Fraunhofer
IPM

FRAUNHOFER-INSTITUT FÜR PHYSIKALISCHE MESSTECHNIK IPM

SCHLUSSBERICHT

E! 114434 SMARTFIRE

This project has received funding from the Eurostars-2 joint programme with co-funding from the European Union Horizon 2020 research and innovation programme

Schlussbericht zum Vorhaben

„Kolorimetrische Indikatoren für die Detektion von Kohlenstoffmonoxid“

im Rahmen des Eurostars Projekts

E! 114434 SmartFire

„Ein integrierter kolorimetrischer CO-Sensor für die nächste Generation von Feuermeldern in Smart-Homes“

Laura Engel, Hendrik Bremer, Dr. Carolin Pannek

Fraunhofer-Institut für Physikalische Messtechnik IPM
in Freiburg.

Das diesem Bericht zugrunde liegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei der Autorin / beim Autor.

Förderkennzeichen: 01QE2036C
Projektlaufzeit: 01.11.2020 – 31.10.2023

Inhalt

1 Kurzbericht 4
1.1 Aufgabenstellung 4
1.2 Wissenschaftlicher und technischer Stand kolorimetrischer CO-Gassensoren 5
1.3 Ablauf des Vorhabens 6
1.4 Zusammenfassung der wissenschaftlich-technischen Ergebnisse 6

2 Detaillierter Bericht der wissenschaftlich-technischen Ergebnisse 7
2.1 Produktspezifikationen 7
2.2 Entwicklung des gassensitiven Materials zum Nachweis von CO 8
2.2.1 Farbmittelsynthese 9
2.2.2 Farbmittelmatrix 12
2.3 Abscheidung des gassensitiven Materials mittels Druckverfahren 13
2.4 SmartFire-Chip-Beschichtung 14
2.5 Sensorverhalten unter Brandbedingungen 17
2.6 Langzeittests 18

3 Literatur 21

1 Kurzbericht

1.1 Aufgabenstellung

Ziel des Projekts SmartFire (Originaltitel: *„An integrated colorimetric CO sensor for the next generation of fire alarms in smart-homes"*) war die Entwicklung der nächsten Generation eines intelligenten, vernetzten Brandmelders auf Basis der Kohlenstoffmonoxid-(CO) Erkennung. Während herkömmliche Brandmelder auf der Detektion von Rauchpartikeln basieren, kann durch die Überwachung von CO bereits ein Schwelbrand identifiziert und ein Alarm frühzeitig ausgelöst werden, u. U. sogar, bevor der tatsächliche Brand entsteht. Abbildung 1 zeigt eine schematische Darstellung der vernetzten SmartFire-Brandmelder im Einsatz in einem Privathaushalt. Die Melder (CO-Sensoren) werden direkt an möglichen Zündquellen (z. B. Warmwasserbereiter, Wäschetrockner, Steckdosenleisten bzw. elektronischen Haushaltsgeräten im Allgemeinen) platziert und drahtlos mit einem Smart-Home-Hub oder einer anderen internetbasierten Plattform verbunden. Dieser Ansatz ermöglicht eine kooperative und somit gezielte Erkennung von Brandzuständen im Frühstadium wodurch 1) eine Erhöhung des Sicherheitsniveaus, 2) eine Erleichterung der Feuerlöschung sowie 3) eine Verringerung von Schäden erreicht wird. Das Prinzip der CO-basierten Branderkennung steht vollumfänglich im Einklang mit kommenden EU-Vorschriften, da dieses 1) die Erkennung von Bränden bereits im Anfangsstadium ermöglicht, 2) die Anzahl der Fehlalarme reduziert, die für eine standardmäßig partikelbasierte Branderkennung typisch sind, und 3) den Einsatz auch in risikorelevanten Räumen, in denen normalerweise Partikel vorhanden sind, ermöglicht (z. B. Küche, Badezimmer).

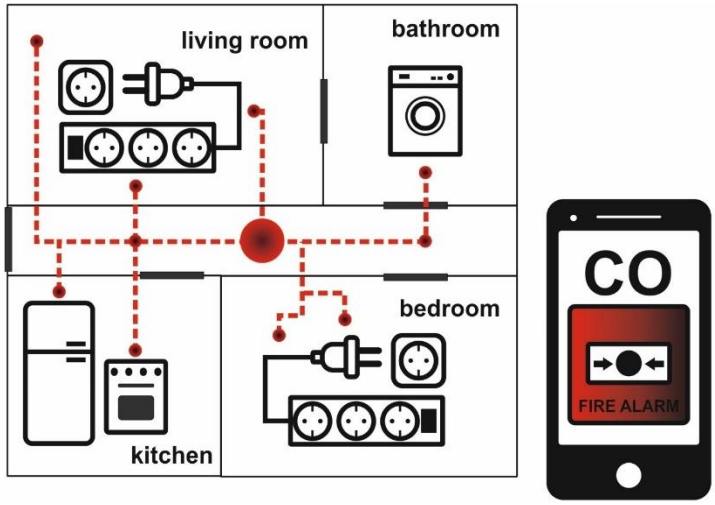

Abb. 1: Schematische Darstellung der vernetzten SmartFire Brandmelder auf Basis der CO-Erkennung im Einsatz in einem Privathaushalt.

Zur Umsetzung des Sensorprinzips bzw. Sensornetzwerks wurden im Rahmen des Projekts folgende Hauptziele definiert:

1) Detektion von CO in für Frühbrände typischen Gaskonzentrationen
2) Entwicklung einer kolorimetrischen Indikatorschicht zum Nachweis von CO
3) Entwicklung eines miniaturisierten Gassensorchips mit einem geringen Stromverbrauch
4) Interoperabilität mit bestehenden Smart-Home-Hubs

1.2 Wissenschaftlicher und technischer Stand kolorimetrischer CO-Gassensoren

Im Rahmen des Projekts soll am Fraunhofer IPM eine Indikatorschicht zum Nachweis von CO entwickelt werden. CO besitzt im Gegensatz zu anderen toxischen Gasen keine Warnwirkung, da es geruchs- und farblos ist. Unter der Verwendung des Prinzips der Kolorimetrie kann durch die Bestimmung der Farbeigenschaft einer gassensitiven Schicht eine quantitative Bestimmung des Zielgases CO erfolgen. Grundlage kolorimetrischer Messungen sind in der Regel funktionelle Farbstoffe bzw. Farbmittel, deren Farbeigenschaft an eine bestimmte chemisch-analytische Eigenschaft gebunden ist. Untersuchungen zu funktionellen Farbmitteln, die aufgrund einer chemischen Reaktion mit einem bestimmten Zielgas ihre Farbe ändern gibt es schon seit einiger Zeit. Die wohl bekanntesten, kolorimetrischen Gassensoren sind Gasmessröhrchen wie sie u a. von der Firma Dräger Safety entwickelt und kommerziell vertrieben werden. Im Rahmen der CO-Detektion werden diese u. a. von der Feuerwehr zur Bestimmung der CO-Konzentration bei Bränden eingesetzt. Die ersten Vorläufer der heutigen Gasmessröhrchen wurden bereits 1919 zum Patent angemeldet [1]. Gasmessröhrchen bestehen aus einem gassensitiven Material, welches in ein Glasröhrchen eingebettet ist. Durch das Abschmelzen der Enden des Glasröhrchens ist das gassensitive Material bis zu dessen Einsatz chemisch inert verpackt. Zur Messung der Zielgaskonzentration werden die Enden aufgebrochen und die Umgebungsluft wird mit Hilfe einer Pumpe durch das Röhrchen gesaugt. Die Messdauer und der Volumenstrom sind definiert und anhand einer aufgedruckten Skala kann durch die Länge des Farbumschlags die Konzentration des Zielgases aus der Umgebungsluft bestimmt werden. Abbildung 2 zeigt ein Gasmessröhrchen der Firma Dräger unter der Verwendung von Diiodpentoxid als Indikatormaterial [1]. Die Farbreaktion mit CO verläuft in diesem Beispiel irreversibel. Ein weiteres Beispiel für einen kolorimetrischen CO-Sensor ist das Sensoretikett der Firma Design4Pilots [2], das zur Überwachung der CO-Konzentration im Cockpit zum Einsatz kommt (Kleinflugzeugen). CO entsteht bei einer unvollständigen Verbrennung, ist eine geruchsloses Gas und kann bei einem Maschinenschaden leicht unbemerkt in das Cockpit gelangen. Nachteil dieser Sensoren ist, dass der Pilot nicht aktiv gewarnt wird und die Farbänderung optisch anhand eines Farbvergleichs ausgewertet werden muss.

