

HZwei

DAS MAGAZIN FÜR WASSERSTOFF UND
BRENNSTOFFZELLEN



→ SOLARER WASSERSTOFF – EINE RUNDUM SAUBERE SACHE

→ BAXI INNOTECH BAUT GAMMA 1.0 MIT BALLARD-STACKS

LBST simuliert den Aufbau einer Wasserstoffinfrastruktur
1.000 Wasserstofftankstellen für Deutschland

OPTISCHER WASSERSTOFFSENSOR

Detektion in explosionsgeschützten Bereichen

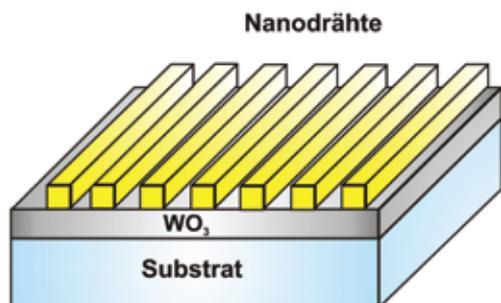


Abb. 1: Metallisch photonischer Kristall bestehend aus Glassubstrat, WO_3 -Schicht und Nanodrähten [Quelle: Universität Stuttgart]

Wasserstoff zählt weltweit zu den wichtigsten chemischen Elementen, sei es in der Vergangenheit als Traggas für Luftschiffe oder heute als Reduktionsmittel in der Petrochemie oder als Schutzgas bei Schweißarbeiten. Auch in der Zukunft wird Wasserstoff weiterhin eine wichtige Rolle spielen, da er als wertvoller regenerativer Energieträger angesehen wird. Ein überaus wichtiger Faktor dabei ist stets die Sicherheit. Wasserstoff bildet im Bereich von 4 bis 72 Volumenprozenten in Verbindung mit Luft ein explosives Gemisch. Entzündet sich dieses Gemisch, so verbrennt der Wasserstoff in einer so genannten Knallgasreaktion unter Freisetzung großer Energiemengen zu Wasser. Aus all diesen Gründen ist es nötig und gesetzlich vorgeschrieben, überall dort, wo Wasserstoff auftritt, verarbeitet oder verwendet wird, die Konzentration in der Umgebungatmosphäre zu überwachen.

Wasserstoffgas ist durchsichtig, geruchs- und geschmacklos. Es brennt mit nahezu unsichtbarer Flamme, was eine Detektion mit dem Auge extrem erschwert. Deswegen gibt es Sensoren, die die Überwachung übernehmen können. Bereits auf dem Markt erhältliche Sensoren wie beispielsweise Halbleiter- oder elektrochemische Sensoren basieren alle auf der Messung elektrischer Eigenschaften einer gegenüber Wasserstoff sensitiven Schicht (z.B. ohmscher Widerstand, Kapazität). Sie ermöglichen eine sehr genaue Überwachung der Wasserstoffkonzentration bis in den sub-ppm-Bereich bei einer Ansprechzeit von mehreren Sekunden.

Diese Sensoren bringen jedoch designbedingt erhebliche Nachteile mit sich: In der Messeinheit des Sensors werden elektrische Kontaktierungen benötigt. Dadurch entsteht eine zusätzliche Gefährdung durch Kurzschlüsse oder Abriss von Leitungen. Konventionelle Sensoren können daher nicht so ohne weiteres zur Überwachung explosionsgefährdeter Bereiche verwendet werden. Tatsächliche Sicherheit kann nur gewährleistet werden, indem diese konventionellen Sensoren zum Beispiel in ein explosionsssicheres Gehäuse eingebaut werden. Dies macht die Überwachung explosionsgefährdeter Bereiche aufwändig und deshalb sehr teuer.

NEUER ANSATZ: EIN OPTISCHER WASSERSTOFFSENSOR Unser Ansatz, einen Wasserstoffsensoren auf Basis eines metallischen photonischen Kristalls zu entwickeln, erlaubt es, die vorher genannten Probleme zu umgehen. Dieser Sensor arbeitet rein optisch. Die Wasserstoffkonzentration wird mit Hilfe von Licht bestimmt, und das Messsignal kann per Glasfaser zur Auswertung

übertragen werden. Damit kann der Detektionsmechanismus von der Auswerteelektronik räumlich getrennt werden. Es sind keine elektrischen Kontaktierungen im explosionsgefährdeten Bereich notwendig, und der Sensor kann dort ungeschützt eingesetzt werden. Niedrige Herstellungskosten sowie die Kontaktierung einzelner Sensoren durch Glasfaserkabel ermöglichen den kostengünstigen Aufbau ganzer Sensornetzwerke.

