

Prozess- und Sicherheitssensorik für das Wasserstoff-Qualitätsmanagement

*Jens Zosel¹, M. Eiserbeck², A. Hebestreit², T. Frosch³, O. Kiesewetter⁴,
M. Wienecke⁵, F. Altmann⁶, Michael Mertig^{1,7}*

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

²Hochschule für Technik, Wirtschaft und Kultur Leipzig (HTWK),
Karl-Liebknecht-Str. 132, 04277 Leipzig, Deutschland

³Leibniz-Institut für Photonische Technologien e.V. (IPHT),
Albert-Einstein-Straße 9, 07745 Jena, Deutschland

⁴UST Umweltsensortechnik GmbH (UST), Dieselstraße 2 und 4, 98716 Geschwenda, Deutschland

⁵Materion GmbH, Alter Holzhafen 15, 23966 Wismar, Deutschland

⁶Fraunhofer-Institut für Mikrostruktur von Werkstoffen und Systemen IMWS,
Walter-Hülse-Straße 1, 06120 Halle (Saale), Deutschland

⁷Professur für Physikalische Chemie, Mess- und Sensortechnik, Technische Universität Dresden,
01062 Dresden, Deutschland

Zusammenfassung

Zentrales Ziel des Konsortiums HYPOS ist die umfassende Nutzung von Strom aus Wind, Sonne und Wasser zur wirtschaftlichen Erzeugung von Wasserstoff mittels Elektrolyse in großtechnischem Maßstab und dessen Nutzung als Energieträger für mobile Anwendungen, chemischer Grundstoff sowie zur Wärme- und Elektroenergieerzeugung. Diese neu entstehende Wasserstoff-Infrastruktur benötigt eine leistungs- und zukunftsfähige, innovative Wasserstoffsensorik, die auf verschiedenen, den jeweiligen Anforderungen angepassten Messprinzipien beruht und damit weitaus flexibler und kostengünstiger als bisher an die Erfordernisse der H₂-Wertschöpfungskette hinsichtlich Qualitätsüberwachung und Gewährleistung maximaler Anwendungssicherheit beim Einsatz von H₂ anpassbar ist. Diese Zielstellung wird im Verbundvorhaben „Prozess- und Sicherheitssensorik für das Wasserstoff-Qualitätsmanagement (HyProS)“ verfolgt, in dem 12 Partner an der Entwicklung von fünf verschiedenen Sensorprinzipien zur Messung von Wasserstoff arbeiten. Diese Prinzipien betreffen die impedimetrische Messung von Spillover-Wasserstoff, die Nutzung der Ramanstreuung in optischen Fasern, ein Multi-sensor-Messsystem aus Metalloxid-Halbleiter-Gas-, Wärmeleitfähigkeits- und Drucksensor, sowie die Wasserstoffmessung mit Festelektrolyt- bzw. palladiumgestützten Sensoren für die Leckageüberwachung in einem breiten Konzentrationsbereich. Im Beitrag werden die Entwicklungen dargestellt.

Keywords: Wasserstoff-Gassensor, Spillover-H₂, Raman-Sensor, Festelektrolyt-Detektor, Palladium-MEMS-Sensor

Einleitung

Wasserstoff (H₂) bildet bereits seit langer Zeit einen wichtigen Ausgangsstoff für die chemische Industrie [1]. Heute wird sein Einsatz in zunehmendem Maß in immer mehr Anwendungen als sauberer Energieträger aus erneuerbaren Quellen in Erwägung gezogen. Beispiele dafür sind die Entwicklung von Brennstoffzellenfahrzeugen aller Leistungsklassen [2] und der Aufbau von Hochleistungs-Elektrolysesystemen für die Umsetzung überschüssiger Elektroenergie aus Wind-, Wasser- und Solarkraftwerken (*power-to-gas*) [3, 4]. Diese Applikationen führen zu einer Dezentralisierung der H₂-Versorgungskette von der Herstellung über den

Transport und die Zwischenspeicherung bis hin zu den Endnutzern [5].

