

Heißgeprägte H₂/O₂-Sensoren für die In-Situ-Überwachung und -Regelung von Wasserstoffprozessen

Arvind Balakrishnan, Saner Akan, Dr. Frank Hammer, Prof. Dr. Claas Müller

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Forschung, Technologie
und Raumfahrt

Förderkennzeichen FKZ: 2P21K5110

Projektlaufzeit: 01.10.2022 – 31.03.2025

1. Einleitung
2. Motivation
3. Sensor Konzept
4. Sensor Design
5. Sensor Fertigung
6. Zusammenfassung

- Warum ist der O₂/ H₂ Sensorsystem für die In-situ-Messung wichtig?
 - Wasserstoff als Energieträger – sicherheitsrelevante Anforderungen an Sensorsysteme (UEG)
 - Sicherheit der Anlage gewährleisten
- Stand der Technik (SdT)

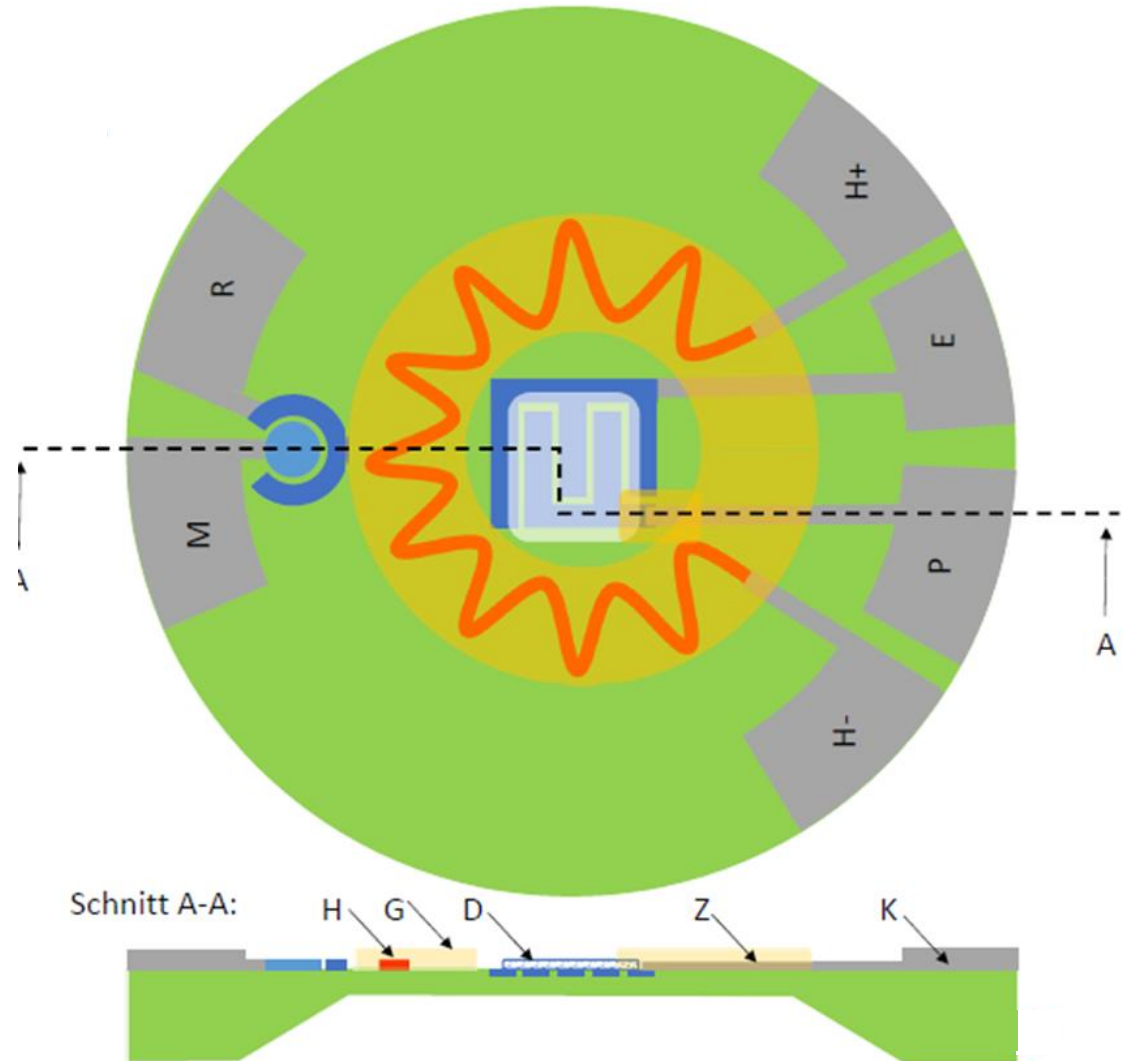
Leistungsparameter von Wasserstoffsensoren	Pd-basiert	Wärmeleitfähigkeitsdetektor	Halbleiter	FES (LAMTEC)	Neuer Sensor
Messbereich H ₂	0-100 Vol.-%	4-100 Vol.-%	0-1 Vol.-%	0-0,3 Vol.-%	0-100 Vol.-%
Messbereich O ₂	-	-	-	0-21 Vol.-%	0-100 Vol.-%
Ansprechzeit	mittel	schnell	langsam	schnell	schnell
Querempfindlichkeit	mittel	gering	hoch	mittel	gering
Genauigkeit und Auflösung des Messwerts	niedrig	niedrig	mittel	mittel-hoch	hoch
Aufwand der Abgleichverfahren und Wartung	hoch	hoch	hoch	mittel	niedrig
Erzeugung und Verarbeitung des Sensorsignals	kompliziert	mittel	kompliziert	einfach	mittel
Verbrauch (Watt)	niedrig	niedrig	mittel	hoch	niedrig
Langzeitstabilität/Robustheit	schlecht	schlecht	schlecht	gut	gut
Empfindlichkeit gegen Umgebungsbedingungen	hoch	hoch	hoch	niedrig	niedrig

