



Tagungsbericht

6. HSN-Fachsymposium

**„Innovative Sensorik, verteilte Sensorsysteme,
neue Technologien und Anwendungsfelder“**

**„Innovative Sensor Technology, Distributed
Sensor Nets and New Technologies and
Application Fields “**

6. und 7. November 2019, KIT-IAI (CN)

Herausgeber: Hubert B. Keller¹, Rolf Seifert²

¹Karlsruher Institut für Technologie (KIT),
Institut für Automation und angewandte Informatik (IAI)

²HybridSensorNet (HSN)

Hinweis:

Sie können sich diesen Bericht auf der HSN-Homepage unter <http://hybridsensornet.org/> herunterladen.

Vorwort

Das 6. Fachsymposium vom Verein HybridSensorNet e.V. fand am 6 und 7. November 2019 am Institut für Automation und Angewandte Informatik des Karlsruher Instituts für Technologie statt. Das Thema war „Innovative Sensorik, verteilte Sensorsysteme, neue Technologien und Anwendungsfelder“ bzw. „Innovative Sensor Technology, Distributed Sensor Nets and New Technologies and Application Fields“.

Intelligente Sensorsysteme liefern umfassende Informationen über die Umgebung, Prozesse oder Situationen, detektieren potentielle Gefährdungen und sind unverzichtbar zur Steigerung der Energie- und Ressourceneffizienz. Vernetzte Sensoren überwachen z. B. kritische Infrastrukturen, benötigen jedoch auch eine hohe IT-Sicherheit. Experten aus Forschung, Wissenschaft und Industrie haben im 5. Fachsymposium 2018 den Stand der Forschung und Entwicklung sowie die interdisziplinären Anforderungen an innovative Projekte dargestellt.

Am Vortag hatte eine Partnerbörse (Open Forum) die Darstellung der Kompetenzen der Teilnehmer zur Initiierung neuer gemeinsamer Projekte ermöglicht. Ein Besuch im EnergyLab 2.0 gab Einblicke in neue Forschungsgebiete im KIT.

An die Erforschung, Entwicklung und Umsetzung intelligenter und robuster Sensorik werden enorme Anforderungen gestellt, denen keine Forschungseinrichtung und kein Unternehmen allein gewachsen sind. Nur die Vernetzung aller Beteiligten wird diesen Anforderungen gerecht. HybridSensorNet e.V. wurde gegründet, um diesen hohen Anforderungen zu entsprechen und die Kompetenzen aller Fachgebiete aus Industrie, Forschung, Entwicklung und öffentlicher Hand so miteinander zu vernetzen, damit diese neuen Sensorsysteme und -netze und die zugrundeliegenden Sensortechnologien der Zukunft entwickelt werden können. HybridSensorNet e.V. ist anerkannt als Cluster-Initiative in Baden-Württemberg.

Die Intension des Vereins ist, als gemeinnütziger und ideeller Träger die Vernetzung im Bereich Sensorik zu fördern und nachhaltige Synergieeffekte und Innovationen bei den Mitgliedern zu bewirken.

Im „Open Forum“ haben sich am Vortag des Symposiums folgende Institutionen präsentiert:

Behörde:

- Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM), Berlin

Firmen:

- Technologieregion Karlsruhe GmbH (TRK)
- EDI GmbH, Karlsruhe
- GED Gesellschaft für Elektronik und Design, Ruppichteroth

- Berthold Technologies GmbH & Co. KG
- ci-Tec - Gesellschaft für Kommunikations- und Informationstechnologien mbH, Karlsruhe
- Leopold Siegrist GmbH, Karlsruhe

Forschungseinrichtungen:

- Gutenberg-University Mainz
- Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie (ICT), Pfinztal
- Institut für Sensor- und Informationssysteme (ISIS) – Hochschule Karlsruhe
- Hochschule Ansbach
- KIT Karlsruher Institut für Technologie/IAI Karlsruhe
- KIT Karlsruher Institut für Technologie/LTI Karlsruhe

Und letztlich der Verein selbst

- HybridSensorNet (HSN) e.V.

Die eingeladenen Hauptvorträge haben ein breites Spektrum an Themen abgedeckt. Prof. Ulrich Guth (Emeritus), Technische Universität Dresden referierte über „Elektrochemische Sensoren in dynamischem Modus“.

Herr S.R. Waldvogel, Johannes-Gutenberg-Universität Mainz, ging in seinem Vortrag auf das Thema „Tracing/Safe-Handling of Peroxide Explosives and Related Compounds“ ein.

Neben den eingeladenen Hauptvorträgen gab es 4 Sessions mit weiteren hoch interessanten Vorträgen.

Die Veranstaltung richtet sich grundsätzlich an Unternehmen, Universitäten/Hochschulen, Forschungseinrichtungen sowie Verwaltungen und Gremien, die sich mit diesen Sensorthemen auseinandersetzen. Veranstaltet werden die Fachsymposien vom Verein HybridSensorNet e.V. in Kooperation mit dem Karlsruher Institut für Technologie.

Dem Karlsruher Institut für Technologie mit seinem Institut für Automation und angewandte Informatik gilt mein besonderer Dank. Die räumliche Unterstützung zur Durchführung des Symposiums ist ein wichtiger Aspekt. Außerdem gilt mein Dank im Namen des gesamten Vorstands Rolf Seifert, IAI, und Frau Sabine Scheer, IAI, für die Unterstützung bei der Organisation des Symposiums.



Hubert B. Keller, Vorsitzender HybridSensorNet e.V.

Inhaltsverzeichnis:

| | |
|--|-----------------|
| Vorwort Dr. Hubert B. Keller | Seite 3 |
| Inhaltsverzeichnis | Seite 5 |
| Tagungsprogramm | Seite 7 |
| Eingeladene Vortragende | Seite 9 |
| Eingeladene Vorträge: | Seite 11 |
| Elektrochemische Sensoren in dynamischem Modus, (Ulrich Guth (Emeritus), Technische Universität Dresden) | Seite 11 |
| Tracing/Safe-Handling of Peroxide Explosives and Related Compounds, (S.R. Waldvogel, Johannes Gutenberg-Universität Mainz) | Seite 14 |
| Vorträge: | Seite 15 |
| Elektrochemische Nase „InTip“ – Explosivstoff- Detektion in der Pipettenspitze, (S. Geiger, P. Rabenecker, D. Müller; Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie (ICT)) | Seite 15 |
| Auf dem Weg zum Monitoring der Ameisensäurekonzentration in der Bienenstock-Luft mit einem Multigassensensorsystem (A. Genath, M. Hofmann, C. Tiebe, R. Einspanier; Institut für Veterinär- Biochemie, Freie Universität Berlin, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)) | Seite 22 |
| In situ analysis of dissolved organic acids in biogas fermentation process using a metal oxide gas sensor array (B. Ojha, D. Narayana, M. Aleksandrova, M. Schwotzer, M. Franzreb, H. Kohler; HS Karlsruhe ISIS, KIT-IFG)) | Seite 26 |
| Mit Schwarmsensoren den Zustand von Wasser- und Abwassernetzen erfassen (H. Sommer, V. Skarek, L. Thamsen, C. Lüring; Ingenieurgesellschaft Prof. Dr. Sieker mbH, HAW Hamburg; TU Berlin, Walter Teyard GmbH & Co. KG) | Seite 29 |
| Modellbasierte Detektion motorischer NO- und NO₂-Emissionen (R. Petsch, J. Kapischke; Hochschule Ansbach) | Seite 33 |
| Lösungen für die emissionsgrad- und hintergrundkorrigierte kontaktlose Temperaturmessung (D. Reichel, T. Leize; Steinbeis-Transferzentrum Sensorik und Informationssysteme) | Seite 39 |

| | |
|---|-----------------|
| IoT-Sensorbaukastensystem für intelligente Freiform-Multisensorik (H. Platz; GED Gesellschaft für Elektronik und Design mbH) | Seite 43 |
| Highly conductive, stretchable and printable silver ink based on capillary suspension (H. Sun, N. Willenbacher; KIT) | Seite 48 |
| Das digitale Netzteil: Ein universeller IoT (Soft-) Sensor (M. Heidinger, Q. Xia; KIT-LTI) | Seite 51 |
| HySiF – hybride Systeme in Folie – das flexible Package für ultradünne Sensoren und Auslesechips (B. Albrecht, M. Elsobky, T. Deuble, C. Harendt und J. Burghartz, Institut für Mikroelektronik Stuttgart / Institut für Nano- und Mikroelektronische Systeme, Stuttgart) | Seite 53 |
| Poster: | Seite 58 |
| LHyCON - (Low Hydrogen Concentration measurement sensor) (S. Geiger, P. Rabenecker, D. Müller Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie (ICT)) | Seite 58 |
| Innovatives Sensorsystem und Auswerteverfahren zum Monitoring bei der Lebensmittelüberwachung (Rolf Seifert ¹ , Hubert B. Keller ² , Heinz Kohler ³ , HSN, KIT, HS Karlsruhe) | Seite 60 |
| Wissenschaftliche Leitung / Organisation | Seite 63 |

Programm

| 6.11.2019 HybridSensorNet e.V., Mitgliederversammlung, Open Forum (KIT-IAI, Bau 449, SR 126) | |
|---|---|
| 14.00-15.00 | Mitgliederversammlung HSN e.V |
| 15.00-16.00 | Besichtigung EnergyLab |
| 16.00-19.00 | Open Forum – Partnerbörse für alle |
| 19.00 | Get Together |

| 7.11.2019 5. Fachsymposium (KIT, Campus Nord, Bau 449, Hörsaal Raum 140 / SR 126) | |
|--|---|
| ab 08:30 | Einlass und Registrierung |
| 8:50-9:00 | Begrüßung, Eröffnung & Ausblick, H. B. Keller, Vorstandsvorsitzender HybridSensorNet e.V., Karlsruhe |
| | Session 1 (Chair: Hubert Keller) |
| 9:00-09.40 | Hauptvortrag Elektrochemische Sensoren in dynamischem Modus Ulrich Guth (Emeritus), Technische Universität Dresden |
| 9:40-10.10 | Elektrochemische Nase „InTip“ – Explosivstoff- Detektion in der Pipettenspitze, S. Geiger, P. Rabenecker, D. Müller; Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie (ICT) |
| 10.10-10.40 | Auf dem Weg zum Monitoring der Ameisensäurekonzentration in der Bienenstock-Luft mit einem Multigassensensorsystem A. Genath, M. Hofmann, C. Tiebe, R. Einspanier; Institut für Veterinär-Biochemie, Freie Universität Berlin, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) |
| 10:40-11:00 | Kaffeepause und Poster |
| | Session 2 (Chair: Peter Rabenecker) |
| 11:00-11.30 | Insitu analysis of dissolved organic acids in biogas fermentation process using a metal oxide gas sensor array, B. Ojha, D. Narayana, M. Aleksandrova, M. Schwotzer, M. Franzreb, H. Kohler; HS Karlsruhe ISIS, KIT-IFG). |
| 11:30-12:00 | Mit Schwarmsensoren den Zustand von Wasser- und Abwassernetzen erfassen, |

| | |
|-------------|--|
| | H. Sommer, V. Skarek, L. Thamsen, C. Lüring; Ingenieurgesellschaft Prof. Dr. Sieker mbH, HAW Hamburg; TU Berlin, Walter Tecyard GmbH & Co. KG |
| 12.00-12.30 | Modellbasierte Detektion motorischer NO- und NO2-Emissionen, R. Petsch, J. Kapischke; Hochschule Ansbach |
| 12:30-13:30 | Mittagspause und Posterrundgang |
| | Session 3 (Chair: Heinz Kohler) |
| 13:30-14:10 | Hauptvortrag Tracing/Safe-Handling of Peroxide Explosives and Related Compounds, S.R. Waldvogel, Johannes Gutenberg-Universität Mainz |
| 14:10-14:40 | Lösungen für die emissionsgrad- und hintergrundkorrigierte kontaktlose Temperaturmessung, D. Reichel, T. Leize; Steinbeis-Transfer-zentrum Sensorik und Informationssysteme |
| 14:40-15:10 | IoT-Sensorbaukastensystem für intelligente Freiform-Multisensorik, H. Platz; GED Gesellschaft für Elektronik und Design mbH |
| | |
| 15:10-15:30 | Kaffeepause und Poster |
| | Session 4 (Chair: Daniel Sommer) |
| 15:30-16:00 | Highly conductive, stretchable and printable silver ink based on capillary suspension, H. Sun, N. Willenbacher; KIT |
| 16:00-16:30 | Das digitale Netzteil: Ein universeller IoT (Soft-) Sensor, M. Heidinger, Q. Xia; KIT-LTI |
| 16:30-17:00 | HySiF – hybride Systeme in Folie – das flexible Package für ultra-dünne Sensoren und Auslesechips, B. Albrecht, M. Elsobky, T. Deuble, C. Harendt und J. Burghartz, Institut für Mikroelektronik Stuttgart / Institut für Nano- und Mikroelektronische Systeme, Stuttgart |
| | Abschluss |
| 17.00 | Ausklang mit Best Paper Presentation (Seminarraum 126) |

Eingeladene Vortragende



**Prof. Dr. rer. nat. habil. Ulrich Guth
(Emeritus)**

Technische Universität Dresden

Prof. Dr. Ulrich Guth wurde 1975 mit einer Arbeit zur Hochtemperaturelektrolyse von Wasserdampf an der Ernst-Moritz-Arndt Universität promoviert, habilitierte sich dort auf dem Gebiet der keramischen Festkörpersensoren. 1993 wurde er Professor für Festkörperchemie in Greifswald. Zum Professor für Physikalische Chemie an die Technische Universität Dresden wurde er 1999 berufen und leitete in Sachsen das Kurt-Schwabe-Institut für Mess- und Sensortechnik Meinsberg. Seit 2010 im Ruhestand (Professor emeritus). Seine wissenschaftlichen Interessen umfassen Festkörpersensoren, Brennstoffzellen und neue Materialien für Hochtemperaturanwendungen. Prof. Guth ist Autor von etwa 230 Publikationen, 45 Patenten und 6 Buchbeiträgen.

Prof. Dr. Siegfried R. Waldvogel

Johannes Gutenberg-Universität Mainz



Born in Constance, Germany, 1969 June 9th

Office address: Johannes Gutenberg University Mainz,
Institute of Organic Chemistry, Duesbergweg 10-14,
55128 Mainz

Phone: 06131 39 26029, Email: waldvogel@uni-mainz.de

Present position: Full professor for Physical Organic Chemistry / Head of
institute

Academic education and certificates

1989 – 1994 Study of Chemistry at the University of Constance, Germany Diploma thesis supervised by Prof. Dr. W. Pfeleiderer.

Scientific certificates/degrees

Dissertation: Organic Chemistry, Ruhr University Bochum and MPI for Coal Research/ Mülheim, 1996, supervised by Prof. Dr. M. T. Reetz

Habilitation: Organic Chemistry, Westfälische Wilhelms University Münster, 2004, mentor Prof. Dr. D. Hoppe

Professional career

1997 – 1998 Postdoctoral research with J. Rebek, Jr., The Scripps Research Institute, La Jolla, CA (USA)

2004 – 2008 Professor for Organic Chemistry (C3), Rheinische Friedrich-Wilhelms-University Bonn

2008 – 2010 Professor for Organic Chemistry (W2), Rheinische Friedrich-Wilhelms-University Bonn

since 2010 Professor for Organic Chemistry (W3) Institute of Organic Chemistry, Johannes Gutenberg University Mainz

Duties

since 2011 Board member ProcessNet “Electrochemical Processes”

since 2012 Managing director of Institute of Organic Chemistry

since 2012 Member advisory board of DECHEMA, since 2018 vice director

since 2013 PI in MAINZ school of Excellence; Member of Steering and Selection Committee, since 2017 vice director.

since 2013 Associated PI at CENSURF – University of California Santa Barbara

since 2013 Member of Steering Committee CINEMA (Center of INterdisciplinary and Emerging MAterials, Mainz) since 2017 director.

since 2015 Head of Zeiss-research network ELYSION

since 2016 Board Member of Gutenberg Research Committee (GFK)

since 2016 Member of Advisory Board of European Journal of Organic Chemistry and Reaction Chemistry & Engineering

since 2018 Member of the managing board of the GDCh division Sustainable Chemistry (Vice speaker)

Hauptvorträge

Elektrochemische Sensoren in dynamischem Modus

Ulrich Guth

, Technische Universität Dresden, ; Fakultät für Chemie und Lebensmittelchemie

Email: guth@ksi-meinsberg.de

Zusammenfassung

Elektrochemische Sensoren erfreuen sich eine breite Akzeptanz in vielen Bereichen der Wirtschaft, des Verkehrs und der Umweltüberwachung. Meist werden diese Sensoren, unabhängig von ihrer Arbeitstemperatur im potentiometrische oder amperometrischen Verfahren betrieben. Die erhaltenen Signale sind meist stationär und der technische Aufwand in Form einer Spannungs- oder Strommessung ist gering. Dynamische Verfahren, bei denen in Abhängigkeit von der Zeit Spannung oder Strom verändert werden und komplementär der zeitabhängige Strom oder die Spannung gemessen wird, sind aufwendiger, haben aber den Vorteil, dass man zusätzliche Informationen erhält, die sich aus der Konkurrenz von Transport und Durchtrittsphänome an der elektrochemischen Doppelschicht ergeben. Obwohl sich meist die Ansprechzeiten für den Erhalt des Signals gegenüber dem stationären Sensorbetrieb vergrößern, gelingt es oft, die Nachweisgrenze für den Analyten zu verbessern. Dynamische Verfahren haben insbesondere für Festelektrolytsensoren wie auch für elektrochemische Sensoren in wässrige Medien ein breites Interesse gefunden.

1. Einleitung

Elektrochemische Sensoren wie Lambdasensoren oder pH-Elektroden werden meist im stationären Zustand (steady state) betrieben, die bisherigen praktischen Anforderungen häufig genügen. Durch die Entwicklung kleiner leistungsfähiger Geräte, die zeitabhängige programmierte Änderungen von Strom oder Spannung gestatten, haben sich neue Anwendungsmöglichkeiten ergeben. Zu unterscheiden sind hierbei Messverfahren, bei denen die Spannung periodisch oder nach einem bestimmten Verfahren an einer elektrochemischen Zelle geändert wird. Je nach Anwendungen wurden Sensoren verschiedener Geometrien mit rohrförmiger oder planarer Ausführung entwickelt (Fig. 1, 2).

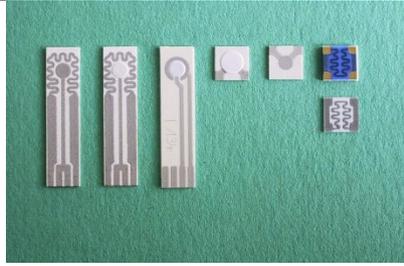


Fig. 1 Hochtemperatur Festelektrolyt-sensoren in Dickschichttechnik für O₂, HCs, NO_x

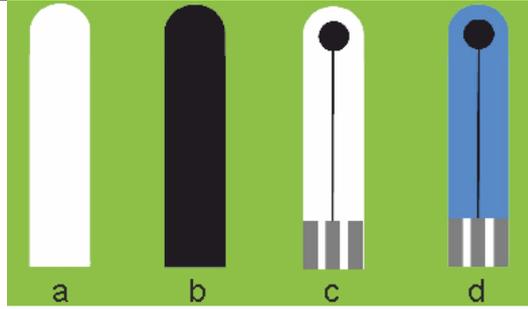


Fig. 2 Elektrochemische Sensoren mit Kohlenstoffelektroden für TNT, Dopamin (Raumtemperatur-Elektroden)

2. Impedanzverfahren

Im Falle der periodischen Änderung wird die Impedanz eines elektrochemischen Sensors gemessen. Durch Auftragungen von Imaginärteil über dem Realteil der Impedanz erhält man im Idealfall Halbkreise, die einzelnen Prozessen zugeordnet werden können. Interessant für den Sensoreffekt ist der niederfrequente Teil, der abhängig von der Konzentration des Analyten ist. Die zeitaufwendige Messung bei tiefen Frequenzen ist meist nicht notwendig. Der zu erwartende Kreisbogen kann auf den Schnittpunkt mit der Realachse extrapoliert werden. Gleichmaßen eignet sich der Radius des extrapolierten Halbkreises für die Auswertung der Messungen.

