

H₂-SENSOREN FÜR AUTOMOTIVE APPLIKATIONEN

Olaf Kieseewetter¹, Alexander Krauß¹, Nils Kieseewetter¹, Jürgen Müller¹, Matthias May¹, Benjamin Widmann¹, Rico Schröder¹

¹ UST Umweltsensortechnik GmbH, Dieselstr. 2 und 4, 99331 Geratal OT Geschwenda
o.kieseewetter@umweltsensortechnik.de

Zusammenfassung

Im NIP II-Verbundvorhaben „Wasserstoffdetektoren in Elektrofahrzeugen / Hydrogen detectors in electric vehicles (H2D4EV)“ wurden aktive miniaturisierte, feuchtekompenzierte H₂-Sensoren für Brennstoffzellen-Fahrzeuge entwickelt. Die realisierten H₂-Sensortypen zum H₂-Monitoring in der Umgebung der Brennstoffzelle (Ambient) und zum Abgasmonitoring am Brennstoffzellenstack (Exhaust) detektieren hochselektiv H₂-Konzentrationen bis 10%. In beiden H₂-Gassensortypen sind jeweils zwei verschiedene Prinzipien zur H₂-Messung integriert und innovativ kombiniert, wodurch zusammen mit weiteren sicherheitsrelevanten Funktionen insbesondere auch die Realisierung von Sensoriklösungen zum Einsatz in sicherheitskritischen Systemen möglich wird.

Ausgehend von der wissenschaftlich-technischen Ausgangsbasis für die Sensorentwicklung werden die wesentlichen erreichten Ergebnisse im Beitrag vorgestellt.

Keywords: Brennstoffzelle, Gassensor, H₂, Metalloxid, Wärmeleitfähigkeitsdetektor

Entwicklungszielstellungen

Für den Einsatz als Ambient- bzw. Exhaust-Sensoren in Brennstoffzellenfahrzeugen sollten beide zu entwickelnde Sensorsysteme, H₂-Konzentrationen bis 10% hochselektiv und zuverlässig detektieren. Dazu waren weitere besondere und innovative Eigenschaften gegenüber vorhandenen H₂-Sensoren zu realisieren. Dies waren u.a. die Erreichung von der Ziel-Messgenauigkeit ≤ 3 s nach dem Einschalten sowie Vereisungsresistenz, d.h. die Funktionsfähigkeit des Sensorsystems nach Auftauen/Enteisung ≤ 5 s.

Neben der Beständigkeit der Sensoren u.a. gegenüber CO, C₆H₆, C₇H₈, NH₃, NO, NO₂, O₃, SO₂, Ammoniumsulfaten/-nitrat und HMDS, war deren Resistenz gegenüber de-ionisiertem Wasser als Kondensat der Brennstoffzelle zu realisieren.

Des Weiteren waren u.a. Funktionen zur Selbstdiagnose und Fehlererkennung in den Sensoren zu implementieren.

Wichtige umzusetzende Marktanforderungen waren die Validierbarkeit der Sensorkonzepte insbesondere für Automotive-Applikationen und deren Eignung für Sensorapplikationen in sicherheitskritischen Systemen bis SIL-Level 2. Die zu entwickelnden Sensorkonzepte sollten als skalierbare Ausgangsbasis zur perspektivischen Entwicklung und Herstellung von kundenspezifischen Sensoren in (Groß-)Serien dienen. [1]

Wissenschaftlich-technische Ausgangsbasis

Die Umsetzung der Entwicklungszielstellungen erfolgte auf Basis der bewährten und patentierten H₂-Semicon[®]-Technologie, die zwei verschiedene Prinzipien zur H₂-Messung - ein H₂-selektiver Metalloxid (MOX)-Halbleiter-Gassensor sowie ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) zu einem diversitär-redundanten Sensorsystem integriert. [1, 2, 3]

Die spezifischen Gas- und Temperatursensorelemente für diese Sensorik wurden in Hybridtechnologie: keramisches Trägersubstrat mit mikrostrukturierter Platin-Dünnschicht, abgedeckt mit einer Passivierungsschicht + spezifische Schichten für Kontakte + gassensitive MOX-Halbleiterschicht realisiert. [4]

Die Funktion eines MOX-Gassensorelements beruht auf der Änderung des Leitwerts der gassensitiven MOX-Schicht bei der Einwirkung von Gasen.

