

Forschungsbericht BWPLUS

**„Miniaturisierter Wasserstoffsensor zur  
Abgasüberwachung in Brennstoffzellen - WASABI“**

von

Jürgen Wollenstein

Fraunhofer Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V.  
Institut für physikalische Messtechnik IPM

Jürgen Wilde

Albert-Ludwigs-Universität Freiburg  
Institut für Mikrosystemtechnik

Förderkennzeichen: BWP17004

Die Arbeiten des Baden-Württemberg-Programms Lebensgrundlage Umwelt und ihre  
Sicherung (BWPLUS) werden mit Mitteln des Landes Baden-Württemberg gefördert

November 2018

## Inhalt

1	Motivation.....	1
2	Projektstruktur.....	1
3	Sensortechnologie.....	2
4	Experimenteller Aufbau.....	5
5	Charakterisierung .....	13
6	Erreichte Ziele & Perspektiven .....	15

## 1 Motivation

Die Entwicklung von modernen, nachhaltigen und umweltschonenden Mobilitätskonzepten ist eng mit der Ablösung von fossilen Brennstoffen als Energieträger verbunden. Ein weltweiter Forschungsschwerpunkt ist daher die Nutzbarmachung von Brennstoffzellen. Diese sind vor allem wegen der hohen erreichbaren Energiedichten für die Nutzung in Personenkraftwagen (PKW) interessant. Allerdings ist eine sichere Messung der Wasserstoffkonzentration im Abgasstrang von Brennstoffzellenautos vorgeschrieben, da Wasserstoff ab 4 Vol.% zündfähig und ab 18% explosiv ist. Während einige Sensorlösungen für den Nachweis und die Bestimmung der Konzentration von Wasserstoff am Markt verfügbar sind, scheitern diese Konzepte bisher an ihrer praktischen Umsetzung, vor allem aus Kostengründen und nicht ausreichender Zuverlässigkeit. Aus Sicht der Hersteller muss vor allem die ISO 26262 Norm erfüllt sein. So muss eine Konzentration von 0,4% H<sub>2</sub> innerhalb von 3 Sekunden nachweisbar sein. Vor allem im praktischen Betrieb ist dies eine große Herausforderung, da auch bei Temperaturen unter 0°C, d.h. bei Vereisung, und bei Kondenswasserbildung im Sensorgehäuse zuverlässig gemessen werden muss.

Die Ziele des PTKA-Projekts „Miniaturisierter Wasserstoffsensor zur Abgasüberwachung in Brennstoffzellen“ wurden durch diese Fragestellung definiert. Das technische Projektziel ist die Entwicklung eines Wasserstoffsensors basierend auf der Messung der Wärmeleitfähigkeit, der an die rauen Bedingungen im Abgas bzw. der Umgebung von Brennstoffzellen angepasst ist und somit bei relativ hohen Wasserdampfkonzentrationen zuverlässig die Wasserstoffkonzentration bestimmt. Die beiden Partner Fraunhofer IPM und die Professur für Aufbau- und Verbindungstechnik am Institut für Mikrosystemtechnik der Universität Freiburg (IMTEK) erarbeiteten dabei innovative Lösungsmöglichkeiten, die unter realistischen Bedingungen im Labor getestet wurden.

## 2 Projektstruktur

Die im Antrag beschriebenen Arbeiten wurden in enger Zusammenarbeit der Partner durchgeführt. Zur anschaulichen Darstellung der Ergebnisse ist der vorliegende Bericht durch beide Partner angefertigt.

Der Schwerpunkt der Arbeiten am IMTEK lag auf einem innovativen Wasserabscheider mit integrierter Kühlfalle zur Vermeidung einer Betauung des Sensors. Am Fraunhofer IPM wurde ein siliziumbasierter Wärmeleitfähigkeitssensor mit zugehöriger Auswerteeinheit realisiert. Zur Evaluierung der Sensoren wurde ein eigens entwickelter Messplatz aufgebaut, der alle im Abgasstrang vorkommenden Luftverhältnisse nachstellt.

### 3 Sensortechnologie

Die von den beiden Forschergruppen verwendete Technologie zum Nachweis von Wasserstoff im Abgasstrang basiert auf dem physikalischen Prinzip der Wärmeleitfähigkeit. Dieses ist für die spezielle Anwendung gut geeignet, da sich die Wärmeleitfähigkeit von Wasserstoff ( $H_2$ ) um mehrere Größenordnungen von der aller anderen Gase mit Ausnahme von Helium (He) unterscheidet. Dazu ist in Abbildung 1 die Wärmeleitfähigkeit verschiedener Gase graphisch dargestellt.

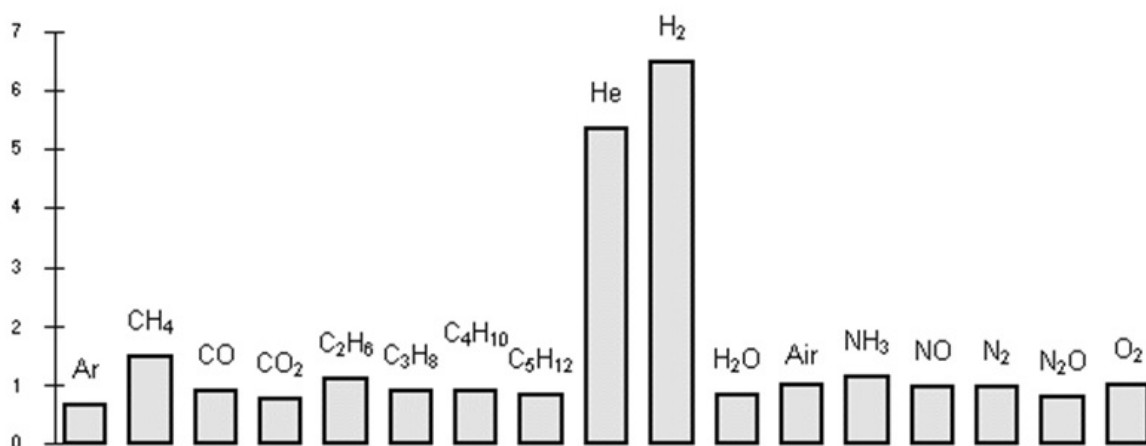
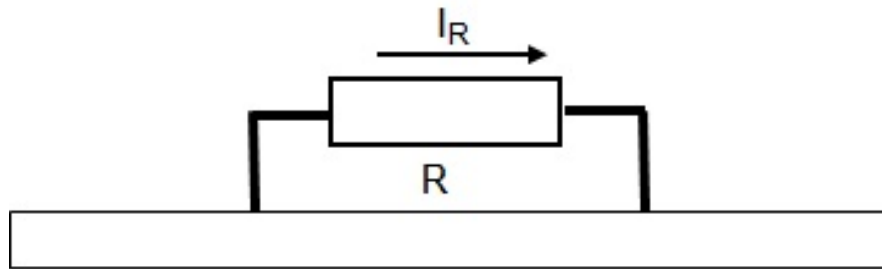


Abbildung 1: Relative Wärmeleitfähigkeit verschiedener Gas in Relation zu Luft (Luft = 1).

