

**Abschlussbericht zu den Teilvorhaben:**

**Überwachung der Mineralisierung von Wasser aus dem  
Abgas der Brennstoffzelle  
&  
Sensorsystem zur Überwachung der Wasserstoffkon-  
zentration (H<sub>2</sub>) in unmittelbarer Umgebung der Brenn-  
stoffzelle**

**im Verbundprojekt „DIANA – Technologien für eine Energie-  
autarke, intelligente Kabine“**

---

Dr. Andreas Helwig, Konrad Maier  
Airbus Group Innovations  
TX4S

Titel

Überwachung der Mineralisierung von Wasser aus dem Abgas der Brennstoffzelle  
&  
Sensorsystem zur Überwachung der Wasserstoffkonzentration (H<sub>2</sub>) in unmittelbarer Umgebung der Brennstoffzelle

Verfasser

Dr. Andreas Helwig, Konrad Maier

Telefon

089 607 28 197

Abteilung/Arbeitsbereich

TX4S

Datum

31.07.2015

Projekt-Nr.

E.45393.1000

Zusammenfassung

Im Berichtszeitraum wurden drei Messsysteme für die Wasserstoffdetektion für Brennstoffzellenanwendungen miteinander verglichen. Die drei Systeme sind im Einzelnen:

- nicht kommerzieller optischer Sensor auf Basis einer wasserstoffabhängigen Photolumineszenz von GaN/InGaN Nanowires
- nicht kommerzieller Wärmetönungssensor
- kommerzieller Sensor von Applied Sensors (APS)

Beim Vergleich von den optischen PL Sensoren und dem Wärmetönungssensor mit dem Sensorsystem von Applied Sensors muss beachtet werden, dass hier ein rein physikalisches System (Photolumineszenz oder Wärmetönung) mit einem fertig kommerzialisierten, optimiertem Produkt mit Auswerteelektronik verglichen wird. Im Gegensatz zum Applied Sensors Modul werden bei den anderen Sensoren die Rohdaten aufgezeichnet und ausgewertet. Eine nachgeschaltete Elektronik würde die Qualität der Sensoren erhöhen und vergleichbar machen. Die getesteten Sensoren haben alle Vor- und Nachteile (Details siehe Bericht). Als Empfehlung für die Anwendung im Flugzeug wurden Sensorkonfigurationen erarbeitet.

Verteiler

Bilfinger-HSG – digitale Bibliothek (per e-mail od. DVD an Fr. Fleißner)

Seiten

67

Schlagwörter für Datenbankablage

pH – Sensor, H<sub>2</sub> – Sensor, Nanodrähte, InGaN, GaN, Schwellwert (LEL), Leckage, optisches Messsystem

**1** Vertraulichkeit

- 1 allgemein zugänglich
- 2 zur freien Verteilung im Konzern
- 3 vertraulich
- 4 streng vertraulich

Genehmigt

Dr. Andreas Helwig

Mitarbeiter

(Verfasser von Dokumenten)

Dr. Alois Friedberger

Team-/Departmentleiter

(Prüfung Dokument)

Dr. Wolfgang Hetzner

HoTCC/Lokale Vertretung

(Freigabe Dokument)

**Überwachung der Mineralisierung von Wasser aus dem Abgas der Brennstoffzelle &**

**Sensorsystem zur Überwachung der Wasserstoffkonzentration in unmittelbarer Umgebung der Brennstoffzelle**

**im Verbundprojekt „DIANA – Technologien für eine Energie-autarke, intelligente Kabine“**

**Zuwendungsempfänger: Airbus Group Innovations**

**Förderkennzeichen: 20K11010**

**Laufzeit des Vorhabens: 01.01.2012 – 31.03.2015**

## Inhaltsverzeichnis

<b>I. Ziele des Vorhabens</b> .....	7
<b>II. Bezug des Vorhabens zu den förderpolitischen Zielen des Luftfahrtforschungsprogramms</b> .....	8
<b>III. Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse</b> .....	10
<b>A - Überwachung der Mineralisierung von Wasser aus dem Abgas der Brennstoffzelle</b> .....	10
1.1 Spezifikationserstellung .....	10
1.2 Auswahl der Sensormechanismen / Priorisierung und Festlegung der Sensorparameter .....	10
1.3 Realisierung Labormuster .....	13
<b>B - Sensorsystem zur Überwachung der Wasserstoffkonzentration in unmittelbarer Umgebung der Brennstoffzelle</b> .....	17
1.4 Spezifikationserstellung .....	17
1.5 Auswahl der Mechanismen und Festlegung der Sensorparameter .....	17
1.6 Realisierung Labormuster .....	18
1.7 Messergebnisse mit dem Labormuster bei unterschiedlichen Gasatmosphären.....	20
1.8 Aufbau Demonstrator.....	20
1.8.1 Komponenten.....	23
1.8.2 Vorversuche und Vergleich von Demonstrator mit Labormuster.....	23
1.9 Gasmessungen bezgl. Applikationen .....	27
1.9.1 Messplatz.....	27
1.9.2 Gasmessungen.....	29
1.9.3 Resultat.....	41
<b>V. Veröffentlichungen</b> .....	43
<b>2 Anhang:</b> .....	44
<b>I Requirement Form Sheet (TRL3): Fuel Cell pH sensor / sensor for mineralization development of a monitoring system for FC exhaust gas (water quality monitoring)</b> .....	44
<b>II Requirement Form Sheet (TRL3): Fuel Cell H<sub>2</sub> safety sensor / threshold (Airbus) / FC replacement for APU / surrounding</b> .....	48
<b>III Requirement Form Sheet (TRL3): Fuel Cell H<sub>2</sub> safety sensor / threshold (Diehl Aerospace) / FC inside galley trolley</b> .....	50
<b>IV Anhang zu Gasmessungen</b> .....	51
<b>3 Versionsverwaltung</b> .....	67

## Abbildungen

Abb. 1: links, schematische Darstellung einer ionenselektiven Glaselektrode und eines ISFETs, rechts;	11
Abb. 2: (a) Nanostruktur mit integrierten Quantenpunkten; (b) Bandverlauf über die Struktur, mit angelegtem elektrischen Feld (orange) und ohne (blau);	12
Abb. 3: Schematischer Aufbau eines Sensorchips;	12
Abb. 4: Lumineszenz der Quantenpunkte in Abhängigkeit des angelegten Potentials (Bias voltage);	13
Abb. 5: Lumineszenz der Quantenpunkte in Abhängigkeit des vorliegenden pH - Wertes bei konstanter Bias Spannung (1.1 V);	13
Abb. 6: Signal/Potential (Bias voltage) Kennlinien von drei unterschiedlichen Sensorchips bei gleicher Anregungsintensität (LED-Strom);	15
Abb. 7: Signal/Potential (Bias voltage) Kennlinien eines Sensorchips bei drei Anregungsintensitäten (LED-Strom) und drei unterschiedlichen pH Werten;	15
Abb. 8: Signal/Potential (Bias voltage) Kennlinien eines Sensorchips bei drei Anregungsintensitäten (LED-Strom) und drei unterschiedlichen pH Werten;	16
Abb. 9: schematische Zeichnung des Sensorhalters	18
Abb. 10: Sensorhalter in Explosionsdarstellung	18
Abb. 11: Foto Temperaturregler	19
Abb. 12: Foto Messaufbau im Gaslabor (v.l. Labormuster, Dampfdrucksättiger, Feuchtesensor, Temperaturregler)	19
Abb. 13: Schematischer Aufbau des Demonstrators	21
Abb. 14: CAD Darstellung des Demonstrators im Schnittbild	21
Abb. 15: Demonstrator zusammgebaut	22
Abb. 16: Demonstrator geöffnet mit freiliegendem Nanodraht Transducer	22
Abb. 17: Demonstrator mit Photomultipliertube als Detektor (Konfiguration 1) bei unterschiedlichen LED Anregungsintensitäten. Substrattemperatur $T = 25^{\circ}\text{C}$ . $\text{O}_2$ Konzentrationen 0.2 % bis 20 %.	24
Abb. 18: Demonstrator mit Photodiode als Detektor (Konfiguration 2). Bei Sauerstoffbeaufschlagung erhöht sich die Messspannung da die Elektronik der Photodiode ein invertiertes Signal liefert. Temperatur von Messsystem zwischen $30^{\circ}\text{C}$ und $160^{\circ}\text{C}$ . $\text{O}_2$ Konzentrationen 0.2 % bis 6 %.	25
Abb. 19: Labormuster mit Photomultipliertube als Detektor (Konfiguration 3). Substrattemperatur zwischen $25^{\circ}\text{C}$ und $100^{\circ}\text{C}$ . $\text{O}_2$ Konzentrationen 0.2 % bis 10 %.	25
Abb. 20: Vergleich der Sensorantwort der unterschiedlichen Messsystemkonfigurationen.	26
Abb. 21: Schema des Gasmessplatzes und der zu vermessenden Sensorsysteme für die Wasserstoffdetektion	28
Abb. 22: Schematischer Aufbau des Experiments	29
Abb. 23: Experimenteller Aufbau im Labor	30
Abb. 24: links, Rohdaten und Übersicht über das Experiment; rechts, Signalauswertung; Demonstrator mit Transducer (1404110). Im oberen Konzentrationsbereich stabiler, druckunabhängiger $\text{H}_2$ Response	33
Abb. 25: links, Rohdaten und Übersicht über das Experiment; rechts, Signalauswertung; Wasserstoffpulse bei unterschiedlich starkem Feuchtehintergrund. Die ersten drei	

<i>Wasserstofftreppen wurden bei geringer Feuchte, die letzten drei bei hoher Feuchte ausgeführt. ....</i>	<i>34</i>
<i>Abb. 26: links, Rohdaten und Übersicht über das Experiment; rechts, Signalauswertung; Sauerstoff wird sukzessive durch CO<sub>2</sub> verdrängt. ....</i>	<i>35</i>
<i>Abb. 27: links, Rohdaten und Übersicht über das Experiment; rechts, Signalauswertung; Wasserstoffpuls bei Propandiolhintergrund.....</i>	<i>36</i>
<i>Abb. 28: links, Rohdaten und Übersicht über das Experiment; rechts, Signalauswertung; Wasserstoffpulse bei Methanhintergrund.....</i>	<i>36</i>
<i>Abb. 29: Schema des „moving gas outlet“ Setups.....</i>	<i>37</i>
<i>Abb. 30: “moving gas outlet” Laboraufbau.....</i>	<i>38</i>
<i>Abb. 31: Zeitlicher PL Verlauf beim Wechsel von synthetischer Luft auf 2% Wasserstoff.....</i>	<i>38</i>
<i>Abb. 32: Zusammenfassung der Ergebnisse bei 2 unterschiedlichen Sensortemperaturen und Gasflüssen.....</i>	<i>39</i>

## I. Ziele des Vorhabens

Durch den Betrieb eines Brennstoffzellensystems während des Fluges können parallel mehrere Anwendungen bedient werden, die die Effizienz des Luftfahrzeuges erhöhen. Diese Multifunktionalität wird durch drei parallele Anwendungen des Brennstoffzellensystems definiert:

- a) onboard Erzeugung von elektrischer Energie
- b) onboard Erzeugung von Wasser
- c) onboard Erzeugung von Sauerstoff abgereicherter Luft.

Neben der Demonstration der onboard Erzeugung von elektrischer Energie (siehe Verbundvorhaben) steht auch die onboard Erzeugung von Trinkwasser sowie von Sauerstoff abgereicherter Luft im Fokus der Flugzeughersteller, d.h. erst durch die effiziente Nutzung der Reaktionsprodukte an der System-Schnittstelle (Wasser sowie Sauerstoff abgereicherte Luft) entsteht die erwünschte Multifunktionalität. Das erzeugte Wasser soll für Kabinenanwendungen zur Verfügung stehen. Die Sauerstoff abgereicherte Luft soll in naher Zukunft zur kontinuierlichen Inertisierung der Kraftstofftanks des Flugzeugs verwendet werden.

Das entstehende Wasser aus dem Abgassystem der Brennstoffzelle ist höchst aggressiv und muss vor einer Verwendung im Rohrsystem (Frischwasser, Spülwasser) des Luftfahrzeuges aufmineralisiert werden. Unbehandeltes Kondensat ist stark korrosiv und kann nicht im Frischwassersystem verwendet werden. Dieser Mineralisierungsprozess sollte idealerweise durch einen pH Sensor überwacht werden. Bestehende pH Sensoren müssen regelmäßig durch Pufferlösungen kalibriert werden und zeigen eine fortschreitende Oxidation der Mess- und Referenzelektroden während der Verwendung in aggressiven Medien. Ziel ist es ein Sensorsystem zu erforschen, mit dem man den Mineralisierungsprozess des Brennstoffzellenwassers überwachen kann, das den Anforderungen eines Flugzeuges gerecht wird (keine Mitführung von Pufferlösungen notwendig, Selbsttestfähigkeit, einfache Kalibrierung, Beständigkeit im Medium). Dabei ist zu berücksichtigen, dass eine Weiterentwicklung zum flugfähigen System möglich sein muss.

Während den DIANA Forschungsarbeiten stellte sich heraus, dass für den Betrieb der Brennstoffzelle ein flugtauglicher Wasserstoffsensor dringend benötigt wird. In einen Atlas-Standard-Trolley, wie er mehrfach in jeder Bordküche zu finden ist, soll ein Brennstoffzellensystem integriert werden, welches eine komplette Bordküche autark mit elektrischer Energie versorgt. Die Brennstoffzelle wird dabei über einen PGW-Reformer mit Wasserstoff (H<sub>2</sub>) und Luft gespeist. Eventuelle H<sub>2</sub>-Leckagen innerhalb des Energietrolleys sollen durch diesen Wasserstoffsensor detektiert werden.

Stand der Entwicklungsarbeiten war allerdings, dass zu dieser Zeit kein flugtaugliches Sensorsystem existierte, mit dem der Wasserstoffgehalt in der nahen Umgebung der Brennstoffzelle überwacht werden konnte. Solch ein System wird jedoch dringend benötigt, da ein Leck in der Wasserstoffzuführung der Brennstoffzelle schnell zu einem ex-

plosionsfähigen Gasgemisch führen kann. Die Zuführung des Wasserstoffs und der Betrieb der Brennstoffzelle müsste dann sofort eingestellt werden. Da die Wasserstoffüberwachung somit eine sicherheitsrelevante Aufgabe darstellt, ist ein Betrieb der Brennstoffzelle ohne geeignetes Messsystem unvorstellbar. Dies ist auch der Grund warum sich die Notwendigkeit für einen pH - Sensor auf der Zeitachse des Entwicklungsplanes deutlich nach hinten verschoben hat. Der Wasserstoffsensor erhielt somit die höchste Priorität. Die Arbeiten am pH-Sensor wurden somit Ende September 2013 eingestellt.

Ziel war es nun ein Sensorsystem zu erforschen, mit dem man den H<sub>2</sub> Gehalt in der Umgebungsluft sicher überwachen kann, das den Anforderungen eines Flugzeuges gerecht wird (Funktionstest, einfache Kalibrierung, lange Wartungsintervalle) ohne dabei selbst eine Zündquelle darzustellen. Es war stets zu berücksichtigen, dass eine Weiterentwicklung zu einem flugfähigen System möglich sein musste. Das aufzubauende Sensorsystem soll auch in der Charakterisierungsphase gegen ein bestehendes System auf dem Markt verglichen werden, welches auf Grund seines Wirkprinzips keinen Funktionstest aufweist und deren Sensorelement bei höheren Temperaturen betrieben werden muss.

## **II. Bezug des Vorhabens zu den förderpolitischen Zielen des Luftfahrtforschungsprogramms**

Die in der Leitlinie Luftfahrtforschung (Luftfahrt 2020 - Die deutsche Luftfahrtforschung, Partner im globalen Wettbewerb) der Bundesregierung dargelegten Ziele einer Förderung von Entwicklungsarbeiten zur Stärkung der Systemfähigkeit der nationalen Luftfahrtindustrie wurden im Projekt DIANA „Die Technologien für eine energie-autarke, intelligente Kabine“ erfüllt. Durch eine umfassende interdisziplinäre Aufgabenbearbeitung und durch Bildung eines neuen Forschungsnetzwerkes aus Kabinenausüstern, Technologiezulieferern, Flugzeugherstellern, Fluggesellschaften sowie Hochschulen und Forschungseinrichtungen, wurde den Kabinenanforderungen der Zukunft Sorge getragen. Das Projekt „Die Technologien für eine energie-autarke, intelligente Kabine“ leistet einen wesentlichen Beitrag zur Erreichung dieser Ziele.

Langfristig soll das technische Potential von Airbus Deutschland in der europäischen Airbus-Gesellschaft auf dem Technologiefeld Kabinen- und Bordsysteme abgesichert werden. Weiterhin sollen die nationalen Zulieferer in die spätere Systementwicklung eingebunden und damit allgemein ein Beitrag zur Zukunftssicherung im deutschen Flugzeugbau und bei den deutschen Flugzeugausüstern geleistet werden.

Der Einsatz von Brennstoffzellensystemen in Flugzeugen stellt einen wichtigen Schritt in Richtung „Ökoeffizientes Fliegen“ dar, insbesondere bei der Verwendung von reinem Wasserstoff als Kraftstoff für die Brennstoffzelle kann ein großer Schritt in Richtung Null-Emissionen-Flugzeug gemacht werden. Durch die Kombination mehrerer Funktionalitäten, d.h. der Erzeugung elektrischer Energie gekoppelt mit der Erzeugung von Wasser sowie der Erzeugung Sauerstoff angereicherter Luft an Board des Flugzeuges können die bisher dafür eingesetzten state-of-the-art Systemkomponenten reduziert

bzw. komplett ersetzt werden (z.B. Batterien, APU, Inertisierungssystem) sowie neue Funktionalitäten geschaffen werden (z.B. „electric taxiing“).

Durch den Einsatz von integrierten Brennstoffzellensystemen in Flugzeugen lassen sich darüber hinaus eine Reduktion von Emissionen (Abgaskomponenten bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen sowie Lärm) sowie eine Reduktion von Wartungskosten durch Ersatz bisheriger Systeme erzielen. Im Zuge des stets steigenden Wettbewerbs in der zivilen Luftfahrt lässt sich dadurch ein deutlicher Wettbewerbsvorteil erreichen (höhere Umweltfreundlichkeit und Effizienz).

### **III. Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse**

#### **A - Überwachung der Mineralisierung von Wasser aus dem Abgas der Brennstoffzelle**

##### **1.1 Spezifikationserstellung**

In Zusammenarbeit mit den Flugzeugherstellern und den Verbundpartnern wurden die Sensoranforderungen definiert. An erster Stelle stand die Definition der erforderlichen Sensitivität, Messbereich, Temperaturbereich, zeitliches Ansprechverhalten, Sensorstabilität und Selbsttestfähigkeit. Daneben waren eine Reihe weiterer Eckpunkte zu definieren, wie Temperaturzyklen, Vibrationen, Größe, Gewicht, Leistungsbedarf, Möglichkeit der Sensorvernetzung und angestrebte Wartungsintervalle. Für das Sensorsystem wurde ein Pflichtenheft erstellt, das die speziellen Anforderungen (Luftfahrt und Brennstoffzelle) berücksichtigt. Um die identifizierten Sensoranforderungen leicht in das von Airbus verwendete System CARE übernehmen zu können, wurde das Pflichtenheft gleich auf dieser Basis (System - CARE) erstellt. Ein Auszug aus der erstellten Sensoranforderung, die in englischer Sprache verfasst wurde ist im Anhang I aufgeführt.

##### **1.2 Auswahl der Sensormechanismen / Priorisierung und Festlegung der Sensorparameter**

Der Schwerpunkt der Arbeiten in diesem Teilprojekt lag in erster Linie auf der Festlegung des zu verwendenden Messprinzips. Ausschlaggebend für die Entscheidung war der Fakt, dass auch für die Erfüllung der deutschen Trinkwasserverordnung der pH-Wert des Wassers überwacht werden muss. Da auch bei der Verwendung im Flugzeug die Trinkwasserverordnung zur Anwendung gelangt, wurde die direkte pH Messung als Messgröße ausgewählt.

Flugtaugliche Sensorsysteme zur Überwachung des pH-Wertes von Wasser sind derzeit nicht auf dem Markt verfügbar. Zur pH Messung verwendet man normalerweise ionenselektive Elektroden (ISEs), meist Glaselektroden, die über eine Differenzspannung den pH-Wert anzeigen (links im Bild unten). Eine weitere Methode ist die Verwendung von ISFETs. Dies sind ionensensitive Feldeffekttransistoren, die eine Veränderung der Ionenkonzentration durch eine Erhöhung des Kanalstroms (Source-Drain) unterhalb der Gateelektrode wiedergeben (rechts im Bild unten).

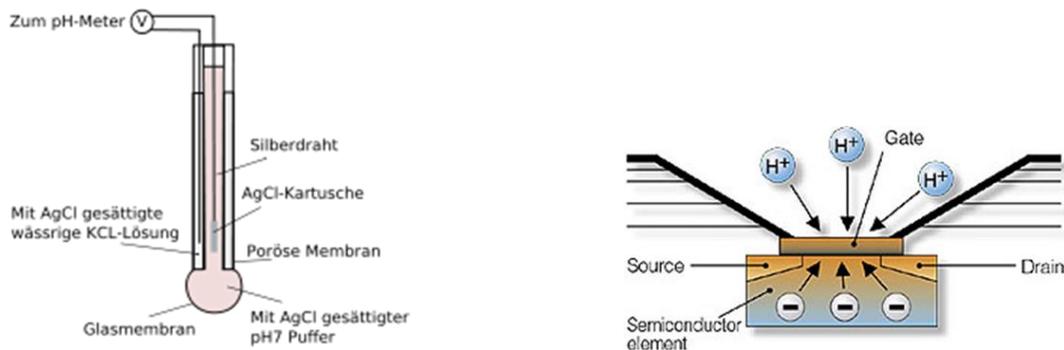


Abb. 1: links, schematische Darstellung einer ionenselektiven Glaselektrode und eines ISFETs, rechts;

Beide Messmethoden weisen enorme Nachteile auf, so dass sie nicht für eine Verwendung im Flugzeug geeignet sind, z.B. müssen diese pH Sensoren regelmäßig durch Pufferlösungen kalibriert werden, weil eine Oxidation der Mess- und Referenzelektroden (auch der Gateelektrode) während der Verwendung in aggressiven Medien auftritt. Weiterhin besteht bei den Glaselektroden Bruchgefahr der Glasmembran mit Splitterbildung und somit ist eine mögliche Verunreinigung von Trinkwasser durch Glassplitter gegeben. Die angesprochenen pH - FETs (ISFETs) weisen neben der elektrochemischen Instabilität, besonders bei stark sauren und stark basischen Bedingungen, auch eine persistente Signaldrift auf.

pH - sensitive organische Farbstoffe, denen eine Detektion über Farbänderungen zugrunde liegt, sind nur für einen bestimmten pH - Bereich geeignet. Diese Farbstoffe bleichen sehr schnell aus und ihr pH - Auflösungsvermögen ist nicht besonders hoch.