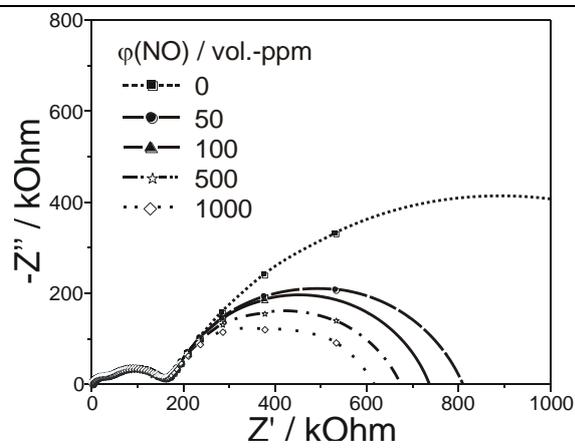


Fig. 3 NO Sensitivität an La_{0.6}Ca_{0.4}Mn_{0.8}Ni_{0.2}O_{3-δ}-Elektroden

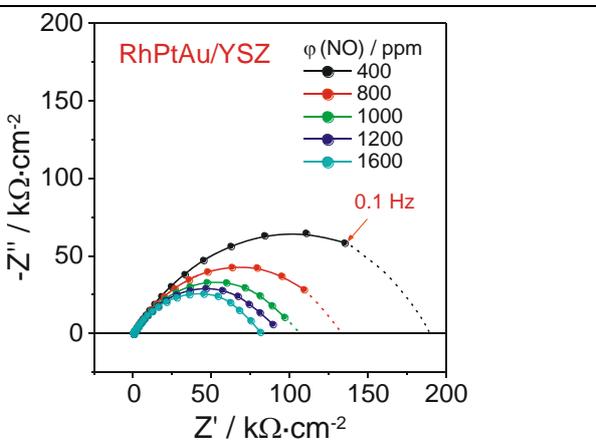


Fig. 4 NO Sensitivität an RhPtAu/YSZ-Elektroden (Nyquist Auftragung)

In jedem Fall stellt die Suche nach geeigneten Elektrodenmaterialien, die sensitiv für das nachzuweisende Gas wie NO, HC, aber wenig querempfindlich für andere Gase in der Gasmatrix sind, die große empirische Herausforderung dar.

3. Voltammetrische Verfahren

Voltammetrische Verfahren, bei denen die Spannung nach einem bestimmten Verfahren linear oder in Stufen mit der Zeit geändert wird, wurden letzter Zeit erfolgreich auch für Feldmessungen angewendet. Mit differentialen Verfahren wird der

Pulsvoltammetrie gelingt der Nachweis von Nitroaromaten bis zu minimalen Konzentrationen von 2,5 ppb in Oberflächenwasser und Grundwasser [1].

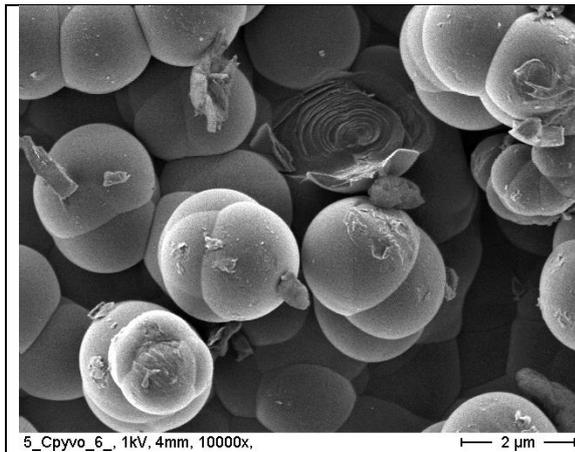


Fig. 5 Pyrolytisch erzeugte Kohlenstoffschichten als Elektrodenmaterial für die Voltammetrie

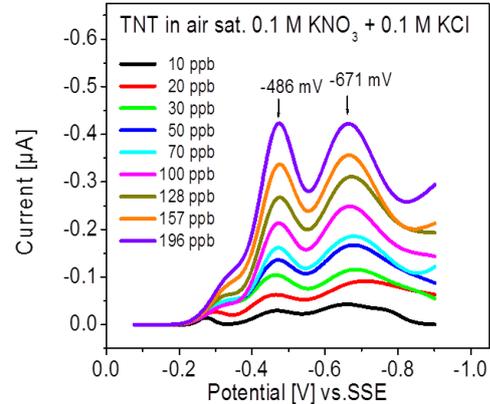


Fig. 6 Pulsvoltammetrieverfahren (DPV) zum Nachweis von TNT (Trinitrotoluen)

Diese in der Elektrochemie wässriger Systeme häufig angewendete Verfahren wurden in den letzten Jahren auch erfolgreich an Nernst'schen Sensoren [2] als auch an Mischpotentialzellen demonstriert [3].

Literatur

- [1] J. Riedel, M. Berthold, U. Guth, Sensors & Actuators: A. Physical (2016) 212-215
- [2] A. Ruchelts, N. Donker, D. Schönauer-Kamin, R. Moss, J. Zosel, U. Guth, M. Mertig, Sensors & Actuators B Chemical 290 (2019) 53-58
- [3] X. Zhang, H. Kohler, M. Schwotzer, Y. Wu, U. Guth, Sensors & Actuators B Chemical 278 (2019) 117-125

Tracing/Safe-Handling of Peroxide Explosives and Related Compounds

S.R. Waldvogel

Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Email: waldvogel@uni-mainz.de

Abstract fehlt.

Vorträge

Elektrochemische Nase „InTip“ – Explosivstoff- Detektion in der Pipettenspitze

S. Geiger, , P. Rabenecker, D. Müller

Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie ICT,
Joseph-von-Fraunhoferstraße 7, 76327 Pfinztal/D

Email: sebastian.geiger@ict.fraunhofer.de

Einführung

Die Detektion und Identifikation von Explosivstoffen stellt ein wichtiges Werkzeug für die Terrorbekämpfung sowie kriminalistische Untersuchungen dar. Nach heutigem Stand der Technik stellt die moderne Analytik eine Vielzahl von Methoden bereit, welche die Identifikation von Explosivstoffen sowie deren Einzelkomponenten ermöglichen. Für stationäre und mobile Anwendungen haben sich verschiedenste Verfahren etabliert. Massenspektrometrische Techniken z.B. TOF-MS oder QMS, Ionen-Mobilitäts-Spektrometrie (IMS), sowie gaschromatografische Verfahren (GC) bilden allein oder in Kombination Hauptbestandteile moderner Systeme [1]. Auch elektrochemische Methoden finden in der Explosivstoffanalytik Verwendung. Hierzu zählen amperometrische Sensoren wie z.B. ionenselektive Elektroden sowie voltammetrische Methoden auf Basis zyklischer Voltammetrie (CV) [2, 3].

In der Praxis rücken vermehrt mobile Systemlösungen in den Vordergrund, welche vor Ort eingesetzt werden können und eine direkte Zuordnung von minimalen Explosivstoffspuren ermöglichen. Die Qualität entsprechender Sensor- und Detektionssysteme wird jedoch heutzutage nicht mehr allein an Sensitivität oder Selektivität des eingesetzten Verfahrens festgemacht. Für den Anwender spielt vielmehr die Kombination aus Kosten, Leistung, Geschwindigkeit und Bedienbarkeit eine übergeordnete Rolle. Um die Akzeptanz für neue Verfahren zu erhöhen ist es daher imperativ, dass bereits während der grundlegenden Designphase ein erhöhtes Augenmerk auf spätere – praktische – Anwendungsszenarien gelegt wird.

Dabei ist die Auswahl geeigneter Elektroden-Elektrolytkombinationen ein klassisches Problem elektrochemischer Methodenentwicklung. Die Auswahl eines geeigneten Grundelektrolyten steht hierbei oft in direktem Widerspruch zur Praxistauglichkeit des Messverfahrens. Der Umgang mit klassischen organischen Lösemitteln wie beispielsweise Dimethylformamid (DMF) oder Acetonitril ist für fachfremdes

Personal aufgrund akuter Toxizität und/oder hoher Flüchtigkeit schwierig. Die Nutzung von wässrig basierenden Elektrolyten ist im Gegensatz meist unbedenklich, jedoch aufgrund der geringen Löslichkeit bekannter Sprengstoffe im Nachteil.

So sind verbreitete Explosivstoffe wie 1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazinane (RDX, Hexogen), 1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-tetraoctane (HMX, Octogen) oder 2-Methyl-1,3,5-trinitrobenzenen (TNT, Trinitrotoluol) in wässriger Matrix schlecht bis gering, in organischen Lösemitteln bei Raumtemperatur jedoch gut bis sehr gut löslich (vgl. Tabelle 1)

Tabelle 1: Löslichkeit klassischer Explosivstoffe in div. Elektrolyten bei 25°C [4–9]

| Lösemittel Explosivstoff | Wasser | Acetonitril | Dimethylformamid | Dimethylsulfoxid |
|--|-----------|-------------|------------------|------------------|
| 1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazinane (RDX) | 5,0 mg/L | 60,5 g/L | 407 g/l | 451 g/L |
| Tetranitro-1,3,5,7- tetraoctane (HMX) | 9,35 mg/L | 22 g/L | Solvatisiert | 627 g/L |
| 2-Methyl-1,3,5-trinitrobenzene (TNT) | 115 mg/L | n.A. | 1562 g/l | n.A. |

Aufgrund der geringen Leitfähigkeit vieler Elektrolyte ist zudem die Zugabe eines Leitsalzes notwendig, z.B. Kaliumsalze für wässrig basierte bzw. Tetrabutylammoniumsalze (TBAX) für organisch basierte Matrices.

Materialien und Methoden

Der in geeignetem Lösemittel (Grundelektrolyt) vorgelegte Zielanalyt wird über eine 3-Elektrodenanordnung (Arbeitselektrode – WE, Gegenelektrode – CE, Referenzelektrode – RE) mit Spannung beaufschlagt. Diese Spannung wird zwischen zwei Potentialen (Oberes / Unteres Umkehrpotential – ϱ_U bzw. ϱ_L) linear variiert (s. Dreiecksspannungsmethode [10]). Im Nahbereich der Elektrodenoberflächen werden elektroaktive Stoffe umgesetzt. Diese chemischen Umsatzreaktionen können vereinfacht als Austausch von Ladungsträgern betrachtet werden. Jedem Potential kann somit ein entsprechender Nettostrom zugeordnet werden. Eine Veränderung der Stromstärke lässt hierbei auf Reaktionen an oder auf der Elektrode schließen. Das resultierende Voltammogramm ermöglicht so die Identifizierung verschiedenster Zielanalyten anhand spezifischer Charakteristika der Strom-Spannungs-Kurve.

Für alle Versuche wurde ein Bankpotentiostat der Firma BioLogic SAS Typ SP-300 im Drei-Elektroden-Betrieb genutzt. Als Arbeits- bzw. Gegenelektrode wurden polierte Gold-Stiftelektroden mit Durchmesser 1,5 mm der Firma Metrohm Autolab eingesetzt.

Als ungepufferte Referenzelektrode wurde ein Silberdraht verwendet. Alle Elektroden wurden in einen Mehrhalskolben eingebracht, die restlichen Zugänge gasdicht verschlossen. Das Probevolumen wurde auf 10 ml festgelegt. Ein integrierter Gasanschluss mit Kapillare erlaubt zudem das Spülen des Elektrolyten mit Argon. Bedarfsweise kann so unter Sauerstoffabschluss gearbeitet werden.

Zunächst wurden in mehreren iterativen Vorversuchen die grundlegenden Rahmenbedingungen der Messmethode durch Vermessung des Grundelektrolyten festgelegt. Für die vorliegende Lösung aus 0,1 M Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (TBA[PF₆]) in Dimethylsulfoxid (DMSO) wurde ein Messbereich von -1,5 V bis 1,5 V (gegen Ag-Referenz) sowie eine Vorschubgeschwindigkeit von 50 mV/sec für die Aufnahme der zyklischen Voltammogramme festgelegt.

Für jeden der drei Zielanalyten wurden fünf unabhängige Versuchsreihen durchgeführt. Jede Versuchsreihe wurde wiederum in fünf Unterpunkte unterteilt (vgl. Abb. 1), um Elektrolyt sowie Explosivstofflösung unter verschiedenen Bedingungen zu qualifizieren. Untersucht wurde das Verhalten von sauerstoffbeladener gegenüber sauerstofffreier Lösung mit und ohne Zugabe von Explosivstoff sowie die Langzeitstabilität des Grundelektrolyten. Jeder Lösungsansatz wurde im Versuchsverlauf mit 2 mg des jeweiligen Explosivstoffes versetzt.

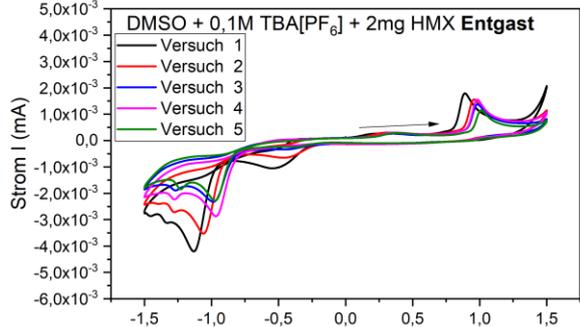
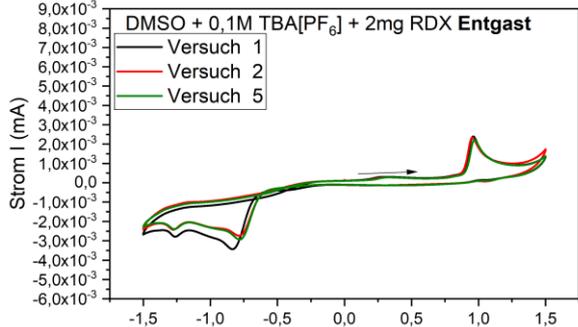
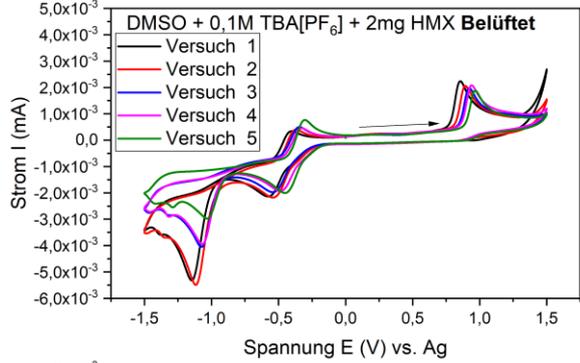
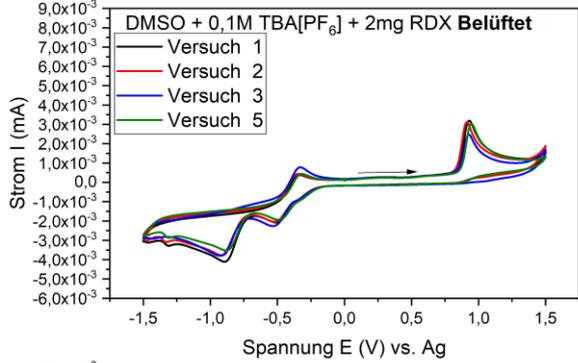
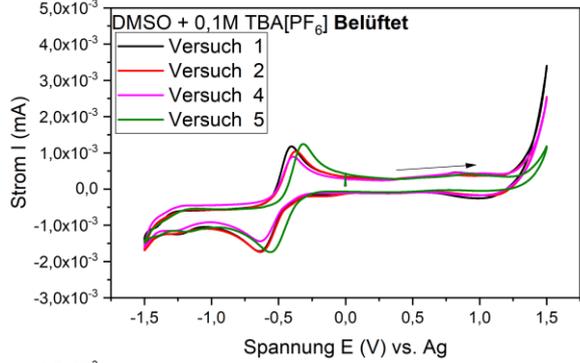
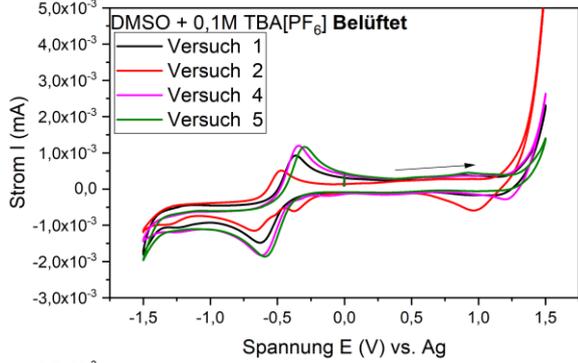
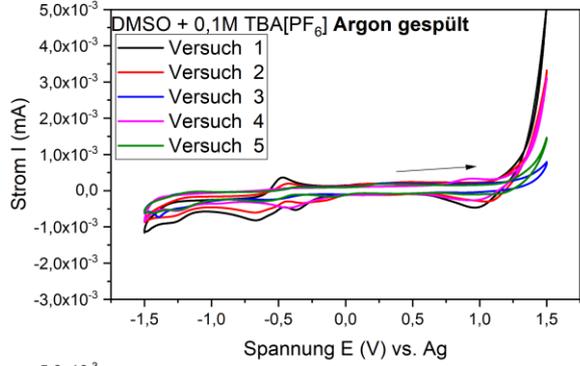
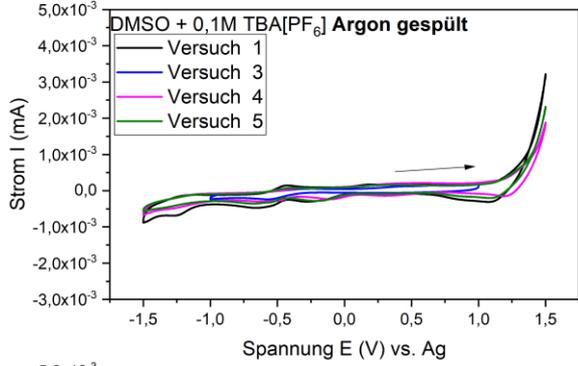
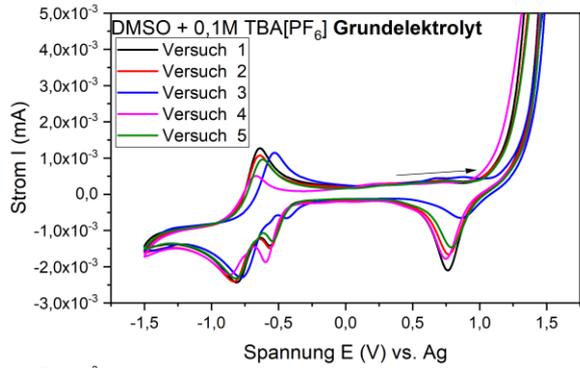
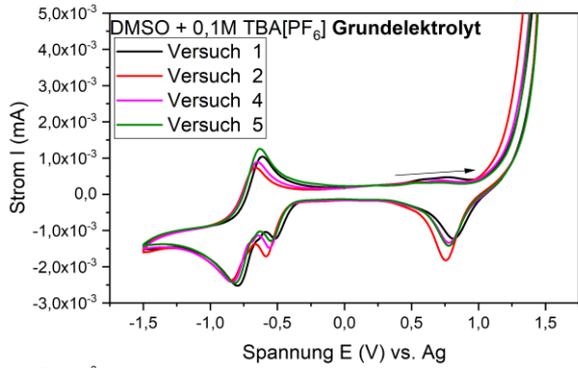


Abbildung 1: Schematische Darstellung des Versuchsablaufs in mehreren Schritten

Resultate

Dargestellt sind alle versuchsrelevanten Voltammogramme. Die linke Spalte zeigt kumulativ alle Versuche mit Zugabe von RDX, die rechte Spalte zeigt alle Versuche mit Zugabe von HMX. Jede Zeile stellt einen Schritt gemäß Versuchsablauf dar. Fehlmessungen wurden zugunsten besserer Lesbarkeit entfernt.

Erwartungsgemäß zeigen beide Versuchsreihen bis inklusive Schritt 3 identische Ergebnisse. Auffallende Unterschiede können lediglich bei Schritt 2, HMX festgestellt werden. Diese lassen sich jedoch darauf zurückführen, dass bei Versuch 1 sowie 2 aufgrund anfänglicher Versuchsparameter kürzere Spülzeiten angewandt wurden. Vergleicht man entgaste mit belüfteter Lösung (Schritt 2 vs. Schritt 3), so fällt auf, dass signifikante Peaks von DMSO bei -0,4 V (Oxidation) bzw. -0,6 V (Reduktion) durch Entgasung entfernt bzw. minimiert werden. Dies bedeutet im Umkehrschluss, dass diese Peaks auf das Vorhandensein von Sauerstoff in Lösung zurückzuführen sind. Ebenfalls werden zwischen Schritt 1 (Grundelektrolyt) und Schritt 3 (Belüften) signifikante Peaks bei -0,5 V / 0,75 V (Reduktion) entfernt. Die genaue Ursache ist derzeit noch unbekannt.



Nach Zugabe des jeweiligen Zielstoffes können für RDX bei -0,75 V / -1,3 V (Reduktion) sowie 1,0 V (Oxidation) bzw. HMX -1,15 V / -1,3 V / -1,4V (Reduktion) sowie 1,0 V (Oxidation) signifikante Charakteristika identifiziert werden. Dies ermöglicht die qualitative Unterscheidung beider Explosivstoffe im vorliegenden Elektrolyt. Weiterhin bleiben die Charakteristika nach Entgasen der beladenen Lösung (Schritt 5) bestehen.

Zusammenfassung und Ausblick

Die Ergebnisse der Testreihen zeigen, dass das vorgestellte Elektrolytssystem aus TBA[PF₆] sowie DMSO für den Einsatz in elektrochemischen Detektionssystemen für die spezifizierten Zielstoffe geeignet ist. RDX und HMX konnten reproduzierbar über den Verlauf der Versuchsreihen anhand spezifischer Charakteristika identifiziert werden. Die Löslichkeit für bekannte Sprengstoffe ist hervorragend (vgl. Tabelle 1). Für den praktischen Einsatz im Feld stellt das untersuchte Lösemittel eine kostengünstige und einfach handhabbare Lösung dar, da es weder giftig noch flüchtig ist. DMSO kann in hoher Reinheit (w > 99,9%) preisgünstig bezogen werden. Zudem können etablierte Leitsalze eingesetzt werden, um die Leitfähigkeit des Systems einzustellen.