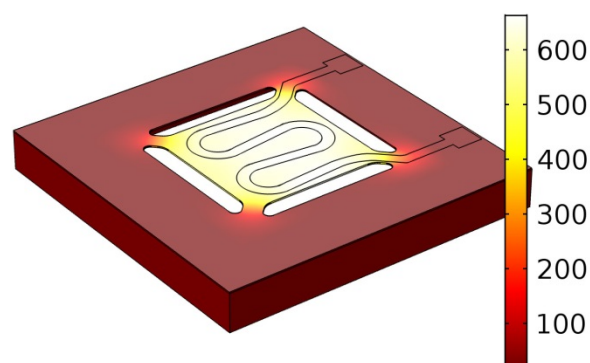
Als Messgröße des Sensors dient der thermische Verlust eines beheizten Festkörpers. Dieser setzt sich zusammen aus den Verlusten durch Strahlung, Wärmeleitung und Konvektion. Im Abgasstrang ist die einzige veränderliche Größe die Wärmeleitfähigkeit der Gaszusammensetzung. Da Helium im Abgasstrang ausgeschlossen ist, ruft nur Wasserstoff eine messbare Änderung der Wärmeleitfähigkeit hervor (siehe dazu auch Abbildung 1). Das Sensorprinzip ist damit nicht nur

hochselektiv auf  $H_2$ , sondern auch sehr kostengünstig herzustellen. In Abbildung 2 ist der Aufbau eines Wärmeleitfähigkeitssensors schematisch dargestellt.



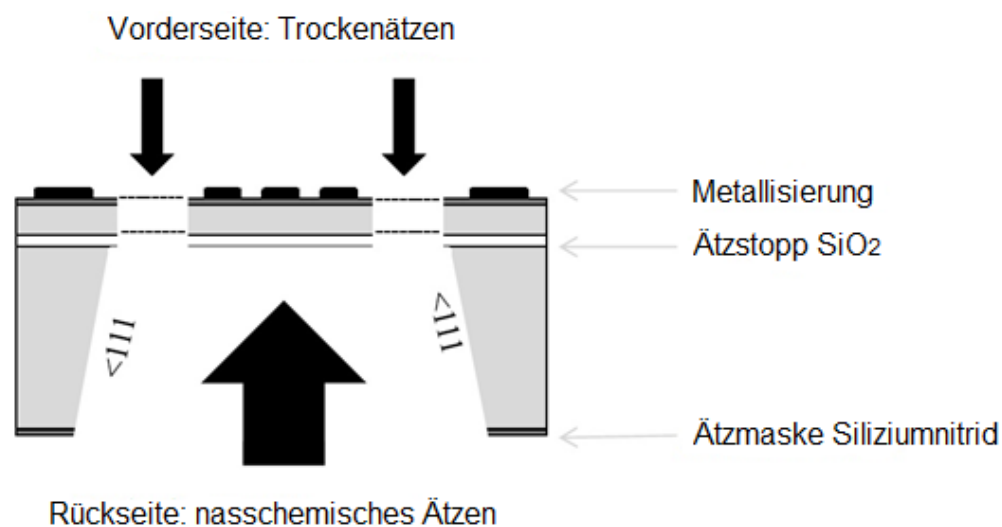
**Abbildung 2:** Schematische Zeichnung eines Wärmeleitfähigkeitssensors. Ein Widerstand wird durch einen Strom  $I$  erhitzt und ändert mit der Wärmeleitfähigkeit der Umgebung seine Gleichgewichtstemperatur.

Dabei wird ein ohmscher Widerstand mit einem konstanten Strom geheizt und erhitzt dadurch das Substrat auf eine Temperatur  $T$ . Ändert sich die Gaszusammensetzung und damit die Wärmeleitfähigkeit, so ändert sich die Gleichgewichtstemperatur und dient somit als einfach auszulesende Messgröße. Zur Realisierung dieser Art von Sensoren eignet sich die Mikrosystemtechnik in besonderem Maße, da hier nur wenige Prozessschritte notwendig sind, um diese Art von Sensoren herzustellen. Um den Energieverbrauch durch die Heizleistung zu minimieren und gleichzeitig die Empfindlichkeit zu erhöhen, wurde während des Projekts ein neuartiges, siliziumbasiertes Hotplate-Design simuliert und hergestellt. In Abbildung 3 ist eine thermische Simulation des Sensors zu sehen, die mit Hilfe der Finite-Elemente-Methode (FEM) in COMSOL erstellt wurde.



**Abbildung 3:** Mit Hilfe der FEM lässt sich die Wärmeverteilung von Mikrosystemen schon vor der Herstellung simulieren und erlaubt Abschätzungen des Leistungsverbrauchs und damit eine Systemoptimierung. Die Skala gibt die Temperatur in °C wieder.

Die Herstellung der Sensoren erfolgte basierend auf den Ergebnissen der FEM Simulationen an beidseitig Siliziumnitrid-beschichteten Wafern mit Hilfe eines Silicon-on-Isolator (SOI) Prozesses. Dabei dient eine im Silizium vergrabene Siliziumoxidschicht als Ätzstop. In Abbildung 4 ist der gesamte Prozess veranschaulicht. Die Kristallorientierung des Siliziums wird dabei ausgenutzt, um die Ätzrichtung zu kontrollieren. Am Ende des Prozesses bleibt noch eine etwa 4 µm dicke Membran. Aufgrund der kristallinen Struktur ist diese Membran aber dennoch mechanisch stabil.



**Abbildung 4:** Mit Hilfe der Siliziumtechnologie lässt sich der Energieverbrauch der Sensoren um über eine Größenordnung senken. Hier ist der gesamte Prozess veranschaulicht. In einem ersten Schritt erfolgt die Metallisierung der Heizer- und Temperaturfühlerstrukturen. Durch eine Trockenätzung mit Hilfe des reaktiven Ionenätzens (RIE) wird die Siliziumnitridschicht an den gewünschten Stellen geöffnet. Ein nasschemischer Prozess, der auf Reaktion von Kaliumhydroxid (KOH) mit Silizium beruht, trägt einen Großteil des Siliziumwafers ab, so dass nur noch eine etwa 4 µm dicke Membran übrig bleibt. Aufgrund der kristallinen Struktur ist diese Membran aber dennoch mechanisch stabil.

In Abbildung 5 ist ein am IPM hergestellter und in einem TO5-Gehäuse aufgebauter Wärmeleitfähigkeitssensor (Chipgröße 4 x 4 mm<sup>2</sup>) zu sehen.