Wegen des weiten Konzentrationsbereichs, in dem H₂ entflammbar bzw. explosive Gemische mit Luft bildet, bestehen Risiken, sobald Leckagen an Tanks, Transportleitungen oder Anlagen zur Herstellung bzw. Verarbeitung von H₂ auftreten. Diese Risiken lassen sich durch eine angepasste Auslegung dieser Infrastruktur und den Einsatz hochsensitiver und hochselektiver Leckagesensoren mit unteren Messgrenzen < 10 Vol.-ppm weitgehend beherrschen [6]. Obwohl für diese Applikationen bereits heute viele verschiedene Sensoren verfügbar sind [7], bleiben dennoch mit diesen Sensoren immer noch wichtige Forderungen der Anwenderseite

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 [12]. 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 zu Konzentrationen im oberen ppm-Bereich erfasst werden.

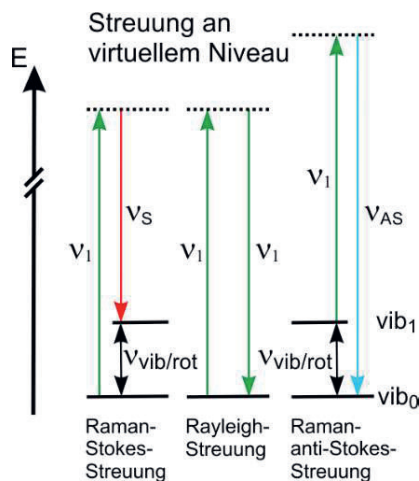


Abb. 3: Prinzipschema der selektiven H_2 -Messung mittels Raman-Streuung.

C) MWD

Das in Abbildung 4 gezeigte Konzept des diversitär-redundanten H₂-Multisensorsystems wird von der UST und der CiS Forschungsinstitut für Mikrosensorik GmbH, Erfurt, entwickelt und erprobt. Es verknüpft drei Einzelsensoren, 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 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 H₂-Sensors wird von der Materion GmbH in Wismar entwickelt und gemeinsam mit der Analytical Control Instruments GmbH (ACI), Berlin, in einen industrietauglichen Sensor für den Einsatz in explosionsgeschützten Bereichen umgesetzt.

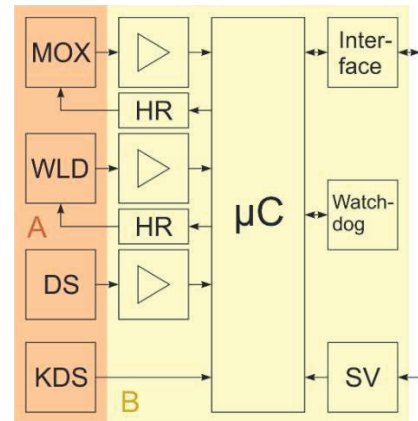


Abb. 4: Funktionsschema des diversitär-redundanten H₂-Multisensorsystems für die Überwachung von Großspeichern und Elektrolyseuren; MOX = Metalloxid-Gassensor, WLD = Wärmeleitfähigkeitsdetektor, DS = Drucksensor, KDS = Kalibrierdatenspeicher, HR = Heizungsregelung, µC = Mikrocontroller mit EEPROM, SV = Stromversorgung, A = austauschbarer intelligenter Sensorkopf, B = Datenaufnahme und -verarbeitung.

Es ist bereits seit längerem bekannt, dass verschiedene Materialien ihre Eigenschaften wie Farbe, Leitfähigkeit oder mechanische Eigenschaften ändern, sobald sich H_2 in ihr Gefüge einlagert. Insbesondere Palladium (Pd) ermöglicht die Lösung höherer H_2 -Mengen und ändert dabei seine optischen, elektrischen und mechanischen Eigenschaften. Bei dem im Vorhaben zu entwickelnden Sensoren wird dabei der Effekt genutzt, dass die konzentrationsabhängige H_2 -Einlagerung eine Volumenvergrößerung von Pd sowie von Pd-haltigen Legierungen und Kompositen hervorruft. Die damit verbundene Volumenausdehnung kann hochminiaturisiert mit dem in Abbildung 5 gezeigten mikroelektromechanischen System (MEMS) mittels einer Dehnungsmessung ausgelesen werden.

