betrachtung über einen längeren Zeitraum konnte festgestellt werden, dass die Aromaten unterschiedliche Wirkungen auf die Dispersionen ausübten.

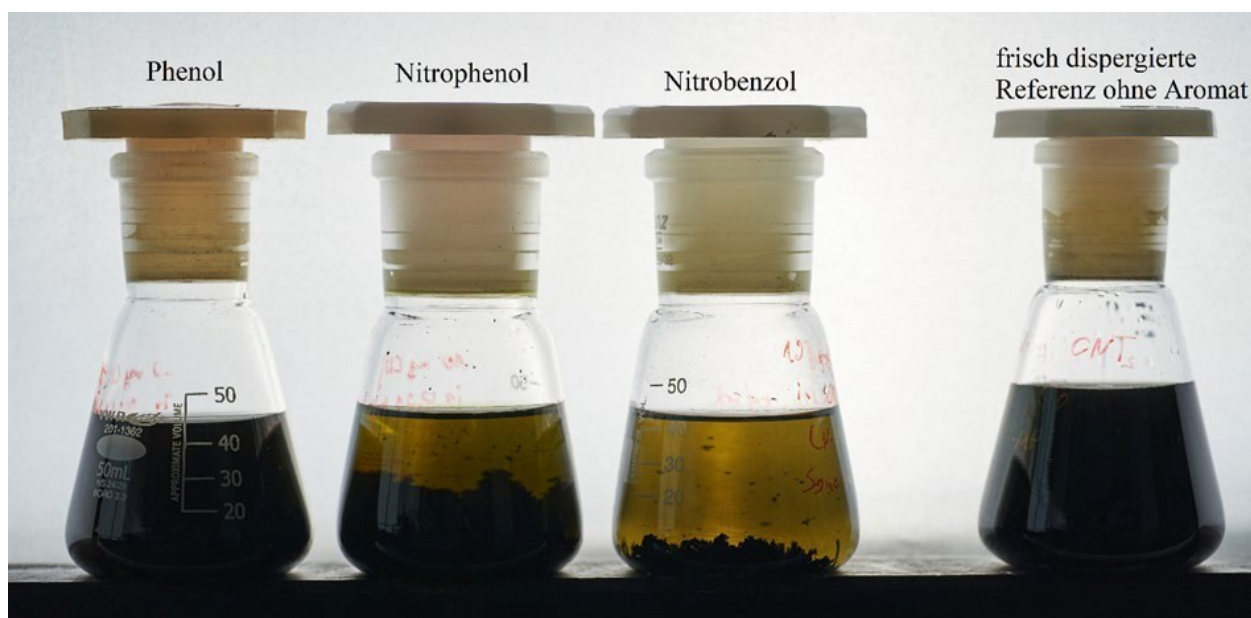


Abbildung 4: CNT-Dispersionen in N-Methylpyrrolidon mit (von links nach rechts) Phenol, Nitrophenol und Nitrobenzol, eine Woche nach der Dispergierung. Rechts außen ist eine frisch hergestellte Dispersion ohne Aromaten. Bild: Herbert Schlachter

Der Vergleich der Dispersionen zeigt, dass bei Wechselwirkungen mit Aromaten mit der elektronenziehenden Nitrogruppe eine deutliche Neigung zur Sedimentation auftritt. Beim Phenol mit einer elektroenschiebenden Gruppe zeigt sich hingegen eine lichtundurchlässige Dispersion, ähnlich der Referenz die nur in reinem Lösemittel dispergiert wurden.

Bei diesen Versuchen wurde festgestellt, dass Dispersionen mit Phenol eine bessere Stabilität aufweisen als die anderen Aromaten. Deshalb wurde eine Dispersion mit 1,2,3-Trihydroxybenzol (Pyrogallol) hergestellt, das über drei benachbarte OH-Gruppen verfügt und dadurch noch elektronenreicher ist als Phenol.

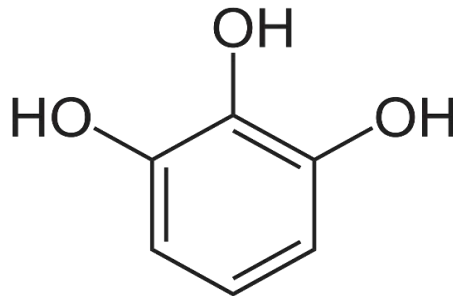


Abbildung 5: Strukturformel von Pyrogallol. Bild: Christoph Bittner

Um die Partikelgrößenverteilung zu messen, wurden DLS-Messungen durchgeführt (DLS = Dynamische Lichtstreuung). Die Messungen erfolgten mit einem Litesizer 500 der Firma Anton Paar (Graz, Österreich) in den Laboratorien für Physikalische Chemie.

Für jede Dispersion wurden insgesamt zwei Messungen durchgeführt. Für die erste Messung wurde die Dispersion direkt nach der Behandlung im Ultraschallbad mit einem Spritzenfilter mit einer Porengröße von 200 nm gefiltert. Die zweite Messung wurde ungefiltert durchgeführt, dafür musste die Dispersion aber in der Quarzküvette 1:1 mit Lösemittel verdünnt werden. Dazu wurde erst 1,5 ml des reinen Lösemittels und dann 1,5 ml der Dispersion mit einer Einwegspritze eingefüllt. So wurde sichergestellt, dass die Konzentration der CNTs nicht zu hoch war, was die Messung gestört hätte.

Hintergrund der zwei Messungen war, dass die Intensität des gestreuten Lichtes stark von der Partikelgröße abhängt. Große Partikel streuen deutlich mehr Licht als kleine, was dazu führen kann, dass die kleinen Partikel durch das Signal der großen überdeckt werden. Die gefilterte Dispersion sollte deshalb die Partikelgrößenverteilung unterhalb von 200 nm wiedergeben, während die ungefilterte Dispersion einen Gesamtüberblick geben sollte.