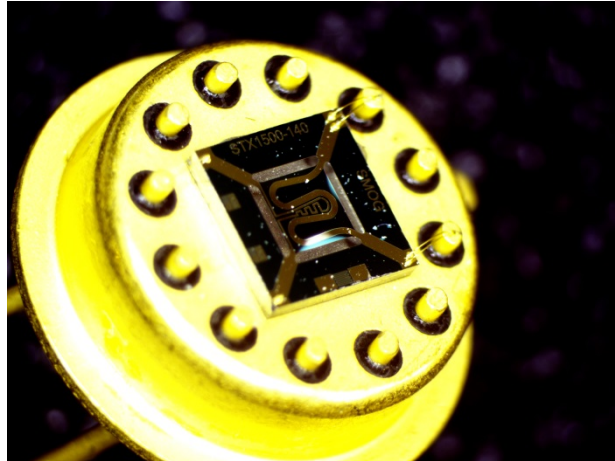


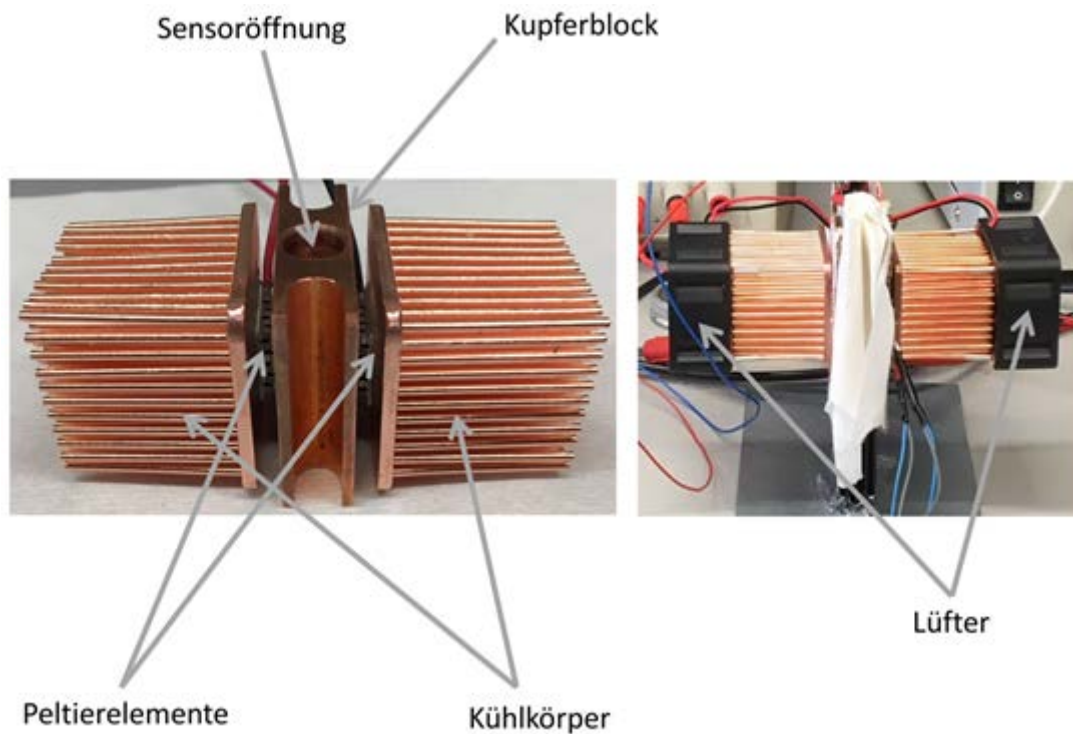
Abbildung 5: Wärmeleitfähigkeitssensor in einem TO5-Gehäuse aufgebaut (Chipgröße  $4 \times 4 \text{ mm}^2$ ).

## 4 Experimenteller Aufbau

### 4.1 Wasserabscheider

Der Fokus der Arbeiten am IMTEK lag auf der Entwicklung einer Kühlfalle als Wasserabscheider, die vor dem Sensor angebracht ist, um die Betauung des eigentlichen Sensors zu vermeiden. Das im Gasstrom enthaltene Wasser wird mit der Kühlfalle durch Kondensation dem Gas entzogen, so dass anschließend nur noch der trockene Gasstrom zum Sensor gelangt.

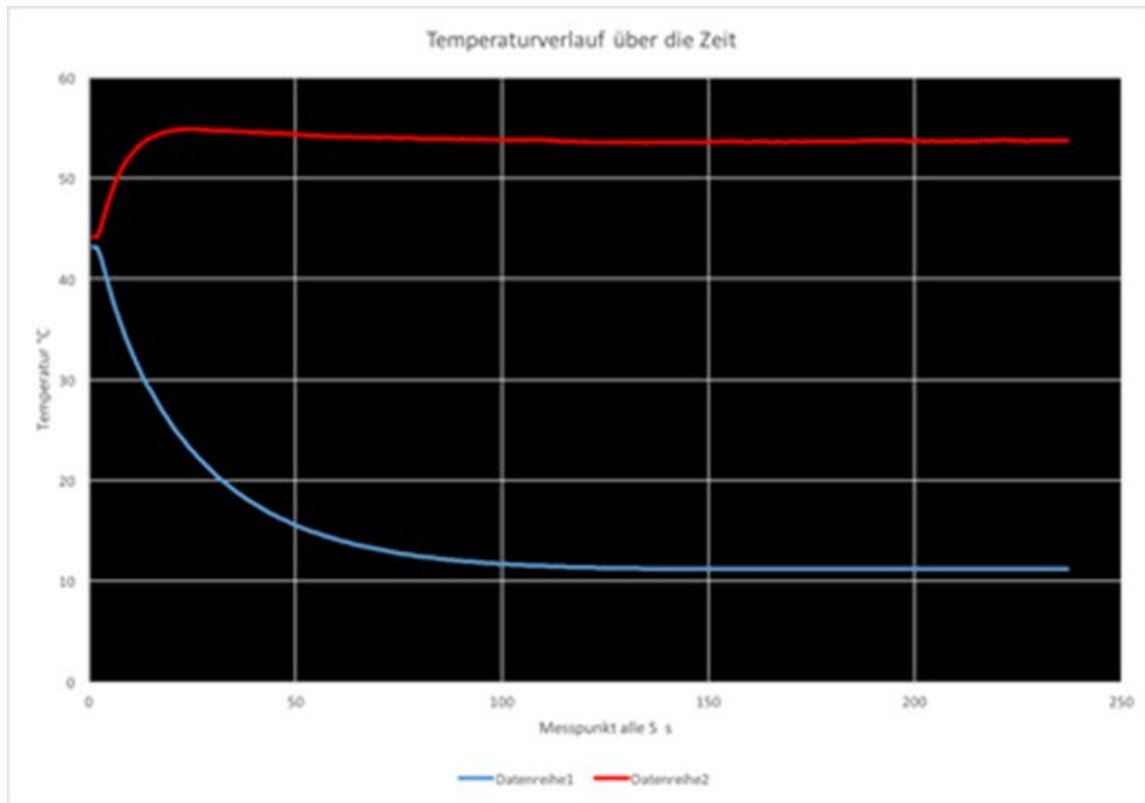
Im Wesentlichen besteht der Wasserabscheider aus einem Kupferblock mit einer zylindrischen Bohrung im Radius eines TO5-Gehäuses für den Wasserstoffsensor. An den Kupferblock sind beidseitig Peltierelemente mit jeweils einem Kupfer-Kühlkörper und Lüftern angebracht. Bei Raumtemperatur lässt sich mit diesem Aufbau der Kupferblock auf  $-5^{\circ}\text{C}$  herunterkühlen. Abbildung 6 zeigt den entwickelten Wasserabscheider.



