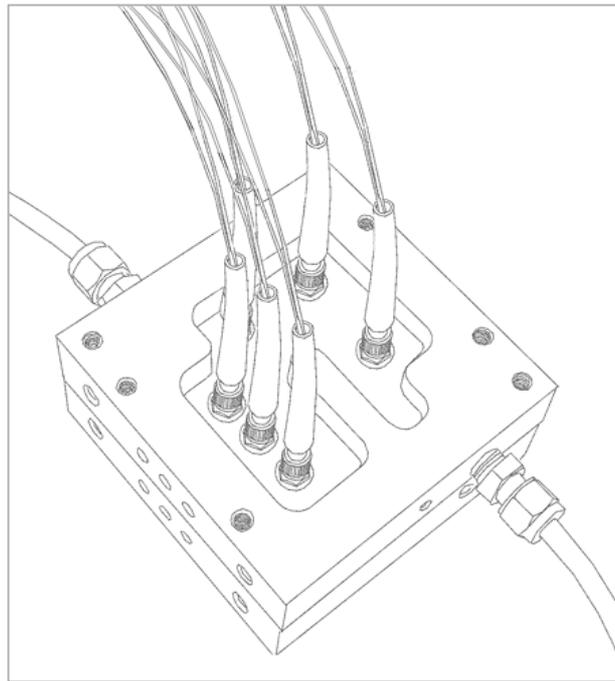


IN-SITU RAMAN-SPEKTROSKOPIE IN PEM-BRENNSTOFFZELLEN

Entwicklung einer orts aufgelösten Analytik des Anodengasraums
in Niedertemperatur-Brennstoffzellen



IN-SITU RAMAN-SPEKTROSKOPIE IN PEM-BRENNSTOFFZELLEN

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Peter Fischer

aus Düsseldorf

Düsseldorf, April 2011

aus dem Institut für Physikalische Chemie I
der Heinrich-Heine Universität Düsseldorf

Gedruckt mit der Genehmigung der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent: Prof. Dr. Hans Bettermann
Koreferent: Prof. Dr. Karl Kleinermanns

Tag der mündlichen Prüfung: 09 Juni 2011

Kurzfassung

Die Effizienz der elektrochemischen Umsetzung einer PEM-Brennstoffzelle wird von der Größe des lastabhängigen Innenwiderstands bestimmt. Der ohm'sche Anteil des Innenwiderstands ist eng verknüpft mit dem Wasseranteil der gequollenen Ionomerenmembran. Das in der Membran gebundene Wasser steht über das Sorptionsgleichgewicht im Verhältnis mit dem Wassergehalt des darüber liegenden Gasraums. In dieser Arbeit wurde der Wasser- und Wasserstoffgehalt des Gasraums bestimmt. Zu diesem Zweck wurde eine orts aufgelöste Raman-Spektroskopie für die Konzentrationsbestimmung von Gasen in PEM-Brennstoffzellen entwickelt. Es wurden zwei Aufbauten realisiert. Zunächst wurde ein Mikroskopaufbau an eine Miniaturbrennstoffzelle mit einem eingelassenen Observationsfenster angepasst. Mit diesem Aufbau konnten die Raman-Spektren von Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und flüssigem sowie gasförmigem Wasser während des Zellbetriebs aufgenommen werden. Eine Erweiterung des Mikroskopaufbaus stellt der Multifaser-Aufbau dar. Der Multifaseraufbau besteht aus maximal sieben Raman-Lichtleitersonden, die an verschiedenen Positionen in das Flussfeld einer Brennstoffzelle eingebracht wurden. Mit dem Aufbau konnte der Wasserstoff- und Wassergehalt der Anode an verschiedenen Positionen während des Zellbetriebs verfolgt werden. Der lokale Wasserstoffgehalt wurde mit den theoretischen Wasserstoffumsätzen verglichen, die aus einer orts aufgelösten Stromdichtemessung ermittelt wurden. Unterschiede zwischen dem theoretischen und dem gemessenen Umsatz zeigten sich vor allem am Zelleingang, an dem auch der größte Teil der Zelleistung abfiel. Aus den Raman-Signalen des gasförmigen Wassers wurde die orts aufgelöste relative Feuchte errechnet. Diese wurde mit dem theoretischen Wassergehalt der Membran in Bezug gesetzt, der aus Impedanzmessungen ermittelt wurde. Beispielhaft wurden die Auswirkungen verschiedener Eingangsbefeuchtungen auf die Gaszusammensetzung beschrieben. Es zeigte sich, dass die Wasserstoff-Wasserszusammensetzung während des Betriebes stark variiert, wohingegen die Stromdichte ebenso wie der Wassergehalt der Membran nur geringen Schwankungen unterworfen war.

Mit der Raman-Spektroskopie wurden auch kritische Zustände der Zelle untersucht. Dazu gehört unter anderem der Durchtritt von Stickstoff und Sauerstoff durch einen Membrandefekt. Der Defekt wurde mit Hilfe des Lasers in die Membran gebrannt und der Durchtritt von Stickstoff und Sauerstoff bei verschiedenen kathodischen Luftflüssen verfolgt. Aus der Größe des Durchtritts wurde die Größe des Defektes zu verschiedenen Zeiten abgeschätzt. Die Gastemperatur der katalytischen Verbrennung wurde aus dem Rotationsspektrum des Wasserstoffs ermittelt.

Summary

The efficiency of the electrochemical reaction of a PEM fuel cell is dominated by the load-dependent internal resistance. The ohmic impedance of the internal resistance is strongly connected to the fraction of water in the swollen ionomeric membrane. Internally bound water is connected with the ratio of water content in the above gas compartment via sorption equilibrium. In this work the water and hydrogen content of the gas compartment was determined. For this purpose a locally resolved Raman spectroscopy for the determination of gases in PEM fuel cells was built. Two set-ups were put into practice. Initially a microscope setup was adapted to a miniature fuel well, in which an observation window was inserted. With this set-up the Raman spectra of hydrogen, oxygen, nitrogen and liquid as well as gaseous water could be pursued during fuel cell operation. An upgrading of the microscope set-up is the multi-fibre set-up. The multi-fibre set-up consists of up to seven Raman-fibre probes that are placed at different positions along the flow field of a fuel cell. With this set-up the hydrogen and water content on the anode side was pursued at various positions during cell operation. The local hydrogen content was compared to the theoretical hydrogen conversion, which is derived from locally resolved current density measurement. Differences between the theoretical and the measured conversions showed up at the entrance of the cell, where the bigger part of the cell power is generated.

The locally resolved relative humidity was calculated from Raman signals of gaseous water. The values were related to the theoretical water content of the membrane, which was derived from impedance measurements. Exemplarily the impact of different external humidification on the gas composition was described. It could be seen, that the hydrogen-water composition varied strongly during operation whereas current density just as well as the water content of the membrane were subjected to only minor changes.

With Raman spectroscopy critical conditions of the cell were investigated too. Amongst others the passage of nitrogen and oxygen through a defect of the membrane as recorded. The defect was burned in the membrane with a Laser and the passage of nitrogen and oxygen at different cathodic airflows was pursued. From dimension of the passage the size of the defect was estimated. The gas temperature of the internal catalytic combustion was derived from rotational Raman spectra.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung.....	A
Summary.....	B
1. Motivation.....	1
2. Einleitung	3
2.1 Die PEM-Brennstoffzelle	5
2.2 Effizienz der Brennstoffzelle	8
2.3 Ionenleitfähigkeit der Membran.....	11
2.4 Wassergehalt der Polymermembran.....	20
2.5 Sorptionsisothermen	23
2.6 Wassertransport durch die Membran	26
2.7 Gasflüsse durch die GDL	28
2.7.1 Advektiver Fluss durch die GDL	28
2.7.2 Diffusiver Fluss durch die GDL	29
2.7.3 Diffusion durch Poren	31
2.7.4 Wasserhaushalt der Brennstoffzelle.....	32
3. Theorie der Raman-Streuung von Gasen.....	33
3.1 Die molekulare Streuung	33
3.2 Die Polarisierbarkeit.....	35
3.3 Lage des Moleküls im äußeren elektrischen Feld.....	36
3.4 Rayleigh-Streuung (klassisch)	39
3.5 Rotations-Ramaneffekt (klassisch)	41
3.6 Schwingungs-Ramaneffekt (klassisch)	42
3.7 Quantenmechanische Behandlung der Streuung.....	43
3.8 Rotationsübergänge in Gasen.....	45
3.9 Besetzung der Raman-Rotationsspektren	47
3.10 Erhältliche Messgrößen der in-situ Raman-Spektroskopie	48
3.11 Experimentelle Umsetzung.....	50
3.12 Raman-Spektren von Gasen und flüssigem Wasser	50
4. Experimentelle Aufbauten	54
4.1 Mikroskopaufbau	54
4.1.1 Aufbau Raman-Mikroskop	54
4.1.2 Einkopplung über dielektrische Notch-Filter	57
4.1.3 Brennstoffzelle (ZBT) mit Saphir-Fenster.....	60
4.1.4 Befeuchter	62
4.2 Multifaseraufbau	64
4.2.1 Aufbau.....	64
4.2.2 Faserkonzepte	66
4.2.3 Die Einkopplung	72
4.2.4 Faser-Array.....	74
4.2.5 Monochromatoreinheit	77
4.2.6 Mikro-Optik.....	77

4.2.7	Testzelle mit segmentierter Stromdichte (DLR)	80
4.2.8	Impedanzspektrometer	82
4.2.9	Teststände.....	82
5.	Charakterisierung der Messaufbauten	84
5.1	Charakterisierung des Mikroskopaufbaus	84
5.2	Das Ramansignal von Wasser	85
5.3	Messung der relativen Feuchte	87
5.4	Charakterisierung des Multifaser-Aufbaus.....	89
5.5	Referenzierung des Wasserstoffsignals	90
5.6	Abweichungen der einzelnen Messstellen beim Multifaseraufbau	91
5.7	Erfassung der Randbedingungen für die Ramanmessungen.....	92
5.7.1	Thermographie an GDL.....	92
5.7.2	Technische Daten der Thermographie-Kamera.....	93
5.7.3	Aufbau der Messung.....	93
5.7.4	Ergebnisse	94
6.	Lokale relative Feuchte	100
6.1	Durchtritt von Wasser durch die Membran	100
6.2	Bezüge zwischen lokaler Feuchte und lokaler Stromdichte	104
6.3	Korrelation elektrischer Daten mit Raman-Daten	107
6.4	Einfluss der äußeren Befeuchtung.....	110
6.4.1	Änderungen der Anodenbefeuchtung.....	112
6.4.2	Änderung der Kathodenbefeuchtung.....	116
6.4.3	Allmähliche Änderung der Kathoden- und Anodenbefeuchtung.....	120
6.4.4	Abschließende Betrachtungen zum Wasserhaushalt	125
7.	Messung kritischer Zustände	126
7.1	Oszillierender Zellstrom	126
7.2	Untersuchungen von Membrandefekten	135
7.2.1	Herstellung eines Membrandefektes	135
7.2.2	Das Stickstoffsignal auf der Anodenseite	136
7.2.3	Impedanzmessungen an der Zelle mit Defekt	138
7.2.4	Durchtritt durch den Membrandefekt.....	142
7.2.5	Die Größe des Defektes	143
7.2.6	Messungen der lokalen Temperatur am Defekt.....	145
7.2.7	Abschließende Betrachtungen.....	148
8.	Zusammenfassung und Ausblick.....	149

1. Motivation

Diese Arbeit entstand im Rahmen zweier öffentlich geförderter Projekte. In den Projekten wurde die Raman-Spektroskopie zur Konzentrationsbestimmung von Gasen in Brennstoffzellen erstmalig angewendet. Der Grundstein für die Entwicklung wurde in dem MWF-Projekt des Landes Nordrhein-Westfalens mit dem Titel „Entwicklung einer neuen Methode zur in-situ Analyse der Eigenschaften von Brennstoffzellen durch Laserspektroskopische Verfahren“ gelegt. In diesem Projekt wurde ein Raman-Mikroskopaufbau entwickelt, mit dem die Gase aus einer Modellbrennstoffzelle an einem Messpunkt lokal ermittelt werden konnten. Eine Erweiterung des ursprünglichen Konzeptes wurde in dem angeschlossenen BMBF-Projekt „Onlinediagnostik und Regelung der PEFC“ verwirklicht. Der in diesem Projekt realisierte Glasfaseraufbau nahm an sieben Messstellen gleichzeitig die Raman-Spektren von Gasen in der Brennstoffzelle auf und stellt eine Weiterentwicklung des ursprünglichen Mikroskop-Konzeptes dar.

Das Ziel in beiden Projekten war die Bereitstellung einer spektroskopischen Methode, die den Gasraum von Brennstoffzellen analysiert. Die Raman-Spektroskopie bietet hier gegenüber anderen spektroskopischen Verfahren den Vorteil, dass sie als einzige optische Spektroskopie sämtliche Reaktionsgase einer PEM-Brennstoffzelle qualitativ sowie quantitativ erfassen kann. Dies sind neben Sauerstoff, Wasserstoff und gasförmigem Wasser auch andere an der Zellreaktion unbeteiligte Moleküle wie der Stickstoff der Kathodenluft¹.

Kommerzielle erhältliche Raman-Spektrometer sind für diese Aufgabe ungeeignet, da sie weder die nötigen Empfindlichkeiten besitzen, noch in einen Brennstoffzellenaufbau implementierbar sind. Die Herausforderung dieser Arbeit bestand daher in der Entwicklung einer geeigneten, an das Problem angepassten Raman-Analytik, um Gase aus den kleinen Volumina der Brennstoffzellenkanäle detektieren zu können.

Es gibt nur eine geringe Anzahl an Methoden, die für die in-situ Messung von Gaskonzentrationen in der Brennstoffzelle in Betracht kommen. Nur wenige dieser Methoden sind in der Lage alle in der Brennstoffzelle beteiligten Gase quantitativ sowie qualitativ zu erfassen.

Zum Beispiel wurden absorptionsspektroskopische Verfahren für die Messung gasförmigen Wassers von Basu et al^{2,3} angewendet. Diese Messungen beschränken sich aber lediglich auf die Konzentrationsbestimmung von gasförmigem Wasser.

Eine lokale Massenspektroskopie⁴ besitzt den Vorteil, dass sie die Konzentrationen von mehreren Gasen selektiv erfassen kann. Sie stellt jedoch streng genommen keine echte in-situ Methode dar, da sie kontinuierlich Gasproben aus dem System entnimmt. Außerdem erfolgen die Messungen an verschiedenen Messpositionen in der Brennstoffzelle sequenziell und nicht simultan. Der Einsatz der Raman-

Spektroskopie für die Gasanalytik in Brennstoffzellen bietet daher eine Alternative, die in der Lage ist mit überschaubaren Kosten die Gaskonzentrationen in einer Brennstoffzelle an mehreren Orten gleichzeitig zu bestimmen.

Die Raman-Spektroskopie von Gasen in der Brennstoffzelle stellt eine Ergänzung zu den bisherig eingesetzten lokal aufgelösten in-situ Methoden dar. Die bisher eingesetzten in-situ Methoden basieren auf ortsaufgelösten elektronischen Messgrößen, die mit Hilfe von segmentierten Zellen aufgenommen werden. Dazu gehören die lokal aufgelöste Stromdichtemessung⁵ sowie die lokal aufgelöste Impedanzmessung^{6,7}. Die lokale Stromdichtemessung zeigt die räumliche Verteilung des elektrochemischen Umsatzes an, wohingegen die lokale Impedanz eine Kartierung der lokalen Leitfähigkeiten auf der Brennstoffzellmembran ermöglicht.

Die in dem Projekt entwickelte lokal aufgelöste Raman-Spektroskopie war zunächst als eine Ergänzung der lokal aufgelösten Methoden geplant. In den anfänglichen Vorstellungen bei der Konzeption der Projekte wurde davon ausgegangen, dass der Gasraum der Brennstoffzelle die Verhältnisse am Katalysator und der Membran widerspiegelt. Eine Bestimmung der Gaszusammensetzung würde in diesem Fall Aussagen über den lokalen Verbrauch der Reaktionsgase und die lokale Verteilung von gasförmigem Wasser geben.

Diese ersten Annahmen erfüllten sich im Laufe des Projektes nur zum Teil. Schon in einem frühen Stadium der Messungen aus dem Gasraum einer Brennstoffzelle trat deutlich zutage, dass die Konzentrationen von Wasserstoff und Wasser auf der Anode keinem simplen linearen Zusammenhang gehorchten, wie ursprünglich angenommen. Diese offensichtliche Inkongruenz zwischen den Konzentrationen des Gasraums im Brennstoffzellenkanal mit den ortsaufgelösten Umsätzen der Stromdichtemessungen deutet auf ein kompliziertes Wechselspiel zwischen Sorption und Desorption der Brennstoffzellenmembran hin. Aus diesen Befunden ergaben sich für die lokale Raman-Spektroskopie folgende wissenschaftliche Fragestellungen:

- Kann die relative Feuchte innerhalb einer Brennstoffzelle lokal bestimmt werden?
- In welchem Bezug steht die lokale relative Feuchte zu den lokalen Wasserflüssen innerhalb der Membran?
- Ist es möglich mit Hilfe der Raman-Spektroskopie die elektro-osmotischen Schleppeströme lokal aufzulösen?

In dieser Arbeit soll anhand von Beispielen gezeigt werden, dass die Messung der lokalen Feuchte helfen kann, den sogenannten Wasserhaushalt der Membran Membran zu verstehen.

2. Einleitung

Die Bereitstellung elektrischer Energie aus nicht fossilen Quellen wird als eine der Herausforderung des angehenden Jahrtausends angesehen. Wichtiger Baustein in der Verwirklichung dieser Idee ist die Einführung einer Wasserstoffwirtschaft, die den stetig steigenden Bedarf an fossilen Energieträgern auf lange Sicht ablösen soll. PEM-Brennstoffzellen gelten als eine der Schlüsseltechnologien auf dem Weg zu einer nachhaltigen Energiewirtschaft, da sie eine effiziente und direkte Umwandlung des Wasserstoffs in elektrische Energie ermöglichen⁸.

Einer breiten Kommerzialisierung der Brennstoffzellentechnik stehen bislang die hohen Produktionskosten entgegen. So rechnet man bei einem kommerziellen Brennstoffzellenstapel mit Kosten von derzeit um die 3000 Euro pro Kilowatt Leistung (Stand 2010)⁹. Die mit etwa 15000 Betriebsstunden¹⁰ bemessene Lebensdauer gilt als unzureichend gegenüber dem bisher vergleichsweise hohen Anschaffungspreis, und stellt eine weitere Hürde für eine breite Markteinführung dar. In den letzten Jahren sind daher weltweit Forschungsprogramme ins Leben gerufen worden, um die Degradationsmechanismen zu untersuchen, welche die Lebensdauer einer Brennstoffzelle verringern¹¹.

Der Vorteil der PEM-Brennstoffzelle als Energiewandler liegt in ihrer Effizienz. Die Effizienz wird durch den Wirkungsgrad η angegeben, der das Verhältnis aus nutzbarer Energie zu der Gesamtenergie eines Systems angibt. Konventionelle Energieumwandlungsprozesse beruhen auf thermo-mechanischer Arbeit. Ihr theoretischer Wirkungsgrad wird physikalisch durch den Carnot-Prozess limitiert. Dieser gibt das Maximum der nutzbaren Volumenarbeit zu einer gegebenen Temperaturdifferenz an (1). Je größer der Temperaturunterschied eines thermomechanischen Prozesses ist, desto effizienter lässt sich die Wärmeenergie theoretisch umwandeln.

$$\eta_{Carnot} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \cdot 100\% \quad (1)$$

*η_{Carnot} : maximaler Wirkungsgrad von Volumenarbeit nach Carnot in %;
 T_2 : Anfangstemperatur; T_1 : Endtemperatur*

Bei der direkten elektrochemischen Umsetzung wird keine Volumenarbeit geleistet. Deshalb gelten die Beschränkungen des Carnot-Prozesses für die Brennstoffzelle nicht. Für niedrige Betriebstemperaturen sind daher höhere theoretische Wirkungsgrade mit dieser Technik möglich.

Physikalisch ist der theoretische Wirkungsgrad der Brennstoffzelle allein durch die Entropie der Zellreaktion begrenzt. Der ideale Wirkungsgrad von Brennstoffzellen wird deshalb durch das Verhältnis aus freier Enthalpie zur Bildungsenthalpie der

Oxidationsprodukte ΔH^0 ausgedrückt. Dieses Verhältnis wird thermodynamischer Wirkungsgrad genannt.

$$\eta_{Thermodyn} = \frac{\Delta G}{\Delta H^0} \cdot 100\% = \left[1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H^0} \right] \cdot 100\% \quad (2)$$

$\eta_{Thermodyn}$: maximaler Wirkungsgrad einer elektrochemischen Umwandlung in %;
 ΔG : freie Enthalpie; ΔH^0 : Bildungsenthalpie der Produkte; T : absolute Temperatur; ΔS : Entropie

Die freie Enthalpie ΔG entspricht der maximal nutzbaren elektromotorischen Kraft der Zellreaktion und wird aus der Differenz der gemessenen Elektrodenpotentiale entsprechend der Formel (3) gewonnen.

$$\Delta E_0 = \frac{\Delta G}{2F} \quad (3)$$

ΔE_0 : Potentialdifferenz bei offener Zellspannung; ΔG : freie Enthalpie; F : Faraday-Konstante

Da unterhalb des Siedepunktes die Kondensationsenthalpie von $44,01 \text{ kJ mol}^{-1}$ in die Bildungsenthalpie ΔH^0 einfließt, lassen sich zwei verschiedene theoretische Wirkungsgrade formulieren. Einen höheren für Brennstoffzellen, die unterhalb, und einen niedrigeren für Brennstoffzellen, die oberhalb des Siedepunktes von Wasser arbeiten. In Abbildung 1 sind die beiden Wirkungsgerade gegen die Temperatur aufgetragen. Zum Vergleich wurde der Carnot'sche Wirkungsgrad in das Diagramm eingefügt.

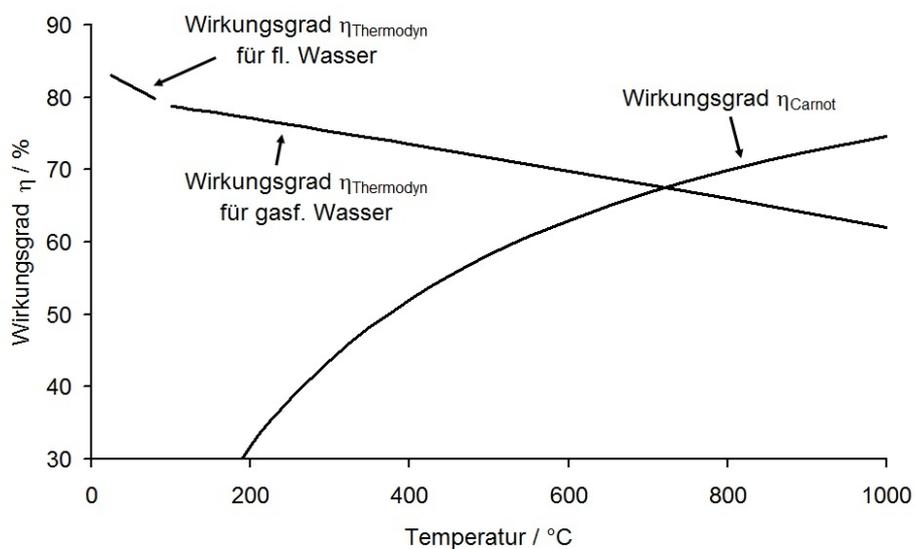
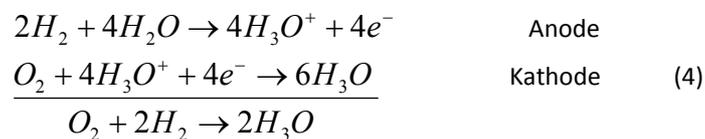


Abbildung 1: Theoretischer Wirkungsgrad der elektrochemischen Umwandlung bei Hochtemperatur und Niedertemperatur-Brennstoffzellen und der Carnot'sche Wirkungsgrad der Volumenarbeit gegen die Arbeitstemperatur entsprechend Larminie¹².

Für Temperaturen unterhalb 700°C können mit der Brennstoffzellentechnik demnach deutlich höhere theoretische Wirkungsgrade erzielt werden als mit konventionellen Energiewandlersystemen. Für die ökonomische Ausschöpfung dieses Potentials werden Systeme benötigt, die diese gesteigerte Effizienz dauerhaft bereitstellen und zu einem realistischen Preis erhältlich sind.

2.1 Die PEM-Brennstoffzelle

Als PEM-Brennstoffzelle versteht man heute meist einen Verbund mehrerer elektrochemischen Einzelzellen, die nach der sogenannten „Stapel-Technik“ zusammengesetzt sind. Ein Brennstoffzellenstapel, auch nach dem englischen Wort häufig „Stack“ genannt, besteht aus hintereinandergeschalteten Einzelzellen. In jeder Einzelzelle findet die elektrochemische Zellreaktion (4) statt.



Die Stromkollektoren dieser Einzelzellen sind als sogenannte Bipolarplatten gefertigt. Der Name Bipolarplatte verweist auf die duale Verwendung der Stromkollektoren. Eine Bipolarplatte stellt nämlich sowohl den Pluspol (Anode) einer Einzelzelle als auch den Minuspol (Kathode) der benachbarten Zelle dar. Mit dieser Anordnung wird die Spannung durch Hintereinanderschaltung mehrerer Einzelzelle erhöht.

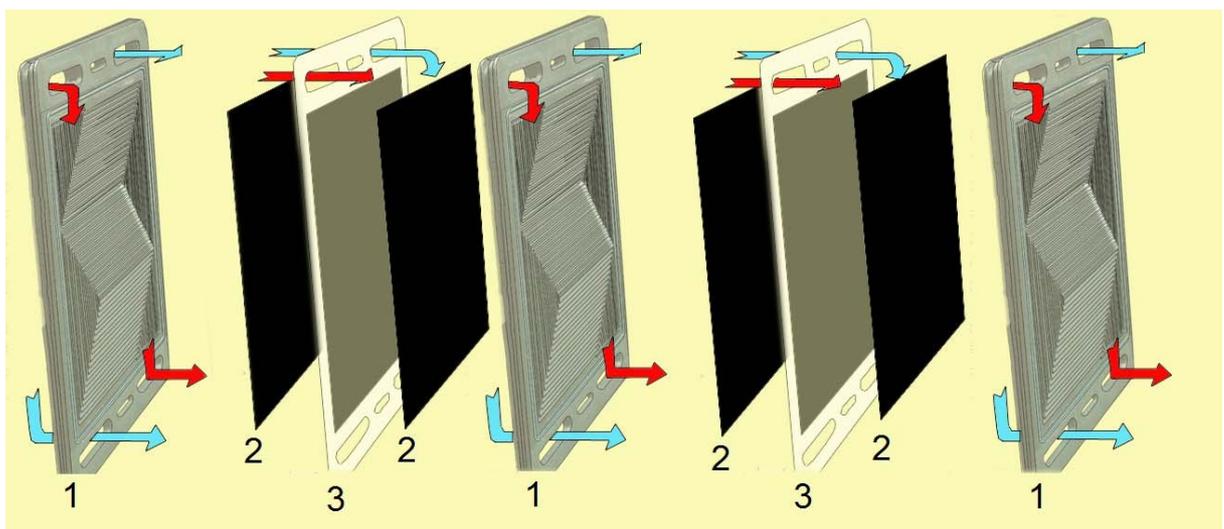


Abbildung 2: Schematische Ansicht der verschiedenen Bausteine eines Brennstoffzellenstapels.
 1. Bipolarplatten mit Flussfeld; 2. Gasdiffusionslage (GDL); 3. Membran mit Katalysator; rot: Wasserstoffstrom; blau: Luftstrom

Die Bipolarplatten werden an den Enden des Brennstoffzellenstapels durch sogenannte „Endplatten“ zusammengehalten. Diese Endplatten sind meist aus vergoldetem Kupfer gefertigt und dienen als Stromabnehmer für den gesamten Brennstoffzellenstapel. In den Endplatten befinden sich in den meisten Fällen auch die Zu- und Abführungen für die einzelnen Reaktionsgase.

Über Öffnungen oberhalb der einzelnen Bipolarplatten werden, wie in Abbildung 2 dargestellt, die Gase zu den Einzelzellen geleitet und von dort aus an die Einzelzellen verteilt. Öffnungen unterhalb der Bipolarplatten sorgen für den Abtransport der umgesetzten Reaktionsgase.

Die Oberfläche der Bipolarplatte ist mit einer Mäanderstruktur von Kanälen durchzogen. Die Gaskanäle führen die Medien an der Membran-Elektroden-Einheit (MEA) entlang. Über die Kanäle der Bipolarplatte werden die Reaktionsgase an den Katalysator transportiert und die gebildeten Reaktionsprodukte wieder entfernt. Die Stege zwischen den Kanälen sorgen für den elektrischen Kontakt der Bipolarplatte mit der MEA. Das gesamte Kanalsystem der Bipolarplatte nennt man Flussfeld. Technisch haben sich parallele mäanderförmige Kanäle von etwa 1 Millimeter breite als Flussfeld durchgesetzt. Aber auch andere Auslegungen des Flussfeldes finden in Brennstoffzellenstapeln ihre Verwendung.

Die Bipolarplatte dient in der Einzelzelle lediglich als Stromkollektor und als Gaszuführung durch die Kanäle des Flussfeldes. Die eigentliche Zellreaktion (4) findet an der sogenannten Membran-Elektroden-Einheit, kurz MEA, statt.

Die MEA einer PEM-Brennstoffzelle setzt sich aus einer protonenleitenden Membran, zwei Gasdiffusionslagen und ebenfalls zwei Katalysatorschichten für Anode und Kathode zusammen. Letztere befinden sich zwischen GDL und der Membranoberfläche. Die Katalysatorschicht wird in der Regel direkt auf die Membran oder die zur Membran zugewandten Seite der GDL aufgebracht. Die Katalysatorschicht kommerzieller Systeme besteht aus einer dünnen Schicht ($\approx 50\mu\text{m}$) eines Kohle- oder Graphit- geträgerten Platinkatalysators (Abbildung 3). Ein geträgerter Katalysator ermöglicht einen ökonomischen Einsatz der kostspieligen Edelmetalle. Nanopartikel von elementarem Platin sind hierbei auf einen Aktivkohlekörper mit hoher effektiver Oberfläche aufgebracht (meist. CabotTM Vulcan XC72¹²). Die Platingehalte eines solchen Katalysators betragen in der Regel zwischen 40-50 Massenprozent Platin pro Gramm Kohlenstoff, welches bei einer Katalysatorschicht je nach Schichtdicke ($\approx 50\mu\text{m}$) eine Belegung von 0,2-0,5mg Platin pro cm^2 Elektrodenfläche^{13,14} ausmacht. Für einen Kilowatt Leistung rechnet man heute mit Kosten von etwa um die 10-20 \$ für das reine Edelmetall¹². Der Katalysator auf der Kathode enthält üblicherweise zusätzliche Beimengungen von um die 30% Ruthenium¹⁵, um die Sauerstoffaufnahme zu verbessern.

Zwischen dem Katalysator und den Bipolarplatten liegt die sogenannte Gasdiffusionslage (GDL). Die Gasdiffusionslage besteht in der Regel aus einem Kohlefaserpapier oder einem dichten Kohlefasergewebe. Durch die hohe elektrische Leitfähigkeit der Kohlefasern werden die Kohlepartikel des Katalysators mit der Bipolarplatte elektrisch kontaktiert.

Die Porenstruktur der GDL ermöglicht den Zutritt der Reaktionsgase aus den Kanälen des Flussfeldes zum Katalysator. Die poröse Struktur mit mittleren Porengrößen von 1 - 100 μm ¹⁶ sorgt dabei zusätzlich für eine gleichmäßige Verteilung der Gase am Katalysator. Um den Katalysator gleichmäßiger zu kontaktieren, wird die GDL an der Kontaktfläche zur Katalysatorschicht häufig mit einer etwa 50 μm dicken mikroporösen Grenzschicht, kurz MPL, ausgerüstet. Diese Schicht besitzt eine Mikroporenstruktur (Porengröße < 1 μm)¹⁶. Aufgrund der Feinporigkeit der MLP kann es beim Betrieb zu Transportproblemen kommen. Transportprobleme treten vor allem dann auf, wenn Wasser in den Poren der MLP kondensiert. Aus diesem Grund versucht man die GDL durch Beschichtungen mit Fluorpolymeren hydrophob zu gestalten¹⁷, damit das kondensierte Wasser möglichst kleine Tröpfchen bildet, die rasch verdampfen und sich nicht an den Porenwänden der GDL festsetzen.

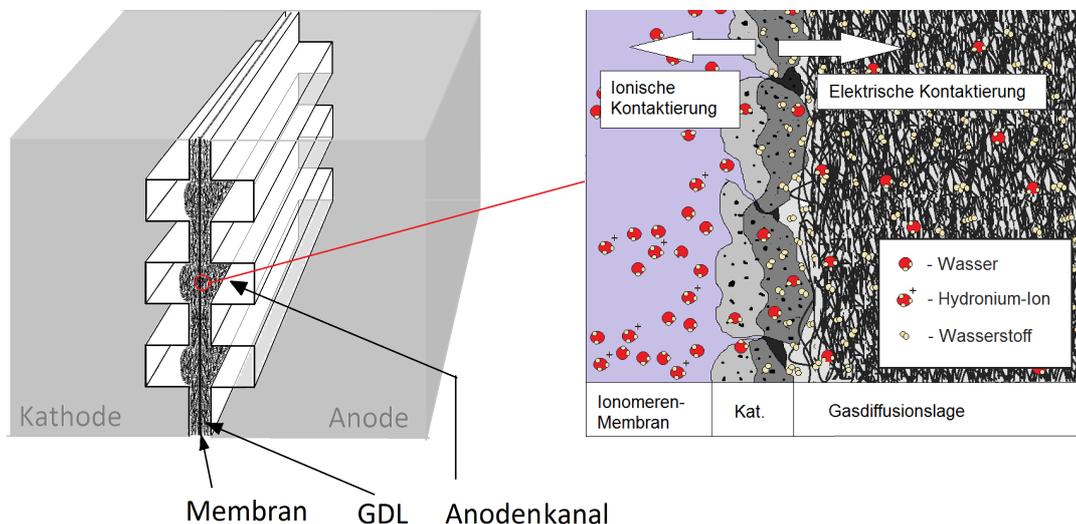


Abbildung 3: Drei-Phasen-Kontakt des Katalysators am Beispiel eines schematischen Ausschnittes aus der Anode: In der Mitte dargestellt ist der Katalysator (Kohleträger mit den Platin Partikeln als schwarze Punkte); die elektrische Kontaktierung erfolgt über die GDL (schwarze Faserstruktur); die Poren der GDL ermöglichen den Gaskontakt (hier dargestellt Wasserstoff); der Katalysator ist eingebettet in Ionomeren-Membran, die für den ionischen Kontakt sorgt.