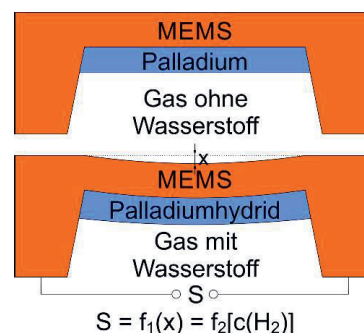


Abb. 5: Prinzipschema der selektiven H_2 -Messung mittels Dehnungsmessung an H_2 einlagernden palladiumhaltigen Schichten.

Wie in Abbildung 5 dargestellt, wird das Signal S eines PBS als Funktion der Durchbiegung x ermittelt, die ihrerseits von der Menge des eingelagerten Wasserstoffs abhängt. Da diese vom H_2 -Partialdruck in der Gasphase abhängt, korreliert das Signal S mit der H_2 -Konzentration in der Gasphase. Durch die Aufbringung sehr dünner Pd-haltiger Schichten wird eine kurze Ansprechzeit erreicht.

E) FES

Das Konzept des coulometrischen Festelektrolytsensors mit chromatographischer Vortrennung wird gemeinsam von KSI und ACI entwickelt, um ein Gerätesystem für die verteilte H_2 -Leckageüberwachung zu schaffen. Die Messung von H_2 mit einem zunächst nichtselektiven coulometrischen Festelektrolytsensor auf der Basis von stabilisiertem Zirkoniumdioxid erfordert eine Vortrennung des Messgasgemisches, vor allem dann, wenn hohe Sauerstoffgehalte wie an Luft vorliegen. Diese Trennung kann beispielsweise in chromatographischen Säulen erfolgen, wie in Abbildung 6 dargestellt ist. Der Festelektrolytsensor wird dann als hochempfindlicher 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 Peak eines oxidier- bzw. reduzierbaren Gases in einem sauerstoffarmen Trägergas wird dann durch einen Faraday-Strom mit positivem bzw. negativem Vorzeichen angezeigt. Die Vorteile dieses Detektors bestehen in seiner hohen Ansprechgeschwindigkeit, seinem breiten Messbereich über etwa 6 Zehnerpotenzen und seiner hohen Langzeitstabilität, die kalibrierfreie Messungen von vielen Monaten ermöglicht.

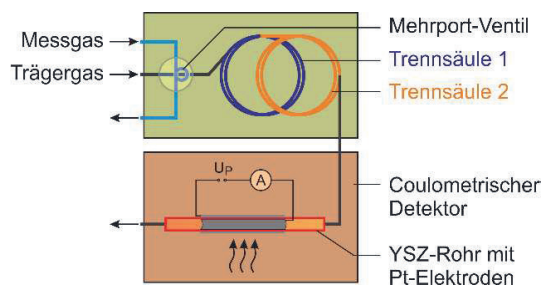


Abb. 6: Schema des Festelektrolytsensors mit chromatographischer Vortrennung zur selektiven Messung von H_2 -Spurenkonzentrationen im ppb-Bereich.

Resultate der Sensorerprobungen

A) IMS

Der in Abbildung 7 dargestellte Versuchsaufbau zur Erprobung von IMS wurde an der HTWK aufgebaut.

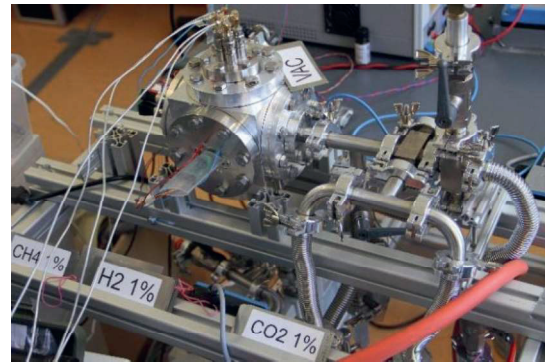


Abb. 7: Versuchsaufbau zur Charakterisierung impedimetrischer H_2 -Sensoren.

