

Sensoren für die zukünftige Wasserstoffwirtschaft

Jens Zosel¹, Michael Mertig^{1,2}

¹Kurt-Schwabe-Institut für Mess- und Sensortechnik Meinsberg e.V. (KSI),
Kurt-Schwabe-Straße 4, 04736 Waldheim, Deutschland

²Professur für Physikalische Chemie, Mess- und Sensortechnik, Technische Universität Dresden,
01062 Dresden, Deutschland
Kontakt: jens.zosel@ksi-meinsberg.de

Einleitung

Als chemischer Grund-, Prozess- und Hilfsstoff wird Wasserstoff (H_2) bereits seit vielen Jahrzehnten in einer Vielzahl von Industriezweigen verwendet [1]. Geschultes Personal und eine ausgereifte Sicherheitstechnik gewährleisten hier den sicheren Umgang mit H_2 [2]. Jedoch wird dieses Gas in immer mehr Anwendungen als sauberer Energieträger aus erneuerbaren Quellen in Erwägung gezogen und zunehmend eingesetzt. Beispiele dafür sind die Entwicklung von Brennstoffzellenfahrzeugen aller Leistungsklassen [3], der Aufbau von Hochleistungs-Elektrolysesystemen für die Umsetzung überschüssiger Elektroenergie aus Wind-, Wasser- und Solarkraftwerken (*power-to-gas*) [4, 5] und der dezentrale Einsatz von H_2 als Energieträger auch im Heimbereich [6]. Diese Applikationen führen neben einer Dezentralisierung der H_2 -Versorgungskette von der Herstellung über den Transport und die Zwischenspeicherung bis hin zu den Endnutzern auch zum zunehmenden Umgang mit H_2 durch ungeschultes Personal.

Auf der anderen Seite nimmt H_2 wegen mehrerer Besonderheiten als Gefahrstoff eine Sonderstellung unter den bislang verwendeten fluiden Energieträgern ein. Die wohl wichtigste sicherheitsrelevante Eigenschaft betrifft die äußerst geringe Zündenergie von 16 μJ , die mit einem vergleichsweise weiten Zündbereich der H_2 -Volumenkonzentration an Luft zwischen 4 % und 75 % sowie einer sehr geringen Dichte verknüpft ist. Diese Eigenschaften führten dazu, dass bei der Mehrzahl der bislang eingehend untersuchten Unfälle mit gezündeten H_2 -Luft-Gemischen die Zündquelle nicht aufgeklärt werden konnte [7]. Heute werden deshalb in zunehmenden Maß Selbstentzündungsmechanismen austretender H_2 -Hochdruck-Jets untersucht [8]. Zudem ist H_2 gemäß Abb. 1 [9] in einem sehr weiten Volumenstrombereich zündfähig. Ein weiteres Risiko im Umgang mit H_2 besteht darin, dass Wasserstoffflammen für das menschliche Auge weitgehend unsichtbar sind und so bereits häufiger vor ihrer Entdeckung signifikante Sekundärschäden verursacht haben. Aus diesen vielfältigen Risiken resultiert neben der Notwendigkeit einer angepassten Auslegung von H_2 -enthaltenden Anlagen auch ein kontinuierliches Sicherheitsmonitoring der Infrastrukturen der neu entstehenden H_2 -Wirtschaft. Dafür müssen hochsensitive und hochselektive H_2 -Sensoren mit unteren Messgrenzen < 10 Vol.-ppm vorhanden sein, deren Signale intelligent verarbeitet und automatisiert mit aktiven Sicherheitskomponenten verknüpft werden müssen [10].

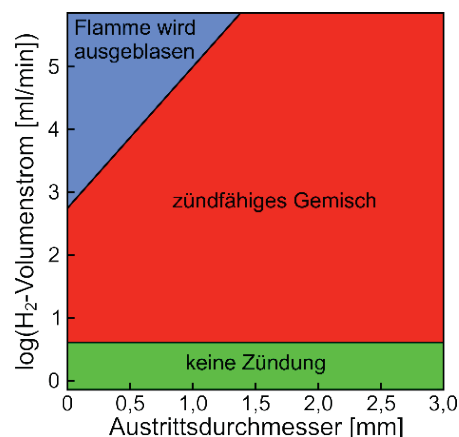


Abb. 1: Bereich der Entstehung zündfähiger Gemische bei Austritt von H_2 an Luft (nach [9]).

