Schlussbericht

der Forschungsstelle(n)

1, Heinrich-Heine-Universität, Institut für Physikalische Chemie, Arbeitsgruppe für Flüssigphasen-Laserspektroskopie (Düsseldorf)

2, Zentrum für BrennstoffzellenTechnik, ZBT GmbH (Duisburg)

zu dem über die

im Rahmen des Programms zur
Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF)

vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

geförderten Vorhaben **16633 N**

Entwicklung eines Stickstoff-Detektors zur Überwachung des Anodenabgases von PEM-Brennstoffzellen

(Bewilligungszeitraum: 01.09.2010 - 31.05.2012)

der AiF-Forschungsvereinigung

Umwelttechnik

		Prof. Dr. Hans Bettermann
Ort, Datum Düsseldorf, den 27/9/12		Name und Unterschrift des/der Projektleiter(s) an der/den Forschungsstelle(n) Hans Bettermann
		Prof. Dr. Angelika Heinzel
Ort, Datum Duisburg, den 28.9.12		Name und Unterschrift des/der Projektleiter(s) an der/den Forschungsstelle(n) A. Heinzel

Gefördert durch:

Bundesministerium
für Wirtschaft
und Technologie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Entwicklung eines Stickstoff-Detektors zur Überwachung des Anodenabgases von PEM-Brennstoffzellen / Förderkennzeichen: 16633N

Die intensive Nutzung von Brennstoffzellensystemen wird zur Zeit durch die noch zu geringen Lebensdauern der Membran-Elektroden-Einheiten (MEA) beschränkt. Die zu geringen Lebensdauern resultieren aus Degradationsprozessen, die während des Brennstoffzellenbetriebs auftreten und die Membran-Elektroden Einheiten kontinuierlich und irreversibel schädigen. Die Degradation bewirkt eine Verschmälerung der Einheiten bis hin zur Mikrorissbildung und erleichtert dadurch die Permeation von Gasen. Die Degradation kann somit über die anodenseitige Detektion von Stickstoff, der von der Kathode durch die Membran-Elektrodeneinheit zur Anode diffundiert, verfolgt werden. Zu diesem Zweck wurde ein Gasdetektor entwickelt, erprobt und erfolgreich eingesetzt, der Stickstoff querempfindlichkeitsfrei identifizieren kann. Das Detektionsprinzip basiert auf der Bogenentladungs-spektroskopie. Mit dieser Methode konnte Stickstoff im Anodenabgas von Brennstoffzellen, das vorwiegend aus Wasserstoff und Wasserdampf besteht, bis in sehr niedrige ppm-Bereiche registriert werden. Ebenso zeigte sich, dass der Detektor sehr empfindlich Wasserstoff nachweisen kann.

Zur Entwicklung des Detektorsystems gehörten die Optimierung der Hochspannungsversorgung, der Elektrodenmaterialien, der elektrischen Entladungsbedingungen, der Messzelle und der optischen Abbildung des emittierten Lichtes, das zur Identifikation der Spezies diente.
Wegen des hohen und schwankenden Feuchtegehaltes ist eine autarke Auswertung möglich. Die Messzeiten lagen im Millisekunden bis einstelligen Sekundenbereich.

Die Permeation von Stickstoff durch die MEA wurde unter Änderung der Betriebsparameter der Brennstoffzelle untersucht. Geändert wurden die Stöchiometrie, elektrische Lasten sowie anoden- und kathodenseitige Flüsse und Befeuchtungsgrade. Die Abhängigkeiten der Permeation von den Betriebsparametern wurden sowohl an Einzellern als auch Brennstoffzellenstacks festgestellt. Es zeigte sich, dass der Gastransport durch die MEA wesentlich vom ihrem Befeuchtungsgrad abhängig ist.
In Langzeitmessungen wurde die Degradation der MEA über die Veränderung des anodenseitigen Stickstoffsignals verfolgt. Dabei konnten bisher unbekannte Carbonylverbindungen als Abbauprodukte identifiziert werden und somit ein Beitrag zum Verständnis der Abbaureaktionen geliefert werden.

Durch die simultane Messbarkeit von Stickstoff und Wasserstoff eignet sich diese Methode besonders für die Regelung von Brennstoffzellen sowohl im dead-end–Betrieb als auch für die Rezyklizierung des Wasserstoffs. Damit kann das Detektionssystem nicht nur die Degradation überwachen, sondern auch den Verbrauch an Wasserstoff optimieren und einen kostengünstigen Betrieb gewährleisten.

Neben der Messung von Stickstoff und Wasserstoff konnten mit diesem Detektor auch industriell relevante Gase wie Sauerstoff, Methan, Schwefelwasserstoff, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Ammoniak querempfindlichkeitsfrei gemessen werden.
Da alle Gase bei beliebig vorliegenden Feuchten gemessen werden können, kann die Anwendung der Messmethode allgemein auf industrielle Prozesskontrolle erweitert werden. Insbesondere die Regelung von Biogasanlagen über die gleichzeitige Messung von Kohlendioxid, Wasserstoff und Ammoniak erscheint dabei aussichtsreich.
Vorteilhaft für den industriellen Einsatz ist zudem, dass verschiedene Detektorausführungen je nach analytischer Fragestellung - Analyse oder Regelung von Prozessen - möglich sind. Speziell die Regelung von Prozessen kann kostengünstig realisiert werden.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Ziele des Vorhabens erreicht wurden.

Entwicklung eines Stickstoff-Detektors zur Überwachung des Anodenabgases von PEM-Brennstoffzellen

Inhaltsverzeichnis

1	Forschungsthema	5
2	Ausgangssituation des Vorhabens	6
2.1	Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung	6
2.2	Funktionsprinzip der PEM-Brennstoffzelle	7
2.2.1	Aufbau und Struktur von Brennstoffzellmembranen	10
2.2.2	Zusammensetzung des Anodenabgases von PEM-Brennstoffzellen	12
2.2.3	Untersuchung zur Membrandegradation	13
2.3	Charakterisierung von Prozessen in Brennstoffzellen	14
2.4	Messung von Gasen in Brennstoffzellenflussfeldern	15
2.4.1	Messung von Stickstoff im Anodenabgas	17
3	Gasentladungsspektroskopie	18
3.1	Klassifizierung von Gasentladungen	18
3.1.1	Townsend – Entladung	19
3.1.2	Glimmentladung	19
3.1.2.1	Die Kathodenregion	20
3.1.2.2	Negative Säule und Faradayscher Dunkelraum	21
3.1.2.3	Positive Säule	21
3.1.2.4	Die Anodenregion	21
3.1.3	Bogenentladung	22
3.1.3.1	Kathodenemission	22
3.1.3.2	Positive Säule	22
3.1.3.3	Spannungsabfall an der Anode	22
3.1.4	Klassifizierung von Wechselspannungsgasentladungen	23
3.1.5	Das Paschen Gesetz	24
3.2	Technische Durchführung des Gasdetektorkonzepts	25
3.2.1	Gasentladungskammer	26
3.2.2	Hochspannungsversorgung	27
3.2.2.1	Elektrodenmaterialien	28
3.2.3	Optische Abbildung des emittierten Lichtes und verwendete Spektrometer	29
3.2.4	Realisierung der Gasentladungskammern	30
3.2.5	Neukonstruktion der Gasentladungskammer	31
3.2.6	Gesamtapparatur	34
3.3	Bogenentladungsspektren	36

3.3.1 Spektrum des molekularen Wasserstoffs	36
3.3.2 Spektrum des atomaren Wasserstoffs	37
3.3.3 Spektrum des Stickstoffs	37
3.3.4 Erfassungsgrenzen der Gase	41
3.3.4.1 Erfassungsgrenze in den Wasserstoffmessungen	41
3.3.4.2 Erfassungsgrenze des Stickstoffs	42
3.3.4.3 Messung der Gase bei hohen Feuchten	45
3.3.4.4 quantitative Messungen bei Intensitätsschwankungen in Langzeitmessungen	48
3.4 Untersuchungen von Brennstoffzellenbetriebszuständen mittels Bogenspektroskopie	51
3.4.1 Sicherheit vor Knallgasexplosionen	51
3.4.1.1 Bogenentladungsspektrum des Sauerstoff	51
3.4.1.2 Bogenentladungsspektrum von Wasserstoff-Sauerstoff-Gemischen	52
3.4.1.3 externe Untersuchungen zur Zündfähigkeit von Wasserstoff-Luft-Gemischen	53
3.4.2 Charakterisierung von Brennstoffzellenbetriebszuständen	54
3.4.2.1 Stromdichte-Spannungskennlinien der Brennstoffzelle	54
3.4.2.2 Kennfeldanalyse bezüglich Stickstoff- und Wasserdampfgehalt im Anodenabgas	55
3.4.2.3 Abhängigkeit der Signalgrößen von der Flussrate	56
3.4.2.4 Abhängigkeit der Größe des anodenseitigen Stickstoffsignals von der Stromdichte	58
3.4.2.5 Abhängigkeit der Größe des anodenseitigen Stickstoffsignals von der anodenseitigen Stöchiometrie	61
3.4.2.6 Abhängigkeit der Größe des anodenseitigen Stickstoffsignals von der kathodenseitigen Befeuchtung	62
3.4.3 anodenseitige Stickstoffsignale im Schadensfall	63
3.4.4 natürliche Diffusion von Stickstoff durch die MEA	64
3.4.5 Verfolgung von Membrandegradation mittels Bogenentladungsspektroskopie	66
3.4.6 Beeinflussung der Stickstoffemissionslinien durch Absorption von Strahlung	71
3.4.7 Bogenentladungsspektren industriell wichtiger Gase	72
3.4.7.1 Das Bogenentladungsspektrum des Methan	72
3.4.7.2 Das Bogenentladungsspektrum des CO	74
3.4.7.3 Das Bogenentladungsspektrum des CO_2	75
3.4.7.4 Die Bogenentladungsspektren von Ammoniak und Schwefelwasserstoff	76
4 Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den Zielsetzungen des ursprünglichen Forschungsantrags	78
4.1 wissenschaftlich-technisches Ziele	78

4.2 wirtschaftliche Ziele	79
5 Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der erzielten Ergebnisse insbesondere für KMU sowie ihren innovativen Beitrag und ihre industriellen Anwendungsmöglichkeiten	80
6 Zusammenstellung aller Arbeiten, die im Zusammenhang mit dem IGF-Vorhaben veröffentlicht wurden oder in Kürze veröffentlicht werden sollen	82
7 Angaben über gewerbliche Schutzrechte, sofern sie erworben wurden, oder ihre Anmeldung beabsichtigt ist	84
8 Einschätzung der Realisierbarkeit des vorgeschlagenen und ggf. aktualisierten Transferkonzepts	84
9 Forschungseinrichtungen	86
10 Referenzen	87
Anhang I	90
Anhang II	91

1 Forschungsthema

Eine intensive Nutzung von PEM (polymer electrolyte membrane) Brennstoffzellensystemen wird zur Zeit noch durch die fehlende Verfügbarkeit einer kostengünstigen und flächendeckenden Wasserstoff-Infrastruktur und durch die noch zu geringen Lebensdauern der zentralen Membran-Elektroden-Einheiten (MEA) beschränkt. Die Lebensdauer wird überwiegend durch Degradation der Elektroden und die mechanische bzw. chemisch induzierte Degradation des Membranmaterials verkürzt.

Diese Alterungs- und Degradationsprozesse verursachen z.B. eine Schichtdickenverringerung der Membran oder die Bildung von Mikrorissen. Dadurch wird die Diffusion von Stickstoff, der durch die kathodenseitige Versorgung der Brennstoffzelle mit Luft vorliegt, erleichtert.

Nimmt der H_2-Fluss auf der Anodenseite entlang des Anodenflussfeldes aufgrund der elektrochemischen Reaktion zum Zellenende hin ab, kann sich der Stickstoff am Ende des Anodenflussfeldes im Wasserstoff anreichern. Diese Anreicherung tritt insbesondere im „Dead-End-Betrieb“ und bei niedrigen Wasserstoff-Stöchiometrien auf.

Ein kritischer Zustand tritt ein, wenn auf der Anodenseite der Stickstoff den Wasserstoff nahezu vollständig verdrängt hat und damit die Oxidation des Wasserstoffs unterbunden wird. In der betroffenen Anodenregion kann es dann im Extremfall lokal zur Elektrolyse von Wasser kommen, um die für den Stromfluss benötigten Protonen zu liefern. Dadurch steigt das Potential der Zelle und es kommt lokal zur Elektrodenkorrosion [1], die zu einer vollständigen und irreversiblen Zerstörung der Membran und damit zu einer irreparablen Unterbrechung des Brennstoffzellenbetriebs führen kann.
Die Bestimmung der N_2 Konzentration im Anodenraum ist also ein Maß für die momentane Gasdurchlässigkeit der Membran, anhand derer sich der Betriebszustand und der Grad der Alterung der Membran feststellen lässt.
In dem vorliegenden Vorhaben ist aus diesem Grunde ein empfindlicher Gasdetektor entwickelt worden, der innerhalb kurzer Messzeiten, die im Sekunden- bzw. Millisekundenbereich liegen, Stickstoff on-line und quantitativ detektieren kann. Der große dynamische Messbereich erlaubt es, sowohl kleine Mengen an Stickstoff, die durch die natürliche Diffusion im Anodenflussfeld vorliegen, als auch größere Stickstoffkonzentrationen, die durch Rissbildung auftreten, eindeutig zu detektieren. Da im Anodenabgas von Brennstoffzellen abhängig von den Betriebsbedingungen sowie der Dicke der Membran unterschiedliche Mengen an Wasser vorhanden sein können, muss der Detektor außerdem in der Lage sein, Stickstoff in Gegenwart unterschiedlicher Wassergehalte verlässlich zu detektieren.

Der Detektor basiert auf dem Prinzip der elektrischen Bogenentladung. N_2 lässt sich dann aus dem Emissionsspektrum der Bogenentladung querempfindlichkeitsfrei nachweisen. In der Brennstoffzelle erfolgten die Messungen am Ausgang des Anodenabgases mittels eines Bypasses erfolgen.

2 Ausgangssituation des Vorhabens

2.1 Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung

Die Entwicklung der Brennstoffzelle als Energielieferant der Zukunft steht im Fokus weltweiter Forschungs- und Entwicklungsaktivitäten[2]. Im Vergleich zu Technologien, die mit konventionellen Energieträgern (Öl, Erdgas) betrieben werden, bietet die Brennstoffzellentechnologie hinsichtlich Wirkungsgrad und Arbeitstemperaturen deutliche Vorteile. Insbesondere unter ökologischen Aspekten ist die nahezu Null-Emission von Schadstoffen (NO_x-, Schwermetall- und Ruß-Emissionen) bei Verwendung von Wasserstoff als Brennstoff und der bessere Wirkungsgrad gegenüber fossilen Energielieferanten ein entscheidender Vorteil.
Derzeit konzentriert sich ein Hauptteil der Forschungsaktivitäten auf die Weiterentwicklung der PEM Brennstoffzellensysteme. Die niedrige Betriebstemperatur von unter 100℃ und die Nutzung eines polymeren Feststoffelektrolyten ermöglichen den modularen Aufbau des Systems zu kompakten Einheiten (sogenannten Stacks). Diese Systeme können sowohl im Leistungsbereich von wenigen Watt bis hin zu einigen kW zur Stromversorgung stationärer[3] wie auch portabler Systeme eingesetzt werden [4]. Prototypen von PKWs, Bussen und Kleintransportern werden bereits getestet [5]. Honda hat mit einem Modell basierend auf PEM-Brennstoffzellen als Antrieb 2008 als erster Anbieter einen Kleinserienversuch in den USA gestartet [6], der derzeit noch läuft. Es ist damit zu rechnen, dass weitere Autohersteller nachziehen werden, wodurch Entwicklern von PEM-Brennstoffzellensystemen in der näheren Zukunft ein Millionenmarkt zur Verfügung stünde.
Derzeit ist die Technologie allerdings noch teuer und die Zuverlässigkeit der Systeme nicht ausreichend. Für eine wirtschaftliche Anwendung von PEM-Brennstoffzellen z. B. in stationären Anwendungen werden derzeit Betriebszeiten auf 40 000 h angesetzt [7]. Erreicht wurden bislang unter Laborbedingungen bis zu 26 300 h [8,9].
Im automotiven Bereich werden meist 4000 - 5000 h angesetzt. In einem laufenden Projekt des Department of Energy „Hydrogen to Highways“ sollen 2000 Betriebsstunden unter automotiven Bedingungen in 2009 erreicht wurden [10].

Verbunden mit der Erhöhung der Betriebszeiten sollten Schadensfälle in Einzelzellen oder Stacks schon während des Betriebs erkannt werden, damit Auswirkungen auf den Gesamtstack früh begrenzt bzw. behoben werden können.
Eine Störung des Normalbetriebs entsteht durch Permeation von Stickstoff durch die Membran. Generell sind die in der PEM-Brennstoffzellentechnik verwendeten Protonen leitenden Membranen für Stickstoff sowie für Wasserstoff und Sauerstoff geringfügig durchlässig. Die Partialdruckdifferenz des Stickstoffs als Hauptkomponente des kathodenseitigen Luftstroms zur Anodenseite ist die treibende Kraft für Stickstoffdiffusion. In der Nähe des Brennstoffzellenausgangs reichert sich Stickstoff auch bei einer unbeschädigten Membran in größeren Mengen in den Anodenraum ein, wenn auf der Anodenseite bereits beträchtliche Anteile von Wasserstoff verbraucht worden sind [11]. Die Gasdurchlässigkeit wird verstärkt, wenn die Protonen leitende Membran durch Degradation dünner geworden ist. Treten Mikrorisse oder gar Löcher in der Membran auf, kann es schon weit vor dem Kanalende zu einer Anreicherung von Stickstoff kommen.
Ein kritischer Zustand tritt ein, wenn sich auf der Anodenseite in den Kanälen Stickstoff anreichert und der Wasserstoff vollständig verdrängt wird.
Grundsätzlich kann auch Sauerstoff durch die Protonen leitende Membran permeieren. Im normalen Brennstoffzellenbetrieb unter Last wird der Sauerstoff an der Kathode allerdings weitgehend umgesetzt, so dass die O_2-Konzentration an der Membran gering ist und es bei intakter Membran kaum zu O_2-Permeation kommt. Sauerstoff auf der Anodenseite reagiert am Katalysator mit H_2 zu H_2O. Bei Mikrorissen oder Löchern in der Membran gelangt Sauerstoff in größeren Mengen zur Anodenseite. Durch die auftretende Wärmeentwicklung der exotherme Reaktion des O_2 mit H_2 zu H_2O kann es zu einer vollständigen Zerstörung der Zelle und des Stacks kommen. Daher ist es auch aus Sicherheitsgründen sinnvoll, über ein Detektionssystem zu verfügen, dass indirekt Aussagen über den Zustand der Membranen in Brennstoffzellenstacks erlaubt.
Ziel des Projektes ist es daher, einen Gasdetektor zu entwickeln, der in der Lage ist, geringe Mengen an Stickstoff im Wasserstoffstrom online während des Betriebes einer Brennstoffzelle nachzuweisen und so die momentane Durchlässigkeit der Membran zu dokumentieren. Damit der Detektor serienmäßig in Brennstoffzellen eingebaut werden kann, soll der zu entwickelnde Detektor weiter robust und preisgünstig sein. Bislang existiert ein solcher Detektor nicht.

2.2 Funktionsprinzip der PEM-Brennstoffzelle

In Brennstoffzellen wird elektrische Energie durch eine elektrochemische Reaktion zwischen dem Brennstoff und dem Oxidationsmittel direkt - ohne den Umweg über thermische und

mechanische Energie - erzeugt. Ein wesentlicher Vorteil der PEM-Brennstoffzelle ist, dass Wasser als einziges Abgasprodukt gebildet wird.
Das Prinzip der Brennstoffzellen lässt sich auf elementare Einzelreaktionen zurückführen: An der Anode wird der Wasserstoff (H_2) oder ein anderer Brennstoff oxidiert, an der Kathode wird Sauerstoff (O_2) reduziert.

Die Zellreaktionen sind: Anode: $2\ H_2 \rightarrow 4\ H^+ + 4e^-$; Kathode: $O_2 + 4\ e^- + 4\ H^+ \rightarrow 2\ H_2O$

Gesamtzellreaktion: $2\ H_2 + O_2 \rightarrow 2\ H_2O$

Beide Elektroden werden durch einen Elektrolyt getrennt. Bei der Polymerelektrolytmembranbrennstoffzelle (PEMFC) ist der Elektrolyt ein Polymer, das protonenleitend ist. An der Anode wird Wasserstoff (H_2) oxidiert, wodurch in Gegenwart von Wasser Hydroniumionen (H_3O^+) entstehen.
Die Ionen wandern durch die Polymerelektrolytmembran zur Kathode, an der sie mit dem Luftsauerstoff unter Aufnahme von Elektronen zu Wasser reagieren.

Die Elektronen werden dabei über einen äußeren Leiterkreis bzw. einen Verbraucher der Kathode zugeführt.

Die Betriebsgase – Wasserstoff und Luft - werden durch ein so genanntes Flussfeld geleitet. Die Kanäle verteilen das Gas grob über die Fläche. Die Feinverteilung auf den Katalysator erfolgt über die Gasdiffusionsschicht (gas diffusion layer) und der darauf aufgebrachten mikroporösen Schicht, die zusätzlich noch Teflon und/oder Ionomer enthält. Der Katalysator in der Regel Platin ist meist auf Kohlenstoffpartikel aufgebracht (catalyst layer) und wird entweder auf die Gasdiffusionsschicht oder die Membran direkt als dünne Schicht aufgebracht.

Die meisten Membranen in PEM Brennstoffzellen sind perfluorierte Polymere. Die unterschiedlichen Polymermembranen unterscheiden sich in der chemischen Struktur der Seitenketten. Die kommerziell erhältlichen Brennstoffzellmembranen sind Nafion® von DuPont™ [12], Gore-Select® von Gore™, Aciplex® [13] und Flemion® [14] von Asahi™. Diese Membranen gehören alle zu der Gruppe der Polyfluorosulfonsäuren (siehe Abschnitt 2.2.1). Diese Membranen unterscheiden sich in den Kettenlängen und Verknüpfungspunkten der Seitenketten.

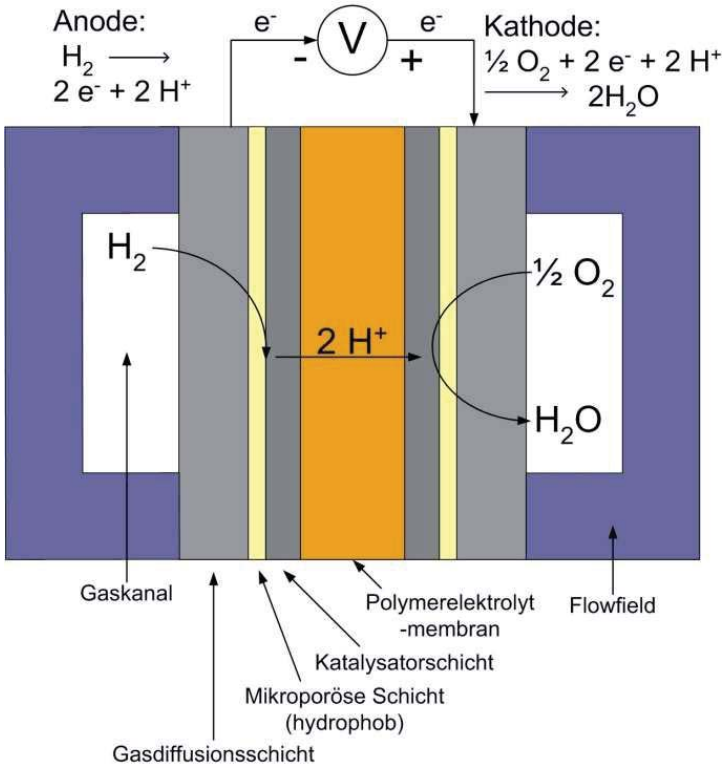

Abb. 1: Schema einer Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle (PEMFC)

PEM-Brennstoffzellen weisen hohe Stromdichten auf. Vorzugsweise werden sie mit reinem Wasserstoff betrieben. Dabei wird Luft meistens in größerem Überschuss zugegeben, als Wasserstoff, für den in der Regel Umsatzraten von nahe 100 % angestrebt werden. Mit dem stöchiometrischen Faktor λ - der stöchiometrischen Faktor in Brennstoffzellenbetrieb bezeichnet gemeinhin Vielfache der in der Gesamtzellreaktion auftretenden wahren stöchiometrischen Faktoren bezeichnet - wird die Effektivität der Brennstoffzelle bezüglich des eingesetzten Wasserstoffs beschrieben. Angestrebt wird eine Stöchiometrie von nahe eins, also Formelumsätze wie sich aus dem elementaren Gesamtreaktion ergeben, um eine hohe Ausnutzung des Wasserstoffs zu erreichen.

$$\lambda = z\,F\,n(H_2) / I$$

z = 2 Zahl der umgesetzten Elektronen; F = 96485 C / mol Faradaykonstante; n: mol H_2;
I: Strom der Brennstoffzelle

Bezüglich der Führung des Anodengases Wasserstoff unterscheidet man im Wesentlichen die folgenden Betriebsarten:
1.) Dead-End-Betrieb: Der Anoden-Auslass ist verschlossen und wird nur zum Spülen kurzzeitig geöffnet. Abhängig von den Intervallen der Spülzeiten kann es zur Bildung von Stickstoffblasen kommen.

2.) Anodenrezirkulation: Das Gas aus dem Anodenauslass wird rezirkuliert, d.h., es wird mit zusätzlich zugegebenem Wasserstoff wieder in den Anodeneinlass gegeben. Auch in diesem Betrieb wird gespült, um vor allem überschüssiges Wasser aus dem Anodenkreislauf zu entfernen. Der Vorteil dieser Betriebsweise ist, dass eine Befeuchtung des Anodengases normalerweise nicht notwendig ist und durch die Rezirkulation hohe Gasflüsse bei niedrigem Verbrauch von Wasserstoff erreicht werden. Daher sind Brennstoffzellen mit Rezirkulation weniger anfällig für die Anreicherung von Stickstoff auf der Anodenseite. Die Rezirkulation erfordert allerdings zusätzliche Peripherie-Bauteile und eine weitere Pumpe, die von der Brennstoffzelle mit Strom versorgt werden muss, wodurch der Systemwirkungsgrad sinkt.
3.) Im reinen Laborbetrieb werden Brennstoffzellen häufig mit offenem Anodenausgang betrieben. Damit verbunden ist ein hoher Wasserstoffverbrauch, so dass diese Betriebsweise wirtschaftlich nicht relevant ist. Für einen sicheren Betrieb muss der abgelassene Wasserstoff außerdem sicher z. B. durch eine katalytische Nachverbrennung umgesetzt werden.

2.2.1 Aufbau und Struktur von Brennstoffzellmembranen

In diesem Projekt wurden ausschließlich Membranen der Sorte Nafion® , welches aus Polyfluorosulfonsäuren aufgebaut ist, benutzt. Die Strukturformel ist in Abb. 2 dargestellt.

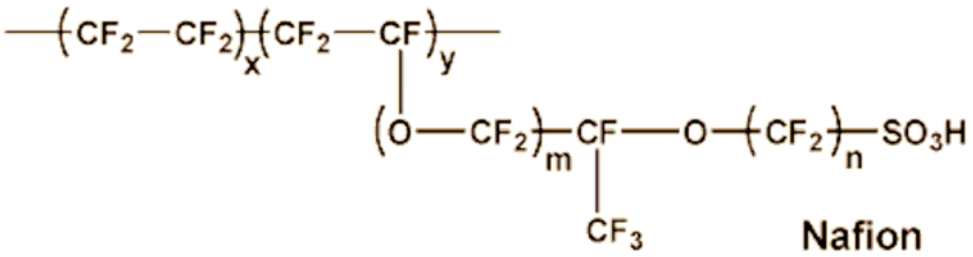

Abb. 2: allgemeine Strukturformel von Polyfluorosulfonsäuren

Das Grundgerüst besteht aus Polytetrafluoroethylen (PTFE, Teflon®). Die Seitenketten sind über Ethergruppen mit dem Gerüst verknüpft. Die Endgruppen werden von Sulfonsäuren gebildet.

Die Sulfonsäuregruppen erzeugen eine Kanalstruktur, die die Grundlage für die Ionenleitfähigkeit des Nafion® bildet. In Abb. 3 ist das Wasserkanal Model von Schmidt- Rohr dargestellt [15].

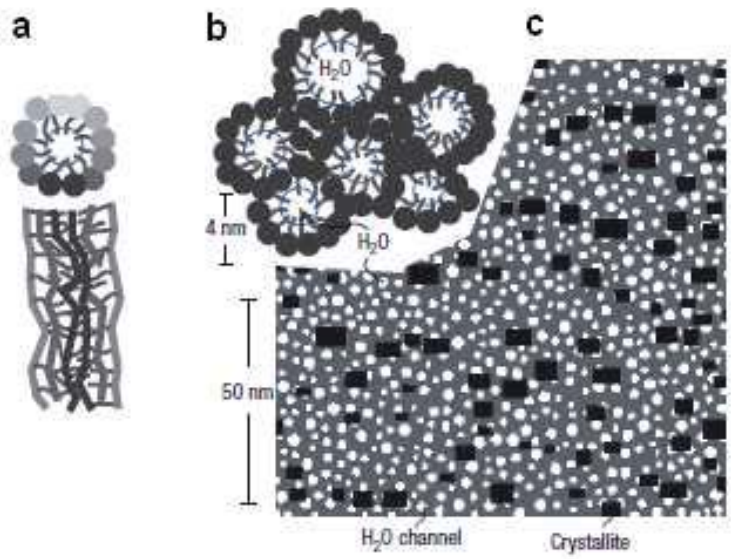

Abb. 3: Wasserkanal Model von Nafion® a) Oben Querschnitt durch einen Wasserkanal, b) Kanäle sind hexagonal angeordnet, c) nicht kristalline Nafion®-Matrix (grau), Wasserkänale (weiß) und kristallines Nafion® (schwarz) [15]

Die Wassermoleküle in den Kanälen tauschen mit der Sulfonsäuregruppen Protonen aus und erhöhen dadurch die Leitfähigkeit. Das Kanalmodel wurde erstmals von Yeager und Steck 1981 entwickelt [16]. Dieses Model ist in Abb. 4 dargestellt.

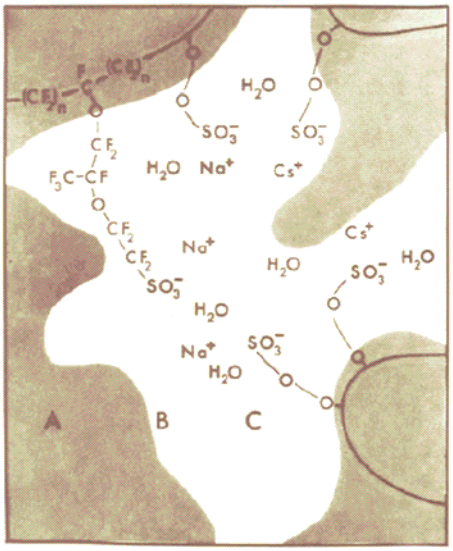

Abb. 4: schematische Darstellung des Yeager-Modells; A: Polymergerüst, B: Grenzfläche, C: ionische Cluster

Abb. 4 zeigt einen kleinen Kanalausschnitt von Nafion®. Yeager und Steck haben diese Region in drei Teile getrennt. Die Region A ist das Polymergerüst bzw. die Hauptkette von Nafion®, B ist die Grenzfläche Polymer/ ionisches Cluster und C das ionische Cluster.

2.2.2 Zusammensetzung des Anodenabgases von PEM-Brennstoffzellen

Das Abgas im Anodenstrang enthält neben nicht verbrauchtem Wasserstoff, Wasserdampf und Stickstoff. Sauerstoff wird, falls er durch die Membran permeiert, in der Regel am Anodenkatalysator zu H_2O umgesetzt. Bei einem größeren Membrandefekt kann aber auch Sauerstoff im Anodenabgas auftreten.
Der Anteil des Wasserdampfes im Anodenabgas hängt vom Zusammenwirken einer Vielzahl von physikalischen Parametern ab:

- Stöchiometrie und Flussrate des Wasserstoffs
- dem Lastpunkt der Zelle
- von der Befeuchtung der Eduktgase an Anode UND Kathode
- von Druck an Anode und Kathode sowie dem Druckabfall in der Zelle
- Betriebstemperatur
- Design des Flowfields

Der Lastpunkt, bei der die Zelle betrieben wird, bedingt einerseits die Bildung von Wasser als Reaktionsprodukt der Stromerzeugung an der Kathode, andererseits wird Wasser in der Solvathülle der Protonen von der Anode zur Kathode zur Kathode transportiert (elektroosmotischer Wassertransport [17]). Tritt ein Konzentrationsgradient zwischen Anode und Kathode auf, kann Wasser rückdiffundieren. Bei Druckunterschieden zwischen Anode und Kathode kann es außerdem zu hydraulischer Permeation kommen [18].
Das Ausmaß der Wassertransportvorgänge in der Membran selbst hängt außer vom Lastpunkt, von der Dicke der Membran, der chemischer Zusammensetzung (Molgewicht, Äquivalentleitfähigkeit) der Membran [18] und der Befeuchtung der Eduktgase ab. Da von der Befeuchtung der Membran in der Brennstoffzelle einerseits die Protonenleitfähigkeit abhängt [19], andererseits aber zuviel Wasser insbesondere an der Kathode zu einem Fluten der Zelle führen kann und damit den Zugang der Edukte blockiert, wurden zahlreiche Untersuchungen zum Wasserhaushalt in Brennstoffzellen durchgeführt [20,21] und versucht, das Wassermanagement von PEM-Brennstoffzellen zu modellieren [22,23,24]. Weitere Motivation für diese Untersuchungen ist die Kaltstartfähigkeit von Brennstoffzellen. Da nicht kondensiertes Wasser im Flowfield bei Temperaturen unter 0 ℃ gefrieren kann und dadurch die MEA zerstören, muss es vor Ausschalten der Brennstoffzelle entfernt werden [2]. Rückdiffusion von der Anode zur Kathode führt dazu, dass auch in der Anode flüssiges Wasser auftreten kann, das entfernt werden muss [25,26]. Eine in situ-Messung des Wassergehalts in einer Brennstoffzelle (Einzeller) wird in [27] beschrieben. Hier wurden in die Flowfields Sensoren zur Bestimmung des Taupunkts eingebracht, die die Befeuchtung der Gase an

verschiedenen Punkten ermöglicht. Der Taupunkt nahm bei diesen Experimenten in dem befeuchteten Gasstrom von Kathode und Anode in Abhängigkeit von Stromdichte und zunehmender Entfernung vom Gaseinlass zu. Besonders deutlich war dieser Effekt für niedrige externe Befeuchtung der Gasströme und hohe Stromdichten.
Auf Grund der Vielzahl der Faktoren ist es bislang nicht möglich, allgemeine Regeln für das Wassermanagement von Brennstoffzellen und der daraus resultierenden Zusammensetzung des Anodenabgases abzuleiten. Daher müssen jeweils für ein vorgegebenes Flowfield-Design, MEA und die angestrebten Lastpunkte experimentell die geeigneten Betriebsbedingungen der Brennstoffzelle identifiziert werden.

2.2.3 Untersuchung zur Membrandegradation

Um Degradationsprozesse im Labor untersuchen zu können, werden so genannte accelerated stress tests (AST) durchgeführt. Bei diesen AST werden die Zellen definierten Bedingungen ausgesetzt, um die Degradation zu beschleunigen und damit eine höhere Datenmenge aus den Versuchsexperimenten zu bekommen.

Faktoren, die die Alterung einer Zelle beeinflussen, sind die Befeuchtung, die Zelltemperatur und die Betriebsbedingungen, insbesondere die Betriebstemperatur und das Auftreten offener Zellspannung. Dabei können die Zellen innerhalb von wenigen Stunden degradieren, abhängig von den anderen Betriebsbedingungen und dem Zellaufbau.

