

Sicherheit durch Sichtbarkeit

Ein sicherer Umgang mit Wasserstoff durch den Einsatz mikroskaliger Indikatorpartikel

Ein partikulärer Indikator kann die Anwesenheit von Wasserstoff schnell, zuverlässig, mit bloßem Auge erkennbar anzeigen und das sogar in geringen Konzentrationen des Gases unterhalb der Explosionsgrenze. Der zweistufige Farbumschlag zeigt zunächst eine einmalige Wasserstoffexposition und kann im zweiten Schritt eine akute Wasserstoffbelastung sichtbar machen. Der Farbindikator wurde in der Zusammenarbeit zwischen dem Fraunhofer-Institut für Silicatforschung ISC und der Friedrich-Alexander-Universität entwickelt.



Keywords

- **Wasserstoff**
- **Sensor, Indikator**
- **Leckage, Arbeitssicherheit**

Die Nationale Wasserstoffstrategie geht für die Bundesrepublik Deutschland von einer Steigerung des jährlichen Wasserstoffbedarfes von 55 bis 60 TWh im Jahr 2020 auf 90 bis 110 TWh bis 2030 aus. Ob bei der Herstellung, dem Transport oder der Speicherung – der sichere Umgang mit Wasserstoff daher ist unumgänglich und wird immer wichtiger. Zukünftig werden nicht nur Fachpersonal in speziellen Anlagen, sondern auch Privatpersonen, z.B. im Straßenverkehr, damit in Kontakt kommen. Um Unfälle zu vermeiden, ist das einfache, leicht verständliche und schnelle Erkennen von Leckagen besonders wichtig. Zudem muss die Technik sicher und kostengünstig sein.

Wasserstoff sichtbar machen

Wasserstoff ist ein farbloses und geruchloses Gas, das im richtigen Mischungsverhältnis mit Sauerstoff in Anwesenheit einer Zündquelle in einer Knallgasreaktion explodieren kann. Um dies zu verhindern und austretenden Wasserstoff aus Leckagen sichtbar zu machen, haben Forschende des Fraunhofer-Institut für Silicatforschung ISC und der Friedrich-Alexander-Universität (FAU) ein Indikatorsystem entwickelt, mit dem einfach und schnell austretendes Wasserstoffgas sichtbar gemacht werden kann. Aufgebracht, z.B. auf einen Handschuh (Abb. 1), kann ein solches Indikatorsystem genutzt werden, um Leckagen an Steckverbindungen von Rohrleitungen einfach zu detektieren. Durch den raschen Farbumschlag kann mit bloßem Auge erkannt werden, ob die Leitung dicht ist oder aber Wasserstoff austritt. Die Besonderheit der Funktionsweise dieses flexibel einsetzbaren, pulverförmigen Indikators liegt im Aufbau der einzelnen Partikel. Dabei handelt es sich um sogenannte Suprapartikel^[1], die aus



Abb. 1: Handschuh mit Wasserstoff-Indikator-Suprapartikeln zur einfachen Detektion von Wasserstoff.

© Fraunhofer ISC

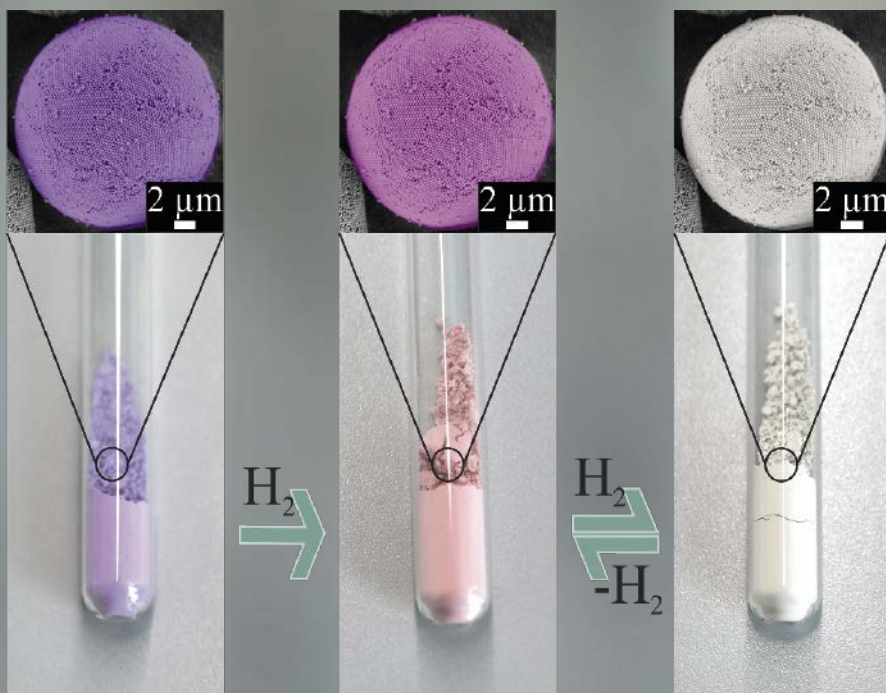


Abb. 2: Das Wasserstoffindikatorpulvern im Ausgangszustand (violett), nach Wasserstoffbeaufschlagung (pink) und bei akuter Wasserstoffbeaufschlagung (farblos) mit entsprechend eingefärbten Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen eines Suprapartikels.