DAS SENSORPRINZIP Das zentrale Element dieses Sensors ist eine wenige hundert Nanometer dünne Schicht aus Wolframtrioxid (WO_3), ein Halbleitermaterial, welches starke Sensitivität gegenüber Wasserstoff zeigt. WO_3 verfügt über eine schwammähnliche, poröse Struktur, in welche Wasserstoff diffundiert und dann im Material chemisch gebunden wird. Der gesamte Prozess ist reversibel und läuft auf einer Zeitskala von mehreren Sekunden ab. Dadurch ändern sich abhängig von der Wasserstoffkonzentration die optischen Eigenschaften der Schicht, beispielsweise deren Absorption oder die Transmission durch die Probe selber.

Dieser aus der Chemie bekannte *Gasochrome-Effekt* kann auch mit dem Auge beobachtet werden: Begast man die WO_3 -Schicht mit Wasserstoff, so ändert sich nach wenigen Sekunden die Farbe des Materials (s. Abb. 2).

WO_3 ist schon seit über 100 Jahren bekannt. Seine Eigenschaft wird heute beispielsweise in so genannten „Smart Windows“ eingesetzt. Das sind speziell beschichtete Fenstergläser, deren optische Eigenschaften sich je nach Bedarf beeinflussen lassen.

Das Konzept unseres Sensors basiert darauf, genau diese Änderung optischer Eigenschaften mit hoher Genauigkeit zu detektieren und damit eine hoch sensitive Wasserstoffdetektion zu ermöglichen. Hierzu verwenden wir eine aus der Nanooptik bekannte Technik, bei der die WO_3 -Oberfläche mit einem Nanogitter aus feinen Golddrähten versehen wird. Es entsteht ein so genannter „metallischer photonischer Kristall“ (s. Abb. 1). Zur Stabilisierung wird die gesamte Struktur auf ein Glasplättchen aufgebracht.

Der photonische Kristall hat ganz bestimmte optische Eigenschaften. Diese können durch Veränderung von Parametern (z. B. Geometrie der Schicht oder der Drähte) je nach Wunsch maßgeschneidert werden. Die Nanostrukturierung der Oberfläche führt dazu, dass Licht, das auf die Probe fällt, stark in der gassensitiven WO_3 -Schicht lokalisiert wird. Damit wird es möglich, kleinste Änderungen der optischen Eigenschaften der Sensorschicht mit Hilfe einer einfachen Transmissionsmessung zu detektieren (s. Abb. 3).

Licht einer Weißlichtquelle, ähnlich einer herkömmlichen Glühbirne, wird mit Hilfe einer Linse kollimiert und anschließend durch den photonischen Kristall geschickt. Mit Hilfe eines Spektrometers wird dann die Extinktion, ein Maß dafür, wie viel Licht im Vergleich zur Ausgangsintensität durch die Probe transmittiert wird, gemessen. Die Extinktion nimmt bei abnehmender Transmission durch die Probe zu.



Abb. 2: Farbbänderung von WO_3 bei unterschiedlichen H_2 -Konzentrationen

Die Form des so gewonnen Extinktionsspektrums hängt neben verschiedenen anderen Parametern hauptsächlich von den optischen Eigenschaften der WO_3 -Schicht und somit von der Wasserstoffkonzentration in der Umgebung ab.

Abbildung 4 zeigt Beispiele solcher Spektren für verschiedene Wasserstoff-Stickstoff-Gemische im Bereich von 0 bis 5 Vol.-% H_2 . Die Transmission nimmt für Wellenlängen im Bereich zwischen 650 und 700 nm mit zunehmender Wasserstoffkonzentration deutlich ab.