- Wie kann diese Lücke geschlossen werden?

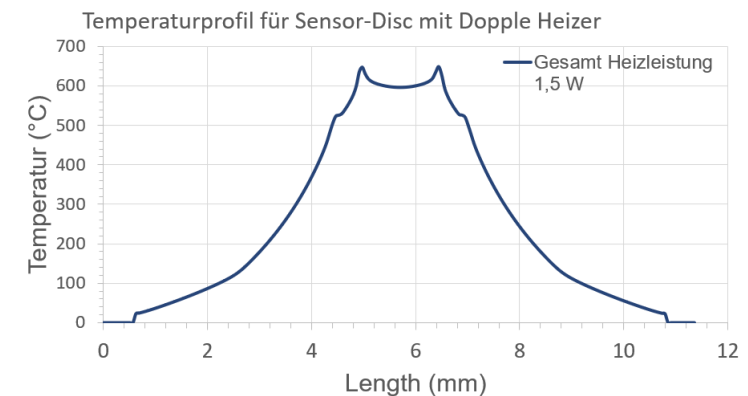
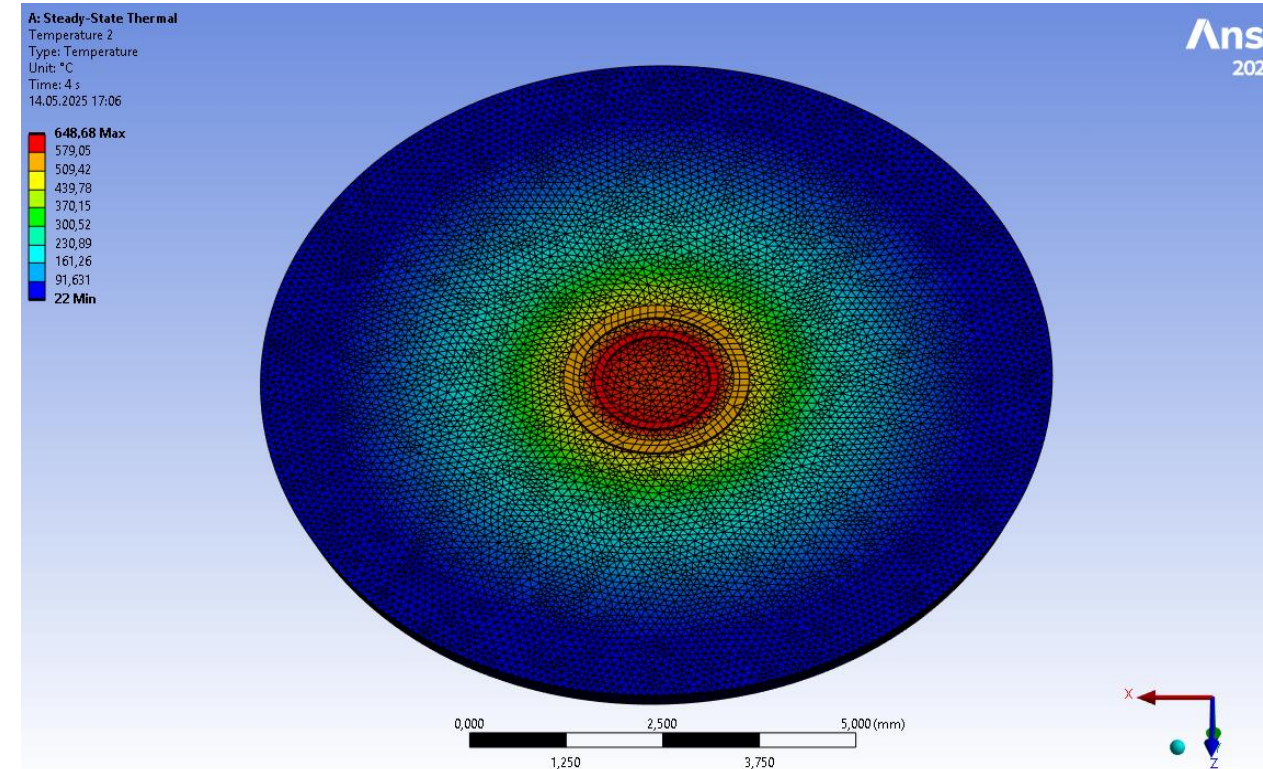
Durch die Entwicklung eines kompakten Sensors, der

- O_2 und H_2 auf einem einzigen Substrat misst
- Auf Festkörper-Elektrolyt-Sensor (FES) Basis aufgebaut ist (robust für In-Situ Messungen)
- Keine Aufbereitung des Messgases erfordert
- Nur geringe Heizleistung für den Betrieb benötigt

- Amperometrischer O₂ Sensor
 - P: Pumpelektrode
 - E: Empfangselektrode
- Potentiometrischer H₂ Sensor
 - M: Messelektrode
 - R: Referenzelektrode
- Sensor Komponenten
 - H: Heizer
 - G: Glasdeckschicht
 - D: Diffusionbarriere
 - Z: Zuleitung
 - K: Kontaktpad