Anorganische Halbleiternanopartikel als pH Sensoren sind sehr schwer kalibrierbar. Die Einstellung von einem definierten elektrochemischen Potential ist nicht möglich. Deshalb müssten diese HL-Nanopartikel in einem „floatenden“ Betrieb eingesetzt werden (ohne Pinning des elektrochemischen Potentials). Hierbei kommt es zu enormen Schwankungen der elektrochemischen Stabilität.

Der Fokus im Projekt lag auf der Bereitstellung eines Sensorsystems das den speziellen Anforderungen der Luftfahrt entspricht, d.h. keine Mitführung von Pufferlösungen notwendig macht, eine Selbsttestfähigkeit bietet, eine einfache Kalibrierung ermöglicht und eine ausreichende Beständigkeit im Medium aufweist.

Ein Messprinzip, das für alle diese Anforderungen eine mögliche Lösung bieten könnte, basiert auf einer optischen Detektion des pH - Wertes über die Lumineszenz von Quantenpunkten. Diese Nanostrukturen werden mit Hilfe der Molekularstrahlepitaxie (MBE) gewachsen und ihre Lumineszenz hängt stark vom elektrochemischen Potential ab, das die Strukturen umgibt. Das folgende Bild zeigt solch eine gewachsene Nanostruktur mit integrierten Quantenpunkten (a). Im rechten Teil (b) ist der Bandverlauf über die Struktur dargestellt, unter einem elektrischen Feld (orange) und ohne elektrisches Feld (blau).

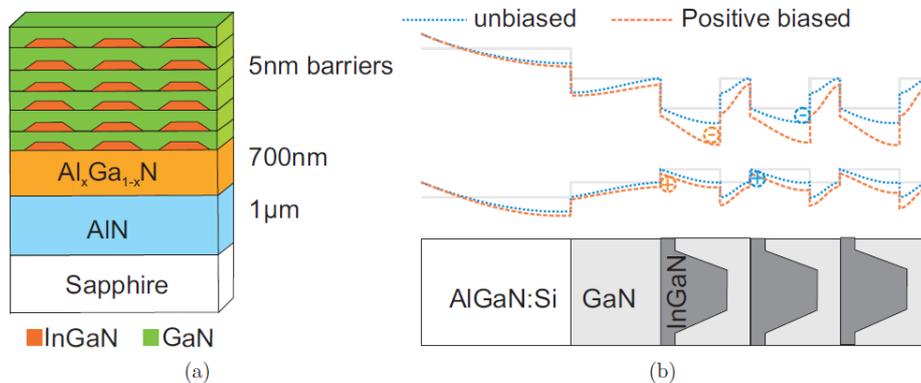


Abb. 2: (a) Nanostruktur mit integrierten Quantenpunkten; (b) Bandverlauf über die Struktur, mit angelegtem elektrischen Feld (orange) und ohne (blau);

Fertigt man diese Nanostrukturen so, dass man die Rückseite elektrisch kontaktieren kann, ist man in der Lage mit Hilfe eines Potentiometers das elektrochemische Potential über das Bauteil zu variieren und eine Veränderung im pH-Wert detektieren zu können. Das folgende Bild zeigt den schematischen Aufbau eines Sensorchips mit der Möglichkeit die Rückseite der sensitiven Schicht elektrisch zu kontaktieren.

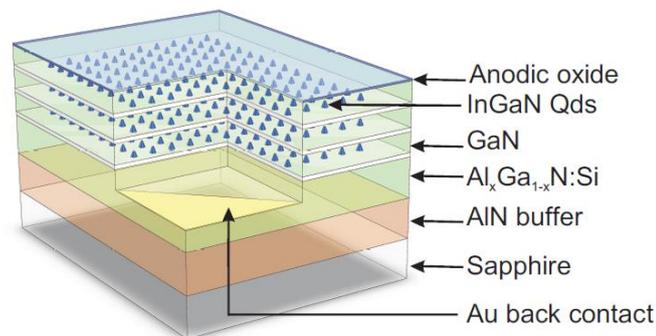


Abb. 3: Schematischer Aufbau eines Sensorchips;

In einem Laborversuch wurde ein Sensorchip von der Rückseite kontaktiert und mit Hilfe eines Potentiometers vermessen. Hierzu wurde das Element in eine pH 7 Lösung eingelegt und von der Rückseite mit einer UV LED (365nm) beleuchtet. Das entstehende Lumineszenzlicht wurde von einem Photomultiplier (PMT) eingefangen. Mit Hilfe des Potentiometers wird dann das angelegte elektrochemische Potential verändert. Die folgende Abbildung zeigt, wie die Lumineszenz der Quantenpunkte mit dem angelegten Potential zusammenhängt.

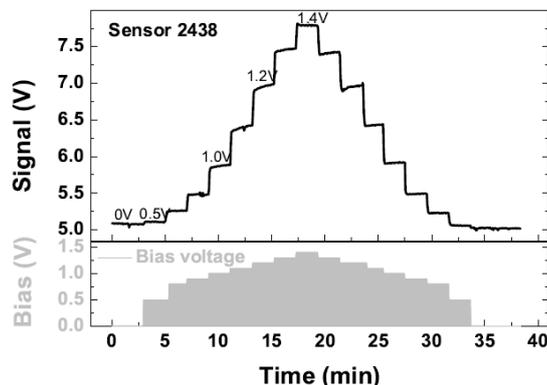


Abb. 4: Lumineszenz der Quantenpunkte in Abhängigkeit des angelegten Potentials (Bias voltage);

Hält man das durch das Potentiometer bereitgestellte Potential konstant (z.B. bei 1.1 V), führen Veränderungen des pH-Wertes zu einer Verschiebung des vorliegenden elektrochemischen Gesamtpotentials. Diese Veränderung kann dann an Hand der Änderung der Lumineszenzintensität festgestellt werden. Dies ist anschaulich in der folgenden Abbildung dargestellt. Der vermessene Sensor wird konstant vom Potentiometer mit einem externen Potential von 1.1 V betrieben. Die Veränderung des vorliegenden pH-Wertes führt dann zu einer Erhöhung/Erniedrigung des aufgenommenen Lumineszenzsignals.

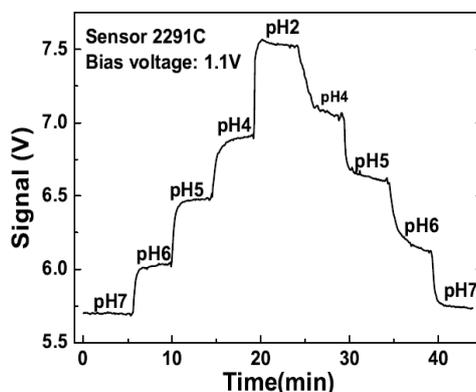


Abb. 5: Lumineszenz der Quantenpunkte in Abhängigkeit des vorliegenden pH - Wertes bei konstanter Bias Spannung (1.1 V);

### 1.3 Realisierung Labormuster

Die durchgeführten Arbeiten beschäftigten sich mit der Möglichkeit eine Selbsttestfunktion für das Sensorsystem zu implementieren. Folgende Baugruppen werden Bestandteil des Sensorsystems sein und müssen kombiniert miteinander überprüft werden können: Potentiometer, optisches Messsystem, Sensorchip. Die folgende Tabelle listet einige Möglichkeiten auf, wie die einzelnen Bauteile auf Ihre Funktion hin überprüft werden können.

**Tabelle 1: Baugruppen des Sensorsystems und mögliche Verifikation ihrer Funktionalität**

Bauteil	Funktion	Verifikation	beteiligte Baugruppen
Potentiometer	Bereitstellung Potential (Scann)	Messung der Sensorchipkennlinie Lumineszenz in Abhängigkeit des angelegten Potentials	Sensorchip, UV-LED, PMT
Sensorchip	sensitive Schicht	Messung der Sensorchipkennlinie Lumineszenz in Abhängigkeit des angelegten Potentials	Potentiometer, UV-LED, PMT
Sensorchip	sensitive Schicht	Lumineszenz in Abhängigkeit der Anregungsenergie der UV-LED	UV-LED, PMT
optisches System	PMT	Anregung durch LED Lichtpulse führen zu Signalpulsen am PMT	UV-LED
optisches System	UV-LED	Erhöhung des Betriebsstroms der UV-LED führt zur Erhöhung des PMT Signals	PMT

Voraussetzung für ein Sensorsystem, das möglichst lange ohne Kalibrierung und Wartung funktioniert, ist die Ermittlung des Kennlinienfeldes des Sensorchips. Ist dies bei der Inbetriebnahme hinterlegt, kann über eine geeignete Messung und Signalauswertung sowohl eine Veränderung der sensitiven Schicht berücksichtigt, als auch eine Veränderung der Anregungsintensität der UV-LED (Drift) kompensiert werden. Die folgende Abbildung zeigt die PMT-Signal / Potential (Bias voltage) Kennlinien von drei unterschiedlichen Sensorchips bei gleicher Anregungsintensität (LED-Strom). Kommt es zu einer Veränderung der sensitiven Schicht während der Betriebszeit wird dies in der Steigung der Kennlinie widerspiegelt. Verringert sich die Anregungsintensität durch eine Drift der UV-LED verändert dies den Absolutwert des PMT Signals und die Signaldifferenz zwischen minimalem und maximalem Potential (im Bild „bias voltage“ / x-Achse).

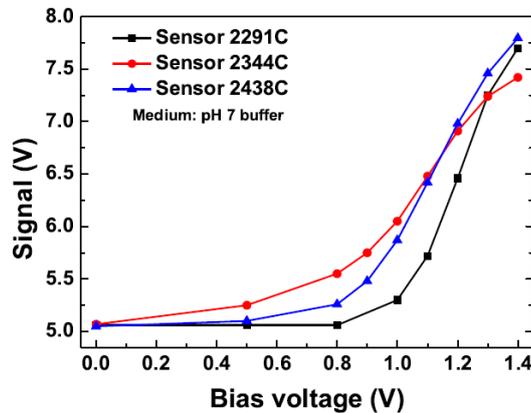


Abb. 6: Signal/Potential (Bias voltage) Kennlinien von drei unterschiedlichen Sensorchips bei gleicher Anregungsintensität (LED-Strom);

Ein großer Vorteil für den Selbsttest ist die Möglichkeit die Anregungsintensität über den eingebrachten LED Strom ( $I_{LED}$ ) zu variieren. Betreibt man das Sensorsystem mit drei unterschiedlichen Anregungsintensitäten (hier z.B. 500 mA, 420 mA und 360 mA) kann man über die Unterschiede im Detektorsignal eine Aussage über die Funktionalität der UV-LED machen und ihre restliche Lebensdauer berechnen. In der folgenden Abbildung ist dies an Hand von Messungen mit unterschiedlichen Anregungsintensitäten dargestellt. So ergibt ein UV-LED Strom von 500 mA bei 0.0 V Biasspannung eine Signalantwort von etwa 6.25 V am Detektor, wobei man mit einem Strom von 360 mA nur noch ein Sensorsignal von 4.5 V am Detektor erzielt. Mit Abnahme der Lebenszeit der UV-LED wird das absolute Detektorsignal immer schwächer werden und die Differenz des Messsignals bei den beiden Stromstärken immer geringer.

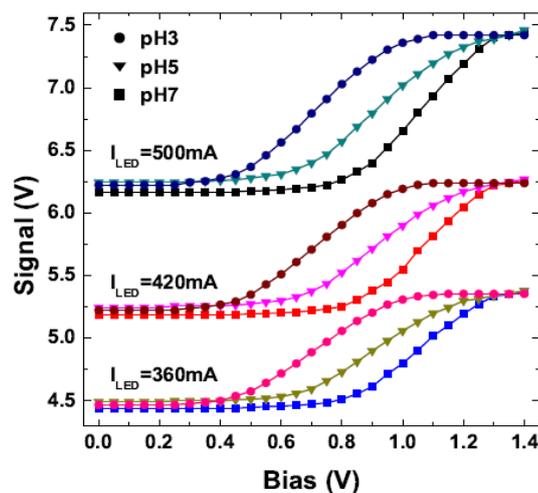


Abb. 7: Signal/Potential (Bias voltage) Kennlinien eines Sensorchips bei drei Anregungsintensitäten (LED-Strom) und drei unterschiedlichen pH Werten;

Betrachtet man die Signal/Potential Kennlinien in der Abbildung oben, so ist deutlich zu erkennen, dass die unterschiedlichen Anregungsintensitäten keinen Einfluss auf die Sensorantworten bei unterschiedlichen pH Werten haben. Um dies besser darstellen zu können wurden die Kennlinien oben zuerst differenziert und danach auf den Punkt der größten Steigung normiert. Das Ergebnis dieser Signalanalyse ist in der folgenden Abbildung (links) dargestellt. Man kann erkennen, dass die Wendepunkte der Kennlinien mit unterschiedlichen Anregungsintensitäten exakt zusammenfallen und somit der Ort (Bias [V]) der größten Steigung der einzelnen Kennlinie auch immer einem absoluten pH Wert entspricht (Abbildung unten rechts).

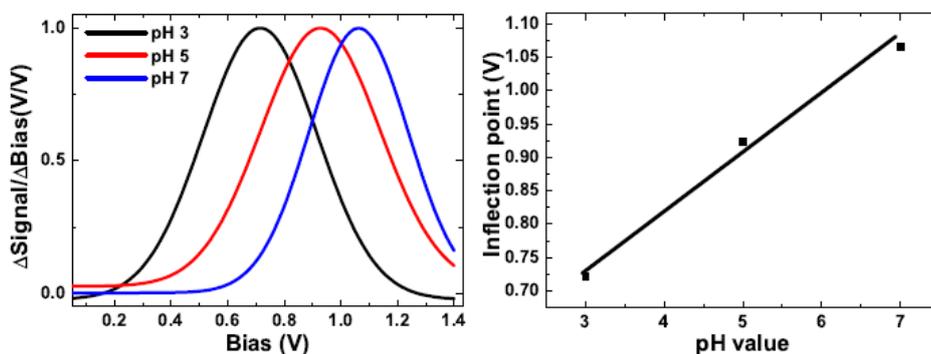


Abb. 8: Signal/Potential (Bias voltage) Kennlinien eines Sensorchips bei drei Anregungsintensitäten (LED-Strom) und drei unterschiedlichen pH Werten;

Über diesen aufgezeigten Zusammenhang zwischen Wendepunkt ( $\Delta\text{Signal}/\Delta\text{Bias}$ ) und absoluten pH Wert könnte man über geeignete Signalauswertung in der Lage sein, ohne Verwendung von mitzuführenden Flüssigkeiten, den pH Wert absolut zu messen, und das Sensorsystem kalibrieren zu können.

Die Arbeiten am pH - Sensorsystem wurden zum 31.09.13 eingestellt.

## **B - Sensorsystem zur Überwachung der Wasserstoffkonzentration in unmittelbarer Umgebung der Brennstoffzelle**

### **1.4 Spezifikationserstellung**

In Zusammenarbeit mit den Flugzeugherstellern und den Verbundpartnern wurden die Sensoranforderungen definiert. An erster Stelle steht die Definition der erforderlichen Sensitivität, Messbereich, Temperaturbereich, zeitliches Ansprechverhalten, Sensorstabilität und Möglichkeit zum Funktionstest. Daneben sind eine Reihe weiterer Eckpunkte zu definieren, wie Temperaturzyklen, Vibrationen, Größe, Gewicht, Leistungsbedarf, Möglichkeit der Sensorvernetzung und angestrebte Wartungsintervalle.

Dieses Arbeitspaket bildet die Grundlage für die Auswahl der erfolgversprechendsten Technologie. In die Bewertung fließt mit ein, dass, soweit verfügbar, möglichst ausgereifte Technologien zum Einsatz kommen sollen und eine Weiterentwicklung zu einem flugfähigen System möglich sein muss. Für das Sensorsystem wurde ein Pflichtenheft erstellt, das die speziellen Anforderungen (Luftfahrt und Brennstoffzelle) berücksichtigt. Im Anhang II/III sind die wichtigsten Spezifikationen für die zwei Anwendungen (Airbus / Diehl) aufgeführt.

### **1.5 Auswahl der Mechanismen und Festlegung der Sensorparameter**

In diesem Arbeitspaket wurde der Sensormechanismus ausgewählt, um die Messaufgabe optimal erfüllen zu können. Zum Beispiel kann die Wasserstoffkonzentration über unterschiedliche Detektionsprinzipien festgestellt werden. Für die ausgewählte Messaufgabe und deren spezifische Anforderungen werden unter Berücksichtigung kommerziell verfügbarer Technologien die geeigneten Messprinzipien ermittelt. Bestehende Messmethoden wurden analysiert und bewertet.

Nachdem die technischen Anforderungen an das Sensorsystem im Pflichtenheft TX4BC-2014-184 zusammengetragen wurden, wurde untersucht, ob sich das verfolgte Messprinzip der Lumineszenzverstärkung von InGaN Nanodrähten zur Erfüllung der beiden anvisierten Applikationen und ihrer Konzentrationsbereiche eignet.

Um das Messprinzip mit einem kommerziell erhältlichen Sensorsystem vergleichen zu können wurde analysiert, welcher COTS Sensor sich für die beiden Applikationen (Brennstoffzelle Ersatz APU/Airbus Operations und Brennstoffzelle Einsatz in der Galley/Diehl Aerospace) eignet. Hierfür wurde der HLS-440 der Firma Applied Sensor ausgewählt. Es handelt sich hierbei um einen H<sub>2</sub> Leakage Sensor, der vornehmlich im Automobilbau eingesetzt wird.

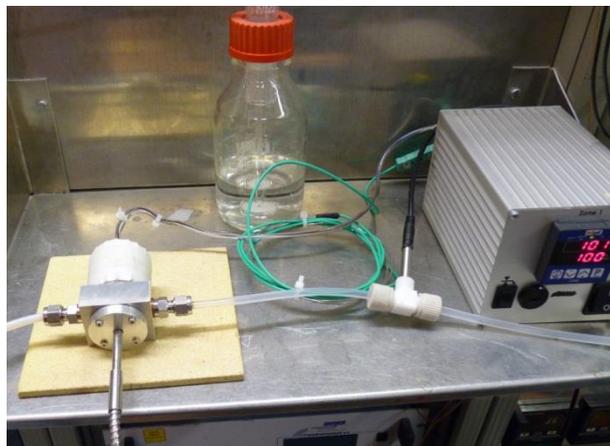


Die Temperatur des Sensorhalters wird durch einen Temperatursfühler gemessen und an ein Steuergerät weitergegeben. Das Steuergerät aktiviert die Heizpatrone solange, bis die gewünschte Temperatur vom Temperatursfühler gemessen wird. Die aktuell vorliegende Temperatur kann an einem Display eingestellt und abgelesen werden.



*Abb. 11: Foto Temperaturregler*

Die folgende Abbildung 12 zeigt das Labormuster im Gaslabor. Zur besseren Ausleuchtung des Sensorchips wurde nun eine Vorderseitenbeleuchtung gewählt. Die gewünschte Hintergrundfeuchte wird während der Messung mit Hilfe eines Feuchtesensors und eines Dampfdrucksättigers eingestellt.



*Abb. 12: Foto Messaufbau im Gaslabor (v.l. Labormuster, Dampfdrucksättiger, Feuchtesensor, Temperaturregler)*

## 1.7 Messergebnisse mit dem Labormuster bei unterschiedlichen Gasatmosphären

Nach der Fertigung des Labormusters wurde dessen Funktionalität im Labor überprüft. Für die vorliegenden Anwendungen der Projektpartner wurde in einem Schnelltest untersucht, welche Sensorantwort die einzelnen Sensorschichten bei unterschiedlichen Wasserstoff-konzentrationen liefern (cH<sub>2</sub> zwischen 0,1 vol% und 2,0 vol%). Der Prüfhintergrund war trockene synthetische Luft (SL). In Abhängigkeit ihrer Funktionalität wurden die sensitiven Schichten bei unterschiedlichen Betriebstemperaturen gemessen (RT, 50°C, 80°C, 100°C).

**Tabelle 2** fasst die durchgeführten Messungen zusammen.

Sensor	T [°C]	$\Delta U$ [mV] c 0,1%	$\Delta U$ [mV] c 1%	$\Delta U$ [mV] c 2%
110210_Pt	80			2800
190810_Pt	50			400
030810_Pt	50		40	180
280510_Pt	50		40	80
	80		30	60
270710_Pt	50		30	70
	80		70	160
	100		150/260	250/300
100210_Pt	50	280	390	580
	80	250	390	470
190410_Pt	80	80	230	340
110210_Pt_S	80	115	225	300
010410_Pt_S	RT	200	450	580
	50	170	370	470
	80	150	300	380
190410_Pt	RT	200	470	610
	50	180	380	480
	80	110	150	180

## 1.8 Aufbau Demonstrator

Gemäß AP 2.1 „Demonstration“ des Projekts wurde ein Demonstrator gefertigt. Ziel des Demonstrators war es ein Sensorsystem mit kompakteren Abmessungen im Gegensatz zum Labormuster und eine Integration von Optik und Messkammer in ein Gehäuse zu erzielen.

Die folgende Abbildung zeigt den schematischen Aufbau des Demonstrators. Die Lumineszenzanregung erfolgt wie beim Labormuster durch eine UV Power LED (365 nm). Ein Bandpassfilter (330-380 nm) beschränkt die Anregungsenergie auf einen schmäleren Bereich als es das LED Spektrum vorgibt und ein Strahlteiler lenkt das Anregungslicht auf den GaN/InGaN Nanodraht. Dieser ist mit einer 6 nm dicken Kathalysatorschicht aus Platin versehen. Eine Linse ermöglicht eine flächige Ausleuchtung des 10 x 10 mm großen Transducers um eine größtmögliche

Lichtausbeute zu erhalten. Die Photolumineszenz wird je nach Gaskonzentration in der Messkammer verringert und dieses Photolumineszenzlicht wird durch den Strahlteiler (Hochpass ca. 425 nm) transmittiert. Ein letzter Bandpassfilter (465 - 555 nm) stellt sicher, dass kein parasitäres Anregungslicht, sondern nur Photolumineszenzlicht auf die nachfolgend geschaltete Quadrantphotodiode fällt. Letztere liefert das Messsignal für ein DAQ System.

