

Entwicklung und Erprobung eines hochsensitiven und miniaturisierten Wasserstoffmesssystems

P. Sood^{1,2}, J. Zosel¹, W. Oelßner¹, M. Mertig^{1,2}, Olaf Herrmann³, Michael Woratz³

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

²Physikalische Chemie, Technische Universität Dresden

³ACI Analytical Control Instruments GmbH, Berlin

Problemstellung:

Wasserstoff (H_2) bildet bereits seit langer Zeit einen wichtigen Ausgangsstoff für die chemische Industrie [1]. Der Einsatz von H_2 verbreitet sich immer mehr in Anwendungen als sauberer Energieträger, z.B. in Brennstoffzellenfahrzeugen [2], und wird zunehmend aus erneuerbaren Quellen wie Wind-, Wasser- und Solarkraftwerken erzeugt (*power-to-gas*) [3]. Für die Sicherheitsüberwachung bei Erzeugung, Transport und Speicherung von H_2 in solchen Versorgungsketten werden universell einsetzbare Sensoren benötigt. Sie sollen bei hoher Selektivität und Langzeitstabilität, H_2 -Konzentrationen < 500 Vol.-ppb in O_2 -haltigen Messgasen nachweisen.

Lösungsweg und Ergebnisse:

Mit einem miniaturisierten und funktional optimierten Messsystem, basierend auf einer Kombination aus coulometrisch arbeitendem Festelektrolytsensor (FES) und chromatographischer Vortrennung [4], können selektiv und kalibrierfrei H_2 -Konzentrationen ab 200 Vol.-ppb nachgewiesen werden. Versuchsmuster aller wesentlichen Baugruppen eines solchen Messsystems wurden hergestellt, charakterisiert und materialtechnisch optimiert. Ein kommerzieller FES-Detektor wurde unter verschiedenen H_2 -Konzentrationen, Detektor-temperaturen, Trägergasvolumenströmen und Trennsäulen-Konfigurationen getestet, um die Betriebsbedingungen für eine möglichst niedrige untere Messgrenze und einen breiten Messbereich zu optimieren. Die Injektionseinheit wurde als Edelstahl-Manifold mittels 3D-Metalldruck (Mini-Manifold) und Feinwerktechnik (Mikro-Manifold, siehe Bild 1) hergestellt. Gegenüber den bisher üblichen Rotationsventilen bieten diese Manifolds erstmals die Möglichkeit, die verschiedenen Ventilstellungen zeitlich zu entkoppeln und somit intelligent zu injizieren. Das Mikro-Manifold weist deutlich verringerte Totvolumina auf und ist kostengünstiger herstellbar als das Mini-Manifold. Ein Versuchsmuster eines temperierten Säulenofens ist in Bild 2 gezeigt. Der Aluminium-Säulenträger wird mit Widerstandsdraht elektrisch beheizt und mit einem Ventilator gekühlt. Die erreichten Ergebnisse zeigen, dass der so geschaffene Säulenofen die Zielparameter (Aufheizrate $> 10K/min$ und Abkühlrate $> 30 K/min$) erreicht.

Beispiele für typische H_2 -Peaks sind für verschiedene Detektortemperaturen und injizierte H_2 -Konzentrationen in Bild 3 gezeigt. Die Chromatogramme belegen, dass bei dieser Säulenkonfiguration (Säulenlänge: 1 m) noch H_2 -Peaks bei 0,2 Vol.-ppm sehr gut auswertbar sind.

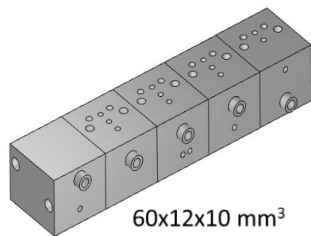


Bild 1: Schema (links) und Versuchsmuster (rechts) eines neuentwickelten Mikro-Manifolds.

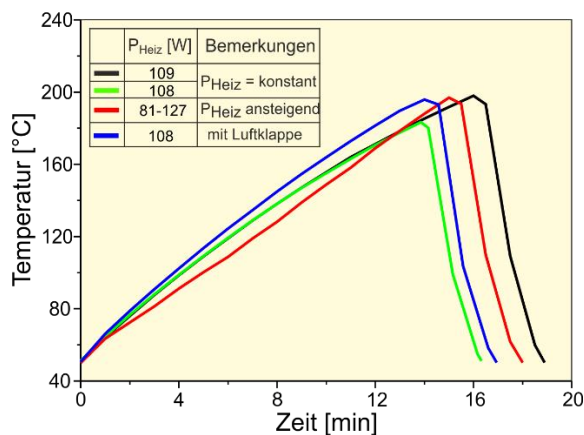
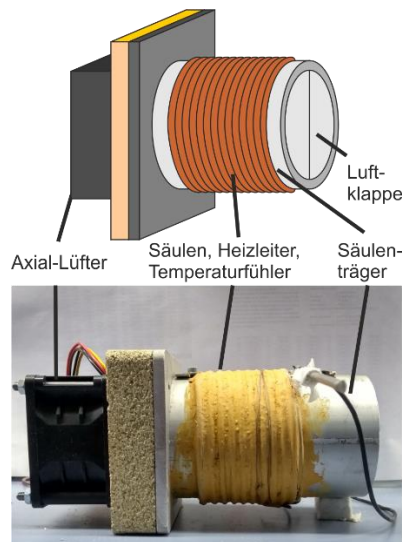


Bild 2: Schema und Versuchsmuster des Säulenofens (links). Ergebnisse der Aufheiz- und Abkühlversuche (rechts).

Das Signal-Rausch-Verhältnis kann darüber hinaus auch durch Steigerung des Trägergas-Volumenstroms erhöht werden. Die Peakflächen entsprechen bei niedrigen Konzentrationen und allen untersuchten Detektortemperaturen dem durch das Faraday-Gesetz berechenbaren Wert.

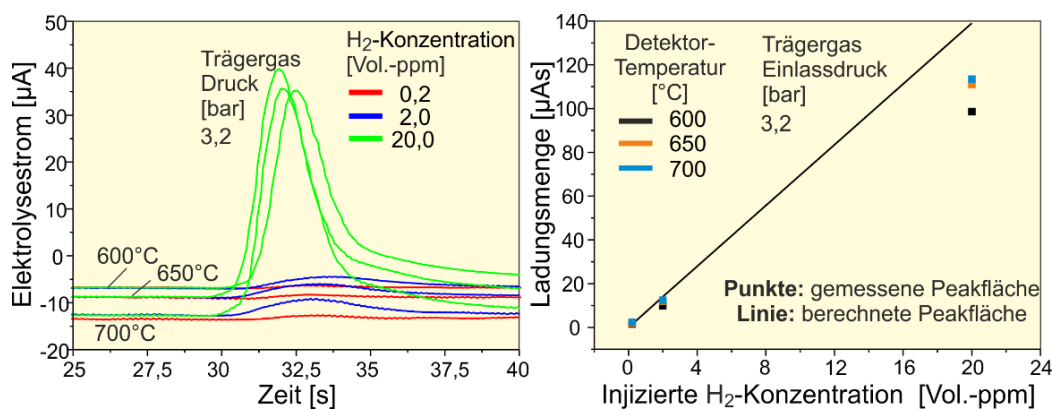


Bild 3: H₂-Peaks nach GC Trennung in Silicagel- und Molsieb-Trennsäulen, Injektion von 1 ml H₂-haltiger synthetischer Luft, verschiedene Detektortemperaturen, Zellpolarisation: -450 mV.

Literatur:

- [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] 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.