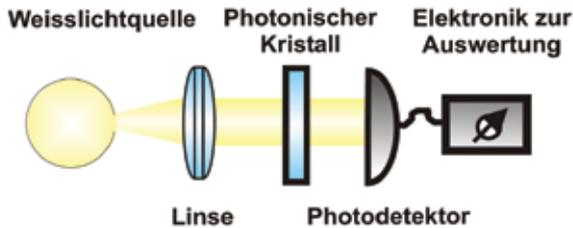


Abb. 3: Aufbau Extinktionsmessung

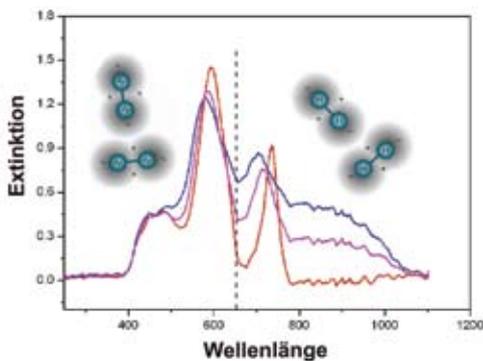


Abb. 4: Extinktionsspektren für unterschiedliche H_2 -Konzentrationen

SENSORAUFBAU Für einen kommerziellen Sensor ist eine vereinfachte, miniaturisierte und fasergekoppelte Lösung wünschenswert. Dazu wird zunächst die Weißlichtquelle durch eine Laserdiode ersetzt, die Licht einer Wellenlänge im Bereich größter Signaländerung emittiert (Abb. 4). Dies genügt, um ein messbares Sensorsignal zu erzeugen.

Das Licht wird in eine Glasfaser eingekoppelt und zum Sensorkopf geleitet, welcher sich am Ort der H_2 -Messung befindet. Dort wird es ausgekoppelt, zur Wasserstoffdetektion durch den photonischen Kristall geführt und mit einer zweiten Faser aufgesammelt. Die Faser führt das Licht zurück zur Messeinheit, wo schließlich die Intensität des Lichts gemessen und mit der Ausgangsintensität verglichen wird. Dies entspricht der oben beschriebenen Transmissionsmessung. Diese räumliche Trennung sowie das optische Messprinzip bedeuten für die Wasserstoffdetektion keinerlei potentielle Zündquellen im Messbereich.

Aus den Daten dieser Messung wird dann ein Signal, das proportional zur H_2 -Konzentration ist, erzeugt. Die Messeinheit ist nur über zwei Glasfasern mit dem Sensorkopf verbunden, und es wird keinerlei Elektronik im Sensorkopf selbst benötigt. Die Intensität des Lasers ist so gering, dass eine Entzündung des Gemischs ausgeschlossen werden kann.

Solch ein Sensor ermöglicht die Messung von Wasserstoff im Bereich von 1.000 ppm bis in den Prozentbereich bei einer Ansprechzeit von wenigen Sekunden.

AUSBLICK Das hier vorgestellte Sensorkonzept kann in Zukunft auch auf andere gassensitive Schichten angewandt werden. Durch Maßschneidern der Parameter des photonischen Kristalls können auch sensitive Schichten, die auf andere Substanzen reagieren, optisch vermessen werden. ||

Die Autoren bedanken sich bei A. Seidel, R. Orzekowsky, T. Meyrath und D. Nau für wertvolle Beiträge zu diesem Projekt sowie beim BMBF für die finanzielle Unterstützung.



Autoren:

Prof. Harald Giessen
Universität Stuttgart
→ giessen@physik.uni-stuttgart.de



Dipl. Phys. C. Großmann
Universität Stuttgart
→ c.grossmann@physik.uni-stuttgart.de



Dipl. Phys. P. Mai
Universität Stuttgart
→ p.mai@physik.uni-stuttgart.de

21

best testing – best quality



- Modernste Teststände für
 - Brennstoffzellen, Brennstoffzellensysteme und Reformer
 - Traktionsbatterien
 - Hybridantriebe
 - Einspritztechnik
 - Hydraulische Komponenten
- Erfahrung und Know-how
 - 30 Jahre Prüfstandsbau
 - Kooperation mit MS2 im Brennstoffzellenbereich
 - Über 1.000 Prüfstände weltweit für Entwicklung und Produktion
 - Weltweiter Vertrieb und Service

Infos unter: www.moehwald.de

Moehwald GmbH
Michelinstraße 21 · D-66424 Homburg
Kontakt: Christoph Fickinger
Tel. +49 (0)68 41-707-123
E-Mail: c.fickinger@moehwald.de

moehwald
Bosch Group