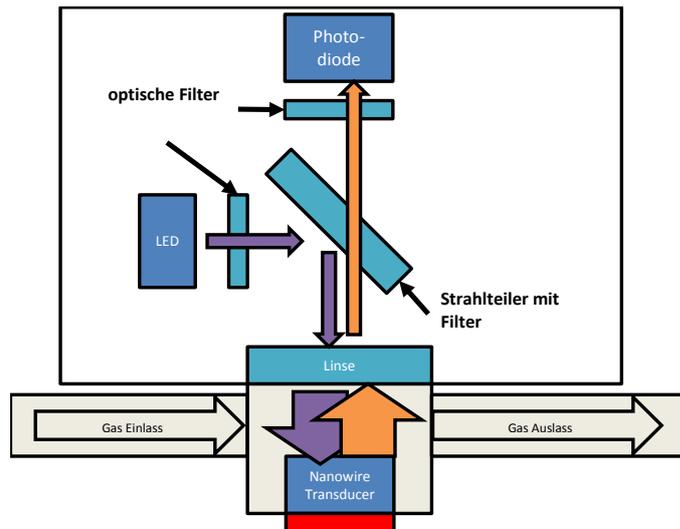


Abb. 13: Schematischer Aufbau des Demonstrators

Abbildung 14 zeigt eine Schnittdarstellung des Demonstrators und seine innenliegenden Komponenten. Neben den oben genannten optischen Filtern befinden sich zusätzlich Linsen vor Photodiode und LED um den Strahlengang zu optimieren. Der Silizium Transducerchip befindet sich auf einem Kupferträger welcher mittels eines PTC Widerstandsheizers beheizt werden kann. Dies erfolgt mit einem Eurotherm-Regler und ermöglicht den Betrieb des Sensors bei unterschiedlichen Temperaturen.

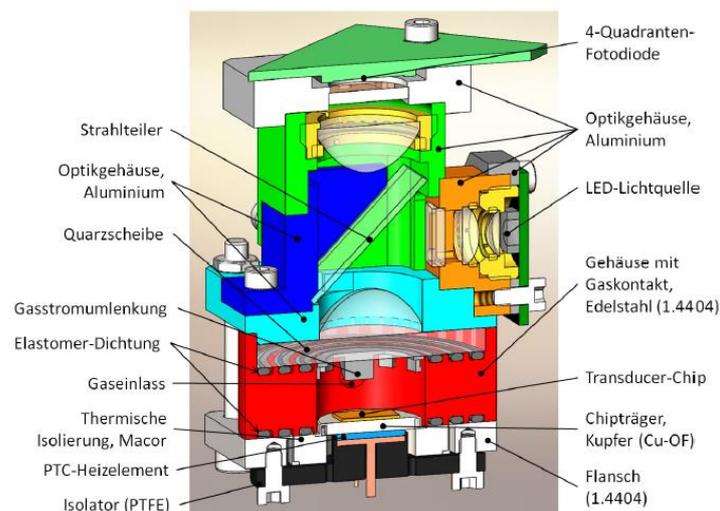


Abb. 14: CAD Darstellung des Demonstrators im Schnittbild

Das komplette Messsystem ist in den Abbildungen 15 und 16 dargestellt und beschrieben. Teflonschläuche verbinden die Messkammer mit der Gasversorgung des Gasmessplatzes um eine Beaufschlagung mit Prüfgas zu gewährleisten.

Abbildung 16 zeigt das System im geöffneten Zustand; in diesem Zustand kann der Transducer gewechselt werden, welcher von Federklammern an die beheizbare Kupferhalterung gedrückt wird. Eine dreifache O-Ringdichtung sorgt für eine bestmögliche Abdichtung der Messkammer.

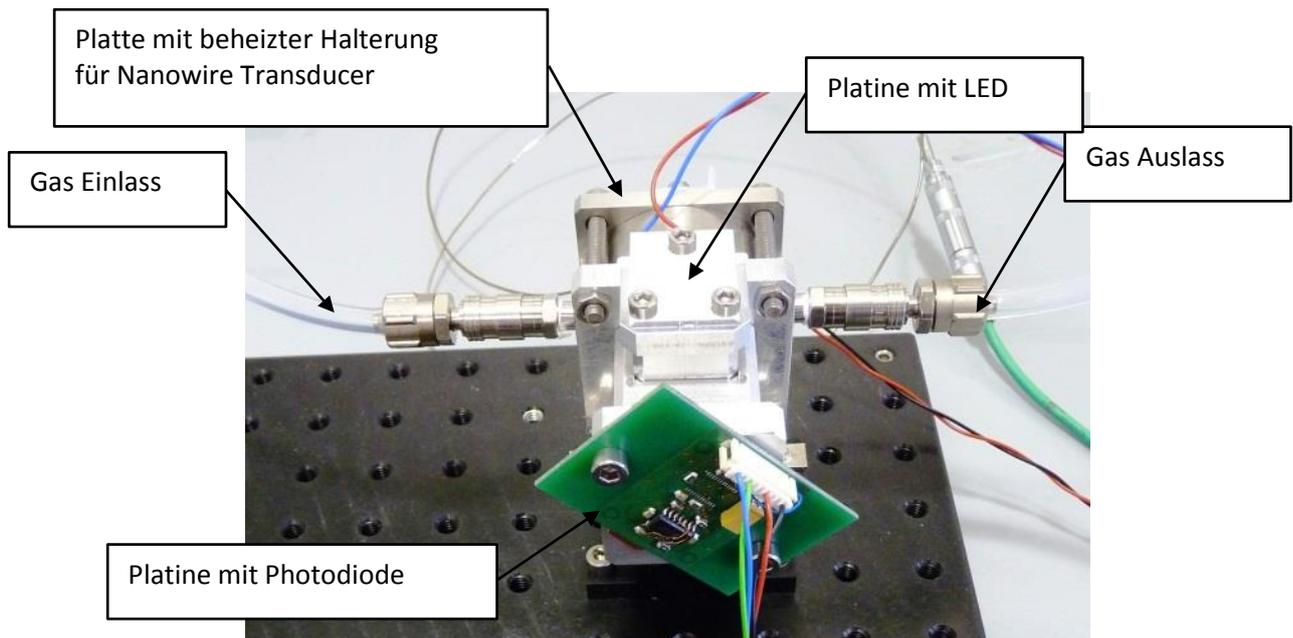


Abb. 15: Demonstrator zusammengebaut

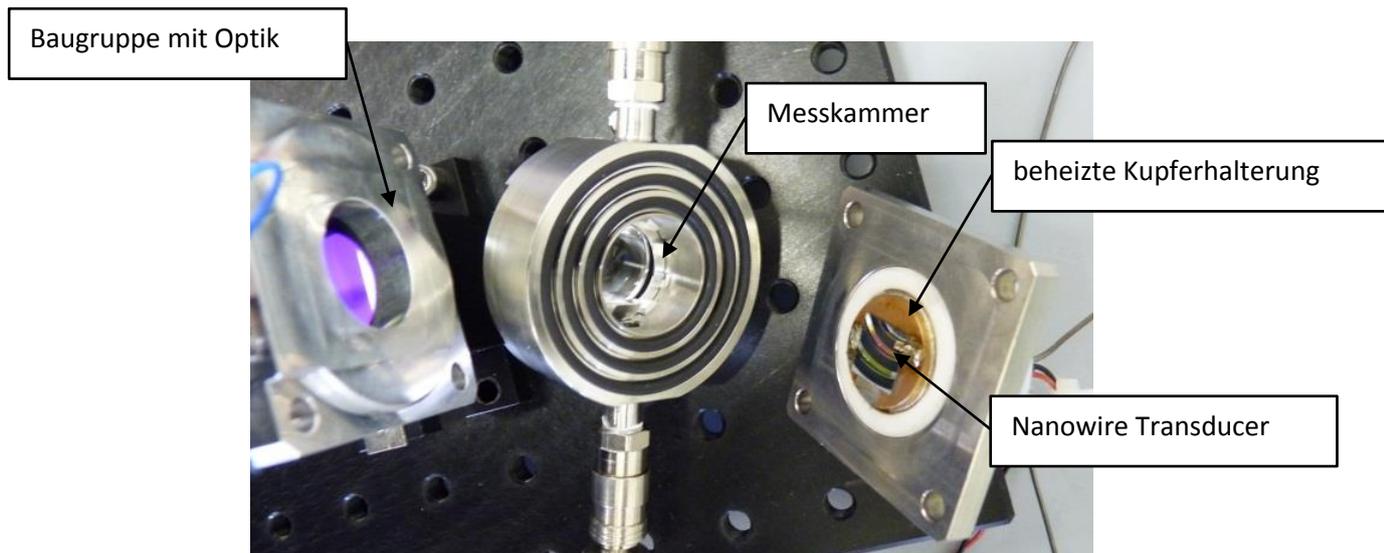


Abb. 16: Demonstrator geöffnet mit freiliegendem Nanodraht Transducer

## 1.8.1 Komponenten

Die wesentlichen Komponenten für den Betrieb des Demonstrators sind ähnlich zum Labormuster gewählt:

- Anregungs-LED (365nm)
- LED Konstantstromquelle (geeignet für gepulsten und Dauerbetrieb)
- Photodiode (Vierquadrant von Hamamatsu)
- Heizer PTC Element mit Eurothermregler (ermöglicht den Betrieb von Raumtemperatur bis etwa 180°C)
- NI 6009 DAQ: LabView basierter Betrieb des Sensors. Pulsgeber für LED und Datenerfassung werden von der Software getriggert. Substrattemperatur kann per Software vorgegeben werden.

## 1.8.2 Vorversuche und Vergleich von Demonstrator mit Labormuster

### Vergleich Labormuster mit Demonstrator

Anregungs- und Photolumineszenzlicht wird beim Labormuster mittels eines Lichtwellenleiters eingekoppelt. Da ein nicht unwesentlicher Teil des Anregungs- und Photolumineszenzlichtes beim Weg durch den Lichtwellenleiter und beim Ein-/Auskoppeln in und aus der Faser verloren geht wird eine zweite Anregungsquelle für das Labormuster verwendet. Beim Demonstrator wird auf einen Lichtwellenleiter verzichtet was sich in einer deutlich erhöhten Lichtintensität am Detektor bei vergleichbarer Anregungsintensität bemerkbar macht. Dies erlaubt die Verwendung von Photodioden als Detektor während beim Labormuster ein um Größenordnungen sensitiverer Photomultiplier verwendet werden muss. In Tabelle 3 sind die wesentlichen Komponenten der Optik von Demonstrator und Labormuster dargestellt. Der Demonstrator kann testweise auch mit einem Photomultiplier betrieben werden, dazu muss man allerdings die LED Intensität reduzieren und die Sensitivität des Photomultipliers per Widerstandsbrücke verringern. Zusammenfassend kann man sagen, dass der Vorteil des Demonstrators ein effektiverer Transport des einfallenden und abgestrahlten Lichts ist. Man kann anstelle eines sehr empfindlichen Photomultipliers eine vergleichsweise günstige Photodiode verwenden. Alternativ kann man die Anregungsleistung um Größenordnungen reduzieren und somit die Leistungsaufnahme des Sensors optimieren.

Um das optische System zu testen wurden Gasmessungen mit beiden System durchgeführt wobei der Gasresponse auf O<sub>2</sub> mit N<sub>2</sub> Hintergrund als Vergleichsgröße dient. Drei Konfigurationen wurden miteinander verglichen wie sie in Tabelle 3 aufgelistet sind.

**Tabelle 3: Vergleich optischer Komponenten zwischen Demonstrator und Labormuster**

	Konfiguration 1: Demonstrator PMT	Konfiguration 2: Demonstrator PD	Konfiguration 3: Labormuster
Anregung	LED	LED	LED (zweifach)
Lichtleitung	Strahlteiler	Strahlteiler	Glasfaser
PL Detektion	Photomultiplier	Photodiode	Photomultiplier

### Messungen:

Zur qualitativen Beurteilung der Optik des Demonstrators wurden Gasmessungen mit unbeschichteten Nanowire Transducern durchgeführt. Diese Transducer reagieren Photolumineszenz-reduzierend auf oxidierende Gase wie Sauerstoff, NO<sub>2</sub> oder O<sub>3</sub>. Erst eine katalytische Platinschicht macht den Transducer sensitiv auf Wasserstoff. Um jedoch die Optik allein zu beurteilen reicht eine Messung mit synthetischer Luft mit Stickstoffhintergrund aus.

In den Abbildungen 17 bis 19 sind die Gas-Response der unterschiedlichen Systeme grafisch dargestellt. Nach jedem Gaspuls (O<sub>2</sub>) folgt ein Spülschritt mit reinem Stickstoff. Für die Auswertung wurden die Kurven auf das Signal bei Nullgas (hier Stickstoff) normiert. Ein Gasresponse berechnet sich mit:

$$\Delta R = \left| \frac{V_{N_2} - V_{O_2}}{V_{N_2}} \right|$$

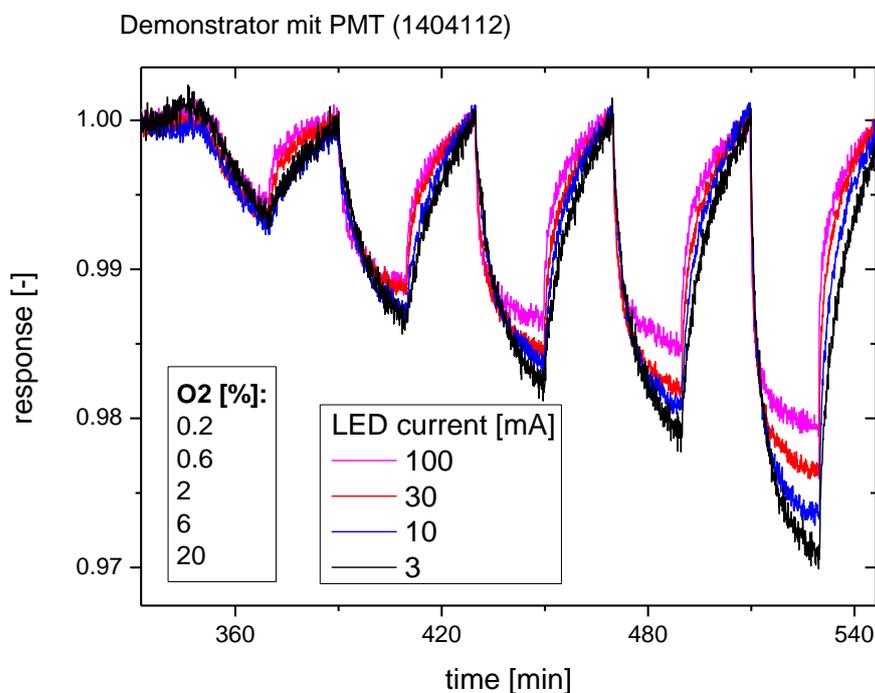


Abb. 17: Demonstrator mit Photomultipliertube als Detektor (Konfiguration 1) bei unterschiedlichen LED Anregungsintensitäten. Substrattemperatur  $T = 25^{\circ}\text{C}$ . O<sub>2</sub> Konzentrationen 0.2 % bis 20 %.

Demonstrator mit Photodiode (1404112)

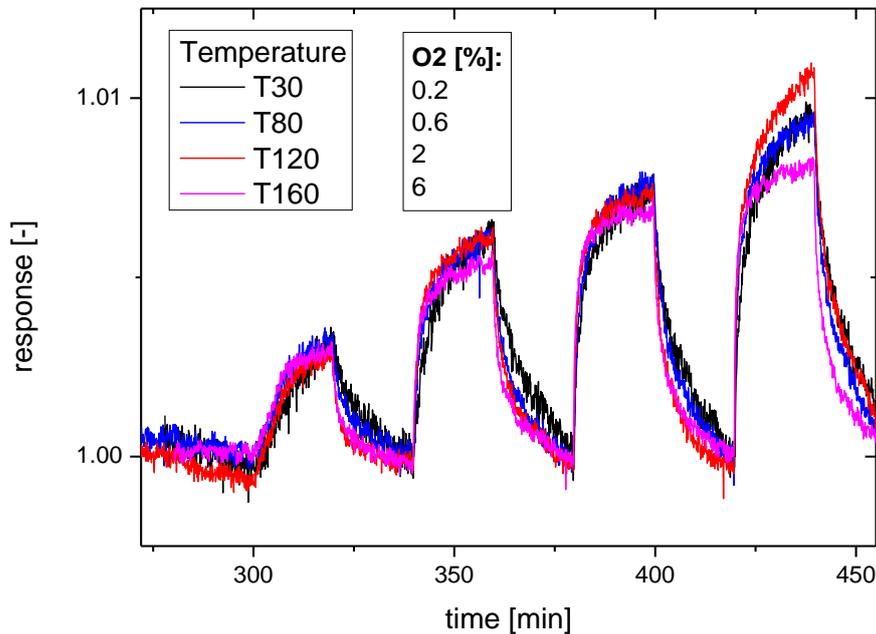


Abb. 18: Demonstrator mit Photodiode als Detektor (Konfiguration 2). Bei Sauerstoffbeaufschlagung erhöht sich die Messspannung da die Elektronik der Photodiode ein invertiertes Signal liefert. Temperatur von Messsystem zwischen 30°C und 160°C. O2 Konzentrationen 0.2 % bis 6 %.

Labormuster mit PMT (1404110)

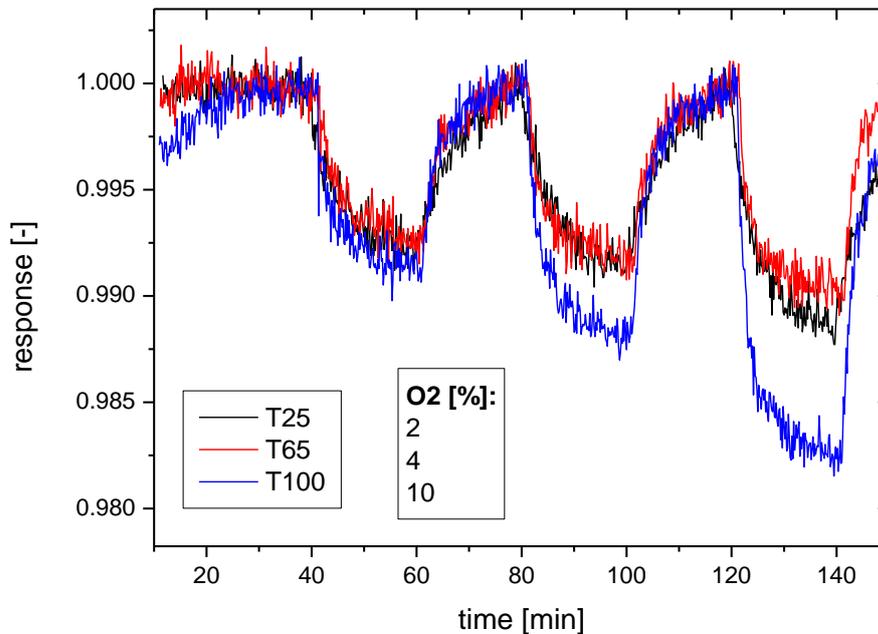


Abb. 19: Labormuster mit Photomultipliertube als Detektor (Konfiguration 3). Substrattemperatur zwischen 25°C und 100°C. O2 Konzentrationen 0.2 % bis 10 %.

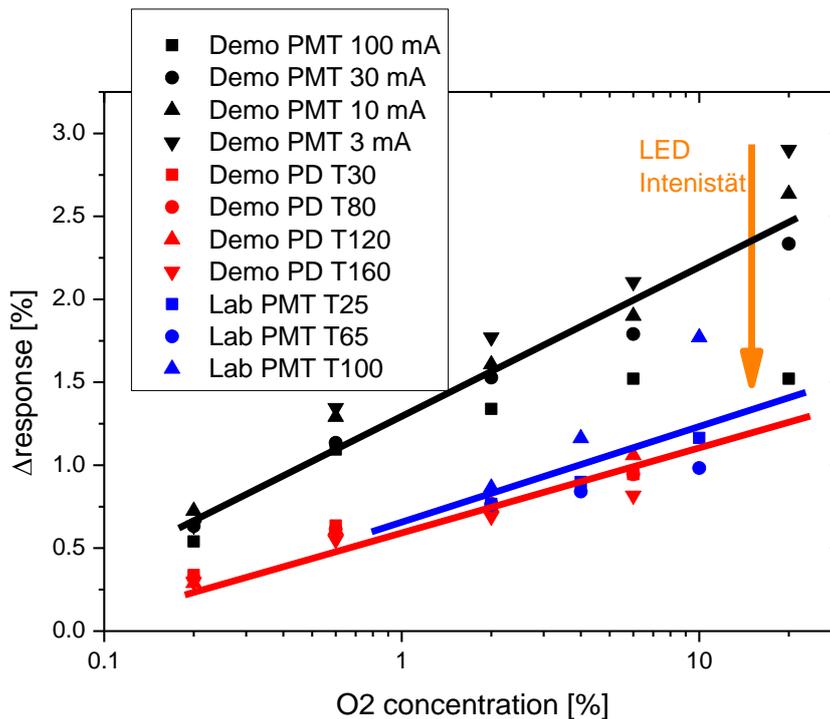


Abb. 20: Vergleich der Sensorantwort der unterschiedlichen Messsystemkonfigurationen.

Abbildung 20 zeigt den Vergleich der Messsysteme gegeneinander. Es zeigt sich, dass das System mit der schwächsten LED Anregung die größte Sensorantwort erzeugt. Dazu ist allerdings ein sensibler Detektor notwendig, in diesem Fall eine Photomultipliertube. Bei Verwendung einer deutlich günstigeren Photodiode ist ein deutlicher Anstieg der Anregungsintensität nötig um genügend Photolumineszenzlicht für die Detektion mit der Diode zu erzeugen. Beim Labormuster wird zwar auch ein Photomultiplier als Detektor benutzt, dieser Vorteil geht allerdings durch die Verwendung von Glasfasern für die Lichtleitung verloren. Ein erheblicher Anteil des Photolumineszenzlichts geht beim Ein- und Auskoppeln und im Lichtleiter selbst verloren weshalb mit hoher Intensität angeregt werden muss. Es zeigt sich, dass der Demonstrator mit Photodiode und das Labormuster mit Photomultiplier ähnliche Sensorantworten für Sauerstoff generieren. Betrachtet man nur Auflösung und Signalqualität, so wäre die teuerste Lösung, eine Kombination von LED und Photomultiplier im Demonstrator, die beste Lösung.

Bezüglich Rauschverhalten (siehe Tabelle 4) zeigen alle vorgestellten Varianten ähnliche Werte. Der Betrieb des Demonstrators mit einer Photodiode ist etwas besser als die Verwendung eines Photomultipliers, allerdings relativiert sich dies bei den besseren Responsewerten im Betrieb mit dem Photomultiplier. Das Signal zu Rausch Verhältnis bleibt im gleichen Größenverhältnis.

**Tabelle 4: Rauschwerte (Standardabweichung) der Detektoren der Messaufbauten**

	Demonstrator Photomultiplier	Demonstrator Photodiode	Labormuster mit Photomultiplier
Rauschen	$4-5 \times 10^{-3}$	$2-3 \times 10^{-3}$	$5 \times 10^{-3}$

## 1.9 Gasmessungen bezgl. Applikationen

Als Grundlage für die durchgeführten Messungen dienen die definierten Anforderungen, welche in den Anhängen (Anhang II/III) aufgeführt sind.

