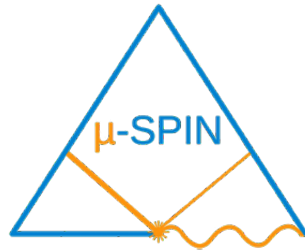


Schlussbericht

BMWK – Forschungsprojekt microSPIN



Zuwendungsempfänger: Ostbayerische Technische Hochschule Regensburg (OTH), Technische Hochschule Deggendorf (THD), Universität Regensburg (UR), SGB-Smit Regensburg (SGB), Gefasoft Regensburg (GS), Oelcheck Brannenburg (OEL), Toptica Gräfelfing (TOP), Solnovis Eggolsheim (SOL), Assoziierte Partner: Fuchs Schmierstoffe Mannheim, Messko (Maschinenfabrik Reinhausen) Oberursel

Förderkennzeichen: 03EN2003

Vorhabenbezeichnung: Verbundvorhaben: microSPIN – Entwicklung der Oberflächenplasmonenrezonanz Imaging (SPRi) – Messung zur energieeffizienten Standzeiterhöhung technischer Flüssigkeiten

Laufzeit des Vorhabens: 1.1.2020 – 31.7.2023

Vorgelegt beim Projektträger des BMWK: Projektträger Jülich Forschungszentrum Jülich

Beteiligte Wissenschaftler/Berichtsautoren

Prof. Dr. Rudolf Bierl (OTH, Projektleitung)
Peter Hausler (OTH), Dr. Thomas Hirsch (UR), Benedikt Schloder (THD), Dr. Bernd Christian (SGB), Matthias Aßmann (OEL), Christoph Heinzl (OEL), Gabriel Pfeilschifter (GS), Martin Winkler (SOL)

Gefördert vom Bundesministerium für Wirtschaft und Klima aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Erstautor.

Schlussbericht gemäß Anlage 2 zu Nr.3.2 BNBest-BMBF 98

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Inhaltsverzeichnis

I. Kurze Darstellung.....	3
1. Aufgabenstellung	3
2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde	3
3. Planung und Ablauf des Vorhabens	4
4. Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Beginn des Vorhabens	4
5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen.....	4
II. Eingehende Darstellung.....	5
1. Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele	5
2. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	17
3. Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans	17
4. Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen	18
5. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen	18

I.1 Aufgabenstellung

Öle sind ein wesentlicher Bestandteil moderner Industrieanlagen, Arbeitsmaschinen und Konsumgüter. Ihre Hauptfunktionen – Schmieren, Energieübertragen und Kühlen – sind entscheidend für den effizienten Betrieb dieser Systeme. Der Einsatz ungeeigneter oder gealterter Öle kann jedoch zu erhöhtem Energieverbrauch, beschleunigter Abnutzung der Anlagen, verminderter Leistung und Funktionsstörungen führen. Daher ist die Aufrechterhaltung einer adäquaten Ölqualität von großer Bedeutung: Sie verbessert nicht nur die Energieeffizienz durch effizienteren Anlagenbetrieb, sondern verlängert auch die Nutzungsdauer der Anlagen und optimiert die Wartungsintervalle.

Die Entwicklung von Sensoren, die auf der Oberflächenplasmonen-Resonanzspektroskopie (SPR) basieren, eröffnet vielfältige Möglichkeiten zur Steigerung der Energieeffizienz und Reduzierung des Ressourcenverbrauchs. Eine dieser Möglichkeiten ist die Verbesserung der Wartung und Lebensdauer von Maschinen. Mithilfe der präzisen Analyse technischer Flüssigkeiten, wie Isolieröl, können diese Sensoren frühzeitig Verschleiß und Verunreinigungen erkennen. Dies ermöglicht eine bedarfsgerechte Wartung anstelle von festgelegten Intervallen, wodurch unnötige Wartungen entfallen und Energie sowie Ressourcen gespart werden. Zudem trägt dies zur Verlängerung der Maschinenlebensdauer bei, was wiederum Neuproduktionen reduziert und Ressourcen schont.

Ein weiterer Anwendungsbereich ist die Prozessoptimierung in der Industrie, insbesondere in der chemischen Industrie. Dort kann der Sensor zur Analyse und Steuerung chemischer Prozesse eingesetzt werden. Eine kontinuierliche und präzise Überwachung dieser Prozesse ermöglicht es, sie effizienter zu gestalten. Das kann sowohl den Energieverbrauch als auch den Rohstoffeinsatz verringern, da optimierte Prozesse oft weniger Energie benötigen und weniger Abfall produzieren.

In der chemischen Industrie spielt die Umstellung von der Batch-Produktion auf kontinuierliche Produktionsverfahren, oft als "Batch-to-Conti" bezeichnet, eine wichtige Rolle. Diese Umstellung bringt signifikante Vorteile wie verbesserte Energieeffizienz, geringeren Ressourcenverbrauch und höhere Produktqualität. SPR-basierte Sensoren könnten hierbei eine entscheidende Rolle spielen, indem sie kontinuierliche Produktionsprozesse überwachen und steuern. Sie liefern präzise Echtzeitdaten über chemische Reaktionen und Prozessbedingungen, was eine feinere Kontrolle der Prozesse ermöglicht und somit den Energieverbrauch und die Abfallproduktion reduziert.

Zusammenfassend könnte der Einsatz von SPR-basierten Sensoren in der Industrie, insbesondere im Rahmen der Umstellung auf kontinuierliche Produktionsverfahren, die Energieeffizienz steigern und den Ressourcenverbrauch senken. Dies geschieht durch die Optimierung von Prozessen, die Verbesserung der Produktqualität und die Minimierung von Umweltauswirkungen.

I.2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Dieses Förderprojekt wurde im engen Verbund zwischen OTH, THD, UR, sowie exzellenten außeruniversitären regionalen Partnern (SOL, TOP, SGB, OEL, GS) durchgeführt. Zudem waren die Firmen Fuchs Schmierstoffe GmbH und Messko/Maschinenfabrik Reinhausen beratend in das Konsortium integriert. Dieser Verbund repräsentierte komplementäre Fachkenntnis in

punkto Sensorentwicklung sowie deren Anwendung auf dem Gebiet der Isolieröle. Das Forschungsprofil der einzelnen Partner sicherte neben der kritischen Masse die notwendige fachliche Breite als auch die konsequente transdisziplinäre Ausrichtung des Kompetenznetzes. Dies bildete auch die wesentliche Voraussetzung für die Qualifizierung des wissenschaftlichen Nachwuchses. So flossen wesentliche Ergebnisse dieses Projekts in zwei Promotionen und fünf Masterarbeiten ein. Alle wissenschaftlichen Fragen wurden im Nutzerkontext bearbeitet. Die Vernetzung der Projektpartner war eine wesentliche Voraussetzung für die Grundlagen- und die angewandte Forschung, die zur erfolgreichen Bearbeitung dieses innovativen Projekts führte.

I.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Das Vorhaben fand vom 1.1.2020 bis 31.12.2023 statt. Infolge der Corona-Pandemie war es notwendig aufgrund der eingeschränkten Laborzeit, das Vorhaben kostenneutral um sieben Monate bis zum 31.7.2023 zu verlängern. Das Projekt wurde in neun Arbeitspakete gegliedert und entsprechend dem Schema wie in Abbildung 1 dargestellt durchgeführt.

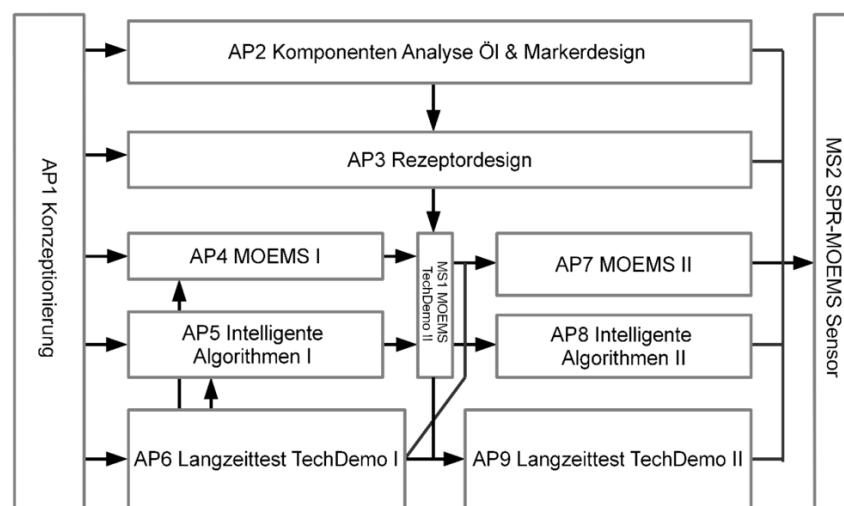


Abbildung 1: Schema der einzelnen Arbeitspakete und deren Verbindung während der Projektphase.

I.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Beginn des Vorhabens

Dieses Projekt profitierte sehr stark von dem BMWi-Förderprojekt μ SPIN in dem ein bereits funktionierender Laboraufbau für SPR-imaging zur Verfügung stand und so schon zum Projektbeginn die spezifischen Fragestellungen zu dessen Optimierung hinsichtlich einer Sensoranwendung erfolgreich gestartet werden konnte.

I.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Die Zusammenarbeit mit den Firmen Fuchs GmbH und Maschinenfabrik Rheinhauen erfolgte durch Einladung und aktiver Teilnahme dieser Firmen an den regelmäßigen Besprechungen und Projektmeetings. Andere Stellen waren nicht in dieses Förderprojekt mit eingebunden.