Abb. 2: Sensoretikett der Fa. Design4Pilots [2] zum Nachweis von CO in Kleinflugzeugen (links) und Gasmessröhrchen der Fa. Dräger Safety [1] zum Nachweis der CO-Entstehung bei beispielsweise Bränden (rechts).

1.3 Ablauf des Vorhabens

Mit dem Ziel die Anforderungen und die Spezifikationen des geplanten SmartFire Brandmelders zu definieren (kolorimetrisches CO-Sensorelement und Smart-Home-Netzwerkmodul), wurde zu Projektbeginn im Rahmen des Kick-off Meetings am 27.11.2020 mit allen beteiligten Projektpartnern zunächst ein gemeinsames Lastenheft erstellt. Basierend auf dem Lastenheft, wurden im Rahmen einer Literaturrecherche geeignete Indikatoren zum Nachweis von CO adressiert und der Fokus bereits zu Projektbeginn auf bi-nukleare Rh-Komplexe und dessen Einbettungsmaterialien gelegt. Zur Abscheidung des gassensitiven Materials auf Waferlevel wurden zwei unterschiedliche Abscheidungsmethoden (Siebdruck und Inkjet) am Fraunhofer IPM gemeinsam mit der Firma Notion Systems verfolgt und die Materialentwicklung dementsprechend angepasst. Der miniaturisierte GaN-Chip bestehend aus LED und Detektor wurde an die Farbmetrik der gassensitiven Schicht angepasst und im Reinraum der TU Braunschweig mikrosystemtechnisch realisiert. Nach Fertigstellung des Sensorchips wurden diese Fraunhofer IPM für erste Beschichtungsversuche zur Verfügung gestellt, parallel dazu erfolgten Bondversuche bei einem Unterauftragnehmer der TU Braunschweig. Nach erfolgreicher Umsetzung wurden die bereits aufgebauten Sensorchips am Fraunhofer IPM mit unterschiedlichen gassensitiven Materialien beschichtet und dem Projektpartner Sensotran zur Validierung des Gesamtsystems und zur gasabhängigen Charakterisierung bereitgestellt. Parallel zu den Arbeiten realisierte die Firma Scemtec Transponder Technologie die drahtlose Kommunikation, die Stromversorgung für den autonomen Betrieb, die Anbindung an Smart-Home-Dienste und die Übertragung der Daten in die Cloud. Aufgrund der aufkommenden Corona-Pandemie, des Verlusts des KMU-Status eines Projektpartners sowie eines großflächigen Wasserschadens einer benötigten Infrastruktur beantragte das Projektkonsortium eine Verlängerung der Projektlaufzeit von insgesamt 12 Monaten zur Erreichung der Projektziele.

1.4 Zusammenfassung der wissenschaftlich-technischen Ergebnisse

Im Rahmen des Projekts beschäftigte sich Fraunhofer IPM mit der Entwicklung einer kolorimetrischen Indikatorschicht zum Nachweis von Kohlenstoffmonoxid (CO). Zu Projektbeginn wurden verschiedene bi-nukleare Rhodium (Rh)-Komplexe synthetisiert und gasabhängig charakterisiert und die Synthesen im Laufe des Projekts erneut wiederholt und optimiert. Die Rh-Komplexe besitzen die Eigenschaft ihre Farbe bei Anwesenheit von CO mittels eines Ligandenaustauschs reversibel von violett zu gelb zu ändern. Für die Abscheidung der gassensitiven Farbstoffe auf dem Sensorsubstrat wurden im Rahmen des Projekts verschiedene Trägermatrizen entwickelt, die den Farbstoff an der Oberfläche binden, CO-permeabel sind und die Farbreaktion unterstützen und auch den Anforderungen des gewählten Druckverfahrens entsprechen. Hierfür wurden unterschiedliche farbstoffkompatible Lösungsmittel und Einbettungsmaterialen genauer betrachtet und hinsichtlich ihrer Druckbarkeit mittels Inkjet und Siebdruck untersucht. Im Rahmen von Langzeittests wurden Teststrukturen über einen Zeitraum von 64 Tagen gasabhängig charakterisiert. Kapitel 2 enthält eine ausführliche Darstellung der erzielten Ergebnisse.

2 Detaillierter Bericht der wissenschaftlich-technischen Ergebnisse

2.1 Produktspezifikationen

Zu Projektbeginn wurden die Produktspezifikationen des kolorimetrischen CO-Sensors und des kabellosen Smart-Home-Netzwerkmoduls im Rahmen eines Lastenhefts festgehalten. Zwei verschiedene Anwendungsszenarien wurden hierfür verfolgt: Verwendung als OEM (Original Equipment Manufacturer) CO-Modul und als kabelloses Smart-Home integriertes Gerät. Die Verwendung als OEM CO-Modul beschreibt die Installation des Sensors in Produkte die als mögliche Zündquelle dienen könnten oder nah an einem möglichen Entstehungsherd verbaut sind (Waschmaschine, Wasserkocher, Steckdosenleiste etc.) um die Entstehung eines Brandes bereits im frühen Stadium über ein breites Netzwerk an CO-Sensoren detektieren zu können. Die Spezifikation für die Integration des Sensors in ein Smart-Home-System wurden an dieser Stelle nicht exakt definiert (Kommunikationsstandard, Benutzeroberfläche, etc.), da diese erst im Laufe des Projekts definiert wurden.

Folgende Betriebsbedingungen wurden für beide Anwendungsszenarien festgelegt:

Temperaturbereich: 0 – 45 °C / Relative Luftfeuchte: 30 – 95 %

		Should have	Nice to have
(a) Colorimetric CO sensor and fire alarm:			
	Detection range and limits	0-100 ppm	
	Resolution	1 ppm	500 ppb
	Accuracy	+- 5%	2%
	Alarm Limit	10 ppm	10 ppm
	Selectivity	Alcohols, NH3, RH, Particles, Oils	Alcohols, NH3, RH, Particles, Oils
Qualitative expectations (Sensor)			
	Type of color dyes for the gas detection	Reversible	Reversible
	Optical properties (wavelength)	450-470nm	450-470nm
	Intensity	TBD	TBD
	Gas response time	20 seconds	15 seconds
	Acquisition and sampling time	20 seconds	10 seconds
	Response t90	10 minutes	5 minute
	Data management, signal processing	<1 sec	<1 sec
	Size and portability	2,54 x 2,54 cm	2 cm diameter
	Power consumption	<1mW	<500uW
	Lifetime	3 years	5 years
	Connectivity	UART, I2C	UART, I2C
	Calibration methods and requirements	2 point	2 point
	Level of certification	based on DIN EN 50291-1 (Gas detectors – Electrical apparatus for the detection of carbon monoxide in domestic premises)	based on DIN EN 50291-1 (Gas detectors – Electrical apparatus for the detection of carbon monoxide in domestic premises)
	Test conditions	based on DIN EN 50291-1: Air with 300 ppm (100 ppm) CO should cause alarm after within 3 min (40 min). Subsequent operation under pure air should reset the alarm within 6 min.	based on DIN EN 50291-1: Air with 300 ppm (100 ppm) CO should cause alarm after within 3 min (40 min). Subsequent operation under pure air should reset the alarm within 6 min.
	Techniques to produce the devices	Mass produccible	
	Target costs for market (10.000 units)	TBD	TBD

Tab. 1: Zielspezifikationen des kolorimetrischen CO-Sensors. Das OEM-Modul ermöglicht es die digitale Information bezgl. der CO-Konzentration bereitzu-stellen.