Für H₂-MOX-Gassensoren kann die H₂-Selektivität durch spezifische CVD-Filterschichten auf deren MOX-Schicht, die nur H₂ zur Reaktion mit dem auf dem Metalloxid angelagerten Sauerstoff zulässt, signifikant erhöht werden. [5]

H₂-MOX-Gassensoren haben eine hohe Sensitivität im ppm-Bereich, allerdings ist deren Genauigkeit bei höheren Gaskonzentrationen begrenzt. [1, 2]

Mit einem WLD können höhere H₂-Gaskonzentrationen hinreichend genau detektiert

werden. Beim WLD werden die Temperaturänderungen resultierend aus den unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeiten einzelner Gase (z.B. H₂) und deren Konzentrationen ausgewertet. [1, 2]

Tab. 1 zeigt relevante Vorteile und Nachteile dieser Sensorfunktionsprinzipien.

Tab. 1: Vergleich relevanter Vorteile (+) und Nachteile (-) von H₂-MOX-Gassensor und WLD [1]

H ₂ -MOX-Halbleiter-Gassensor	Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD)
+ Kleine Konzentrationen	+ Große Konzentrationen
+ Hohe Sensitivität	+ Hohe Linearität
+ Kurze Ansprechzeit	+ Hohe Genauigkeit
+ Breiter Messbereich	+ Hohe Stabilität
+ Hohe Selektivität	+ Verschmutzungsresistent
- Genauigkeit bei hohen Konzentrationen gering	- Geringe Selektivität
- Verschmutzungsempfindlich	- Temperaturempfindlich

Durch geeignete Kombination der beiden H₂-Detektionsprinzipien in einem Sensorsystem können deren Vorteile genutzt und deren Nachteile kompensiert werden. Die damit erreichbare diversitäre Redundanz ermöglicht zusammen mit der Integration von Funktionen, wie z.B. Selbstdiagnose, Signalisierung von Fehlern auch während des Messvorgangs sowie Erkennung und Kompensation von Kontaminationen, die Realisierung von H₂-Sensorsystemen mit hoher Sensitivität, Selektivität, Stabilität und Sicherheit. [1, 2]

H₂-Ambient-Sensor

Im entwickelten H₂-Sensor zum Ambient-Monitoring einer Brennstoffzelle im Automobil ist u.a. ein keramisches H₂-Gassensorelement in Hybridtechnologie mit hochselektivem H₂-MOX-Gassensor und WLD auf einem Chip, LxBxH ca. 1,5x1,5mm (Abb. 1) integriert. [1]

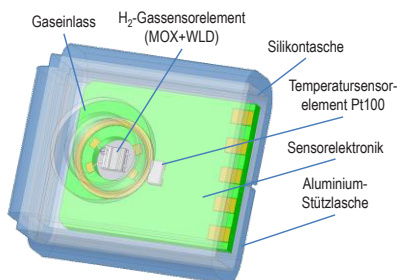


Abb. 1: H₂-Ambient-Sensor - konstruktiver Aufbau [1]

Dieser Gassensor ist zusammen mit den Komponenten zur Gasführung, AVT, Sensorelektronik etc. in einem spezifischen Sensormodulgehäuse integriert (Abb. 2-4).

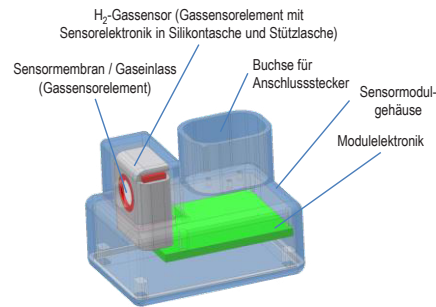


Abb. 2: H₂-Ambient-Sensormodul, konstruktiver Aufbau, LxBxH ca. 34x23x26mm [1]

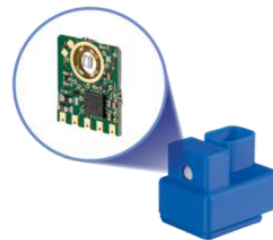


Abb. 3: H₂-Ambient-Sensormodul, Testmuster, LxBxH ca. 34x23x26mm, Detail PCB LxB ca. 12x10mm mit keramischem H₂-Gassensorelement, ca. 1,5x1,5mm [1]