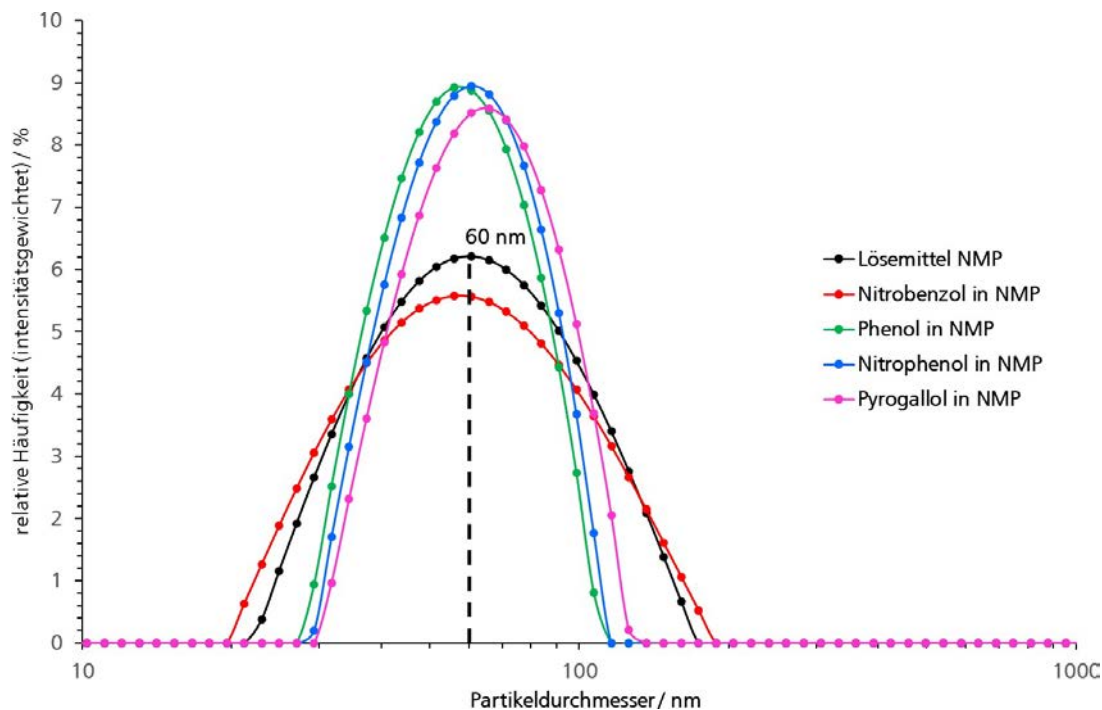


Abbildung 6: Partikelgrößenverteilungen der filtrierten Proben. Bild: Christoph Bittner

Bei der Untersuchung der filtrierten Proben ($\varnothing < 200$ nm) zeigte sich bei allen Dispersionen ein ähnlicher Modalwert. Der durchschnittliche Partikeldurchmesser aller Dispersionen betrug ca. 60 nm. Die relative Häufigkeit der Partikel nahm bei Zugabe von Phenol, Nitrophenol und Pyrogallol, also bei Aromaten mit elektronenschiebenden Gruppen, zu.

Aus dem hydrodynamischen Durchmesser kann aber darauf geschlossen werden, dass es sich hier um einzelne CNTs handelt. Der vom Gerät angegebene Durchmesser ist der einer Kugel, deren Volumen dem der gemessenen Partikel gleichkommt. Die mittleren Maße der CNTs sind laut Hersteller 9,5 nm für den Durchmesser d und 1,5 μm für die Länge l . Unter der Annahme, dass die Röhren perfekt gerade sind, kann

$$V = \pi \cdot \left(\frac{d}{2}\right)^2 \cdot l$$

das Volumen V eines Zylinders berechnet werden.

Für das Volumen ergibt sich damit $1,06 \cdot 10^{-4} \mu\text{m}^3$. Wird dieses Volumen für eine Kugel eingesetzt, kann der Äquivalentdurchmesser der volumengleichen Kugel berechnet werden:

$$d = \sqrt[3]{\frac{3}{4} \cdot \frac{V}{\pi}} \cdot 2$$

Der Durchmesser d beträgt mit dem vorher berechneten Volumen rund 0,059 μm bzw. 59 nm, was gut mit den gemessenen hydrodynamischen Durchmessern aus Abbildung 6 korreliert. Komplette vereinzelte CNTs sollten also in der DLS-Analyse näherungsweise einen hydrodynamischen Durchmesser von 59 nm aufweisen.

Bei den ungefilterten Proben teilen sich die hydrodynamischen Partikeldurchmesser auf und verschieben sich sowohl zu höheren als auch zu niedrigeren Werten. Nachfolgend werden die einzelnen Partikelgrößenverteilungen angeführt und interpretiert.

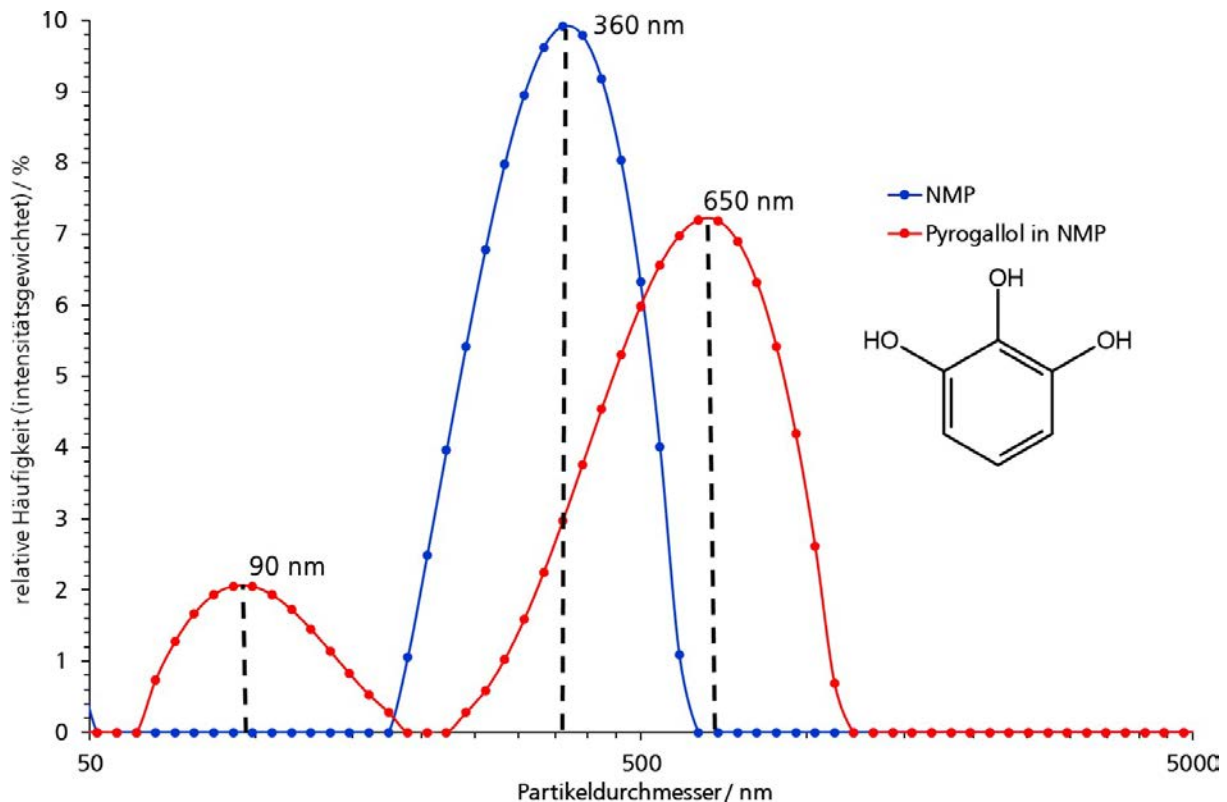


Abbildung 7: Partikelgrößenverteilung der CNTs im Lösemittel (NMP) und unter Einwirkung von gelöstem Pyrogallol. Bild: Christoph Bittner

Die blaue Verteilungskurve zeigt die Partikelgrößenverteilung der CNT-Agglomerate in reinem Lösemittel NMP. Der Modalwert, also die Partikelgröße, die am häufigsten auftritt, liegt bei 360 nm.