In zukünftigen Versuchen ist weiterhin geplant, die quantitative Abhängigkeit verschiedener Explosivstoffe in Verbindung mit dem gezeigten Elektrolyten zu untersuchen. Auch soll die Matrix auf weitere Sprengstoffkomponenten ausgeweitet werden, z.B. 1-methyl-2,4-dinitrobenzen (DNT) und 2-Methyl-1,3,5-trinitrobenzen (TNT).

Für die weitere Verwertung des Elektrolyt-systems wird zudem im Rahmen der Forschungsarbeiten aktuell an einer neuen Alternative zur in-situ Probennahme geforscht. Diese soll die bereits erwähnten Leistungs- und Komfortkriterien für den ungeschulten Nutzer erfüllen. Das Probensystem „InTip“ inkorporiert hierbei eine Kombination aus Transferpipette und elektrochemischer Nase, wobei diese direkt in der Pipettenspitze verbaut werden soll (s. Abbildung 2). Durch Verwendung einer vollintegrierten Potentiostatschaltung kann so ein mobiles und flexibles Messsystem realisiert werden.

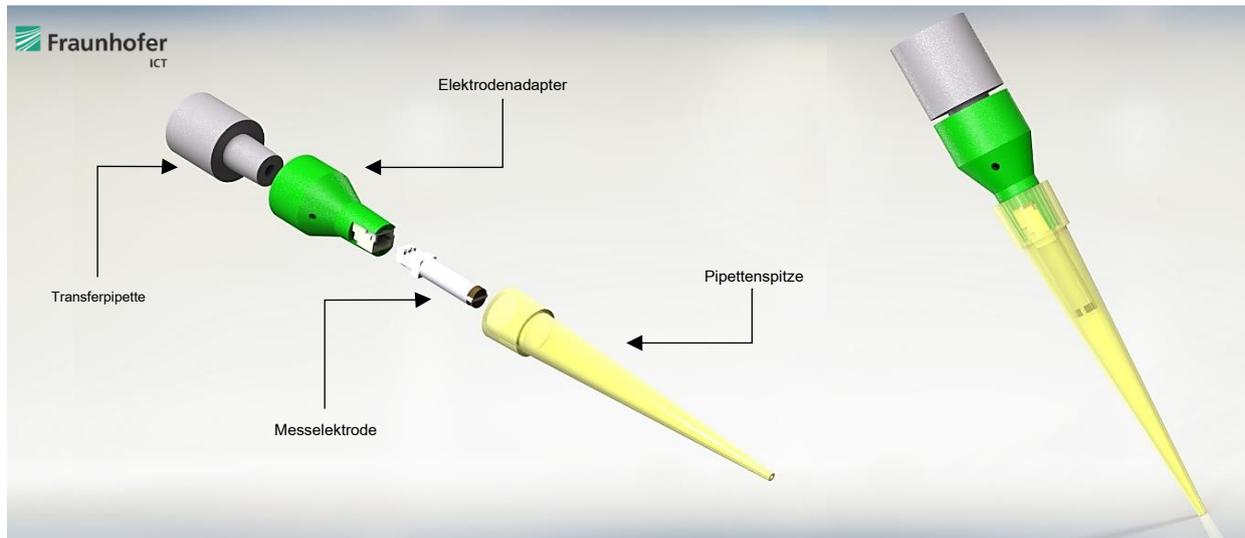


Abbildung 2: Sensorsystem In-Tip, vorderer Teil. Bestehend aus Pipettenkopf (grau, angedeutet), Elektrodenadapter, Messelektrode und Pipettenspitze.

In Verbindung mit dem vorgestellten Elektrolytsystem ist es dann möglich, ein einfach handhabbares, jedoch hochempfindliches Sensorsystem aufzubauen, welches alle bereits geforderten Eigenschaften in Bezug auf Kosten, Leistung, Geschwindigkeit und Bedienbarkeit erfüllt

Literatur

- [1] J. Yinon und S. Zitrin, *Modern methods and applications in analysis of explosives*. John Wiley & Sons, 1996.
- [2] J. Yinon, *Counterterrorist detection techniques of explosives*. Elsevier, 2011.
- [3] A. Üzer *et al.*, „Determination of nitroaromatic and nitramine type energetic materials in synthetic and real mixtures by cyclic voltammetry“, *Talanta*, Jg. 115, S. 768–778, 2013.
- [4] J. M. Phelan und J. L. Barnett, „Phase Partitioning of TNT and DNT in Soils“, *Sandia National Laboratories Report SAND2001-0310, Albuquerque, New Mexico*, 2001.
- [5] F. Monteil-Rivera, C. Groom und J. Hawari, „Sorption and degradation of octahydro-1, 3, 5, 7-tetranitro-1, 3, 5, 7-tetrazocine in soil“, *Environmental science & technology*, Jg. 37, Nr. 17, S. 3878–3884, 2003.
- [6] H. Y. Samuel, H. Yalkowsky und P. Jain, *Handbook of aqueous solubility data*. CRC Press Boca Raton: CRC Press Boca Raton.

- [7] J. C. Lynch, J. M. Brannon und J. J. Delfino, „Dissolution rates of three high explosive compounds: TNT, RDX, and HMX“, *Chemosphere*, Jg. 47, Nr. 7, S. 725–734, 2002.
- [8] J. M. Phelan, J. V. Romero, J. L. Barnett und D. R. Parker, „Solubility and dissolution kinetics of composition B explosive in water“, *SAND Report SAND2002-2420. Sandia National Laboratories, Albuquerque, NM*, 2002.
- [9] M. E. Sitzmann, S. Foti und C. C. Misener, „Solubilities of high explosives: removal of high explosive fillers from munitions by chemical dissolution“, *NAVAL ORDNANCE LAB WHITE OAK MD*, 1973.
- [10] A. J. Bard, L. R. Faulkner, J. Leddy und C. G. Zoski, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, 1980.

Auf dem Weg zum Monitoring der Ameisensäurekonzentration in der Bienenstock-Luft mit einem Multigassensensorsystem

Antonia Genath¹⁾, Michael Hofmann²⁾, Carlo Tiebe²⁾, Ralf Einspanier¹⁾

¹⁾ Institut für Veterinär-Biochemie, Freie Universität Berlin, Oertzenweg 19 b,
Haus 12, 14163 Berlin

T: +49 30 838-62575, E: antonia.genath@fu-berlin.de, ralf.einspanier@fu-berlin.de

²⁾ Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Unter den Eichen 44-46,
12203 Berlin

T: +49 30 8104-4518, E: michael.hofmann@bam.de, carlo.tiebe@bam.de

Die Varroose gilt weltweit als eine der bedeutendsten Erkrankungen der westlichen Honigbiene, *Apis mellifera*. Verursacht wird sie durch den Ektoparasiten *Varroa destructor*, der durch Saugen der Hämolymphe und Virenübertragung sowohl die Bienenbrut als auch die adulten Individuen schädigt.

Ohne imkerliche Unterstützung gehen betroffene Bienenvölker in der Regel innerhalb von drei Jahren ein. Als bewährte, häufige Behandlung wird flächendeckend 60%ige Ameisensäure (AS) - im Bienenstock appliziert über verschiedene Verdampfungssysteme - eingesetzt. Sie wirkt als einziger zugelassener Stoff gegen die Varroamilbe auch in die verdeckelte Brut hinein und birgt kein Risiko der Resistenzentwicklung.

Allerdings ist das therapeutische Fenster, der Bereich zwischen Milbenabtötung und Bienenschädigung, relativ schmal und die tatsächliche AS-Konzentration im Bienenstock stark abhängig von äußeren Einflussfaktoren, wie Temperatur, Luftfeuchte oder Applikationsart.

Eine Bestimmung der exakten AS-Konzentration im Bienenstock ist also notwendig, um einerseits das Wirkungsoptimum zu bestimmen und andererseits bei Übersteigen der Maximalkonzentrationen mit Folge-Schädigung der Bienen, ein rechtzeitiges Eingreifen der Imker zu ermöglichen.

Die Entwicklung eines Detektors zur Bestimmung der tatsächlichen AS-Konzentration in der Bienenstockluft würde einen großen Fortschritt in den Bereichen der Bienenforschung, der Varroa-Behandlung in der Imkerei, sowie einer gesundheitlich bedenklichen AS-Exposition für den Imker bedeuten.

Langfristiges Ziel dieses Projekts ist es, ein mobiles, einfach handhabbares Gerät zur Detektion der AS-Konzentration in der Bienenstock-Luft während einer AS-Behandlung zu entwickeln.

Grundlage hierfür bietet ein kommerziell verfügbares Multigassensensorsystem (PEN-3, AIRSENSE Analytics GmbH, Schwerin).

Ziel der beschriebenen Vorversuche ist die generelle Eignungsprüfung des Multigassensensorsystems PEN3 zur Detektion der hohen AS-Konzentration in Gasgemischen unter Bedingungen wie sie im Bienenstock während einer AS-Behandlung herrschen.

Als Messplatz zur Detektion von AS in Luft wurden zwei Systeme vorbereitet:

A) Eine Polymethylmethacrylat-Kammer (PMMA) mit einem Volumen von ca. 1,9 l diente als Prüfkammer. Diese wurde von einem Gasstrom befeuchteter synthetischer Luft durchströmt (50 mL min^{-1} , 100 mL min^{-1} oder 300 mL min^{-1}) und zur Temperierung auf 25 °C auf einer Heizmatte bzw. auf 35 °C in einem Ofen platziert.

AS-Wasser-Gemische verschiedener Volumenverhältnisse (0-100%) wurden in einer Glasschale (Oberfläche Flüssigphase $9,6 \text{ cm}^2$) in der Prüfkammer vorgelegt (Abbildung 1).

B) In einer einzargigen Seegerger Beute, die unter Praxisbedingungen außen aufgestellt wurde, wurden fünf Messpunkte seitlich in einer Reihe angebracht und 60%ige AS über einen Nassenheider-Verdampfer vertikal vorgelegt (Abbildung 5).

Zur Detektion des AS-Luft-Gemischs wurde das PEN3 Multigassensensorsystem genutzt. Das zu untersuchende Gasgemisch wurde über die internen zehn Metalloxid-Halbleiterdetektoren (1-10) der PEN3 geleitet. Das so generierte Messsignal beschreibt ein Widerstandsverhältnis zwischen dem Widerstandwert zum Zeitpunkt der Messung (R) und dem elektrischen Widerstand bei der Nullluft-Messung (R_0). Gase unterschiedlicher Zusammensetzung können anhand der dargestellten Signalmuster verschiedener Sensoren voneinander unterschieden werden. In beiden Messsystemen wiesen die Sensorelemente 1, 6, 7, 8 und 9 gesteigerte Sensitivitäten beim Vorliegen von Ameisensäure im Gasgemisch auf. Die größten Widerstandsverhältnisse zeigten dabei die Sensorelemente 6, 8 und 9, sodass hier von der höchsten Empfindlichkeit für AS auszugehen ist.

Basierend auf den erhobenen Messdatensätzen wurden Hauptkomponenten- (PCA) und lineare Diskriminanzanalysen (LDA) zur Dimensionsreduktion durchgeführt, um charakteristische Muster aus den Messsignalen zu extrahieren. Abbildung 4 zeigt den PCA- und LDA-Plot für die jeweils bedeutsamsten Komponenten PC 1 und PC 2 bzw. LD 1 und LD 2 eines Versuchslaufs in der PMMA-Kammer bei einer Temperatur von 35°C , einem Volumenstrom von 300 mL min^{-1} und variablen Ameisensäure-Wasser-Volumenverhältnissen von 0 % bis 100 %. Deutlich erkennbar sind die Abhängigkeiten der Komponenten PC 1 und LD 1 (Abszissen) vom vorgelegten AS-Wasser-Volumenverhältnis. Unsere Ergebnisse zeigen, dass das Multigassensensorsystem zur Bestimmung von AS in Luft unter ähnlichen Bedingungen wie bei einer AS-Behandlung im Bienenstock angewandt werden kann. Die Signalverläufe zu den Probenahmezeitpunkten 0 h, 1 h, 4 h, 24 h, 96 h, 120 h und 288 h nach AS-Behandlungsbeginn an den fünf Messpunkten der Seegerger Beute zeigt Abbildung 6-A. Die LDA der Sensorsignale von der AS-Behandlung zeigt eine Unterscheidung der Signalmuster von den Messungen zwischen 0 h und 4 h sowie den Messungen zwischen 96 h und 288 h. Die Fluktuation ist im Vergleich zu den Labormessungen höher (Abbildung 6-B).

Die Versuche zeigen, dass die im PEN3 eingesetzten Metalloxid-Sensoren bzw. Metalloxidsensor-Arrays zur Detektion von AS in Luft auch bei höheren Konzentrationen als beispielsweise der MAK-Wert von $5 \mu\text{mol/mol}$ zur Überwachung des AS-Gehaltes in Bienenstöcken angewandt werden können. Aufgrund der Möglichkeit der quasi Echtzeit-Messdatengenerierung, der geringen Kosten kommerziell verfügbarer Sensorelemente, der Portabilität und der Möglichkeit zur Miniaturisierung zeichnen sich solche Messsysteme zukünftig durch eine besondere Praxisnähe aus. Diese Erkenntnisse sind Grundlage für eine Verbesserung des Detektionsverfahrens und für eine Steigerung der Effizienz und Effektivität der Varroa-Milbenbehandlung mittels AS.

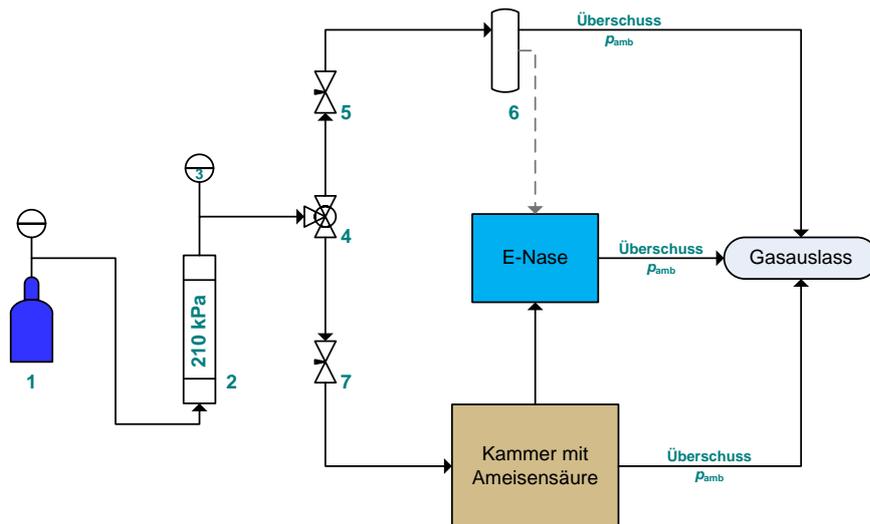


Abbildung 3: Flussdiagramm zur Detektion von AS in einer Prüfkammer. 1 – Synthetische Luft, 2 – Befeuchter ($p = 210 \text{ kPa}$ und $t = 23 \text{ }^\circ\text{C}$), 3 – Manometer, 4 – T-Stück, 5 – Reguliertventil, 6 – Glasflasche und Leitung zur Nullluftmessung, 7 – Reguliertventil.

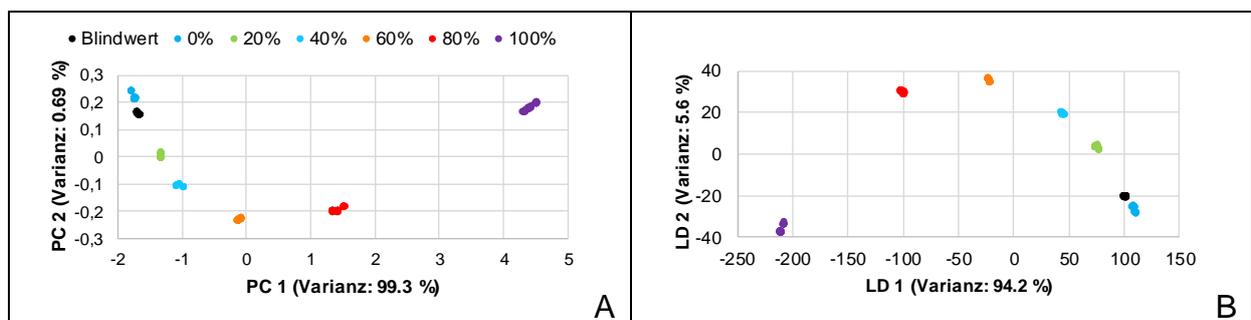


Abbildung 4: Ergebnis der Hauptkomponentenanalyse (A) und linearen Diskriminanzanalyse (B) in einer 1,9 L PMMA-Kammer bei einer Temperatur von 35°C , einem Volumenstrom von 300 mLmin^{-1} und variablen vorgelegten AS-Wasser-Volumenverhältnissen von 0 % bis 100 %.

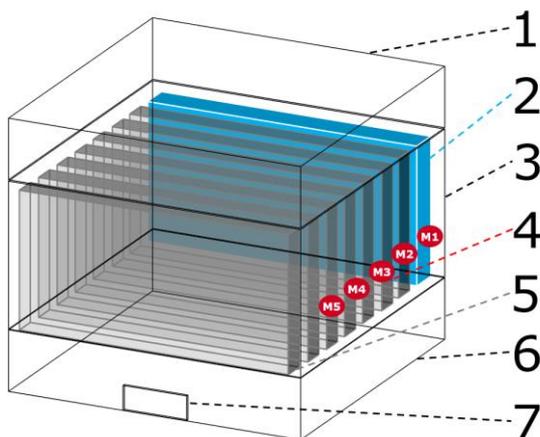


Abbildung 5: Darstellung der einzargigen Seegeberger Beute; 1 – Deckel ($50 \times 50 \times 10 \text{ cm}^3$), 2 – Nassenheider® Verdunster Universal R, 3 – Zarge ($50 \times 50 \times 22.3 \text{ cm}^3$), 4 – Probenahmepunkte 1 bis 5, 5 – Rähmchen, 6 – Boden ($50 \text{ cm} \times 50 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$), 7 – Flugloch.

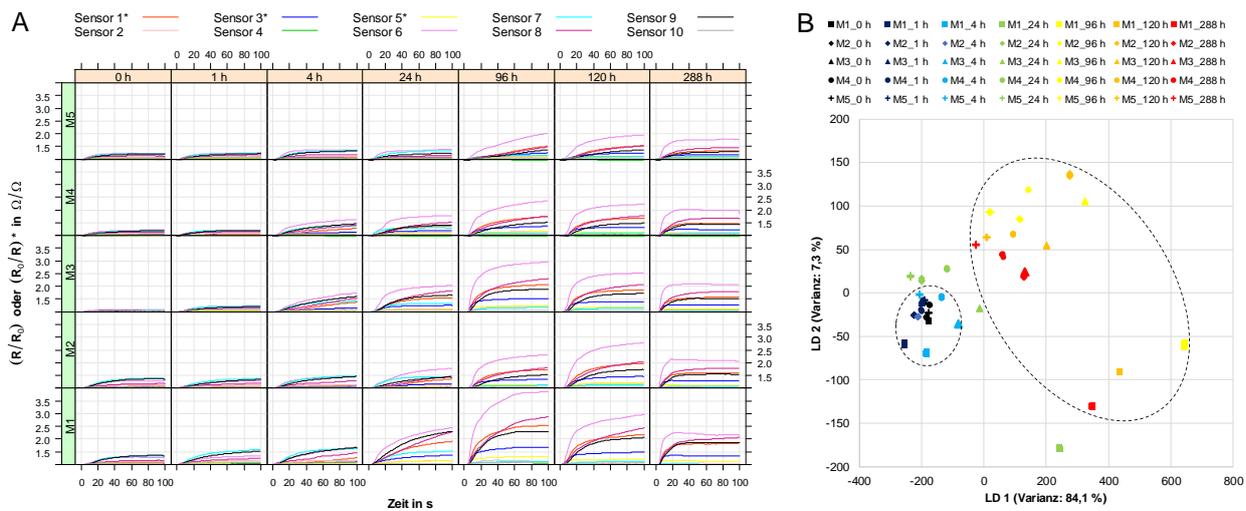


Abbildung 6: Ergebnis der der Messungen an der einzargigen Seegeberger Beute unter Praxisbedingungen; A – Darstellung der Sensorsignal-Zeit-Verläufe an den Probenahmepunkten M1 bis M5 zu den Zeiten 0 h bis 288 h nach dem Beginn der FA-Behandlung; B – Lineare Diskriminanzanalyse der Datensätze (bestehend aus den maximalen Signalhöhen der 10 Sensorelemente der PEN3) aller Probenahmen.