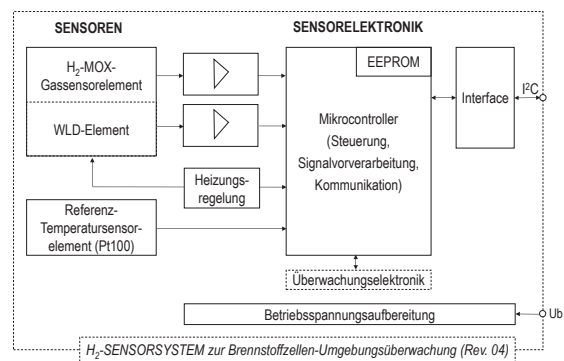


Abb. 4: H₂-Ambient-Sensormodul, Testmuster - Blockschaltbild [1]

Dieser Sensor wurde erfolgreich getestet und evaluiert. Abb. 5 zeigt beispielhaft die Rohwerte des relativen Widerstands der gassensitiven Schicht des MOX-Sensorelements bei Beaufschlagung von H₂-Konzentrationen bis 3Vol% und Temperaturen von 5°C, 25°C und 50°C. Die Rohwerte des MOX-Sensorelements

sind relativ unabhängig von der Temperatur. [1]

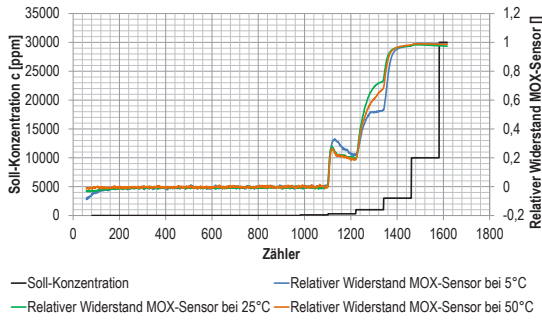


Abb.5: H₂-Ambient-Sensormodul, Testmuster, Beaufschlagung von H₂-Konzentrationen bis 3Vol% bei unterschiedlichen Temperaturen – relative Widerstände H₂-MOX-Sensorelement (Rohwerte) [1]

Beim WLD (Abb. 6) wurde eine Temperaturkompensation erforderlich (Abb. 7).

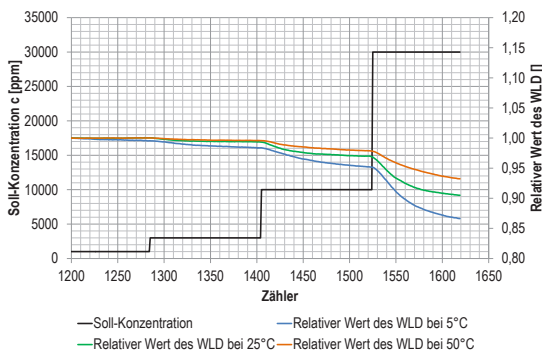


Abb.6: H₂-Ambient-Sensormodul, Testmuster, Beaufschlagung von H₂-Konzentrationen bis 3Vol% bei unterschiedlichen Temperaturen – relative Werte WLD (Rohwerte) [1]

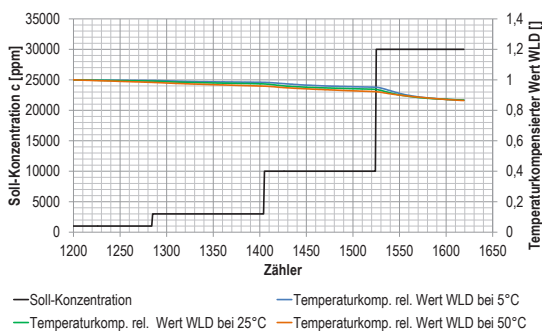


Abb.7: H₂-Ambient-Sensormodul, Testmuster, Beaufschlagung von H₂-Konzentrationen bis 3Vol% bei unterschiedlichen Temperaturen – relative Werte WLD (temperaturkompensiert) [1]

Abb. 8 zeigt beispielhaft die H₂-Kennlinie bis 10%. [1]