Die Degradation von Brennstoffzellmembranen wird durch Beanspruchung begründet. Die mechanische Beanspruchung kann durch ungleichmäßigen Anpressdruck und/oder ungenügende bzw. lokal unterschiedliche Befeuchtung verursacht werden. Trocknet die Membran aus, schrumpft sie, was zu mechanischen Spannungen führt.

Die thermische Degradation wird durch hohe Temperatur oder Temperaturzyklen begünstigt. Diese Beanspruchungen können aber durch Anpassung der Technik, Wahl der Materialien und die experimentellen Parameter umgangen werden.

Die dritte Beanspruchung ist die chemische Degradation. Die Membran wird durch Radikale die während der Betriebszeit entstehen angegriffen. Die Entstehung der Radikale ist bis jetzt noch nicht vollständig geklärt. Möglicherweise reagiert Wasserstoffperoxid mit Metallionen zu Radikalen reagiert. Bei Betrieb der Zelle wurde Wasserstoffperoxid als Nebenprodukt nachgewiesen.

2.3 Charakterisierung von Prozessen in Brennstoffzellen

Prozesse in Brennstoffzellen werden mit elektrochemischen [28,29] und allgemein physikalisch-chemischen Methoden untersucht.
Zu den elektrochemischen Verfahren gehören die Messungen der offenen Zellspannung.
Durch Messung der offenen Zellspannung (Leerlaufspannung), die sich einstellt, wenn die Brennstoffzelle mit den Reaktanden versorgt wird, aber kein Strom fließt, können Rückschlüsse auf die Qualität der Membran bezüglich der Protonenleitfähigkeit gezogen werden. Ein Absinken der offenen Zellspannung kann durch Permeation der Reaktanden bedingt sein. Andere mögliche Ursachen liegen in der Erhöhung des Innenwiderstands der Membran durch Austrocknen oder Degradation der Elektroden. Durch das Anlegen der offenen Zellspannung wird allerdings die Zellkorrosion, insbesondere die Kohlenstoffkorrosion an der Kathode gefördert, da hier ein positives Potential in Anwesenheit von Luft anliegt [30].
Die Aufnahme von Strom-Spannungskennlinien ist die Standardtechnik der elektrochemischen Untersuchung von Brennstoffzellen. Abhängig von den einzustellenden Betriebsbedingungen können Einfluss von Gasflüssen, Gaszusammensetzung, Druck, relative Feuchte und Temperatur systematisch untersucht werden [29]. Durch die zeitliche Veränderung der Strom-Spannungskennlinie sind Rückschlüsse auf Degradationsphänomene möglich.
Die Strom-Unterbrechungsmethode detektiert insbesondere ohmsche Verlust in der Brennstoffzelle. Das Prinzip dieser Messmethode beruht darauf, dass ohmsche Überspannungen schneller verschwinden als elektrochemische Überspannungen [31].
Die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) ist eine wirkungsvolle Methode zur grundlegenden Aufklärung von Prozessen sowohl in Einzelzellen als auch in Brennstoffzellenstacks. Durch geeignete elektronische Modelle erlaubt sie die Auftrennung der einzelnen physikalisch–chemischen Prozesse in einer Zelle während des Betriebs [32].

Daneben wird die zyklische Voltammetrie für die grundlegenden Untersuchungen insbesondere der aktiven Fläche der Katalysatoren verwendet [33]. Weiter werden ortsaufgelöste Strommessungen (current mapping) eingesetzt, um Unterschiede in der Stromdichte in der Einzelzelle zu detektieren. Diese Methode erfordert allerdings den Einsatz segmentierter Zellen und ist daher sehr aufwendig. Auch kann durch den Einsatz segmentierter Zellen die Zellreaktion selbst beeinflusst werden.

Komplexe und aufwendige Methoden wie die Neutronen-Tomographie ergeben wesentliche Erkenntnisse über den Wasserhaushalt [34,35] oder die Gasverteilung [36]. Eine direkte Detektion von Reaktionsprodukten ist dabei nicht möglich.

Neben den online und in situ Methoden werden zur Charakterisierung von Brennstoffzellenbetriebszuständen auch post-mortem Analysen einzelner Komponenten mit den zur Verfügung stehenden ex-situ Methoden verwendet. Häufig genutzte Methoden sind XRD, REM und TEM Verfahren, XPS-Messungen sowie röntgenografische Verfahren, die vor allem zur Untersuchung der Veränderung und Agglomeration der Katalysatorpartikel in der Brennstoffzelle dienen [37].
Schließlich werden in jüngster Zeit auch optisch-spektroskopische Verfahren zur Charakterisierung von Betriebszuständen der PEM-Brennstoffstellen entwickelt. Die Anwendung von laserspektroskopischen Verfahren erfordert dabei allerdings die Modifikation der Bipolarplatten z.B. für das Einbringen optischer Fasern [38].

2.4 Messung von Gasen in Brennstoffzellenflussfeldern

Für gewöhnlich werden Gasanalysen an Brennstoffzellentestständen mittels Halbleiter-Gassensoren, Wärmeleitfähigkeitssensoren, Massenspektroskopie und Gaschromatographie untersucht.
Halbleiter-Gassensoren bestehen aus einem elektrisch beheizten Halbleitermaterial, dessen Widerstand sich mit dem Partialdruck des Sauerstoffs in der Umgebung ändert. Das pseudoradikalische Sauerstoffmolekül lagert sich an das Sensormaterial an, und es kommt zum Übertrag von Elektronen auf den Halbleiter. Dadurch verschiebt sich entsprechend das Leitungsband, und die Leitfähigkeit des Materials ändert sich. Derartige Sensoren können also nur in einer Sauerstoffumgebung arbeiten. Anwesende Analytmoleküle verdrängen den Sauerstoff teilweise von der Sensoroberfläche, so dass die Leitfähigkeit erniedrigt wird. Oxidierende, reduzierende und radikalische Substanzen im Analyten können daher die Messung verfälschen. Aufgrund der wechselnden Sauerstoffkonzentrationen im Abgas von Brennstoffzellen sind daher diese Sensoren zur Lösung der Problemstellung nur bedingt geeignet.

Wärmeleitfähigkeitssensoren: Wärmeleitfähigkeitsdetektoren eignen sich in der Regel nicht für den spezifischen Nachweis einzelner Gase in Mehrkomponentengemischen, da eine sich ändernde Zusammensetzung eines Gemisches eine Änderung der Wärmeleitfähigkeit nach sich ziehen kann, ohne dass es zu einer Änderung des Anteils der Zielkomponente kommt.

Für die Gasanalytik allgemein ist die Massenspektroskopie und speziell die Verwendung von Quadrupolmassenspektrometern die Methode der Wahl.

Als weitere physikalisch-chemische Methode, die zur Gasanalyse von Brennstoffzellen verwendet werden kann, ist die Gaschromatographie [39]. Die Gaschromatographie ist nach unserem Kenntnisstand derzeit für eine schnelle on-line Analytik noch nicht ausgelegt, so dass ihre Anwendung vorwiegend in der off-line Analytik mit diskontinuierlicher Probennahme liegt.

Im Institut für Physikalische Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf wurde in enger Zusammenarbeit mit dem ZBT-Duisburg in den vergangenen Jahren eine Methode entwickelt, mit Hilfe der Ramanspektroskopie die Gase Wasserstoff, Sauerstoff und den Luftstickstoff innerhalb der Mäanderkanäle von PEM-Brennstoffzellen zu detektieren [38].
Das Basiskonzept der Messmethode ist in Abb. 5 dargestellt. Abb. 6 zeigt die technische Realisierung des Messkonzeptes. Die Emission eines leistungsstarken Festkörperlasers wird in ein Faserbündel eingekoppelt, das das Laserlicht an verschiedene Orte in den Brennstoffzellenmäander dirigiert. An diesen Orten wird von den Betriebsgasen Ramanstreuung erzeugt, die jeweils über einzelne Lichtleiter zu der Detektoreinheit geführt wird. Mit dieser Messanordnung lassen sich ortsaufgelöst der Gehalt an flüssigem Wasser, Wasser in der Gasphase und der ortsabhängige Verbrauch der Betriebsgase im Normalbetrieb und im Schadensfall bestimmen.

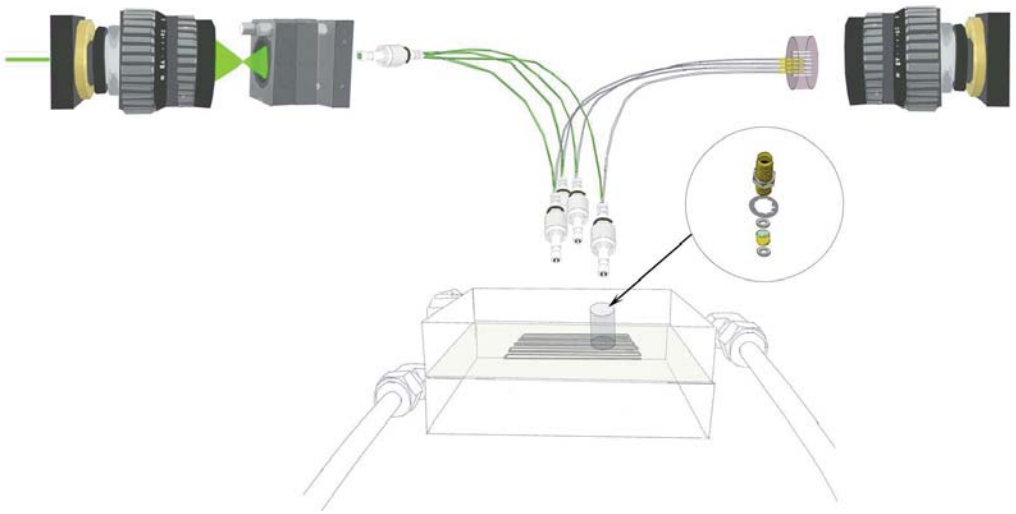

Abb. 5: Schematische Darstellung zur ortsaufgelösten Ramanspektroskopie an PEM-Brennstoffzellen.

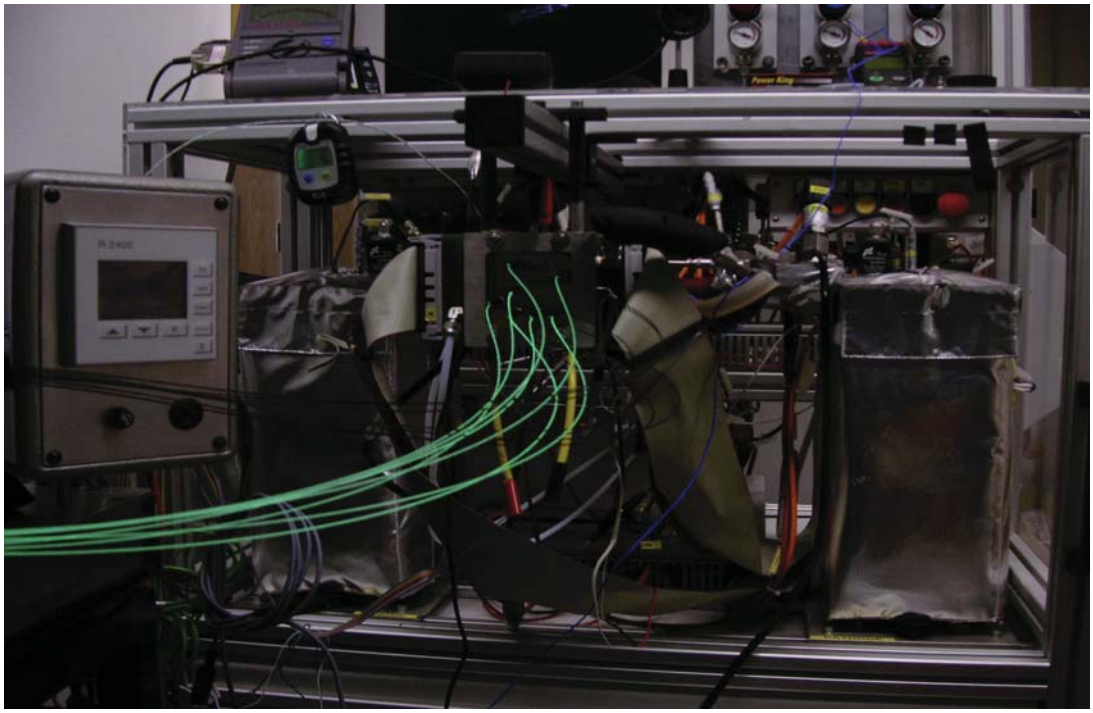

Abb. 6: Multi-Faser Ramanapparatur eingebaut in einen Teststand

Zwar lässt sich mit dieser Methode auch Stickstoff in den Flussfeldern messen, aber in Hinblick auf eine vorgesehene Kontrolle der Stickstoffkonzentration auf der Anodenseite von Brennstoffzellen benötigt die Ramanspektroskopie zu große Messzeiten zur verlässlichen Signalerfassung. Zudem bedingen die hohen Anschaffungskosten, dass diese Methode sicherlich nur auf ausgewählte Messplätze beschränkt bleiben wird.

2.4.1 Messung von Stickstoff im Anodenabgas

Die Messung von gasförmigem Stickstoff stellt ein besonderes Problem dar. Stickstoff ist weder im IR nachweisbar, noch kann er wie Sauerstoff über Paramagnetismus oder einfach durchführbare chemische Reaktionen nachgewiesen werden. Zur Analyse von Stickstoff in Wasserstoff wird daher bislang der Wasserstoffgehalt detektiert und auf den Stickstoffgehalt unter Verwendung der Gasgesetze rückgerechnet. Gasmessgeräte, die auf Grund der Wärmeleitfähigkeitsänderung Stickstoff neben Wasserstoff nachweisen können, erfordern das Erstellen von temperaturspezifischen Kennfeldern für die jeweilige Gasmischung und sind entsprechend aufwändig und teuer, so dass sie serienmäßig nur als Erweiterung für spezielle Brennstoffzellenteststände, nicht aber zur serienmäßigen Überwachung von Brennstoffzellenstacks geeignet sind.

Eine ebenso wie die Ramanspektroskopie kostenintensive wie experimentell aufwendige Methode ist die Messung von Stickstoff über die Massenspektroskopie.
Für die Detektion von Gasen wird als ex-situ Methode auch die Gaschromatographie eingesetzt.
In Vergangenheit wurden auch Bogen- und Glimmentladungen zum Nachweis zweiatomiger Gase diskutiert [40,41], die aber, weil sie auf spezielle Fragestellungen ausgerichtet sind, bislang keine allgemeine Verbreitung gefunden haben.

3 Gasentladungsspektroskopie

Die Detektion von Gasen beruht in diesem Vorhaben auf dem Prinzip der elektrischen Gasentladung. Wird zwischen zwei Elektroden eine Hochspannung angelegt, werden Ladungsträger in dem entstandenen elektrischen Feld zu den Elektroden bewegt. Im Falle von inelastischen Stößen der Ladungsträger mit neutralen Molekülen kann es zu einer elektronischen Anregung bzw. zu einer Ionisierung der Moleküle kommen. Bei genügend hohen kinetischen Energien der Ladungsträger findet auch eine Kombination beider Prozesse statt.
Die elektronisch angeregten Moleküle können anschließend strahlend desaktivieren. Der Übergang in energetisch niedrigere Elektronenzustände ist mit einer Lichtemission verbunden, die charakteristisch für das jeweilige Molekül ist.
Zur Identifizierung der Moleküle und Bestimmung ihrer Konzentration wird das emittierte Licht gesammelt, spektral zerlegt und anschließend detektiert.
Gasentladungen lassen sich grob über die eingestellten Ströme, angelegten Spannungen und gewählten Gasdrücke charakterisieren.

3.1 Klassifizierung von Gasentladungen

Gasentladungen lassen sich grundsätzlich in drei verschiedene Typen unterscheiden. Dies sind die Townsend-, die Glimm- und die Bogenentladung. Die Townsend–Entladung (Abb. 7, Abschnitt I) tritt im Bereich kleiner Spannungen U und niedriger Stromdichten j auf, die typischerweise bis zu 10^{-9} A/m^2 angesetzt werden. Diese unselbstständige Gasentladung benötigt stets eine äußere Ionisationsquelle, wie z. B. kurzwellige, elektromagnetische Strahlung oder erhitzte Metalloberflächen, welche Elektronen emittieren. II): Bei der Glimmentladung lösen die auf die Kathode auftreffenden Ionen Elektronen aus, welche zur Anode strömen. Die Stromdichte reicht in diesem Fall von 10^{-9} bis 10^{-4} A/m^2 .

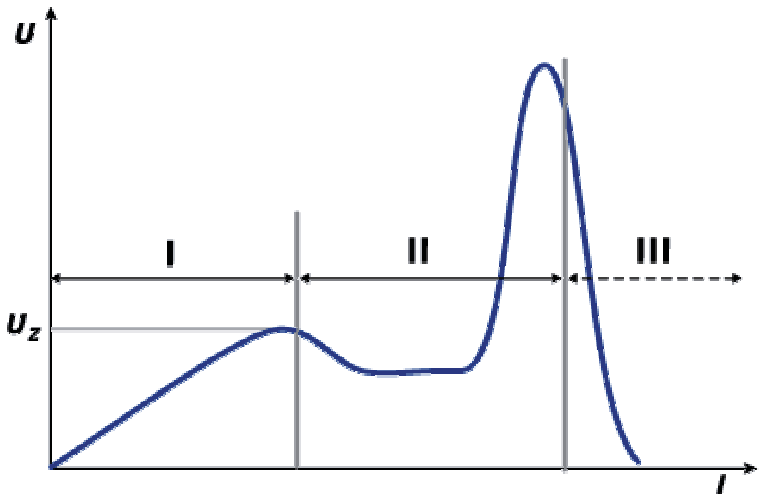

Abb. 7: schematische Darstellung einer Strom - Spannungskennlinie einer Gasentladung [42]

3.1.1 Townsend - Entladung

In Gasen liegt eine gewisse Anzahl der Moleküle ionisiert vor. Sowohl durch ultraviolette und kosmische Strahlung, als auch aufgrund von Radioaktivität, existieren in der Atmosphäre etwa 1000 Ionen/cm^3 in Bodennähe [43] bei einer Teilchendichte von $2.6 \cdot 10^{19}$ Teilchen pro cm^3. Durch Anlegen einer kleinen Spannung an den Elektroden entsteht zwischen ihnen ein elektrisches Feld und fließt ein geringer Strom, so dass durch die Bewegung der bereits existierenden Ladungsträger, welche entlang des elektrischen Feldstärkenvektors beschleunigt werden, ein geringer Strom fließt.

3.1.2 Glimmentladung

Nach Erreichen der Zündspannung wird an der Kathode eine ausreichende Menge Elektronen emittiert, um eine selbstständige Entladung zu erzeugen und aufrecht zu erhalten. Eine selbstständige Entladung kann in verschiedenen Formen auftreten, abhängig von Gasdruck p, Stromdichte j und der Stärke des elektrischen Feldes E. Bei langen mittleren freien Weglängen der Ladungsträger entsteht aus der Townsend - Entladung eine Glimmentladung. Hier entsteht vor der Kathode eine Ladungswolke, die dort ein Glimmlicht erzeugt. Eine Glimmentladung besteht aus verschiedenen Bereichen, in denen unterschiedliche elektrische Feldstärken, Nettoladungen und Spannungen vorherrschen (Abb. 8) (vgl. [43]):

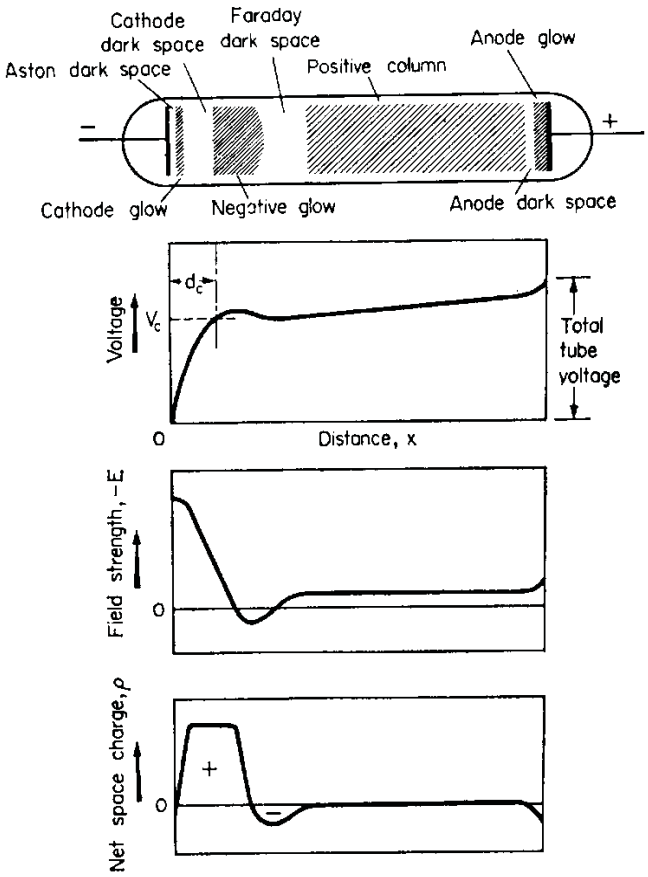

Abb. 8: Schematischer Darstellung der Zonen einer Glimmentladung [43]

3.1.2.1 Die Kathodenregion

An der Kathode werden durch Penetration der Elektrodenoberfläche durch Kationen Elektronen emittiert. Diese befinden sich nun in der Entladungsstrecke und müssen zunächst in Richtung der Anode beschleunigt werden. Sie verursachen also eine negative Ladungsdichte in der direkten Umgebung der Kathodenoberfläche. Dieser Bereich wird Aston - Dunkelraum genannt. Die kinetische Energie, welche die Elektronen in diesem Bereich gewinnen, entspricht dem Ionisierungspotential des Gases (vgl. [44]).

Das Übermaß an Kationen in der etwas weiteren Umgebung der Kathode sorgt jedoch für eine rasche Ladungsumkehr, die positive Gesamtladung bleibt bis in den Kathodendunkelraum bestehen (Abb. 8). Zwischen diesen Bereichen liegt die Glimmhaut („cathode glow“), welche durch Rekombination von Kationen mit langsamen Elektronen eine vom jeweiligen Gas abhängige Färbung hat. Aufgrund der großen positiven Nettoladung im Kathodendunkelraum existiert hier ein Spannungsgradient, der für den größten Teil des Spannungsabfalls in einer Glimmentladung verantwortlich ist. Deshalb werden hier die Elektronen ausreichend beschleunigt um intensive Ionisation des Gases hervorzurufen. Am

Ende des Kathodendunkelraumes wird fast der gesamte Strom von den Elektronen transportiert, deren Anzahl, trotz ihrer hohen Geschwindigkeit, hier ausreicht, um die Nettoladung deutlich zu verringern.

3.1.2.2 Negative Säule und Faradayscher Dunkelraum

Am anodenseitigen Ende des Kathodendunkelraumes ist die Elektronendichte so groß, dass an dieser Stelle eine negative Nettoladung entsteht. Hier erreicht der Spannungsgradient ein Maximum, weshalb die Elektronen nicht weiter beschleunigt werden. Es resultiert eine große Ionisationsdichte der Gasmoleküle, daher glimmt die Negative Säule sehr intensiv. Da die Elektronen durch diesen Prozess in hohem Maße an Geschwindigkeit verlieren, erreicht die Nettoladung an diesem Punkt ein negatives Maximum, die zur Anregung verfügbare Energie ist erschöpft und es beginnt der Faraday'sche Dunkelraum. Der Übergang zwischen Negativer Säule und Faraday'schem Dunkelraum ist fließend. Durch Rekombination werden nahezu sämtliche Elektronen aus der Entladungsstrecke entfernt und die Stärke des elektrischen Feldes nimmt einen konstanten, geringen Wert an.

3.1.2.3 Positive Säule

Diese Region einer Glimmentladung besteht aus einem Plasma, also aus ionisiertem Gas, ohne Nettoladung. Sie dient lediglich zur Erhaltung der Leitfähigkeit für elektrischen Strom, welcher in der Kathodenregion erzeugt wurde. Der Spannungsgradient ist extrem klein, in der Größenordnung von wenigen V/cm. In der Positiven Säule werden gerade so viele Gasmoleküle ionisiert, wie Elektronen rekombinieren. Zusätzlich sind die Stoßquerschnitte σ ausreichend groß um neutrale Moleküle elektronisch anzuregen, die Positive Säule leuchtet also auch, jedoch deutlich schwächer als die Negative Säule. Auffällig ist, dass sich eine isobare Variation der Entladungsstrecke lediglich auf die Länge der Positiven Säule auswirkt. Durch das niedrige elektrische Feld in diesem Bereich hat dessen Länge auch kaum Auswirkungen auf die Spannung.

3.1.2.4 Die Anodenregion

In Abhängigkeit von Entladungsstrom und den Bedingungen innerhalb der Positiven Säule sowie der Anodenregion kann innerhalb eines kleinen schmalen Bereiches direkt vor der Anode eine Änderung des Spannungsgradienten und der Nettoladung auftreten. Letztere ist in der Regel negativ, weshalb hier die elektrische Feldstärke wächst. Begleitend werden oftmals ein Anodendunkelraum und zusätzlich ein Anodenleuchten beobachtet. Dies lässt sich dadurch interpretieren, dass sich die Anode attraktiv auf die Elektronen der Positiven Säule auswirkt, deren Dichte sich somit vor der Anodenoberfläche erhöht. Die wenigen hier existenten Ionen und angeregten Moleküle werden durch Kollisionen in diesem Bereich produziert.

3.1.3 Bogenentladung

Durch Erhöhung des Gasdrucks oder der Stromdichte lässt sich eine (Niederdruck-) Glimmentladung in eine Bogenentladung überführen. Diese ist zusätzlich zu der höheren Stromdichte durch eine niedrigere Spannung im Vergleich zu einer Glimmentladung charakterisiert. Aufgrund der vielen Ladungsträger leuchtet hier auch die Positive Säule intensiv, so dass sich die Kathodenregion nicht mehr von der Anodenregion unterscheiden lässt. Bei Normaldruck scheint der Bogen aus einem intensiven inneren Kern ohne erkennbare Struktur zu bestehen. Der Spannungsabfall innerhalb einer Bogenentladung verhält sich ähnlich zu einer Glimmentladung, sie besitzt einen großen Gradienten in den Elektrodenregionen. Der Bereich mit nahezu konstantem Gradienten wird auch hier Positive Säule genannt (Abb. 9). Die Stromdichte innerhalb eines Lichtbogens ist lediglich an den Elektroden konstant, ansonsten variiert sie stark über die Bogenlänge.

3.1.3.1 Kathodenemission

Wie bereits erwähnt, ist der Spannungsabfall in einer Bogenentladung deutlich geringer als in einer Glimmentladung. Deshalb führt hier ein Bombardement der Kathode durch Kationen zwar zu einer Emission von Elektronen, diese werden jedoch nicht ausreichend beschleunigt, um eine Ionisationslawine zu starten. Die hohen Stromdichten können auf diese Weise nicht erklärt werden, sie beruhen zum einen auf thermischer Emission, zum anderen auf Emission durch das elektrische Feld . Die Kathode einer Glimmentladung wird durch auftreffende Kationen aufgeheizt. Dieser Effekt gewinnt im Bereich hoher Stromdichten (abnormale Glimmentladung) an Einfluss auf das Emissionsverhalten der Kathode und kann signifikant zur Ladungsträgerdichte beitragen, diesen sogar dominieren. Durch die thermische Emission von Elektronen geht die abnormale Glimmentladung in eine Bogenentladung über.

3.1.3.2 Positive Säule

Bei niedrigen Drücken ist die Positive Säule in Bogenentladungen denen in Glimmentladungen sehr ähnlich. Da sie auch hier für die Erhaltung des Bogens nicht notwendig ist, kann sie bei sehr kurzen Bögen vollständig fehlen. Oberhalb von etwa 650 hPa herrschen in der Positiven Bogensäule jedoch Temperaturen von mehr als 5000 K, die thermische Ionisation leistet hier also einen bedeutsamen Beitrag. Der Spannungsgradient wächst stark mit dem Gasdruck, sinkt jedoch mit der Stromdichte.

3.1.3.3 Spannungsabfall an der Anode

Wie in einer Glimmentladung dient der Fall des Potentials an der Anode in einer Bogenentladung der Anpassung des Elektronen- und Ionenflusses in der Positiven Säule an die Bedürfnisse des Entladungsstromes. Direkt vor der Anode existiert eine negative

Nettoladung, negative Ladungsträger werden zur Anode beschleunigt, um dort die notwendige hohe Stromdichte gewährleisten zu können. Der Spannungsabfall sowohl an der Anode, als auch an der Kathode, liegt üblicherweise in der Größenordnung des Ionisierungspotentials des jeweiligen Gases und verlaufen über einen Bruchteil eines Millimeters.

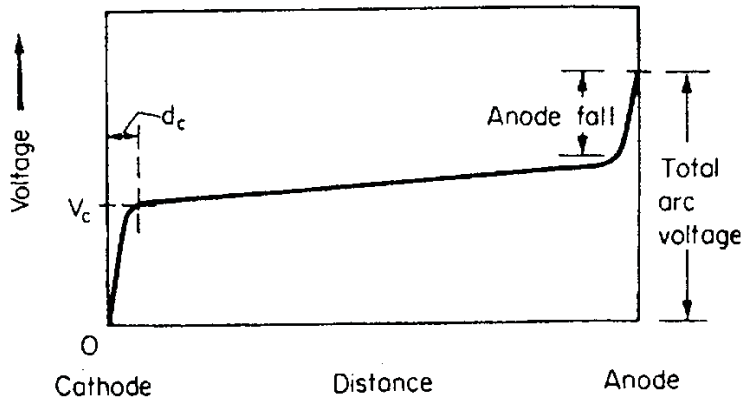

Abb. 9: Ortsaufgelöster Spannungsverlauf einer Bogenentladung [43]

3.1.4 Klassifizierung von Wechselspannungsgasentladungen

Entladungen in elektrischen Wechselfeldern niedriger und mittlerer Frequenz (unterhalb von einigen MHz) unterscheiden sich nicht wesentlich von der jeweiligen Gleichspannungsentladungen. Lediglich der Durchbruch muss zu Beginn jeder Halbwelle erneut stattfinden, wenn die Spannung als Sinuskurve beschrieben wird. Die Ionisation des Gases kann nach einer Halbwelle ein Minimum erreichen, woraus eine kurzzeitige Unterbindung des Stromflusses resultiert, bevor sich die anliegende Spannung in umgekehrter Richtung erneut aufbauen kann. Tatsächlich erlischt die Gasentladung nach jeder Halbwelle und muss erneut gezündet werden. Der nachfolgende Durchbruch hängt von der Spannung ab, welche direkt nach Erlöschen des Bogens zwischen den Elektroden anliegt, und diese wiederum ist vom äußeren Stromkreis abhängig. Deshalb hängt auch die Gesamtstabilität einer Bogenentladung von der äußeren Beschaltung ab. Ein rein ohmscher Schaltkreis, in dem Strom und Spannung nicht phasenverschoben sind, ist daher wesentlich ungeeigneter für die Stabilität eines Bogens, als eine Beschaltung, in der das Spannungsmaximum im Zeitpunkt minimalen Stromflusses liegt. Der Durchbruch einer Bogenentladung hängt nicht nur aufgrund der Elektronenemission vom Material der Elektroden ab, sondern auch aufgrund unterschiedlicher Relaxationszeiten. Ein Entladungspfad, welcher gerade Strom transportiert hat, benötigt eine gewisse Zeit, um

seine reguläre dielektrische Stärke wiederzuerlangen. Diese Zeit ist bei Kohlenstoffelektroden kürzer als beispielsweise bei Kupferelektroden, weshalb eine Bogenentladung hier nicht ganz so stabil ist. Bei moderaten Frequenzen des Wechselfeldes können sich Entladungen in wesentlich kürzerer Zeit als einer Halbwelle auf die jeweiligen Entladungsbedingungen einstellen. Wird die Frequenz jedoch erhöht, beginnt die Entladung sich gegenüber dem Strom zu verzögern. Aus diesem Grund entsprechen die Entladungsbedingungen bei höheren Frequenzen kleineren Strömen als dem gerade fließenden, so dass eine gewisse Hysterese beobachtet werden kann. Ab Frequenzen von einigen kHz kann sich der Gesamtzustand einer Entladung während eines Halbzyklus verändern, so dass der Ionisationsgrad des Gases in der Entladungsstrecke nahezu konstant bleibt. Deshalb verhält sich eine Bogenentladung für eine gegebene Peakspannung wie ein ohmscher Widerstand. Durch den konstanten Ionisationsgrad muss nicht mehr nach jeder Phasenumkehr ein neuer Durchbruch auftreten und die Bogenentladung gewinnt zusätzlich an Stabilität. Wird die Frequenz so hoch, dass die Transitzeit positiver Ionen durch die Entladungsstrecke mit einer Halbperiode vergleichbar ist, werden diese auch kaum noch im elektrischen Feld beschleunigt (vgl. [43]).

3.1.5 Das Paschen Gesetz

Da die Glimm- und Bogenentladung unselbständige Entladungen sind, muss zur Gewährleistung einer Entladung zunächst eine Zündspannung überschritten werden. Von Paschen wurde aufgrund empirischer Untersuchungen eine Gesetz aufgestellt, das Parameter der Entladungsstrecke und spezifische Eigenschaften des Gases berücksichtigt.

Die Gleichung basiert auf folgenden Ansatz: Verringert man bei einer gegebenen Entladungsstrecke d_s den Gasdruck p, so wird hierdurch die freie Weglänge der Elektronen erhöht. Somit erhöht sich auch deren kinetische Energie und letztlich die Ionisierungswahrscheinlichkeit. Gleichzeitig wird die Kollisionsrate mit Gasmolekülen vermindert, was auch die Ionisierungswahrscheinlichkeit verringert. Diese beiden gegenläufigen Prozesse haben also beide Einfluss auf die Zündspannung U_z einer Gasentladung. Diese Paschen dazu eine empirische Formel das nach ihm benannte Gesetz gefunden, was in der nachfolgenden Abbildung dargestellt ist [45].

$$U_Z = \frac{Bpd_s}{\ln(Apd_s) - \ln(\ln 1 + \gamma^{-1})}$$

A: geometrische Konstante, B: gasabhängige Konstante, γ: 1. Townsendkoeffizient

Die Abhängigkeit der Zündspannung von dem Produkt aus Elektrodenabstand und Gasdruck ist in Abb. 10 dargestellt.

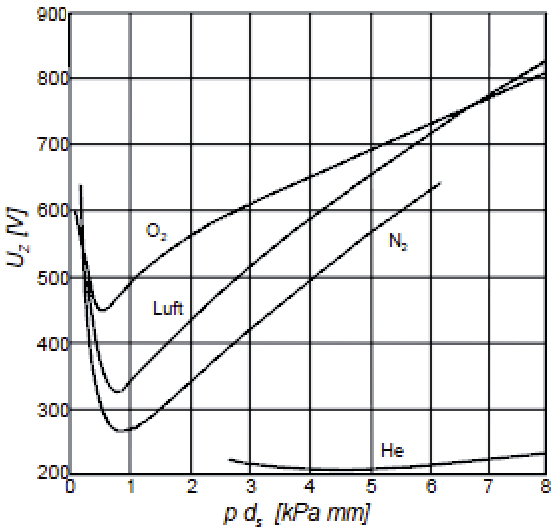

Abb. 10: Zündkurven ausgewählter Gase [45]

Aus Abb. 10 kann abgeleitet werden, dass für Untersuchungen von Gasen im Bereich des Atmosphärendrucks Bogen- oder Funkenentladungen infrage kommen. Die Funkenentladung wird für analytische Untersuchungen von Stählen und Legierungen sowie geologischen Proben herangezogen [46,47].
Werden quantitativ analytische Aussagen benötigt, ist die homogenere Bogenentladung vorteilhafter einsetzbar.