		Should have	Nice to have
(b) Smart-home network wireless module and its software:			
	Duty cycle with measurment	20 seconds	10 seconds
	Duty cycle with remote units	1 day	1 hour
	Communication standad	To be defined during the project	To be defined during the project
	Size and portability	8,5 x 5 cm	5 x 5 cm
	Power consumption	JF	JF
	Lifetime	3 years	5 years
	Communications range	30 meters	10 meters
	Multi node networking	No	Yes
	Requirement for wireless communication standard	Yes	Yes
	Requirement for smart home standard	Yes	Yes
	Temperature range	-10ºC to 45ºC	-15ºC to 50ºC
	Description of the user interface and the media development	TBD	TBD
	Target costs for market	20€	10€

Tab. 2: Spezifikationen des Smart-Home-Netzwerk-Moduls und der Software. Diese beinhalten alle Bauteile und Elektronik, die zur Umsetzung eines Sensornetzwerks benötigt werden, um den Benutzer zu erkennen, mit ihm zu interagieren und Messwerte und Alarme bereitzustellen.

2.2 Entwicklung des gassensitiven Materials zum Nachweis von CO

Bezogen auf die Anforderungen zur Detektion von CO im Brandfall war es das Ziel von Fraunhofer IPM ein gassensitives Material (Farbmittel + Trägermatrix) zu entwickeln, welches den im Rahmen des Lastenhefts definierten Anforderung entspricht. Hierzu wurde zunächst eine ausführliche Literaturrecherche durchgeführt, um mögliche Indikatoren und Trägermaterialien zu benennen.

Folgende Eigenschaften wurden bei der Recherche berücksichtigt:

- Reversibilität des CO-Indikators
- Hohe Selektivität und Empfindlichkeit ggü. CO
- Stabilität ggü. Umwelteinflüssen wie UV-Strahlung, Feuchtigkeit oder Temperaturschwankungen
- Verdruckbarkeit des Trägermaterials (Lösungsmittel + Polymer)
- Optische Eigenschafen des gassensitiven Materials

Die ersten Beschreibungen des kolorimetrischen Nachweises von CO gehen auf das Jahr 1928 zurück, als Diiodpentoxid zur Bestimmung des gelösten CO-Gehalts im Blut eingesetzt wurde [3]. Aufgrund der irreversiblen Reaktion mit CO wurde das Material im Rahmen des Projekts jedoch nicht näher betrachtet. Ferner sind Palladium-Ammoniummolybdat-Verbindungen mit verschiedenen Zusätzen als Indikatoren für die CO-Bestimmung bekannt, die sich durch den Kontakt mit dem Zielgas von gelb nach blau (Molybdänblau) verfärben [4]. Komplexe Verbindungen und Metallporphyrine oder Metallphthalocyanine können ebenfalls für den Nachweis von CO (und NO_2) zum Einsatz kommen. Die Reaktion mit diesen Metallverbindungen verläuft häufig reversibel. Die CO-empfindliche und vollständig reversible Reaktion bi-nuklearer Rhodium(Rh-)komplexe wurde erstmals 2010 beschrieben [5]. Diese Komplexe besitzen die Eigenschaft, unter Anwesenheit von CO ihre Farbe, von lila über rot zu gelb, reversibel zu ändern. Aufgrund ihrer vielversprechenden Sensoreigenschaft [6] lag der Fokus der durchgeführten Untersuchungen auf verschiedenen Modifikationen dieses Komplexes.

2.2.1 Farbmittelsynthese

Für die Detektion von CO wurden verschiedene bi-nukleare Rhodiumkomplexe im Labor synthetisiert. Diese Komplexe besitzen die Eigenschaft bei Anwesenheit von CO mittels eines Ligandenaustauschs ihre Farbe reversibel zu ändern. Abbildung 3 zeigt die Grundstruktur der synthetisierten Rhodiumkomplexe.

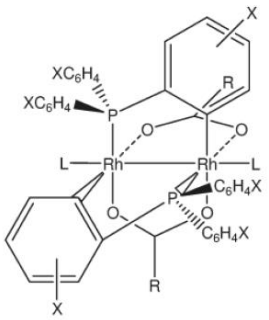

Abb. 3: Grundstruktur der synthetisierten Rhodiumkomplexe.

Das Zentrum der Koordinationsverbindung bilden zwei Rhodiumatome, an die zwei Carboxy-Gruppen und zwei Triphenylphosphine gebunden sind. Die Liganden in axialer Position sind jeweils einfach an ein Rhodiumatom koordiniert. Als Liganden kommen hier u. a. Essigsäure, Trifluoressigsäure, Pivalinsäure und Wasser in Frage. Bei der Reaktion mit CO kommt es zu einem schrittweisen Austausch der axialen Liganden mit CO. Diese bleiben jedoch über Wasserstoffbrückenbindungen an die Carboxy-Gruppen gebunden und ermöglichen die Reversibilität der Reaktion. Voruntersuchungen haben gezeigt, dass die Rückreaktion mit Trifluoressigsäure im Vergleich zu Wasser deutlich schneller abläuft, daher wurde hier der Schwerpunkt gelegt. Durch die Variation der an die Phosphine gebunden Reste, kann zusätzlich Einfluss auf die Elektronendichte am Rhodium genommen werden.

Für die Synthese wurde Rhodium(II)-Acetat Dimer mit zwei Äquivalenten des jeweiligen Phosphins in Toluol gelöst, Essigsäure hinzugegeben und die Reaktionsmischung für drei Stunden unter Stickstoffatmosphäre bei 120 °C refluxiert. Zu Beginn hat das Reaktionsgemisch eine rotbraune Farbe (siehe Abbildung 4), nach ca. 30 Minuten kommt es durch das Refluxieren zu einer Violettfärbung (siehe Abbildung 5). Nach Destillation unter Vakuum bei 40–50 °C mit einer Kühlfalle wird das Produkt in eine Kristallisierschale überführt und zum Abdampfen bzw. Trocknen im Abzug ruhen gelassen. Resultat ist ein violettes Pulver (siehe Abbildung 6).

Abb. 4: Aufbau zur Synthese der Rh-Komplexe. Die Ausgangsfärbung der Reaktionsmischung ist rotbraun.

Abb. 5: Aufbau zur Synthese der Rh-Komplexe. Violettfärbung der Reaktionsmischung.

Abb. 6: Farbmittelausbeute des Rh-Komplexes aus Synthese 3.