### 1.9.1 Messplatz

Die Messungen der Sensorsysteme wurden an einem Gasmessplatz bestehend aus Massenflußreglern und einer Gasversorgung mit maximal 5 Testgasen durchgeführt. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 21 dargestellt.

Da die Anforderungen einen weiten Konzentrationsbereich abdecken (2 ppm - 4% H<sub>2</sub>) ist eine umfangreichere Gasversorgung mit mehreren Massenflussreglern notwendig. Es können zeitgleich bis zu fünf unterschiedliche Prüfgasflaschen angeschlossen werden. Zusätzlich können zwei Leitungen mit wahlweise synthetischer Luft oder Stickstoff beaufschlagt werden. Jede Gaszuführung wird von zwei Massenflussreglern mit unterschiedlichen Arbeitsbereichen (10 / 100 / 1000 sccm) reguliert. Diese Kombination erlaubt eine fast beliebige Gasmischung mit Luft bzw. Stickstoffhintergrund. Mittels eines Dampfdrucksättigers kann das Gas angefeuchtet werden. Es kann ein Feuchtehintergrund von 0 bis etwa 90 Prozent relative Feuchte eingestellt werden. Mit Swagelokverschraubungen werden die zu testenden Messsysteme in den Prüfplatz integriert. Optional kann eine Vakuumpumpe und eine Druckregeleinheit verwendet werden. Je nach Qualität der Dichtungen des Messsystems können Drücke zwischen 100 mbar (absolut) und 2000 mbar (absolut) eingestellt werden. Druck, Temperatur und Feuchtesensoren überwachen den Betrieb des Prüfstands.

Neben Gasen können auch flüssige Stoffe verdampft und mitgemessen werden. Dazu wird ein geringer aber definierter Volumenstrom der Flüssigkeit mit Hilfe eines Spritzendesorbers verdampft und dem Gasstrom des Messplatzes zugeführt.

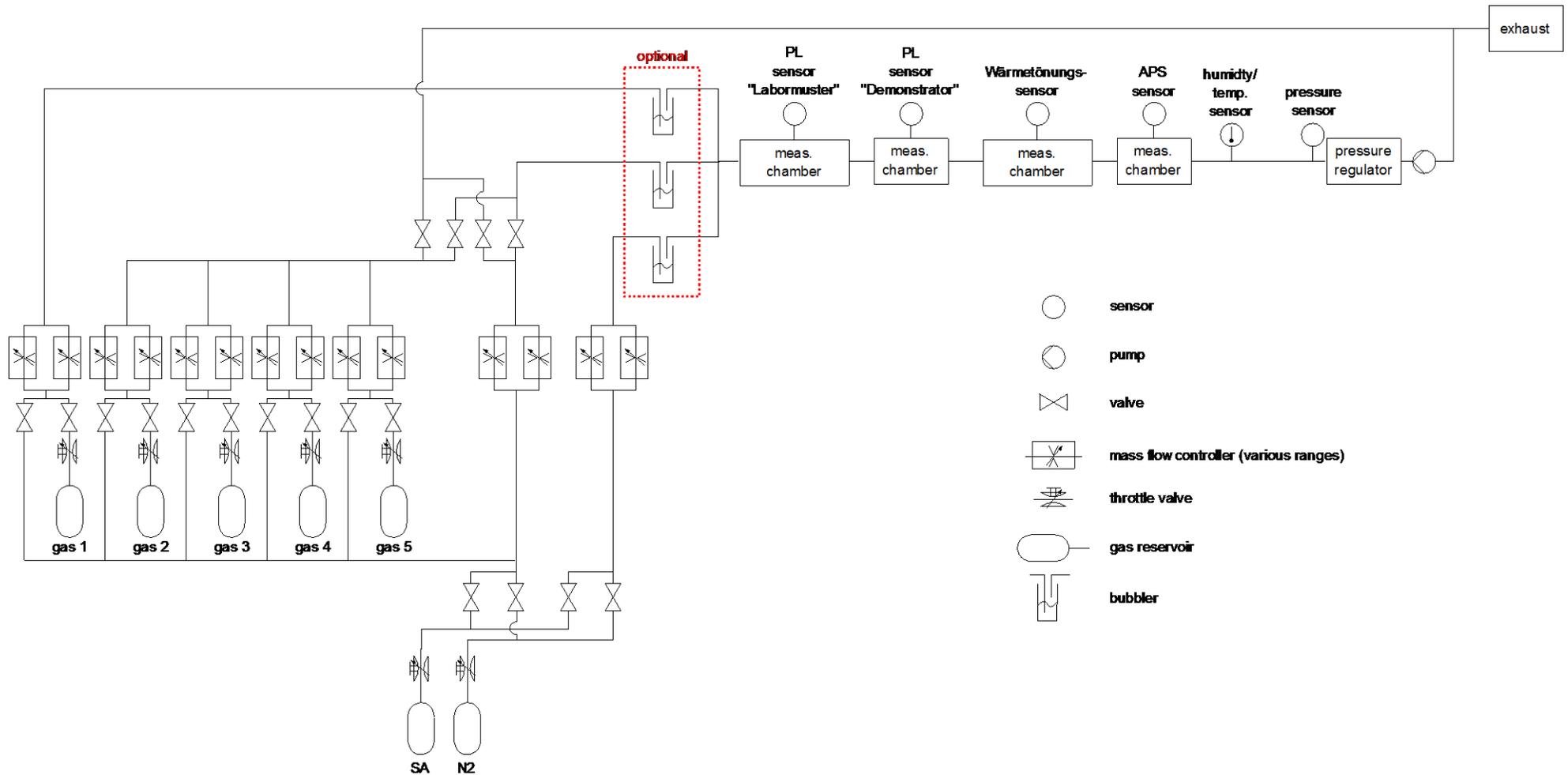


Abb. 21: Schema des Gasmessplatzes und der zu vermessenden Sensorsysteme für die Wasserstoffdetektion

## 1.9.2 Gasmessungen

Am Gasmessplatz von Airbus Group Innovations wurden Labormuster und Demonstrator des PL Quenching/Enhancing Sensors mit einem kommerziellen Sensor (Applied Sensors) und einem Wärmetönungssensor verglichen. Abb. 22 zeigt den schematischen Aufbau des Experiments. Ein System aus Prüfgasflaschen, Massenflussreglern, Druckreglern und Gaswaschflaschen erlaubt Messungen mit beliebiger Wasserstoffkonzentration mit variablen Hintergrunddrücken und Feuchtekonzentrationen. Für Benchmarks können in den Aufbau weitere Sensorsysteme mittels Teflonschläuchen hintereinander geschaltet werden.

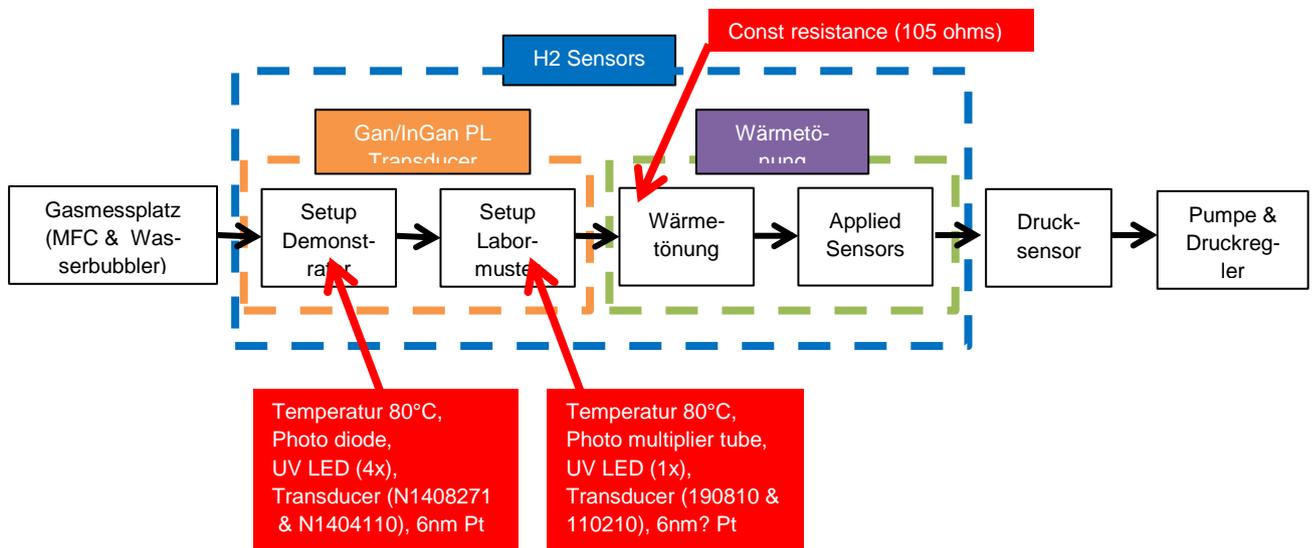


Abb. 22: Schematischer Aufbau des Experiments

Abb. 23 zeigt den experimentellen Aufbau der Sensorsysteme im Labor. Neben den zu untersuchenden Photolumineszenz H<sub>2</sub> Sensoren befindet sich ein kommerzieller Sensor von Applied Sensors und ein weiterer Wärmetönungssensor im System.

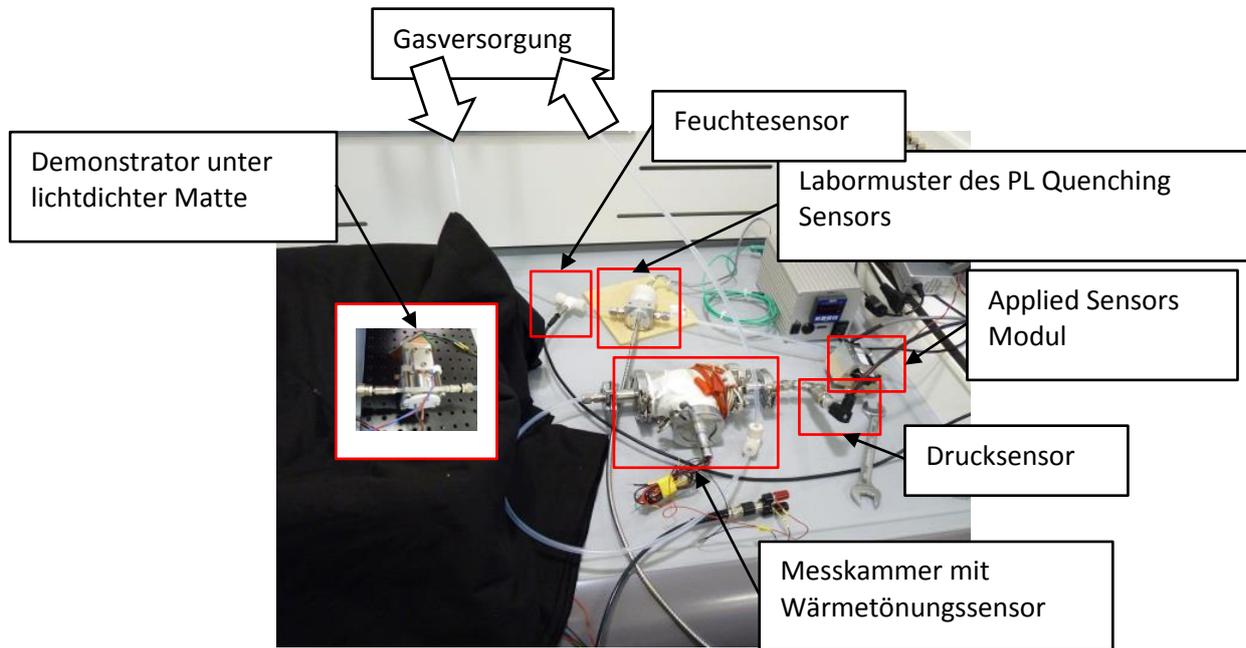


Abb. 23: Experimenteller Aufbau im Labor

Beim Vergleich von den optischen PL Sensoren und dem Sensorsystem von Applied Sensors muss beachtet werden, dass hier ein rein physikalisches System (Photolumineszenz und Wärmetönung) mit einem fertig kommerzialisiertem und optimierten Produkt mit Auswerteelektronik verglichen wird. Bzgl. des PL Sensors ist die Performance maßgeblich vom Transducer (Nanowire Chip) abhängig. In diesem frühen Schritt der Entwicklung des Sensors wurde auf eine Ausreizung des optischen Systems und der Elektronik verzichtet, da der Transducer selbst das größte Verbesserungspotenzial bietet

In Tabelle 5 sind die wichtigsten Anforderungen für das zu untersuchende Sensorsystem aufgelistet. Der Gasmessplatz wurde gemäß den Anforderungen programmiert um möglichst alle geforderten Testbedingungen herzustellen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 aufgelistet. Die Farben markieren dabei die erreichten Ziele (grün=OK, gelb = mit Einschränkungen, rot= problematisch). Eine Bewertung der Ergebnisse befindet sich im nächsten Absatz. Eine komplette Auswertung aller Sensorsysteme befindet sich im Anhang IV.

**Tabelle 5: Auszug aus den wichtigsten Anforderungen**

<b>Messbereich</b>		
Min H <sub>2</sub> Konzentration	2 ppm	
Max H <sub>2</sub> Konzentration	4% (Vol%)	wg. UEG
Messgenauigkeit	to be defined	
<b>Messumgebung</b>		
Temperatur	0°C - 100°C	bei Montage im Trolley
Druck	1 - 0,7 bar	Messbereich
	0,1 - 2 bar (3bar Airbus)	Belastbarkeit
Feuchte	bis zu 100% rel. Feuchte	Feuchteabhängigkeit
Querempfindlichkeit	Methan und Propandiol dürfen Messung nicht behindern	
Hintergrundgas	0,79% N <sub>2</sub> + 0,21% O <sub>2</sub> bis 0,79% N <sub>2</sub> + 0,21% CO <sub>2</sub> 5% O <sub>2</sub> – 20%O <sub>2</sub>	
EMV Verträglichkeit	-	
Messwertübertragung	to be defined (Spannung)	

Tabelle 6: Zusammenfassung der Messungen mit Labormuster und Demonstrator des PL Sensors im Vergleich mit einem Applied Sensors Modul (APS) und ein Wärmetönungssensor (WT)

		Photolumineszenz Sensor				APS	WT
		allg.	Labormuster	Labormuster	Demonstrator	Demonstrator	
			190810	110210	1409271	1404110	
<b>Transducer</b>							
<b>Messbereich</b>							
Min H <sub>2</sub> Konzentration	2 ppm	bedingt	50ppm				
Max H <sub>2</sub> Konzentration	4% (Vol%)	OK	OK	OK	OK	OK	OK
Messgenauigkeit	bei minimum		50+/-40%	10ppm+/-50%		200ppm+/-15%	OK
(nicht optimiert)	bei max		12000ppm+/-2.5%	12000ppm+/-0.7%		12000ppm+/-20%	OK
	signal to noise (bei 1%)						
<b>Messumgebung</b>							
Temperatur	0°C - 100°C						OK
Druck	1 - 0,7 bar (Messbereich)		Druckabhängig	Druckabhängig		OK	OK
	0,1 - 2 bar						OK
Feuchte	0-90%		Feuchteabh.	Feuchteabh.	Feuchteabh.	Feuchteabh.	OK
Querempfindlichkeit	Methan und Propandiol dürfen Messung nicht behindern		OK	OK	OK	OK	OK
Hintergrundgas	0,79% N <sub>2</sub> + 0,21% O <sub>2</sub> bis 0,79% N <sub>2</sub> + 0,21% CO <sub>2</sub>		OK	OK	OK	OK	OK
<b>Reaktionszeiten (s)</b>							
T65			5				
T90			25				

### 1.9.2.1 Druckabhängigkeit

Es wurden Versuche mit trockener synthetischer Luft als Hintergrundgas durchgeführt. Die Sensoren wurden mit unterschiedlichen Wasserstoffkonzentrationen beaufschlagt und das Experiment wurde mit unterschiedlichen Hintergründrücken wiederholt um den Einfluss von Druckschwankungen auf die einzelnen Sensoren zu untersuchen

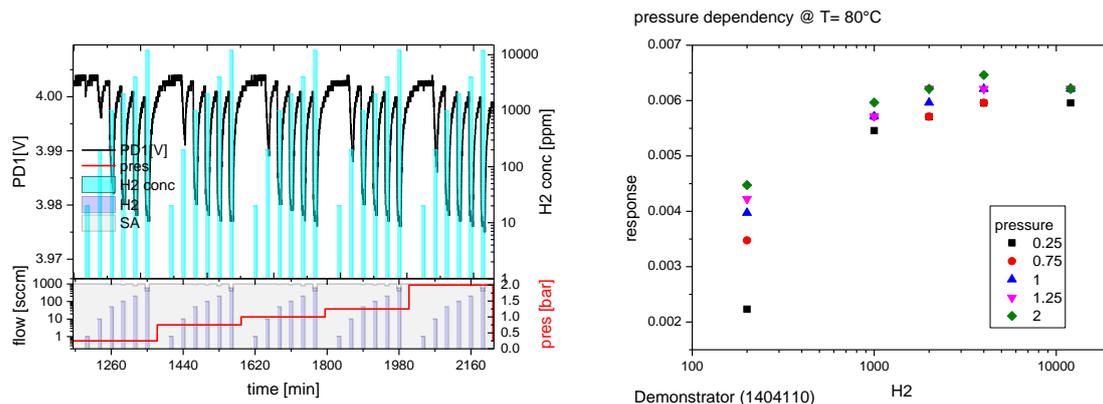


Abb. 24: links, Rohdaten und Übersicht über das Experiment; rechts, Signalauswertung; Demonstrator mit Transducer (1404110). Im oberen Konzentrationsbereich stabiler, druckunabhängiger H<sub>2</sub> Response.

Es zeigte sich, dass die Photolumineszenz der Nanoröhrchen sich bei unterschiedlichen Druckbedingungen verändert. Da sich unter Umständen auch die Basislinie bei Druckschwankungen verschiebt, verändert sich somit auch die relative PL-Änderung bei einem Wasserstoffgaspuls. Es gibt jedoch durchaus auch Transducer, die nur im geringen Maße anfällig auf Druckänderungen sind.

Der Sensor von Applied Sensors zeigte sich sehr stabil bei Druckschwankungen. Bei hohen Wasserstoffkonzentrationen zeigt das Messsignal allerdings eine leichte Streuung bei unterschiedlichem Hintergründruck. Beim Wärmetönungssensor ist die Streuung stärker ausgeprägt und zeigte sich konstant bei allen auflösbaren Konzentrationen. Eine Übersicht über alle Gasmessungen bezgl. Druckabhängigkeit der getesteten Systeme ist im Anhang IV dargestellt.

### 1.9.2.2 Feuchteabhängigkeit

Des Weiteren wurde der Sensorbetrieb bei unterschiedlichen Feuchtebedingungen getestet. Dazu wurde ein Teil des Testgases durch Bubblerflaschen mit deionisiertem Wasser geleitet und angefeuchtet. Die Hintergrundfeuchte wurde sukzessive von 0 bis 90% rel. Luftfeuchte erhöht. Die Versuche wurden zusätzlich bei unterschiedlichen Drücken wiederholt. (Details siehe Anhang IV)

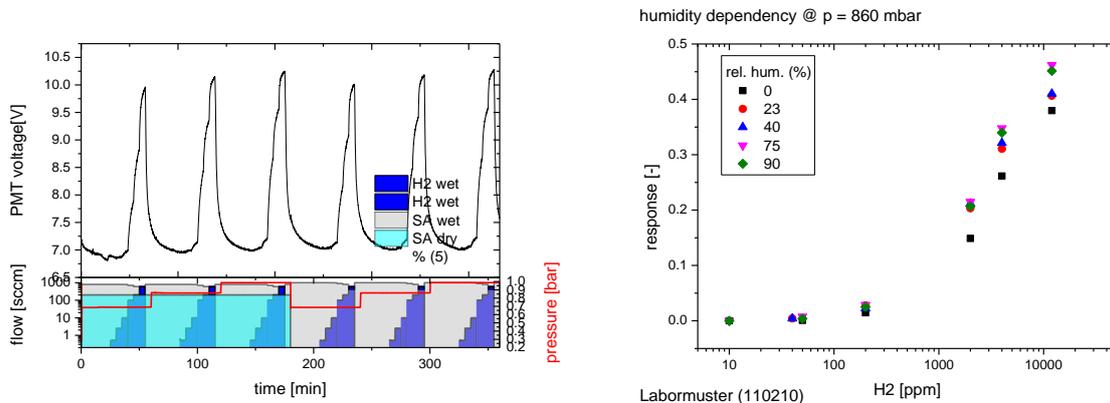


Abb. 25: links, Rohdaten und Übersicht über das Experiment; rechts, Signalauswertung; Wasserstoffpulse bei unterschiedlich starkem Feuchtehintergrund. Die ersten drei Wasserstofftreppen wurden bei geringer Feuchte, die letzten drei bei hoher Feuchte ausgeführt.

Es ergibt sich bei den PL Sensoren wieder ein ähnliches Bild wie bei der Druckabhängigkeit. Einige Transducer zeigen sich unbeeinflusst von der Hintergrundfeuchte andere jedoch zeigen eine deutlichere Abhängigkeit. Dies erfordert eine Selektion der Transducer für die Sensoranwendung. Eine mögliche Ursache für die Wasserempfindlichkeit könnte eine nicht 100% Platinabdeckung der Nanowires sein und damit eine lückenhafte Passivierung von Oberflächendefekten.

Im Vergleich dazu zeigt die Wärmetönung ebenfalls eine Anfälligkeit auf Feuchtevariation. Deutlich besser ist hier das kommerzialisierte Applied Sensors Gerät. Auch bei diesem Experiment lässt sich ein Transducer finden der ähnlich gut abschneidet wie ein kommerzialisierter Sensor. Eine Übersicht über alle Gasmessungen bezgl. Feuchteabhängigkeit der getesteten Systeme ist im Anhang IV aufgeführt.

### 1.9.2.3 Verdrängung von Sauerstoff durch CO<sub>2</sub>

Im Falle der Verdrängung von Sauerstoff (hier durch CO<sub>2</sub>) soll die Funktion der Sensoren gemäß den ermittelten Anforderungen nicht beeinflusst werden. Die PL Sensoren zeigen bei CO<sub>2</sub> Belastung einen leichte Veränderung in der Basislinie. Dadurch verschiebt sich auch der Wasserstoffresponse. Da manche Gase einen PL reduzierenden Effekt an blanken GaN/InGaN Nanowires zeigen wird vermutet, dass sich die Sauerstoffverdrängung hauptsächlich an Pt freien Nanowirestellen auswirkt. Somit könnte eine Optimierung der katalytischen Pt Beschichtung wiederum Abhilfe bei diesem ungewünschten Effekt verschaffen.