3.2 Technische Durchführung des Gasdetektorkonzepts

Die technische Machbarkeit des vorgeschlagenen Detektors ließ sich in einem Vorexperiment leicht realisieren (Abb. 11). In einer optischen Küvette wurde eine Entladungsstrecke eingeführt. Durch den Einfüllstutzen der Küvette wurden Wasserstoff und Wasserstoff-Stickstoff-Gemische geleitet und die entstandenen Lichtemissionen mittels eines Dioden-Faser-Array-Spektrometers spektral vermessen.

Abb. 11: Realisierung einer Entladungsstrecke in einer optischen Küvette; Der Lichtbogen ist zwischen den Elektroden sichtbar. Auf der Rückseite der Küvette ist der Eingang des Lichtleiters zu sehen

3.2.1 Gasentladungskammer

Für die Untersuchungen von Anodenabgasen mittels Bogenentladungsspektroskopie wurde eine Entladungskammer vorgesehen, die als Prinzipskizze in Abb. 12 dargestellt ist. Die Zelle besteht aus zwei Elektroden, einem Gaseinlass und -auslass und einem Beobachtungsfenster, das wahlweise durch eine Aufnahme für Lichtwellenleiter ersetzt wurde.

Die Elektroden sind in einer Linie angeordnet. Eine der Elektroden ist an einer Gewindestange angebracht und so gegenüber der anderen beweglich. Damit lässt sich der Elektrodenabstand einstellen und die Entladungsbedingungen optimieren.

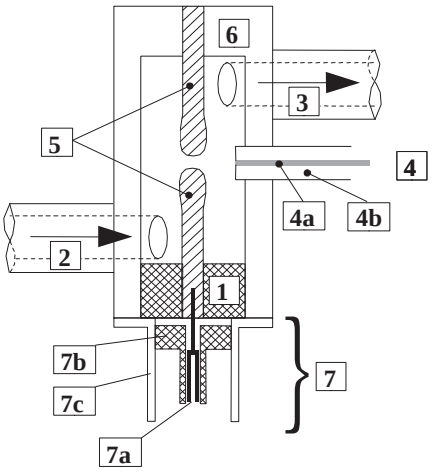

Abb. 12: schematische Darstellung der technischen Ausführung der Gasentladungszone
1: Isolierung der Hochspannungselektrode; 2: Gaseinlass; 3: Gasauslass; 4: Lichtleiter (4a: Kern, 4b: plug connector) (optional); 5: Elektroden; 6: Gehäuse; 7: Hoch-Spannungs-BNC-Stecker 7a: Kontaktfeder , 7b: Isolierung, 7c: Abschirmung

3.2.2 Hochspannungsversorgung

Zur Erzeugung eines elektrischen Feldes wird an die Elektroden eine Hochspannung angelegt.
Die Hochspannung wurde durch eine so genannte Inverterschaltung bereitgestellt, wie sie in Abb. 13 dargestellt ist. Die Inverterschaltung besteht aus einem Hochfrequenztransformator, der auf der Primärseite einen selbsterregenden Oszillator gespeist wird. Die niedrige Gleichspannung wird dabei in eine Wechselspannung transformiert. Die Frequenz der Wechselspannung beträgt in der dargestellten Auslegung der Schaltung 30 kHz. Um den Bogen sekundärseitig aufrecht zu erhalten, erreicht die Wechselspannung bis zu ± 3kV in den Amplitudenwerten, je nach Wahl des Elektrodenabstandes.
Eine der Elektroden wurde mit einem Hochspannungs-BNC Stecker verbunden. Die zweite Elektrode war mit dem Gehäuse verbunden und auf Massepotential gelegt, um elektrische Streufelder zu minimieren.

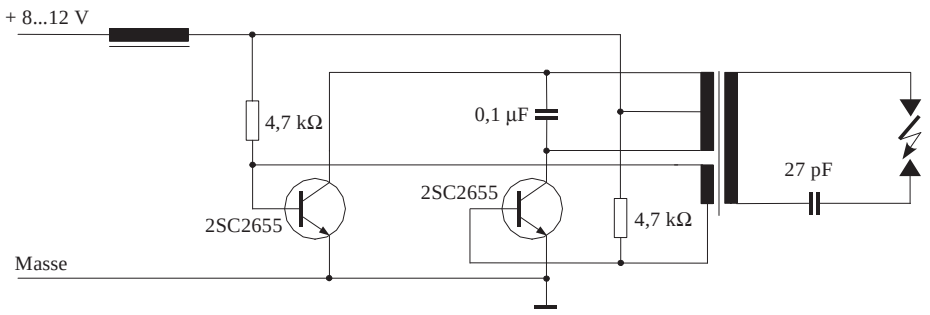

Abb. 13: Schaltbild der verwendeten Entladungstrecke, 30 kHz Repetitionsfrequenz

Für die analytischen Anwendungen gewährleiste das Anlegen einer Wechselspannung an den Elektroden 6 und 7 (Abb. 12) eine ausreichend homogene Bogenentladung.

Die Verwendung einer Wechselspannung in dem genannten Frequenzbereich bietet darüber hinaus weitere Vorteile: Zum Einen wird ein einseitiger Elektrodenabbrand vermieden, der bei einem Gleichstrombogen auftreten könnte und zur geometrischen Verlagerung der Brennstrecke und damit der Veränderung der optischen Eigenschaften des Systems führen würde. Zum Anderen sind die erforderlichen Spannungsquellen kommerziell einfach und preiswert erhältlich. Es bietet sich hier besonders vorteilhaft die Verwendung von Inverterschaltungen an, die beispielsweise zum Betrieb von Kaltkathodenleuchtröhren (CCFL – Cold Cathode Flourescent Lamp) Verwendung finden. Darüber hinaus werden durch die Verwendung des genannten Frequenzbereichs Interferenzen mit Radio- und Mobilfunkanlagen vermieden. Da diese Inverterschaltungen bereits eine galvanische Trennung gewährleisten, bieten sie darüber hinaus den Vorteil, dass es möglich ist, die im

Folgenden beschriebene Messzelle ohne weitere Isolationsmaßnahmen direkt in einen Brennstoffzellenstack zu integrieren.

Im Laufe des Projektes wurde die Inverterschaltung geringfügig modifiziert. Wie aus Abb. 14 zu ersehen ist, wurde aus dem Sekundärkreis der Kondensator entfernt und die NPN Transistoren 2SC2655 durch die NPN Transistoren 2SD 880 ersetzt.

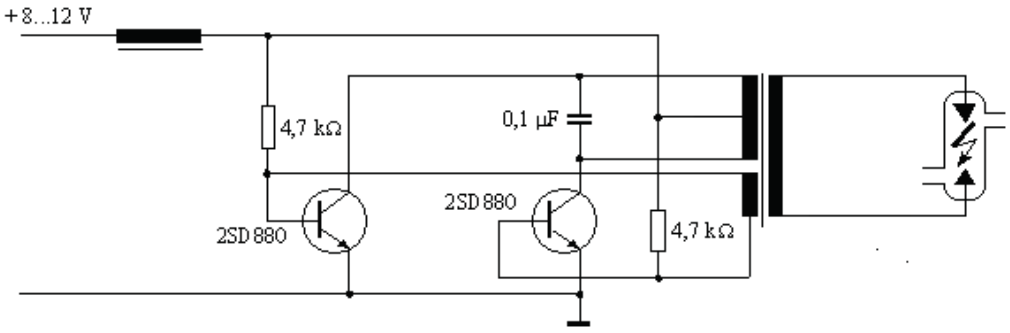

Abb. 14: Modifizierte Inverterschaltung; Frequenz 30 kHz, 0.5-5 kV, 200 µA-6 mA.

Für die bisherigen Untersuchungen wurde auf eine integrierte Zündelektronik verzichtet.
Innerhalb des Vorhabens wurde die Zündung auf zweierlei Weise durchgeführt:
Die Zündung der elektrischen Entladung erfolgte durch Verringerung des Elektrodenabstandes und Setzen der Gleichspannung auf 12 V. Zum Zünden wurde der Elektrodenabstand stark verringert und anschließend nach Bildung des Bogens wieder vergrößert. Die Einstellmöglichkeit des Elektrodenabstandes diente zudem zur Optimierung der Entladungsbedingungen. Nachdem die Bogenentladung sich stabilisiert hatte, wurde der Elektrodenabstand neu eingestellt und die Versorgungsgleichspannung für gewöhnlich auf 9 V zurückgesetzt.
In dem am Ende der Projektzeit weiterentwickelten Detektor (siehe Abschnitt 3.2.5) mit festem Elektrodenanstand wurde die Zündung durch kurzes Reduzieren des Gasdrucks erreicht.

3.2.2.1 Elektrodenmaterialien

Trotz der angelegten Wechselspannung wird die Lebensdauer der Entladungstrecke vornehmlich durch den Abbrand der Elektroden beeinflusst. Als Materialien für die Elektroden kamen Platin, Wolfram, Nickel und Eisen-Nickel-Chrom Legierungen sowie platiniertes Kupfer zum Einsatz. Als besonders langlebig war dabei platiniertes Kupfer. Mit diesem Elektrodenmaterial wurde die meisten Messungen in diesem Vorhaben durchgeführt.

Dazu wurde ein handelsüblicher Kupferdraht angespitzt und die Spitze platiniert. Die Ausführung als Spitze ermöglichte in der Bogenentladung größere elektrische Felder und damit vielfältigere Spektren. Nachteil dieser Elektrodenvariante war deren nicht zufriedenstellende Formstabilität in Dauertest. Durch die durch das erhöhte elektrische Feld entstehenden größeren Energien der Ladungsträger wurden die Elektroden einem starkem Bombardement ausgesetzt. Dies führte mit der Zeit zu einer Abplattung der Spitzen und einer resultierenden Änderung der Emissionsspektren.
Für den vorgesehenen Langzeiteinsatz wurden deshalb ebene Elektrodenformen und mit kegelförmiger Einkerbung gewählt, da in einer Einkerbung ein gewünschter elektrischer Feldgradient vorliegt, der die Bogenentladung lagestabilisieren sollte und gleichzeitig eine längere Betriebszeiten erlaubt. Die Elektrodenoberflächen sind dabei auch platiniert.

3.2.3 Optische Abbildung des emittierten Lichtes und verwendete Spektrometer

Das emittierte Licht wurde zum einen mittels einer Quarzlinse gesammelt, dann zu einem parallelen Lichtbündel geformt und mit einer zweiten Quarzlinse auf den Eintrittsspalt eines der Monochromatoren abgebildet (Abb. 15).

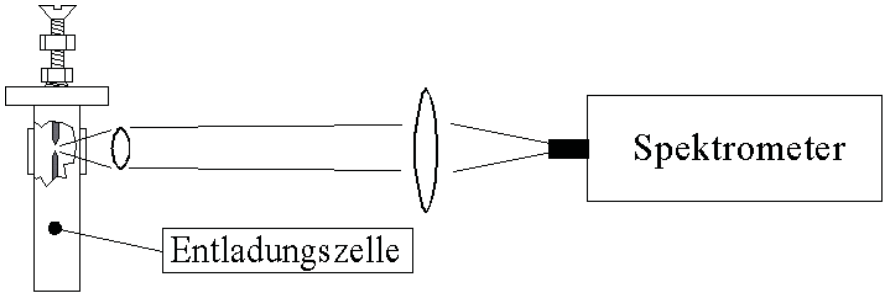

Abb. 15: Prinzipskizze der optischen Abbildung der Emission zum Spektrometer

Des weiteren wurde wahlweise dies Abbildung durch einen Lichtwellenleiter ersetzt. Letztere Anordnung ist für eine spätere industrielle Anwendung zweckmäßiger. Beide optischen Abbildungen schaffen eine einstellbare Distanz zwischen Entladungskammer und Lichtdetektionseinheit. Dies erwies sich für manche Detektionseinheiten als notwendig, da sie auf das noch vorhandene elektrische Störfeld reagierten. Mit wachsenden Abstand wird dieses Störfeld von den Feldamplituden so klein, dass keine Wirkung mehr erkennbar ist.

Die Emissionsspektren wurden wahlweise mit zwei Spektrographen vermessen. Die Mehrzahl der Spektren wurden mit dem Spektrographen EPP 2000 C der Firma Stellarnet

aufgenommen. Dieser Spektrograph ist mit einem Diodenarray von Toshiba ausgerüstet, das eine digitale Signalauflösung von 12 bit zur Verfügung stellt. In dem EPP 2000C wird die optische Abbildung nicht durch konkave Spiegel sondern allein durch das konkave holographisches Gitter erreicht. Mit dieser Einheit konnte der Spektralbereich von 200-850 nm mit einer spektralen Auflösung von 0.5 nm aufgenommen werden.

Bei Verwendung des Spektrographen EPP 2000-UV wurde sogar eine 16Bit-ADC bereitgestellt.

Weiterhin wurde der Spektrograph BLUE-Wave-UV2 ebenfalls von der Firma StellarNet eingesetzt. Der Spektrograph hat eine konventionelle Czerny-Turner Konfiguration und verfügt über ein Gitter mit 2400 Linien/mm. Mit der Verbesserung des spektralen Auflösung war eine Reduzierung des detektierbaren Wellenlängenbereichs von 200-400 nm verbunden.

3.2.4 Realisierung der Gasentladungskammern

Es wurden zunächst verschiedene Bauformen für den Gasentladungsraum getestet. Zwei Entladungsröhren sind in den Abb. 16 und 17 gezeigt.

Abb. 16: Entladungskammer zur Messung von Gasentladungsemissionen

Als besonders günstig erwies sich die Gasentladungsröhre, die in Abb. 17 dargestellt ist.
Die Gasentladungsröhre war mit zwei Fenstern ausgestattet. Das eine Fenster diente dazu, die Emission der Bogenentladung zum Spektrometer zu leiten, während das andere zur Beobachtung des Bogens diente.

Abb. 17: Blick in den Gasentladungsraum; der Lichtbogen ist durch das Beobachtungsfenster sichtbar. Der obere Teil des Bildes zeigt die Justierschraube der Masse-Elektrode, mit der der Elektrodenabstand einstellbar war.

Ein Kriterium für den Einsatz im Brennstoffzellenbetrieb war inwieweit flüssiges Wasser, das in Form kleiner Tropfen mit dem Anodenabgasstrom gelegentlich mittransportiert wurde, die Messungen beeinflusste. Die untere Elektrode, an der die Hochspannung anlag, wurde zu diesem Zweck speziell zu dem Gehäuse isoliert, so dass sich das Wasser am Boden des Gehäuse ansammeln und über den Gasauslass abfließen konnte.

3.2.5 Neukonstruktion der Gasentladungskammer

Nachdem die grundlegenden technischen Voraussetzungen der Gasentladungsspekroskopie geklärt waren, wurde in Hinblick auf eine industrielle Nutzung der Methode zunächst die Gasentladungskammer umkonstruiert.
Dabei wurden nacheinander Kammern entwickelt, die in den Abb. 18 und 19 dargestellt sind.

Im ersten Entwicklungsschritt der Neukonstruktion der Entladungskammer wurden noch zwei zentrale Elektroden samt Fassungen für die Entladungsstrecke vorgesehen. Die Elektroden wurden konisch angespitzt, um möglichst hohe Feldstärken im elektrischen Feld und damit hohe Anregungsenergien von geschätzten 19 eV zu erreichen. Es hat sich aber im Laufe der Messungen gezeigt, dass wesentlich kleinere Anregungsenergien völlig ausreichend sind.
Damit verbunden ist der Vorteil, dass zwei Elektroden in Spitzenform nicht benötigt werden, was sicherlich die Lebensdauer der Elektrodeneinheit erhöht (siehe Abschnitt 3.2.2.1).

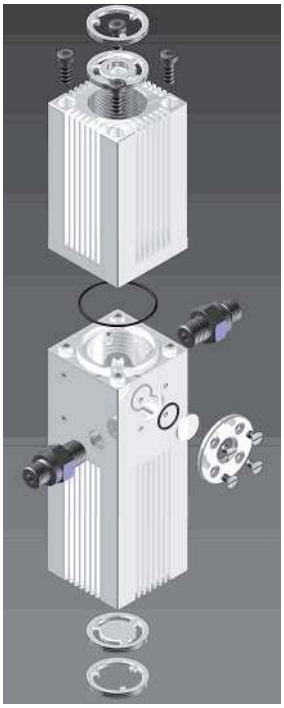

Abb. 18: Explosionszeichnung einer neuentwickelten Entladungskammer

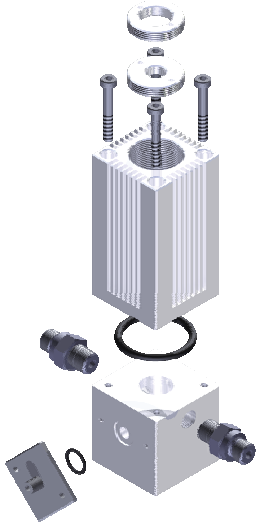

Abb. 19: Explosionszeichnung der weiterentwickelten Entladungskammer

Beide Gehäuse sind nach den folgenden Merkmalen konstruiert worden.

1) leichter Austausch der Elektrodeneinheit,
2) Einsatz kommerziell verfügbarer Elektrodeneinheiten
3) zur Messung von Gasen mit hohen Strömungsgeschwindigkeiten wird der Gasflusses tangential zum Innenmantel eingeführt.

4) Für Langzeitmessungen ermöglicht die massive Ausführung der Gasentladungskammer eine passive Thermosstatisierung
5) Abnahme der Emission über Quarzfaser; dadurch besteht die Möglichkeit die Emission mehrerer Bogenentladungen in einer Detektionseinheit zu vermessen, des weiteren kann man die Detektionseinheit in beliebiger Entfernung zur Entladungskammer positionieren

Die Entladungsstrecke wurde in ein Gehäuse aus einer Aluminiumlegierung gefasst, um ein gasdichtes System zur Analyse zu erhalten, Insgesamt wurden im Verlauf dieses Vorhabens drei verschiedene Gehäuse in der Feinmechanischen Werkstatt der Wissenschaftlichen Einrichtung Chemie gefertigt. Die Gehäuse unterscheiden sich durch die Länge der Entladungsstrecke, als auch durch die Abnahmeoptik des Emissionslichtes. In diesen Gehäuse wurden Aufnahmen für feste Elektrodenabstände vorgesehen. Im ersten Funktionsmuster wurde die Entladungsstrecke auf 3 mm eingestellt. Das Emissionslicht wurde über ein Quarzfenster sowie zwei optische Konvexlinsen, ebenfalls aus Quarz, in einen Lichtwellenleiter fokussiert. Dieser wurde direkt an das Spektrometer angeschlossen. Um die Stärke des elektrischen Feldes zu vergrößern, wurde die Entladungsstrecke weiter verkleinert. Dies erhöhte die Reproduzierbarkeit der Emissionsspektren weiter. Um den Verlust der Emissionsbanden unterhalb von 300 nm durch das Quarzfenster zu umgehen, wurde eine Adapterplatte für den Lichtwellenleiter von außen vor das Fenster montiert und mittels eines geeigneten O–Ringes sowie einer Unterlegscheibe abgedichtet. Erst im letzten Funktionsmuster wurde der Lichtwellenleiter über einen handelsüblichen SMA 905 – Stecker direkt an die Entladungszelle angeschlossen. Da das Emissionslicht nun nicht mehr kollimiert wird, muss die Distanz zwischen Lichtwellenleiter und Lichtbogen möglichst gering gehalten werden. Aus diesem Grund wurde auch der Durchmesser des Gasraumes in der unteren Halbzelle von 25 mm auf 15 mm reduziert, so dass der Abstand zwischen Gasentladung und Lichtwellenleiter nur noch ca. 7 mm betrug. Gleichzeitig konnte auch dessen Tiefe optimiert werden, so dass sich ein minimiertes Totvolumen (abzüglich des Volumens der Elektrodeneinheit) von etwa 3500 mm^3 ergeben hat (vorher ca. 17000mm^3) Ein weiterer Vorteil hieraus ist eine wesentlich schnellere Reaktionszeit des Gasdetektors. Darüber hinaus muss eine starre Anbringung der Abnahmeoptik nicht justiert werden, was neben einer höheren Benutzerfreundlichkeit auch eine große Reproduzierbarkeit der Versuchsbedingungen garantiert. Aufgrund des nun sehr geringen Abstandes zwischen dem Bereich der Bogenentladung und dem Lichtwellenleiter ließ sich auch ohne Linsensystem bei moderater Messzeit ausreichend Emissionsstrahlung aus dem Lichtbogen sammeln. Dies sollte durch Verwendung einer neuen Glasfaser mit größerem Durchmesser (600 µm) nochmals verbessert werden. Trotz der sehr moderaten Transmission von etwa 40%

unterhalb von 500 nm konnten mit der neuen Versuchsanordnung sehr gute Messzeiten von bis zu 50 ms für Stickstoffsignale erreicht werden.
Die erstmalige Charakterisierung der Messzellen wurde mittels stöchiometrischer Gemische welche über ein Rohrleitungssystem mit 6 mm Innendurchmesser zugeführt, das an ein Gasmischsystem mit Flußmetern der Firma *Bronkhorst Mättig GmbH* angeschlossen wurde, durchgeführt. Diese ermöglichen nicht nur einen kontrollierten Gasfluss durch das gesamte System, sondern bieten zusammen mit der gesamten Gasmischapparatur die Möglichkeit, individuelle Gasmischungen herzustellen.

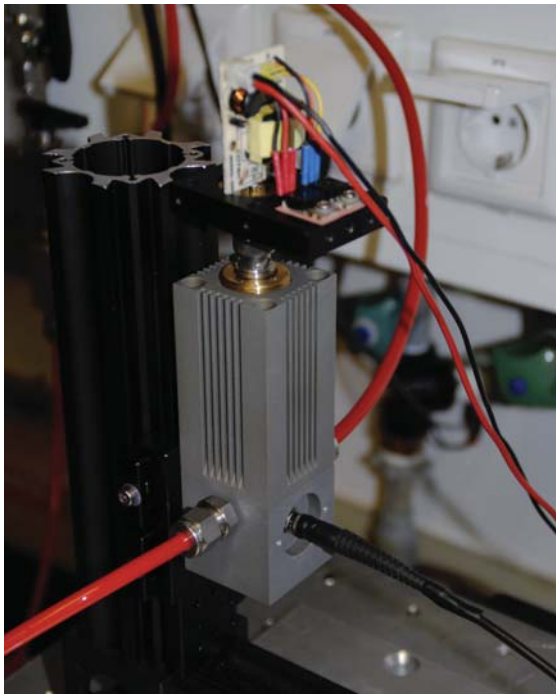

Abb. 20: neu entwickeltes Funktionsmuster im Praxistest.
Wie man aus der Abb. 20 entnehmen kann, besteht noch Bedarf, die Hochspannungs-elektronik und die noch zu entwickelnde Zündelektronik so zu dimensionieren, dass sie in das Gehäuse integriert werden kann.

3.2.6 Gesamtapparatur

Die Abb. 21 und 22 zeigen Gesamtapparaturen mit der Entladungskammer, die im Detail schon in der Abb. 17 zu sehen gewesen ist. Mit beiden Apparaturen wurden die meisten grundlegenden Messungen durchgeführt. Im letzten halben Jahr der Projektlaufzeit wurde die in den Abb. 17 zu sehende Entladungskammer durch die neuentwickelten Kammern ausgetauscht.

Unter der Gasentladungskammer befindet sich im Lochgehäuse die Hochspannungsversorgung. Direkt neben der Entladungskammer befindet sich das Spektrometer, das von einem weiter entfernt stehenden Computer gesteuert wird.

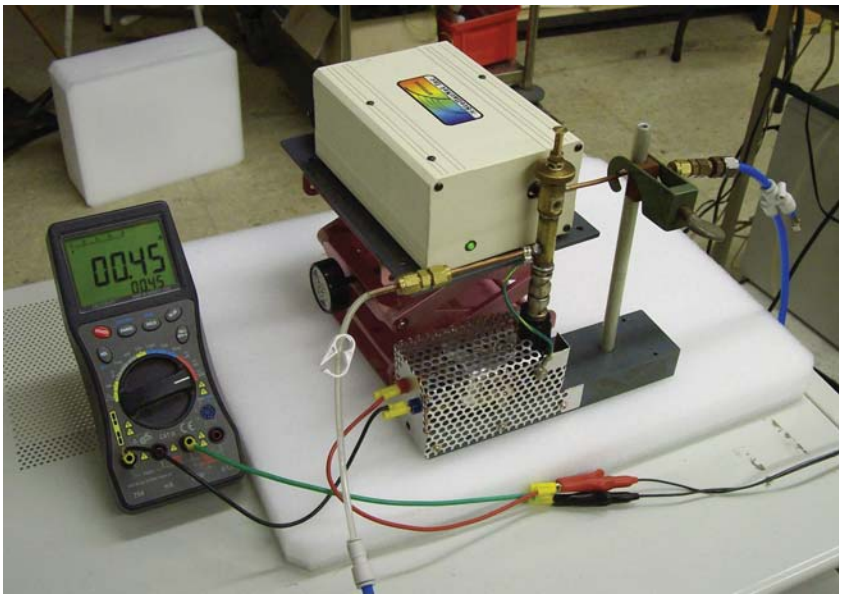

Abb. 21: Gesamtlaborapparatur bestehend aus Entladungsröhre, Spektrograph mit CCD-Kameraeinheit und Hochspannungsversorgung mit Abschirmung

Für den Einsatz im Brennstoffzellenteststand entstand anschließend eine kompaktere, platzsparende Version des Gasdetektors (Abb. 22).

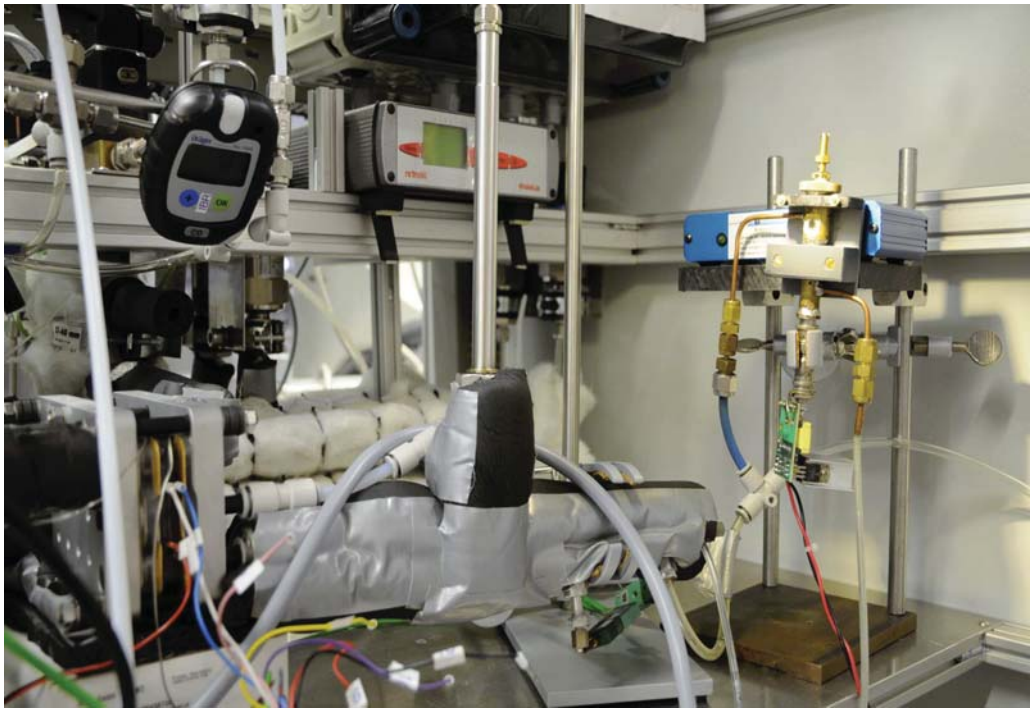

Abb. 22: Gasdetektor als Komponente eines Brennstoffzellenteststand am ZBT

3.3 Bogenentladungsspektren

3.3.1 Spektrum des molekularen Wasserstoffs

Die Abb. 23 zeigt das Bogenentladungsspektrum des Wasserstoffs. Auffällig ist beim Emissionsspektrum des molekularen Wasserstoffs das breite konturlose Kontinuum, das sich insgeamt zwischen 200 bis 700 nm erstreckt [48]. Dieses Spektrum entsteht durch Anregung des $a^3\Sigma_g^+$ Zustandes. Da der Grundzustand des molekularen Wasserstoffs $X^1\Sigma_g^+$ ein Singulettzustand ist, kann der Triplettzustand $a^3\Sigma_g^+$ auf Grund der spektroskopischen Auswahlregeln optisch nicht angeregt werden. Seine Anregung erfolgt ausschließlich durch Stoßanregung, in dem Elektronen mit ausreichender kinetischer Energie inelastisch mit dem Wasserstoffmolekül zusammenstoßen. Der Zielzustand $b^3\Sigma_u^+$ ist ebenfalls ein Triplettzustand. Spektroskopische und theoretische Analysen haben gezeigt, dass dieser Zustand ein repulsiver Zustand ist, der keine dem Morse-Potential ähnliche Potentialkurve besitzt. Aus diesem Grunde existieren zu diesem Zustand keine diskreten Schwingungsniveaus, die eine vibronische Struktur des Spektrums liefern könnten.
Die Besetzung des repulsiven Zustandes führt direkt zur Dissoziation des Wasserstoffmoleküls.

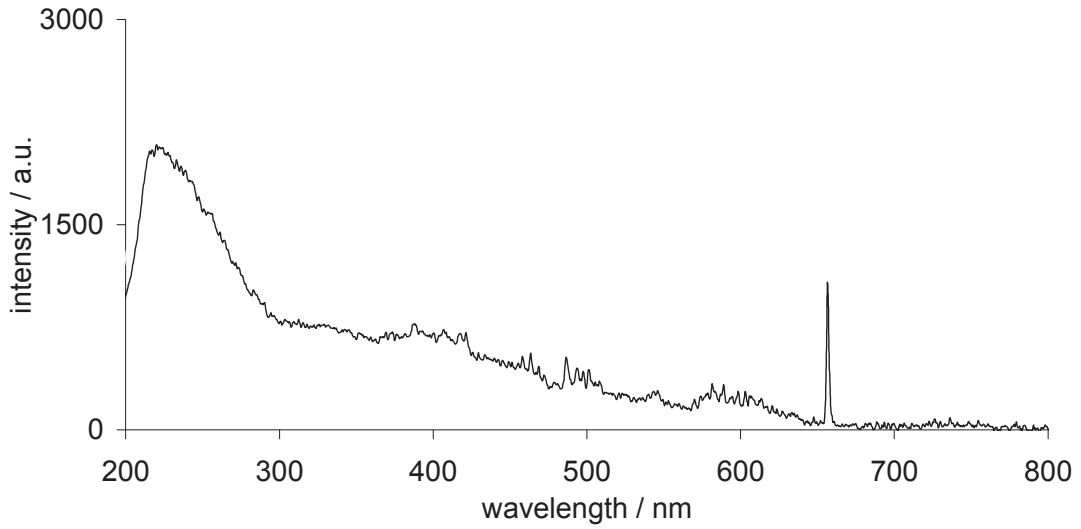

Abb. 23: Bogenspektrum des Wasserstoffs im Wellenlängenintervall 200-800 nm,

Zusätzlich zu dem kontinuierlichen $a^3\Sigma_g^+ \rightarrow b^3\Sigma_u^+$ Spektrum des molekularen Wasserstoffs lassen sich noch einige scharfe Linien beobachten, die je nach eingestellter Anregungsenergie mittels Variation des Elektrodenabstands stärker hervortreten oder

gänzlich verschwinden. Diese Übergänge lassen sich Übergängen aus geraden Singulett-zuständen des molekularen Wasserstoffs zuordnen.

3.3.2 Spektrum des atomaren Wasserstoffs

Neben diesen Linien ist die sehr intensive Einzellinie bei 656 nm sichtbar. Diese Emission ist die H-α Linie aus der Balmer Serie und belegt eindeutig, dass in der Bogenentladung elektronisch angeregter atomarer Wasserstoff vorliegt.
Abb. 24 zeigt einen Ausschnitt aus dem Bogenspektrum des molekularen Wasserstoffs zwischen 350 bis 750 nm [49]. Neben der prägnanten H-α Linie sind noch weitere Linien der Balmer-Serie zu identifizieren, die aber für analytische Auswertungen eher nicht in Betracht kommen. Gut erkennbar ist die H-β Linie bei 486 nm, während die weiteren zwei Linien, die H-γ und die H-δ Linie, bei 410 und 434 nm sich nur wenig aus dem Untergrund hervorheben.

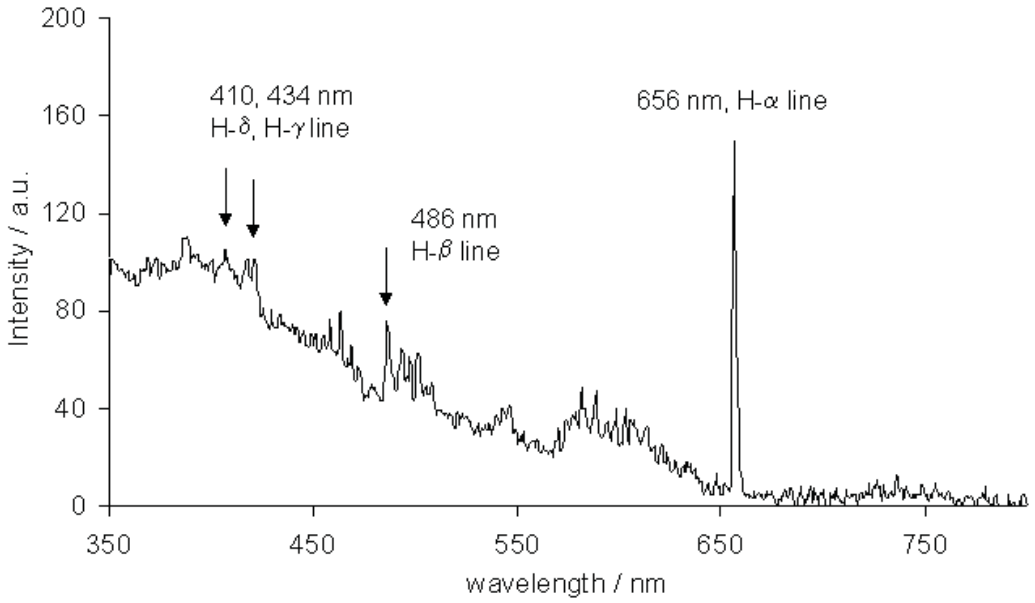

Abb. 24: Ausschnitt aus dem Bogenspektrum des Wasserstoffs

3.3.3 Spektrum des Stickstoffs

Molekularer Stickstoff N_2 zeigt im nahen Ultraviolettbereich eine charakteristische Banden-emission, die sich eindeutig von der schwachen kontinuierlichen Emission des molekularen Wasserstoffs unterscheidet.
Die Abb. 25 zeigt das Spektrum molekularem Wasserstoffs, dem 0.5 % Stickstoff beigemischt wurden. Neben den wesentlich höheren Signalintensitäten, die das

elektronische angeregte Stickstoffmolekül liefert, fallen vor allem im Vergleich zum Spektrum des molekularen Wasserstoffs das eindeutige Bandenspektrum auf. Die Emissionsbanden, die zwischen 300 und 400 nm liegen, gehören zu dem Übergang $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ [50]. Die in diesem Wellenlängenintervall beobachteten Banden lassen sich vibronischen Übergängen zuordnen, also Übergängen, in denen die strahlende Desaktivierung des elektronischen Ausgangszustandes von der gleichzeitigen Änderung von Schwingungszuständen im Molekül begleitet ist. Die Änderung des Schwingungszustands betrifft sowohl den elektronischen Ausgangszustand $C^3\Pi_u$ als auch im elektronischen Zielzustands $B^3\Pi_g$. Aus diesem Grunde werden die Banden zusätzlich zu der spektroskopischen Bezeichnung der Elektronenzustände mit zwei Schwingungsquantenzahlen charakterisiert. Die erste Schwingungsquantenzahl kennzeichnet den Schwingungszustand des elektronischen Ausgangszustands und die zweite Quantenzahl gibt den Schwingungszustand an, der im elektronischen Zielzustand besetzt wird.