II.1 Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses

Arbeitspaket 1 - Konzept und Spezifikation

Das Arbeitspaket 1 spielte eine zentrale Rolle: Hier wurden die Spezifikationen für den zu entwickelnden SPR-Sensor definiert, insbesondere die Schnittstellen, an denen die einzelnen Arbeitspakete und Entwicklungen ineinandergreifen sollten. Das Ziel war es, eine unabhängige, modulare und parallele Entwicklung in den einzelnen Paketen zu ermöglichen. Besonders hervorzuheben ist die Definition der Schnittstellen für den Referenzmessplatz, welche die reibungslose und sowohl individuelle als auch kollektive Testung der Entwicklungen der Projektpartner ermöglichten. Die Kooperationspartner OEL, UR und SGB legten fest, welche Arten von Alterungsmarkern im Arbeitspaket 2 entwickelt bzw. untersucht wurden. Für Arbeitspaket 4 erarbeitete OTH die erforderlichen Spezifikationen für das zentrale Sensorelement des SPR-Sensors. Weiters erarbeiteten die UR, OTH und THD die Integration der fluidischen Komponenten. SOL, TOP und OTH definierten die Spezifikationen für die zu entwickelnden Lichtquellen. Für Arbeitspaket 5 erstellten GS und OTH die Schnittstellen zwischen der bestehenden Sensorsoftware und der neu zu entwickelnden Vision-Umgebung. Zudem wurde das Vorgehen für die Implementierung KI-basierter Module in die Software diskutiert.

Arbeitspaket 2 - Komponenten Analyse Öl und Marker Design

Im Rahmen des Arbeitspakets 2 identifizierten SGB und OEL die Abbauprodukte von Isolieröl und ermittelten deren Relevanz für die Ölqualität. Weiterhin wurden externe Prozesse, die auf das Öl einwirken, analysiert, um jene zu identifizieren, die für eine Verschlechterung des Zustands verantwortlich sind. Im Betrieb sinkt die Durchschlagsspannung des Isolieröls im Transformator stetig, was schlussendlich zu einem Durchschlag und damit zu Fehlfunktionen der Anlage führen kann. Es ist von entscheidender Bedeutung, diese Entwicklung frühzeitig zu erkennen, idealerweise bereits bevor die Durchschlagsspannung absinkt. In diesem Kontext ermittelten SGB, Fuchs und OEL spezifische Abbauprodukte des Isolieröls und deren Einfluss auf die Ölqualität. Zusätzlich wurden die externen Prozesse, die das Öl beeinflussen, untersucht und diejenigen selektiert, die eine Zustandsverschlechterung bewirken. Zur Verhinderung bestimmter Alterungsprozesse des Öls werden Inhibitoren hinzugefügt. Eine abnehmende Konzentration dieser Inhibitoren signalisiert eine Belastung des Öls und eine Verschlechterung seines Gesamtzustandes. Daher wurde die Eignung der Inhibitoren zur Überwachung der Ölqualität evaluiert. Des Weiteren wurden Einflussfaktoren untersucht, die die Isolierfähigkeit des Öls reduzieren. Dazu zählt das Eindringen von Feuchtigkeit, Abrieb im Stufenschalter, die Bildung von Rußpartikeln durch Überschläge sowie die Zersetzung des Papiers zwischen den Metallplatten, wobei unter anderem Furane entstehen. Diese Substanzen bilden eine weitere Klasse von Alterungsmarkern, die ebenfalls im Rahmen des AP2 untersucht wurden.

Zur Ermittlung von möglichen Veränderungen und Abbauprodukten in Isolierölen wurde in enger Kooperation zwischen der OTH und SGB Messungen mittels Gaschromatographie in Kopplung mit der Massenspektrometrie (GC-MS)-Analysen, durchgeführt. Es ist gelungen, eine Messmethode (richtige Auswahl der Stationärphase und deren Filmdicke, Innendurchmesser und Länge der Kapillarsäule, Temperaturprogramm des Gaschromatographen sowie richtige Einstellung des Splitverhältnisses) zu entwickeln und diese an der GC-MS-Apparatur der OTH einzufahren. Eine gute Trennung mit der Messmethode konnte anhand der Vermessung eines Standardgemisches (C7-C40 – Alkane in Hexan) geprüft, verbessert und erreicht werden. In

darauffolgenden Experimenten wurden diverse neue als auch gealterte Isolierflüssigkeiten auf Mineralölbasis mit der entwickelten Messmethode geprüft. Bei der intensiven Auswertung des umfangreichen Datenmaterials war es schwierig eine genaue Identifikation einer Schlüsselkomponente als Marker für eine Alterung von Isolierflüssigkeiten zu ermitteln. Daher wurden anschließend drei kommerziell erhältliche, neue, Isolieröle gezielt eine Woche lang bei 160 °C erhitzt und untersucht, was einen direkten Vergleich von neuem Öl gegenüber gealtertem Öl ermöglichte. Die detaillierte Auswertung der Daten nimmt jedoch sehr viel Zeit in Anspruch und derzeit von SGB noch weiter fortgeführt.

Zu Beginn des Projektes hat OEL im regelmäßigen Austausch mit SGB und UR eruiert, welche Parameter in einem gebrauchten Isolieröl zur Verfügung stehen, um die Alterung des Öles mittels eines SPR-Sensors untersuchen zu können. In dieser Phase wurden die potenziellen Parameter Feuchte, Polarität, Öl-Alterungsprodukte, sowie zugesetzte Inhibitoren (Antioxidantien) diskutiert. Über die gesamte Laufzeit des Projektes wurden durch den Projektpartner OEL Proben aus realen Anwendungen gesammelt und mit dem größtmöglichen, zur Verfügung stehenden Umfang untersucht. Auf diese Weise konnte eine umfassende Datenbank, welche über 1800 Proben enthält, aufgebaut werden, mit allgemeinen Informationen zum Öltyp, Einsatzzeit des Öls sowie sämtlichen zugehörigen Messergebnissen aus der klassischen Ölanalytik. Aus diesem umfangreichen Pool an potenziellen Proben wurden anhand von definierten Parametern, über 100 Proben ausgewählt, separat aufbewahrt. Proben aus diesem Pool wurden von der UR für Tests an Rezeptoren verwendet. Zusätzlich zu den klassischen mineralölbasierten Isolierölen wurden auch Esteröle untersucht. Anhand dieser Testproben wurden die Arbeiten bei der Auslegung der Sensoroberfläche unterstützt. In einem späteren Schritt wurde untersucht, wie die Ergebnisse aus der klassischen Ölanalyse mit den Ergebnissen des SPR-Sensors korrelieren. Erste Ergebnisse haben gezeigt, dass mittels des SPR-Sensors eine Unterscheidung von verschiedenen Öltypen möglich war. Allerdings war der Einfluss der verschiedenen Öltypen so groß, dass sich eine Beurteilung der Alterung zwischen den Proben als schwierig erwies. Von daher wurde fortan der Fokus auf Trendproben gelegt, welche sich möglichst in nur einem Parameter unterscheiden. Im weiteren Projektverlauf wurde die Untersuchung des Gehalts an Antioxidantien in Isolierölen in den Mittelpunkt gerückt. Diese werden frischen Isolierölen zugesetzt, um sie vor Alterung durch Oxidation zu schützen. Im Laufe der Betriebszeit eines Isolieröls und abhängig von dessen Betriebsbedingungen verringert sich die Konzentration der zugesetzten Antioxidantien, weshalb diese Stoffgruppe einen potenziellen Marker für die Ölalterung darstellt, welcher mittels SPR untersucht werden kann. Die Bestimmung der Konzentration an DBPC in Isolierölen wurde bei OEL via DIN EN 60666 durchgeführt. Sämtliche für das Projekt gesammelten Proben wurden auf diese Weise hinsichtlich ihres Gehalts an Antioxidantien untersucht. Da dieses Verfahren für esterbasierte Öle nicht anwendbar ist, wurde ein alternatives Messverfahren nach ASTM D6971 angewendet. Dieses wird standardmäßig für Turbinenöle eingesetzt. Durch Herstellung von Kalibrationstandards durch OEL mit bekannter Konzentration an DBPC (typisches Antioxidans) in einem Blank Oil, konnte eine quantitative Bestimmung in mineral- und auch in esterbasierten Ölen realisiert werden. Beim Vergleich der beiden Messverfahren hat sich gezeigt, dass aufgrund von Ölabbauprodukten, welche die Messung nach ASTM D6971 stören, die erhaltenen Ergebnisse nur begrenzt korrelieren. Dennoch wurde eine Datenbasis für den Gehalt an Antioxidantien geschaffen, anhand derer der SPR-Sensor trainiert werden kann. Zur Kalibration des Sensors wurden die Lösungen mit DBPC von OEL der OTH und der UR zur Verfügung gestellt.

Ein weiterer wichtiger Bestandteil der Entwicklung des Rezeptors war die Erstellung von praxistauglichen Kontrollfluiden. Hierzu wurde durch OEL ein Konzept erstellt. Es wurden weiterhin definierte Mischungen von OEL angefertigt und vorab hinsichtlich ihres

Brechungsindex überprüft und den Projektpartnern zur Verfügung gestellt. So wurden z.B. verschieden starke Grade an polaren Abbauprodukten oder unterschiedlich stark oxidierte Öle durch Mischung aus Gebrauchtpuben hergestellt. Im Rahmen einer Versuchsreihe zur künstlichen Befeuchtung, durchgeführt an der OTH wurden bei OEL zahlreiche Messungen hinsichtlich des absoluten und des relativen Wassergehalts, Dichte, Durchschlag- und Grenzflächenspannung durchgeführt. Durch diese unterstützenden Arbeiten konnten Störgrößen bei den Versuchen der OTH eliminiert werden.