Das bislang für die Sensorerprobung eingesetzte hochflexible Labor-Impedanzmessgerät wird demnächst durch sensorspezifische miniaturisierte Impedanzmesssysteme ersetzt, die vom Projektpartner Sciospec neu entwickelt wurden. Der Prüfstand ermöglicht den flexiblen Einsatz verschiedener Gasmischungen zur Nachbildung der Einsatzbedingungen in Erdgasnetzen.

Das in Abbildung 8 dargestellte Beispielergebnis belegt, dass die gewählten Sensorbeschichtungen den Spillover-Effekt zeigen und bereits geringe 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.

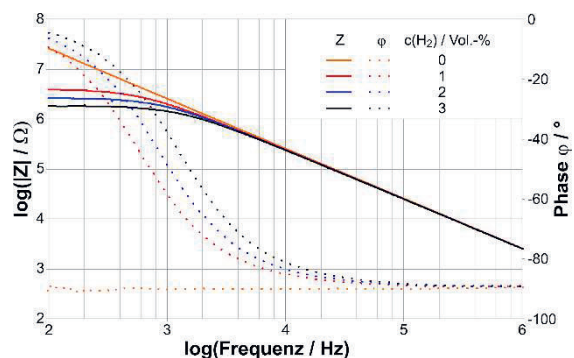


Abb. 8: Impedanzspektren an einem IMS bei verschiedenen H_2 -Konzentrationen.

B) MWS

Der in Abbildung 9 gegebene Signalverlauf eines miniaturisierten WLD-Sensors belegt dessen hohe Sensitivität und Ansprechgeschwindigkeit. In Kombination mit den Signalen eines Metalloxid- und Drucksensors lassen sich neben der Wärmeleitfähigkeit noch weitere für die Beurteilung der Wasserstoffqualität wichtige Informationen aus dem Messgas gewinnen.

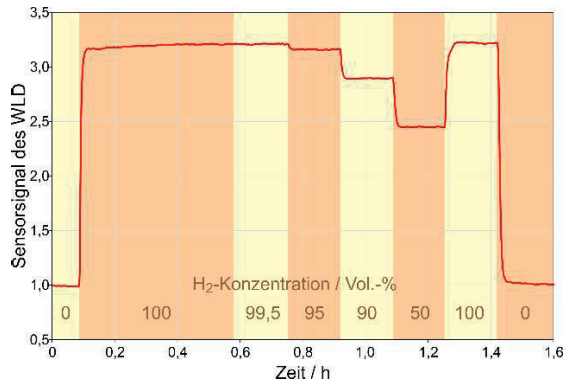


Abb. 9: Signalverlauf eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors (WLD) des MWD gemäß Abbildung 4 bei verschiedenen Konzentrationen $c(\text{H}_2)$.

Weitere Resultate zu diesem Sensorprinzip werden im Beitrag von O. Kiesewetter *et al.* „Diversitär-redundanter H_2 -Sensor für H_2 -Konzentrationen bis 100 % und einen Umgebungsdruck bis 100 bar für Elektrolyseanwendungen“ vorgestellt.

C) PBS

In Abbildung 10 ist eine Signalkurve eines PBS in Gasen mit verschiedenen H_2 -Konzentrationen dargestellt. Das Ergebnis belegt relativ 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. Bei konstanter Konzentration treten nach Abschluss des Einstellvorgangs keine Signaldriften auf. Weitere Resultate zu diesem Sensorprinzip werden von M. Wienecke *et al.* im Beitrag „Sensitivität und Selektivität optischer und neuartiger MEMS-Wasserstoffsensoren“ vorgestellt.

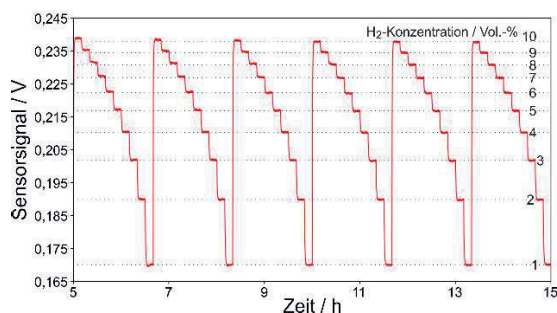


Abb. 10: Signalverlauf eines palladiumbasierten Sensors bei wechselnden H_2 -Konzentrationen.