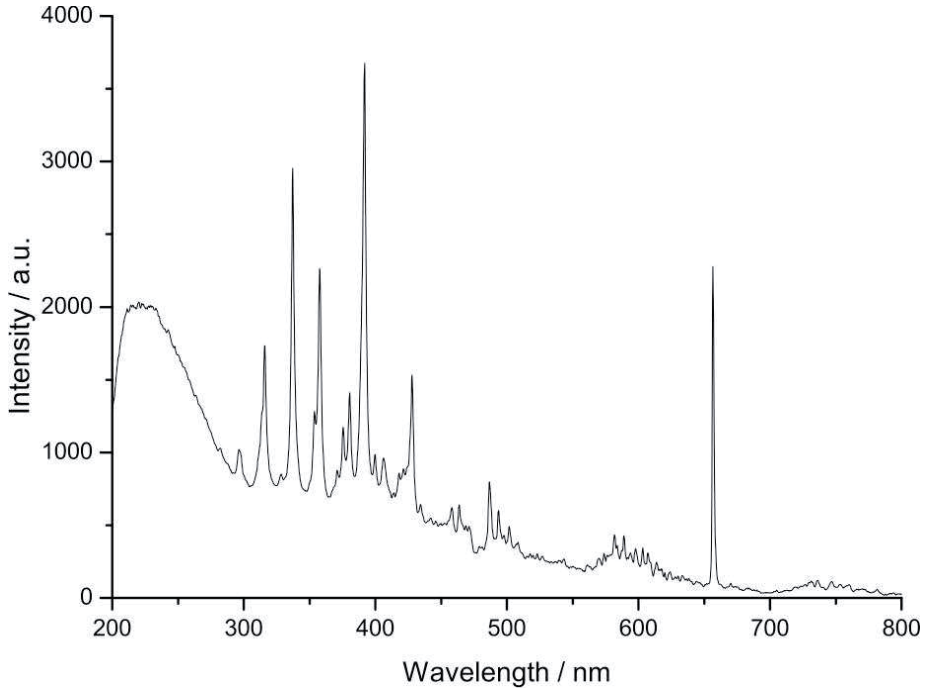

Abb. 25: Emissionsspektrum eines Stickstoff-Wasserstoffgemischs; Wasserstoff 99.5%, Stickstoff: 0.5 %; Messzeit: 2s

Mit dieser zusätzlichen Klassifizierung lassen sich die vibronischen $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ Übergange wie folgt beschreiben: (0,0) 337.1 nm, (0,1) 357.9 nm, (1,0) 316.1 nm, (0,2) 381.3 nm, (0,3) 407.2 nm, (1,3) 375.7 nm, und (1,4) 399.9 nm [50-52].

Die Charakterisierung zeigt, dass vier von sieben Übergängen von dem schwingungslosen Grundzustand des elektronisch angeregten $C^3\Pi_u$ Zustand ausgehen. Für die Anregung

dieses Zustands werden ungefähr 11 eV benötigt [53]. Die drei verbleibenden Übergänge gehen von dem ersten schwingungsangeregten Zustand aus.

Aus der Differenz der Übergänge (0,0) und (1,0) aus dieser Serie lässt sich die Frequenz der N-N Molekülschwingung im $C^3\Pi_u$ Zustand zu 1989 cm^{-1} angeben. Im Vergleich zu der Schwingung im elektronischen Grundzustand, die eine Frequenz von 2331 cm^{-1} aufweist, hat die elektronische Anregung die Schwingungsfrequenz verkleinert und damit auch die N-N Bindung merklich geschwächt. Die Besetzung des schwingungsangeregten Zustands kann dabei einmal thermisch verlaufen, da im Bogen sicherlich hohe Elektronentemperaturen vorliegen oder dadurch dass die Elektronen, die sich im Feld zwischen den Elektroden bewegen, nicht monoenergetisch sind sondern auch einer Geschwindigkeitsverteilung folgen.

Interessant in diesem Zusammenhang ist auch der Übergang bei 297.1 nm, der als (2,0) $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ identifiziert werden kann.

Das Bandensystem, das auf der Seite zu längeren Wellenzahlen an die $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ Übergänge anschließt, kann $B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$ Übergängen innerhalb des N_2^+ Ions zugeordnet werden [53]. Für die Anregung dieses Zustands werden ungefähr 19 eV benötigt. Die Anregung des energetisch höheren $B^2\Sigma_u^+$ Zustandes kann entweder über eine direkte Elektronenstoßanregung erfolgen oder geschieht in zwei Anregungsschritten. Die Beurteilung, welcher von den beiden Wegen der bevorzugte Anregungspfad ist, hängt von der mittleren Geschwindigkeit der Elektronen im Bogen und von ihrer Geschwindigkeits-verteilung ab.

Aus den in diesen Vorhaben durchgeführten Experimenten lässt sich ableiten, dass eine direkte Elektronenstoßanregung wahrscheinlicher ist. Dies ergibt sich aus der Tatsache, dass die Anzahl der Bandensysteme im Emissionsspektrum des Stickstoffs stark von dem eingestellten elektrischen Feld abhängen. In den Experimenten mit dem in den Abschnitten 3.2.2 und 3.2.4 gezeigten experimentellen Aufbau war der Elektrodenabstand variabel justierbar, so dass verschiedene Einstellungen der Feldstärken damit einstellbar waren. Zudem wurde in den Experimenten häufig mit Elektroden gemessen, deren Spitze sich kegelförmig verjüngte und somit lokal sehr hohe Feldstärken zur Verfügung stellte.

Bei Verwendung dieser Elektroden und der Einstellung von kleinen Elektrodenabständen konnte der $B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$ Übergängen und damit N_2^+ Ionen registriert werden.

Die Indizierung der Übergänge nach den Schwingungsquantenzahlen hilft bei der Auswahl des Übergangs der für die quantitative Analyse infrage kommt (siehe Abschnitt 3.3.4.2). Die Übergänge zwischen elektronischen Zuständen, die von schwingungsangeregten Niveaus ausgehen, sollten für die quantitative Analyse nicht in Betracht gezogen werden. Unklar ist bei ihnen, ob durch die Anregungsmechanismen der Bogenentladung immer die gleichen Besetzungszahlen für diesen Zustand gewährleistet sind. Vibronische Zustände relaxieren

grundsätzlich durch Prozesse der strahlungslosen Desaktivierung zu schwingungslosen elektronisch angeregten Zuständen oder gleich zu vibronischen Zuständen des elektronischen Grundzustandes. Diese Relaxationsprozesse werden durch Stoßprozesse eingeleitet. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Zustand durch Stöße deaktiviert wird, hängt vom Gasdruck ab. Bei niedrigen Drücken sinkt somit die Wahrscheinlichkeit der strahlungslosen Deaktivierung. Wählt man vibronische Zustände für die quantitative Analyse aus, ist eher zu erwarten, dass die Graphen, die die Signalintensität einer Emission mit vibronischen Startzustand zur Konzentration des Gases korrelieren, starke nicht-lineare Verläufe zeigen. Aus diesem Grunde wurde für die quantitative Stickstoffanalyse der (0,0) Übergang gewählt.

Wie man der Abb. 26 entnehmen kann, beobachtet man bei hohen Stickstoffkonzentrationen ein weiteres Bandensystem. Abb. 26 zeigt Bogenentladungsspektren von Wasserstoff / Luft Gemischen. Bei hohen Konzentrationen an Stickstoff wird neben den schon beschriebenen Bandengruppen der Spezies N_2 und N_2^+ noch ein zusätzliches vibronisches Bandenspektrum zwischen 200 bis 300 nm sichtbar. Dies lässt sich den Übergängen $D^3\Sigma_u^+ \rightarrow B^3\Pi_g$ zuordnen [54].

Da der $B^3\Pi_g$ Zustand Zielzustand im erstgenannten Bandensystem war, liegt der Startzustand $D^3\Sigma_u^+$ energetisch über dem Zustand $C^3\Pi_u$.

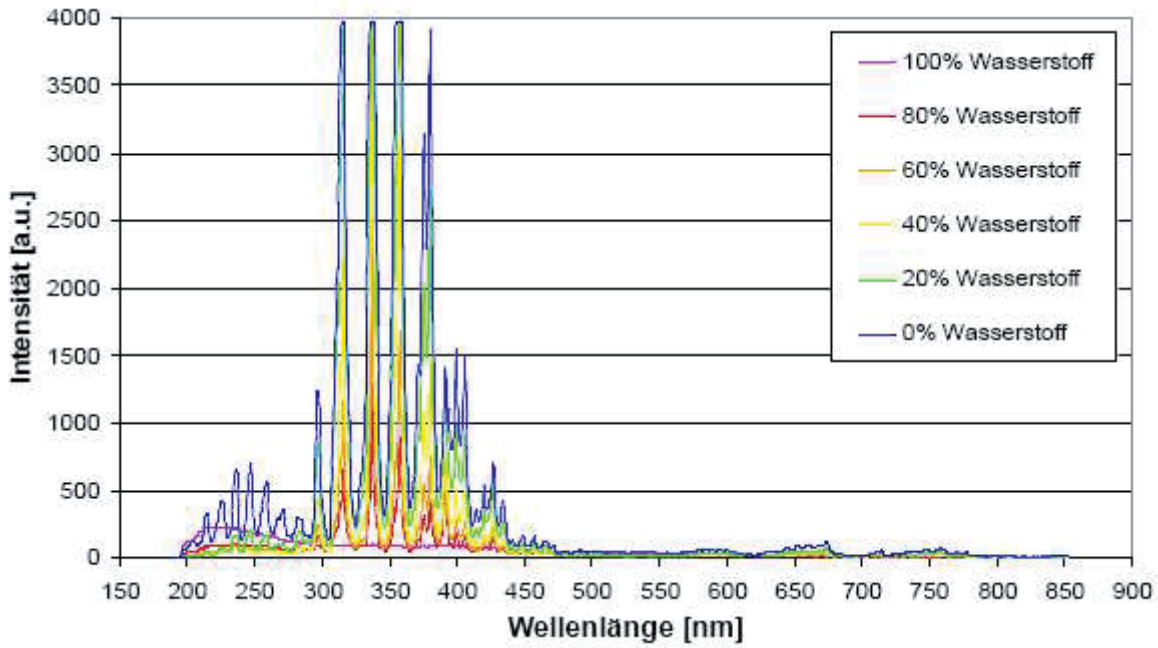

Abb. 26: Bandenspektren des Stickstoffs aus unterschiedlichen Stickstoff / Wasserstoffgemischen

3.3.4 Erfassungsgrenzen der Gase

3.3.4.1 Erfassungsgrenze in den Wasserstoffmessungen

In Hinblick auf die zukünftigen Nutzungen des Gasdetektor wurde untersucht, inwieweit die quantitative Konzentrationsbestimmung von Wasserstoff in Stickstoffatmosphären möglicht ist.

Abb. 27 zeigt die Signalintensität der H-α Linie in Wasserstoff-Stickstoff-Gemischen. Auffällig ist der stark nicht-lineare Verlauf des Graphen. Durch den sehr steilen Verlauf der Kurve im Bereich niedriger Wasserstoffkonzentrationen ist die Bogenentladungsspektroskopie besonders gut geeignet, kleine Konzentrationen an Wasserstoff zu registrieren, da kleine Änderungen in der Konzentration große Signalgrößenänderungen hervorrufen. Die Nachweisgrenze von Wasserstoff in diesem Experiment war ein Promille Wasserstoff bei einer Messzeit von 150 ms.

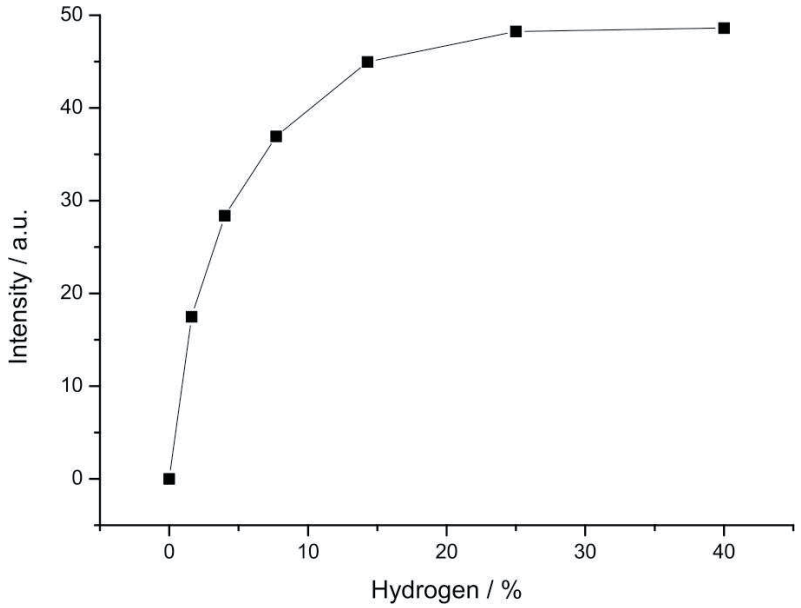

Abb. 27: quantitative Bestimmung von Wasserstoff in einem Wasserstoff-Stickstoffgemisch

Sicherlich lässt sich die Nachweisgrenze durch Erhöhung der Messzeiten weiter senken. In Hinblick auf eine mögliche Anwendung als Gaswarnsystem sollte in diesem Experiment gezeigt werden, dass man kleine Konzentrationen in sehr kurzen Zeiten detektieren kann.

Auffällig ist weiterhin die sehr geringe Nachweisempfindlichkeit im Bereich hoher Wasserstoffkonzentrationen. Bei hohen Konzentrationen an molekularen Wasserstoff läuft der Graph in eine Sättigungscharakteristik. Dieses Signalverhalten lässt sich aus der Bildungsreaktion des atomaren Wasserstoffs erklären. Molekularer Wasserstoff wird durch Elektronenstoß in zwei Wasserstoffatome homolytisch gespalten. Da atomarer Wasserstoff sehr reaktiv ist, besteht eine starke Tendenz schnell zu molekularen Wasserstoff zu

rekombinieren. Diese Rückreaktion wird durch hohe Konzentrationen an atomaren Wasserstoff sicherlich begünstigt, da in diesem Fall die Weglängen der Reaktionspartner kurz sind. Im Bereich kleiner Wasserstoffkonzentrationen wird die Rekombination des atomaren Wasserstoffs aufgrund der größeren Wege, die die Reaktionspartner zur Rekombination zurücklegen müssen, deutlich erschwert. Die verringerten Möglichkeiten bei kleinen Wasserstoffkonzentrationen zu rekombinieren, prägen denn auch den Verlauf des Graphen mit dem steilen Abfall bei kleinen Konzentrationen.

3.3.4.2 Erfassungsgrenze des Stickstoffs

Für die Bestimmung von Nachweisgrenzen ist es sicherlich förderlich zu wissen, inwieweit man sich auf reproduzierbare Signalintensitäten verlassen kann.
Die Abb. 28 zeigt eine Serie von Stickstoffspektren, die von einem Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch mit einem Stickstoffanteil von 0.5% erhalten wurden. Bei Messzeiten von zwei Sekunden sind die aufgenommenen Signalintensitäten in den Spektren absolut deckungsgleich. Dies trifft ebenso auf die H-α Linie zu. Dies zeigt, dass die Entladung im Lichtbogen und die darin stattfindenden Anregungs- und Relaxationsprozesse zumindest auf dieser Zeitskala keinen Schwankungen unterlegen sind und damit brauchbare Bedingungen für eine Gasanalytik vorliegen.

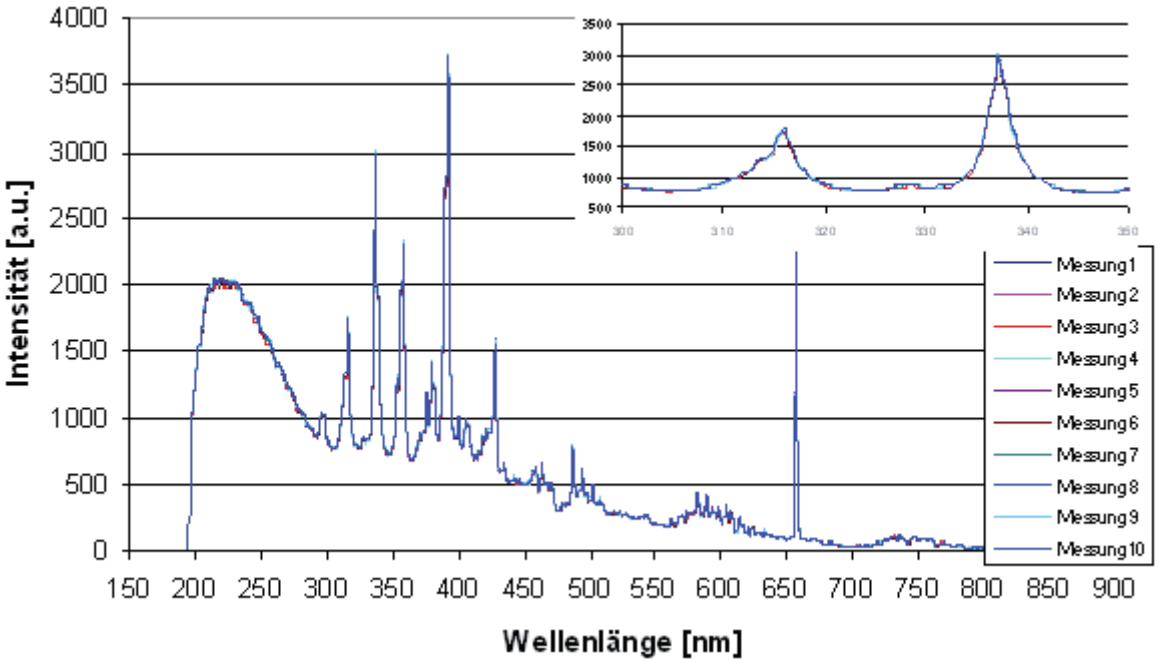

Abb. 28: Messungen zur Reproduzierbarkeit der Stickstoffspektren aus Stickstoff-Wasserstoff-Gemischen; 99.5% Wasserstoff, 0.5 Stickstoff, Integrationszeit: 2s, Zeitdifferenz zwischen zwei Messungen jeweils 10s

Nachfolgend sind Bogenentladungsspektren zweier Wasserstoff-Stickstoff-Gemische dargestellt.

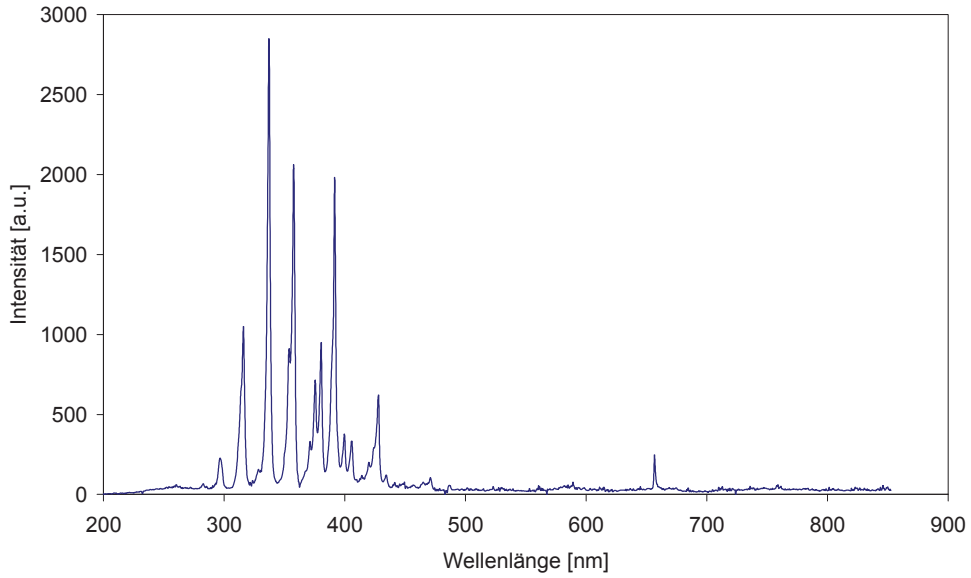

Abb. 29: Entladungsspektrum des 1:1 Wasserstoff-Stickstoff-Gemisches

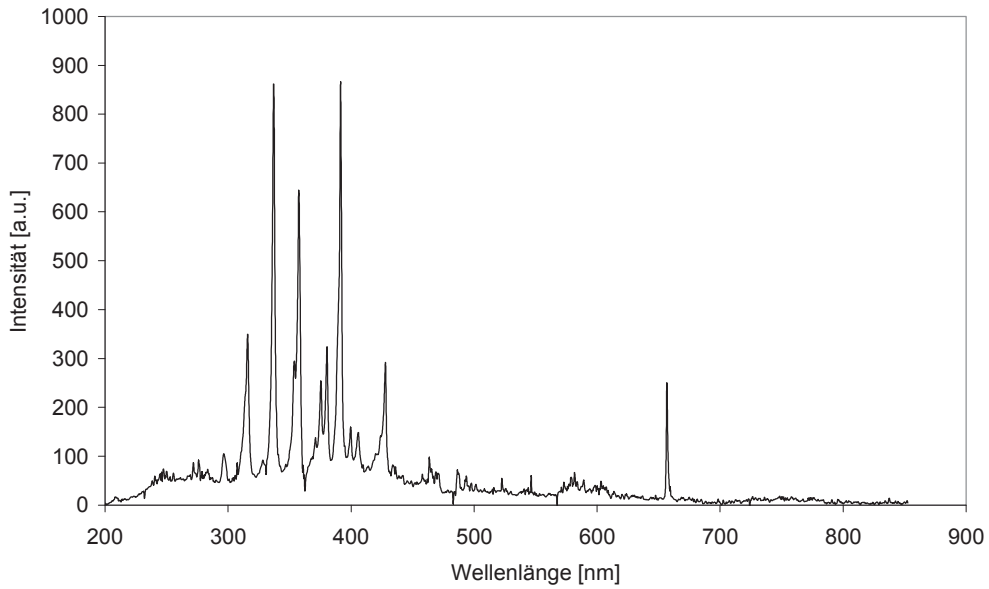

Abb. 30: Entladungsspektrum eines 5:1 Wasserstoff-Stickstoff-Gemisches

Abb. 31 zeigt das Spektrum des Stickstoffs zwischen 300 u. 450 nm. Miteinander verglichen werden in dieser Abbildung Gasgemische aus Wasserstoff und Stickstoff, in denen der Stickstoffgehalt anteilig zwischen 2 bis 10% liegt. Für den Zusammenhang zwischen Signalintensität und Stickstoffkonzentration wird das Maximum der Linie bei 337.1 nm gewählt. Um die unterschiedlichen Signaluntergründe, die durch die Emission des molekularen Wasserstoffs erzeugt werden, zu berücksichtigen, wird die Signalstärke des

Untergrundes bei 346.5 nm ausgewählt. Die Differenz dieser beiden Signale wird als Signalintensität des Stickstoffs bezeichnet. Man erkennt, dass, bezogen auf die Referenzlinie des reinen Wasserstoffspektrums, das Stickstoffsignal ab der Konzentration von 2% linear verläuft. Die erwartete Gradenbeziehung zwischen Konzentration und Signalstärke geht aber nicht durch den Nullpunkt des gewählten Koordinatensystems. In weiteren Messungen zeigte sich, dass die größten Änderungen in den Signalintensitäten bei einem Stickstoffgehalt zwischen 0 und 2% auftreten. Ebenso ist zu beobachten, dass alle Linien in gleicher Weise mit zunehmender Konzentration anwachsen. Dies zeigt, dass alle Übergänge, an denen schwingungsangeregte $C^3\Pi_u$ Zustände beteiligt sind, keinen zusätzlichen strahlungslosen Deaktivierungsprozessen ausgesetzt sind. D.h., dass insbesondere molekularer Wasserstoff mit seinen sehr dicht beieinanderliegenden elektronisch angeregten Zuständen im Bereich der elektronisch angeregten Zustände des Stickstoffs die Analytik des Stickstoffs nicht negativ beeinflusst.

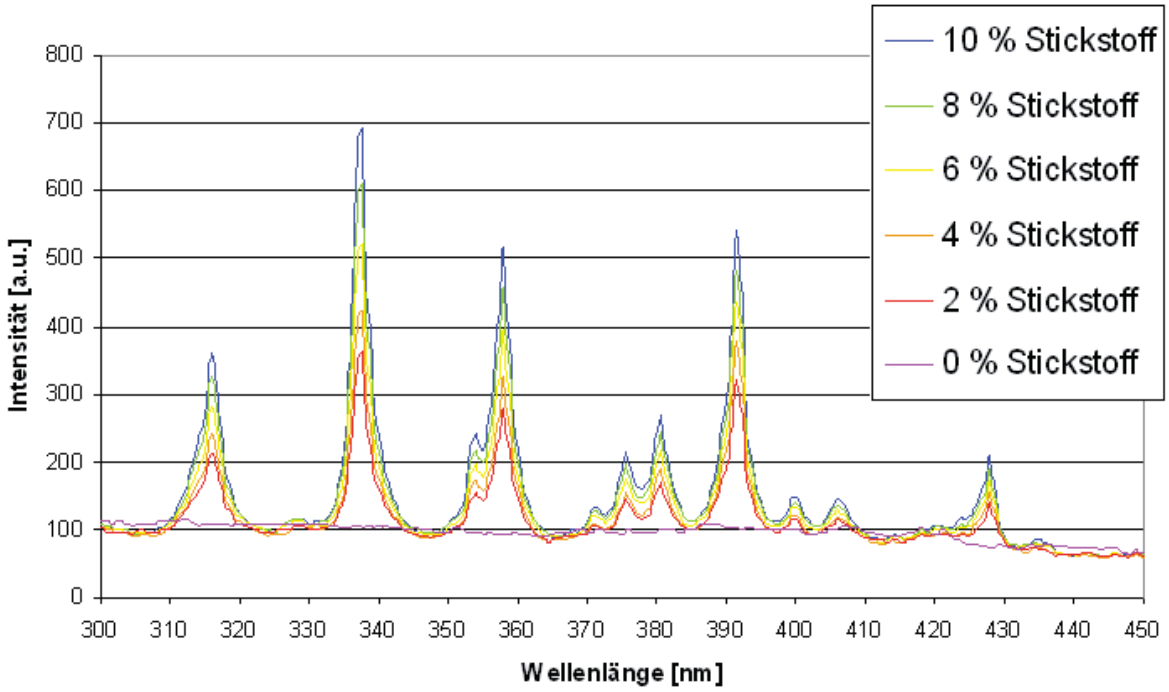

Abb. 31: Emissionsspektren von Wasserstoff-Stickstoff-Gemischen, Integrationszeit: 500 ms

Der Zusammenhang zwischen Konzentration an Stickstoff zur oben beschriebenen Signalintensität ist Abb. 32 wiedergegeben. Hier zeigt sich, wie bei der Wasserstoffemission in Stickstoff beobachtet, dass für kleine Stickstoffkonzentrationen eine starke Nichtlinearität zum gemessenen Signal besteht.

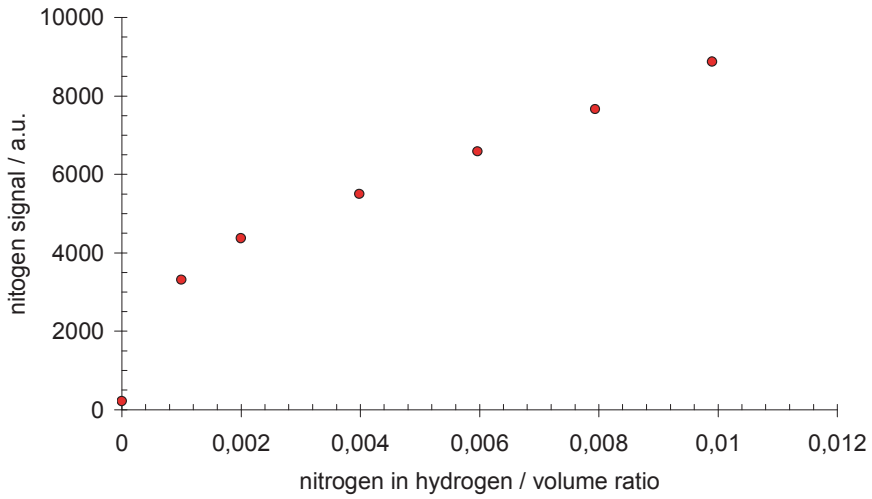

Abb.32: Zusammenhang zwischen Stickstoffkonzentration und Signalintensität; die Signalintensität ergibt sich aus der Signaldifferenz bei den Wellenlängen 337.1 und 346.5 nm

Die Nachweisgrenze von Stickstoff in Wasserstoff wurde zu 10 ppm bei einer Messzeit von 5 s bestimmt. Diese Nachweisgrenze wurde mit dem Detektorsystem EPP2000-UV, das eine 16Bit-ADC Auflösung hat, erreicht. Die Nachweisgrenze wurde unter der Vorgabe von 7 LSB (least significant bit) pro ppm festgelegt. Das LSB definiert dabei die kleinstmögliche Differenz von zwei digitalen Ausgangswerten des Analogdigitalwandlers, die zweifelsfrei unterscheidbar sind.

Verwendet man höhere Integrationszeiten, sind sicherlich niedrigere Nachweisgrenzen möglich. Die hier getroffene Nachweisgrenze auf 10 ppm geschah im Hinblick auf die geplante Anwendung des Gasdetektors. Für die Beobachtung von Betriebszuständen bzw. deren Regelung über den Gasdetektor als Messwertgeber sind sicherlich nur Messergebnisse relevant, die auf sehr niedrigen Sekundenskala erhalten werden.

3.3.4.3 Messung der Gase bei hohen Feuchten

Da die Anodenabgase sehr hohe Feuchten enthalten können, ist es wichtig, dass die Messungen von kleinen Stickstoffkonzentrationen nicht durch hohe Wasserkonzentrationen negativ beeinflusst werden.

Um diese Wechselwirkungen aufzuklären, wird die Testzelle zusätzlich mit einem Befeuchter verbunden, der für die definierte Einstellung des Wassergehaltes sorgt.

Je nach Entladungsbedingungen ist entweder ein Quenchen durch molekulare Stöße zwischen Wasser und angeregten Zuständen des Stickstoffs oder des Wasserstoffs zu erwarten bzw. Verbindungsbildung zwischen Radikalen, die durch Elektronenstoß mit Wasser entstanden sind. Beide Grenzfälle sollten das Emissionsspektrum merklich verändern. Letzterer Fall wird eher bei sehr niedrigen Wasserkonzentrationen und hohen

elektrischen Feldstärken eintreten. Sollten durch die Gegenwart von Wasser neue Verbindungen entstehen, werden diese über das Emissionsspektrum identifiziert.
Bevor die mögliche Beeinflussung von Stickstoffsignalen durch das Vorliegen von Wasser untersucht wird, zeigt die Abb. 33 Bogenentladungsspektren von getrockneten Wasserstoff und von Wasserstoff, der mit Wasser gesättigt wurde.

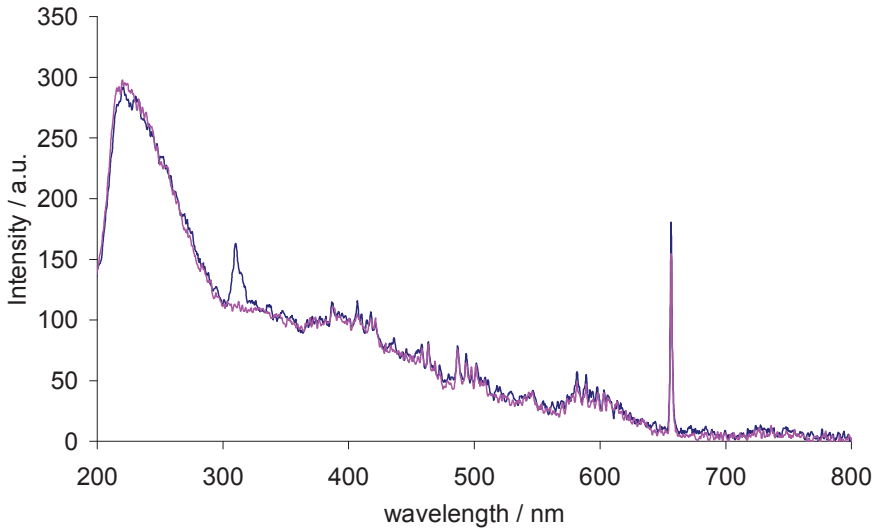

Abb. 33: Bogenentladungsspektren des molekularen Wasserstoffs; violett: Spektrum von trockenem Wasserstoff, schwarz: Spektrum von Wasserstoff, gesättigt mit Wasser

Das Spektrum des feuchten Wasserstoffs weist eine neue Bande bei 310 nm auf. Die Herkunft dieser Bande ließ sich bis zu dem gegenwärtigen Zeitpunkt nicht identifizieren. Wie man den beiden Spektren entnehmen kann, ändert sich die Form des Emissionsspektrums des molekularen Wasserstoffs nicht. Ein Quenchen der Emission des molekularen Wasserstoffs ist nicht eingetreten. Wasser beeinflusst die Emission des molekularen Wasserstoffs augenscheinlich nicht.
In der Abb. 33 zeigt sich noch eine weitere wichtige Eigenschaft der Emissionen aus feuchten Wasserstoffgemischen: Das in der Entladungskammer vorhandene Wasser beeinflusst nicht die Signalintensitäten des atomaren Wasserstoffs.
Da die Intensität der H-α Linie unmittelbar Auskunft über die Wasserstoffkonzentration gibt , ist dies eine wesentliche Voraussetzung für die Analytik mittels Bogenentladungsspektroskopie.

Da die Bande bei 310 nm verhältnismäßig nahe an den für die Auswertung wichtigen Stickstofflinien liegt, wurde zur Kontrolle ein 5:1 Gemisch aus Wasserstoff und Stickstoff, das mit Wasser gesättigt wurde, vermessen.
Man sieht, dass die Emissionslinie bei 316.1 nm und die Wasseremission spektral sehr nahe beieinander liegen, so dass diese Emissionsbande für die Auswertung ungeeignet ist. Die für

die Auswertung vornehmlich verwendete Emissionslinie bei 337.1 nm wird dagegen nicht negativ beeinflusst (Abb. 34 und 35).

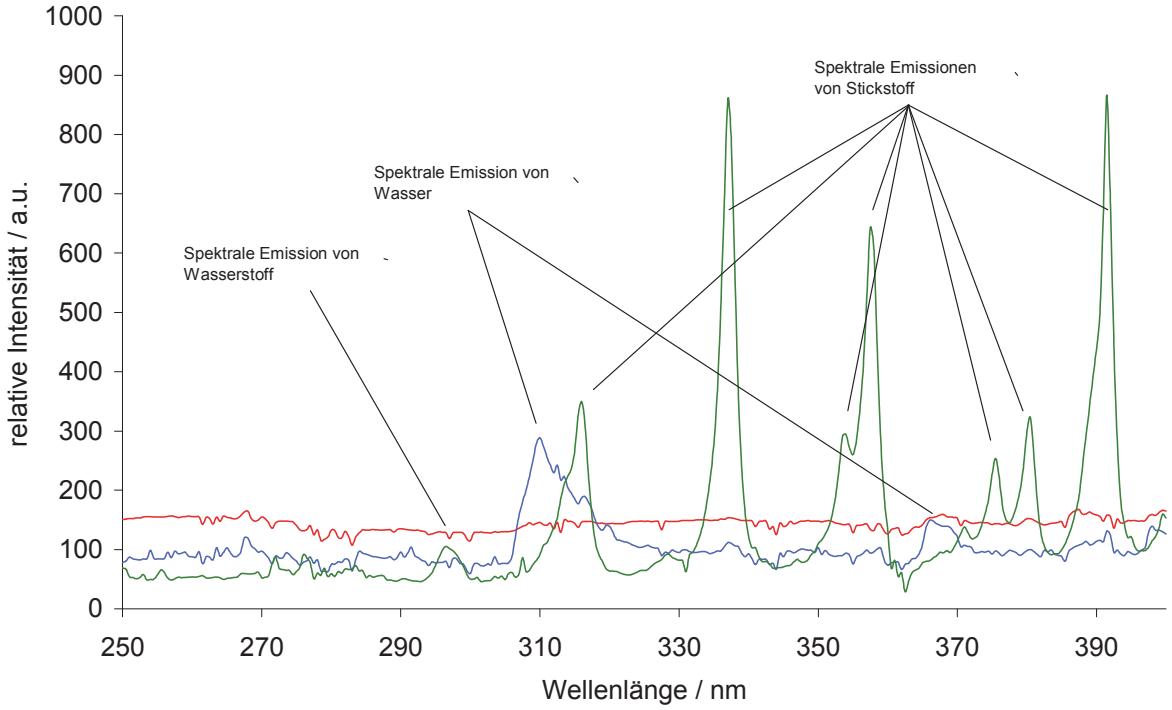

Abb. 34: Spektrale Emission von Wasserstoff (rot), Wasserstoff/Wasserdampf (blau) und Wasserstoff-Stickstoff-Gasgemisch (grün) zwischen 250 und 400 nm.