Arbeitspaket 3 - Rezeptordesign

Im AP3 wurden Rezeptoren aufgrund der Ergebnisse aus AP2 entwickelt die es ermöglichen die Ölalterung zu verfolgen. Im AP3 wurden verschiedene Möglichkeiten zur Herstellung von Referenzbereichen getestet. Insbesondere galt es Rezeptoren zu entwickeln, deren Affinität zu möglichen Ölalterungsmarkern nicht so stark ist, dass diese an der Sensoroberfläche dauerhaft verbleiben. Eine irreversible Bindung des Analyten würden den Rezeptor für eine kontinuierlich Messung disqualifizieren. Um diese Herausforderung meistern zu können ist SPR-imaging die prädestinierte Messmethode, da sie in der Lage ist bildgebend den Brechungsindex in direkter Umgebung des dünnen Goldfilms darzustellen. Da die Sensitivität mit dem Abstand zur Goldoberfläche abnimmt hat man sich in der Rezeptorentwicklung an der UR dafür entschieden Graphen-Materialien zu verwenden. Diese 2-dimensionalen Kohlenstoffmaterialien können auf der einen Seite in Ihrer Benetzbarkeit und damit der Wechselwirkung mit der Öl Matrix gesteuert werden. Die Materialien haften sehr gut auf Gold, so dass sie während der Messung nicht auswaschen oder degradieren und sie können zudem weiter funktionalisiert werden. Eine Herausforderung bestand in der Synthese derartiger Materialien ausgehend von Flockengraphit. Hierzu mussten aus der Literatur bekannte Verfahren, wie die Hummers Synthese optimiert werden, so dass es gelingt das Graphit möglichst schonend zu oxidieren, damit die daraus resultierenden Graphenfloeken nicht zu klein werden, denn dies würde eine zu geringe Haftung auf dem Sensorsubstrat mit sich bringen. Im einem zweiten Reaktionsschritt wurde das Graphenoxid wieder reduziert, um Sauerstoffgruppen und Defekte aus dem Graphenoxid zu eliminieren. Damit Rezeptoren mit verschiedenen Eigenschaften entstehen, galt die Aufmerksamkeit in der Erforschung einer kontrollierbaren Synthese von reduziertem Graphenoxid mit variablen Oxidationsgrad (Abbildung 2). Dies gelang durch ein sehr schonendes Verfahren durch Verwendung von elementarem Kalium unter Schutzgas bei niedrigen Temperaturen über Produktentnahme zu unterschiedlichen Zeiten. Das Verfahren erwies sich jedoch in seiner Reproduzierbarkeit als nicht geeignet, so dass ein alternativer Ansatz entwickelt wurde, welches durch die Verwendung unterschiedlicher Massenverhältnisse von Kalium und Graphenoxid dieses Problem löste.

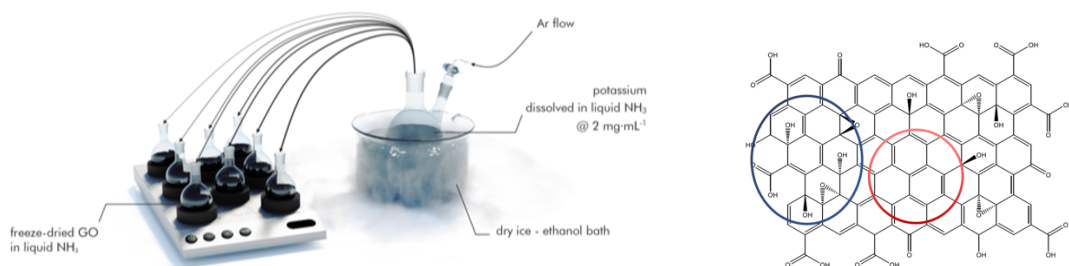


Abbildung 2: Links ist die chemische Reduktion von Graphenoxid gezeigt, rechts sieht man die chemische Strukturformel eines 2D-Kohlenstoffmoleküls, welches in blau umrandet hydrophobe Bereiche mit hohem Oxidationsgrad und in rot umrandet einen Bereich vollständiger Reduktion zeigt, dessen vollständig aromatisches Kohlenstoffgerüst eine hydrophobe Domäne bildet.

Auf diese Weise gelang es zum einen individuelle Materialien zu synthetisieren welche in ihrem Brechungsindex sehr ähnlich sind, die sich aus Lösung einfach auf Gold aufbringen lassen und die sich in ihrer Benetzbarkeit und in der Zahl ihrer funktionellen Gruppen unterscheiden (Abbildung 3).

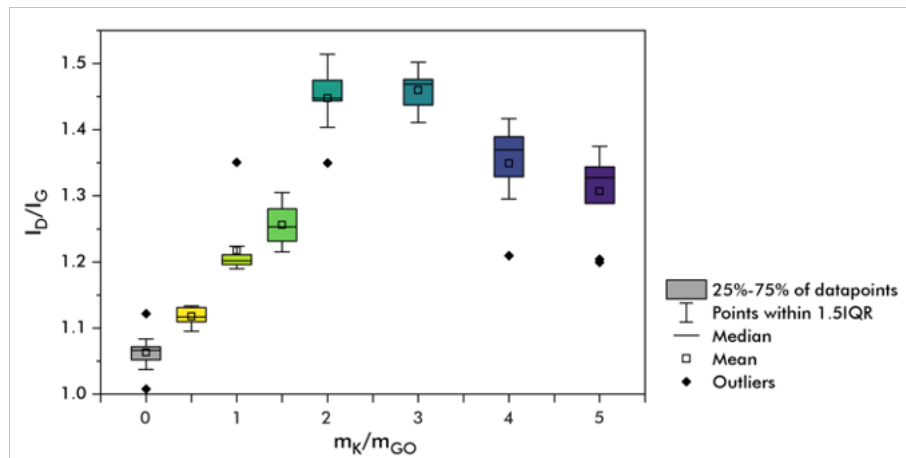


Abbildung 3: Intensitäts-Verhältnis (I_D/I_G) aus Raman-Spektren von kalt reduziertem GO in verschiedenen Stadien der Reduktion aufgetragen gegen das Massenverhältnis von Kalium zu GO während der Reduktion. D- und G-Bänder bei $m_K/m_{GO} = 0$ (gefriergetrocknetes, in flüssigem Ammoniak redispersiertes GO) wurden mit einer Lorentz-Funktion und bei $m_K/m_{GO} \leq 0,5$ mit Lorentz-Funktionen (D-Band) und BWF-Funktionen (G-Band) angepasst, Vergrößerung $\times 10$ ($n \geq 10$). Man erkennt anhand der aufgetragenen Intensitätsverhältnisse der charakteristischen Ramanbanden, dass die Materialeigenschaft durch die Reduktion kontrolliert werden kann.

Diese Materialien wurden hinsichtlich Ihrer Eigenschaft als Rezeptoren in der Ölalterung an Ölen, die von OEL vollständig charakterisiert wurden von der UR mittels SPR-Messungen charakterisiert. Unter Laborbedingungen konnten sechs ausgewählte Öle eindeutig mit SPR-imaging unterschieden werden. Diese Öle wurden allerdings so ausgewählt, dass sie sehr unterschiedlichen Betriebszuständen von Transformatoren entsprachen. Als Ergebnis kann hier festgehalten werden, dass die Aufbringung von acht verschiedenartigen Graphenrezeptormaterialien auf Gold über Mustererkennung in der Lage sind verschiedene Transformatorenöle zu unterscheiden, ohne dass sich auf der Sensoroberfläche ein Analyt dauerhaft anlagert. D.h. das neuartige Prinzip einer semiselektiven Oberfläche ist vielversprechend in der Echtzeitanalytik komplexer Mischungen. Eine Schwierigkeit im Falle der Ölalterung stellt allerdings die Zeitkomponente dar in der sich die Zusammensetzung des Öls ändert. Diese Ölalterung ist von einer Drift im SPR-Messsignal überlagert, welcher nur sehr schwer kompensiert werden kann und somit lassen sich eine Änderung in der Zusammensetzung eines Öls über die Zeit nicht eindeutig verfolgen oder zuweisen. Die genaue Ursache der Drift konnte nicht aufgeklärt werden, ist aber vermutlich ein komplexes Zusammenspiel aus Temperatureffekten, Instabilitäten in Systemkomponenten, den mit den Ölen in der Messapparatur in Kontakt stehenden Materialien und fluidischer Bedingungen. An der UR werden diese Einflüsse weiter untersucht. In wässrigen Systemen tritt diese Schwierigkeit nicht auf, bzw. sind dort die Messdauern zu kurz, um auf derartige Schwierigkeiten zu stoßen. So konnte die Funktion des Sensorprinzips in einer Publikation in einer Fachzeitschrift eindrucksvoll gezeigt werden.

Als ein Marker für die Ölalterung wurden von Fuchs Inhibitorzusätze identifiziert. Hier hat die UR ihre Rezeptoren hinsichtlich des Gehalts des Inhibitors Fufural verifiziert. Dazu wurde im SPR-imaging Setup ein goldbeschichtetes Prisma mit GO unterschiedlichen Reduktionsgrades beschichtet, so dass am Ende vier Rezeptorspots auf dem Prisma waren. Betrachtet man die Änderung des SPR-Signals bei konstantem Winkel über die Zeit, so ist festzustellen, dass

Konzentrationen kleiner 0,1 Massenprozent nicht aufgelöst werden können (Abbildung 4). Für hohe Konzentrationen von 2% Furfural fängt zudem das Signal an sehr stark zu rauschen. Das deutet darauf hin, dass das Öl mit dieser Konzentration an Inhibitor schon gesättigt ist. Der zu beobachtende Drift ab einer Konzentration von 0,25% Inhibitor weist darauf hin, dass der Stoff auf dem Rezeptor so stark zu binden beginnt, dass er nicht mehr vollständig abgelöst werden kann, wenn dessen Konzentration in einem Spülschritt mit dem unbehandelten Öl wieder abnimmt.