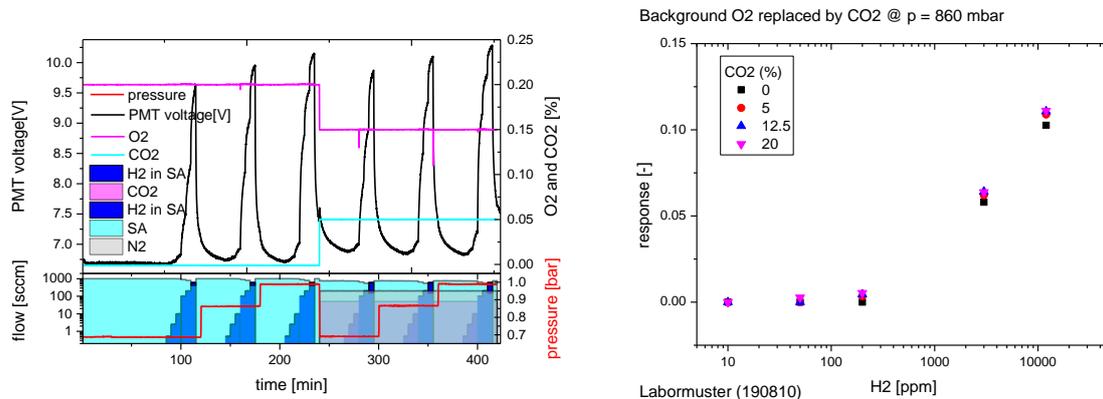


Abb. 26: links, Rohdaten und Übersicht über das Experiment; rechts, Signalauswertung; Sauerstoff wird sukzessive durch CO<sub>2</sub> verdrängt.

Drei der vier getesteten PL Transducer zeigten von Anfang an keine Querempfindlichkeit zu ansteigenden CO<sub>2</sub> Konzentrationen. Der Vergleich mit den anderen Sensoren zeigt allerdings, dass sich fehlender Sauerstoff (Reaktionspartner beim Wärmetönungssensor) auf den Gasresponse auswirkt. Ein Sensor der nicht auf eine Verbrennungsreaktion basiert, wie es der PL Sensor ist, zeigt bei einer optimierten Pt Oberfläche hier prinzipielle Vorteile.

Das Applied Sensors Modul hatte bei diesem Test die besten Eigenschaften. Nur bei annähernd sauerstoffleerer Umgebung und niedrigen Wasserstoffkonzentrationen kommt es zu einem abweichenden Messwert. Eine Übersicht über alle Gasmessungen bezgl. der Verdrängung von Sauerstoff durch CO<sub>2</sub> der getesteten Systeme ist im Anhang IV aufgeführt.

#### 1.9.2.4 Propandiol und Methan als Störgase

Im letzten Abschnitt wurde der Einfluss von Propandiol und Methan untersucht.

##### Propandiol:

Der Gashintergrund bei den Wasserstoffmessungen wurde sukzessive mit Propandiol angereichert. Es zeigte sich eine geringe Erhöhung des Lumineszenzsignals.

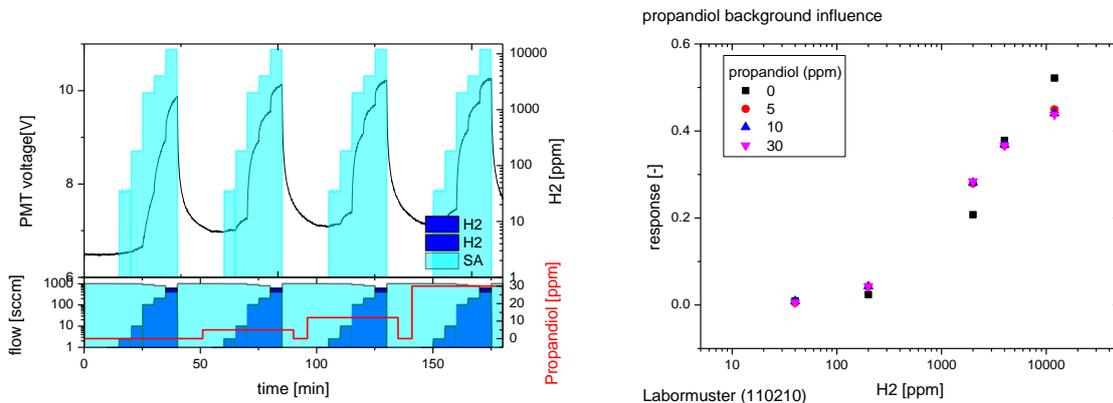


Abb. 27: links, Rohdaten und Übersicht über das Experiment; rechts, Signalauswertung; Wasserstoffpuls bei Propandiolhintergrund

Bei der Signalauswertung des Gasresponses zeigte sich eine leichte Streuung des Messwertes des Photolumineszenzsenors.

Die Wärmetönung zeigte sich bei diesem Versuch sehr anfällig. Es scheint, dass der Effekt der katalytischen Verbrennungswärme von der, durch Wasserstoff verbesserten Wärmeleitung dominiert wird. Das Vorzeichen des Messsignals drehte sich hierbei um.

Beim Sensorsystem von Applied Sensors konnte kein Einfluss von Propandiol auf das Messergebnis festgestellt werden.

**Methan:**

Analog zu den Untersuchungen mit Propandiol wurde der Einfluss von Methan auf den Wasserstoffresponse vermessen. Es zeigte sich ein ähnliches Bild wie bei Propandiol und somit eine geringe Erhöhung des Lumineszenzsignals.

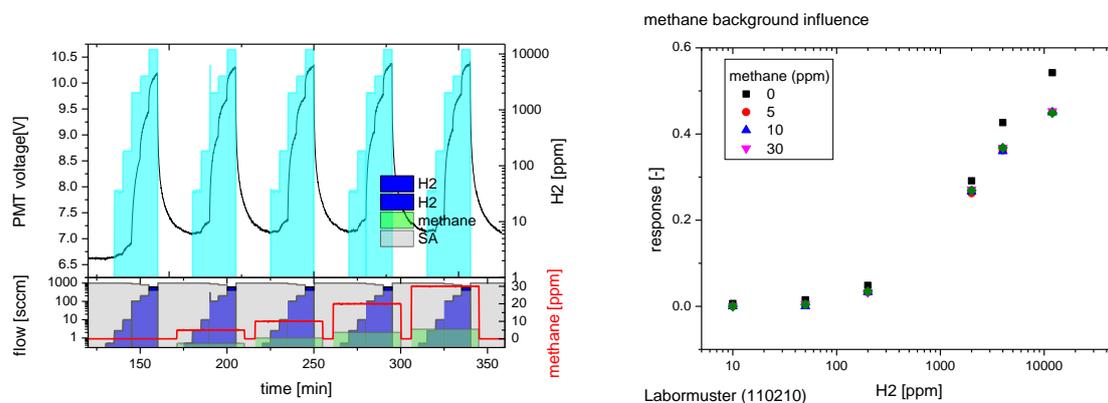


Abb. 28: links, Rohdaten und Übersicht über das Experiment; rechts, Signalauswertung; Wasserstoffpulse bei Methanhintergrund

Der Response der PL Sensoren zeigt hier allerdings eine geringe Abhängigkeit vom Methanhintergrund (bis 30 ppm). Deutlich stärker fällt allerdings die Abhängigkeit der Wärmetönung aus.

Das Messsignal des Applied Sensorsystems zeigt hingegen keine Abhängigkeit auf eine Anwesenheit von Methan. Eine Übersicht über alle Gasmessungen bezgl. der Störgase Propandiol und Methan der getesteten Systeme ist im Anhang IV aufgeführt.

### 1.9.2.5 Response Geschwindigkeit

Nachfolgende Messungen wurden durchgeführt um die Reaktionsgeschwindigkeit des Labormusters des optischen PL Sensors zu bestimmen. Um dies zu ermöglichen ist ein offener Aufbau des Labormusters nötig um die Sensorfläche freizulegen.

Es wurde ein sogenannter "moving gas outlet" Messaufbau verwendet. Abb. 30 zeigt wie zwei Düsen das Prüfgas auf die sensitive Schicht des Sensors blasen. Eine Drehscheibe mit einem halbkreisförmigen Schlitz sorgt für einen schnellen Schaltvorgang zwischen zwei Gaszuführungen. Ein Elektromotor sorgt dabei für den Wechsel zwischen beiden Schaltzuständen. Abb. 29 zeigt das Schemabild des Aufbaus mit dem es möglich ist eine annähernd stufenförmiges Gasprofil zu erzeugen.

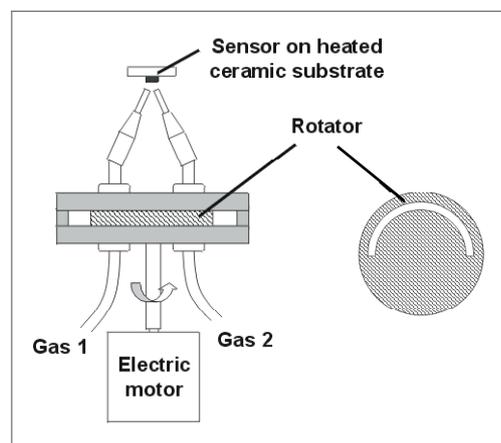


Abb. 29: Schema des „moving gas outlet“ Setups

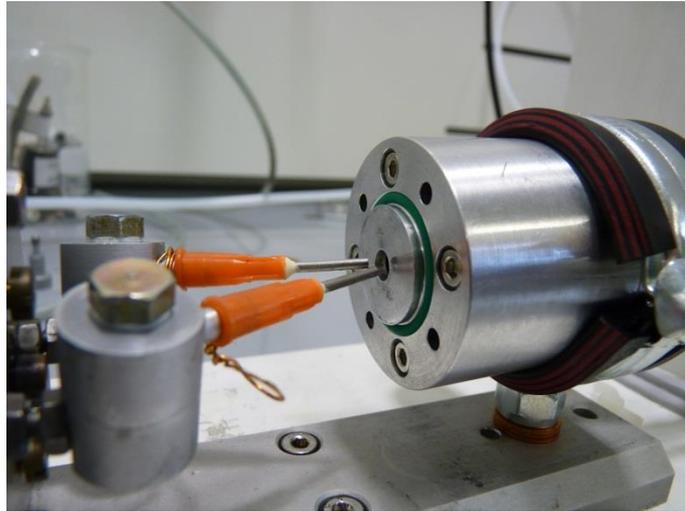


Abb. 30: "moving gas outlet" Laboraufbau

In Abb. 31 ist der zeitliche Verlauf der Photolumineszenz während des Wechsels von synthetischer Luft auf 2% Wasserstoff in synthetischer Luft dargestellt. Die Luftfeuchtigkeit beträgt etwa 3% rel. Feuchte.

Für die qualitative Beurteilung wurden der  $t_{60}$ -Wert (Zeit bis zum Erreichen von 60% des Sättigungswerts) und der  $t_{90}$  Wert (90% der Sättigung) bestimmt.

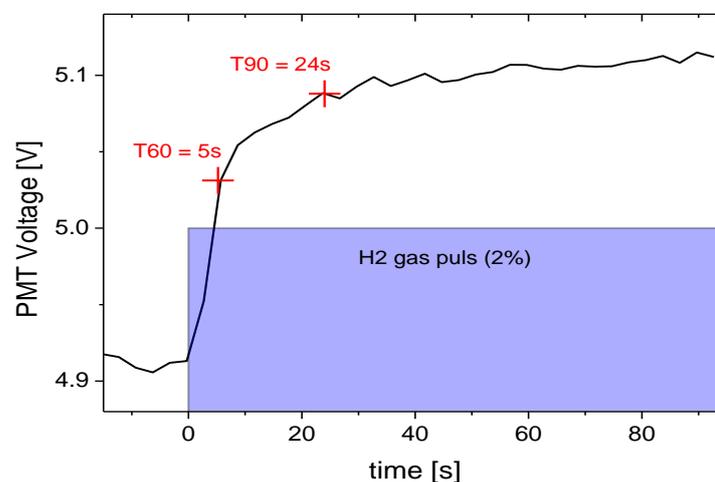


Abb. 31: Zeitlicher PL Verlauf beim Wechsel von synthetischer Luft auf 2% Wasserstoff

Abb. 32 zeigt  $t_{60}$  und  $t_{90}$  Werte bei zwei unterschiedlichen Sensortemperaturen und unterschiedlichen Gasflüssen. Bei optimalen Bedingungen sind  $t_{60} = 3$  s und  $t_{90} = 20$  s zu erreichen, dabei spielt die Sensortemperatur eine untergeordnete Rolle.

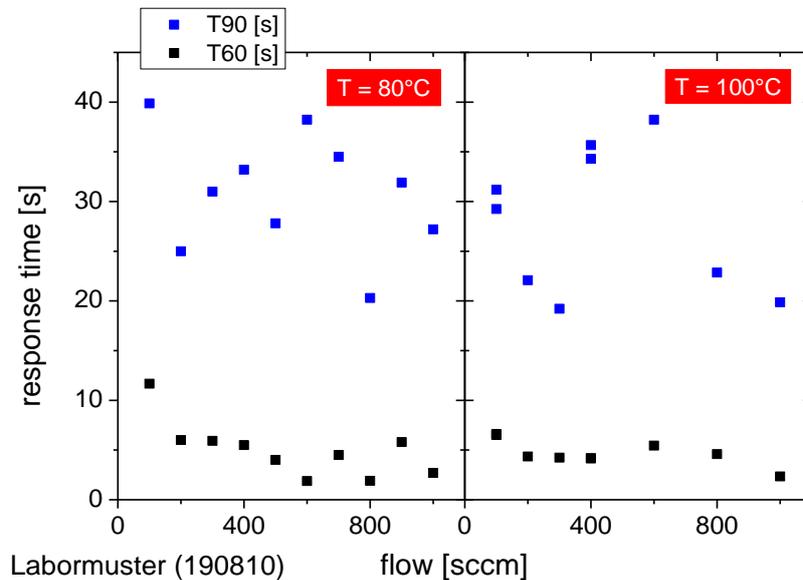


Abb. 32: Zusammenfassung der Ergebnisse bei 2 unterschiedlichen Sensortemperaturen und Gasflüssen

### 1.9.2.6 Zusammenfassung der Messergebnisse bzgl. PL Sensor

- **Allgemein:**

Die wesentliche Performance des Sensorsystems ist vom Transducer (Nanowire Chip) abhängig. Sowohl der Laboraufbau als auch der Demonstrator sind geeignete Aufbauten für den Betrieb des Sensors. Die Optimierung des Systems muss in erster Linie beim Transducer selbst vorangetrieben werden.

- **Messgenauigkeit:**

Die Messgenauigkeit ist ebenfalls im Wesentlichen vom Transducer beeinflusst. Transducer (110210) ist von den verwendeten Transducern am besten geeignet. Im unteren ppm Bereich zeigt er allerdings hohe Messgenauigkeit. Im Bereich über 10000 ppm Wasserstoff ist die Genauigkeit sehr gut. Weiterer Bedarf einer Optimierung des Transducers ist allerdings für eine Verbesserung des Systems notwendig.

Der hier verwendete Wärmetönungssensor und das Modul von Applied Sensors sind für kleine Wasserstoffkonzentration im unteren ppm Bereich nicht geeignet.

- **Robustheit bzgl. Druck:**

Die Sensoraufbauten sind robust genug um im Bereich zwischen 200 mbar bis 2000 mbar Absolutdruck betrieben zu werden. Es kann davon ausgegangen werden, dass auch bei 3 bar weder am Sensorsystem noch an den Nanowire Transducern Beschädigungen auftreten.

- **Druckabhängigkeit:**

Im vorgegeben Messbereich sind die Sensoren ohne weiteres zu betreiben. Das physikalische Messsignal, die Intensität des Photolumineszenzlichtes, kann bei einigen Transducern vom Umgebungsdruck abhängen. Für ein Sensorsystem mit PL Transducern ist es daher unabdingbar eine Selektion von weniger drucksensitiven Transducern vorzunehmen.

- **Feuchte:**

Hier ergibt sich ein ähnliches Bild wie bei der Druckabhängigkeit. Die Feuchteabhängigkeit kann von der Qualität der Pt Bedeckung des Transducers abhängen. Eine Selektion von geeigneten Transducern (+Pt) wird die Feuchteabhängigkeit auf ein vertretbares Minimum reduzieren.

- **Störgase**

Weder Methan noch Propandiol beeinflussten wesentlich die Messungen. Im Messbereich von Störgas < 100 ppm sind die getesteten PL Sensoren geeignet.

- **Sauerstoff-Verdrängung**

Wie bei der Feuchte kann eine Optimierung der Pt Bedampfung eine Abhängigkeit bzgl. der Sauerstoffverdrängung optimiert werden. Im Idealfall einer geschlossenen Pt Schicht sollte es keine Abhängigkeit mehr geben.

- **Reaktionszeiten**

Die Reaktionszeiten des PL Sensors sind durch Variation der Wachstumsparameter während des Herstellungsprozesses der Nanowire beeinflussbar. Es wird aktuell an einer Dotierung der Transducer gearbeitet um die Performance weiter zu erhöhen, bzw. die Reaktionszeiten zu verkürzen.

### **1.9.3 Resultat**

Im folgenden Abschnitt erfolgt eine Systemempfehlung, die für die vorgegebenen Einsatzzwecke im Flugzeug als sinnvoll erachtet wird:

#### **Brennstoffzelle für die Montage im Trolley:**

Kommerzielles Applied Sensors Modul: Da der Trolley nach jedem Flug ausgetauscht wird, ist die Anwendung weniger kritisch und somit kann auf orthogonale Redundanz (Messprinzip) verzichtet werden. Das Modul von Applied Sensors ist bereits kommerzialisiert und kann somit sofort eingesetzt werden.

#### **Brennstoffzelle im Flugsystem (APU Ersatz):**

Kombination von optischen PL System mit Selbsttestfähigkeit und dem Applied Sensors Modul. Neben der resultierenden Redundanz ergibt sich ein System aus Sensoren mit unterschiedlichen physikalischen Messprinzipien. Die Schwächen des einen Systems können durch das zweite System kompensiert werden. Zum Beispiel kann der PL Sensor für den unteren Konzentrationsbereich (unterer ppm Bereich) verwendet werden, während das APS Modul den hohen Konzentrationsbereich überwacht. Durch gegenseitigen Vergleich ist das Gesamtsystem zusätzlich selbsttestfähig. Das PL System muss allerdings für das nächste TR Level noch weiter entwickelt werden.

## IV. Verwertungsmöglichkeiten

Nachdem die Arbeiten am pH - Sensorsystem am 31.09.13 eingestellt wurden, konnte hier kein abschließendes Sensorsystemdesign realisiert werden. Nichtsdestotrotz sind die Arbeiten an diesem Sensor weit fortgeschritten. Erfolgt in naher Zukunft eine Priorisierung dieses Themas, kann sofort mit einem Know How Transfer begonnen werden. In diesem Fall kann ein Technologietransfer/Lizenzvergabe an die Firma AOA Gerätebau Gauting (Frischwasser/Abwassersystem AC) erfolgen, um ein flugtaugliches Sensorsystem zu entwickeln. Anstehende Arbeiten können ohne Verzug wieder aufgenommen werden.

Durch die Konzentration der Aktivitäten von Airbus Group Innovations auf die Wasserstoffsensoren konnten für die angestrebten Anwendungen im Flugzeug interessante Lösungsvorschläge erarbeitet werden.

Die Firma Parker wurde von AIRBUS mit der Entwicklung und Lieferung eines Brennstoffzellen Systems beauftragt. Die durchgeführten Arbeiten sind Grundlage für die Auslegung der H<sub>2</sub> Sensorik innerhalb dieses Subsystems.

Da weder Airbus noch die Firma Parker als Sensorsystemhersteller agieren können, muss ein verlässlicher Zulieferer identifiziert werden, der das sicherheitsrelevante Subsystem herstellt und der Fa. Parker zur Integration im BZ-System zur Verfügung stellt. Da die Fa. HUND GmbH in enger Zusammenarbeit mit AGI schon einen verbesserten Sensoraufbau realisieren konnte, empfiehlt sie sich auch als Zulieferer für das Subsystem. Nach einem Technologietransfer könnte die HUND GmbH die Produktion des Sensorsystems übernehmen und als Zulieferer für Parker fungieren.

Somit ist der nächste Schritt ein Technologietransfer an die Firma Parker (geeignete Kombination von Detektionsmethoden (H<sub>2</sub> Detektion)) und eine Kooperation mit einem Zulieferer um ein flugtaugliches Sensorsystem zu integrieren.

Weitere erwartete Anwendungen bei AIRBUS betreffen die folgenden Aufgabengebiete:

### Brand-/Feuerdetektion im Laderaum der AC

Beim Transport von Lithiumpolymer-Akkus kommt es häufig zu gefährlichen Kettenreaktionen und Explosionen. In der Anfangsphase der Reaktion kommt es vermehrt zur Produktion von Wasserstoff. Hier könnte der Sensor als Frühwarnmelder eingesetzt werden, bevor es zu den gefährlichen Kettenreaktionen im Laderaum kommt. Dies erfordert allerdings eine umfangreiche Weiterentwicklung des bestehenden Sensorkonzepts.

## V. Veröffentlichungen

- I. K. Maier, A. Helwig, G. Müller "Towards MEMS Pellistor Spectrometers" EUROSENSORS 2015, September, Freiburg, Germany, - Sensors and Actuators B, to be published;
- II. L. Müller, K. Maier, A. Helwig, G. Müller; M. Hoffmann "Low temperature catalytic combustible hydrogen MEMS gas sensor enhanced by Si-Pt nanostructures" Micro and Nano Engineering 2015 (MNE 2015), 21-24 September 2015, Den Haag, - Journal of Microelectronic Engineering to be published
- III. Doktorarbeit Konrad Maier – 1. Physikalisches Institut, Universität Gießen, Prof. Dr. Martin Eickhoff, to be published

## 2 Anhang:

### **I Requirement Form Sheet (TRL3): Fuel Cell pH sensor / sensor for mineralization development of a monitoring system for FC exhaust gas (water quality monitoring)**

Requirements:

(IW)-(SI)(pH SENS)(HELWIG)001-1

The pH sensor shall monitor the pH value in a given volume of FC exhaust water.

Rationale: The pH sensor must record the change of this value and trigger an alarm when exceeding a defined threshold (absolute value). It must also trigger an alarm, when the differential value to a second sensor is exceeded (threshold TBD).

Assumptions: TBD

Additional info.:TBD

Author: HELWIG

Creation date (dd/mm/yyyy): 19.11.2012

Stakeholder: TBD

Source: TBD

Link to: TBD

Level: TBD

Maturity: Verbatim

(IW)-(SI)(pH SENS)(HELWIG)002-1

The pH sensor shall have a detection limit of less than 0.1pH.