Insitu analysis of dissolved organic acids in bio-gas fermentation process using a metal oxide gas sensor array

Binayak Ojha⁽¹⁾, Divyashree Narayana⁽¹⁾, Margerita Aleksandrova⁽¹⁾, Matthias Schwotzer⁽²⁾, Matthias Franzreb⁽²⁾ and Heinz Kohler^{(1)*}

⁽¹⁾ Institute of Sensor and Information Systems (ISIS), Karlsruhe University of Applied Sciences, Moltkestr. 30, D-76133 Karlsruhe, Germany

⁽²⁾ Institute of Functional Interfaces (IFG), Karlsruhe Institute of Technology (KIT), Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Karlsruhe, Germany

Abstract

The concept for insitu analysis of dissolved organic acids in biogas fermentation process by use of a gas carrier probe equipped with a metal oxide gas sensor array is presented. Several SnO₂/additive gas sensing materials were prepared using Flame spray pyrolysis and sol-gel preparation routes. The sensitive layers are thermo-cyclically operated and in a first step conductance over time profiles (CTPs) on exposure to different concentrations of acetic acid dissolved in DI water were investigated to prove the functionality of this new insitu monitoring system.

Key words: SnO₂, thermo-cyclic operation, organic acids sensing

1. Introduction and Motivation

Considering the global climate change, the use of clean and renewable sources of energy is one of the key research areas. In this context, the biological production of methane and other combustible biogases produced by anaerobic fermentation of organic wastes is gaining growing importance. These fermentation processes attract more and more interest mainly due to the possibility to use different types of residues like food waste, dairy wastes and many other organic wastes as substrates. However, efficient biomass conversion to biogas is only possible if the process parameters taking direct influence on the fermentation process are continuously and reliably monitored. This would allow efficient process control. One of such key process parameter are the volatile fatty acids (acetic, propionic, butanoic) formed during the biomass conversion process. The reliable monitoring of such organic acids gives such a valuable information. Their analysis even at low concentrations (<2000 ppm) allows to model the actual microbial state and to adapt the kind of feeding of substrate to keep their concentration and their inhibiting influence on the fermentation process low.

For this purpose, an automated measuring system is developed combining a membrane based carrier gas probe (Fig. 1) with a thermo-cyclically operated metal oxide gas sensor array /1/. This automated system might enable in-situ analysis of different organic acids developed in the bio-fermentation processes.

2. Method of organic acid monitoring

Metal oxide gas sensors (MOGs) are well established as gas sensing devices for monitoring of volatile organic compounds (VOCs) and oxidizable gases like CH₄. Thus, before measurement of dissolved organic acids, CH₄ and other cross-sensitive gas components present in the biogas fermentation sample must be driven out. In a first step, a small amount of the fermentation liquid is extracted from the main reactor and its pH is shifted to an alkaline value by dosage of potassium hydroxide. This allows to transform the organic acids to dissociated state and enables to purge out CH₄ and other cross-sensitive gas components by a high flow of N₂. Then, pH is shifted to a value lower than the pK_s value of the organic acids by dosage of phosphorous acid.

Now the acids are dissolved in undissociated molecular state and equilibrate with the gas state (Henry's law). This enables the uptake of dissolved organic acids from the liquid sample and to be transported to the metal oxide gas sensor (Fig 1a) for analysis by permeation through the gas permeable membrane of the gas carrier probe into the constant flow of synthetic air (5ml/min).

3. Results and Discussion

Several SnO₂/additive gas sensing composites have been prepared and the most interesting candidates due to their remarkably high sensitivity and most characteristic CTP shapes will be reported when the carrier gas probe is immersed in acetic acid/deionized water admixtures while the sensor is operated in thermos-cyclic mode /2/. Some metal oxides are quite sensitive to acetic acid even at concentrations below 1000ppm and the CTPs (Fig. 1b) show characteristic profile shapes representing the surface reaction processes with acetic acid. Finally, some first results of monitoring experiments with real fermentation liquids will be presented.

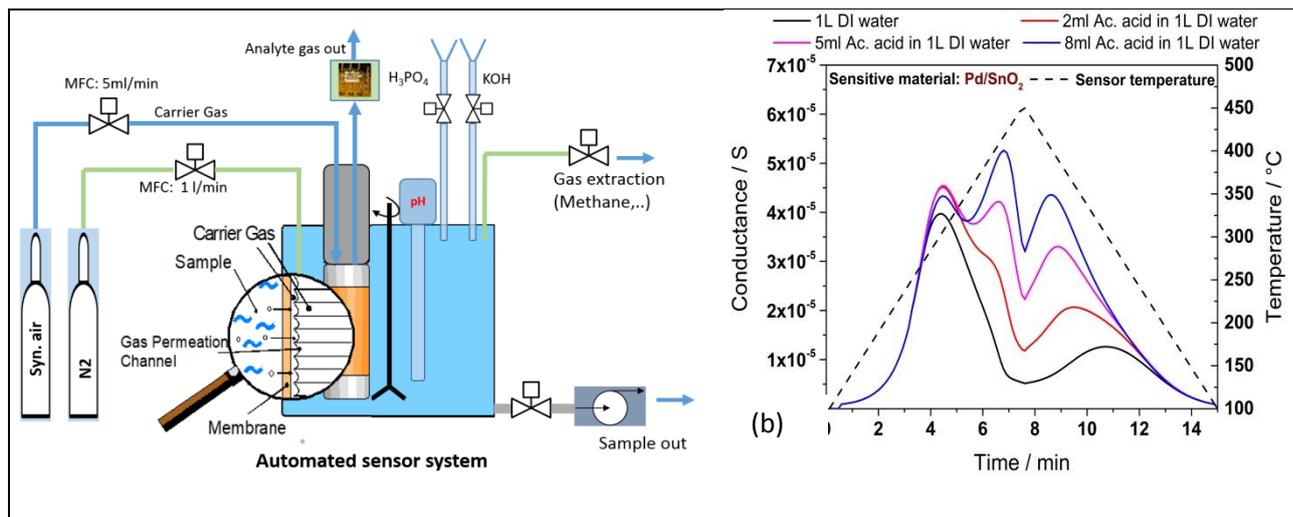


Fig. 1: a) Scheme of the experimental setup for monitoring of organic acids dissolved in fermentation liquids and b) conductance of a gas sensing layer (Pd/SnO_2) prepared by Flame Spray Pyrolysis (ETH Zürich) over a temperature period in thermo-cyclic operation mode at different concentrations of acetic acid (ml in 1 liter deionized water).

4. Conclusions

By some extended experiments of acetic acid insitu monitoring in deionized water as a model substance using a gas carrier probe combined with a 4-fold metal oxide sensor array, we identified several metal oxide materials which are good candidates for monitoring of organic acids in biogas fermentation processes. Analysis of dissolved acetic acid is possible even at concentrations below 1000 ppm.

5. References

- 1) K. Frank, V. Magapu, V. Schindler (†), H. Kohler, H.B. Keller, R. Seifert; Chemical analysis with tin oxide gas sensors: choice of additives, method of operation and analysis of numeric signal, 7th East Asian Conference on Chemical Sensors, Dec. 3-5, 2007, Singapore, *SENSOR LETTERS* 6 (2008) 908-911.
- 2) Navas Illyaskutty, Jens Knoblauch, Matthias Schwotzer, Heinz Kohler; Thermally modulated multi sensor arrays of SnO_2 /additive/electrode combinations for enhanced gas identification, *Sensors and Actuators B* 217 (2015) 2-12

6. Acknowledgement

The authors are very thankful to Dr. Andreas Güntner and Sebastian Abegg, Particle Technology Laboratory, Dept. Mechanical and Process Engineering, ETH Zürich, for their support with gas sensing layers prepared by Flame Spray Pyrolysis.

Mit Schwarmsensoren den Zustand von Wasser- und Abwassernetzen erfassen

Dr. Harald Sommer¹, Prof. Volker Skarek², Dr. Lauritz Thamsen³, Dipl.-Ing. Carsten Lüring⁴

¹ Ingenieurgesellschaft Prof. Dr. Sieker mbH

² HAW Hamburg, Fakultät Life Sciences

³ TU Berlin, FG Komplexe und Verteilte IT-Systeme

⁴ Walter Teyard GmbH & Co. KG

Weltweit liegen hunderttausende Kilometer an Wasser- und Abwasserkanälen im Untergrund, Tendenz steigend. Allerdings haben deutsche und auch internationale Kanalnetzbetreiber keine oder nur wenig Kenntnis darüber, was täglich im Normalbetrieb oder bei starken Regenfällen im Kanalnetz passiert. Um mehr Informationen über den Zustand der Netze zu erhalten, wird im Verbundprojekt WaterGridSense 4.0 eine Mikrosensorplattform entwickelt. Sie soll den Betreibern bei der Bewertung, Überwachung und Betriebsplanung helfen.

Schwarmsensoren liefern Daten aus dem Untergrund

Kanalnetzbetreiber haben einen großen Bedarf an Informationen über den Zustand ihrer Wasser- und Abwassernetze. Diese ermöglichen es, Planung, Betrieb und Wartung zu verbessern oder sogar neu zu strukturieren sowie unerwartete Zustände im Netz zu dokumentieren und zu analysieren. Die vorhandenen Messeinrichtungen für eine Online-Überwachung und Zustandserkennung sind allerdings für einen flächendeckenden Einsatz zu groß und zu teuer. Weiterhin steht im Kanalnetz keine ausreichende Energie- und Kommunikationsinfrastruktur zur Verfügung; diese kann nur zu erhöhten Kosten installiert werden. Hier setzt das Verbundprojekt WaterGridSense 4.0 an: Die vier Partner wollen kleine, weitgehend energieautarke und drahtlos kommunizierende Sensoren für den Einsatz in Regen- und Abwassersystemen entwickeln. Die Sensoren können in Schwärmen zusammenarbeiten und werden auf einer für diesen Zweck neu entworfenen, etwa streichholzschachtelgroßen Plattform angeordnet.

Kombinierte Daten-, Betriebs- und Wartungsplattform

Die Plattform ist für drei Anwendungsfälle geplant: Zum einen soll sie oberflächennah in Regenwasserabläufen eingesetzt werden. Bestückt wird sie dort mit fest eingebauten, manipulations- und wartungsrobusten Sensoren. Diese melden den Status des Ablaufs und werten den Reinigungsbedarf aus. Zweitens testen die Forschenden die Sensorplattform im stationären Dauereinsatz im Kanalsystem an ausgewählten Stellen wie Schächten oder Pumpwerken. Die Plattform bestimmt dort Volumenströme, Wasserqualität, Fremdwasser oder Fehleinleitungen. Und schließlich soll eine Plattform mit mobilen, energetisch selbstversorgten Sensoren im Kanalsystem für temporäre Messkampagnen treiben. Sie liefert Online-Sensordaten von Orten oder Rohrstrecken im Kanal, an denen normalerweise nicht gemessen werden kann.



Abb. 1: Schwarmsensoren sollen Systemzustände im Regen- und Mischwassernetz erkennen und den Betrieb verbessern helfen.

Die Sensorplattform soll diese Szenarien in definierten Zeitbereichen skalierbar und kostenoptimiert abbilden und per Funk in das Internet übertragen. Mit Hilfe spezieller Verarbeitungssysteme werden die Sensordaten zusammengeführt und analysiert. Eine auf dieser Datenplattform aufgebaute Betriebs- und Wartungsplattform wird Statusmeldungen und den aktuellen Zustand des Abwassersystems auswerten und präsentieren. Dabei sollen durch moderne Methoden des maschinellen Lernens auch Vorschläge zur vorausschauenden Wartung ausgegeben werden.

Intelligente Zustandsüberwachung zur Betriebsoptimierung

Als Ergebnis des Forschungsvorhabens wollen die Projektpartner eine neue robuste Mikrosensorplattform, die den Zustand von Wasser- und Abwassernetzen erfasst, in Kombination mit einer Betriebs- und Wartungsoptimierungsplattform zur Verfügung stellen. Die IoT-Plattform dient der skalierbaren Online-Überwachung und intelligenten Zustandserkennung in Abwassernetzwerken. Ziel ist die vollautomatische Erkennung und Vorhersage von Problemen im Kanalsystem mit Methoden der Künstlichen Intelligenz, zum Beispiel um Fremdwassereinleitungen zu erkennen und Prognosen über die Netzauslastung zu machen. Diese wird Kanalnetzbetreibern über die Betriebs- und Wartungsplattform auch eine Vorbereitung ihrer Netze auf bestimmte Wetterereignisse ermöglichen: Beispielsweise können sie bei angekündigten starken Regenfällen Teile des Abwassernetzes leer pumpen, damit das Mischwasser von dort nicht in die Gewässer überläuft.

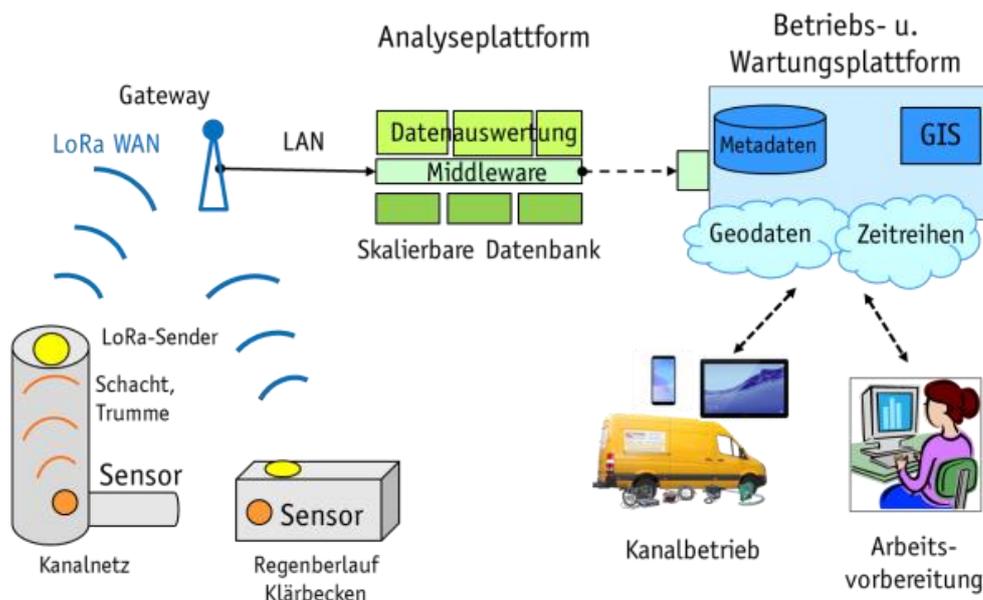


Abb. 2: Schematische Darstellung des Gesamtsystems WaterGridSense 4.0

Erwartetes Ergebnis

Das Ergebnis des Projektes wird eine Sensorplattform sein, die es ermöglicht kleine Sensoreinheiten möglichst flächendeckend im Regen- und Abwassernetz zu verwenden. Diese kleinen Einheiten werden in der Lage weitergehende Zustandsdaten für größere Einzugsgebiete zu senden. Diese werden mittels automatischer Algorithmen auf Zustand und Anomalien untersucht und Bereichsbezogene Vorschläge für Massnahmen zu Betrieb und Wartung für die Betreiber erstellt.

Danksagung

Das Projekt wird im Rahmen der Fördermaßnahme Industrie 4.0 – Kollaborationen in dynamischen Wertschöpfungsnetzwerken (InKoWe) – Cluster Wasser unter dem Projekttitel „Intelligente Zustand-erkennung und Prognose in Wasser- und Abwassernetzwerken mittels verteilter Schwarm-sensoren (WaterGridSense 4.0)“ gefördert. Die Laufzeit geht vom 01.10.2018 bis 30.09.2021.

Kontakt

Ingenieurgesellschaft Prof. Dr. Sieker mbH

Dr. Harald Sommer

Rennbahnallee 109 A

15366 Hoppegarten

Tel.: +49 (0) 3342 3595-16

E-Mail: h.sommer@sieker.de

Internet

<https://www.watergridsense40.de>

Modellbasierte Detektion motorischer NO- und NO₂-Emissionen

Roman Petsch, Jörg Kapischke

Hochschule Ansbach, Residenzstraße 8, 91522 Ansbach

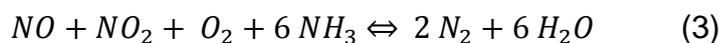
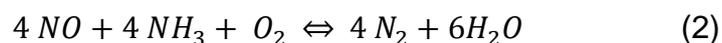
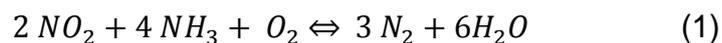
Email: roman.petsch@hs-ansbach.de

Zusammenfassung

Für die katalytische Reduktion von motorischen NO_x-Emissionen ist die ständige Emissionserfassung erforderlich. Zur genauen Dosierung des Reduktionsmittels ist sogar die Kenntnis von NO- und NO₂-Emissionen im Abgas notwendig. Derzeit werden Zirkoniumdioxid-Sensoren eingesetzt, die jedoch lediglich die gesamten NO_x-Emissionen detektieren können, wodurch die Dosierqualität limitiert ist. Die vorliegende Arbeit beschreibt daher einen modellbasierten Ansatz, NO- und NO₂-Emission anhand motorischer Messgrößen zu schätzen. Insgesamt zeigt das Modell recht geringe Abweichungen zu der Messgröße. Für die Testdaten wird ein Bestimmtheitsmaß von 0,97 bzw. 0,96 erreicht. Allerdings ist das Modell anfällig für dynamische Änderungen der Betriebsbedingungen, da es auf elektrochemischen Sensoren beruht, die eine gewisse Messträgheit aufweisen.

Einleitung

Strengere Emissionsgrenzwerte und geringere Förderungen erfordern eine optimierte Betriebsweise von stationären Gasmotoren. Hierfür ist die Erfassung weiterer Signale, die den jeweiligen Betriebspunkt charakterisieren, ein wichtiges Instrument. Insbesondere für die Regelung von harnstoffbasierten Reduktionskatalysatoren wird die Emissionsdetektion wichtig. Hierbei stellen die emittierten Stickoxide die Eingangsregelgröße für die Harnstoffdosierung dar. Die Reduktion der Stickoxide erfolgt vereinfacht nach folgenden Reaktionsgleichungen [1].



Anhand der Gleichungen lässt sich erkennen, dass selbst bei gleicher NO_x-Gesamtmenge unterschiedliche Dosiermengen erforderlich sind. Um also eine geeignete Dosiermenge einzustellen und somit Ammoniakverluste und -verbrauch

möglichst zu vermeiden, reichen handelsübliche NO_x-Sensoren nicht aus. Vielmehr müssen sowohl NO als auch NO₂ detektiert werden. Ebenso haben herkömmliche Sensoren aufgrund des sehr heißen Abgases eine eingeschränkte Lebensdauer, besitzen eine gewisse Messträgheit und sind vergleichsweise teuer. Diese Gründe sprechen gegen eine Emissionsdetektion während des Betriebs. Virtuelle modellbasierte Emissionssensoren hingegen sind robust und günstig in der Anschaffung. Um den Ansprüchen der Harnstoffdosierregelung gerecht zu werden, wird im Folgenden ein Ansatz vorgestellt, wie mittels eines Softsensors die NO- und NO₂-Emissionen bestimmt werden können.

Modellentwicklung

In dieser Arbeit wird die Entwicklung eines Emissionsmodells angestrebt, das nur solche Eingangsgrößen berücksichtigt, die ohnehin am Motor vorhanden sind. Dadurch hebt sich dieses Verfahren deutlich von bestehenden Ansätzen ab, die beispielsweise auf Basis der Indiziermesstechnik erstellt werden [2, 3]. Die Indiziermesstechnik liefert genaue Informationen über den Verbrennungsprozess und eignet sich daher dafür, die Emissionen zu modellieren [4]. Demgegenüber stehen allerdings ein hoher Kosten- und Materialaufwand, der sich bei kleineren Motoraggregaten nicht lohnt. Die Modellbildung geschieht auf Basis historischer Datensätze, die am Motorprüfstand der Hochschule Ansbach aufgenommen wurden. Als Ausgangsgrößen dienen die Emissionsmessungen eines elektrochemischen Sensors. Mittels eines neuronalen Netzes wird der Zusammenhang zwischen bestimmten Motorparametern (siehe Tabelle 1) und den NO- und NO₂-Emissionen quantifiziert. Daher müssen im ersten Schritt geeignete Messdaten erzeugt und aufbereitet werden, die dann im nächsten Schritt die Grundlage des Modells darstellen.

Tabelle 2: Motorparameter

| Leistung [kW] | λ [-] | Zündzeitpunkt [°KW v. OT] |
|---------------|---------------|---------------------------|
| 80 | 1,44-1,62 | 15 |
| 80 | 1,46-1,63 | 17 |
| 80 | 1,51-1,69 | 20 |
| 110 | 1,50-1,63 | 15 |
| 110 | 1,52-1,66 | 17 |
| 110 | 1,54-1,69 | 20 |

Ergebnisse

Die Analyse der Daten ergibt, dass Leistung, Zündwinkel, Ladedruck und Gemischtemperatur eine ansprechende Modellqualität liefern und gleichzeitig Messgrößen darstellen, die an stationären Motoren ohnehin gemessen werden. Auf Basis dieser Parameter wird daher das neuronale Netz aufgebaut. Nachfolgend werden die Modellergebnisse vorgestellt.