**Abbildung 6:** Wasserabscheider bestehend aus einem Kupferblock mit einer Fassung für den Sensor und zwei Peltierelementen mit Kühlkörpern.

Abbildung 7 zeigt eine Temperaturmessung bei der der Kupferblock bei einer Umgebungstemperatur von  $45^{\circ}\text{C}$  auf  $12^{\circ}$  abgekühlt wird.





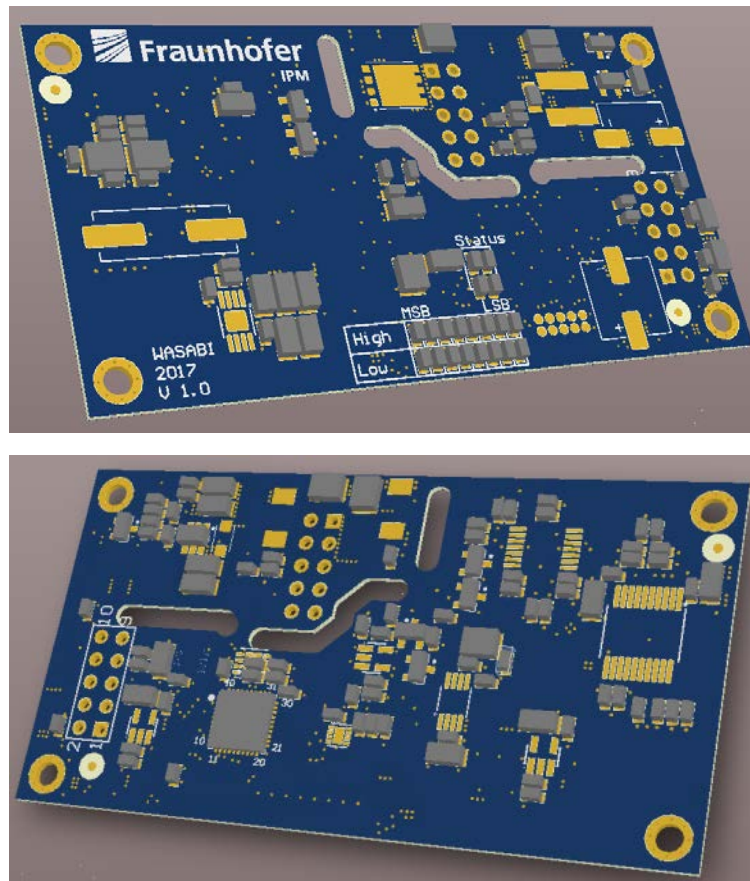
**Abbildung 7:** Temperaturmessung mit dem Wasserabscheider bei einer Umgebungstemperatur von 45°C. Die rote Kurve zeigt die Temperatur der Kühlkörper (Warmseite der Peltierelemente), die blaue Kurve die Temperatur vom Kupferblock, der hier auf 12°C abgekühlt wird.

Dadurch konnten im Labor Situationen, die bisher zur einer Betauung/Gefrierung der Sensorik führten, nachgestellt werden. Die Gaszusammensetzung wurde mit Hilfe eines Gasmischsystems eingestellt und dann über eine speziell entwickelte Düse in ein Rohr geleitet. Durch diese Düse war es möglich die Situation am Ausgang der Brennstoffzelle in Bezug auf Druck und Fließgeschwindigkeit nachzustellen. Der Gasfluss durch das den Auspuff nachstellende Rohr wurde parallel zur Gasmessung bestimmt.

#### 4.2 Auswerteeinheit

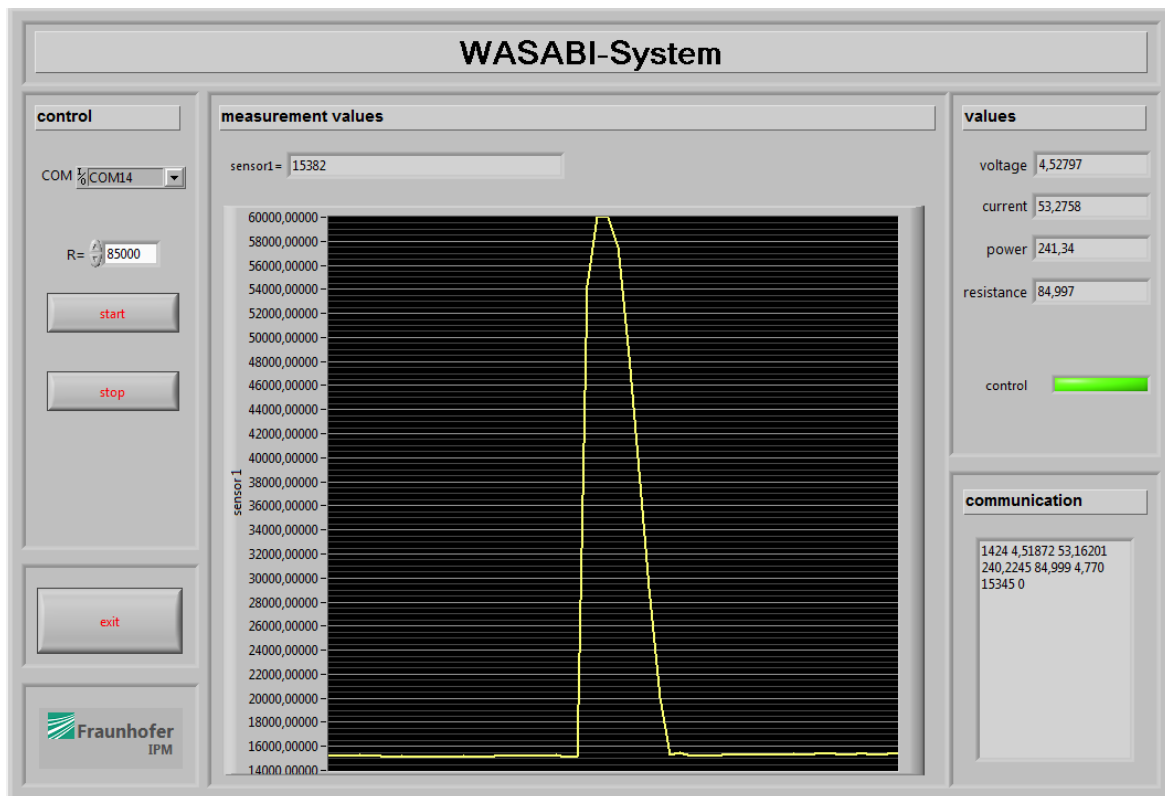
Zum Betreiben des Wasserstoffsensors hat Fraunhofer IPM eine Auswerteelektronik entwickelt, die im Wesentlichen aus einem digitalen PID-Regler besteht. Die Sensortemperatur wird konstant auf

200°C gehalten. Durch die Veränderung der Wärmeleitfähigkeit, hervorgerufen durch Wasserstoff, ändert sich auch die Stellgröße des Reglers, die somit als Maß der Wasserstoffkonzentration dient und als Messwert digital vom System ausgegeben wird. Abbildung 8 zeigt das PCP Board der Elektronik.



