



# Tagungsbericht

## 5. HSN-Fachsymposium

**„Intelligente Sensorik/Analytik und sichere  
Sensornetze: Innovative Technologien und  
neue Anwendungsfelder“**

**„Intelligent Sensors/Analytics and Secure  
Sensor Nets: Innovative Technologies and New  
Application Fields “**

15. November 2018, KIT-IAI (CN)

Editoren: Hubert B. Keller, Rolf Seifert  
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)  
Institut für Automation und angewandte Informatik (IAI)

## **Hinweis:**

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

# Vorwort

Das 5. Fachsymposium vom Verein HybridSensorNet e.V. fand am 14 und 15. November 2018 am Institut für Automation und Angewandte Informatik des Karlsruher Instituts für Technologie statt. Das Thema war „Intelligente Sensorik/Analytik und sichere Sensornetze: Innovative Technologien und neue Anwendungsfelder“.

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.

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:

- UST Umweltsensortechnik, Geschwenda
- G.A.S. Gesellschaft für analytische Sensorsysteme, Dortmund
- GED Gesellschaft für Elektronik und Design, Ruppichteroth

- ci-Tec - Gesellschaft für Kommunikations- und Informationstechnologien mbH, Karlsruhe
- Leopold Siegrist GmbH, Karlsruhe

Forschungseinrichtungen:

- Kurt-Schwabe-Institut für Mess- und Sensortechnik (KSI), Waldheim
- Hochschule für angewandte Wissenschaften Coburg
- Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie (ICT), Pfinztal
- Institut für Sensor- und Informationssysteme (ISIS) – Hochschule Karlsruhe
- KIT Karlsruher Institut für Technologie/IAI Karlsruhe

Und letztlich der Verein selbst

- HybridSensorNet (HSN) e.V.

Die eingeladenen Hauptvorträge haben ein breites Spektrum an Themen abgedeckt. Dr. Carlo Tiebe, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), trug über Ammoniakbestimmung mit einem portablen Fluoreszenz-Sensor vor. Er war bis 2016 an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) wissenschaftlicher Mitarbeiter in verschiedenen Projekten. Seit 2017 war er dann wissenschaftlicher Mitarbeiter im BAM-Fachbereich 8.1 Sensorik, mess- und prüftechnische Verfahren und Leiter des akkreditierten Bereiches „Prüfung von Sensoren zur Bestimmung der Zusammensetzung von nichtexplosiven Gasgemischen und der Gasfeuchte“.

Dr. Jens Zosel vom Kurt-Schwabe-Institut für Mess- und Sensortechnik e.V. Meinsberg referierte über Coulometrische Festelektrolytsensoren - Chancen, Herausforderungen und neue Ansätze. Er ist wissenschaftlicher Mitarbeiter am Kurt-Schwabe-Institut für Mess- und Sensortechnik e.V. Meinsberg, seine Promotion erfolgte an der Technischen Universität Bergakademie Freiberg.

Von der UST Umweltsensortechnik GmbH, Geschwenda, referierte Dr.-Ing. Olaf Kiesewetter über Keramische Sensorelemente für Messung von Temperaturen und Gasen. Er promovierte 1987 zum Dr.-Ing. und war in verschiedenen Positionen tätig bis er 1991 die UST Umweltsensortechnik GmbH, Geschwenda, gründete. Er ist Geschäftsführer und Gesellschafter, Mitglied des Landeswirtschaftssenats Thüringen des Bundesverbandes Mittelständische Wirtschaft (BVMW) und hält über 60 Patente und Patentanmeldungen in den Bereichen Gas- und Temperatursensorik sowie Sensortechnologien.

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.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'H. Keller', written over a horizontal line.

Hubert B. Keller, Vorsitzender HybridSensorNet e.V.

# Inhaltsverzeichnis:

<b>Vorwort Dr. Hubert B. Keller</b>	<b>Seite 3</b>
<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>Seite 6</b>
<b>Tagungsprogramm</b>	<b>Seite 8</b>
<b>Eingeladene Vortragende</b>	<b>Seite 10</b>
<b>Eingeladene Vorträge:</b>	<b>Seite 13</b>
<b>Ammoniakbestimmung mit einem portablen Fluoreszenz-Sensor</b> (Dr. Carlo Tiebe, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin)	<b>Seite 13</b>
<b>Coulometrische Festelektrolytsensoren - Chancen, Herausforderungen und neue Ansätze,</b> (Dr. Jens Zosel, Kurt-Schwabe-Institut für Mess- und Sensortechnik e.V. Meinsberg (KSI))	<b>Seite 15</b>
<b>Keramische Sensorelemente für Messung von Temperaturen und Gasen - Technologien, Produkte und ausgewählte Applikationen -</b> (Olaf Kieseewetter, UST Umweltsensortechnik GmbH)	<b>Seite 21</b>
<b>Vorträge:</b>	<b>Seite 30</b>
<b>LED-basierter photoakustischer Gassensor im ultravioletten Wellenlängenbereich mit einer akustisch resonanten Messzelle</b> (Katrin Schmitt, Fraunhofer-Institut für Physikalische Messtechnik IPM, Freiburg)	<b>Seite 30</b>
<b>Reducing the influence of relative humidity on the sensitivity of ZnO-based gas sensors by coating with metal-organic frameworks</b> (Hartmut Gliemann, Institute of Functional Interfaces (IFG), KIT)	<b>Seite 33</b>
<b>Maßgeschneiderte GC-IMS-basierte Spurengasanalytoren – Von Aroma-induzierenden Substanzen in Lebensmitteln über das Monitoring von Umgebungsluft und Prozessgasen bis hin zu volatilen Molekülen im menschlichen Atem,</b> (Thomas Wortelmann, G.A.S. Gesellschaft für analytische Sensorsysteme mbH, Dortmund)	<b>Seite 38</b>
<b>Mixed potential gas sensor for wood combustion control: Signal stability improvement by repeated electrochemical treatments</b> (Xin Zhang, Institute for Sensor and Information Systems (ISIS), Karlsruhe University of Applied Sciences, Karlsruhe)	<b>Seite 42</b>
<b>Development and Manufacturing of a wireless SAW-Pirani vacuum sensor</b> (Sofia Toto, Karlsruher Institut für Technologie (KIT))	<b>Seite 46</b>

<b>Miniaturized System for Sensing RH/CO2</b> (Jamila Boudaden, Fraunhofer Research Institution for Microsystems and Solid State Technologies EMFT, Munich)	<b>Seite 49</b>
<b>Innovative akustische Sensorik für Wasser- und Abwassertechnik</b> (Sandra Lasota, Hochschule für angewandte Wissenschaften Coburg)	<b>Seite 53</b>
<b>Cavity enhanced absorption spectroscopy for environmental methane monitoring</b> (Ponkanok Nitzsche, Department of Microsystems Engineering (IMTEK), University of Freiburg)	<b>Seite 57</b>
<b>Poster:</b>	<b>Seite 61</b>
<b>VDI/VDE 3518 – Technische Richtlinie für Multigassensoren</b> (Michael Hofmann, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM))	<b>Seite 61</b>
<b>The eLoaD platform endows centrifugal microfluidics with on-disc power and communication</b> (Dario Mager, Institute of Microstructure Technology, KIT)	<b>Seite 63</b>
<b>Vorhandene sichere IT-Infrastrukturen für IoT nutzen</b> (Peter Moster, Institut für Neutronenphysik und Reaktortechnik, KIT)	<b>Seite 64</b>
<b>Autorenliste</b>	<b>Seite 67</b>
<b>Wissenschaftliche Leitung / Organisation</b>	<b>Seite 68</b>

## Programm

<b>14.11.2018 HybridSensorNet e.V., Mitgliederversammlung</b> (KIT-IAI, Bau 449, SR 126)	
16.00-17.00	Mitgliederversammlung HSN e.V
17.00-19.00	<b>Open Forum – Partnerbörse für alle</b>
19.00	Get Together

<b>15.11.2018 5. Fachsymposium</b> (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
	<b>Session 1 (Chair: Hubert Keller)</b>
9:00-09.40	<b>Hauptvortrag</b> Ammoniakbestimmung mit einem portablen Fluoreszenz-Sensor, Dr. Carlo Tiebe, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin
9:40-10.10	LED-basierter photoakustischer Gassensor im ultravioletten Wellenlängenbereich mit einer akustisch resonanten Messzelle, Katrin Schmitt, Fraunhofer-Institut für Physikalische Messtechnik IPM, Freiburg
10:10-10:30 Kaffeepause und Poster	
	<b>Session 2 (Chair: Daniel Sommer)</b>
10:30-11.00	Reducing the influence of relative humidity on the sensitivity of ZnO- based gas sensors by coating with metal-organic frameworks, Hartmut Gliemann, Institute of Functional Interfaces (IFG), KIT
11:00-11:30	Maßgeschneiderte GC-IMS-basierte Spurengasanalytoren – Von Aroma-induzierenden Substanzen in Lebensmitteln über das Monitoring von Umgebungsluft und Prozessgasen bis hin zu volatilen Molekülen im menschlichen Atem, Thomas Wortelmann, G.A.S. Gesellschaft für analytische Sensorsysteme mbH, Dortmund



11:30-12:00	Mixed potential gas sensor for wood combustion control: Signal stability improvement by repeated electrochemical treatments, Xin Zhang, Institute for Sensor and Information Systems (ISIS), Karlsruhe University of Applied Sciences, Karlsruhe
12:00-13:00	Mittagspause und Posterrundgang
	Session 3 (Chair: Heinz Kohler)
13:00-13:40	<b>Hauptvortrag</b> Coulometrische Festelektrolytsensoren - Chancen, Herausforderungen und neue Ansätze, Dr. Jens Zosel, Kurt-Schwabe-Institut für Mess- und Sensortechnik e.V. Meinsberg (KSI)
13:40-14:10	Development and Manufacturing of a wireless SAW-Pirani vacuum sensor, Sofia Toto, Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
14:10-14:40	Miniaturized System for Sensing RH/CO <sub>2</sub> , Jamila Boudaden, Fraunhofer Research Institution for Microsystems and Solid State Technologies EMFT, Munich
14:40-15:20	Kaffeepause und Poster
	Session 4 (Chair: Peter Rabenecker)
15:20-15:50	<b>Hauptvortrag</b> Keramische Sensorelemente für Messung von Temperaturen und Gasen, Dr. Olaf Kieseewetter, UST Umweltsensortechnik GmbH, Geschwenda
15:50-16:20	Innovative akustische Sensorik für Wasser- und Abwassertechnik, Sandra Lasota, Hochschule für angewandte Wissenschaften Coburg
16:20-16:50	Cavity enhanced absorption spectroscopy for environmental methane monitoring, Ponkanok Nitzsche, Department of Microsystems Engineering (IMTEK), University of Freiburg
	Abschluss
16.50	Ausklang (Seminarraum 126)

## Eingeladene Vortragende



### **Dr. Carlo Tiebe**

#### **Ausbildung/Studium:**

2000 bis 2004: Hochschule Magdeburg-Stendal, Analytische Chemie

2004 bis 2006: Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg,  
Umweltchemie/Analytische Chemie

2007 bis 2010 TU Ilmenau, Doktorand

#### **Beruflicher Werdegang:**

2002 bis 2003: Praktikant, Stickstoffwerke Piesteritz GmbH, Lutherstadt  
Wittenberg

Thema: Partikelanalysen mit verschiedenen Verfahren und deren Vergleich

2004 (April bis Oktober) Praktikant, Degussa AG (heute Evonik), Standort Darmstadt

Thema: Chromatographische Aufreinigung von Rohestergemischen

seit 2006: Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

2006 bis 2010: wissenschaftlicher Mitarbeiter mit der Möglichkeit zur Promotion

Thema: Detektion leicht flüchtiger organischer Verbindungen mikrobiellen Ursprungs mittels  
Ionenmobilitätsspektrometrie;

2010 bis 2016: Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

wissenschaftlicher Mitarbeiter in verschiedenen Projekten

Themen: Gas- und Feuchtesensorik, Herstellung von Prüfgasen und Ionenmobilitätsspektrometrie zur  
Sprengstoffspurendetektion

#### **Derzeitige Tätigkeit:**

seit 2017: wissenschaftlicher Mitarbeiter im BAM-Fachbereich 8.1 Sensorik, mess- und  
prüftechnische Verfahren und Leiter des akkreditierten Bereiches „Prüfung von Sensoren zur  
Bestimmung der Zusammensetzung von nichtexplosiven Gasgemischen und der Gasfeuchte“

#### **Gremientätigkeit**

VDI/VDE GMA FA 2.53 „Gasfeuchtemessung“

VDI/VDE GMA FA 2.62 „Multigassensorik“



## **Dr. Jens Zosel**

### **Lebenslauf**

1985-1990: Physik-Studium an der Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald

1990-1992: Lehrer für Mathematik, Physik und Informatik an der Agraringenieurschule Dahlen-Döbeln

1992-heute: Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Kurt-Schwabe-Institut für Mess- und Sensortechnik e.V. Meinsberg

1997: Promotion an der Technischen Universität Bergakademie Freiberg

**Arbeitsfelder:** Elektrochemische Hochtemperatur-Gassensoren und -bauelemente, Material- und Methodenentwicklung, Sensorapplikation, Biogas-Sensorik, Sensoren für Wärmebehandlungsprozesse



## **Dr.-Ing. Olaf Kieseewetter**

- 1979-1984 Studium Technische Hochschule Ilmenau, Fakultät Elektroingenieurwesen, Fachrichtung Elektronische Bauelemente, Abschluss: Dipl.-Ing. für Elektrotechnik
- 1984-1987 Forschungsstudium an der Sektion „Physik und Technik elektronischer Bauelemente“ der TU Ilmenau
- 1987 Promotion zum Dr.-Ing.
- 1987-1990 VEB Thermometerwerk Geraberg (ab 1990 Geraberger Thermometerwerk GmbH), Gruppenleiter im Bereich Forschung und Entwicklung
- 1990-1991 SENSYCON Sensortechnik Geraberg GmbH, Abteilungsleiter Schichtsensoren
- 1991 Gründung der UST Umweltsensortechnik GmbH
- seit 1991 Geschäftsführer und Gesellschafter der UST Umweltsensortechnik GmbH, Geschwenda

---

### **Ausgewählte weitere Engagements, u.a.**

- Mitglied des Landeswirtschaftssenats Thüringen des Bundesverbandes Mittelständische Wirtschaft (BVMW)
- Mitglied im wissenschaftlichen Beirat des Kurt-Schwabe-Institut für Mess- und Sensortechnik e.V. Meinsberg

---

### **Auszeichnungen und Kompetenzen, u.a.**

- 2001 Diesel Medaille in Gold (Deutsches Institut für Erfindungswesen e.V.)
- 2004 Unternehmerpreis 2004 (Bundesverband mittelständische Wirtschaft)
- 2008 Goldmedaille für Licht-Detektor LD 1000 (iENA 2008 - Internationale Fachmesse „Ideen - Erfindungen - Neuheiten“ Nürnberg, Erfindermesse Nürnberg 2008)
- 2009 Goldmedaille für "Zertifizierbares selektives Wasserstoffsensorsystem nach dem Semicon®-Prinzip" (37. Internationale Messe für Innovationen, Erfindungen, neue Techniken und Produkte Genf 2009)
- 2016 Ernst-Abbe-Preis für innovatives Unternehmertum (Träger: Thüringer Ministerium für Wirtschaft, Wissenschaft und Digitale Gesellschaft, Stiftung für Technologie, Innovation und Forschung Thüringen, TÜV Thüringen e.V., Ernst-Abbe-Stiftung)
- 2018 Unternehmerpreis 2018 des IIm-Kreises (Bundesverband mittelständische Wirtschaft)
- Über 60 Patente und Patentanmeldungen in den Bereichen Gas- und Temperatursensorik sowie Sensortechnologien

# Hauptvorträge

## Ammoniakbestimmung mit einem portablen Fluoreszenz-Sensor

**C. Tiebe, U. Banach, T. Hüberr†, M. Bartholmai, R. Noske, K. Gawlitza und K. Rurack**

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Unter den Eichen 87, 12205 Berlin

Email: carlo.tiebe@bam.de

Ammoniakemissionen in die Umwelt erfolgen insbesondere durch die Landwirtschaft (93,6 %), aber auch durch Verbrennungsprozesse in der Abfallwirtschaft (2,3 %) und den Straßenverkehr (1,8 %). Dieser Stoff ist selbst in geringen Konzentrationen nicht nur eine Geruchsbelästigung, sondern auch eine Substanz mit ökologischer und klimatischer Relevanz [1, 2].

Die Bestimmung von Ammoniak in relevanten Konzentrationen von kleiner 25 µg m<sup>-3</sup> erfolgt im Allgemeinen über NH<sub>4</sub><sup>+</sup> als Analyten, spektralfotometrisch oder mit der Ionenchromatographie nach Überführung in die flüssige Phase. Wegen der niedrigen Konzentrationen an Ammoniak in der Außenluft wird meist eine gesammelte Probe verwendet oder die Bestimmung erfolgt nach einer aktiven, anreichernden Probenahme [3, 4].

Die eigenen Arbeiten sollen dazu beitragen, die Ammoniak-Bestimmung in der Außenluft präziser, sowie schneller und kostengünstiger zu machen.

Die BAM prüfte daher kommerzielle elektrochemische und Metalloxid-basierte Sensoren, die für diesen Konzentrationsbereich aber nur bedingt geeignet sind. Deshalb wurden alternativ eigene Entwicklungen zum Nachweis von Ammoniak im Spurenbereich aufgenommen, wobei der Analyt über die Änderung der Fluoreszenz eines BODIPY-Farbstoffs bei 550 nm mittels eines portablen Fluoreszenz-Sensors direkt aus der Gasphase gemessen wird [5].

Zur Kalibrierung von Ammoniak-Sensoren und -Messgeräten steht ein stationäres System basierend auf der Mischung von zertifizierten Prüfgasen aus Druckflaschen mit kalibrierten Massendurchfluss-regler (MFC) zur Verfügung. Darüber hinaus erfolgt eine chemische Analyse der verwendeten Gasgemische mittels eines Massenspektrometers [6].

Für die Kalibrierung und Prüfung von Sensoren und Messgeräten vor Ort wurde ein mobiles Prüfsystem entwickelt. Die Generierung von Ammoniak-haltigen Gasen im Spurenbereich von 0,5 nmol/mol bis 500 nmol/mol erfolgt durch das Permeationsverfahren nach ISO 6145-10 [7, 8].

Für die Realisierung der Rückführbarkeit der Ammoniakbestimmung werden von den Nationalen Metrologischen Instituten sowie designierten Instituten Standards bereitgestellt und auch weiterentwickelt. Die primären metrologischen Standards

beruhen auf SI-Einheiten und sind die Basis für eine Rückführbarkeit der Sensoren bzw. Analysengeräte [9].

#### **Literatur**

[1] European Directive 2016/2284

[2] Europ. Environ. Agency, 2011

[3] M. Sutton, S. Reis, S. Baker et al. (2009): Atmospheric Ammonia: Detecting Emission Changes and Environmental Impacts. Springer.

[4] VDI 3869 Messung von Ammoniak in der Außenluft, 2010.

[5] D. P. Bhopate, K.-H. Kim, P. G. Mahajan, A. H. Gore, S. R. Patil, S. M. Majhi, G. K. Naik, T.-T. Liang, J.-M. Ahemad, Y.-T. Yu, A. N. Kadam, Fluorescent Chemosensor for Quantitation of Multiple Atmospheric Gases, J Nanomed Nanotechnol (2017) 8: 1000436.

[6] U. Banach, T. Hübert, Qualitätssicherung bei der Prüfung von Gassensoren, in Dresdner Beiträge zur Sensorik Sensoren im Fokus neuer Anwendungen, Hrsg. G. Gerlach, 2002, Bd. 16 197-200.

[7] DIN EN ISO 6145-10:2008-11, Gas analysis – Preparation of calibration gas mixtures using dynamic volumetric methods - Part 10: Permeation method.

[8] C. Tiebe, K. Gawlitza, R. Noske, J. Bartelmeß, T. Hübert, K. Rurack, M. Bartholmai, Novel mobile multi-gas sensor for ammonia detection in the environment, 2nd MetNH<sub>3</sub> workshop on ammonia measurement methodology 2017-05-09 to 10, Bern, Switzerland.

[9] A. Pogány, D. Balslev-Harder, Ch F. Braban, N. Cassidy, V. Ebert, V. Ferracci, T. Hieta, D. Leuenberger, N. A. Martin, C. Pascale, J. Peltola, S. Persijn, C. Tiebe, M. M. Twigg, O. Vaitinen, J. van Wijk, K. Wirtz, B. Niederhauser, A metrological approach to improve accuracy and reliability of ammonia measurements in ambient air, Meas Sci Technol (2016) 27:115012-115026.

# Coulometrische Festelektrolytsensoren

## Chancen, Herausforderungen und neue Ansätze

Jens Zosel, A. Herms, J. Yao, M. Schelter, V. Vashook, U. Guth, M. Mertig

Kurt-Schwabe-Institut für Mess- und Sensortechnik e.V. Meinsberg,  
Kurt-Schwabe-Straße 4, 04736 Waldheim

Email: jens.zosel@ksi-meinsberg.de

### Kurzfassung

Die Sauerstoffcoulometrie mit Festelektrolytzellen (SCFE) auf der Basis von Yttriumoxid stabilisiertem Zirconiumdioxid (YSZ) ist eine etablierte Methode für Konzentrationsmessungen in Gasen, die Materialcharakterisierung sowie für biologische und medizinische Messungen des Sauerstoffaustausches. Neuere Ansätze sind auf analytische Anwendungen für die Chromatographie oder Gelöstgasmessungen gerichtet. Aktuelle Entwicklungen zeigen dabei, dass optimierte Zellen und angepasste Betriebsbedingungen die Messung von Gasmengen bis in den Picomol-Bereich ermöglichen. Im Beitrag werden die Einflüsse der wichtigsten Parameter auf den erreichbaren Messbereich diskutiert und Beispiele aus der Materialcharakterisierung vorgestellt.