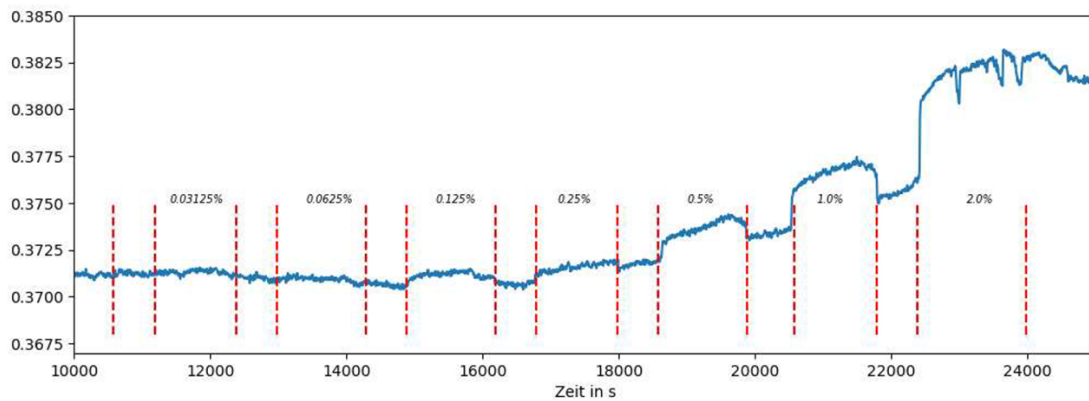


Abbildung 4: Unkorrigierter zeitlicher Verlauf der SPR-Information (relative Signale) bei Zunahme an Inhibitorkonzentration (Angaben in Massenkonzentration) im Transformatorenöl. Zwischen den einzelnen Zugaben wurde mit Öl ohne Inhibitor die Rezeptoroberfläche gespült.

Vergleicht man die einzelnen Rezeptoren, die sich durch den Anteil an reduziertem Graphenoxid unterscheiden, dann erhält man die Bindungskurven wie in Abbildung 5 gezeigt.

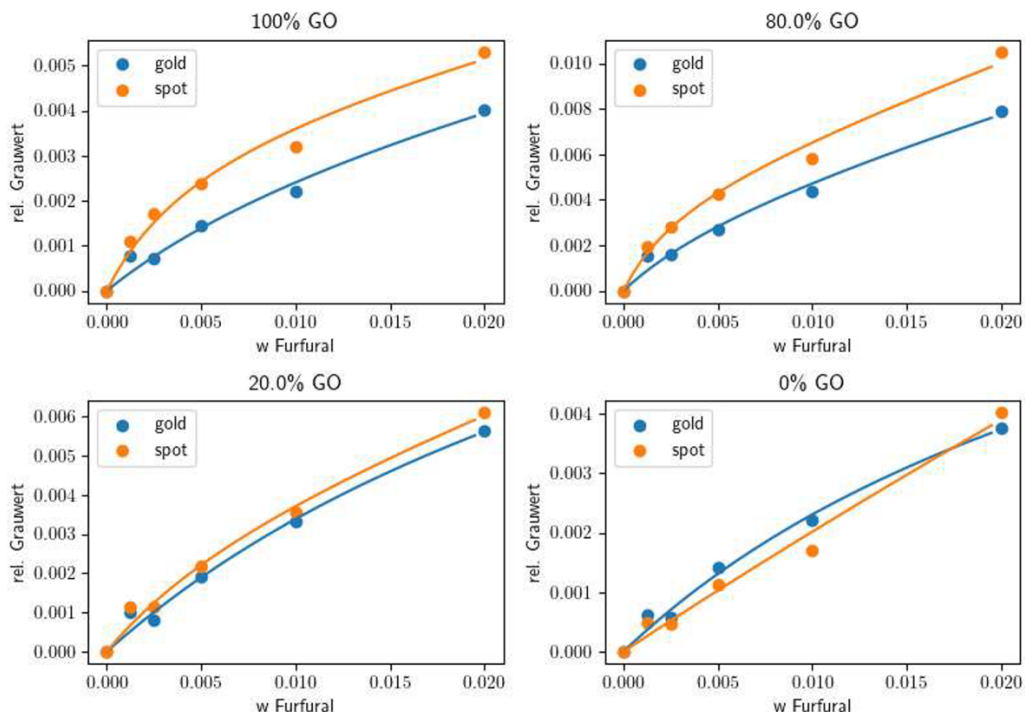


Abbildung 5: Bindungsisothermen der einzelnen Rezeptoroberflächen auf einem SPR-Chip. Im Vergleich dazu sind immer die Bindungsisothermen auf einer unbeschichteten Goldfläche direkt neben den jeweiligen Rezeptoren dargestellt.

Diese Messungen verdeutlichen, dass das Prinzip funktioniert. Furfural bindet deutlich besser je weniger reduziert das Graphenoxid ist. Die Ursache hierfür sind die hydrophilen

Wechselwirkungen zwischen den Defekten im GO und dem Furfural die für eine schwache Bindung sorgen. Für reines reduziertes GO findet praktisch keine spezifische Bindung mehr statt, die Effekte sind identisch zu unbeschichtetem Gold und somit hauptsächlich der Brechungsindexänderung in der Bulk-Phase zuzuschreiben. Das erklärt auch, dass der Fit nicht mehr passt und ein eher linearer Anstieg des Messsignals zu beobachten ist. Mit einem derartigen Rezeptorarray wäre zu erwarten, dass über eine Datenauswertung mittels neuronaler Netze Änderungen in der Zusammensetzung des Öls erkannt werden können. Um das Prinzip noch besser verifizieren zu können wurde auch noch versucht Benzotriazol als Inhibitor zu testen, denn es wäre zu erwarten, dass dieses Markermolekül für die Ölalterung sehr gut vom reduzierten Graphenoxid, also dem Rezeptor 0% GO zu erkennen wäre. Diese Versuche scheiterten jedoch daran, dass sich Benzotriazol nicht wie gewünscht in den vorhandenen Ölproben eintragen lässt.

Systemintegration (Arbeitspakete 4, 6, 7, 9)

Im Arbeitspaket 4 wurden von der OTH der Detektor und das Prisma so angepasst, dass sie verbunden werden können. Außerdem wurde von der OTH eine kompakte, integrierte und leicht divergente Lichtquelle entwickelt. Für diese Lichtquelle wurde von SOL ein sehr rauscharmer Stromtreiber entwickelt. Von TOP wurde eine nicht räumlich kohärente, kollimierte Lichtquelle entwickelt. Von der THD wurden Teile der Mikrofluidik in das SPR-Prisma integriert, wodurch sowohl die Integrationsdichte als auch die Robustheit des Systems stieg. Weiterhin wurde von der OTH die Möglichkeit erforscht, auf eine Temperierung des Systems zu verzichten. Für das SPR-Imaging stellt die Lichtquelle eine Schlüsseltechnologie dar. Im Arbeitspaket 4 wurde von der OTH die Strahlformung mit Hilfe neuer Technologien miniaturisiert. Außerdem wurde die Ausgangsleistung erhöht. Bisher wurden für die Strahlformung und die Abbildung gesonderte Optiken verwendet. Dies stand einer höheren Integrationsdichte im Weg. Um dies zu überwinden, wurde unter Verwendung eines kollimierten Lasers von TOP eine Lichtquelle entwickelt, die die Kohärenz des Lasers zerstört. Die Zielsetzung im Projekt war die Miniaturisierung eines bestehenden Beleuchtungssystems mit LEDs, das als Lichtquelle für einen SPR-Messaufbau dienen soll.

Im Zuge der Umsetzung und Entwicklung wurde von SOL im ersten Schritt der Testaufbau des SPR-Systems in einer Simulation abgebildet und theoretisch miniaturisiert. Dazu wurde zunächst der reduzierte Aufbau in Zemax OpticStudio (Optical Design Software) modelliert. Bei der Simulation wurden die bereits verwendeten optischen Komponenten des Systems analysiert, um die messtechnisch ermittelten Daten mit der Simulation abzugleichen. Bei der Optimierung der Komponenten konnte eine geeignete Auswahl an verschiedenen Optiken und Lichtquellen (LEDs) gefunden werden. In weiteren Simulationen wurden diese Varianten charakterisiert und bezüglich Strahlqualität und Effizienz eine Variante favorisiert. Die Erkenntnisse aus der Simulation einer geeigneten LED-Lichtquelle und Strahlformung wurden sodann durch SOL im Laboraufbau charakterisiert. Von der OTH wurde ein Laboraufbau mit Prisma und Kamera zur Verfügung gestellt, mit dem die Optikkomponenten mit Hilfe eines Optik-Cage-Systems positioniert werden konnten. Hierzu wurden die Komponenten LED, Linse, Bandpass- und Polarisationsfilter seitens SOL hinzugefügt. Verschiedene LED-Linsen-Kombinationen wurden getestet und die nach derzeitigem Kenntnisstand passendste Variante messtechnisch charakterisiert. Die Komponenten wurden durch SOL so optimiert, dass die „Detektorebene“ möglichst homogen bestrahlt wird. Mit Hilfe der zur Verfügung gestellten „µSPIN-Mess-Software“ der OTH wurden entsprechende Aufnahmen zur Beurteilung der Homogenität erstellt. Zur Bestimmung der spektralen Verteilung wurde mit einem Spektrometer in der Detektorebene gemessen. Zur Untersuchung einer möglichen Wellenlängendrift wurde die Messung bei verschiedenen Temperaturen am Kühlkörper durch SOL durchgeführt. Des Weiteren wurde der

LED-Strom variiert, um die maximale Wellenlängendrift zu eruieren. Mit der spezifizierten LED ist der Wunsch nach einem sehr geringen Wellenlängendrift erreicht worden. Der Optikaufbau wurde im Januar 2021 in Form eines CAD-files, sowie als Prototypenaufbau (LED, Filter und Linse) für weitere Versuche an die THD zur Integration in einen Versuchsaufbau weitergegeben.