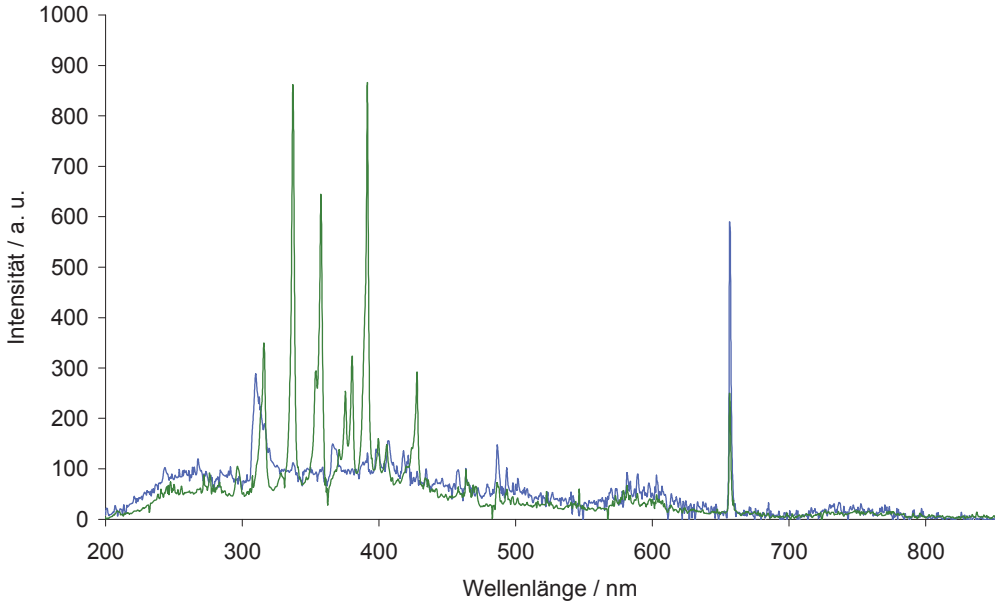

Abb. 35: Vergleich der Spektren von H_2, gesättigt mit H_2O (bei 40℃) (blau) und H_2/ N_2 5:1 ebenfalls mit Wasser gesättigt (grün)

Vergleicht man die relativen Intensitäten des Spektrums aus Abb. 35 mit denen aus dem Spektrum, das in Abb. 30 dargestellt wurde, so sind nur marginale Unterschiede erkennbar. Daraus kann man folgern, dass die Gegenwart großer Mengen an Wassermolekülen die Emission von Stickstoff speziell die Emissionsbande bei 337.1 nm nicht beeinflusst.

3.3.4.4 quantitative Messungen bei Intensitätsschwankungen in Langzeitmessungen

Bei Langzeitserienmessungen der Stickstoffemissionsspektren ließ sich beobachten, dass merkliche Intensitätsunterschiede im Untergrundspektrum des molekularen Wasserstoffs gemessen wurden. Die Ursache dieser Intensitätsschwankungen ließ sich nicht ermitteln. Für die analytische Auswertung der Spektren zwecks Bestimmung des Stickstoffgehalts in den Anodenabgasen sind diese Signalschwankungen aber ohne Bedeutung, weil alle Signale in gleicher Weise verstärkt oder geschwächt werden.
Dies belegt der Graph in Abb. 36. In der Abb. 36 sind aus einer Reihe von Spektren, die nacheinander von einem Gasgemisch aus Wasserstoff und Stickstoff erhalten wurden, Signalintensitäten gegeneinander aufgetragen worden. Außer dem Signal bei 337.1 nm sind alle Signale entweder Signale des molekularen Wasserstoffs oder Signale, die an den Fußpunkten der Stickstoffemissionslinien detektiert wurden.

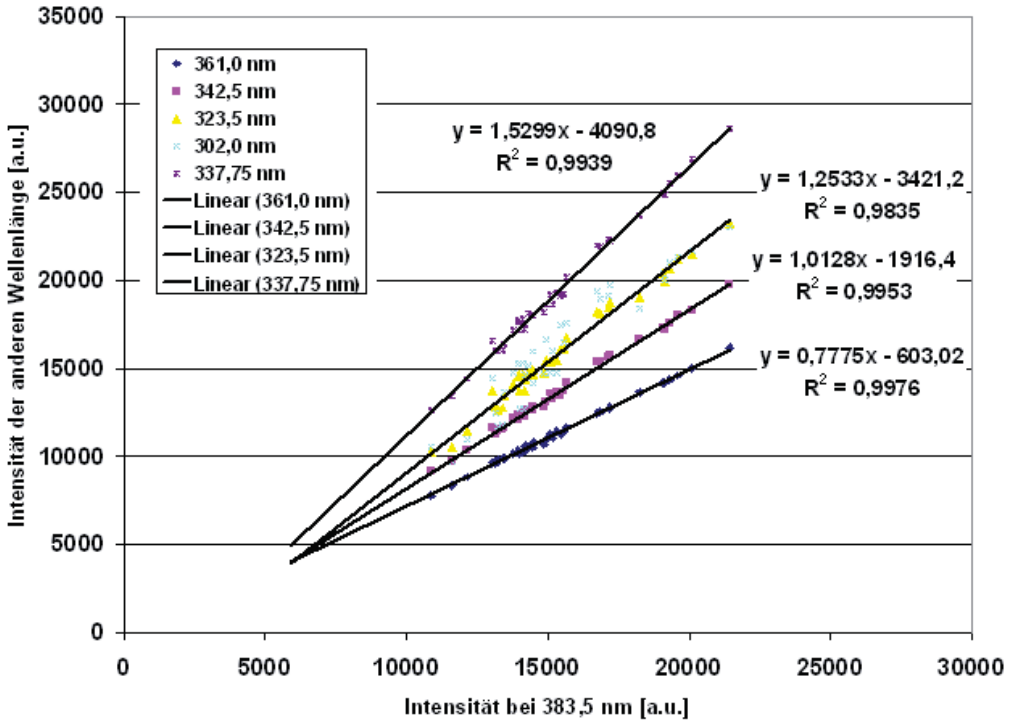

Abb. 36: Korrelation der Linienintensitäten in Emissionsspektren des Stickstoffs mit unterschiedlichen Untergrundspektren

Diese Signalintensitäten werden gegen das Signal bei 383.5 nm aufgetragen. Geht man zunächst von einem Spektrum aus, so haben die Signale unterschiedlicher Wellenlängen untereinander feste Verhältnisse. Ändern sich jetzt die Signalintensitäten in der Abfolge der Spektren, so kann man prüfen, ob die ermittelten Verhältnisse aus dem Ausgangsspektrum in allen anderen Spektren wiederzufinden sind. Bei Erhalt der Ausgangsverhältnisse gibt es lediglich zwischen unterschiedlichen Signalen lineare Beziehungen, wobei die jeweilige Gradensteigung gerade das Intensitätsverhältnis zwischen beiden Linien aus dem Ausgangsspektrum angibt. Wie man aus der Abb. 36 entnehmen kann, lassen sich die experimentellen Signalintensitäten zueinander zufriedenstellenden linear korrelieren.
Damit kann man feststellen, dass bei beobachtbaren Intensitätsschwankungen sich alle Signale im Emissionsspektrum des molekularen Wasserstoffs in gleicher Weise ändern.
Diese lineare Korrelation lässt sich auch auf die Signale des Stickstoffs ausdehnen, wie es exemplarisch an der Linie bei 337.1 nm gezeigt werden kann.

Als Fazit kann man also feststellen: Intensitätsschwankungen im Spektrum sind kollektive Ereignisse und wirken sich auf die Auswertung der Stickstoffsignale nicht aus.

Zur Sicherheit wurde dieses Experiment leicht modifiziert wiederholt. In diesem Experiment wurden ausschließlich Emissionssignale des Stickstoffs verglichen. Dazu wurde eine N_2-Bogenentladung über einen Zeitraum von ca. acht Stunden aufgezeichnet. Das emittierte Licht wurde mittels eines Lichtwellenleiters abgenommen, und die Inverterschaltung wurde durch ein spannungsstabilisiertes Netzteil versorgt. Alle 15 s wurde ein Spektrum mit einer Integrationszeit von 50 ms aufgezeichnet. Die Intensitäten der Übergänge des Bandensystems um den zentralen Übergang bei 337.1 nm sind in Abb. 37 dargestellt. Es wird deutlich, dass Veränderungen in den Intensitäten keiner zeitlichen Gesetzmäßigkeit unterliegen. Gründe für Schwankungen können durch Störungen im Gasfluss oder durch wechselnde räumliche Schwankungen der Bogenentladung auf den Elektrodenoberflächen verursacht worden sein. Im letzteren Fall resultieren daraus unterschiedliche Winkel, unter denen das Licht in den Lichtwellenleiter eintritt. Bei den kleinen numerischen Aperturen (N.A.$\approx$0.2) von Lichtwellenleitern wird dadurch das verwertbare Licht beträchtlich reduziert. Die nachfolgende Abb. 38 zeigt das Verhältnis je zweier benachbarter Übergänge der ausgewählten Signale. Man erkennt, dass eine vollständige Konstanz der Intensitäts-verhältnisse vorliegt.

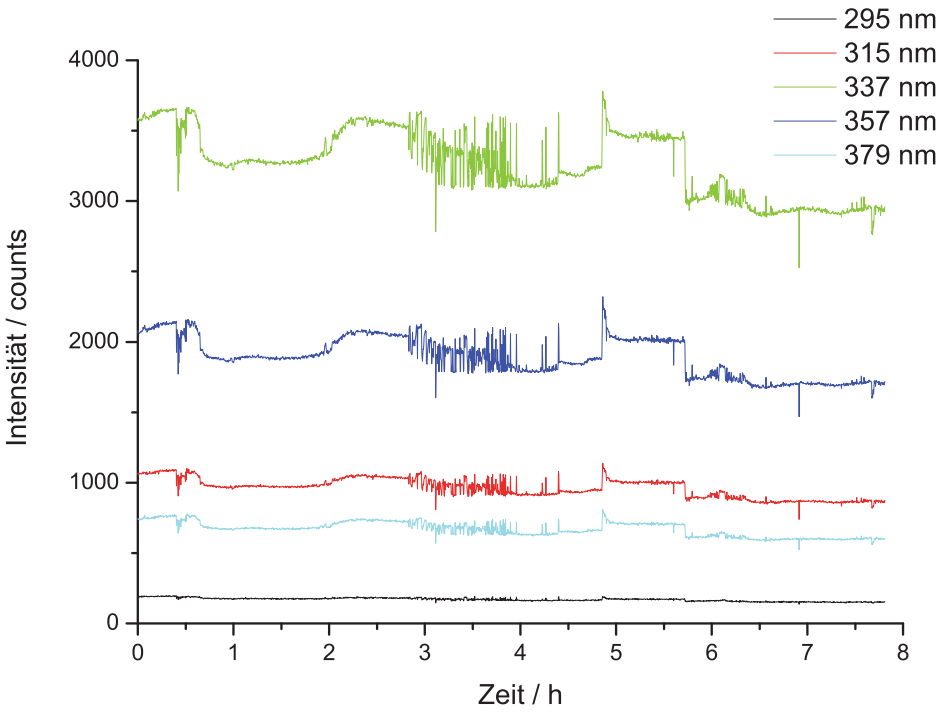

Abb. 37: Intensitätsänderungen ausgewählter Signale der Stickstoffemission im Dauerversuch

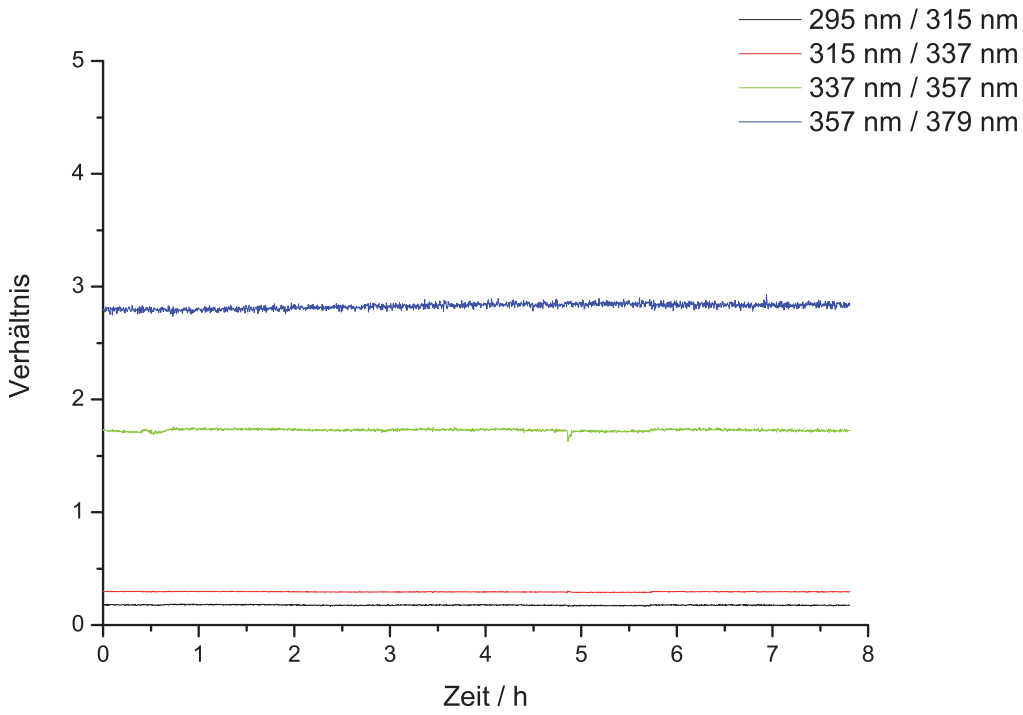

Abb. 38: Intensitätsverhältnisse der in Abb. 37 aufgezeichneten Signale der Stickstoffemission

3.4 Untersuchungen von Brennstoffzellenbetriebszuständen mittels Bogenspektroskopie

Eine generelle Frage für den Einsatz des Detektors zur Verfolgung bzw. Regelung von Brennstoffzellenprozessen ist, wieweit Änderungen der Brennstoffzellenbetriebsparameter die Intensitäten der Stickstoffsignale beeinflussen.
In diesem Abschnitt wird deshalb gezeigt, wie die Detektion von Stickstoff im Anodenabgas auf unterschiedliche Betriebsparameter anspricht.
Zuvor wird belegt, dass die Bogenentladungsspektroskopie gefahrlos für die Brennstoffzellenuntersuchungen eingesetzt werden kann.

3.4.1 Sicherheit vor Knallgasexplosionen

Bei der Detektion von Gasen mit einem erheblichen Anteil an Wasserstoff stellt sich grundsätzlich die Frage, inwieweit die Anwesenheit von Sauerstoff Knallgasreaktionen auslösen kann. Diese Frage wurde zu allererst experimentell untersucht, in dem in der Gasentladungskammer Luft Wasserstoff zugemischt wurde. Es zeigte sich, dass zu keinem Zeitpunkt unter den gewählten Bedingungen der Bogenentladung in den Wasserstoff-Luft-Gemischen eine Knallgasexplosion ausgelöst werden konnte.

Dokumentiert wird dieses Ergebnis durch Bogenentladungsspektren von Wasserstoff-Luft-Gemischen. Zur Interpretation der Spektren von Wasserstoff-Luft-Gemischen wird zunächst das Bogenentladungsspektrum von Sauerstoff vorgestellt.

3.4.1.1 Bogenentladungsspektrum des Sauerstoff

Das in Abb. 39 gezeigte Bogenentladungsspektrum von O_2 wurde mit einer Integrationszeit von 10s aufgenommen. Die hohen Integrationszeiten wurden gewählt, um auch Banden mit schwachen Signalintensitäten registrieren zu können. Auffallend ist der starke Übergang bei 309 nm. Er lässt sich dem vibronischen (0,12) Übergang im Bandensystem $B^3\Sigma_u^- \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ zuordnen. Im Bereich von 375 bis 435 nm lassen sich einige Übergänge des Chamberlain-Systems $C^3\Delta_u \rightarrow a^1\Delta_g$ identifizieren. Das dritte beobachtbare Bandensystem zwischen 435 nm und 545 nm gehört zum zweiten negativen System $A^2\Pi_u \rightarrow X^2\Pi_g$ des O_2^+-Ions, dessen Ionisierungsenergie 12.07 eV beträgt [55]. Die auffälligen Linien bei 777 nm und 845 nm gehören zum Spektrum des atomaren Sauerstoffs (vgl. [56]).

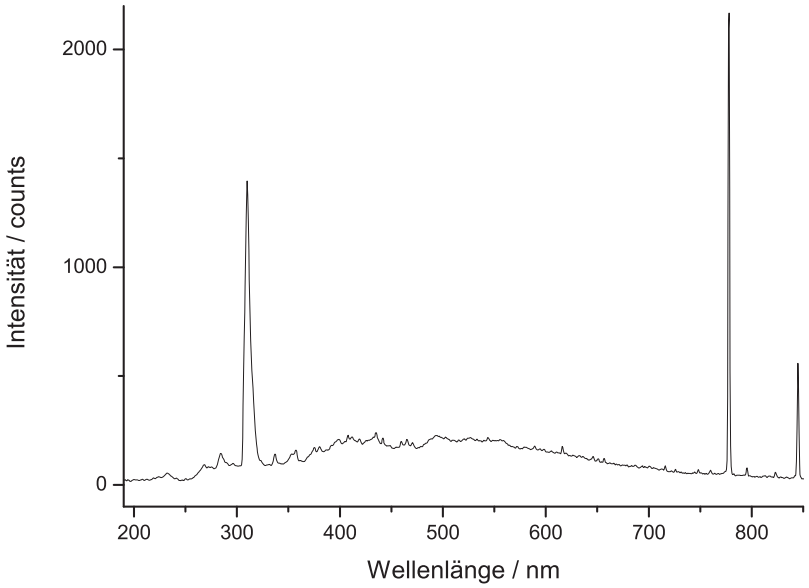

Abb. 39: Emissionsspektrum von O_2, Integrationszeit: 10 s

3.4.1.2 Bogenentladungsspektrum von Wasserstoff-Sauerstoff-Gemischen

Abb. 40 zeigt das Bogenentladungsspektrum eines Gemisches aus Wasserstoff und Sauerstoff (25 % H_2 und 75 % O_2). Hierbei traten nur die bereits von den jeweiligen Reingasen bekannten Signale auf.

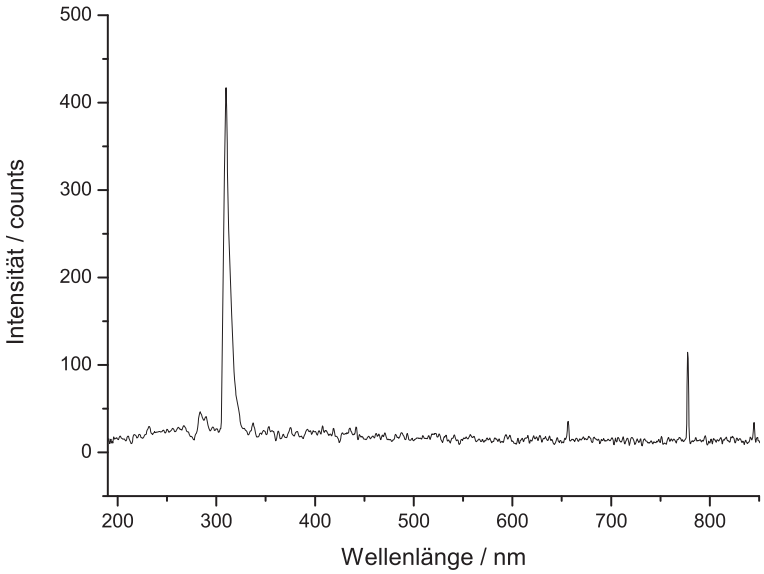

Abb. 40: Emission von Knallgas mit 25% H_2 und 75% O_2 Integrationszeit: 1s

Vergleicht man die Spektren des reinen Sauerstoff mit dem des Gemisches aus Wasserstoff und Sauerstoff, so fällt auf, dass die relativen Intensitäten der Signale von molekularem zu atomarem Sauerstoff sich verändert haben. Im Spektrum des Gemisches sind die relativen Signale des atomaren Sauerstoffs deutlich niedriger. Geht man davon aus, dass die Signalintensitäten sich annähernd proportional zu den Integrationszeiten verhalten, erkennt man, dass die Linienintensitäten des atomaren Sauerstoffs im Spektrum des Gasgemisches ungefähr mit denen aus dem Spektrum des reinen Sauerstoffs übereinstimmen. Dies bedeutet aufgrund der um ein Viertel kleineren Konzentration an Sauerstoffspezies im Gasgemisch, dass im Gasgemisch vergleichsweise mehr Sauerstoffatome vorliegen. Der Vergleich der Signalintensitäten von molekularem Sauerstoff in beiden Spektren zeigt, dass molekularer Sauerstoff zu einem mehr als doppelten Anteil im Gasgemisch vorliegt. Das kann man dahin deuten, dass die in reinem Sauerstoff unter Bogenentladungsbedingungen stattfindende homolytische Spaltung des molekularen Sauerstoffs durch einen Konkurrenz-prozess verringert wird.

Signifikant ist im Spektrum des Gasgemisches aber die sehr intensitätsschwache H-α Linie des atomaren Wasserstoffs. Dies zeigt, dass die Konzentration an atomaren Wasserstoff gering ist. Da ein schneller Anstieg von Wasserstoffatomen der Indikator für eine unkontrollierbare Kettenreaktion und damit einer Explosion ist, belegt die kleine Konzentration an atomarem Wasserstoff die mangelnde Zündfähigkeit des Wasserstoff-Sauerstoff-Gemisches in der Bogenentladung.

3.4.1.3 externe Untersuchungen zur Zündfähigkeit von Wasserstoff-Luft-Gemischen

Dieses im vorherigen Abschnitt dargestellte Ergebnis wird durch eingehende Untersuchungen zum Explosionsschutz bei elektrischen Gasentladungen unterstützt [57].

Hierbei wurden gezielt Gasentladungen in Wasserstoff-Luft-Gemischen untersucht und dabei systematisch Parameter der Gasentladung variiert, um festzustellen, ab welchen Parameterwerten es zu einer Knallgasexplosion kommt. Untersucht wurden dabei Gasentladungen, die durch Wechselspannungsanregung induziert wurden. Bei den Experimenten wurde die Frequenz der Wechselspannungsanregung, die Amplitude der Wechselspannung sowie der Elektrodenabstand verändert und in Relation zum Volumenanteil des Wasserstoffs in dem Luftgemisch gesetzt, um Bereiche zu finden, in denen eine Zündung erfolgte bzw. eine Zündung nicht eintrat.

Neben den Relationen zu Elektrodenabstand und Wechselspannungsamplitude wurde gezeigt, dass ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Zündfähigkeit und

Wechselspannungsfrequenz in Abhängigkeit von dem Gehalt des Wasserstoffs besteht. Zunächst wurde festgestellt, dass bei niedrigen Frequenzen im Bereich von 50 Hz unterhalb einer Spannungsamplitude von 7.5 kV es bei keiner Wasserstoffkonzentration zu einer Zündung kommt.

Oberhalb von 7.5 kV besteht eine ausgeprägte Abhängigkeit zwischen Frequenz der Wechselspannungsanregung und Zündfähigkeit des Gasgemisches.

Ob eine Knallgasexplosion in Wasserstoff-Luft-Gemischen innerhalb einer Gasentladung stattfinden kann, hängt also wesentlich von dem Zusammenspiel der Parameter Wechselspannungsamplitude, Frequenz und Elektrodenabstand ab.

3.4.2 Charakterisierung von Brennstoffzellenbetriebszuständen

Da in diesem Vorhaben mit der Gasanalyse an Brennstoffzellen mittels Bogenentladungsspektroskopie vorwiegend grundsätzliche Eigenschaften von MEAs behandelt wurden, spielte die Auswahl von MEAs in diesem Projekt nur eine untergeordnete Rolle. Messungen mit dem Gasdetektor wurden an Brennstoffzellen vorgenommen, die nur mit konventionellen Standard-MEAs bestückt wurden.

3.4.2.1 Stromdichte-Spannungskennlinien der Brennstoffzelle

Verwendet wurde vornehmlich eine MEA, die aus einer 35 µm dicken Polyfluorosulfonsäuren-Membran bestand. Als Gasdiffusionslage (GDL) wurde vorwiegend das Material Sigraget 35 DC von SGL verwendet, dass sowohl anoden- als auch kathodenseitig eingesetzt wurde. Die Membran ist mit 0.6 mg/cm^2 Pt auf der Anoden- und der Kathodenseite belegt.

Die Eigenschaften der MEA-Einheit werden durch den nachfolgenden Graphen veranschaulicht. In Abb. 41 ist eine beispielhafte Zellspannungs-Stromdichte-Kennlinie dargestellt. Die charakteristischen Parameter zu diesem Experiment sind in der Legende der Abbildung aufgeführt.

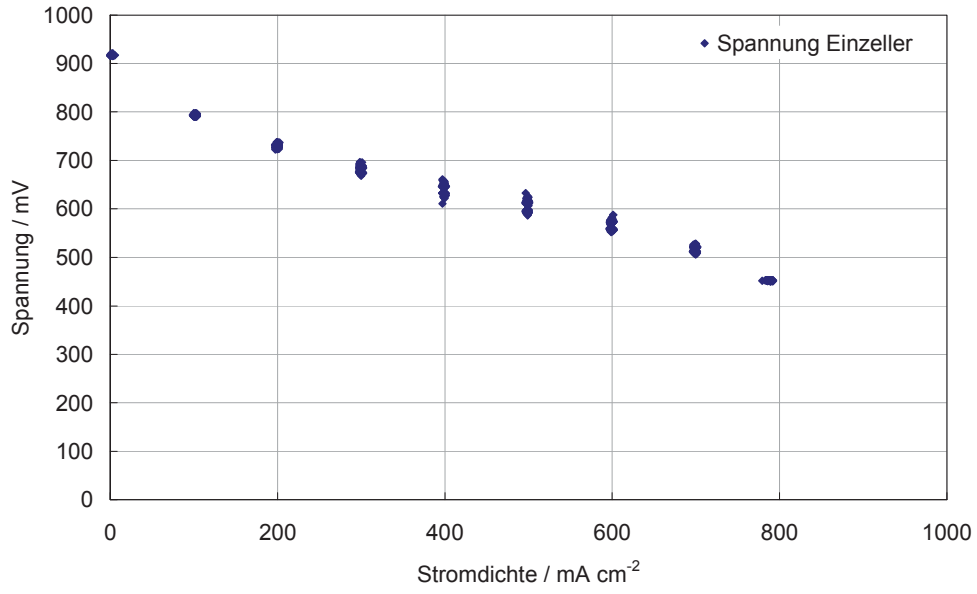

Abb. 41: beispielhafte Zellspannungs-Stromdichte-Kennlinie der untersuchten Brennstoffzellen; Einzeller, aktive Fläche 50 cm^2; Taupunkt (Kath.) = 47 – 49 ℃; Taupunkt (An.) = 4 5 – 48 ℃; bis 10 A (0.2 A cm^{-2}): 94 ml/min H_2; 415 ml/min Luft; ab 15 A: l (Kath.) = 2.5; l (An.) = 1.35.

3.4.2.2 Kennfeldanalyse bezüglich Stickstoff- und Wasserdampfgehalt im Anodenabgas

Begleitend zu den spektroskopischen Untersuchungen der Zusammensetzung des Anodeabgases wurden konventionelle Messmethoden verwendet, um Vorteile bzw. Nachteile der entwickelten Gasdetektionsmethode herauszuarbeiten.

Da diese umfangreichen und zeitaufwendigen Messungen die primären Fragestellungen dieses Projektes vorwiegend unterstützend begleitet haben, werden die erhaltende Resultate nur in ihren Kernaussagen dargestellt.

Die Bestimmung des Stickstoffgehaltes im Anodenabgas erfolgte mit einem Gasanalysator XStream der Fa. Emerson Process, der die Zusammensetzung H_2/N_2 anhand der Wärmeleitfähigkeit des Gases detektiert. Dieses Analysesystem ist allerdings sehr empfindlich bzgl. des Gasflusses. Daher musste das Gerät auf den zu untersuchenden Gasfluss kalibriert werden.

Die Gasanalyse mit XStream zeigte auch bei Messungen von reinem Wasserstoff eine deutliche Abhängigkeit des angezeigten N_2-Gehaltes vom Wasserstoffffluss und war daher nur geeignet, bei konstanten Wasserstoffflüssen den N_2-Gehalt im Wasserstoff zu detektieren. Bei den bisherigen Untersuchungen konnte mit dem XStream-Gerät kein

Stickstoff im Anodenabgas detektiert werden. Allerdings waren die Betriebsbedingungen (offener Anodenausgang, keine Membram schädigenden Betriebsbedingungen) auch so eingestellt, dass nur ein sehr geringer N_2-Durchtritt zu erwarten war.

Die Messung des Wassergehaltes erfolgte durch Auskondensieren des Anodenabgases in einem Gaskühler und anschließender Bestimmung der Wassermenge, die in einem bestimmten Zeitraum kondensiert wird.

Zur Befeuchtung der Betriebsgase wurden Blasenbefeuchter verwendet. Für das Kennfeld wurden Lastpunkt, Wasserstoffffluss, Befeuchtung der Anode und der Kathode variiert. Die Messungen wurden an einem Brennstoffzellen-Einzeller und einem Fünfzeller durchgeführt.

Bei Messungen unter konstanter Last (30 A, entspricht 0.6 A cm^{-2}) zeigte sich, dass bei der verwendeten Membran-Elektroden-Einheit bei einer Anodenbefeuchtung von 24 % und Kathodenbefeuchtung von 26 % Produktwasser der Brennstoffzellenreaktion von der Kathode zur Anode permeiert und damit zu einem Ansteigen des Wassergehalts im Anodenabgas von 1.3 g/h (erwarteter Wert) auf 3.0 g/h (gemessener Wert) führt.

Wassergehalt im Anodenabgas der Brennstoffzelle: Bei der hier untersuchten Membran hing der Wassergehalt des Anodenabgases insbesondere vom Lastpunkt und Kathodenbefeuchtung ab. Die Anodenbefeuchtung hat kaum Einfluss auf den Wassergehalt. Der Wassergehalt im Anodenabgas stieg bei 30 A (0.56 A cm^{-2}) über die Wassergehalte, die bei der Befeuchtung an Anode und Kathode zur Verfügung gestellt wurden. Produktwasser diffundierte in erheblichem Ausmaß von der Anode zur Kathode.

Um einheitliche und reproduzierbare Bedingungen für die Messungen zu bekommen, wurden sämtliche nachfolgend beschriebene Messungen an einem Teststand im ZBT durchgeführt.

3.4.2.3 Abhängigkeit der Signalgrößen von der Flussrate

Von praktischer Bedeutung ist, in welcher Weise die Stickstoffsignale aus der Bogenentladung durch den Gasfluß im Meander der Brennstoffzelle beeinflussen werden. Um dies zu untersuchen, wurde der Fluss zwischen 150 bis 900 ml/min variiert. Aus der Abb. 42 kann man ersehen, dass die Signale aus der Bandengruppe um 337.1 nm wenig durch die Fließgeschwindigkeiten verändert werden.
In der Detailauflösung der Abb. 43 sieht man allerdings, dass die Signalintensitäten ab einer gewissen Flussgeschwindigkeit die Signalintensitäten beeinflussen. Deutlich weicht das Signal, das bei 900 ml/min aufgenommen wurde, von den übrigen Signalen ab.

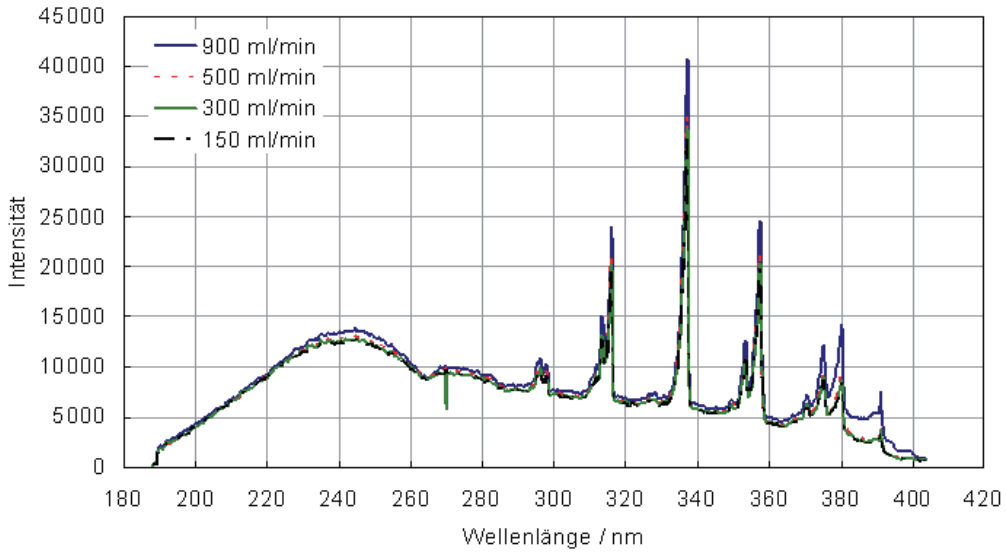

Abb. 42: Korrelation der Signalintensitäten zu den Flüssen im Anodenmäander, 5% N_2, 95% H_2, Messzeit 250 ms, jeweils 30 Messungen zu jeder Flussrate

Zu vermuten ist, dass bei hohen Flüssen in der Gasentladungskammer ein Staudruck aufgebaut wird, der zu einer Druck- und damit Signalerhöhung führt.
Dieser Effekt lässt sich auch in den Spektren des molekularen Wasserstoffs beobachten. Die Spektren, die von den Flüssen 150 bis 500 ml/min aufgenommen worden sind, zeigen sehr ähnliche Graphen. Einzig das Spektrum, das bei einem Fluss von 900 ml/min detektiert wurde, zeigt höhere Intensitäten. Dies lässt sich am besten aus dem Intensitätsverlauf im Wellenlängenintervall zwischen 250 und 390 nm ersehen.