### 1. Einleitung

Festelektrolytzellen auf der Basis von YSZ werden bereits seit langem für die Sauerstoffcoulometrie eingesetzt, um Gaskonzentrationen zu messen, oxidische Materialien im Hinblick auf ihre Defektchemie zu charakterisieren und biologische oder medizinische Messungen des Sauerstoffaustausches vorzunehmen [1-3]. Diese Methode beruht auf der Erfassung elektrischer Ladungen oder Ströme, die gemäß des Faradayschen Gesetzes der Menge ausgetauschten Sauerstoffs bzw. dem Sauerstoff-Stoffstrom entsprechen. Sind diese coulometrischen Zellen mit Messelektroden ausgestattet, die mit hoher katalytischer Aktivität Oxidationsreaktionen unterstützen, können sie weiterhin für die Faradaysche Titration oxidierbarer Gase wie Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid oder Kohlenwasserstoffe eingesetzt werden [4], falls die Sauerstoffkonzentration konstant ist. Bislang sind nahezu alle SCFE-Anwendungen auf die Messung von Stoffmengen  $>100$  nmol (Titration eines konstanten Gasvolumens) bzw. von Konzentrationen  $>100$  vol.-ppm im Fall der Durchfluss-Coulometrie gerichtet. Aus der Coulometrie in Flüssigkeiten ist jedoch bekannt, dass weitaus geringere Stoffmengen und -flüsse mit dieser Methode präzise erfasst werden können, so dass untere Messgrenzen (Limit of detection, LOD) im pmol- bzw. ppb-Bereich erreicht werden. Neuere Entwicklungen zeigen, dass es auch im Fall der Gascoulometrie mit Festelektrolytzellen möglich ist, das LOD deutlich zu verringern. Dies gelingt durch die konsequente Aufklärung und entsprechende Kompensation aller Fehlereinflüsse nicht-Faradayschen Ursprungs [5]. Im Beitrag wird gezeigt, wie sich das LOD verringern lässt, wenn Design und Betriebsparameter der coulometrischen Zellen optimiert wurden, wie in [6] beschrieben.

## 2. Experimentelles

### 2.1. Versuchsaufbau

Der in Abbildung 1 gezeigte Versuchsaufbau ist für die Messung des Gasaustausches fester Proben in einem weiten Temperaturbereich vorgesehen. Mit einer nicht dargestellten Gasmischeinheit wird der Sauerstoffpartialdruck am Eingang von Zelle 1 eingestellt. Durch die Polarisation der Pumpelektrode von Zelle 1 mit  $U_{P1}$  erfolgt die präzise Justierung des Sauerstoffpartialdrucks  $p(O_2)$  im nachfolgenden Probenreaktor, der geregelt im Bereich 300 – 800 °C beheizbar ist. Im Reaktor befindet sich ein Probenhalter, der Vierpunkt-Leitfähigkeitsmessungen an Proben mit Gleich- und Wechselstrom ermöglicht. Die mit dem Reaktorausgang verbundene coulometrische Zelle 2 wird ebenfalls so polarisiert, dass an ihrem Ausgang wieder der gleiche Sauerstoffpartialdruck wie am Reaktoreingang vorliegt. Der Titrationsstrom ist dann ein Maß für die zwischen der Probe und der Umgebung ausgetauschte Gasmenge. Die beiden Festelektrolytzellen des Typs O2-DF28.0 (Zirox GmbH, Greifswald) werden durch eine eigens entwickelte elektronische Schaltung auf der Basis des USB-controllers KUSB-3108 (Keithley Instruments, USA) angesteuert und ausgewertet. Zur Erfassung von Spurengasen ist eine sehr niedrige Leckagerate des Versuchsaufbaus entscheidend, die sich nach jedem Probenwechsel immer wieder reproduzierbar einstellt. Dazu wurden die coulometrischen Zellen mit neuen Gasanschlüssen aus geschweißten Edelstahlverbindern versehen und der Probenreaktor aus Aluminiumoxid mit hochtemperaturstabilen Vakuum-Verbindern ausgestattet. Messungen des ausgetauschten Sauerstoffs oder anderer oxidierbarer Gase können bei konstanter Polarisation beider coulometrischer Zellen im Potentialbereich -1500 mV bis +50 mV gegen eine Luftreferenzelektrode durchgeführt werden.

Stromab von den in Abbildung 1 gezeigten coulometrischen Zellen befindet sich jeweils noch eine kleinere (nicht dargestellte) Festelektrolyt-Zelle zur Nernstschen Messung des eingestellten Sauerstoffpartialdrucks. Diese Messzellen MZ1 und MZ2 wurden zur Charakterisierung der Kinetik des Sauerstoffaustausches an den Pumpelektroden verwendet. Um den Sauerstoffaustausch aller Bauteile im Probenreaktor so gering wie möglich zu halten, wurden diese weitgehend aus Aluminiumoxid gefertigt. Die vier erforderlichen elektrischen Verbindungen zur Materialprobe wurden durch gepresste Platinkontakte hergestellt, wie in Abbildung 2 gezeigt ist. Die Platinkontakte werden durch Hochtemperaturfedern auf die Materialprobe gedrückt, die ihrerseits zur gleichmäßigen Einleitung des Messstroms mit aufgedruckten Platinelektroden an den Stirnflächen versehen wurde. Für die Leitfähigkeitsmessungen und die Puls polarisation der Proben kam ein Potentiostat des Typs Interface 1000 zum Einsatz (Gamry Instruments, Warminster, USA). Die in [6] detailliert beschriebene Steuereinheit für den Aufbau ermöglicht die Aufzeichnung der Zellspannungen von MZ1 und MZ2, der Proben temperatur sowie der Titrationsströme beider coulometrischer Zellen.



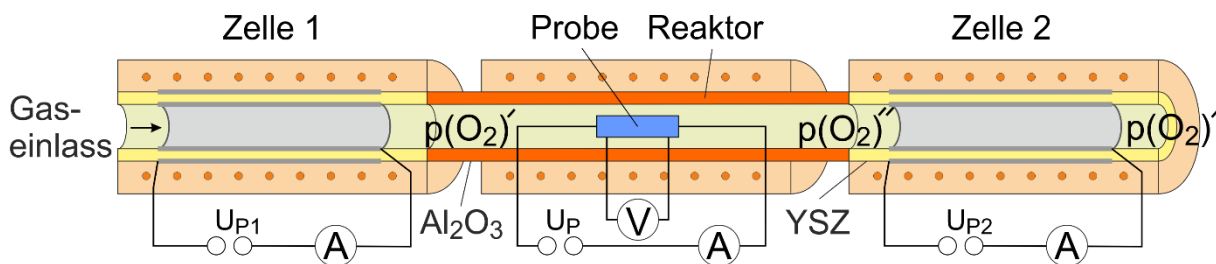


Abbildung 1: Schema des Versuchsaufbaus zur Sauerstoffcoulometrie an Materialproben mit zwei coulometrischen Zellen 1 und 2 sowie einem beheizbaren Probenreaktor mit 4-Punkt-Leitfähigkeitsmessung (siehe Abbildung 2).

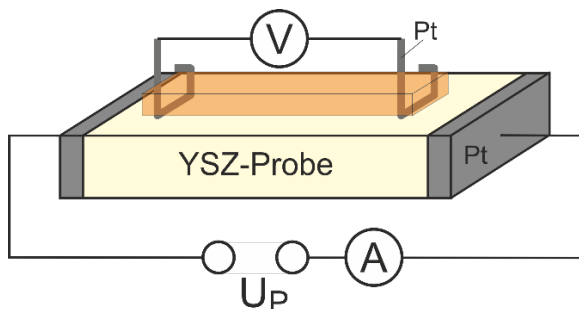


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Probenkontaktierung für Leitfähigkeitsmessungen mittels Gleich- und Wechselstrom.

## 2.2. Versuchsparameter

Beide coulometrischen Zellen und beide Messzellen wurden immer bei 750°C betrieben. Für die in Abschnitt 3 dargestellten Resultate wurde der Aufbau mit Stickstoff 5.0 gespült, dessen Sauerstoffpartialdruck unter 0,1 Pa lag. Die Dispersion eines Sauerstoffpulses im Probenreaktor und die Effizienz der Titration in Zelle 2 wurden bei Volumenströmen von 50 und 100 ml/min mittels galvanostatischer Pulse an Zelle 1 zwischen 0,125 und 4 mA und Pulslängen zwischen 30 s und 120 s untersucht. Die Sauerstofftitration an Zelle 2 erfolgte bei der Polarisierungsspannung  $U_P = -300$  mV. Eine eventuelle Unvollständigkeit der Titration an Zelle 2 ließ sich durch Spannungsmessung an MZ2 quantitativ nachweisen.

Der Nachweis der unteren Messgrenze des ausgetauschten Sauerstoffs erfolgte durch Einbau einer YSZ-Materialprobe (8-mol % YSZ, Abmessungen  $2 \times 2,4 \times 8,4$  mm<sup>3</sup>), die mit Spannungspulsen zwischen 6,25 und 100 mV bei der Ofentemperatur 650 °C über kurze Zeiten zwischen 20 und 200 s polarisiert wurde, während Zelle 1 bei  $U_{P1} = -300$  mV betrieben wurde.

## 3. Ergebnisse

In Abbildung 3 ist ein Beispiel der Sauerstoffdispersion im unbeheizten Probenreaktor sowie der Effizienz der potentiostatischen Sauerstofftitration in Zelle 2 gezeigt. Während die schwarze Kurve den Pumpstrom-Puls wiedergibt, der an Zelle 1 angelegt wurde, zeigen die rote und die blaue Kurve den Titrationsstrom in Zelle 2 bei 50 bzw. 100 ml/min Stickstoff-Volumenstrom. Durch den Puls an Zelle 1 wurden 154,2 nmol O<sub>2</sub> in den Gasfluss am Eingang des Reaktors gepumpt.

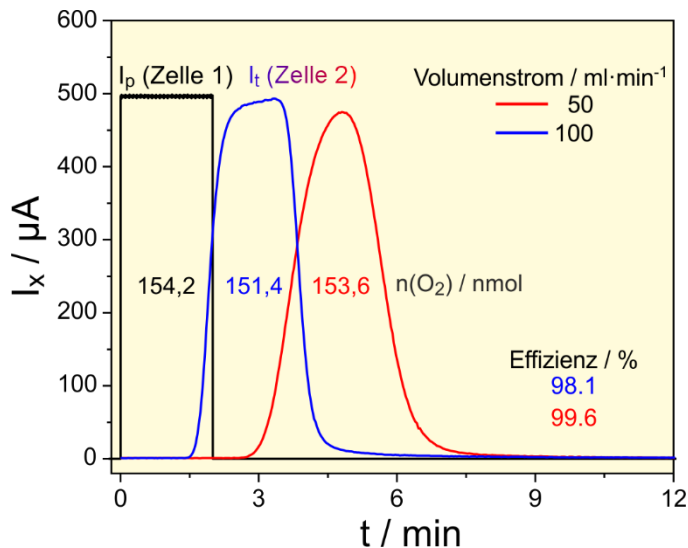


Abbildung 3: Kurve des Pulsstroms an Zelle 1 (schwarz) sowie Verläufe der Titrationsströme an Zelle 2 (blau, rot) bei verschiedenen Volumenströmen, Reaktortemperatur: 25 °C, Zelltemperatur: 750 °C.

Die an Zelle 2 gemessenen Peaks des Titrationsstroms weisen Flächen von 151,4 nmol (100 ml/min) und 153,6 nmol (50 ml/min) auf. Beim Vergleich dieser Stoffmengen ist weiterhin der Fehler zu berücksichtigen, der durch die elektronische Leitfähigkeit des Festelektrolyts von Zelle 1 hervorgerufen wird. Dieser Fehler führt zu einer Verringerung der eingeführten Sauerstoffmenge von etwa 0,4 %. Die Verdoppelung des Volumenstroms bewirkt eine Verringerung der Retentionszeit im Reaktor von 290 auf 200 s und eine Verbreiterung an der Peakspitze, verbunden mit einer geringfügigen Erhöhung der Peakhöhe.

Die in Abbildung 3 dargestellten Kurven belegen, dass nahezu 100 % des eingeführten Sauerstoffs an Zelle 2 bei der coulometrischen Titration auch bei relativ hohen Sauerstoffmengen gemessen werden. Wie hoch diese Mengen werden können, bevor an Zelle 2 ein nennenswerter Sauerstoffschlupf auftritt, zeigen die in Abbildung 4 aufgeführten Ergebnisse. Diese wurden durch Integration des Potentialpeaks an MZ 2 ermittelt und an drei Messpunkten als prozentualer Anteil der gesamten eingeführten Sauerstoffmenge angegeben. Wie erwartet steigt die an Zelle 2 nicht titrierte Sauerstoffmenge mit dem Volumenstrom und der eingeführten Sauerstoffmenge, wobei das Maximum von 5,7 % bei 100 ml/min und 35 nmol Sauerstoffschlupf gefunden wurde. Im Gegensatz dazu beträgt der Sauerstoffschlupf bei gleicher eingeführter Menge und 50 ml/min nur 0,1 %.

Wie im vorangegangenen Abschnitt beschrieben, wurden weiterhin Versuche zur Charakterisierung des Aufbaus bei sehr geringen Mengen ausgetauschten Sauerstoffs unter Einsatz einer YSZ-Probe durchgeführt. Bei  $p(\text{O}_2) = 25 \text{ mPa}$  wurde die Probe potentiometrisch gepulst, sodass an der Anode Sauerstoff freigesetzt und an der Kathode aufgenommen wurde. Da die umgebende Atmosphäre kaum Sauerstoff enthält erfolgt die Aufnahme weitaus langsamer als die Abgabe und während des Pulses steigt der Sauerstoffpartialdruck um die Probe. Nach Beendigung der Puls polarisation der Probe nimmt diese dann wieder Restsauerstoff aus der Umgebung auf. In Abbildung 5 ist ein Beispiel für diese Puls polarisation dargestellt, bei dem die Probe über 60 s mit 25 mV polarisiert wurde. Die dabei an der Probe umgesetzte Ladungsmenge betrug etwa 540 µAs. Die dabei von der Probe freigesetzte Sauerstoffmenge von 1 nmol ergibt sich aus der Fläche des Titrationspeaks von etwa 380 µAs. Die Beobachtung des Titrationsstroms nach diesem Peak über etwa 20 min führt zu einer Fläche über dem Mittelwert, die etwa 500 pmol Sauerstoffaufnahme entspricht.

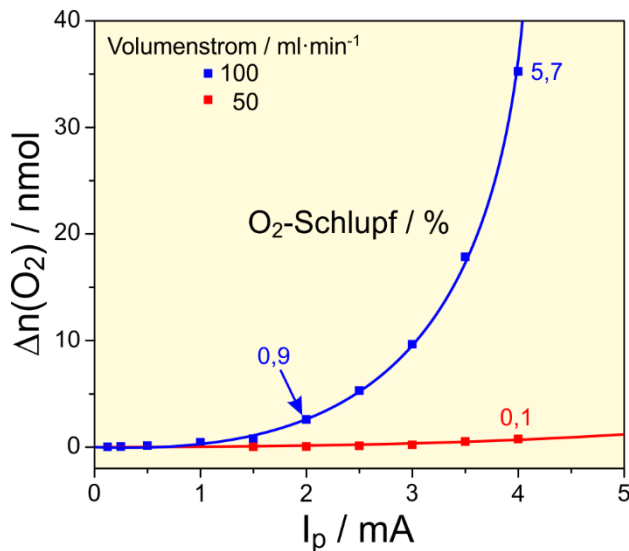


Abbildung 4: Sauerstoffschlupf bei der Titration größerer Mengen in Zelle 2 in Abhängigkeit von der eingeführten Sauerstoffmenge bei verschiedenen Volumenströmen, Zelltemperatur 750 °C.

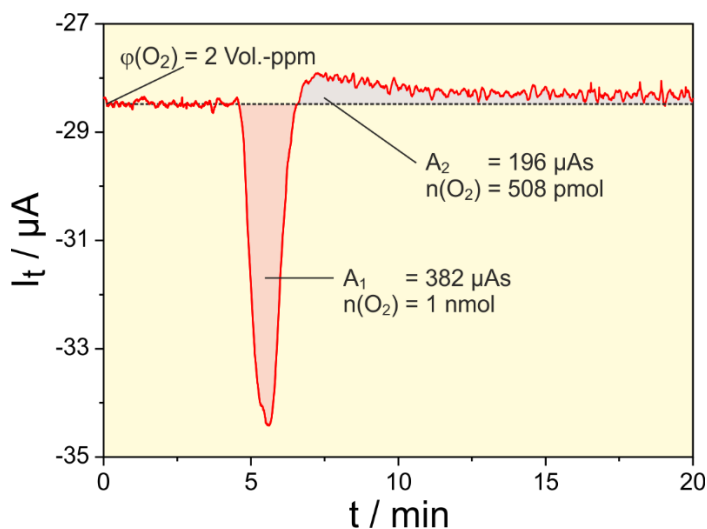


Abbildung 5: Sauerstoff-titrations-Peak, gemessen an Zelle 2 bei  $U_{P1/2} = -300$  mV nach Puls-polarisation an einer YSZ-Probe im Reaktor, Proben-temperatur: 650 °C, Pulsspannung: 25 mV, Pulsdauer: 60 s, Volumenstrom: 50 ml/min.

#### 4. Zusammenfassung

Im Beitrag wurde beschrieben, wie sich Konstruktion und Design coulometrischer Festelektrolytzellen, die Materialeigenschaften des Festelektrolyts sowie die Leckagerate auf die untere und obere Messgrenze von Versuchsaufbauten für die Materialcharakterisierung auswirken. Durch Optimierung dieser Parameter kann in solchen Vorrichtungen der Sauerstoffaustausch vom Pikomol- bis in den höheren Nanomol-Bereich bei Temperaturen zwischen 300 und 800 °C untersucht werden.

#### 5. Danksagung

Die vorgestellten Untersuchungen wurden vom Bundesministerium für Bildung und Forschung in den Vorhaben 03EK3029C und 03SF0542D sowie durch die Sächsische Aufbaubank im Projekt 100243804/3235 gefördert. Die Autoren sind verantwortlich für den Inhalt dieses Beitrags. Weiterer Dank gilt Herrn Dr. Matthias Schelter für seine wertvollen Beiträge zur Entwicklung des Versuchsaufbaus.

## 6. Literatur

- [1] Ullmann, H.; Trofimenko, N.: Composition, structure and transport properties of perovskite-type oxides. *Solid State Ionics* 119 (1999), pp. 1-8.
- [2] Vashook, V.; Zosel, J.; Guth, U.: Oxygen solid electrolyte coulometry (OSEC). *Journal of Solid State Electrochemistry* 16 (2012), pp. 3401-3421.
- [3] Teske, K.; Popp, P.; Baumbach, J.: Solid-state coulometric cell as detector for gas chromatography. *Journal of Chromatography A* 360 (1986), pp. 417-420.
- [4] Schelter, M.; Zosel, J.; Oelßner, W.; Mertig, M.: A novel method for measuring dissolved gases in liquids. *Sensors and Actuators B: Chemical* 193 (2014), pp.113-120.
- [5] Schelter, M.; Zosel, J.; Vashook, V.; Guth, U.; Oelßner, W.; Mertig, M.: Trace gas measurements with zirconia sensors: An overview. *Proceedings of the 2<sup>nd</sup> International Conference on Sensors Engineering and Electronics Instrumental Advances (SEIA' 2016)*
- [6] Schelter, M.; Zosel, J.; Oelßner, W.; Guth, U.; Mertig, M.: A solid electrolyte sensor for trace gas analysis. *Sensors and Actuators B* 187 (2013), pp. 209-214.

# Keramische Sensorelemente für Messung von Temperaturen und Gasen

- Technologien, Produkte und ausgewählte Applikationen -

Olaf Kieseewetter, Matthias May

UST Umweltsensortechnik GmbH, Große G. 6, 98716 Geschwenda

Email: [O.Kieseewetter@umweltsensortechnik.de](mailto:O.Kieseewetter@umweltsensortechnik.de)

## Abstrakt:

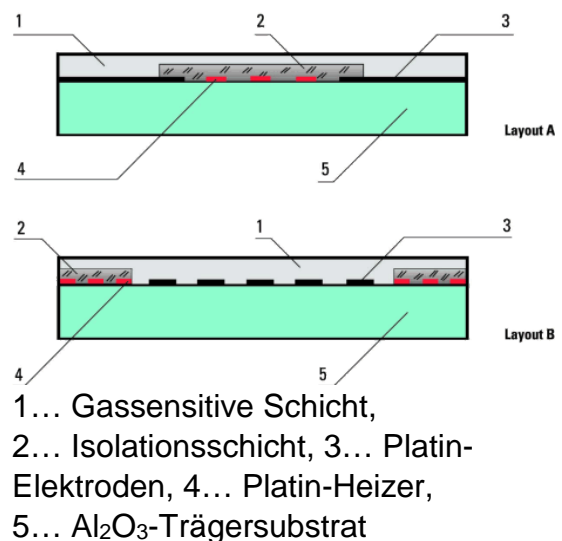
### Technologieplattform für keramische Sensorelemente [1]

Die UST Umweltsensortechnik GmbH entwickelt und produziert keramische Sensoren für die Messung von Temperaturen, Gasen und Strömungen. für eine Vielzahl von Applikationen im Automobilindustrie, Elektronikindustrie, Verfahrenstechnik, Industrie- und Gebäudeautomation, Energie-, Umwelt-, Sicherheits- und Medizintechnik sowie Logistik. Wesentliche Komponenten dieser Sensorelemente sind:

- keramisches Trägersubstrat ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) mit mikrostrukturierter Platin-Dünnschicht, abgedeckt mit einer Passivierungsschicht,
- Anschlussdrähte bzw. SMD-Kontakte,
- spezifische (Glas-)Schichten für die Arretierung
- sowie bei Gassensorelementen 1-3 gassensitive Metalloxid(MOX)-Halbleiterschicht/en.