In **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** werden die Modellausgänge der Testdaten über die tatsächlich gemessenen Sensorwerte der NO- und NO₂-Emissionen dargestellt. Es lässt sich erkennen, dass im betrachteten Betriebskennfeld ein Messebereich von ca. 360 ppm (NO) bzw. von ca. 45 ppm (NO₂) verarbeitet wurde. Das entspricht ungefähr NO_x-Gesamtemissionen von 200-1000 mg/Nm³. Grundsätzlich folgt die Modellantwort in beiden Fällen den gemessenen Werten über den gesamten Messbereich. Der absolute mittlere Fehler zum realen Sensor liegt bei 8 bzw. 1 ppm (siehe **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**). Allerdings sind einzelne Ausreißer zu sehen, die bis zu 150 ppm von den gemessenen Werten abweichen (siehe **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**). Insgesamt liegt das Bestimmtheitsmaß der beiden Modelle bei 0,97 bzw. 0,96.

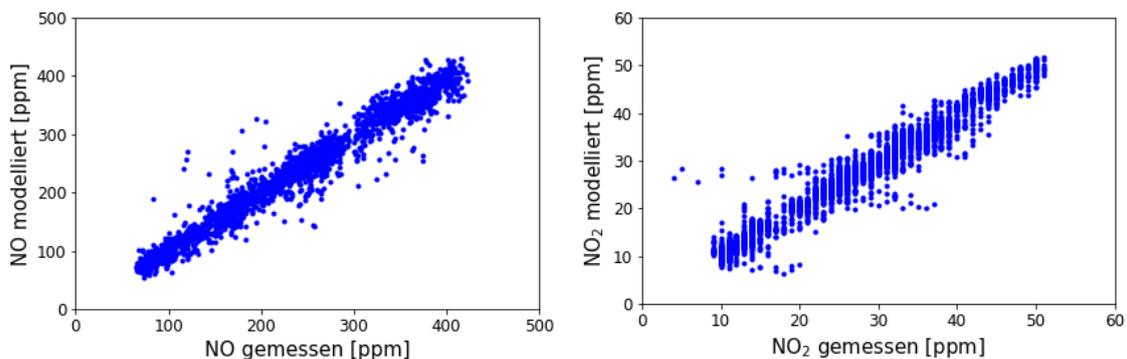


Abbildung 7: Modellausgänge in Abhängigkeit der gemessenen Sensordaten

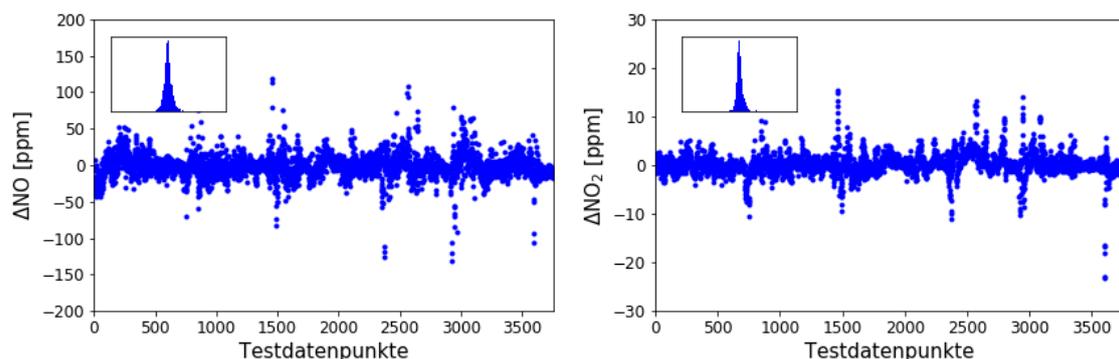


Abbildung 8: Differenz zwischen Mess- und Schätzwert

Tabelle 3: Modellbewertung

| Gas | Messwert [ppm] | | | absoluter Fehler [ppm] | | Bestimmtheitsmaß [-] |
|-----------------|----------------|-----|-----------|------------------------|-----------|----------------------|
| | min | max | gemittelt | max | gemittelt | |
| NO | 65 | 423 | 208 | 150 | 8 | 0,97 |
| NO ₂ | 5 | 51 | 26 | 23 | 1 | 0,96 |

In **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** sind die zeitlichen Verläufe für die gemessenen und modellierten NO- und NO₂-Emissionen dargestellt, um Einblicke in das dynamische Verhalten des Sensors zu erhalten. Es treten sowohl in stationären als auch in instationären Bereichen Abweichungen zwischen den gemessenen und den modellierten Daten auf. Es lässt sich beobachten, dass das Modell insgesamt auf die dynamischen NO- und NO₂-Sprünge reagiert.

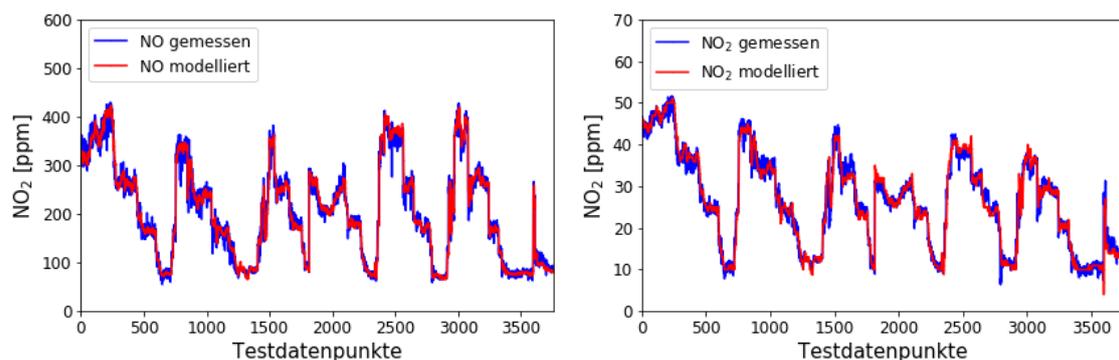


Abbildung 9: Emissionsverläufe

Zusammenfassend entspricht das Modell in weiten Teilen des Untersuchungsraums dem realen Sensor, jedoch treten wie bereits oben beschrieben punktuell sehr starke Abweichungen zwischen den gemessenen Werten und dem Modell auf. Um diese Abweichungen zu klären, werden die Daten genauer betrachtet. Die **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** zeigt den über den Messverlauf eingestellten Zündwinkel. Wie bereits in **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** dargestellt, wird dieser zwischen 15 und 20 °KW v. OT variiert. Zu beobachten ist, dass die Modellausreißer immer dort liegen, wo der Zündwinkel geändert wurde. Die Zündwinkeländerung wird unmittelbar im nächsten Motorzyklus übernommen. Dadurch ändern sich das Verbrennungs- und Emissionsverhalten des Motors innerhalb weniger Millisekunden. Der reale Sensor benötigt eine gewisse Zeit, um darauf zu reagieren und das Modell arbeitet mit nicht zugehörigen Ein- und Ausgangssignalen.

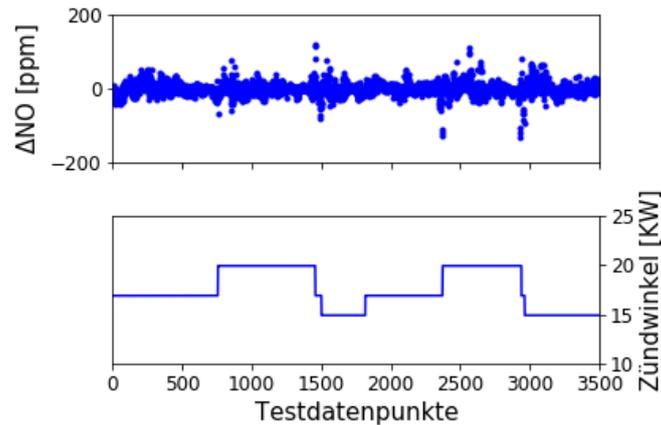


Abbildung 10: Einfluss der Änderung des Zündwinkels auf die Modellgüte

Zusammenfassung und Ausblick

Es konnte ein Emissionsmodell aufgebaut werden, das die NO- und NO₂-Emissionen im Gegensatz zu konventionellen Zirkoniumdioxid-Sensoren erfasst. Damit stellt das Modell eine Möglichkeit dar, herkömmliche NO_x-Sensoren zu ergänzen oder gar zu ersetzen. Da das Modell auf realen Sensordaten beruht, ist es allerdings ebenso empfindlich gegenüber plötzlichen Betriebswechseln wie der Änderung des Zündwinkels. In diesen Bereichen ist es schwierig, die Modellgüte zu bewerten, weil der reale Sensor noch nicht im eingeschwungenen Zustand befindet. Der modellbasierte Ansatz ist demnach durch die Qualität des realen Sensors beschränkt. Weitere Anwendungen werden zeigen, ob der Einsatz des modellbasierten Sensors bei stationären Gasmotoren geeignet ist. Allerdings stellte sich heraus, dass die Abweichungen des Modells von den gemessenen Werten in den stationären Bereichen sowohl für NO als auch für NO₂ sehr gering sind.

Literaturverzeichnis

- [1] R. Baar, M. Bargende, B. Christian, T. Koch und H. Rottengruber, „Wissenschaftliche Untersuchung hardwareseitiger NO_x-Reduzierungsnachrüstungsmöglichkeiten im Pkw-Bereich und im Segment der leichten Nutzfahrzeuge,“ 2018.
- [2] M. Fick, Modellbasierter Entwurf virtueller Sensoren zur Regelung von PKW-Dieselmotoren, Universität Stuttgart, Diss., 2012.
- [3] S. Wenzel, Modellierung der Ruß- und NO_x-Emissionen des Dieselmotors, Universität Magdeburg, Diss., 2006.

[4] G. Merker und R. Teichmann, Grundlagen der Verbrennungsmotoren, Wiesbaden: Springer Vieweg, 2014.

Lösungen für die emissionsgrad- und hinter-grundkorrigierte kontaktlose Temperaturmessung

D. Reichel

Steinbeis-Transfer-zentrum Sensorik und Informationssysteme

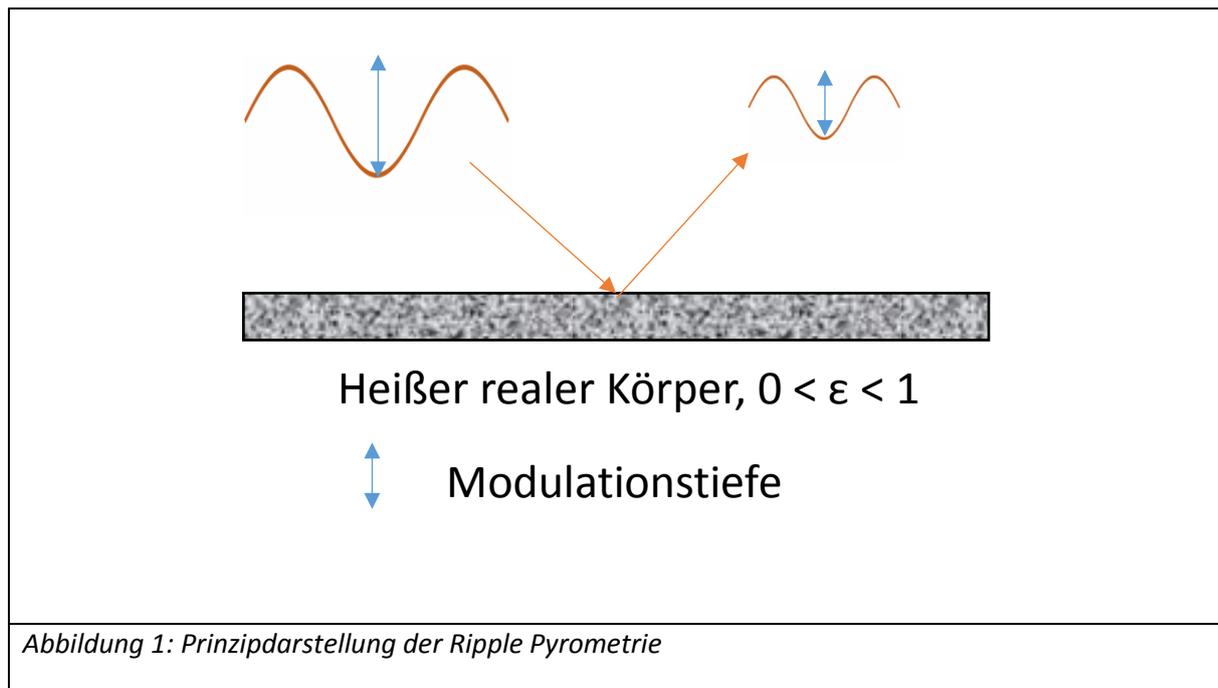
Email: denise.reichel@sensin.eu

Extended Abstract

Sensorik für kontaktlose Temperaturmessung ist unverzichtbar für Anwendungen, bei denen entweder die äußeren Bedingungen keinen Kontakt zulassen oder aber auch die Anforderungen an die Reinheit des Materials eine Berührung ausschließen. Ersteres kann z.B. rotierende Körper, letzteres etwa Materialien der Mikroelektronik betreffen. Zu diesem Zweck werden Messgeräte (Pyrometer) verwendet, die die thermische Strahlung der Materialien kontaktlos erfassen. Pyrometer messen die von jedem Körper aufgrund seiner Temperatur ausgesandte Strahlung über das gesamte Spektrum (Breitbandpyrometer) oder in einem Teil dessen (Spektralpyrometer), der sich aus Gründen der Detektionsempfindlichkeit für die Temperaturspanne 0 °C bis 3000 °C oft zwischen dem Visuellen und dem mittleren Infrarot befindet. Dafür ist allerdings die Kenntnis des meist unbekanntes Emissionsgrades ε , also des Abstrahlverhaltens des Materials, notwendig. Diese dimensionslose Größe ist durch den Anteil an thermischer Strahlung definiert, den ein realer Körper gegenüber einem schwarzen Körper abgibt und ist wellenlängen-, temperatur-, winkel-, oberflächen- und materialabhängig. Ohne die Kenntnis des Emissionsgrades bleibt es eine Messung der Intensität der vom betrachteten Körper ausgesandten Strahlung und nicht der Temperatur.

Der Emissionsgrad lässt sich experimentell bestimmen, indem man z.B. einen hohlen Probekörper aus demselben – im besten Falle gut wärmeleitfähigem – Material mit gleicher Dicke herstellt, dessen Innenraumfläche und Durchmesser der Austrittsöffnung in einem solchen Verhältnis zueinander stehen, dass dadurch ein schwarzer Körper (Hohlraumstrahler) simuliert wird [1]. Behandelt man diesen Probekörper auf exakt dieselbe Art und Weise wie die eigentlich zu untersuchende Oberfläche so lässt sich über einen Vergleich der beiden Messergebnisse schließlich der Emissionsgrad des Materials unter den gegebenen Bedingungen bestimmen.

Eine nicht-invasive Alternative, ohne das Material zu beschichten oder zu kontaktieren, stellt die Ripple Pyrometrie dar ([2], [3], [4]). Grundlage dieser Methode ist es, die Modulationstiefe einer amplituden-modulierten Strahlungsquelle VOR und NACH der Reflektion auf der zu messenden heißen Oberfläche zu bestimmen (vgl. Abbildung 1). Der Quotient beider Größen gibt schließlich Aufschluss über die Reflektivität R der Oberfläche und damit bei Strahlungsgleichgewicht auch über den Emissionsgrad für opake Körper gemäß $\varepsilon = 1 - R$.



Ist die Strahlungsquelle selbst auch Wärmequelle – etwa bei schnellen und ultraschnellen Tempermethoden wie sie in der Halbleiterphysik üblich sind – so kann die Ripple Pyrometrie noch einen weiteren Vorteil unter Beweis stellen. Ein Pyrometer ist nämlich nicht in der Lage, zwei Quellen elektromagnetischer Strahlung voneinander zu unterscheiden, solange sich beide im Spektralbereich des Detektors befinden. Lampenlicht – egal welchen Ursprungs – ist für ein Pyrometer auch immer eine thermische Quelle und steht damit in direkter Konkurrenz zur zu messenden Oberfläche. Wird die ausgesandte Strahlung einer dieser beiden Quellen – zur gleichzeitigen Bestimmung des Emissionsgrades am besten die der Lampe – allerdings amplitudenmoduliert, so findet sich diese Modulation im Signal des Pyrometers wieder und kann mittels der vorher bestimmten Reflektivität subtrahiert werden.

Alternativ ist es möglich, über eine geeignete Auswertung der Messsignale mindestens zweier Detektoren unterschiedlicher spektraler Empfindlichkeit den Emissionsgrad iterativ zu ermitteln. Diese Voraussetzungen erfüllt unter anderem ein Quotientenpyrometer (QP). Hierbei werden zwei – am besten sehr schmale und sehr eng beieinander liegende – Spektrallinien der ausgesandten thermischen Strahlung detektiert und der Quotient $F_{QP}^{1,2}(T)$ aus den Intensitäten I_1 und I_2 gebildet. Dies geschieht, um z.B. die Temperatur von Objekten mit kleinerem Durchmesser als der Messfleck des Pyrometers oder auch von solchen, die durch eine Rauchwolke verdeckt werden, zu bestimmen. Bei vollständiger Messfeldausfüllung und ohne jegliche Abschattung der Messstelle hingegen kann ein Quotientenpyrometer aber auch dazu dienen, den Emissionsgrad der zu messenden Oberfläche und damit ihre wahre Temperatur T zu bestimmen. Ist sichergestellt, dass alle beteiligten Detektoren (hier: 1 und 2) auf exakt dieselbe Messstelle schauen, dann muss auch die gemessene Temperatur bei beiden übereinstimmen. Mathematisch stellt sich dies

wie folgt dar, wobei I_{BB} die Intensität eines Schwarzkörperstrahlers (Black Body) beschreibt:

I $\varepsilon_1 I_{BB}^1(T) = I_1(T)$

II $\varepsilon_2 I_{BB}^2(T) = I_2(T)$

III $\varepsilon_2 / \varepsilon_1 F_{QP}^{1,2}(T) = I_{BB}^1(T) / I_{BB}^2(T)$

Für das Lösungspaar $\{\varepsilon_1; \varepsilon_2\}$ ergibt Gleichung III eine wahre Aussage. Hat man bereits Anhaltswerte für die gesuchten Emissionsgrade, so kann man diese durch iteratives Vorgehen $\{\varepsilon_1; \varepsilon_2\}$ weiter annähern (vgl. Abbildung 2). Ausgangspunkt bildet eine Annahme für ε_1 , womit sich unter zu Hilfenahme der Messgröße I_1 I_{BB}^1 bestimmen lässt. Damit erhält man gleichfalls I_{BB}^2 und mit der zweiten Messgröße I_2 schließlich ε_2 . Entspricht der sich daraus ergebende Quotient nicht (!) $F_{QP}^{1,2}$, muss die Annahme geändert werden.

Sind keine Vorkenntnisse über das Material vorhanden, kann alternativ eine Matrix aus den Indices ε_1 und ε_2 erstellt werden, deren Elemente aus der Temperaturabweichung ΔT bestehen, die sich zwischen Quotiententemperatur und der der Einkanäle 1 und 2 ergibt, solange $\{\varepsilon_1; \varepsilon_2\}$ noch nicht gefunden wurde. In Abhängigkeit von der Genauigkeit und dem Rauschen der Messung sowie der gewählten Toleranz κ erhält man das Lösungspaar, für welches $\Delta T < \kappa$ gilt.