Neben der Leckageüberwachung werden im zunehmenden Maß auch Sensoren für die Überwachung der Konzentration und der Reinheit von H_2 in den Infrastrukturen für dessen Herstellung, Verteilung, Lagerung und Verarbeitung benötigt. Obwohl für diese neuen Anwendungsfelder bereits heute viele verschiedene H_2 -Sensoren kommerziell verfügbar sind [11], bleiben dennoch immer noch wichtige Forderungen der Anwenderseite unerfüllt, die neben Selektivität, Zuverlässigkeit und Kosten auch erweiterte Messbereiche und äußere Bedingungen wie hohe Drücke und Gasfeuchten betreffen [12]. Deshalb wurden im abgeschlossenen Verbundvorhaben „Prozess- und Sicherheitssensorik für das Wasserstoff-Qualitätsmanagement (HyProS)“ die in Abb. 2 dargestellten H_2 -Sensoren entwickelt, die im vorliegenden Beitrag näher vorgestellt werden.

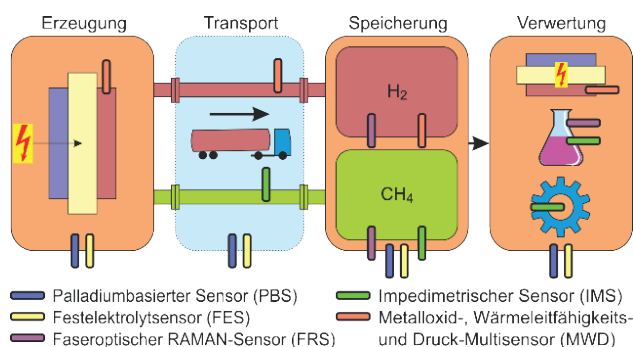


Abb. 2: Schematische Darstellung der Applikation von Sensoren und Messsystemen, die im Verbundvorhaben HyProS entwickelt wurden.

Methoden und Materialien

Für die Leckageüberwachung an wasserstoffverarbeitenden Anlagen wurden im Vorhaben hochminiaturisierte palladiumbasierte Sensoren (PBS) entwickelt, die im explosionsgeschützten Bereich einsetzbar sind [13]. Der Messbereich dieser Sensoren erstreckt sich von etwa 100 Vol.-ppm bis 100 Vol.-%. Um diesen bis zu Spurenkonzentrationen ab 0,5 Vol.-ppm zu erweitern, wurden diese Sensoren mit coulometrisch arbeitenden Festelektrolytsensoren (FES) kombiniert [14], die zur Selektivitätsverbesserung eine chromatographische Vortrennung des H₂-haltigen Messgases aufweisen.

Die Überwachung von Wasserstoff in Erdgasnetzen im Konzentrationsbereich bis 20 Vol.-% stellt eine weitere neue Applikation in der modernen Wasserstoffwirtschaft dar, da auf diese Weise beispielsweise der in *Offshore*-Windparks erzeugte Wasserstoff zu den Bedarfsträgern in den Industriegebieten ohne größere Investitionen transportiert werden kann. Dafür wurden im Vorhaben katalytisch-impedimetrische H₂-Sensoren (IMS) [15] sowie faseroptische Raman-Sensoren (FRS) [16] entwickelt und erprobt. Diese beiden Entwicklungsrichtungen wurden durch ein diversitär-redundantes H₂-Multisensorsystem (MWD), komplettiert, das aus einem selektivem Metalloxid(MOX)-Halbleitersensor, einem miniaturisierten Wärmeleitfähigkeitsdetektor und einem H₂-stabilen Drucksensor besteht [17]. Die Signale dieser Einzelsensoren werden dabei durch eine intelligente Signalverarbeitung verknüpft, um beispielsweise in H₂-Druckspeichern bis 100 bar die Qualität des eingelagerten H₂ lückenlos überwachen zu können.

Themenübergreifend waren im Vorhaben weiterhin Querschnittsaufgaben vorgesehen, in denen Fragestellungen zur Materialauswahl für die Sensoren, zu deren Zuverlässigkeit und zu Alterungsvorgängen unter rauen Umgebungsbedingungen bearbeitet wurden. Weiterhin wurden im Rahmen dieser Querschnittsaufgaben Simulationsrechnungen zur Optimierung von Sensorlayouts, zu Bauteildeformationen und zu den Einsatzbedingungen der Sensoren in den o.g. Applikationen des erweiterten Projektkonsortiums im HYPOS-Verein durchgeführt [18].

Beschreibung der Sensoren und Messprinzipien

A) IMS

Der gemeinsam von der Hochschule für Technik und Wirtschaft und Kultur, Leipzig (HTWK), dem Leibniz-Institut für Katalyse e.V., Rostock, der Sciospec GmbH, Wurzen, und der Union Instruments GmbH, Karlsruhe, entwickelte IMS beruht auf der Erfassung des Spillover-H₂. Das in Abb. 3 dargestellte Prinzipschema dieses Sensor zeigt, dass die in der Gasphase vor dem Sensor vorhandenen Wasserstoffmoleküle an einer mit Platin-Keimen versehenen Oberfläche aus einem platinhaltigen H₂-Akzeptor adsorbieren und dort in einzelne angeregte H-Atome dissoziieren. Diese Atome diffundieren an der Sensoroberfläche in einem zweiten Schritt auf einen für die H₂-Dissoziation nicht katalytisch aktiven Bereich (Spillover) und binden dort unter Abgabe eines Elektrons an oberflächliche Sauerstoffatome unter