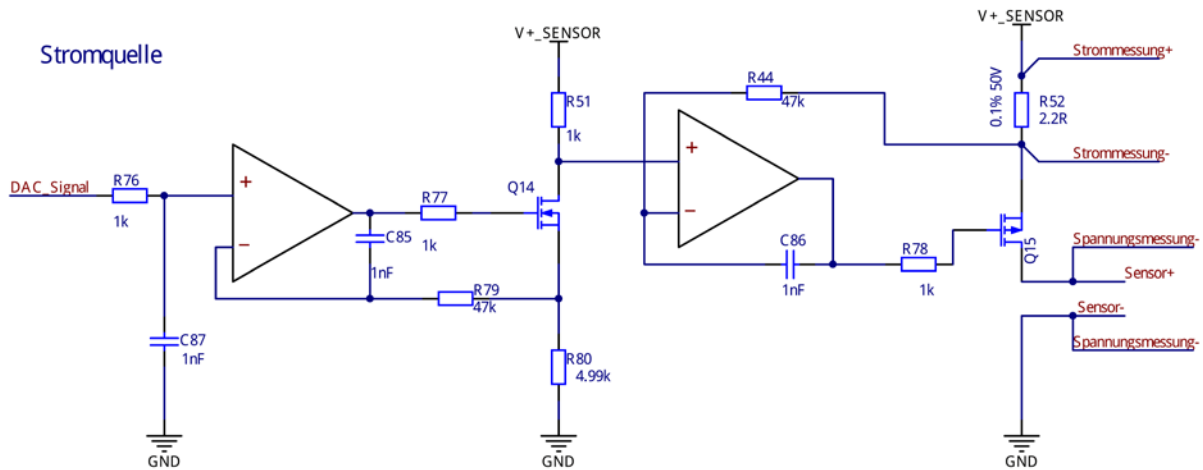
**Abbildung 8:** Vorderseite (oben) und Rückseite (unten) der Leiterplatte für die Auswerteeinheit.

Die Ansteuerung der Auswerteelektronik und das Auslesen der Messdaten erfolgt über eine am Fraunhofer IPM entwickelte PC-Software. Kommuniziert wird über eine UART Schnittstelle. Abbildung 9 zeigt die Benutzeroberfläche dieser Auswertesoftware. Der Messwert des Wärmeleitfähigkeitssensors wird grafisch dargestellt.



**Abbildung 8:** Benutzeroberfläche der Auswertesoftware. Der Messwert des Wärmeleitfähigkeitssensors wird grafisch dargestellt.

Zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit wurde der Widerstand des Heizfühlers, und damit dessen Temperatur, konstant gehalten, während der Strom gemessen wurde. Als Messgröße diente damit ein dem Strom proportionaler Digitalwert. Die entsprechende Schaltung ist in Abbildung 9 dargestellt. Nach erfolgter Kalibrierung des Sensors kann dann direkt die Wärmeleitfähigkeit bzw. umgerechnet die Wasserstoffkonzentration im Messgas ausgegeben werden.

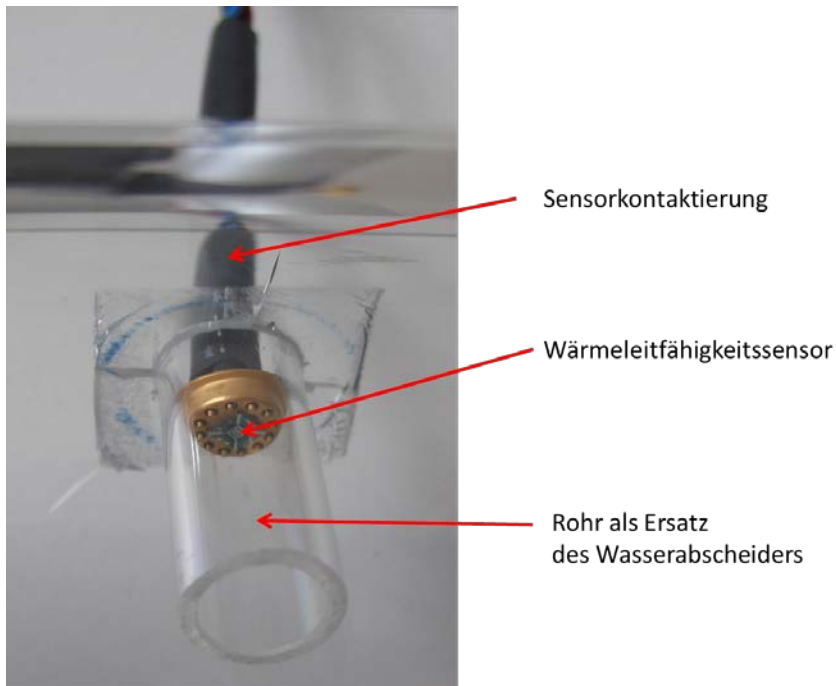


**Abbildung 8:** Elektrische Schaltung des WASABI Sensors. Dabei wird die Temperatur des Heizfühlers konstant gehalten und der Strom gemessen.

### 4.3 Messaufbau

Zur Charakterisierung des Wärmeleitfähigkeitssensors wurde ein eigens zur Simulation eines Abgasstrangs geeigneter Messaufbau konzipiert. Dieser erlaubt eine Anbringung des Sensors senkrecht zur Richtung des Gasflusses. Das Messgas besteht aus synthetischer Luft als Trägergas mit einer definierten Feuchte, das mit unterschiedlichen Konzentrationen des Zielgases gemischt wird. In allen Versuchen wurde Helium statt Wasserstoff eingesetzt, da der Aufbau zur Messung von Wasserstoff in zündfähigen Konzentrationen nicht geeignet ist. Helium besitzt wie Wasserstoff eine signifikant höhere Wärmeleitfähigkeit im Vergleich zu anderen Gasen (vgl. Abbildung 1).