Als weiterer Optimierungsansatz wurde ein möglichst schmalbandiger Wellenlängenbereich eruiert. Hierzu wurden im Projektverlauf durch SOL verschiedene Bandpassfilter im Wellenlängenbereich 660 nm und 730 nm getestet und im Anschluss zwei ausgewählte Filter in einen Laboraufbau integriert und messtechnisch überprüft. Um auszuschließen, dass durch die eingebauten Filter die Charakteristik des Strahlprofils verändert wird, wurden mit den verwendeten Filtern entsprechende Aufnahmen mit dem Sensor IMX178 der Flir BlackFly Kamera angefertigt. Nach Auswertung der Messungen wurde für die Applikation ein Filter mit einer Center Wavelength von 667,8 nm und einer Halbwertsbreite von 1,5 nm spezifiziert. Dieser Filter wurde durch SOL der THD zur Integration in die TechDemoll zur Verfügung gestellt.

Eine weitere Anforderung der Applikation bzw. um das Signalrauschen der Messung so gering wie möglich zu halten, stellt sich an die Polarisation der LED-Strahlung. Für die Messung ist s-polarisiertes Licht von Nachteil, da hierdurch das Signal-Hintergrundrauschen erhöht wird. Ziel ist es daher den Anteil an s-polarisierten Licht zu minimieren und nur p-polarisiertes Licht der LED-Strahlung für die Applikation zuzulassen. Hierfür wurde durch SOL ein Wire-Grid-Polarisator spezifiziert, der den Anteil der s-polarisierten Strahlung herausfiltert. Dieser Filter wurde in einem Laboraufbau integriert und messtechnisch untersucht. Der Einfluss auf das Signalrauschen ist durch Verwendung des Wire-Grid-Polarisator und aufgrund des Auflösungsvermögens des Sensors IMX178 (14 bit) zu vernachlässigen.

Neben dem Optikaufbau war die Entwicklung eines LED-Treibers Teil der Arbeit von SOL. Der Bauraum sollte dabei möglichst kompakt sein. Da die Sensitivität des SPR-Sensors stark von der Temperatur abhängt, sollte möglichst kein Wärmeeintrag von der Lichtquelle inklusive Elektronik erfolgen. Das heißt die Elektronik sollte von der LED getrennt sein, so dass diese außerhalb des Gehäuses platziert werden kann. Gemäß diesen Anforderungen wurde durch SOL ein LED-Treiber entwickelt, der als Konstantstromquelle 0 bis 1500 mA an die LED liefert und ggf. stufenlos justiert werden kann. Die Spannungsversorgung erfolgt über ein externes Netzteil, so dass eine thermische Kopplung zum SPR-Sensor ausgeschlossen werden kann. Der LED-Treiber wurde von SOL messtechnisch charakterisiert (Abbildung 6). Für die weitere Erprobung des LED-Treibers in der Applikation wurde dieser der OTH übergeben. An der OTH wurde auch untersucht, inwiefern verschiedene LED-Typen einen Einfluss auf das Rauschen der Lichtquelle haben könnten.

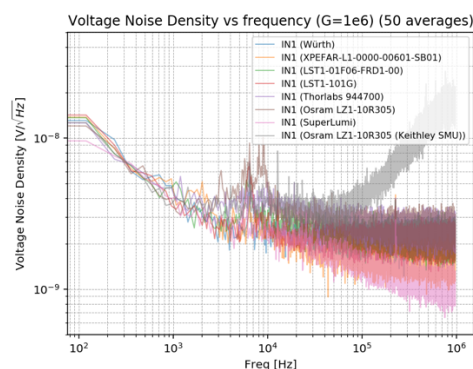


Abbildung 6: Vergleich verschiedener LEDs. Die Messungen zeigen, dass sich die 730 nm LEDs verschiedener Hersteller bezüglich ihres Rauschverhaltens nicht signifikant unterscheiden.

In den für die SPR-Messung relevanten niedrigeren Messbereichen zeigte sich zwischen den getesteten LED kein signifikanter Unterschied. Für den Test wurden die LED mit einer Keithley Source-Measure-Unit (SMU-XY) betrieben.

Für das SPR-Imaging ist es von Vorteil, eine möglichst gleichmäßige und glatte Sensorfläche zu haben. Aus diesem Grund wurden P4-polierter Prismen von einem kommerziellen Anbieter bezogen. Vor dem Bedampfen wurden die Prismen mit einem Tuch und Ethanol gereinigt. Allerdings führte dieser für Optiken übliche, einstufige Prozess nicht zu einem zufriedenstellenden Ergebnis. Nach dem Bedampfen mit Gold waren zahlreiche kleine Punkte im SPR-Bild zu sehen. Eine Untersuchung an der UR mit einem AFM-Messgerät ergab eine erwartungsgemäß niedrige Rauigkeit der Oberfläche, und es wurden keine Defekte gefunden. Das Scan-Feld des AFM beträgt jedoch nur $10 \times 10 \mu\text{m}$. Der Abstand der im SPR-Bild sichtbaren Defekte war jedoch deutlich größer. Um eine bessere Übersicht über die Sensoroberfläche zu erhalten, wurden die Prismen von der THD mit einem Weißlichtinterferometer untersucht. Dabei zeigten sich noch zahlreiche Partikel auf der Oberfläche. Durch einen mehrstufigen Reinigungsprozess der THD konnten die Partikel entfernt werden. Das Prisma wurde mit einem Tuch und Wasser, Aceton und Ethanol gereinigt und anschließend an der OTH bedampft.

Für die weitere Integration der Systemkomponenten war geplant, eine Mikrofluidik direkt in das SPR-Prisma zu integrieren. Dazu hat die THD einen Prozess entwickelt, um Glaskörper in der benötigten Qualität polieren zu können. Für die fräsende Bearbeitung von Glaskörpern stehen verschiedenste Werkzeuge zur Verfügung. Die THD hat umfangreiche Versuche mit den vielversprechendsten Werkzeugtypen durchgeführt. Dabei hat sich ein vielschneidiges PKD-Werkzeug als am besten geeignet erwiesen. Mit diesem Typ konnte eine Rauheit von nur $R_a = 20 \text{ nm}$ erreicht werden. Die Ergebnisse der Tests wurden mit einem Zeiss Surfcom NEX 100 verifiziert. Die Werkzeuge der Versuchsreihe wurden nicht nur an dem im Projekt verwendeten Schott N-SF6 Glas erprobt, sondern auch an weiteren Materialien. Die erwähnten PKD-Werkzeuge erzielten dabei in Al_2O_3 eine Rauheit von nur 2 nm . Die Versuchsreihen der THD zeigen einen Zusammenhang zwischen der Materialhärte und der erzielbaren minimalen Rauheit, die ein Werkzeug erzeugt. Daher ist es künftig notwendig, Werkzeuge speziell an das jeweils verwendete Glas anzupassen. Die Materialhärte kann künftig auch ein Parameter sein, der bei der Auswahl des Materials für ein SPR-Prisma berücksichtigt wird. Bei den PKD-Fräswerkzeugen handelt es sich um Werkzeuge mit bestimmten Schneiden. Die Anwendung dieser Werkzeugkategorie ist nicht in allen Durchmessern praktikabel. Das Arbeiten mit Werkzeugen, die einen Durchmesser kleiner als 3 mm haben, erwies sich als nur bedingt möglich. Für die Mikrofluidik des Forschungsprojekts wären jedoch auch kleinere Strukturen von Interesse. Daher wurden im weiteren Projektverlauf noch andere Verfahren untersucht.

Um deutlich kleinere Strukturen erzeugen zu können, wurde ein werkzeugloses Strukturierungsverfahren erprobt. Bei der Ultrakurzpuls (UKP) Laserbearbeitung hängt die erzielbare Strukturgröße vom Durchmesser des Bearbeitungslasers ab. Die THD hat ihr UKP-System so ausgerüstet, dass eine Spotgröße von nur $10 \mu\text{m}$ erreicht werden konnte. Mit Hilfe dieses Verfahrens wurden $300 \mu\text{m}$ breite Säulen in einem Abstand von $900 \mu\text{m}$ in eine Glasoberfläche eingebracht. Im Vergleich zum mechanischen Fräsverfahren ist dieses Ergebnis bemerkenswert, da Strukturen mit diesen kleinen Dimensionen aufgrund der Sprödhheit und Zerknirschlichkeit des Materials kaum zu realisieren sind. Allerdings weist der UKP-Prozess im Vergleich zum Fräsen eine hohe Rauheit von etwa 100 nm auf. Um den Prozess für die SPR-Technologie nutzbar zu machen, müsste ein geeigneter Prozess zur Glättung der Oberfläche entwickelt werden.