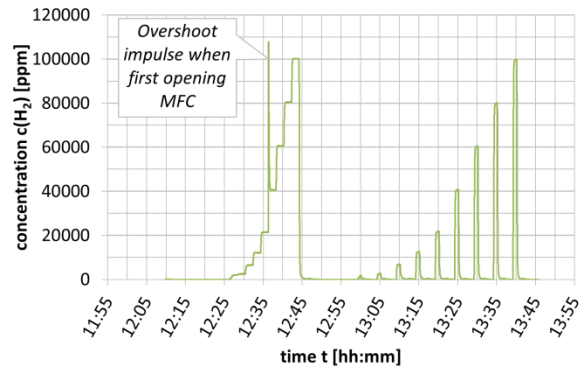


Abb. 8: H₂-Ambient-Sensormodul, Testmuster - H₂-Kennlinie bis 10% (links: Konzentrationsstufen; rechts Konzentrations-sprünge) [1]

H₂-Exhaust-Sensor

Im komplexer aufgebauten Sensor zum H₂-Exhaust-Monitoring am Stack einer Brennstoffzelle im Automobil (Abb. 9) sind in einem Sensorkopf mit isothermischem Aufbau, mehrere keramische Sensorelemente: ein separates H₂-selektives MOX-Multielektrodenstruktur-Gassensorelement (MES) für die Realisierung der Enteisung innerhalb von 5 s, ein differentielles WLD-Element (DWLD) mit einem Feuchtesensorelement zur Verbesserung der Feuchtekompensation auf einem Chip sowie ein Platin-Dünnschicht-Temperatur-sensorelement Pt100 als Referenz integriert.

Abb. 9-11 zeigen den Aufbau des Sensor-kopfes, das Blockschaltbild des Sensormoduls sowie ein Testmuster des realisierten H₂-Exhaust-Sensormoduls.

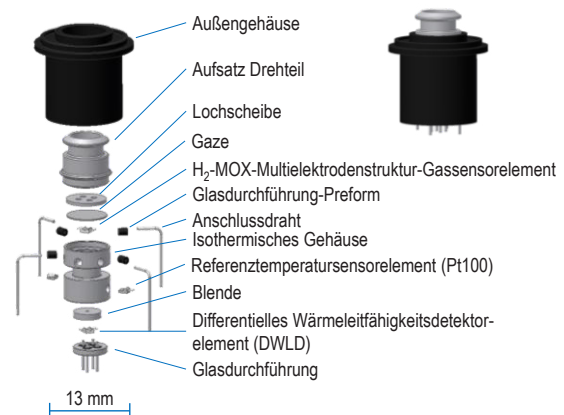


Abb. 9: H₂-Exhaust-Sensormodul, Testmuster – konstruktiver Aufbau Sensorkopf [1]

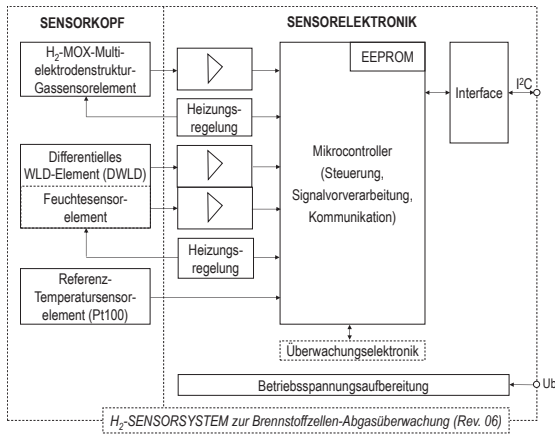


Abb.10: H₂-Exhaust-Sensormodul, Testmuster - Blockschaltbild [1]



Abb.11: H₂-Exhaust-Sensormodul, Testmuster, LxBxH ca. 36x23 / 43x28mm, Detail PCB LxB ca. 28x20mm mit H₂-Gassensorkopf ca. Ø13mm [1]