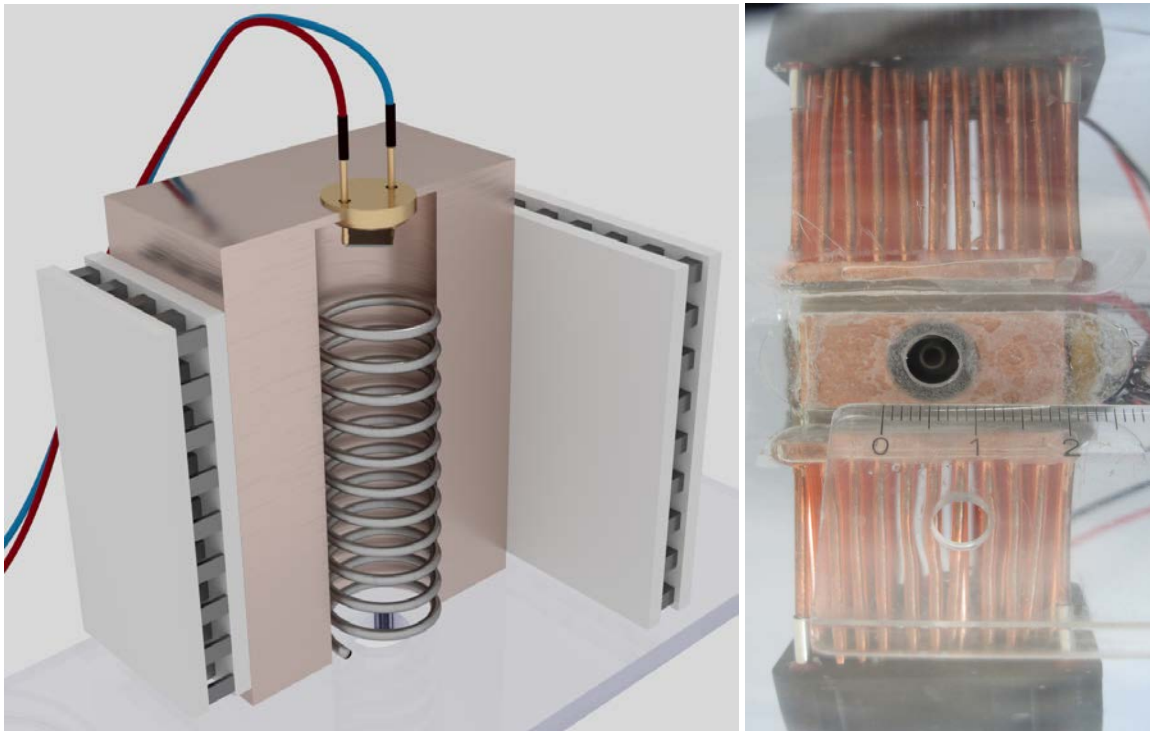
In einem ersten Versuch wurde der Wasserabscheider zunächst durch ein einfaches Röhrchen ersetzt, um die Sensorreaktion bei dem vorgegebenen Aufbau zu ermitteln. Es muss sichergestellt sein, dass der Sensor dem Messgas ausreichend lang ausgesetzt ist, und Artefakte wie z.B. Verwirbelungen im Wasserabscheider, die zu verfälschten Messergebnissen führen können, müssen vermieden werden. Abbildung 9 zeigt diesen vorläufigen Messaufbau. Zur Charakterisierung des vollständigen Messsystems wurde das Röhrchen dann durch den Wasserabscheider ersetzt, wie in Abbildung 10 zu sehen.



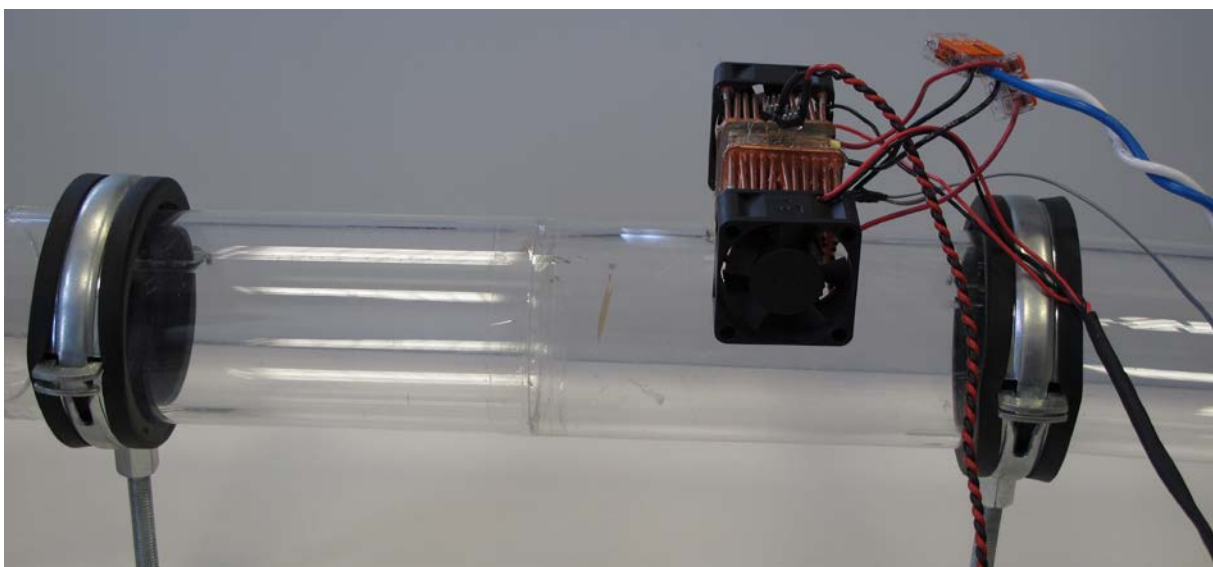
**Abbildung 9:** Vorläufiger Aufbau zur Charakterisierung des WASABI Sensors. Senkrecht zur Strömungsrichtung des Messgases ist der Sensor in der Mitte des Rohres (30 cm Länge, 6,5 cm Durchmesser) angebracht.

Anschließend konnte das einfache Röhrchen durch den Wasserabscheider im Aufbau ersetzt werden. Dazu wurde der Wasserabscheider an das Messrohr angeklebt und durch eine Bohrung der Zutritt des Gases zum Sensor ermöglicht. Abbildung 10 zeigt ein Schema des inneren Aufbaus des Wasserabscheiders sowie eine Draufsicht von unten durch die Bohrung. Innerhalb des Wasserabscheiders ist eine Wendel angebracht, die die zur Kühlung verfügbare Oberfläche

vergrößert. Die Feuchte im Messgas wird dadurch innerhalb des Wasserabscheiders heruntergekühlt und tropft als Kondenswasser durch die Bohrung ab. An den Sensor selbst gelangt somit nur trockenes Messgas. In Abbildung 11 ist der finale Aufbau zu sehen.