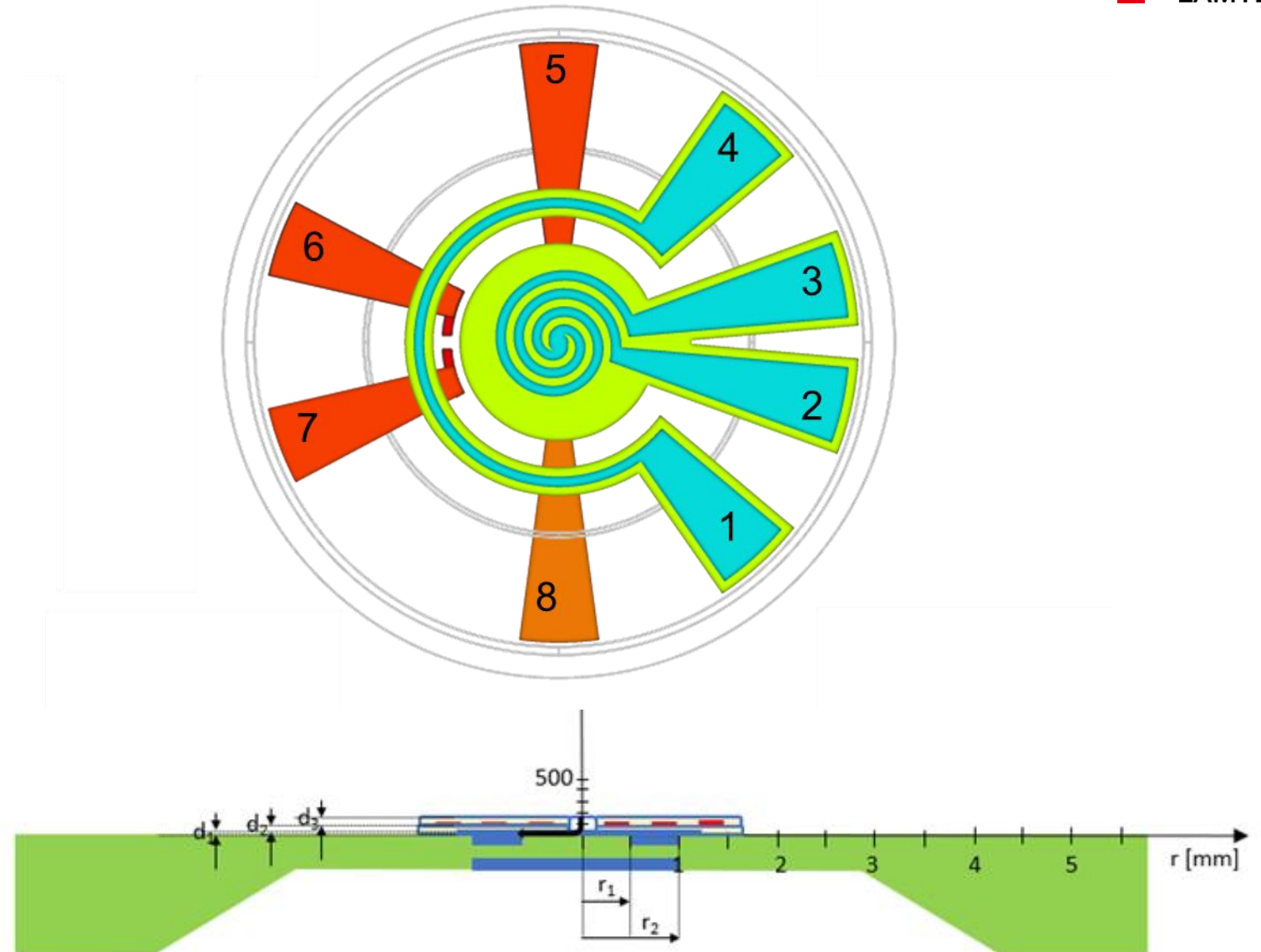


- Ziel:
 - $P = 1 - 3 \text{ W}$
 - $T(\text{O}_2) = \text{ca. } 600^\circ\text{C}$
 - $T(\text{H}_2) = \text{ca. } 500^\circ\text{C}$
- Methode:
 - Finite-Elemente-Methode (FEM) mittels ANSYS Thermischer Simulationen
- Resultat:
 - Sensor Substrat: $\varnothing 10,2 \text{ mm}$
 - Zwei separat geregelte Heizerstrukturen für optimal angepasste Temperaturen für die O_2 und H_2 Messung



4. Sensor Design

- 1 Heizer außen (-)
- 2 Heizer innen (-)
- 3 Heizer innen (+)
- 4 Heizer außen (+)
- 5 Pumpelektrode O_2
- 6 Referenzelektrode H_2
- 7 Messelektrode H_2
- 8 Empfangselektrode O_2



- Grünfolien (YSZ)
 - als Substrat zur Halbzeug Herstellung
- Anpassung der Pasten (Pt, Al₂O₃, YSZ) an
 - Polymeranteil des Halbzeugs
 - Rheologie für den Siebdruck
- Multilayer Siebdruck auf Halbzeug
 - Elektroden, Heizer , Diffusionsbarriere und Isolationsschichten
 - Optimierung Zwischen-Trocknungsschritte
- 3D-Umformung (zum Patent angemeldet) zur Sensor-Disc
 - mit dünner Membran zur Reduzierung der Heizleistung
- Co-Firing der Sensor-Disc mit allen funktionalen Schichten
 - für gemeinsamen Schrumpf (spannungsarm, rissfrei)