Die an der OTH entwickelte Technik zur Fertigung einer SPR-Lichtquelle ohne Kohärenz wurde in den bisherigen Versuchen aus diskreten Komponenten in einer Optikbank aufgebaut. Diese Methode ist anfällig für Verschmutzungen aus der Umwelt und versehentliche Dejustage durch den Nutzer. Daher wurde OTH eine integrierte Version dieser Lichtquelle entwickelt. Die Anordnung der Komponenten in einem Tubus erleichtert es dem Benutzer die Lichtquellen zwischen verschiedenen Versuchen zu tauschen. Dadurch können unterschiedliche Wellenlängen leichter miteinander verglichen werden. Die Tubuslichtquelle kann sowohl mit dem von SOL entwickelten Treibermodul als auch mit anderen rauscharmen Stromquellen wie etwa einem Sourcemeter betrieben werden.

Die Technologie wurde aus einem vorangegangenen Projekt übernommen und weiterentwickelt. Da geplant war mehrere Versionen einer TechDemo zu fertigen waren die Kosten ein Faktor in der Weiterentwicklung. Der hochpräzise, aber auch sehr teure Lineartisch von Owis wurde durch einen günstigeren, selbst entwickelten Lineartisch ersetzt. Neben den reduzierten Kosten bietet diese Version noch weitere entscheidende Vorteile in der Handhabung. Die Konstruktion mit Lineargleitlagern ermöglicht eine höhere Resistenz gegen Verschmutzungen. Dies ist insbesondere im Laborbetrieb, bei dem es immer wieder zu Flüssigkeitsaustritten kommt von Bedeutung. Außerdem ermöglicht der vereinfachte Aufbau eine deutliche bessere Reinigung im Gegensatz zu dem kommerziellen Lineartisch der viele unzugängliche Verbauungen besitzt. Das für die TechDemo genutzte System ermöglicht die Länge des Lineartisch individuell auf das System einzustellen. Dadurch kann der Messbereich des Systems ideal auf die Bedürfnisse eingestellt. Durch diese Beschränkung auf den tatsächlich notwendigen Funktionsumfang werden zudem Benutzerfehler vermieden. Weiterhin wurde die Mechanik des Messplatzes gegenüber der Vorgängerversion vollständig überarbeitet und vereinfacht. Dies führte dazu, dass die Fertigung der Teile einfacher und folglich das Gerät günstiger wird.

Im Arbeitspaket 6 wurde von der OTH ein kostengünstig zu fertigendes SPR-System entwickelt. Der für dieses System notwendige Funktionsumfang wurde von der OTH gemeinsam mit SGB, OEL und der UR erarbeitet. Das System wurde von der UR und der OTH für die Weiterentwicklung der Systemkomponenten und der Testung eingesetzt. Für die Weiterentwicklung des Systems wurden von der OTH zwei Technologiedemonstratoren gefertigt. Diese wurden von der UR und der OTH eingesetzt.

In dieser TechDemo II wurde im Gegensatz zur TechDemo I auf bewegliche Komponenten verzichtet. Die Messungen erfolgten daher immer bei einem zuvor festgelegten Winkel, da das SPR-Messprinzip eine gerichtete Beleuchtung unter einem festen Winkel erfordert. Diese Randbedingungen wurden genutzt, um eine Abbildung ohne Objektiv zu erzeugen. Dabei wurde ein an der OTH entwickeltes Kollimations- und Homogenisierungsverfahren verwendet, um das SPR-Prisma zu beleuchten. Diese Technik ermöglichte eine deutliche Bauraumreduzierung.

In der Mikrofluidik treten in der Regel laminare Strömungen auf. Die gleichmäßige Verteilung des Analyten über eine Fläche, die deutlich größer als der Zuleitungsquerschnitt ist, stellt eine Herausforderung dar. Um diesem Problem zu begegnen, hat die THD einen Mikromischer entwickelt und gefertigt (Abbildung 7). Zur besseren Testung der entwickelten Mikrofluidischen Bauteile wurde eine Versuchsvorrichtung ähnlich der TechDemo II entwickelt. Die Konstruktion ist modular aufgebaut, so dass einzelne Komponenten ausgetauscht werden können. Dabei wurde auch darauf geachtet, dass die Lichtquellen von SOL und TOP integriert werden können.

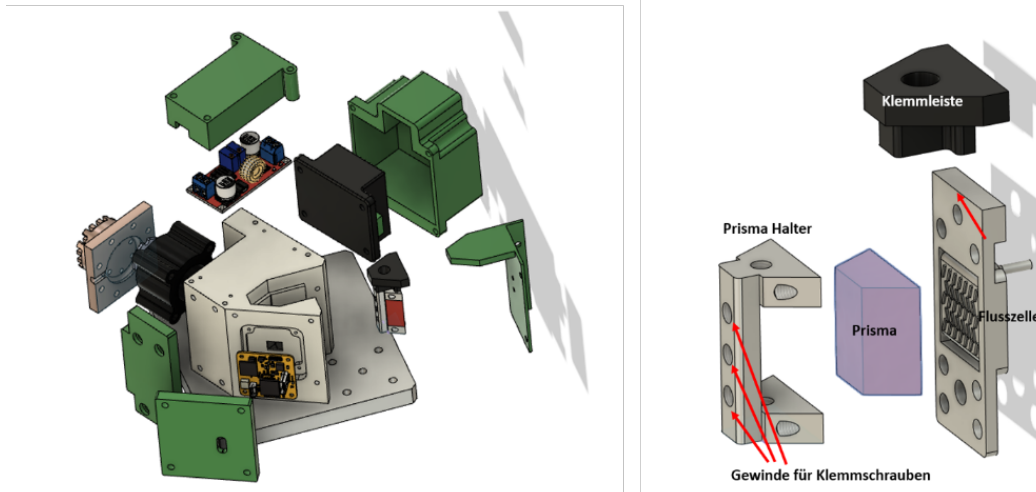


Abbildung 7: Links: Versuchsvorrichtung zur Testung von Sensorkomponenten. Der modulare Aufbau ermöglicht es einzelne Komponenten des Systems zu tauschen. Rechts: Modul zur Erprobung der Mikrofluidik.

Von TOP wurden verschiedene Laser basierte Lichtquellen entwickelt. Das zugrundeliegende Prinzip basiert auf der Zerstörung der räumlichen Kohärenz durch die Mischung der Lichtpfade. Ein Faserbasierter Prototyp, der dieses Prinzip nutzt, wurde der OTH durch TOP zur Verfügung gestellt. In Kombination mit TOP Laserlichtquellen, die bereits für niedrige Kohärenz optimiert sind (FINE-Technologie) konnten mit diesem Prototyp gute Ergebnisse erzielt werden. Für einen Einsatz im Labor und an der TechDemo eignet sich die Lichtquelle gut. Für einen miniaturisierten Sensor waren diese Lichtquellen jedoch zu groß. Daher wurde von TOP ein PIC (Photonic Integrated Circuit) basierter, miniaturisierter Ansatz entwickelt. Der Prototyp war in der Lage zu zeigen, dass das Prinzip grundsätzlich funktioniert. Die Ausführung im Detail war jedoch nicht so gut wie beim faserbasierten Ansatz. Aufgrund der hohen Auslastung der PIC Foundries und der damit verbundenen sehr langen Wartezeiten konnte der Ansatz im Rahmen des Projekts nicht weiter verfeinert werden.

Im Arbeitspaket 7 wurde die Integrationsdichte der einzelnen Systemkomponenten weiter erhöht. Gegenüber der TechDemo wurde der Funktionsumfang des Systems auf die für den Betrieb als integrierter Sensor zwingen notwendigen Funktionen reduziert. Auf diese Weise entstand ein kompakter Sensor mit etwa 1 L Volumen.

Im Arbeitspaket 7 wurde eine für MOEMS taugliche Technologie entwickelt und die Ergebnisse aus den vorangegangenen Arbeitspaketen weiter verfeinert, um sie in ein hoch kompaktes System zu integrieren.

Die an der OTH entwickelte TechDemo II wurde aus den an der TechDemo gewonnen Erkenntnissen entwickelt. Gegenüber der kleinsten im Projekt realisierten Integrationsstufe wurde das Volumen auf 3 L erhöht. Dadurch wird der Aufbau flexibler und er kann zu Demonstrationszwecken geöffnet werden. Die TechDemo II enthält drei Module, die Stromversorgung, eine Pumpe zur Analytversorgung und das SPR-Modul. Das SPR-Modul ist in ein eigenes Gehäuse integriert, um die optischen Komponenten vor Schmutz und Störeinflüssen zu schützen. Es enthält nur die Lichtquelle mit LED und Filtern sowie eine Kamera. Linsen und Objektive sind für den Aufbau nicht notwendig. Dies macht eine komplizierte Justage der Komponenten überflüssig und senkt die Systemkosten deutlich.

Da die TechDemo II keine aktive Temperatur Regelung enthält, war es notwendig die durch Temperaturveränderungen auftretende Drift zu kompensieren. Dies erfolgte durch an der OTH entwickelte Brechungsindex- und Spiegelreferenzen, die auf der SPR-Sensorfläche aufgebracht

wurden. Im Abschnitt Intelligente Algorithmen wird gezeigt, wie diese genutzt werden können, um den Sensor zu stabilisieren.

Intelligente Algorithmen (Arbeitspakete 5, 8)

Innerhalb dieser Arbeitspakete wurden Methoden zur Segmentierung der funktionalen Elemente auf der Sensoroberfläche untersucht und entwickelt. Zudem wurden die Referenzelemente zur Entwicklung von Kompensationsalgorithmen zur Eliminierung von Störeinflüssen herangezogen.