unterschiedlichen Nanobausteinen aufgebaut sind. Bei den Wasserstoff-Indikator-Suprapartikeln werden verschiedene Bausteine (Trägerpartikel, Katalysatorpartikel, Farbstoff) eingesetzt, die alle eine bestimmte Funktion in der Detektion von Wasserstoffgas haben (Abb. 2). Kommt Wasserstoff nun in Kontakt mit den Indikator-Suprapartikeln, wird das im Ausgangszustand violette Pulver zunächst pink. Bei anhaltender Wasserstoffbelastung entfärbt sich das Pulver vollständig. Wenn keine weitere Wasserstoffbelastung mehr auftritt, verfärbt sich das Pulver wieder pink. Durch den ersten irreversiblen Farbwechsel von violett nach pink kann somit eine einmalige Wasserstoffbelastung im Lebenszyklus des Indikators angezeigt werden.

Durch den reversiblen Farbwechsel von pink zu farblos kann austretendes Wasserstoffgas „live“ verfolgt und somit lokalisiert werden.

Herstellung der Indikatorpartikel

Die Herstellung der Indikatorpartikel erfolgt über den Sprühtrocknungsprozess (Abb. 3). Hierbei werden die drei Bausteine: (i) Silica Nanopartikel, die als Trägermaterial dienen; (ii) Platin Nanopartikel, die als Katalysator eingesetzt werden; und (iii) ein organischer Farbstoff, der die Anwesenheit von Wasserstoffgas durch einen Farbwechsel anzeigen kann, zunächst in Wasser dispergiert. Anschließend wird die Dispersion in eine Düse gepumpt, an deren Ende mittels Druckluft die Zerstäubung zu einem fei-



Abb. 3: Zum Einsatz kommt der Laborsprühtrockner Büchi B290. Schematische dargestellt ist die Speise, der Trocknungseffekt, sowie die Zusammensetzung des resultierenden Wasserstoff-Indikator-Suprapartikels

nen Nebel erfolgt. Dieser Sprühnebel wird in einer geheizten Kammer erzeugt. Durch die vorherrschende Temperatur verdunstet das Lösemittel und die Nanobausteine werden in immer engeren Kontakt gezwungen, bis das gesamte Lösemittel verdampft ist und mikroskalige Partikel übrigbleiben. Durch ein leichtes Vakuum in der Anlage wird der Partikelstrom in einen Zyklon geleitet, dort abgeschieden und kann gesammelt werden. Der Trocknungsprozess verläuft extrem schnell im Bereich von Millisekunden bis Sekunden, wodurch den fein vernebelten Tröpfchen keine Zeit bleibt, sich wieder zu vereinigen. Die Größe der resultierenden Suprapartikel wird maßgeblich von der Feststoffkonzentration in der Speise und der Tröpfchengröße bestimmt. Mit dem Verfahren können relativ hohe Ausbeuten erzielt werden; ca. 85 bis 95 % des eingesetzten Feststoffs kann als Pulver abgeschieden werden. Die Verteilung von Silica- und Platin-Nanopartikeln und Farbstoff ist statistisch über die Partikel gleich. Da das System zu 99,8 % aus kommerziellen Silica-Nanopartikeln aufgebaut ist, kann es kostengünstig hergestellt werden. Der Sprühtrocknungsprozess ist in der Industrie eine etablierte Methode und somit ist das ganze System auch im Großmaßstab herstellbar.