Zunächst betrachten wir Pyrogallol, die Verbindung mit dem größten Elektronenüberschuss. Wird diese der Dispersion zugesetzt, kann eine Aufteilung der Partikelgrößenverteilung zu einer bimodalen Verteilungskurve beobachtet werden. Die Partikeldurchmesser nehmen bei einem Teil zu, der Modalwert beträgt dann 650 nm. Der kleinere Peak bedeutet eine Abnahme des Modalwerts auf 90 nm. Die Zunahme könnte durch eine Quellung der Agglomerate gedeutet werden, wohingegen die Abnahme der Partikeldurchmesser dem Herauslösen kleinerer Agglomerate zuzuordnen wäre. Es ist somit festzustellen, dass der Elektronenüberschuss-Aromat Pyrogallol einen Einfluss auf die Partikeldurchmesser der CNT-Agglomerate ausübt.

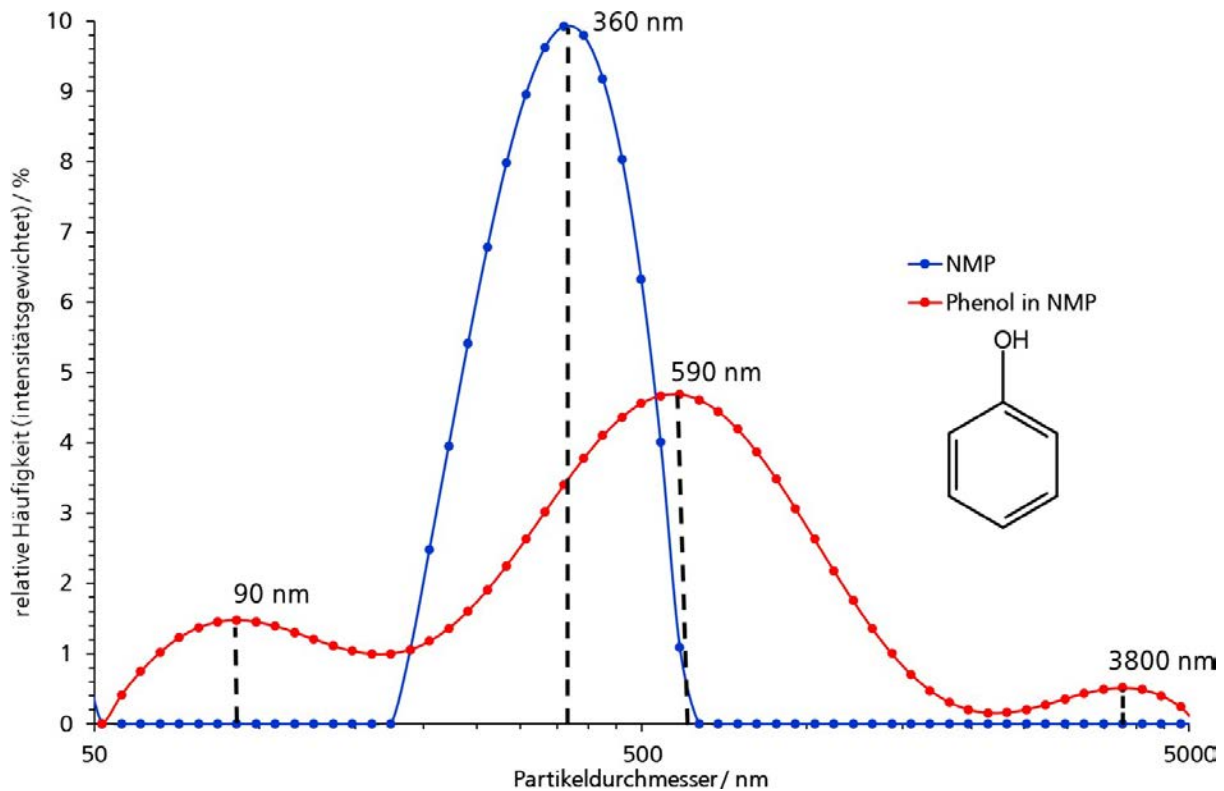


Abbildung 8: Partikelgrößenverteilung der CNTs im Lösemittel (NMP) und unter Einwirkung von gelöstem Phenol. Bild: Christoph Bittner

Die blaue Verteilungskurve zeigt wieder die Partikelgrößenverteilung der CNT-Agglomerate in reinem Lösemittel NMP mit einem Modalwert von 360 nm.

Phenol ist im Vergleich zu Pyrogallol ein Aromat mit schwächerem Elektronenüberschuss. Wird Phenol der Dispersion zugesetzt, kann eine Aufteilung der Partikelgrößenverteilung zu einer multimodalen Verteilungskurve beobachtet werden. Es tritt hier noch ein dritter Peak mit einem Modalwert von 3800 nm auf; die relative Häufigkeit liegt hier allerdings bei unter 1%.

Die beiden anderen Peaks ähneln denen der Verteilung, die bei Pyrogallol beobachtet wurde. Die Partikeldurchmesser nehmen teilweise wieder zu bis zum Modalwert von 590 nm. Der kleinere Peak bedeutet wieder eine Abnahme des Modalwerts auf 90 nm. Die Zunahme könnte hier ebenfalls durch eine Quellung der Agglomerate gedeutet werden, während die Abnahme der Partikeldurchmesser dem Herauslösen kleinerer Agglomerate zuzuordnen wäre. Auch der Elektronenüberschuss-Aromat Phenol zeigt einen Einfluss auf die Partikeldurchmesser der CNT-Agglomerate. Im Vergleich zum Pyrogallol gibt es aber nur graduelle Unterschiede, was darauf hindeuten würde, dass die Stärke des Elektronenüberschusses keinen entscheidenden Einfluss auf die Partikeldurchmesser hat.