Um einen niedrigen Innenwiderstand in der Zelle zu erreichen, ist ein sogenannter „Drei-Phasen-Kontakt“ zwischen den Reaktionsgasen, dem festen Katalysator und den mit Flüssigkeit beladenen Elektrolyten herzustellen. Wie oben beschrieben, erfolgt die Kontaktierung mit der Bipolarplatte über die elektrisch leitende GDL. Die Porenstruktur der GDL ermöglicht den Kontakt der Reaktionsgase mit dem Katalysator (siehe Abbildung 3). Die ionische Kontaktierung der katalytisch aktiven Platinpartikel mit der Membran erfolgt über die in das Ionomer eingebetteten Kohlepartikel. Die Einbettung in das Ionormaterial ist notwendig, damit die H_3O^+ -Ionen, die in der Zellreaktion gebildet werden, direkt an den Festelektrolyten abgegeben werden können. Einen optimalen ionischen Kontakt erzielt man heute meist nach einer Methode, die von Wilson und Gottesfeld¹⁸ entwickelt wurde.

Hierbei werden bei der Herstellung der Katalysatorschicht die Kohlenstoffpartikel in einer Ionomeren-Fluorpolymer-Lösung dispergiert und auf die Membran gesprüht¹⁹ oder mit Hilfe einer Rakel²⁰ oder im Siebdruck²¹ direkt auf die Membran aufgebracht. Danach wird die so bestückte Membran mit der GDL heiß verpresst. Der Katalysator liegt dann eingelagert im Ionomer vor (siehe Abbildung 3).

2.2 Effizienz der Brennstoffzelle

Der im vorherigen Abschnitt beschriebene „Drei-Phasen-Kontakt“ ist die Voraussetzung für das Zustandekommen der Zellreaktion und eine der Grundbedingungen für einen effizienten Umsatz. Der Umsatz der elektrochemischen Reaktion bestimmt die Geschwindigkeit des Stofftransports.

Durch den Transport von Teilchen, Elektronen und Protonen treten irreversible Reibungsverluste auf, die sich als Ohm'sche Widerstände, Phasendurchtrittswiderstände und Diffusionswiderstände in der verringerten Effizienz der Umsetzung bemerkbar machen. In Gleichung (2) wurde als Maß für eine ideale Umsetzung der thermodynamische Wirkungsgrad $\eta_{Thermodyn}$ eingeführt. Dieser theoretische Wirkungsgrad beinhaltet keinerlei Einbußen durch lastabhängige Widerstände. Für Brennstoffzellen unter Last wird deshalb ein realer Wirkungsgrad η_{real} formuliert, der deutlich unterhalb des thermodynamischen Wirkungsgrades $\eta_{Thermodyn}$ liegt und die realen Verluste durch Transportwiderstände beinhaltet.

$$\eta_{real} = \eta_{Thermodyn} \cdot \eta_U \cdot \eta_I \cdot \eta_u \quad (5)$$

*$\eta_{Thermodyn}$: maximaler Wirkungsgrad einer elektrochemischen Umwandlung in %;
 η_U : Spannungswirkungsgrad η_I : Stromwirkungsgrad; η_u : Umsetzungswirkungsgrad*

Die Summe der vom Stofftransport abhängigen Innenwiderstände bewirkt Spannungsabfälle der Zelle, die unter dem Begriff Überspannung zusammengefasst sind. Die Überspannung ist definiert als die Spannungsdifferenz, die über das thermodynamische Potential hinaus aufgebracht werden muss, damit eine Zellreaktion stattfindet.

Der Spannungsabfall bei Belastung der Zelle setzt sich additiv aus den einzelnen Überspannungen zusammen. Der typische Verlauf der Spannung bei Änderung der Stromdichte ist in Abbildung 4 als rote Kurve wiedergegeben.

Für den nichtlinearen Verlauf der Kurve sind die verschiedenen lastabhängigen Spannungsabfälle in der Zelle verantwortlich:

1. - Ohm'sche Verluste (Ohm'sche Überspannung ΔU_{Ohm})
2. - Verluste durch den Elektrodendurchtrittswiderstand (Aktivierungsüberspannung ΔU_{Akt})
3. - Verluste durch Transport (Diffusionsüberspannung ΔU_{Diff})

Die einzelnen Anteile des lastabhängigen Spannungsabfalls sind in Abbildung 4 eingezeichnet. Die Steigung der Strom-Spannungs-Charakteristik gibt den Innenwiderstand der Zelle an.

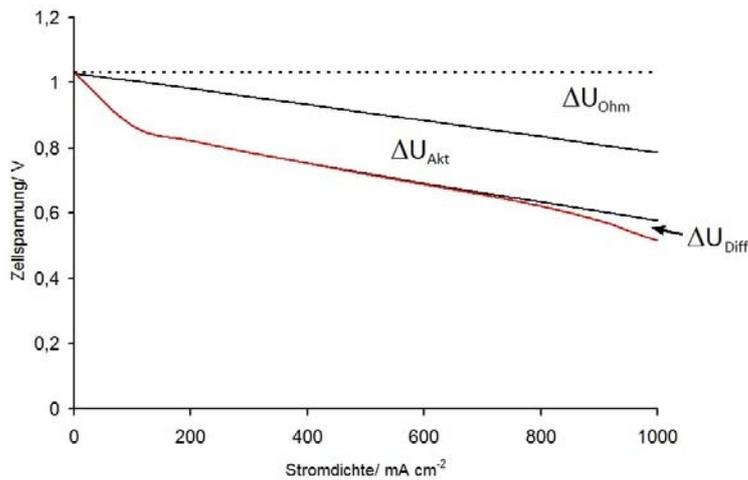


Abbildung 4: Strom-Spannungs-Charakteristik einer Brennstoffzelle bei 80°C; im Diagramm eingezeichnet sind die verschiedenen Anteile an Spannungsverlusten; ΔU_{Ohm} : Ohm'sche Überspannung; ΔU_{Akt} : Aktivierungsüberspannung; ΔU_{Diff} : Diffusionsüberspannung

Die Ohm'sche Überspannung ΔU_{Ohm} entspricht dem Spannungsabfall, der durch Hinderungen im elektrischen Transport verursacht ist. Die Größe von ΔU_{Ohm} hängt nach dem Ohm'schen Gesetz linear von der Stromdichte ab und wird im Wesentlichen, da die Leitfähigkeit der Bipolarplatte hoch ist, vom Kontaktwiderstand der Gasdiffusionslagen²² bestimmt. Dieser liegt im Bereich von 15-20 mΩ cm⁻². Die Größe des Ohm'schen Widerstandes lässt sich durch gute elektrische Oberflächenkontaktierung, wie zum Beispiel Vergoldung des Flussfeldes verringern.

$$i = i_0 \left\{ \underbrace{e^{\left(\frac{2\alpha F \Delta U_{Akt}}{RT}\right)}}_{\text{Oxidation}} - \underbrace{e^{\left(\frac{2(1-\alpha) F \Delta U_{Akt}}{RT}\right)}}_{\text{Reduktion}} \right\} \quad (6)$$

i : Stromdichte; i_0 : Austauschstromdichte; α : Durchtrittsfaktor; F : Faradaykonstante; ΔU_{Akt} : Überspannung; R : allgemeine Gaskonstante; T : abs. Temperatur

Die Nichtlinearität des Graphen in Abbildung 4 erklärt sich vornehmlich durch Verluste, die aus der Oberflächenarbeit der Elektronen beim Ein- oder Austritt der Elektrodenoberfläche stammen. Dieser Spannungsabfall wird Aktivierungsüberspannung ΔU_{Akt} genannt. Die Abhängigkeit der Aktivierungsüberspannung von der Stromdichte bei Stromfluss gibt die Butler-Vollmer-Gleichung (6) an. Die Butler-Vollmer-Gleichung beschreibt die Kinetik der Elektrodenreaktion. Für eine Halbzelle ergibt sich die Stromdichte aus den Teilstromdichten von Oxidations- und Reduktionsreaktion an der Anode oder Kathode. Die Exponentialterme in der Butler-Vollmer-Gleichung (6) gehen auf die

Arrhenius-Darstellung der einzelnen Geschwindigkeiten der Elektrodenprozesse zurück. Der erste Term in der Klammer der Butler-Vollmer-Gleichung gibt die Aktivierungsenergie der Oxidationsreaktion, der zweite Term die der Reduktionsreaktion einer Halbzelle wieder. Der Durchtrittsfaktor α gewichtet den Anteil der Reaktionen an der Teilstromdichte. Für eine Wasserstoffelektrode ist der Durchtrittsfaktor in der Regel 0,5.

Für die meisten Elektrodenprozesse ist die Überspannung groß und die Elektrodenreaktion wird nur von einer Teilstromdichte dominiert. So ist zum Beispiel die Geschwindigkeit der Oxidation an der Anode viel größer als die Reduktion ($v_{ox} \gg v_{red}$). Ein Term in der Klammer der Butler-Vollmer-Gleichung (6) kann dann jeweils vernachlässigt werden. Die so vereinfachte Butler-Vollmer-Gleichung lässt sich linearisieren. Die linearisierte Form heißt Tafel-Gleichung (beispielhaft für die Anode in (7)).

$$i = -i_0 e^{\left(\frac{2(1-\alpha)F\Delta U_{Akt}}{RT}\right)} \Rightarrow \Delta U_{Akt} = \frac{2,303RT}{(1-\alpha)2F} \lg i + \frac{2,303RT}{(1-\alpha)2F} \lg i_0 \quad (7)$$

Anode: i: Stromdichte; i₀: Austauschstromdichte; α: Durchtrittsfaktor; F: Faradaykonstante; ΔU_{Akt}: Überspannung; R: allgemeine Gaskonstante; T: abs. Temperatur

Die wichtigste Größe für die Bewertung der Effizienz einer Zellreaktion ist Austauschstromdichte i_0 . Ein kleines i_0 bewirkt einen großen Spannungsabfall bei Belastung. Je größer i_0 ist, desto geringer sind die Verluste durch die Überspannung.

Da in der Austauschstromdichte i_0 die Geschwindigkeitskonstante der Halbzellreaktion enthalten ist, hängt die Austauschstromdichte nicht allein vom Material der Elektrode ab, sondern ebenso von der Temperatur und den Konzentrationen der Reaktanden. Um die Austauschstromdichten i_0 zu erhöhen, sind in Brennstoffzellen eine ganze Reihe an Maßnahmen möglich.

- Verwendung effektiverer Katalysatoren zum Herabsetzen der Aktivierungsenergie
- Einstellen größerer Rauigkeiten der Elektroden zur Vergrößerung der Effektiven Oberfläche.
- Erhöhung der Reaktanten-Konzentration, zum Beispiel durch Verwenden von reinem Sauerstoff.
- Erhöhung des Eingangsdrucks der Reaktanden

Eine Reduktion der Überspannung kann ebenfalls durch eine Erhöhung der Zelltemperatur erreicht werden. Wie man aus Abbildung 4 ersehen kann, nimmt mit steigender Temperatur auch der thermodynamischen Wirkungsgrad ab. Eine

Reduktion der Überspannung ginge demnach mit einer geringeren Effizienz der elektrochemischen Umsetzung einher. In realen Brennstoffzellensystemen überwiegt der Vorteil der niedrigeren Überspannung, so dass der reale theoretische Wirkungsgrad η_{real} in der Regel besser ausfällt als bei einem thermomechanischen Äquivalent derselben Temperatur. So gehören beispielsweise Hochtemperaturbrennstoffzellen oberhalb 700°C, die einen niedrigeren theoretischen Wirkungsgrad besitzen als der entsprechende Carnot-Prozess, durch die geringe Aktivierungsüberspannung an den Elektroden zu den effizientesten Energiewandlern in diesem Temperaturbereich.

Eine weitere Art der Überspannung stellt die sogenannte Diffusionsüberspannung ΔU_{Diff} dar. Sie entsteht, wenn ein Reaktionsmedium an der Oberfläche der Elektrode verarmt und nur durch Diffusion herangeschafft werden kann. Die Stromdichte ist dann limitiert durch den sogenannten Diffusionsgrenzstrom. Die Diffusionsgrenzstromdichte i_D wird durch das erste Fick'sche Gesetz (zu Diffusion siehe auch Abschnitt **2.7.2**) beschrieben.

$$i_D = -\frac{DFp_i}{\delta} \quad (8)$$

*i_D: Diffusionsgrenzstromdichte;; F: Faradaykonstante; D: Fick'scher Diffusionskoeffizient;
p_i: Partialdruck; δ: Diffusionsstrecke (in Lösung Nernst'sche Diffusionsschicht)*

Die Verluste durch die Transportüberspannung machen sich erst bei hohen Stromdichten bemerkbar, da dann die Medien nicht schnell genug an den Katalysator transportiert werden können (siehe auch Abbildung 4). Transportverluste können auch auftreten, wenn die GDL sich mit flüssigem Wasser vollsaugt und der Gastransport durch das flüssige Wasser behindert wird.

Es gibt im Brennstoffzellenbetrieb Spannungsverluste, die nicht zu der Überspannung gerechnet werden, weil sie auf keiner Hemmung des Transports beruhen. Nicht zur Überspannung gehörend, aber in der Bestimmung der Überspannung immer enthalten, ist der sogenannte „Crossover“. Der „Crossover“ bezeichnet den Verlust von Reaktionsteilnehmern, der beim Durchtritt von Reaktionsgasen durch die Membran entsteht. Ein Durchtritt durch die Membran kommt einem internen Kurzschluss gleich²³.

2.3 Ionenleitfähigkeit der Membran

Im Abschnitt **2.1** wurden die verschiedenen Überspannungen eingeführt. Die Spannungsabfälle durch die Überspannung stellen lastabhängige Verlustwiderstände der Brennstoffzelle dar. Da es sich bei den Verlusten durch die Überspannung um Transportphänomene handelt, sind sämtliche Überspannungen neben dem Ladungs- und Stofftransport zusätzlich von dem ionischen Transport

die Sulfonsäuregruppen ein stabiles Anhydrid bilden. Die Anhydride verschlechtern zusätzlich die mechanische Festigkeit der Membran. Dieser Vorgang wird hygrothermale Alterung^{28,29} genannt.

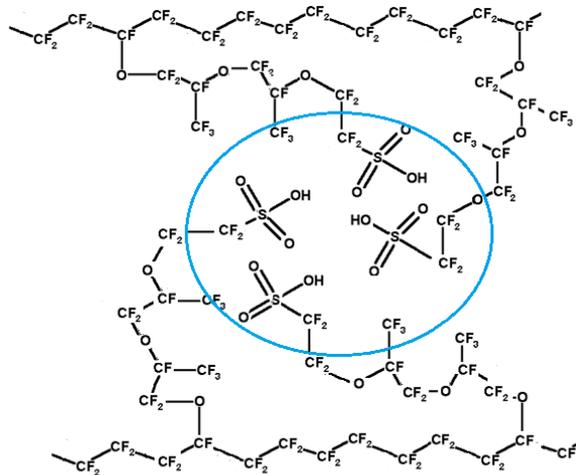


Abbildung 6: Exemplarischer Ausschnitt aus dem Molekülgerüst einer Brennstoffzellmembran. Blau eingekreist sind die polaren Sulfonsäuregruppen, die eine hydrophile Domäne bilden

Je größer die Anzahl der eingebrachten Sulfonsäuregruppen ist, desto geringer ist die mechanische Festigkeit. Daher bestimmt die Anzahl der Sulfonsäuregruppen die minimal mögliche Membranstärke. Da geringe Materialstärken bei gleichzeitiger hoher Sulfonsäuredichte den Innenwiderstand der Membran erniedrigen, wird von den Membranherstellern versucht dünne Membranen mit gleichbleibender mechanischer Festigkeit herzustellen. Diese werden dann meist mit Füllstoffen mechanisch stabilisiert. Füllstoffe sind unter anderem Zeolithe, anorganische Oxide³⁰ oder PTFE-Stützgerüste. Auch Komposite³¹, Lamine oder Copolymere mit mechanisch stabileren Polymeren werden für eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften eingesetzt (zum Beispiel AciplexTM (Asahi Kasei)³², FlemionTM (Asahi Glass)^{33,34}).

Zahlreiche Hersteller bieten PFSA-Polymere an, die sich vornehmlich durch unterschiedliche Konstitution der sulfonierten Seitenketten unterscheiden. Gängige Produkte aus reinem PFSA sind FumionTM (Fumatec), Membrane C (Chlorine Engineers), DowTM (Dow Chemicals), Gore SelectTM (Gore), NeoseptaTM (Tokuyama) und die PFSA-Membranen der Firma 3m⁸. Als eine Art Standard kann jedoch das seit den sechziger Jahren von der Firma DuPont hergestellte NafionTM angesehen werden³⁵.

Unter hohem Druck lässt sich NafionTM in einer Alkohol-Wassermischung lösen³⁶. Daher sind neben den gängigen Handelsformen als Membrane, Folien, Pellets oder Pulver auch 5% alkoholische Lösungen auf dem Markt erhältlich. Die PFSA-

Membranen für Brennstoffzellen werden durch Ausgießen dieser alkoholischen Lösung (solution-cast-Verfahren)⁸ hergestellt. Alternativ kann eine Membran auch durch Schmelzextrudieren³⁷ (extrusion-cast-Verfahren) der fluorierten PFSA-Vorstufe (siehe Abbildung 5) und anschließende Hydrolyse der Folie in Natronlauge hergestellt werden. Dieses Verfahren wird aber seltener angewendet. Gleichmäßigere Ergebnisse werden in der Regel mit dem „solution cast“-Verfahren erzielt.

Die Beschaffenheit einer PFSA-Membran wird durch eine dreistellige Nummer im Namen kodiert. Die ersten beiden Ziffern dieser Zahl bezeichnen ein Hundertstel des Äquivalenzgewichts. Das Äquivalenzgewicht M_{EW} ist definiert als der Kehrwert der Ionenaustauschkapazität und bildet sich aus dem Quotient des Trockengewichts ρ_{dry} des Polymers (ρ_{dry} (NafionTM)= 1,970g/cm³) mit der Anzahl der Mole von Sulfonsäuregruppen.

Die letzte Zahl im Namen gibt die nominelle Dicke der trockenen Membran in „mil“ an. Ein „mil“ bezeichnet ein Tausendstel Inch und entspricht einer Länge von 25,4µm. Bei einer Nafionmembran N117 handelt es sich demnach um eine etwa 175µm dicke Membran mit einem Äquivalenzgewicht von 1100g trockenem Polymer pro mol $-SO_3^-$ -Gruppen.

Neuere Generationen von NafionTM-Membranen beginnen mit einer 2. Die 2 bezeichnet, dass es sich bei diesem Ionomer um ein Polymer mit chemisch stabilisierten Endgruppen handelt. Für die Abschätzung des Äquivalenzgewichtes dieser Membranen wird die 2 gedanklich durch eine 1 ersetzt.

Mit der Angabe des Äquivalentgewichtes M_{EW} lässt sich der Wassergehalt λ der Membran aus einer Differenzwägung zwischen trockener und befeuchteter Membran ermitteln. Der Wassergehalt λ ist eine relevante Größe bei der experimentellen Bestimmung von Sorptionsisothermen (Kapitel 2.5).

$$\lambda = \frac{n_{H_2O}}{n_{SO_3^-}} = \frac{M_{EW}}{M_{H_2O}} \left(1 - \frac{\rho_{dry}}{\rho_{wet}} \right) \quad (9)$$

λ : Wassergehalt; n_{H_2O} : Stoffmenge Wasser; $n_{SO_3^-}$: Anzahl der Mole Sulfonsäuregruppen im Polymer; M_{EW} : Äquivalentgewicht, M_{H_2O} : Molare Masse Wasser; ρ_{dry} : Trockengewicht; ρ_{wet} : Flächengewicht des befeuchteten Polymers

Wie schon eingangs erwähnt, bewirkt ein hoher Wassergehalt λ in der Membran eine niedrige Überspannung für den Transport der am Katalysator gebildeten H^+ -Teilchen. Der ionische Transport von H^+ -Ionen kann prinzipiell nach zwei Transportmechanismen erfolgen, die in Abbildung 8 schematisch dargestellt sind.

Beim Vehikel-Mechanismus passieren die H^+ -Ionen als individuelle Hydronium-Ionen die Membran. Je nach Wassergehalt der Membran kann der Vehikel-Mechanismus auch durch höhere Oxoniumionen (Abbildung 7) erfolgen.

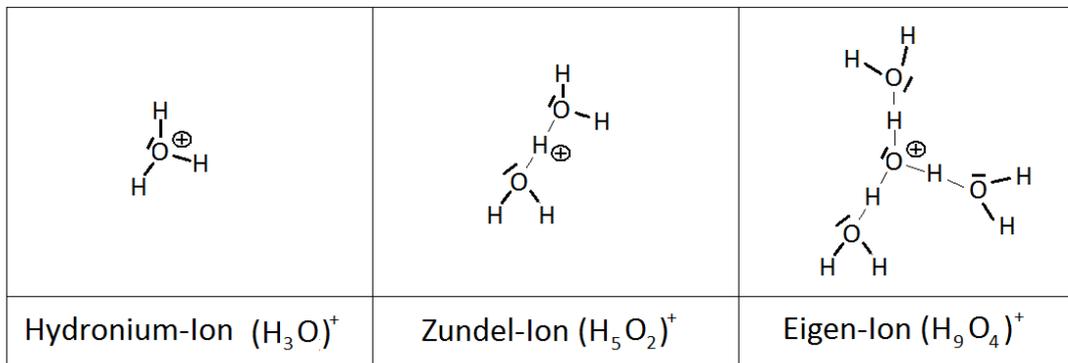


Abbildung 7: Chemische Struktur der Oxidaniumionen, links: Hydronium-Ion; Mitte: Dioxidanium-Ion, auch Zundel-Ion genannt; rechts: Tetraoxidanium-Ion, auch Eigen-Ion genannt

Beim Grotthus-Mechanismus, auch „hopping“- oder „Tunnel“-Mechanismus genannt, wandert das H^+ -Ion durch die Änderung von Bindungen. Wie in Abbildung 8 dargestellt, erfolgt die Protonenübergabe über die Wasserstoffbrückenbindungen.

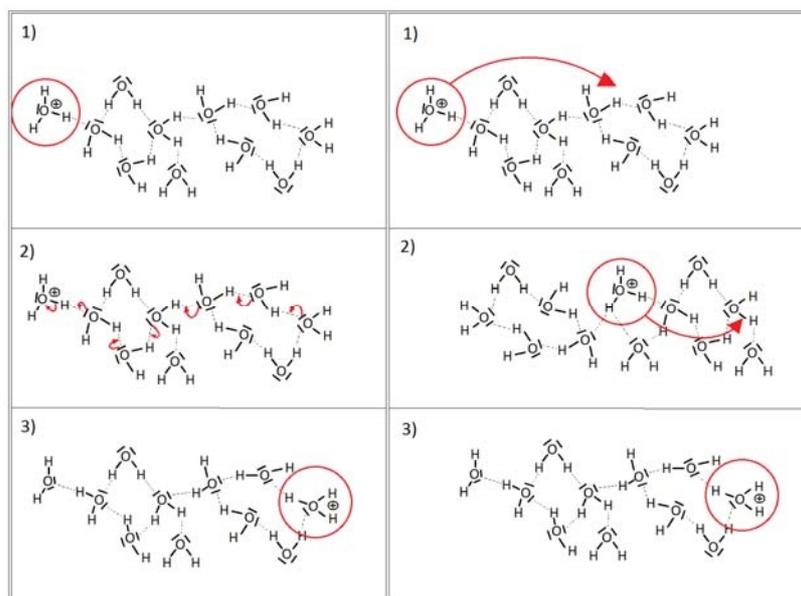


Abbildung 8: Transportmechanismen von H_3O^+ -Ionen in der Membran; Links: Grotthus-Mechanismus; Rechts: Vehikel-Mechanismus

Da alle Wassermoleküle mit Wasserstoff-Brückenbindungen miteinander vernetzt sind, kann das H^+ -Ion über Änderungen der Bindungsverhältnisse wandern. Den Wanderungsmechanismus nennt man deshalb strukturelle Diffusion. Der Grotthus-Mechanismus³⁸ wird für die Erklärung der, im Gegensatz zu anderen Ionen,

ungleich höheren Ionenwanderungsgeschwindigkeit der solvatisierten Protonen ($315 \text{ S cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) herangezogen.

Welche Art des Transports überwiegt und wie viel Wasser durch die Membran elektroosmotisch verschleppt wird, hängt vom Wassergehalt λ der Membran ab. Der Wassergehalt in der Membran bestimmt nicht nur den pH-Wert im Polymer, sondern auch die Gestalt der hydrophilen Transportwege in der Membran.

Der Transport des Hydroniumions erfolgt entlang der dissoziierten Sulfonsäuregruppen im Polymer. Die Sulfonsäuregruppen bilden hydrophile Domänen in dem hydrophoben Gerüst des Fluorpolymers aus (Abbildung 6), die Wassermoleküle binden.

Über die Morphologie dieser Domänen existieren mehrere Modellvorstellungen. Allen Modellen gemeinsam ist die Erklärung für die Entstehung der Domänenstruktur. Nach der gängigen Vorstellung bilden sich bei den Membranen, die nach dem „solution cast-Verfahren“ hergestellt werden, in der Polymerlösung inverse Mizellen aus. Durch die Mizellen werden hydrophobe von hydrophilen Bereichen voneinander separiert. Nach Verdampfen des Lösungsmittels, bleiben die inversen Mizellen in den Strukturen des Polymernetzwerkes erhalten.

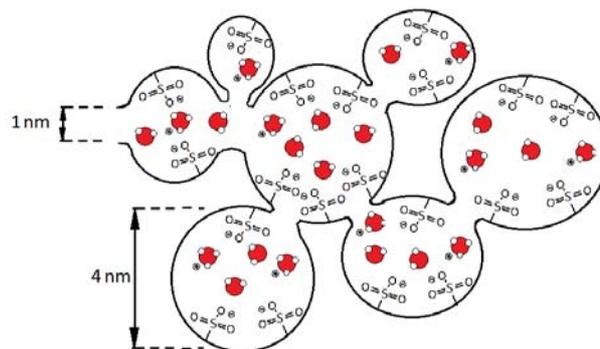


Abbildung 9: Cluster-Netzwerk-Modell nach Gierke³⁹. Abgebildet ist das Netzwerk mit den um die 4nm großen hydrophilen Clustern. Die Cluster sind durch etwa 1nm große Kanäle miteinander verbunden.

Nach dem Cluster-Netzwerk-Modell von Gierke³⁹ bilden sich in der Lösung sphärische Mizellen aus. Diese stellen eine Vorstufe der kugelförmigen Cluster dar. Die Außenwände der Cluster bestehen, entsprechend ihrer mizellaren Vorstufe, aus den dissoziierten negativ geladenen Sulfonsäuregruppen. Im Inneren des Clusters befinden sich Wasser und die positiven Hydroniumionen. Nach Gierkes Modell sind die etwa 4nm großen hydrophilen Cluster durch 1 nm große Poren miteinander verbunden (Abbildung 9). Die Kanäle zwischen den hydrophilen Domänen bilden ein geschlossenes Netzwerk und sorgen für den ionischen Transport.

Bei dem Modell von Yeager & Steck⁴⁰ handelt es sich um ein weniger idealisiertes Modell der hydrophilen Domänen als beim Gierke-Modell. Die hydrophilen Cluster bestehen hier nicht aus sphärischen Domänen, sondern haben eine taschenartige Gestalt (Abbildung 10). Je nach dem lokalen Gehalt der Sulphonsäuregruppen werden in dem Modell die hydrophilen Bereiche mit hohem Anteil an Sulfonsäuregruppen und hydrophobe Bereiche mit einem niedrigen Anteil definiert. Ein weiterer Bereich markiert das Grenzgebiet, in dem wenige Sulfonsäuregruppen vorliegen und welcher weniger gequollen ist.

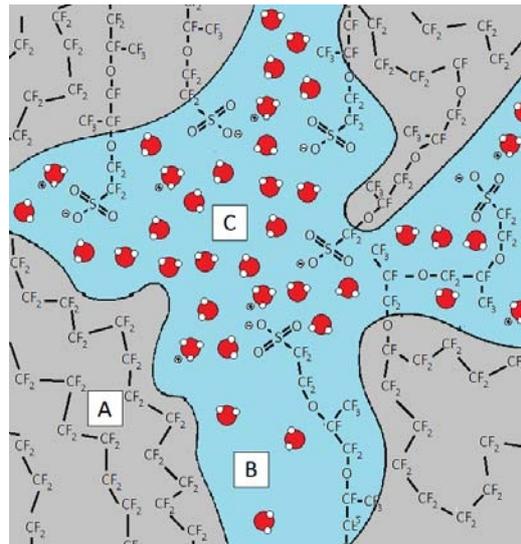


Abbildung 10: Modell der Nafion-Membran nach Yeager & Steck⁴⁰, Bereich A: hydrophobe Domäne; Bereich B: Gebiet mit geringem Wasseranteil C: hydrophile Domäne

Das Fibrillarmodell⁴¹, welches auf der Auswertung von Röntgen- und Neutronenkleinwinkelstreuungen (SAXS /SANS) an hydratisiertem NafionTM beruht, geht von Stäbchen oder Zylindermizellen als Ausgangsstruktur aus. Sie bilden in der späteren Polymermatrix eine gestreckte Mikrostruktur aus zylinderförmigen Kanälen. Die einzelnen Kanäle setzen sich radialsymmetrisch aus sechs bis acht Polymersträngen zu einer Fibrille zusammen. Das Rückgrat des Polymers bildet dabei eine helikale Struktur aus, bei der die hydrophilen Seitengruppen in das Innere der Kanalstruktur weisen.

Neuere Modelle, wie zum Beispiel das Modell von Schmidt-Rohr & Chen⁴², gehen von ähnlichen kanalartigen Morphologien wie das Fibrillarmodell aus, nur dass sich in diesem Modell die Mikrokanäle parallel durch das Polymer ziehen. Die Mikrokanäle besitzen einen Durchmesser von 1,8 bis 3,5 nm. Zwischen den phasenseparierten Mizellen befinden sich hydrophobe Bereiche, in denen kristalline PTFE-Bereiche von etwa 50nm Durchmesser eingebettet sind. Die kristallinen Bereiche im Polymer sorgen für die mechanische Stabilität des Polymers.

Das Modell von Weber und Newman⁴³ stellt eine Erweiterung von Gierkes Cluster-Netzwerk-Modells dar. Bei geringeren Wassergehalten bilden sich um die

Sulfonsäuregruppen zunächst isolierte kugelförmige Cluster aus, die mit steigendem Wassergehalt anschwellen. Bei Wassergehalten nahe der Sättigung kollabieren die Cluster zu kanalartigen Strukturen, wie sie das Fibrillar-Modell vorsieht. Ein weiteres Indiz für den Übergang vom Cluster-Netzwerk- in das Fibrillar-Modell mit zunehmenden Wassergehalt λ findet sich auch bei Gruger et al⁴⁴. Er beobachtet mit steigendem Wassergehalt Banden im ATR-IR-Spektrum, die der Ausbildung helikaler Strukturen im Polymer-Rückgrat zugeordnet werden können. Die helikalen Strukturen des Polymerrückgrats sind ein Merkmal der Fibrillar-Struktur der hydrophilen Kanäle.

Die Änderung von der Clustermorphologie zu durchgezogenen Kanälen mit zunehmenden Wassergehalt lässt sich ebenfalls in der geänderten Leitfähigkeit verfolgen⁴⁵(Abbildung 10).

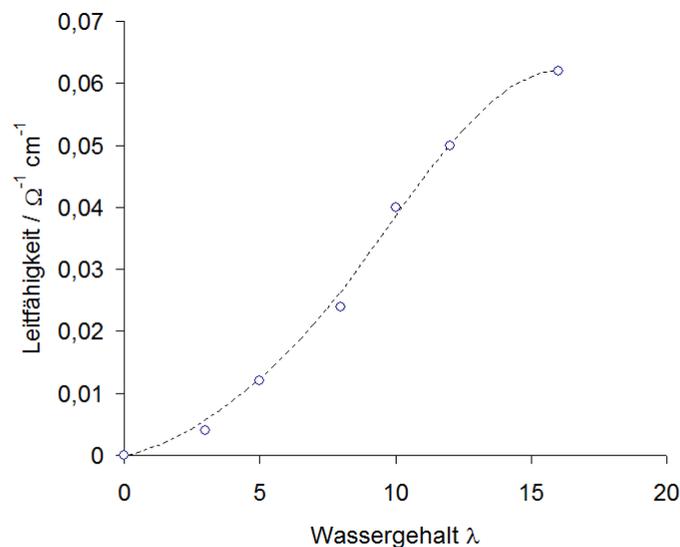


Abbildung 11: Leitfähigkeit von Nafion 117 nach Kreuzer³⁸, (bestimmt nach isopiestic Methode)

Bei einer ausgetrockneten Membran befinden sich zwischen 1 und 1,5 Wassermoleküle lokalisiert an jeder Sulfonsäuregruppe ($\lambda \approx 1,5$). Die daraus resultierende Leitfähigkeit ist marginal und deutet auf isolierte Hydroniumioncluster hin. Nur eine geringe Menge freier Wassermoleküle, die nicht an der Sulfonsäuregruppe lokalisiert sind, sorgt für den Ladungstransport.

Ab $\lambda \leq 6$ steigt die Leitfähigkeit stark an. Ab hier verbinden sich die einzelnen Cluster, und eine kontinuierliche Phase mit beweglichen Wasser-Ionen bildet sich aus. Ab einem Wassergehalt von 15 Wassermolekülen pro Sulfonsäuregruppe wird die Änderung der Leitfähigkeit geringer. Das Polymer ist ab diesem Wassergehalt vollständig gequollen und nähert sich der Ionenleitfähigkeit der freien hydratisierten Säure an.

Im übernächsten Abschnitt (Abschnitt 2.5) wird der Wassergehalt der Membran bei verschiedenen relativen Feuchten als sogenannte Sorptionsisotherme beschrieben.

Isothermen geben das Gleichgewicht der Belegung von festen Plätzen auf einer Oberfläche an. Da der Wassergehalt eine Eigenschaft des Bulkmaterials und nicht der Oberfläche ist, scheint die Verwendung einer Isotherme für die Bestimmung des Wassergehaltes zunächst ein Widerspruch zu sein. Bei genauerer Betrachtung aber und unter Einbeziehung der oben eingeführten Modelle für die Membranomorphologie von PFSA-Membranen, stellen die lokalisierten Sulphonsäuregruppen feste Plätze dar, die entsprechend Abbildung 12 von Wassermolekülen belegt werden können.