Bei dem im H₂-Exhaust-Sensor integriertem H₂-MOX-Multi-elektrodenstruktur Gassensorelement sind auf dem keramischen Trägersubstrat mehrere Platinelektroden mit unterschiedlichen Geometrien und Abständen zueinander aufgebracht, die mit einer H₂-sensitiven MOX-Halbleiterschicht + Spezial-CVD-H₂-selektiver Filterschicht abgedeckt sind. Durch die spezifische Sensorsteuerung (z.B. schnelle Temperaturwechsel) und die Auswertung der durch die Elektrodenabstände unterschiedlichen Schichtwiderstände können u.a. Funktionszustände des Gassensorelements, wie z.B. verringerte Sensitivität und verschlechtertes Ansprechverhalten (z.B. durch Kontamination verursacht) schnell und frühzeitig erkannt (Sensorselbstüberwachung) und durch entsprechende Korrekturmaßnahmen (z.B. Prozeduren zur „Sensorreinigung“) fehlerhafte Sensorantworten kompensiert werden. Abb. 12-15 zeigen beispielhaft die Kompensation einer Kontamination eines H₂-MES-Sensors.

Zur Kontamination wurde der Sensor für 2min mit 100ppm SO₂ beaufschlagt. [1]

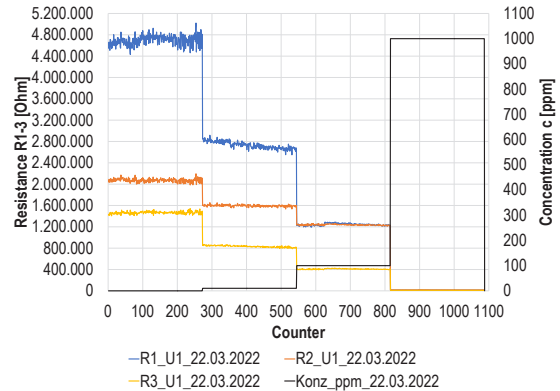


Abb.12: H₂-Exhaust-Sensor, Testmuster, Kompensation Kontamination H₂-MES-Sensor – Sensorwiderstände R1-3 vor der Kontamination [1]

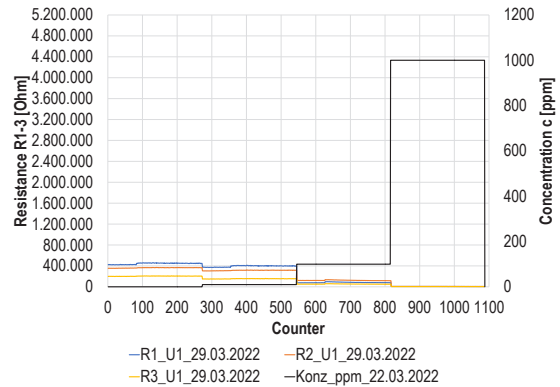


Abb.13: H₂-Exhaust-Sensor, Testmuster, Kompensation Kontamination H₂-MES-Sensor (Bsp. 100ppm SO₂, 2min) – Sensorwiderstände R1-3 nach der Kontamination [1]

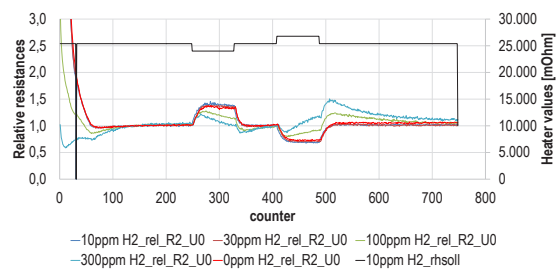


Abb.14: H₂-Exhaust-Sensor, Testmuster, Kompensation Kontamination H₂-MES-Sensor (Bsp. 100ppm SO₂, 2min) – Messwertkorrektur durch schnelle Temperaturwechsel ±40K a 10s, beispielhaft für Sensorwiderstand R2 [1]

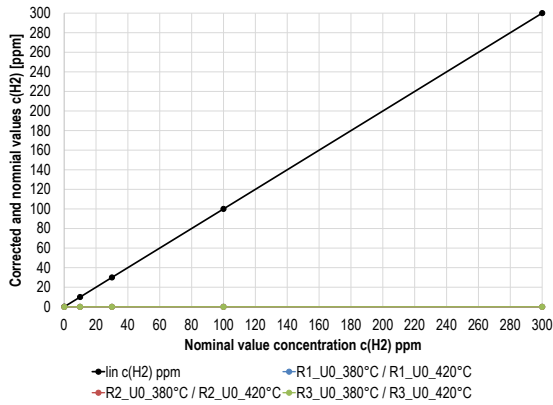


Abb.15: H₂-Exhaust-Sensor, Testmuster, Kompensation Kontamination H₂-MES-Sensor (Bsp. 100ppm SO₂, 2min) – kompensierte H₂-Konzentration [1]