Ein weitgehend adäquater Aufbau sowie weitgehend adäquate Designelemente und Materialien dieser keramischen Temperatur- und Gassensorelemente (Abbildung 1 und Abbildung 2) ermöglichen deren weitgehend adäquate technologische Prozessierung auf einheitlichen Anlagen.

- 1... Passivierungsschicht, 2... Arretierungsschicht, 3... Anschlussdrähte, 4... strukturierte Pt-Schicht, 5...  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Trägersubstrat
- 1... Schutzschicht  
2... Widerstandsschicht  
3... Innere Kontaktierung  
4... Lötanschluss  
5...  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Trägersubstrat



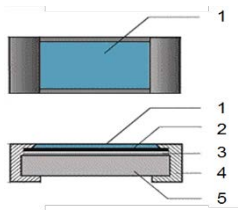


Abbildung 1:  
Typische Layouts für  
Platin-Dünnschicht-

Abbildung 2: Typische Layouts für  
keramische MOX-Single-  
gassensorelemente in  
Hybridtechnologie (UST)

Temperatursensorelemente, oben:  
bedrahtet, unten: SMD (UST)

Die Herstellung von kundenspezifischen keramischen Sensorelementen (Platin-Dünnschicht-Temperatursensorelemente, MOX-Gassensorelemente, Wärmeleitfähigkeitsdetektoren/WLDs und Strömungssensorelemente etc.) in Kleinst- bis zu Großserienstückzahlen erfolgt hocheffizient über eine einheitliche und skalierbare Technologieplattform. Beginnend mit innovativen Substrat(Wafer)- Prozessen zur Mikrostrukturierung von einigen hundert bis zu mehreren tausend Sensorelementen pro Keramiksubstrat, erfolgt eine weitgehend einheitliche, durchgängige Prozessierung der Chips bis zu den fertigen Sensorelementen (Abbildung 3).

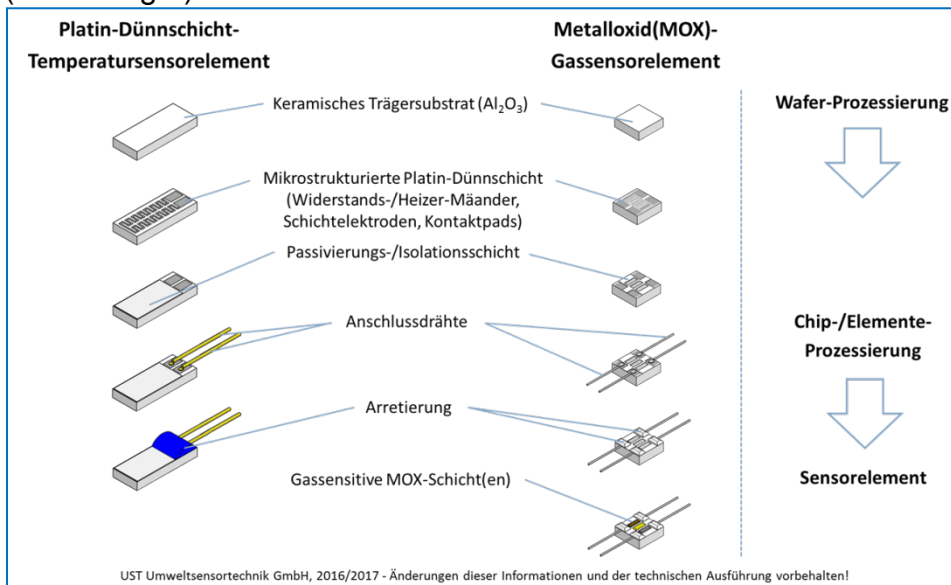


Abbildung 3: Keramische Sensorik - Technologieplattform

Wesentliche Komponenten der Technologieplattform sind:

- Modulares und skalierbares Funktions-/ Strukturelementesystem für die Platin-Mikrostrukturierung der Sensorelemente (Elektroden, Widerstands-/ Heizermäander, Kontakte etc.)
- Validierbare Ausgangsmaterialien u.a. Keramiksubstrate/ -wafer ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Platin, Spezialgläser für Passivierungs-, Isolations- und Arretierungsschichten, Kontaktmaterialien, Anschlussdrähte, Materialien für MOX-Schichten etc.
- Validierbare technologische Verfahrensschritte u.a. für Schichtauftragung (Bedampfen, Sputtern, Siebdruck etc.), Mikrostrukturierung (per Photolithographie und/oder Laser), thermische Behandlung, Kontaktierung, Arretierung, Vereinzelung und Prüfungen in den Chip-/ Elementprozessen etc.

- Durchgängige, prozesssichere Anlagen- und Verfahrenstechnik von der Schichtauftragung/ Platin-Mikrostrukturierung der Keramiksubstrate/ -wafer bis zur vollautomatisierten Montage/ Prüfung/ Magazinierung von Sensorelementen.

Alle Prozesse erfolgen entsprechend der Normen IATF 16949:2016 (Qualitätsmanagement) und DIN EN ISO 14001:2015 (Umweltmanagement). Diese flexible plattformbasierte Fertigung ermöglicht die auftragsbezogene Produktion von kundenspezifischen hochqualitativen Sensoren u.a. für Applikationen in der Automobilindustrie, Elektronikindustrie, Verfahrenstechnik, Industrie- und Gebäudeautomation, Energie-, Umwelt-, Sicherheits- und Medizintechnik sowie der Logistik.

### **Platin-Dünnschicht-Temperatursensorelement Pt10000 [2]**

Höchstohmige Platin-Temperatursensorelemente (Pt10000 oder höher) haben applikationsbezogen gegenüber herkömmlichen (niederohmigen) Platin-Temperatursensorelementen eine Reihe von Vorteilen:

- Die Widerstandsänderung bei einem Temperaturwechsel ist z. B. bei einem Pt10000 gegenüber einem Pt100 um den Faktor 100 größer. Eine Auswertelektronik kann diese Widerstandsänderungen besser auflösen, womit sich auch das Messergebnis präziser darstellen lässt [2].
- Der übliche und empfohlene Messstrom z. B. für einen Pt100 beträgt i.d.R. 1 mA, für einen Pt1000 100  $\mu$ A. Neben dem zu berücksichtigenden Fehler, der durch die Eigenerwärmung des Sensorelements infolge der zugeführten Leistung ( $P=I^2 \cdot R$ ) erzeugt wird, eignen sich Pt-Temperatursensorelemente (Pt100... Pt1000), die relativ hohe Leistungen benötigen, i.d.R. nicht für autonome und leistungsarme Applikationen, wie z.B. Smart-Labels und RFID-Tags. Durch den größeren Spannungshub eines hochohmigen Messwiderstandes sind kleinere Messströme möglich, was letztlich zu einem geringeren Energieverbrauch führt (Pt100 durchschnittlich ca. 900  $\mu$ W, Pt10000 durchschnittlich ca. 25  $\mu$ W, jeweils ohne Pulsung) [2].
- Ein weiterer wichtiger Aspekt bei der Konzipierung von Messsystemen sind die Widerstände der Anschlusskontakte und -drähte des Sensors. Diese sind bei einem Pt10000 im Verhältnis zum eigentlichen Messwiderstand sehr gering und können damit im Messergebnis vernachlässigt werden. Kompensationsschaltungen in 3- oder 4-Leiter-Technik, die oftmals bei niederohmigeren Pt-Temperatursensoren mit langen Anschlussleitungen eingesetzt werden, sind nicht mehr notwendig, eine 2-Leiter-Beschaltung ist für die Mehrzahl der Messanwendungen ausreichend. Das vereinfacht den Aufbau und führt zur Kostenverringerung [2].

Aus technologischer Sicht besteht für die Realisierung einer Pt10000-Struktur z.B. auf einer Keramikchipfläche  $\leq 4 \text{ mm}^2$  die Herausforderung, Platin-Bahnen (Breite ca. 3  $\mu$ m) auf einer, im Vergleich zu Silizium-Wafern, rauen Keramik-Oberfläche zu realisieren (Abbildung 4). Eine Möglichkeit für eine derartige Mikrostrukturierung ist die Anpassung und Anwendung von Technologien aus der Siliziumtechnologie, wie Photolithographie, nasschemisches Ätzen etc. unter Reinraumbedingungen [2].

Abbildung 13 zeigt die hergestellten Platin-Mikrostrukturen mit einer Strukturbreite von  $2\ \mu\text{m}$ , einem Abstand von  $3\ \mu\text{m}$ , die Strukturgenauigkeit beträgt  $\pm 0,3\ \mu\text{m}$  [2].  
Abbildung 5 zeigt ein Platin-Dünnschicht-Temperatursensorelement Pt10000 mit den Abmessungen (B x L x H)  $2 \times 5 \times 1,3\ \text{mm}$  aus der Großserienproduktion.

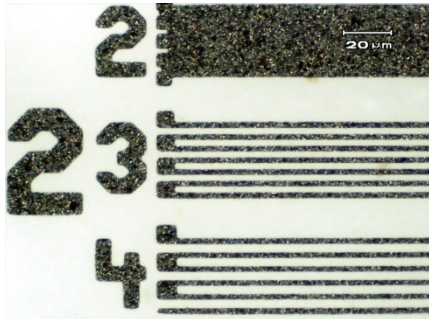


Abbildung 4: Platin-Strukturen mit Strukturbreite  $2\ \mu\text{m}$ , Abstand  $3\ \mu\text{m}$ , Strukturgenauigkeit  $\pm 0,3\ \mu\text{m}$  [2]

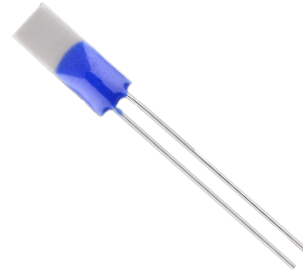


Abbildung 5: Platin-Dünnschicht-Temperatursensorelement Pt10000, B x L x H:  $2 \times 5 \times 1,3\ \text{mm}$  (Abb. ähnlich)

### Hochtemperatursensor Pt200

Für Anwendungen im Motormanagement und in Abgassystemen werden Temperatursensoren mit erhöhten Anforderungen hinsichtlich Stabilität und Zuverlässigkeit benötigt. Diese Anforderungen beinhalten u. a.:

- Temperaturstabilität des Sensors bis  $850\ \text{°C}$  /  $1000\ \text{°C}$  (teilweise bis  $+1100\ \text{°C}$ )
- Temperaturwechselbeständigkeit bis einige  $100\ \text{K/s}$
- Hohe Messgenauigkeit im Bereich einiger  $100\ \text{mK}$
- Resistenz gegen aggressive Medien
- Kurze Ansprechzeiten im unteren sec-Bereich
- Schwingungsfestigkeit applikationsabhängig bis zu mehrfacher Erdbeschleunigung
- Hohe Langzeitstabilität  $> 15\ \text{Jahre}$
- Hohe Zuverlässigkeit
- Kostengünstige Herstellung

...

Ein Platin-Hochtemperatursensorelement Pt200 im Keramikschrutzrohr ( $\text{Ø}2,6\ \text{mm} \times 7\ \text{mm}$  mit applikationsspezifischen Anschlussdrähten) der in Großserie für den Einsatz in LKW-Abgassystemen (Euro 5- und Euro 6-Norm) produziert wird, zeigt. Der Sensor hat einen Einsatztemperaturbereich von  $-50\ \text{°C}$  bis  $+850\ \text{°C}$ . Die Ansprechzeit  $T_{0,5}$  liegt bei  $\leq 5\ \text{s}$ ,  $T_{0,9}$  bei  $\leq 9\ \text{s}$ .





Abbildung 6: Platin-Hochtemperatursensorelement Pt200 bis 850°C

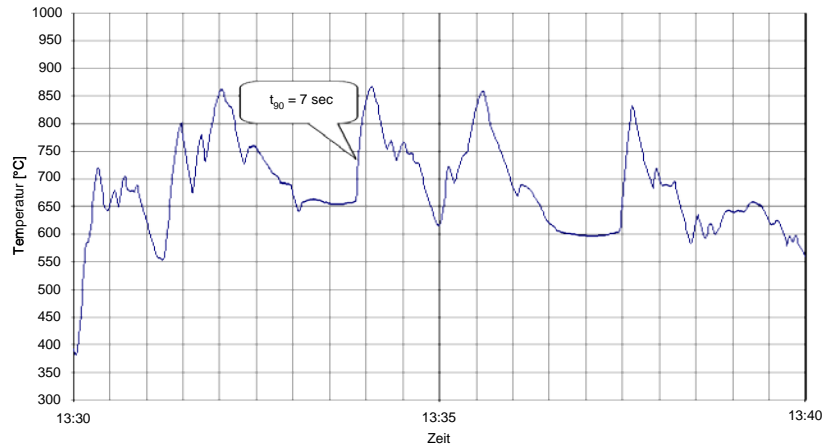


Abbildung 7: Platin-Hochtemperatursensorelement Pt200 bis 850°C - Ansprechverhalten des Hochtemperatursensors

Mit der Verfügbarkeit innovativer keramischer Materialien, wie z.B. Polymerkeramik wird die Entwicklung funktionell verbesserter und optimierter sowie fertigungstechnisch optimierter Sensorelemente, die i.d.F. dann auch effizient und wirtschaftlich in mittleren bis großen Stückzahlen produzierbar sind, möglich. Abbildung 8 zeigt einen Hochtemperaturfühler mit keramischer Hochtemperaturmessspitze, die im Anschlussbereich mit Polymerkeramik (Spritzguss) konfektioniert ist.



Abbildung 8: Hochtemperaturfühler mit keramischer Messspitze bis +850°C mit geringer Ansprechzeit für Abgas- und Motormanagement (Automotive) – Konfektionierungsbeispiel

Abbildung 9 und Abbildung 10 zeigen das Aufheizen der Hochtemperaturmessspitze bis 1000°C sowie den Aufheizimpuls.

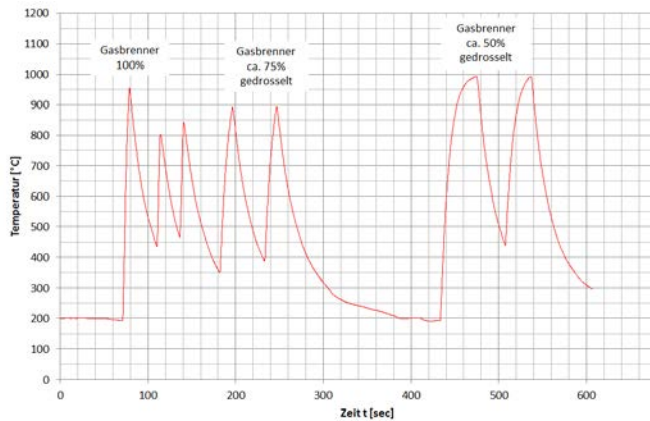


Abbildung 9: Hochtemperaturmessspitze Pt200 – Aufheizen bis 1000°C

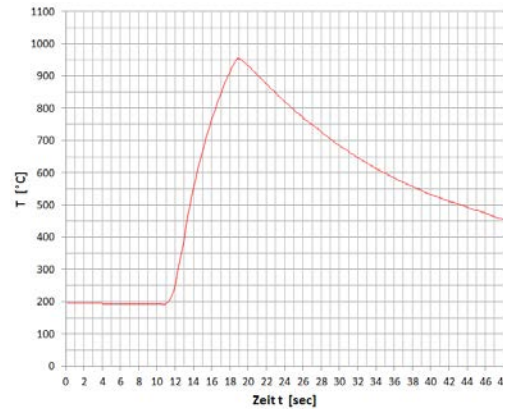


Abbildung 10: Hochtemperaturmessspitze Pt200– „Aufheizimpuls“

### Miniaturisierter VOC/CO<sub>2</sub>-Sensor

Die Luftqualität in Innenräumen wird insbesondere auch durch die vorhandenen Ist-Konzentrationen von VOCs (Volatile Organic Compounds) und CO<sub>2</sub> bestimmt. Der i.d.F. vorgestellte VOC/CO<sub>2</sub>-Sensor (Abbildung 11) integriert einen photoakustischen Detektor für CO<sub>2</sub> und einen keramischen Membran-Metalloxid (MOX)-Halbleitersensor für luftqualitätsrelevante VOCs (z.B. m-Xylol, n-Oktan, Toluol) und andere Gase (z.B. CH<sub>4</sub>, CO, H<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>).

Das eingesetzte photoakustische Messprinzip (Abbildung 12) nutzt einen Halbleitersensor als thermisch gepulsten IR-Strahler und ist daher gegenüber Systemen mit mechanischem Chopper in weiten Bereichen unempfindlicher gegen Druck- sowie thermische Schwankungen.



Abbildung 11: VOC/CO<sub>2</sub>-Sensor - Demonstrator (B x L x H: ca. 30 x 20 x 25 mm)

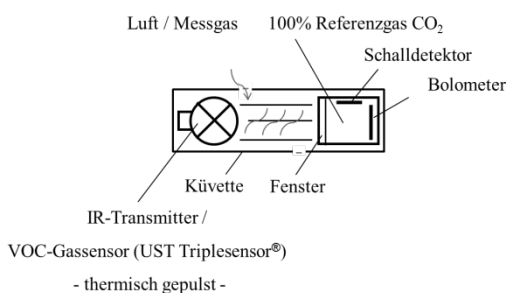


Abbildung 12: Photoakustisches Messprinzip zur Detektion von CO<sub>2</sub> [7, 8]

Die Detektion erfolgt durch die Erfassung und Auswertung der Änderung der vom Infrarot-Emitter ausgesendeten Strahlung, die durch die vorhandene CO<sub>2</sub>-Konzentration im Gas gedämpft wird. Durch Referenzmessungen mit einem optionalen Bolometer erfolgt eine stetige Strahlungsmessung, um Veränderungen im Signalweg zu erkennen. Vorteile dieses Verfahrens sind die hohe Selektivität, die Erfassung nahezu aller Energiebanden der Messgaskomponente, ein sehr schnelles Ansprech- und Abklingverhalten sowie geringste Drift- und Alterungserscheinungen des Sensors [3, 4, 5, 6, 7, 8, 9].

Der Gassensor auf Basis der patentierten UST Triplesensor®-Technologie [10, 11, 12] ist als Membranelement mit abgedünnter Sensorfläche, Dicke ca. 100 µm (Abbildung 13 und Abbildung 14) ausgelegt, wodurch gegenüber herkömmlichen Aufbauten ein vergleichsweise schnelles Aufheizen und Abkühlen für die Modulation der IR-Strahlung erreicht wird [9, 13].

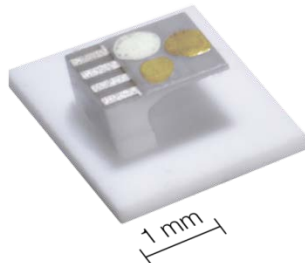


Abbildung 13: UST-Membran-Dreifach-MOX-Gassensorelement/IR-Strahler (B x L x H: ca. 1,5 x 2 x 0,1/0,65 mm) auf keramischem Träger (B x L x H: ca. 3,5 x 2,5 x 0,2 mm)

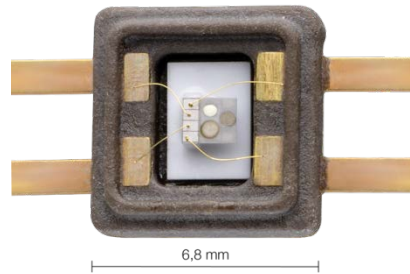


Abbildung 14: Membran-Dreifach-MOX-Gassensorelement/IR-Strahler im isothermischen SMD-Gehäuse offen (Gehäuse B x L x H: ca. 6,8 x 6,8 x 2,1 mm)

Abbildung 15 und Abbildung 16 zeigen Tests und Messergebnisse des miniaturisierten VOC/CO<sub>2</sub>-Sensors im PKW-Innenraum (Armaturenbrettbereich).

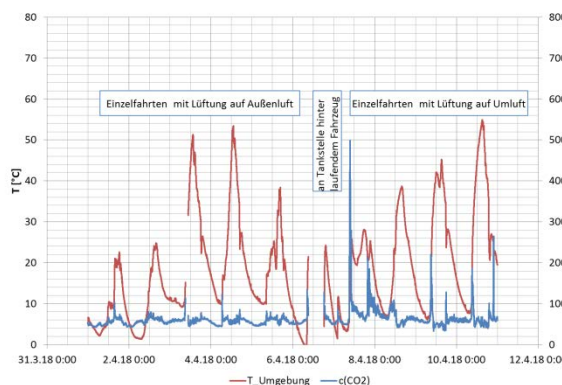


Abbildung 15: Miniaturisierter VOC/CO<sub>2</sub>-Sensor - CO<sub>2</sub>-Konzentration und Temperatur im PKW-Innenraum über einen Zeitraum von 10 Tagen

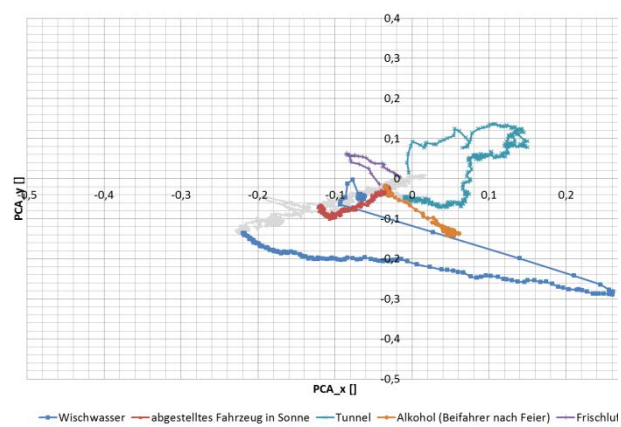


Abbildung 16: Miniaturisierter VOC/CO<sub>2</sub>-Sensor - Ausschnitte VOC-Signale im PKW-Innenraum – klare Trennung der Ereignisse mittels PCA

Sensorsysteme auf keramischer Basis haben auf Grund ihres Einsatzpotenzials für die Messung chemischer und physikalischer Größen (Konzentrationen, Temperaturen, Strömungen, ...), ihres breiten Temperatureinsatzbereiches, insbesondere auch bei hohen Temperaturen sowie ihrer Langzeitstabilität und Zuverlässigkeit eine hohe Bedeutung für aktuelle sowie künftige Anwendungen im Automobil.