Bildung von OH-Molekülen. Die Oberflächenleitfähigkeit des H₂-Akzeptors wird durch diese Moleküle modifiziert und kann mit Messungen der komplexen Wechselstromimpedanz an Interdigitalelektroden auf der Oberfläche des Akzeptors ausgelesen werden. Da H₂ als einziges Molekül im Gasstrom schnell und reversibel mit dieser speziell gestalteten Oberfläche wechselwirkt, ist das Sensorsignal hochselektiv und weist auch in komplexen Gasgemischen mit vielen verschiedenen Einzelkomponenten wenig Querempfindlichkeiten auf. Für die Signalbildung muss bei diesem Sensor kein Sauerstoff im Messgas vorhanden sein.

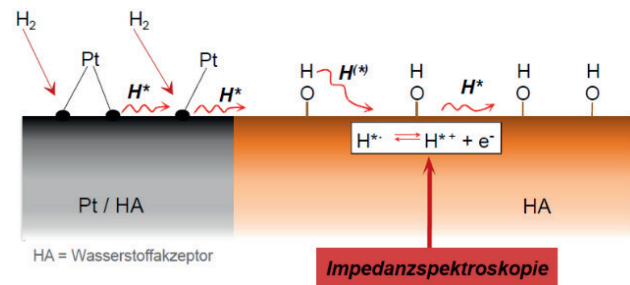


Abb. 3: Funktionsschema eines impedimetrischen Sensors zur Messung des Spillover-Wasserstoffs.

B) FRS

Das in Abb. 4 aufgeführte Funktionsschema der selektiven Gasdetektion mittels Raman-Streuung wurde im Teilvorhaben für die Entwicklung und Erprobung eines hochselektiven faseroptischen Sensors am Leibniz-Institut für Photonische Technologien e.V., Jena, genutzt. Bei diesem Sensor wird ein spezifisch angepasster Laserstrahl in eine speziell entwickelte Hohlkernfaser eingekoppelt, durch die das Messgas strömt. Auf dem Weg des Lichts durch die Faser kommt es in Abhängigkeit von der H₂-Konzentration zu zahlreichen inelastischen Streuvorgängen an H₂-Molekülen. Dadurch treten im Streulichtspektrum neben der Laser-Wellenlänge ν_i Seitenbänder bei den Frequenzen $\nu_i \pm \nu_{\text{vib}}$ auf, die durch den Raman-Effekt erster Ordnung verursacht werden [19].

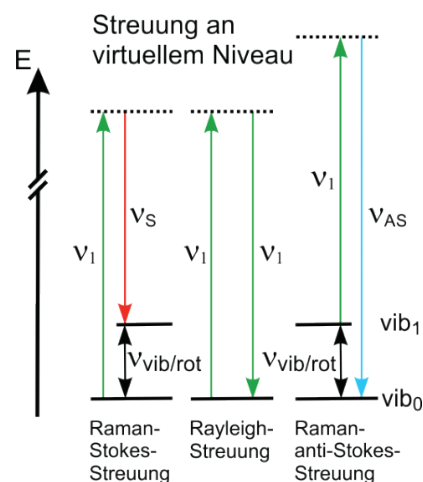


Abb. 4: Prinzipschema der selektiven H₂-Messung mittels Raman-Streuung.

Die Intensität dieser Seitenbänder hängt von der Konzentration der korrespondierenden H_2 -Moleküle ab. Da die Schwingungsfrequenz ν_{vib} von H_2 selektiv für dieses Molekül ist und sich von Frequenzen anderer Gasmoleküle deutlich unterscheidet, kann dieser Analyt mittels Spektrometer und hochempfindlichem Detektor mit hoher Selektivität bis herunter zu Konzentrationen im oberen ppm-Bereich erfasst werden.

C) MWD

Von der Umweltsensortechnik UST GmbH, Geschwenda, und der CiS Forschungsinstitut für Mikrosensorik GmbH, Erfurt, wurde das in Abb. 5 gezeigte Konzept des diversitär-redundanten H_2 -Multisensorsystems entwickelt und erprobt. Bei diesem Ansatz werden die Signale dreier Einzelsensoren miteinander intelligent verknüpft, die jeweils ganz unterschiedliche Informationen aus dem Messgas liefern. Während mit dem Wärmeleitfähigkeitsdetektor vor allem die Konzentration des vorhandenen Wasserstoffs charakterisiert werden kann, liefert der parallel ausgelesene Multielektroden-MOX-Sensor Informationen zu möglichen Verunreinigungen, die beispielsweise in Kavernenspeichern oder Elektrolyseuren auftreten können. Der Drucksensor dient einerseits zum Abgleich der Signale der beiden anderen Sensoren und wird andererseits auch für die Druckmessung selbst an der Messstelle benötigt.