1. Konditionierung
Grünfolie



2. Herstellung
Halbzeug



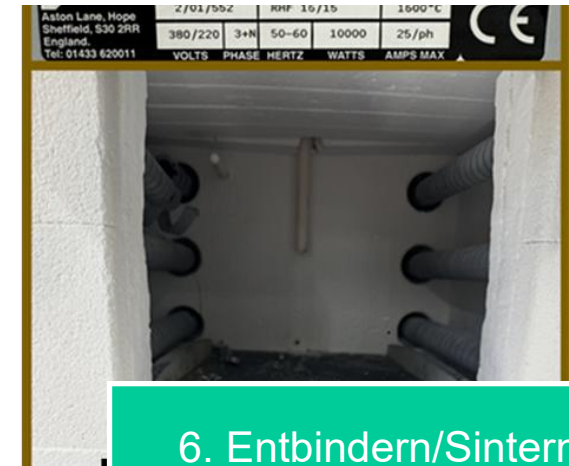
3. Siebdrucken



4. Nivellierung/Trocknung

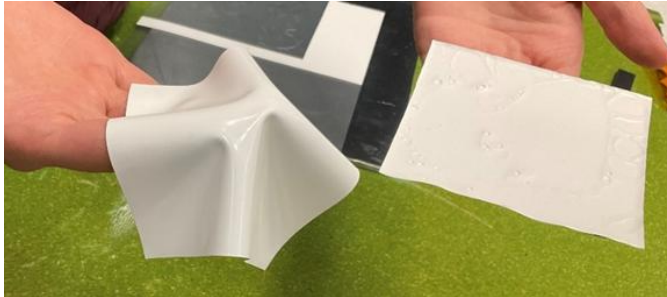


5. Heißprägen
Sensor-Discs



6. Entbindern/Sintern

Konditionierung Grünfolie



Vorher

Nachher



Tempern

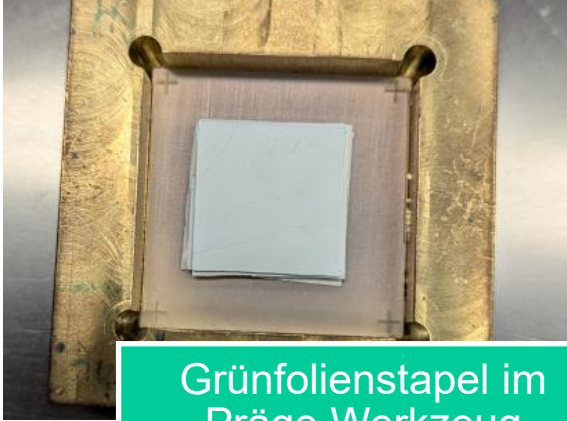


Auf Maß schneiden

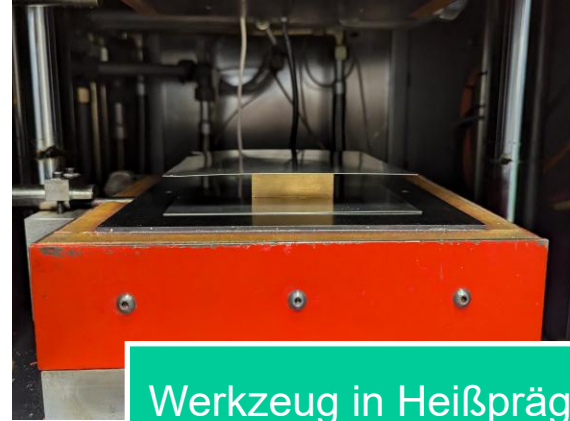


Stapeln

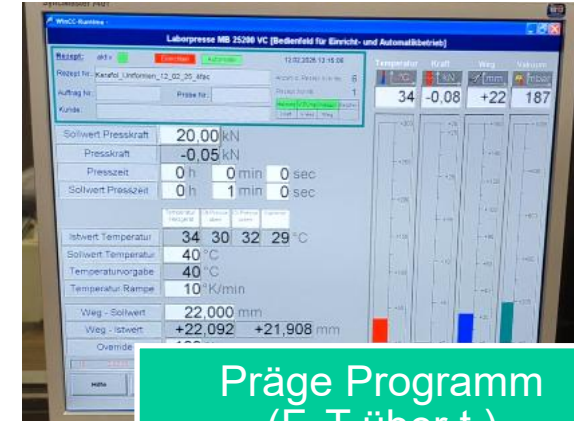
Herstellung Halbzeug (HZ)



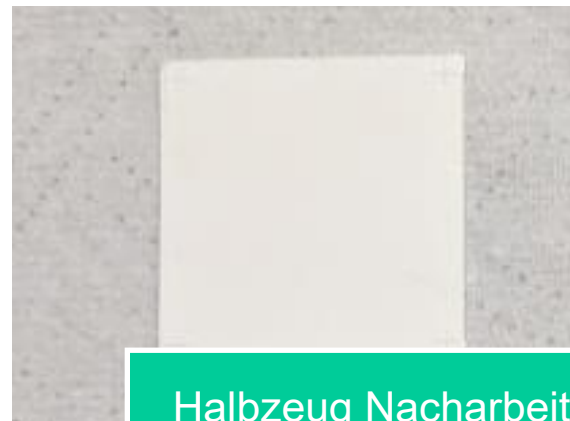
Grünfolienstapel im
Präge Werkzeug



Werkzeug in Heißpräge



