

Hochtemperatur-Wärmeleitfähigkeitssensor für die Wasserstoffüberwachung in rauen Umgebungen

Benedikt Bierer^{1,}, Laura Engel^{1,2}, Andre Eberhardt¹, Yvonne Hespos¹, Andreas Kürzinger¹, Jürgen Wöllenstein^{1,2}*

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

² Institut für Mikrosystemtechnik – IMTEK, Professur für Gassensoren, Universität Freiburg, Georges-Köhler-Allee 102, 79110 Freiburg im Breisgau, Deutschland

* benedikt.bierer@ipm.fraunhofer.de, Tel.-Nr.: 0761 8857-263

Zusammenfassung

Die Bestimmung der Wasserstoffkonzentration spielt in vielen Bereichen eine wichtige Rolle, da sie als Indikator neben der Erfassung von möglichen Leckagen bei der Erzeugung oder Speicherung auch zur Überwachung von potentiell unvollständiger Verbrennung des Gases dienen kann. Stand der Technik ist es die Wärmeleitfähigkeit als Sensorgröße zu verwenden, da diese in reinem Wasserstoff (H_2) um den Faktor 7 höher ist als in Luft. Üblicherweise wird die Wärmeleitfähigkeit mit Sensoren in Silizium-MEMS-Bauweise detektiert, wobei der Vorteil in der geringen Baugröße und der niedrigen Energieaufnahme der Sensoren liegt. Allerdings können MEMS-Sensoren nicht unter rauen Umgebungsbedingungen wie z. B. Abgasen eingesetzt werden, da sich die Halbleitereigenschaften oberhalb einer Temperatur von $100\text{ }^\circ\text{C}$ zunehmend verschlechtern. In der vorliegenden Arbeit werden keramische Wärmeleitfähigkeitssensoren zum Nachweis von H_2 beschrieben und evaluiert. Der Vorteile dieser Technologie sind die hohen Betriebstemperaturen von $> 500\text{ }^\circ\text{C}$ und eine Auflösung von $< 100\text{ ppm } H_2$.

Keywords: Wasserstoff, Wärmeleitfähigkeit, Sensorkonzept, Siebdruck

Motivation & Einführung

Wasserstoff als ein wichtiger Energieträger der Zukunft ermöglicht die Verdrängung von fossilen Energieträgern aus dem Energiemix, was gleichbedeutend mit einer Reduzierung des CO_2 -Ausstoßes ist. Die Überwachung der Wasserstoffkonzentration spielt bei der Leckageerkennung, sowie bei der Prozessüberwachung eine wichtige Rolle. Wasserstoff (H_2) besitzt eine untere Explosionsgrenze von 4 vol.-% und eine sehr geringe Zündenergie (0,019 mJ). Die Zündenergie von Methan (0,28 mJ) liegt im Vergleich um den Faktor 14 höher. Stand der Technik sind Wärmeleitfähigkeitssensoren, die in Silizium-MEMS-Bauweise gefertigt werden. Durch die kleine Bauform genügt eine geringe Menge an Energie, um den Sensor auf eine Temperaturdifferenz von 30-50 K zur Umgebung zu heizen. Da Wasserstoff eine um bis zum Faktor 7 höhere Wärmeleitfähigkeit als Luft besitzt, muss der Sensor bei Gasbeaufschlagung eine höhere Energiemenge aufnehmen, um seine eingestellte und geregelte Solltemperatur zu halten. Diese zum Wasserstoffgehalt in der Gasmatrix proportionale Änderung kann als Sensorsignal ausgewertet werden. Aus

physikalischer Sicht ist es vorteilhaft Wasserstoff bei noch höheren Temperaturen zu messen, da die Differenz des Messsignals von Wasserstoff zu Luft mit der Temperatur steigt (Abb. 1).