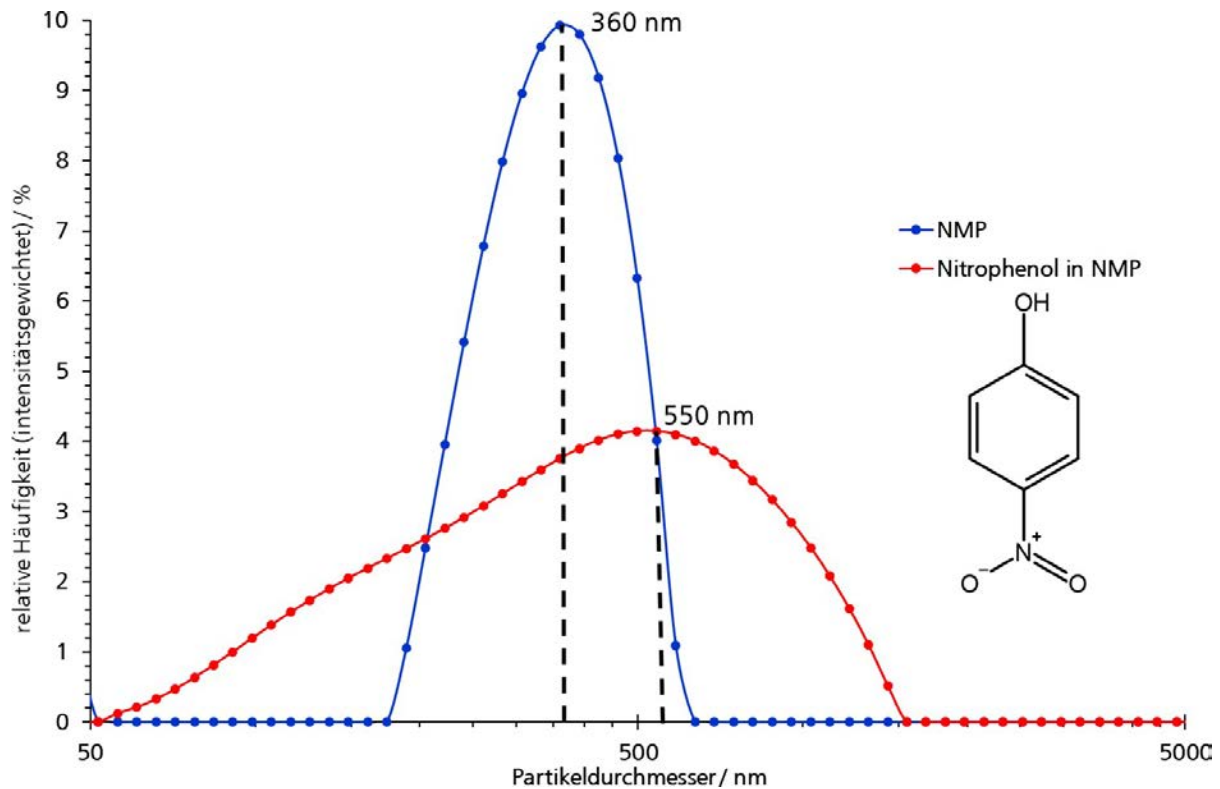


Abbildung 9: Partikelgrößenverteilung der CNTs im Lösemittel (NMP) und unter Einwirkung von gelöstem Nitrobenzol. Bild: Christoph Bittner

Die blaue Verteilungskurve zeigt auch hier die Partikelgrößenverteilung der CNT-Agglomerate in reinem Lösemittel NMP mit einem Modalwert von 360 nm.

Nitrophenol hat im Vergleich zu Pyrogallol oder Phenol neben der elektronenschiebenden Alkoholgruppe auch eine elektronenziehende Nitrogruppe und ist somit ein Aromat mit ausgeprägten positiven und negativen Ladungsschwerpunkten, was zu einem ausgeprägten Quadrupolmoment führen sollte. Wird Nitrophenol der Dispersion zugesetzt, zeigt sich eine Verbreiterung der Partikelgrößenverteilung. Eine Aufteilung der Partikelgrößenverteilung wie bei den reinen Elektronenüberschuss-Aromaten kann nicht beobachtet werden. Das würde bedeuten, dass sich durch die elektronenschiebende und die elektronenziehende Gruppe im gleichen Molekül die elektrostatischen Effekte aufheben und dieses deshalb weniger stark auf die Agglomerate einwirkt.

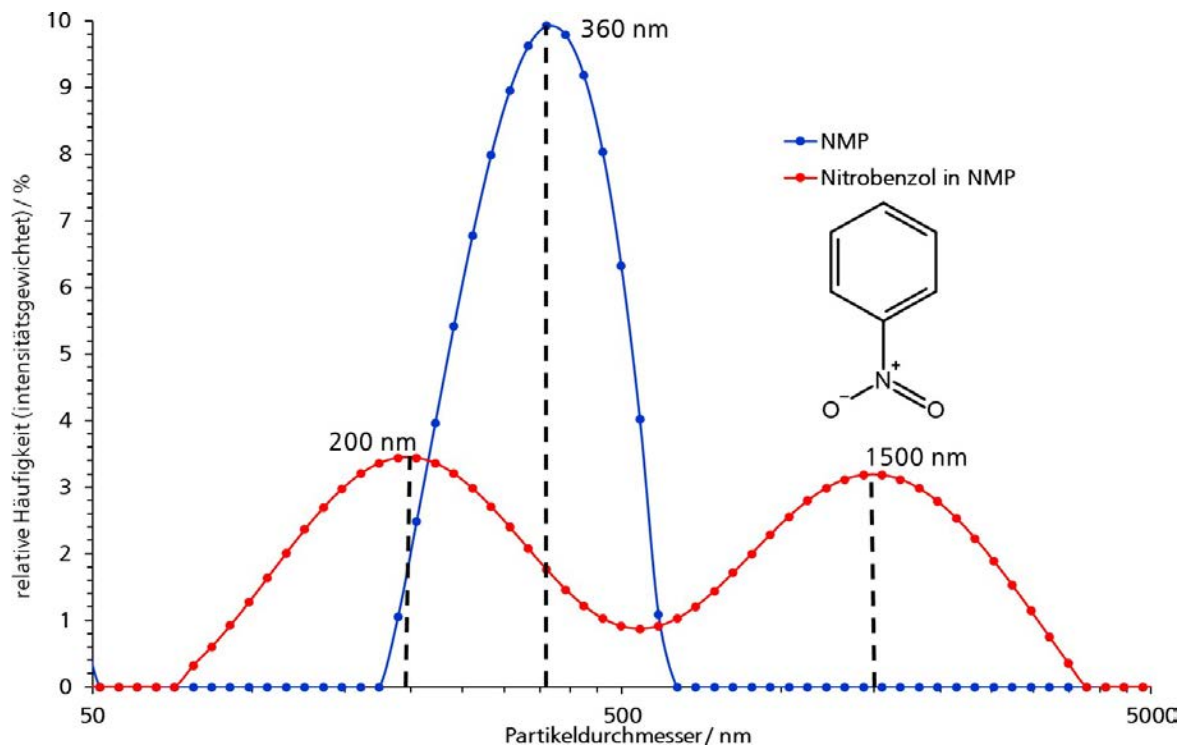


Abbildung 10: Partikelgrößenverteilung der CNTs im Lösemittel (NMP) und unter Einwirkung von gelöstem Nitrobenzol. Bild: Christoph Bittner

Die blaue Verteilungskurve zeigt wieder die Referenz der CNT-Agglomerate in reinem Lösemittel NMP mit einem Modalwert von 360 nm.

Nitrobenzol ist ein reiner Elektronenmangel-Aromat. Wirkt dieser auf die CNT-Agglomerate ein, können ähnliche Beobachtungen wie bei den Elektronenüberschuss-Aromaten Pyrogallol und Phenol gemacht werden.

Wird Nitrobenzol der Dispersion zugesetzt kann eine Aufteilung der Partikelgrößenverteilung zu einer bimodalen Verteilungskurve beobachtet werden. Im Vergleich zum Pyrogallol verschieben sich die Partikelgrößen weniger stark zu kleineren Durchmessern. Der Modalwert des Peaks lag hier bei 200 nm, beim Pyrogallol und bei Phenol waren es 90 nm.

Die Verschiebung zu größeren Partikeldurchmesser reicht bis zu einem Modalwert von 1500 nm, womit die größten Agglomerate aller Dispersionen gemessen wurden. Das würde auch mit den Sedimentationsversuchen aus Abbildung 4 korrelieren. Hier zeigte die Nitrobenzol-Dispersion die stärkste Sedimentation. Die größeren Partikel sinken leichter zu Boden. Möglich wäre hier auch, dass die Partikel durch die adhäsive Wechselwirkung mit dem Nitrobenzol miteinander „verklebt“ werden und so die Partikelgröße zunimmt.