Mit der Anwendung modularer skalierbarer Designmethoden, Fertigungstechnologien und -plattformen sind effizient applikationsspezifische Sensoren und Sensorsysteme

in höchster Qualität entwickel-, validier- und in Klein- bis hin zu Großserienstückzahl produzierbar [1].

## Literatur

- [1] Kiesewetter, O., Kohl, C.-D., Melchert, V., Bauersfeld, D., May, M., „Innovative Plattform für keramische Sensoren als Basis für automotive Applikationen“, in Tille, T., et al., Sensoren im Automobil IV, S. 236-259, Haus der Technik Fachbuch Band 119, ISBN 978-3-8169-3066-2 , Expert-Verlag, 2011.
- [2] Kiesewetter, O., Kittelmann, S., Bauersfeld, D, May, M., UST Umweltsensortechnik GmbH, Geschwenda, BMBF-Verbundprojekt: „Traceability: Rückverfolgbarkeit durch Autonome Mikrosysteme zum kontinuierlichen Check von Konsumgütern – TRACK“, Teilvorhaben: „Miniaturisierung hochauflösender Temperatursensoren für die Implementierung in RFID-Systeme“, Schlussbericht, 2010.
- [3] DIN ISO 16000-29: Innenraumluftverunreinigungen - Teil 29: Prüfverfahren für VOC-Detektoren (ISO 16000-29:2014), DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag GmbH, 2014.
- [4] Kiesewetter, O., Kiesewetter, N., Kraußner, A., Müller, J., May, M., „Innovative CO<sub>2</sub>-/ VOC-Sensorelemente zur Detektion der Luftqualität in Fahrzeuginnenräumen“, in Tille, T., et al., Sensoren im Automobil V, pp. 77-91, Haus der Technik Fachbuch Band 132, ISBN 978-3-8169-3207-9 , Expert-Verlag, 2014.
- [5] Kiesewetter, O., Kraußner, A., Kiesewetter, N., Müller, J., Ludewig, A., May, M.: „NDIR- und photoakustische VOC/CO<sub>2</sub>-Sensoren zur Detektion der Luftqualität“, in Tille, T., et. al., Automobil-Sensorik, pp. 97-114, ISBN 978-3-662-48943-7, Springer-Vieweg, Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2016.
- [6] Kiesewetter, O., Müller, J., May, M., „Kombinierte Luftgütemessung mit IR- und Halbleitersensoren“, in Wiegand, G., et al., Gasmesstechnik in Theorie und Praxis, pp. 1121-1135, ISBN 978-3-658-10686-7, Springer-Vieweg, Springer Fachmedien Wiesbaden, 2016.
- [7] Kiesewetter, O. (Erfinder), UST Umweltsensortechnik GmbH, Geschwenda (Inhaber), „Sensoranordnung“, Deutsches Patent, Nr. DE 102010003966 B3, 02.01.2010.
- [8] Kiesewetter, O., Riesenberger, R. (Erfinder), UST Umweltsensortechnik GmbH, Geschwenda (Inhaber), „Verfahren und Vorrichtung zur Ermittlung der Konzentration von Gasen“, Deutsches Patent, Nr. DE 19957364 B4, 29.11.1999.
- [9] Kiesewetter, O., Kraußner, A., Kiesewetter, N., Müller, J., Bose, M., Schenk, S., May, M.: „Miniaturisierter, thermisch gepulster VOC/CO<sub>2</sub>-Sensor zur Luftgütedetektion“, in Tille, T., et. al., Automobil-Sensorik 2, pp. 245-266, ISBN 978-3-662-56309-0, Springer-Vieweg, Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2018.

- [10] Kiese Wetter, O., Ewert, A., Melchert, V., Kittelmann, S. (Erfinder), UST Umweltsensortechnik GmbH, Geschwenda (Anmelder/Inhaber), „Anordnung zur Detektion von Luftinhaltsstoffen und Verfahren zum Betreiben der Anordnung“, Deutsches Patent, Nr. DE102004060101 B4, 13.12.2004.
- [11] Kiese Wetter, O., Ewert, A., Melchert, V., Kittelmann, S. (Erfinder), UST Umweltsensortechnik GmbH, Geschwenda (Anmelder/Inhaber), „Assembly for detecting air components“, European Patent, No. EP 1602924 B1, 02.06.2005.
- [12] Kittelmann, S., Ewert, A., Kiese Wetter, O. (Erfinder), UST Umweltsensortechnik GmbH, Geschwenda (Anmelder/Inhaber), „Anordnung zur Detektion von Luftinhaltsstoffen“, Deutsches Patent, Nr. DE 102006033528 B3, 20.07.2006.
- [13] Kiese Wetter, O., Kiese Wetter, N., Bose, M., Witz, E. (Erfinder), UST Umweltsensortechnik GmbH, Geschwenda (Anmelder), „Keramisches Gas- und Temperatursensorelement“, Deutsche Patentanmeldung, Nr. DE 102015213270 A1, 15.07.2015.

# Vorträge

## **LED-basierter photoakustischer Gassensor im ultravioletten Wellenlängenbereich mit einer akustisch resonanten Messzelle**

**Katrin Schmitt<sup>1,2</sup>, Johannes Kapp<sup>2</sup>, Christian Weber<sup>1,2</sup>, Jürgen Wöllenstein<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> *Fraunhofer-Institut für Physikalische Messtechnik IPM,  
Heidenhofstr. 8, 79110 Freiburg.*

<sup>2</sup> *Albert-Ludwigs-Universität Freiburg,  
Institut für Mikrosystemtechnik IMTEK, Georges-Koehler-Allee 102, 79110 Freiburg.  
Email: [katrin.schmitt@ipm.fraunhofer.de](mailto:katrin.schmitt@ipm.fraunhofer.de)*

Vorgestellt wird ein smartes Mikrosystem, welches den photoakustischen Effekt für den Nachweis von NO<sub>2</sub> nutzt. Der photoakustische Effekt wird seit den 1930er Jahren durch die Entwicklung des sogenannten Ultrarot-Absorptionsschreibers (URAS) durch die BASF technisch für den Nachweis von infrarotaktiven Gasen eingesetzt. Bis vor kurzem waren photoakustischen Messsysteme allerdings noch vergleichsweise groß und aufwendig. Die gegenwärtige Miniaturisierung von Lichtquellen und Mikrofonen mit Hilfe der Mikrosystemtechnik ermöglicht es jedoch immer kompaktere und leistungsfähigere photoakustische Messsysteme zu realisieren. Solche Systeme haben das Potential einige nach klassischen Prinzipien arbeitenden Sensoren ablösen. Wir stellen die Entwicklung eines photoakustischen Sensors am Beispiel eines NO<sub>2</sub>-Sensors vor. Der Sensor nutzt die molekulspezifische Absorption von Gasen im ultravioletten Wellenlängenbereich, die im allgemeinen schwächer ist als im mittleren Infrarot. Um trotzdem empfindlich messen zu können, arbeitet der Sensor mit einem akustischen Resonator.

Für laserbasierte Photoakustik gibt es eine Vielzahl von hinreichend erforschten akustischen Resonatoren. Die technischen Entwicklungen der letzten Jahre haben jedoch auch leistungsstarke LEDs für das UV hervorgebracht. Diese sind höchst kompakt, robust, effizient und im Vergleich zu Lasern kostengünstig. Sie besitzen jedoch eine eingeschränkte Fokussier- und Kollimierbarkeit, wodurch das Licht bei herkömmlichen Zelldesigns mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die Innenwände des photoakustischen Resonators trifft und damit unerwünschtes Rauschen erzeugt. Die Verwirklichung eines Konzepts zur besseren Nutzbarmachung von LEDs für die akustisch resonante Photoakustik ist Gegenstand der vorgestellten Arbeit.

Zwei Varianten einer sogenannten T-Zelle wurden simuliert, konstruiert, hergestellt und photoakustisch vermessen. Der Name des Konzepts T-Zelle leitet sich ab von der Geometrie, die aus einem Absorptionszylinder und einem senkrecht darauf stehenden Resonanzzylinder besteht (Abb. 1a). Die Resonanzfrequenzen sollten passend zum

Frequenzgang des Mikrofons im mittleren einstelligen kHz-Bereich liegen. Zunächst wurden mit dem 3D-Drucker erste Prototypen beider Varianten aus PLA gedruckt. Nach einer experimentellen Verifizierung der aus den Simulationen bekannten Resonanzfrequenzen, wurde anschließend eine Zelle aus Aluminium gefertigt und die Güte (Q-Faktor) bestimmt sowie NO<sub>2</sub>-Messungen bei 405 nm Wellenlänge durchgeführt.

Stickstoffdioxid ist ein giftiges, für Menschen, Tiere und Pflanzen schädliches Spurengas. Die durchschnittliche Konzentration in der Atmosphäre liegt typischerweise zwischen 5 und 30 ppb, kann jedoch nahe der Quelle um einige Größenordnungen höher sein. Es entsteht zum größten Teil durch Verbrennungsprozesse von fossilen Energieträgern. Unter Einwirkung von UV-Strahlung zerfällt NO<sub>2</sub> und führt zur Entstehung von ebenfalls giftigem Ozon (Sommersmog), einem der stärksten Oxidationsmittel. Aus diesen Gründen ist die lokale Überwachung der Konzentration z.B. in Tunneln oder Tiefgaragen ein großes Anwendungsfeld, das nach geeigneten, preiswerten Sensoren verlangt.

Für den entwickelten Sensor mit dem Resonator aus Aluminium wurde eine Nachweisgrenze von 230 ppb NO<sub>2</sub> ermittelt (Abb. 1b). Das T-förmige Konzept erleichtert die „berührungslose“ Durchführung des LED-Strahls durch die Zelle, was die bessere Auflösung bei dem Gasnachweis ermöglicht. Die in verschiedenen Geometrien auftretenden Resonanzfrequenzen konnten durch die Simulation bis auf leichte Verschiebungen vorhergesagt werden. Die visualisierte Druckamplitude zeigt für beliebige Geometrien und Abmessungen, welche Formen von stehenden Wellen zustande kommen. Druckknoten für die Platzierung von Gasein- und Auslass wurden so erfolgreich ermittelt. Insgesamt verhelfen die Simulationsergebnisse zu einem besseren Verständnis von Resonatoren, welches für ein gelungenes Design von notwendig ist. Die entwickelte Konstruktion ist für die additive Fertigung optimiert. Für den Massenmarkt wäre es kostengünstiger, die T-Zelle durch Bohrung bzw. Fräsung in einem Block aus Bulkmaterial wie z.B. Edelstahl zu fertigen. Die entsprechende technische Zeichnung bzw. das 3D-CAD-Modell hierfür wäre deutlich einfacher und könnte leicht erstellt werden.

Optimierungsmöglichkeiten wären zum einen wäre ein differentielles Design, bei dem ein zweites Mikrophon in einem Druckknoten platziert wird, um Hintergrundrauschen zu filtern. Zum anderen könnten Gasein- und Auslass bei einer Länge von  $\lambda/4$  (wobei  $\lambda$  der zugehörigen Wellenlänge der Resonanzfrequenz entspricht) platziert werden und einem daran anschließenden Puffervolumen weiter optimiert und dadurch die Druckauskopplung weiter minimiert werden. Die UV-LED wurde bisher nur passiv gekühlt und noch nicht am Leistungsmaximum betrieben. Es ist davon auszugehen, dass die Auflösungsgrenze mit einer höheren und wellenlängenstabileren Lichtstromleistung weiter verbessert werden kann. Alternativ könnte die UV-LED auch durch eine Blu-ray-Laserdiode ersetzt werden. Diese emittiert ebenfalls mit einem Maximum bei 405 nm und würde eine weitere Verkleinerung des Absorptionszylinders bzw. weitere neue Zellgeometrien ermöglichen.



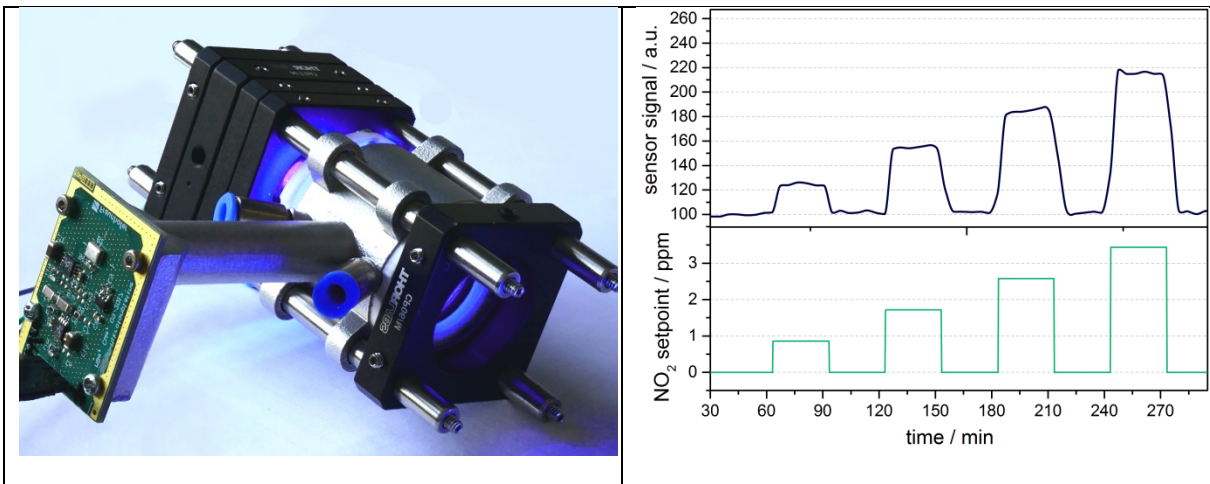


Abbildung 1: a) Photoakustischer Gassensor. Am Ende des Resonanzzylinders befindet sich das Mikrofon direkt auf der Platine. Die Gasanschlüsse sind am Absorptionszylinder platziert. b) Messung von  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen zwischen 860 ppb und 3,4 ppm. Aus den Messdaten wurde eine Nachweisgrenze von 230 ppb ermittelt.



# Reducing the influence of relative humidity on the sensitivity of ZnO-based gas sensors by coating with metal-organic frameworks

Hartmut Gliemann<sup>1</sup>, Sreeja Sreedharan Nair<sup>1</sup>, Navas Illyaskutty<sup>2</sup>, Christof Wöll<sup>1</sup>, Heinz Kohler<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Karlsruhe Institute of Technology (KIT), Institute of Functional Interfaces (IFG), Hermann-von-Helmholtz Platz-1, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Germany)

<sup>2</sup>Institute for Sensor and Information Systems (ISIS), Hochschule Karlsruhe – Technik und Wirtschaft, Moltkestr. 30, 76133 Karlsruhe, Germany

Email: hartmut.gliemann@kit.edu

## Introduction

Apart from classical applications like leakage detection and gas monitoring, nowadays chemo-resistive semiconductor gas sensors are very useful in the context of quality of life, safety and security applications such as room air quality monitoring, breath analysis, monitoring of roots degradation processes of living trees, food quality control, early fire detection etc. [1]. The enormous potential of these sensors is due to their extremely high sensitivity to several gases, low production costs, the possibility to miniaturize them and their compatibility with Si technology and portable instrumentations.

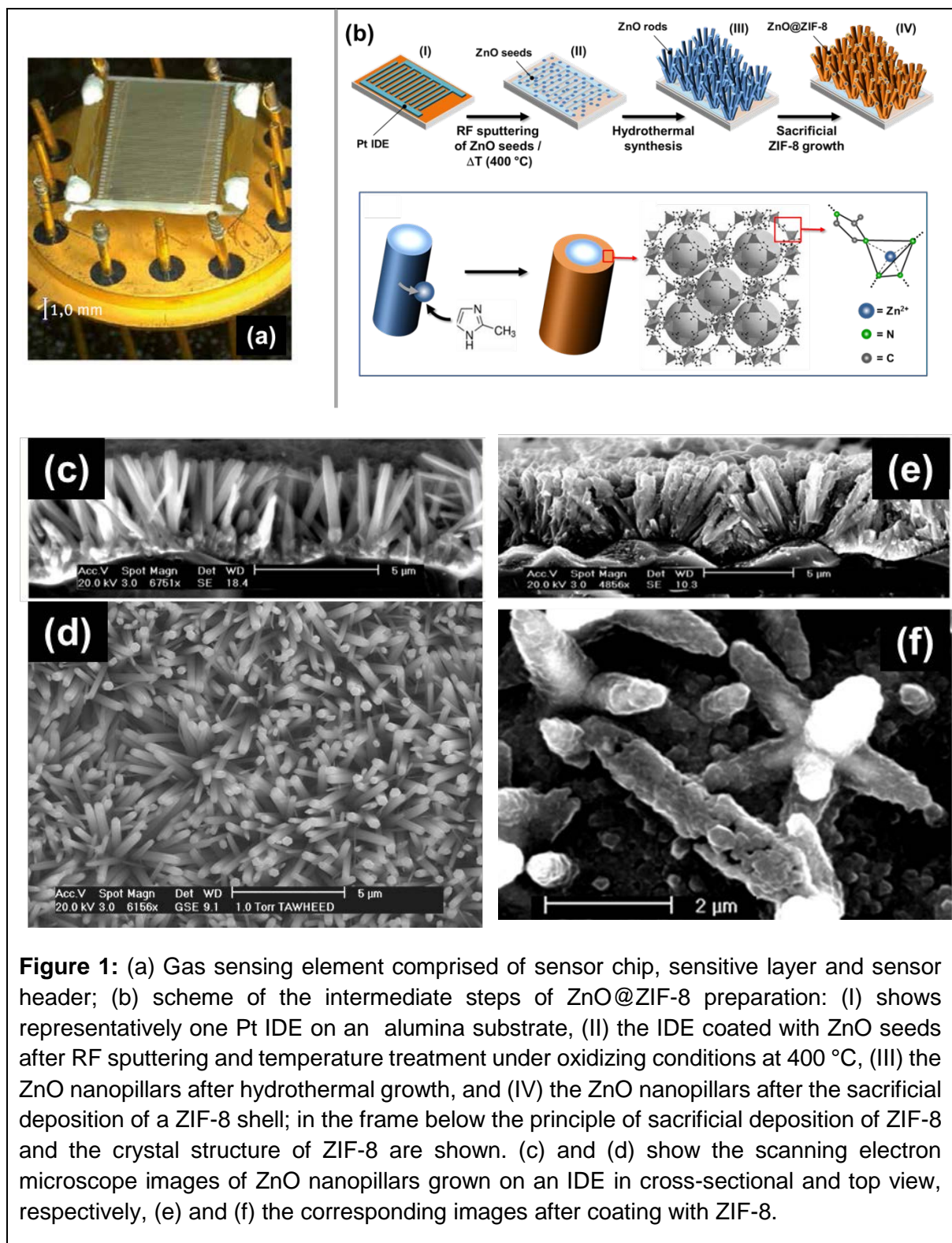
For several years, the Institute for Sensor and Information Systems (ISIS) has been investigating the scope of using these sensors in novel applications. Some examples are: early stage detection of fires caused by electrical installations due to current-overloading [2], improvement of wood combustion processes of house warming furnaces by lowering gas emissions [3] and actually their suitability for analysis of organic acids dissolved in bio-fermentation liquids is studied.