Folgende Farbmittel wurden im Rahmen von SmartFire synthetisiert:

- Rh-Komplex – Synthese 1 (30.11.2020)
  Di[tris(4-fluorophenyl)phosphino]rhodium(II)-acetat Dimer Di-Ethansäure

- Rh-Komplex – Synthese 2 (14.12.2020)
  Di[tris(3-fluorophenyl)phosphino]rhodium(II)-acetat Dimer Di-Ethansäure

- Rh-Komplex – Synthese 3 (29.04.2021)
  Di(Triphenylphosphino)rhodium(II)-acetat Dimer Di-Ethansäure

- Rh-Komplex – Synthese 4 (25.11.2021)
  Di[tris(3-fluorophenyl)phosphino]rhodium(II)-acetat Dimer Di-Ethansäure

- Rh-Komplex – Synthese 5 (08.12.2021)
  Di(Triphenylphosphino)rhodium(II)-acetat Dimer Di-Ethansäure

- Rh-Komplex – Synthese 6 (02.11.2022)
  Di[tris(3-fluorophenyl)phosphino]rhodium(II)acetat Dimer Di-Ethansäure

- Rh-Komplex – Synthese 7 (01.06.2023)
  Di[tris(3-fluorophenyl)phosphino]rhodium(II)acetat Dimer Di-Ethansäure

- Rh-Komplex – Synthese 8 (01.06.2023)
  Di(Triphenylphosphino)rhodium(II)-acetat Dimer Di-Ethansäure

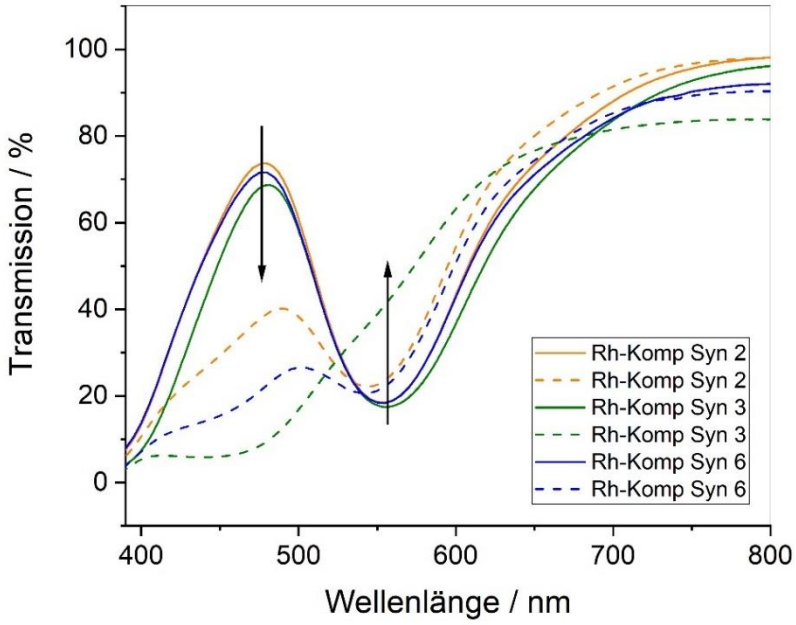

Abb. 7: Vergleich der Transmissionsspektren der Rh-Komplexe aus Synthese 2, 3 und 6 in Ethanol vor (durchgezogene Line) und nach (gestrichelte Linie) dem Durchleiten von 100 ppm CO in synthetischer Luft für 60 Minuten.

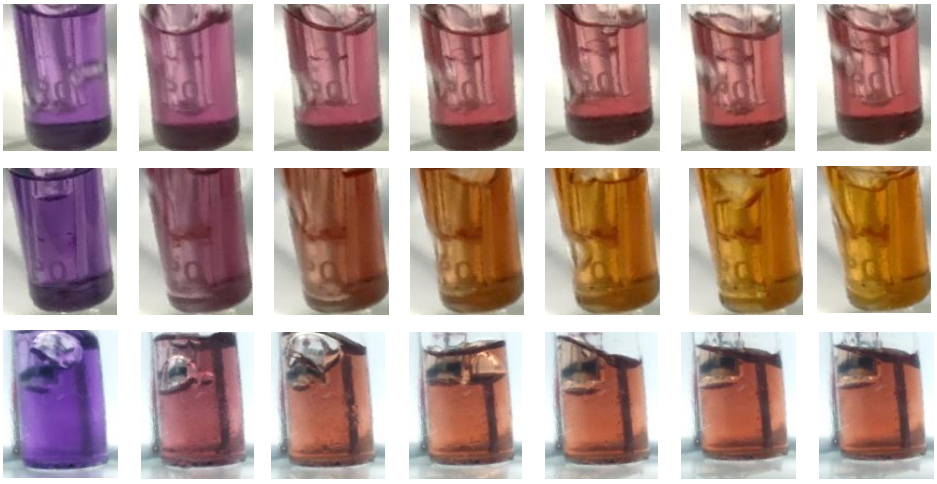

Abb. 8: Kameraaufnahmen der Farbänderung der Rh-Komplexe aus Synthese 2, 3 und 6 unter Beaufschlagung von 100 ppm CO in synthetischer Luft.

Für einen unmittelbaren Vergleich der Synthesen wurden alle im Rahmen des Projekts hergestellten Rh-Komplexe zunächst hinsichtlich ihrer gasochromen Reaktion in Lösung (Lösungsmittel abhängig vom gewählten Ansatz) untersucht und mittels UV/Vis-Spektroskopie charakterisiert. Abbildung 7 zeigt die Änderung des Transmissions-spektrum dreier ausgewählter Synthesen (gelöst in Ethanol) gegenüber 100 ppm CO, welches für 60 Minuten durch die Lösung geleitet wurde. Die in Ethanol gelösten Rh-Komplexe zeigen ihre größte Transmissionsänderung in einer Wellenlänge von ~475 nm. Der Rh-Komplex aus Synthese 3 zeigt die größte Farbänderung aufgrund der Exposition von 100 ppm CO mit einem Delta von ~60 %. Der Vergleich zeigt eine Zunahme der Sensitivität von Synthese 6 gegenüber Synthese 2. Aufnahmen der CO-bedingten Farbänderung der Komplexe sind in Abbildung 8 dargestellt. Auf Grundlage verschiedener gasabhängigen Charakterisierungen wurden die weiteren Entwicklungen mit dem Rhodiumkomplex Di(Triphenylphosphino)rhodium(II)-acetat Dimer Di-Ethansäure der Synthesen 3 und 7 durchgeführt.

2.2.2 Farbmittelmatrix

Für die Herstellung des kolorimetrischen CO-Sensors sind die optischen Eigenschaften der Matrix von großer Bedeutung. Damit es zu keinem großen Informationsverlust kommt, sollte die Matrix eine möglichst hohe Transparenz aufweisen. Zudem muss sie eine hohe Gaspermeabilität besitzen und mit dem Farbstoff kompatibel sein.

Folgende Eigenschaften sollte die gassensitive Schicht erfüllen:

- Gaspermeabilität gegenüber dem Zielgas
- Langzeitstabilität gegenüber UV-Strahlung, Luftfeucht und Temperaturänderungen
- Gute Haftungseigenschaften auf der Substratoberfläche, homogene Schichtbildung
- Farbstoffkompatibilität
- Geeignete optische Eigenschaften wie z. B. Transparenz
- Konformität gegenüber REACH und RoHS

In vorherigen Arbeiten wurden in Zusammenhang bereits verschiedene Rh-Komplexe hinsichtlich ihrer Kompatibilität gegenüber verschiedenen transparenten Polymeren untersucht: Polyvinylchlorid, Polyvinylbutyral, Polystyrol, Polyvinylpyrrolidon, Polymethylmethacrylat, Polydimethylsiloxan, Ethylcellulose und Cyanacrylat. Ethylcellulose unter der Verwendung von Ethanol als Lösungsmittel zeigte im Rahmen der Untersuchungen das vielversprechendste Ergebnis.