Abschließend kann zu den Partikelgrößenverteilungen gesagt werden, dass sowohl Elektronenüberschuss-Aromaten als auch Aromaten mit Elektronenmangel eine Auswirkung auf die Partikelgrößen haben. Heben sich die Effekte auf, wie bei Nitrophenol, zeigt sich lediglich eine Verbreiterung der Verteilung. Bei Einwirkung des Elektronenmangel-Aromaten Nitrobenzol nimmt die Partikelgröße am stärksten zu, wodurch es auch zu einer raschen Sedimentation nach der Dispergierung mit Ultraschall kommt (Abbildung 4). Das könnte auf eine starke adhäsive Wechselwirkung zwischen den CNT-Agglomeraten und dem Nitrobenzol hindeuten, wodurch sich die Agglomerate durch π -Stacking miteinander verbinden können.

Für eine homogene Einarbeitung der CNTs in eine Epoxidharzmatrix könnten Elektronenüberschuss-Aromaten eingesetzt werden, da es hier nach der Dispersion hier zu einer Verkleinerung der Partikeldurchmesser kommt, beim Pyrogallol und Phenol konnten Partikel um den Modalwert von 90 nm gemessen werden. Der Äquivalentdurchmesser der volumengleichen Kugel vereinzelter CNTs beträgt 59 nm, bei einer Filtration der Partikel $\phi > 200$ nm können diese Partikeldurchmesser bei allen Dispersionen gemessen werden.

Es wurden zudem REM-Aufnahmen der CNTs aus einer Phenoldispersion gemacht. Dafür wurden die CNTs in einer 0,01 molaren Lösung von Phenol in DMF mit einer Ultraschall-Sonotrode UP400St des Herstellers Hielscher Ultrasonics GmbH (Teltow, Deutschland) im Dauerbetrieb für 10 min bei einer Leistung von 9 W dispergiert und anschließend auf einen Probenteller getropft und das Lösemittel abgezogen.

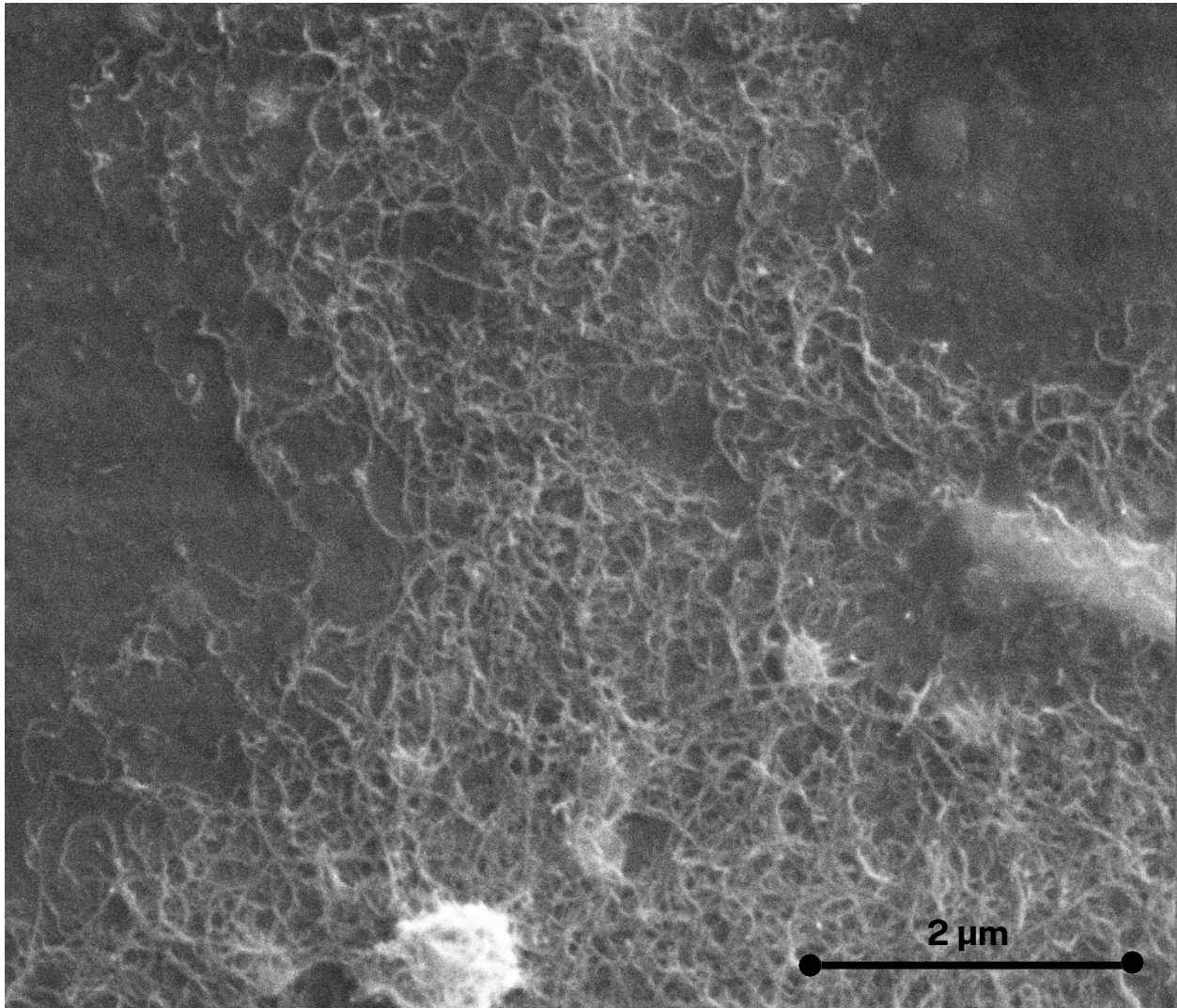


Abbildung 11: CNTs nach Dispergierung in Phenollösung 50 000- fache Vergrößerung. Bild: Christoph Bittner

Es ist zu erkennen, dass die CNTs noch immer in Netzwerken miteinander verschlauft sind. Die hellen Flächen sind Phenolkristallen oder Katalysatorpartikeln zuzuordnen.

4.2 Herstellung von Epoxidharz/CNT-Kompositen mit dem Dreiwalzwerk

Im weiteren Verlauf des Projektes sollten Epoxid/CNT-Komposite hergestellt werden. Dabei wurden die CNTs mit verschiedenen Aromaten funktionalisiert. Es wurden die Elektronenüberschussaromaten Diaminobenzol und Melamin und 4-Nitroanilin als Aromat mit einer elektronenziehenden und einer elektro-schiebenden Gruppe verwendet. Die CNTs wurden in einer Lösung dieser Aromaten in Chloroform mittels Ultraschallbad 30 min dispergiert, anschließend 24 h gelagert und danach über einen Büchnertrichter abfiltriert und dabei mit weiterem Lösemittel gewaschen. Zur Trocknung wurden die CNTs anschließend für 24 h bei 40 mbar und 40 °C Vakuumschrank gelagert. Nach der Funktionalisierung wurde eine Gewichtszunahme der CNTs um 20 % ermittelt.

