

Kapitel 2

Einleitung und Motivation

„Das Wasser ist die Kohle der Zukunft. Die Energie von morgen ist Wasser, das durch elektrischen Strom zerlegt worden ist. Die so zerlegten Elemente des Wassers, Wasserstoff und Sauerstoff, werden auf unabsehbare Zeit hinaus die Energieversorgung der Erde sichern.“

JULES VERNE, „Die geheimnisvolle Insel“, 1875

Was Ende des 19. Jahrhunderts noch reine Fiktion war, ist heute in greifbare Nähe gerückt. Insbesondere als sauberer Treibstoff für Automobile könnte Wasserstoff die heute verwendeten fossilen Brennstoffe ablösen.

Der Name des chemischen Elementes Wasserstoff leitet sich aus dem lateinischen „hydrogenium“, zu Deutsch „Wassererzeuger“, ab. Dieses leichteste Element des Periodensystems mit der Ordnungszahl 1 ist das am häufigsten vorkommende chemische Element im Universum. Auf der Erde ist es Bestandteil fast aller organischen Verbindungen. Am bekanntesten ist es in seinem oxidierten Zustand: dem

Wasser (H_2O). Unter Standardbedingungen¹ liegt reiner Wasserstoff meist nicht atomar, sondern in molekularer Form (H_2) vor, als ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas. Wasserstoff bildet zusammen mit Sauerstoff ein hochexplosives Gemisch. Das Produkt dieser Reaktion ist reines Wasser:



Gleichung 2.1 beschreibt eine stark exotherme Reaktion, bei der 2,96 eV Reaktionsenergie pro erzeugtem Wassermolekül² frei werden. Die Reaktion selbst erfolgt in der Regel explosionsartig als so genannte *Knallgasreaktion*. Eine detaillierte Auflistung der physikalischen und chemischen Eigenschaften des Wasserstoffs ist in Anhang D zu finden.

Bereits in der heutigen Zeit³ werden weltweit rund 500 Mrd. Standardkubikmeter⁴ Wasserstoff produziert und verbraucht [1]. Aus energetischer Sicht ist diese Menge vernachlässigbar. Der Hauptteil des Wasserstoffs wird dabei auch heute noch aus fossilen Rohstoffen gewonnen. Etwa ein Drittel davon wird für die Ammoniakproduktion verwendet. Der restliche Wasserstoff findet überwiegend in der chemischen Industrie und der Mineralölwirtschaft Verwendung. Als direkter Energieträger spielt Wasserstoff bis dato kaum eine Rolle.

Derzeit⁵ werden ca. 81 % des weltweiten Energiebedarfs [2] durch fossile Brennstoffe gedeckt. Sechs Prozent entfallen auf die Nuklearenergie und 13 % werden durch regenerative Energien und Müllverbrennungsanlagen gewonnen. Die fossilen Energiequellen dienen dabei, wenn auch in chemisch veränderter Form, selbst als Energieträger. Die besten Beispiele hierfür sind Benzin, Diesel oder auch Erdgas. Die Stoffbindung ist hierbei ein großer Vorteil für mobile Anwendungen,

¹T = 25 °C, P = 1 bar

²Das entspricht 571,6 kJ/mol.

³Daten aus dem Jahr 2002 [1]

⁴Standardkubikmeter: bei 0 °C und 1 bar

⁵Daten von 2006 [2]

da keine weiteren komplizierten Speichertechnologien eingesetzt werden müssen. Durch die weltweite Klimadiskussion, die Feinstaubproblematik und die drohende Erschöpfung der fossilen Rohstoffe wird sich dieser Energiemix in den nächsten Jahrzehnten jedoch deutlich zugunsten der regenerativen Energien verschieben [3]. Ein Großteil der regenerativen Energien, z.B. Windkraft, Wasserkraft oder Solarenergie, ist dabei jedoch nicht unmittelbar an einen natürlichen Stoff als Energieträger gebunden⁶. Dies ist insbesondere für die Energieversorgung von Kraftfahrzeugen, Flugzeugen oder auch Schiffen ein Problem, da deren Betrieb eine unabhängige und mobile Speicherung der Energie verlangt. Im Zuge des Energiewandels werden für den automobilen Bereich zwei Trägersysteme favorisiert [4]:

- 1. Wasserstoff in Verbindung mit einer Brennstoffzelle und**
- 2. Li-Ionen Batterien.**

Für den Wasserstoff spricht eine enorme Energiedichte von bis zu 2900 MJ/m^3 im gasförmigen⁷ und bis zu 7700 MJ/m^3 im flüssigen Zustand. Heutige Li-Ionen Batterien erreichen maximal 1500 MJ/m^3 . Der Gesamtwirkungsgrad der heutigen Brennstoffzellen ist mit maximal 40 %⁸ allerdings deutlich geringer als der moderner Li-Ionen Batterien, welche bis zu 95 %⁹ erreichen. Zum heutigen Zeitpunkt kann noch nicht vorausgesagt werden, welche Technologie sich für welche Anwendungsbereiche durchsetzen wird. Beide Systeme stehen noch vor enormen technischen und ökonomischen Herausforderungen.