Zur Abscheidung des gassensitiven Materials mittels Druckverfahren, muss die Farbstoff-Matrix-Kombination in eine druckbare Paste überführt werden. Hierfür müssen druckverfahrensspezifische Eigenschaften wie bzw. Viskosität, Oberflächenspannung, pH-Wert, Verdunstungsverhalten etc. berücksichtigt werden und verfahrenstypische Phänomene durch die Zugabe von Additiven kontrolliert werden.

Abbildung 9 zeigt den Aufbau zur Herstellung der Grundmatrix. Dazu wird das Ethylcellulose-Pulver nach und nach in einem Wasserbad bei 40 °C unter Rühren gelöst. Der Erweichungspunkt der Ethylcellulose wird durch die Zugabe eines Weichmachers gesenkt.

Abb. 9: Aufbau zur Herstellung der Ethylcellulose-Matrix. Unter stetigem Rühren wird das Polymer sukzessive in einem Wasserbad bei 40 °C gelöst.

2.3 Abscheidung des gassensitiven Materials mittels Druckverfahren

Im Rahmen der Entwicklung wurden zwei verschiedene Druckverfahren (Siebdruck und Inkjet) zur Herstellung der gassensitiven Schicht verwendet und einander gegenübergestellt. Die beiden Druckverfahren unterscheiden sich grundlegend. Der Inkjet ist ein kontaktloses Druckverfahren und kann im Gegensatz zum Siebdruck ohne Druckformherstellung auskommen. Zur Abscheidung des gassensitiven Materials mittels dieser Druckverfahren, muss die Farbstoff-Matrix-Kombination in ein druckbares Material überführt werden. Während für den Inkjet meistens Tinten hergestellt werden, die wenig oder kein Bindemittel enthalten, werden im Siebdruck meist höherviskose Pasten mit einem hohen Bindemittelanteil verwendet. Das Bindemittel bzw. das Matrixmaterial trägt somit zur Druckbarkeit des gassensitiven Materials aber auch zur generellen Funktion der sensitiven Schicht bei. Druckverfahrensspezifische Eigenschaften wie z. B. Viskosität, Oberflächenspannung und pH-Wert müssen zudem berücksichtigt werden und verfahrenstypische Phänomene (wie z. B. Coffee-Ring-Effekt, Thixotropie oder Schaumbildung) durch die Zugabe von Additiven, kontrolliert werden. Die Funktionalität der Schicht und deren Realisierbarkeit mittels dem gewählten Druckverfahren stehen sich folglich häufig komplementär gegenüber. Im Rahmen des Projekts kamen der Materialdruck DMP-2831 der Firma Fujifilm Dimatix (Inkjet) und der Thieme Lab 1000 der Thieme GmbH und Co. KG (Siebdruck) für die Materialentwicklung zum Einsatz (vgl. Abbildung 10) [7, 8]. Für die Herstellung der Siebdruckform wurden quadratische Teststrukturen auf ein 130-30 PE-Gewebe fotomechanisch aufgebracht. Abbildung 11 zeigt eine gedruckte Teststruktur des Rh-Komplexes zum Nachweis von CO.

Abb. 10: Für die Schicht-entwicklung und -produktion verwendeten Drucker: Piezo-Inkjet-Drucker [8] (links) und Präzisionssiebdruckmaschine [7] (rechts).

Die Bewertung der Druckversuche zeigt, dass die Siebdruckschichten im Vergleich zu den Inkjet-Druckschichten zum gegenwärtigen Stand eine höhere Sensitivität gegenüber dem Zielgas aufweisen. Dies ist u. a. auf den verwendeten Inkjet-Druckkopf zurückzuführen. Der Druckkopf besitzt ein Tropfenvolumen von 10 pl und für einen erfolgreichen Druck musste der Anteil der Polymermatrix im Vergleich zur Siebdruckpaste deutlich reduziert werden und es wurden u. a. dünnere Schichtdicken erzielt. Allerdings lässt dieser Vergleich aufgrund der Vielzahl an Parametern keine allgemeingültige Aussage zu, sodass Parameter wie Fertigungskapazität und -kosten für die Wahl des Fertigungsprozesses darüber hinaus für die Entwicklung im Vordergrund stehen.

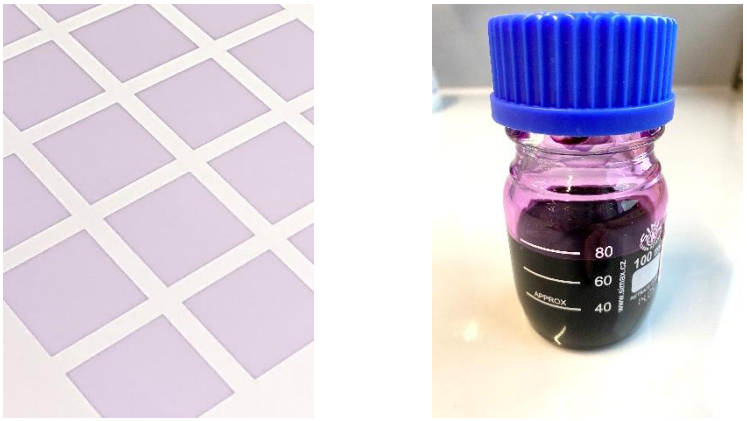

Abb. 11: Quadratische Teststrukturen des Rh-Komplexes zum Nachweis von CO hergestellt mittels Siebdruckverfahrens (links) und verwendete Siebdruck-paste (rechts).

2.4 SmartFire-Chip-Beschichtung

Die beiden Druckverfahren eignen sich zur Bedruckung der Sensorchips auf Waferlevel. Für Vorabuntersuchungen sollen jedoch bereits aufgebaute Sensorchips beschichtet werden, sodass das gassensitive Material für die Funktions- und Haftungstests zunächst pipettiert wurde. Die Abbildung 12-15 zeigen pipettierte Sensorschichten am Beispiel eines Indikators zum Nachweis von Ammoniak vor und nach der Beaufschlagung mit dem Zielgas. Der Indikator zeichnet im Vergleich zum Rh-Komplex durch eine größere

Farbänderung im sichtbaren Wellenlängenbereich des Lichts aus und das Zielgas kann während der mikroskopischen Untersuchung deutlich einfacher beaufschlagt werden. In den nachfolgenden Aufnahmen sind zwei verschiedene Modifikation des entwickelten Sensorchips zu sehen, die Fraunhofer IPM von der TU Braunschweig zu Testzecken zur Verfügung gestellt wurden. Die Abbildungen 16 und 17 zeigen bereits aufgebaute Sensorchips, die für eine gasabhängige Charakterisierung beim Projektpartner Sensotran mit einem CO- und einem NH_3-sensitven Material beschichtet wurden.

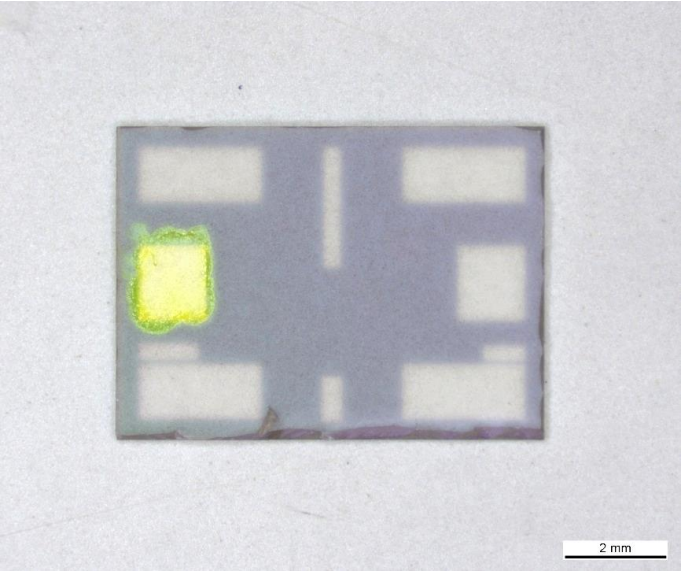

Abb. 12: „SmartFire“ Chip Variante 1. Aufbringung des gassensitiven Materials (0,2 µl) auf die Saphir-Unterseite des Chips am Beispiel einer Paste zum Nachweis von Ammoniak. Die Abbildung zeigt die gassensitive Schicht vor der Beaufschlagung mit dem Zielgas (gelb).