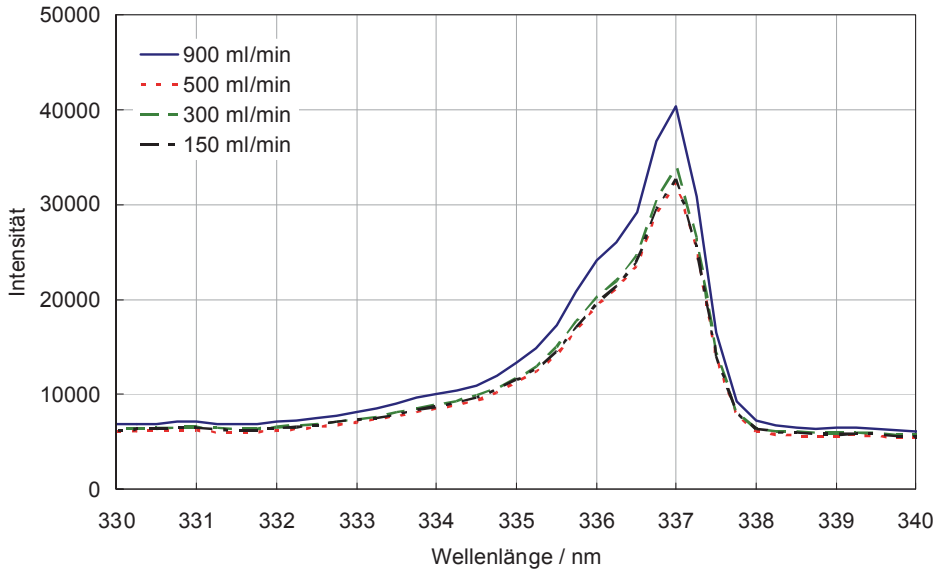

Abb. 43: Signalintensitätsänderungen des Übergangs bei 337.1 nm bei Änderung der Flussraten

3.4.2.4 Abhängigkeit der Größe des anodenseitigen Stickstoffsignals von der Stromdichte

Die Abb. 44 und 45 zeigen den Einfluss der Stromdichte auf das N_2 Signal. Man erkennt aus den Abbildungen eine eindeutige Abhängigkeit der Signalhöhe von dem eingestellten Strom. Mit wachsender Stromentnahme sinkt das N_2 Signal ab.

Dieses Verhalten lässt sich auf das erzeugte Wasser zurückführen. Das Reaktionswasser, das bei der primären Reaktion erzeugt wird, wird zu einem großen Teil durch das kathodenseitige Flussfeld abgeführt. Das restliche Wasser verbleibt in der MEA. Während des Brennstoffzellenbetriebes wird das Wasser durch verschiedene Diffusionsprozesse innerhalb der MEA transportiert. Die wichtigsten Transportvorgänge sind das elektro-osmotische Schleppen des Wassers von der Anode zur Kathode und die Rückdiffusion des Wassers von der Kathode zur Anode. Diese Prozesse bewirken eine gründliche Durchfeuchtung der Membran und der Gasdiffusionsschicht (GDL). Das Diffusionsverhalten von Gasen wird durch die Befeuchtung der Membran und der GDL unterschiedlich beeinflusst. Im Falle der Membran ergibt sich durch die Befeuchtung ein höherer Gasfluss.

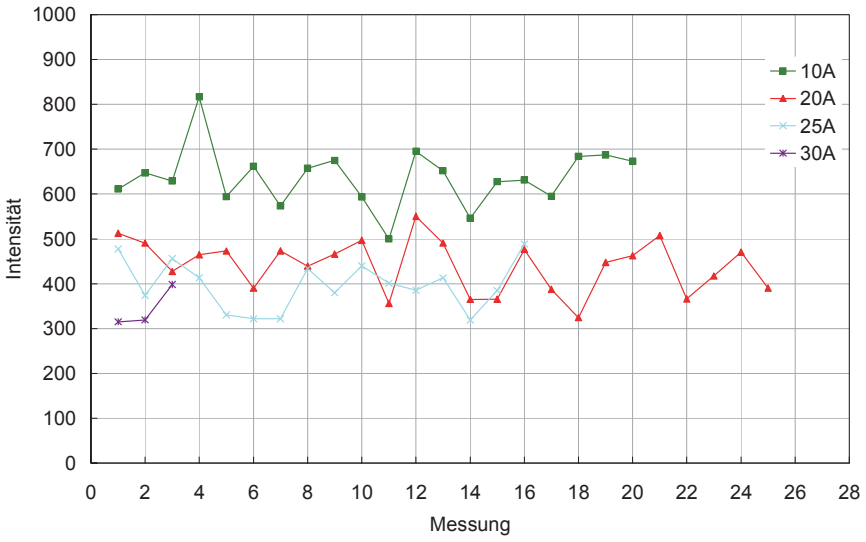

Abb. 44: Einfluss der Stromdichte auf die Stickstoffkonzentration bei einer einzelligen Brennstoffzelle; Betriebsbedingungen: aktive Fläche 50 cm^2; T (Befeuchter Kathode) = 60 ℃; T (Befeuchter Anode) = 60 ℃; bis I = 10 A (0.2 A cm^{-2}); H_2-Fluss = 94 ml/min, Luft-Fluss = 414 ml/min, ab I = 15 A: I (H_2) = 1.35; I (Luft) = 2.5.

Eine gegenteilige Wirkung hat der Feuchtegrad auf das Diffusionsvermögen von Gasen durch die GDL. Hier wirkt sich eine hohe Feuchte hemmend auf den Gasfluss aus. Die hemmende Wirkung lässt sich leicht aus der Struktur der GDL erklären. Die Gasdiffusionschichten sind von einem Poren- und Mikrokanalsystem durchzogen. Bei einem hohen Wassergehalt in der GDL werden diese Poren und Kanäle mit Wasser gefüllt und erschweren so den Durchtritt der Gase.

Letztgenannter Effekt kann für die hohe Abhängigkeit der N_2 Signale von dem erzeugten Strom und damit von der erzeugten Wassermenge verantwortlich gemacht werden.

Die in den Abb. 44 und 45 erscheinenden Schwankungen der Signalintensitäten sind keineswegs auf Schwankungen in der Signalerfassung des Detektors zurückzuführen. Die Schwankungen ergeben sich durch Fluktuationen der Gasflüsse und Drücke innerhalb der Flussfeldmäander. Entsprechende Schwankungen von Signalintensitäten wurden auch bei der Untersuchung von Brennstoffzellenvorgängen mittels orts- und zeitaufgelöster Ramanspektroskopie aufgenommen (siehe Abschnitt 2.4).

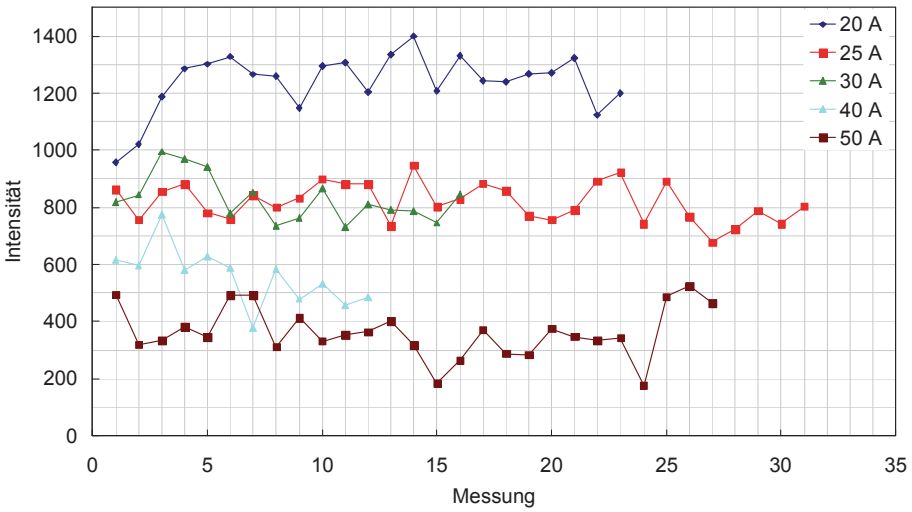

Abb. 45: Einfluss der Stromdichte auf die Stickstoffkonzentration bei einem Brennstoffzellenstack (Fünfzeller); aktive Fläche 50 cm^2/Zelle; T (Befeuchter Kathode) = 70 ℃; T (Befeuchter Anode) = 70 ℃; bis I = 10 A (0.2 A cm^{-2}); H_2 Fluss = 470 ml/min, Luft-Fluss = 2070 ml/min, ab I = 15 A: l (H_2) = 1.35; l (Luft) = 2.5.

Die Abb. 46 und 47 zeigen die zeitabhängigen Fluktuationen des H_2 im Anodenmäander, dargestellt durch die Signale der H-H Streckschwingung. Im Vergleich sind dazu die Schwankungen der lokalen Stromdichten aufgetragen. Die lokalen Stromdichten waren beobachtbar, obwohl der globale gemessene Strom über die gesamten Messzeit konstant gehalten wurde [38]. In Abb. 46 erkennt man, dass im Eingangsbereich des Anodenflussfeldes eine weitgehende Kongruenz zwischen den Fluktuationen des Wasserstoffsignals und der örtlichen Stromdichte herrscht. Diese Phasengleichheit der Fluktuationen geht in der Nähe des Ausgangs des Anodenflussfeldes verloren. Der Verlust der Phasengleichheit mag mit dem Abtransport von flüssigem Wasser zum Anodenausgang zusammenhängen. Da sich das mitgeführte flüssige Wasser am Ende des Anodenflussfeldes zu immer größeren Tropfen formiert, wird dadurch der kontinuierliche Fluss des Wasserstoffs, dessen Druck sich ebenfalls durch den Verbrauch verringert hat, zeitweilig behindert bis unterbrochen.

Die Abb. 45 sowie die nachfolgenden Abb. 46 und 47 liefern sowohl indirekt über die zeitliche Verfolgung der Stickstoffsignale als auch direkt über die zeitabhängigen Ramansignale des Wasserstoffs einen Eindruck über die Dynamik der Gasverteilungen in den Brennstoffzellenflussfeldern.

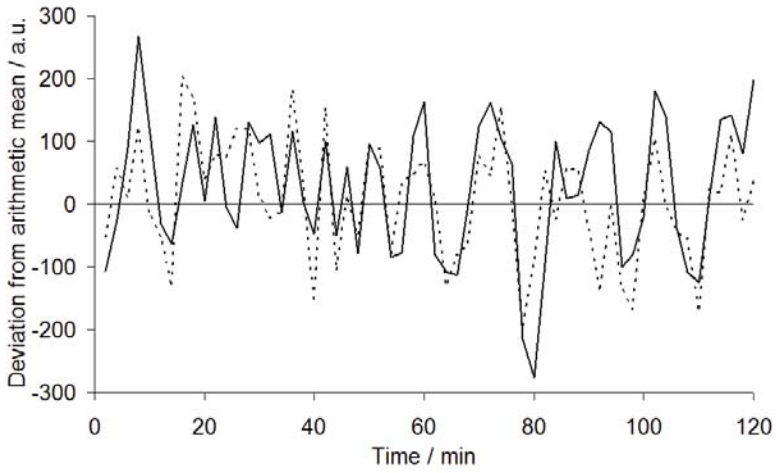

Abb. 46: Vergleich der Änderung der Ramansignale (gestrichelt, invertiert) des Wasserstoffs am Mäanderanfang zu den Änderungen der globalen Leistung. Die Wasserstoffsignale wurden invertiert um den Zusammenhang zu den Änderungen der elektrischen Leistung besser darzustellen. Zelltemperatur: 55℃, Potentio statischer Betrieb, 600 mV, Flüsse eingestellt für ein λ=1.5 (anodisch und kathodisch, berechnet für 25 A); der Druck wurde am Ende der Zelle auf 1100 mbar geregelt. Die Signaländerungen sind auf einen Mittelwert von 7.8 W und einem Peakfläche des Ramansignals von 63.5 a.u. bezogen. Beide Mittelwerte entsprechen dem Ordinatenwert 0. Die Ordinatenskalierung in Prozent ist bezogen auf die Standardabweichung (Leistung 0.8 W, Peakfläche 5.4 a.u.)

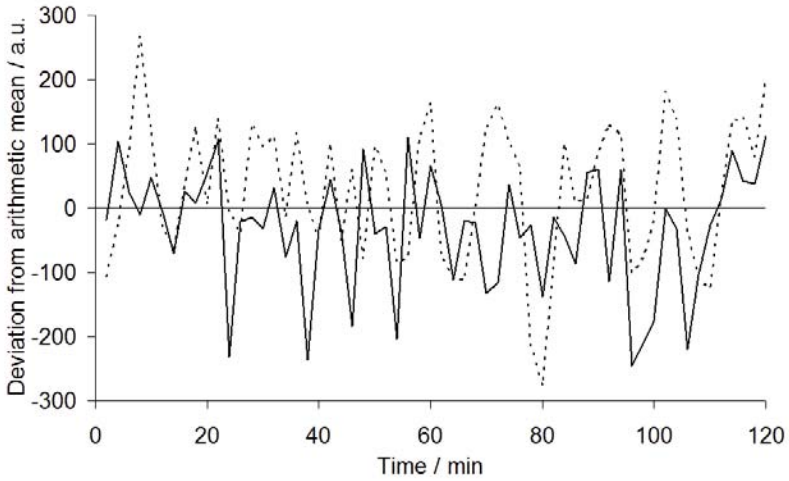

Abb. 47: Vergleich der Änderung der Ramansignale (gestrichelt, invertiert) am Mäanderende zu den Änderungen der globalen Leistung. Alle Betriebs- und Darstellungsgrößen sind unverändert zu Abb. 46.

3.4.2.5 Abhängigkeit der Größe des anodenseitigen Stickstoffsignals von der anodenseitigen Stöchiometrie

Die Abb. 48 zeigt der aufgenommen Stickstoffsignale in Abhängigkeit zur ausgewählten anodenseitigen Stöchiometrie. Die in Abb. 48 angegebenen Faktoren stellen das Verhältnis des anodenseitigen Flusses zu dem konstantem Sauerstofffluss bzw. Fluss der Luft bei konstantem Strom dar.

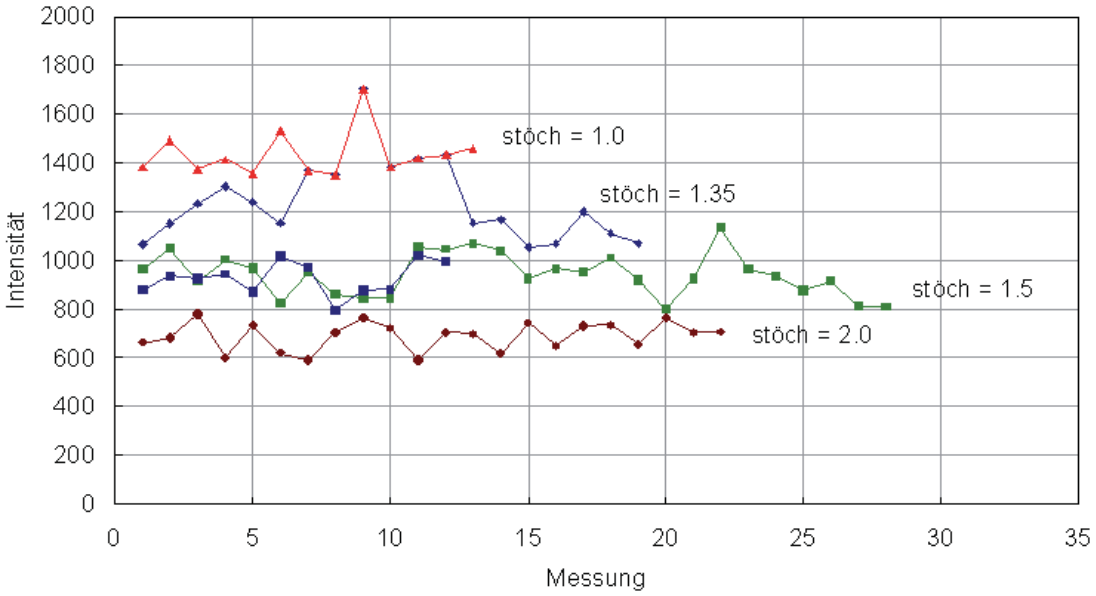

Abb. 48: Abhängigkeit der Stickstoffsignale von der anodenseitigen Stöchiometrie; Betriebsbedingungen: Fünfzeller, aktive Fläche: 50 cm^2; T(Befeuchter Kathode) = 60℃; T (Befeuchter Anode) = 40 ℃; I = 10 A (0.2 Acm^{-2}); I (H_2) = 1.0 – 2.0; I (Luft) = 2.5.

Durch die Konstanz des eingestellten elektrischen Stromes ist der Verbrauch an Wasserstoff in allen in Abb. 48 aufgeführten Fällen gleich groß. Damit ergibt sich in den genannten Fällen auch eine gleiche bzw. ziemlich ähnliche Durchfeuchtung der Membran und der Gasdiffusionsschichten. Die gleiche Durchfeuchtung sorgt für gleichbleibende bzw. sehr ähnliche Diffusionsbedingungen des Stickstoffs durch die MEA. Zu erwarten ist deshalb, dass die Änderung des anodenseitigen Stöchiometriefaktors nur zu einer Verdünnung der Stickstoffkonzentration im Anodenflussfeld führt. Dies zeigt der Vergleich der Signalintensitäten des Stickstoffs für $\lambda = 1$ und $\lambda = 2$, wenn man über die Fluktuationen des Stickstoffsignals mittelt. Dies trifft in gleicher Weise für die übrigen Einstellungen des Stöchiometriefaktors zu.

Die Fluktuationen des Stickstoffs dokumentieren wiederum die Dynamik in den Gaskonzentrationen in den Flussfeldern während des Brennstoffzellenbetriebes.

3.4.2.6 Abhängigkeit der Größe des anodenseitigen Stickstoffsignals von der kathodenseitigen Befeuchtung

Zu den Kernfragen dieses Vorhabens gehört, ob bzw. in welcher Weise hohe Konzentrationen von gasförmigem Wasser die Detektion des Stickstoff durch die Bogenentladungsspektroskopie beeinflussen.

Abb. 49 zeigt den Zusammenhang zwischen den Stickstoffsignalen auf der Anodenseite und der Befeuchtung des Kathodenflussfeldes. Bildet man die Mittelwerte aus den Stickstoffsignalwerten, so erkennt man, dass auf den ersten Blick keine signifikante Beeinflussung durch die kathodenseitige Befeuchtung stattfindet.

Auf der anderen Seite bedeutet eine Erhöhung des Befeuchtungsgrades, dass die Konzentration an Stickstoff durch die erhöhte Befeuchtung erniedrigt wird. Da eine Erhöhung der Befeuchtung die Diffusion von Gasen begünstigt, kann man das Ergebnis so deuten, dass die Verdünnung der Stickstoffkonzentration durch Vergrößerung der Diffusion anscheinend gerade kompensiert wird.

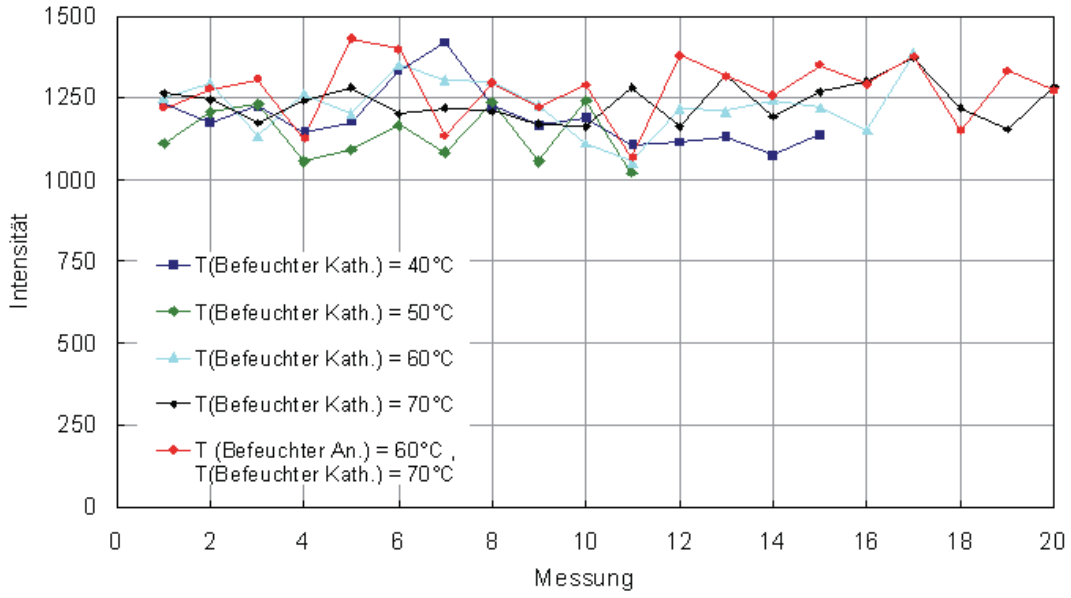

Abb. 49 : Einfluss der Befeuchtung von Anode und Kathode auf das N_2 Signal
Betriebsbedingungen: Fünfzeller, aktive Fläche 50 cm^2; T (Befeuchter Kathode) = siehe Diagramm; T (Befeuchter Anode) = 40℃ wenn nicht anders angegeben; I = 10 A (0.2 Acm^{-2}); 470 ml/min H_2; 2070 ml/min Luft.

Dieses Ergebnis kann direkt auf die Eigenschaften der MEA zurückgeführt werden, da im Abschnitt 3.3.4.3 gezeigt werden konnte, dass hohe Feuchten im Gasstrom die Emission einer Bogenentladung nicht verändern.

3.4.3 anodenseitige Stickstoffsignale im Schadensfall

Die Tauglichkeit des Detektors für den praktischen Einsatz zur Überwachung von Brennstoffzellen kann man am Beispiel ersehen, das in Abb. 50 gezeigt wird. In Abb. 50 wird demonstriert, wie die Detektion von Stickstoff auf der Anodenseite kleine Risse oder Löcher in der MEA zuverlässig anzeigen kann.
Die obere Spur in Abb. 50 zeigt den Druckverlauf auf der Kathodenseite, der zwecks Demonstration der augenblicklichen Ansprechempfindlichkeit des Detektors variiert wurde. Die kathodenseitigen Drücke wurden dabei zwischen Atmosphärendruck und ungefähr 1400 hPa eingestellt. Die untere Spur zeigt die resultierende Änderung des N_2 Signals auf der Anodenseite. Man erkennt, dass die Stickstoffdetektion unmittelbar auf die Druckänderungen, die auf der Kathodenseite eingestellt wurden, anspricht.

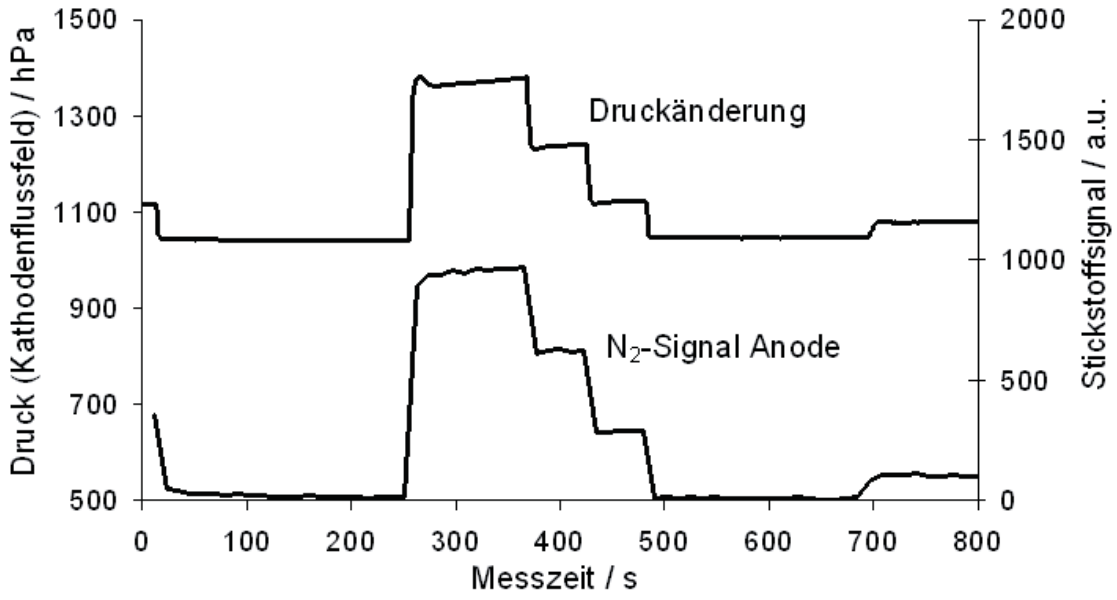

Abb. 50: Ansprechen des Detektors auf kathodenseitige Druckänderungen im Falle einer MEA-Schädigung

Der Durchtritt von N_2 durch die MEA entstand nicht durch einen Riss, der durch fortgesetzte mechanische Beanspruchung der Membran also durch Degradation entstand, sondern die Undichtigkeit war Folge eines unsachgemäßen Einbaus der MEA zwischen die Rahmenplatten der Brennstoffzelle.

3.4.4 natürliche Diffusion von Stickstoff durch die MEA

Im Gegensatz zu den bisher in der on-line Brennstoffzellendiagnostik verwendeten Gasdetektoren (siehe Abschnitt 3.4.2.2) ist der Detektor auf Basis der Bogenentladung empfindlich genug, um die natürliche Diffusion durch eine intakte MEA aufzuzeichnen.

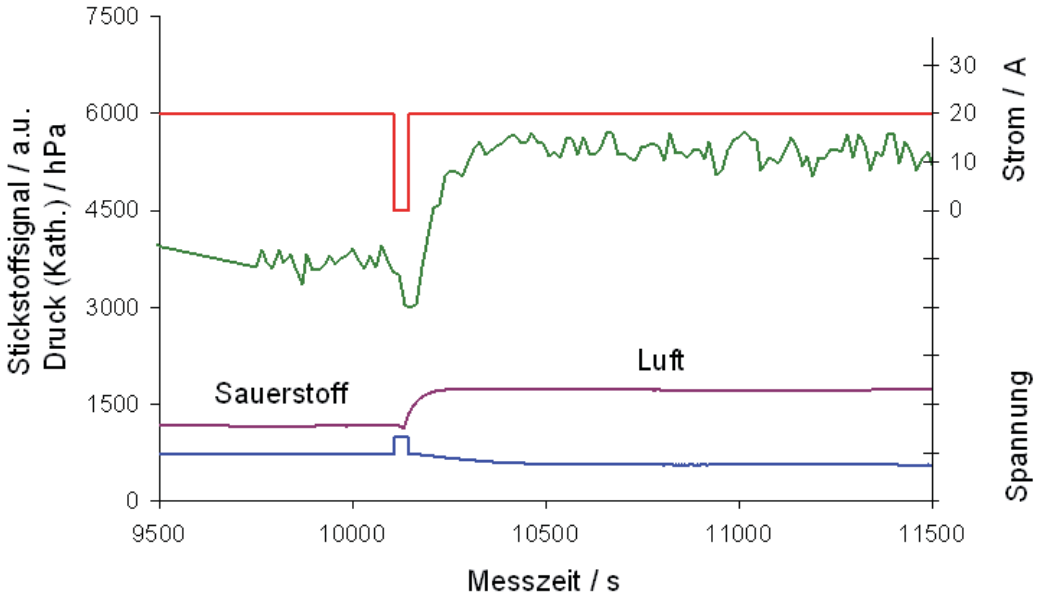

Abb. 51: Durchtritt von Stickstoff durch die Membran bei angelegter Last; obere Spur (rot): Strom ; zweite Spur von oben (grün): Stickstoffsignal auf der Anodenseite; dritte Spur von oben (magenta): Eingangsdruck kathodenseitig; unterste Spur (blau): Zellspannung

Das in Abb. 51 dargestellte Experiment zeigt die Abhängigkeit des Stickstoffdurchtritts durch die Membran von der angelegten elektrischen Last. Zunächst wurde dazu die Brennstoffzelle mit reinem Sauerstoff auf der Kathodenseite für die Dauer von zwei Stunden betrieben. Bei einem eingestellten stöchiometrischen Faktor von 1.5 lieferte die Brennstoffzelle einen Strom von 20 A. Nach dieser Zeit war das auf der Anodenseite gemessene Stickstoffsignal hinreichend konstant, um den Unterschied an Stickstoffkonzentration zu messen, als von Sauerstoff zu synthetischer Luft gewechselt wurde. Bei dem Wechsel des Kathodengases wurde der Fluss so gewählt, dass der stöchiometrische Faktor konstant gehalten wurde. Dies führte auf der Kathodenseite zu einem Druckanstieg vom vormals 1160 hPa auf ungefähr 1720 hPa. Während dieses Wechsels wurde die Stromentnahme für wenige Sekunden unterbrochen, was in Abb. 51 durch das scharfe Rechtecksignal in der oberen Spur dokumentiert ist. Verbunden damit, stieg, bedingt durch den kurzfristigen lastfreien Betrieb, das Spannungssignal entsprechend an. Die Unterbrechung der Stromentnahme führte dazu, dass die Intensität des Stickstoffsignals und damit die Konzentration an Stickstoff im Anodenkanal sich merkbar verringerte, um dann nach Wiederanlegen der Last und

Verwendung von synthetischer Luft, wie erwartet, gut sichtbar anzusteigen. Da anschließend die Brennstoffzelle unter konstanten Betriebsbedingungen betrieben wurde, blieb die Stickstoffkonzentration auf der Anodenseite konstant.

Das Absinken des Stickstoffsignals bei Unterbrechung der elektrischen Last ist nicht überraschend. In zahlreichen Versuchen zur Permeation von Gasen durch PEM Membranen konnte gezeigt werden, dass der Gasfluss durch die Membran steigt, wenn in der Membran eine höhere Feuchte vorliegt. Mit der Erzeugung des Stromes ist auch die Produktion des Wassers verbunden. Wird die Stromentnahme unterbrochen, verringert sich damit auch die Feuchte in der Membran, weil vornehmlich der Transport von Wasser durch den Prozess des elektroosmotischen Wassertransports (electro-osmotic drag) eingestellt wird. Dies konnte durch die Messung des Stickstoffsignals gut bestätigt werden.

Unerwartet und überraschend war die in der Membran verbliebene Sockelkonzentration an Stickstoff, obwohl die Brennstoffzelle über zwei Stunden mit reinem Sauerstoff betrieben wurde. Es ist aus diesem Experiment also die Schlussfolgerung erlaubt, dass die Membran zu einem gewissen Grad kleine Mengen an Gasen zu speichern vermag.

Der Zusammenhang zwischen Diffusionsvermögen der Gase und Feuchtegrad der MEA wird in einem weiteren Diffusionsexperiment bestätigt (Abb. 52).

Zu Beginn des Experimentes wurde sowohl das Flussfeld auf der Anodenseite als auch das der Kathodenseite mit Stickstoff gespült, um einen definierten Ausgangszustand zu schaffen.

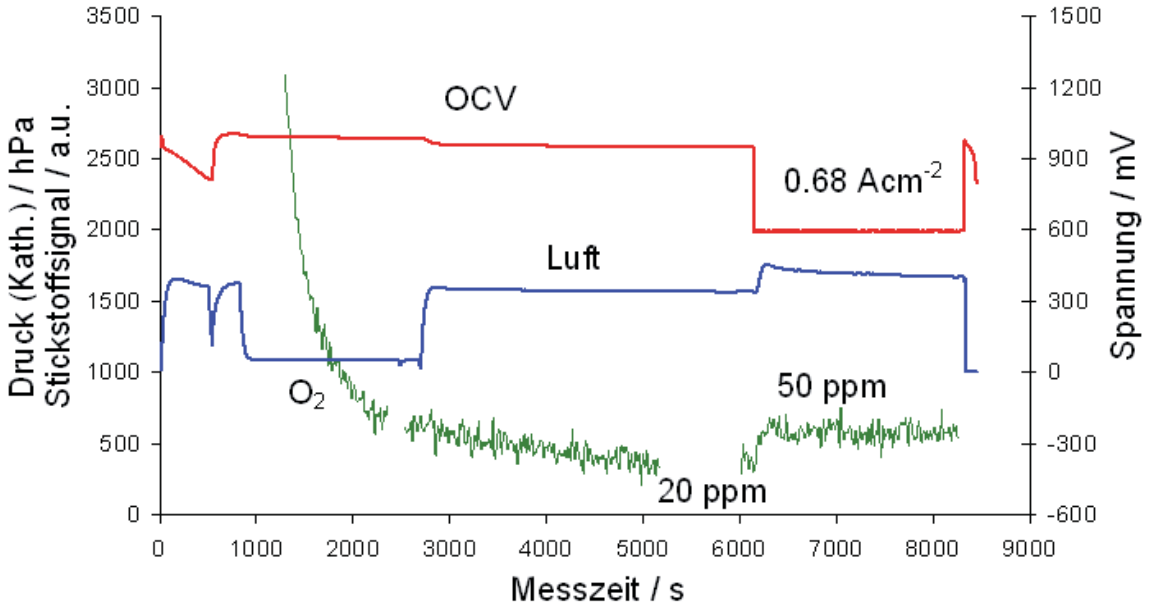

Abb. 52: Permeation von Stickstoff durch eine intakte MEA bei unterschiedlichen Betriebszuständen, obere Spur (rot): Zellspannung, mittlere Spur (blau): kathodenseitiger Druck, grüne Kurve: Stickstoffsignal auf der Anodenseite

Danach wurde das Flussfeld auf der Kathodenseite mit reinem Sauerstoff versorgt, und das Flussfeld auf der Anodenseite mit Wasserstoff gespült. Die Messungen des Stickstoffsignals auf der Anodenseite zeigten, dass durch den Wechsel der Gase das Stickstoffsignal kontinuierlich absank.

Der Abfall erfolgte dabei augenscheinlich exponentiell. Dieser lang andauernde Abfall dokumentiert, dass in der MEA oder möglicherweise auch in anderen Reservoirs erhebliche Mengen an Stickstoff adsorbiert werden, die nach und nach freigesetzt werden. Dieses Absinken des Stickstoffsignals setzte sich auch dann noch fort, als der Sauerstoff gegen Luft ausgetauscht wurde. Nach dem Austausch des Kathodengases wurde erwartet, dass eine deutliche Zunahme des Stickstoffsignals aufgrund des jetzt vorhandenen Partialdruck an Stickstoff auf der Kathodenseite erfolgen würde. Der fehlende Anstieg des N_2 Signals lässt darauf zurückführen, dass die Diffusion des Stickstoff durch die MEA nur dann erfolgt, wenn die MEA über eine ausreichende Feuchte verfügt. Da das bisherige Experiment unter OCV (open circuit voltage) Bedingungen (an der Brennstoffzelle liegt keine elektrische Last an) durchgeführt wurde, fehlte das Reaktionswasser in der MEA. Dieser Zusammen-hang zwischen Feuchte in der MEA und Gastransport durch die Membran und GDL bestätigte sich direkt, als der OCV-Modus durch Normalbetrieb ersetzt wurde. Die Erzeugung von Strom mit einer Stromdichte von 0.68 A/cm^2 lieferte direkt so viel Feuchte in der MEA, dass augenblicklich nach Umschalten des Betriebsmodus der Brennstoffzelle ein deutlicher Anstieg der Stickstoffkonzentration auf der Anodenseite erfolgte. Danach blieb das Stickstoffsignal konstant. Dies begründet sich aus der Tatsache, dass ein konstanter Strom der Brennstoff entnommen wurde und damit die Befeuchtung während dieser Experimentphase ebenfalls konstant blieb.

Es ebenfalls zu erwarten, dass bei Vergrößerung der Stromdichte das Stickstoffsignal auch wieder fallen kann, da große Feuchten die Diffusion durch die GDL verringern.

3.4.5 Verfolgung von Membrandegradation mittels Bogenentladungsspektroskopie

Interessant ist die Untersuchung der Anodenabgase bei schon vorgealterter bzw. geschädigter Membran. Die Alterung der MEA Einheit ließ sich aus den veränderten Werten der Strom-Spannungskennlinien folgern. In Abb. 53 sind die Bogenentladungsspektren über den Zeitraum einer Nacht dargestellt.