Abb. 16 und 17 zeigen Labortests der H₂-Selektivität der entwickelten H₂-Gassensorelemente am Beispiel des im H₂-Exhaust-Sensormodul integrierten MOX-MES-Gassensorelements. Dazu wurden solche Gassensorelemente ohne und mit Spezial-CVD-H₂-selektiver Filterschicht mit verschiedenen Konzentrationen von H₂, CH₄ und C₃H₈ beaufschlagt. Der Sensor ohne Spezial-CVD-H₂-selektiver Filterschicht zeigt keine H₂-Selektivität (Abb. 16), der Sensor mit Spezial-CVD-H₂-selektiver Filterschicht hat eine hohe H₂-Selektivität (Abb. 17). [1]

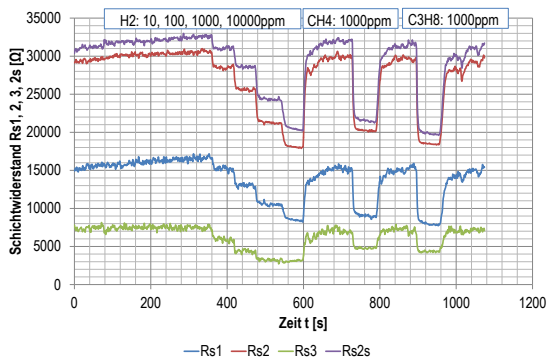


Abb.16: H₂-Exhaust-Sensor, Testmuster, MES-Sensorelement ohne Spezial-CVD-H₂-selektiver Filterschicht – Beaufschlagung mit verschiedenen Konzentrationen H₂, CH₄, C₃H₈ [1]

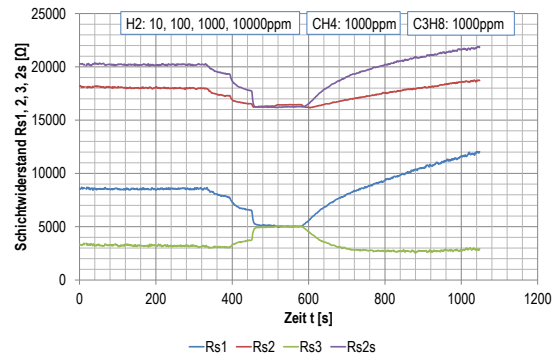


Abb.17: H₂-Exhaust-Sensor, Testmuster, MES-Sensorelement mit Spezial-CVD-H₂-selektiver Filterschicht – Beaufschlagung mit verschiedenen Konzentrationen H₂, CH₄, C₃H₈ [1]

Dieser H₂-Exhaust-Sensor wurde ebenfalls erfolgreich getestet und evaluiert (Abb. 18).

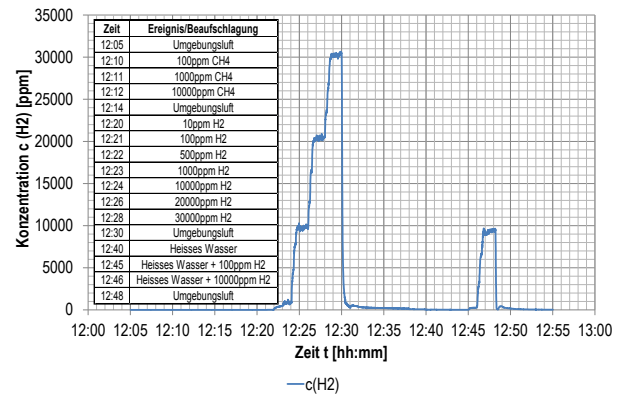


Abb. 18: H₂-Exhaust-Sensor, Testmuster – H₂-Kennlinie und Querempfindlichkeiten bis 3% H₂ [1]

Abb. 19 zeigt die H₂-Kennlinie bis 10%.