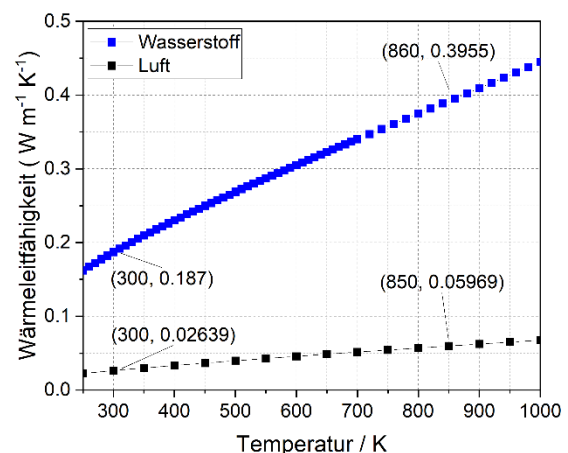


Abb. 1: Wärmeleitfähigkeit von Wasserstoff und Luft zwischen 250 und 1000 K [entnommen aus 1,2].

Erhöhte Temperaturen von über 300 °C (575 K) werden in Abgasen erreicht, allerdings können MEMS-Sensoren dort nicht direkt eingesetzt werden, da die Siliziumtechnik für den Einsatz bei diesen Temperaturen nicht geeignet ist. Nachfolgend wird ein keramikbasierter Wärmeleitfähigkeitssensor vorgestellt, der für die rauen Umgebungsbedingungen in Abgasen geeignet ist und gleichzeitig eine hohe Sensitivität von < 100 ppm H₂ ermöglicht.

Physikalische Grundlagen der Sensorfunktion

Messungen der Wärmeleitfähigkeit von Gasen wurden schon im späten 19. Jahrhundert von A. Schleiermacher durchgeführt [3]. Die Wärmeleitfähigkeit λ eines Gases wird durch den Wärmestrom Q (Energieübertragung pro Zeiteinheit) bezogen auf ein Flächenelement A über den Temperaturgradienten definiert. Dies wird vom Fouriersche Gesetz beschrieben:

$$\frac{dQ}{dt} = \lambda * grad T * dA$$

Die physikalische Einheit von λ ist $W m^{-1} K^{-1}$. Für die gezeigte Sensorconfiguration kann eine stationäre Wärmeleitung angenommen werden, so dass der Prozess folgendermaßen für den vereinfachten Fall eines festen Körpers mit zwei parallelen Wandflächen beschrieben werden kann:

$$\dot{Q} = \lambda * \frac{A}{s} * (T_1 - T_2)$$

Hierbei liegt die Sensortemperatur T_1 höher als die Umgebungstemperatur T_2 .

Da der Sensor bei Temperaturen im Bereich zwischen 300-400 °C betrieben werden soll, sind zudem die Beiträge weiterer Wärmeübertragungsmechanismen zu betrachten. Zusätzlich zur Wärmeleitung (Konduktion) addieren sich Strahlung und Konvektion zur Summe des gesamten Wärmeübertrags. Dies lässt sich wie folgt beschreiben [4]:

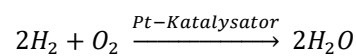
$$\sum \dot{Q}_{ges} = \dot{Q}_{Konduktion} + \dot{Q}_{Strahlung} + \dot{Q}_{Konvektion}$$

Wie im weiteren Verlauf dieser Arbeit gezeigt, ändert sich die Sensortemperatur durch die verschiedenen Wasserstoffkonzentrationen nur um wenige Kelvin, so dass die Strahlung und die Konvektion als konstant angesehen werden können. Dadurch ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen eingestellter Wasserstoffkonzentration und Sensorantwort.