D) PBS

Das Prinzip des palladiumbasierten H_2 -Sensors wurde von der Materion GmbH, Wismar, entwickelt und gemeinsam mit dem KSI Meinsberg und der Analytical Control Instruments GmbH (ACI), Berlin, zu einem industrietauglichen Sensor für den Einsatz in explosionsgeschützten Bereichen komplettiert.

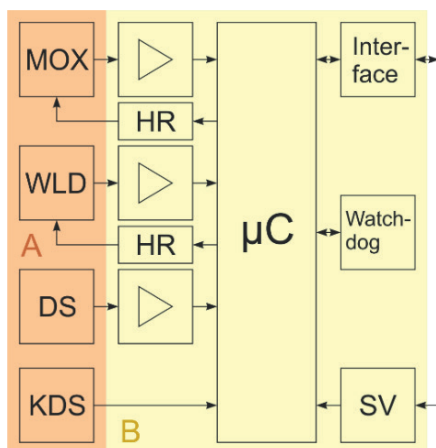


Abb. 5: Funktionsschema des diversitär-redundanten H_2 -Multisensorsystems für die Überwachung von Großspeichern und Elektrolyseuren;

MOX = Metalloxid-Gassensor,

WLD = Wärmeleitfähigkeitsdetektor, DS = Drucksensor,

KDS = Kalibriertatenspeicher, HR = Heizungsregelung,

μC = Mikrocontroller, SV = Stromversorgung,

A = austauschbarer intelligenter Sensorkopf,

B = Datenaufnahme und -verarbeitung.

Für diesen Sensor wurde die seit längerem bestehende Erkenntnis genutzt, dass sich Eigenschaften wie Farbe, Leitfähigkeit oder mechanische Spannung von Palladium (Pd) ändern, sobald sich H_2 in das Metall-Gefüge einlagert. Dabei ermöglicht Pd die Lösung höherer H_2 -Mengen und ändert dabei seine optischen, elektrischen und mechanischen Eigenschaften erheblich. Bei den hier entwickelten Sensoren wurde der reversible Effekt der Volumenvergrößerung bei H_2 -Einlagerung in Pd sowie in Pd-haltige Legierungen genutzt. Die Wasserstoffkonzentration und die damit verbundene Ausdehnung einer Pd-haltigen Schicht wurde mit dem in Abb. 6 gezeigten mikroelektromechanischen System (MEMS) durch Dehnungsmessung erfasst.

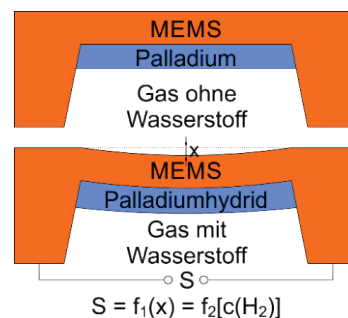


Abb. 6: Prinzipschema der selektiven H_2 -Messung mittels Dehnungsmessung an H_2 -einlagernden palladiumhaltigen Schichten.

Dazu wird das Signal S eines PBS als Funktion der Durchbiegung x ermittelt, die ihrerseits von der Menge des eingelagerten Wasserstoffs und somit vom H_2 -Partialdruck in der Gasphase abhängt. Somit korreliert das Signal S mit der H_2 -Konzentration in der Gasphase. Durch die Aufbringung sehr dünner Pd-haltiger Schichten werden vergleichsweise kurze Ansprechzeiten von wenigen Sekunden erreicht.

E) FES

Das gemeinsam von KSI Meinsberg und ACI entwickelte Konzept eines industrietauglichen H_2 -Messsystems auf der Basis eines coulometrischen Festelektrolytsensors wurde für die verteilte H_2 -Leckageüberwachung geschaffen. Die H_2 -Selektivität dieses Messsystems, das mit einem nichtselektiven coulometrischen Festelektrolytsensor auf der Basis von stabilisiertem Zirkondioxid ausgerüstet ist, wurde wie in Abb. 7 gezeigt durch eine chromatographische Vortrennung des Messgasgemisches gewährleistet. Durch diese Vortrennung wird zudem sichergestellt, dass sich im heißen Festelektrolyt-Gassensor keine endzündbaren Messgasgemische bilden können. Die Trennung erfolgte in chromatographischen Säulen. Der Festelektrolytsensor wird dann als schnell ansprechender coulometrischer Detektor eingesetzt, indem durch konstante Polarisierung der Messelektrode gegenüber einer Pt-Luft-Referenzelektrode ein gleichbleibender Sauerstoffpartialdruck im Bereich 0,01 - 0,1 Pa eingestellt wird. Ein einlaufender H_2 -Peak wird in einem sauerstofffreien Trägergas durch einen positiven Faraday-Strom angezeigt, während reduzierbare Analyte wie O_2 einen negativen Peak hervorrufen. Die Peakfläche ist ein absolutes Maß für die injizierte Analytmenge.