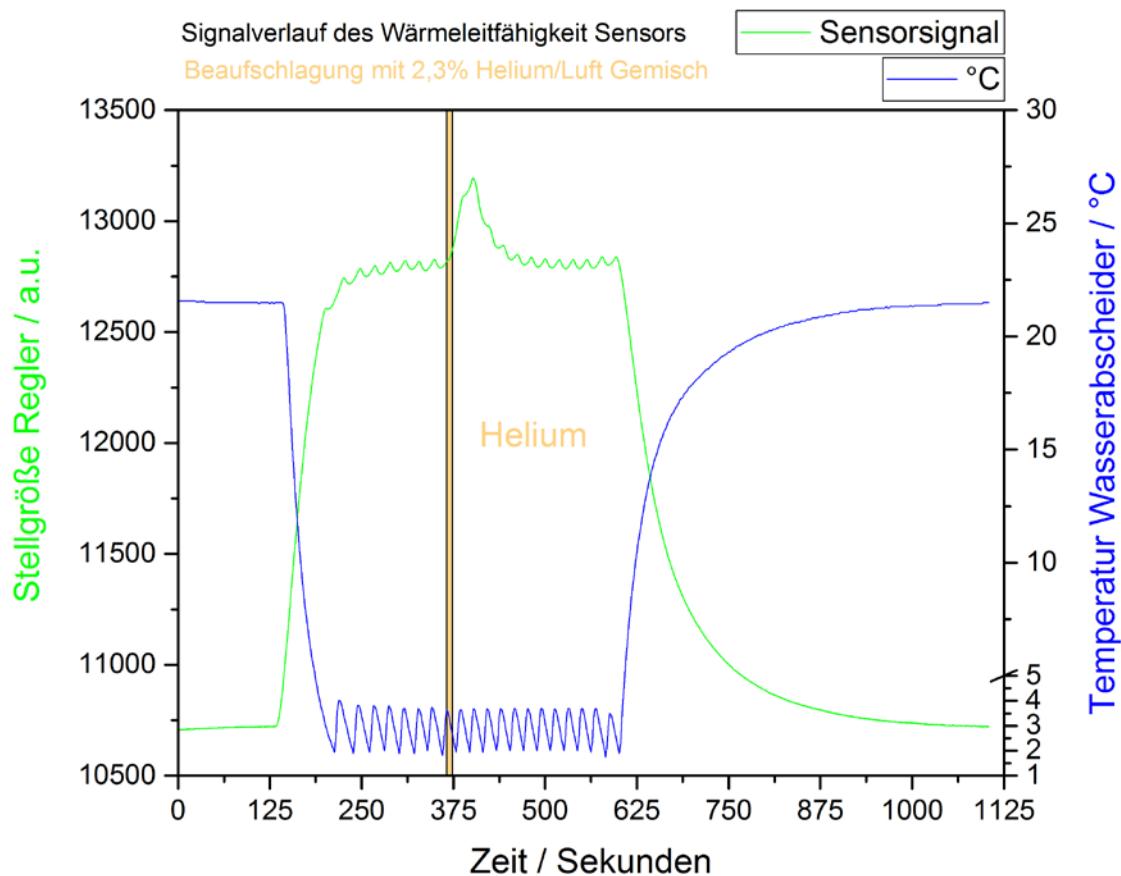
**Abbildung 10:** Links: Schema des inneren Aufbaus des Wasserabscheiders mit montiertem Sensor (oben). Entlang der gekühlten Kupferoberfläche im Inneren läuft eine Wendel zur Vergrößerung der Oberfläche. Das kondensierte Wasser läuft durch die Bohrung nach unten ab. Rechts ist ein Foto des Wasserabscheiders auf dem Messrohr (Draufsicht von unten) zu sehen.



**Abbildung 11:** Foto des finalen Aufbaus mit integriertem Wasserabscheider.

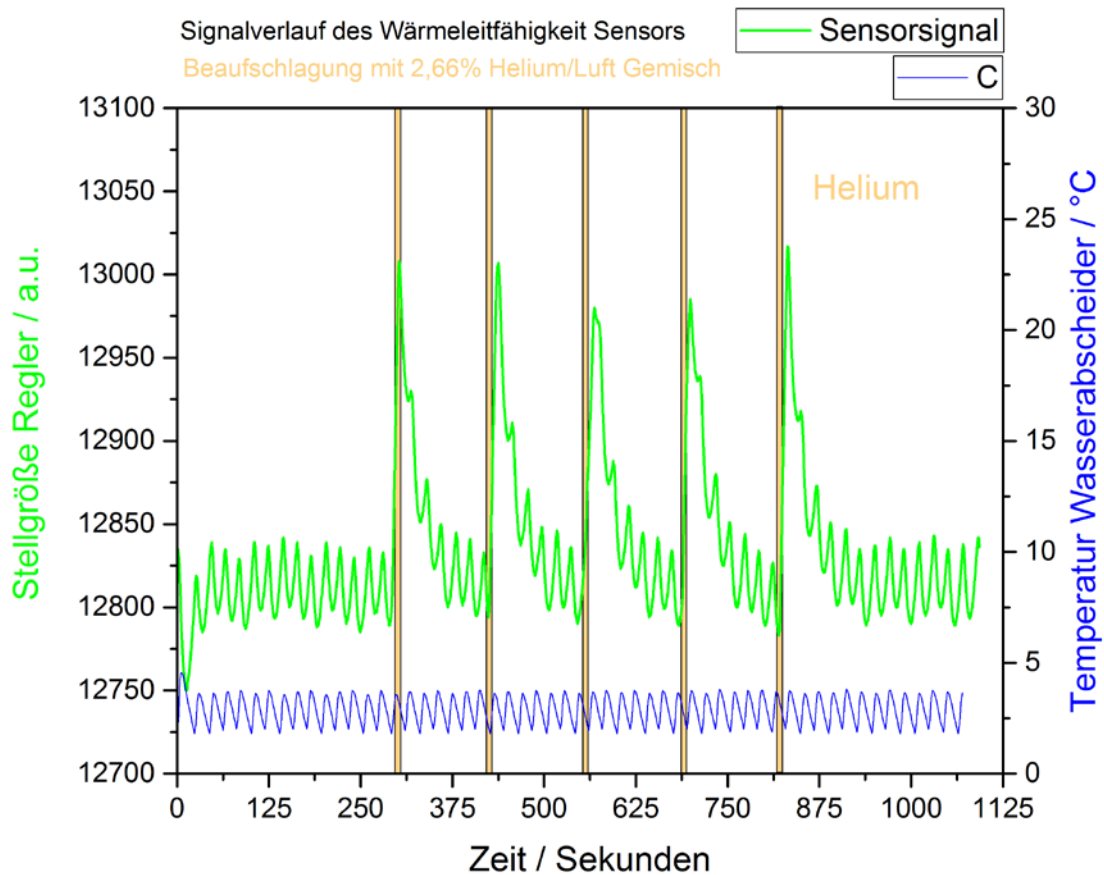
## 5 Charakterisierung

Mit dem Messaufbau wurden Testmessungen durchgeführt mit dem Ziel, die Machbarkeit eines miniaturisierten Wasserstoffsensors im Abgasstrang einer Brennstoffzelle zu qualifizieren. In dem Messrohr wurde ein Volumenstrom an synth. Luft von 5l/s realisiert. In Abbildung 12 ist eine Messung zum Einlaufverhalten des Sensors und der Kühlung des Wasserabscheiders zu sehen. Bei 125s wurde die Kühlung aktiviert. Bei 375s erfolgte ein Test mit 2,3% Helium in Luft für 10s, was eine deutliche Signaländerung in der Sensorantwort (Stellgröße Regler) hervorrief.



**Abbildung 12:** Signalverlauf des Wärmeleitfähigkeitssensors (grün) bei Kühlung und der Beaufschlagung mit 2,3% Helium.