Typically, the sensors are operated at an elevated temperature; atmospheric oxygen adsorbed on the surface of the sensing material can capture electrons from within the material and reduce conductivity (in case of n-type semiconductors). In the presence of target gases like CO, methane or solvent vapors etc., the electrons trapped by the oxygen adsorbate will return to the material, leading to an increase in conductivity. The main challenge in using this kind of metal oxide semiconductors is their inability to distinguish between different gases (due to the above-mentioned nature of sensing), generally called selectivity. In particular, water vapor produced during wood combustion can affect the sensitivity of these sensors to other harmful gases. In the past, several methods have been introduced to overcome this problem: framing

sensor arrays, operating at varying temperatures (periodically varied, pulsed or pseudo random - temperature sequences), admixing surface additives/catalysts, advanced approaches of signal analysis etc. [4]. With this focus, ISIS and the Institute of Functional Interfaces at Karlsruhe Institute of Technology (KIT) are developing a sensor system based on a combination of metal oxide gas sensors (MOG) and surface-anchored metal-organic frameworks (SURMOFs), in which MOG acts as the principal sensing component and the SURMOFs as a molecular sieving agent. The pore size of the SURMOFs is within the range of molecular dimensions, so they could act as gas-filters [5]

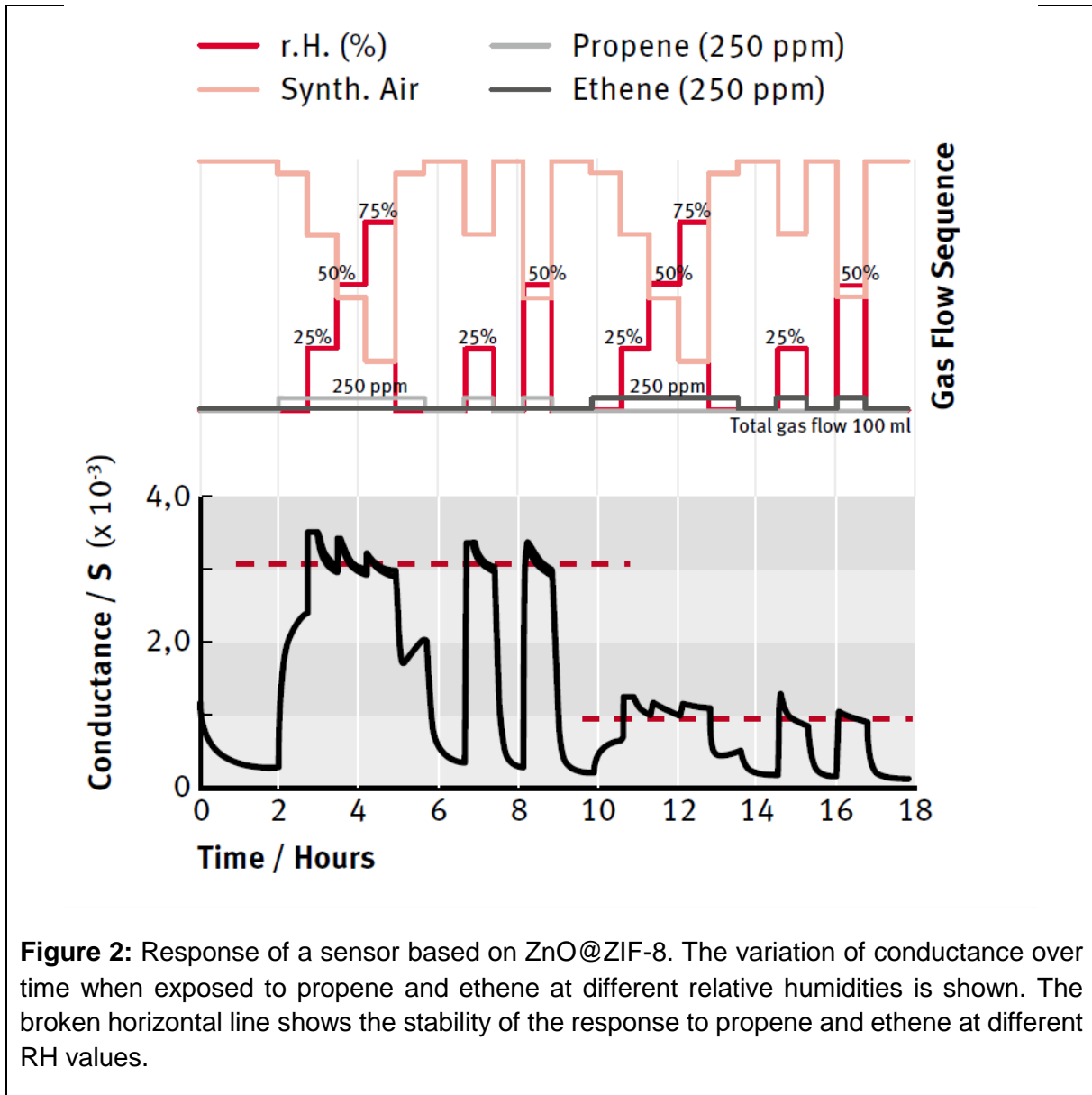
## **ZnO nanopillars and nano pillars covered by SURMOFs**

Herein, we demonstrate the successful (i) preparation of 'lawn-like' interconnected ZnO-based nanopillars as gas sensitive material directly on platinum (Pt) inter-digital electrodes (IDEs) of a specifically designed gas sensor chip and (ii) the coating of those nanopillars with the SURMOF ZIF-8 by applying a sacrificial template method (Figure 1). This hybrid material is called ZnO@ZIF-8. The ZnO@ZIF-8 nanopillars are prepared in a three-step process: in the first step a ZnO-based nanoseed is produced by highly uniform radio frequency (RF) magnetron sputtering followed by a hydrothermal synthesis growth step to form the ZnO nanopillars. Finally the ZIF-8 MOF is prepared by immersing the sensor chip in a methanolic solution of the 2-methylimidazole (2-Melm) linker. The gas sensing properties of the hybrid material were tested with two probe gases - propene and ethene - whereupon we turn our attention particularly on the influence of relative humidity (RH) on the performance of the sensor properties (Figure 2).



In the upper image of Figure 2 the experimental layout shows, in which sequence and concentration the different probe gases (propene and ethane) were dosed to the flow cell and when the relative humidity was changed. Synthetic air was used as flow gas. The experiment was carried out in that way that the overall gas flow was kept constant during time. In the lower part of Figure 2 the sensor response shows that there is a significant influence of RH when going from 0% to 25%, however any

further increase of RH does not influence the conductivity of the sensor material, neither in the case of propene nor of ethene. As a result we can prove that the direct coating of ZnO with ZIF-8 leads to a significantly reduced influence of changes in RH on the sensitivity of the sensor device.



**Figure 2:** Response of a sensor based on ZnO@ZIF-8. The variation of conductance over time when exposed to propene and ethene at different relative humidities is shown. The broken horizontal line shows the stability of the response to propene and ethene at different RH values.

## Acknowledgement

This project is funded by the CleanTech initiative of the Baden-Württemberg foundation (Project Nr. CT-7)

## References

- [1] S. Matindoust, M. Baghaei-Nejad and M. H. S. Abadi, *Sensor Review Vol. 36*, 2016, pp. 169-183.
- [2] Rolf Seifert, Hubert B. Keller, Navas Illyaskutty, Jens Knoblauch and Heinz Kohler, *Sensors & Transducers, Vol. 193*, 2015, pp. 74-79.
- [3] Binayak Ojha, Navas Illyaskutty, Jens Knoblauch, Muthu Raman Balachandran, and Heinz Kohler, *J. Journal of Sensors and Sensor Systems, Vol. 6*, 2017, pp. 237–246.
- [4] Navas Illyaskutty, Jens Knoblauch, Matthias Schwotzer, Heinz Kohler, *Sensors and Actuators B Vol. 217*, 2015, pp. 2–12.
- [5] Elvia Valadez Sánchez, Hartmut Gliemann, Katja Haas-Santo, Christof Wöll, Roland Dittmeyer, *Chemie Ingenieur Technik Vol. 88*, 2016, pp. 1798-1805.

# Maßgeschneiderte GC-IMS-basierte Spurengasanalytoren

Von Aroma-induzierenden Substanzen in Lebensmitteln über das Monitoring von  
Umgebungsluft und Prozessgasen bis hin zu volatilen Molekülen im menschlichen  
Atem

Christopher Rosin, Thomas Wortelmann

G.A.S. Dortmund GmbH, Otto-Hahn-Str. 15, 44227 Dortmund, DE

Email: rosin@gas-dortmund.de

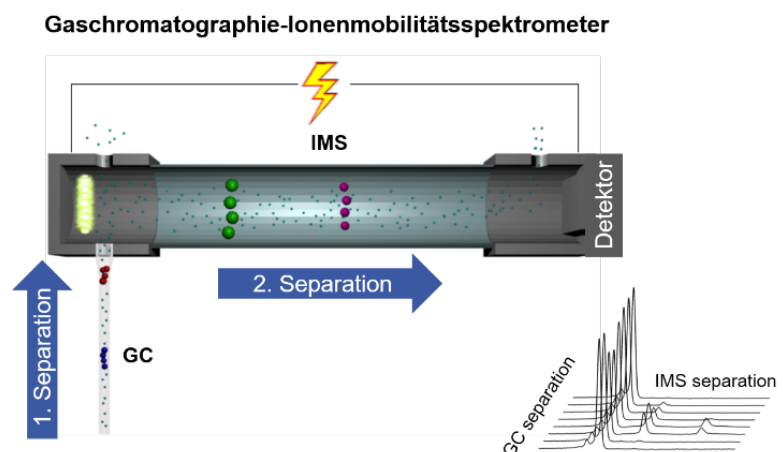
Die Ionen-Mobilitäts-Spektrometrie (IMS) ist ein analytisches Verfahren zur Bestimmung individueller flüchtiger Verbindungen in Gasgemischen. Die Separation basiert auf der spezifischen Driftzeit, die eine zuvor ionisierte Substanz für eine bestimmte Strecke (Drift Tube) in einem definierten elektrischen Feld benötigt.

Die erzeugten Ionen diffundieren hierbei bei Atmosphärendruck entgegen eines inerten Driftgasstroms, wobei die Driftzeit eines Moleküls durch seine molekulare Masse und geometrische Struktur bestimmt wird. Infolgedessen können Moleküle mit unterschiedlicher

molekularer Masse bzw. Struktur und somit Driftzeit voneinander getrennt werden. Zur Detektion wird der Ionenstrom mittels Elektrometer gemessen. Die Ionisierung der Gasmoleküle kann verschiedenartig erzielt werden: G.A.S. setzt eine weiche Ionisierung mittels eines schwachen  $\beta$ -Strahlers aus Tritium ( $^3\text{H}$ ) ein (unterhalb der Freigrenze der IAEA bzw. EURATOM-Direktive 96/26).

Die  $^3\text{H}$ -Quelle erzeugt durch eine Reaktionskaskade ionisierte Analytmoleküle ausgehend von der Elektronenemission des  $\beta$ -Strahlers mit dem Driftgas.

Komplexe Gemische, wie z.B. die Aromenkompositionen in Lebensmitteln bedürfen dabei oft einer zweiten, zusätzlichen Trennung, um die Vielzahl von Substanzen auch in geringsten Konzentrationen (ppb-Level) analysieren zu können.






Aus diesem Grund bestückt G.A.S. seine IMS-Systeme mit gaschromatographischen Säulen. Die hieraus entstehende Kopplung von Gaschromatographie (GC) und IMS ermöglicht eine effiziente Trennung von komplexen Substanzgemischen. Die somit zuvor gaschromatographisch getrennten Substanzen werden nacheinander im IMS, im Falle einer Koelution nochmals getrennt, und im Anschluss detektiert.



Die GC-IMS-Konfiguration ermöglicht eine 2-dimensionale Separation von komplexen Analytgemischen und die sensitive Detektion mittels IMS, typischerweise im unteren ppbv-Bereich. Da IMS-Messungen extrem schnell sind (maximal 30ms / Spektrum) kann ein kontinuierliches und hochauflösendes Monitoring von Analytsignalen realisiert werden.

**Applikationen:**

<h2>VOC Screening Solutions</h2> <p>Gas Chromatography – Ion Mobility Spectrometry</p>		
<p><b>Product Quality Control</b></p>  <ul style="list-style-type: none"> <li>Food &amp; Beverages</li> <li>Impartial Flavour Documentation</li> <li>Off-Smell Detection</li> </ul>	<p><b>Gas Monitoring</b></p>  <ul style="list-style-type: none"> <li>VOC Monitoring</li> <li>Siloxanes in Biogas</li> <li>Odorants in Natural Gas</li> <li>Filter Loading</li> </ul>	<p><b>Human Breath</b></p>  <ul style="list-style-type: none"> <li>VOCs as diagnostic Markers</li> <li>Intoxication</li> <li>Pharmacokinetics</li> </ul>

**Produktqualitätskontrolle**

Im Vergleich zu konventionellen analytischen Messmethoden, erlauben die Instrumente der G.A.S. eine pragmatische und gleichzeitig sehr verlässliche analytische Herangehensweise, indem gasförmige Proben oder der Headspace über flüssigen oder festen Materialien direkt beprobt werden z.B. von Rohstoffen, Zwischen-, oder Fertigprodukten. Durch diese Art der Analyse kann je nach



Applikation auch von komplexen Probensignaturen eine verlässliche Qualitätskontrolle erstellt werden.

- Probendifferenzierung in der Lebensmittelqualitätskontrolle
- Überwachung des Bierbrauprozesses
- F & E:  
z.B. Untersuchung/Optimierung der Aromenabgabe von Getränken, z.B. Limonade, Spirituosen, Wein
- Differenzierung, Charakterisierung (z.B. Herkunft, Qualitätsmarker, Aromenkomposition, Alterung, Lagerungsbedingungen) von Lebensmitteln: z.B. Reis, Milch, Tabak, Tee
- Maßgeschneiderte Kundenlösungen



### **Industrie- und Prozessgasanalyse**

Die Messsysteme der G.A.S. können für unterschiedlichsten Fragestellungen im Bereich der Umweltanalytik und Prozesskontrolle in Bezug auf Probenahme, Art der Bedienung, Datenausgabe usw. angepasst werden, um so maximalen Kundennutzen zu erzielen. Feldtauglichkeit, große Wartungsintervalle sowie Einfachheit der Bedienung werden hierbei ganz im Sinne des technischen Bedienpersonals durch unsere Messlösungen erfüllt.

- Raum-/Umluftüberwachung von giftigen Chemikalien in chemischen Industrieanlagen (z.B. Dimethylsulfat, Isocyanate, halogenierte Verbindungen)
- Prozessgasanalyse (H<sub>2</sub>S, COS, NO)
- Quantifizierung von Odorierungsmitteln in Erdgas (THT, S-Free)



- Quantifizierung von Siloxanen in Biogas
- Maßgeschneiderte Kundenlösungen



### Atemanalyse

Wie alle lebenden Organismen tauscht auch der Mensch flüchtige Verbindungen (VOCs) mit seiner Umwelt aus. Atmung als primärer Austauschprozess sorgt nicht alleine für den Ersatz von CO<sub>2</sub> und die Versorgung mit Sauerstoff, sondern liefert darüber hinaus mittels ausgeatmeter Spuren von Substanzen auch wertvolle Informationen z.B. über den Metabolismus, aufgenommene Chemikalien und mikrobiologischen 'Befall' der Atemwege. Eine derartige Analyse kann insofern Aufschluss über pathogene Prozesse und Ereignisse geben.

Das Set-up des BreathSpec® ermöglicht es, den hohen Anteil an Feuchte in Atemluft mittels gaschromatographischer Säule abzutrennen und gleichzeitig die herausragende Empfindlichkeit des IMS-Detektors mit Nachweisgrenzen für relevanten flüchtigen Verbindungen im unteren ppbv-Bereich zu gewährleisten. Einige dieser Substanzen sind als sog. Markersubstanzen von Krankheiten oder als Residuale bzw. Abbauprodukte von eingeatmeten toxischen Substanzen identifiziert.



Für weitere Informationen besuchen Sie unsere Website, kontaktieren uns über das Online-Kontaktformular oder direkt via Mail/Telefon:

🌐 [www.gas-dortmund.de](http://www.gas-dortmund.de)

✉ [info@gas-dortmund.de](mailto:info@gas-dortmund.de)

☎ +49 231 9742 6550

# Mixed potential gas sensor for wood combustion control: Signal stability improvement by repeated electrochemical treatments

Xin Zhang<sup>1</sup>, Binayak Ojha<sup>1</sup>, Ulrich Guth<sup>2</sup> and Heinz Kohler<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>*Institute for Sensor and Information Systems (ISIS), Karlsruhe University of Applied Sciences, Karlsruhe, D-76133, Germany*

<sup>2</sup>*Faculty of Chemistry and Food Chemistry, Dresden University of Technology, Dresden, D-01062, Germany*

\* Corresponding author

Email address: [heinz.kohler@hs-karlsruhe.de](mailto:heinz.kohler@hs-karlsruhe.de)

## Abstract

Effective reduction of the emissions of low-power wood-log fueled firing appliances is only possible, if advanced combustion air stream control concepts are applied. In the past lack of appropriate CO/HC gas sensors providing satisfying long-term signal stability hindered the effectuation of those control systems in the market of advanced firing systems. In this paper an electrochemical method is reported, which may solve the problem. It enables checking of the current status of CO/HC gas sensitivity of a commercial mixed potential type gas sensor and, if required, regeneration of sensitivity at the place of operation under ambient air conditions.

## Introduction

Small scaled furnaces used for heating of domestic households, especially wood-log fueled heating systems and also wood chips/pellet fueled central heaters are widely used in whole Europe and well known to contribute considerably to air pollution and climate change by toxic emissions of un-/partly combusted exhaust gas components (CO/HC) as well as particulate matter (PM) loaded with organics. Particularly in densely populated cities and places where exchange of environmental air is hindered by landscape profile or by temporary inversion situations in winter time, these emissions might accumulate and create high risk for human-health [1].

Besides the constructive quality of wood combustion appliances, an efficient automatic control of the combustion air mass streams plays an essential role for getting the combustion process optimized and the tremendous emissions substantially reduced. The control of the airstreams based on combustion temperature ( $T_c$ ) and residual oxygen partial pressure (ROC) in the flue gas is the current state of art. However, our previous investigations conducted at various fireplaces have shown that, air stream control based on these two parameters is not sufficient for optimum control of the combustion process [2]. Only when additionally the sensor signals representing CO/HC content in the exhaust gas are taken into account, the quality of combustion can be further improved and this results in tremendous reduction of toxic gas emissions

by up to about 80% compared to the emissions of hand operated single room wood-log fueled fireplaces [3].

Although the high efficiency of automated airstream control algorithms for low-power wood combustion processes based on gas sensors, including continuous CO/HC analysis, was clearly reported in the past [3,4], suitable and long term stable sensor elements for continuous in-situ CO/HC monitoring at those harsh exhaust gas conditions are still not available. In this paper we report about a new method which enables checking of the sensitivity status of a CO/HC-sensor available on the market (CarboSen, Lamtec GmbH, Walldorf, Germany) and regeneration of the sensor element after sensitivity-loss by application of electrochemical methods, both under ambient air conditions.

## Experiment

The commercial sensor elements studied in this work use a planar design (Fig. 1a), which comprises a pair of layered Au,Pt-YSZ sensing electrodes (Fig. 1c) (APE) on a YSZ layer and a Pt reference (RE) electrode buried beneath (Fig. 1b), both structured on an alumina substrate. At the reverse side of the substrate a Pt-meander for heating of the active zone is located. The technical details are described elsewhere [5]. The sensor was operated at 600 °C in ambient dry air for 100 days. Open-circuit potential (OCP) responses to CO ( $\Delta U$  between the APE and the Pt-RE) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) behaviors in synthetic air were measured at 600°C on the 1<sup>st</sup> and the 100<sup>th</sup> day, separately. Subsequently, cyclic negative potential scans were applied on the APE (Fig. 1 dashed line) at 700 °C in synthetic air, and then the sequence of OCP and EIS measurements was repeated under the same conditions as before.

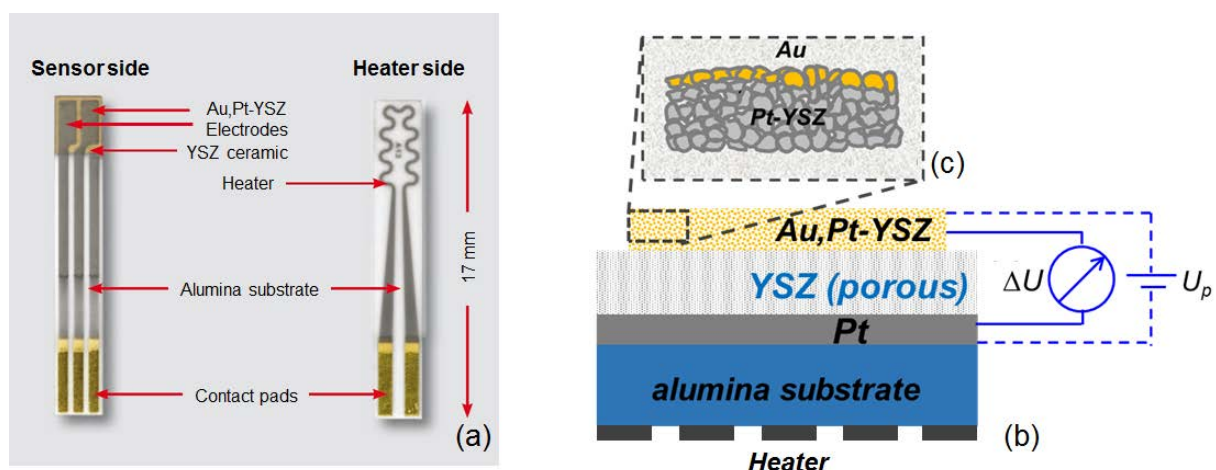


Fig. 1: (a) Photograph of the sensor side and the heater side of a CarboSen sensor element, (b) Schematic illustration (cross section) of the planar sensor element and the electrical wiring arrangement for electrochemical measurements and treatments, (c) Layer structure of the Au,Pt-YSZ sensing electrode

For experimental verification of the combustion air stream control algorithms and long-term stability tests of CO/HC gas sensors, a low-power wood-log fueled fireplace SF10SK (Brunner GmbH, Eggenfelden, Germany) was operated with another individual of this type of sensor. From time to time, typically after every three batch firing experiments, the sensitivity was checked in CO model gases for investigation of its long-term signal stability. The details of this procedure and experimental setup are described in [2]. In addition, the electrochemical treatments as stated above were applied on this sensor element, which had been used for in-situ analysis of the flue gas of the SF10SK fireplace.

## Results and discussions

The responses to CO and the EIS behaviors in synthetic air at 600 °C at different stages of the experiment are shown in Fig. 2. The initially measured  $\Delta U$  (day1) at 1000 ppm CO in air was drastically reduced after 100 days of operation in ambient air, and this is correlated with a slightly positive shift of the baseline in air. But after cathodic polarization of the APE, the  $\Delta U$  was almost restored to the initial state (Fig. 2a).