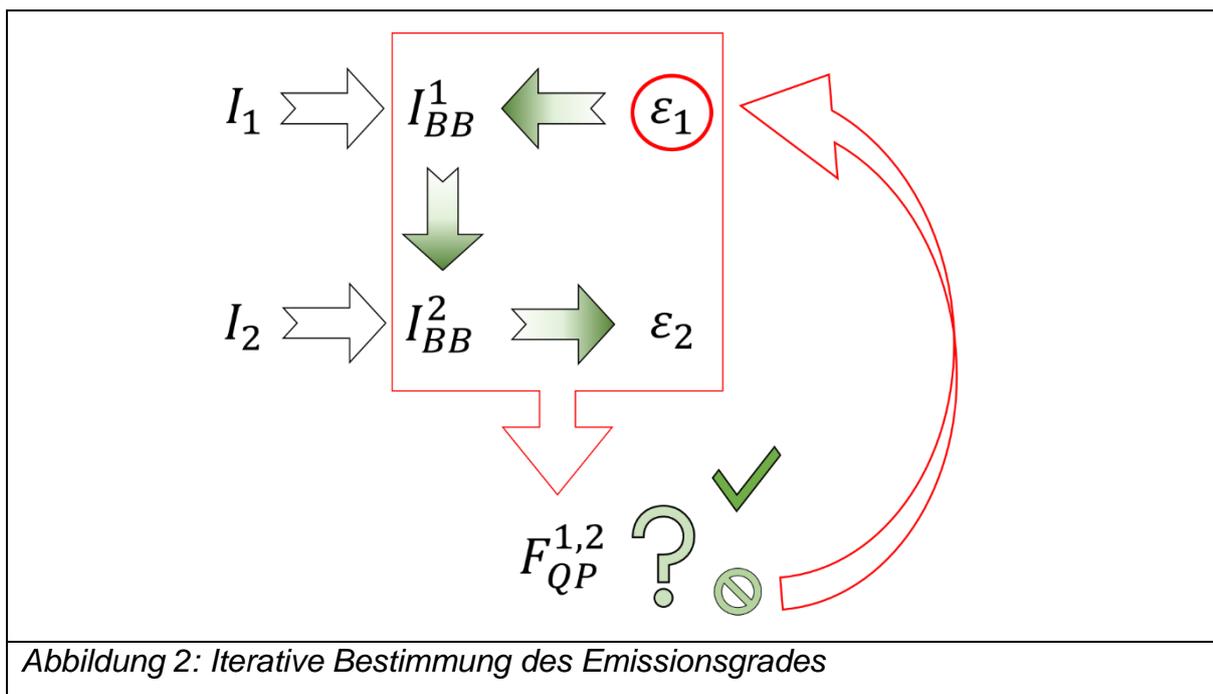


Abbildung 2: Iterative Bestimmung des Emissionsgrades

Literatur

- [1] W. Pepperhoff: Die Verwirklichung des schwarzen Körpers, Temperaturstrahlung, Springer Nature Switzerland AG, 7-11, 1956.
- [2] C. W. Schietinger, B. E. Adams: Non contact technique for measuring temperature of radiation-heated objects, Patent, US 5318362, 1994
- [3] D. Reichel, W. Skorupa: Precise millisecond annealing for advanced material processing, physica status solidi, John Wiley & Sons Inc., 2012
- [4] D. Reichel: Temperature Measurement during Millisecond Annealing, MatWerk, Springer Nature Switzerland AG, 2015

IoT-Sensorbaukastensystem für intelligente Freiform-Multisensorik

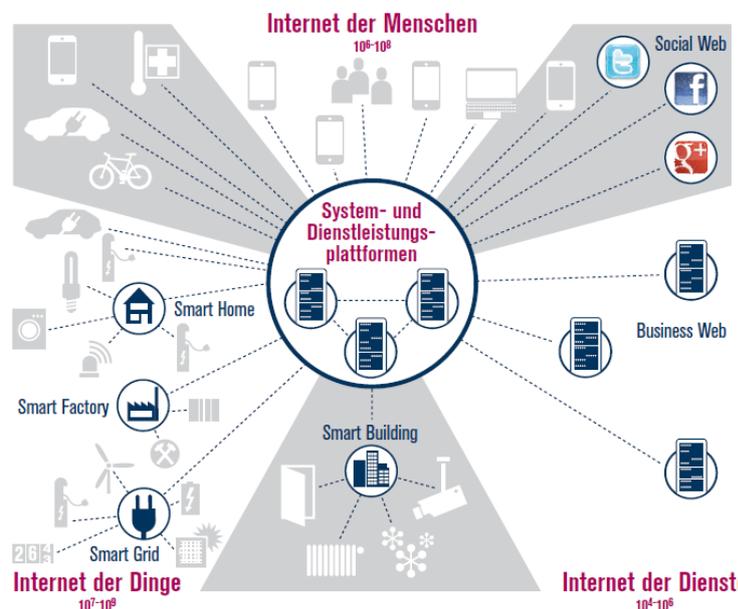
H. Platz

GED Gesellschaft für Elektronik und Design mbH

Email: h.platz@ged-pcb-mcm.de

Trends wie das „IoT, dem Internet of Things“ oder „Industrie 4.0“ benötigen intelligente Sensorsysteme, um Sensordaten zusammen mit Informationen aus dem Internet zu kombinieren bzw. daraus Informationstechnik mit klassischen industriellen Prozessen zu *Cyber-Physical Systems (CPS)* und seine revolutionären Auswirkungen auf die Industrie.

Moderne Microcontroller sind heute in der Lage eine lineare Verarbeitung von verteilten Systemen durchzuführen, lokalen Daten zu filtern, also einer rekursiven Kombination durch eine Datenfusion der Messungen bereits im Sensorknoten vorzunehmen. So entstehen aus verschiedenen einzelnen Sensorinformationen eine viel größere Information oder ein Trend. Durch diese Sensordatenvorverarbeitung auf dem Microcontroller lässt sich außerdem die Übertragung großer Datenmengen erheblich reduziert und Echtzeitberechnungen können direkt vor Ort am Sensor durchgeführt werden. Auch der Energieverbrauch des Sensors lässt sich deutlich reduzieren, weil die Datenübertragung per Funk viel mehr Energie benötigt, als Rechenoperationen auf dem Embedded-Controller.



Quelle: Bosch

Das Zusammenwachsen der realen mit der virtuellen Welt durch CPS eröffnet der Industrie somit neue Möglichkeiten für intelligente Produktionssysteme sowie für die Realisierung vernetzter Produktionen mit übergreifenden Logistik- und Wertschöpfungsketten. Dafür werden miniaturisierte Multisensoren benötigt, die

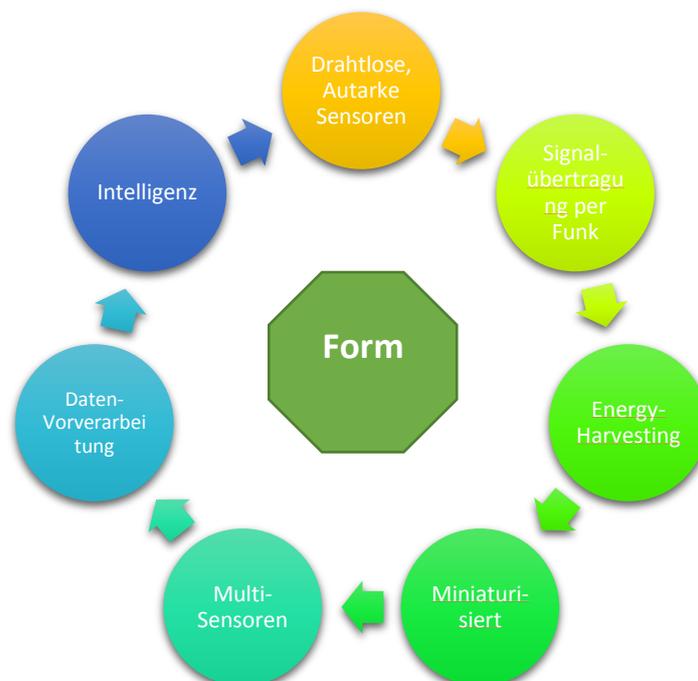
möglichst nahe an der Maschine, dem Werkzeug oder dem Werkstück angebracht werden können. Damit lassen sich künftig neue Lösungen und Geschäftsmodelle für vielfältige Einsatzgebiete realisieren.

Gemeinsam mit Industriepartnern und Forschungsinstituten hat GED einen Sensorbaukasten „GED-SensorNode“ entwickelt, der eine sehr einfache Konfiguration eines miniaturisierten Multi-Sensorsystems ermöglicht. Der drahtlose BLE-Sensorknoten der auf einer Flexleiterplatte basiert, lässt sich auf einem Bauraum von nur 16 x 18mm zusammenfalten.

Mit dieser kleinen Bauform lässt sich der „GED-Sensornode“ selbst in Wellen und Kugellager unterbringen, oder auch an Vorrichtungen und Maschinen leicht nachträglich montieren. Dadurch daß keine Kabel notwendig sind und eine Gehäuseanpassung an die Anwendung möglich ist, sind die Einsatzgebiete unendlich.

Eine Vielzahl von neuen Anforderungen ergeben sich für den Sensor der 4.Generation. Er wird zum Sensorsystem das nicht nur unterschiedliche Kenngrößen in einem Gerät erfassen kann, sondern auch mit eigener Rechenleistung eine (Vor-)Verarbeitung der Daten bereits im Sensor übernimmt. Dazu soll er klein sein, damit er sich an die Anwendung einfach adaptieren lässt, drahtlos und energieautark, und trotz Industriequalität dennoch sehr preisgünstig sein.

Anforderungen an moderne IoT-Sensoren für Cyberphysische Systeme (CPS):

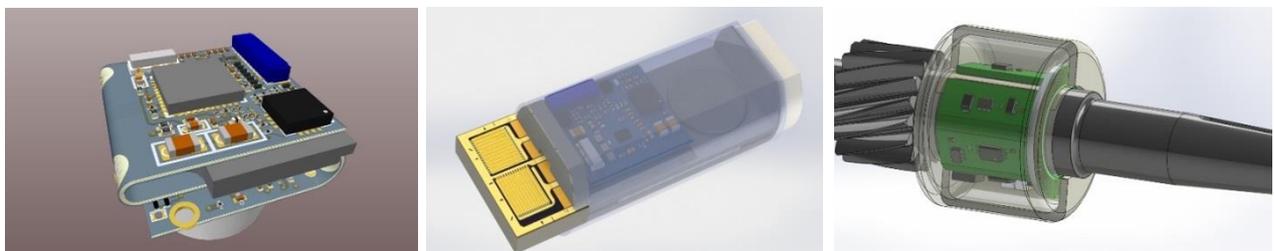


Das Besondere an dem GED SensorNode Konzept ist, daß möglich ist, das Gehäuse an die Anwendung kundenspezifisch anzupassen. Mittels generativer

Fertigungsverfahren wie dem 3D-Druck können selbst komplexe Formgebungen hergestellt werden, nicht nur für die Bemusterung, sondern auch für die Serie. Das ist gerade wichtig, wenn in einem Gehäuse verschiedene Sensoren an bestimmten Positionen sitzen müssen. Bei größeren Serien setzt GED weiter auf den Kunststoffspritzguss. In Kooperation mit einem Hersteller können auch Kunststoffgehäuse mit Multimaterial hergestellt werden. Mit wärmeleitenden Kunststoffen oder Hochtemperaturkunststoffen ergeben sich neue Möglichkeiten für Low Cost und High End Anforderungen z.B. für die Medizintechnik, wo zusätzliche Anforderungen wie die Biokompatibilität besteht.

Das intelligente, modulare IoT-Sensorsystem: GED-SensorNode

Mittels unterschiedlicher Energy-Harvesting-Lösungen können die GED-Senornodes so eingesetzt werden, dass sie vollständig autark arbeiten. Über das universelle Sensor-Frontend sind viele unterschiedlichste messtechnische Aufgabenstellungen bereits abgebildet. Der leistungsstarke Microcontroller mit integriertem Bluetooth-Funk kann die Daten von mehreren integrierten Sensoren verarbeiten, womit ein intelligenter Multisensor zur Sensordatenfusion in sehr kleiner Bauform möglich ist. In der Software sind statistische Funktionen und ein Ablaufautomat integriert, der sich insbesondere als Wartungs- und Überwachungssensor einsetzen lässt (Prädiktive Maintenance).



*GED-SensorNode - Flexleiterplatte gefaltet
Sensor mit DMS-Messstreifen im Gehäuse*

Sensorknoten auf einer Welle

Embedded Software

Die Firmware des Microcontrollers verfügt über ein Real-Time Operating System (RTOS). Eine flexible Tasksteuerung für einen intelligenten Multisensorknoten für IoT-Anwendungen möglich. Über implementierte BLE-Charakteristiken kann der Sensorknoten weitreichend konfiguriert werden, um den prinzipbedingt erforderlichen Kompromiss zwischen Energiebedarf und Antwortverhalten möglichst ideal auf die jeweilige Anwendung anzupassen. Die implementierte Sensor-Ablaufsteuerung ermöglicht besonders flexible, „intelligente“ Sensorfunktionen. Die zusätzlich verfügbare Programmoberfläche „SensorHost“ macht es möglich, den Sensorknoten

per PC über die Bluetooth-Verbindung zu konfigurieren oder auch z. B. Alarmwerte einzustellen. Die Messwerte können grafisch dargestellt werden. Graphen von mehreren Sensorknoten können in einem Fenster aufgezeichnet werden; Mehrere Softwaremittlungen sind möglich, u.a. Arithmetisch- geometrische Mittelung. Über das moderne und sichere BLE Funkprotokoll (Bluetooth Low Energy) sind diese auch auf einem Smartphone oder iPad darstellbar. Der leistungsstarke 32bit Microcontroller von ST Micro hat besondere Ultra-Low-Power Funktionen. Über eine integrierte Logik im μ Controller können Schwellwerte auch im Deep Sleep Mode überwacht und in Abhängigkeit von Messwerten der Sensoren der Controller aufgeweckt werden.

Energy Harvesting – Autarker Sensorbetrieb

Für den IoT-Baukasten wurden Powerschaltungen für verschiedene Harvesting-Methoden entwickelt. Für das Solar-Harvesting zum Betrieb des Stiftsensors kann mit vier Zellen in 3mm-LED-Bauform der komplette Sensorknoten betrieben werden. Neben dem Piezo-Harvester wurde auch ein induktiver Harvester entwickelt, der über eine Spule Energie speziell in rotativen Anwendungen übertragen kann.

Der Vortrag gibt einen Überblick zum Umfang und den Möglichkeiten des GED-SensorNode Systems und zeigt Beispiele von Anwendungsgebieten. Dazu werden die Funktionsmodule „SENSOR“ – „ μ C + FUNK“ – „POWER-EH“ vorgestellt. Informiert wird auch über die Produktionarten für das Housing, also Gehäuse & sowie die Möglichkeiten des Einbaus.

Zum Abschluss gibt es einen Einblick zu den nächsten Entwicklungsstufen bei GED, wie die Erweiterung für Künstlicher Intelligenz (KI) on Embedded μ C. Mit neuen, weiterentwickelten Algorithmen ist es heute möglich, neuronale Netzwerke auch auf den Embedded Controllern zu nutzen.

GED bietet einen Service zur Entwicklung und Produktion von Elektronik, Leiterplatten und Modulen für Elektronikprodukte der gehobenen Leistungsklasse. Neue, effizientere und erweiterte Lösungen, in kürzeren Entwicklungszyklen: Dank „Concurrent Engineering“ mit modernsten Entwicklungswerkzeugen für integriertes m-CAD und e-CAD sowie der Einsatz von Thermo- und Signalintegritätssimulation. Kunden aus allen Branchen, wie Industrieelektronik, Automotive, Telekommunikation und Medizintechnik nutzen den Service von GED seit 1986.

Das Angebotsspektrum von GED:

- Modul- und Geräteentwicklung
- Hard- und Softwareentwicklung
- Leiterplattendesign und Protoservice
- Gehäusekonstruktion
- Serienproduktion
- Spezialgebiete: AVT, Miniaturisierung, Sensorik, High speed, Leistungselektronik
- Branchen: Industrieelektronik, emobility, Medizintechnik

GED Gesellschaft für Elektronik und Design mbH

53809 Ruppichteroth, Pastoratstr. 3 (Köln-Bonn, NRW)

www.3D-elektronik.de

Kontakt Hanno Platz:

Tel: 0 22 47 – 92 19 – 11

Email: h.platz@ged-pcb-mcm.de

Highly conductive, stretchable and printable silver ink based on capillary suspension

Hongye Sun and Norbert Willenbacher

Institute for Mechanical Process Engineering and Mechanics,
Karlsruhe Institute of Technology (KIT), 76131 Karlsruhe, Germany

INTRODUCTION

Development of highly conductive, printable and elastic conductors promises the fabrication of soft electronic components such as sensors, integrated circuits or antennas. One of the major challenges encountered by existing stretchable conductive inks is the trade-off between electrical and mechanical properties, e.g. addition of a plasticizer in a conducting polymer guaranteeing good stretchability deteriorates conductivity [1], high volume fraction of conductive particles embedded in a flexible polymer provides high conductivity but reduces deformability [2]. Hence, developing highly conductive, yet highly stretchable and printable inks that enable large-area and high throughput production, high printing resolution, easy processing, and cost-effectiveness is strongly demanded.

EXPERIMENT AND RESULTS

Here we present a simple, economic way to produce a highly conductive and printable ink providing high deformability for application in soft electronics. The approach is based on the capillary suspension concept utilizing capillary forces occurring in three phase solid/liquid/liquid systems to trigger self-assembly of suspended particles into a percolating network [3]. Silver (Ag) particles are dispersed within a soft polymer matrix, namely Polydimethylsiloxane (PDMS) or thermoplastic polyurethane (TPU), respectively, by proper mixing procedures. Upon addition of a small portion of immiscible and non-wetting secondary fluid to the Ag-PDMS and Ag-TPU suspension, silver flakes self-assemble into a sample spanning, conductive network, which yields $\phi_c = 6.4$ vol.% for capillary Ag-PDMS and $\phi_c = 6.2$ vol.% for capillary Ag-TPU, i.e. only 1/3 of the normal conductors without secondary fluid, as shown in Figure 1a and 1b. The reduced consumption of Ag solid particles results in an unprecedented stretchability (900 or 1600% failure strain) of the conductors, as shown in Figure 1c and 1d.

As a proof of concept, a sensing glove with four strain sensors (Figure 2a) was fabricated from 9 vol.% Ag-PDMS inks and a stretchable circuit with two integrated LEDs was fabricated from 15 vol.% Ag-TPU by direct ink writing. Figure 2b shows the performance of the sensors on the glove during finger bending. Each finger was bent three times separately and afterwards all fingers were bent simultaneously. The R/R_0 signal confirms that the sensors respond to the bending without delay and fully recover after the strain is released. As demonstrated in Figure 2c, the circuit is fully functional at $\epsilon=50\%$ and fails at $\epsilon=100\%$, as indicated by the on/off of LED lights. When strain is released to 70%, the circuit functions again. This demonstrates the outstanding reversibility of the capillary Ag-TPU conductor.

REFERENCES

- 1 Lipomi, D.J., Lee, J.A., Vosgueritchian, M., Tee, B.C.-K., Bolander, J.A., and Bao, Z.: 'Electronic properties of transparent conductive films of PEDOT: PSS on stretchable substrates', *Chemistry of Materials*, 2012, 24, (2), pp. 373-382
- 2 Guo, S.Z., Qiu, K., Meng, F., Park, S.H., and McAlpine, M.C.: '3D printed stretchable tactile sensors', *Advanced Materials*, 2017, 29, (27)
- 3 Koos, E., and Willenbacher, N.: 'Capillary forces in suspension rheology', *Science*, 2011, 331, (6019), pp. 897-900

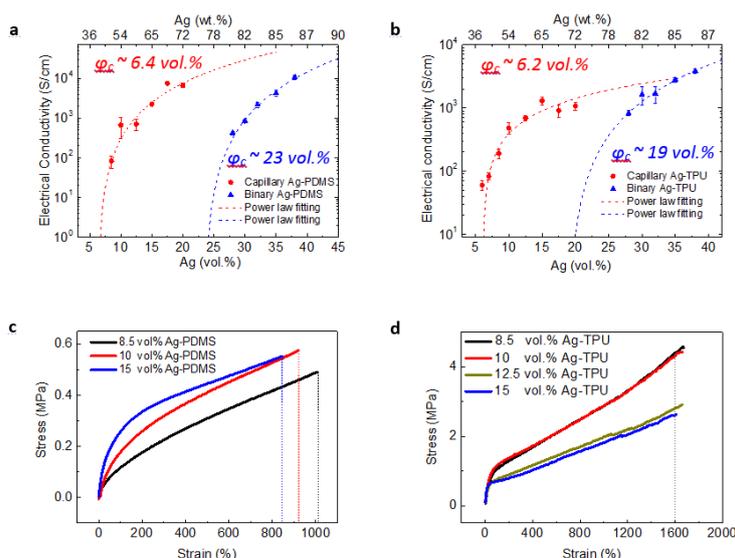


Figure 1. Electrical conductivity and stretchability of capillary elastic conductors. (a) Conductivity of elastic conductor vs. volume fraction of Ag flakes for capillary Ag-TPU (red circle) and binary Ag-TPU (blue triangle). (b) Conductivity of elastic conductor vs. volume fraction of Ag flakes for capillary Ag-TPU (red circle) and binary Ag-TPU (blue triangle). (c-d), stress-strain curves for capillary Ag-PDMS (c) and capillary Ag-TPU (d) with different Ag loadings.

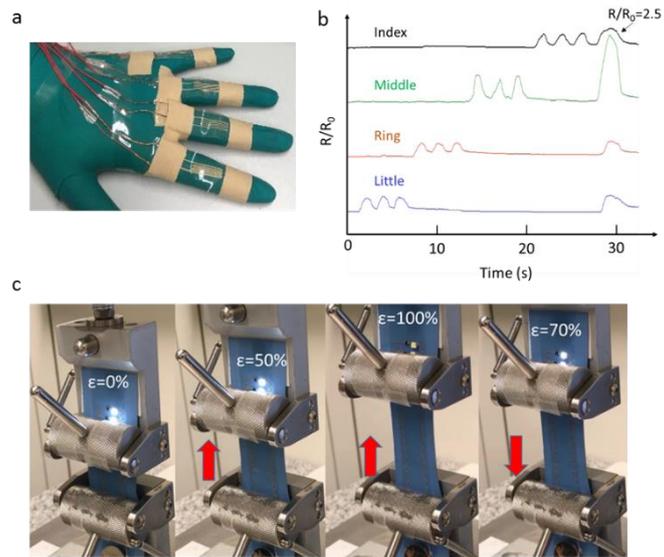


Figure 2. a) Photo of a sensing glove. (b) Relative resistance output of the fingers during hand motion. Each finger bent three times and four fingers fully bent together afterwards. (c), photographs of the circuit printed from 15vol% Ag-TPU during stretch and release.