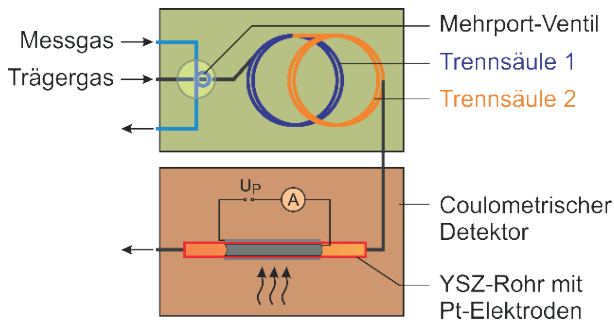


Abb. 7: Schema des Festelektrolytsensors mit chromatographischer Vortrennung zur selektiven Messung von H_2 -Spurenkonzentrationen im ppb-Bereich.

Die Vorteile dieses schnellen Detektors bestehen in seinem breiten Messbereich über etwa 6 Zehnerpotenzen und seiner hohen Langzeitstabilität, die kalibrierfreie Messungen von vielen Monaten ermöglicht. Ein weiterer Vorteil dieses Messsystems besteht in der inhärenten Möglichkeit, durch die chromatographische Trennung parallel zu H_2 auch weitere Analyte bestimmen zu können, wodurch sich auch potentielle Applikationen bei der Qualitätsüberwachung ergeben.

Ergebnisse

A) IMS

Der in Abb. 8 dargestellte Versuchsaufbau zur Erprobung von IMS wurde an der HTWK aufgebaut. Für die impedimetrische Messung und die erweiterte Signalanalyse wurden von Sciospec miniaturisierte Multisensor-Impedanzspektrometer neu entwickelt und erfolgreich eingesetzt. Der Prüfstand ermöglicht den flexiblen Einsatz verschiedener Gasmischungen zur Nachbildung der Einsatzbedingungen in Erdgasnetzen. Die in Abb. 9 als Beispiel aufgeführten Bodeplots belegen, dass die gewählten Sensorbeschichtungen den Spillover-Effekt zeigen und bereits ab H_2 -Konzentrationen von 1 Vol.-% zu deutlichen Änderungen des Betrages und der Phase der komplexen Wechselstromimpedanz führen. Mit zunehmender H_2 -Konzentration ändert sich der Betrag der komplexen Impedanz vor allem bei niedrigen Frequenzen signifikant. Die Sensitivität der Phasenverschiebung auf H_2 ist bei Frequenzen um 1 kHz besonders groß.

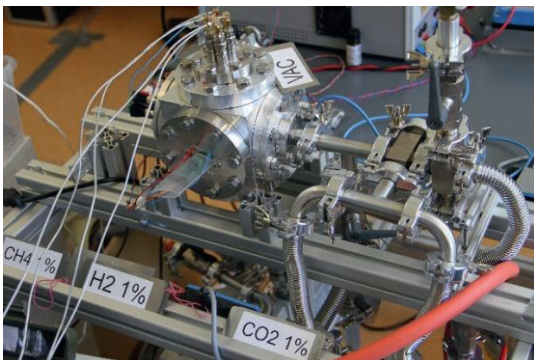


Abb. 8: Versuchsaufbau zur Charakterisierung impedimetrischer H_2 -Sensoren.

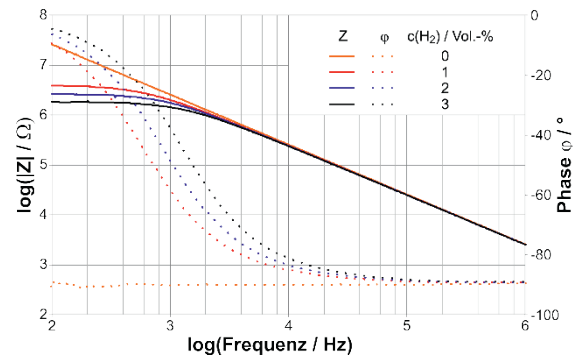


Abb. 9: Impedanz-Bodeplots an einem IMS bei verschiedenen H_2 -Konzentrationen.

B) MWS

Vom diversitär-redundanten H_2 -Multisensor ist in Abb. 10 der Signalverlauf eines miniaturisierten WLD-Sensors als Beispiel dargestellt. Die Kurve belegt dessen hohe Sensitivität und Ansprechgeschwindigkeit. In Kombination mit den Signalen der ebenfalls integrierten Metalloxid- und Drucksensoren lassen sich neben der Wärmeleitfähigkeit noch weitere für die Beurteilung der Wasserstoffqualität wichtige Informationen aus dem Messgas gewinnen. Weitere Resultate zum diesem praxisreifen Sensor sind in [17] publiziert worden.