Funktionsweise

Organische Farbstoffe können ihre Struktur durch äußere Trigger wie pH-Wert-Änderungen oder Reaktionen mit anderen Molekülen in der Regel nur in flüssiger Phase, d.h. in einem Lösemittel, ändern. Im festen Aggregatzustand funktioniert dies normalerweise nicht. Mit Hilfe der suprapartikulären Struktur ist es gelungen auf kleinstem Raum eine Mikroumgebung zu schaffen, in der die Farbstoffe ihre molekulare Struktur und somit ihre Farbe ändern können (Abb. 4). Die Silica-Nanopartikel bilden ein poröses Netzwerk innerhalb des Suprapartikels, in dem Wasser aus der Atmosphäre, ähnlich einem Schwamm, aufgesaugt werden kann. Der organische Farbstoff kann sich in diesem Porenwasser frei bewegen, ohne dass er aus dem Partikel rausgeschwemmt wird. Kommt der Suprapartikel nun in Kontakt mit Wasserstoff, kann dieser in das Porensystem eindringen und an den reaktiven Oberflächen der Katalysatorpartikel dissoziieren. Die Wasserstoffatome können dann im Folgenden mit den Farbstoffmolekülen reagieren, wodurch diese im ersten Schritt irreversibel reduziert werden und ein erster Farbumschlag von violett nach pink beobachtet werden kann. Bei fortdauernder Wasserstoffbelastung kann das Farbstoffmolekül weiter reduziert werden und der zweite Farbumschlag von pink nach farblos setzt ein. Sobald es keine Wasserstoffbelastung mehr gibt, spaltet das Farbstoffmolekül

den angelagerten Wasserstoff wieder ab und die Rückreaktion in den pinkfarbenen Zustand ist begünstigt.^[2]

Ausblick auf weitere Anwendungen

Der große Vorteil dieses neu entwickelten suprapartikulären Pulvers ist die große potenzielle Anwendungsbreite. Prinzipiell lassen sich die Indikatorpartikel an jeder Stelle, also z.B. bei der Herstellung, der Lagerung, dem Transport und der Nutzung von Wasserstoffgas, anwenden. Durch die Flexibilität, die ein Pulver als einsetzbares Additiv bietet, z.B. bei der Verwendung in Beschichtungen, Lecksuchsprays, Siliconspritztuben, auf Arbeitsschutz-

kleidungen oder als Teststreifen, kann von Pipelines, über Tanks und kleineren Rohrleitungen bis hin zum zukünftigen Hausgebrauch in Heizungen oder in Fahrzeugen dieses System überall Anwendung finden. Zum Auslesen der Ergebnisse ist weder eine elektronische Einheit noch Fachpersonal notwendig, da der Farbumschlag mit bloßem Auge von jedermann erkannt werden kann.

Literatur

1) Wintzheimer, S., Reichstein, J., Groppe, P., Wolf, A., Fett, B., Zhou, H., Pujales-Paradela, R., Miller, F., Müsigg, S., Wenderoth, S., Mandel, K., Supraparticles for Sustainability. Adv. Funct. Mater. 2021, 31, 2011089.

2) Reichstein, J., Schötz, S., Macht, M., Maisel, S., Stockinger, N., Collados, C. C., Schubert, K., Blau-meiser, D., Wintzheimer, S., Göring, A., Thommes, M., Zahn, D., Libuda, J., Bauer, T., Mandel, K., Supraparticles for Bare-Eye H2 Indication and Monitoring: Design, Working Principle, and Molecular Mobility. Adv. Funct. Mater. 2022, 32, 2112379.

Die Autoren



Sarah Wenderoth, wissenschaftliche Mitarbeiterin Partikeltechnologie, Fraunhofer-Institut für Silicatiforschung ISC



Dr. Benedikt Schug, stellvertretender Leiter Partikeltechnologie, Fraunhofer-Institut für Silicatiforschung ISC