Im trockenen Polymer liegen mit den 1 bis 2 Wassermolekülen noch isolierte Sulphonsäuregruppen vor. Die ersten 3 bis 5 Wassermoleküle pro Sulphonsäuregruppe ($\lambda = 3 - 5$) ergeben in NafionTM 117 gemäß der Interpretation Fimrites⁴⁶ eine erste Koordinationssphäre um die freien Sulphonsäuregruppen.

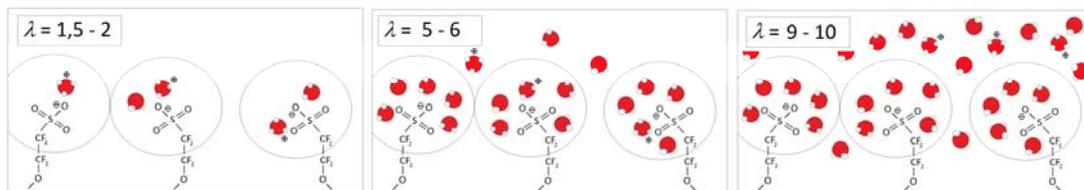


Abbildung 12: Darstellung der Belegung der Sulfonsäuregruppen mit Wassermolekülen in NafionTM N117 bei $\vartheta=30^{\circ}\text{C}$ nach Fimrite^{47,46}; $\lambda = 1,5 - 2$: trockenes Polymer, die Wassermoleküle liegen überwiegend als lokalisiertes H_3O^+ -Ion an der Sulfonsäuregruppe vor; $\lambda = 5 - 6$: erste Koordinationssphäre besetzt. Der Hauptteil der H_3O^+ -Ionen ist noch an der SO_3^- -Gruppe lokalisiert; $\lambda = 9 - 10$: die erste Koordinationssphäre besteht ausschließlich aus Wasser, welches die SO_3^- -Gruppe abschirmt. Die H_3O^+ -Ionen sind frei beweglich. Die Wassergehalte gelten für eine NafionTM-Membran mit einem Äquivalenzgewicht von 1100 g mol^{-1} .

Bei der weiteren Belegung ($\lambda \geq 6$) werden höhere Koordinations-Sphären um die Sulfonsäuregruppe gebildet. Dies entspricht in einem Isothermen-Modell einer Mehrfachbelegung der Sorptionsplätze.

Da die erste Koordinationssphäre einen abschirmenden Effekt auf die Ladung der Sulphonsäuregruppe hat, werden die Hydronium-Ionen in der zweiten Koordinations-Sphäre weniger stark gebunden. Als Folge steigt die Beweglichkeit des Wassers und der Hydronium-Ionen. Der ansteigende Kapillardruck sorgt für ein Aufbrechen der Cluster. Die zunächst noch isolierten Cluster beginnen im Membranmaterial Kanäle auszubilden. Dies macht sich in einem Anstieg der Leitfähigkeit bemerkbar, wie in Abbildung 11 dargestellt ist.

Ab einem Wassergehalt von 15 bis 16 Wassermolekülen ist die NafionTM-Membran vollständig mit Wasser gesättigt. Dies ist auch der Maximalwert für den Wassergehalt, den man bei Sorption aus der Gasphase erreichen kann.

2.4 Wassergehalt der Polymermembran

In dieser Arbeit wird der lokale Wasserhaushalt der Membran untersucht. Da mit der Raman-Spektroskopie nur der Wassergehalt im Gasraum bestimmt wird, benötigt man Gleichungen, die das Sorptionsgleichgewicht zwischen der Membran und der darüberliegenden Gasphase beschreiben. Eine wichtige Größe für die Korrelation von Membranfeuchte mit der darüberliegenden Atmosphäre ist die Aktivität des Wassers in der Membran. Normalerweise wird das Gleichgewicht zwischen einer Flüssigkeit und der darüberliegenden Atmosphäre über das Henry-Gesetz (10) beschrieben.

$$a_1 = k_H \frac{P_{H_2O}}{P_{sat}} \quad (10)$$

a₁: Aktivität des gelösten Stoffes; k_H: Henrykoeffizient; p_{H₂O}: Dampfdruck des Wassers, p_{sat}: Sättigungsdampfdruck

Das Henrygesetz beschreibt einen linearen Verlauf der Aktivität des gelösten Stoffes mit seinem Anteil in der darüberliegenden Gasphase. Handelt es sich bei dem Lösungsmittel um ein Polymer, so ist die Beweglichkeit des gelösten Stoffes durch die Physisorption der Moleküle an die Polymerketten eingeschränkt. Die Folge ist eine nichtlineare Aktivität der gelösten Moleküle im Polymer. Dieser Effekt wird von der Flory-Huggins Theorie berücksichtigt. Die Aktivität wird in dieser Theorie aus einer statistischen Beschreibung einer Mischungsentropie von Polymer und Lösungsmittel hergeleitet.

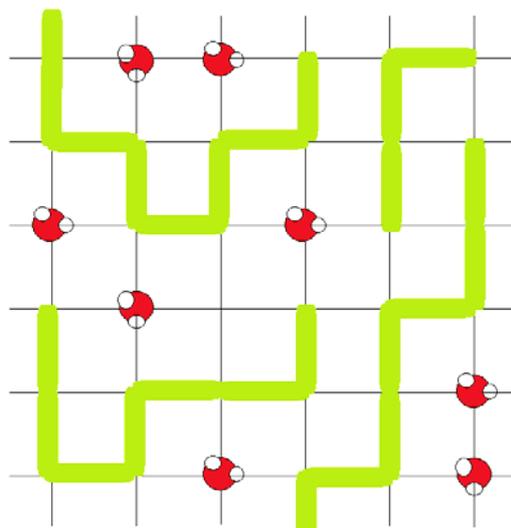


Abbildung 13: Virtuelle Gitterplätze des Lösungsmittels in einer Polymermatrix nach dem Modell von Flory-Huggins; grün: Polymerketten, rot: Lösungsmittel (Wassermoleküle)

Nach der Flory-Huggins-Theorie besetzen Lösungsmittelmoleküle Gitterplätze einer gedachten Polymermatrix, wie sie schematisch in Abbildung 13 dargestellt ist. In dem Modell werden den Monomereinheiten der Polymerkette und dem Lösungsmittel gleiche räumliche Gitterpositionen und demnach gleiche Volumenanteile zugewiesen. Die Mischungsentropie wird aus der Anzahl der Anordnungsmöglichkeiten von Polymer und Matrix auf diesem festen Gitter errechnet. Für die Berechnung der Mischungsentropie werden keine Wechselwirkung und nur eine Einfachbesetzung der Gitterplätze angenommen.

$$S = k_B \ln \Omega \quad \text{mit} \quad \Omega = \frac{1}{n_2!} \prod_{i=1}^{n_2} \nu_i \quad (11)$$

S: Entropie eines Einzelmoleküls; k_B : Boltzmannkonstante; Ω : Anzahl der Anordnungsmöglichkeiten der Teichen auf Gitterplätzen; n_2 : Anzahl der Polymerketten, Anzahl der Anordnungsmöglichkeit der i-ten Polymerkette;

Die Entropie eines Gitterplatzes (Lösungsmittelmoleküls) berechnet sich also allein aus der kombinatorischen Anzahl der Konfigurationen auf den Gitterplätzen (11). Die Anzahl der Anordnungsmöglichkeiten erniedrigt sich mit steigendem Polymerisationsgrad. Je länger also die Polymerketten sind, umso kleiner ist die Anzahl der Anordnungsmöglichkeiten auf den gedachten Gitterplätzen. Die Mischungs-Entropie ergibt sich dann nach Anwendung von einigen Näherungen (z.B. Stirling'scher Näherung) und Ersetzen der Gitterplätze durch den Volumenbruch zu:

$$S_M = -R \left[\phi_1 \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{N} \ln \phi_2 \right] \quad (12)$$

S_M : Mischungs-Entropie bezogen auf 1 mol; R: allgemeine Gaskonstante; ϕ_1 : Volumenbruch Lösungsmittel; ϕ_2 : Volumenbruch Polymerkette; N: Polymerisationsgrad

Die Wechselwirkung zwischen dem Polymer und dem Lösungsmittel wurde in der Formulierung der Entropie nicht berücksichtigt, da die Entropie allein vom Grad der Unordnung zwischen Polymer und Lösungsmittel abhängt. Die Wechselwirkungsenergie ist in der Mischungs-Enthalpie ΔH_M enthalten. Die Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Polymer wird in der Formulierung der Mischungs-Enthalpie ΔH_M (13) in dem Wechselwirkungsterm χ wiedergegeben. Der Wechselwirkungsterm χ wird Flory-Huggins-Koeffizient genannt.

$$\Delta H_M = RT\chi\phi_1\phi_2 \quad \text{mit} \quad \chi = \frac{(z-2)\Delta w(T)}{k_B T} + \text{konst} \quad (13)$$

H_M : Mischungs-Enthalpie bezogen auf 1 mol; R: allgemeine Gaskonstante; ϕ_1 : Volumenbruch Lösungsmittel; ϕ_2 : Volumenbruch Polymerkette; Δw : Wechselwirkungsenergie(Funktion der

Temperatur); k_B : Boltzmannkonstante, $(z-2)$: Zahl der Koordinationsmöglichkeiten zwischen Polymer und Lösungsmittel, darin ist z die Anzahl der Koordinationsstellen

Der Wechselwirkungsterm χ beschreibt, inwieweit sich Lösungsmittel und Polymermembran auf molekularer Ebene anziehen oder abstoßen. Nach der Gibbs'schen Formel kann dann aus den Änderungen der Mischungs-Enthalpie ΔH_M und – Entropie ΔS_M die Änderung der freien Mischungs-Enthalpie ΔG_M erhalten werden.

$$\Delta G_M = RT \left[\phi_1 \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{N} \ln \phi_2 + \chi \phi_1 \phi_2 \right] \quad (14)$$

G_M : freie Mischungs-Enthalpie bezogen auf 1 mol; R : allgemeine Gaskonstante; T : absolute Temperatur; ϕ_1 : Volumenbruch Lösungsmittel; ϕ_2 : Volumenbruch Polymerkette; N : Polymerisationsgrad; χ : Wechselwirkungsterm

Die Verwendung von Volumenbrüchen im Modell mag zunächst unhandlich erscheinen. Da das Modell aber kleine Volumenänderung durch Quellung berücksichtigt, kann in erster Näherung mit den Ausgangsvolumina der Reinkomponenten gerechnet werden.

Um aus der freien Mischungs-Enthalpie nach dem Flory-Huggins-Modell die Aktivitäten des Lösungsmittels zu berechnen, muss der Gleichgewichtsfall betrachtet werden. Ist das gequollene Polymer in einem Gleichgewicht, wird die freie Mischungs-Enthalpie $\Delta G_M = 0$. Die Gleichung (14) lässt sich dann wie folgt umformen:

$$a_1 = \phi_1 \exp \left[\left(1 - \frac{V_1}{V_2} \right) \phi_2 + \chi \phi_2^2 \right] \quad (15)$$

a_1 : Aktivität des Lösungsmittel in Polymermatrix; V_2 : Volumen des Lösungsmittels; V_1 : Volumen der Polymermatrix; ϕ_2 : Volumenbruch Lösungsmittel; ϕ_1 : Volumenbruch Polymerkette; χ : Wechselwirkungsterm

Da die Lösungsmittelmoleküle im Modell der Flory-Huggins Theorie auf festen Gitterplätzen liegen, berücksichtigt die Theorie nicht die Volumenzunahme durch Quellung. Um dieses Phänomen zu berücksichtigen, kann die Gleichung (15) modifiziert werden. Dazu wird die Gleichung um einen Quellungsterm erweitert, der das Verhalten des Polymers bei Quellung korrigiert. Handelt es sich um ein quervernetztes Polymer, geht der Vernetzungsgrad (V_1/V_c) in den Quellungsterm mit ein.

$$a_1 = \phi_1 \exp \left[\phi_2 + \chi \phi_2^2 + B \frac{V_1}{V_c} \phi_2^{1/3} \right] \quad \text{mit} \quad B = \frac{1}{2} n_c \quad (16)$$

a_1 : Aktivität des Lösungsmittel in Polymermatrix; V_1 : Volumen der Polymermatrix; ϕ_1 : Volumenbruch Lösungsmittel; ϕ_1 : Volumenbruch Polymerkette; χ : Wechselwirkungsterm; n_c : mittlere Anzahl der Momomereinheiten zwischen den Vernetzungen; V_c : molares Volumen der unvernetzten Monomereinheiten

Im Gleichgewicht sind die Aktivität des Polymers und die Aktivität des darüber liegenden Dampfes identisch. Man kann also aus dem Dampfraum über dem Polymer auf die Aktivität im Polymer schließen. Im Falle einer NafionTM-Membran also auf den Volumengehalt des Wassers in der Membran.

$$\Rightarrow \text{im Gleichgewicht : } \phi_1 = \frac{1}{\underbrace{\exp\left[\phi_2 + \chi\phi_2^2 + B\frac{V_1}{V_c}\phi_2^{1/3}\right]}_{\text{Henry-Koeffizient}}} \cdot \frac{p_{H_2O}}{p_{sat}} \quad (17)$$

ϕ_1 : Volumenbruch Lösungsmittel; p_{H_2O} : Dampfdruck des Wassers; p_{sat} : Sättigungsdampfdruck des Wassers; V_1 : Volumen der Polymermatrix; ϕ : Volumenbruch Polymerkette; χ : Wechselwirkungsterm; n_c : mittlere Anzahl der Momomereinheiten zwischen den Vernetzungen; V_c : molares Volumen der unvernetzten Monomereinheiten

Wären Wechselwirkungsterm χ und Polymervolumen ϕ_1 konstant, so wäre die Aktivität des Wassers im Polymer linear mit dem Dampfdruck des darüber liegenden Gasraumes verknüpft. Die Gleichung (17) besitzt demnach die Form eines modifizierten Henry-Gesetzes (10). Den durch die Flory-Huggins-Theorie erzeugten Koeffizienten nennt man daher auch Henry-Koeffizienten⁴⁸.

2.5 Sorptionsisothermen

Der Nachteil der Flory-Huggins-Theorie ist die Angabe des Wassergehalts als Volumenanteil³⁴. Der Volumenanteil ist eine schwer zugängliche Größe, da für eine Umrechnung des Volumenanteils in Molenbrüche für jeden Wassergehalt der Membran die Gesamtdichte des gequollenen Polymers bekannt sein muss. Der Vorteil der Flory-Huggins-Theorie ist die Bestimmung des Wassergehaltes aus rein thermodynamischen Größen. Die im Flory-Huggins-Koeffizienten enthaltene Temperaturabhängigkeit ermöglicht die Berechnung des Wassergehalts für jeden Temperaturbereich bis zum Erweichungspunkt des Polymers (bei Nafion 111°C²⁶).

Um die Verwendung von Volumenbrüchen zu umgehen, wird der Wassergehalt der Membran in der Regel durch eine Sorptionsisotherme angegeben. In der Regel werden empirisch gewonnene Sorptionsisothermen angegeben. Empirische Sorptionsisothermen beschreiben den Wassergehalt λ in der Membran abhängig vom Wassergehalt der umgebenden Atmosphäre (Abbildung 14). Für die Ermittlung der Sorptionsisotherme werden in einem Gasraum definierte Feuchten eingestellt und aus der Gewichtszunahme der Membran der Wassergehalt λ nach Gleichung (9) bestimmt. Die so gewonnene Isotherme nennt man isopiestiche Isotherme. Bei einer realen Isotherme kann an der Membran auch flüssiges Wasser auftreten. Die Sorption durch flüssiges Wasser verursacht einen höheren Wasseranteil λ in der

Membran, wie am Graphen der Isotherme nach Meier et al (Abbildung 14) ersichtlich ist. Dieses Phänomen wird Schoeder's Paradoxon^{49,50} genannt.

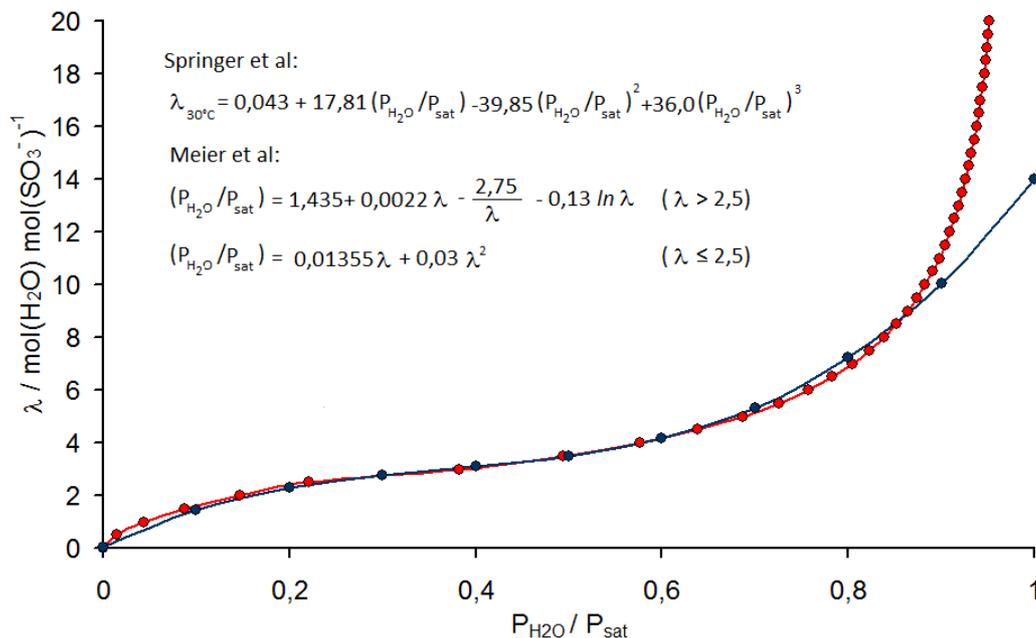


Abbildung 14: empirisch ermittelte Sorptionsisothermen von Nafion™ N117 ; rot: nach Meier et al.⁵¹ (reale Isotherme; ϑ nicht angegeben); blau: nach Zawodzinski et al.⁵² (isopiestic Isotherme; $\vartheta = 30^\circ\text{C}$)

Das Paradoxon beschreibt die thermodynamische Unvereinbarkeit des Auftretens zweier unterschiedlicher Sorptionsgleichgewichte bei identischen chemischen Potentialen der Flüssigkeit und des gesättigten Dampfes^{53,54}. Eine plausible Erklärung für das Auftreten des Schoeder Paradoxon liegt in der Oberflächenbeschaffenheit des Nafion™.

Nafion™ enthält Oberflächenporen, die in der Größe von einigen Nanometern liegen. Bei der Sorption mit flüssigem Wasser füllen sich im Gegensatz zur isopiestic Sorption diese Nanokapillaren. Das Polymer hat deshalb faktisch einen höheren Wassergehalt als das isopiestic äquilibrierte Polymer.

Ein Hinweis für diese Erklärung des Schroeder Paradoxon liefern Sorptionsisothermen mit thermisch vorbehandelten Proben. Nach einer Wärmebehandlung des Polymers nahe des Erweichungspunktes (bei Nafion 111°C²⁶) schließen sich die Oberflächenporen des Polymers²⁶. Bei Nafionproben, die dieser thermischen Vorbehandlung unterzogen wurden, tritt kein Schröder Paradoxon auf^{55, 56}.

Einfache analytische Modelle für die Sorption können die nach der isopiestic Methode gewonnenen Isothermen nicht exakt wiedergeben. Daher haben Modelle für die Sorption streng genommen nur Gültigkeit bis etwa 40% relative Luftfeuchtigkeit. Gängige Modelle für die Beschreibung von Sorptionsisothermen

sind die Modelle von Langmuir und das Modell nach Brunauer, Emmet und Teller, im Folgenden BET genannt.

Das Modell von Langmuir sieht nur die Einfachbelegung der ersten Koordinationssphäre vor. Der Wassergehalt errechnet sich dann nach Gleichung (18).

$$\lambda = \lambda_{\max} k_L \frac{\frac{p_{H_2O}}{p_{\text{sat}}}}{1 + k_L \frac{p_{H_2O}}{p_{\text{sat}}}} \quad (18)$$

λ : Wassergehalt [mol H₂O/mol -SO₄-Gruppe]; λ_{\max} : Wassergehalt bei maximaler Beladung der -SO₄-Gruppen; k_L : Langmuir-Sorptionskoeffizient; p_{H_2O} : Dampfdruck des Wassers; p_{sat} : Sättigungsdampfdruck

In Abbildung 15 kann man erkennen, dass eine Isotherme nach Langmuir tatsächlich den Verlauf bis zu einem Wasseranteil von 0,4 (≡ 40% rel. Feuchte) exakt wiedergibt.

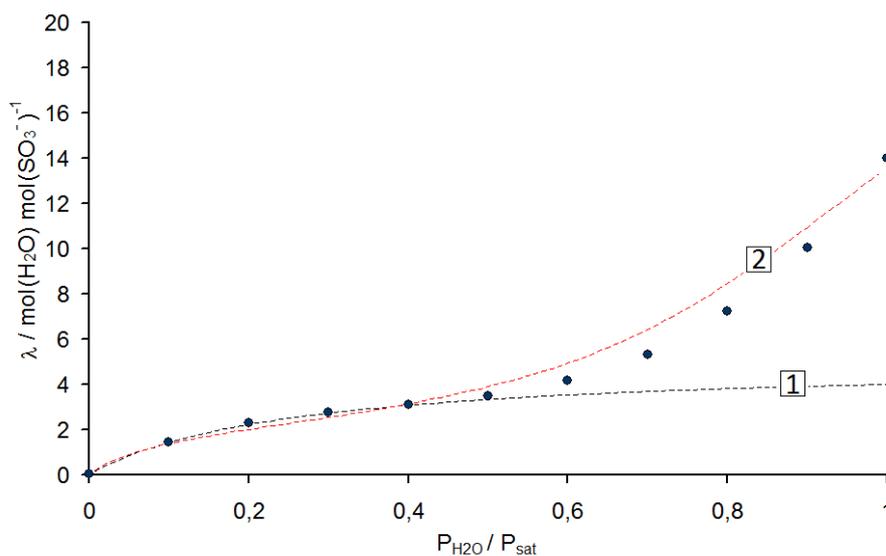


Abbildung 15: empirische Sorptionsisotherme nach Springer et al.⁵⁷, 1: Sorptionsisotherme nach Langmuir (hier: $\lambda_{\max}=5$, $k_L=4$); 2: Sorptionsisotherme nach Brunauer, Emmet und Teller (hier: $\lambda_{\text{Langmuir}}=2,1$, $k_{\text{BET}}=13$, $n=12$)

Um die Mehrfachbelegung der Sulfonsäuregruppen beschreiben zu können, wird das Modell von Langmuir erweitert. Die gängigste Erweiterung des Langmuir'schen Modells stellt das BET-Modell dar, welches für eine endliche Belegung mit n -Sorbatschichten in Gleichung (19) wiedergegeben ist. Wie man in Abbildung 15 sehen kann, gibt das BET-Modell das Ansteigen der Isotherme ab $\lambda = 4$ bei Mehrfachbelegung der isopiestic ermittelten Sorptionsisotherme hinreichend

wieder. Der Verlauf der realen Sorptionsisotherme nach Meier et al⁵¹ kann laut Thampan et al⁵⁸ ebenfalls von einer BET-Isotherme wiedergegeben werden.

$$\lambda = \lambda_{Langmuir} \cdot k_{BET} \cdot \frac{\frac{p_{H_2O}}{p_{sat}} \cdot \left[1 - (n+1) \left(\frac{p_{H_2O}}{p_{sat}} \right)^n + n \cdot \left(\frac{p_{H_2O}}{p_{sat}} \right)^{n+1} \right]}{\left(1 - \frac{p_{H_2O}}{p_{sat}} \right) \cdot \left[\left(1 + (k_{BET} - 1) \left(\frac{p_{H_2O}}{p_{sat}} \right) - k_{BET} \left(\frac{p_{H_2O}}{p_{sat}} \right)^{n+1} \right) \right]} \quad (19)$$

λ : Wassergehalt [mol H₂O/mol -SO₄-Gruppe]; $\lambda_{Langmuir}$: Wassergehalt bei einfacher Beladung der -SO₄-Gruppen; k_{BET} : BET-Sorptionskoeffizient; p_{H_2O} : Dampfdruck des Wassers; p_{sat} : Sättigungsdampfdruck; n : Anzahl der Sorbatschichten

2.6 Wassertransport durch die Membran

Im Abschnitt **2.5** wurden die zwei möglichen Transportmechanismen der H⁺-Ionen vorgestellt. In normalem Wasser sind beide Mechanismen unabhängig voneinander vorhanden und ununterscheidbar. In der Membran hängen die Transportmechanismen jedoch von der Morphologie und vom Wassergehalt der hydrophilen Bereiche ab.

Bei Belastung der Zelle wird von den Elektroden ein elektrisches Feld erzeugt und die H⁺-Ionen wandern entlang des elektrochemischen Feldgradienten. Durch die Wanderung entsteht ein ionisches Konzentrationsgefälle, welches dem elektrochemischen Feldgradienten entgegensteht. Das Konzentrationsgefälle wird durch einen dem Migrationsstrom entgegenstehenden diffusiven Strom ausgeglichen. Aufgrund seiner Richtung wird dieser diffusive Strom in der Literatur Rückdiffusion genannt⁵⁹.

Die Wanderung in einem elektrochemischen Feldgradienten setzt sich also aus einer Migration aufgrund des elektrischen Feldes und einem Diffusionsstrom aufgrund eines Konzentrationsgradienten zusammen. Die Wanderung im elektrochemischen Feldgradienten wird durch die Nernst-Planck-Gleichung (20) beschrieben. Sie besteht aus einem Migrationsterm und einem Diffusionsterm, der auf der Diffusion nach dem 1. Fick'schen Gesetz (siehe dazu auch Diffusion Abschnitt **2.7**) beruht.

$$N_i = -D_i a_i \left(\underbrace{\frac{d \ln(a_i)}{dx}}_{\text{Fick'sches Gesetz}} + \underbrace{\frac{zF}{RT} \frac{d\varphi}{dx}}_{\text{Migration}} \right) \quad (20)$$

N_i : elektroosmotischer Strom der Komponente i ; D_i : Fick'scher-Diffusionskoeffizient; c_i : molare Konzentration der Komponente i ; z : Anzahl der Ladungen des Ions; F : Faraday-Konstante; R : allgemeine Gaskonstante; T : absolute Temperatur φ : elektrisches Potential; x : Migrationsstrecke;

In einigen Modellen für den Ionenstrom in NafionTM-Membranen wird die Nernst-Planck-Gleichung noch um einen hydraulischen Term erweitert⁶⁰. Die Erweiterung der Nernst-Planck-Gleichung um einen hydraulischen Fluss wird Schloegl-Gleichung⁶¹ (21) genannt. Der hydraulische Term entstammt seiner Formulierung nach der später eingeführten D’Arcy-Gleichung. Häufig wird der Schloegl-Gleichung noch ein Konvektionsterm für die Wanderung durch Wärmeunterschiede angehängt.

$$N_i = \underbrace{-D_i a_i \left(\frac{d \ln(a_i)}{dx} + \frac{zF}{RT} \frac{d\varphi}{dx} \right)}_{\text{Nernst-Planck-Gleichung}} - \underbrace{\frac{-D_i c}{RT} \left(\frac{\bar{v}_i}{M_i} - \frac{\bar{v}_w}{M_w} \right) \frac{dp}{dx}}_{\text{D'Arcy-Ansatz}} + \underbrace{c_i v}_{\text{Konvektion}} \quad (21)$$

N_i : elektroosmotischer Strom der Komponente i ; D_i : Fick’scher-Diffusionskoeffizient; c_i : molare Konzentration der Komponente i ; z : Anzahl der Ladungen des Ions; F : Faraday-Konstante; R : allgemeine Gaskonstante; T : absolute Temperatur; φ : elektrisches Potential; x : Migrationsstrecke; M_i : molare Masse der Komponente i ; M_w : molare Masse des Wassers; \bar{v}_i : mittlere Geschwindigkeit der Komponente i ; \bar{v}_w : mittlere Geschwindigkeit des Wassers

Hydraulische Modelle für den Stofftransport beruhen auf äußeren Druckunterschieden. Die hydraulischen Modelle haben im Falle von Polymeren den großen Nachteil, dass sie nur für Materialien gelten, die eine ausreichende Porosität besitzen. Die Porenweite von bis zu 3 nm in Nafion (siehe Abschnitt 2.6) stellen einen Grenzfall dar. Hydraulische Modelle geben daher gute Übereinstimmungen bei hohen Wassergehalten λ und dem Vorhandensein flüssiger Phasen, bei denen die ionischen Kanäle durch das flüssige Wasser weit geöffnet sind. In einem solchen Fall versagen auch die diffusiven Transportmodelle, da der Konzentrationsunterschied als Triebfeder für den Transport bei stark gequollenen Membranen wesentlich geringer ausfällt⁴⁶. Für die modellhafte Beschreibung des Wassertransports im PEM- Brennstoffzellenbetrieb genügt in den meisten Fällen die Nernst-Planck-Gleichung.

Im Falle von flüssigem Wasser auf der Membran sind, wie schon im Abschnitt 2.5 beschrieben, die Poren im NafionTM stark angeschwollen. In den weit geöffneten Poren können sich die Wassermoleküle frei bewegen, da die inneren Koordinationssphären der Sulphonsäuregruppen mit Wassermolekülen abgesättigt sind. Der Anteil der Migration, die durch den Vehikel-Mechanismus erfolgt, ist dann am größten. Der Vehikelmehanismus bewirkt, da es sich um eine molekulare Diffusion handelt, ein Verschleppen von Wasser von der Anode auf die Kathode. Je nachdem welches Ion durch die Membran wandert, werden beim Hydronium-Ion ein, beim Zundel-Ion zwei oder beim Eigen-Ion vier Wassermoleküle durch die Membran geschleppt. Springer et al⁶² finden in stark gequollenen Membranen eine elektro-osmotische Wasserverschleppung von 2,5 Molekülen. Dieser Wert spricht für die Verschleppung höherer Oxoniumionen durch die aufgeweiteten Kanäle des Nafions.

In isopiestic äquilibrierten Membranen hingegen wird eine elektro-osmotische Verschleppung von 1 Wassermolekül pro übertragenem H^+ -Teilchen gemessen, welche einem einzelnen Hydroniumion entspricht^{63,64}.

2.7 Gasflüsse durch die GDL

Bei Belastung der Zelle wird auf der Anode Wasserstoff und auf der Kathode Sauerstoff umgesetzt. Durch den stöchiometrischen Umsatz der Reaktionsgase werden auf der Anode aus zwei Molekülen Wasserstoff und vier Molekülen Wasser vier Hydroniumionen (3), die durch die Membran treten. Durch den Umsatz der Teilchen bildet sich ein Druckgradient zwischen der Katalysatoroberfläche und dem Gas im Flussfeld des Mäanders aus. Der Druckgradient wird durch einen advektivem Fluss von Gasen aus dem Kanal des Flussfeldes durch die GDL ausgeglichen.

Ebenfalls als Folge des Druckverlustes bei Last verdampft Wasser aus der Membran. Dieses Wasser sorgt für eine höhere Konzentration an Wasserdampf auf der Katalysatoroberfläche als im Brennstoffzellenkanal. Es bildet sich also zusätzlich zum Druckgefälle ein Konzentrationsgradient zwischen der Katalysatoroberfläche und dem Flussfeld aus. Dieser wird durch einen diffusivem Fluss ausgeglichen. Der Transport von Gasen durch die GDL setzt sich auf der Anode demnach aus einem advektiven und einem diffusiven Fluss zusammen. Die Flüsse bewegen sich in dieselbe Richtung, haben aber jeweils eine andere Triebkraft. Sie werden durch die GDL gebremst, die mit ihrer Porenstruktur einen Widerstand für beide Flüssen darstellt.

2.7.1 Advektiver Fluss durch die GDL

Bei den Modellen zum advektiven Fluss geht man in der Regel von einer laminaren Strömung der Gase aus. Das bedeutet, dass sich die Gase ohne Verwirbelung bewegen. Bei den in der Brennstoffzelle vorherrschenden Flussgeschwindigkeiten ist diese Annahme in der Regel gerechtfertigt.

Die Geschwindigkeit der Strömung wird an den Wänden der Pore durch Reibung gebremst. Die Reibung nimmt von der Mitte zur Wand der Pore hin zu. In einem stark vereinfachten Modell stellt man sich die Pore in einer GDL wie eine Kapillare vor. Bei nicht allzu kleinen Poren ändert sich der Volumenfluss linear mit dem Druck und wird in der Regel durch einen Ansatz nach Hagen-Poiseulle (22) beschrieben.

$$\dot{V} = \frac{dV}{dt} = \frac{\pi r^4}{8\eta} \frac{\partial P}{\partial z} \quad (22)$$

dV/dt: Volumenfluss; η : dynamische Viskosität des Gases; r: Kapillarradius; p: Druck; z: Kapillarstrecke

In porösen Materialien wie der GDL gibt es jedoch keine definierten Kapillarradien, die man mit einem Hagen-Poiseulle-Gesetz (22) beschreiben könnte. Wenn die Radien der Kanäle nicht genau definiert sind oder diese sich wie in einem porösen Material mit dem Weg ständig ändern, wählt man für die Beschreibung des Flusses meist einen empirischen Ansatz aus der Hydrodynamik, der auf den französischen Ingenieur D'Arcy zurückgeht. In diesem Ansatz sind die effektiven Kanalradien des Hagen-Poiseulle-Gesetzes in einem Parameter k_g zusammengefasst, den man Permeabilität nennt.

$$\dot{V} = \frac{dV}{dt} = \frac{p}{RT} \frac{k_g}{\eta} \frac{\partial p}{\partial z} \quad (23)$$

dV/dt: Volumenfluss; p: Druck; R: allgemeine Gaskonstante; T: absolute Temperatur; k_g : intrinsische Gaspermeabilität [m^2]; η : dynamische Viskosität; z: Strecke entlang des Druckabfalls

Die Permeabilität k_g der d'Arcy-Gleichung (23) kann je nach Beschaffenheit der zu durchströmenden Medien für verschiedene Porenformen aus dem Leervolumen ε angenähert werden. Einfache mathematische Ansätze zum Beschreiben der Porosität gibt es zum Beispiel für zylinderförmige Poren, Gewebe oder für eine lose Schüttung aus Kugeln. Letztere wird zum Beispiel durch die Carman-Kozeny-Gleichung (24) beschrieben.

$$\dot{V} = \frac{dV}{dt} = \frac{1}{\eta} \frac{d^2}{180} \frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^2} \frac{\partial p}{\partial z} \quad (24)$$

dV/dt: Volumenfluss; p: Druck; R: allgemeine Gaskonstante; T: absolute Temperatur; ε : freies Volumen; η : dynamische Viskosität; z: Strecke entlang des Druckabfalls

2.7.2 Diffusiver Fluss durch die GDL

Wie schon im Abschnitt 2.6 angedeutet wurde, bildet sich auf der Anode zwischen der Katalysatoroberfläche und dem Kanal des Flussfeldes neben dem Druckgradienten ein Konzentrationsgradient aus. Um diesen Konzentrationsgradienten auszugleichen, wandern die Moleküle mit der Brown'schen Molekularbewegung und durchmischen sich dabei. Die Triebfeder für die Wanderung durch Diffusion ist die Entropie-Erhöhung der Mischung. Die Folge ist ein diffusiver Strom N_i , der im einfachsten Fall durch das 1. Fick'sche Gesetz beschrieben werden kann.

$$\frac{dx_i}{dz} = -\frac{1}{D_i} N_i \quad (25)$$

N_i : Fluss der Komponente i; D_i : effektiver Diffusionskoeffizient der Komponente i; $x_{i,j}$: Molenbruch der Komponente i

Entlang ihres Weges im Konzentrationsgradienten erfahren die Moleküle Reibung durch Stöße mit den anderen Molekülen. Der Diffusionskoeffizient ist proportional zum Kehrwert des Reibungskoeffizienten (26) und gibt ein Maß für die Mobilität der Teilchen an.

$$\zeta_i = \frac{RT}{D_i} \quad (26)$$

$\zeta_{i,j}$: Reibungskoeffizient der Komponente i ; R : allgemeine Gaskonstante; T : absolute Temperatur; D_i : effektiver Diffusionskoeffizient der Komponente i

Im Fick'schen Gesetz ist der Diffusionskoeffizient $D_i(a)$ eine Funktion der Aktivität a . Die Aktivität a ändert sich mit der Konzentration, der Teichenzusammensetzung des Gases und der Temperatur. Daher hängt der Diffusionskoeffizient $D_i(p_i, x_i, T)$ im Fick'schen Gesetz ebenfalls von diesen Größen ab.