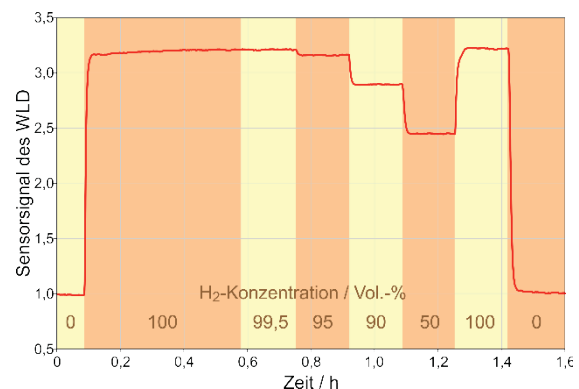


Abb. 10: Signalverlauf eines gemäß Abb. 5 im MWD integrierten Wärmeleitfähigkeitsdetektors (WLD) bei verschiedenen Konzentrationen $c(H_2)$.

C) PBS

In Abb. 11 ist eine typische Signalkurve eines PBS in Gasen mit verschiedenen H_2 -Konzentrationen dargestellt. Das Ergebnis belegt kurze Ansprechzeiten unter 30 s, die weitgehend unabhängig von der Richtung des Konzentrationswechsels sind. Weiterhin zeigt das untersuchte Versuchsmuster nach einer Warmlaufphase von einem Beladungszyklus eine ausgezeichnete Wiederholgenauigkeit des Spannungssignals zwischen den einzelnen Zyklen, das logarithmisch von der H_2 -Konzentration abhängt [13]. Bei konstanter Konzentration treten nach Abschluss des Einstellvorgangs keine Signaldriften auf. Durch das Fehlen elektrischer Energieeinträge in den Sensor und die optische Signalweiterleitung ist der Sensoreinsatz in explosionsgeschützten Bereichen problemlos möglich.

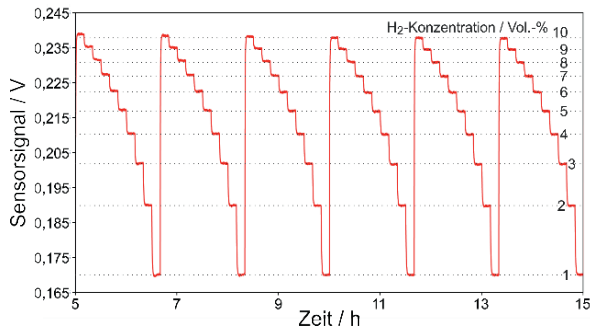


Abb. 11: Signalverlauf eines palladiumbasierten Sensors bei wechselnden H_2 -Konzentrationen.

D) FES

Der im Vorhaben entwickelte Prototyp eines FES mit chromatographischer Vortrennung wurde in ein 19-Zoll-Gehäuse integriert, wie in Abb. 12 gezeigt ist. An dem dort verwendeten Festelektrolyt-Detektor wurden die in Abb. 13 dargestellten Ausschnitte von Chromatogrammen aufgezeichnet. Die Kurven belegen, dass H_2 in den chromatographischen Säulen ausreichend vom darauffolgenden O_2 -Peak getrennt und als positiver Peak vollständig aufgezeichnet wird. Die langzeitstabile Funktion des Detektors auf der Basis des Faraday-Gesetzes, die bei vollständigem Umsatz der zu messenden Gaskomponenten im Detektor gegeben ist, ermöglicht einen kalibrierfreien Betrieb [14].

E) Materialauswahl und Zuverlässigkeit

Neben den Arbeiten an den Sensorprinzipien und entsprechenden Versuchsmustern erfolgten im Vorhaben am Fraunhofer-Institut für Mikrostruktur von Werkstoffen und Systemen IMWS, Halle, und an der Technischen Universität Bergakademie Freiberg Untersuchungen zur Materialauswahl für die Sensoren und zur Zuverlässigkeit von Strukturelementen. Damit konnten Alterungsvorgänge aufgeklärt werden, die vor allem unter den im Feldbetrieb teilweise auftretenden rauen Umgebungsbedingungen die Sensorstandzeit begrenzen können. Ein Beispiel für diese Untersuchungen ist in Abb. 14 illustriert.



Abb. 12: Prototyp des FES mit Steuerung, Injektion und chromatographischer Trennung, integriert in einem 19-Zoll-Gehäuse.