Sensordesign

Für den Einsatz der Sensoren unter rauen Umgebungsbedingungen werden keramische

Al₂O₃-Sensorsubstrate eingesetzt. Die Heizmetallisierung wird per Siebdruck aufgebracht. Siebdruck bietet den Vorteil in einem Prozessschritt eine Vielzahl von Sensoren herzustellen. Als Substrat wurde ein 4-Zoll Keramikwafer aus Al₂O₃ (Kerafol Keral 96) verwendet. Das Heizelement besteht aus Platin und ist durch eine zusätzliche Passivierungsschicht aus Glas (SiO₂) gegenüber Umwelteinflüssen geschützt. Die Passivierung ist für den Betrieb der Sensoren essentiell nötig, da Platin ein Katalysator für die Umsetzung von H₂ ist. Ohne die Deckschicht reagiert der Wasserstoff an der offenliegenden Platinschicht mit dem in der Luft vorhandenen Sauerstoff, wie in folgender Gleichung beschrieben zu Wasser.



Diese exotherme Reaktion wirkt dem Sensorprinzip der Wärmeleitfähigkeit entgegen, so dass keine Aussage über die Wasserstoffkonzentration getroffen werden kann, bis dieser Reaktionsmechanismus am Platin unterdrückt wird. Dies geschieht über eine homogene isolierende Deckschicht auf der Sensoroberfläche. Der Sensorchip wird für die Evaluation im Labor freischwebend in einen TO-39-Sockel aufgehängt (Abb. 3). Die Sensorgeometrie wurde auf eine Größe von 2,5 x 2,5 mm² festgelegt. Der Heizmäander wurde so designt, dass sich die Strukturbreite sicher im Siebdruckprozess abbilden lässt und er gleichzeitig einen Grundwiderstand von circa 8 Ohm bei Raumtemperatur besitzt (Abb. 2).

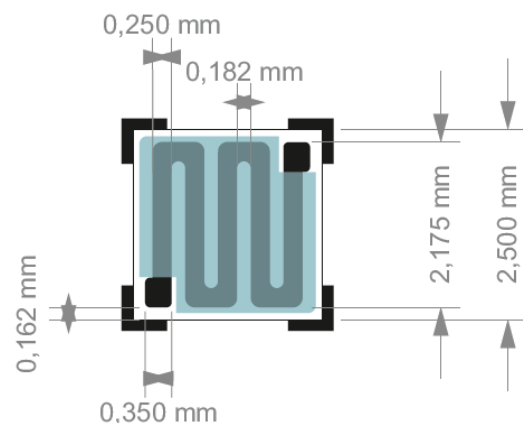


Abb. 2: Layout des siebgedruckten Wärmeleitfähigkeitssensors. Die Fläche beträgt 6,25 mm². Der Platinmäander hat einen Grundwiderstand von 8 Ohm bei Raumtemperatur. Die blaue SiO₂-Deckschicht (Dielektrikum) schützt das Heizelement vor

Umwelteinflüssen und verhindert so die ungewollte katalytische Umsetzung des Wasserstoffs an der Sensoroberfläche.

Die Platin- und die Dielektrikumschicht wurden nach dem Druck bei 860 °C für 30 Minuten gesintert.

In einem Siebdruckprozess entstehen mehr als 400 Einzelsensoren pro Wafer, so dass eine Skalierbarkeit der Sensorherstellung erreicht werden konnte.

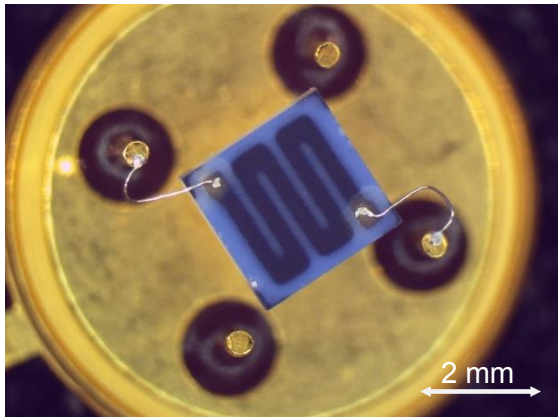


Abb. 3: *Vereinzelter und aufgebauter Sensor. Der Sensorchip wird freitragend an zwei Platindrähten in einem TO-39 Sockel aufgehängt.*

Materialcharakterisierung

Um sicher zu gehen, dass die benötigten Platinschichtdicken von 12 µm auch im Siebdruckprozess abgeschieden wurden, erfolgte eine Charakterisierung der gesinterten Wafer am Profilometer (Dektak 6M) (Abb. 4). Hierbei zeigte sich, dass die abgeschiedene Schichtdicke den Berechnungen entspricht.