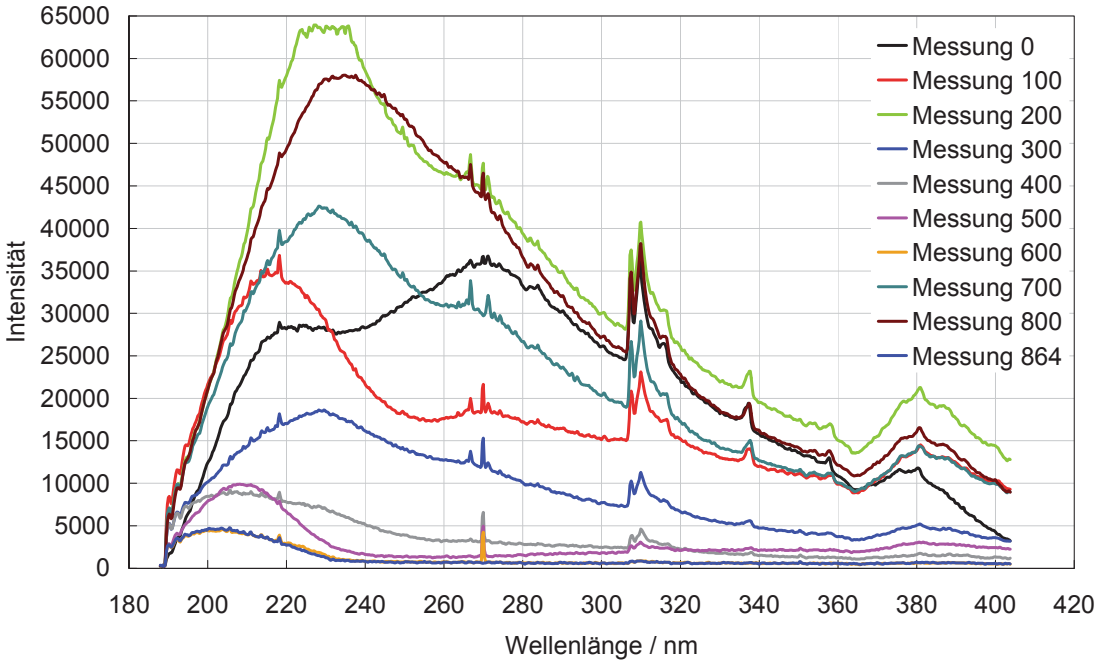

Abb. 53: Verfolgung der Degradation mittels Bogenentladungsspektroskopie; Betriebsbed.: Fünfzeller, aktive Fläche 50 cm^2/Zelle; T (Befeuchter Kathode) = 70 ℃; T (Befeuchter Anode) = 70 ℃; bis I = 10 A, H_2-Fluss = 470 ml/min, Luft-Fluss = 2070 ml/min

Vergrößert man den Bereich um die charakteristischen Stickstoffemissionen (Abb. 54), so erkennt man, dass die Bande bei 337.1 nm mit der Zeit stetig anwächst. Dies ist ein Indiz dafür, dass die Membran für Gase immer durchlässiger wird. Aus dem fast linearen Zuwachs der Bande kann man weiterhin schließen, dass das Fortschreiten der Degradation auch über ein lineares Zeitgesetz beschrieben werden kann.

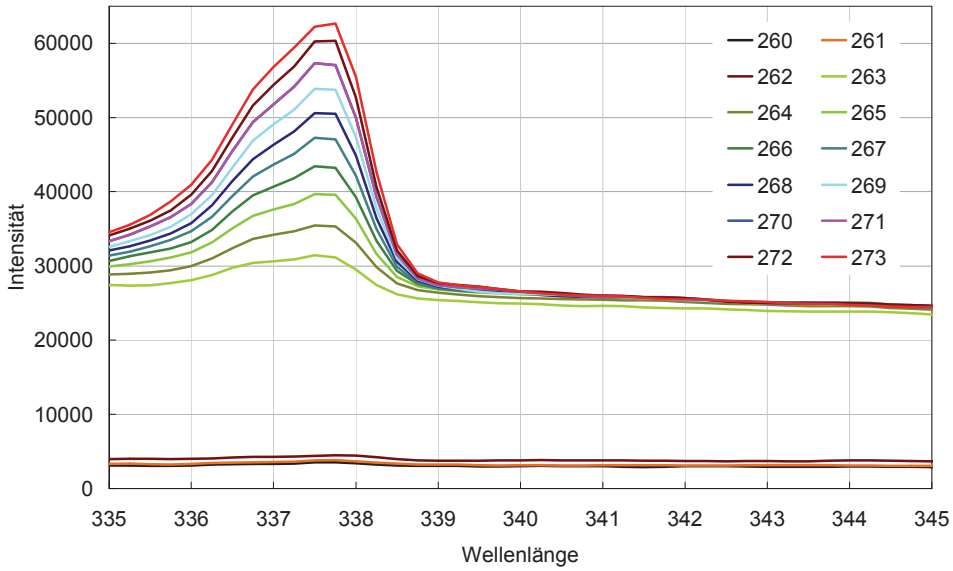

Abb. 54: Änderungen des Stickstoffsignals während Langzeitmessungen bei fortschreitender Degradation der MEA

Wie man aus der Sequenz der Spektren auch ersieht, verändert sich mit fortschreitender Messzeit das Basislinienspektrum im Wellenlängenbereich zwischen 220-280 nm merklich. In diesem Wellenlängenintervall lassen sich ausgeprägte lokale Minima in den Emissionsspektren erkennen. Dieser Einbruch der Emission kann auf Absorption von Strahlung zurückgeführt werden.

Die Möglichkeit, ein kontinuierliches Absorptionsspektrum über einen gesamten Wellenlängenbereich registrieren zu können, erfordert das Vorhandensein einer über den gleichen Wellenlängenbereich kontinuierlich emittierenden Lichtquelle. Diese Lichtquelle wird durch die Emission des molekularen Wasserstoffs geliefert.
Damit erweist sich die zunächst wenig informative Emission des molekularen Wasserstoffs als ein nützliches Werkzeug zur weitergehenden Kontrolle von Ereignissen in Brennstoffzellen.

Im Anodenabgasstrom befinden sich neben Wasserstoff, Wasser und Stickstoff demnach noch ein oder mehrere Gase, die diese Absorption auslösen. Da diese Gase in früheren Untersuchungen der Anodenabgase nicht registriert wurden, können Degradationsprozesse für ihre Herkunft verantwortlich gemacht werden.
Absorptionsspektren, die durch elektronische Anregung von Molekülen erzeugt werden, eignen sich in der Regel nicht für eine eindeutige Identifizierung von Verbindungen. Andererseits ist das Wellenlängenintervall 220-280 nm ein Absorptionbereich, in dem π-π^* Übergänge von Carbonylverbindungen erwartet werden können.
Vornehmlich liegen in diesem Spektralbereich π-π^* Übergänge von ungesättigten Ketonen (R-CO-C=C-) [58].
Die vermutete CO-Verbindung zeigt selbst kein detektierbares Emissionsspektrum. Dies mag damit zusammenhängen, dass die CO-Verbindung durch Anregung mittels Elektronenstoß fraktioniert wird. Ein Beleg für diese Annahme und gleichzeitige Bestätigung, dass das Absorptionsspektrum von einer Carbonylverbindung stammt, liefert das begleitende Linienspektrum,
Das Carbonylverbindungen für die Lichtabsorption verantwortlich sind, lässt sich weiterhin direkt aus den Emissionsspektren entnehmen (siehe Abschnitt 3.4.7.2, das Bogenentladungsspektrum von CO). Man beobachtet zwischen 300-320 nm ein ausgeprägtes Bandensystem. In diesem Wellenlängenintervall hat das CO Molekül die vibronischen $b^3\Sigma \rightarrow a^3\Pi$ Übergänge. Die Existenz von CO im Anodenabgas wird durch zwei weitere Bandengruppen belegt. Die Linien um 270 nm können den Übergängen $c^3\Pi \rightarrow a^3\Pi$ zugeordnet werden und die in diesen Spektren mit schwacher Intensität erscheinenden Banden zwischen 200 und 220 nm können als $A^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma$ Übergänge identifiziert werden.

Die schwache Emission letzterer Liniengruppe lässt sich dabei auf die Reabsorption der Strahlung durch das Absorptionsspektrum der Ketoverbindung zurückführen.

Aussagen über die Menge des gebildeten Gases lassen sich nur machen, wenn die Verbindung und somit auch die Extinktionskoeffizienten ihres Absorptionsspektrums bekannt sind. Extinktionskoeffizienten sind gemäß des Lambert-Beerschen Gesetzes molekül- und wellenlängenspezifische Maßzahlen für die Fähigkeit Licht zu absorptieren.
Geht man in diesem Fall von einer ungesättigten Carbonylverbindung aus, so kann man unter Verwendung eines mittleren Extinktionskoeffizienten für $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergänge in Carbonylverbindungen eine grobe Abschätzung der Gasmenge vornehmen. Ausgangspunkt für diese Schätzung ist das Lambert-Beersche Gesetz, das in nachfolgender Gleichung dargestellt ist.

$$\lg \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} = \varepsilon(\lambda) \cdot c \cdot d$$

In dieser Gleichung ist $\varepsilon(\lambda)$ der wellenlängenabhängige Extinktionskoeffizient, c die Konzentration der zu untersuchenden Spezies und d die Weglänge, entlang Licht absorbiert wird. Die Größen I_0 und I sind die Lichtintensitäten vor und nach Passieren der Weglänge d.
Die beiden letztgenannten Größen ergeben sich experimentell. Das Intensitätsverhältnis lässt sich aus den Emissionsspektren direkt entnehmen. Die Absorptionsweglänge ergibt sich aus der Konstruktion der Gasentladungskammer. Die in Abb. 55 gezeigten Spektren wurden mit dem Detektionssystem aufgenommen, dass im Abschnitt 3.2.4 beschrieben wurde. In diesem Aufbau ist die Entladungszone auf der zentralen Achse der zylindrischen Entladungskammer, so dass der Radius der Kammer ($\approx$ 6 mm) als Absorptionswegstrecke angesetzt werden kann.
Der Extinktionskoeffizient wird zu 10000 l/mol·cm angesetzt.
Verfolgt man die zeitliche Abfolge der Spektren aus Abb. 53, erkennt man, dass die Verbindungen, die die Emission des molekularen Wasserstoffs durch Absorption schwächen, in den Konzentrationen variieren. Dies kann aus den gegenwärtigen Daten nicht genauer analysiert werden. Aus diesem Grunde, um eine ungefähre größenmäßige Vorstellung von den Degradationsprodukten zu bekommen, wurden nur die ersten drei Emissionsspektren, für eine Schätzung der Konzentrationen ausgewählt.
Die Absorptionen wurden deshalb aus den Emissionsspektren für die ersten zwei Messungen nach dem Startspektrum (Messung 0) errechnet. Als Referenzspektrum $I_0(\lambda)$ wurde das Spektrum Messung 0 verwendet.

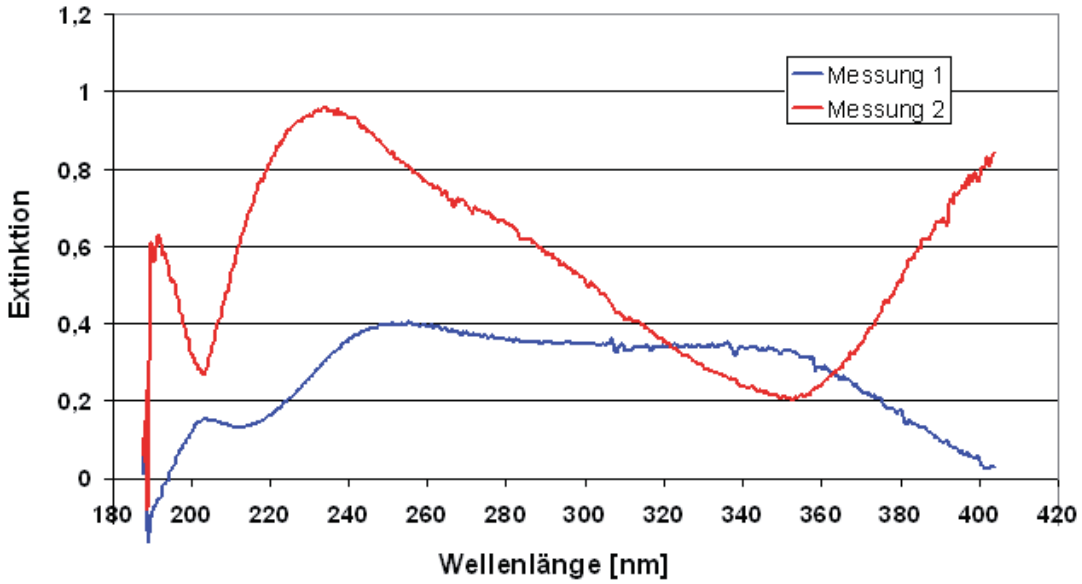

Abb. 55: aus den Emissionsspektren (Abb. 53) bestimmte Absorptionsmessungen, bezogen auf die Messung (0) als Referenz

Verwendet man die Messung 1 (Abb. 55) für die Konzentrationsabschätzung, ergibt sich eine Konzentration von 1.7 10^{-4} mol/l an stationärer Konzentration in der Entladungskammer.
Dies ist der Ausgangswert für weitere Abschätzungen, um die in ein Flussfeld freigesetzte Menge an Teilchen pro Sekunde angeben zu können. Hierzu sind aber noch zusätzliche Daten notwendig. Wichtig wäre in diesem Zusammenhang vor allem zu wissen, wie viele Einzelzellen in dem untersuchten Fünfzeller von der Degradation betroffen sind.

Es ist in diesem Zusammenhang weiterhin zu bemerken, dass das Stickstoffsignal bei 337.1 nm nicht dem Konzentrationsanstieg der Carbonylverbindungen folgt. Vielmehr nimmt das Stickstoffsignal bei höheren Konzentrationen der Carbonylverbindung ab. Dies kann dahingehend interpretiert werden, dass der Abbau innerhalb der Membran nicht zu merklichen Rissen führt, durch die dann vermehrt Stickstoff hindurch treten kann, sondern das vielmehr die Permeation des Gases durch die Degradation eingeschränkt wird, weil vermutlich die Kanalstruktur in der Membran teilweise zerstört wurde.

Die Messungen zeigen also, dass in manchen Fällen Messungen nur des Stickstoffs über die Bogenentladung bzgl. Degradation zu irreführenden Schlüssen führen können, wenn das Stickstoffsignal nicht proportional zur Schädigung korreliert.

Ergänzend zu den spektroskopischen Untersuchungen zur Membranschädigung wurden Fluoridanalysen des Anodenabwassers durchgeführt. Da eine Membrandegradation bei Verwendung perfluorierter Membranen in der Regel mit einer Freisetzung von Fluoridionen als Abbauprodukt verbunden ist, ist der Fluoridgehalt im Abwasser ein Indikator für Membranschädigung.

Die hier detektierten Fluoridmengen betrugen 0.1 – 0.2 ppm und befanden sich damit am Rande der Nachweisgrenze.

3.4.6 Beeinflussung der Stickstoffemissionslinien durch Absorption von Strahlung

Abschließend sei angemerkt, dass allgemein davon auszugehen ist, dass die quantitative Auswertung der Stickstoffsignale durch die Gegenwart lichtabsorbierender Moleküle nur vernachlässigbar beeinflusst wird.
Da die durch den elektrischen Bogen erzeugte Emission gleichzeitig absorbiert wird, ist natürlich auch die Linienemission des Stickstoffs davon betroffen. D.h., auch die Signalintensitäten des Stickstofflinienspektrums werden durch Absorption geschwächt werden. Im allgemeinen haben die Absorptionsbanden der Moleküle durch die Vielzahl der möglichen spektral benachbarten Übergange wesentlich größere Halbwertsbreiten als die Emissionslinien. Für den Fall, dass die Absorption eines Moleküls mit einer Emissionslinie zusammenfällt, kann man zwei alternative Wege einschlagen.
Da das Spektrum eine ´Vielzahl von Banden aufweist, wählt man sich eine Emissionslinie des Stickstoffs aus, die erkennbar nicht von der Absorption durch ein Fremdmolekül betroffen ist.
Die weitere Möglichkeit ergibt sich aus der unterschiedlichen Gestalt von Emissionslinien und Absorptionsbanden. In der Regel setzen sich Absorptionsbanden aus einer Vielzahl spektral eng benachbarter Übergänge zusammen, so dass dadurch die Halbwertsbreite der Banden stark anwächst. Absorptionsbanden überstreichen deshalb größere Wellenlängenintervalle als die schmalen Emissionslinien des Stickstoffmoleküls. In diesem Fall kann man aber auch das bisherige Auswerteverfahren beibehalten. Aufgrund der Breite der Absorptionsbanden, wird sich das Absorptionsvermögen also der Wert des Extinktionskoeffizienten in kleinen Wellenlängenintervallen nicht wesentlich ändern. Deshalb kann man am Fuß einer Emissionslinie ungefähr den gleichen Schwächungsfaktor der Emission annehmen wie im zentralen Maximum der Emission. Legt man diese Näherung zugrunde, kann das bisherige Auswerteverfahren auch im Falle von Absorption weiterhin genutzt werden.

3.4.7 Bogenentladungsspektren industriell wichtiger Gase

Für den Einsatz in der Prozessanalytik ist es notwendig zu zeigen, dass mit dem Gasdetektor weitere Gase neben Stickstoff und Wasserstoff eindeutig messbar sind.
Zu diesem Zweck wurden die Gase Methan, CO, CO_2, Ammoniak, H_2S und Sauerstoff untersucht. Das Spektrum des O_2 wurde bereits im Abschnitt vorgestellt.
Die nachfolgenden Spektren zeigen, wie sich die genannten Gase über die Bogenentladungsspektren identifizieren lassen.

3.4.7.1 Das Bogenentladungsspektrum des Methan

Abb. 56 zeigt das Bogenentladungsspektrum des Methan. Es ist eine Besonderheit dieses Spektrums, dass alle Signale aus Fragmenten des CH_4 stammen; kein Signal von einem intakten Methanmolekül konnte gefunden werden.

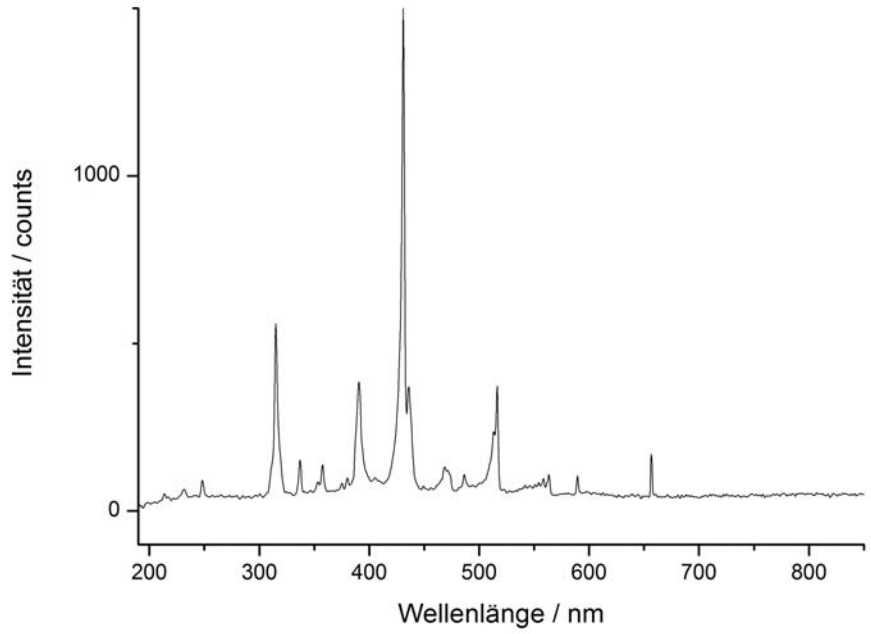

Abb. 56: Das Bogenentladungsspektrum des Methan, Integrationszeit: 5s

Dies deckt sich mit den Beobachtungen von Aarts, Beenakker und De Heer [59]. Die meisten Emissionsbanden stammen vom Fragment C_2. Diese Signale gehören zum Swan-System und finden sich zwischen 435 und 565 nm. Die Signale bei 214 nm (Freymark-Bande: $a^1\Sigma_g^+ \rightarrow b^1\Pi_u$) und 231 nm (Mulliken-System: $d^1\Sigma_u^+ \rightarrow x^1\Sigma_g^+$) werden ebenfalls von dem Fragment C_2 emittiert. Das C_2^+-Ion lässt sich durch den Übergang bei 248 nm identifizieren.

Dies ist der schwingungslose Übergang des Meinel-Systems $^2\Sigma_g^- \rightarrow {}^2\Pi_u$. Ferner finden sich einige Signale des CH bei 430 nm ($A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$), 390 nm ($B^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi$) und 315 nm ($C^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$) sowie des CH^+ bei 380 und 375 nm. Letztere gehören zum $A^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma$–Übergang. Abschließend lassen sich die H_α- und die H_β–Linien der Balmer – Serie im Spektrum finden.
Durch die Fraktionierung des Methanmoleküls und die Bildung von C_2-Ionen und C_2-Fragmenten, wird die Abscheidung von Kohlenstoffverbindungen an den Elektroden eingeleitet. Die nadelförmigen Ablagerungen wachsen sehr schnell und verringern dabei die effektive Entladungsstrecke des Bogens.

Abb. 57 zeigt eine solche Ablagerung in fünfzigfacher Vergrößerung. Als Folge der Kohlenstoffbildung an der Elektrode bricht die Bogenentladung innerhalb sehr kurzer Zeit zusammen. Dieser Prozess kann durch Anlegen eines Unterdrucks deutlich verlangsamt werden, was Messzeiten von einigen Minuten ermöglicht. Die Materialabscheidung lässt sich wenig durch unterschiedliche Elektrodenformen und Entladungsstrecken beeinflussen. Durch größere Entladungsstrecken konnte die Bogenentladung jedoch noch einige Minuten länger aufrechterhalten werden.

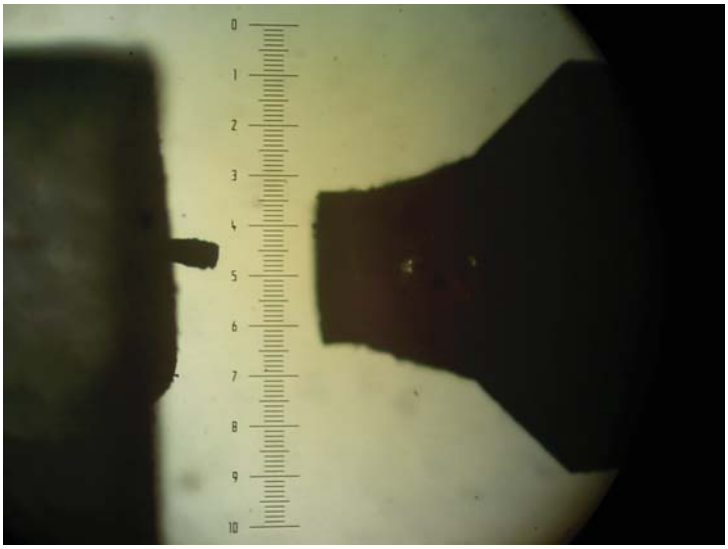

Abb. 57: Entladungsstrecke mit Ablagerung von Kohlenstoffspezies bei fünfzigfacher Vergrößerung

Diese Ergebnisse zeigen, dass Methan mit der hier entwickelten Bogenentladungsspektroskopie vorläufig nicht zufriedenstellend detektiert werden kann. Ein unmittelbarer Einsatz in Hinblick auf eine Anwendung im Bereich Prozessanalytik sollte erst zu realisieren sein, wenn die Abscheidung von Kohlenstoffverbindungen nicht mehr an den Elektroden erfolgt.

3.4.7.2 Das Bogenentladungsspektrum des CO

Das Kohlenmonoxid wurde nach [60] aus Ameisensäure und konz. Schwefelsäure dargestellt. Das in Abb. 58 gezeigte Emissionsspektrum wurde mit einer Integrationszeit von 1s aufgezeichnet und lässt sich in insgesamt vier verschiedene elektronische Übergänge des neutralen Kohlenmonoxid unterteilen. Diese sind das Ångström-System $B^1\Sigma \rightarrow A^1\Pi$, das Herzberg-System $C^1\Pi \rightarrow A^1\Pi$, die dritte positive Gruppe $b^3\Sigma \rightarrow a^3\Pi$ sowie die vierte positive Gruppe $A^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma$ für CO. und der $A^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Pi_g$-Übergang bei 288 nm für CO_2^+ [61]. Zusätzlich sind die atomaren Emissionen von Sauerstoff bei 777 und 845 nm deutlich sichtbar. Die Existenz von CO_2^+ und die Linien des atomaren Sauerstoffs belegen, dass unter den gewählten Bedingungen der Bogenentladung CO über die elektronische Anregung chemisch weiter reagiert. Ein weiterer Reaktionspfad wird durch die breite Emissionsbande um 550 nm sichtbar. Diese Signale resultieren aus Swan-Übergängen von C_2.

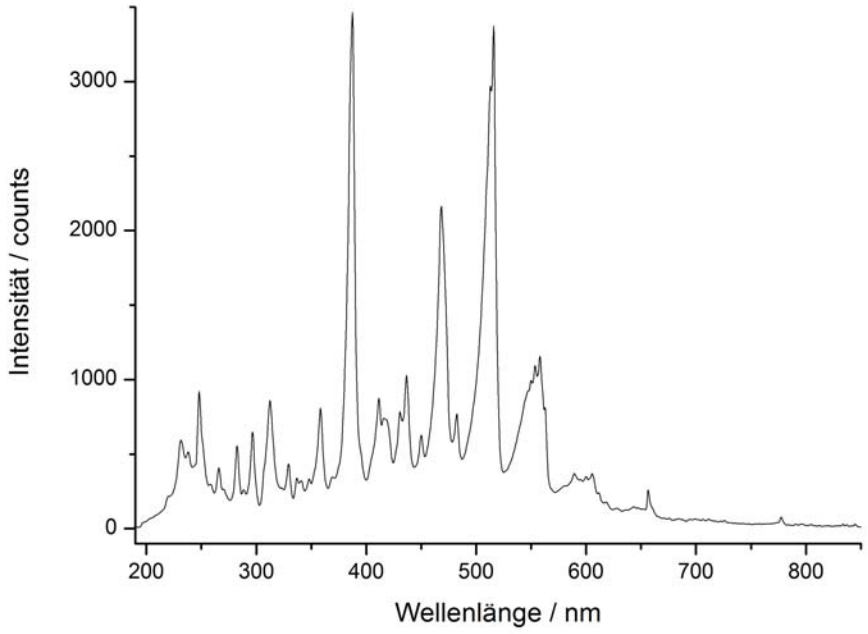

Abb. 58: Das Bogenentladungsspektrum von Kohlenmonoxid, Integrationszeit 1s

Wie man aus den Signalhöhen des Spektrums ersieht, lässt sich CO mittels Bogenentladungsspektroskopie in sehr kurzen Messzeiten detektieren. Die Detektionsbedingungen sind ähnlich denen, die bei der Messung von N_2 vorliegen.
Es ist also zu erwarten, dass mit der Bogenentladungsspektroskopie eine sehr empfindliche querempfindlichkeitsfreie CO-Detektionsmethode zur Verfügung stehen wird.

3.4.7.3 Das Bogenentladungsspektrum des CO_2

Um die Messbarkeit von CO_2 mittels Bogenentladungsspektroskopie zu belegen, wurde das Kohlendioxid in Anlehnung an [60] aus Natriumcarbonat Na_2CO_3 und konzentrierter Schwefelsäure H_2SO_4 dargestellt. Das in Abb. 59 dargestellte Spektrum wurde mit einer Integrationszeit von 5s aufgezeichnet. Auch in dieser Versuchsreihe wurde auf die Kollimation durch die Linsen verzichtet und die Emission mittels Lichtwellenleiter zur Spektrometereinheit geführt. Das Emissionsspektrum von CO_2 ist dem des CO sehr ähnlich, sie unterscheiden sich jedoch sowohl in der absoluten Intensität, als auch in der Intensitätsverteilung einiger Banden grundlegend. Es sei jedoch erwähnt, dass die Lage sämtlicher Banden in beiden Spektren bis auf eine maximale Abweichung von 1 nm absolut identisch ist. Abweichend vom reinen CO-Spektrum stammt der $A^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Pi_g$-Übergang bei 288 nm vom CO_2^+ [61].

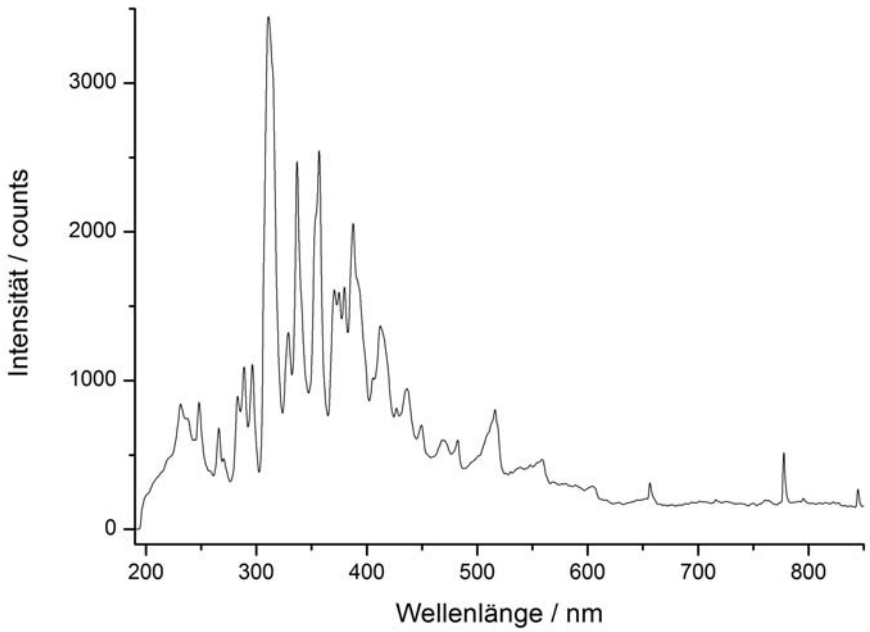

Abb. 59: das Bogenentladungsspektrum von CO_2, Integrationszeit 5s

Auch Emissionen von atomaren Sauerstoff bei 777 nm und 845 nm sind sichtbar. Aus ihrer Existenz kann nicht geschlossen werden, ob atomarer Sauerstoff aus den Beimengungen an Luft entstanden ist oder durch Fragmentation des Kohlendioxids. Die Existenz der H_α- Linie weist auf Wasser in der Entladungskammer hin.

Unter den Bedingungen der Gasentladung wird CO_2 in CO und Sauerstoff fragmentiert und im wesentlichen über CO nachgewiesen. Allerdings kann man aufgrund der

Intensitätsverteilung, die in den Spektren vorliegen, gut unterscheiden welches Ausgangsgas – CO oder CO_2- bei der Messung vorlag.

In Abb. 60 werden die Bogenentladungsspektren von CO und CO_2 miteinander verglichen. Für die Fragmentierung wird eine Energie von 5.5 eV benötigt. Für die weitere Anregung in das $b^3\Sigma \rightarrow a^3\Pi$–System müssen zusätzlich 6 eV [62] über Stöße übertragen werden, was bei den gegebenen Entladungsbedingungen gut realisierbar ist.

CO_2 kann also mittels Bogenentladungsspektroskopie ebenfalls verlässlich detektiert werden. Sollten kleine Konzentrationen detektiert werden, müssen im Vergleich zu den CO-Messungen allerdings höhere Messzeiten veranschlagt werden.

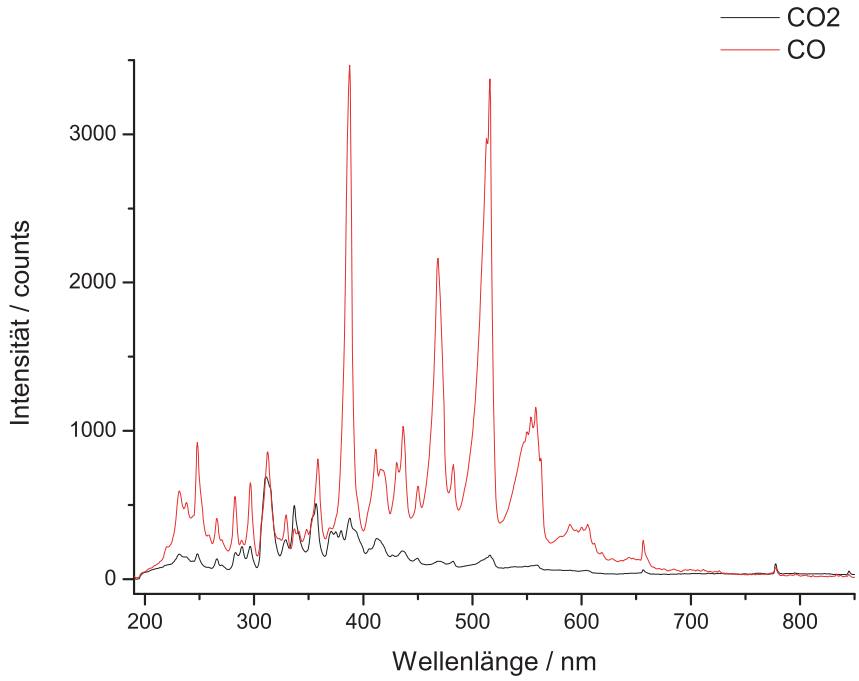

Abb. 60: Vergleich der Bogenentladungsspektren von CO und CO_2

3.4.7.4 Die Bogenentladungsspektren von Ammoniak und Schwefelwasserstoff

Im Vergleich zu den bisher vorgestellten Molekülen stellt auch die Spektrennahme von den Molekülen NH_3 und H_2S keine großen Probleme dar. Wie die Spektren in den Abb. 61 und 62 zeigen, kann man stets Banden hoher Intensität für die eindeutige Identifizierung der Substanzen finden.

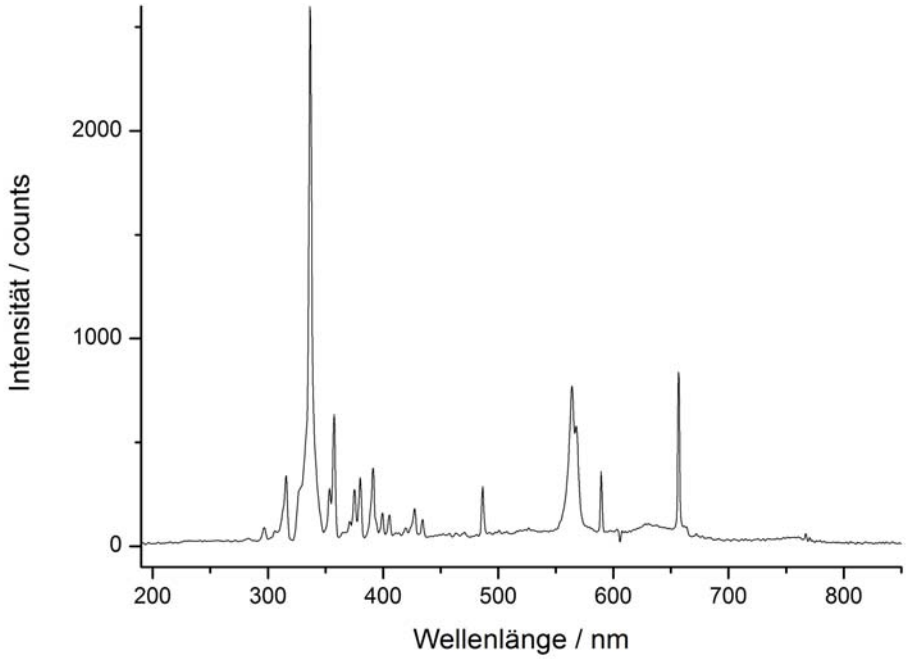

Abb. 61: Das Bogenentladungsspektrum des NH_3

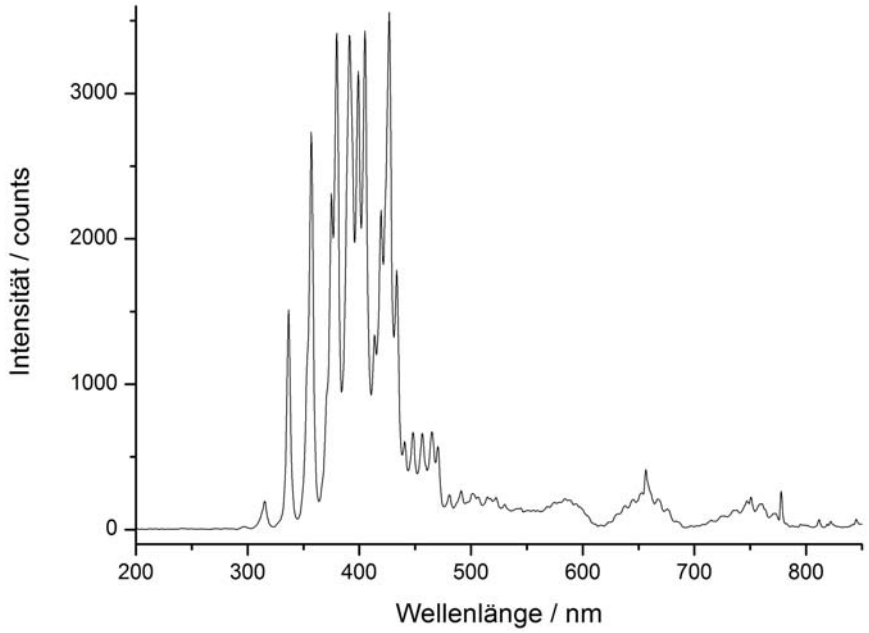

Abb. 62: das Bogenentladungsspektrum des H_2S

4 Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den Zielsetzungen des ursprünglichen Antrages

Mit dem Vorhaben wurden sowohl wissenschaftlich-technische als auch wirtschaftliche Ziele verfolgt.