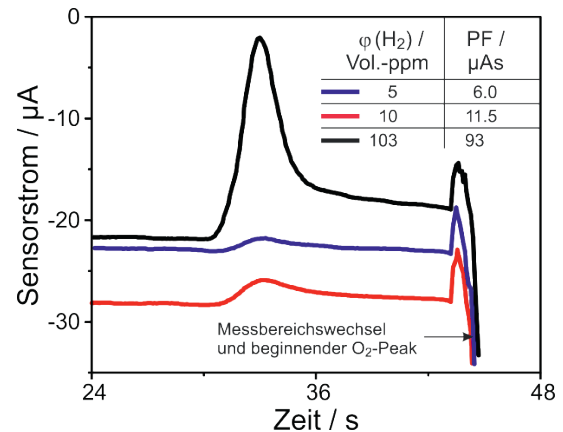


Abb. 13: Ausschnitte aus Chromatogrammen, aufgenommen mit einem coulometrischen Detektor gemäß Abb. 7.

Diskussion

Die Entwicklung einer modernen Wasserstoffwirtschaft ist untrennbar mit der Schaffung neuer Konzepte für die Gewährleistung der Anwendungssicherheit und der Einsatzqualität verknüpft. Bedingt durch die Besonderheiten von H_2 als Energieträger und Grundstoff werden dafür hochselektive Sensoren und automatische Sicherheitsvorrichtungen benötigt. Im Verbundvorhaben „Prozess- und Sicherheitssensorik für das Wasserstoff-Qualitätsmanagement (HyProS)“ wurden deshalb neuartige Wasserstoffsensoren für eine zukünftige H_2 -Infrastruktur zur Herstellung, Verteilung und Applikation von H_2 aus erneuerbaren Energiequellen entwickelt [20]. Im Fokus standen fünf verschiedene Sensorprinzipien, deren Einsatzfähigkeit nachgewiesen wurde. Unter Nutzung des Spillover-Effektes, des H_2 -Nachweises mittels Raman-Streuung, der Kombination verschiedener Einzel-Gassensoren zu einem neuartigen Multisensor, der Wechselwirkung zwischen H_2 und Palladium sowie der coulometrischen Umsetzung von H_2 konnten für alle Sensorprinzipien erste praxistaugliche Versuchsmuster geschaffen werden. Im Vorhaben durchgeführte Feldtests belegen die Einsatzfähigkeit in modernen Anlagen zur Herstellung, Lagerung und Verarbeitung sowie zum Transport von H_2 .

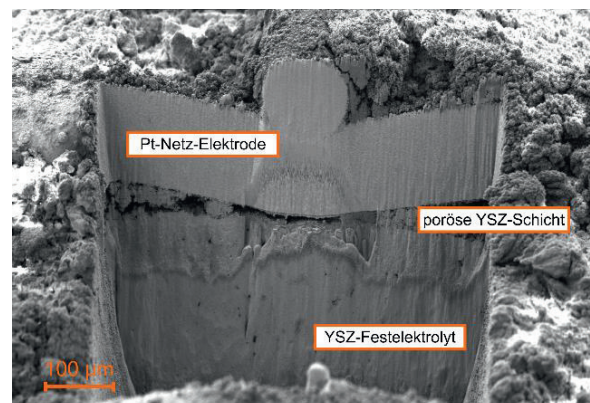


Abb. 14: REM-Aufnahme eines Materialverbundes aus dicht gesintertem YSZ, poröser YSZ-Schicht und Platin-Netzelektrode, Querschliff mittels Laserablation.