Ein von der Aktivität des Gases unabhängiges Diffusionsgesetz beschreibt das Stefan-Maxwell Gesetz (27), bei dem der Diffusionskoeffizient $D_{i,j}^0$ allein von der Reibung binärer Gasgemische bestimmt wird. Die Reibung für Mehrstoffgemische summiert sich aus den binären Mischungen entsprechend der Stefan-Maxwell-Gleichung auf.

$$\frac{dx_i}{dz} = RT \sum_{i \neq j} \frac{x_j N_i - x_i N_j}{p_i D_{i,j}^0} \quad (27)$$

$x_{i,j}$: Molenbruch der Komponente i bzw. j ; z : Diffusionslänge; R : allgemeine Gaskonstante; T : absolute Temperatur; $N_{i,j}$: Fluss der Komponente i bzw. j ; $D_{i,j}^0$: binärer-Diffusionskoeffizient nach Stefan-Maxwell; p_i : Partialdruck der Komponente i

Die Diffusionskoeffizienten der Stefan-Maxwell-Gleichung lassen sich aus der kinetischen Gas-Theorie herleiten. Folgende Annahmen wurden für die Herleitung gemacht:

- Die Moleküle verhalten sich wie harte Kugeln. Die Reibung entsteht durch die Stöße der Moleküle untereinander
- Die Reibung ist proportional zum Impuls der Moleküle
- Der Diffusionskoeffizient hängt nicht von der Gaszusammensetzung ab

Die Diffusionskoeffizienten ergeben sich dann nach:

$$D_{i,j}^0 = \sqrt{\frac{2}{\pi^3}} \frac{(RT)^{3/2}}{A_{mol} p d_{i,j}^2} \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)^{1/2} \quad (28)$$

$D_{i,j}^0$: binärer-Diffusionskoeffizient nach Stefan-Maxwell; R : allgemeine Gaskonstante; T : absolute Temperatur; p : Druck; A_{mol} : Avogadro-Konstante; $d_{i,j}$: mittlerer Durchmesser der Moleküle der binären Mischung $[(d_i + d_j)/2]$; $M_{i,j}$: molare Masse von i bzw. j

2.7.3 Diffusion durch Poren

Sind die Poren der GDL sehr klein, nimmt auch der advective Fluss ab. Der Fluss wird dann vornehmlich von der Diffusion bestimmt. Je enger die Poren sind, umso stärker dominiert die Reibung des Gases mit den Porenwänden den Gesamtfluss. Diese Art der Diffusion wird Knudsen-Diffusion genannt. Sie dominiert wenn die Porengröße der GDL sich im Bereich der mittleren freien Weglänge der Gasmoleküle bewegt. Bei Raumtemperatur und Normaldruck beträgt die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle um die 100nm.

Die Knudsen-Diffusion wird wie das erste Fick'sche Gesetz (25) aufgestellt. Der Knudsen-Diffusionskoeffizienten kann aus dem Leervolumen der Poren modellhaft angenähert werden. Für den Diffusionskoeffizienten einer geraden zylindrischen Pore zum Beispiel gilt:

$$D_{i,M}^{Knudsen} = d_p \sqrt{\frac{8}{9\pi} \frac{RT}{M_i}} \quad (29)$$

$D_{iM_j}^{Knudsen}$: Knudsen-Diffusionskoeffizient eines Gases i mit der Matrix M ; R : allgemeine Gaskonstante; T : absolute Temperatur; d_p : Porendurchmesser; M_j : molare Masse von i

Bei undefinierten Proben wird häufig auf das sogenannte Dusty-Gas-Modell zurückgegriffen. Streng genommen gilt das Dusty-Gas-Modell ähnlich wie die Karman-Cozeny-Gleichung (24) nur für eine Matrix aus lose geschütteten Kugeln.

Das Dusty-Gas-Modell wird aus der Formulierung der Stefan-Maxwell-Diffusionskoeffizienten aus der kinetischen Gas-Theorie (28) gewonnen. Die Gase in der kinetischen Gas-Theorie werden in erster Näherung als harte Kugeln angesehen. Für das Dusty-Gas-Modell wird in Gedanken eine Gaskomponente makroskopisch so vergrößert, dass sie eine unbewegliche Matrix aus Kugeln darstellt. Da die molare Masse dieser Kugeln übergroß wird ($M_2 \rightarrow \infty$), vereinfacht sich Gleichung (28) zu:

$$D_{i,M}^0 = \sqrt{\frac{2}{\pi^3} \frac{(RT)^{3/2}}{A_{mol} p d_M^2} \left(\frac{1}{M_i} \right)^{1/2}} \quad (30)$$

$D_{iM_j}^0$: Diffusionskoeffizient eines Gases i mit der Matrix M ; R : allgemeine Gaskonstante; T : absolute Temperatur; p : Druck; A_{mol} : Avogadro-Konstante; d_M : Durchmesser der gedachten Matrixkugel; M_j : molare Masse von i

Ersetzt man den Molenbruch der gedachten Matrix-Kugeln durch das Gesamtvolumen minus des Leervolumens ε , erhält man nach Umformungen den Diffusionskoeffizienten mit der Matrix, der in Gleichung (31) angegeben ist.

$$D_{i,M}^0 = \frac{d\varepsilon^{2/3}}{(1-\varepsilon)} \sqrt{\frac{8RT}{9\pi M}} \quad (31)$$

D_{iM}^0 : Diffusionskoeffizient eines Gases i mit der Matrix M ; R : allgemeine Gaskonstante; T : absolute Temperatur; d : Porendurchmesser; M_j : molare Masse von i ; ε : Leervolumen der Matrix

Der Exponent $1/3$ auf dem Leervolumen ε im ersten Term ist in dem Dusty-Gas-Modell als sogenannte Bruggemann-Korrektur eingefügt. Die Bruggemann-Korrektur berichtigt die Umwege, die aufgrund der Verwundenheit (engl.: tortuosity) des Porenweges entstehen.

2.7.4 Wasserhaushalt der Brennstoffzelle

Im letzten Abschnitt wurden verschiedene Transportgleichungen für flüssiges und gasförmiges Wasser vorgestellt. Zusammen ergeben sie ein Ensemble aus Gleichungen, welches in der Literatur häufig als „Wasserhaushalt der Brennstoffzelle“ umschrieben wird. In der Regel handelt es sich bei den Modellen der Brennstoffzelle um gekoppelte Differentialgleichungen von Transportvorgängen. So werden die Gasflüsse durch die GDL durch Kombinationen der oben vorgestellten Gleichungen ermittelt (31).

$$\frac{dx_i}{dz} = - \underbrace{\frac{x_i}{RT} \left(\bar{v}_i - \frac{M_i}{\eta_i} \right) \frac{dp}{dz}}_{\text{adjektiver Fluss}} + \underbrace{\sum_{i \neq j} \frac{x_j N_i - x_i N_j}{p_i D_{i,j}^{\text{eff}}}}_{\text{Stefan-Maxwell}} - \underbrace{\frac{N_i}{p_i D_{i,M}^{\text{eff}}}}_{\text{Knudsen}} \quad (32)$$

Die Modelle unterscheiden sich vornehmlich in unterschiedlichen Ansatz beim modellieren des transmembranen Flusses. Hier stehen, wie schon im Abschnitt 2.7.1 erwähnt, die Modelle mit hydraulischem Fluss gegenüber den rein diffusiven Modellen. Eine Übersicht über die wichtigsten Modelle liefert Fimrite⁴⁷.

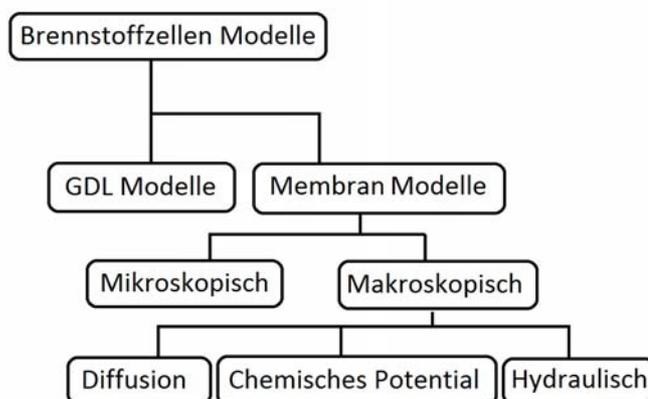


Abbildung 16: Stammbaum der Modelle von Brennstoffzellen nach Fimrite⁴⁷.

3. Theorie der Raman-Streuung von Gasen

Die Theorie der Raman-Streuung von Gasen wird im folgenden Kapitel in den Grundzügen dargelegt. Die vorgestellten Herleitungen orientiert sich in den Grundzügen an den Ausführungen von Brandmüller & Moser⁶⁵, da sich dieses Buch eng an den Originaltext von Placzek⁶⁶ anlehnt. Abweichungen von den Ausführungen wurden mit Literaturstellen hinterlegt. Ziel Kapitels ist neben der Einführung in die physikalischen Hintergründe der molekularen Streuung, den Raman-Streuquerschnitt einzuführen. Die relativen Raman-Streuquerschnitte dienen in Abschnitt 5.3 der Bestimmung der lokalen relativen Feuchte.

Außerdem soll in diesem Kapitel Verteilung der Besetzungszustände der Raman-Rotationsbanden erläutert werden, weil mit Hilfe dieser im Abschnitt 7.2.6 die Gastemperatur des Wasserstoffs bestimmt wird.

3.1 Die molekulare Streuung

Unter Lichtstreuung versteht man die Ablenkung von Licht an Materie. Anders als bei der Reflexion ändert das Licht beim Streuprozess seine Bewegungsrichtung nicht gerichtet, sondern wird diffus in alle Richtungen abgelenkt. In der klassischen Physik wird die molekulare Lichtstreuung als Wechselwirkung von Photonen mit Molekülen verstanden, ganz ähnlich wie bei einem mechanischen Stoß eines Photons mit einem Molekül. Bei dieser Wechselwirkung gelten analog zum mechanischen Stoß die Gesetze der Energie- und Impulserhaltung.

Die von den Molekülen ausgehende Streustrahlung einer elastischen Wechselwirkung wird Rayleigh-Streuung genannt. Das Rayleigh-Streulicht besitzt dieselbe Frequenz wie das eingestrahlte Licht. Entsprechend der mechanischen Analogie wird die Raman-Streuung als inelastische Wechselwirkung von monochromatischem Licht mit Molekülen verstanden.

Inelastisch bedeutet hierbei, dass ein Teil der eingestrahnten Lichtenergie im Molekül verbleibt oder Energie vom Molekül an das Licht übertragen wird. Das vom Molekül ausgesandte Streulicht weist eine Frequenz auf, die sich von der des Anregungslichtes um einen Energiebetrag unterscheidet. Diese Energiedifferenz entspricht der Energie einer Rotations- oder Schwingungsbewegung des Moleküls, oder einer Kombination aus beiden Bewegungsformen.

Von molekularer Streuung im engeren Sinne kann nur dann gesprochen werden, wenn es bei der Wechselwirkung mit Licht im Molekül nicht zu einer Resonanz kommt. Eine Resonanz entspricht der Absorption von Photonen. Das Molekül geht im Resonanzfall in einen anderen elektronischen Zustand über. Die Gesetze, die für die molekulare Streuung gelten und die im Folgenden dargestellt werden, verlieren dann ihre Gültigkeit.

Ein typisches Streuspektrum einer Flüssigkeit oder eines Festkörpers besteht aus drei Teilen (Abbildung 17).

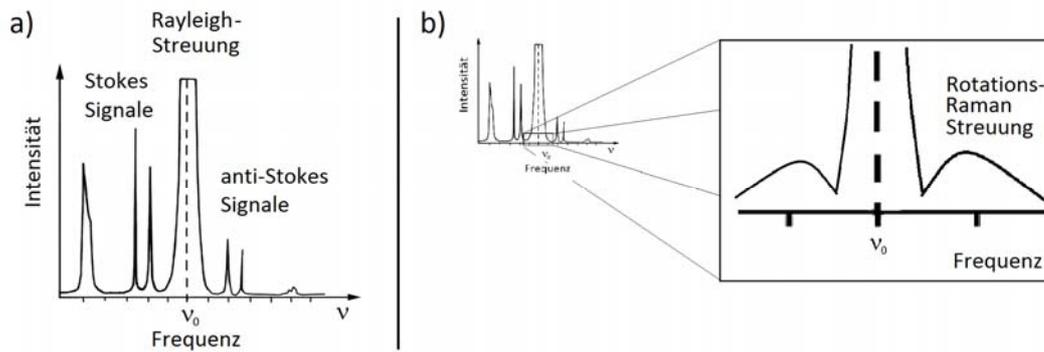


Abbildung 17: Schematisches Spektrum der molekularen Streuung; a) beispielhaftes Streuspektrum einer Flüssigkeit mit Rayleigh-, Ramanstreuung. Zu der Frequenzverschobenen Raman-Streuung gehören die Stokes- und anti-Stokes-Banden; b) Verbreiterung der Rayleigh-Linie um Rotations-Raman-Banden

Im Zentrum des Spektrums in Abbildung 17 erkennt man die starke Rayleigh-Emission. Man findet Sie bei der Anregungs-Frequenz ν_0 . Die Rayleigh Emission ist begleitet von den wesentlich schwächeren Stokes- und anti- Stokes-Banden der Raman Emission. Die Stokes-Banden sind zu kleineren und die anti-Stokes-Banden zu größeren Frequenzen im Vergleich zu der Anregungsfrequenz ν_0 verschoben. Zusätzlich beobachtet man, dass bei vielen Flüssigkeiten die Rayleigh-Linie links und rechts um zwei Banden verbreitert ist (In Abbildung 17 nicht dargestellt). Diese zwei „Flügel“ um die Rayleigh-Emission sind durch den Rotationsraman-Effekt verursacht.

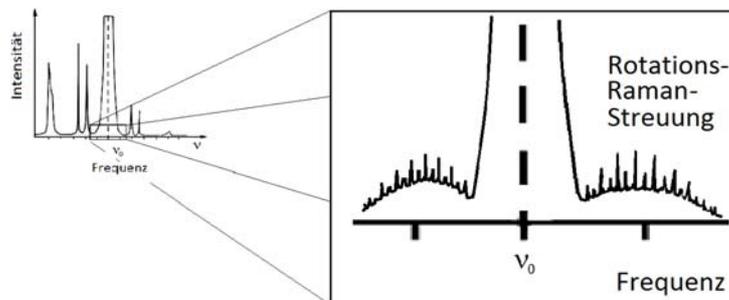


Abbildung 18: Schematisches Raman-Rotationspektrum von Gasen

Die Streuspektren von Gasen geben ein sehr viel differenzierteres Bild wieder als die von Flüssigkeiten. In den Gasspektren sieht man die einzelnen Stokes- und anti-Stokes-Banden aus vielen feineren Übergängen zusammengesetzt, die im flüssigen Zustand so nicht erkennbar sind. Auch die zwei „Flügel“ um die Rayleigh-Bande bestehen aus einer ganzen Reihe von sehr scharfen Übergängen. Das Zustandekommen dieser feineren Struktur der Übergänge wird im Folgenden erläutert (Abbildung 18).

3.2 Die Polarisierbarkeit

Molekulare Streuung bezeichnet, wie schon im vorherigen Abschnitt erwähnt, eine nicht resonante Wechselwirkung von Licht mit Materie. Trifft der elektrische Feldvektor \vec{E} (33) der oszillierenden elektromagnetischen Welle das Molekül, deformiert er die elektronische Hülle der Moleküle periodisch.

$$\vec{E} = E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \quad (33)$$

\vec{E} : Elektrischer Feldvektor; E_0 Amplitude des elektrischen Feldvektors; ν_0 : Winkel-Frequenz des Anregungslichtes, t : Zeit

Die Deformation der elektronischen Struktur induziert ein oszillierendes elektrisches Moment μ' im Molekül. Das Molekül wird somit selbst zu einem Oszillator und strahlt die induzierte Energie des Wechselfeldes wieder ab.

Bei einem Streuvorgang wird diese Strahlung nicht in Richtung des äußeren elektrischen Wechselfeldes, sondern statistisch in alle Richtungen verteilt abgegeben. In welche Richtung das Molekül vornehmlich streut, hängt, wie im nächsten Abschnitt dargestellt wird, von der Geometrie des Moleküls und der Beweglichkeit der Elektronen in dieser Molekülgeometrie ab. Die Größe des elektrischen Momentes eines Einzelmoleküls hängt also davon ab, in welcher geometrischen Lage der Feldvektor des Erregerlichtes das Molekül trifft und mit welcher Leichtigkeit sich ein elektrisches Moment im Molekül entlang des äußeren Feldes ausbilden kann. Der Proportionalitätsfaktor zwischen dem elektrischen Moment und der äußeren Feldstärke wird als Polarisierbarkeit bezeichnet. Die Polarisierbarkeit α beschreibt also das Vermögen durch Einwirkung eines äußeren Feldes ein elektrisches Moment im Molekül zu induzieren. Sie ist ein Maß dafür, wie stark sich Elektronen in der Elektronenhülle des Moleküls in Richtung der Feldlinien verschieben lassen.

$$\vec{\mu} = \underline{\alpha} \cdot \vec{E} \quad (34)$$

$\vec{\mu}$: elektrisches Moment; $\underline{\alpha}$: Polarisierbarkeitstensor; \vec{E} : elektrischer Feldvektor

Die Polarisierbarkeit ist, abgesehen von kugelsymmetrischen Molekülen, eine richtungsabhängige Größe und lässt sich durch einen 3x3 Tensor beschreiben, der Polarisierbarkeitstensor genannt wird.

$$\underline{\alpha} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \quad (35)$$

$\underline{\alpha}$: Polarisierbarkeitstensor; α_{ij} : Elemente des Polarisierbarkeitstensors

Die einzelnen Matrixelemente α_{ij} beziehen sich auf Polarisierbarkeiten entlang von Koordinaten innerhalb des Moleküls. Die Indices x , y und z bezeichnen also Koordinaten eines molekülegenen Koordinatensystems, dessen Koordinatenursprung günstigerweise in den Massenschwerpunkt des Moleküls gelegt wird. Diese Festlegung auf den Molekülschwerpunkt ist jedoch nicht zwingend. Üblicherweise werden die Molekülachsen x, y und z , sofern es die Symmetrie des Moleküls zulässt, auf körperfeste Achsen im Molekül bezogen. Der Polarisierbarkeits-Tensor ist im Gegensatz zu dem später eingeführten Streutensor immer symmetrisch. Das bedeutet, dass alle gemischten Matrixelemente im Tensor identisch sind ($\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$). Solch ein symmetrischer Tensor lässt sich immer diagonalisieren. Die Matrix lässt sich zum Beispiel über eine sogenannte Hauptachsentransformation mit der Transformationsmatrix U diagonalisieren. Die Spalten der Transformationsmatrize U bestehen aus den orthonormierten Eigenvektoren von α . Die Diagonalelemente der transformierten Matrix geben dann die sogenannten Hauptpolarisierbarkeiten $\alpha_{x,y,z}$ des Moleküls an.

$$U \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} U^{-1} = \begin{pmatrix} \alpha_x & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_y & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_z \end{pmatrix} \quad (36)$$

U^{-1} : Inverse Transformationsmatrix; U : Transformationsmatrix; α_{ij} : Elemente des Polarisierbarkeitstensors; $\alpha_{x,y,z}$: Hauptpolarisierbarkeiten

Die Hauptpolarisierbarkeiten $\alpha_{x,y,z}$ sind Linearkombinationen der richtungsabhängigen Polarisierbarkeit α_{ij} und geben die Polarisierbarkeit entlang der transformierten Hauptachsen des Moleküls an. Die Koordinaten x , y und z bezeichnen demnach ein Molekül-eigenes Koordinatensystem.

3.3 Lage des Moleküls im äußeren elektrischen Feld

Die Observable eines Streuvorganges ist die Intensität der richtungsverschobenen Streustrahlung. Bei der Raman-Streuung im Speziellen ist diese Strahlung zusätzlich noch in der Frequenz verschoben. Die Intensität der Gesamtstreuung, zunächst einmal unabhängig davon, ob es sich um Rayleigh- oder Raman-Streuung handelt, hängt vom induzierten elektrischen Moment im Molekül ab. Für die Berechnung der Streuintensität wird klassisch die Formel für den Herz'schen Dipol verwendet. Für die Intensität in Richtung i eines Hertz'schen Dipols gilt:

$$I_i = \frac{2}{3 \cdot c^3} \overline{\ddot{\mu}_i^2} \quad (37)$$

I_i : Intensität der Streustrahlung in i -Richtung; c : Lichtgeschwindigkeit; μ_i : elektrisches Moment in i -Richtung

Der Betragstrich und die zwei Punkte über dem Quadrat des elektrischen Momentes μ_i bezeichnen hierbei die Mittelung über die Zeit (2-fache Ableitung nach der Zeit) und den Raum (Integration über 4π).

Die Richtung i des in Gleichung (34) angegebenen elektrischen Momentes entspricht den Polarisationsrichtungen der ausgesandten Streuintensität, wie sie ein Beobachter (in unserem Fall ein Messgerät) aufnehmen würde. Die elektrischen Momente, die man nach Gleichung (36) aus den Hauptpolarisierbarkeiten (Abschnitt 3.1) erhalten würde, wären nach Gleichung (34) dann nur für ein einzelnes ausgerichtetes Molekül oder einen ausgerichteten idealen Kristallverband gültig, bei dem die Lage des Moleküls zum elektrischen Feldvektor vorgegeben ist. In diesem Falle würde ein Beobachter, je nach Orientierung von Molekül und Feldvektor der Anregung, die entsprechenden Streuintensitäten nach der Polarisationsrichtung i messen. In Abbildung 19a ist ein solcher Streuvorgang an einem einzelnen diatomigen Molekül als Gedankenexperiment schematisch dargestellt.

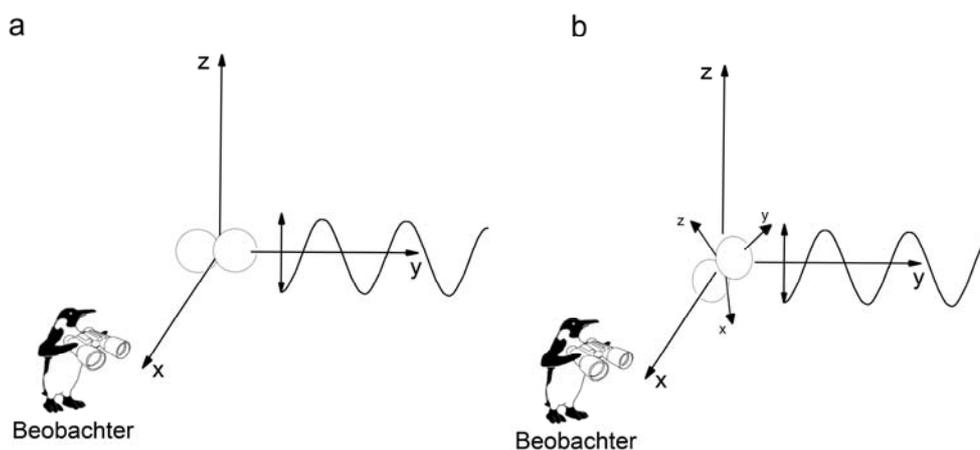


Abbildung 19: Schematische Darstellung eines gedanklichen Streuvorganges am Einzelmolekül. Die in z-Richtung polarisierte Lichtwelle trifft ein einzelnes zweiatomiges Molekül (in dieser Darstellung überproportional groß dargestellt). Der Beobachter (Stellvertreter für ein Messgerät) registriert die Streustrahlung senkrecht zur Einstrahlung. Fall a.) Molekül ist ausgerichtet entlang der äußeren Koordinaten. Fall b.) Molekülachsen sind verschoben zum äußeren Koordinatensystem.

In dem gedanklich in die y-Achse gelegten Wasserstoffmolekül, verlaufen die Hauptpolarisierbarkeiten entlang des äußeren Koordinatensystems des Beobachters. Jedoch liegen die Moleküle in einem Gas oder einer Flüssigkeit statistisch verteilt in allen Orientierungen vor. In Abbildung 19b ist das Molekül zum Beispiel verschoben zum Koordinatensystem des Beobachters. Die Polarisierbarkeiten in den drei Raumrichtungen des Beobachters setzen sich nun aus Linearkombinationen der Hauptpolarisierbarkeiten des Moleküls zusammen. Das elektrische Moment, welches durch die Wechselwirkung von Lichtwelle und Molekül entsteht, wird ein anderes sein als in Abbildung 19a.

Um die Koordinatensysteme von Molekül und Beobachter in Einklang zu bringen, benötigt man eine Überführungsvorschrift, die die kartesischen Koordinaten in

Winkelkoordinaten überführt. Die Überführungsvorschrift wird Richtungskosinus genannt. Die Richtungskosinusmatrix beschreibt durch eine Abbildungsmatrix, wie das ortsfeste Koordinatensystem des Beobachters in Abbildung 19 gedreht werden muss, um das Molekül-Koordinatensystem zu erhalten. Die Richtungskosinusmatrix erhält man aus der Multiplikation dreier Drehmatrizen um die jeweiligen Koordinatenachsen X , Y und Z entgegen dem Uhrzeigersinn.

$$\Phi = \underbrace{\begin{pmatrix} \cos \psi & \sin \psi & 0 \\ -\sin \psi & \cos \psi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}}_{3. \text{ erneute Rotation um } Z\text{-Achse}} \cdot \underbrace{\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \vartheta & -\sin \vartheta \\ 0 & \sin \vartheta & \cos \vartheta \end{pmatrix}}_{2. \text{ Rotation um } Y\text{-Achse}} \cdot \underbrace{\begin{pmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi & 0 \\ -\sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}}_{1. \text{ Rotation um } Z\text{-Achse}} \quad (38)$$

Φ : Richtungskosinusmatrix; ψ, φ, ϑ : Euler'sche Winkel

In dieser Richtungskosinusmatrix bezeichnen die Winkel φ , ϑ und ψ die sogenannten Eulerschen Winkel, um die das raumfeste Koordinatensystem (X , Y und Z) gedreht wird, um sie in das körperfeste Koordinatensystem (y , x und z) zu überführen.

$$\Phi = \begin{pmatrix} \cos \varphi \cos \psi - \sin \varphi \sin \psi \cos \vartheta & -\cos \varphi \sin \psi - \sin \varphi \cos \psi \cos \vartheta & \sin \varphi \sin \vartheta \\ \sin \varphi \cos \psi + \cos \varphi \sin \psi \cos \vartheta & -\sin \varphi \sin \psi + \cos \varphi \cos \psi \cos \vartheta & -\cos \varphi \sin \vartheta \\ \sin \psi \sin \vartheta & \cos \psi \sin \vartheta & \cos \vartheta \end{pmatrix} \quad (39)$$

Φ : Richtungskosinusmatrix; ψ, φ, ϑ : Euler'sche Winkel

Rotationssymmetrische Moleküle wie zweiatomige homonukleare Moleküle besitzen nur eine Drehachse. Wenn man diese Drehachse wie in Abbildung 19 in die z -Achse des Molekülkoordinatensystems legt, dann ist $\alpha_z = \alpha_x$. Aus Symmetriegründen lässt sich in solch einem Fall jede Position des Moleküls allein durch zwei Winkel ausdrücken ($\psi=0$). Für solche Moleküle lässt sich eine vereinfachte Richtungskosinusmatrix angeben.

$$\Phi_R = \begin{pmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi \cos \vartheta & \sin \varphi \sin \vartheta \\ \sin \varphi & \cos \varphi \cos \vartheta & -\cos \varphi \sin \vartheta \\ 0 & \sin \vartheta & \cos \vartheta \end{pmatrix} \quad (40)$$

Φ_R : Richtungskosinusmatrix für rotationssymmetrische Moleküle; ψ, φ, ϑ : Euler'sche Winkel

In der Literatur^{67,68,65} finden sich unterschiedliche Formulierungen des Richtungskosinus (40), je nachdem, über welche Achsen und über welchen Drehsinn er gewonnen wurde. Wichtig für die Formulierung ist letztendlich nur, dass es sich beim Richtungskosinus um eine orthogonale Abbildungsmatrix handelt,

die eine geschlossene Abbildungsvorschrift darstellt und bei Anwendung die internen Abstände und Winkel nicht verändert.

3.3 Rayleigh-Streuung (klassisch)

Um den Einfluss des Richtungskosinus auf die Polarisierbarkeit und damit die Intensität der Streuung zu veranschaulichen, wird beispielhaft die Berechnung der Intensität der Rayleigh-Streuung für ein rotationssymmetrisches Molekül wie das Wasserstoffatom angedeutet. Der diagonalisierte Tensor der Hauptpolarisierbarkeiten (36) lässt sich mit Hilfe des Richtungskosinus für rotationssymmetrische Moleküle (39) in Winkelkoordinaten transformieren⁶⁹:

$$\alpha_i = \Phi_R \alpha_{x,y,z} \Phi_R^{-1} = \begin{pmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi \cos \vartheta & \sin \varphi \sin \vartheta \\ \sin \varphi & \cos \varphi \cos \vartheta & -\cos \varphi \sin \vartheta \\ 0 & \sin \vartheta & \cos \vartheta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_x & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_y & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi & 0 \\ -\sin \varphi \cos \vartheta & \cos \varphi \cos \vartheta & \sin \vartheta \\ \sin \varphi \sin \vartheta & -\cos \varphi \sin \vartheta & \cos \vartheta \end{pmatrix} \quad (41)$$

α_i : transformierter Polarisierbarkeitstensor; Φ_R^{-1} : inverse (\equiv transponierte) Richtungskosinusmatrix; Φ_R : Richtungskosinusmatrix; $\alpha_{x,y,z}$: Matrixelemente der Hauptpolarisierbarkeiten

Das Ergebnis dieser Koordinatentransformation ist ein Tensor, der die Polarisierbarkeiten als Funktion der Euler'schen Winkel angibt. Jedes Matrixelement steht nun für eine Polarisierbarkeit in den Richtungen i des Beobachterkoordinatensystems (siehe Abbildung 19).

Das für die Berechnung des elektrischen Momentes in der Polarisationsrichtung i des Beobachters entscheidende Matrixelement hängt von der Polarisationsrichtung der Beobachtung i und der Polarisationsrichtung der Anregung a ab:

$$\mu_i = [e_a^T (\alpha_i) e_i] \cdot E_a \quad (42)$$

μ_i : elektrisches Moment in Richtung des Beobachters ($i=X,Y,Z$); e_a^T : transponierter Einheitsvektor der Anregungsrichtung ($a=X,Y,Z$); e_i : Einheitsvektor des Beobachters ($i=X,Y,Z$); α_i : transformierter Polarisierbarkeitstensor; E_a : Amplitude des Vektors des Anregungslichtes ($a=X,Y,Z$)

In unserem Beispiel wird entsprechend Abbildung 19 linear polarisiertes Licht in Z -Richtung angenommen. Die elektrischen Momente lassen sich dann für die drei raumfesten Achsen X , Y und Z mit Hilfe des Richtungskosinus angeben.

$$\begin{aligned} \mu_X &= (\alpha_x - \alpha_y) \sin \varphi \sin \vartheta \cos \vartheta \cdot E_Z \\ \mu_Y &= (\alpha_y - \alpha_x) \cos \varphi \sin \vartheta \cos \vartheta \cdot E_Z \\ \mu_Z &= (\alpha_x \cos^2 \vartheta + \alpha_y \sin^2 \vartheta) \cdot E_Z \end{aligned} \quad (43)$$

μ_i : elektrisches Moment in Richtung des Beobachters ($i=X,Y,Z$); $\alpha_{x,y}$: Matrixelemente der Hauptpolarisierbarkeiten; E_Z : Amplitude des elektrischen Feldvektors in Z -Richtung des Beobachters

Die Intensität der Streustrahlung lässt sich dann nach der Herz'schen Formel (37) berechnen:

$$I_i = \frac{2}{3 \cdot c^3} \overline{\ddot{\mu}_i^2} = \frac{2}{3 \cdot c^3} \int_{\Omega} \frac{\partial^2 \underline{\alpha} \cdot \vec{E}}{\partial t^2} d\Omega = \frac{2}{3 \cdot c^3} \frac{1}{4\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \frac{\partial^2 \underline{\alpha} \cdot \vec{E}}{\partial t^2} \sin \vartheta d\vartheta d\varphi \quad (44)$$

Bei der Rechnung nach der Herz'schen Formel werden die Winkelkoordinaten des Richtungskosinus integriert. So wird in unserem Beispiel aus den Winkelkoordinaten für das Moment μ_x der Faktor $1/15$, da

$$\overline{\sin^2 \varphi \sin^2 \vartheta \cos^2 \vartheta} = \frac{1}{4\pi} \int_{\vartheta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \sin^2 \varphi \sin^2 \vartheta \cos^2 \vartheta \sin \vartheta d\vartheta d\varphi = \frac{1}{15}$$

Für das angegebene Beispiel erhält man nach Integration der einzelnen Richtungskosinus für die Intensitäten der Rayleigh-Streuung:

$$I_X = I_Y = \frac{2}{3c^3} \cdot \frac{1}{15} (\alpha_x - \alpha_y)^2 E_0^2 \cdot \frac{\omega^4}{2} = \frac{16\pi^4 c}{3\lambda_0^4} \cdot \frac{1}{15} (\alpha_x - \alpha_y)^2 E_0^2 \quad (45)$$

$$I_Z = \frac{16\pi^4 c}{3\lambda_0^4} \left[\alpha_0^2 + \frac{4}{45} (\alpha_x - \alpha_y)^2 \right] E_0^2$$

Aus den Gleichungen (45) erkennt man, dass der Richtungskosinus nach Integration über alle Raumrichtungen nur noch einen gemittelten Faktor darstellt. Dieser Faktor gibt an, welchen Anteil die statistische Lage des Moleküls an der Gesamtstreuung hat.