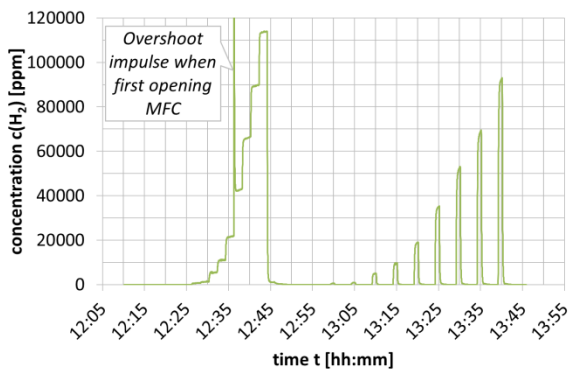


Abb. 19: H₂-Exhaust-Sensor, Testmuster: H₂-Kennlinie bis 10% (links: Konzentrationsstufen; rechts Konzentrations-sprünge) [1]

Fazit

Die beiden realisierten H₂-Sensortypen zum H₂-Monitoring in der Umgebung der Brennstoffzelle und zur Abgasmessung am Brennstoffzellenstack detektieren hochselektiv jeweils H₂-Konzentrationen bis 10%. Die entwickelten Sensoren können entsprechend kundenspezifischen Anforderungen, wie z.B. Detektionsbereich, Betriebsspannung, Interface und Bauform angepasst werden. Die zugrundeliegenden Sensorkonzepte sind prinzipiell für die Realisierung von kundenspezifischen Lösungen für sicherheitskritische Systeme geeignet und bedarfsweise zertifizierbar. Des Weiteren sind diese Sensorkonzepte und deren Komponenten u.a. für automotiv Anwendungen validierbar sowie für die perspektivische Entwicklung kundenspezifischer Prototypen, deren folgende Serienüberführung und wirtschaftliche Serien- bzw. Großserienproduktion geeignet. [1]

Das Verbundvorhaben „Wasserstoffdetektoren in Elektrofahrzeugen / Hydrogen detectors in electric vehicles (H2D4EV)“ wurde im Rahmen des Nationalen Innovationsprogramms Wasserstoff und Brennstoffzellentechnologie (NIP II) des Bundesministeriums für Digitales und Verkehr gefördert.

Literaturnachweis

- [1] Kiesewetter, O., Kraußner, A., Kiesewetter, N., Müller, J., Widmann, B., Schröder, R., Steingräber, W., Reiser, Al., May, M., "Verbundprojekt: Wasserstoffdetektoren in Elektrofahrzeugen (H2D4EV), Teilprojekt: Hochintegriertes miniaturisiertes feuchtekompensiertes H₂-Sensorsystem mit integrierter Signalvorverarbeitung und digitalem Signalausgang zum Einsatz in Überwachungseinheiten mobiler Brennstoffzellensysteme", Schlussbericht, TIB Hannover, 2023
- [2] Kiesewetter, O., Kraußner, A., Kiesewetter, N., Müller, J., Bose, M., Schenk, St., May, M.: „Innovative H₂-Sensorik für Brennstoffzellen-Fahrzeuge“, Tille, T. (Herausgeber), Automobil-Sensorik 3, pp. 97-114, ISBN 978-3-662-61259-0, Springer-Vieweg, Springer Verlag GmbH, Berlin, 2020
- [3] Ewert, A., Kiesewetter, O., Kittelmann, S., Melchert, V., „Verfahren zur Erfassung brennbarer Gase, insbesondere zur Erfassung von Wasserstoff / Method for detecting combustible gases, in particular hydrogen“, European Patent, No. EP000001621882B1, 02.06.2005.
- [4] Kiesewetter, O., Kohl, C.-D., Melchert, V., Bauersfeld, D., May, M., „Innovative Plattform für keramische Sensoren als Basis für automotiv Applikationen“, In: Tille, T., et al., Sensoren im Automobil IV, S. 236-259, Haus

der Technik Fachbuch Band 119, ISBN 978-3-8169-3066-2, Expert-Verlag, 2011.

- [5] Hellmann, J., Petig, H., Kohl, C.-D., Kelleter, J., Kiesewetter, O., „Gerät zur Detektierung und Messung von oxidierenden Gasen“, Deutsches Patent, No. DE4321737B4, 13.05.2004.