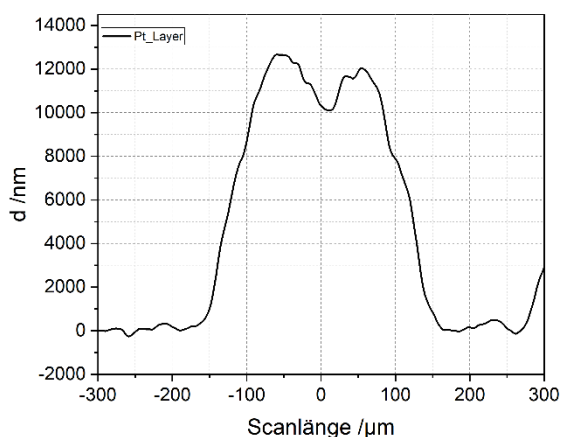


Abb. 4: *Bestimmung der Schichtdicke des Platinheizers mittels Profilometrie. Das Ergebnis zeigt die erwartete Schichtdicke von 12 µm.*

Ein weiterer wichtiger Parameter in der Analyse der Prozessstabilität ist die Überprüfung der Homogenität der Passivierungsschicht. Sie benötigt eine gleichmäßige und flächige Abscheidung auf dem Sensor, so dass das Heizelement zuverlässig vor den Umwelteinflüssen geschützt ist und nicht katalytisch aktiv werden kann. Kritisch sind hier vor allem Ausbrüche, die durch das Vereinzeln der Sensoren entstehen können. Hierzu wurde ein Sensor im Rasterelektronenmikroskop (Hitachi SU-70) untersucht. Abbildung 5 zeigt die aufgenommenen Bilder. Im oberen Übersichtsbild mit einer 30-fachen Vergrößerung ist eine homogene Deckschicht zu erkennen. Weiterhin ist das freie Platinpad mit den Kontaktierungen zu erkennen. Das untere Bild zeigt die Sägekante. Hier sind keine Ausbrüche zu erkennen, so dass eine Isolation der Platinheizung zur Umgebung gegeben ist.

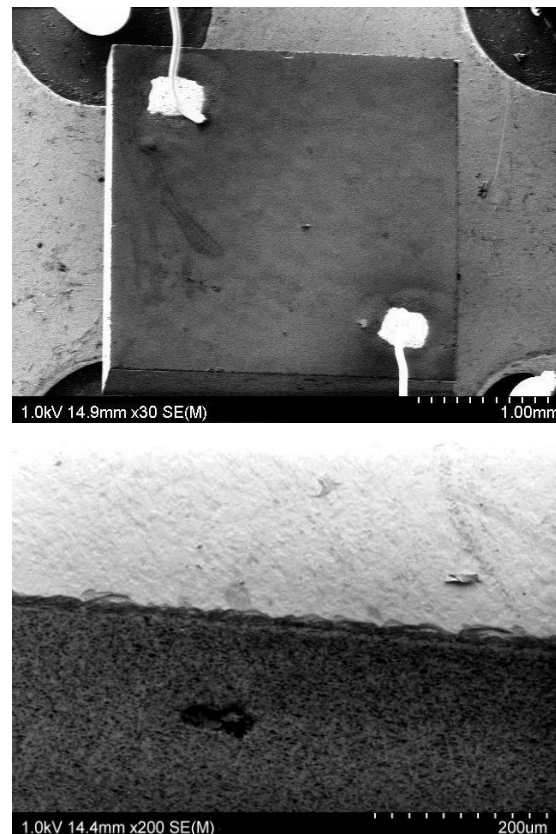


Abb. 5: *Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen des Sensorchips: (oben) Das Übersichtsbild des Sensorchips zeigt eine homogene Abscheidung der Isolationsschicht über dem Heizelement - welches selbst nicht zu erkennen ist. (unten) Die Sägekante zeigt keine Materialausbrüche. Es sind nur die Spuren des Sägeblatts der Wafer-säge zu erkennen.*