Für nicht rotationssymmetrische Moleküle ($\alpha_z \neq \alpha_x$) lassen sich mit Hilfe von Gleichung (45) analoge Gleichungen für die Rayleigh-Streuung formulieren:

$$I_X = I_Y = \frac{16\pi^4 c}{3\lambda_0^4} \cdot \frac{1}{15} \cdot \gamma_0^2 E_0^2 \quad \text{und} \quad I_Z = \frac{16\pi^4 c}{3\lambda_0^4} \left[\alpha_0^2 + \frac{4}{45} \cdot \gamma_0^2 \right] E_0^2 \quad (46)$$

$I_{x,y,z}$: Intensität der Streustrahlung; α_0^2 : kugelsymmetrischer Anteil der Spurstreuung [$\alpha_0 = 1/3(\alpha_x + \alpha_y + \alpha_z)$], λ_0 : Anregungswellenlänge; c : Lichtgeschwindigkeit; γ_0^2 : Anisotropie [$\gamma_0^2 = 1/2((\alpha_x - \alpha_y)^2 + (\alpha_y - \alpha_z)^2 + (\alpha_z - \alpha_x)^2)$]; E_0 : elektrische Feldstärke des Anregungslichtes

α_0 steht hier für die mittlere Polarisierbarkeit $\alpha_0 = 1/3(\alpha_x + \alpha_y + \alpha_z)$. Die Summe der Diagonalglieder des Polarisierbarkeits-Tensors ($\alpha_x + \alpha_y + \alpha_z$) nennt man Spur des Tensors. Den Term α_0^2 bezeichnet man daher als den kugelsymmetrischen Anteil der Spurstreuung.

Die Spur ist eine lineare Invariante gegenüber der Drehung des Moleküls. Das heißt, dass dieser Anteil der Streuung für jede beliebige Lage des Moleküls identisch ist. Eine quadratische Invariante der Hauptpolarisierbarkeiten ist die optische Anisotropie γ_0^2 .

$$\gamma_0^2 = \frac{1}{2} \left[(\alpha_x - \alpha_y)^2 + (\alpha_y - \alpha_z)^2 + (\alpha_z - \alpha_x)^2 \right] \quad (47)$$

Der von γ_0^2 herrührende Streuanteil wird Anisotropiestrahlung genannt.

Mit $I_0 = \frac{c}{8\pi} E_0^2$ ergibt sich die Gesamtintensität der Rayleigh-Intensität nach:

$$I = I_X + I_Y + I_Z = \frac{128\pi^5}{3\lambda_0^4} \left[\alpha_0^2 + \frac{2}{9} \cdot \gamma_0^2 \right] I_0 \quad (48)$$

Man erkennt an den Gleichungen (47), dass die molekulare Streuung linear von der Intensität der Anregungsstrahlung abhängt. Ebenso hängt die molekulare Streuung zur vierten Potenz von der Anregungswellenlänge ab (λ^4 -Gesetz).

3.4 Rotations-Ramaneffekt (klassisch)

In der Richtungskosinusmatrix (38) bezeichnet man den Winkel ψ als Eigendrehungswinkel, da bei einer Rotation des Moleküls um die z-Achse sich die Winkel ϑ und φ während der Drehung nicht ändern. Es ist daher für die Berechnung einer Rotationsbewegung vorteilhaft die Drehachse in die z-Achse des Moleküls zu legen.

Bei rotationssymmetrischen Molekülen (zum Beispiel linearen Molekülen wie Wasserstoff) sind dann die Polarisationsanteile in z und x-Richtung identisch ($\alpha_z = \alpha_x$). Für den Fall, dass mit linear polarisiertem Licht in Z-Richtung eingestrahlt wird, ergibt sich für die Feldstärke $E_y = E_x = 0$.

Für das Dipolmoment unter Einbeziehung des Richtungskosinus analog Gleichung (39) folgt:

$$\begin{aligned} \mu_X &= \frac{\alpha_x - \alpha_y}{2} \left[\sin \varphi \sin \vartheta \cos \vartheta + \cos \varphi \sin \vartheta \sin 2\psi + \sin \varphi \sin \vartheta \cos \vartheta \cos 2\psi \right] \cdot E_Z \\ \mu_Y &= \frac{\alpha_y - \alpha_x}{2} \left[\cos \varphi \sin \vartheta \cos \vartheta - \sin \varphi \sin \vartheta \sin 2\psi + \cos \varphi \sin \vartheta \cos \vartheta \cos 2\psi \right] \cdot E_Z \quad (49) \\ \mu_Z &= \left[\alpha_x \cos^2 \vartheta + \alpha_y \sin^2 \vartheta + \frac{\alpha_x - \alpha_y}{2} \sin^2 \vartheta - \frac{\alpha_x - \alpha_y}{2} \sin^2 \vartheta \cos 2\psi \right] \cdot E_Z \end{aligned}$$

Für eine Rotation um die z-Achse lässt sich dann ψ als periodische Funktion der Rotationskreisfrequenz ω_r ansetzen: $\psi = \omega_r t + \delta$. Das δ bezeichnet hierbei die Lage des Moleküls zum Zeitpunkt $t = 0$.

Man erkennt, dass der erste Term der Gleichung von μ_X , μ_Y und μ_Z nicht vom Drehwinkel ψ abhängt. Dieser Teil der Gleichung gibt den Rayleigh-Anteil der Streustrahlung wieder.

$$\text{Anteil der Rayleigh-Streuung} \left\{ \begin{array}{l} \mu_x = \frac{\alpha_x - \alpha_y}{2} (\sin \varphi \sin \vartheta \cos \vartheta) \cdot E_z \\ \mu_y = \frac{\alpha_y - \alpha_x}{2} (\cos \varphi \sin \vartheta \cos \vartheta) \cdot E_z \\ \mu_z = (\alpha_x \cos^2 \vartheta + \alpha_y \sin^2 \vartheta) \cdot E_z \end{array} \right. \quad (50)$$

Die übrigen Terme enthalten aufgrund der Drehung um den Winkel $\psi = \omega_r t + \delta$ Faktoren der Form $\cos \omega t \cdot \sin(2\omega_r t + 2\delta)$ oder $\cos \omega t \cdot \cos(2\omega_r t + 2\delta)$. Mit Hilfe trigonometrischer Umformungen wandeln sich die Terme um zu:

$$\begin{aligned} 2 \cos \omega t \cdot \sin(2\omega_r t + 2\delta) &= \sin[(\omega + 2\omega_r)t + 2\delta] - \sin[(\omega - 2\omega_r)t - 2\delta] \\ 2 \cos \omega t \cdot \cos(2\omega_r t + 2\delta) &= \cos[(\omega + 2\omega_r)t + 2\delta] - \cos[(\omega - 2\omega_r)t - 2\delta] \end{aligned} \quad (51)$$

Man erkennt, dass das Streulicht neben den Term der Rayleighstreuung noch einen Anteil besitzt, der um das zweifache der Rotationsfrequenz ($\pm 2\omega_r t$) verschoben ist. Dieser Anteil entspricht dem Rotations-Ramaneffekt.

In Flüssigkeiten macht sich dieser Anteil in einer unaufgelösten Verbreiterung der Rayleighlinie bemerkbar. In Gasen kann man einzelne Rotationslinien auflösen.

3.6 Schwingungs-Ramaneffekt (klassisch)

Die Bewegung der Atome im Molekül ist langsam gegenüber der zeitweiligen Verschiebung der Elektronen während eines Streuvorganges. Daher nimmt man in erster Näherung an, dass die Lage der Kerne während des Streuvorganges konstant ist.

Die Atomkerne eines Moleküls befinden sich aber selbst im Grundzustand in einer Schwingungsbewegung, die die Abstände der Atome im Molekül zeitlich ändert. Die Änderung der Atomkoordinaten im Molekül schlägt sich auch in der Polarisierbarkeit nieder. Mathematisch wird diese Abhängigkeit durch einen Term ausgedrückt, der die Änderung der Polarisierbarkeit durch die Verschiebung der Kerne entlang ausgewählter Normalmoden Q_k berücksichtigt. Dieser Beitrag an der Polarisierbarkeit wird zu der Polarisierbarkeit α_0 des starren Molekülgerüsts addiert.

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right) Q_k \quad (52)$$

Normalmoden sind harmonische Schwingungen, in denen sich alle Atomkerne des Moleküls gleichzeitig durch ihre Ruhelage bewegen. Jede Normalmode kann durch ihre Amplitude Q_k^0 und ihre Frequenz ν_k ausgedrückt werden

$$Q_k = Q_k^0 \cos 2\pi\nu_k t \quad (53)$$

Setzt man Gleichung. (52) und Gleichung (53) in Gleichung (34) ein, so ergibt sich

$$\bar{\mu} = \alpha_0 \cdot E_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 Q_{k0} E_0 (\cos 2\pi\nu_0 t) \cdot (\cos 2\pi\nu_k t) \quad (54)$$

Ersetzt man den zweiten Term in Gleichung (53) durch Anwendung eines Additionstheorems, teilt sich dieser in zwei Terme auf.

$$\bar{\mu} = \alpha_0 \cdot E_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 Q_{k0} E_0 (\cos 2\pi(\nu_0 - \nu_k)t + \cos 2\pi(\nu_0 + \nu_k)t) \quad (55)$$

Der Term $(\cos 2\pi(\nu_0 - \nu_k)t)$ drückt den Teil des induzierten Dipolmomentes aus, der als Stokes-Emission bezeichnet wird.

Wie schon in Abbildung 17 gezeigt wird, ist das Stokes-Signal zu niedrigeren Frequenzen $(\nu_0 - \nu_k)$ hin und deshalb rot gegenüber dem Anregungslicht verschoben.

Der zweite Term $(\cos 2\pi(\nu_0 + \nu_k)t)$ besitzt eine höhere Emissionsfrequenz $(\nu_0 + \nu_k)$ und beschreibt den Teil des induzierten Dipolmomentes, der zu der anti-Stokes Emission gehört. Der letzte Term der Gleichung (54) beinhaltet eine unveränderte Frequenz und charakterisiert die Rayleigh Emission.

3.7 Quantenmechanische Behandlung der Streuung

Mit den klassischen Modellen für die Streuung sind zwar die Gesamtintensitäten der unterschiedlichen Streuphänomene berechenbar, jedoch sagen sie nichts über die Auswahlregeln aus, nach denen die einzelnen Rotations- und Schwingungsübergänge besetzt werden. Hierzu kann allein eine quantenmechanische Betrachtung genaue Aussagen treffen.

Es gibt generell zwei Möglichkeiten die Raman-Streuung quantenmechanisch darzustellen. Zum einen kann nach Plazek⁶⁶ ein Weg über die korrespondenzmäßige Theorie besprochen werden. Eine alternative Methode, das Phänomen Streuung quantenmechanisch zu behandeln, stammt von Dirac.

In der korrespondenzmäßigen Theorie wird die Intensität der Strahlung noch klassisch aus der Herz'schen Formel (37) hergeleitet. Das elektrische Moment erhält man bei diesem Weg jedoch aus dem quantenmechanischen Erwartungswert des elektrischen Momentes. Dieser Erwartungswert wird aus einer Wellenfunktion gewonnen, die durch eine Lichtwelle gestört ist. Rechnerisch wird

dazu die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung um die potentielle Energie $(\vec{\mu} \cdot \vec{E})$ des elektrischen Momentes eines Photons als Störgröße erweitert. Eine zusammenfassende Beschreibung des Rechenweges nach Brandmüller & Moser⁶⁵ ist in Abbildung 21 dargestellt. Die aus der quantenmechanischen Rechnung gewonnenen Erwartungswerte für das Übergangsdipolmoment ergeben mit Hilfe der Herz'schen Gleichung (37) die Intensität der Raman-Streuung. Für die Intensität gilt dann:

$$I_{kn} = \frac{64\pi^4}{3c^3} (\tilde{\nu}_0 + \tilde{\nu}_{kn})^4 |\mathbf{c}_{kn} \cdot \mathbf{e}_a|^2 \cdot |E_a|^2 \quad (56)$$

Die Größe \mathbf{c}_{kn} bezeichnet in dieser Größe den sogenannten Raman-Streutensor.

$$\mathbf{c}_{kn} = \frac{1}{\hbar} \sum_r \left\{ \frac{(\vec{E} \langle k | \vec{\mu} | r \rangle \langle r | \vec{\mu} | n \rangle)}{\tilde{\nu}_{rk} - \tilde{\nu}_0} + \frac{\langle k | \vec{\mu} | r \rangle (\vec{E} \langle r | \vec{\mu} | n \rangle)}{\tilde{\nu}_{rk} + \tilde{\nu}_0} \right\} \quad (57)$$

In dieser Gleichung bezeichnen die Zustände k und n die Anfangs- und End-Zustände des Streuprozesses, wie sie in Abbildung 20 schematisch dargestellt sind. Der Zustand r bezeichnet einen höheren Zustand, der jedoch bei einer reinen Raman-Anregung nicht resonant ist. Der Zustand r liegt also nicht in einem elektronisch angeregten Zustand vor. Er wird deswegen oft virtueller Zustand genannt.

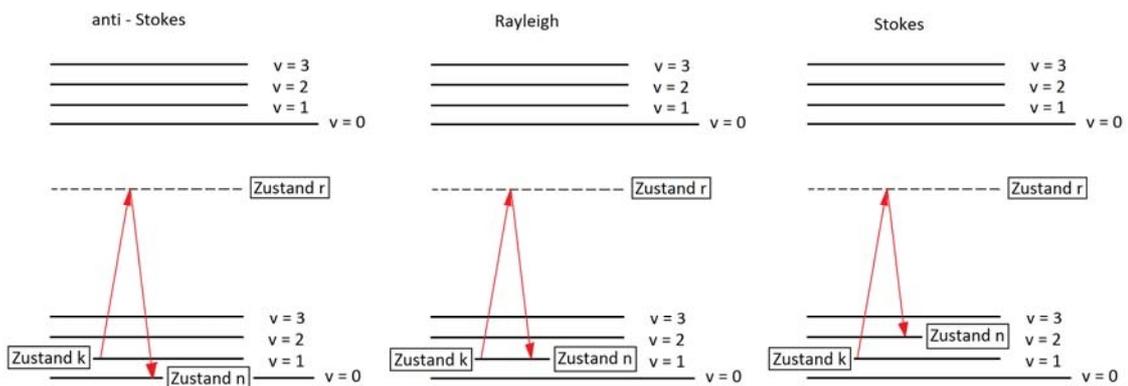


Abbildung 20: Energieschema zur Beschreibung der Zustände k, r und n (hier dargestellt für Schwingungs-Raman)

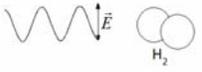
<p>1)</p> 	<p>Idee: Elektrisches Feld der Lichtwelle stört das elektronische System des Moleküls</p>
<p>2)</p> $\left[H - \vec{\mu} \cdot \vec{E} + \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \right] \Psi(q,t) = 0$ <p>Störpotential von $h\nu$</p>	<p>Formulierung der Schrödinger-Gleichung mit Störpotential $\vec{\mu} \cdot \vec{E}$ des Anregungslichtes</p>
<p>3)</p> $\Psi(q,t) = \Psi_k^{(0)} + \Psi_k^{(1)}$ <p>ungestörte Wellenfunktion gestörte Wellenfunktion</p>	<p>Ansatz: Wellenfunktion ist die Summe aus ungestörter(0) und gestörter (1) Wellenfunktion.</p>
<p>4)</p> $\left(H + \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \right) \Psi_k^{(1)} = \vec{\mu} \cdot \vec{E} \Psi_k^{(0)} + \vec{\mu} \cdot \vec{E} \Psi_k^{(1)}$ <p>Produkt aus Störgrößen klein, daher zu vernachlässigen</p>	<p>Einsetzen in Schrödinger-Gleichung</p>
<p>5)</p> $\Psi_k^{(1)} = \frac{1}{\hbar} \sum_r \Psi_r \left[\frac{\vec{E}(k \vec{\mu} r)}{\tilde{\nu}_{rk} - \tilde{\nu}_0} \exp(-i(E_k + \hbar\tilde{\nu}_0)t) + \frac{\vec{E}^*(k \vec{\mu} r)}{\tilde{\nu}_{rk} + \tilde{\nu}_0} \exp(-i(E_k - \hbar\tilde{\nu}_0)t) \right]$	<p>Lösung der Schrödinger-Gleichung für gestörte Wellenfunktion (1)</p>
<p>6)</p> $\langle \vec{\mu} \rangle = \int \Psi_k^{(0)*} \Psi_k^{(1)} \vec{\mu} \Psi_k^{(0)} + \Psi_k^{(1)} d\tau = \int \Psi_k^{(0)*} \vec{\mu} \Psi_k^{(0)} d\tau + \int \Psi_k^{(1)*} \vec{\mu} \Psi_k^{(0)} d\tau + \int \Psi_k^{(0)*} \vec{\mu} \Psi_k^{(1)} d\tau + \int \Psi_k^{(1)*} \vec{\mu} \Psi_k^{(1)} d\tau$ <p>Dipolmoment der gestörten Wellenfunktion</p> <p>Produkt aus Störgrößen klein, daher zu vernachlässigen</p> <p>Übergangsmoment für die Rayleigh-Streuung</p>	<p>Bildung des Erwartungswertes für das elektrische Moment $\langle \vec{\mu} \rangle$</p>
<p>7)</p> $\langle \vec{\mu}_{Rayleigh} \rangle = \int \Psi_k^{(1)*} \vec{\mu} \Psi_k^{(0)} d\tau + \int \Psi_k^{(0)*} \vec{\mu} \Psi_k^{(1)} d\tau$	<p>Formulierung des Erwartungswertes für die Rayleigh-Streuung</p>
<p>8)</p> $\langle \vec{\mu}_{Rayleigh} \rangle = \langle \mu_{kk}^{(1)} \rangle = \mathbf{c}_{kk} \vec{E} e^{-i\omega t} + \mathbf{c}_{kk}^* \vec{E} e^{i\omega t}$ <p>mit $\mathbf{c}_{kk} = \frac{1}{\hbar} \sum_r \left[\frac{\langle k \vec{\mu} r\rangle\langle r \vec{\mu} k\rangle}{\tilde{\nu}_{rk} - \tilde{\nu}_0} + \frac{\langle k \vec{\mu} r\rangle\langle r \vec{\mu} k\rangle}{\tilde{\nu}_{rk} + \tilde{\nu}_0} \right]$</p>	<p>Errechnen des Rayleigh-Übergangsdipolmomentes aus Wellenfunktion</p>
<p>9)</p> $\langle \vec{\mu} \rangle = \int \left[\Psi_n^{(0)} + \Psi_n^{(1)} \right]^* \vec{\mu} \left[\Psi_k^{(0)} + \Psi_k^{(1)} \right] d\tau =$	<p>Bei Raman-Streuung unterscheiden sich Anfangszustand (k) und Endzustand (n). Daher erfolgt das Übergangsdipolmoment für die Ramanstreuung aus zwei unterschiedlichen Wellenfunktionen k und n.</p>
<p>10)</p> $\langle \mu_{kn}^{(1)} \rangle_{\text{anti-Stokes}} = \mathbf{c}_{kn} \vec{E} e^{-2\pi i(\tilde{\nu}_{kn} + \tilde{\nu}_0)t} + \mathbf{c}_{kn}^* \vec{E} e^{-2\pi i(\tilde{\nu}_{kn} + \tilde{\nu}_0)t}$	<p>Berechnung des Übergangsdipolmomentes analog der Rayleigh-Streuung. Aufgrund der unterschiedlichen Zustände von k und n muss die Lage der Zustände berücksichtigt werden. Daraus folgen Einschränkungen, die durch die sogenannte "Klein'sche Regel" berücksichtigt werden. Dies führt zu unterschiedlichen Formulierungen für die Stokes- und anti-Stokes-Banden. Der für die Ramanstreuung wichtige Beitrag des Übergangsdipolmomentes ist für die Stokes- und anti-Stokes-Banden rot gekennzeichnet. Ebenso der Ausdruck des sogenannten Raman-Tensors.</p>
$\langle \mu_{kn}^{(1)} \rangle_{\text{Stokes}} = \langle r \vec{\mu} k\rangle e^{-2\pi i\tilde{\nu}_{rk}t} + \langle k \vec{\mu} r\rangle e^{2\pi i\tilde{\nu}_{rk}t} + \mathbf{c}_{kn} \vec{E} e^{-2\pi i(\tilde{\nu}_{kn} + \tilde{\nu}_0)t} + \mathbf{c}_{kn}^* \vec{E} e^{-2\pi i(\tilde{\nu}_{kn} - \tilde{\nu}_0)t}$	<p>Berechnung des Übergangsdipolmomentes analog der Rayleigh-Streuung. Aufgrund der unterschiedlichen Zustände von k und n muss die Lage der Zustände berücksichtigt werden. Dies führt zu unterschiedlichen Formulierungen für die Stokes- und anti-Stokes-Banden. Der für die Ramanstreuung wichtige Beitrag des Übergangsdipolmomentes ist für die Stokes- und anti-Stokes-Banden rot gekennzeichnet. Ebenso der Ausdruck des sogenannten Raman-Tensors.</p>
<p>mit $\mathbf{c}_{kn}^* = \frac{1}{\hbar} \sum_r \left[\frac{\langle k \vec{\mu} r\rangle\langle r \vec{\mu} n\rangle}{\tilde{\nu}_{rk} + \tilde{\nu}_0} + \frac{\langle k \vec{\mu} r\rangle\langle r \vec{\mu} n\rangle}{\tilde{\nu}_{rn} - \tilde{\nu}_0} \right]$</p> <p>und $\mathbf{c}_{kn} = \frac{1}{\hbar} \sum_r \left[\frac{\langle k \vec{\mu} r\rangle\langle r \vec{\mu} n\rangle}{\tilde{\nu}_{rk} - \tilde{\nu}_0} + \frac{\langle k \vec{\mu} r\rangle\langle r \vec{\mu} n\rangle}{\tilde{\nu}_{rn} + \tilde{\nu}_0} \right]$</p> <p>Raman-Tensor</p>	<p>Berechnung des Übergangsdipolmomentes analog der Rayleigh-Streuung. Aufgrund der unterschiedlichen Zustände von k und n muss die Lage der Zustände berücksichtigt werden. Dies führt zu unterschiedlichen Formulierungen für die Stokes- und anti-Stokes-Banden. Der für die Ramanstreuung wichtige Beitrag des Übergangsdipolmomentes ist für die Stokes- und anti-Stokes-Banden rot gekennzeichnet. Ebenso der Ausdruck des sogenannten Raman-Tensors.</p>

Abbildung 21: Beschreibung des Rechenweges der quantenmechanischen Berechnung des Erwartungswertes für das Übergangsdipolmoment der Rayleigh- und der Raman-Streuung; H : Hamilton-Operator; $\vec{\mu}$: elektrischer Momentoperator; \vec{E} : elektrische Feldstärke; \hbar : reduziertes Planck'sches Wirkumsquantum; t : Zeit; q : Ortskoordinate; Ψ : Wellenfunktion des Moleküls; $\Psi_k^{(0)}$: Wellenfunktion des ungestörten Ausgangszustandes k ; $\Psi_k^{(1)}$: Wellenfunktion des gestörten Ausgangszustandes k ; $\langle k|\vec{\mu}|r\rangle = \int \Psi_r^* \vec{\mu} \Psi_k d\tau$: Matrixelemente des elektrischen Momentes zwischen dem Ausgangszustand und dem gestörten Zustand r ; t : Zeit; $\tilde{\nu}_0$: Ausgangsfrequenz des Photons; $\tilde{\nu}_{rk} = \frac{1}{\hbar}(E_r - E_k)$: Frequenz zwischen dem Zustand r und dem Zustand k

Gleichung (56) lässt sich umformen. Mit $I_0 = \frac{c}{8\pi} E_0^2$ erhält man:

$$I_{kn} = \underbrace{\frac{128\pi^5}{3c^4} (\tilde{\nu}_0 + \tilde{\nu}_{kn})^4 |\mathbf{c}_{kn}|^2}_{\text{Raman-Streuquerschnitt}} \cdot I_0 = \sigma_{kn} I_0 \quad (58)$$

I_{kn} : Intensität der Streuung für ein Molekül; c : Lichtgeschwindigkeit, I_0 : Intensität der Ausgangsstrahlung; \mathbf{c}_{kn} : Raman-Streutensor; $\tilde{\nu}_0$: Anregungsfrequenz; $\tilde{\nu}_{kn}$: Frequenz des Streulichts σ_{kn} : Raman-Streuquerschnitt;

Der Term σ_{kn} besitzt die Größe einer Fläche und wird absoluter Raman-Streuquerschnitt⁷⁰ genannt. Der absolute Streuquerschnitt gilt streng genommen nur für räumlich frei orientierbare Systeme wie Gase.

3.8 Rotationsübergänge in Gasen

Die Zustände n und k des Streutensors (57) ergeben sich wie bei der Infrarotspektroskopie aus den Energieeigenwerten der Modelle für die Schwingung oder Rotation. Die Rotation eines Moleküls lässt sich in erster Näherung mit dem Modell des starren Rotators beschreiben. In diesem Modell rotiert das Molekül um starre Rotationsachsen. Das bedeutet, dass sich die Abstände der Massenpunkte zu der Rotationsachse während der Drehbewegung nicht ändern. Der lineare starre Rotator mit raumfreier Achse ist das gängigste Modell eines Rotators. Er beschreibt lineare Moleküle mit einer Drehachse, die frei im Raum liegt. Die Schrödinger-Gleichung für einen starren Rotator lässt sich in Kugelkoordinaten r, φ und ϑ wie folgt angeben.

$$\frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial \Psi}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \varphi^2} \right] + \frac{8\pi^2 2\mu}{h^2} E \Psi = 0 \quad (59)$$

Die normierte Lösung dieser Differentialgleichung ist:

$$\Psi_{J,m} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{(2J+1)(J-|m|)!}{2(j+|m|)!}} e^{im\varphi} P_J^{|m|}(\cos \vartheta) \quad (60)$$

J : Quantenzahl des Gesamtdrehimpulses; m : Quantenzahl der Komponente $\hbar \cdot m$ des Drehmomentes längs der raumfesten Z-Achse : $|m|=0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$; $|m| \leq J$; $P_J^{|m|}(\cos \vartheta)$: zugeordneten Kugelfunktionen 1. Art der assoziierten Legendre-Polynome

Aus den Randbedingungen der Differentialgleichung lassen sich die Energie-Eigenwerte erhalten. In Wellenzahlen geschrieben ergibt sich:

$$F_J = BJ(J+1) \text{ mit } B = \frac{h}{8\pi^2 c I_y} \text{ mit } (I_y = I_x) \text{ f\u00fcr homonukleare diatomige Molek\u00fcl\u00e9}$$

Da die Energie-Eigenwerte im Gegensatz zu den Wellenfunktionen nur von der Quantenzahl J abh\u00e4ngen, geh\u00f6ren zu jedem Energie-Eigenwert $2J+1$ Wellenfunktionen. Das bedeutet, dass jeder Eigenenergiewert $2J+1$ -fach entartet ist. \u00dcblicherweise erfolgt bei moderaten Temperaturen die Anregung aus dem Grundzustand, da er in diesem Temperaturbereich am meisten populiert ist. Im Grundzustand ist $J = 0$. Im Falle einer Stokes-Bande ($\Delta J = +2$) erh\u00e4lt der \u00dcbergang den Index S (S-Zweig), im Falle einer anti-Stokes-Bande ($\Delta J = -2$) erh\u00e4lt der \u00dcbergang den Index O (O-Zweig).

F\u00fcr einen Stokes-Rotations\u00fcbergang gilt dann theoretisch:

$$\Delta v_S = E_v(J+2) - E_v(J) = B(4J+6) \quad (61)$$

Der Energiebetrag zum n\u00e4chst h\u00f6heren Zustand ist also $6B$ gro\u00df. Der Abstand aller weiteren Zust\u00e4nde ist $4B$.

Die Abst\u00e4nde der einzelnen Rotations\u00fcberg\u00e4nge sind bei genauerer Betrachtung nicht vollkommen konstant. F\u00fcr eine realistischere Betrachtung muss der Nichtstarrheit der Rotationsachse bei einer Schwingungsbewegung Rechnung getragen werden. Die Rotationskonstanten sind in diesem Fall keine Konstanten mehr, sondern Funktionen von J (sowie der Schwingungsquantenzahl ν). Um diesem Umstand Rechnung zu tragen, werden \u00e4hnlich wie beim anharmonischen Oszillator nichtlineare Rotationsterme eingef\u00fcgt, die die Zentrifugaldehnung der Rotationsachse ber\u00fccksichtigen. \u00dcblicherweise werden diese Terme in Form einer Potenzreihe angesetzt:

$$E_v(J) = B_v J(J+1) - D_v [J(J+1)]^2 + H_v [J(J+1)]^3 \quad (62)$$

Die Rotationskonstanten B_v und D_v (ebenso auch H_v) sind Funktionen des Schwingungszustandes und \u00fcber sogenannte Rotations-Schwingungs-Konstanten mit der Schwingungs-Quantenzahl ν verkn\u00fcft⁷¹.

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right) + \gamma_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 + \delta_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^3 + \dots$$

$$D_v = D_e + \beta_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right) + \pi_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 + \dots \quad (63)$$

$$H_v = H_e + \eta_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right) + \dots$$

B_e , D_e und H_e bezeichnen hierbei die Rotationskonstanten im schwingungslosen Zustand und α_e und β_e bezeichnen die dazugeh\u00f6rigen Rotations-Schwingungs-Konstanten.

Üblicherweise werden B_e , D_e und H_e nach Kratzer⁶⁸ angesetzt:

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 c I_e} \quad D_e = \frac{4B_e^3}{\omega_e^2} \quad H_v \approx H_e = \frac{2D_e}{3\omega_e^2} (12B_e^2 - \alpha_e \omega_e) \quad (64)$$

Mit ω_e als harmonische Schwingfrequenz. Für einen Stokes-Übergang gilt die Auswahlregel $\Delta J = +2$. Ein Stokes-Übergang eines homonuklearen diatomigen Moleküls wie N_2 , H_2 oder O_2 mit Berücksichtigung der Zentrifugalverzerrung würde zu folgenden Energie-Termen führen:

$$\Delta \nu_S = E_v(J+2) - E_v(J) = (4B_v - 6D_v + \frac{27}{4}H_v) \cdot (J + \frac{3}{2}) - (8D_v - 34H_v) \cdot (J + \frac{3}{2})^3 + 12H_v (J + \frac{3}{2})^5$$

H_v ist jedoch bei den meisten Gasen hinreichend klein, so dass meistens ein vereinfachter Energieterm genügt.

$$\Delta \nu_S = (4B_v - 6D_v) \cdot (J + \frac{3}{2}) - 8D_v \cdot (J + \frac{3}{2})^3 \quad (65)$$

Die Rotationskonstanten sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Literaturwerte der Rotationskonstanten für Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff⁷².

	B_0 [cm ⁻¹]	D_0 [cm ⁻¹]
¹ H ₂	56,3392	0,04599
¹⁵ N ₂	1,98957	5,8 · 10 ⁻⁶
¹⁶ O ₂	1,43768	4,9 · 10 ⁻⁶

3.9 Besetzung der Raman-Rotationsspektren

Die Intensität aus Gleichung (58) gilt nur für ein Molekül. Bei einem Ensemble an Molekülen sind nicht alle Moleküle im absoluten Grundzustand. Die Intensitäten der Rotationsbanden sind deshalb aufgrund der thermischen Besetzung der Ausgangszustände nach der Boltzmann-Statistik verteilt.

Die Intensitäten der einzelnen Raman-Rotationen errechnet sich dann für N Moleküle zu.

$$I_{kn} = \sigma_{J,J+2} \cdot I_0 \cdot \frac{(2J+1) \cdot \exp(-BhcJ(J+1)/k_B T)}{Z} \quad (66)$$

I_{kn} : Intensität der Streuung; J : Rotationsquantenzahl; c : Lichtgeschwindigkeit, I_0 : Intensität der Ausgangsstrahlung; $\sigma_{J,J+2}$: Raman-Streuquerschnitt; k_B : Boltzmann-Konstante; Z : Zustandssumme;

Betrachtet man ein Stokes Rotations-Ramanspektrum homonuklearer diatomiger Moleküle mit abgeschlossenen Elektronenschalen (z.B. N_2 oder H_2), so besteht dieses aus einer Sequenz von Linien mit alternierenden Intensitäten. Beim Wasserstoff sind zum Beispiel die Übergänge, die zu ungeraden

Rotationsquantenzahlen J gehören, dreimal intensiver als die Übergänge, die geraden Rotationsquantenzahlen zugeordnet werden. Bei Molekülen wie ^{16}O oder ^{18}O fehlt die alternierende Linienserie komplett und man beobachtet nur Rotationsübergänge mit ungeraden Rotationsquantenzahlen. Die alternierenden Intensitäten der Linien ist eine Folge der Kernspins und dessen Besetzungsstatistik. Aufgrund der verschiedenen Einstellmöglichkeiten des Spins der Kerne eines Moleküls in einem äußeren Feld hat jeder Rotationseigenwert ein zusätzliches statistisches Gewicht. In Tabelle 2 sind die statistischen Gewichte für einige Gase zusammengestellt.

$$g_{J,K} = \frac{1}{2} \left[\prod_i (2s_i + 1)^2 + \prod_i (2s_i + 1) \right] \begin{cases} \text{für } J \text{ gerade, Bose Statistik} \\ \text{für } J \text{ ungerade, Fermi Statistik} \end{cases}$$

$$g_{J,K} = \frac{1}{2} \left[\prod_i (2s_i + 1)^2 - \prod_i (2s_i + 1) \right] \begin{cases} \text{für } J \text{ gerade, Fermi Statistik} \\ \text{für } J \text{ ungerade, Bose Statistik} \end{cases}$$

$g_{J,K}$: Statistisches Gewicht; s_i : Kernspin

Tabelle 2: Statistisches Gewicht $g_{K,J}$ für verschiedene Gase der Brennstoffzelle

Gas	s_i	$g_{K,J}$ für J ungerade	$g_{K,J}$ für J gerade
O_2	0	1	0
H_2	1/2	3	1
N_2	1	6	3

3.10 Erhältliche Messgrößen der in-situ Raman-Spektroskopie

Bezogen auf Messungen im Flussfeldkanal können mit Hilfe der Raman-Spektroskopie verschiedene Messgrößen erhalten werden. Die initiale Größe, die mit Raman-Spektroskopie gemessen wird, ist die zeitlich gemittelte Intensität einer Molekülschwingung.

$$\bar{I} = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} I(t) dt \quad (67)$$

I : mittlere Intensität; τ : Integrationszeit;

Wegen der kleinen Probenvolumina, aus denen die Signale der gasförmigen Spezies detektiert werden, müssen die Raman-Signale über ein Zeitintervall aufsummiert werden, um das Signal-Rausch-Verhältnis herabzusetzen.