Literatur

- [1] RAMACHANDRAN, R. ; MENON, R.K.: An overview of industrial uses of hydrogen. In: *Int J Hydrogen Energy* 23 (1998), Nr. 7, S. 593-598; doi: 10.1016/S0360-3199(97)00112-2
- [2] STAFFELL, I. ; SCAMMAN, D. ; VELAZQUEZ ABAD, A. ; BALCOMBE, P. ; DODDS, P.E. ; EKINS, P. ; SHAH, N. ; WARD, K.R.: The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system. In: *Energ Environ Sci* 12 (2019), Nr. 2, S. 463-491; doi: 10.1039/C8EE01157E
- [3] SINIGAGLIA, T. ; LEWISKI, F. ; MARTINS, M.E.S. ; SILUK, J.C.M.: Production, storage, fuel stations of hydrogen and its utilization in automotive applications-a review. In: *Int J Hydrogen Energy* 42 (2017), Nr. 39, S. 24597-24611; doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.08.063
- [4] MAROUFMASHAT, A. ; FOWLER, M.: Transition of Future Energy System Infrastructure; through Power-to-Gas Pathways. In: *Energies* 10 (2017), Nr. 8, S. 1089-1111; doi: 10.3390/en10081089
- [5] FERRERO, D. ; GAMBA, M. K LANZINI, A. ; SANTARELLI, M.: Power-to-Gas Hydrogen: techno-economic assessment of processes towards a multi-purpose energy carrier. In: *Energy Procedia* 101 (2016), S. 50-57; doi: 10.1016/j.egypro.2016.11.007
- [6] KNOSALA, K. ; KOTZUR, L. ; RÖBEN, F.T.C. ; STENZEL, P. ; BLUM, L. ; ROBINIUS, M. ; STOLTEN, D.: Hybrid Hydrogen Home Storage for Decentralized Energy Autonomy. In: *Int J Hydrogen Energy* 46 (2021), Nr. 42, S. 21748-21763; doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.04.036
- [7] ASTBURY, G.R. ; HAWKSWORTH, S.J.: Spontaneous ignition of hydrogen leaks. In: *Proceedings of International Conference on Hydrogen Safety Pisa, Italy, 2005*
- [8] KESSLER, A. ; SCHREIBER, A. ; WASSMER, C. ; DEIMLING, L. ; KNAPP, S. ; WEISER, V. ; SACHSENHEIMER, K. ; LANGER, G. ; EISENREICH, N.: Ignition of Hydrogen Jet Fires from High Pressure Storage. In: *Proceedings of International Conference on Hydrogen Safety Brussels, Belgium, 2013*
- [9] BUTLER, M.S. ; MORAN, C.W. ; SUNDERLAND, P.B. ; AXELBAUM, R.L.: Limits for hydrogen leaks that can support stable flames. In: *Int J Hydrogen Energy* 34, (2009), S. 5174–5182, doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.04.012
- [10] ISO 26142, 'Hydrogen detector apparatus-stationary applications', 2010.
- [11] HÜBERT, T. ; BOON-BRETT, L. ; BLACK, G. ; BANACH, U.: Hydrogen sensors – A review. In: *Sensor Actuat B-Chem* 157 (2011), Nr. 2, S. 329-352; doi: 10.1016/j.snb.2011.04.070
- [12] BUTTNER, W. J. ; POST, M.B. ; BURGESS, R. ; RIVKIN, C.: An overview of hydrogen safety sensors and requirements. In: *Int J Hydrogen Energy* 36 (2011), Nr. 3, S. 2462-2470; doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.04.176
- [13] WIENECKE, M. ; GODENRATH, L. ; ZACHARIAS, B.: Sensitivität und Selektivität optischer und neuartiger MEMS-Wasserstoffsensoren. In: *Tagungsband der 20. GMA/ITG-Fachtagung Sensoren und Messsysteme Nürnberg, 2019*, DOI 10.5162/sensoren2019/3.3.2
- [14] SOOD, P. ; ZOSEL, J. ; MERTIG, M. ; OELßNER, W. ; HERRMANN, O. ; WORATZ, M.: Development and test of a highly sensitive and selective hydrogen sensor system. In: *J Sens Sens Syst* 9 (2020), S. 309-317; <https://doi.org/10.5194/jsss-9-309-2020>
- [15] RÖßNER, F. ; SIMON, U. ; FRANKE, M. ; ROLAND, U.: Verfahren und Sensor zur Bestimmung der Wasserstoffkonzentration in fluiden Medien. *Schutzrecht*, DE 10011164B4 (2004)
- [16] FROSCHE, T.: Aktuelle Entwicklungen der Raman-Gasspektroskopie für die Wasserstoffsensoren und Energieforschung. In: *7. HYPOS-Dialog „Innovative Wasserstoffsensoren“* Halle, 19.6.2019.
- [17] KIESEWETTER, O. ; KRAUßER, A. ; KIESEWETTER, N. ; MÜLLER, J. ; BOSE, M. ; MAY, M.: Innovative hydrogen sensors in fuel cell vehicles. In: *Proceedings of SMSI 2021-Sensor and Measurement Science International Nürnberg, 2021*; DOI 10.5162/SMSI2021/B1.1
- [18] GRAFF, A. ; MÜNCHGESANG, W. ; ALTMANN, F. ; HIMCINSCHI, C. ; KÖHLER, T. ; SOOD, P. ; ZOSEL, J. ; MERTIG, M.: Failure analysis of overloaded coulometric hydrogen sensor. In: *Proceedings of SMSI 2021-Sensor and Measurement Science International Nürnberg, 2021*; DOI 10.5162/SMSI2021/B1.2.
- [19] HANF, S. ; KEINER, R. ; YAN, D. ; POPP, J. ; FROSCHE, T.: Fiber-Enhanced Raman Multigas Spectroscopy: A Versatile Tool for Environmental Gas Sensing and Breath Analysis. In: *Anal Chem* 86 (2014); Nr. 11, S. 5278–5285; doi: 10.1021/ac404162w
- [20] MERTIG, M. ; Kieseewetter, O.: HyProS: Neue Sensorlösungen für die Wasserstoffwirtschaft. In: *6. HYPOS-Forum, Leipzig, HYPOS e.V., 03.-04.11.2020*

Danksagung

Das diesem Beitrag zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung unter dem Förderkennzeichen 03ZZ0724 gefördert. Das Kurt-Schwabe-Institut Meinsberg wird mitfinanziert durch Steuermittel auf der Grundlage des vom Sächsischen Landtag beschlossenen Haushaltes.