Die aufgebauten Sensoren wurden mit einem Temperaturkalibrator (Fluke Calibration Metrologie-Blockkalibrator 9173) charakterisiert, um den Temperaturkoeffizienten der abgeschiedenen Platinschicht des Heizmäanders zu bestimmen. Hierzu wird der Messraum von 30 °C auf 100 °C in 10 K-Schritten aufgeheizt und ein Sensor darin platziert. Jede Temperaturstufe wurde 20 Minuten gehalten, um sicher zu gehen, dass alle Komponenten im thermischen Gleichgewicht sind. Parallel wurde der Widerstand des Heizmäanders mit einem Tischmultimeter (Keithley 2700 Scanner-DMM) aufgezeichnet. Über die Bestimmung des Temperaturkoeffizienten der Schicht lässt sich in der Anwendung die Sensortemperatur berechnen und einstellen. Weiterhin ist die Berechnung der Temperaturänderung durch Wasserstoffbeaufschlagung möglich. Der Temperaturkoeffizient α lässt sich über folgende Gleichung (Gl. (5)) berechnen:

$$\alpha / (K^{-1}) = \frac{R_{\text{Sensor}} - R_0}{(T_{\text{ist}} - T_0)}$$

R_{Sensor} ist der aktuelle gemessene Widerstand bei T_{ist} . T_0 und R_0 sind die Werte bei 0 °C bzw. 273 K. Abbildung 6 zeigt die gemessenen Heizwiderstandswerte des Sensors in Abhängigkeit von der Temperatur.

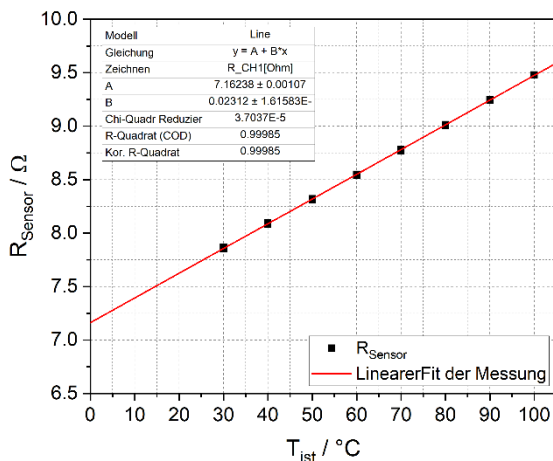


Abb. 6: Messwerte des Sensorwiderstands im Temperaturkalibrator. Die Schicht zeigt einen erwarteten linearen Zusammenhang zwischen Temperatur- und Widerstandsänderung.

Über den linearen Fit lässt sich der Widerstand bei 0 °C bestimmen, der für die Berechnung des Temperaturkoeffizienten α aus Gl. (5) nötig ist. Mit den nun vorhandenen Werten wird α auf $\alpha = 3,25 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ bestimmt.