In einer weiteren Messung wurden nach 5min Einlaufzeit 8l/min Helium für 10s eingeleitet. Die Beaufschlagung mit Helium wurde 5x wiederholt, um die Reproduzierbarkeit und die Nachweisgrenze zu bestimmen. Der in Abbildung 13 dargestellte Signalverlauf entspricht einem Helium-Luftgemisch im Verhältnis von 2,67%.



**Abbildung 13:** Signalverlauf des Wärmeleitfähigkeitssensors (grün) bei der Beaufschlagung mit 2,66% Helium. In einer weiteren Messung wurde dieselbe Routine verwendet, aber mit 3,5% Helium beaufschlagt (Abbildung 14). Durch die 17,1% höhere Wärmeleitfähigkeit von Wasserstoff zu Helium (bei 25°C) entspricht der Signalverlauf in Abbildung 13 einer Beaufschlagung von 2,2% Wasserstoff in Luft. Aus den Messungen wird ersichtlich, dass die Nachweisgrenze bei unter 1% Wasserstoff in Luft liegt, aber gleichzeitig der Sensor bis zur unteren Explosionsgrenze von Wasserstoff in Luft (4%) messen kann. Dies entspricht dem geforderten Messbereich für einen Wasserstoffsensoren zum Einsatz in Brennstoffzellenfahrzeugen.



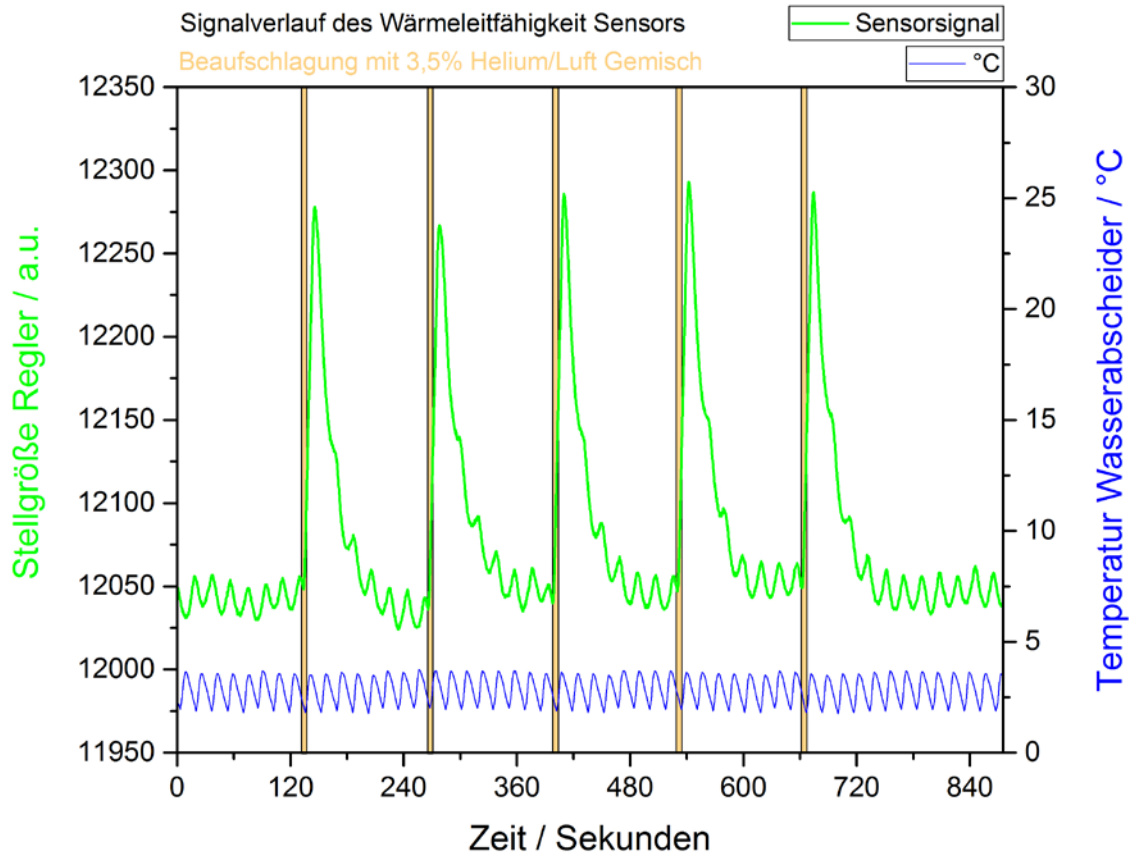


Abbildung 14: Signalverlauf des Wärmeleitfähigkeitssensors (grün) bei der Beaufschlagung mit 3,5% Helium.

## 6 Erreichte Ziele & Perspektiven

Während des Förderungszeitraums wurde von Fraunhofer IPM in Zusammenarbeit mit dem IMTEK ein neuartiges Konzept für die Wasserstoffsensorik im Abgasstrang von Kfz simuliert, entwickelt und getestet. Dabei konnte der Einfluss von Luftfeuchte auf die Funktionalität minimiert werden. Dies ist wichtiger Schritt zur Etablierung robuster Sensorik im Abgasstrang von brennstoffzellenbetriebenen Fahrzeugen. Der Sensor erwies sich dabei als unempfindlich gegenüber der relativen Luftfeuchte und damit eignet es sich auch für den Betrieb bei Temperaturen unter  $0^{\circ}\text{C}$ , da eine Vereisung der Sensorik verhindert werden kann. Durch die Herstellung des Sensors in Siliziummikromechanik kann dieser kostengünstig in großen Stückzahlen realisiert werden und damit prinzipiell die Anforderungen der

Automobilindustrie in Bezug auf Produktionskosten und Verlässlichkeit erfüllen. Die technischen Ziele innerhalb des Projekts wurden damit von beiden Partnern erreicht.

Das Projekt hat beiden Partnern die Entwicklung universell einsetzbarer Basistechnologien ermöglicht, die in Zukunft auch in anderen Anwendungen eingesetzt werden können und damit die Chancen auf erfolgreiche Drittmittelwerbung erhöhen. Ein wichtiges Resultat des Projekts ist zudem die Schaffung einer vertrauensvollen Arbeitsgrundlage zwischen den beteiligten Partnern des Fraunhofer Instituts für Physikalische Messtechnik und dem Institut für Mikrosystemtechnik der Universität Freiburg. Die Kooperation zwischen anwendungsorientierter Industrieforschung und universitärer Grundlagenforschung bietet für die unmittelbare Zukunft erhebliche Synergien und Kooperationspotential, das vor allem auch in Partnerschaft mit der Industrie zu einer schnellen Übertragung wissenschaftlicher Ergebnisse in neue, innovative Produkte beiträgt.

Für die weiteren, zur Echtzeitüberwachung der Wasserstoffkonzentration im Abgasstrang notwendigen Forschungsarbeiten ist die Einbindung industrieller Endanwender im Rahmen eines Forschungs- und Entwicklungsprojekts notwendig. Hierzu befinden sich die Partner IMTEK und IPM auf der Suche nach einem von der Automobilindustrie akzeptierten TIER<sub>1</sub> - Zulieferer, der die Erkenntnisse in einem innovativen Sensorelement verwertet und so seine Marktstellung verbessern kann.