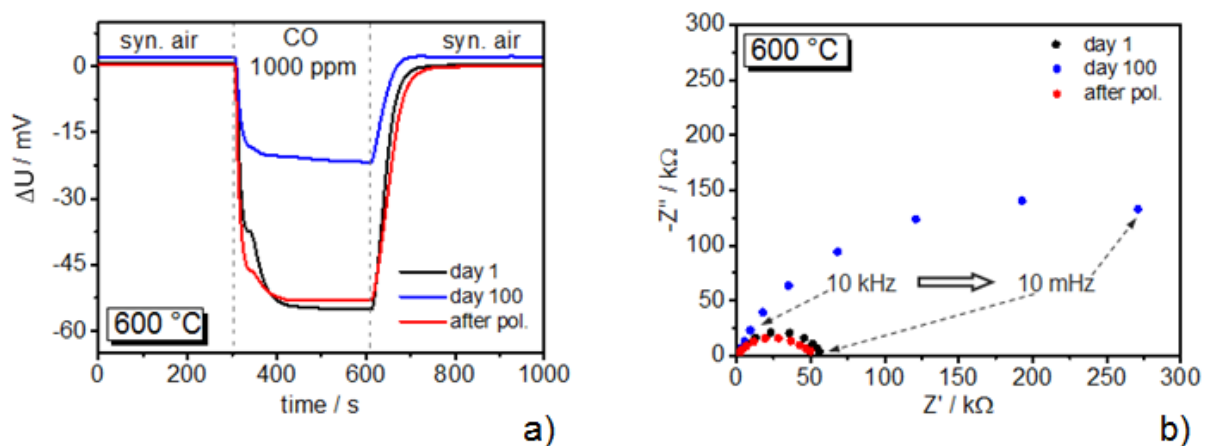


Fig. 2: (a) OCP responses to CO at 600 °C on the 1st and 100th day, and after polarization of the APE, (b) EIS characteristics in synthetic air at 600 °C on the 1st and 100th day, and after polarization

These OCP results are well correlated with the EIS data. A clear change in the shape of the EIS characteristic and a considerably increased real part of the impedance  $Z'$  (at low frequency)  $R_p$  were found after 100 days of operation in ambient air (Fig.2b). And an EIS behavior very similar to the initial state (day 1) was measured after cathodic polarization.

According to [6], the increased  $R_p$  after long-term operation (Fig. 2b) indicates the oxidation of the metallic parts of the APE. This would result in a decrease of the concentration of the active electrochemical reaction sites in the potential forming processes, and accordingly depress the mixed potential formation under exposure to CO and positively shift the baseline in air. These oxidized parts seem to be reduced again to the metallic state by cathodic polarization. As a result, those blocked reaction sites are assumed to be reactivated, and accordingly very similar OCP (Fig. 2a) and

EIS characteristics (Fig. 2b) are observed as those before the aging or in-situ operation.

Finally, the stability of the sensor was also checked in model gases after operation in the flue gas of wood-log combustion processes (Fig. 3). After 12h of operation,  $\Delta U$  clearly declines, but is raised after cathodic polarization to values even higher than the original ones. The regeneration effect of gas sensitivity was shown to be stable for at least 36 hours of further operation in the flue gas (Fig. 3).

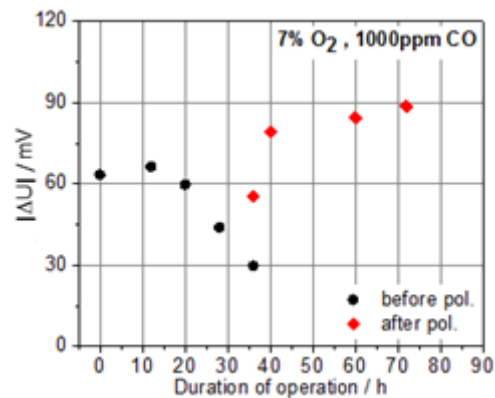


Fig. 3: Signals of a CarboSen CO/HC gas sensor measured at repeated exposure of 1000ppm CO, 7 vol.% O<sub>2</sub> model gas vs. the duration of operation in the flue gas of wood-log batch firing experiments. After 36 hours one regeneration procedure was conducted.

These results show that EIS and cathodic polarization enable sensitivity evaluation and regeneration of those sensor elements on site of operation at ambient air conditions, which could be conducted in between two consecutive firing sequences. This practical aspect is very attractive for implementation of those sensor elements, because it prospectively enables long-term operation in advanced combustion air stream control systems for substantial depression of emissions [2-4]. This will now be proven in the next steps of investigation.

## Reference

- [1] M. Tapanainen, P.I. Jalava, M.-R. Hirvonen et al. *Atmospheric Environment* 45 (2011) 7546-7554,
- [2] B. Ojha, N. Illyaskutty, H. Kohler et al. *J. Sens. Sens. Syst.* 6 (2017) 237–246.
- [3] H. Kohler, B. Ojha, M. Dambacher et al. *J. Sens. Sens. Syst.* 7 (2018) 161 – 167.
- [4] P. Butschbach, F. Hammer, H. Kohler et al. *Sen. and Actuators B* 137 (2009) 32-41.
- [5] X. Zhang, H. Kohler, U. Guth et al. *Sens. and Actuators B* 252 (2017) 554-560
- [6] H. Pöpke, E. Mutoro, J. Janek et al. *Electrochimica Acta* 56 (2011) 10668-10675

# Development and Manufacturing of a wireless SAW-Pirani vacuum sensor

**Sofia Toto<sup>\*1</sup>, Achim Voigt<sup>1</sup>, Martin Wuest<sup>2</sup>, Juergen J. Brandner<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Karlsruhe Institute of Technology, Hermann von Helmholtz Platz 1 76344  
Eggenstein Leopoldshafen, Germany

<sup>2</sup>INFICON AG, Alte Landstrasse 6 LI-9496 Balzers, Liechtenstein

<sup>\*</sup>Corresponding author

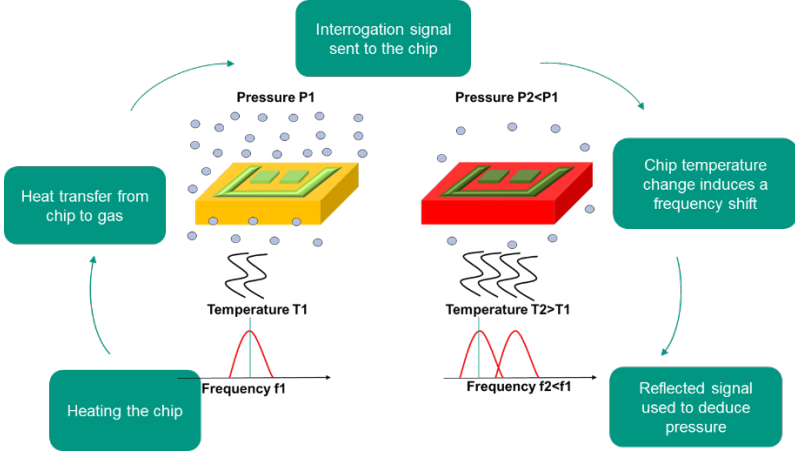
Email: [sofia.toto@kit.edu](mailto:sofia.toto@kit.edu), [achim.voigt@kit.edu](mailto:achim.voigt@kit.edu), [juergen.brandner@kit.edu](mailto:juergen.brandner@kit.edu)  
[martin.wuest@inficon.com](mailto:martin.wuest@inficon.com)

Vacuum sensors with a broad range are required for a number of industrial applications, among which the food and the semi-conductor industries. Many types of vacuum sensors already exist relying on various operating principles. One of their biggest drawback is their limited sensing range. Among vacuum sensors, thermal vacuum sensors rely on the pressure dependent thermal conductivity of gases below atmospheric pressure [1,2]. Since the advent of silicon micromachining, significant progress has been achieved in the miniaturization of thermal vacuum sensors. Indeed, smaller sensors mean smaller invasion of the media sensed and smaller disruption of the ongoing processes. Likewise, wireless sensor networks/nodes represent a rapidly emerging technology based on the paradigm of wireless power supply and signal transmission to compact autonomous platforms. Thanks to the recent development of micromachining and microelectronics, it is therefore possible to combine lot of functions and devices in a very confined space. In light of the recent technology and of the industry requirements, a new sensor aiming to sense a broader vacuum range extending from atmospheric pressure down to high vacuum has been developed. It uses state of the art microelectronics enabling efficient wireless power and signal transfer, resistant and stable materials that prevent outgassing and micromachining that allows a compact stable packaging in vacuum.

The sensor operates based on the Pirani principle and Surface Acoustic Waves (SAW-Pirani principle [3]). A piezoelectric chip located inside a channel inserted in a vacuum environment is heated. The heat loss of the chip to its ambient through gas conduction is proportional to the number of molecules in the vacuum system. Temperature variations of the chip due to pressure changes in the vacuum chamber are detected by the change in frequency values of a crossing surface acoustic wave propagating on the surface of the chip via an interdigitated transducer. An interrogation signal is sent to the Interdigitated Transducer (IDT) and the frequency



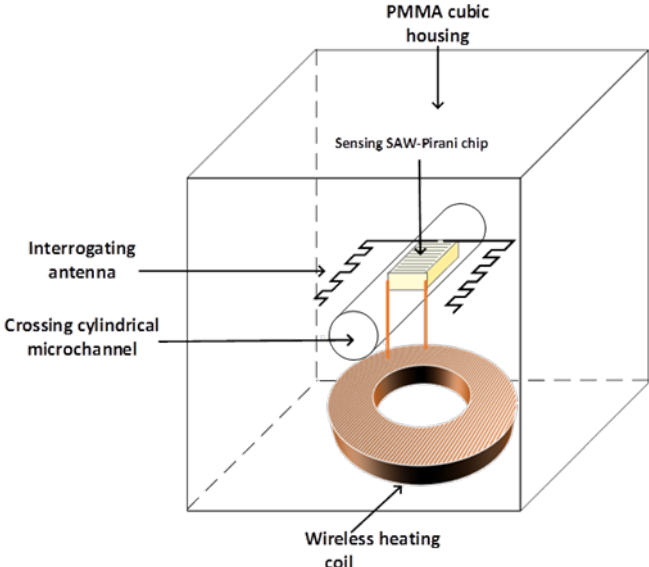
shift due to the pressure is recorded by the reflected signal. The vacuum pressure can therefore be calculated from the temperature of the heated body.



**Figure 1:** Operating protocol of the sensor

The core of this device consists of a 1 cm<sup>3</sup> polymer cube crossed in its center by a 500 μm diameter cylindrical microchannel. The sensing element is a Surface Acoustic Wave Interdigital Transducer created on a piezoelectric substrate and is based on the SAW-Pirani principle. The sensing element is located inside the crossing channel. The aim of the sensor is to reach a sensitivity of 0.0001 Pa at high vacuum and 100 Pa near atmospheric pressure.

Surface Acoustic Waves propagate on piezoelectric crystals and their oscillating frequency is sensitive to the temperature. A wireless interrogation signal allows to measure the frequency of those waves. Figure 1 shows the structure of the new sensor with all its components.



**Figure 2:** Structure of the new sensor

A prototype is being assembled using components commercially available. The core of the sensor gathering the components is being manufactured out of PMMA.

### **Acknowledgements**

The authors would like to acknowledge the financial support provided by the EU network program H2020 under Grant MIGRATE No. 643095.

### **References and Citations**

- [1] Weng, P. K.; Shie, J. S., Micro-Pirani vacuum gauge. *Review of Scientific Instruments* **1994**, 65, (2), 492-499.
- [2] Grau, M.; Völklein, F.; Meier, A.; Kunz, C.; Kaufmann, I.; Woias, P., Optimized MEMS Pirani sensor with increased pressure measurement sensitivity in the fine and rough vacuum regimes. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **2014**, 33, (2), 021601.
- [3] Nicolay, P.; Lenzhofer, M., A Wireless and Passive Low-Pressure Sensor. *Sensors* **2014**, 14, (2).
- [4] Kim, J.; Luis, R.; Smith, M. S.; Figueroa, J. A.; Malocha, D. C.; Nam, B. H., Concrete temperature monitoring using passive wireless surface acoustic wave sensor system. *Sensors and Actuators A: Physical* **2015**, 224, 131-139.



# Miniaturized System for Sensing RH/CO<sub>2</sub>

Jamila Boudaden<sup>1,2</sup>, Hanns-Erik Endres<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Fraunhofer Research Institution for Microsystems and Solid State Technologies  
EMFT, Hansastrasse 27d 80686 Munich, Germany*

<sup>2</sup> *Institute of Electronic and Sensor Materials, TU Bergakademie Freiberg, Germany  
Email: [Jamila.boudaden@emft.fraunhofer.de](mailto:Jamila.boudaden@emft.fraunhofer.de)*

## Summary

The present work is shedding light on an important progress achieved on realizing a first miniaturized CO<sub>2</sub> capacitive sensor. The sensing layer is a hybrid organic-inorganic nanomaterial. A capacitance change is the main sensing mechanism of the developed sensor, with a high sensitivity to CO<sub>2</sub> between 500 and 1500 ppm and a certain cross-sensitivity to humidity. Therefore, a relative humidity sensor based on polyimide material was also developed and characterized. Both sensing materials cover an interdigital transducer to measure the permittivity changes of the active materials. We found that the analyte's concentration can be quantified by looking to the capacitance change and taking into account the relative humidity in the surrounding atmosphere and reaction temperature. Ageing tests of both CO<sub>2</sub> and relative humidity sensors show repeatability of the measurements and stability of the prepared sensitive material. The newly developed and low cost capacitive CO<sub>2</sub> sensor as well as the relative humidity sensors are appealing due to its low energy consumption, the simplified interdigitated transducer IDT sensor fabrication and an easy synthesis of sensing nanomaterials.

The system is based on a low power, network-ready electronics for sensing carbon dioxide, humidity and temperature simultaneously. This microcontroller based system provides a simple readout for the capacitance of the CO<sub>2</sub> and humidity sensors (switched capacitor method), provides an additional temperature measurement and controls the optimum working temperature of the CO<sub>2</sub> sensor. The system was tested in an office environment and compared to commercially available systems. It exhibits excellent results and is suited for an integration in automated HVAC systems.

## Motivation and results

Energy consumption due to heating and ventilation processes in buildings represents a non-negligible portion of the total energy spent for the indoor sector. Therefore, solutions to manage energy efficiently and to ensure a good air quality inside buildings are necessary. The main task of our work is to realize a novel and cost-effective CO<sub>2</sub> chemical sensor, which should work within a Heating Ventilation Air Conditioning (HVAC) system.

In the field of chemical gas sensors, a conventional way to detect CO<sub>2</sub> is based on optical method using a non-dispersive Infrared spectroscopy. Another well-known method is based on resistive measurements of metal oxide sensing layer. A main

disadvantage of both techniques is their high-energy consumption. Until today, there is a lack of sensitive, reversible and stable chemical gas sensors for CO<sub>2</sub>, which are able to operate at moderate temperature less than 70°C. The existing CO<sub>2</sub> sensors currently available on the market do not meet the requirements for low energy consumption, do not allow size reduction and are too expensive to be spread in indoor applications, such as HVAC systems.

Our chemical CO<sub>2</sub> sensors consist of an interdigital transducer (IDT) with a comb like periodic pattern of electrodes on glass substrate. A heater and temperature sensor are designed around each IDT chip. A newly developed hybrid material is used to sense CO<sub>2</sub> /1,2/. A simple coating technique is used to deposit the sensing layer onto the interdigitated electrodes. The sensing mechanism is based on the change of the dielectric properties of the sensing material due to an adsorption and diffusion of the CO<sub>2</sub> molecules into the sensitive layer. The layer thickness and operating temperature have been optimized to reach the best compromise between high sensitivity, fast response / recovery times, selectivity and stability. At an operating temperature between 40 and 60°C, the CO<sub>2</sub> sensitive layer shows a reversible property with response/recovery times less than 2.5 min. The dynamic-sensing response of the CO<sub>2</sub> sensor was investigated in the surrounding environment. Figure 1 shows the sensor signals of the interdigitated transducer coated with the sensitive layer and heated at 60°C. The plotted curves (M1, M2, M3 and M4) are measured at different point of times. The recorded signal corresponds to change in the imaginary part, capacitance of the sensor by exposing it to different CO<sub>2</sub> concentration in synthetic air. The exposure time is fixed to 900 sec.

In this work, we will report the technological realization process of an interdigitated transducer and the polyimide deposition process used to realize a relative humidity sensor. The complete characterization of the polyimide capacitive humidity sensor performance using the gas measurement setup [3] and the evaluation kit is studied and compared. The relation between the capacitance of the developed sensor and relative humidity level is linear in the range 10 to 85%, within the error bar. The obtained sensitivity is  $1.17 \cdot 10^{-3} / 1\%RH$  compared to a commercial capacitive RH sensor (Hygrosens KF140)  $2.08 \cdot 10^{-3} / 1\%RH$ .

The established detection system, see figures 2 and 3, consists of IDTs with different coatings and a microcontroller readout system /3/. Based on a previous project EU project /4/, the low power STM32 Nucleo board ([www.st.com](http://www.st.com)), was used to establish this multifunctional readout system. The touch sensing controller (TSC) was used to obtain the capacitance with the need of only one additional capacitor. A PID algorithm was used to control precisely the CO<sub>2</sub> sensor temperature as it working temperature is around 60 °C. The sensors have two wires around the interdigitated electrodes. The first wire was used as resistive temperature device (RTD) and the second wire was considered as a heater. Both metallic wires were driven with respective circuits, by applying a constant current source (CCS) to the temperature wire and a pulse width modulation (PWM) to a MOSFET to define the heating

voltage. An analog to digital converter (ADC) was used to read out the temperature resistance value. The values of the surrounding temperature, the capacitance of the relative humidity sensor and the capacitance of the CO<sub>2</sub> sensor are send to a master PC via a serial communication interface (UART). The STM32 Nucleo board includes a KNX Library ([tapko.de/en/kaistack-for-stm.html](http://tapko.de/en/kaistack-for-stm.html)), which can connect the sensor node to a home automation system, where a powerful data analysis algorithm calculates the gas concentration from the received data.

### Corresponding author

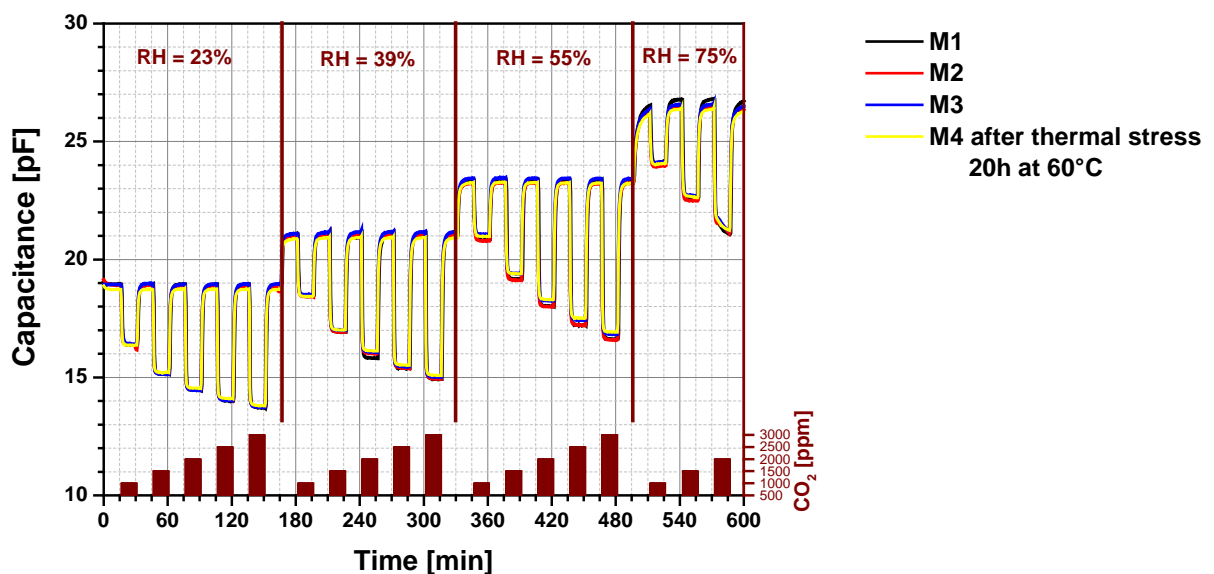
Jamila Boudaden,

Fraunhofer Research Institution for Microsystems and Solid State Technologies

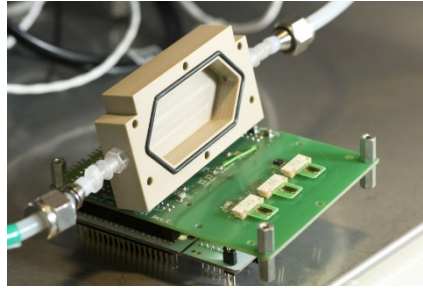
EMFT,

Hansastraße 27d 80686 Munich, Germany

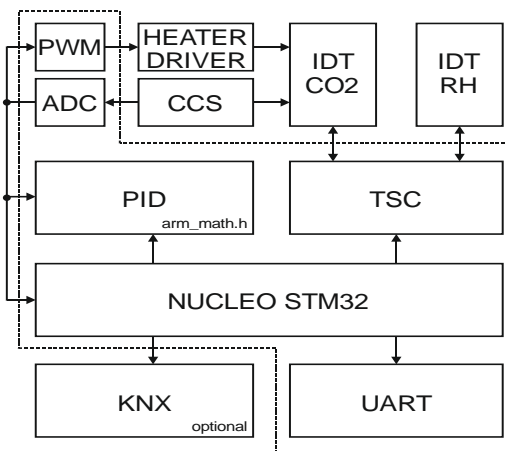
Phone: +49 89 54759-161, Email: [Jamila.boudaden@emft.fraunhofer.de](mailto:Jamila.boudaden@emft.fraunhofer.de)



**Figure 1:** Sensor capacitance depending on different CO<sub>2</sub> concentrations in synthetic gas and for different relative humidity levels. The based capacitance is measured at 500 ppm of CO<sub>2</sub>.