Nach Gleichung (67) korrespondiert die gemittelte Signalintensität direkt mit der mittleren Anzahl an Molekülen im Anregungsvolumen. Multipliziert man die Zahl durch das Molvolumen, so ist die gemittelte Signalintensität direkt proportional zur Masse der Moleküle im Anregungsvolumen. Das bedeutet, dass die gemittelte

Signalintensität auch proportional zu der lokalen Dichte ρ des Gases am Messpunkt ist.

$$\rho = \kappa \cdot \bar{I} \quad (68)$$

I: mittlere Intensität; ρ : Gasdichte; κ : Konstante

Unter der Annahme, dass in der näheren Umgebung des Messpunktes die Gasflüsse stationär sind, gilt das ideale Gasgesetz.

$$p\dot{V} = \dot{m}R_sT \quad (69)$$

p: Druck; \dot{V} : Volumenfluss; \dot{m} : Massenfluss; R_s : spezifische Gaskonstante;
T: absolute Temperatur

Da $\rho = \frac{\dot{m}}{\dot{V}} = \frac{m}{V}$, kann der lokale Druck eines Gases aus der Dichte erhalten werden, wenn die lokale Temperatur am Messpunkt bekannt ist.

$$p = \rho R_s T \quad (70)$$

p: Drucke; R_s : spezifische Gaskonstante; *T*: absolute Temperatur

Wie später in Abschnitt **7.2.6** gezeigt wird, kann die lokale Gastemperatur aus den Raman-Rotationsspektren erhalten werden. Unter diesen Voraussetzungen korrespondiert die Intensität \bar{I} direkt mit dem lokalen Druck.

Besteht das zu messende Gas aus einer Mischung, kann der Partialdruck (71) der einzelnen Gase ermittelt werden. Der Partialdruck lässt sich aus den Signalintensitäten Raman-spektroskopisch nur dann bestimmen, wenn alle Komponenten des Gasgemisches im Spektrum aufgenommen wurden. Um die Intensitäten in Bezug zu setzen, müssen die Signalintensitäten normiert werden. Die Normierungsgröße wird relativer Raman-Streuquerschnitt genannt. Der relative Raman-Streuquerschnitt ist das Verhältnis des Streuquerschnitts eines Gases zu dem eines Referenzgases. Diese Art der Referenzierung ist nur bei Gasen zulässig, da das molare Volumen von Gasmischungen nach dem idealen Gasgesetz nicht von der Zusammensetzung abhängt. Mischungen von Flüssigkeiten haben eine andere Dichte als die jeweiligen Ausgangssubstanzen und können daher nicht mit einem relativen Streuquerschnitt referenziert werden.

$$p_i = \frac{\bar{I}_i / \sigma_i}{\bar{I}_i / \sigma_i + \sum_{j \neq i} \bar{I}_j / \sigma_j} p_0 \quad (71)$$

p_i: Partialdruck des Gases *i*; *I_i*: mittlere Raman-Intensität des Gases *i*; *I_j*: mittlere Raman-Intensität der Gase *j*; σ_i : relativer Raman-Streuquerschnitt des Gases *i*; σ_j : relativer Raman-Streuquerschnitt des Gases *j*; *p₀*: Gesamtdruck;

3.11 Experimentelle Umsetzung

Spontane Raman-Streuung erzeugt nur sehr schwache Emissionen, besonders wenn Spuren, wie zum Beispiel Gase in kleinen Volumina, vermessen werden. Die Ursache liegt in den kleinen Werten für die Raman-Streuquerschnitte. Als Faustregel kann man für die Anzahl der Photonen als Maß für Intensität angeben, dass man tausend Anregungsphotonen benötigt um ein Rayleigh-Photon zu erzeugen. Man benötigt aber eine Millionen Anregungsphotonen, um ein einzelnes Raman-Photon zu erzeugen. Deshalb muss experimentell jede Anstrengung getätigt werden, die Verluste von Raman-Intensität zu vermeiden. Die experimentell erhältliche Raman-Intensität hängt größtenteils von der Qualität der optischen Abbildung ab, die in der Gerätekonstante γ ausgedrückt wird. Die dimensionslose Konstante bezieht die theoretisch mögliche Raman-Intensität auf die experimentell erhältliche Lichtintensität.

$$I_{Raman} = \gamma \cdot n \cdot \sigma_{streu} \cdot I_{ex} \quad (72)$$

I_{Raman}: Raman-Intensität; γ : Gerätekonstante, *n*: Stoffmenge in mol; σ_{streu} : Raman-Streuquerschnitt; *I₀* Intensität der Anregung

Die Konstante γ kann als Produkt verschiedener Faktoren angesetzt werden. Jeder dieser Faktoren beschreibt eine Verminderung des ursprünglichen Raman-Signals. Eine Sammlung verschiedener möglicher Verluste ist in Gleichung 2.10 aufgestellt-

$$\gamma = \gamma_{NA} \cdot \gamma_F \cdot \gamma_M \cdot \gamma_Q \cdot \gamma_A \quad (73)$$

γ_{NA} : Verluste durch numerische Aperturen ; γ_F : Verluste durch Notchfilter und dichroitische Spiegel;
 γ_M : Verluste durch den Monochromator und die Dispersion des Lichtes; γ_Q : Verluste durch die Quanteneffizienz des Detektors; γ_A : Verluste durch Absorption des Streulichtes

Aufgrund der kleinen Streuquerschnitte und der verschiedenen Abschwächungsfaktoren benötigt ein Raman-Experiment starke Lichtquellen, optische Einheiten mit hohem Lichtdurchsatz, gut gewählte Abbildungsbedingungen und sehr empfindliche Detektoren.

3.12 Raman-Spektren von Gasen und flüssigem Wasser

Zweiatomige Moleküle besitzen nur eine Art der Schwingung entlang der Molekülachse. Diese einzelne Schwingung kann nur mit Hilfe der Raman-Spektroskopie detektiert werden. Da die Schwingungsfrequenz die speziellen Bindungsverhältnisse innerhalb des diatomigen Moleküls wiedergibt, wie zum Beispiel bei Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff, sind die Raman-Spektren der

Gase über einen großen Spektralbereich verteilt (Tabelle 3 Tabelle 3: Literaturwerte der Raman-Schwingungsübergänge einiger Gase).

Tabelle 3: Literaturwerte der Raman-Schwingungsübergänge einiger Gase

Molekül	Raman-Übergang /cm ⁻¹
O ₂	1555
N ₂	2331
H ₂	4156

Im gasförmigen Zustand sind die Schwingungsbewegungen normalerweise mit molekularen Rotationsbewegungen gekoppelt. Dieses beeinflusst den Betrag des

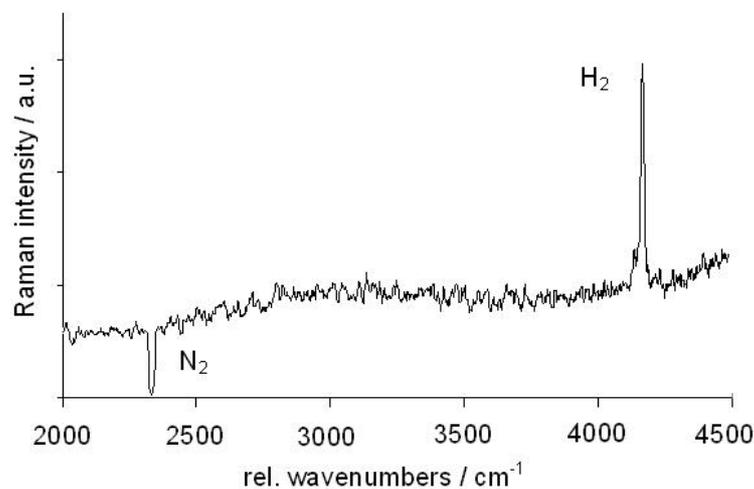


Abbildung 22: Ramanspektrum von Wasserstoff (4156 cm⁻¹), aufgenommen aus dem Anoden-Flussfeld durch den ersten experimentellen Aufbau; das Raman-Signal von Stickstoff (2331 cm⁻¹) im Spektrum erscheint negativ, da es als Referenz abgezogen wurde.

reinen vibronischen Überganges nicht, aber formt das Spektrum durch das Vorhandensein von Rotationsschwingungsübergängen. Durch quantenmechanische Auswahlregeln sind die Rotationsschwingungsübergänge nach ihren Rotationsübergängen und nach der damit einhergehenden Änderung der Rotationsquantenzahl klassifiziert.

Drei Arten von Übergängen sind möglich. Dies sind Rotationsschwingungsübergänge, in denen die Rotationsquantenzahl J während des Übergangs konstant bleibt (Q -Zweig) oder sich entweder verringert (O -Zweig) oder erhöht (S -Zweig). So gehört zum Beispiel die intensivste Bande im Raman-Spektrum von molekularem Wasserstoff (4156 cm⁻¹) einem Übergang im Q -Zweig an, dessen Anfangs- und Endzustand die Rotationsquantenzahl $J = 1$ besitzt. Die stärkste Bande des Sauerstoffs wird bei 1555 cm⁻¹ und die des Stickstoffs bei 2331 cm⁻¹ gefunden.

Wegen der unterschiedlichen Streuquerschnitte, sind die Signalintensitäten bei verschiedenen Gasen unterschiedlich. So ist zum Beispiel der Streuquerschnitt von Wasserstoff bei einer Anregung bei 477 nm etwa viermal so groß wie der von Sauerstoff. Dies bedeutet, dass unter gleichen Aufnahmebedingungen viermal so lange gemessen werden muss, um ein gleich großes Signal wie beim Wasserstoff zu erhalten.

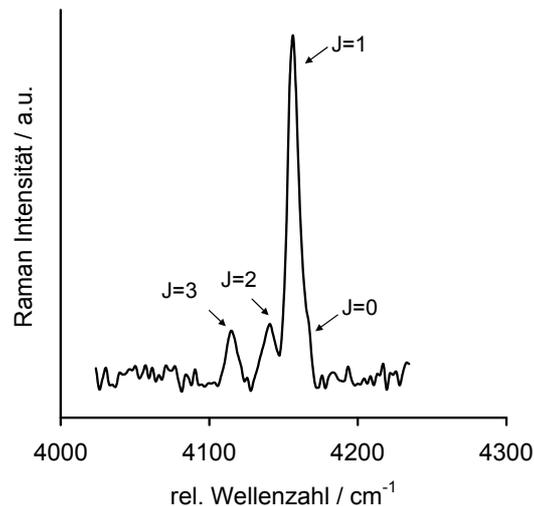


Abbildung 23: Q-Zweig Übergänge der H-H Streckschwingung von molekularem Wasserstoff, die Übergänge sind nach der Rotationsquantenzahl J benannt.

Der Q-Zweig selbst besteht aus verschiedenen Übergängen, wie sie in Abbildung 23 im Spektrum dargestellt sind. Diese verschiedenen Übergänge resultieren in unterschiedlichen Besetzungen der Rotationszustände, die während des Raman-Übergangs vorliegen. Die Population der Rotationszustände erfolgt durch die thermische Anregung des Gases.

Wasser als dreiatomiges Molekül besitzt drei Normalschwingungen. Diese sind die symmetrische O-H Streckschwingung, eine asymmetrische Streckschwingung und eine totalsymmetrische Biegeschwingung. In der symmetrischen Streckschwingung bewegen sich die Wasserstoffatome gleichzeitig auf den Sauerstoff hin und von ihm weg, wohingegen in der asymmetrischen Streckschwingung sich ein Wasserstoffatom auf den Sauerstoff zu, während sich das andere von ihm weg bewegt und umgekehrt. In der totalsymmetrischen Biegeschwingung ändert sich der H-O-H Winkel periodisch. Alle drei Schwingungen sind Raman-aktiv. Unter den Messbedingungen in der Brennstoffzelle ist der ν_1 -Übergang^{73,74} des Q-Zweigs der symmetrischen Streckschwingung (3652 cm^{-1}) besonders intensiv (Abbildung 24).

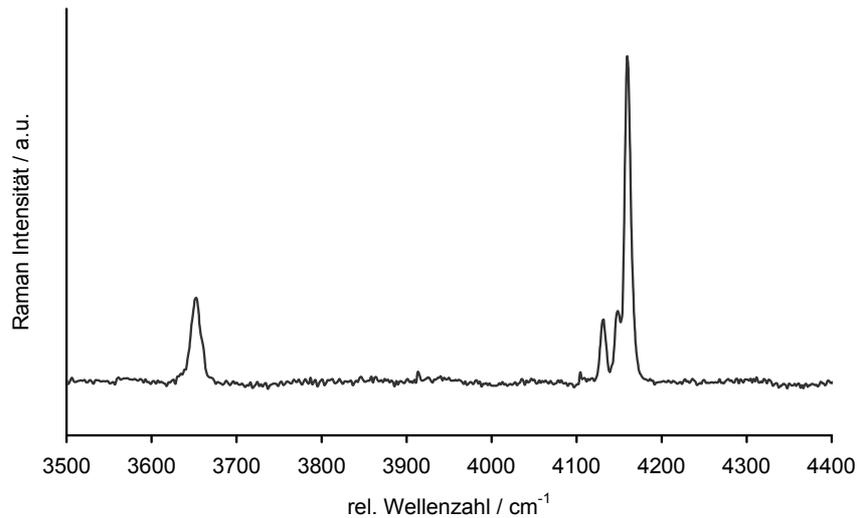


Abbildung 24: Raman-Signal von Wassergas (3652 cm^{-1}) und Wasserstoff (4165 cm^{-1}), Laserausgangsleistung 2W, $\lambda = 477\text{nm}$, Belichtungszeit 5 Minuten, Befeuchtertemperatur 80°C , Zelltemperatur 78°C

Im kondensierten Zustand bildet Wasser Wasserstoffbrücken aus. Die Bildung von intermolekularen Bindungen führt zu einer Änderung der Schwingungsfrequenz. Zusätzlich verhindern die intermolekularen Bindungen die Rotation einzelner Moleküle, so dass die Rotationsstruktur der Schwingung fehlt. Dieser Effekt führt zu einer Vermischung beider Raman-aktiver Streckschwingungen und zu einem breiten, nicht aufgelösten Übergang mit einem Zentrum bei ungefähr 3400 cm^{-1} .

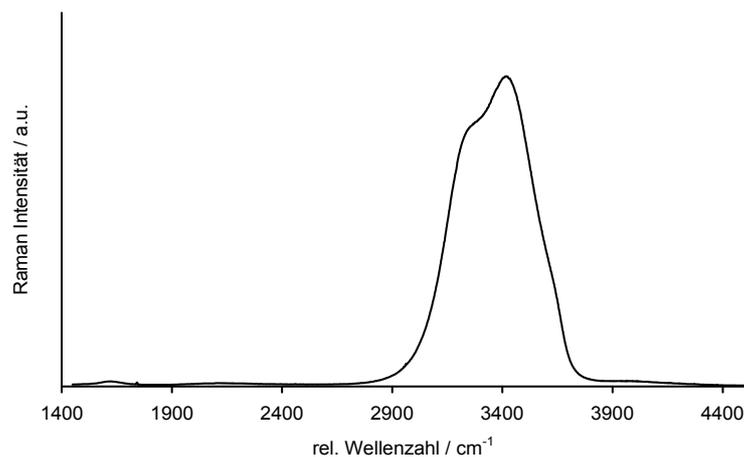


Abbildung 25: Raman-Spektrum der OH-Streckschwingung von flüssigem Wasser aus einem Brennstoffzellenkanal. Die Schulter bei 3650 cm^{-1} zeigt das Vorhandensein von gasförmigen Wassers an.

Wegen des kondensierten Zustandes und der damit erhöhten Dichte, kann flüssiges Wasser einfach im Brennstoffzellen-Kanal detektiert werden.

4. Experimentelle Aufbauten

4.1 Mikroskopaufbau

Der Mikroskopaufbau und die dazugehörige Miniatur-Brennstoffzelle wurden im Rahmen eines MWF-Projektes des Landes Nordrhein Westfalens mit dem Titel „Entwicklung einer neuen Methode zur in-situ-Analyse der Eigenschaften von Brennstoffzellen durch Laserspektroskopische Verfahren“ entwickelt und gebaut.

4.1.1 Aufbau Raman-Mikroskop

Der Mikroskopaufbau besteht aus einer Vormonochromator-Einheit, dem eigentlichen Mikroskopaufbau und einer Detektions-Einheit. Schematisch ist der Aufbau in Abbildung 26 dargestellt.

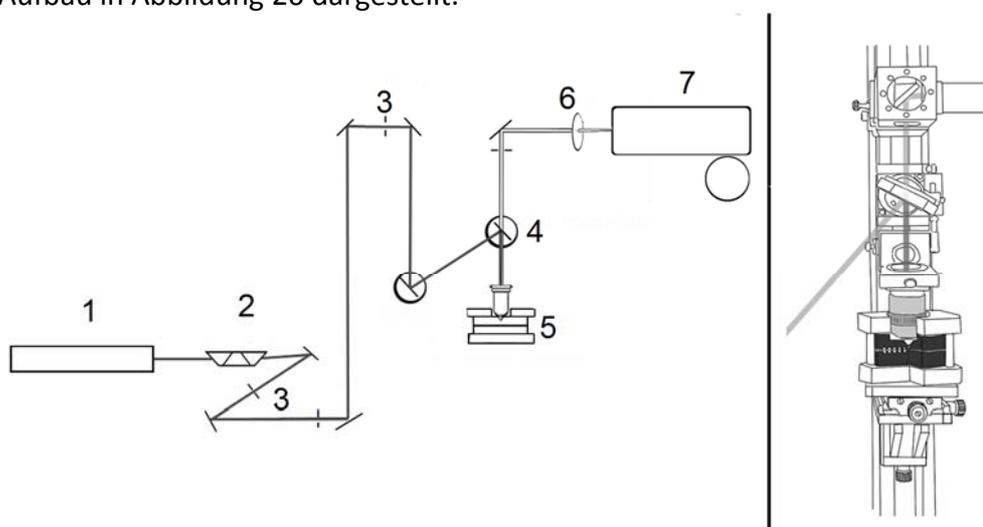


Abbildung 26: Mikroskopaufbau, links: schematischer Verlauf der Laserstrahlen; 1: Argonionenlaser (Spectra Physics Modell 2085), 2: Amici-Prisma, 3: Blenden, 4 verkippter Notch-filter, 5: Mikroskopobjektiv in Miniatur-Brennstoffzelle, 6: Linse ($f=+40\text{mm}$), 7: Kaiser-Spektrograph mit CCD-Kamera, rechts: Detailsicht mit Miniatur-Brennstoffzelle

Als Lichtquelle für die Anregung dient ein Argonionenlaser. Die Emission der Plasma-Entladung beinhaltet neben der eigentlichen Laseremission alle Übergänge des Argons und der Argonionen. Die Vormonochromator-Einheit soll den Laserstrahl von störenden Plasmalinen des Argonionenlasers befreien. Eine Auflistung der Plasma-Emissionen findet sich bei Craig & Levine⁷⁵.

Der Vormonochromator besteht im Wesentlichen aus einem Amici-Geradsichtprisma (Leybold) mit nachgeschalteten Blenden. Das Licht eines Argonionenlasers wird im Prisma aufgespalten und der Laserstrahl anschließend durch die Blenden geführt. Der chromatische Winkelversatz des Prismas ermöglicht eine Separation des Laserlichtes von der störenden Plasmaemission.

Der Laserstrahl wird nach der Vormonochromator-Einheit in die eigentliche Mikroskop-Einheit geleitet. Die Einkopplung des Laserstrahls in die Mikroskop-Achse erfolgt über einen gekippten Notch-Filter (siehe Kapitel 4.1.2). Der Notchfilter reflektiert das Laserlicht in das Mikroskopobjektiv. Das in der Zelle gesammelte Raman-Streulicht wird vom Mikroskopobjektiv gesammelt und gelangt durch den Notchfilter zu der Detektionseinheit.

Nicht alle Mikroskopobjektive sind für die Epi-Illumination geeignet, da fluoreszierende oder stark streuende Gläser einen störenden Streuuntergrund erzeugen können. Auch der OH-Gehalt der Gläser kann im hochfrequenten Bereich artefaktische Signale Produzieren, die die Detektion von OH-Schwingungen beeinträchtigen können. Mikroskopobjektive mit OH-armen Quarz- und Calciumfluorid-Linsen sind für die Laseranregung mit Epi-Illumination am besten geeignet. Folgende Mikroskopobjektive haben sich als besonders brauchbar erwiesen und wurden bei den Messungen verwendet.

Tabelle 4: verwendete Mikroskopobjektive

Hersteller/Bezeichnung	Bemerkung	Arbeitsabstand	Vergrößerung	numerische Apertur	Tubuslänge
Nikon CF Plan LWD	Objektiv für die Epi-Illumination	13,4 mm	50x	0,55	∞
Optics for research LMU	UV-Objektiv aus Quarz und CaF ₂	15 mm	10x	0,25	150 mm

Die Detektoreinheit besteht aus einem Spektrographen der Firma Kaiser (Kaiser Holosec f1.8i) an den eine thermoelektrisch gekühlte CCD-Kamera als Detektor angebracht ist. Der Holospec ist ein Linsenspektrograph, der aus 2 CCTV und 2 Kleinbild-Objektiven besteht. Der Strahlengang des Spektrographen ist schematisch in

Abbildung 27 dargestellt.

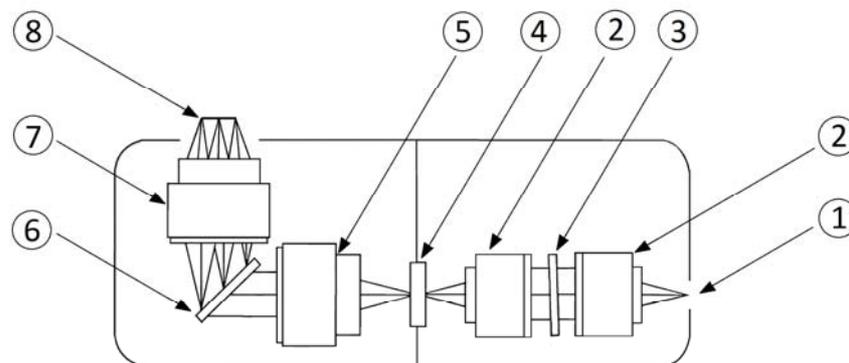


Abbildung 27: Schematische Abbildung des Lichtweges im Holospec™-Monochromator (nach Herstellerangaben); 1: Eingangsapertur, 2: Kollimationsobjektive (Cosmicar, 50mm; 1:1.4); 3: Holographischer Notch-Filter; 4: Eintrittsspalt (100 μ m); 5: Kollimationsobjektiv (AF-Nikon, 85mm; 1:1.8); 6: VPM-Volumengitter; 7: Kollimationsobjektiv (Nikon, 85mm; 1:1.4); Abbildungsebene

Das dispergierende Element im Spektrograph ist ein Volumendurchtrittsgitter. Volumengitter sind besonders lichtstark und ermöglichen Beugungseffizienzen bis zu 80%.⁷⁶ In Tabelle 5 sind die verwendeten Gitter, die Bandbreite und der Anwendungsbereich hinsichtlich der in der Brennstoffzelle vorkommenden Gase zusammengefasst.

Tabelle 5: verwendete holographische Volumengitter (Angaben des Herstellers)

	HSG-488nm- low frequency grating	HSG-488nm- high frequency grating	HSG-532nm- high frequency grating
Wellenlängenbereich relativ	100 bis 2800 cm^{-1}	1450 bis 4000 cm^{-1}	2265 bis 4387 cm^{-1}
Wellenlängenbereich absolut	490 bis 565 nm	525 bis 606 nm	605 bis 694 nm
gemittelte reziproke Lineardispersion	3.1 nm/mm	3,3 nm/mm	2.1 cm^{-1} /pixel
spektrale Bandbreite 100 μm Spalt / 400B-CCD-Chip	11,5 cm^{-1}	10,5 cm^{-1}	10,5 cm^{-1}
verwendete Wellenlänge	488 nm	477 nm	514,5 nm
detektierbare Gase	N_2, O_2	$\text{D}_2, \text{HD}, \text{H}_2$	$\text{D}_2, \text{HD}, \text{H}_2\text{O}, \text{H}_2$

Die CCD-Kamera (Princeton Instruments Pixies 400b, -75°C , 1340x400Pixel) wird von der Bildaufnahme-Software Winspec gesteuert. Dort können Belichtungszeit, Delay-Zeiten zwischen den einzelnen Messungen und die Detektortemperatur für die jeweilige Messung angepasst werden. Der in der Eingangsapertur des Spektrographen befindliche Shutter (Prontor Electric, Größe 0) wird ebenfalls von der Winspec-Software gesteuert.

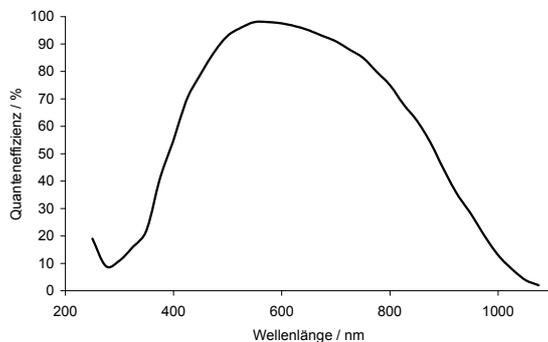


Abbildung 28: Quanteneffizienz der Pixies 400b Kamera (Herstellerangabe)

Die CCD-Kamera liefert Bilder mit unterschiedlichen Grauwerten. Die Grauwerte jedes einzelnen Pixels sind proportional zu der auf den jeweiligen Pixel gefallenen Lichtmenge. Eine Graustufe entspricht beim Princeton Instruments 400b-Chip bei einer Ausleserate von 100 Kilohertz 3,5 ausgelösten Elektronen. Bei einer Quanteneffizienz von über 95% im Empfindlichkeitsmaximum (Abbildung 28) des

Chips entspricht eine Graustufe rund 4 Photonen. Durch die 16-bit Auflösung des

Analog-Digitalwandler können maximal 65536 Graustufen erfasst werden, welches einer Menge von etwa 250000 Photonen entspricht. Treffen darüber hinaus Photonen auf einen Pixel, so fließen die Elektronen in die benachbarten Pixel. Man spricht vom sogenannten Ausbluten des Pixels. Eine Belichtung über die Sättigung des Pixels sollte daher vermieden werden.

Die mit der CCD-Camera aufgenommenen Bilder sind Abbildungen des Eintrittspaltes, welche durch das Gitter einen chromatischen Winkelversatz erfahren. Als Ausgabe von der Kamera wird ein Bild der chromatisch versetzten Spaltabbildungen ausgegeben. Aus den Spaltabbildungen können durch sogenanntes „vertical binning“ Spektren gewonnen werden. Dazu werden die Grauwerte über einen einstellbaren Spaltenbereich addiert. Das „vertical binning“ ist in Abbildung 29 schematisch dargestellt.

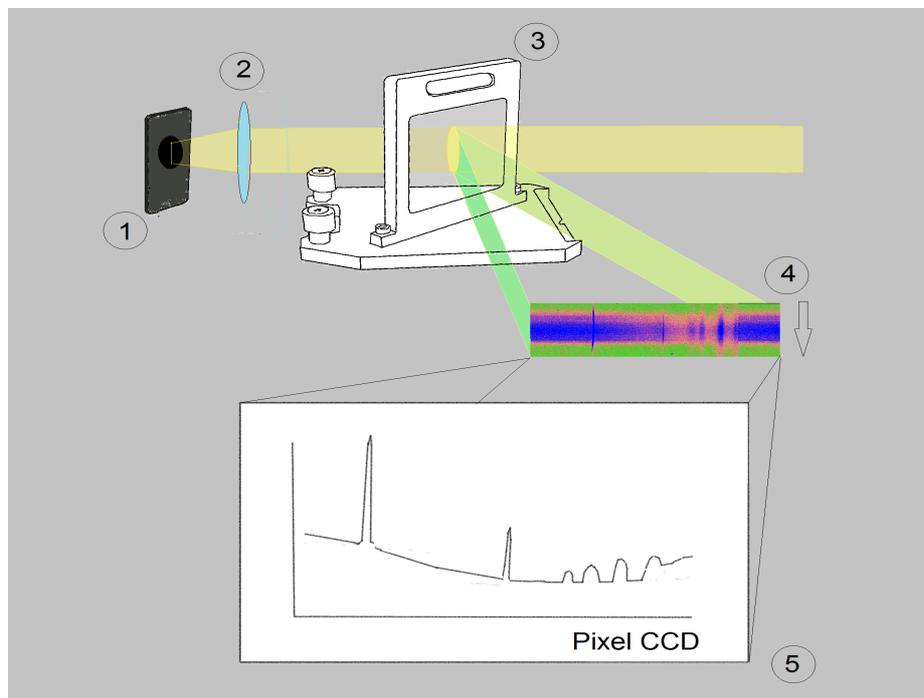


Abbildung 29: Schematische Darstellung des „vertical binnings“; das gesammelte Streulicht wird auf einen Spalt (1) fokussiert und durch eine Optik (2) kollimiert. Das holographische Transmissionsgitter (3) zerlegt das Licht. Die erste Ordnung wird durch eine Optik (nicht dargestellt) auf dem CCD-Chip (4) abgebildet. Um das Spektrum (5) zu erhalten, werden die Grauwerte des Bildes von (4) vertikal aufsummiert.

4.1.2 Einkopplung über dielektrische Notch-Filter

In dem Mikroskopaufbau wurde eine Einkopplung des Laserstrahls über einen gekippten dielektrischen Notch-Filter gewählt. Hierbei macht man sich den Etalon-Effekt des Notch-Filters zunutze. Je nach Verkippwinkel reflektiert ein Notch-Filter für eine bestimmte Wellenlänge λ . Die Halbwertsbreite dieser chromatischen Reflexion ist nur einige wenige nm breit. In Abbildung 30 sind die Absorptionsspektren der Filter bei verschiedenen Verkippwinkeln dargestellt. Die

Bereiche in denen der Filter reflektiert erscheinen im UV-VIS-Spektrum als Extinktion. Im Spektrum sind 3 verschiedene Ordnungen erkennbar. In Abbildung 31 ist die Wellenlänge λ für das Maximum der Reflexion gegen den Verkippwinkel dargestellt.

Die Formel für die Änderung des Reflexionsmaximums mit der Wellenlänge lässt sich aus der Etalon-Formel erhalten. Umgeformt für die Einkopplung lautet die Formel:

$$\lambda(\theta) = \lambda_0 \sqrt{1 - \left(\frac{\sin \theta}{n_{eff}} \right)^2} \quad (74)$$

$\lambda(\theta)$: reflektierte Wellenlänge bei Verkippung, λ_0 : Reflektierte Wellenlänge bei 0° θ : Kippwinkel zum Lot; n_{eff} : effektiver Brechungsindex des umgebenden Mediums

In der Aufbauphase des Mikroskops wurden auch holographischen Notch-Filter der Firma Kaiser verwendet. Sie sind hier der Vollständigkeit halber ebenfalls angeführt (Abbildung 32). Die Halbwertsbreite eines holographischen Notch-Filters ist zwar einerseits sehr viel schmäler als die eines dielektrischen Filters. Andererseits weist die in den Filtern verwendete Chromgelatine bei Laserbestrahlung unerwünschte Lumineszenzen auf, die sich störend auf den Untergrund der Spektren auswirkten. Deshalb wurde das Mikroskop überwiegend mit dielektrischen Notch-Filtern als Einkoppelement betrieben.