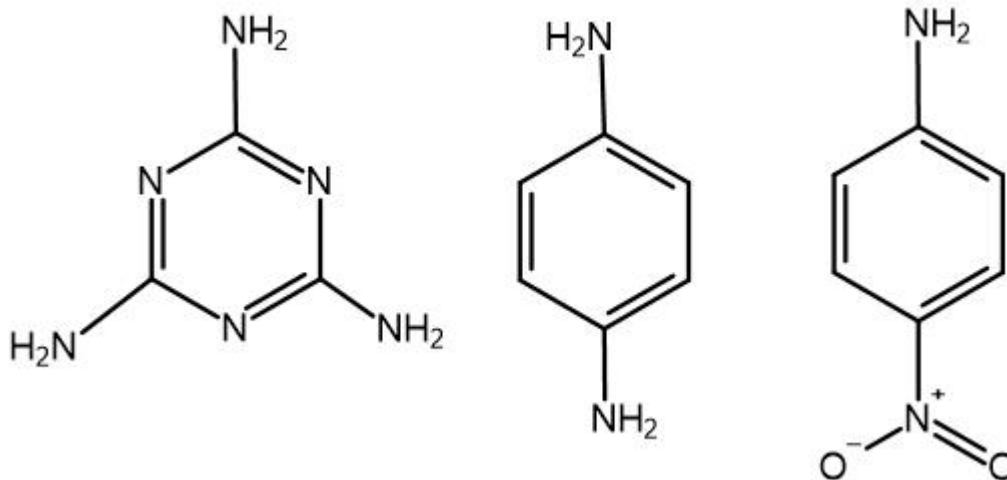


Abbildung 12: Strukturformeln von Melamin, Diaminobenzol und Nitroanilin (von links nach rechts). Bild: Christoph Bittner

Zur Funktionalisierung der CNTs wurden Amine gewählt, um eine zusätzliche kovalente Einbindung der Aromaten in die Epoxidharzmatrix zu ermöglichen. Amine werden auch als Härter von Epoxidharzen eingesetzt. Melamin und Diaminobenzol sind Elektronenüberschussaromaten. Nitroanilin besitzt eine elektronschiebende Aminogruppe sowie eine elektronenziehende Nitrogruppe. Nach Trocknung der funktionalisierten CNTs wurden diese gemörsert, um die nach der Vakuumfiltration entstandenen Agglomerate aufzubrechen.

Die funktionalisierten CNTs wurden zu 0,5 % mit dem Epoxidharz ECC und dem Härter HHPA gemischt. Die Homogenisierung der Suspension erfolgte mit einem Dreiwalzwerk vom Typ Exakt G-Line 50 l (Exakt Advanced Technologies GmbH, Norderstedt). Am Dreiwalzwerk wurde ein minimaler Walzenspalt von 10 μm eingestellt. Es wurde zudem eine Referenzkomposit mit unbehandelten CNTs hergestellt.

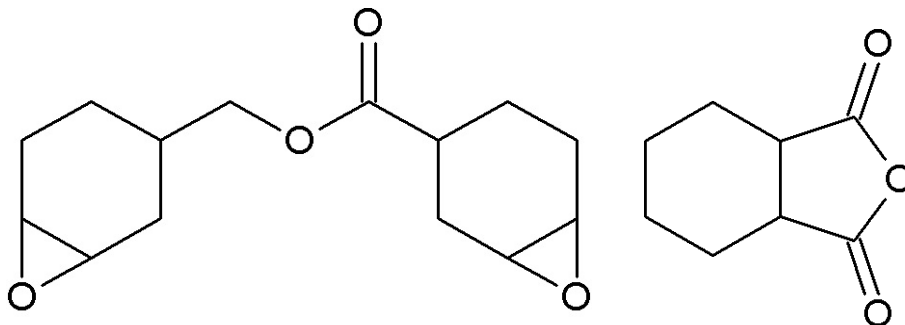


Abbildung 13: Die Epoxidharzkomponente ECC (rechts) (3,4-Epoxy-cyclohexylmethyl-3',4'-epoxy-cyclohexancarboxylat) und der Härter HHPA (links) (Hexahydrophthalsäureanhydrid). Bild: Christoph Bittner

Die erhaltenen Dispersionen wurden anschließend ausgehärtet und es wurden Prüfkörper zur Dreipunkt-Biegeprüfung ausgesägt und geschliffen. Die Biegeprüfung erfolgte an einer Prüfmaschine Z010 TN ProLine der Firma Zwick Roell (Ulm, Deutschland). Es wurde in Anlehnung an die Norm DIN EN ISO 178 geprüft.

Die Auswertung der mechanischen Prüfung zeigte keine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften. Die Ergebnisse sind in Abbildung 14 und 15 dargestellt. Grund dafür könnte sein, dass die CNTs durch den Walzenspalt von 10 μm nicht ausreichend dispergiert wurden. Die hohen Standardabweichungen bei den ermittelten Bruchspannungen können auf Lunker in der Harzmatrix zurückzuführen sein, die durch das Einwalzen der CNTs entstanden sind.

Es wurden REM-Aufnahmen der Bruchkanten angefertigt, um eine Aussage über die Dispersionsgüte treffen zu können.