**Figure 2:** Sensor system with two reference sensors (PT1000 and SHT25) and a PEEK lid for gas calibration procedure of CO<sub>2</sub> and RH sensors connected to the gas mixing setup.



**Figure. 3:** Functional diagram of the established sensor system (Nucleo STM32 board).

/1/ J. Boudaden, A. Klumpp, I. Eisele and C. Kutter: Smart capacitive CO<sub>2</sub> sensor. Proceedings of IEEE Sensors (2016), 775-777. Doi:10.1109/ICSENS.2016.78086

/2/ J. Boudaden, A. Klumpp, H-E. Endres, I. Eisele, Capacitive CO<sub>2</sub> sensor Proceedings Eurosenors XXXI (2017), 1, 472; doi:10.3390/proceedings1040472

/3/ Matthias Steinmaßl, J. Boudaden, H.-E. Endres, I. Eisele, C. Kutter, P. Müller-Buschbaum, Smart Monitoring System for Air Quality Control with Capacitive Sensors, 17th International Meeting on Chemical Sensors - IMCS 2018, doi: 10.5162/IMCS2018/GS8.2

/4/ G.A.M. Nastasi, A. Scuderi, H.-E. Endres, W. Hell and K. Bock, Simple Cost Effective and Network Compatible Readout for Capacitive and Resistive (Chemical) Sensors, Procedia Engineering 87, 1234–1238 (2014); doi: 10.1016/j.proeng.2014.11.406.

# Innovative akustische Sensorik für Wasser- und Abwassertechnik

**Lasota, Sandra**

Hochschule für angewandte Wissenschaften Coburg,  
Friedrich-Streib-Straße 2, 96450 Coburg

Email: [sandra.lasota@hs-coburg.de](mailto:sandra.lasota@hs-coburg.de)

In verarbeitenden Gewerben, wie der Metallindustrie, der Nahrungsmittel- und Getränkeindustrie sowie der Papierindustrie, benötigen einzelne Produktionsbereiche unterschiedliche Mengen an Wasser in unterschiedlicher Qualität. Jedes Wasser weist eine andere Beschaffenheit in chemischer, physikalischer und mikrobiologischer Hinsicht auf. Häufig ist die Überprüfung von Wasserqualität gesetzlich vorgeschrieben. Dies hilft u. a. auch dabei, Abwasserbehandlungsprozesse zu überwachen. Hierzu werden Messsysteme und Sensoren benötigt, die den individuellen Bedürfnissen der Anwender optimal entsprechen.

Das Institut für Sensor- und Aktortechnik (ISAT) hält verschiedenste Lösungen in seinem Portfolio bereit, Prozesse mittels akustischer Sensorik zu überwachen. Nachfolgend werden kurz die Ultraschall-Grundlagen erläutert, auf denen die einzelnen Messprinzipien beruhen.

Zum einen werden Volumenwellen verwendet, die sich in Luft oder in Flüssigkeit ausbreiten und an Grenzflächen reflektiert werden. Die Laufzeit des Echosignals ermöglicht eine Bestimmung des durchlaufenen Mediums bzw. eine Aussage über die Entfernung der Reflexionsstelle.

Des Weiteren werden geführte akustische Wellen eingesetzt, welche sich auf festem Untergrund, wie z.B. einer Behälterwand oder einem Messstab ausbreiten. Hierbei wird zwischen auskoppelnden Wellen und den Scholte-/ Quasi-Scholte-Wellen unterschieden. Bei den auskoppelnden Wellen findet ein Energieaustritt in die Flüssigkeit statt. An dieser Stelle wird die Änderung der Signalamplitude der abgestrahlten Welle nach Durchtritt durch die Flüssigkeit erkannt. Dabei geben der Winkel und die Übertragungszeit Auskunft über die Flüssigkeitseigenschaften. Bei den Scholte-/Quasi-Scholte-Wellen erfolgt dieser Energieaustritt nicht. Dies ermöglicht vergleichsweise weite Transferstecken der akustischen Signale entlang der Festkörperoberfläche.

## **Messgröße Füllstand**

Eine bedeutsame Messgröße für Anwender stellt der Füllstand dar. Sensoren zur Füllstandmessung erfassen zuverlässig Füllhöhen von Flüssigkeiten oder Schüttgut in Behältern, Tanks und Silos. Auch kritische Prozesszustände, wie bspw. die

Entleerung eines Hydrauliktanks oder die ungewollte Überfüllung eines Behälters, werden mit Füllstandsensoren überwacht.

Für die Messung des Füllstands können zum einen nicht-invasiv erzeugte, geführte akustische Wellen eingesetzt werden (auskoppelnde Wellen). Diese werden auf der Außenseite angeregt und interagieren durch die Behälterwand mit der Flüssigkeit. Die Wellen wandern entlang der Wand und können durch einen piezoelektrischen Empfänger in einem festen Abstand detektiert werden. Je nach Füllhöhe und -medium verändert sich das detektierte Signal. Somit ist auch eine Unterscheidung von Flüssigkeiten und Gasen möglich.

Des Weiteren kann eine dynamische nicht-invasive Quasi-Scholte-Wellen-Füllstandmessung durchgeführt werden. Diese ist auf verschiedenen Substraten, wie Kunststoff, Metall, etc. ausführbar. Hierbei kann auch nur mit einem Sensorelement gearbeitet werden, beispielweise mit einem Messstab-Sensor auf Basis von Scholtewellen auf Kunststoffsubstrat.

Ein Einsatzgebiet von Ultraschall-Transmissionstomographien in rauer Umgebung dient der Detektion von Oberflächentopologien und Blasen in kryogenen Flüssigkeiten (Prinzip der Volumenwellen). Die auf Ultraschall basierende Messtechnik hat sich in der Medizintechnik etabliert und wird auch in wissenschaftlichen Flüssigkeitsexperimenten eingesetzt. Der Ultraschallübertragungsweg zwischen einem piezoelektrischen Sender und mehreren piezoelektrischen Empfängern wird durch die Gas-

Flüssigkeits-Grenzfläche einer Blase oder der freien Oberfläche aufgrund der unterschiedlichen Schallgeschwindigkeiten verändert. Durch das Bündeln einer ausreichend großen Anzahl von piezoelektrischen Wandlern ist eine hochauflösende Rekonstruktion von Blasen- und Oberflächenformen möglich. Neben dem Gasvolumen können Ultraschallwandler auch dünne Flüssigkeitsschichten an Behälterwänden erfassen, wodurch der Wandkontaktwinkel oder auch das Benetzungsverhalten abgeleitet werden kann.

## **Messgröße Konzentration**

In den unterschiedlichsten Branchen ist es erforderlich Flüssigkeiten auf ihre Konzentration zu untersuchen. Dies dient u. a. der Qualitätssicherung und Prozessüberwachung. Informationen über die stoffliche Zusammensetzung sind u. a. in der chemischen Industrie, Lebensmittelindustrie, bei Getränkehersteller und Abwasseranlagenbetreibern notwendig. Bestimmte Flüssigkeiten enthalten eine Vielzahl von Inhaltsstoffen, sodass die Veränderung der Zusammensetzung während des Gebrauchs u. a. durch die Bildung neuer Stoffe oder den Eintrag weiterer Stoffe von außen kontrolliert werden muss.

Hierbei finden akustische Oberflächenwellen ihre Anwendung in der Flüssigkeitssensorik. Die Veränderungen der Flüssigkeitszusammensetzung werden über eine charakteristische Änderung der Ausbreitungsgeschwindigkeit und Dämpfung von akustischen Oberflächenwellen detektiert. Hierbei macht man sich die

spezifischen Wechselwirkungseigenschaften der unterschiedlichen Oberflächenwellentypen- und Moden mit Flüssigkeiten zu Nutze. Somit können, je nach eingesetzter Mode, unterschiedliche Messkonzepte zur Charakterisierung von Flüssigkeiten realisiert werden. Die Anregung der Oberflächenwellen kann dabei auf der flüssigkeitsabgewandten Rückseite des jeweiligen Materials bzw. Bauteils erfolgen. Die Wellen greifen durch das Substrat hindurch und auf beiden Seiten treten Teilchenauslenkungen auf, sofern die angeregte Wellenlänge größer als die Dicke des Materials (z.B. der Bauteilwand) ist. Dies bringt den Vorteil, dass Sensoren dabei nicht-invasiv gestaltet werden können. Des Weiteren können Eintauchsonden zum Einsatz kommen oder ein Sensorsystem in Form eines befüllbaren Hohlkörpers. Am ISAT wurden hierzu Untersuchungen zu verschiedenen Flüssigkeitsgemischen durchgeführt: u.a. Ethanol-Zucker-Wasser Gemisch, Benzin-Ethanol-Öl Gemisch und Ethanol-Wasser Gemisch.

## **Messgröße Ablagerungen**

Ein weiteres bedeutsames Feld ist die kontinuierliche Überwachung von Rohrsystemen auf Ablagerungen. Die Bildung von Ablagerungen in flüssigkeitsgefüllten Systemen stellt eine große industrielle und gesellschaftliche Herausforderung dar. Vor allem Biofilme bergen ein besonderes Gefährdungspotential. Deren Bildung führt in vielen Industriezweigen zu hohen wirtschaftlichen Verlusten, z.B. durch vermehrten Ausfall von Anlagen. Zudem kann es zur Verschlechterung der Wasserqualität oder sogar zu einer Gesundheitsgefährdung von Verbrauchern durch die Freisetzung von Keimen aus Biofilmen kommen.

Ein relevantes Beispiel hierbei stellt die Gefahr durch Vermehrung von Legionellen in Wasserkreisläufen dar. Legionellen sind natürlich vorkommende Wasserbakterien, insbesondere im Süßwasser, welche hohe Nährstoffansprüche hegen. Die Vermehrung findet nur durch Kooperation mit anderen Bakterien, Algen und Protozoen (intrazelluläres Wachstum) statt. Legionellen gelangen aus ihrem natürlichen Habitat in geringen Konzentrationen in die Wasserleitungssysteme. Bei der entsprechenden Temperatur (Warmwasser), bei stagnierendem Wasser im System, bei Vorhandensein von Nährstoffen (aus Verunreinigungen, Korrosionsschutzmittel) und Biofilmen findet eine Besiedlung statt. Der Eintrag von einzelnen Legionellen in das Wassersystem lässt sich im Allgemeinen nicht verhindern, sodass eine Überwachung von Anlagen notwendig ist. Der Gesetzgeber hat einer neuen Verordnung zugestimmt, die den hygienischen Betrieb von Verdunstungskühlanlagen, Kühltürmen und Nassabscheidern sicherstellen soll. Regelmäßige mikrobiologische Untersuchungen des Kühlwassers müssen derzeit durch Probenahme und Analytik zur Kontrolle des Referenz-, Prüf- und Maßnahmenwertes durchgeführt werden. Für jedes Kreislaufwassersystem existiert ein mikrobiologischer Normalzustand, gekennzeichnet durch die sich im regelmäßigen Betrieb einstellende allgemeine Koloniezahl. Dieser bildet den Referenzwert. Abweichungen von diesem Wert sind ein Indikator für hygienische

Veränderungen der Anlage und geben Anlass zu einer Überprüfung und ihrer Betriebsweise.

Zur mikrobiologischen Analyse von Ablagerungen in Rohren und Schläuchen von u.a. Trinkwassersystemen, Kühltürmen, Nassabscheidern und Verdunstungskühlanlagen eignet sich folgende Vorgehensweise:

1. Nachweis von Fremdkörpern im Wasser
2. Signalausendung bei Detektion
3. Ausschleusung bzw. Entnahme einer Probe
4. Untersuchung der Probe mittels mikrofluidischem Nachweis

Oberflächenschallwellen sind zudem in der Lage Proben sowohl aus weichen Schichten (Biofilm) als auch harten Schichten (Kalk) abzulösen. Die losgelöste Schicht wird an der nächsten Entnahmestelle aufgenommen und dann mit einem mikrofluidischen Vororttest analysiert. Dieses Vorgehen stellt eine Alternative zu den herkömmlichen Legionellen-Analysen dar.

Am ISAT wurde bereits ein innovatives akustisches Messverfahren für die nicht-invasive Überwachung der Schichtbildung in flüssigkeitsgefüllten Systemen entwickelt. Durch einen von außen nachrüstbaren Sensor kann die Schichtbildung im Inneren von flüssigkeitsgefüllten Anlagenbauteilen wie Rohren, Schläuchen oder Behältern online überwacht werden. Die frühzeitige Detektion erlaubt das Entfernen der Ablagerungen, bevor eine Gesundheitsgefährdung entsteht



# Cavity enhanced absorption spectroscopy for environmental methane monitoring

**Ponkanok Nitzsche<sup>1</sup>, Jürgen Wöllenstein<sup>1,2</sup> and Stefan Palzer<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Department of Microsystems Engineering (IMTEK), University of Freiburg, Georges-Köhler-Allee 102, 79110 Freiburg, Germany

<sup>2</sup> Fraunhofer Institute for Physical Measurement Techniques (IPM), 79110 Freiburg, Germany

<sup>3</sup> Escuela Politécnica Superior, Universidad Autónoma de Madrid c/ Francisco Tomás y Valiente 11, 28049 Madrid, Spain

Email: ponkanok.nitzsche@imtek.uni-freiburg.de

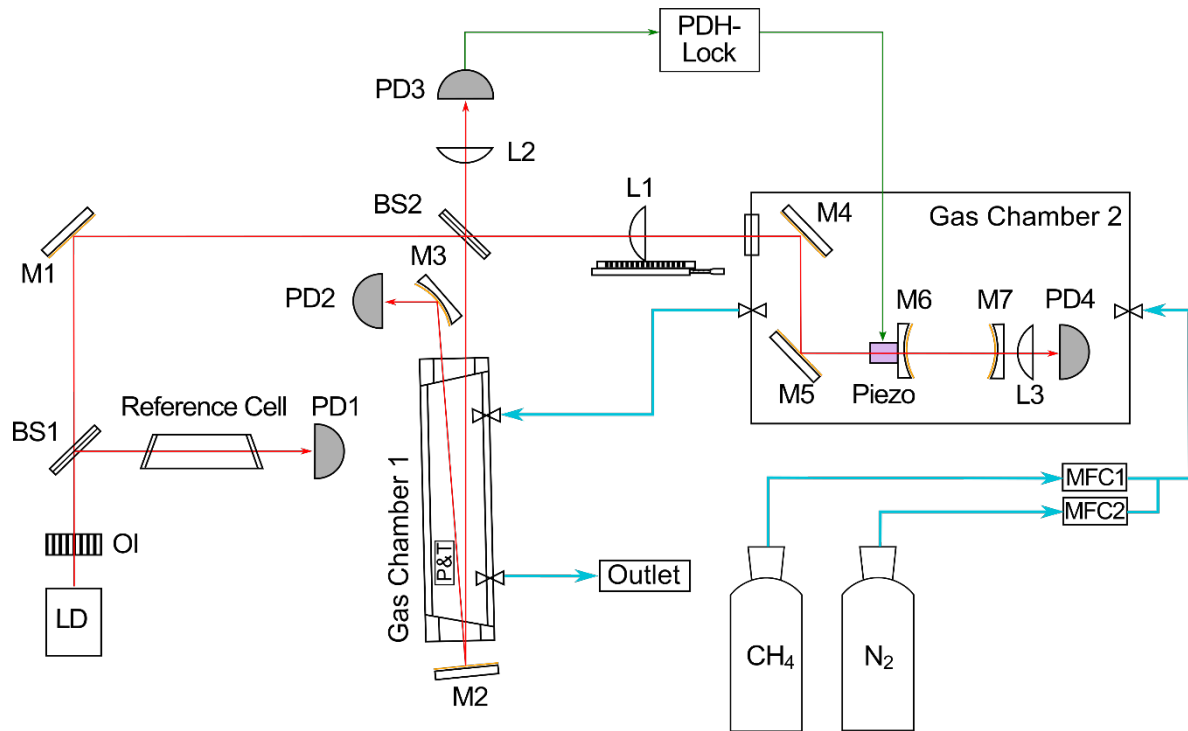
## Abstract

In this contribution we present results on the determination of the methane concentration in the low ppm range that have been obtained using a cavity enhanced absorption spectroscopy setup [1]. Employing a high Finesse Fabry-Perot cavity we achieve an effective absorption path length of about 40 m with a mirror spacing of 33 mm. The system probes the R3 line of the overtone absorption band 2v<sub>3</sub> at 1653 nm. Utilizing a near infrared transition allow applying low-cost photonic components that do not require active cooling as opposed to setups using the fundamental transition of the v<sub>3</sub> band.

## Introduction and experimental setup

The reliable, large-scale monitoring of the atmospheric background concentration of methane is highly relevant in a number of fields including the oil and gas sector, the monitoring of natural gas infrastructure and environmental science. However, basic chemical analysis technologies that are suitable for large-scale deployment of wireless gas sensor networks are currently missing. While methane possesses strong absorption bands in the mid infrared range around 3.3 μm, the photonic components for this wavelength regime require extensive infrastructure including active cooling during operation, which prevents large-scale deployment.

We therefore used the overtone rovibrational 2v<sub>3</sub> (R3) transition near 1653 nm for this approach where semiconductor components are more convenient to handle. A single-mode laser diode, EP1654-DM-B from Eblana Photonics was employed to probe the absorption line. To allow for determination of the concentration in the low ppm range in a miniature system we have designed and built a symmetric Fabry-Perot (FP-) cavity using two 1/2" plano-concave mirrors with radius of curvature  $r = -500$  mm placed at a distance of 33 mm. Using the highly reflective, dielectric coating mirrors with a reflectivity of  $R > 99.8$  % from Laseroptik and a Finesse of exceeding 1,000 we practiced a so-called cavity enhanced absorption spectroscopy (CEAS). A 10 cm long spectroscopic gas cell hermetically-filled with 100 % methane at 133.32 mbar was used as a frequency reference. To enable long-term stable and continuous operation

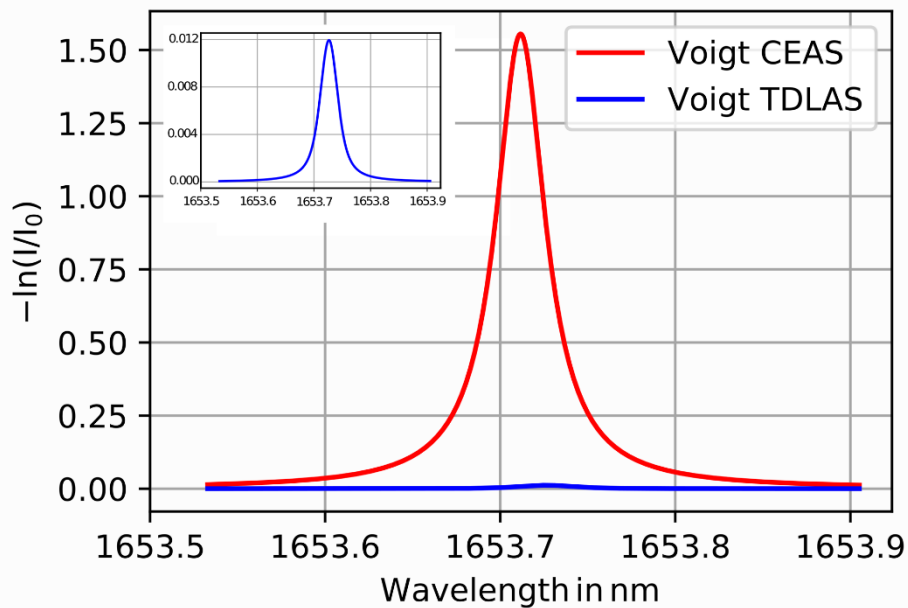


**Figure 1.** Simplified schematic of the experimental setup to directly compare the performance of TDLAS with CEAS. An optical isolator OI protected the laser diode LD from any optical feedback. M1 to M5 refer to gold-coated mirrors from Thorlabs. A beam splitter BS1 and BS2 are used to split the laser beam into the reference gas cell and into both setups. The back-reflected beam from the cavity is directed to PDH-lock box. M6 and M7 are the cavity mirrors. The error signal from PDH lock-box is fed back to a piezo, on which a cavity mirror is mounted. Light intensity is focused with plano-convex lenses Ls and detected with InGaAs-photodetectors PDs from Thorlabs. Both gas chambers are connected to the same gas flow in series, which is controlled by two mass flow controllers MFCs. Pressure and temperature sensors are integrated in the first gas chamber.

of this system a Pound-Drever-Hall (PDH) locking scheme [2] was applied. To this purpose, the driving current of laser diode was additionally modulated with a sine wave in a MHz-regime. The error signal from PDH-lock was fed back to the piezo transducer, which moved one of the cavity mirror to keep the cavity in resonance with the laser's frequency while it probed the absorption line. In order to highlight the capabilities of the approach we compared it directly to a standard tunable diode laser absorption spectroscopy (TDLAS) setup with an optical path length of 30 cm, which referred to the double of the gas chamber's length. The light intensity from reference cell, TDLAS-setup and cavity was observed in parallel by InGaAs-photodetectors FGA01 from Thorlabs and digitized by 16-bits DAQ-cards from National Instruments controlled by a LabVIEW program. To ensure the identical methane gas concentration both gas chambers were connected consecutively to the same gas flow and the gas concentration was controlled with two mass flow controllers. The complete setup is schematically depicted in Figure 1.