Rationale: TBD

Assumptions: TBD

Additional info.:TBD

Author: HELWIG

Creation date (dd/mm/yyyy): 19.11.2012

Stakeholder: TBD

Source: TBD

Link to: TBD

Level: TBD

Maturity: Verbatim

(IW)-(SI)(pH SENS)(HELWIG)003-1

The pH sensor shall store the sensor signal for a period of 1 month (TBD Airbus).

Rationale: TBD

Assumptions: TBD

Additional info.:TBD

Author: HELWIG

Creation date (dd/mm/yyyy): 19.11.2012

Stakeholder: TBD

Source: TBD

Link to: TBD

Level: TBD

Maturity: Verbatim

(IW)-(SI)(pH SENS)(HELWIG)004-1

The pH sensor shall be integrated in the fuel cell water system at two positions (TBD – Airbus).  
Rationale: In order to save weight and space it might be a solution to do a sample acquisition at two different access points of the FC water system and measure with only one pH sensor unit (TBD).

Assumptions: TBD

Additional info.:TBD

Author: HELWIG

Creation date (dd/mm/yyyy): 19.11.2012

Stakeholder: TBD

Source: TBD

Link to: TBD

Level: TBD

Maturity: Verbatim

(IW)-(SI)(pH SENS)(HELWIG)005-1

The pH sensor shall monitor the water quality every 10 seconds (measurement frequency 1/10sec) and/or depending on the operation condition of the FC water system.

Rationale: TBD

Assumptions: TBD

Additional info.:TBD

Author: HELWIG

Creation date (dd/mm/yyyy): 19.11.2012

Stakeholder: TBD

Source: TBD

Link to: TBD

Level: TBD

Maturity: Verbatim

(IW)-(SI)(pH SENS)(HELWIG)006-1

The pH sensor shall be operational in a surrounding temperature range between 10°C and 50°C (TRL7).

Rationale: TBD

Assumptions: TBD

Additional info.:TBD

Author: HELWIG

Creation date (dd/mm/yyyy): 19.11.2012

Stakeholder: TBD

Source: TBD

Link to: TBD

Level: TBD

Maturity: Verbatim

(IW)-(SI)(pH SENS)(HELWIG)013-1

The pH sensor shall be operational in a water temperature range between 10°C and 40°C (TRL7).

Rationale: TBD

Assumptions: TBD

Additional info.:TBD

Author: HELWIG  
Creation date (dd/mm/yyyy): 19.11.2012  
Stakeholder: TBD  
Source: TBD  
Link to: TBD  
Level: TBD  
Maturity: Verbatim

(IW)-(SI)(pH SENS)(HELWIG)014-1

The pH sensor storage temperature shall be between -55°C and 85°C (TRL7).

Rationale: If the storage temperature exceeds one of the limits of the operational temperature range, a power supply for temperature conditioning the system must be available. Such a power supply is already foreseen for the FC.

Assumptions: TBD

Additional info.:TBD

Author: HELWIG  
Creation date (dd/mm/yyyy): 19.11.2012  
Stakeholder: TBD  
Source: TBD  
Link to: TBD  
Level: TBD  
Maturity: Verbatim

(IW)-(SI)(pH SENS)(HELWIG)007-1

The pH sensor shall activate a safety mechanism to prevent a backflow of tested water samples from the sensor interior into the water system of the FC - (TBD Airbus).

Rationale: TBD

Assumptions: TBD

Additional info.:TBD

Author: HELWIG  
Creation date (dd/mm/yyyy): 19.11.2012  
Stakeholder: TBD  
Source: TBD  
Link to: TBD  
Level: TBD  
Maturity: Verbatim

(IW)-(SI)(pH SENS)(HELWIG)008-1

The pH sensor shall work in a pressure range between 740hPa and atmospheric pressure at the ground.

Rationale: TBD

Assumptions: TBD

Additional info.:TBD

Author: HELWIG  
Creation date (dd/mm/yyyy): 19.11.2012  
Stakeholder: TBD  
Source: TBD  
Link to: TBD  
Level: TBD  
Maturity: Verbatim

(IW)-(SI)(pH SENS)(HELWIG)009-1

The pH sensor shall analyze a sample from the main FC water pipe or reservoir. Water from stubs shall be flushed previous to the measurement if applicable.

Rationale: TBD

Assumptions: TBD

Additional info.:TBD

Author: HELWIG

Creation date (dd/mm/yyyy): 19.11.2012

Stakeholder: TBD

Source: TBD

Link to: TBD

Level: TBD

Maturity: Verbatim

(IW)-(SI)(pH SENS)(HELWIG)010-1

The pH sensor shall have a self test feature and shall trigger an alarm if it is not operational (TRL7).

Rationale: TBD

Assumptions: TBD

Additional info.:TBD

Author: HELWIG

Creation date (dd/mm/yyyy): 19.11.2012

Stakeholder: TBD

Source: TBD

Link to: TBD

Level: TBD

Maturity: Verbatim

## **II Requirement Form Sheet (TRL3): Fuel Cell H<sub>2</sub> safety sensor / threshold (Airbus) / FC replacement for APU / surrounding**

### Requirements:

The H<sub>2</sub> sensor shall meet the high level and environmental requirements defined in the following sections.

### General Requirements:

Sensor design shall avoid the use of complex electronic hardware (ASIC, PLD, FPGA, Microcontrollers, etc.) and software

Sensor shall be capable of detecting if a hydrogen concentration threshold of 25% of its Lower Flammability (LFL) (10,000 ppm) has been exceeded

### Minimum Requirements:

- Housing Pressure: 0.1 bar to 3.0 bar
- Element Pressure: 0.1 bar to 3.0 bar
- Relative Humidity: 5% to 100% with condensation
- O<sub>2</sub> Concentration: 5% to 21% O<sub>2</sub>
- Stream Flow Rate: 0 g/s to 100 g/s
- Operating Temp: -40°C to +90°C
- Survival Temp: -50°C to +95°C
- Cross-Sensitivities: None
- Measure Range: 4,000 ppm to 12,000 ppm
- Measure Tolerance: ≤ 500 ppm
- Startup Time: ≤ 30 seconds
- T90 Response Speed: ≤ 5 seconds
- T10 Response Speed: ≤ 5 seconds
- MTBF: 30,000 hours

### Environmental Requirements

Equipment shall be operational within the environmental conditions specified below per RTCA/DO-160F.

- Temperature: See Sections 4.1.1 and 4.1.2
- Altitude: DO-160F, Section 4 Category A2 (Up to 15,000 feet)
- Decompression: DO-160F, Section 4 Category A2 (Up to 8,000 feet)
- Overpressure: DO-160F, Section 4 Category A2 (Down to -15,000 feet)
- Temp. Variation: DO-160F, Section 5, Category B
- Humidity: DO-160F, Section 6, Category A (95% RH)
- Shock and Crash: DO-160F, Section 7, Category B (9g's Max)
- Operational Vibe: DO-160F, Section 8, Category R, Curve C1
- Waterproofness: DO-160F, Section 10, Category W (Dripping Water Test)
- Magnetic Effect: DO-160F, Section 15, Category C
- Constant Accel.: ABD0100.1.2, Category B (5g's Max)
- Attitude: Roll is  $\pm 60^\circ$  and Pitch is  $-15^\circ$  &  $+30^\circ$
- Indirect Lightning: DO-160F, Section 22, Category 2A
- Radio Frequency: DO-160F, Section 20, Category B
- Audio Susceptibility: DO-160F, Section 18, Category B
- Signal Susceptibility: DO-160F, Section 19, Category ZC
- Radio Emission: DO-160, Section 21, Category H
- ESD: DO-160, Section 25, Category A

### **III Requirement Form Sheet (TRL3): Fuel Cell H<sub>2</sub> safety sensor / threshold (Diehl Aerospace) / FC inside galley trolley**

#### Requirements:

The H<sub>2</sub> sensor shall meet the high level and environmental requirements defined in the following sections.

#### General Requirements:

Sensor shall be capable of detecting if a hydrogen concentration threshold of 25% of its Lower Flammability Level (LFL) (10,000 ppm) has been exceeded. The sensor shall also show functionality in the lower concentration level of hydrogen (50 ppm – 8,000 ppm).

#### Minimum Requirements:

- Housing Pressure: 0.7 bar to 1.0 bar
- Element Pressure: 0.7 bar to 1.0 bar
- Relative Humidity: 5% to 100% with condensation
- Background atmosphere: 79% N<sub>2</sub> + 21% O<sub>2</sub> mixed with 79% N<sub>2</sub> + 21% CO<sub>2</sub> up to 100% N<sub>2</sub>
- Stream Flow Rate: 0 g/s to 100 g/s
- Operating Temp: 0°C to +100°C
- Survival Temp: -50°C to +95°C
- no cross-sensitivities to: methane, methyl ethyl glycol (MEG)
- Measure Range: 100 ppm to 12,000 ppm
- Measure Tolerance: tbd
- Startup Time: tbd
- T90 Response Speed: tbd
- T10 Response Speed: tbd

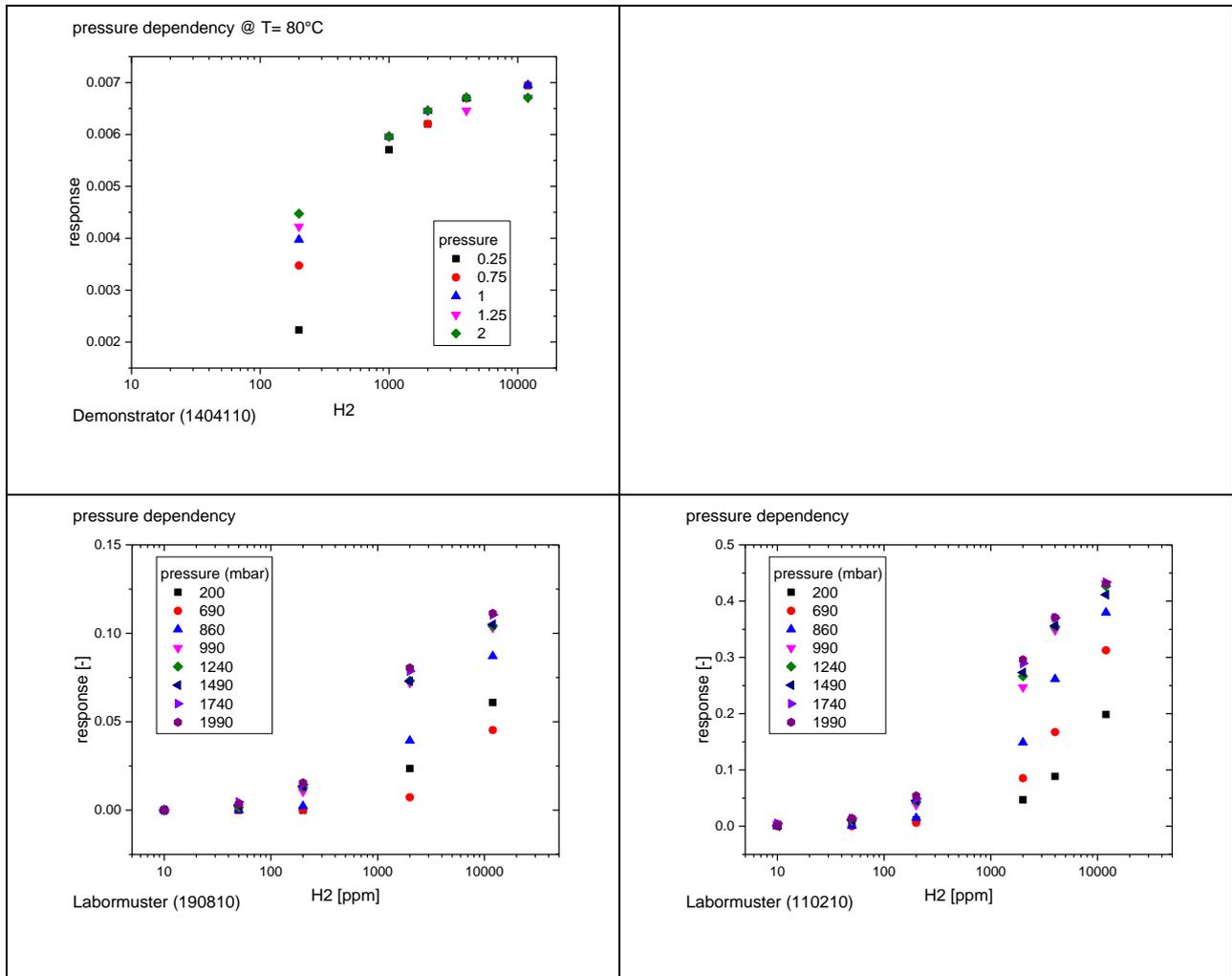
## IV Anhang zu Gasmessungen

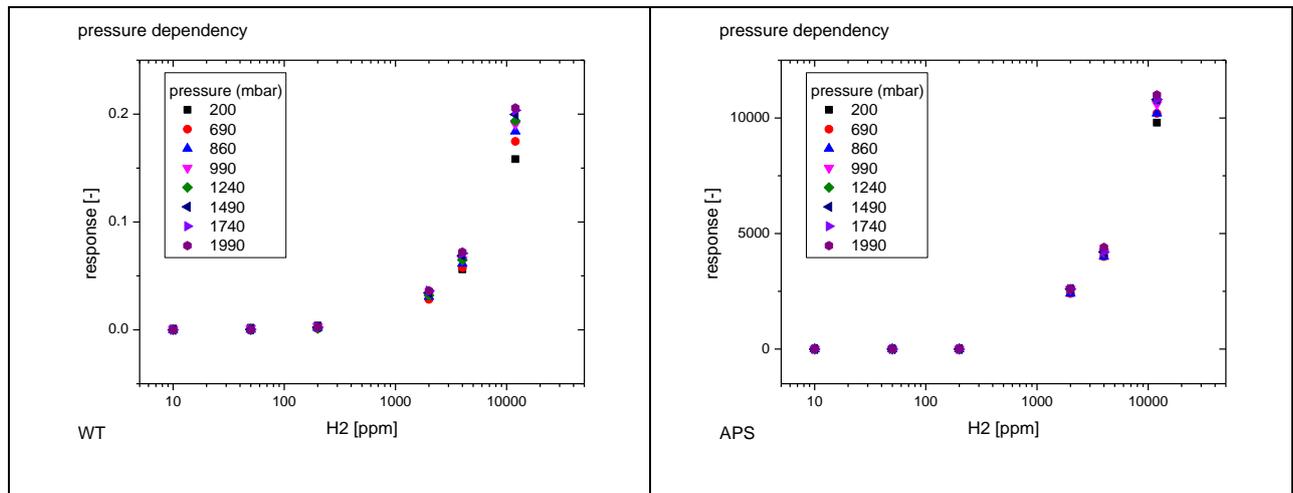
In diesem Abschnitt sind die ausgewerteten Messungen von mindestens einem PL Quenching/Enhancing Sensor mit einem Wärmetönungssensor und dem Wasserstoffsensor von Applied Sensors dargestellt.

### IV.A Druckabhängigkeit:

H<sub>2</sub> Response bei unterschiedlichen Drücken: 200 mbar (absolut) bis 1990 mbar (absolut).

alle Sensoren:

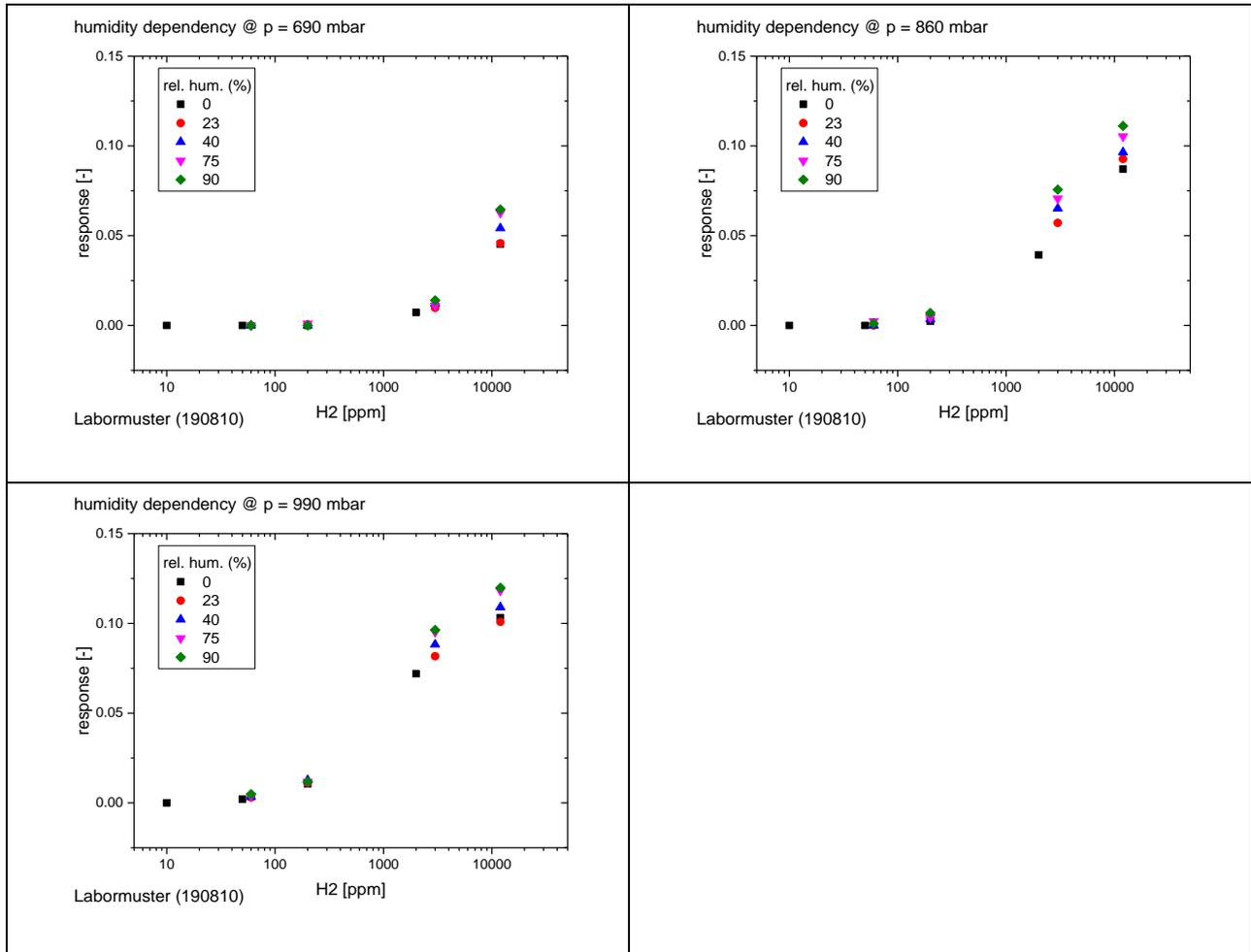




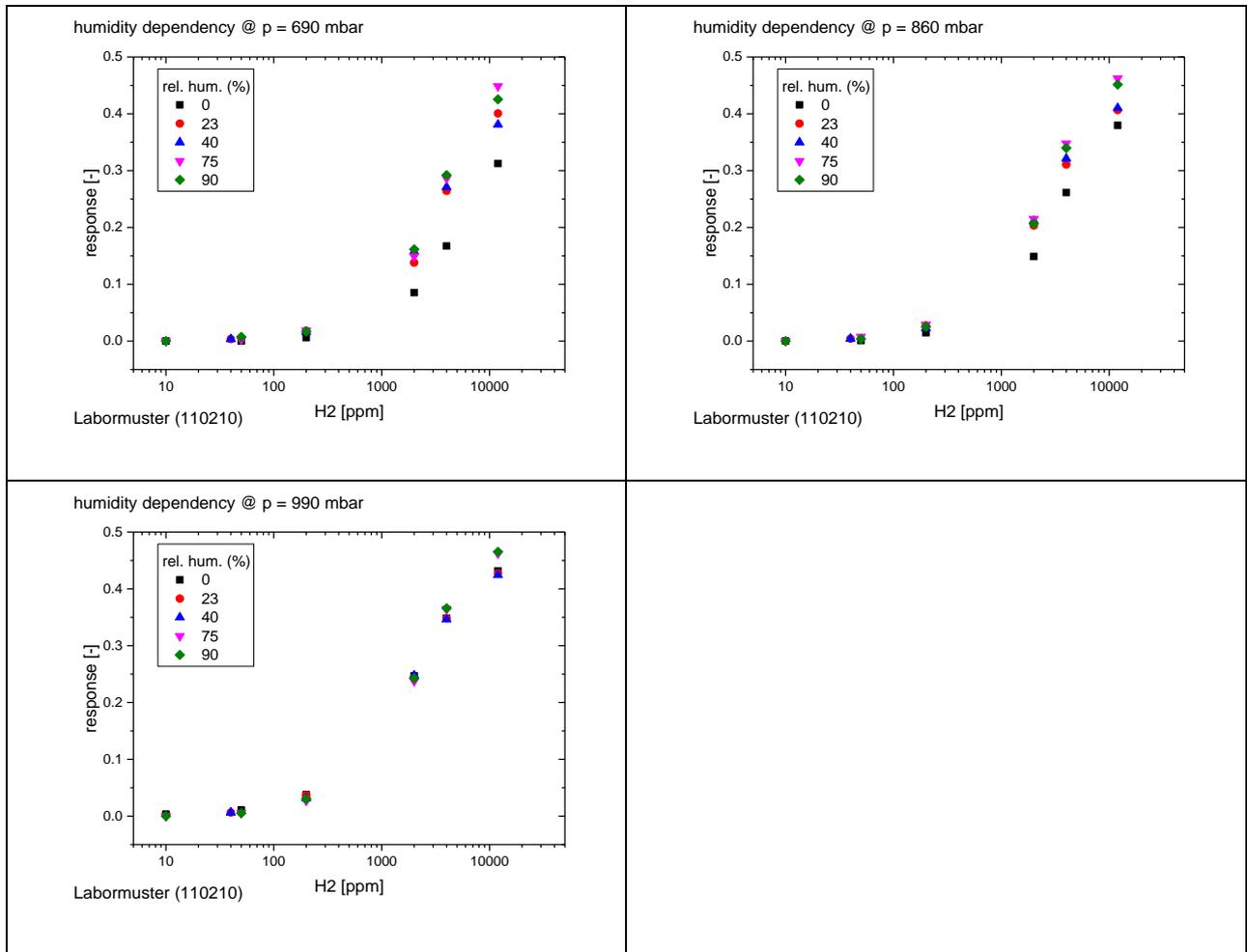
### IV.B Feuchte und Druckabhängigkeit

H<sub>2</sub> Response bei Drücken zwischen 690 und 990 mbar (absolut) und einer Feuchtevariation zwischen 0 und 90% rel. Feuchte.