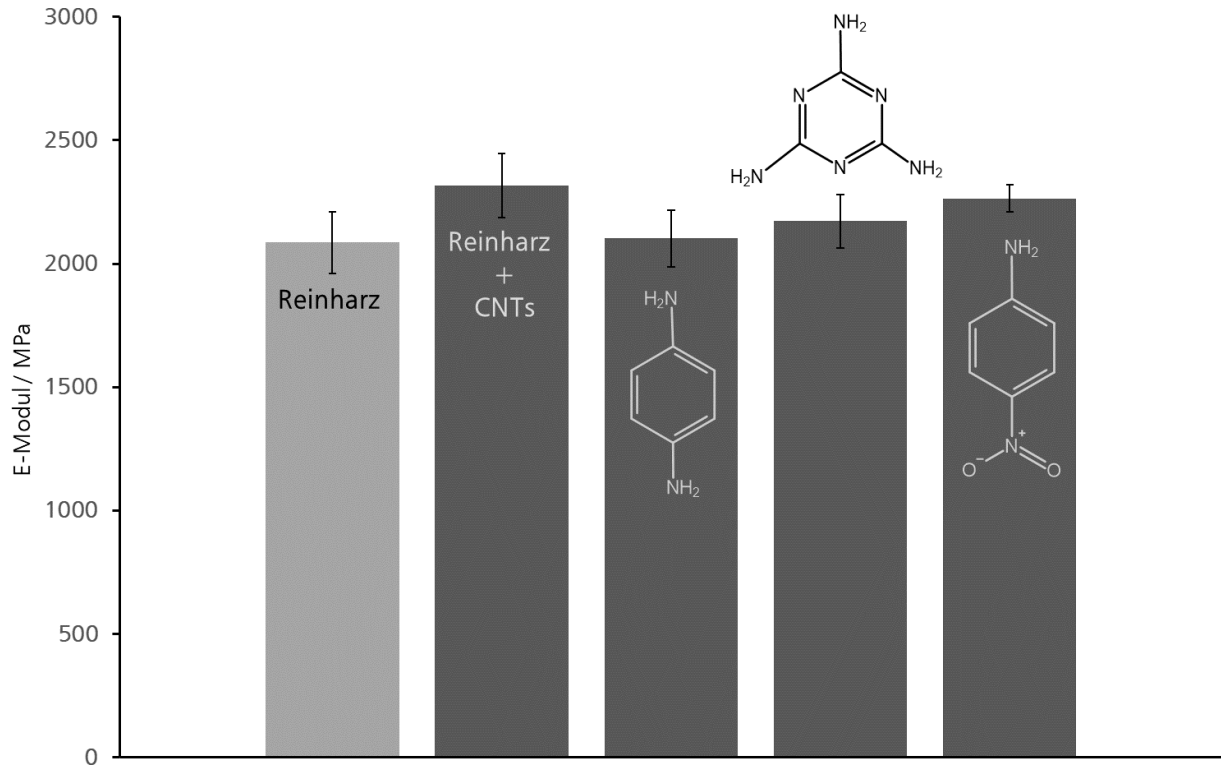


Abbildung 14: E-Moduln der hergestellten Komposite sowie des Reinharzes. Bild: Christoph Bittner

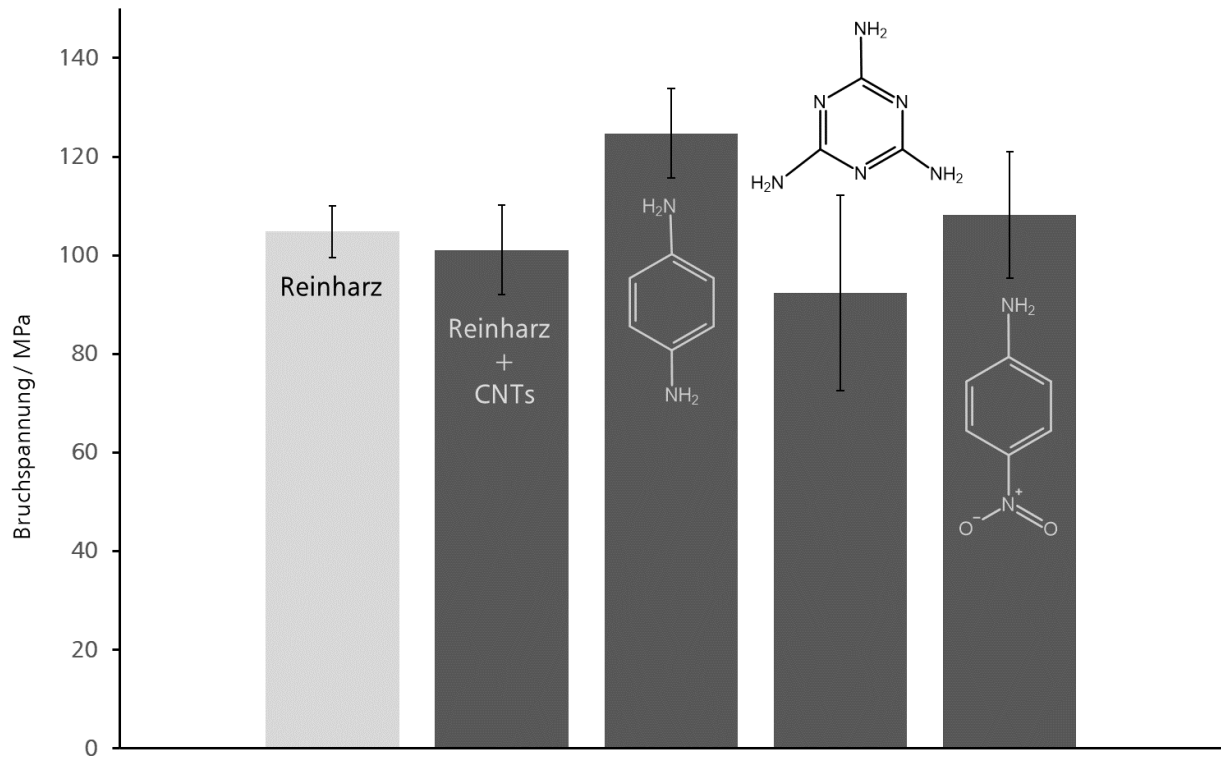


Abbildung 15: Bruchspannungen der hergestellten Komposite und des Reinharzes. Bild: Christoph Bittner