## Results and Discussion

By means of mass flow controller a test gas concentration was set to 1000 ppm. To ensure the stability of the laser performance the temperature of the laser diode was maintained at 293 K by a laser temperature controller. The laser wavelength was tuned from 1653.5 nm to 1653.9 nm with a 0.013 nm/mA current tuning coefficient by a sawtooth wave of 1 mHz and simultaneously modulated by a sine wave at ~60 MHz. In the gas chambers the temperature and pressure were measured as 294.6 K and 98.3 kPa by the integrated sensors. The acquired signal was processed and finally fitted with a Voigt profile.



**Figure 2.** The direct comparison between CEAS and TDLAS for a concentration of 1,000 ppm methane in a dry nitrogen atmosphere at 98.3 kPa pressure and 294.6 K temperature reveals a two orders of magnitude stronger absorption signal when using the CEAS setup even though the optical path length of the TDLAS setup is about 10 times longer. The inset shows, that the TDLAS signal is still well resolved and far away from the limit of detection.

A direct comparison between the two processed signals is illustrated in Figure 2 where the transmittance  $-\ln(I/I_0)$  is plotted for the test concentration of 1,000 ppm. As a sensor signal the area under the transmittance is calculated. It reveals that the area under transmittance curve from CEAS setup is 130 times greater than those from 30 cm optical path of TDLAS setup. This means that this small-scaled setup of CEAS for methane detection achieves an enhancement factor of exceeding 1,000 comparing to the TDLAS-setup. Five further methane concentrations were measured using CEAS approach and as a results the limit of detection of the 33 mm long cavity is less than 40 ppm.

## Conclusion

Two spectroscopic methods for detection of methane gas in ppm range at the overtone rovibrational transition near 1653 nm are presented and compared. Employing a photonic components in near infrared regime reduces extensive configurations and promotes large-scale deployments. Employing the 33 mm symmetrical FP-cavity for CEAS setup we can achieve an enhancement of the sensor signal up to 1,000 times greater than those measurements with 30 cm optical path of TDLAS setup. The experimental results show that the miniature setup of CEAS reaches a limit of detection of less than 40 ppm.

## References

- [1] D. Romanini, I. Ventrillard, G. Méjean, J. Morville, E. Kerstel, Introduction to Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy, in: G. G., L. HP. (Eds.), *Cavity-Enhanced Spectrosc. Sens.*, 2014: pp. 1–60. doi:10.1007/978-3-642-40003-2\_1.
- [2] E.D. Black, An introduction to Pound–Drever–Hall laser frequency stabilization, *Am. J. Phys.* 69 (2001) 79. doi:10.1119/1.1286663.

**Corresponding author:** Stefan Palzer, Escuela Politécnica Superior, Universidad Autónoma de Madrid. c/ Francisco Tomás y Valiente 11, 28049 Madrid, Spain, Phone: +34 91 497 57 20, Email: stefan.palzer@uam.es

# Poster

## **VDI/VDE 3518 – Technische Richtlinie für Multigassensoren**

**Michael Hofmann, Carlo Tiebe**

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Unter den Eichen 87, 12205 Berlin

Email: michael.hofmann@bam.de

Technische Richtlinien, wie die VDI-Richtlinien des Vereins Deutscher Ingenieure (VDI) liefern anhand von Beurteilungs- und Bewertungskriterien begründete Entscheidungshilfen zur Bildung eines Maßstabs für einwandfreies technisches Vorgehen. Sie formulieren allgemein anerkannte Regeln der Technik und fördern den Erfahrungsaustausch und Technologietransfer zwischen Entwicklern und Anwendern [1].

In diesem Beitrag wird die Richtlinienreihe VDI/VDE 3518 vorgestellt, mit der vom Fachausschuss Multigassensorik der VDI/VDE-Gesellschaft Mess- und Automatisierungstechnik erstmals Regeln für die korrekte und sichere Arbeit mit Multigassensoren erstellt wurden. Die Richtlinienreihe definiert die Begrifflichkeiten im Zusammenhang mit Multigassensoren, beschreibt den generellen Aufbau und stellt ein Klassifikations- und Bewertungssystem mit Güteklassen bereit (Blatt 1, [2]), anhand derer die Anforderungen, die durchzuführenden Prüfverfahren und die Bewertung spezifiziert werden (Blatt 2, [3]). Ein Multigassensor bezeichnet dabei eine Messeinrichtung, die in der Lage ist, mehrere gasförmige Komponenten eines Gasgemischs zu unterscheiden, zu erkennen oder quantitativ zu erfassen beziehungsweise Gasgemische generell voneinander zu unterscheiden. Darüber hinaus werden Multigassensoren zur geruchsbezogenen Messung als sogenannte elektronische Nasen eingesetzt (Blatt 3, [4]). Diese Richtlinie legt spezielle Anforderungen zur Prüfung und Bewertung fest. Gleichzeitig ist sie ein Leitfaden zur Methodenentwicklung und zur Anwendung elektronischer Nasen.

Die Besonderheit von Multigassensoren besteht darin, dass sie anhand vorrangig mäßig selektiver Gassensorelemente, die anwendungsspezifisch ausgewählt und betrieben werden, in Abhängigkeit der Zusammensetzung des Gasgemischs eine Vielzahl von Messsignalen liefern, aus denen mittels mathematischer Verfahren die für die Anwendung relevanten Informationen extrahiert werden müssen. Für den Messeinsatz ist daher ein Training der Messeinrichtung mit Referenz-Gasgemischen bekannter Eigenschaften unentbehrlich [2].

Entscheidend für den Umfang der Prüfung und die Bewertung der Multigassensoren ist das Klassifikationssystem. In diesem wird der Multigassensor einer der vier möglichen Anwendungskategorien – Komfort (A1), Diagnose (A2), Prozessüberwachung (A3) oder Sicherheit (A4) – sowie eine der drei Funktionalitäten – Differenzieren (F1), Identifizieren (F2), Quantifizieren (F3) – zugeordnet. Mit steigender Anwendungskategorie und Funktionalität steigt der Umfang sowie der geforderte Erfüllungsgrad der nachzuweisenden Leistungsmerkmale bzw. Eigenschaften. Zur Bewertung existieren drei Güteklassen (GK) von

- Güteklasse 1 (GK1), bei der alle Anforderungen erfüllt werden und die für alle Sensoren der Anwendungskategorie A4 erforderlich ist, über
- Güteklasse 2 (GK2), bei der die Anforderungen nur mit geringfügigen Einschränkungen erfüllt werden, die die Eignung unbedeutend beeinträchtigen und die von Sensoren der Anwendungskategorie A3 mindestens gefordert wird, hin zur
- Güteklasse 3 (GK3), bei der die Anforderungen nur mit bedeutenden Einschränkungen erfüllt werden, die die Eignung wesentlich mindern und die für Sensoren der Anwendungskategorien A3 und A4 mindestens gefordert werden [2].

Die Richtlinienreihe ist an Hersteller, Lieferanten und Nutzern als Leitfaden gerichtet und soll Informationen und Erläuterungen zur korrekten und sicheren Anwendung von Multigassensoren liefern. Ferner soll es Herstellern, Kalibrier-/Prüflaboratorien und Anwendern einheitliche Randbedingungen zur Beurteilung der Leistungsmerkmale von Multigassensoren geben [3, 4].

In Erinnerung an Dr. Thomas Hübert. Er war bis zum Jahr 2017 Vorsitzender des Arbeitskreises VDI/VDE GMA FA 2.62 „Multigassensensorik“. Er verstarb am 15. November 2017 nach kurzer schwerer Erkrankung.

## **Literatur**

[1] VDI 1000:2011 VDI-Richtlinienarbeit Grundsätze und Anleitungen.

[2] VDI/VDE 3518-1:2011 Multigassensoren – Begriffe, Aufbau und Arbeitsweise, Klassifizierung.

[3] VDI/VDE 3518-2:2014, Multigassensoren – Klassifizierung, Prüfung und Bewertung, Klassifizierung.

[4] VDI/VDE 3518-3:2018, Multigassensoren - Geruchsbezogene Messungen mit elektronischen Nasen und deren Prüfung (Gründruck ohne Einsprüche, Weißdruck wird vorbereitet).

# The eLoaD platform endows centrifugal microfluidics with on-disc power and communication

Saraí M. Torres Delgado<sup>1,2</sup>, Jan G. Korvink<sup>2</sup>, Dario Mager<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup> Laboratory for Simulation, Department of Microsystems Engineering (IMTEK), University of Freiburg, Georges-Koehler-Allee 103, Freiburg im Breisgau 79110, Germany

<sup>2</sup> Institute of Microstructure Technology, Karlsruhe Institute of Technology, Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, Eggenstein-Leopoldshafen 76344, Germany

Email: [dario.mager@kit.edu](mailto:dario.mager@kit.edu)

In this paper, we present a comprehensive description of the design, fabrication and operation of an electrified Lab-on-a-Disc (eLoaD) system. The smart platform is developed to extend conventional Lab-on-a-Disc applications with an electronic interface, providing additional flow control and sensing capabilities to centrifugal microfluidics platforms. Wireless power is transferred from a Qi-compliant transmitter to the eLoaD platform during rotation. An Arduino-based microcontroller, a Bluetooth communication module, and an on-board SDcard are integrated into the platform. This generalises the applicability of the eLoaD and its modules for performing a wide range of laboratory unit operations, procedures, or diagnostic assays, all controlled wirelessly during spinning. The lightweight platform is fully reusable and modular in design and construction. An interchangeable and non-disposable application disc is fitted with the necessary sensors and/or actuators for a specific assay or experiment to be performed. A particular advantage is the ability to continuously monitor and interact with LoaD experiments, overcoming the limitations of stroboscopy. We demonstrate the applicability of the platform for three sensing experiments involving optical, electrochemical, and temperature detection, and one actuation experiment involving controlled heating/cooling. The complete electronic designs and example programming codes are extensively documented in the supplementary material for easy adaptation.

# Vorhandene sichere IT-Infrastrukturen für IoT nutzen

**Peter Moster**

Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Institut für Neutronenphysik und  
Reaktortechnik

Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany

peter.moster@kit.edu

## Einleitung

Erfolg mit IoT bedeutet eine zunehmende Zahl von Geräten mit Netzwerkzugang und damit größere Verantwortung bei erhöhtem Risiko. Um flexibel auf veränderliche Anforderungen und Bedrohungen eingehen zu können, braucht es eine sichere Deployment-Strategie. Dieser Artikel bezieht sich auf Techniken, die vom Rechenzentrum auf das IoT-Umfeld umsetzbar sind, um die vielfältigen Ziele zu erreichen. Gleichzeitig werden die Grenzen aufgezeigt, welche das spezielle Umfeld der IoT setzt.

Das Umfeld, in dem IoT betrieben wird, ist nicht stabil. Gleichzeitig ist der Stand der Technik noch nicht voll ausdifferenziert. Aus rechtlichen und politischen Gründen verändern sich die Geschäftsbedingungen für den Betrieb von IoT. Aus diesen Gründen ändert sich für Hersteller und Betreiber der Begriff der Stabilität. Durch Globalisierung sind Anbieter auch mit Änderungen in anderen Regionen konfrontiert, was insgesamt die Anzahl der notwendigen Anpassungen erhöht.

## 1.1 Unsicherer Stand der Technik

Es gibt verschiedene sich entwickelnde Einflüsse:

- Aus dem Umfeld des Eichrechtes entsteht über die PTB ein Regelsatz für Abrechnungssysteme. <sup>2</sup> Dieser orientiert sich im Wesentlichen an den Sicherheitsparametern für IT: Confidentiality, Integrity, Entity Authentication, Data Authentication, Non-Repudiation [Thomas Dullien 2018], [Buchmann 2013]
- Die Möglichkeit der Musterfeststellungsklage führt potenziell zu Haftbarkeit von Herstellern unsicherer IT, was über Compliance-Mechanismen Einfluss auf die Geräteentwicklung nehmen könnte. <sup>3</sup>
- Durch das potenzielle Heranziehen von Umweltmessungen zu politischen Entscheidungen entstehen Verpflichtungen zu Nachvollziehbarkeit und Gefahren des Angriffs durch Staaten oder Unternehmen. <sup>4</sup>
- Unternehmen optimieren die interne EDV. Dies führt zur Notwendigkeit der Anpassung der IoT an den inneren Wandel.

---

<sup>2</sup> <https://oar.ptb.de/resources/show/10.7795/510.20170316B>

<sup>3</sup> <https://www.bmjv.de/SharedDocs/Gesetzgebungsverfahren/DE/Musterfeststellungsklage.html>

<sup>4</sup> <https://www.f5.com/labs/articles/threat-intelligence/cyber-attacks-spike-in-finland-before-trump-putin-meeting>



- Neue Methoden des Software-Engineering sollten genutzt werden können.

## 1.2 Instabiles Umfeld Systemzeit

Beispielhaft einige belegbare Änderungen in der Zeitbestimmung, welche Auswirkung“ auf IT-Geräte haben könnten:

- Derzeit ist die Netzfrequenz als Zeitbasis unzuverlässig. <sup>5</sup>
- Eine europaweite Abschaffung der Sommerzeit-Umstellung wird diskutiert. Den Staaten würde bei Abschaffung freigestellt, fest auf Sommer- oder Winterzeit zu wechseln. <sup>6</sup> In Polen wird ein Gesetz vorbereitet, bereits im Herbst diesen Jahres nicht auf Winterzeit umzustellen. <sup>7</sup>
- Mit dem Amtsantritt des neuen Tenno beginnt in Japan am 01.05.2019 eine neue Jahreszählung. <sup>8</sup>
- Zeitbasis-Funkstationen WWV und WWVH (das Äquivalent von DCF77) der USA stehen auf der Streichliste. <sup>9</sup>

## 1.3 Neue Erwartung von Stabilität?

- Geringe Produktvielfalt und lange Produktlebensdauer, dabei aber weniger "LegacyAnwendungen", also anpassbare Systeme.
- Hohe Netzwerksicherheit und Betriebsstabilität
- Datum und Uhrzeit müssen zwecks Protokollierung stimmen.
- Stand der Technik auf Dauer halten, nicht nur zur Auslieferung.
- Erfüllung geänderter Anforderungen im Laufe der Zeit.

## 1.4 Lösungsansätze

- Netzwerksicherheit herstellen mit Standards wie 802.1x und / oder VPN.
- Sichere Update-Verteilung im Feld, nicht nur Funktionsupdates. Verteilung allgemein oder kundenspezifisch durch Automatisierungssysteme.
- Erweiterte Diagnosemöglichkeiten und Netzwerk- und Gefährdungsanalyse im Feld.
- Dynamische und an Nutzerwünsche angepasste Updates und damit lange Produktzyklen.
- Daraus entstandene Funktionalität anderen Kunden anbieten.
- Mandantenfähiges Dashboard für Updates bei den Kunden.

## 1.5 Umsetzungstrategie

---

<sup>5</sup> <https://www.heise.de/newsticker/meldung/Zeit-Synchronisation-per-Stromnetz-Energieknappheit-laesst-Uhren-nachgehen-3984126.html>

<sup>6</sup> [https://ec.europa.eu/info/consultations/2018-summertime-arrangements\\_de](https://ec.europa.eu/info/consultations/2018-summertime-arrangements_de)

<sup>7</sup> [https://www.deutschlandfunk.de/zeitumstellung-die-polen-wollen-nicht-mehr-richtigt-icken.1773.de.html?dram:article\\_id=399326](https://www.deutschlandfunk.de/zeitumstellung-die-polen-wollen-nicht-mehr-richtigt-icken.1773.de.html?dram:article_id=399326)

<sup>8</sup> <https://www.theguardian.com/technology/2018/jul/25/big-tech-warns-japan-millennium-bug-y2k-emperor-akihito-abdication>

<sup>9</sup> <http://www.arrl.org/news/nist-fy-2019-budget-would-eliminate-wwv-and-wwvh>

In gewissem Rahmen sind die genannten Anforderungen auch mit Echtzeitbetriebssystemen realisierbar. Eine komplette Umsetzung ist jedoch nur mit Umstieg auf ein vollständiges Betriebssystem möglich. Mit parallelisierbaren Deployment-Systemen wie Ansible oder Puppet kann man sehr große Flotten von Geräten zeitnah administrieren.<sup>10</sup> Diese Techniken sind in Großrechenzentren Stand der Technik und in der Literatur gut dokumentiert.

Für Linux-IoT in freier Wildbahn kann man die Dateisysteme derzeit nicht zuverlässig schützen. Dies betrifft insbesondere auch Geschäftsgeheimnisse wie Algorithmen. Alle Geräte müssen eigene Identitäten haben, welche automatisiert verwaltbar sein sollten. Dies ist durch eine Public Key Infrastructure mit API zu lösen. Mit entsprechend gesicherten Update-Mechanismen, Netzwerkkonfigurationen und Systemüberwachungsmechanismen ist eine hinreichende Sicherheit zu erreichen. Eine klare, sichere Trennung der Netze ist notwendig. Die Kommunikation darf nur über sichere Gateways und sichere Netze passieren. Zugriff auf die IoT-Geräte nur über SSH-Keys, eigene Accounts / Zertifikate für jede Komponente.

## **Fazit**

Stabilität für den Endkunden ist mehr als die zeitlich unveränderte Funktion der einzelnen Komponenten, sondern die dauerhafte, an veränderliche Bedarfe angepasste Funktion des Gesamtsystems.

Vorteile durch die Nutzung von Rechenzentrumstechnik für IoT entsteht durch Verringerung der Legacy-Zyklen, wodurch die Gesamt-Lebensdauer erhöht wird. Für Hersteller ist das von Vorteil, weil eine positive Kundenbindung entsteht. Die Integration von alten und neuen Systembereichen wird erleichtert. Die Betriebssicherheit erfordert jedoch ein hohes Maß an Automatisierung. Eine Gefährdungsanalyse auf Geräteebene wird überhaupt erst möglich. Falls eine kundenspezifische Anpassung gemacht wird, kann diese über ein dezentrales Deployment auch an andere Kunden verteilt / verkauft werden. Es entsteht die Möglichkeit, weitere Programmiersprachen einzusetzen. Man kann moderne Software-Erstellungsmethoden leichter umsetzen, bis hin zu Continuous Integration usw.

Nachteilig sind die hohen Ansprüche an die Infrastruktur. Diese kann jedoch weitgehend aus dem Betrieb der Rechenzentren übernommen werden. Lediglich die neuen Schlüssel- und Authentifizierungssysteme sind zusätzlich zu integrieren. Auf diese Weise kann man auch die Problematik der derzeit nicht verschlüsselbaren Speichermedien eingrenzen.

Insgesamt stellt eine Linux-basierte IoT-Infrastruktur eine mächtige Plattform für langfristig planbare Systeme dar.

---

<sup>10</sup> <https://www.ansible.com/blog/ansible-performance-tuning>

## Autorenliste (in alphabetischer Reihenfolge)

Bartholmai	Seite 13
Banach	Seite 13
Boudaden	Seite 49
Brandner	Seite 45
Delgado	Seite 63
Endres	Seite 49
Gawlitza	Seite 13
Gliemann	Seite 33
Guth	Seite 15,41
Herms	Seite 15
Hofmann	Seite 61
Hübert	Seite 13
Illyaskutty	Seite 33
Kapp	Seite 30
Kiesewetter	Seite 21
Kohler	Seite 33,42
Korvink	Seite 63
Lasota	Seite 53
Mager	Seite 63
May	Seite 21
Mertig	Seite 15
Moster	Seite 64
Nair	Seite 33
Nitzsche	Seite 57
Noske	Seite 13
Ojha	Seite 42
Palzer	Seite 57
Rosin	Seite 38
Rurack	Seite 13
Schelter	Seite 15
Schmitt	Seite 30
Tiebe	Seite 13,61
Toto	Seite 46
Vashook	Seite 15
Voigt	Seite 46
Weber	Seite 30
Wöll	Seite 33
Wöllenstein	Seite 33,57
Wortelmann	Seite 38
Wuest	Seite 46
Yao	Seite 15
Zhang	Seite 42
Zosel	Seite 15

## 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)

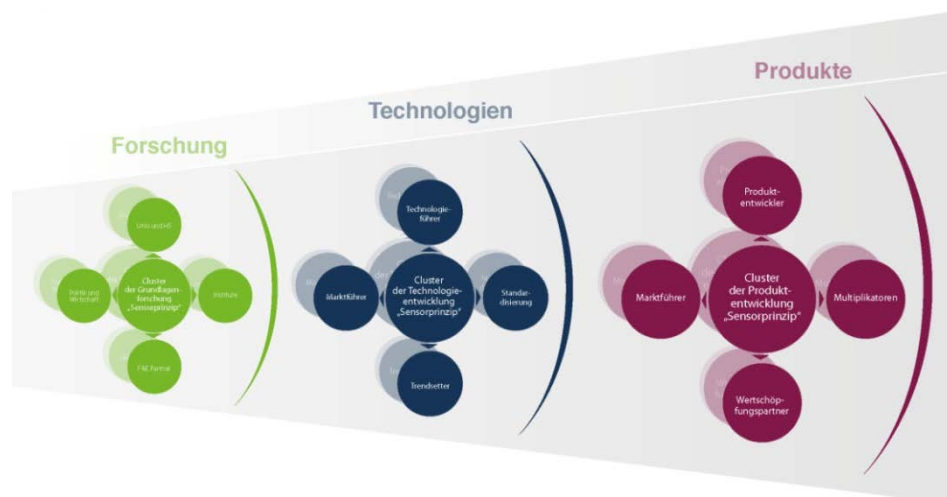
Rolf Seifert, Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

### Organisation

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

Rolf Seifert, Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

Sabine Scheer, Karlsruher Institut für Technologie (KIT)



### 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