Ein zentrales Problem der Wasserstofftechnologie ist die Sicherheit. Wie bereits zu Beginn dieses Abschnittes erläutert, kann Wasserstoff mit dem in der Umgebungsluft enthaltenen Sauerstoff ein explosives Gemisch bilden. Die untere Explosionsgrenze beträgt dabei nur vier Prozent Wasserstoff [5]. Wird diese Konzentration unter atmosphäri-

⁶Abgesehen von Biogasen, Bioalkoholen und Ähnlichem

⁷Bei 200 bar

⁸Elektrolyse und Brennstoffzelle

⁹Lade- und Entladezyklus

schen Standardbedingungen erreicht, kann bereits ein einzelner Funke als Auslöser genügen, um das Gemisch zu entzünden. Folgerichtig muss bei jeder einzelnen Anwendung jederzeit sichergestellt sein, dass kein Wasserstoff in die Umgebung entweicht. Dort wo ein gelegentliches Entweichen nicht vermeidbar ist [4], muss sichergestellt werden, dass zu keinem Zeitpunkt und an keinem Ort soviel Wasserstoff entweicht, dass die untere Explosionsgrenze erreicht wird. Um diese Sicherheit gewährleisten zu können, werden verlässliche Wasserstoffsensoren benötigt. Diese Sensoren müssen in der Lage sein, Wasserstoffkonzentrationen zwischen null und vier Prozent präzise und schnell zu messen. Für die Umsetzung einer realen Wasserstoffkonzentration in Information, bzw. in elektrische Signale, sind die verschiedensten Sensoreffekte nutzbar. Eine kurze Übersicht dazu findet sich in Kapitel 3. Unter Laborbedingungen können Wasserstoffkonzentrationen dabei sehr genau und sehr zuverlässig gemessen werden. Es existiert jedoch bis dato kein Wasserstoffsensor, der den strengen Anforderungen des automobilen Massenmarktes genügt. Besonders problematische Punkte sind der Stückpreis, die Stabilität bei unterschiedlichen Umweltbedingungen und der maximal erlaubte Energieverbrauch, welcher von mobilen Anwendungsszenarien vorgegeben wird.

Ein viel versprechendes Konzept, durch das diese Anforderungen in Zukunft erfüllt werden könnten, ist die Wasserstoffdetektion auf der Basis von Austrittsarbeitsmessungen. Das sensitive Element dieser Gassensoren ist eine chemisch sensitive Ober- oder Grenzfläche. Die Moleküle des entsprechenden Zielgases akkumulieren an dem sensitiven Element und es kommt zu einer chemischen Reaktion. Ein Nettoeffekt dieses Vorgangs ist die Verschiebung der Austrittsarbeit des Festkörpers. Aufgrund der ihnen zugrunde liegenden Funktionsweise sind Feld-Effekt-Transistoren (FET¹⁰) die idealen Transducer, um diese Potentialverschiebungen zu messen. Ein großer Vorteil dieser Bauele-

¹⁰Engl. Field Effect Transistor

mente ist dabei ihr geringer Energiebedarf und ihre CMOS-kompatible Herstellung, welche zu vergleichsweise geringen Stückkosten führt. Damit sind bereits zwei Hauptforderungen der Automobilindustrie erfüllt. Als sensitive Schicht für die Detektion von Wasserstoff kamen in der Vergangenheit in erster Linie Platin und Palladium zum Einsatz. Im Hinblick auf ein automobiles Anwendungsszenario führt der Einsatz dieser Edelmetalle allerdings zu bis dato noch ungelösten Problemen. Die beiden wichtigsten sind eine zu geringe Sättigungskonzentration und eine unzureichende Stabilität bei Temperaturen oberhalb von 60 °C.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung der chemisch sensitiven Schichten. Das konkrete Ziel ist dabei, die von der Automobilindustrie geforderten Spezifikationen, vor allem in Hinblick auf die maximal messbare Konzentration und die Stabilität bei höheren Temperaturen, zu erfüllen.