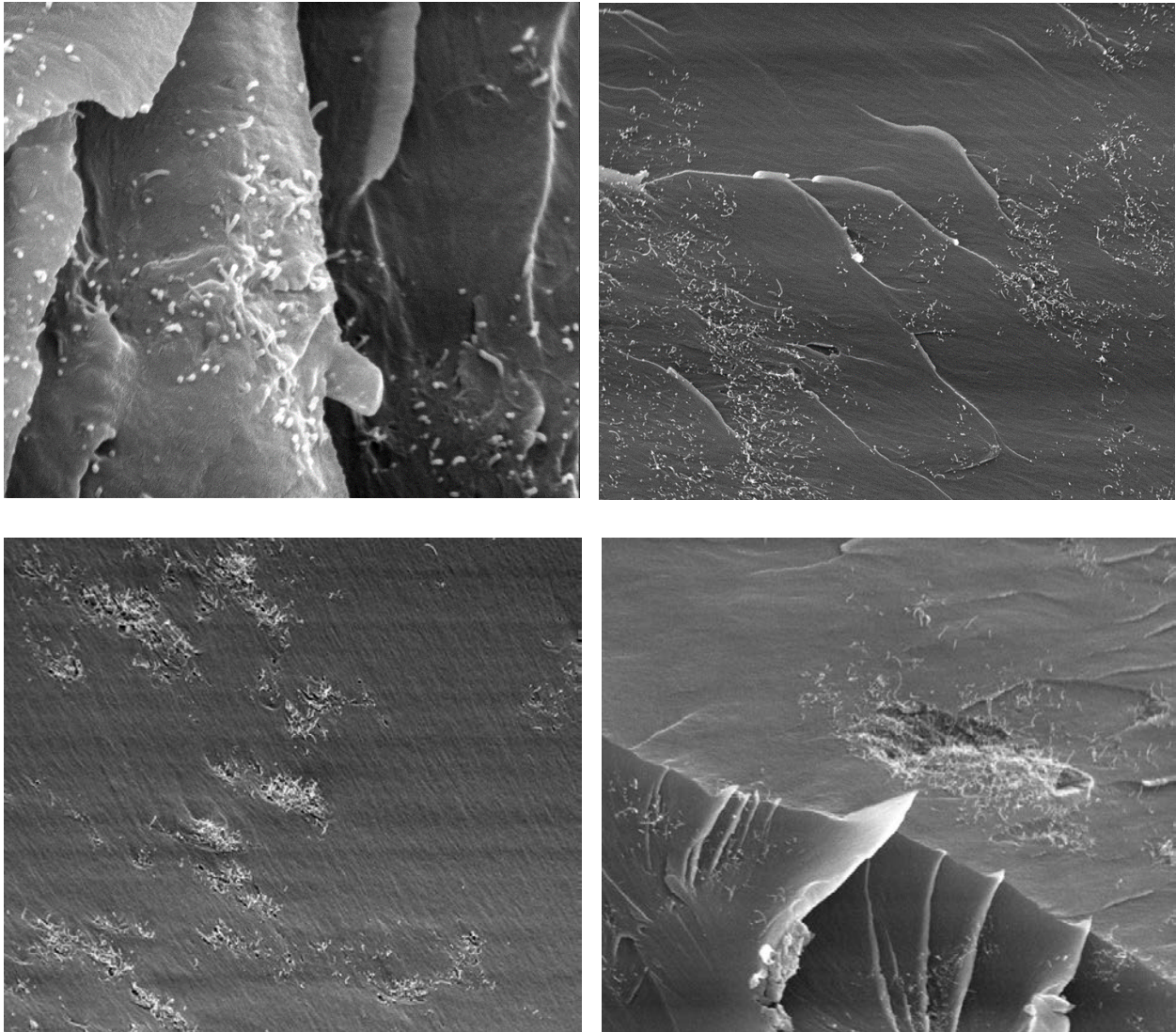


Abbildung 16: REM-Aufnahmen der Epoxid-/CNT-Komposite. Bild: Christoph Bittner

Die REM-Aufnahmen zeigen die inhomogene Verteilung der CNTs in der Harzmatrix. Es gibt Bereiche, in denen die CNTs zu höheren Anteilen auftreten – zu erkennen an den weißen Punkten, die sich von der grauen Harzmatrix abheben. In großen Teilen der Harzmatrix sind jedoch gar keine CNTs zu finden. Die CNT-Agglomerate können so als Fehlstellen in der Harzmatrix wirken und die mechanischen Eigenschaften des Reinharzes schwächen. Nur eine homogene Verteilung vereinzelter CNTs könnte eine Verstärkung des Komposits bewirken. Es ist zudem ersichtlich, dass die Funktionalisierung der Partikel in diesem Herstellungsverfahren keinen Einfluss auf die Dispersionsgüte hat.

Die Funktionalisierung der CNTs in einer Lösung der Aromaten führt bei nachträglicher Dispergierung mit einem Dreiwalzwerk ohne Kraftmodus nicht zu einer gewünschten Verstärkung. Die funktionalisierten CNTs liegen genau wie die unbehandelten CNTs in der Harzmatrix als Agglomerate vor. Für weitere Versuche wäre ein Dreiwalzwerk mit Kraftmodus notwendig, um die Agglomerate weiter aufzubrechen. Eine Vereinzelung der CNTs in Lösung könnte durch Elektronenüberschussaromaten erfolgen, die Partikelgrößenverteilungen zeigen eine Verschiebung der Partikeldurchmesser zu niedrigeren Werten. Werden die CNTs nach einer Funktionalisierung in einem Lösemittel abfiltriert, kommt es möglicherweise wieder zur Reagglomeration.

5. Nachhaltigkeit/Verwertung/wissenschaftliche Arbeiten

Bisher ist es nicht gelungen, die CNTs homogen in eine Kunststoffmatrix einzubetten. Aromatische Moleküle mit Elektronenüberschuss sind aber in der Lage, die CNT-Agglomerate teilweise aufzulösen, wie die Messungen der Partikelgrößenverteilung gezeigt haben.

Es sollten in weiteren Experimenten CNTs anderer Hersteller untersucht werden. Diese wären zunächst wieder durch Rasterelektronenmikroskopie auf ihre Morphologie zu untersuchen. Weniger stark verknäuelte CNTs würden eine deutlich bessere Ausgangslage für die Einarbeitung in eine Kunststoffmatrix bieten.

Des Weiteren wären Versuche notwendig, bei denen die Dispergierung der CNTs in der Epoxidharzmatrix auch in Lösung stattfindet. Das verwendete Harz hat eine hohe Viskosität, was die Vereinzeln der CNTs erschwert. Die Viskosität steigt mit jedem weiteren Durchgang am Dreiwalzwerk weiter an. In Lösung könnten die CNTs ähnlich wie bei den Versuchen zur Partikelgrößenverteilung durch Ultraschall desagglomeriert werden. Hier kommt vor der Aushärtung mit der Entfernung des Lösungsmittels allerdings ein weiterer verfahrenstechnischer Schritt hinzu. Für eine effektive Verstärkung von Kunststoffen durch CNTs sind somit weitere Arbeiten notwendig. Allerdings wäre wohl nach Entfernen des Lösemittels und einer neuen Dispergierung der CNTs in einem Epoxidharz ein Dreiwalzwerk mit Kraftmodus notwendig, um die Partikel homogen zu verteilen. Ein Dreiwalzwerk mit Kraftmodus ist bislang weder im Lehrgebiet Makromolekulare Chemie noch in der Fakultät AC vorhanden.

Wesentliche Erkenntnisse dieses Vorlaufforschungsprojektes sind:

- 1) CNTs können als stark verschlaufte und verknäuelte Aggregate vorliegen.
- 2) Verschlaufte CNTs lassen sich mit einem Dreiwalzwerk ohne Kraftmodus nicht so in ein Epoxidharz einarbeiten, dass dadurch eine mechanische Verstärkung erfolgt.
- 3) Mit niedermolekularen Elektronenüberschuss-Aromaten lassen sich verschlaufte CNTs in Lösemitteln zumindest teilweise vereinzeln.
- 4) Das nächste Ziel muss sein, ein Verfahren zu entwickeln, mit dem sich verschlaufte CNT-Aggregate entwirren und vereinzeln lassen. Hierzu gibt es neue Ansätze.

Die erzielten Resultate sollen in einem Vortrag auf der nächsten Nano-Carbon-Tagung in Würzburg präsentiert werden. Eine Anmeldung dazu ist erfolgt.

6. Literatur

- [1] G. Wehnert, K. Stecklein, J. Helbig, H. Schlachter, *Dispergier-Additiv*, Schutzrecht DE 102015102553 A1 (auch angemeldet unter WO2016135152A1), **2015**.
- [2] C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *The Nature of π - π Interactions*, Am. Chem. Soc., Vol. 112, S. 5525-5534, **4.31990**.
- [3] C. R. Martinez, B. L. Iverson, *Rethinking the term “pi-stacking”*, Chem. Sci., Vol. 3, S. 2191-2201, **2012**.
- [4] G. Tobias et al., *Functionalization of Carbon Nanotubes*, Encyclopedia of Nanotechnology, Springer-Verlag, S. 911-919, **2012**.
- [5] M. S. Strano et al., *The role of surfactant adsorption during ultrasonication in the dispersion of single-walled carbon nanotubes*, Journal of Nanoscience and Technology, S. 81-86, **2003**.
- [4] O. Repp, *Untersuchungen zu Wechselwirkungen zwischen Elektronenmangelaromaten und CNTs*, Masterarbeit, Technische Hochschule Nürnberg Georg Simon Ohm, Fakultät Werkstofftechnik, Nürnberg, **2017**.

Impressum

Vorlaufforschung 2022

Herausgeber:

Der Präsident der Technischen Hochschule Nürnberg Georg Simon Ohm

Keßlerplatz 12

90489 Nürnberg

Redaktion und Layout:

Hochschulkommunikation

Technische Hochschule Nürnberg Georg Simon Ohm

Stand: April 2023