Präge Programm
(F, T über t)



Halbzeug Nacharbeit

Größe 35 × 35 mm²
Dicke ca. 450 µm

Siebdrucken - Sensor-Strukturen (6 Schichten; hier: Beispiel Isolationsschicht)



Siebdruck Paste



Polymer Stock



Pasten Aufbereitung



Siebdruck der Schicht

Nivellierung/Trocknung



Nivellierung bei RT



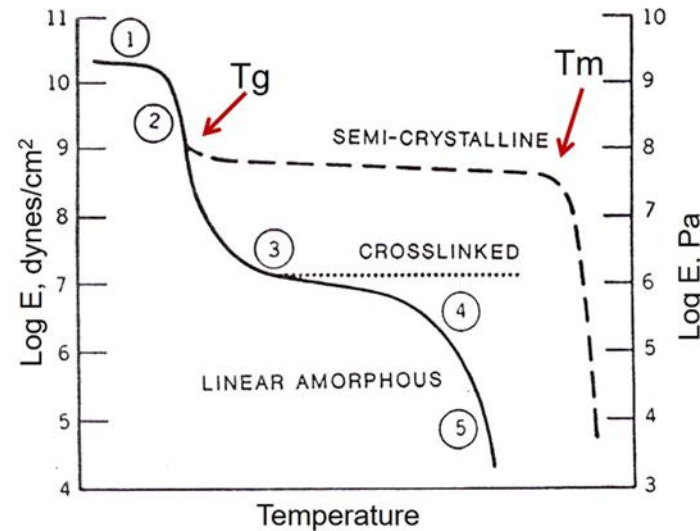
Trocknung bei 50°C

Fragestellung:

- Maximale Trocknungstemperatur
- Optimale Trocknungszeit für jede gedruckte Struktur

Vorgehen:

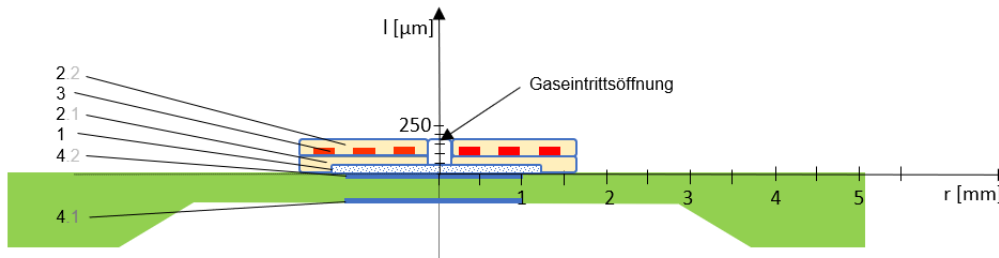
- Analyse der Verformung ($\rightarrow 50^\circ\text{C}$)