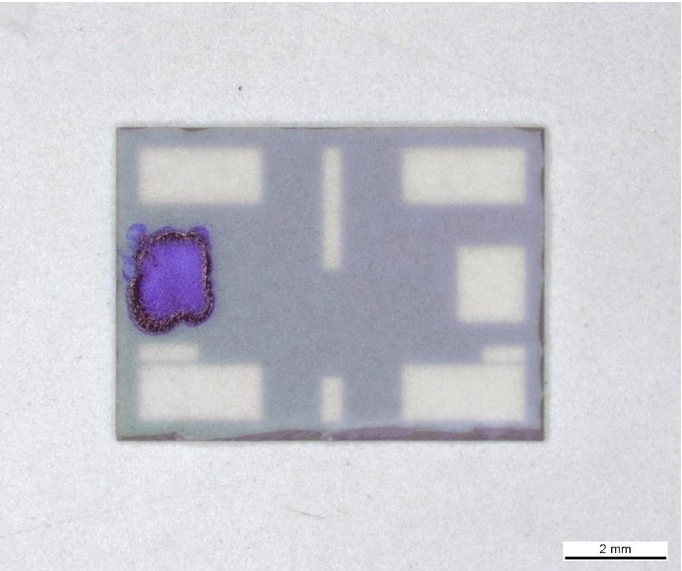

Abb. 13: „SmartFire“ Chip Variante 1. Aufbringung des gassensitiven Materials (0,2 µl) auf die Saphir-Unterseite des Chips am Beispiel einer Paste zum Nachweis von Ammoniak. Die Abbildung zeigt die gassensitive Schicht nach der Beaufschlagung mit dem Zielgas (blau).

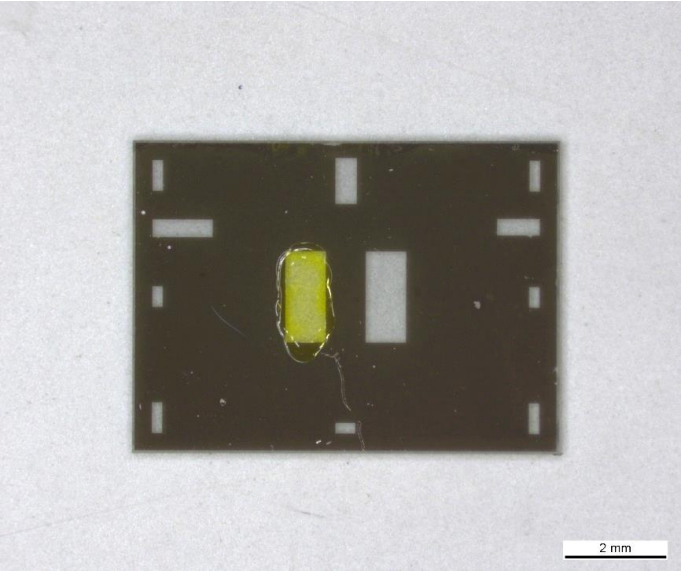

Abb. 14: „SmartFire“ Chip Variante 2. Aufbringung des gassensitiven Materials (0,2 µl) auf die Chromöffnung auf der Vorderseite des Chips am Beispiel einer Paste zum Nachweis von Ammoniak. Die Abbildung zeigt die gassensitive Schicht vor der Beaufschlagung mit dem Zielgas (gelb).

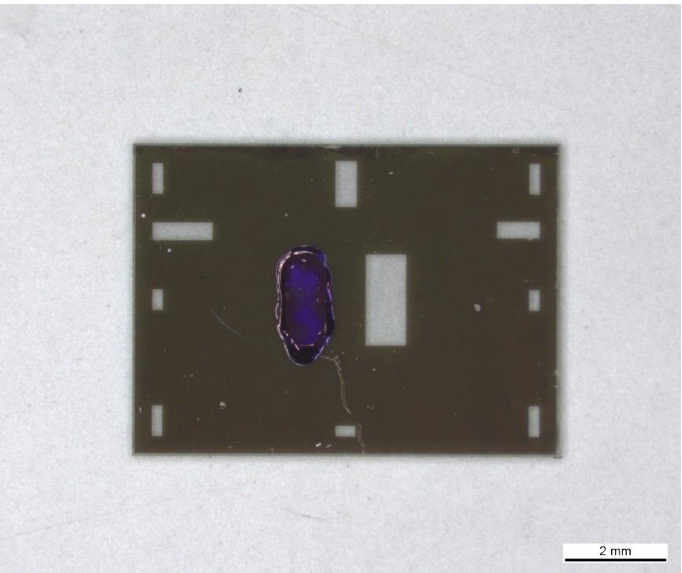

Abb. 15: „SmartFire“ Chip Variante 2. Aufbringung des gassensitiven Materials (0,2 µl) auf die Chromöffnung auf der Vorderseite des Chips am Beispiel einer Paste zum Nachweis von Ammoniak. Die Abbildung zeigt die gassensitive Schicht nach der Beaufschlagung mit dem Zielgas (blau).

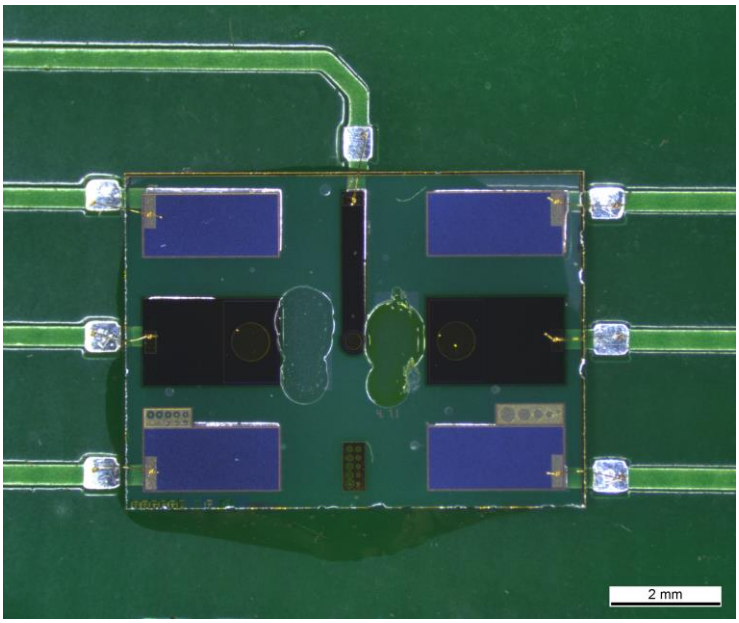

Abb. 16: „SmartFire“ Chip Variante 2. Aufbringung des NH_3-sensitiven Materials auf einen bereits aufgebauten Chip für die Vermessung der Sensorperformance beim spanischen Projektpartner Sensotran.