Das digitale Netzteil: Ein universeller IoT (Soft-) Sensor

M. Heidinger, Q. Xia

KIT-LTI

Einführung

Jedes elektronische Gerät benötigt elektrische Energie. Ströme und Spannungen der Geräte sind dabei vergleichbar mit dem Blut unseres Körpers. Beim Menschen sind mittels Bluttests Rückschlüsse auf seine Erkrankungen möglich. Ähnliche Analysen sind für elektronische Geräte denkbar, indem Spannungs- und Stromverläufe gemessen werden.

Meist erfolgt die Stromversorgung über das 230 V Wechselstromnetz. Daher ist es naheliegend, Strom- und Spannungsverläufe mittels des Netzteils über der Zeit aufzuzeichnen. Über die entsprechenden Spannungs- und Stromverläufe können dann Rückschlüsse auf den Gesundheitszustand des Systems getätigt werden.

Trend digitale Netzteile

Digitale Netzteile ermöglichen viele Systemvorteile in der Leistungselektronik, wie z.B. die Flexibilisierung der Regelschleife. Dabei erfassen digitale Netzteile Ausgangsstrom- und Spannung in hoher Auflösung (> 1 Million Datenpunkte pro Sekunde), die mittels Software zu Soft-Sensordaten umgerechnet werden können. Diese Parameter können entweder auf dem Gerät selbst analysiert werden. Damit sind hochdynamische Softwareauswertungen ohne zusätzlichen Hardwareaufwand möglich. So kann beispielsweise ein zu hoher Strom auf ein defektes Bauteil hindeuten, welches dann abgeschaltet werden kann.

Alternativ können die erfassten Daten mittels Ethernet-Bus in die Cloud übertragen werden. Dort können die Daten z.B. über KI ausgewertet werden, und so können längerfristige Entwicklungen beobachtet werden.

Anwendungsbeispiele:

Im Folgenden sollen drei mögliche Anwendungsbeispiele für digitale Netzteile als Soft-Sensoren vorgestellt werden.

CNC Fräse: In dem ersten Szenario bewegt der Motor die Spindel einer CNC Fräse mit einer definierten Kraft. Sollte nun der Motor bei einer Bewegung mehr Drehmoment benötigen, z.B. aufgrund mangelnder Schmierung, steigt der Motorstrom über die Betriebsstunden an. Dies könnte beispielsweise durch eine Cloud-Lösung diagnostiziert werden, welche dann eine Schmierung durch einen Service-Techniker veranlasst.

Auch akute Fehler können durch das Netzteil erkannt und verhindert werden: Klemmt beispielsweise die Spindel der CNC Fräse, kann über eine Strombegrenzung der

Peakstrom des Motors instantan limitiert werden. So kann die CNC-Frässpindel geschützt werden.

Steuerungen: Industrielle Steuerungen koordinieren Produktionsmaschinen. Den Gesundheitszustand der Software kann über die Stromaufnahme des Prozessors diagnostiziert werden. Treten beispielsweise häufige Stromeinbrüche auf, kann dies auf einen Reset der Hardware hindeuten. Steigt die Stromaufnahme hingegen längerfristig an, deutet dies auf zusätzliche Prozessoraktivität hin, wie dies z.B. Computerviren verursachen.

Temperatursensor: Licht emittierende Dioden (LEDs) oder Heizelemente zeigen einen Temperaturkoeffizienten. Ist der Ausgangszustand (z.B. bei 25°C Raumtemperatur) der Last bekannt, kann über die gemessenen Ströme und Spannungen Rückschluss auf deren Betriebstemperatur erfolgen. Die Vorwärtsspannung eines LED-Modul beispielsweise hat einen negativen Temperaturkoeffizienten (z.B. -50mV/°C). Steigt die Temperatur, sinkt die Spannung der LEDs entsprechend. Das Netzteil kann diesen Spannungsrückgang messen, eine Temperaturerhöhung diagnostizieren und entsprechend den LED Strom reduzieren und die LED vor Überhitzung schützen.

Steigerung der Energieeffizienz

Durch die detailgenaue Aufzeichnung der Strom- und Spannungsdaten können auch die Energiekosten bestimmt werden. Der Datenlogger zeigt daher auf, wo die größten Sparpotentiale vorhanden sind. Damit tragen digitale Netzteile zur Steigerung der Energieeffizienz bei.

Zusammenfassung

Durch die digitale Regelung von Netzteilen sind Spannungs- und Stromparameter sehr leicht zugänglich und können in das IoT integriert werden. Durch das vorhandene Systemwissen des Anwenders, basierend auf den physikalischen Eigenschaften der Last, können Soft-Sensoren sehr flexibel auf digitalen Netzteilen implementiert werden.

Über die Autoren:

Michael Heidinger und Qihao Xia entwickeln digitale Netzteile für die Industrie 4.0. Sie planen die Technologie der digitalen Netzteile Industriekunden zugänglich zu machen.

HySiF – hybride Systeme in Folie

Das flexible Package für ultra-dünne Sensoren und Auslesechips

Björn Albrecht¹, Mourad Elsobky¹, Thomas Deuble¹, Christine Harendt¹ und Joachim N. Burghartz^{1,2}

¹Institut für Mikroelektronik Stuttgart IMS CHIPS, Allmandring 30 a, 70569 Stuttgart

²Institut für Nano- und Mikroelektronische Systeme (INES), Pfaffenwaldring 47, 70569 Stuttgart

Email: albrecht@ims-chips.de

1. Kurzfassung

Hybride Systeme in Folie (HySiF) eignen sich hervorragend für die Herstellung von intelligenten, kompakten und flexiblen Systemen für unterschiedliche Anwendungen im Bereich der Medizintechnik, Industrie 4.0 oder Robotik. Die Kombination von Sensoren, Auslesechip und Antennen wird in einem sogenannten Chip-Film Patch (CFP) auf Folienbasis prozessiert. In der CFP Technologie gefertigte Foliensysteme weisen eine wesentlich höhere Verdrahtungsdichte und viel kleinere Abmessungen auf, als in der Leiterplattentechnik üblich ist. Die Herstellung von CFPs findet auf CMOS kompatiblen Anlagen der Halbleitertechnologie statt, wobei am IMS CHIPS zwei Prozesslinien zur Verfügung stehen: eine Prototypenlinie und eine Kleinserienlinie. Die zweite Linie eignet sich durch eine schnellere Prozessierung zur einfachen Hochskalierung in der Produktionsphase. Das so gefertigte CFP besticht durch eine Gesamtdicke von 50-70 µm, wodurch eine große Flexibilität trotz hoher Integrationsdichte erreicht wird. Dabei fungiert das Foliensystem wie eine Leiterplatte, auf der alle aktiven und passiven Komponenten miteinander verdrahtet und zusätzlich mit intelligenten, integrierten Sensoren vernetzt werden.

2. Einleitung

Die organische Elektronik besticht durch die geringen Kosten pro Fläche bei der Verwendung von Dünnschichttechnologien, welche sich für großflächige Anwendungen wie flexible Bildschirme, elektronisches Papier, usw. eignen. Die Integrationsdichte und die Leistung sind jedoch nicht mit der Standard-Halbleitertechnologie vergleichbar. Ein konsequenter Trend in der Technologieentwicklung von flexibler Elektronik besteht daher in der Kombination beider Technologien [1, 2].

Flexible hybride Systeme in Folie (HySiF) erfüllen diese Anforderungen, indem mittels Chip-Film Patch (CFP) Technologie ultradünne Siliziumchips (ASICs, Mikrokontroller, etc.) in eine flexible organische Polymerfolie eingebettet werden

(Abb. 1 (a)) [3, 4]. Das CFP kann entweder als Zwischenfolie, die in eine flexible laminierte Leiterplatte gepresst wird, oder als eigenständiges Foliensystem eingesetzt werden. Zudem können Sensoren integriert und organische, gedruckte elektronische Komponenten direkt auf die Oberfläche integriert werden, um ein komplexes HySiF zu erhalten, wie die Skizze der Abb. 2 (c) darstellt [4-6].

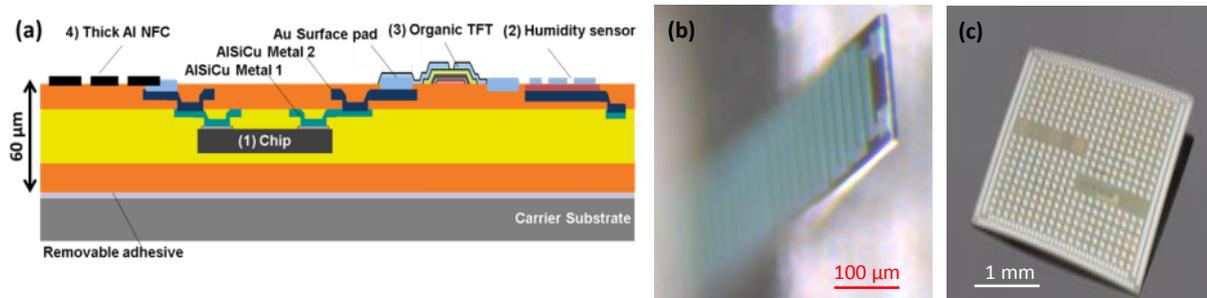


Abbildung 11: (a) Skizze eines hybriden Systems in Folie (HySiF) mit integriertem IC Chip (1), Antenne (4), Feuchtesensor (2) und organischen Dünnschicht-Transistoren (3) und mehreren Metallisierungsebenen [4]; (b) Siliziumchip mit einer Metallage rückgedünnt auf 16 µm [7]; (c) ASIC Chip rückgedünnt auf 20 µm Dicke.

3. Prozessierung des Chip-Film Patches (CFP)

Die einzelnen Prozessschritte auf Basis von 150 mm Wafern sind im Wesentlichen ähnlich der Metallisierungsebenen in der Chipfertigung: Aufbringen eines Dielektrikums, Öffnen von Vias im Dielektrikum, Metallisierung, Strukturierung der Metallschicht. Das Dielektrikum besteht aus Polyimid (PI2611) und Benzocyclobuten (BCB), worin die ultradünnen Siliziumchips eingebettet und verdrahtet werden. Durch das weitere Aufbringen von Metallleiterbahnen entstehen Antennen und Sensoren auf dem CFP (Abb. 1 (a)). Intelligent wird das System durch die Integration unterschiedlichster Siliziumchips (Mikrocontroller, IC-Chip, NFC-Chip, usw.). Um die Flexibilität der Folie beizubehalten, werden diese Siliziumchips auf eine Dicke von 16-30 µm rückgedünnt. Dabei greift das IMS CHIPS auf eine jahrelange Erfahrung beim Rückdünnen von Siliziumwafern oder einzelnen Siliziumchips zurück [1-3]. Die Zieldicke der Chips richtet sich nach deren Weiterverarbeitbarkeit. Einzelchips oder Wafer mit nur wenigen Metallisierungsebenen werden auf bis zu 16 µm zurückgeschliffen (Abb. 1 (b)), welche mit mehreren Metallisierungsebenen auf etwa 30 µm [7]. Zur Prozesskontrolle werden einzelne rückgedünnte Chips konventionell im Keramikgehäuse aufgebaut und elektrisch charakterisiert.

4. Fertigung von Demonstratoren und Kleinserie

Als Beispiel für einen Demonstratoraufbau für ein Multi-Chip Patch wurden ein Low-Power Mikrocontroller-Chip und ein NFC-Chip ausgewählt. Nach dem Rückschleifen der Chips auf $30 \pm 2 \mu\text{m}$ beginnt der entscheidende Prozessschritt mit dem Platzieren der etwa $4 \times 4 \text{ mm}^2$ und $2 \times 2 \text{ mm}^2$ großen Chips auf das Substrat. Im weiteren Prozessverlauf wird beim Prototypenaufbau eine maskenlose Lithographie eingesetzt. Mittels Belichtung durch einen Laserdirektschreiber kann das Layout

adaptiv an die wirkliche Position der Chips angepasst werden. Das Verfahren zeichnet sich durch eine Auflösung bei der Belichtung von weniger als $1\ \mu\text{m}$ in x- und y-Richtung aus [8, 9]. Die Anpassung des Layouts ist in Abb. 2 a) zu sehen. Ein Rotationsfehler des linken Chips von $+17\ \text{mrad}$ wurde im adaptiven Layout ausgeglichen [9]. Zu sehen ist die Position der beiden Chips mit dem Fan-out der Leiterbahnen und runde Pads auf der rechten Seite, welche zur schnellen elektrischen Charakterisierung auf Waferebene dienen. Auf einem $150\ \text{mm}$ Siliziumwafer werden vier Multi-Chip Patches platziert. Abb. 2 b) zeigt eine Mikroskop Aufnahme des eingebetteten Mikrokontroller-Chips. In der Vergrößerung ist die Chipkante mit zwei Pads nach der Belichtung mittels adaptiven Layouts zu erkennen. Da die Lackkante gleich der Chipkante ist, kann eine Fehlbelichtung direkt erkannt werden. Das fertige Multi-Patch ist in Abb. 3 (a) zu sehen [9]. Die einzelnen CFPs auf einem Wafer können mittels infrarot Laserschneider getrennt werden und an eine beliebige Oberfläche angepasst werden. In der Kleinserienproduktion ermöglicht der Einsatz eines Fineplacers eine schnellere Prozessierung. Die nachfolgenden Prozessschritte hängen nun stark von der Genauigkeit der halbautomatischen Platzierung der Chips ab, da durch die Verwendung von Masken in der Lithographie eine Fehlplatzierung der Chips nicht korrigiert werden kann.

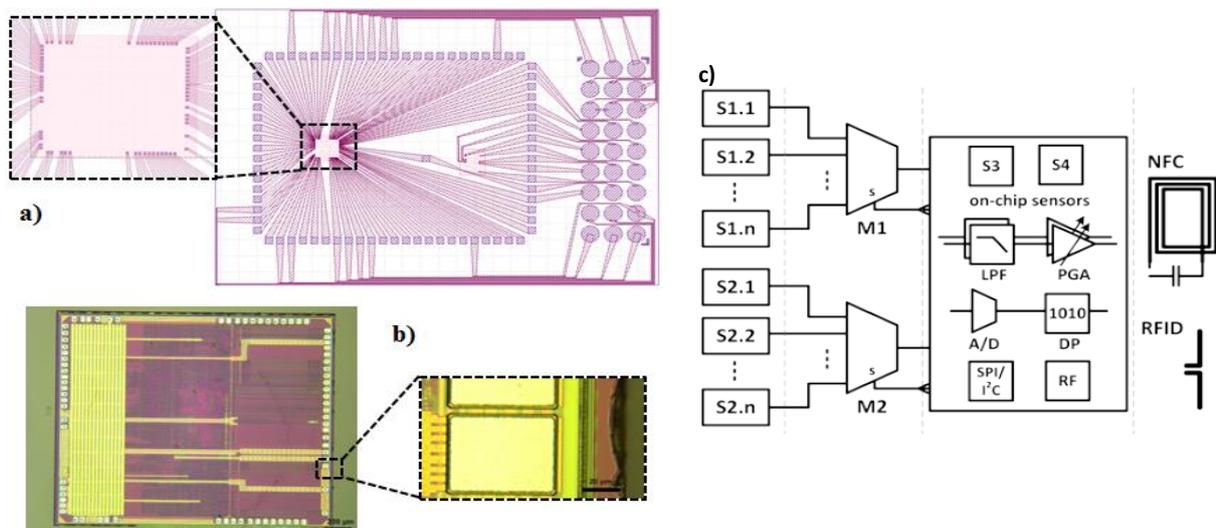


Abbildung 12: a) Layout für das Chip-Film Patch zweier Chips in Folie [9]; b) Mikroskop Aufnahme eines eingebetteten Chips mit einer kleinen Rotation von $17\ \text{mrad}$ im Prozessschritt „Chip-Pads öffnen“. Vergrößert ist das gute Overlay der Belichtung zu erkennen (Padöffnung gleich groß wie das Pad) [9]; c) Schema eines HySiF mit unterschiedlichen Sensoren (S1.1, ...), organische Dünnschichttransistoren (OTFTs) als Multiplexer (M1, M2), System-on-chip (Auslesechip mit integrierten Sensoren) und Antennen (RFID oder NFC) [4].

5. Sensoren im HySiF

Sensoren können unter Verwendung von CFP-kompatiblen Materialien direkt während der Prozessierung integriert werden [10, 11] oder aber sie werden erst nach

der CFP-Prozessierung aufgebracht [4, 5]. Alle Komponenten werden mit einem Nahfeld-Kommunikations-Chip (NFC-Chip) verbunden werden. Die NFC-Operation wird dann mit einem NFC-fähigen Smartphone verifiziert. Die Verbindung von Sensoren und Auslesechips wurde bereits in unterschiedlichen Projekten getestet. So wurde zum Beispiel für das BMBF Verbundprojekt ParsiFAI4.0 ein kapazitiver Feuchtesensor entwickelt [10]. Abb. 3 (b) zeigt das Messergebnis eines vom Siliziumträger abgelösten kapazitiven Feuchtesensors [10]. Zum Messen der relativen Luftfeuchte wird ein zweiter Sensor mit einer feuchtigkeitsundurchlässigen Schicht versehen, sodass er als Referenz dienen kann. Das Schaubild zeigt beide Sensoren in Abhängigkeit der Luftfeuchte. Die relative Sensitivität beträgt etwa 75 % bei einem Antwortverhalten von weniger als 6 Sekunden [10]. Eine weitere wichtige Eigenschaft ist die Kommunikation eines HySiF über Antenne. Der im Multi-Chip Patch (Abb. 3 (a)) eingebettete NFC-Chip enthält einen On-Chip-Resonanzkondensator von 14 pF. Diese Kapazität reicht nicht aus, um die optimierte NFC-Resonanzfrequenz von 14,5 MHz zu erreichen. Daher wurden Induktionsschleifen entwickelt, um die Kapazität zu erhöhen.

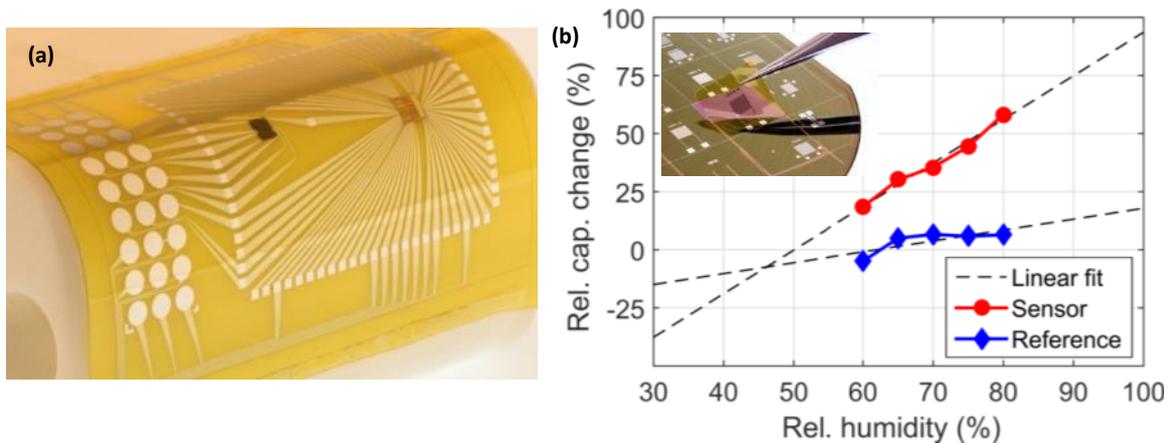


Abbildung 13: (a) Multi-Chip-Patch mit Low-Power-Mikrokontroller-Chip und NFC-Chip aufgebracht auf eine gebogene Oberfläche [9]; (b) das Schaubild zeigt die relative Kapazitätsänderung in Abhängigkeit der relativen Luftfeuchte des Sensors und der Referenz. Das Bild zeigt das Ablösen des Sensors [10].

Abb. 4 (a)-(c) zeigt die prozessierten Spulen aus 3 μm dickem Aluminium und die entsprechende Messung der frequenzabhängigen Induktion [4]. Wie im Diagramm zu sehen, nimmt bei höherem Biegeradius die Induktivität zu, da die uniaxiale Verspannung in der Folie zunimmt. In großflächigen Sensorsystemen sind in der Regel mehrere Auslesekanäle implementiert. Um die Anzahl der Sensoren zu erhöhen und trotzdem flächen- und energieeffiziente Siliziumchips einsetzen zu können, werden zusätzlich zu den Induktionsschleifen und Sensoren On-Foil-Multiplexer implementiert (Abb. 1 (a)). Diese Multiplexer können als organische Dünnschichttransistoren (TFTs) auf dem BCB/Polyimid hergestellt werden, da das Foliensubstrat einen hohen Grad an Oberflächenplanarisierung bietet [4, 5].