Dabei sind insgesamt vier verschiedene funktionale Elemente verfügbar (Abbildung 8):

- Goldoberfläche: Trägerschicht für Funktionalisierung, ermöglicht SPR-Effekt
- Spiegelflächen: Zur Kompensation der einfallenden Intensität, die direkt proportional zum Messeffekt ist
- Temperaturreferenzen: Zur Kompensation der Temperaturabhängigkeit des Messeffekts
- Rezeptorflächen: Rezeptoren, die selektiv oder teilselektiv auf die Konzentration von Ölmarkern reagieren

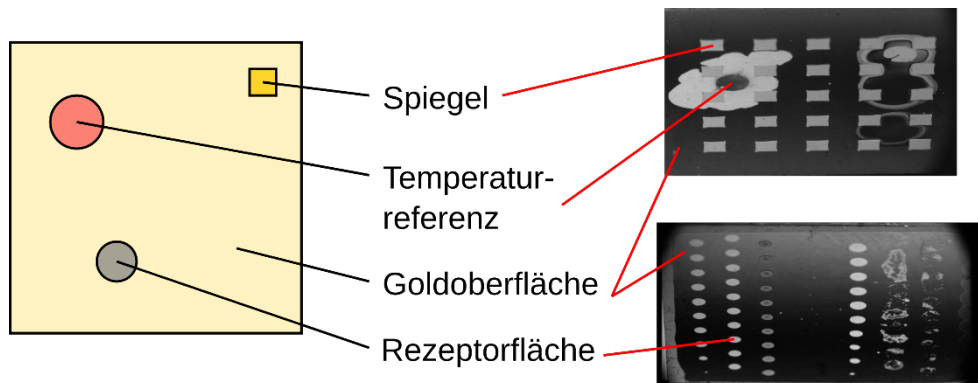


Abbildung 8: Darstellung von funktionalen Elementen auf der Sensoroberfläche (rechts: SPR-Bilder zweier verschiedener Prismen)

Lokalisierung und Segmentierung: Die gut detektierbaren Spiegelflächen wurden als Referenzmarker für die Bildverarbeitung herangezogen und dienen somit als Koordinatensystem. Für die Lokalisierung und Segmentierung der Spiegelflächen wurde durch GS ein robuster Algorithmus entwickelt. Zudem wurde die Spiegelform einzelner Marker angepasst, so dass eine richtungserhaltende Definition eines Koordinatensystems ermöglicht wurde.

Die zuverlässige Detektion der Rezeptorflächen stellt ein schwierigeres Problem dar, da aufgrund der extrem geringen Dicke der Rezeptorflächen (< 10 nm, abweichend von Abbildung 8) der Kontrast zwischen Rezeptor und Gold verschwindend ist. Es wurden von GS verschiedenen Algorithmen zur Segmentierung der Rezeptorflächen evaluiert, die jedoch zu keinem zuverlässigen Ergebnis geführt haben. Daher wurde versucht die Rezeptormarken außerhalb des SPR-Aufbaus durch geeignete Beleuchtung und Wahl eines optimalen Winkels der Betrachtung ausreichenden Kontrast zu erzeugen. Dieser Ansatz führte jedoch nicht zum Erfolg. Schließlich wurde die Position der Rezeptorpositionen beim Dispensieren ermittelt. Hierfür hat GS den Dispenser der OTH mit Kamera und Beleuchtung ausgestattet, Software zur Ansteuerung des Dispenser sowie zur automatisierten Detektion der Spiegelflächen sowie der dispensierten flüssigen Rezeptorlösungspunkte entwickelt. Dies ermöglicht das automatisierte Dispensieren auf dem durch die Spiegelflächen referenzierte Oberfläche und das Ermitteln von Größe und Position der dispensierten Lösung. Die Position der Rezeptoren konnte dann im SPR-Bild über die Transformation des durch die Spiegelflächen definierte Koordinatensystem ermittelt werden.

Kompensation von Umwelteinflüssen: SPR-Systeme besitzen meist eine Drift, die aus unterschiedlichen Quellen resultiert. Die vollständige und dauerhafte Beseitigung aller Driftquellen ist nicht möglich. Daher wurden unterschiedliche Referenzsysteme integriert, diese sollen ein dauerhaft stabiles und gegen Umwelteinflüsse unempfindliches System erzeugen. Temperatur- sowie beleuchtungsinduzierte Schwankungen in der gemessenen Intensität konnten durch Integration von Referenzbereichen durch die OTH stark reduziert werden (Abbildung 9). Zur Kompensation schwankender Lichtquellen wurden Spiegel auf der Sensoroberfläche aufgebracht, die durch eine dickere Goldschicht realisiert wurden. Die Temperaturreferenzen wurden zunächst aus Silikon hergestellt. Durch Beimengen von Titanoxiden wurde der Brechungsindex des Silikons angepasst. Da jedoch bei höheren Konzentrationen Agglomeration der Partikel beobachtet wurde, wurden die Referenzen durch optische Kleber ersetzt, die in verschiedenen Brechungsindexbereichen verfügbar sind. Zum Schutz vor dem Messmedium wurden die Kleberstellen gekapselt.

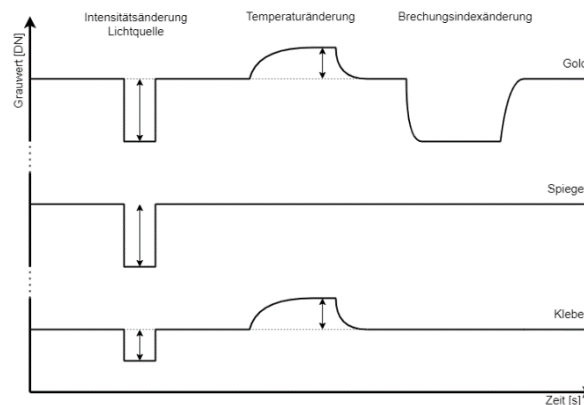


Abbildung 9: Schematische Darstellung des Einflusses von Temperatur und Beleuchtung auf die funktionalen Flächen der Sensoroberfläche. Die Rezeptorflächen unterliegen näherungsweise dem gleichen Einfluss wie die Goldoberfläche.

Die Kompensation von Beleuchtungs- und Temperaturschwankungen erfolgt über Kalibrierung der Einflüsse. Hierfür hat sich ein linearer Zusammenhang als hinreichend für kleine Temperaturänderungen ($< 2\text{ K}$) ergeben. Die Quereinflüsse konnten reduziert werden, so dass das kompensierte Signal auf der Goldoberfläche bei Temperaturänderungen und Beleuchtungsschwankungen keine signifikant veränderte Intensität aufweist. Lediglich transiente Temperaturänderungen können zu einem messbaren Einfluss auf das Temperatursignal führen, wenn die Temperaturänderung plötzlich auftritt und die Referenzflächen eine verzögerte Ansprechzeit zur Goldoberfläche aufweisen.

Rezeptoraufbringung: In Zusammenarbeit zwischen UR, OTH und GS wurden die Parameter zum Dispensieren der Rezeptoren optimiert (Rezeptorkonzentration, Lösungsmittel, Druck und Dauer des Dispensiervorgangs). Die Güte der Rezeptoraufbringung wurde mittels der morphologischen Parameter und der SPR-Kurve der Bereiche bestimmt. Hierfür war die Lokalisierung der Flächen während des Dispensiervorgangs von entscheidender Bedeutung.

Ölklassifizierung: Es wurden weiterhin in Zusammenarbeit zwischen OTH, UR und OEL verschiedene Öle mittels SPR untersucht. Die Öle wurden zuvor durch OEL charakterisiert und wiesen stark verschiedene Eigenschaften auf. Die Klassifizierung dieser Öle war eindeutig möglich, da der Brechungsindexunterschied zwischen den Ölen sehr deutlich war. Die Klassifizierung dieser Öle war somit bereits ohne Rezeptoren möglich. Zusätzlich wurde ein einzelnes Transformatorenöl mit verschiedenen Ölsäurekonzentrationen (125 ppmV bis 12500 ppmV) versetzt und mittels SPR bei einem Fehler von 5 ppmV vermessen. Hier erfolgt die Extraktion von Merkmalen aus den Grauwerten der funktionalen Flächen sowie die Anwendung von Machine Learning auf die extrahierten Daten.

Zunächst wurde in Zusammenarbeit zwischen OTH und UR ein Rezeptorsystem in wässrigen Lösungen evaluiert. Das auf Graphenmaterialien basierende Rezeptorsystem wurde in verschiedenen Mischungsverhältnissen dispensiert und in der Konzentration optimiert, so dass die Charakteristik der Rezeptoren, der von dem umliegenden Gold möglichst nahe ist. So konnte ein idealer Arbeitspunkt für die gesamte Fläche gewählt werden. Es konnte gezeigt werden, dass durch die Rezeptoren eine Unterscheidung von vier sehr ähnlichen kleinen Molekülen ermöglicht wurde. Die Auswertung erfolgte dabei mit Hilfe eines Deep Learning Modells und es konnte gezeigt werden, dass ein hinreichend trainiertes System selbst bei Verwendung eines neuen Prismas gute Klassifizierungsgenauigkeiten erreicht.