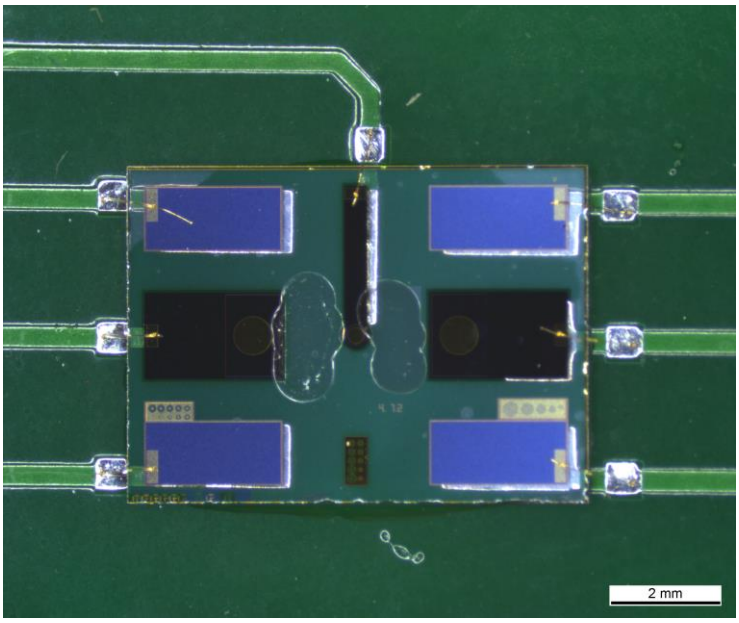

Abb. 17: „SmartFire“ Chip Variante 2. Aufbringung des CO-sensitiven Materials auf einen bereits aufgebauten Chip für die Vermessung der Sensorperformance beim spanischen Projektpartner Sensotran.

2.5 Sensorverhalten unter Brandbedingungen

Parallel zu der Charakterisierung der aufgebauten Sensoren beim Projektpartner Sensotran in Barcelona wurden am Fraunhofer IPM gasabhängige Messungen mit der entwickelten Sensorschicht am UV/Vis-Spektrometer durchgeführt. Die durchgeführten Experimente zielen auf eine Charakterisierung Sensors in einer brandgasähnlichen Umgebung ab. Abbildung 18 zeigt eine Beispielmessung mit einer mehrlagig gedruckten Sensorschicht hergestellt durch das Siebdruckverfahren. Diese wurde

zunächst stufenweise mit 30-240 ppm CO beaufschlagt, unter konstant halten der letzten Konzentrationsstufe CO wurden die Gase CO_2 (1-3 %) und NH_3 (400 ppb-1,2 ppm) beaufschlagt. Der Sensor zeigt keine Querempfindlichkeit der auf CO_2 und NH_3. Nach dem Spülen der Messkammer mit synthetischer Luft zeigt der Senor die gewünschte reversible Sensorreaktion.

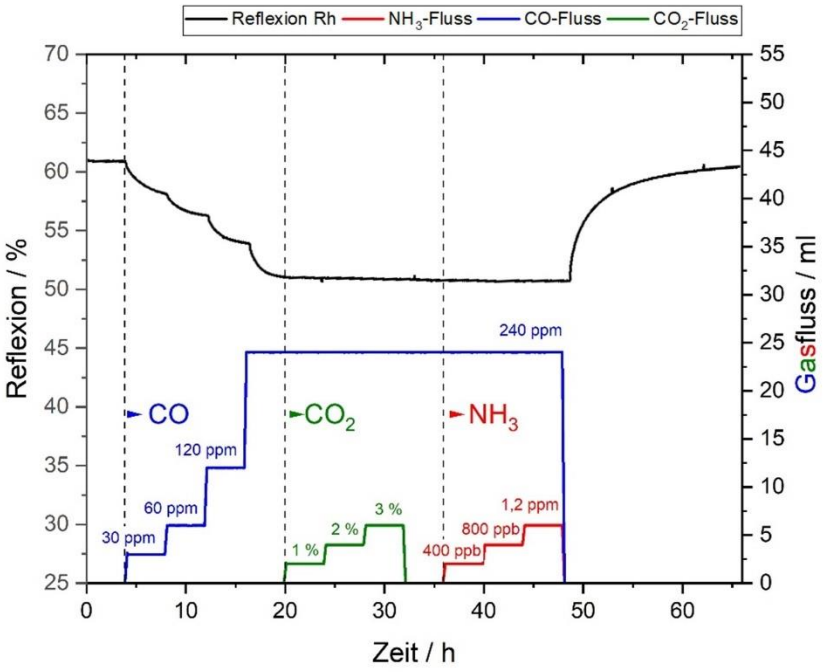

Abb. 18: Simulation der Entstehung von Brandgasen unter der Beaufschlagung von CO und möglichen interferierenden Gasen (CO_2 und NH_3) bei einer relativen Luftfeuchte von 40 %.

2.6 Langzeittests

Die Langzeitstabilität ist ein entscheidender Faktor für den Einsatz von chemischen Sensoren in unterschiedlichen Anwendungsbereichen. Gerade das Farbmittel unterliegt starken Alterungseffekten. Schwankende Umgebungsbedingungen wie Änderung der Temperatur oder Luftfeuchte haben einen Einfluss auf die gasochrome Reaktion. Auch UV-Strahlung kann zum Bleichen der sensitiven Schicht und damit zu einer Verminderung der Sensitivität führen und schließlich zum Verlust der gasochromen Reaktion. Viele Einflüsse können durch die zielgerichtete Auf- und Verbindungstechnik, bzw. das geeignete Housing vermindert werden.

Durch den Unterauftragnehmer SuS Elektronik Produkt GmbH der TU Braunschweig wurden Alterungstests anhand von gedruckten Teststrukturen durchgeführt. Für die Tests wurden Messsysteme des Fraunhofer IPM zur Verfügung gestellt und mit den entsprechenden Proben bestückt. Die Herstellung der gassensitiven Schichten erfolgte durch das Siebdruckverfahren. Der Aufbau des verwendeten Messsystems ist in Abbildung 19 zu sehen [9]. Durch die Verwendung von zwei Kanälen kann die gassensitive Schicht mit einer Referenzschicht (Schicht einer Paste ohne Farbstoff) verglichen werden. Änderungen, die durch das verwendete Matrixmaterial ausgelöst werden, können so minimiert werden.

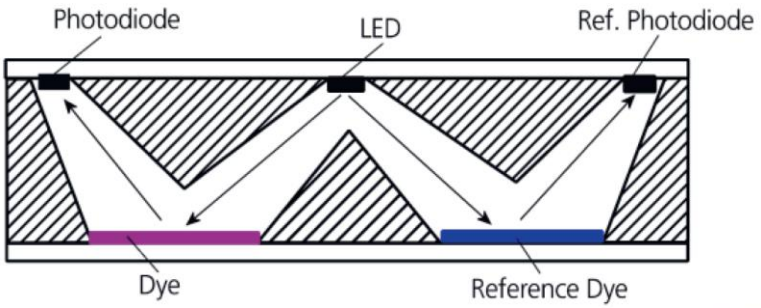

Abb. 19: Skizze des verwendeten Messaufbaus [9] für die Alterungstests. Der Rh-Komplex und die Referenzschicht werden mit einer LED der Wellenlänge 430 nm bestrahlt. Das reflektierte Licht wird mittels zweier Detektoren erfasst und miteinander verglichen (Mess- und Referenzkanal).

Über den gesamten Zeitraum der Messkampagne wurde eine Hälfte der Messsysteme bei 25 °C und die andere bei 35 °C in einer Klimakammer gelagert. Für die eigentlichen Messungen wurden jeweils 30 ppm CO über einen Zeitraum von 15 Minuten beaufschlagt. Vor und nach der Beaufschlagung wurden die Messaufbauten mit Raumluft gespült, um das CO wieder aus dem Sensorsystem zu entfernen. Im Rahmen der Messkampagne wurde jedes Sensorsubstrat insgesamt zehnmal für 15 Minuten mit 30 ppm CO beaufschlagt.