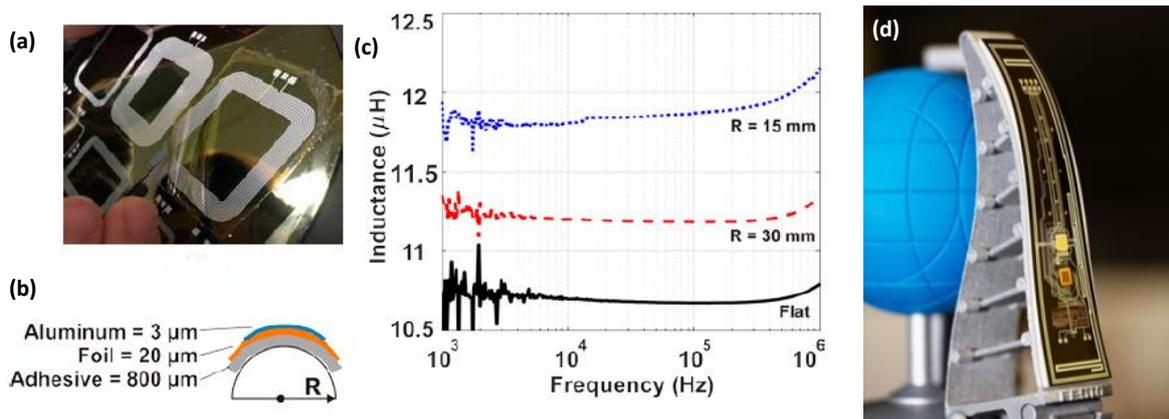


Abbildung 14: (a) Ablösen der Spule [4]; (b) die Folie wird mittels Klebefolie auf einen Biegeradius eingestellt; (c) Schaubild der Messung der Induktivität in Abhängigkeit der Frequenz bei unterschiedlichen Biegeradien [4]; (d) Bionischer Greifer entwickelt im BMBF Projekt KoSiF mit integrierten Biegesensoren und organischen Dünnschichttransistoren (OTFTs) [5].

6. Fazit

Auf dem Weg zur Realisierung eines kompletten hybriden Systems in Folie (HySiF) wurde das Design, die Fertigung und Charakterisierung von wichtigen diskreten ultradünnen flexiblen elektronischen Bauteilen untersucht. Unterschiedliche Sensoren (Luftfeuchte, Temperatur, Biegung, usw.) werden mit der Chip-Film Patch (CFP) Technologie entwickelt. Die Charakterisierung einer 3 μm dicken Aluminium-Induktionsschleife zeigt die Möglichkeit zur Herstellung einer hochwertigen NFC-Kommunikation. Kombiniert mit den organischen Dünnschichttransistoren (TFTs) auf Folie ergeben sich zahlreiche Vorzüge, welche durch die Kombination von ultradünnen Hochleistungschips in Polymerfolie entstehen. Der Anwendungsbereich des CFPs reicht von implantierbaren Systemen für medizinische Anwendungen über Stresssensoren für einen bionischen Greifer für die Robotik (Abb. 4 (d)) [5] bis hin zur manipulationssicheren Türüberwachung oder intelligenten Überwachungsetiketten in Anwendungen der Industrie 4.0.

7. Danksagung

Wir danken allen Kollegen des IMS CHIPS-Reinraumteams für die Unterstützung und besonders dem BMBF für die finanziellen Mittel für das Projekt KoSiF (1612000461) und ParsiFAI4.0 (16ES0435). Des Weiteren entstanden Ergebnisse im Rahmen des DFG Projektes FFlexCom (BE 2256/25-1).

8. Literatur

- [5] J. N. Burghartz: Ultra-Thin Chip Technology and Applications, New York, USA, Springer, 2011.
- [6] J. N. Burghartz et al.: Hybrid Systems-in-Foil - Combining Thin Chips with Large-Area Electronics, IEEE International Flexible Electronics Technology Conference (IFETC), Ottawa, Canada, 2018.

- [7] C. Harendt et al.: Hybrid systems in foil (HySiF) exploiting ultra-thin flexible chips, *Solid-State Electronics*, Vol. 113, Seiten 101–108, 2015.
- [8] M. Elsobky et al.: Ultra-Thin Sensor Systems Integrating Silicon Chips with On-Foil Passive and Active Components, *EUROSENSORS 2018*, Graz, Österreich, 2018.
- [9] M. Elsobky et al.: Ultra-thin smart electronic skin based on hybrid system-in-foil concept combining three flexible electronics technologies, *Electronics Letters*, Vol. 54, Nr. 6, Seiten 338-340, 2018.
- [10] U. Passlack et al.: Hybrid Systems in Foil (HySiF) – Low Stress CFP Process for Biomedical Application, *Proceeding of Europ. Microelectronics Packaging Conference (EMPC)*, Pisa, Italien, 2019, in press.
- [11] B. Albrecht et al: Hybride Systeme in Folie mittels Adaptivem Layout und einem Laserdirektschreiber für die Herstellung von Prototypen, *MikroSystemTechnik Kongress 2017*, München, 2017.
- [12] G. Alavi et al.: Adaptive Layout Technique for Microhybrid Integration of Chip-Film Patch, *IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology*, Vol. 8, Seiten 802-810, 2018.
- [13] B. Albrecht et al: Multi-Chip Patch in Low Stress Polymer Foils based on an Adaptive Layout for Flexible Sensor Systems, *Electronic System-Integration Technology Conference (ESTC)*, Dresden, 2018.
- [14] M. Elsobky et al.: Ultra-thin relative humidity sensors for hybrid system-in-foil applications, *IEEE SENSORS*, Glasgow, UK, 2017.
- [15] G. Alavi et al.: Embedding and Interconnecting of Ultra-Thin RF Chip in Combination with Flexible Wireless Hub in Polymer Foil, *Electronic System-Integration Technology Conference (ESTC)*, Dresden, 2018.

Poster

LHyCON (Low Hydrogen Concentration measurement sensor)

S. Geiger, P. Rabenecker, D. Müller

Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie (ICT)

Das Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie hat gemeinsam mit der Firma Lamtec im Rahmen eines öffentlich geförderten Verbundprojektes einen Wasserstoffsensor mit höchster Empfindlichkeit aufgebaut. Der LHyCON-Wasserstoffsensor kann Standard-Lecksuchverfahren mit Helium ersetzen, ist hochempfindlich und dazu noch deutlich günstiger als andere Verfahren von vergleichbarer Leistungsfähigkeit. Das Messprinzip beruht auf der Festkörperelektrolyse, der miniaturisierte Sensor misst schnell und empfindlich im Bereich von 0,1 bis 10 ppm Wasserstoff.

LHyCON wurde vom PTKA betreut und vom BMBF im Rahmen des Programmes KMU-innovativ gefördert (Förderkennzeichen 02P16K091). Projektpartner und Mitaussteller auf der Sensor & Test 2019 ist LAMTEC Meß- und Regeltechnik für Feuerungen GmbH & Co. KG.

Innovatives Sensorsystem und Auswerteverfahren zum Monitoring bei der Lebensmittelüberwachung

Rolf Seifert¹, Hubert B. Keller², Heinz Kohler³

¹ HybridSensorNet (HSN)

² Institut für Automation und Angewandte Informatik (IAI), Karlsruher Institut für Technologie, Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen

³ Institut für Sensor- und Informationssysteme (ISIS), Hochschule Karlsruhe Technik und Wirtschaft (HsKA), Moltkestr. 30, 76133 Karlsruhe

Tel.-Nr.0721-6082 4411, rolf.seifert@partner.kit.edu, heinz.kohler@hs-karlsruhe.de, hubert.keller@kit.edu

Einleitung

Der Bedarf an innovativen online Analyse Systeme zur Überwachung von toxischen Gasen oder zum Monitoring von flüchtigen Gasen in chemischen und biochemischen Prozessen wächst ständig. Ein wichtiges Anwendungsgebiet ist dabei Qualitätsmonitoring bei der Lebensmittelerzeugung bzw. -verarbeitung und -lagerung.

So muss zum Beispiel bei der Bierherstellung die Qualität der Rohstoffe wie Getreide, Hopfen und Hefe untersucht werden, da bei diesen Rohstoffe eine Kontamination mit 2,4,6-Trichloranisol (TCA) vorhanden sein kann. TCA ist ein chlorhaltiger, aromatischer Kohlenwasserstoff, der sich durch seinen intensiv schimmelig-muffigem Geruch auszeichnet und der demzufolge zu einer immensen Beeinträchtigung der Qualität des Produktes führt. Dabei ist die TCA Problematik nicht nur auf den Bereich der Bierherstellung beschränkt, sondern führt auch bei zahlreichen anderen Lebensmittelerzeugnissen, wie z. B. bei Wein durch kontaminierte Korken, zu erheblichen Qualitätseinbußen.

Ein weiteres Anwendungsgebiet ist das Monitoring im Lebensmitteltransport und die Überwachung der Lebensmittelketten, um die Frische und Qualität der Lebensmittel zu sichern und so gesundheitliche Gefahren für die Verbraucher abzuwenden.

In allen diesen Fällen werden flüchtige organische Verbindungen (VOCs) freigesetzt, die durch innovative Sensor Systeme gemessen werden können und somit zur Analyse der beschriebenen Probleme dienen können.

In diesem Beitrag wird ein solches innovatives Sensorsystem vorgestellt, sowie ein dafür ausgelegtes mathematisches Kalibrier- und Auswerteverfahren zur Analyse der gewonnen Messdaten.

Sensorsystem

Das am Inst. für Sensor- und Informationssysteme (ISIS), Hochschule Karlsruhe – Technik und Wirtschaft entwickelte Sensorsystem (siehe Abbildung 1) besteht aus einem 4-fach Sensorarray auf einem rückseitig beheizten 4x4 mm² Aluminium Chip, das auf vier mikrostrukturierten Dünnschicht-Interdigitalelektroden verschiedene SnO₂/Additiv gassensitive Schichten in Dickschichttechnik und einen integrierten Temperatursensor umfasst [1] - [8]. Durch die thermo-zyklische Betriebsweise der MOG Sensoren und das simultane Erfassen der Leitwertänderungen werden Gasspezifische Zeitwertleitprofile (LZPs) gewonnen, die zur Analyse der gemessenen Stoffprobe herangezogen werden können und so eine Stoffidentifikation und Konzentration der Stoffkomponenten ermöglichen (siehe Abbildung 2).

Kalibrier- und Auswerteverfahren

Im Karlsruher Institut für Technologie (KIT) wurde ein speziell für die Analyse von LZPs mathematisches Kalibrier und Auswerteverfahren entwickelt, Das Verfahren besteht aus einem Kalibrier- und einem Auswerteteil. Im Kalibrierteil wird auf Basis von Kalibriermessungen ein parametrisches mathematisches Kalibriermodell erstellt und dem Auswerteteil in Form von Modellparametern zur Verfügung gestellt. Wie schon in zahlreichen Applikationen nachgewiesen werden konnte (siehe zum Beispiel [8], ist das Verfahren in der Lage, sowohl eine sehr gute Stoffidentifikation als auch eine sehr genaue Bestimmung der Konzentrationen der Stoffkomponenten auch auf Basis von nur wenigen Kalibriermessungen durchzuführen.

Fazit

Das oben beschriebene Sensorsystem in Verbindung mit dem vorgestellten Kalibrier- und Auswerteverfahren kann als ein vielversprechendes Werkzeug im weiten Bereich der Lebensmittelüberwachung zur Anwendung kommen. Dieses sensible Anwendungsgebiet gewinnt immer größere Bedeutung und wartet auf innovative Verfahren zur Qualitätsüberwachung.

Acknowledgment:

Diese Arbeiten werden unterstützt und gefördert vom HybridSensorNet e.V.

Literatur

- [1] H. Kohler, J. Rober, N. Llink, and I. Bouzid, "New applications of tin oxide gas sensors – I. Molecular recognition by cyclic variation of the working temperature and reasonable numerical analysis", *Sensors & Actuators B*: pp. 163-169, 1999.
- [2] H. Kohler, M. Bauer, and I. Bouzid, "Gas Recognition Using SnO₂ Gas Sensors: Analysis of volatile organic substances dissolved in water"; *Proceedings Sensor Congress Nürnberg, Vol. I AMA Service, Wunstorf, Germany*: pp. 125-128, 1999.
- [3] A. Jerger, H. Kohler, F. Becker, H. B. Keller, and R. Seifert, "New applications of tin oxide gas sensors II. Intelligent sensor system for reliable monitoring of ammonia leakages", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 81, 2-3, pp. 301-307, 2002.
- [4] K. Frank et al., "Metal oxide gas sensors for field analysis: Novel SnO₂/La₂O₃ sensor element for analysis of dissolved toluene/ethanol binary mixtures", *Sensor 2005: 12th Internat. Conf., Nürnberg, May, 2005, Proc. Vol. 2, AMA Service GmbH, Wunstorf*, pp. 207–209, 2005
- [5] K. Frank et al., "Improving the analysis capability of tin oxide gas sensors by dynamic operation, appropriate additives and an advanced evaluation procedure", *Sensor 2007: 13th Internat. Conf., Nürnberg, May, 2007, Proc. Vol. 1, AMA Service GmbH, Wunstorf*, pp. 139–144, 2007.
- [6] K. Frank et al., "Chemical Analysis with Tin Oxide Gas Sensors: Choice of Additives, Method of Operation and Analysis of Numerical Signal", *Sensors Letters* 6, pp. 908-911, 2008.
- [7] A. Jerger, H. Kohler, F. Becker, H. Keller, and R. Seifert, "New applications of tin oxide gas sensors II. Intelligent Sensor System for Reliable Monitoring of Ammonia Leakages", *Sensors and Actuators B*, 81, pp. 301-307, 2002.
- [8] N. Illyaskutty, J. Knoblauch, M. Schwotzer, and H. Kohler, "Thermally modulated multi sensor arrays of SnO₂/additive/electrode combinations for gas identification", *Sensors and Actuators B* 217, 2015, pp. 2-12.
- [9] R. Seifert, H. B. Keller, K. Frank, and H. Kohler, "ProSens – an Efficient Mathematical Procedure for Calibration and Evaluation of Tin Oxide Gas Sensor Data", *Sensor Letters, Vol. 9/1*, pp. 7-10, 2011



Abbildung 1: Sensorsystem mit 4-fach Sensorarray

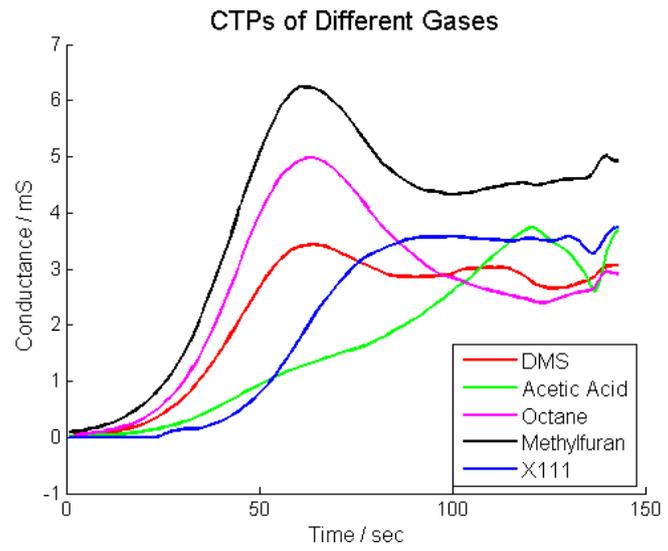


Abbildung 2: Charakteristische LZPs für verschieden Stoffe

Wissenschaftliche Leitung / Organisation

Wissenschaftliche Leitung

Hubert B. Keller, Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

Heinz Kohler, Hochschule Karlsruhe

Peter Rabenecker, Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie (ICT), Pfinztal

Daniel Sommer, Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

Rolf Seifert, HybridSensorNet (HSN)

Organisation

Hubert B. Keller, Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

Rolf Seifert, HybridSensorNet (HSN)

Sabine Scheer, Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

HybridSensorNet e.V.

Intelligente Sensorsysteme und –netze sind die Grundlagen der Zukunft, um im technischen Bereich Ressourcen intelligenter und effizienter zu verwenden, in der menschlichen Umgebung gefährdende Einflüsse zu erkennen oder auch im persönlichen Bereich selektiv Einschränkungen des Menschen selbst auszugleichen.

Die Realisierung dieser umfassenden und innovativen Sensorik bedarf einer hoch interdisziplinären und eng abgestimmten Vorgehensweise aller Akteure. An Ihre Erforschung, technologischen Entwicklung und produktorientierten Umsetzung werden enorme Anforderungen gestellt, denen keine Forschungseinrichtung und kein Unternehmen allein gewachsen sind. Nur die Vernetzung aller Beteiligten wird diesen Anforderungen gerecht.

HybridSensorNet e.V. wurde gegründet, um diesen hohen Anforderungen zu entsprechen und die Kompetenzen aller Fachgebiete aus Industrie, Forschung, Entwicklung und öffentlicher Hand so miteinander zu vernetzen, damit diese neuen Sensorsysteme und -netze und die zugrundeliegenden Sensortechnologien der Zukunft entwickelt werden können. HybridSensor-Net e.V. ist anerkannt als Cluster-Initiative in Baden-Württemberg.

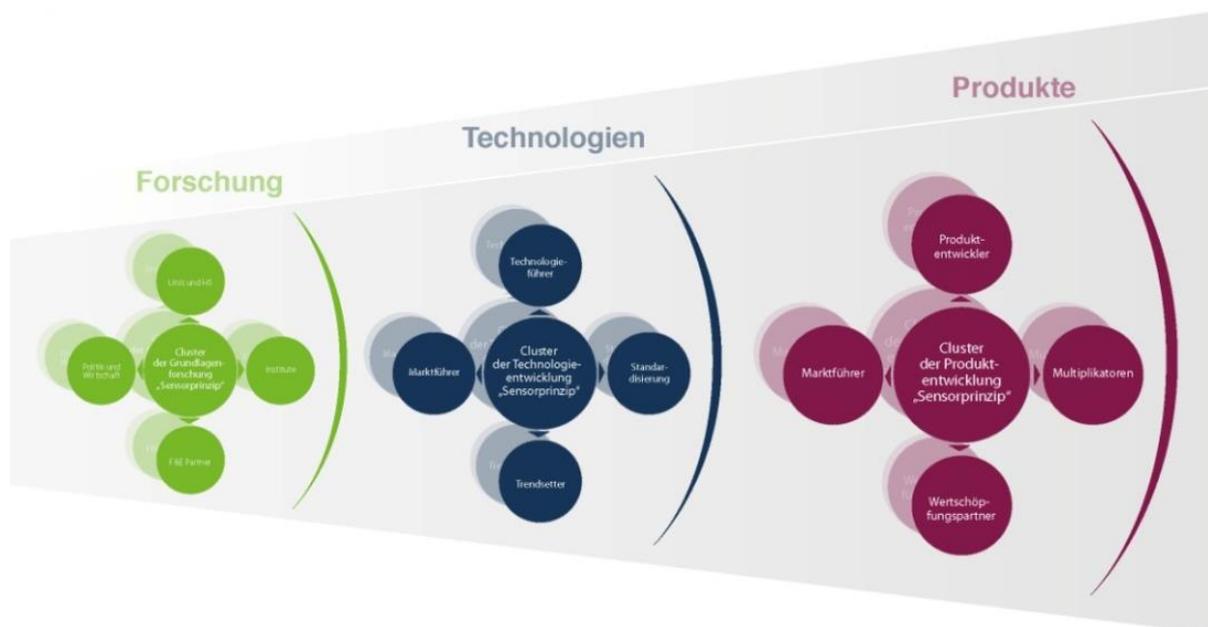
In einer langfristig angelegten Strategie erfolgt Forschung, Technologieentwicklung und die Umsetzung in Produkte in spezifisch organisierten Themenbereichen über alle und in allen Fachgebieten, die für hybride Sensoren der Zukunft erforderlich sind. So wird sichergestellt, dass Forschungs- und Technologieentwicklung zielgerichtet durchgeführt und die Ergebnisse ohne Zeitverlust in Innovationen überführt werden können.

Im koordinierten Zusammenwirken von Forschung, Entwicklung, Vermarktung und Verwaltung werden Wissen, Know-How und regulatorische Maßnahmen gebündelt, gezielt eingesetzt und am Marktbedarf wirksam werden. Der Verein treibt Projekte und Forschungen zielgerichtet voran und unterstützt Klein- und Mittelständische

Unternehmen in der Projektbeantragung und -durchführung bis zur Produktentwicklung.

Unsere Intention

Die Intension des Vereins ist, als gemeinnütziger und ideeller Träger die Vernetzung im Bereich Sensorik zu fördern und nachhaltige Synergieeffekte und Innovationen bei den Mitgliedern zu bewirken.



HybridSensorNet e.V.

c/o Dr. Hubert B. Keller (Vorsitzender)
Karlsruher Institut für Technologie (KIT-CN)
Institut für Angewandte Informatik (IAI)
Kaiserstraße 12
76131 Karlsruhe

Tel.: +49 721 60 82 57 56
Mobil: +49 171 2 07 52 69
Fax: +49 721 9 68 35 30

info@hybridsensornet.org
www.hybridsensornet.org