Temperatur	Bereich	Zustand	Bemerkung
50°C	1	fest	Keine Verformung feststellbar
55°C	2	elastisch	Verformung (bei Kraftaufbringung/Siebdruck) geht zurück
60°C	3	plastisch	Verformung (bei Kraftaufbringung/Siebdruck) dauerhaft
70°C	4-5	flexibel	Verformung (z.B. durch Eigengewicht) dauerhaft

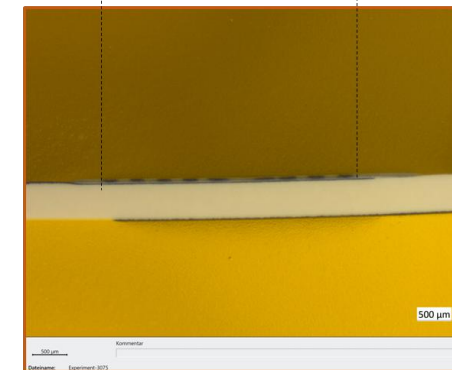
Vorgehen:

- Messung der Trocknungszeit für jede Paste bei 50°C
- Berechnung der theoretischen Trocknungszeit (sensor- und schichtspezifisch)



Paste #	Schicht #	Diffusionsaktivierungsenergie [kJ/mol]	Dicke der Schicht [μm]	Trocknungszeit [min]
A	1 Gasdiffusionsbarriere	92,29	49	222
B	2 Isolation	134,48	30	84
C (Alternativ zu B)	2A Isolation	137,17	30	84
D	3 Heizer	46,95	30	84
D	4 Elektroden	46,95	19	33
E (Alternativ zu D)	3A Heizer	70,10	30	84
E (Alternativ zu D)	4A Elektroden	70,10	19	33

Beispiel: gedruckte Multilayerschicht



Schliffbild Multilayerschicht

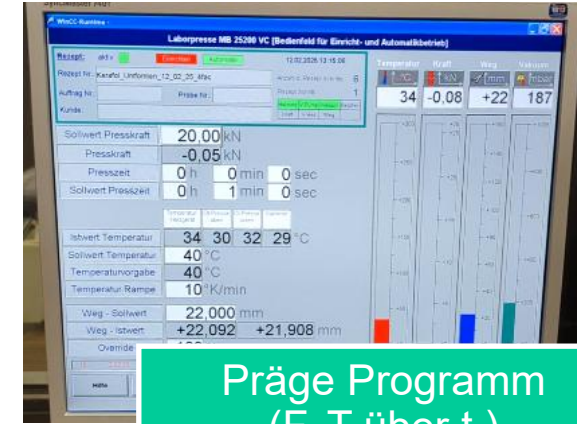
Heißprägen Sensor-Discs



HZ in Präge Werkzeug



Werkzeug in Heißpräge



Präge Programm
(F, T über t)