In regelmäßigen Abständen wurde die Änderung der Farbstoffe gegenüber dem Zielgas vermessen. Da aus Vorversuchen eine deutliche Alterung des Farbstoffes innerhalb der ersten Tage bekannt ist, wurden die Messungen Anfangs in kürzeren Abständen durchgeführt. In Abbildung 20 und 21 sind die gemessen Reflexionsänderungen über einen Zeitraum von zwei Monaten aufgetragen.

In Tabelle 3 ist die maximale Änderung der Reflexion der gedruckten Proben bei einer Wellenlänge von 430 nm notiert. Die Sensoren, gelagert bei 35 °C, zeigen zu Beginn eine durchschnittliche Reflexionsänderung von 4,45 %. Bei den Sensoren, die bei 25 °C gelagert wurden, dient eine Änderung von 3,50 % als Ausgangswert. Jedoch zeigen die folgenden Messungen deutlich, dass bei 35 °C eine schnellere Alterung des Farbstoffes erfolgt. So wurden bei diesen eine Reflexionsänderung von 0,02 % bei 430 nm nach einer Lagerung von 2 Monaten gemessen. Die bei 25 °C gelagerten Sensoren detektierten zum gleichen Zeitpunkt noch 0,22 % Reflexionsänderung.

Datum	25 °C Lagerung	35 °C Lagerung
15.11.2022	3,50 %	4,45 %
16.11.2022	2,6 %	0,85 %
18.11.2022	0,84 %	0,77 %
16.12.2022	0,32 %	0,13 %
17.01.2023	0,22 %	0,02 %

Tab. 3: Vergleich der Messwerte der gedruckten Sensorschichten ggü. der Exposition mit 30 ppm CO für 15 Minuten. Im Rahmen der Untersuchungen wurden die Sensoren für 64 Tage bei 25 °C und 35 °C in einer Klimakammer gelagert.

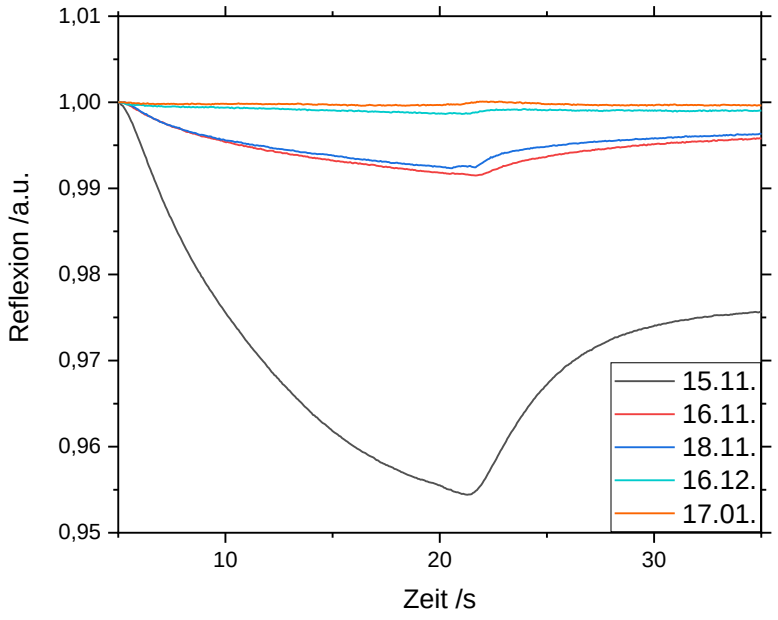

Abb. 20: Reflexionsänderung des Sensors nach einer Lagerung bei 25 °C Raumtemperatur gegenüber der Beaufschlagung von 30 ppm CO für 15 Minuten. Ab Minute 22 erfolgt ein Spülen der Kammer mit Raumluft.

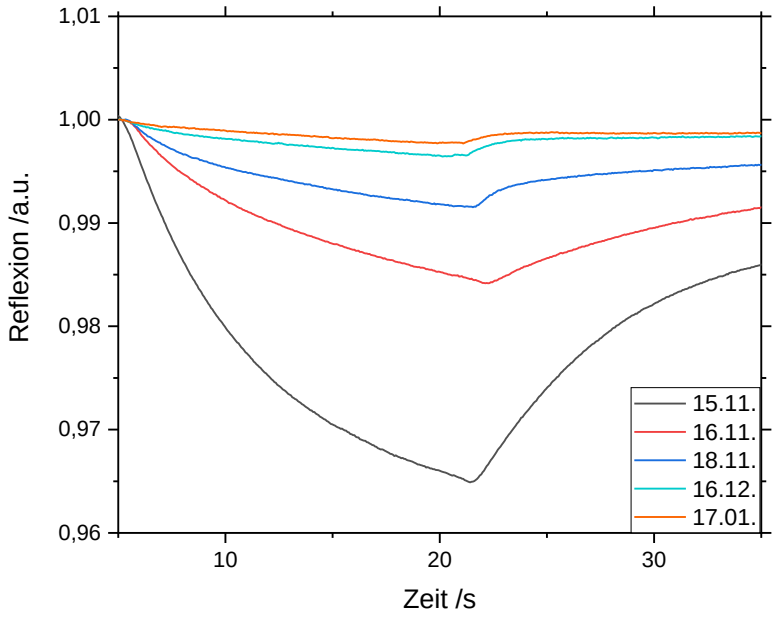

Abb. 21: Reflexionsänderung des Sensors nach einer Lagerung bei 35 °C Raumtemperatur gegenüber der Beaufschlagung von 30 ppm CO für 15 Minuten. Ab Minute 22 erfolgt ein Spülen der Kammer mit Raumluft.

3 Literatur

[1] *Dräger Safety AG & Co. KGaA:* Dräger-Röhrchen & CMS-Handbuch – Boden-, Wasser- und Luftuntersuchungen sowie technische Gasanalyse, 2018.

[2] *Design4Pilots:* Pilot Controller – Kohlenmonoxid Warner, 2023, https://www.eisenschmidt.aero/zubehoer/flugzeugzubehoer/sonstiges/5605/pilot-controller-kohlenmonoxid-warner.

[3] *Martinek, M.; Marti, W.:* Modified Jodine-Pentoxide Method for Determination of Carbon Monoxide in Air and Blood. *In:* 19 (1929), Heft 3, S. 293-298.

[4] *Shepherd, M.:* Rapid Determination of Small Amounts of Carbon Monoxide. *In:* 19 (1947), Heft 2, S. 77-81.

[5] *Esteban, J.; Ros-Lis, J.V.; Martínez-Máñez, R. et al.:* Sensitive and Selective Chromogenic Sensing of Carbon Monoxide by Using Binuclear Rhodium Complexes. *In:* Angewandte Chemie 122 (2010), Heft 29, S. 5054-5057.

[6] *Schmitt, K.; Tarantik, K.; Pannek, C. et al.:* Colorimetric Materials for Fire Gas Detection—A Review. *In:* Chemosensors 6 (2018), Heft 2, S. 14. https://doi.org/10.3390/chemosensors6020014.

[7] *THIEME GmbH & Co. KG:* THIEME LAB 1000, 2024, https://www.thieme-products.com/de-de/drucksysteme/serienbaureihen/thieme-lab-1000.

[8] *FUJIFILM:* Dimatix Material-Drucker DMP-2850, https://www.fujifilm.com/de/de/business/inkjet-solutions/inkjet-technology-integration/dmp-2850 [Zugriff am: 15.02.2024].

[9] *Weber, C.; El-Safoury, M.; Pannek, C. et al.:* Multispectral Readout System for Detecting Tiny Color Changes of Gas Sensitive Colorimetric Dyes. *In:* SMSI 2020 Conference – Sensor and Measurement Science International (2020), S. 205-206.