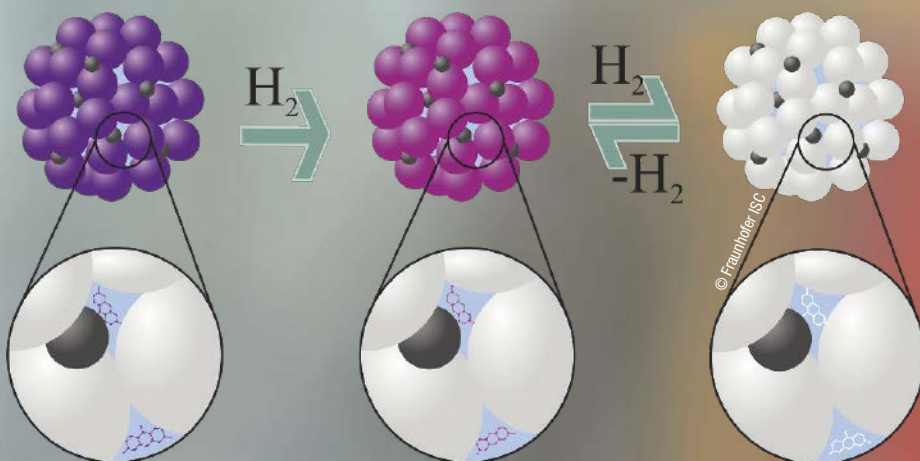


Abb. 4: Schematische Darstellung des Funktionsprinzips der Wasserstoff-Indikator-Suprapartikel. Wasserstoff, der in das Porensystem eindringt, kann an der Katalysatoroberfläche dissoziieren und reagiert in der Folge mit dem Farbstoffmolekül, das im Porenwasser frei beweglich ist. Dabei wird der Farbstoff reduziert, wodurch sich die Farbe irreversibel von violett zu pink verfärbt. Bei weiterer Wasserstoffzufuhr wird das Farbstoffmolekül weiter reduziert und entfärbt sich. Wird die Wasserstoffzufuhr wieder unterbrochen, kann das Farbstoffmolekül wieder oxidiert werden und verfärbt sich erneut pink.

Wiley Online Library



Fraunhofer-Institut für Silicatiforschung ISC
 sarah.wenderoth@isc.fraunhofer.de
 Tel.: +499314100-429
 https://www.partikel.fraunhofer.de

Sicher zählen und positionieren

Ob in der Öl- und Gas- oder der Lebensmittel- und Pharma-Industrie, in Lackieranlagen oder in Bereichen mit Faulgasen: In vielen Anwendungen herrscht latente Explosionsgefahr. Sämtliche Komponenten in kritischen Bereichen dieser Anlagen müssen Ex-zertifiziert sein. Hengstler hat dafür zahlreiche ATEX- und IECEx-zugelassene Drehgeber und Zähler im Programm. Zu den wichtigsten Ex-Drehgebern zählen die Absolutwertgeber ACURO AX71. Die Encoder zeichnen sich durch Auflösungen bis zu 12-Bit Multiturn (batterielos) und bis zu 22-Bit Single Turn aus. Sie erfassen u.a. die Position von Bohrantrieb und Hebewerk an Anlagen für die Erschließung von Öl-, Gas- und Geothermie-Vorkommen. Die Drehgeber eignen sich aber ebenso für Anwendungen in der Petrochemie, in Getreidemühlen, Silo-Anlagen oder an Kraftwerksaufzügen (Ex II 2 G/EX II 2 D). Die Encoder weisen einen hohen EMV- und Blitzschutz auf und sind sehr temperaturbeständig (-40 °C bis +60 °C in Ex-relevanten Umgebungen). Da die Absolutwertgeber zudem unempfindlich gegenüber Salzwasser sind, werden sie auch häufig in marinen Anwendungen verwendet. Speziell für gas- und staubexplosionsgefährdete Bereiche ist der Acuro AX73 ausgelegt. Der hochpräzise Encoder ist einfach zu installieren und bietet Auflösungen von 10...22 Bit (Singleturn) und 12 Bit (Multiturn). Der kompakteste Ex-Drehgeber seiner Klasse ist der Acuro AX65 mit einer Bautiefe von lediglich 70 mm und einem Durchmesser von 59 mm. Dieser Encoder kann selbst in engen Bauräumen installiert werden, in denen das bisher aus Platzgründen

nicht möglich war. Neben der Auflösung von 12 Bit Singleturn und 12...16 Bit Multiturn bietet der Encoder eine hohe Schockfestigkeit von 200 g und eine Vibrationsfestigkeit von 30 g. Dank seiner Robustheit und der „Mining“-Zulassung kann der Absolutwertgeber sowohl im Bergbau als auch in allen anderen Umgebungen mit explosionsfähigen Gasen und Stäuben eingesetzt werden. Mit den inkrementalen ISD- und HSD-Drehgeber-Typen sowie den Absolutwertgebern AI25 – C1D2 sind zudem Ex-geschützte Encoder im Angebot, die nach der in den USA noch weit verbreiteten amerikanischen NEC 500-Normvorgabe zertifiziert wurden. Sie eignen sich für den Einsatz in Anlagen mit der Einordnung nach Class, Division und Group. Weitere gefragte Ex-Produkte sind die pneumatischen Zähler und Zeitglieder. Sie eignen sich zur Überwachung und Steuerung aller zahlen- und zeitabhängig zu kontrollierenden Abläufe in pneumatischen Steuerungen und Anlagen. Die Vorwählzähler werden z.B. an Druckluftimpulsanlagen verwendet, die Blockaden an Förderbändern lösen. Sie dienen aber ebenso zur Stück- bzw. Batch-Zählung an Abfüllanlagen in der Lebensmittel- und Pharma-Industrie. Die pneumatischen ex-geschützten Zähler sind als Summen-, Zeit- und Vorwählzähler gefertigt. Letztere ermöglichen präzise Einstellungen zwischen 0,2 sec und 99.999 min (69 Tagen).



www.hengstler.de