4.1 wissenschaftlich-technisches Ziele

Primäres und vorrangiges Ziel war die Entwicklung des Gasdetektors und der Nachweis seiner Brauchbarkeit niedrige Konzentrationen an Stickstoff in Gegenwart großer Feuchten im Anodenabgas von Brennstoffzellen quantitativ zu messen. Weiterhin sollte demonstriert werden, dass man Degradationsprozesse mit dieser Methode on-line untersuchen kann. Neben diesen Zielen sollten in parallelen Messungen festgestellt werden, wie die Degradation chemisch also auf molekularer Ebene abläuft. Für diese letztgenannte Fragestellung waren schwingungsspektroskopische Untersuchungen und Messungen an einem Rasterelektronenmikroskop vorgesehen.

1) Das primäre Ziel nämlich die Entwicklung eines funktionstüchtigen Detektors wurde erreicht. Niedrige Konzentrationen an Stickstoff konnten quantitativ und querempfindlichkeitsfrei in kurzen Messzeiten detektiert werden.

2) Die Brauchbarkeit des Detektors als Instrument zur Überwachung von Degradationsvorgängen in der MEA von Brennstoffzellen wurde nachgewiesen. Dazu wurde gezeigt, wie die Stickstoffkonzentration auf der Anodenseite der Brennstoffzelle von Änderungen infragekommender Betriebsparameter der Brennstoffzelle abhängig ist.

3) Ebenfalls konnten Aussagen über chemische Reaktionen bei der Degradation getroffen werden. Besonders vorteilhaft ist dabei gewesen, dass die Existenz flüchtiger niedermolekularer Carbonylverbindungen und damit wesentlicher Komponenten der Zersetzungsreaktion aus der Auswertung von on-line gemessenen Bogenentladungsspektren erhalten wurden ohne genannte ex-situ Methoden - Schwingungsspektroskopie und Raster-Elektronenmikroskopie – zu verwenden.

Nach unserem Kenntnis sind die in diesem Vorhaben identifizierten Carbonylverbindungen im Zusammenhang mit der Degradation von Nafion-Membranen bisher unbekannt gewesen. Zudem hatte sich schon in der ersten Projektphase herausgestellt, dass man zwar durch post-mortem Untersuchungen über die Änderung der Signalintensitäten der C-F Schwingungen die Degradation Raman-spektroskopisch verfolgen kann, aber daraus keine Auskunft über die chemischen Vorgänge erhält. Die Rasterelektronenmikroskopie lieferte dazu auch keinen Beitrag.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die wissenschaftlich-technischen Ziele aus der Antragsstellung erreicht wurden.

Darüber hinaus kann man sich von den in Abschnitt 3 dieses Kapitels dargestellten Ergebnisse erhoffen, dass der Detektor auch für weitere grundlagenorientierte Forschung brauchbar einzusetzen ist. Dabei kommt dem Detektor zu gute, dass er neben Emissionsspektren durch die kontinuierliche Emission des molekularen Wasserstoffs eine Anregungslichtquelle zur Verfügung stellt, mit der man Absorptionsspektren messen kann.

4.2 wirtschaftliche Ziele

Um eine wirtschaftliche Nutzung des entwickelten Gasdetektors zu erreichen, müssen drei Voraussetzungen erfüllt sein:
1) Der Einsatz des Detektors muss allgemein auf unterschiedliche Felder der Prozessanalytik ausdehnbar sein.
2) Der Detektor sollte ein Alleinstellungsmerkmal besitzen,
und
3) er sollte kostengünstig zu fertigen sein.

Zunächst liefert der Detektor durch die simultane Messung von Wasserstoff und Stickstoff alle Voraussetzungen, um zukünftig als eine „Lambda-Sonde“ Betriebszustände in PEM-Brennstoffzellen für den dead-end Betrieb und die Rezyklizierung des Wasserstoffs zu regeln. Seine kurzen Signalerfassungszeiten sind dabei eine gute Voraussetzung, um als Messwertgeber Prozesse zu regeln.
Im Verlauf des Projektes hat sich ergeben, dass die Einsatzbereiche des Gasdetektors zu dem, was ursprünglich im Antrag vorgesehen war, erweitert und präzisiert werden konnten. Dieses wurde vor allem durch die Messbarkeit einer Reihe industriell relevanter Gase möglich. Aufgrund dieser Entwicklung ist sein Einsatz in Bereichen der Prozesskontrolle vorgesehen. Vorrangig ist ein Einsatz in der Biogassynthese geplant.

Alleinstellungsmerkmal: Vorteil des Detektors ist neben seinen niedrigen Nachweisgrenzen vor allem, dass die zu detektierende Gase aufgrund der spektroskopischen Identifizierung eindeutig bestimmbar sind und durch diese Vorgehensweise Querempfindlichkeiten nahezu auszuschließen sind. Ein weiterer Vorteil ist, dass Wasser auch in hohen Gaskonzentrationen die Messungen nicht beeinflusst.

Je nach Fragestellung – Messung einer Komponente eines Gasgemisches oder Verfolgung von Konzentrationsänderungen innerhalb eines Gemisches können verschiedene Messgeräte aus dem vorliegenden Detektorkonzept entwickelt werden.

Stationäre Messsysteme ähnlich den Funktionsmustern, die in dem Vorhaben entwickelt wurden, können Prozessgasgemische analysieren. Durch die neuesten Entwicklungen auf dem Gebiet der miniaturisierten Spektrometer lassen sich die Detektionssysteme im Vergleich zu den Gerätekomponenten des Vorhabens kompakter und preisgünstiger fertigen.

Wird nur eine Gaskomponente zur Regelung eines Prozesses benötigt, kann der Spektrograph mit angeschlossener CCD-Kamera durch eine Kombination aus optischen Filtern und Photodiode ersetzt werden. Das analoge Messsignal der Photodiode wird dann durch AD-Wandlung anschließend passend verwertbar sein.
Unter Verwendung der bereits eingesetzten preisgünstigen und kommerziell verfügbaren Elektroden, der verwendeten Inverterschaltung und den Verzicht auf CCD-Kamera und Spektrographen lassen sich dann preisgünstige Detektoren herstellen, deren Marktpreis dann vorwiegend von den nachgefragten Stückzahlen und den Einzelpreisen der verwendeten oder produzierten Komponenten abhängig ist.

5 Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der erzielten Ergebnisse insbesondere für KMU sowie ihren innovativen Beitrag und ihre industriellen Anwendungsmöglichkeiten

KMUs, die im Bereich der Detektorherstellung/Sensorherstellung tätig sind, können auf Grund der hier geleisteten Vorarbeiten sowohl Gasdetektoren für das Lambda-Sondenkonzept, für die Biogasanalytik oder allgemein für die Prozessanalytik von feuchten Gasen entwickeln.

Das Konzept der Lambdasonde kann in zwei Schritten realisiert werden: Zunächst ist daran gedacht, sie für stationäre Brennstoffzellen, die vorwiegend in der Mikro-Kraft-Wärmekopplung (z.B. wie bei der Firma Baxi-Innotec) und in Notstromaggregaten eingesetzt werden, zu verwenden. In einem zweiten folgenden Schritt kann daran gedacht werden, dieses Konzept für den zukünftigen automobilen Einsatz von Brennstoffzellen zu verwenden. Zur dazu notwendigen Senkung des Marktpreises muss vor allem die spektrale Zerlegung des Lichtes über die Entwicklung preisgünstiger optischer Filter geschehen.
Im Brennstoffzellenbereich, in dem als System- und Komponentenanbieter KMUs überwiegen, liegt der Vorteil darin, dass Brennstoffzellenhersteller ein neues Werkzeug zur Über-

wachung und Optimierung an die Hand bekommen. Einerseits kann der hier zu entwickelnde low-cost-Stickstoffdetektor genutzt werden, um in der Entwicklung von Brennstoffzellen, insbesondere der Flowfields, die Wasserstoffausnutzung zu optimieren. Andererseits kann im Betrieb die Lebensdauer der Brennstoffzellen erhöht werden, indem mit Hilfe des Stickstoffdetektors für Brennstoffzellen kritische Zustände frühzeitig erkannt und vermieden werden können.

Mit der Messung von H_2, NH_3 und H_2S, die querempfindlichkeitsfrei detektiert werden konnten und CO_2 als Hauptindikatorgas ist es denkbar, den Detektor für den Einsatz in der Kontrolle der Fermentationsprozesse während der Biogassynthese vorzusehen. Eine kostengünstige Ausführung dabei ist, die genannten Gase jeweils in einzelnen Bogenentladungszellen zu messen und das jeweils emittierte Licht über Lichtwellenleiter zu einer Spektrometereinheit zusammenzuführen.

Zur Zeit werden Biogasanlagen überwiegend mit Mais beschickt. Die vorwiegende Verwertung von Mais hat aber eine schwindende agrarpolitische und gesellschaftliche Akzeptanz. Zukünftig muss daher angestrebt werden, dass die Fermentation mit Grünabfällen unterschiedlichster Zusammensetzung beschickt werden. Diese Prozessführung wird eine über den gegenwärtigen Stand hinausgehende Überwachung und Kontrolle der Fermentationsstufen, bei der die Gesamtgasmenge vorwiegend volumometrisch gemessen wird, erforderlich machen, die über eine simultane Messung der Prozessgase vorgeschlagen wird.

Im Bereich Biogasssynthese sind für den Gasdetektor zwei Anwendungen denkbar:

1) Steuerung der Biogasproduktion
2) Kontrolle und Bestimmung des Brennwertes bei Einspeisung des aufbereiteten Biogases in das Erdgasnetz

Feuchte Messgase sind in der Gasanalytik nicht einfach zu messen. Mit der Möglichkeit Gase kleiner Konzentrationen in Gegenwart hoher Feuchten direkt zu messen, wird die Probennahme, bei der Wasserdampf nicht vorher abgetrennt wird, nach unserer Einschätzung eine breitere Anwendung als bisher finden können. Dies trifft sicherlich auch auf Bereiche zu, in denen zurzeit noch die vorherige Wasserabtrennung bevorzugt wird.

6 Zusammenstellung aller Arbeiten, die im Zusammenhang mit dem IGF-Vorhaben veröffentlicht wurden oder in Kürze veröffentlicht werden sollen

Publikationen:

1) Hans Bettermann, Peter Fischer, Arno Reichelt and Martin Labus,
On-line Gas Measurements within PEM Fuel Cell Flow Fields by Electric Arc Emission Spectroscopy and Raman Spectroscopy, Proccedings of the European Fuel Cell Forum, B1203, 2011

2) Hans Bettermann, Peter Fischer, Martin Labus, Arno Reichelt
On-line Gas Measurements within PEM Fuel Cell Flow Fields by Electric Arc Emission Spectroscopy, Proceedings of the ASME 2011, 9th Fuel Cell Science, Engineering and Technology Conference, ESFuelCell2011-54781, 2011

3) H. Bettermann, A. Reichelt
On-Line Gas Measurements from PEM Fuel Cell Flow Fields by Electric Arc Emission Spectroscopy, ECS Transactions, **42**,155, 2012

Weitere Publikationen sind geplant, die vornehmlich die Ergebnisse aus dem Abschnitt 3.4 zum Inhalt haben werden.

Vorträge auf Konferenzen:

Die Mehrzahl der internationalen Konferenzen, auf denen in Form von Vorträgen das Gasanalysekonzept vorgestellt wurde, waren kombiniert mit Messen, in den Firmen ihre Produkte präsentierten. Verbunden damit wurden die Vorträge auch von Firmenvertretern besucht. Eine Großzahl der ausstellenden Firmen waren KMUs aus Deutschland.

1) Neueste Entwicklungen zur Kopplung der Ramanspektroskopie und Lichtbogenspektroskopie mit Brennstoffzellen
Seminar: Brennstoffzellen Materialien u. Systeme, 22.-23.3,.2011, Fraunhofer Institut ICT, Pfinztal

2) Entwicklung eines Stickstoff-Detektors zur Überwachung des Anodenabgases von PEM-Brennstoffzellen
Workshop AiF Brennstoffzellenallianz, März 2011, Duisburg

http://www.zbt-duisburg.de/fileadmin/user_upload/01-aktuell/01-thema-des-monats/2011-08/02-18-HHUD-ZBT-Reichelt_1_.pdf

3) On-line Gas Measurements within PEM Fuel Cell Flow Fields by Electric Arc Emission Spectroscopy and Raman Spectroscopy
European Fuel Cell Forum, 28.6-1.7, 2011, Luzern

4) On-line Gas Measurements within PEM Fuel Cell Flow Fields by Electric Arc Emission Spectroscopy

ASME Fuel Cell Conference 7.8-10.8.,2011, Washington

5) On-line gas measurements within PEM fuel cell flow fields by electric arc emission spectroscopy and Raman spectroscopy WHEC Hydrogen+Fuel Cells 15.-18.5.2011,Vancouver

6) On-Line Gas Measurements from PEM Fuel Cell Flow Fields by Electric Arc Emission SpectroscopyFuel Cell Seminar & Exhibition, 31.10-3.11, 2011, Orlando

7) Electric Arc Emission Spectroscopy - A new Tool for Measuring Gas Concentrations in PEM Fuel Cell Flow Fields
WHEC World Hydrogen Energy Conference, 3-6.6, 2012,Toronto

8) On-line Gas Detections from PEM Fuel Cell Flow Fields by Raman Measurements and Electric Arc Emission Spectroscopy
Workshop "Characterization and quantification of MEA degradation processes, 25.-27.9, 2012, Grenoble

1) Hannover Messe 2011, Halle 2 C38 Innovationsland Nordrhein-Westfalen Gemeinschaftsstand

Vorstellung: Kombinierter Detektor für Stickstoff, Wasserstoff und Feuchte

http://www.hannovermesse.de/produkt/kombinierter-detektor-fuer-stickstoff-wasserstoff-und-feuchte/254538/G620245

http://adserver.messe-interactive.de/microsite_new/showProduct/Stand/diwa-dsseldorfer-innovations-280410/kombinierter-detektor-fr-Stickstoff-wasserstoff-und-feuchte-254538/

http://www.diwa-dus.de/aktuelles/details/20110404-hhu-forschungsprojekte-auf-hannover-messe/

2) Hannover Messe 2012 , Gemeinschaftsstand des MIWF „Wissenschaftsland NRW", Halle 2, Stand C 38

Vorstellung: Kombinierter Detektor für Stickstoff, Wasserstoff und Feuchte

http://www.cedus.hhu.de/en/serviceseiten-cedus/lage-und-anfahrt/meldung-detail/article/hhu-gruenderteams-auf-hannover-messe.html?cHash=6b1289eca8668796b5f3ee24720d3176

http://www.hm2go.de/product/show/739199723?lang=de

3) Internationales Brennstoffzellen-Forum f-cell 2011, Stuttgart

Präsentation eines Posters

4) Achema 2012 Frankfurt Halle 9.2 Stand D93

Vorstellung: Kombinierter Detektor für Stickstoff, Wasserstoff und Feuchte

Poster: Arc emission spectroscopy - a new tool to detect gas traces under atmospheric pressure

7 Angaben über gewerbliche Schutzrechte, sofern sie erworben wurden, oder ihre Anmeldung beabsichtigt ist

Die Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter Federführung ihres Forschungstransferbeirats hat nach Bewertung des Detektorskonzeptes entschieden, zwei Patente DE102009057130 (A1) (Verfahren zur Analyse der Zusammensetzung von Gasgemischen / Erfinder Bettermann, Hans; Fischer, Peter; Reichelt, Arno; Buder, Irmgard; Peinecke, Volker) und DE 102011050171.1 (Verfahren und Anordnung zum Detektieren eines ersten Gases in einem wenigstens ein weiteres Gas umfassenden Gasgemisch / Erfinder Bettermann, Hans; Fischer, Björn, Fischer, Peter; Reichelt, Arno) eingereicht. Derzeitig läuft die Internationalisierung der ersten Patenteinreichung.
Die Heinrich-Heine Universität unterstützt als Gründerhochschule Projekte, bei denen die beteiligten Projektpartner über die Entwicklung eines marktfähigen Produktes eine Ausgründung anstreben. Bei erfolgreicher Ausgründung erwartet die Hochschule eine Übernahme der Patente durch die beteiligten Entwickler. Denkbar ist aber auch, dass die Entwickler Lizenznehmer der Patente werden. Eine weitere Möglichkeit ergibt sich, wenn im Zuge der Geräteentwicklungen eine ZIM-Förderung in Anspruch genommen wird und die Entwicklung unter Einbeziehung weiterer KMUs erfolgt. In dieser Konstellation können beteiligte Firmen die Patente erwerben oder ebenfalls Lizenznehmer werden.

8 Einschätzung der Realisierbarkeit des vorgeschlagenen und ggf. aktualisierten Transferkonzepts

Aus den Rückmeldungen, die die Antragsteller durch die Präsentationen auf Konferenzen und Messen seitens der Industrie erhalten haben, besteht ein starkes Interesse an dem in diesem Vorhaben entwickelten Detektorkonzept. Die Interessenten erwarten allerdings fertige marktreife Lösungen, die ohne weitere Entwicklungsarbeiten für ihre Fragestellungen eingesetzt werden können.

Aufbauend auf dem im Vorhaben entwickelten Detektionssystem sind für dessen Entwicklung zu marktfähigen Produkten weitere Arbeiten erforderlich. Z.B. sind weitere Tests

zur Lebensdauer und Signalstabilität mit anschließenden Sicherheits- und technischen Konformitätsprüfungen notwendig.
Es ist konkret geplant, die Weiterentwicklung des Detektors zu einem marktfähigen Produkt über ZIM-Projekte durchzuführen. Die Antragsteller sind mit mehreren KMUs dazu auch schon in Gesprächen.
Wie in Abschnitt 3.2.5 gezeigt, ist diese Entwicklung schon durch die Neukonstruktion des Gehäuses und die Festlegung auf die Elektrodeneinheit während der Projektzeit eingeleitet worden.
Konkretes Problem, das noch zu lösen ist, ist die Integration der Hochspannungs-versorgung/Zündelektronik in das Gehäuse der Entladungskammer. Die Zündelektronik wird entweder in die schon bestehende Inverterschaltung integriert werden oder als separate Schaltung ausgeführt werden.
Für die Einbindung der optischen Komponenten sollen zwei Wege eingeschlagen werden:
In der Ausführung des Detektors in eines portablen Gerätes, muss die optische Detektionseinheit in das Gehäuse eingefügt werden.
Da ein Handgerät nur für die Analyse eines oder zweier Gase(s) ausgelegt sein wird, wird die optische Einheit im wesentlichen aus einem optischen Filter und einer Photodiode bestehen.
Die Daten der Analyse werden dabei zweckmäßigerweise auf einem Display angezeigt werden.
Als zusätzliche Option ist weiterhin denkbar, dass das Gerät zur Dokumentation die Daten automatisch sendet oder mittels eines EPROM speichert.
Bei portablen Geräten muss das zu untersuchende Gas angesaugt werden. Hierzu kann zweckmäßigerweise eine mechanische Handpumpe ausreichen.

Für den stationären Einbau des Gasdetektors wird ebenfalls eine kompakte Bauweise realisiert werden. Da denkbar ist, dass die chemisch-technische Prozesse über mehrere Detektoren kontrolliert bzw. als Messwertgeber von Regel- und Steuereinheiten dienen, wird der Detektor jeweils mit einem Lichtleiter ausgerüstet werden. Die Lichtleiter werden dann zu einer Detektionsstation zusammengeführt werden, an der dann die Messdaten für weitere Schritte zur Verfügung stehen.

9 Forschungsstellen, die das Projekt durchgeführt haben

1.1 Forschungsstelle 1

Institut für Physikalische Chemie, Flüssigphasen-Laserspektroskopie, Heinrich Heine Universität Düsseldorf

40225 Düsseldorf, Universitätsstraße 1

1.1.1	Leiter der Forschungsstelle	Prof. Dr. rer. nat. Hans Bettermann
1.1.2	Projektleiter	Prof. Dr. rer. nat. Hans Bettermann

1.2 Forschungsstelle 2

Zentrum für BrennstoffzellenTechnik ZBT GmbH,

47057 Duisburg, Carl-Benz-Straße 201

1.2.1	Leiter der Forschungsstelle	Prof. Dr. rer. nat. Angelika Heinzel
1.2.2	Projektleiter	Dr. rer. nat. Imgard Buder

10 Referenzen

[1] Zhixiang Liu, Lizhai Yang, Zongqiang Mao, Weilin Zhuge, Yangjun Zhang, Lisheng Wang, J. Power Sources, Vol. 157 (1) (2006), 166-176
[2] Jay T. Pukrushpan, Anna G. Stefanoupoulou, Huei Peng, Control of Fuel cell Power Systems, Principles, Modeling, Analysis and Feedback Design ISBN 1852338164 Springer Verlag London 2005 S. 1
[3] Guido Gummert, Wolfgang Suttor, Stationäre Brennstoffzellen: Technik und Markt, C.F. Müller Verlag Huethig GmbH Co. KG. Heidelberg (2005)
[4] Angelika Heinzel, Falko Mahlendorf, Jürgen Roes, Brennstoffzellen: Entwicklung, Technologie und Anwendung, C.F. Müller Verlag Huethig GmbH Co. KG. Heidelberg (2006)
[5] Oliver Schmale, Spiegel Online 21.2.2003
http://www.spiegel.de/auto/aktuell/0,1518,249577,00.html
[6] 18.6.2008 http://www.im-auto.de/autonews/1523.html
[7] Escobedo, M. Gumalla, R. B. Moore, DOE Hydrogen Program FY 2006 Annual Progress Report (2006) 706 - 711
[8] S.J.C. Cleghorn, D.K. Mayfielda, D.A. Moorea, J.C. Moorea, G. Ruscha, T.W. Shermana, N.T. Sisofoa and U. Beuschera, J. Power Sources 158 (2006) 446 - 454
[9] W. Schmittinger, A. Vahidi, J. Power Source 180 (1) (2008) 1 - 14
[10] K. Bonhoff, S. Gronich, J. Garbak, DOE Hydrogen Program FY 2006 Annual Progress Report (2006) 951 - 955
[11] W.R. Baumgartner, P. Parz, S.D. Fraser, E. Wallnöfer, V. Hacker, J. Power Sources 182 (2) (2008) 413-421
[12] S. Kundu, L. Simon, M. Fowler/ Polymer Degradation and Stability **93** (2008) 214-224
[13] J. Y. Huh, Y. Bae/ Chemical Engineering Science **57** (2002) 2747-2752
[14] W. M. Grava, T. Okada, Y. Kawano/ Journal of Thermal Analysis and Calorimetry **89** (2007) 163-168
[15] K. Schmidt-Rohr, Q. Chen/ Nature Materials **7** (2008) 75-83
[16] H. L. Yeager, A. Steck/ Journal of the Electrochemical Society **128** (1981) 1880-1884
[17]T. A. Zawodzinski, J. Davey, J. Valerio, S. Gottesfeld, Electrochim. Acta 40 (3) (1995) 297 - 302
[18]Attila Husar, Andrew Higier, Hongtan Liu, J. Power Sources, 183, (1) (2008) 240-246
[19]Duksu Hyun, Junbom Kim, J. Power Sources 126 (1-2) (2004) 98-103
[20]N. Yousfi-Steiner, Ph. Moçotéguy, D. Candusso, D. Hissel, A. Hernandez, A. Aslanides, J. Power Sources 183 (1) (2008) 260-274
[21]I. S. Hussaini, C.-Y. Wang, J. Power Sources, 187 (2) (2009) 444-451
[22]J. P. Owejan, J. J. Gagliardo, J. M. Sergi, S. G. Kandlikar, T. A. Trabold, Internat. J. Hydrogen Energy, In Press, Corrected Proof, available online 23 February 2009, doi:10.1016/j.ijhydene.2008.12.100
[23] Nik Suhaimi Mat Hassan, Wan Ramli Wan Daud, Kamaruzzaman Sopian, Jaafar Sahari, J. Power Sources, In Press, Corrected Proof, Available online 5 February 2009 doi:10.1016/j.jpowsour.2009.01.066
[24] L. Zhang, M. Pan, S. Quan, J. Power Sources 180 (2008) 322 - 329
[251]J.J. Baschuk, Xianguo Li, Applied Energy 86 (2) (2009) 181-193
[26]Puneet K. Sinha, Chao-Yang Wang, J. Power Sources, 183 (2) (2008) 609-618
[27]G. Hinds, M. Stevens, J. Wilkinson, M. de Podesta, S. Bell, J. of Power Sources, 186 (1) (2009) 52-57
[28] Protocol on Fuel Cell Component Testing", US Fuel Cell Council's USFCC, November 2004
[29] Jinfeng Wu, Xiao Zi Yuan, Haijiang Wang, Mauricio Blanco, Jonathan J. Martin, Jiujun Zhang, Int. J. Hydrogen Energy 33 (6) (2008) 1735-1746
[30] Shengsheng Zhang, Xiaozi Yuan, Haijiang Wang, W. Mérida, Hong Zhu, Jun Shen, Shaohong Wu, Jiujun Zhang, Intern. J. Hydrogen Energy (34) 1 (2009) 388-404
[31] W.J. Wruck, R.M. Machado and T.W. Chapman, J Electrochem Soc 134 (3) (1987)

539–546.
[32] H. Kuhn, B. Andreaus, A. Wokaun, G. G. Scherer, Elektrochimica Acta 51 (2006) 1622 - 1628
[33] M. Oszcipok, D. Riemann, U. Kronenwett, M. Kreideweis and M. Zedda, J. Power Sources 145 (2) (2005) 407–415.
[34] A. Tsukada, E. Lehmann, P. Vontobel, and G.G. Scherer, „In situ observation of water condensation in an operating polymer electrolyte fuel cell by means of neutron imaging at the spallation neutron source (SINQ)" Scientific report, annex V, Paul Scherrer Institut, 1999
[35] D. Kramer, E. Lehmann, G. Frei, P. Vontobel, A. Wokaun, G.G. Scherer, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 542 (2005) 52–60
[36] Geiger, E. Lehmann, P. Vontobel, and G.G. Scherer, "Direct methanol fuel cell – in situ investigation of carbon dioxide patterns in anode flow fields by neutron radiography", A. Scientific report, annex V, Paul Scherrer Institut, 2000
[37] K. Wikander, H. Ekström, A. E. C: Palmqvist, G. Lindbergh, Electrochimica Acta 52 (2007) 6848 - 6855
[38] Online Diagnostik und Regelung für PEFCs, BMBF Projekt, Förderkennzeichen: 01RI0715G
[39] Mathias Otto, Analytische Chemie, Wiley-VCH, 2006
[40] W. Puschert, J. Broder, Device and Method for Determing Impurities in Gas, US-Patent 5168323
[41] K. Weckstrom, Measuring Sensor and Measuring Arrangement for Use in the Analysis of the Gas Mixtures US-Patent 5570179
[42] H. Stöcker. *Taschenbuch der Physik: Formeln, Tabellen, Übersichten;* Deutsch: Frankfurt am Main. 2010
[43] A. M. Howatson. *An introduction to gas discharges;* Pergamon Pr.: Oxford. 1976.
[44] K. G. Emelus, N. M. Carmichael. *Nature.* 1928, *121* (3036), 14.
[45] F. Holzer. *Oxidation von organischen Verbindungen unter Nutzung von porösen und unporösen Feststoffen im nichtthermischen Plasma*; Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2003
[46] Zhou, Z., Zhou, K., Hou, X., Luo, H., 2005, "Arc/Spark Optical Emission Spectrometry: Principles, Instrumentation, and Recent Applications," Applied Spectroscopy Reviews, 40(2), pp. 165-185.
[47] Thomsen, V., 2010, "Spectrometers for Elemental Spectrochemical Analysis, Part III: Arc/Spark Optical Emission Spectrometers," Spectroscopy, 25(1), pp. 46–54
[48] James, G. K., Ajello, J. M., Pryor, W. R., 1998, "The Middle Ultraviolet-Visible Spectrum of H_2 Excited by Electron Impact," J. Geophys. Res., 103(E9), pp. 20113–20123.
[49] Banwell, C. N., McCash, E. M., 1994, *Fundamentals of Molecular Spectroscopy,* McGraw-Hill-International, Maidenhead, Chap. 5.
[50] Heard, H.G., 1963, "Ultra-Violet Gas Laser at Room Temperature," Nature, 200, pp. 667.
[51] Leonard, D. A., 1965, "Saturation of the Molecular Nitrogen Second Positive Laser Transition," Appl. Phys. Lett, 7, pp. 4.
[52] Shipman, J.D., Kolb, A.C., 1966, "A High Power Pulsed Nitrogen Laser," IEEE J. Quantum Electron, QE-2(8), pp. 298.
[53] Wuerker, R. F., Schmitz, L., Fukuchi, T., Strauss, P., 1988, „Lifetime Measurements of the Excited States of N_2 and N_2^+ by Laser-Induced Fluorescence," Chem. Phys. Lett., 150(5), pp. 443-446.
[54] A. Fowler , R.J. Strutt, Proceedings of the Royal Soc., 85 377 (1911)
[55] R. G. Tonkyn, J. W. Winniczek, M. G. White. *Chemical Physics Letters.* 1989, *164* (2-3), 137–142.
[56] J. E. Sansonetti, W. C. Martin. *Strong lines of oxygen:* Gaithersburg, MD 20899. [http://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook/Tables/oxygentable2.htm (geprüft am 03.09.2012)].
[57] F. Lienesch, S. Homann, D. Markus, M. Spilling, Chemie-Ingenieur-Technik, Vol. 79, 473-477, 2007
[58] H.-H. Perkampus, UV-VIS Atlas of Organic Compounds, 1992, VCH, Weinheim].

[59] J. F. M. Aarts, C. I. M. Beenakker, F. J. de Heer. *Physica.* 1971, *53* (1), 32–44.
[60] G. H. Coleman, D. Craig. *Organic Syntheses.* 1932, *12,* 80.
[61] F. Bueso-Sanllehí. *Phys. Rev. (Physical Review).* 1941, *60* (8), 556–57
[62] G. Herzberg. *Zeitschrift für Physik A: Hadrons and Nuclei.* 1928, *52* (11-12),

Anhang I:

Nomenklatur von elektronischen Molekülzuständen

Termsymbole von molekularen Elektronenzuständen werden in gleicher Weise aufgestellt, wie dies für Atomzustände geschieht, allerdings ist hier die Komponente des Gesamtbahndrehimpulses $|\Lambda h/2\pi|$ um die Kernverbindungsachse maßgeblich. Diese wird analog zu den Buchstaben S,P,D ... bei Atomen hier mit Σ, Π, Λ für $|\Lambda|$=0,1,2,... bezeichnet. Der Zahlenwert von Λ ist die Quantenzahl des Gesamtbahndrehimpulses um die Kernverbindungsachse. Λ setzt sich aus der Summe der Bahndrehimpulsquantenzahlen aller Elektronen zusammen. Ein Elektron in einem σ- Orbital hat einen Bahndrehimpuls von Null. Das Termsymbol für das H_2^+- Ion ist daher Σ. Die Multiplizität, welche sich mit 2S+1 aus der Gesamtspinquantenzahl S der Elektronen ergibt, wird als linker oberer Index angegeben. Da das einzige Elektron im Wasserstoffmolekülion den Spin S=1/2 hat, handelt es sich hier um einen Dublett-Zustand $^2\Sigma$. Die Parität eines Zustandes wird im Termsymbol als rechter unterer Index angegeben. Im H_2^+ ist die Parität des einzigen besetzten Orbitals gerade, das Termsymbol wird somit zu $^2\Sigma_g$. In mehratomigen Molekülen wird die Parität des Zustandes aus denen der einzelnen Elektronen bestimmt: gxg = g, uxu = g uxg = u. Für ein homoatomares zweiatomiges Molekül im Grundzustand lautet das Termsymbol immer $^1\Sigma_g$, da der Gesamtspin Null ist (Singulett – Zustand mit vollständig gepaarten Elektronenspins, eine geschlossene Schale keinen Bahndrehimpuls hat und die Gesamtparität gerade ist. Ein π-Elektron besitzt einen Bahndrehimpuls von l = $\pm$1 um die Kernverbindungsachse. Falls es das einzige Elektron außerhalb einer geschlossenen Schale ist, entsteht somit das Termsymbol Π. Zwei π–Elektronen wie z.B. im O_2 können in unterschiedlichen π – Orbitalen lokalisiert sein. Bei anti-paralleler Stellung kompensieren sich ihre Drehimpulse gegenseitig, es resultiert ein Σ-Term. Befinden sie sich im gleichen Orbital, addieren sich ihre Bahndrehimpulse und es ergibt sich ein Δ-Term. Im O_2 befinden sich die π-Elektronen in verschiedenen Orbitalen und haben parallele Spins, so dass daraus ein Triplett–Zustand mit dem Termsymbol $^3\Sigma_g$ resultiert. Für Σ-Terme kann schließlich noch das Verhalten der Gesamtwellenfunktion bei einer Spiegelung an einer die Kerne enthaltenen Ebene beschrieben werden. Ändert sich deren Vorzeichen, so ist der rechte obere Index am Termsymbol ein -, andernfalls ein +. Im Fall von O_2 befindet sich ein Elektron im π_x–Orbital, was sein Vorzeichen bei Spiegelung an der x,y-Ebene ändert; das andere Elektron befindet sich im π_y–Orbital. Das Termsymbol lautet daher $^3\Sigma_g^-$. Die energetische Reihenfolge der Zustände wird mit den vorangestellten Buchstaben X,A,B,C .... gekennzeichnet. Die Auswahlregeln können nun zusammengefasst werden.

Anhang II:

Achema:

Arc emission spectroscopy - a new tool to detect gas traces under atmospheric pressure

Principle:

The gas detector based on the principle of arc emission spectroscopy.
This enables the unambiguous and simultaneous record of gas components in mixtures at atmospheric pressure.

exploded view
of the detector

Specifications:

Measurements occur on a millisecond to second time scale without any recovery times.
The device has is measured of a large range of concentration (pure gas to few ppm).
The presence of water does not affect measurements.

The detector has been primarily developed for the detection of hydrogen, methane, oxygen and nitrogen.

For instance nitrogen is measured over a large range of concentrations (pure gas to few ppm).

Applications:

Control of the maintenance of inert gas atmospheres

Gas measurements at humid conditions

Control of PEM fuel cell processes
(hydrogen recycling, degradation)

wth regard to automotive applications

Control of anaerobic digestion processes

HEINRICH HEINE
UNIVERSITÄT
DÜSSELDORF

Contact
Prof. Dr. Hans Bettermann
Heinrich-Heine-University of Düsseldorf
Institute of Physical Chemistry
eMail: hb@ak-bettermann.de