Sensorcharakterisierung im Labor

Zur Verifizierung der gassensitiven Eigenschaft, wurde der Sensor verschiedenen Wasserstoffkonzentrationen ausgesetzt. Zur Charakterisierung wurde ein Messplatz analog zu [5] verwendet. Im Rahmen der ersten Messung wurde die Sensortemperatur auf 300 °C eingestellt und die Wasserstoffkonzentration zwischen 0 und 20000 ppm (2 vol.%) in 5000 ppm Schritten in trockener synthetischer Luft variiert. Dazu wurde die Messkammer jeweils für 20 Minuten mit der Zielgaskonzentration gespült. Nach jeder Konzentrationsstufe erfolgt ein Spülen der Kammer mit trockener synthetischer Luft für 20 Minuten, für einen Test der Basissignalstabilität. Zur Auswertung wurde der Sensorstrom aufgetragen. Die Konzentrationsreihe wurde dreimal durchgeführt, um die Stabilität des Sensors zu untersuchen (Abb. 7).

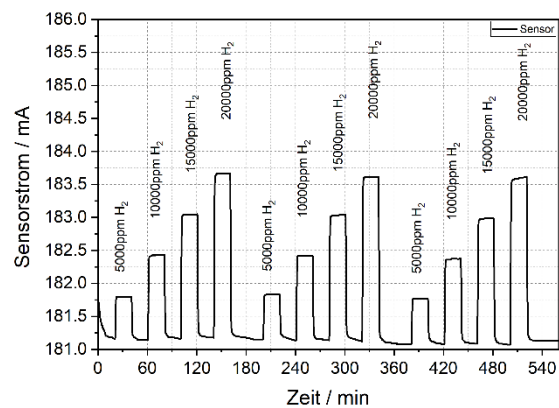


Abb. 7: Sensorsignal bei Beaufschlagung mit Wasserstoff in verschiedenen Konzentrationen in trockener synthetischer Luft bei einer Sensortemperatur von 300 °C. Der Sensor zeigt eine hohe Wiederholgenauigkeit der einzelnen Messstufen.

Der Sensor zeigt nach dem Einschwingen eine stabile Basislinie mit einer minimalen Drift von 18,5 nA/min. Die einzelnen Gasstufen werden sicher erkannt und zeigen auch in der Wiederholung eine gleichbleibende Signalamplitude. Weiterhin ist auch zu erkennen, dass die Isolation des Heizers durch die Passivierungsschicht erfolgreich war. Dies zeigt die Erhöhung des Sensorstroms bei Wasserstoffbeaufschlagung. Eine katalytische Reaktion fügt dem Sensor additive Reaktionswärme hinzu und würde damit die Stromaufnahme senken. Mit den Messdaten konnte eine Detektionsgrenze von 152 ppm H_2 (3σ) berechnet werden. Zur Untersuchung der initialen Annahme, dass eine höhere Sensortemperatur auch eine höhere Signalamplitude generiert, wurde die gleiche Messung bei 375 °C erneut durchgeführt. In Abbildung 8 sind

die Amplituden des Sensorsignals als Temperaturänderung des Sensors aufgeführt. Hierbei sind 0,66 mA gleich einer Temperaturänderung von 1 K. Dieser Wert errechnet sich aus dem Grundwiderstand der Schicht, sowie dem Temperaturkoeffizienten.

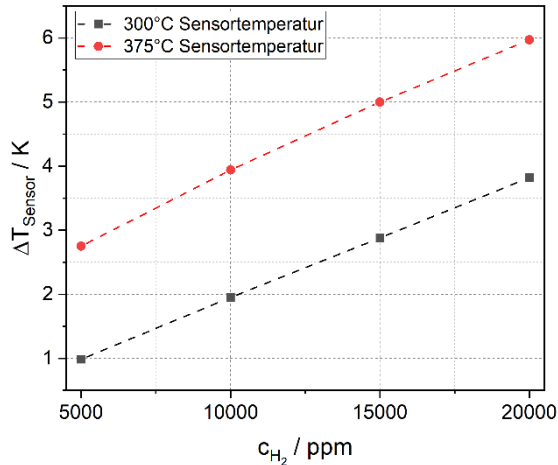


Abb. 8: Temperaturänderung des Sensors bei Beaufschlagung mit Wasserstoff. Die Sensortemperatur spielt für die Temperaturamplitude eine große Rolle. Bei 375 °C liegt die Amplitude bei 2 % H_2 bei 6K und damit 57 % höher als bei 300 °C Sensortemperatur.