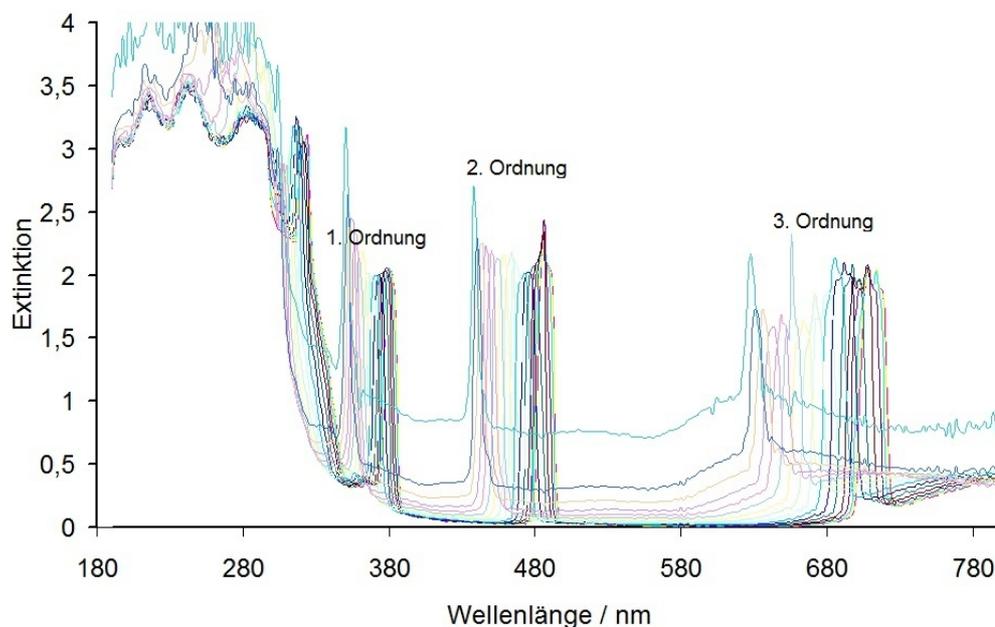


Abbildung 30: Absorptionsspektren eines 488nm-Dielektrischer Notchfilter bei verschiedenen Kippwinkeln (0° - 65° in 5° -Schritten)

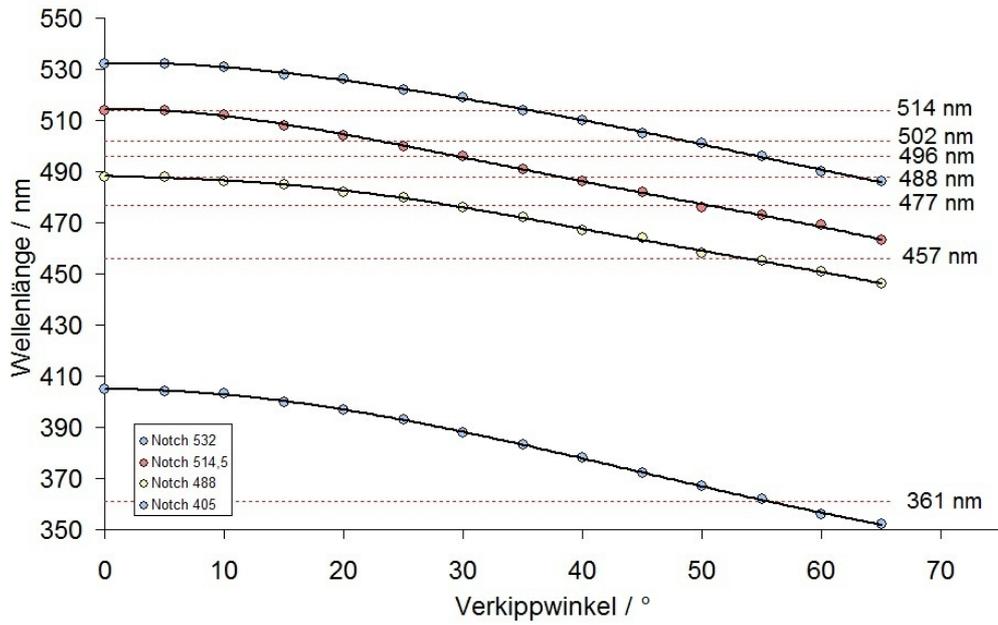


Abbildung 31: Wellenlänge der maximalen Reflexion (2. Ordnung) gegen den Kippwinkel für 4 verschiedene dielektrische Notch-Filter (Hersteller Endavour)

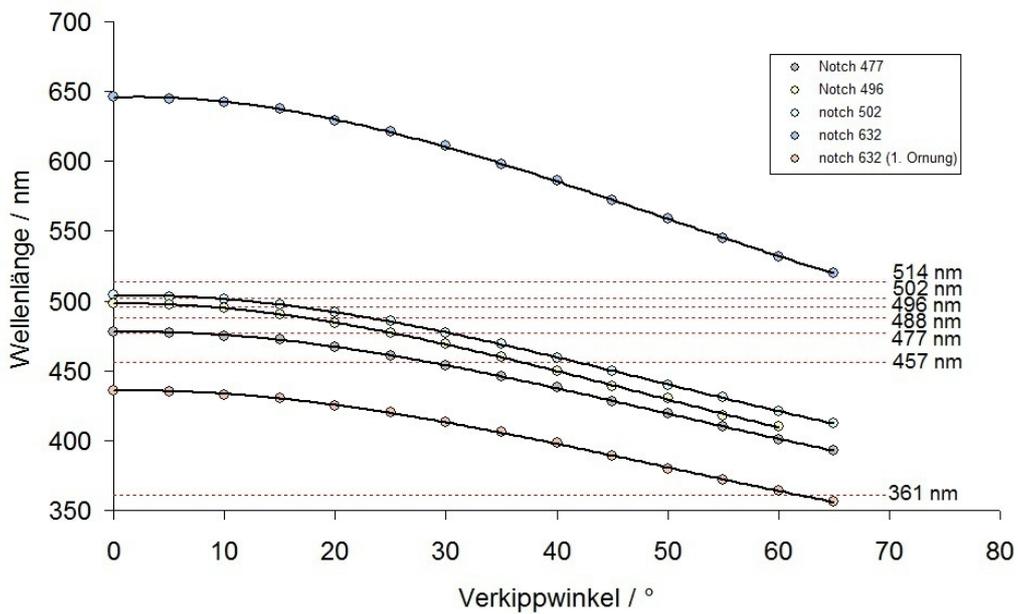


Abbildung 32: Wellenlänge der maximalen Reflexion (2. Ordnung) gegen den Kippwinkel für 4 verschiedene holographische Notch-Filter (Hersteller Kaiser Optical Systems)

Mit den vorhandenen dielektrischen Notch-Filtern können am Mikroskop alle gängigen Laserwellenlängen des Argonionenlasers eingesetzt werden. In Tabelle 6 sind die Wellenlängen und die dazugehörigen Kippwinkel zusammengefasst.

Tabelle 6: Notchfilter-Kippwinkel für verschiedene Laserwellenlängen Raman-Mikroskop

Wellenlänge Laser	Laser	Wellenlänge Notch	Kippwinkel zum Lot	Ordnung
361 nm	Ar ⁺	532 nm	40°	1. Ordnung
456 nm	Ar ⁺	477 nm	28°	2. Ordnung
477 nm	Ar ⁺	488 nm	30°	2. Ordnung
488 nm	Ar ⁺	514 nm	39°	2. Ordnung
496 nm	Ar ⁺	514 nm	30°	2. Ordnung
502 nm	Ar ⁺	514 nm	22°	2. Ordnung
514 nm	Ar ⁺ /Yb YAG	532 nm	35°	2. Ordnung

Der Vorteil der Einkopplung mit einem Notch-Filter besteht in der Unabhängigkeit der Reflexion vom Polarisationsgrad des einfallenden Lichtes. Im Gegensatz zu herkömmlichen dichroitischen Kantenfiltern besitzt nämlich ein gekippter Notch-Filter keine Vorzugsrichtung bezüglich der Polarisation. Nachteilig wirkt sich jedoch aus, dass für jede Anregungswellenlänge des Argonionen-Lasers ein eigener Notch-Filter mit einem definierten Kippwinkel in das Spektrometer eingebaut werden muss. Bei einem Wechsel der Wellenlänge müssen also alle Strahlengänge des Mikroskops neu justiert werden.

4.1.3 Brennstoffzelle (ZBT) mit Saphir-Fenster

In Zusammenarbeit mit dem Zentrum für Brennstoffzellenforschung (ZBT, Duisburg) wurde eine Miniatur-Brennstoffzelle für das Ramanmikroskop entwickelt. In Abbildung 33 ist die finale Version der Miniatur-Brennstoffzelle abgebildet.

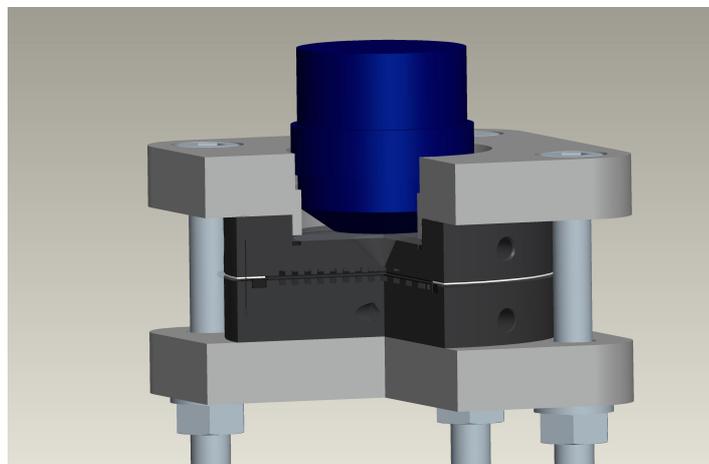


Abbildung 33: Miniatur-Brennstoffzelle (ZBT) mit Mikroskopobjektiv, (Quelle: Can Kreuz ZBT)

Die Endplatten der Brennstoffzelle wurden aus graphitgefülltem Polypropylen hergestellt. In zwei zylinderförmige Pressling ($\varnothing = 50\text{mm}$) aus diesem Material wurde das Flussfeld und die Bohrungen für die Zu- und Ableitungen der Reaktionsgase gefräst.

Abgedichtet wurde die Zelle über einen O-Ring aus Viton, der in einer äußeren Nut im Anodenflussfeld liegt. Der O-Ring drückt auf die Membran und dichtet sie damit ab. Auf der Kathodenseite ist anstelle eines O-Rings ein flacher Teflonring vorgesehen, der kathodenseitig gegen die Membran dichtet. Die Zelle ist in einem massiven Rahmen aus Aluminium eingespannt, der für den nötigen Anpressdruck für die Dichtung sorgt. In diesen Rahmen ist eine 35 Millimeter große Aussparung für das Mikroskopobjektiv vorgesehen. Die Aussparung schließt mit einem Saphirfenster ab. Das Fenster ist ebenfalls mit einem O-Ring aus Viton abgedichtet. Hinter dem Saphirfenster befindet sich eine trichterförmige Öffnung. Die Öffnung mündet in einer 1 mm großen Bohrung, die auf den Flussfeldkanal führt. In Abbildung 34 ist das Flussfeld der Zelle abgebildet.

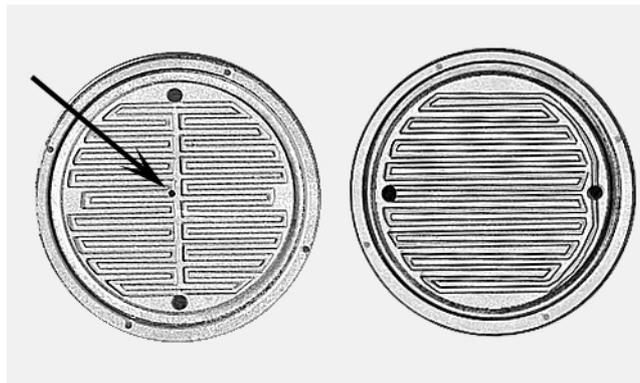


Abbildung 34: Flussfeld der Miniatur-Brennstoffzelle (ZBT); links: Anode; rechts: Kathode, der Pfeil markiert die Position der Messstelle.

Die Zelle ist in allen Messungen mit einer Gore Select™ Komposit-Membran ausgestattet. Die Membran hat eine Stärke von 1 mil. Die Platinbelegung dieser Membran entspricht $0,4 \text{ mg Pt cm}^{-2}$.

Die Zelle wird über eine selbst gebaute Gasmischapparatur mit den entsprechenden Gasen versorgt. Die Gasmischapparatur besitzt zwei Ausgänge für jeweils Anode und Kathode. In Tabelle 7 sind die entsprechenden Gase für den Kathoden- und Anodenausgang zusammengefasst. Die Angaben für den maximalen Massenfluss sind Angaben des Herstellers der Massenflussregler (m&w Instruments). Die Massenflussregler sind mit einem internen Display ausgestattet, über die die Massenflüsse direkt abgelesen werden können. Die Einstellungen der Massenflüsse erfolgt über ein intern eingebautes Spindelpotentiometer.

Gegen Ende des Projektes wurde die Gasmischapparatur erweitert, um große Massenflüsse, wie sie zum Betreiben der von der DLR gebauten Testzellen

Tabelle 7: Übersicht über die bereitgestellten Gase der Gasmischapparatur
 * später eingebaute Massenflussregler

	Gasart	Maximaler Massenfluss
Anode	Wasserstoff N60	60 nml min ⁻¹
	Deuterium/Wasserstoff N60	60 nml min ⁻¹
	Stickstoff N60	60 nml min ⁻¹
	Wasserstoff N60*	500 nml min ⁻¹
Kathode	Synthetische Luft (KW-frei, CO ₂ <5ppm)	200 nml min ⁻¹
	Stickstoff	Regelung durch Nadelventil
	Synthetische Luft (KW-frei, CO ₂ <5ppm)*	2000 nml min ⁻¹

vonnöten sind, bereit zu stellen. Die später eingebauten Massenflussregler (m&w Instruments) sind ausgelegt für (2000 nml min⁻¹ kathodenseitig und 500 nml min⁻¹ anodenseitig.). In die Gasmischapparatur integriert ist die Möglichkeit der 100% Befeuchtung der Gase bei eingestellter Gastemperatur.

4.1.4 Befeuchter

Um definierte Feuchten in der Miniatur-Brennstoffzelle einstellen zu können, wurde ein Blasenbefeuchter für die Miniatur- Brennstoffzelle gebaut. In Abbildung 35 ist der Befeuchter schematisch abgebildet. Kernstück des Befeuchters ist eine

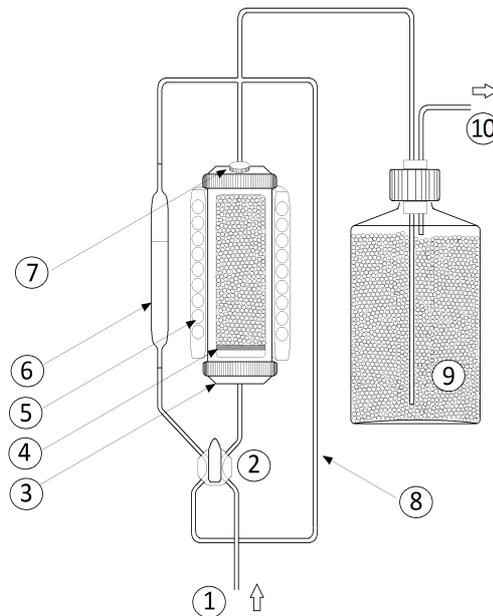


Abbildung 35: Schematische Darstellung des Befeuchters; 1: Gas-Einlass; 2: 4-Wege-Umschalhahn; 3: Edelstahl-Filterkartusche gefüllt mit Glasperlen (Anschnitt); 4: Glas-Sinterfritte; Heizmanschette (Anschnitt); 6: Füllstandsanzeige; 7: Wassereinlass; 8: Bypass; 9: beheizte Taustufe gefüllt mit Glasperlen; 10: Gas-Auslass

Edelstahl-Filterkartusche (Sartorius GmbH), deren Siebplatte durch eine Glasfilterplatte (Pore 3) ersetzt wurde. Die Filterkartusche lässt sich über eine Heizmanschette temperieren und ist mit Wasser und Glasperlen (\varnothing 6 mm) gefüllt. Über einem Vier-Wege-Hahn, lässt sich das Gas über einen Bypass führen. Gleichzeitig mit dem Umschalten des 4-Wegehahns füllt sich ein Wasserreservoir mit einer Füllstandsanzeige.

Im normalen Betrieb neigen Blasenbefeuchter bei hohen Füllständen dazu, Tropfen mitzuschleppen. Die mitgerissenen Tropfen führen zu nicht definierten Feuchten. Um eine bessere Reproduzierbarkeit der Befeuchtung zu gewährleisten, wurde der Befeuchter mit einer nachgeschalteten Taustufe ausgerüstet. Die Taustufe besteht aus einer mit Glasperlen gefüllten beheizten Wulfflasche, durch die das Gas passieren muss, ehe es im beheizten Metallwellschlauch zur Brennstoffzelle geführt wird.

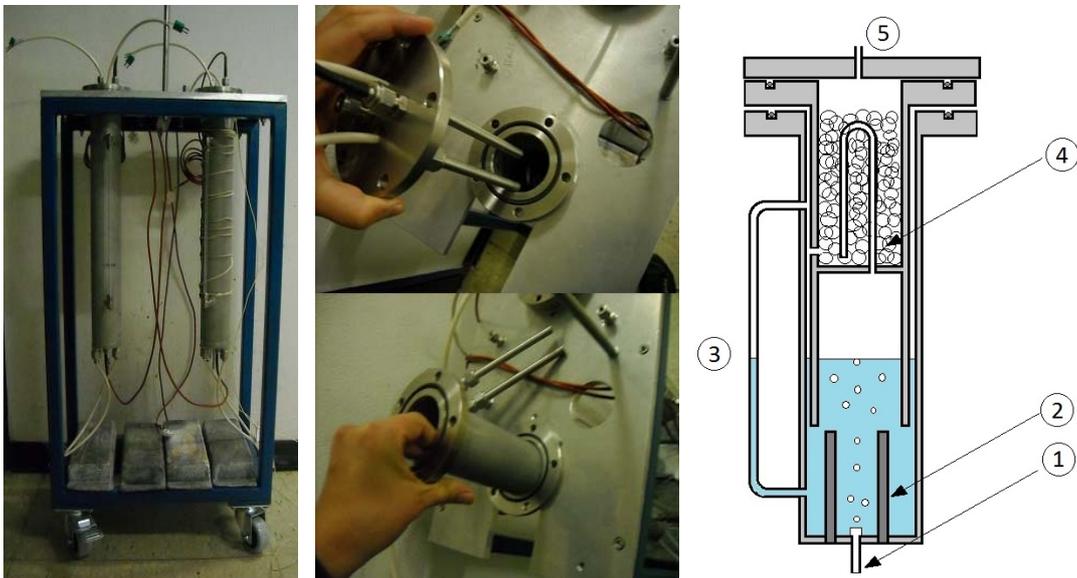


Abbildung 36: modifizierter ZBT-Befeuchter für eigenen Raman-Teststand; 1: Gas-Einlass; 2: Heizpatronen; 3: Füllstandsanzeige; 4: Taustufe mit Glasperlen gefüllt; 5: Gas-Auslass

Für größere Gasflüsse kann ein mobiler Befeuchter an die Gasmischapparatur angeschlossen werden. Er stellt eine Weiterentwicklung des im Projekt vom ZBT entwickelten Befeuchters dar. Die Abtaustufe des mobilen Befeuchters ist in das Innere des Befeuchters integriert und separat über Heizpatronen beheizbar.

Ein Überlauf verhindert, dass mitgeschlepptes Wasser die Taustufe überflutet. Um wirksame Oberfläche für das Einstellen des Abtaugleichgewichtes zu schaffen, wurde die Taustufe ebenfalls komplett mit Glasperlen befüllt. Insgesamt lassen sich beim mobilen Befeuchter jeweils vier Heizzonen für Anode und Kathode separat regeln.

4.2 Multifaseraufbau

Der Multifaser-Aufbau wurde im Rahmen des BMBF-Projektes „In-situ-Diagnostik und Regelung für PEFCs“ entwickelt und gebaut. Die Raman-Messungen mit dem Multifaser-Aufbau verfolgen das Ziel an mehreren definierten Stellen aus dem Kanal des Anodenflussfeldes gleichzeitig Raman-Spektren von Wasserstoff und Wasser aufzunehmen und zeitlich zu verfolgen. Die Messungen sollten Grundlage sein, Korrelationen der Raman-Daten mit lokalen elektrischen Daten wie der segmentierten Stromdichte oder der globalen Impedanzspektroskopie zu erhalten. Aufgrund der hohen Verluste beim Ein- und Auskoppeln des Anregungslichtes und des gesammelten Raman-Streulichtes, haben die Spektren, die mit dem Multifaseraufbau, nicht dieselbe Empfindlichkeit wie diejenigen, die mit dem Mikroskopaufbau aufgenommen wurden. Dennoch konnten Raman-Signale von Wasserstoff und unter bestimmten Bedingungen auch Signale von gasförmigem Wasser an mehreren Stellen im Anodenmäander zeitlich verfolgt werden.

4.2.1 Aufbau

Der Multifaseraufbau soll als Erweiterung des Mikroskopaufbaus es ermöglichen an mehreren Stellen des Brennstoffzellenmäanders gleichzeitig Wasserstoff und gasförmiges Wasser quantitativ zu messen. Erste Konzepte dieses Aufbaus aus der Projektbeschreibung sind in Abbildung 37 dargestellt und zeigen schon die wesentlichen Merkmale des später realisierten Aufbaus.

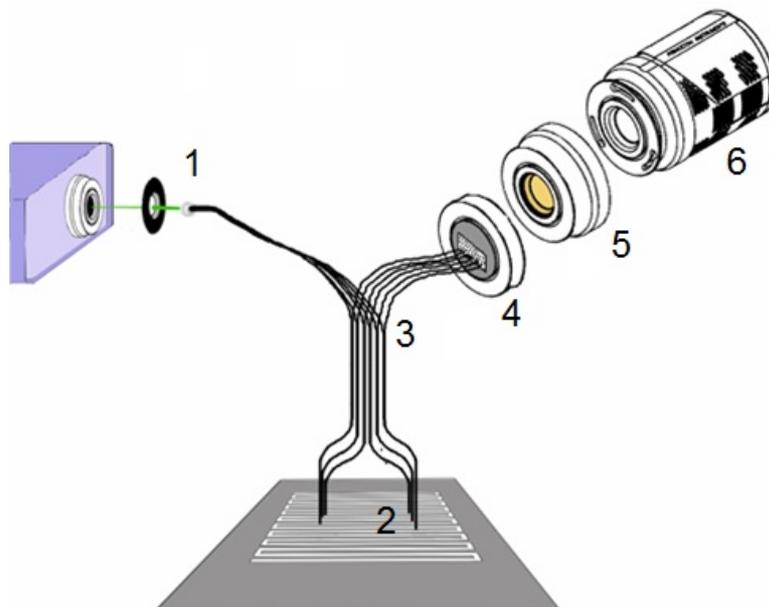


Abbildung 37: Gesamtaufbau nach Projektantrag, 1: Einkopplung des Laserlichtes, 2: Fasereinbringung im Mäander, 3: Y-Fasern, 4:Faser-Array, 5:Monochromator- oder Filter-Einheit, 6: thermoelektrisch gekühlte CCD-Kamera

Wesentliche Merkmale des im Projektantrag vorgeschlagenen Messaufbaus waren: Eine einfache und kostengünstige Einkopplung des Laserlichtes in die einzelnen Fasern durch optische Elemente [1]. Einbringung des Laserlichtes durch Glasfasern an die Messstelle im Mäander [2]. Abnahme des Streulichtes über separate Fasern [3]. Anordnung der Fasern in einem Array [4]. Eine chromatische Aufspaltung des Lichtes über Filter oder Gitter [5] und Detektion der Signale mit einer empfindlichen CCD-Kamera [6].

Die erste Realisation dieses Multifaser-Arrays (Abbildung 38) erfolgte zunächst mit Komponenten des schon bestehenden Mikroskopaufbaus. Das Laserlicht des im Mikroskopaufbaus verwendeten Argonionenlasers wurde mittels einer Linse auf ein Faserbündel mit polierten Endflächen fokussiert und von den Lichtleiterfasern an die einzelnen Messstellen geführt. Eine in die Bipolarplatte eingefügte Mikro-Optik fokussiert das Laserlicht in den Flussfeld-Mäander. Das gestreute Licht wurde über die Mikro-Optik zurückgeworfen und über eine separate Faser an das Faser-Array geleitet. Eine Adaptionsoptik warf das Licht des Faser-Arrays in den Monochromator des Mikroskop-Aufbaus (Kaiser HoloSpec f1,8i).

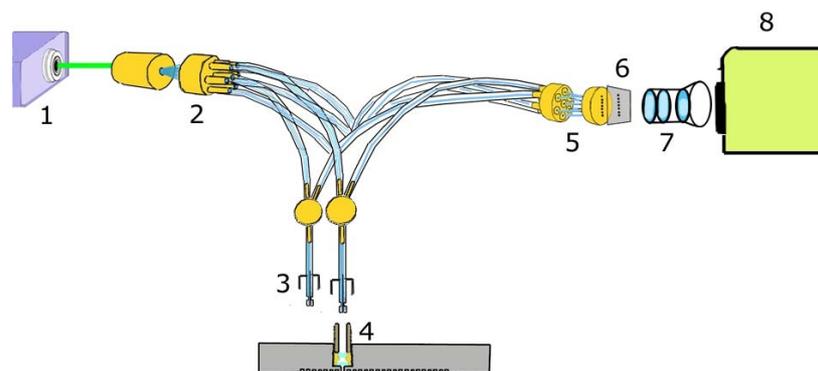


Abbildung 38: schematische Darstellung des ersten Testaufbaus; 1: Anregungslaser, 2: Einkoppeloptik, 3 SMA-Steckverbindung, 4: Modellmäander mit Montageaufnahme, 5: Auskoppeloptik, 6: Lochblendenarray, 7: Anpassungsoptik zwischen Faserarray und Monochromatoreinheit, 8: Monochromator mit CCD-Kamera

Dieser erste Messaufbau wurde fortwährend verbessert, um dann zusammen mit dem von Radiant Dyes im Projekt entwickelten Scheibenlaser in einen Gesamtaufbau integriert. Im folgenden Abschnitt werden die einzelnen Entwicklungsschritte aufgeführt, die zu dem Raman-System geführt haben, welches während der Dissertation entwickelt wurde. In Abbildung 39 ist das Kernstück des heutigen Multifaseraufbaus schematisch dargestellt.

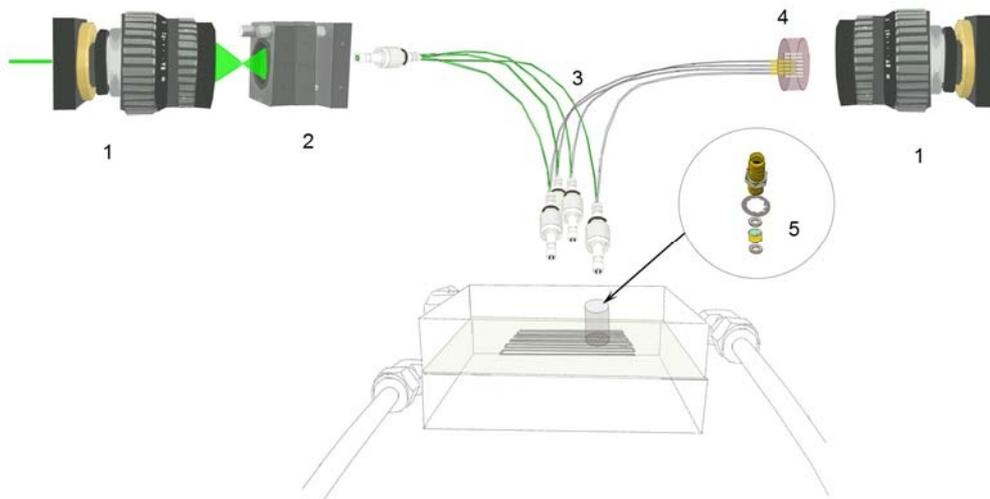


Abbildung 39: schematische Darstellung des gegenwärtigen Raman-Faser-Array-Spektrometers; 1: 25mm-Objektiv Schneider Xenon 1:0.95, 2: Strahlhomogenisator Suss-Micro-optiks, 3: Split-Faser mit SMA-Steckern, 4: Faser-Array mit Steckfedern, 5: SMA-Einschrauber mit Dichtungen und Mikro-Optik

4.2.2 Faserkonzepte

Im Laufe der Promotion wurden zahlreiche Lichtleiterfaser-Konzepte hergestellt und auf die Eignung für die Detektion von Gassignalen geprüft.

Zunächst wurde geprüft, ob es möglich ist den bestehenden Mikroskopaufbau zu benutzen, um mit dem Mikroskopobjektiv einerseits das Licht in die Fasern einzukoppeln und andererseits das Streulicht zu sammeln und zu detektieren.

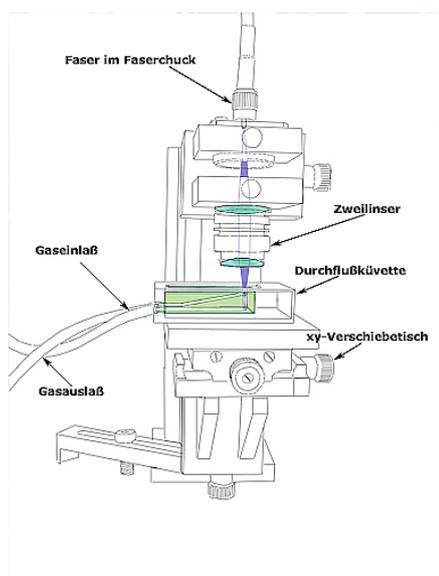


Abbildung 40: Testaufbau mit einer Glasfaser für Anregung und Abnahme

Das Laserlicht des Raman-Mikroskop-Aufbaus wurde dazu mit Hilfe einer Lichtleiterfaser an ein weiter entferntes Objektiv weiterleitet und das gesammelte Streulicht mit der Faser wieder zurück geleitet. In dem Aufbau wurden also das Anregungslicht und das Raman-Licht durch ein und dieselbe Faser geführt. Da in diesem Fall die optischen Achsen beider Strahlverläufe zusammenfallen, und der größte Anteil der Raman-Streuung in unmittelbarer Nähe der optischen Achse erzeugt wird, war bei diesen Aufbau zu erwarten, dass ein Großteil der erzeugten Raman-Streuung wieder aufgefangen werden kann.

Obwohl mit dieser einfachen Erweiterung

des eigentlichen Mikroskopaufbaus bereits Spektren von Wasserstoff und Stickstoff aus einer Gasküvette (Abbildung 40) erhalten werden konnten, wurde dieses Konzept nach ersten Testmessungen verworfen. Der Grund hierfür lag im Streuuntergrund der Quarzfasern, der für die Messung der schwachen Gassignale zu groß war. Durch die gleichzeitige Lasereinkopplung und Lichtabnahme, wird ein erhöhter Anteil unspezifischer Streustrahlung in der Faser erzeugt. Dieses unspezifische Streulicht treibt bei längeren Belichtungszeiten den Detektor in die Sättigung und verringert dadurch die zur Verfügung stehende Messzeit. Ebenso verhindert die Raman-Streuung der Quarzfaser die Detektion von Brennstoffzellgasen. Für die Detektion von Wasserdampf in der Brennstoffzelle ist der Bereich zwischen 3300 cm^{-1} und 3400 cm^{-1} entscheidend, da sich dort die Signale von Wasserdampf befinden. Die in dem Experiment verwendete Faser besaß einen zu hohen Anteil an Hydroxylkomponenten, die genau in diesem Bereich eine starke Raman-Emission aufweisen.

Die Wahl des geeigneten Fasermaterials ist für die Streuspektroskopie mit Glasfasern von großer Bedeutung. Für die Leitung von sichtbarem Licht werden von Faserherstellern häufig Quarz-Fasern mit einem hohem OH-Anteil empfohlen. Für die Raman-Messungen von Gasen sind diese Quarz-Fasern, wie unsere Experimente gezeigt haben, ungeeignet. Fasern aus hochwertigeren Quarzsorten (Suprasil™) mit einem geringen OH-Anteil werden, wie sie für die Leitung von Nahinfrarot-Strahlung verkauft werden, sind für die Raman-Messungen geeigneter. Diese Quarzfasern wurden in den späteren Aufbauten überwiegend verwendet.

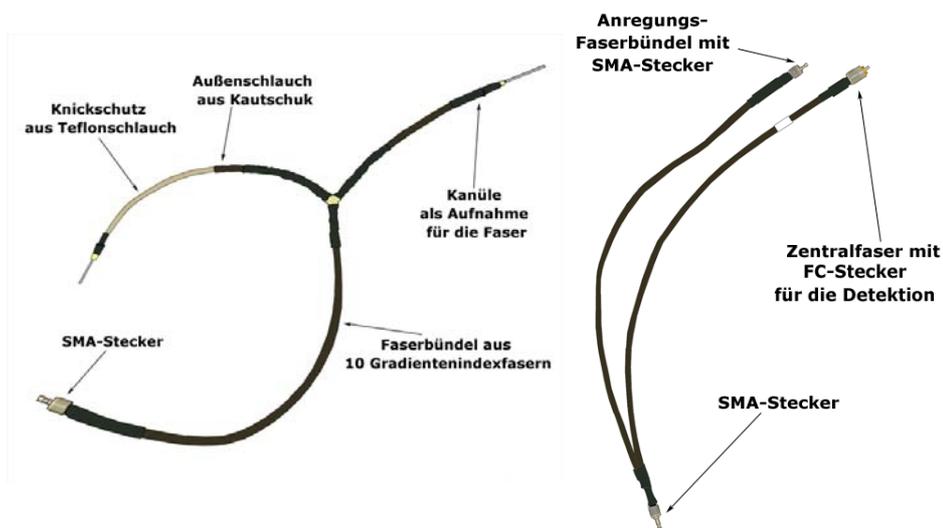


Abbildung 41: erste Konzepte für Lichtleiterbündel. links: Y-Faser, rechts: V-Faser

Um die störenden Emission der Eigenstreuung der Faser zu eliminieren, wurden in den ersten, zu Testzwecken hergestellten Aufbauten zwei unterschiedliche Fasern für die Anregung und das Sammeln des Streulichtes verwendet. Zusammengeführt

werden die beiden Fasern in einem SMA-Stecker. Der SMA-Stecker soll in die Endplatte der Test-Brennstoffzelle geschraubt werden und so mit der in der Bipolarplatte eingebrachten Optik die Verbindung zwischen der Laseranregung und der Detektions-Einheit bilden. In Abbildung 41 sind zwei der ersten Testfasern mit getrennten Anregungs- und Detektionfasern abgebildet.

Tabelle 8: Eigenschaften der im ersten Aufbau verwendeter Fasern (Laser Components)

Faser	Bezeichnung	CoreØ μm	Clad Ø μm	Spezifikation
Anregung	HCG-M0200T	200	240	multimode-step-index high OH
Detektion	HCL-M0550T	550	600	multimode-step-index low OH

In beiden Konstruktionen war eine Zentralfaser mit größerem Querschnitt für den Transport des Streulichtes vorgesehen. Außen um die sammelnde Zentralfaser herum wurde eine Schar von kleineren Anregungsfasern symmetrisch um die Zentralfaser gruppiert (siehe Abbildung 44, 1a). In Tabelle 8 sind die verwendeten Fasern zusammengefasst.

Um die Glasfasern sowohl vor äußerer Lichteinstreuung, als auch vor mechanischen Spannungen zu schützen, wurde eine stabile Außenhülle aus einem Draht



Abbildung 42: Lichtleiterbündel montiert auf einem Modellmäander; auf der linken Seite des Bildes (nicht sichtbar) wird das Laserlicht eingekoppelt; rechts Bündelabschluss für Anschluss an die Monochromatoreinheit

verstärkten Schlauch um die Fasern gelegt. Bei der Konstruktion der Ummantelung kann es für die Verzweigung der Fasern zwei verschiedene Möglichkeiten geben. Bei der Y-Anordnung befindet sich die Verzweigung in der Mitte der Faser, bei der V-Anordnung stoßen die Fasern am Ende aufeinander.

Abbildung 41 zeigt zwei hergestellte Testfasern mit Y- und V-Anordnung. Bei der Konfektionierung der ersten Testfasern hat sich gezeigt, dass bei einer Y-Anordnung die Gabelung mechanisch störanfällig ist. Bei vielen Testfasern kam es an dieser Stelle zum Faserbruch. Es wurde daher versucht, mit einer

Verstärkung die Verzweigung zu schützen. Innen waren die Fasern, um Verletzungen durch die Drahtummantelung vorzubeugen und um die Gleiteigenschaften bei Bewegung zu erhöhen, mit einem dünnen Teflonschlauch überzogen.