D) FES

Die in Abbildung 11 dargestellten Chromatogramme wurden an einem FES gemäß Abbildung 6 aufgenommen. Der Detektorstromverlauf zeigt, dass oxidierbare Gaskomponenten wie Wasserstoff und Methan bei ihrer Umsetzung im Detektor in positiven Peaks resultieren, die einen Sauerstofftransfer durch den Festelektrolyt in das Messgas hinein anzeigen. Im Gegensatz dazu rufen reduzierbare Gase wie Sauerstoff negative Strompeaks hervor, da dann Sauerstoff aus dem Messgas entfernt werden muss, um dessen Partialdruck im Detektor konstant zu halten. Ein Vorteil dieses Detektors besteht in seiner langzeitstabilen Funktion auf der Basis des Faraday-Gesetzes, die bei vollständigem Umsatz der zu messenden Gaskomponenten im Detektor gegeben ist [15]. Weitere Resultate zu diesem Sensorprinzip werden im Beitrag von P. Sood *et al.* „Development and characterization of a highly selective hydrogen sensor system“ vorgestellt.

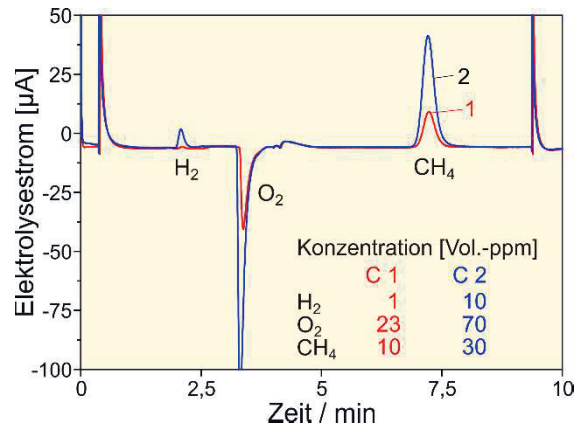


Abb. 11: Chromatogramme eines Festelektrolytsensors gemäß Abbildung 6, Einspritzvolumen = 1 ml.

E) Materialauswahl und Zuverlässigkeit

Neben den Arbeiten an den Sensorprinzipien und entsprechenden Versuchsmustern werden am IMWS Halle und an der TU Bergakademie Freiberg Untersuchungen zur Materialauswahl für die Sensoren und zur Zuverlässigkeit von Strukturelementen durchgeführt. Mit solchen Untersuchungen lassen sich auch Alterungsvorgänge charakterisieren, die vor allem unter den im Feldbetrieb teilweise auftretenden rauen Umgebungsbedingungen erwartet werden. Ein Beispiel für diese Untersuchungen ist in Abbildung 12 illustriert. Es zeigt einen Materialverbund aus einem gasdicht gesinterten stabilisierten Zirkoniumdioxid (YSZ), einer porösen YSZ-Schicht und einer Platin-Netzelektrode nach einer Präparation mittels Laserablation, die am IMWS durchgeführt wurde.

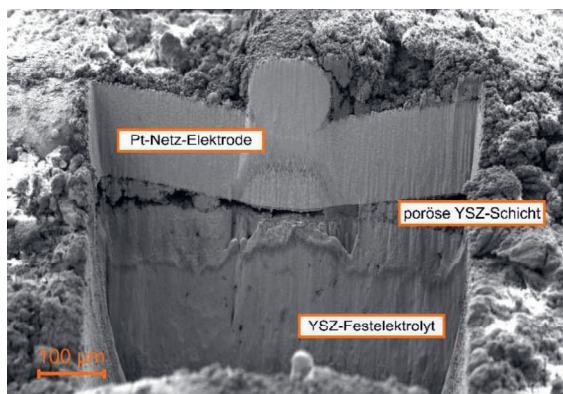


Abb. 12: REM-Aufnahme eines Materialverbundes aus dicht gesintertem YSZ, poröser YSZ-Schicht und Platin-Netzelektrode, Querschliff hergestellt durch Laserablation.