Entformung



Vereinzelung der
4 Sensor-Discs

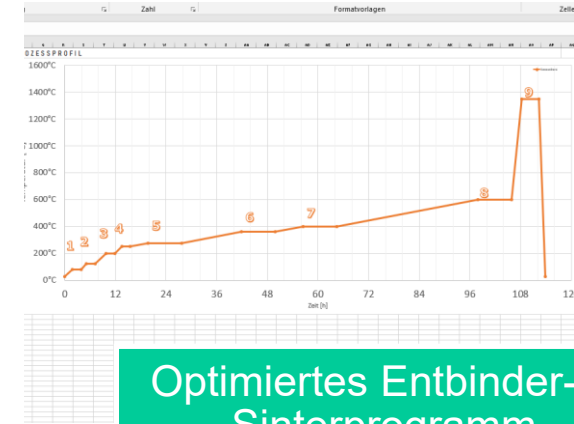
Entbindern/Sintern



Vereinzelung der Sensor-Discs



Sensor-Discs auf Pulverbett



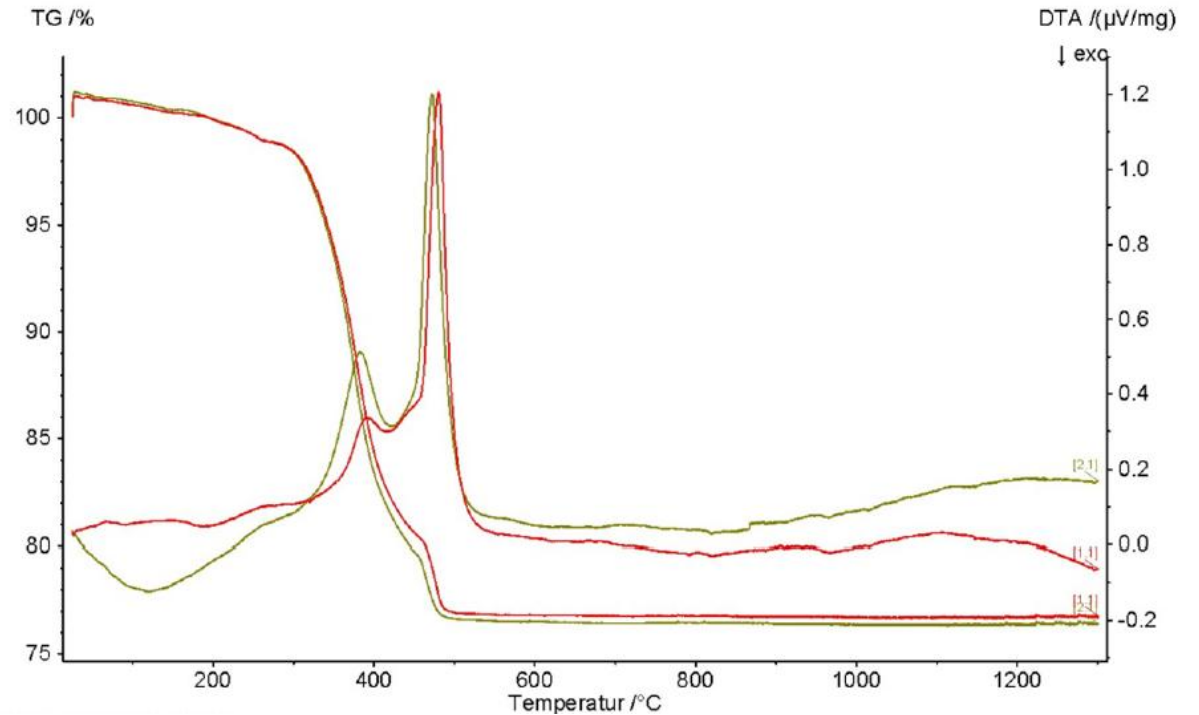
Optimiertes Entbinder- & Sinterprogramm



Ausgesinterte Sensor-Disc

Entbindern/Sintern

- Temperaturprofil zum Entbindern und Sintern mittels TGA-Analyse bestimmt
- Heizraten, Haltezeiten und Sinterhilfen für verzugsfreie Discs in extensiven Sinterversuchen gefunden
- Evaluation Temperaturprofil
 - Sensor-Discs mit unterschiedlichen Prozessparametern hergestellt



- Neues planares Sensor Konzept auf FES-Basis für die simultane O_2/ H_2 -Messung auf einem Sensorsubstrat entwickelt
- Geeignet für den Einsatz in harscher Umgebungen (in-situ) durch neue Fertigungstechnologien
- Optimierung der Sensor Geometrie und Heizer Konfiguration mittels FEM Simulation
- Multilayer-Siebdruck auf keramischen Halbzeugen (Grünfolien)
- 3D-Umformung und Strukturierung bedruckter Halbzeuge mittels Heißprägen zur Sensor-Discs mit dünner Sensor Membran (zum Patent angemeldet)
- Co-firing der Discs für verzugsarme, rissfreie Sensor Strukturen

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit