

Auf dem Weg zu einem funktional sicheren Sensorsystem für die Wasserstoff-Detektion im Automobilbereich

Mike Benkendorf¹, Hans-Fridtjof Pernau¹, Olena Yurchenko¹, Matthias Eberl³, Sophie Emperhoff^{1,3}, Franz Jost¹, Jürgen Wöllenstein^{1,2}

¹Fraunhofer-Institut für Physikalische Messtechnik IPM, Georges-Köhler-Allee 301, 79110 Freiburg

²Institut für Mikrosystemtechnik – IMTEK, Professur für Gassensoren, Universität Freiburg

³Infineon Technologies AG, 81549 Neubiberg

Zusammenfassung

Es wird ein neuartiges Sensorsystem entwickelt, um Wasserstofflecks (H_2) in brennstoffzellenbasierten Nutzfahrzeugen zu erkennen. Um die funktionale Sicherheit des H_2 -Sensorsystems zu gewährleisten, werden zwei unabhängige Messverfahren für den Nachweis von Wasserstoff eingesetzt: ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) und katalytischer Wärmetönungssensor (Pellistor).

Die Auswirkungen von Temperatur (T), Feuchte (H) und Druck (P) auf die Messwerte des H_2 -Sensors wurden im Labor untersucht. Es wurde festgestellt, dass die genannten Parameter einen signifikanten Einfluss auf die Messwerte haben, was die zusätzliche Messung von T, H und P und die Kompensation ihres Einflusses für ein funktionssicheres Sensorsystem notwendig macht. Der Aufbau und die Charakterisierung des H_2 -Sensorsystem werden im Folgenden beschrieben.

Keywords: Pellistor, Wärmeleitfähigkeitssensor, Wasserstoff, funktionale Sicherheit, Automobil

Motivation

Zukünftig könnten Nutzfahrzeuge mit nahezu emissionsfreien Antrieben basierend auf Brennstoffzellen (BSZ) für mittlere bis große Lasten und Entfernungen vermehrt zum Einsatz kommen. Bei der Verwendung von H_2 gibt es jedoch das unvermeidbare Risiko von Entzündung und Explosion. Um trotzdem die Akzeptanz von BSZ-Antrieben sicherstellen zu können, soll ein neuartiger Ansatz für ein H_2 -Sensor-System für den Abgasstrang entwickelt werden. Kerninnovationen sind dabei die Kombination von wenigstens zwei sich ergänzenden Messprinzipien für die H_2 -Konzentration in einem Sensorsystem zur Gewährleistung der hohen Anforderungen an Sicherheit im Kontext der Automobilindustrie und die Miniaturisierung der Sensor-Elemente durch die Verwendung von modernen MEMS-Technologien zur Verringerung der Kosten, erheblichen Reduktion des Bauraums und deutlichen Verringerung der Leistungsaufnahme. Vorgestellt wird ein entwickelter Demonstrator der anwendungsnah im Labor charakterisiert wurde.

Physikalische Grundlagen

Die Wärmeleitung in Gasen basiert auf der Bewegung der Moleküle, welche bei

Zusammenstößen einen Teil ihrer kinetischen Energie auf den Stoßpartner übertragen und dadurch Energie von einem Ort höherer Temperatur (d.h. größerer mittlerer Energie) zu Orten tieferer Temperatur transportieren. Der Mechanismus der Wärmeleitung ist für Gase, Flüssigkeiten und Festkörper verschieden, weil z.B. in einem Festkörper die Atome an feste Gleichgewichtslagen gebunden sind, während sie in Gasen frei beweglich sind [1]. Der Wärmestromvektor \vec{q} nach der Zeit wird wie folgt berechnet

Gl. (1):

$$\vec{q} = -\lambda \text{grad}T.$$

Abb. 1 zeigt die Wärmeleitfähigkeit λ einiger bekannter Gase [2]. Offensichtlich ist, dass die Wärmeleitfähigkeiten von H_2 und Helium (He) am größten sind und sich stark von den anderen Gasen, vor allem von Luft unterscheiden, was es möglich macht, kleine Wasserstoffkonzentrationen in Luft mit einem Wärmeleitfähigkeitssensor zu messen. Die Funktion eines Wärmeleitfähigkeitssensors beruht darauf, dass ein Sensor bestehend aus einem Widerstandsheizelement mit einer konstanten Heizleistung betrieben wird. Im ausgeglichenen Zustand stellt sich ein zur Heizleistung proportionale Temperatur ein. Die resultierende

Temperatur ist eine Funktion der Verluste durch Strahlung, Wärmeleitung und Konvektion.

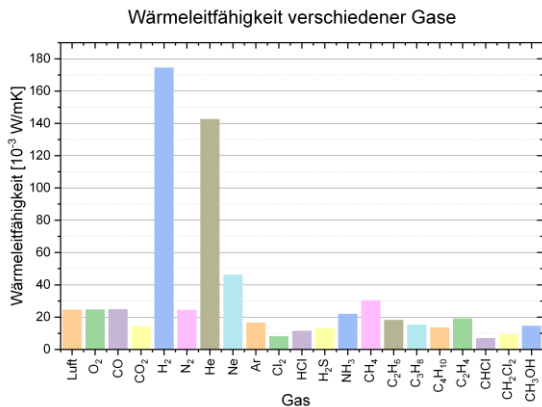


Abb. 1: Wärmeleitfähigkeit bekannter Gase. H₂ und He haben eine viel höhere Wärmeleitfähigkeit als andere Gase.

Bei einem Wärmeleitfähigkeitssensor wird die Konvektion des Prüfgases durch eine gasdurchlässige Membran auf dem Gehäuse weitestgehend verhindert (Abb.2). Durch die Erwärmung des Sensors kann Konvektion im Messraum allerdings nicht vollständig unterdrückt werden. Die Wärmestrahlung ist bei konstanter Temperatur ebenfalls konstant, sodass die Heizleistung sich weitestgehend proportional zur Wärmeleitfähigkeit der Prüfgase ändert. Wenn eine Querbeeinflussung von He beispielsweise ausgeschlossen werden kann und nur ein Wasserstoff-Luft-Gemisch am Sensor vorliegt, ist es möglich die Wasserstoffkonzentration zu ermitteln.

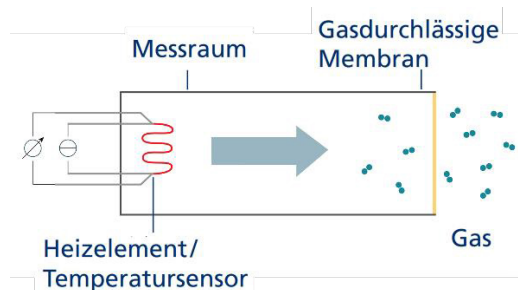
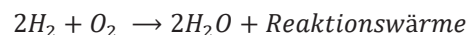


Abb. 2: Prinzipieller Aufbau eines Wärmeleitfähigkeitssensors bestehend aus einer gasdurchlässigen Membran, einer Messkammer, einem Heizelement, das gleichzeitig als Temperatursensor dient [3].

In Abb.2 ist ein prinzipieller Aufbau eines Wärmeleitfähigkeitssensors dargestellt. Er besteht aus einer gasdurchlässigen Membran, einer Messkammer, einem Heizwiderstand und einem Temperatursensor. Der Vorteil der Mess-

methode ist, dass sie eine physikalische Eigenschaft der Gase nutzt und die Sensortemperaturen weit unter der Zündtemperatur (585 °C) von Wasserstoff liegen. Ein Wärmeleitfähigkeitssensor hat einen großen Messbereich von < 1% bis 100% Wasserstoff in Luft. Im Gegensatz zu Metalloxid-Gassensoren, elektrochemischen Gassensoren und Pellistoren ist die Anwesenheit von Sauerstoff nicht unbedingt erforderlich.

Bei einem Pellistor handelt es sich um einen katalytischen Sensor zur Messung brennbarer Gase [4]. Der Name ist eine Kombination aus den englischen Begriffen „pellet“ und „resistor“. Das Detektionselement besteht aus einem metallischen Heizer, auf dem sich eine katalysator-beladene Keramik befindet, dessen Widerstand sich in Gegenwart von brennbaren Gasen ändert, da es sich um eine exotherme Reaktion handelt. Damit es zu dieser chemischen Reaktion kommt, muss Energie hinzugefügt werden, die mindestens einer Aktivierungsenergie entspricht. Dies geschieht durch das Aufheizen des Pellistors. Die Reaktionen eines brennbaren Gases ist exemplarisch für H₂ in Luft dargestellt. Gl. (2):



Ein Mindestgehalt von ca. 10 % Sauerstoff in der Umgebung ist erforderlich, damit die Gase nachgewiesen werden können [5]. Für die Messung dient ein vergleichbares Element ohne Katalysator als Referenz, an dem es zu keiner chemischen Reaktion kommt. Damit kommt es bei der Messung von brennbaren Gasen zu unterschiedlichen Wärmeentwicklungen im Mess- und Referenzelement. Der sog. aktive Pellistor wird mit einem Katalysator beschichtet. Der unbeschichtete, sog. inerte Pellistor dient als Referenzsensor. Betreibt man beide Pellistoren in einer Wheatstone-Messbrücke, werden Störgrößen wie die Luftströmung, die Umgebungstemperatur und die Wärmeleitfähigkeit der Luft kompensiert. Um zu verhindern, dass der Pellistor-Heizer eine potenziell explosionsfähige Umgebungs-atmosphäre entzündet, befindet sich in der Abdeckung des Pellistors ein gitterartiger Flammenschutz, der die Ausbreitung von Flammen verhindert. In Abb.3 ist auf der linken Seite eine Reihenschaltung aus Mess- und Referenzelement dargestellt. Auf der rechten Seite die Verschaltung in einer Wheatstone-Brücke. Wenn sich das Verhältnis der Widerstände der Elemente ändert, ändert sich die Brückenspannung, hier mit V_{out} bezeichnet [6].

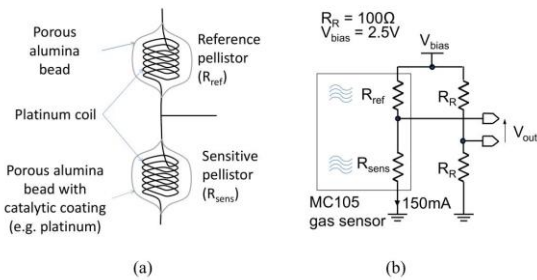


Abb. 3: Elektrisch werden die beiden Pellistorelemente zur Kompensation von Störgrößen in einer Wheatstone-Brücke betrieben [6].

Aufbau des H₂-Messsystems

Ein Funktionsdemonstrator (Abb. 4) wurde entwickelt, der einen WLD und einen Pellistor separat mit einer konstanten Heizleistung versorgt und die Messwerte ausliest. Die Abmessung des Demonstrators inkl. Gehäuse beträgt 78mm x 30mm x 15mm.



Abb. 4: Funktionsdemonstrator des funktional sicheren Sensorsystem für die Wasserstoff-Detektion. Links auf der Platine befindet sich ein keramischer Wärmeleitfähigkeitssensor, zwei MEMS-Pellistoren und ein kommerzieller Feuchte- und Temperatursensor (Bosch BME 680). Zur Signalverarbeitung dient ein PSOC μ C (Infineon) mit einem ext. 16bit DAC/ADC. Der Datenaustausch mit einem PC und die Stromversorgung wird durch ein USB-Interface gewährleistet.

Die Stromversorgung und Datenkommunikation wurden über eine USB-Schnittstelle realisiert. Die Stromaufnahme im Betrieb beträgt 250 mA. Der WLD wird bei dem Funktionsdemonstrator auf eine Temperatur von 100 °C geregelt. Über eine Strom- und Spannungsmessung wird die Heizleistung bestimmt, die Referenztemperatur T_{Ref} zur Bestimmung des Temperaturgradienten zur Umgebungstemperatur wird mit einen Bosch Sensor BME680 gemessen. Mit folgender Formel wird der thermische Wärmeleitwert G_{th} bestimmt.

Gl. (3):

$$G_{th} = \frac{P_{Heiz}}{T_{Sensor} - T_{Ref}}$$

Als WLD wurde für den Demonstrator ein

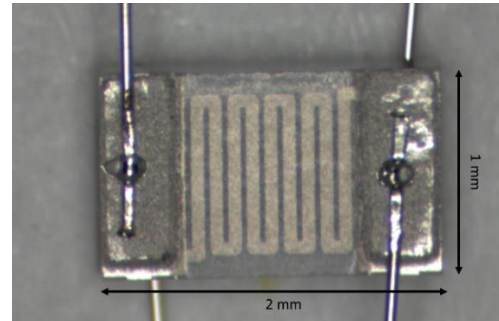


Abb. 5: Foto des verwendeten Pt-Heizmäanders auf Keramiksubstrat.

Pt-Heizmäanders auf Keramiksubstrat verwendet (Abb. 5). Als Pellistor wurde ein MEMS-Prototyp der Firma Infineon mit zwei Heizelementen verwendet, bei dem ein Heizelement mit einem vom Fraunhofer IPM entwickelten Katalysator auf Basis von Palladium/Cobalt(III)-oxid pipettiert wurde und der Referenzheizer unbeschichtet blieb (Abb. 6)

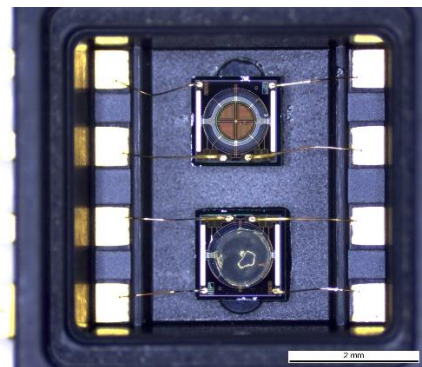


Abb. 6: Foto der verwendeten MEMS-Pellistorstrukturen. Oberes Element ohne Katalysator, unteres Element mit einem Katalysator auf Basis von Palladium /Cobalt(III)-oxid [7].

Der Pellistor wird in ein Wheatstone-Halbrücke geschaltet. Die Brücke wird mit einer konstanten Betriebsspannung von 5 V versorgt. Die Brückenspannung, der Gesamtstrom der Brücke sowie der Absolutwert der Spannungen, aus denen sich die Brückenspannung zusammensetzt, werden gemessen.

Charakterisierung WLD

Heizleistungsverluste durch Strahlung und parasitäre Wärmeleitung über Anschlussdrähte sind bei der Berechnung des Wärmeleitwertes nicht berücksichtigt. Die Umrechnung auf H_2 -Konzentration wurde durch eine Kalibrierung am Gasmessplatz mit H_2 in trockener synthetischer Luft unter Laborbedingungen realisiert. Für die Charakterisierung wurde ein Messplatz, wie in [8] beschrieben, verwendet. Das Ausgangssignal, der errechnete Wärmeleitwert ist in Abb. 7 dargestellt.

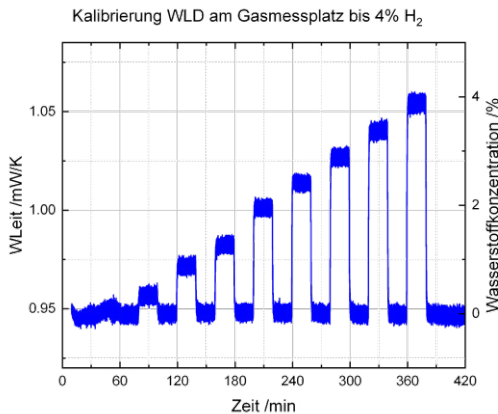


Abb. 7: Wasserstoffmessung mit unterschiedlichen H_2 -Konzentrationen in trockener synthetischer Luft mit dem Wärmeleitfähigkeitsdetektor. Der Sensor wurde mit H_2 -Konzentrationen von 0,1 %, 0,4 %, 1 %, 1,5 %, 2 %, 2,5 %, 3 %, 3,5 % und 4 % beaufschlagt. Die Betriebstemperatur betrug $100\text{ }^\circ\text{C}$.

Da der gerechnete Wärmeleitwert aus der WLD-Messung aus einer Temperaturmessung, Strom- und Spannungsmessung bestimmt wird ergibt sich ein relativ hohes Rauschen, Das Signal-Rausch-Verhältnis entspricht einem Äquivalent von 0,2 % H_2 in der Konzentrationsanzeige. Die notwendige minimale H_2 -Konzentration von 0,4 %, welches 10% UEG entspricht, lässt sich gut detektieren.

Temperaturabhängige Charakterisierung vom WLD

Um den Einfluss der Gastemperatur auf das Messsignal zu bestimmen, wurde der Sensor in einer beheizten Gasmesszelle mit vorgeheizter trockener synthetischer Luft beaufschlagt.

Es wurde ein signifikanter Einfluss der Umgebungstemperatur auf den Wärmeleitwert beobachtet (Abb. 8). Der Wärmeleitwert steigt mit der Temperatur, da sich der Temperaturgradient vom Gas zum Heizer verringert —

dieser Einfluss muss kompensiert werden. Mit steigender Messgastemperatur steigt ebenfalls das Messsignal des WLDs.

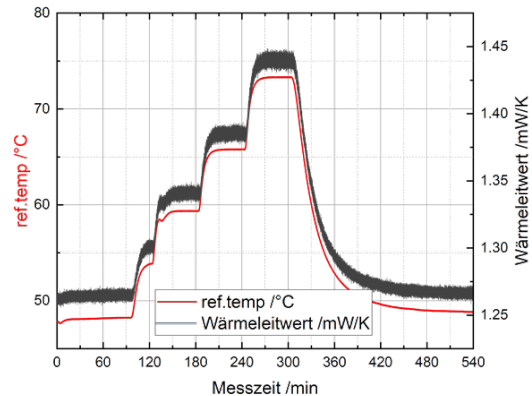


Abb. 8: Temperaturtreppe zur Charakterisierung des Einflusses der Gastemperatur auf das Messsignal des bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ betriebenen WLD gemessen in trockener synthetischer Luft.

Feuchteabhängige Charakterisierung vom WLD

Um den Feuchteinfluss auf das WLD-Signal zu untersuchen, wurde die rel. Feuchte bei einer Messgastemperatur von etwa $90\text{ }^\circ\text{C}$ von 0 % rel. Feuchte bis 55 % rel. Feuchte erhöht. Das entspricht eine maximale absolute Feuchte von ca. 230 g/m^3 . Beobachtet wurde ein Signalmaximum bei 35 % rel. Feuchte, welches einer absoluten Feuchte von ca. 140 g/m^3 entspricht (Abb. 9)

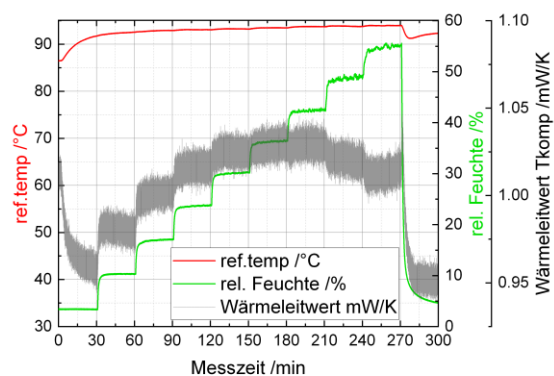


Abb. 9: Feuchtetreppe zur Charakterisierung des Feuchteinflusses auf das temperaturkompensierte Messsignal bei einer Gastemperatur von $90\text{ }^\circ\text{C}$.

Eine Messung mit bis zu 2 % H_2 wurde nacheinander bei trockener Luft und bei mit 30 g/m^3 feuchter Luft durchgeführt. Die Messgastemperatur betrug $90\text{ }^\circ\text{C}$. Zu erkennen

ist in Abb. 10 eine Stufe im Signal bei 230 min., die einem H_2 -Äquivalent von ca. 0,1 % entspricht. Die Feuchteabhängigkeit lässt sich mit einem Polynom zweiter Ordnung kompensieren, um Messfehler zu minimieren.

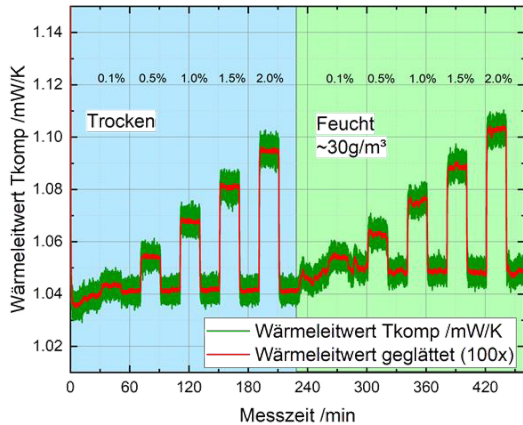


Abb. 10: Messungen mit variierenden H_2 -Konzentrationen unter trockenen und feuchten Bedingungen bei 90 °C Gastemperatur.

Druckabhängige Charakterisierung des WLDs

Um eine evtl. vorhandene Druckabhängigkeit zu bestimmen, wurde Messungen bei 700 mbar und 1500 mbar bei 0,1 %, 0,5 %, 1 %, 1,5 %, 2 % H_2 durchgeführt. Es wurde kein Einfluss des Drucks auf die Basislinie bei 0 % H_2 beobachtet. Die Amplitude des Messsignals dagegen ist druckabhängig - zu erkennen in Abb. 11 an der 2 % H_2 -Stufe. Die Druckabhängigkeit sollte deshalb ebenfalls kompensiert werden.

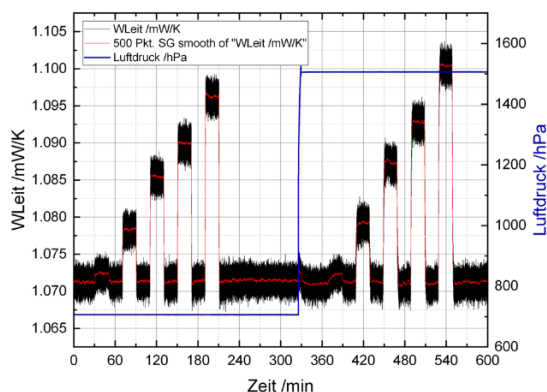


Abb. 11: Messung bei 700 mbar und 1500 mbar und H_2 -Konzentrationen bis 2 % in synthetischer Luft bei Raumtemperatur.

Charakterisierung MEMS-Pellistor

Die Messdaten der WLF-Messung aus Abb. 7 wurden simultan mit den Messdaten des MEMS-Pellistors (Abb. 12) aufgenommen. Ein lineares Verhalten zwischen Brückenspannung und H_2 -Konzentration ist zu beobachten. Aufgrund der Schaltung in einer Halbbrücke, werden Signalstörungen und Umwelteinflüsse ohne Kompensation gut minimiert, was sich in einem sehr viel kleineren Signal-Rausch-Verhältnis in Vergleich zur WLD-Messung widerspiegelt.

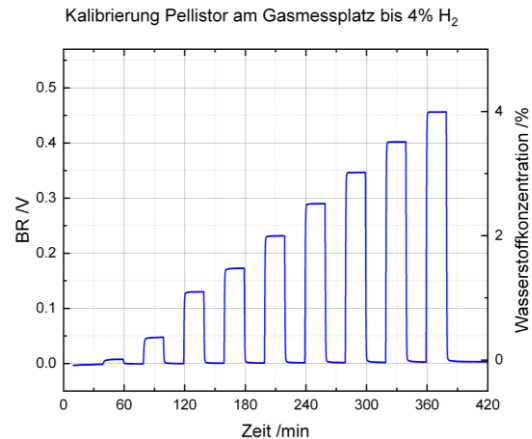


Abb. 12: Brückenspannung des in einer Halbbrücke geschalteten katalytischen Sensors mit H_2 -Konzentrationspulsen von 0,1 % bis 4 % in synthetischer Luft bei Raumtemperatur.

Die Brückenspannung setzt sich aus dem Spannungsabfall über dem Heizelement mit Katalysator und dem Heizelement ohne Katalysator zusammen. Um das zusammengesetzte Messsignal im Detail zu untersuchen, wurde die Spannungsänderung von Mess- und Referenzelement separiert und in Abb. 13 in Form der Widerstandsänderung pro Element dargestellt. Deutlich zu erkennen, ist die durch den exothermen Umsetzungsprozess bedingte temperaturabhängige Widerstandserhöhung am katalytischen Heizelement. Das Referenzelement ohne Katalysator verhält sich wie ein Wärmeleitfähigkeitssensor. Das katalytisch beschichtete Heizelement heizt sich mit H_2 -Beaufschlagung auf, aber das Heizelement ohne katalytische Beschichtung kühlt sich ab.

Helium ist das einzige Gas, dessen WLF in der Größenordnung von H_2 ist und den WLD quereinflusst, wurde mit dem katalytischen Sensor untersucht. In Abb. 14 ist eine Messung dargestellt, in der He-Pulse bis 10 % beaufschlagt wurden. Dargestellt ist die Widerstandsänderung von Mess- und Referenzelement. Zu beobachten ist, dass keine exotherme Reaktion am Messelement zu

erkennen ist, sodass sich beide Heizelemente unter Einfluss von He abkühlen.

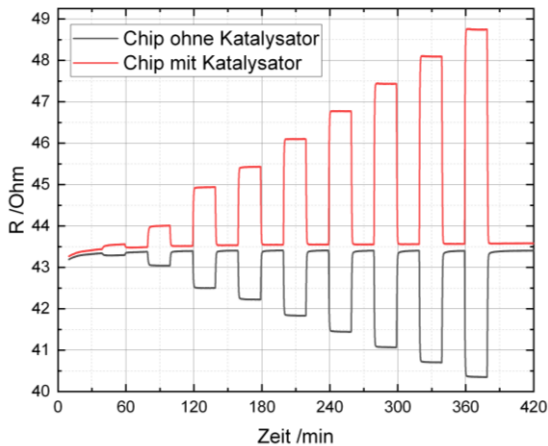


Abb. 13: Einzelwiderstände des MEMS-Heizers ohne Katalysator (schwarz) und mit Katalysator (rot) mit H_2 -Konzentrationen von 0,1 % bis 4 % beaufschlagt.

Durch die Kombination des WLDs mit dem katalytischen Sensor können Quereinflüsse von He ausgeschlossen werden, da beide unabhängigen Messprinzipien eine deutliche H_2 -Abhängigkeit aufweisen.

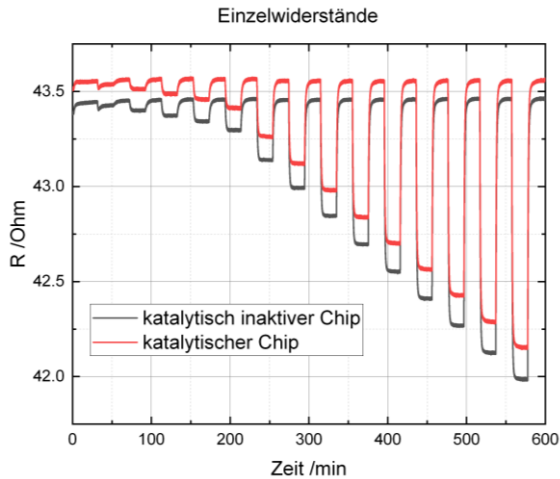


Abb. 14: Einzelwiderstände des MEMS-Heizers ohne Katalysator (schwarz) und mit Katalysator (rot) mit He-Konzentrationen bis 10% beaufschlagt.

Feuchte und Druckabhängigkeiten des Pellistor signals werden derzeit noch untersucht werden. Aber da es sich um eine Brückenschaltung handelt und die Quereinflüsse gleichzeitig auf Mess- und Referenzelement wirken, sollten die Einflüsse bis zu einem gewissen Grad eliminiert werden

und dadurch viel geringer ausfallen als bei der WLF-Messung.

Feldtest

An einem H_2 -Hochdruckprüfstand der Firma RMA wurde ein Feldtest durchgeführt. Ziel war es die Eignung des Sensorsystems für die Lecksuche zu demonstrieren. Ein Foto des Einsatzes des Sensorsystems an einem Ventil des Prüfstandes zeigt Abb. 15.



Abb. 15: Absuchen einer H_2 -Versorgungsleitung und Ventilen mit dem Sensorsystem zum Auffinden von Leckagen.