Schlussfolgerungen

Im Verbundvorhaben „Prozess- und Sicherheitssensorik für das Wasserstoff-Qualitätsmanagement (HyProS)“ werden neuartige Wasserstoffsensoren für eine zukünftige H₂-Infrastruktur zur Herstellung, Verteilung und Applikation von H₂ aus erneuerbaren Energiequellen entwickelt. Die von den 12 Projektpartnern verfolgten Projektziele sind auf fünf verschiedene Sensorprinzipien gerichtet, die auf der Nutzung des Spillover-Effektes, des H₂-Nachweises mittels Raman-Streuung, der Kombination verschiedener Einzel-Gassensoren zu einem neuartigen Multisensor, der Wechselwirkung zwischen H₂ und Palladium sowie der coulometrischen Umsetzung von H₂ beruhen. Für alle untersuchten Sensorprinzipien konnte im Vorhaben bereits der Funktionsnachweis erbracht und erste praxistaugliche Versuchsmuster geschaffen werden, die intensiv im Labor erprobt werden. Erste Feldtests werden z.Z. mit den am weitesten fortgeschrittenen Sensoren geplant und vorbereitet. Neben der eigentlichen Sensorentwicklung werden im Projekt Querschnittsaufgaben zur Materialauswahl und -charakterisierung für alle Sensorentwickler bearbeitet.

Danksagung

Das diesem Beitrag zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung unter dem Förderkennzeichen 03ZZ0724 gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren, die für die Förderung danken.

Literaturnachweis

- [1] R. Ramachandran, R.K. Menon, *International Journal of Hydrogen Energy* 23, 593-598 (1998); doi: 10.1016/S0360-3199(97)00112-2
- [2] T. Sinigaglia, F. Lewiski, M. Eduardo, S. Martins, J. Cezar, M. Siluk, *International Journal of Hydrogen Energy* 42, 24597-24611(2017), doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.08.063
- [3] A. Maroufmashat, M. Fowler, *Energies* 10, 1089-1111 (2017); doi: 10.3390/en10081089
- [4] D. Ferrero, M. Gamba, A. Lanzini, M. Santarelli, *Energy Procedia* 101, 50-57 (2016); doi: 10.1016/j.egypro.2016.11.007
- [5] J. M. Ogden, *Annual. Review of Energy and the Environment*. 24, 227–279 (1999); doi: 10.1146/annurev.energy.24.1.227
- [6] ISO 26142, 'Hydrogen detector apparatus-stationary applications', 2010.
- [7] T. Hübert, L. Boon-Brett, G. Black, U. Banach, *Sensors and Actuators B: Chemical* 157, 329-352 (2011); doi: 10.1016/j.snb.2011.04.070
- [8] W. J. Buttner, M. B. Post, R. Burgess, C. Rivkin, *International Journal of Hydrogen Energy* 36, 2462-2470 (2011); doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.04.176
- [9] P. Fedtke, M. Wienecke, M.-C. Bunesco M. Pietrzak, K. Deistung, E. Borchardt, *Sensors and Actuators B: Chemical* 100, 151-157 (2004), doi: 10.1016/j.snb.2003.12.062
- [10] M. Schelter, J. Zosel, W. Oelßner, U. Guth, M. Mertig, *Sensors and Actuators B* 187, 209–214 (2013); doi: 10.1016/j.snb.2012.10.111
- [11] F. Rößner, U. Simon, M. Franke, U. Roland, Verfahren und Sensor zur Bestimmung der Wasserstoffkonzentration in fluiden Medien, *Schutzrecht*, DE 10011164B4 (2004).
- [12] S. Hanf, R. Keiner, D. Yan, J. Popp, T. Frosch, *Analytical Chemistry* 86, 5278–5285 (2014); doi: 10.1021/ac404162w
- [13] A. Ewert, O. Kiesewetter, S. Kittelmann, V. Melchert, Verfahren zur Erfassung brennbarer Gase, insbesondere zur Erfassung von Wasserstoff, *Schutzrecht*, EP 000001621882B1 (2009).
- [14] R. Burch, F. A. Lewis, *Platinum Metals Rev* 15, 21-25 (1971)
- [15] U. Guth, J. Zosel, W. Oelßner, M. Schelter, Gasanalysator, *Schutzrecht*, DE 102012004756 A1 (2013).