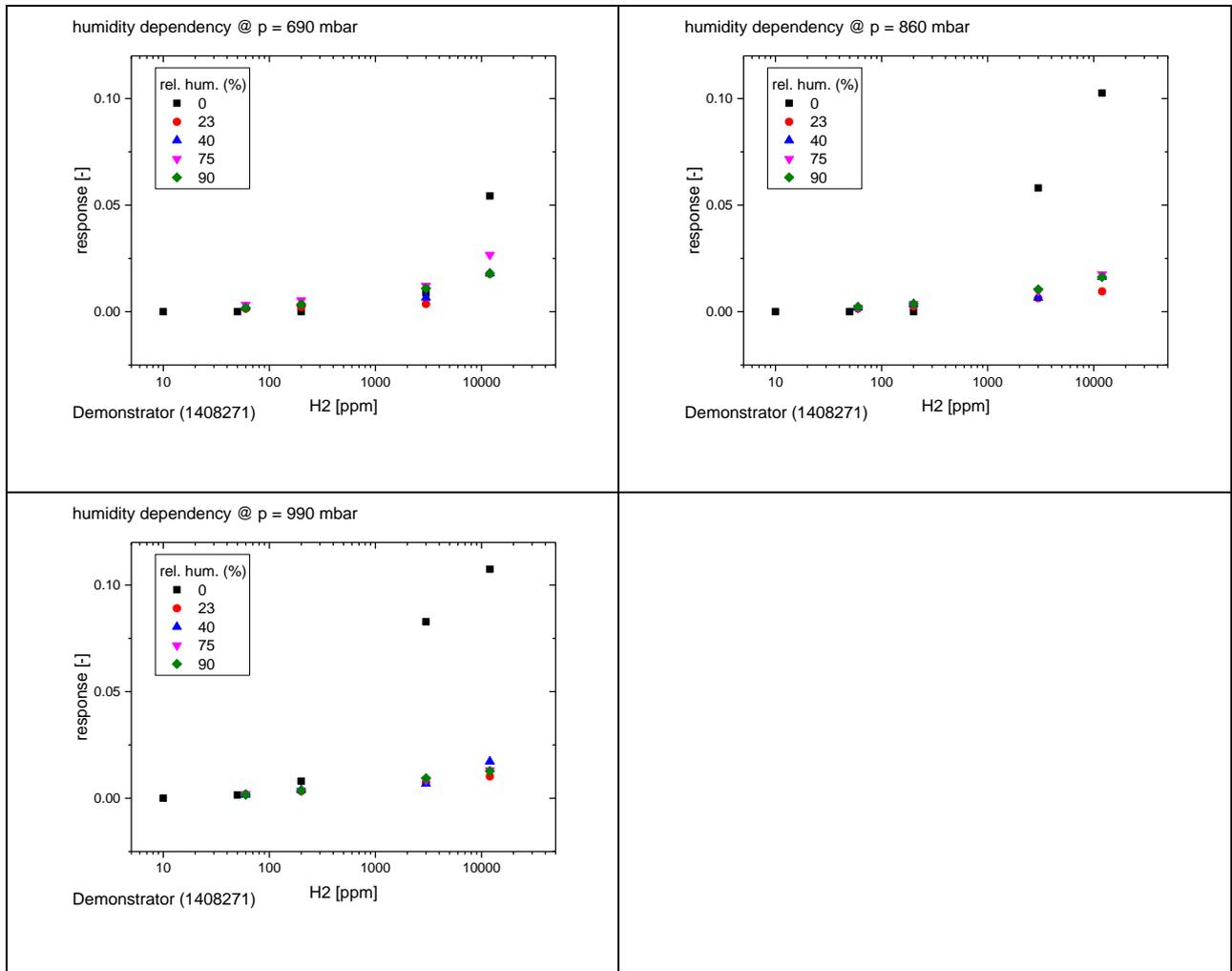
Labormuster mit Transducer 190810:



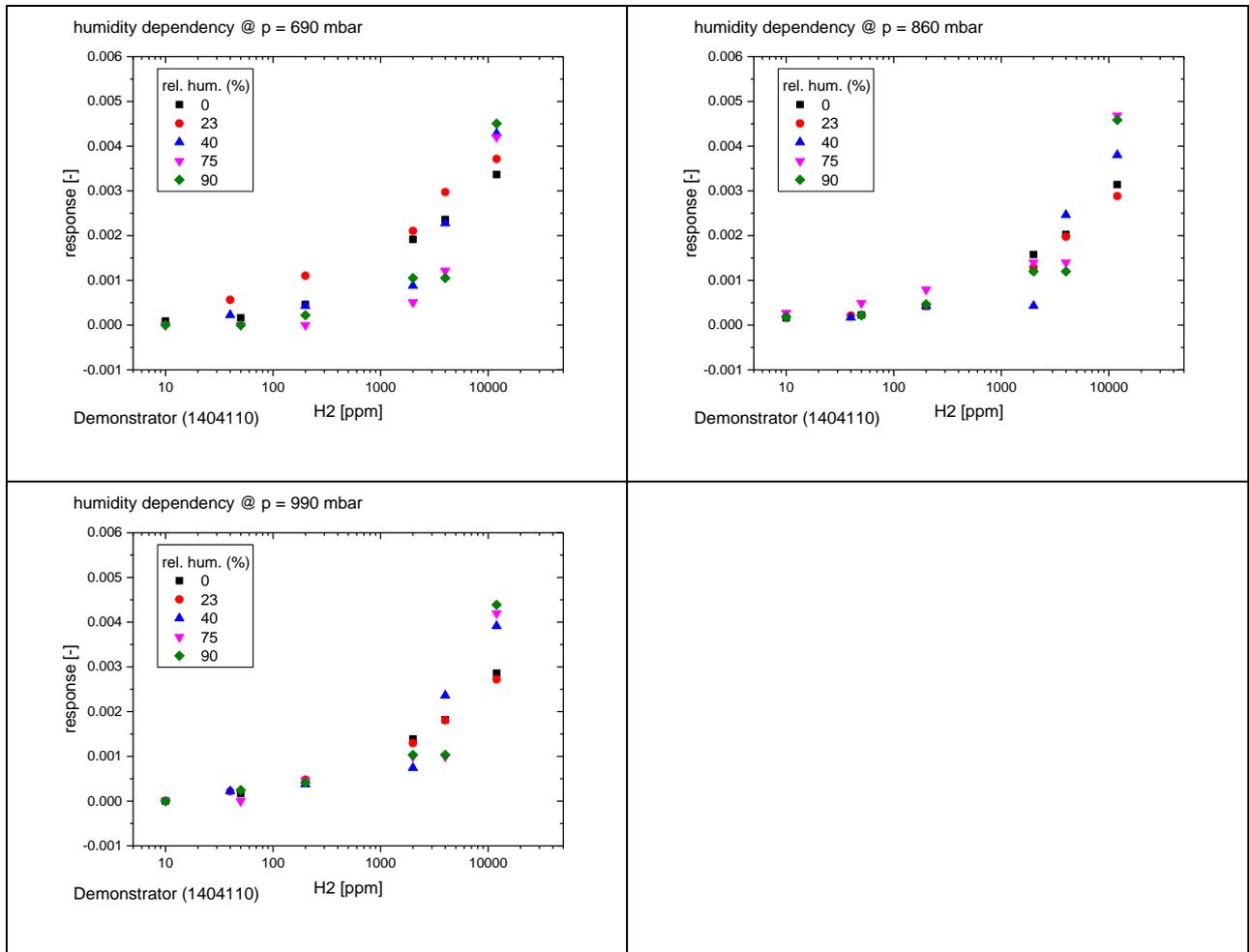
Labormuster mit Transducer 110210:



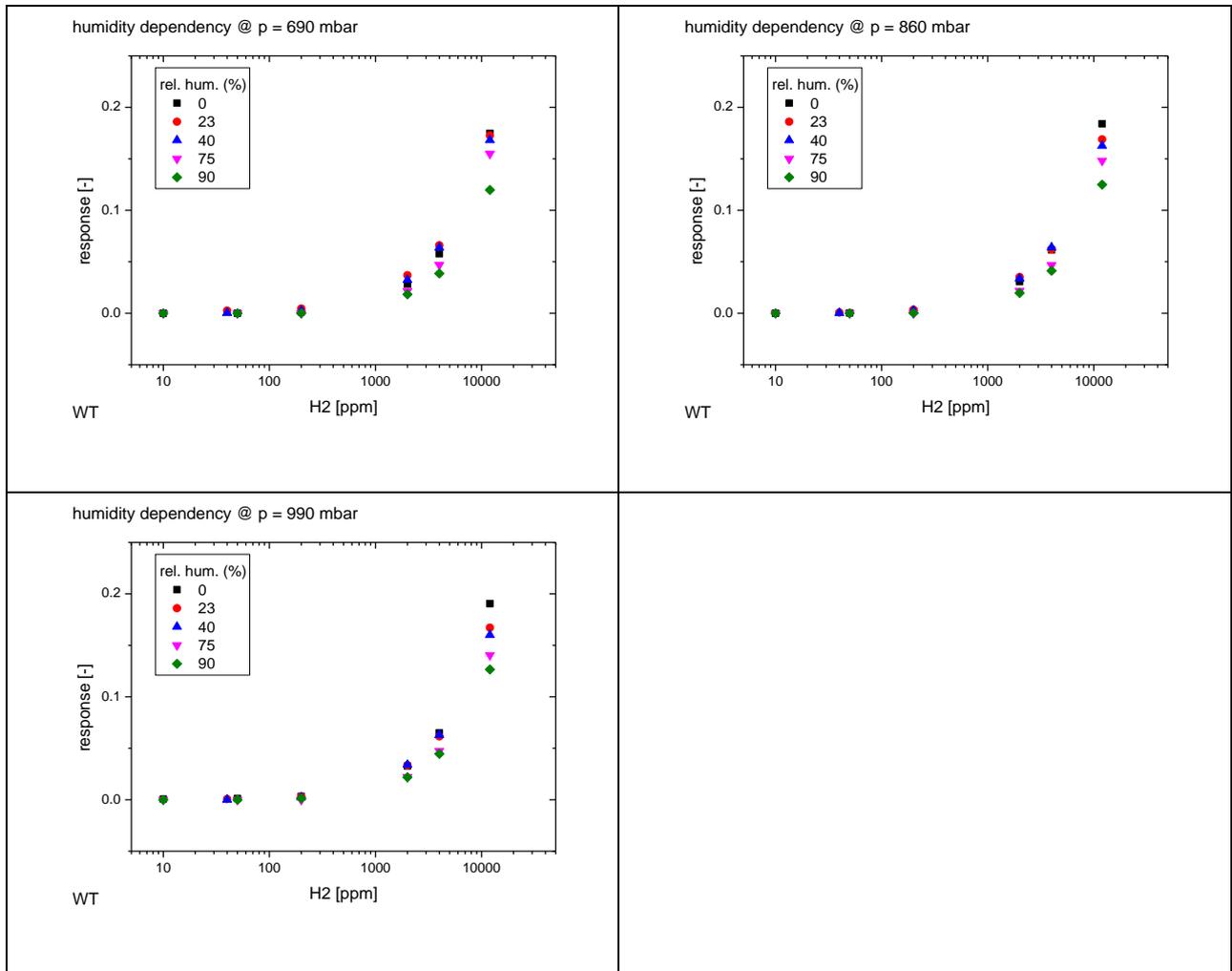
Demonstrator mit Transducer 1408271:



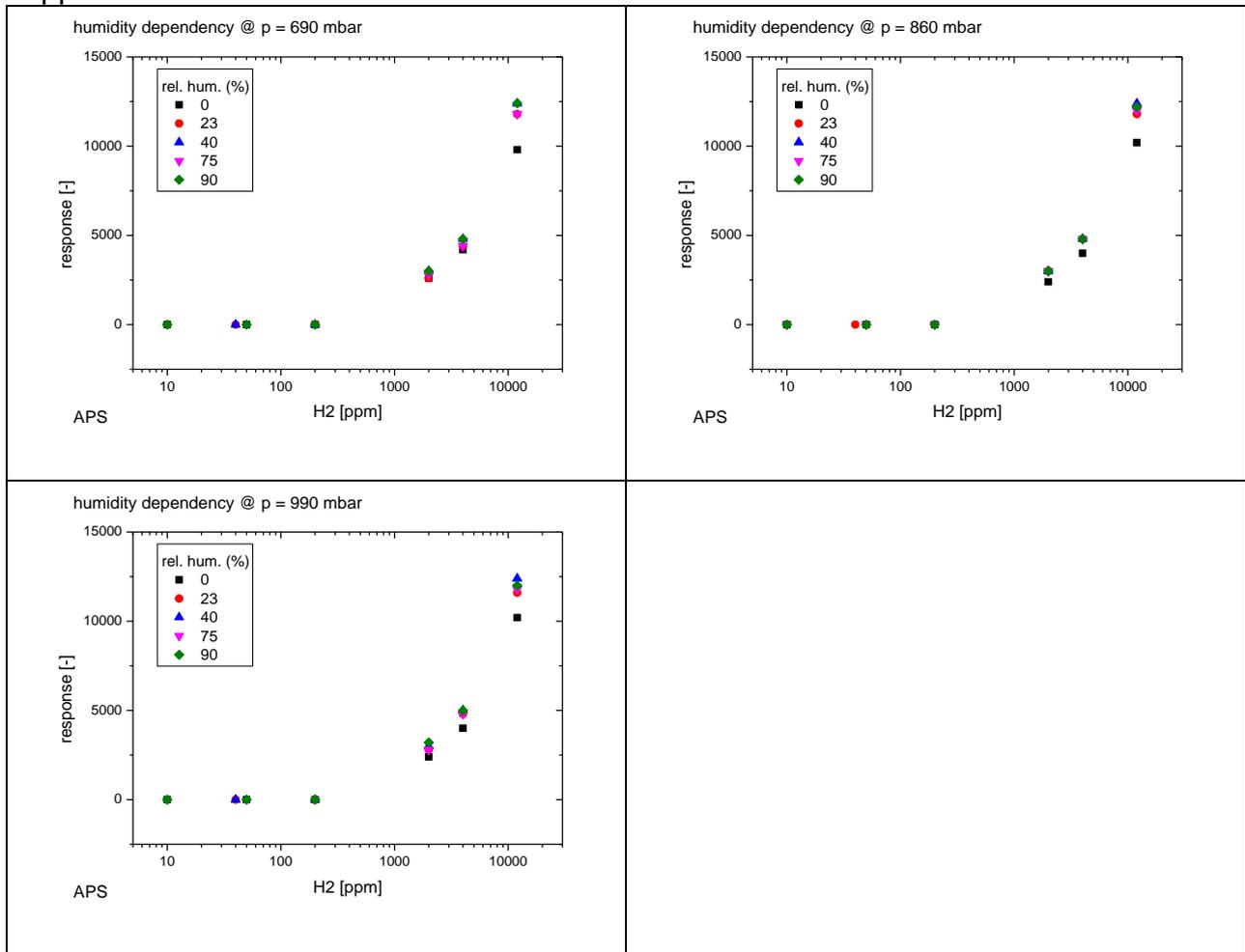
Demonstrator mit Transducer 1404110:



Wärmetönung:

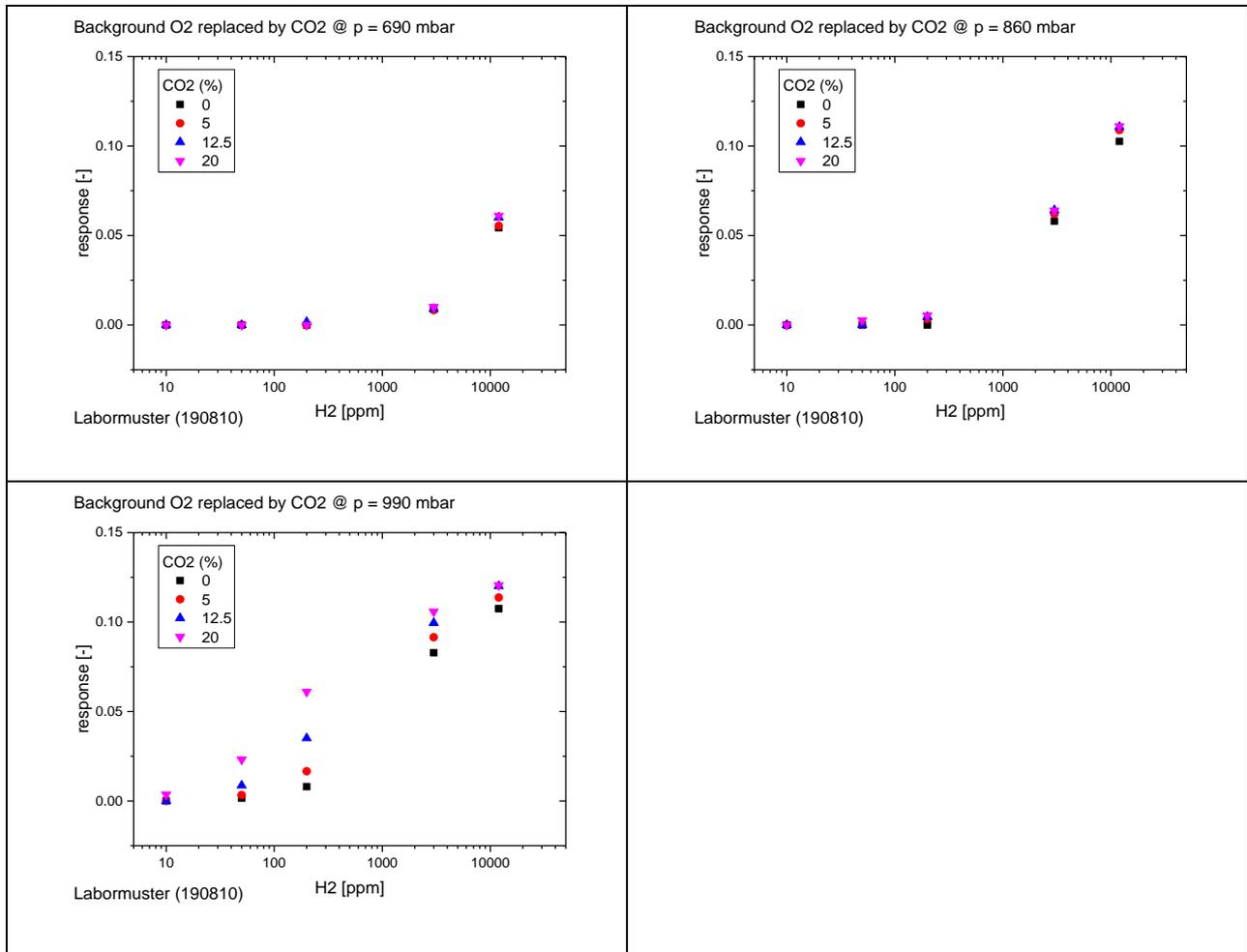


Applied Sensors Modul:

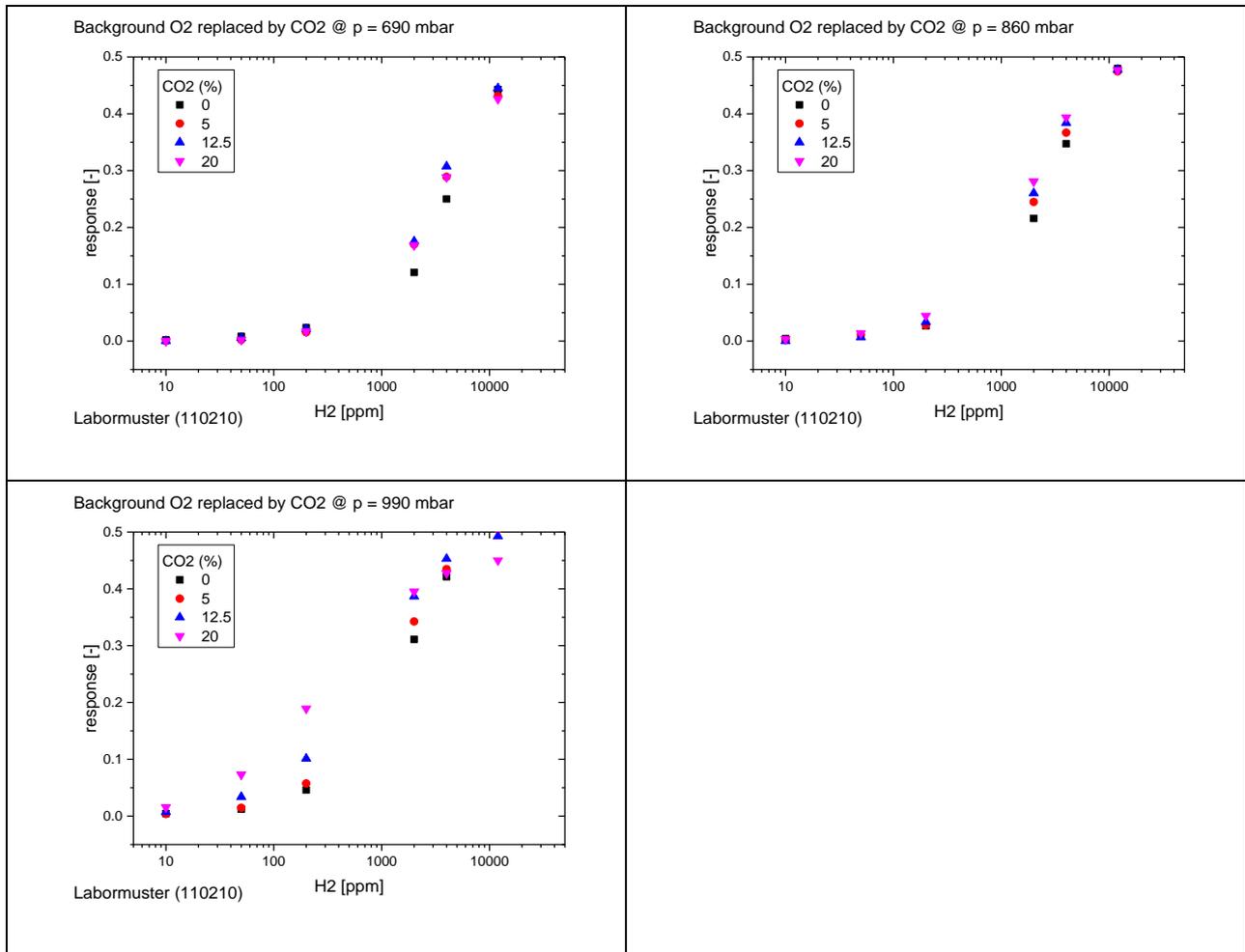


### IV.C CO<sub>2</sub> verdrängt Sauerstoff Hintergrund

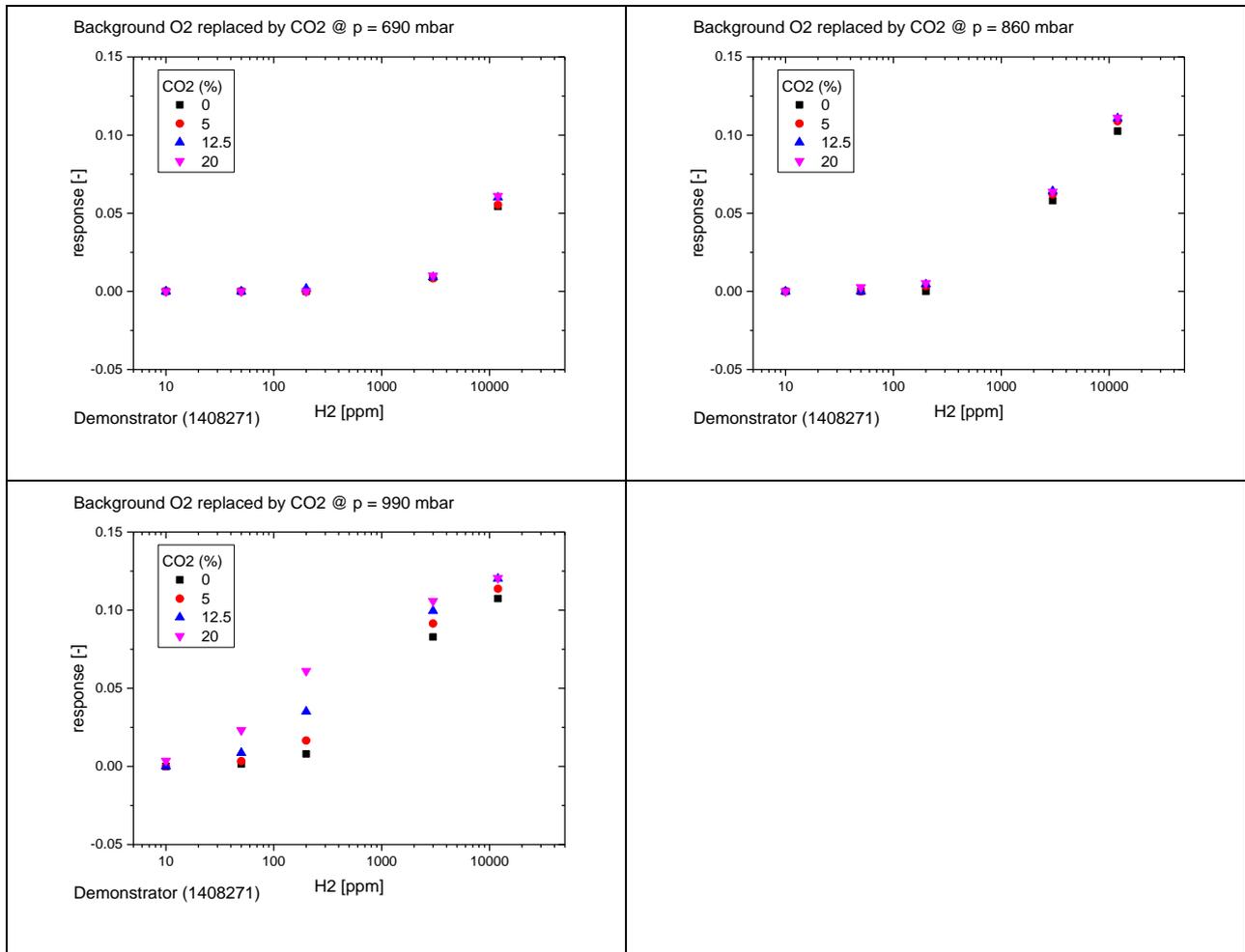
#### Labormuster mit Transducer 190810:



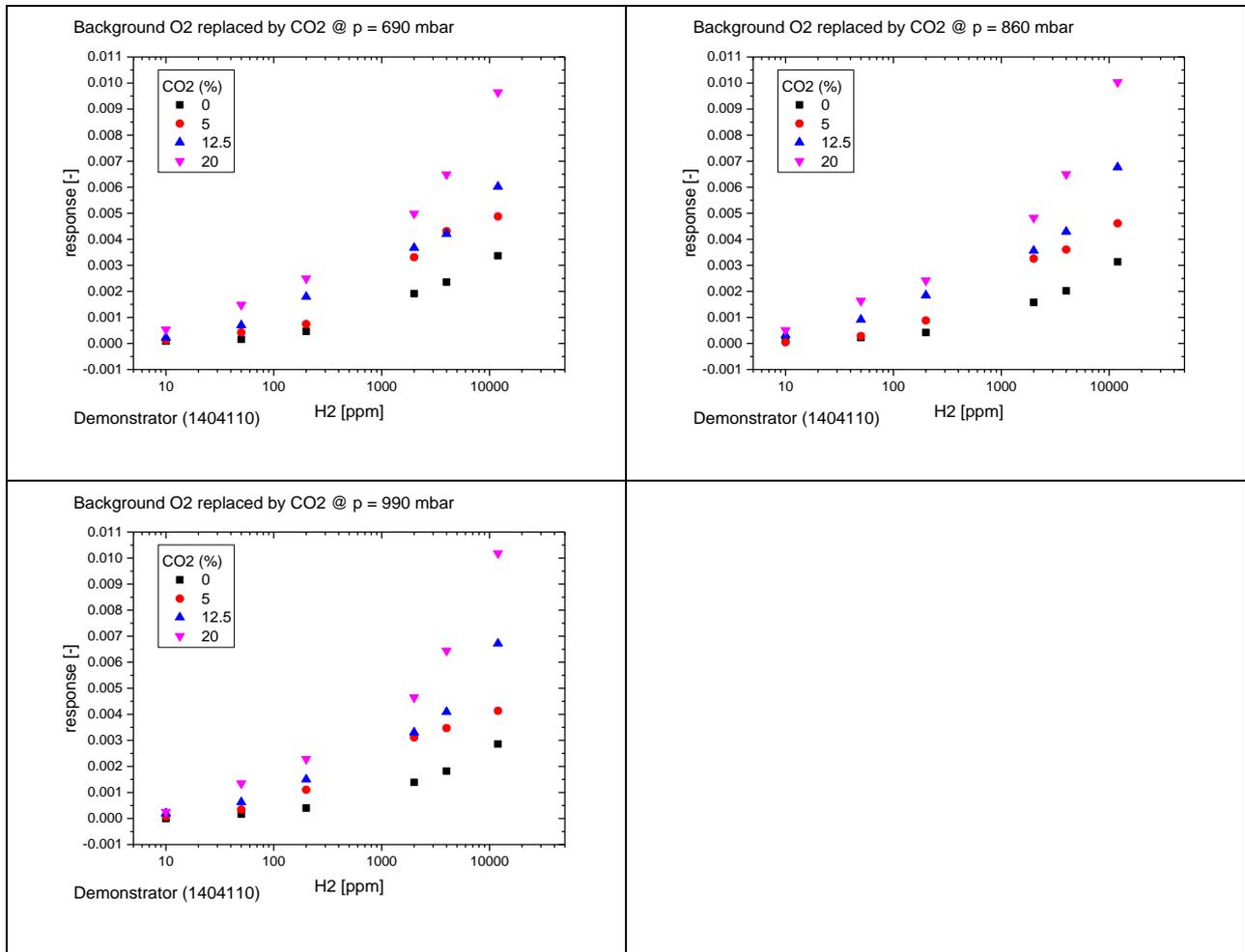
Labormuster mit Transducer 110210:



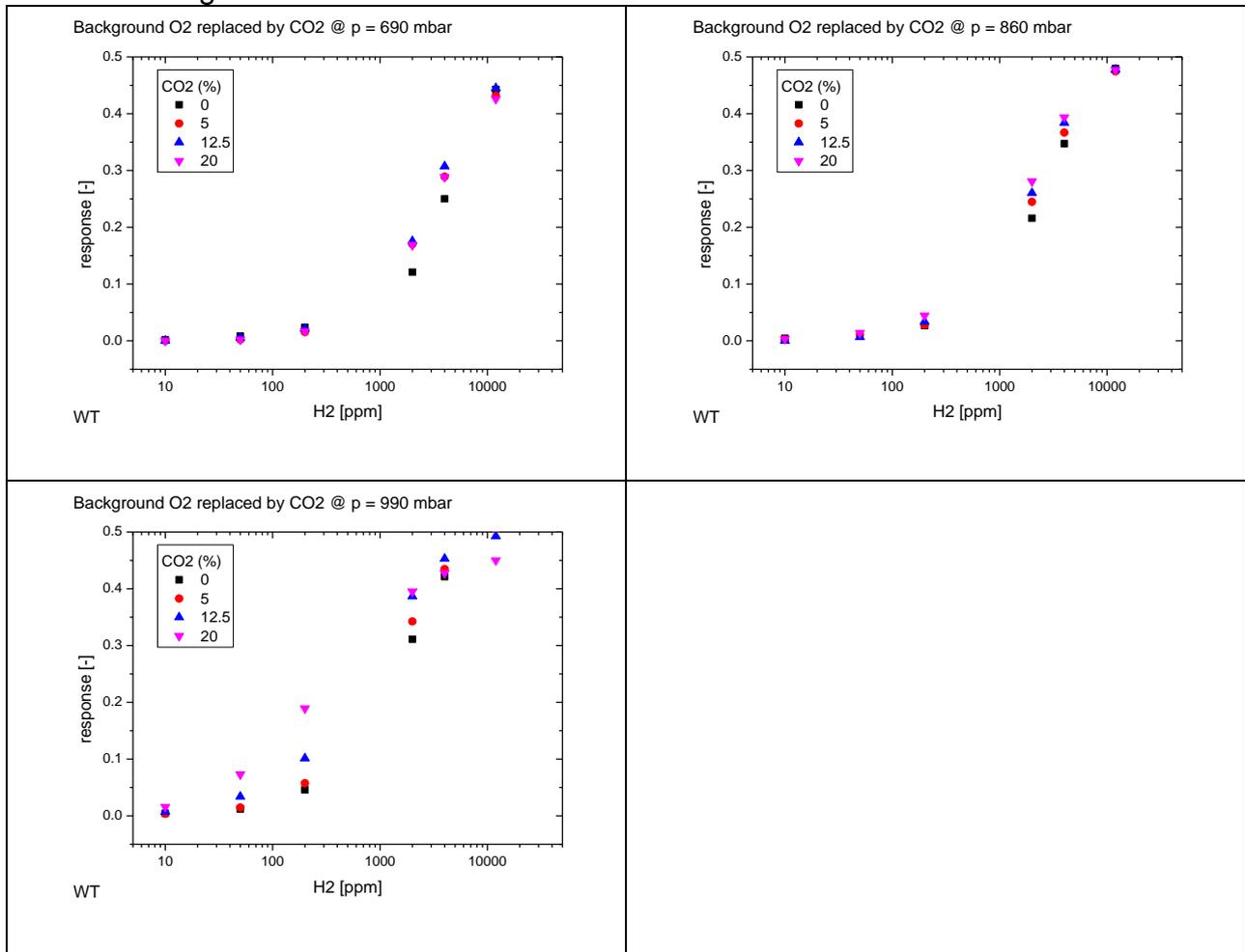
Demonstrator mit Transducer 1408271:



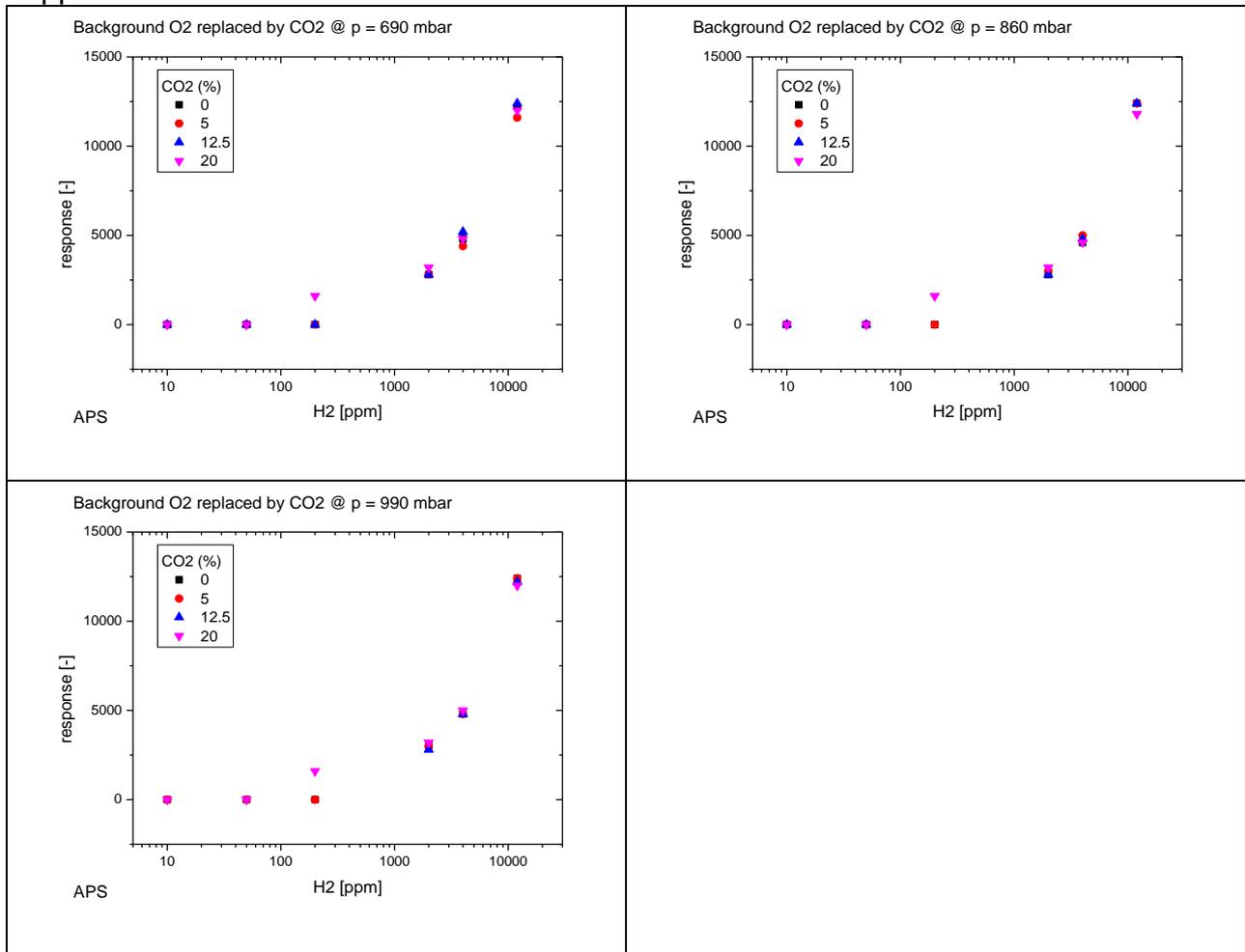
Demonstrator mit Transducer 1404110:



**Wärmetönung:**

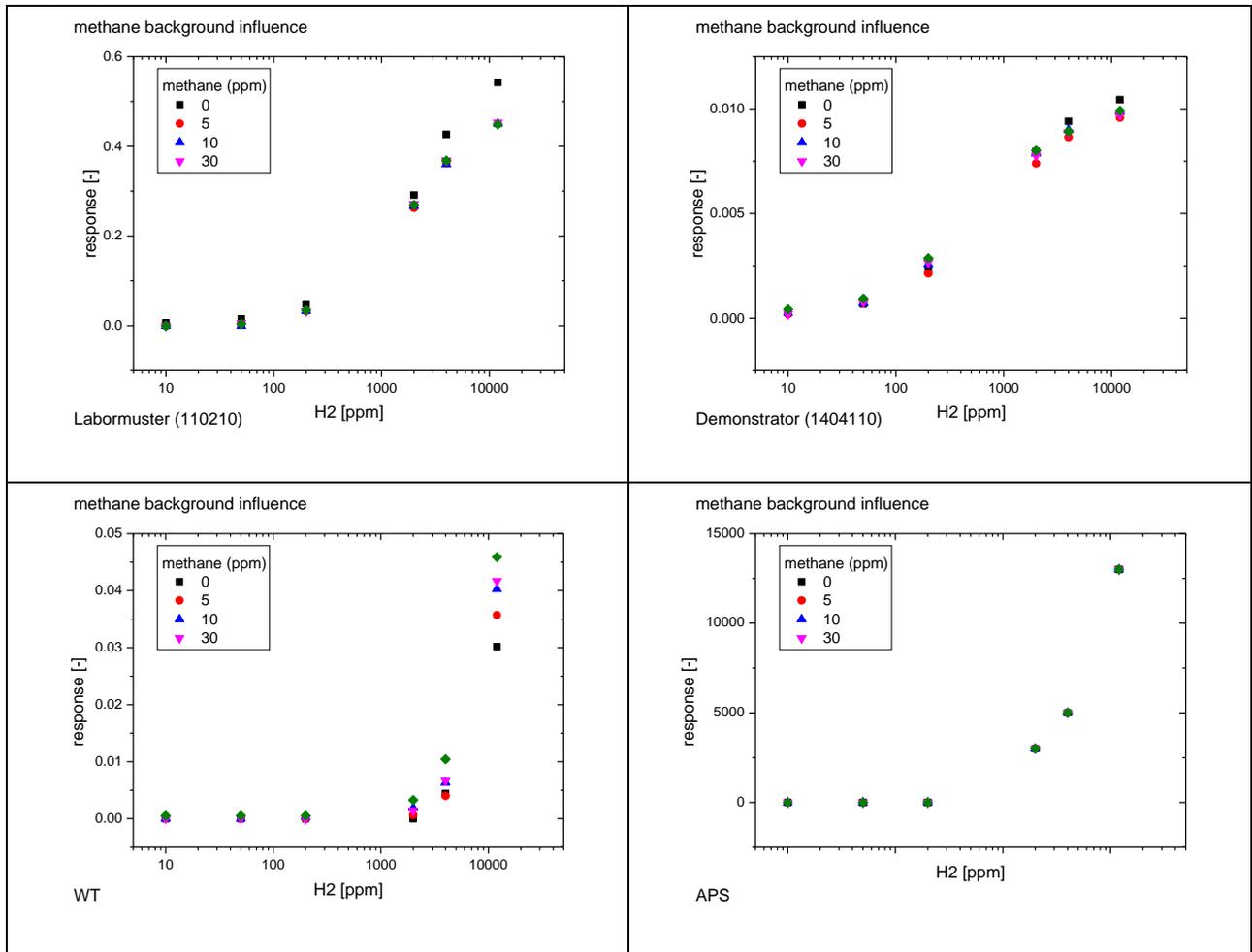


Applied Sensors Modul:

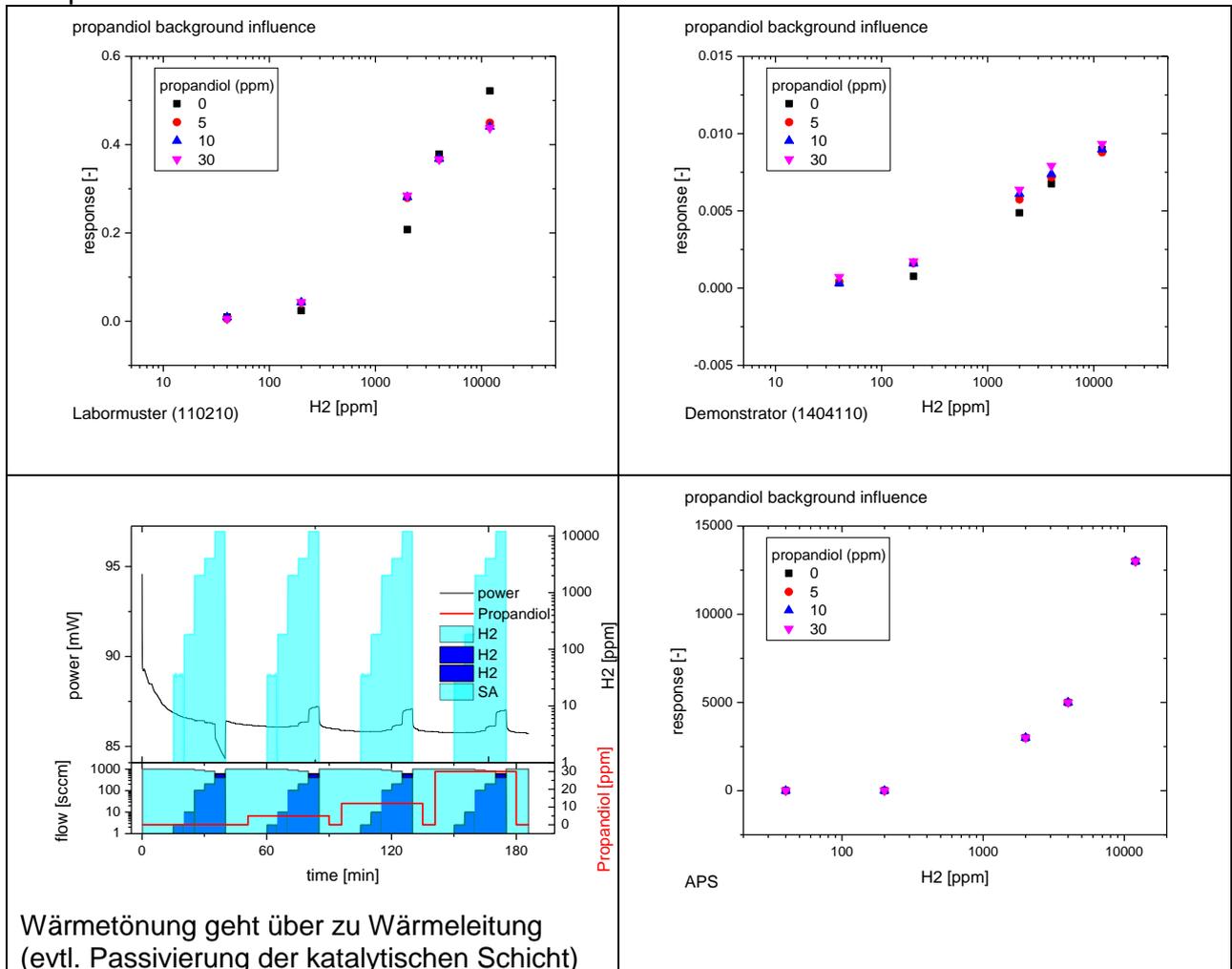


### IV.D Methan und Propandiol als Störgas

#### Methan:



**Propandiol:**



### 3 Versionsverwaltung

#### Änderungsübersicht

<b>Version</b>	<b>Datum</b>	<b>Geändert</b>	<b>Kurzbeschreibung der Änderung</b>
TX4-2015-198	31.07.2015	---	Erstversion