In Abb. 16 sind die aufgezeichneten Messdaten des Demonstrators dargestellt. In der Nähe eines Lecks stimmen sowohl die durch den WLD als auch vom katalytischen Sensor gemessenen Messsignalhübe gut überein.

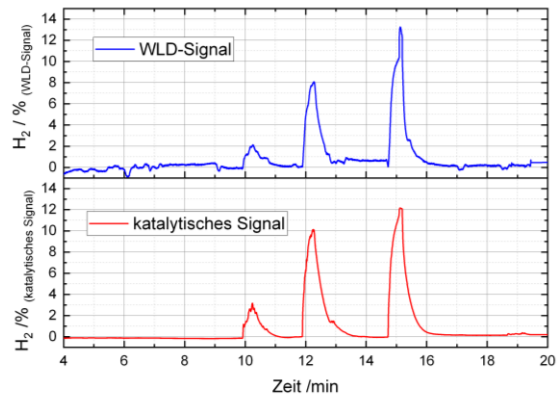


Abb. 16: H_2 -Konzentrationsbestimmung mit WLD und Pellistor simultan gemessen. Beide im Sensorsystem verwendeten Messprinzipien zeigen bei einer H_2 -Leckage Ausschläge zum gleichen Zeitpunkt mit gleicher Signalthöhe.

Zusammenfassung und Ausblick

Ein in der Entwicklung befindliches Sensorsystem zur Erkennung von Wasserstofflecks in brennstoffzellenbasierten Nutzfahrzeugen wird vorgestellt. Um die funktionale Sicherheit des H₂-Sensorsystems zu gewährleisten, werden zwei unabhängige Messverfahren zur Detektion von Wasserstoff eingesetzt: ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) und ein katalytischer Wärmetönungssensor (Pellistor). Die Charakterisierung des Systems zeigte einen signifikanten Einfluss von Temperatur, Luftfeuchtigkeit und Druck auf die Messwerte, was für ein funktional sicheres Sensorsystem eine Kompensation dieser Einflüsse notwendig macht. Um die Praxis-tauglichkeit des Systems zu demonstrieren, wurden Feldmessungen an einer realen Wasserstoffanlage durchgeführt.

Detaillierte Untersuchungen des Pellistors auf Umweltquereinflüsse von Temperatur-, Feuchte- und Druckschwankungen stehen noch aus, um Fehlinterpretationen der Pellistor-messungen auszuschließen.

Literaturnachweis

- [1] W. Demtröder, *Experimentalphysik 1: Mechanik und Wärme*, 7. Auflage ed., ser. Springer-Lehrbuch. Berlin: Springer Spektrum, 2015.
- [2] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 99th ed. BOCA RATON: CRC Press, 2018.
- [3] H.-R. Tränkler, Ed., *Sensortechnik: Handbuch für Praxis und Wissenschaft*, 2., völlig neu bearb.Aufl. ed., ser. Technik. Berlin: Springer Vieweg, 2014.
- [4] J. B. Miller, "Catalytic sensors for monitoring explosive atmospheres," *IEEE Sens. J.*, vol. 1, no. 1, pp. 88–93, Jun. 2001.
- [5] W. Jessel, *Gase - Dämpfe - Gasmesstechnik: Ein Kompendium für die Praxis*, Dräger Safety AG & Co. KGaA, Lübeck, 2001.
- [6] O. Leman, M. Srivastava, and J. Hauer, "A readout system for pellistors with pulsed thermal feedback," in *IEEE SENSORS 2014 Proceedings*. IEEE, 11/2/2014 - 11/5/2014, pp. 1212–1215.
- [7] G. Ercolino, P. Stelmachowski, G. Grzybek, A. Kotarba, and S. Specchia, "Optimization of Pd catalysts supported on Co₃O₄ for low-temperature lean combustion of residual methane," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 206, pp. 712–725, 2017.
- [8] J. Kneer; A. Eberhardt; P. Walden; A. Ortiz Pérez; J. Wöllenstein; S. Palzer, *Rev. Sci. Instrum.* 85, 055006 (2014), doi.: 10.1063/1.4878717