Es wurde jedoch auch festgestellt, dass eine größere Anzahl von Messungen sowie geeignete Augmentierung der Messdaten notwendig ist, um das datengetriebene Modell gegen Veränderungen in der Messung sowie am Rezeptorsystem hinreichend zu kompensieren. Die Verwendung von auf Entscheidungsbäumen basierten Modellen (Random Forest, AdaBoost, ...) führte bei OTH und GS zu keinem verwertbaren Ergebnis. Hier ist die Extraktion von Merkmalen entscheidend, die sich offenbar nur schwer auf Wiederholungsmessungen übertragen lässt. Dieses Problem hat sich bei Wechsel des Mediums von Reinstwasser auf Transformatorenöl erwartungsgemäß verstärkt. Als größte Schwierigkeit hat sich die standardisierte Messwertaufnahme herausgestellt, die für das Trainieren eines zuverlässig arbeitendes Machine Learning Modell unabdingbar ist. Es konnte aufgrund des Mangels an Daten kein geeignetes Modell zur zuverlässigen quantitativen Bestimmung verschiedener Öl Marker identifiziert werden. Es wurde jedoch gezeigt, dass prinzipiell eine qualitative und quantitative Detektion von Ölsäure sowie Phenol möglich ist.

II.2 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die Arbeiten entsprachen den im Projektantrag dargelegten Ausführungen und waren in vollem Umfang notwendig und angemessen, um die Projektziele zu erreichen.

II.3 Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Das Projekt wurde wie geplant mit einem MOEMS-Technologieträger abgeschlossen, der seine Leistungsfähigkeit durch die Analyse von Isolieröl demonstrierte. Allerdings stellte sich heraus, dass die Matrix Isolieröl derart komplex ist, so dass der Sensor für ein Langzeit-Online-Monitoring der Ölalterung ungeeignet ist. Um dieses Ziel zu erreichen, müsste in Echtzeit über Jahre die Performance mehrerer Sensoren in einer wissenschaftlichen Studie erfasst werden, um die Ursachen der Drift im Sensorsignal vollständig zu verstehen und kompensieren zu können. Basierend auf diesem Technologieträger steht weiterhin eine Ausgründung zur Entwicklung eines marktnahen Produkts durch die OTH im Raum. Die UR konnte neuartige spezielle Rezeptoren für die Funktionalisierung von Sensoren entwickeln, die auch für andere Fragestellungen genutzt werden können. SOL und TOP konnten wichtige Erkenntnisse in der Entwicklung von Lichtquellen erlangen. Zudem verbesserte das Projekt die Funktionalität des Referenzmessplatzes für SPR-imaging welcher von der OTH kontinuierlich weiterentwickelt wird. Ein erhöhter Grad an

Automatisierung verbesserte Benutzerfreundlichkeit. Das resultierende Messgerät zeichnete sich durch seine Flexibilität und Anpassbarkeit aus und füllt auf dem Gebiet der bildgebenden SPR eine Marktlücke. OEL konnte den Wissensstand für Ölanalysen, insbesondere von Stufenschaltern und Transformatoren, erweitern. Die im Projekt gewonnenen Erkenntnisse über Alterungsprozesse und Ölersetzung sollten zu verbesserten Analysemethoden und präziseren Vorhersagen führen, was OEL einen Wettbewerbsvorteil verschaffen kann. Der neue Sensor wurde zunächst bei SGB in einer Pilotstudie eingesetzt. Wenn sich die Zuverlässigkeit des Sensors in naher Zukunft verbessern könnte, würde das die Qualität ihrer Produkte steigern und die Wettbewerbsfähigkeit erhöhen. Für SGB ist allerdings auch die Erfahrung und der Wissenstand, der zur Ölalterung im Allgemeinen gewonnen wurde von großem Vorteil. GS konnte durch die Arbeit im Projekt Erkenntnisse über die Robustheit verschiedener Segmentierungs- sowie von Trackingalgorithmen auf Basis von Deep Learning Modellen gewinnen. Die Hochschulpartner planen, den Technologieträger für weitere Projekte zu nutzen, z.B. zur Überwachung von Biogasanlagen oder Wasserqualität. Die wissenschaftlichen Erkenntnisse des Projekts sollten in der Weiterentwicklung der Nanotechnologie beitragen und werden in der Ausbildung genutzt.

II.4 Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Es liegen keine Kenntnisse über Fortschritte auf dem Gebiet des Vorhabens an anderen Stellen vor.

II.5 Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen

Folgende Veröffentlichungen sind erfolgt:

- Semi-Selective Array for the Classification of Purines with Surface Plasmon Resonance Imaging and Deep Learning Data Analysis, S Jobst, P Recum, Á Écija-Arenas, E Moser, R Bierl, T Hirsch, ACS Sensors 2023 8 (9), 3530-3537.
- Miniaturisierte Sensoren basierend auf Oberflächenplasmonenresonanz, Chancen und Herausforderungen, P Hausler, J Fischer, L Wunderlich, P Recum, S Peller, T Hirsch, R Bierl, DGaO-Proceedings 2021
- Design and manufacturing of improved optical systems for surface plasmon imaging, Benedikt Schloder; Alois Kasberger, Prof. Raimund Förg, DGaO Jahrestagung 2023, Berlin,

Es ist von der UR noch eine Veröffentlichung zur Synthese und Charakterisierung von Graphen-Materialien geplant.

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN geplant	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht
3. Titel Schlussbericht BMWK – Forschungsprojekt microSPIN	
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Bierl, Dr. Rudolf Hausler, Peter Hirsch, Dr. Thomas Schloder, Benedikt Christian, Dr. Bernd Aßmann, Matthias	5. Abschlussdatum des Vorhabens Juli 2023
	6. Veröffentlichungsdatum
	7. Form der Publikation Bericht
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Institut für Analytische Chemie, Chemo- und Biosensorik Universität Regensburg, Universitätsstraße 31 93053 Regensburg	9. Ber. Nr. Durchführende Institution n/a
	10. Förderkennzeichen 03EN2003H
	11. Seitenzahl 18
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz (BMWK) 53170 Bonn	13. Literaturangaben 0
	14. Tabellen 0
	15. Abbildungen 9
16. Zusätzliche Angaben n/a	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum) n/a	
18. Kurzfassung Die Technologie der Oberflächenplasmonenresonanzspektroskopie (SPR) wird bislang vorwiegend im Labormaßstab erfolgreich eingesetzt, insbesondere in der Bioanalytik und beim Wirkstoffscreening, aufgrund ihrer Vorteile in der zerstörungsfreien und hochsensitiven Messung. Dieses Projekt zielte darauf ab, diese Vorteile auf kompakte Sensoren zu übertragen. Dabei wurden mehrere Forschungsschwerpunkte verfolgt, wobei die Hauptziele eine energieeffizientere optimierte Nutzung von Isolierölen in Transformatoren waren. Um diese Ziele zu erreichen, waren verschiedene technologische Meilensteine notwendig. Neue, regenerierbare Rezeptoren wurden entwickelt, um potenziell schädliche Betriebszustände zuverlässiger und frühzeitig zu erkennen. Zur Steigerung der Integrationsdichte und der Robustheit des Systems gegenüber Umwelteinflüssen wurde ein funktionelles SPR-Prisma konzipiert, das verschiedene optische Funktionen integriert. Darüber hinaus wurde die Integration der Mikrofluidik in das Prisma sowie deren Umsetzbarkeit in Glasstrukturen bewertet. Der SPR-Imaging-Sensor ist mit Referenzbereichen und Regionen mit unterschiedlichen Rezeptoren ausgestattet womit am Beispiel von Furfural, einem Marker für Ölqualität, gezeigt werden konnte, dass Veränderungen in der Analyt Zusammensetzung erkannt werden können.	
19. Schlagwörter Sensor, Oberflächenplasmonenresonanzspektroskopie, Imaging, Isolieröl, Graphenrezeptoren	
20. Verlag n/a	21. Preis n/a

Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN planned	2. type of document (e.g. report, publication) report		
3. title Schlussbericht BMWK – Forschungsprojekt microSPIN			
4. author(s) (family name, first name(s)) Bierl, Dr. Rudolf Hausler, Peter Hirsch, Dr. Thomas Schloder, Benedikt Christian, Dr. Bernd Aßmann, Matthias		5. end of project July 2023	
		6. publication date n/a	
		7. form of publication report	
8. performing organization(s) (name, address) Institut für Analytische Chemie, Chemo- und Biosensorik Universität Regensburg, Universitätsstraße 31 93053 Regensburg		9. originator's report no. n/a	
		10. reference no. 03EN2003H	
		11. no. of pages 18	
12. sponsoring agency (name, address) Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz (BMWK) 53170 Bonn		13. no. of references 0	
		14. no. of tables 0	
		15. no. of figures 9	
16. supplementary notes n/a			
17. presented at (title, place, date) n/a			
18. abstract <p>The technology of surface plasmon resonance spectroscopy (SPR) has so far been successfully used primarily on a laboratory scale, particularly in bioanalytical chemistry and drug screening, due to its advantages in non-destructive and highly sensitive measurement. This project aimed to transfer these advantages to compact sensors. Several research focuses were pursued, with the main goals being a more energy-efficient, optimized use of insulating oils in transformers. To achieve these goals, various technological milestones were necessary. New, regenerable receptors have been developed to detect potentially harmful operating conditions more reliably and early. To increase the integration density and the robustness of the system against environmental influences, a functional SPR prism was designed that integrates various optical functions. In addition, the integration of microfluidics into the prism and its feasibility in glass structures were evaluated. The SPR imaging sensor is equipped with reference areas and regions with different receptors, which used the example of furfural, a marker for oil quality, to show that changes in the analyte composition can be detected.</p>			
19. keywords Sensor, surface plasmon resonance, imaging, graphene			
20. publisher n/a		21. price n/a	