Die Messung bei 375 °C zeigt, dass die Signalamplituden, wie in der Literatur beschrieben mit zunehmender Sensortemperatur steigen. Dies führt zusätzlich zum sicheren Detektieren der einzelnen getesteten Stufen zu einem niedrigeren Detektionslimit des Sensors. Die berechneten Werte sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tab. 1: Vergleich der Detektionsgrenze und der Signaländerung des Sensors bei verschiedenen Betriebstemperaturen.

T_{Sensor} / °C	Detektionslimit / ppm	Relative Signaländerung bei 2 % H_2 / %
300	152	1,27
375	87	1,60

Die Werte in Tabelle 1 zeigen, dass das Detektionslimit durch eine Erhöhung der Sensortemperatur um 75 K um 43 % verringert werden kann. Somit kann mit dem gleichen Sensor nur durch die Erhöhung der Betriebstemperatur eine deutlich geringere Wasserstoffkonzentration nachgewiesen werden. Weiterhin nimmt sowohl die absolute als auch die relative Signaländerung durch die Temperaturänderung

zu. Es zeigt sich, dass eine höhere Betriebstemperatur des Sensors vorteilhaft bei der Signalauswertung ist.

Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde ein Wärmeleitfähigkeitssensor entwickelt, der für den Einsatz unter rauen Umgebungsbedingungen geeignet ist und gleichzeitig durch einen Siebdruckprozess einfach gefertigt werden kann. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass eine Passivierungsschicht homogen auf dem Sensorabgeschieden werden kann und dass so das Heizelement gegen Umwelteinflüsse ausreichend geschützt ist. Dies ist, wie gezeigt, entscheidend für die Funktion als Wärmeleitfähigkeitssensor, da katalytische Einflüsse durch eine heiße Platinoberfläche unbedingt vermieden werden müssen. Die additive Reaktionsenergie steht im Gegensatz zur Wärmeleitfähigkeitsänderung und unterdrückt so die eigentliche Sensorreaktion. Die Evaluation des Sensors am Gasmessplatz zeigte, dass eine Erhöhung der Sensortemperatur gleichzeitig die Detektionsgrenze herabsetzt und die Signalamplitude erhöht. Bei beiden untersuchten Temperaturen (300 °C und 375 °C) konnten die eingestellten Konzentrationsstufen von 5000 – 20000 ppm sicher voneinander unterschieden werden, so dass für beide Temperaturen ein Betrieb als Sensor möglich ist. In zukünftigen Untersuchungen wird die Sensortemperatur weiter erhöht und gleichzeitig den Messbereich bis zur unteren Explosionsgrenze des Wasserstoffs erweitert. Zusätzlich wird die Schrittweite der einzelnen Konzentrationsstufe reduziert, um die berechneten Nachweisgrenzen auch in der Praxis zu evaluieren.

Literaturnachweis

- [1] H J M Hanley, R D McCarty, H Intemann, J Res Natl Bur Stand A Phys Chem.74A(3),331-353 (1970);doi: 10.6028/jres.074A.029
- [2] K. Kadoya; N. Matsunaga; A. Nagashima, J. Phys. Chem. Ref. Data 14, 947-970 (1985) doi: 10.1063/1.555744
- [3] A. Schleiernacher, Ann. Phys., 270: 623-646 (1888) doi.: 10.1002/andp.18882700803
- [4] G. Wiegand, Springer Vieweg Wiesbaden 1, (2016), doi.: 10.1007/978-3-658-10687-4
- [5] J. Kneer; A. Eberhardt; P. Walden; A. Ortiz Pérez; J. Wöllenstein; S. Palzer, Rev. Sci. Instrum. 85, 055006 (2014), doi.: 10.1063/1.4878717