Ziel der Faserentwicklung sollte die zeitgleiche Detektion von mehreren Messstellen im Flussfeld der Brennstoffzelle sein. Aus den Erfahrungen aus den Testfasern wurde ein erster Multifaseraufbau für sieben Messstellen realisiert. Schematisch ist der Gesamtaufbau in Abbildung 42 dargestellt. In diesem Multifaser-Testaufbau sind die Fasern mit dem kleineren Querschnitt an der Einkopplenseite zum Laser zu einem Faserbündel aus 49 Einzelfasern vereinigt. Von diesem Faserbündel ausgehend verzweigen sich die Fasern in sieben Faserbüschel aus jeweils sieben Anregungsfasern, die das Laserlicht an die jeweilige Messstelle transportieren. Im SMA-Stecker sind diese sieben kleinen Fasern im Idealfall wie in den Testfasern ringförmig um die Zentralfaser gruppiert (Abbildung 44. 1a). Eine Zentralfaser mit dem größeren Querschnitt transportiert das gesammelte Streulicht aus dem SMA-Stecker und führt das Licht zum Faserarray.

Dieses Faserkonzept erlaubte erste Spektren von flüssigem Wasser aus dem Modellmäander. Jedoch konnten mit diesem Aufbau noch keine Spektren von Gasen aufgenommen werden. Ursache hierfür war die ungenügende Einkopplung in das Faserbündel zur Einkopplung des Laserlichtes.

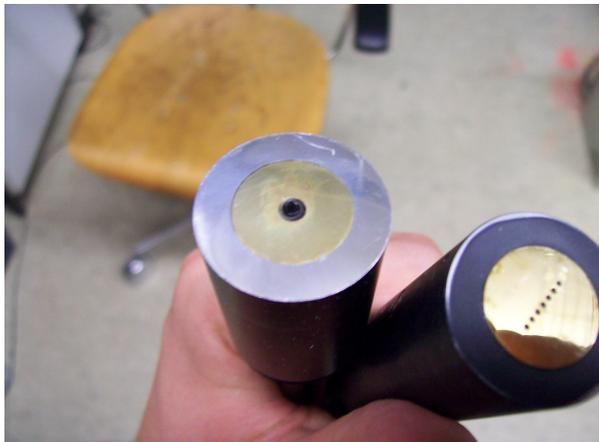


Abbildung 43: Verkohltes Faserbündel (links) nach Belastungstest

Um an allen Fasern gleichmäßig Lichtleistung bereitstellen zu können, wurde der Laserstrahl zunächst aufgeweitet und dann mit Hilfe einer Linse auf das Faserbündel fokussiert. Aufgrund der großen Fläche des Faserbündels und den geringen

Faserdurchmessern ging ein Großteils des Lichtes in der Klebefläche zwischen den Fasern verloren und wurde nicht an die Messstelle geleitet. Um Gase detektieren zu können, hätte man bei diesem Aufbau die Lichtleistung erhöhen müssen. Bei den Versuchen, höhere Lichtleistungen in das Faserbündel einzukoppeln zeigte sich, dass der Faserkleber, obwohl von den Herstellern für die Verklebungen von Fasern empfohlen, bei höheren Leistungsdichten (Leistungsdichte im Bereich einiger kW/cm^2) den Anforderungen nicht entsprach. Abbildung 43 zeigt die Auswirkungen der erhöhten Leistungsdichte auf den Faserbündeleingang. Bereits nach kurzen Bestrahlzeiten und Fokussierung des Laserstrahls trat eine Verkohlung des Fasereingangs auf. In späteren Aufbauten wurden daher die Verklebungen mit Cyanacrylat (Sekundenkleber dünnflüssig, Conrad electronics) durchgeführt, da, wie sich in Experimenten gezeigt hatte, dieser Kleber bei hohen Laserleistungen nicht pyrolysiert.

Um die Klebeflächen zu verringern, wurden in den folgenden Aufbauten für die Anregung ebenfalls die Fasern mit größerem Core-Durchmesser verwendet, die

auch für die Detektionsfasern verwendet werden. Diese Änderung zu größeren Faserdurchmessern bedeutete auch eine neue Anordnung der Fasern im SMA-Stecker. Im alten Stecker wurden Fasern mit kleinem Durchmesser um die Detektionsfaser mit großem Core-Durchmesser gruppiert. Es wurde so eine zentrosymmetrische Ausleuchtung der Optik erwartet. Diese regelmäßige Anordnung ließ sich aber in der Praxis oft nicht realisieren. In vielen Fällen ergab sich eine nicht-radialsymmetrische Anordnung der Fasern (Abbildung 44, 1b). Es zeigte sich allerdings im Betrieb, dass die symmetrisch gebauten Steckern keine besseren Übertragungsleistungen des Raman-Signals aufwiesen, als sie unsymmetrischen. Im neuen SMA-Steckerdesign (Abbildung 44, 2) gibt es nur eine Anregungs- und eine Detektionsfaser. Dieses vereinfachte Konstruktionsprinzip machte auch die Konfektionierung der Fasern einfacher und reproduzierbarer.

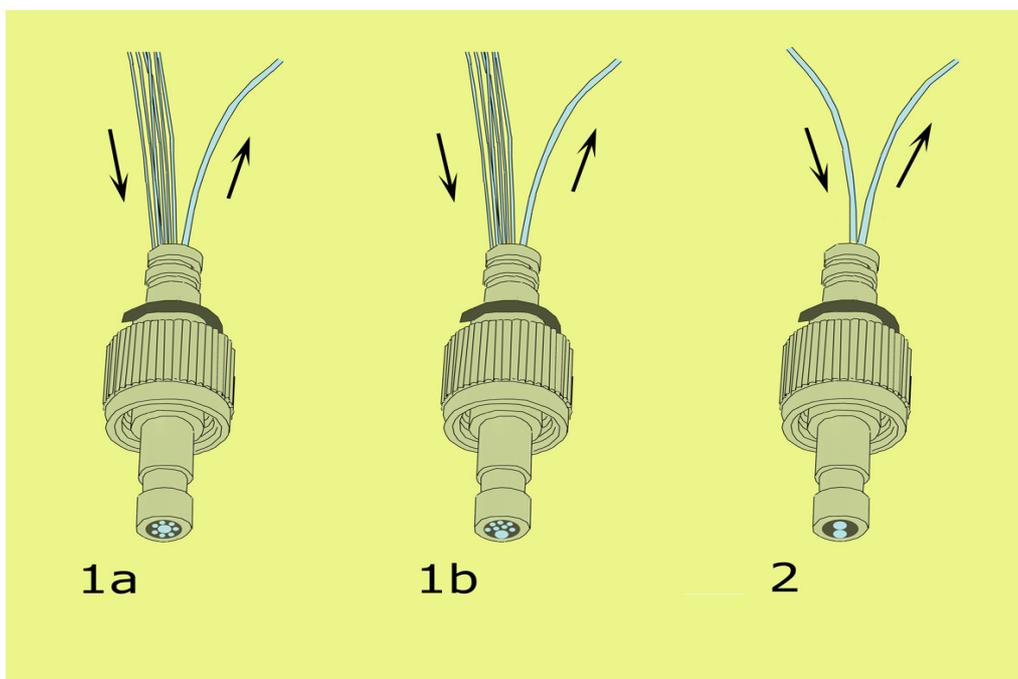


Abbildung 44: Unterschiede im Stecker-Design. 1a: altes Design symmetrisch; 1b altes Design unsymmetrisch; 2 neues Design

Durch die Verwendung weniger Fasern mit einem größeren Durchmesser verringert sich ebenfalls die bei der Einkopplung auszuleuchtende Fläche. Die Leistung kann effektiver an die Faser abgegeben werden. In Tabelle 9 sind die verwendeten Fasern aufgeführt.

Tabelle 9: Auflistung der im finalen Aufbau verwendeten Fasern und deren Eigenschaften

Faser	Bezeichnung	Core \varnothing μm	Clad \varnothing μm	Spezifikation
Anregung	HCL-M0550T	550	600	multimode-step-index low OH
Detektion	HCL-M0550T	550	600	multimode-step-index low OH

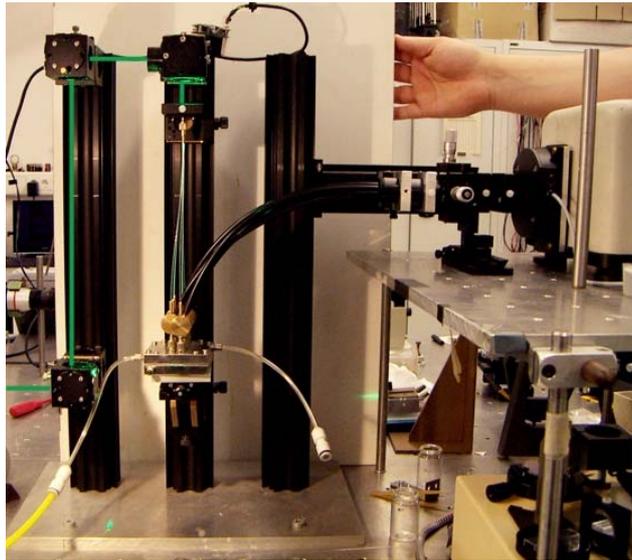


Abbildung 45: Test-Faseraufbau mit dickeren Einkoppelfasern (Der Laserstrahl wurde zur besseren Verdeutlichung grün eingezeichnet)

Zum Testen dieses neuen Designs wurde ein neuer Versuchsaufbau gebaut (Abbildung 45), der zunächst als Testaufbau mit extrem kurzen Fasern ausgestattet wurde. In diesem Testaufbau wurden sieben Anregungsfasern verwendet und zusammen mit sieben Detektionsfasern in SMA-Steckern verklebt.

Für die Einkopplung wurde vollständig auf die Ummantelung verzichtet, wodurch sich die Konstruktionszeit dieses Faserbündels wesentlich verkürzt und vereinfacht hat. Eine Ummantelung der Detektionsfasern wurde beibehalten da sonst Fremdlicht von außen in das System einkoppeln und die Signale beeinträchtigen kann.

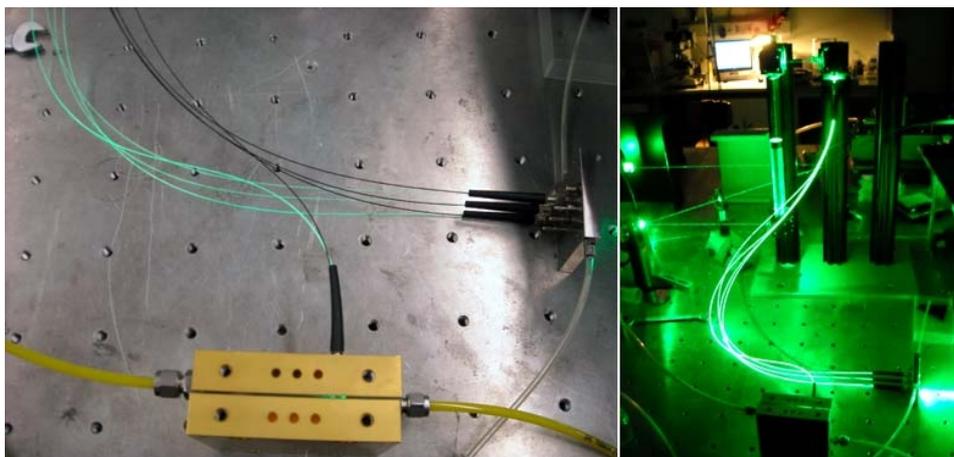


Abbildung 46: Aufbau des neuen Faseraufbaus (hier für 4 Fasern), linkes Bild: Testzelle und Zelle DLR, rechtes Bild: Gesamtansicht im Betrieb

Mit diesem Aufbau konnte prinzipiell gezeigt werden, dass Spektren gasförmigen Wasserstoffs aus dem Flussfeld der Modellzelle zu erhalten sind.

Ausgehend von diesen Vorgaben wurde der bis jetzt noch immer verwendete Aufbau entwickelt (Abbildung 46).

Auf Umhüllungen und γ -Stücke für die Detektionsfasern wurde gänzlich verzichtet. Stattdessen wurden die Fasern mit schwarzem Mattlack gegen Fremdeinstreuung von Außenlicht und Übersprechen geschützt. Im Betrieb zeigte sich, dass dieses vereinfachte Verfahren keine Nachteile mit sich bringt. Es kann so auf die komplizierten γ -Stücke und Umhüllungen verzichtet werden.

4.2.3 Die Einkopplung

Der Einsatz von Fasern bedeutet gegenüber dem Mikroskopaufbau grundsätzlich eine Verringerung des Anregungslichtes. Diese Verluste entstehen vornehmlich an den Stirnflächen der Faser durch Reflexion. Weitere nennenswerte Verluste treten auf, wenn eine schlechte Anpassung an den Aperturwinkel der Faser vorliegt. Verluste durch Streuung in der Faser selbst sind aufgrund der kurzen Faserlänge

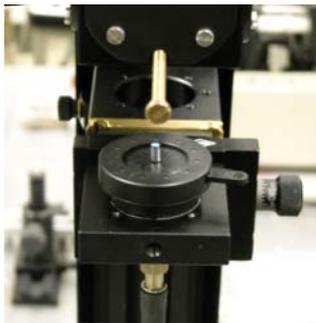


Abbildung 47: Einkopplung in Faserbündel durch sog. „Solid immersion“ mit einem Quarz-Stab.

minimal. Eine Antireflexbeschichtung und eine sorgsame Einkopplung können die Verluste reduzieren. Jedoch sind eine Antireflexbeschichtung und eine gezielte Einkopplung für jede einzelne Faser aufwendig und mit erhöhten Kosten verbunden. Aufgrund der hohen zur Verfügung stehenden Ausgangsleistung des Scheibenlasers können optische Verluste der einzelnen Komponenten teilweise toleriert werden. Dennoch

wurde versucht die Verluste der Einkopplung zu minimieren und die Einkopplung schrittweise zu optimieren.

Um die Einkopplung einfach zu gestalten, wurden zunächst die Anregungsfasern zu Bündeln gefasst und diese Bündel großflächig mit dem Laser bestrahlt. Die großflächige Bestrahlung ist mit großen Verlusten verbunden. Wie im vorherigen Abschnitt erwähnt wurde versucht durch die Wahl dickerer Fasern die Fläche des Faserbündels zu reduzieren. Zusätzlich wurde die Einkopplung dadurch verbessert, dass das Laserlicht mit Hilfe einer Linse auf das Faserbündel fokussiert wurde. Diese Methode führte bei den Fasern aber zu einer ungleichmäßigen Einkopplung.

Um die Homogenität der Einkopplung zu verbessern, wurde zunächst versucht über eine sogenannte „Feststoff-Immersion“ einzukoppeln (Abbildung 47). Dazu wurde das flache Ende eines Quarzstabes vor das Faserende der Einkopplung geklebt. Die Einkopplung erfolgte dann nicht mehr über die einzelnen Faser-Enden, sondern über die glatte Fläche des Quarzstabes. Der Quarzstab wurde mit einem speziellen Linsenkleber an die Fasereinkopplung geklebt und mit UV-Strahlung ausgehärtet. Jedoch erwies sich der optische Klebstoff als nicht stabil gegenüber der verwendeten Laserleistung.

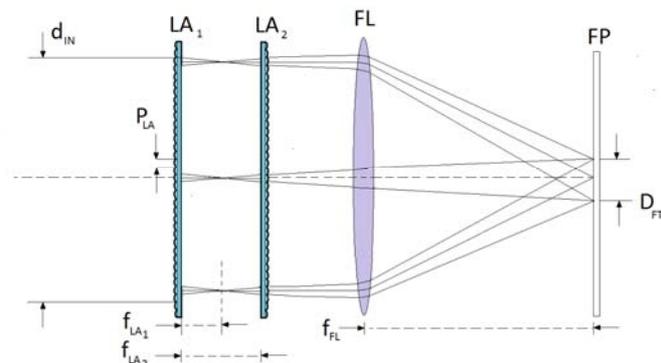
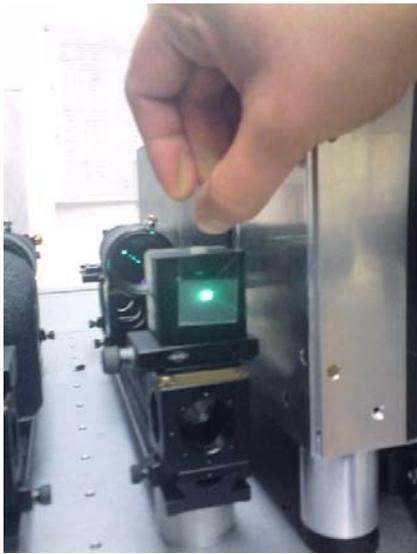


Abbildung 48: Strahlhomogenisierer (SUSS MicroOptics) auf Basis von Mikrolinsenarrays; LA₁: Mikrolinsenarray 1; LA₂: Mikrolinsenarray 2; FL: Feldlinse mit numerischen Apertur der Faser; FP: Objektebene (Faserausgang); D_{FT}: Durchmesser des homogenisierten Bereiches (Durchmesser Faserbündel); f_{LA1}: Brennweite von LA₁; f_{LA2}: Brennweite von LA₂; f_{FL}: Brennweite Feldlinse; d_{IN}: Durchmesser Eingangsapertur; P_{LA}: Pitch des Mikrolinsenarrays

Um die Einkopplung homogenisieren zu können, wurde im letzten Projektabschnitt ein Mikrolinsen-Homogenisator (Abbildung 48) angeschafft. Der Strahlhomogenisierer (SUSS MicroOptics) gewährleistet die homogene Ausleuchtung des Faserbündels innerhalb der benötigten numerischen Apertur der Fasern (N.A.: 0,22). Der Mikrolinsen-Array-Strahlhomogenisierer beruht auf einem multi-Köhleransatz⁷⁷. Die Mikrolinsen sind wie bei einem Köhler-Konsensor zum Ausleuchtung von Mikroskopobjekten angeordnet. In einem Köhlerkonsensor bildet eine Kondensorlinse das Bild einer Sammellinse im unendlichen ab. Dazu sind die Linsen so angeordnet, dass die Brennweite der Kondensorlinse in die Linsenebene der Sammellinse gesetzt wird.

Beim Mikrolinsenhomogenisator sind statt der Sammel- und Kondensor-Linse Linsenarrays angeordnet. Eine Feldlinse fokussiert die homogenisierte Strahlung auf die Bildebene. Das Ergebnis ist ein viereckiges Feld homogener Ausleuchtung. Der angeschaffte Mikrolinsenhomogenisator wurde auf den Faserbündeldurchmesser und die numerische Apertur der Fasern hin angefertigt. Schematisch ist die Zusammensetzung des Homogenisierers in Abbildung 48

dargestellt. Der Mikrolinsen-Homogenisator stellt eine wesentliche Verbesserung für die Gleichmäßigkeit der Einkopplung in die einzelnen Lichtleiter dar. Dennoch wird eine exakt gleichmäßige Verteilung des Laserlichtes vollständig nicht erreicht. In Tabelle 10 sind die Einzelfaserleistungen beispielhaft für einen Diodenstrom des Lasers von 30A aufgeführt.

Tabelle 10: Vergleich der Einzelfaserleistungen bei einem Diodenstrom von 30 A.

	Faser 1	Faser 2	Faser 3	Faser 4	Faser 5	Faser 6	Faser 7
Einzelfaser-Leistung / mW	169	61	150	161	165	153	83

4.2.4 Faser-Array

Neben der Einkopplung des Laserlichtes ist die Auskopplung des Streulichtes auf der Seite zum Monochromator für die Aufnahme von Spektren mit hohem Signal-Rausch-Verhältnis entscheidend. Um der Abbildungsgeometrie der Monochromatoreinheit zu genügen, wurden die Fasern vertikal angeordnet und parallel zur Ausrichtung des Eintrittsspalts des Monochromators ausgerichtet. Diese Anordnung wird Array genannt. In



Abbildung 49: monochromatorseitiges Ende des Lichtleiterbündels des ersten Aufbaus

Abbildung 49 ist das Faserarray des ersten Aufbaus abgebildet. Ziel der Array-Anordnung ist es, die Einzelspektren, die von den einzelnen Messstellen erhalten werden, gleichzeitig auf den CCD-Chip des Detektors abzubilden. Auf dem CCD-

Detektor der Kamera erscheinen dann die Spektren der einzelnen Fasern als Spuren. Abbildung 50 stellt schematisch dar, wie die Spalt-Abbildung des Faserarrays zu isolierten Spuren auf dem CCD-Chip führt, aus denen die Spektren für die einzelnen Fasern erhalten werden.

Um die Anpassung der einzelnen Fasern an die Monochromator-Optik zu gewährleisten, müssen optische Komponenten das Licht des Faser-Arrays auf die Eingangsapertur des Monochromators anpassen. Dies wird durch eine Zwischenabbildung bewerkstelligt. Für den ersten Aufbau ist diese Zwischenabbildung in Abbildung 51 dargestellt.

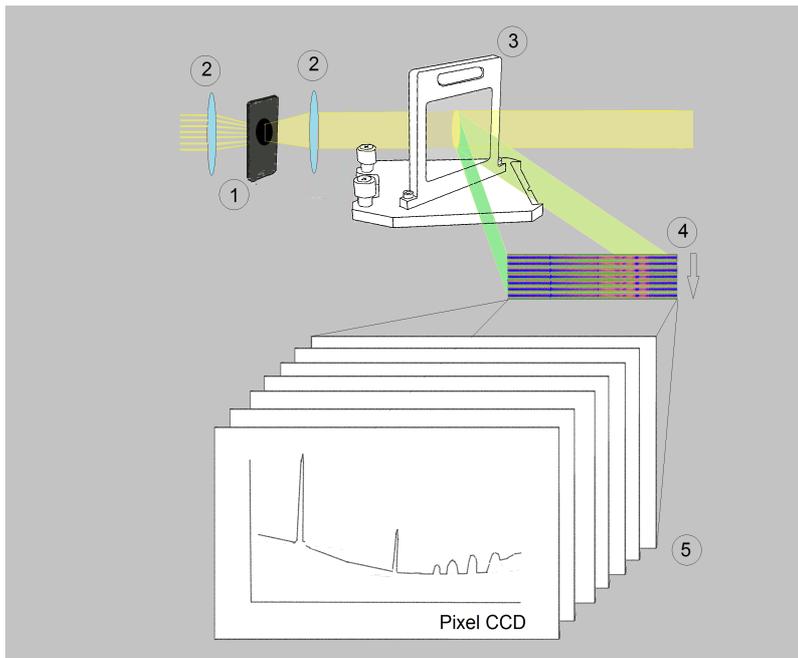


Abbildung 50: Schematische Darstellung der als Abbildung der einzelnen Fasern auf dem CCD-Chip ; 1: Spalt; 2: Linse; 3.Holographisches Volumengitter; 4: Zeilenabbildung auf dem CCD-Chip, 5 Spektren der einzelnen Fasern

Besonderen Wert muss bei der Anpassung auf Optiken mit großer Apertur und guter Randstrahlenkorrektur gelegt werden. Denn im Falle der Abbildung einer linearen, spaltförmigen Faseranordnung sind alle Lichtstrahlen aus äußeren Fasern für die nachfolgende Optik Randstrahlen und können so zu Verzeichnungen führen. Im ersten Aufbau wurde diese Anpassung mit einem Leitz-Okular (10x, plan, mit Dioptrienausgleich) verwirklicht (Abbildung 51), welches in einem kurzen Abstand zum Faser-Array angebracht wurde, so dass das Okular wie eine Randstrahlenkorrigierte Vergrößerungslupe wirkt.

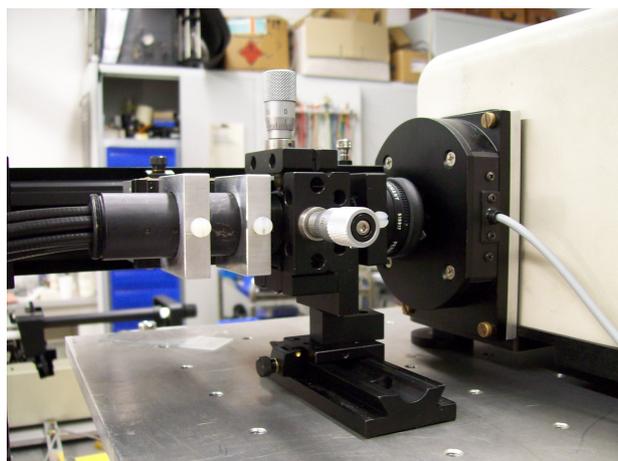


Abbildung 51: Anpassungsoptik zwischen Faserarray und Monochromatoreinheit; 10x Okular Leiss-Wetzlar-Brille (Dioptrienausgleich); links: Faserbündelende; rechts: Eingang Monochromatoreinheit

Mit dieser Anordnung konnten sechs der sieben Spuren gut auf dem Kamera-Chip aufgezeichnet werden. Im weiteren Verlauf wurde aber die Anpassungsoptik durch Kamera-Objektive mit großem Öffnungsverhältnis ersetzt. Mit einem gut korrigierten Canon-Zoomobjektiv mit einer rel. großen Öffnung (Canon TV Zoom Lens, V6x16, 16-100mm/ f1,9) wurde dafür zunächst der benutzbare Brennweitenbereich experimentell ermittelt und dann im letzten Aufbau mit einem Festbrennweiten vom Gauss-Typ mit besonders hoher numerischer Apertur ersetzt (25-mm Schneider Xenon-Objektiv, 1:0,95).

Im Zuge der Umrüstung der verwendeten Fasern wurde im finalen Aufbau auch das Array modifiziert. In den beiden Vorgängeraufbauten erwies sich die Verklebung der Fasern am Array als eine wesentliche Schwachstelle gegenüber mechanischer Belastung. Die unerlässlichen Bewegungen an den Fasern beim Ein- und Ausstöpseln der SMA-Stecker führen dazu, dass einzelne Fasern aus der Klebung am Array gelöst haben. Dieser Umstand zog langwierige Reparaturen mit sich, in der die Fasern einzeln in das Array wieder eingezogen werden mussten. Auch zeigte es sich, dass bei dem Aufbau ohne starre Ummantelungen ein „Verheddern“ der Fasern auftreten kann.

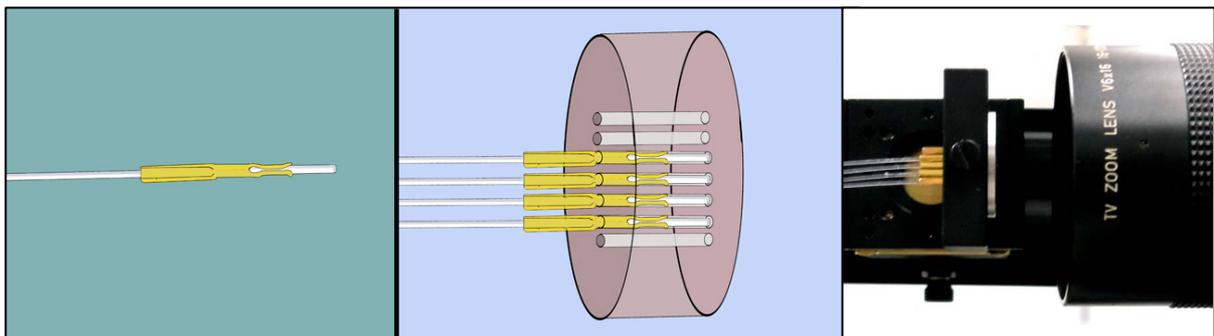


Abbildung 52: Schematische Zeichnung des Faserstecksystems; linkes Bild: Zentrierfeder auf der Faser, mitte: schematische Abbildung Array, rechts: Ausführung mit Canon-Zoomobjektiv.

Dieses Problem wurde durch ein Stecksystem für das Array gelöst (Abbildung 52). Bei dem Stecksystem wird die Detektionsfaser nur durch eine Zentrierfeder in Position gehalten. Zu diesem Zweck wurden Zentrierfedern aus Federbronze modifiziert, die normalerweise in VGA-Steckern verwendet werden.

Mit diesen Steckern ist es auch möglich, einzelne Fasern nach Bedarf zu vertauschen. Defekte Fasern lassen sich schnell auszutauschen, ohne dass der gesamte Aufbau geändert werden muss.

4.2.5 Monochromatoreinheit

In der Anfangszeit wurden die Spektren der einzelnen Fasern mit der Spektrographeneinheit des Mikroskopaufbaues (Kaiser Holospec f1.8i, VPG-532 HF-Grating) aufgezeichnet. Die Belichtungszeiten mit diesem Aufbau betragen bei 100 mw Faserlichtleistung in der Regel 10- bis 20 Minuten.

Mit einem neuen Monochromatoraufbau konnten die Belichtungszeiten von anfänglich 10 auf 2 bis 5 Minuten verringert werden.

Der verbesserte Monochromatoraufbau orientiert sich am Aufbau des Kaiser-Spektrographen und benutzt auch Teile seiner Konstruktion (Spalt, VPM-Gitter). So handelt es sich bei dem Monochromator ebenfalls um einen Linsenspektrographen. Nur die verwendeten Objektive sind lichtstärker, so dass das Öffnungsverhältnis bei diesem neuen Spektrographen im Gegensatz zu dem herkömmlich Verwendeten von f1.8 auf f1.3 gesteigert werden konnte.

Anstatt der vorher verwendeten thermoelektrisch gekühlten Kamera (PI Pixies 400b, -70°C, backthinned CCD, 1340x400 Pixel) wurde eine mit flüssigen Stickstoff gekühlte CCD-Kamera (PI Spec-10, -100°C, backthinned CCD, 1340X400 Pixel) mit gleichem CCD-Chip verwendet. Diese Kamera besitzt aufgrund der höheren Kühltemperatur ein niedrigeres thermisches Rauschen. Dies ermöglicht einen niedrigen Untergrund bei Langzeitbelichtungen und damit auch einen größeren Dynamikbereich für die Messungen. Der Aufbau ist in Abbildung 60 gezeigt.

4.2.6 Mikro-Optik

Um den Multi-Faser-Aufbau flexibel einzusetzen, wurden die Faser-Enden nicht fest in die Elektroden der Brennstoffzelle verankert, sondern als Stecker ausgeführt. Durch die Verwendung von SMA-Steckern kann die Messstelle im Flussfeld der Brennstoffzelle nach Bedarf variiert werden. Die SMA-Stecker der Fasern werden in der Anodenhalbschale der Brennstoffzelle in dafür gefertigten Aufnahmen der Messstelle eingeschraubt.

Die Faseraufnahme besteht aus einer zylindrischen Bohrung ($\varnothing = 1\text{mm}$), die in den Brennstoffellenkanal mündet. Die Öffnung zum Mäander hin ist die eigentliche Messstelle, denn in ihr wird der Laserstrahl fokussiert und aus ihr wird die gebildete Streustrahlung gesammelt und zu der Detektionsfaser geleitet.

Die 1 mm große Bohrung erweitert sich zu einem 3/8 Zoll Gewindegang. Das Ende des 3/8-Zoll Gewindeganges ist flach ausgefräst, damit eine Silikon-Flachdichtung darin Platz findet, ohne sich zu deformieren.

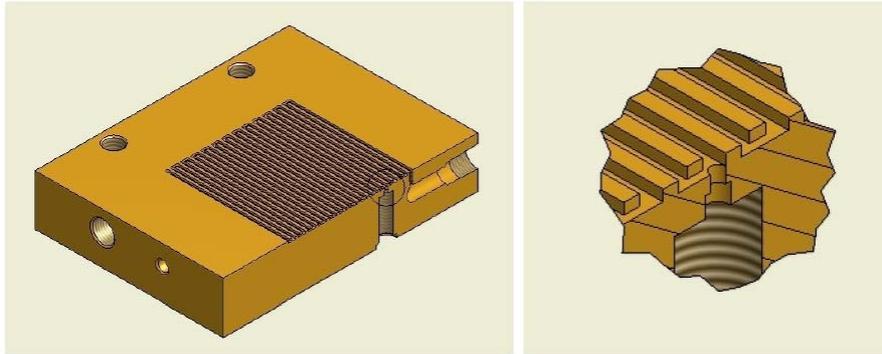


Abbildung 53: linke: schematische Darstellung der Faseraufnahme (Quelle: Erich Gülzow, DLR).

Um die Bohrungen im Anodenmäander nach außen hin gasdicht abzudichten, wurde das Konzept verfolgt, die Linse als Dichtelement gegenüber der Bohrung in den Kanal zu verwenden. In der Aufnahme wird in das Gewinde ein handelsüblicher SMA-Verbinder (Laser Components) geschraubt. Dieser Einschrauber drückt Dichtung und Linse auf die flach gefräste Dichtstelle in der Bipolarplatte. Eine obere Silikon-Flachdichtung verhindert, dass zu große mechanische Spannungen vom Einschrauber auf die obere Linse abgegeben werden. In Abbildung 54 ist eine Faseraufnahme an einem Test-Mäander als Anschnitt abgebildet.

Da die Halbschalen der Brennstoffzelle auf einem älteren DLR-Design beruhten, war die Endplatte zunächst für die geplante Faseraufnahme zu dick. Daher wurden für die Faseraufnahmen große Bereiche der Anodenplatte ausgefräst (Abbildung 54). In der Mitte der Halbschale musste lediglich ein Steg stehen bleiben, um das Thermoelement für die Messung der Anodentemperatur zu beherbergen.



Abbildung 54: Ausfräsung der Anoden-Halbschale für die Aufnahme der SMA-Stecker (Quelle: Erich Gülzow, DLR)

In dem freigefrästen Bereich wurden sieben Messstellen eingebracht. Die Position der einzelnen Messstellen im Flowfield ist in Abbildung 57 dargestellt.

In der Faseraufnahme eingeschraubt befindet sich das Linienmodul, welches aus zwei asphärischen Linsen besteht. Zum Brennstoffzellmäander hin ist in dem Modul eine Linse mit hoher numerischer Apertur eingesetzt. Die hohe Apertur ermöglicht

das Sammeln von Raman Streulicht aus einem großen Winkelbereich. Auf der Seite des Fasersteckers hingegen besitzt die verwendete Linse eine niedrige Apertur. Die Apertur der faserseitigen Linse wurde an die numerische Apertur der verwendeten Quarzfaser angepasst, um möglichst wenig Streulicht bei der Einkopplung in die Detektionsfaser zu verlieren.

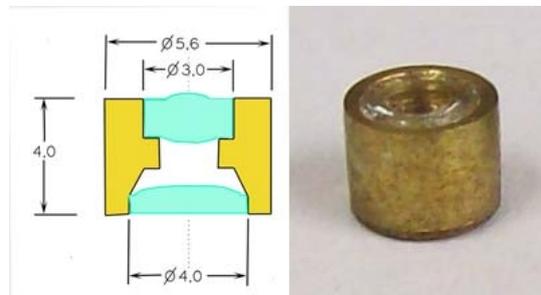


Abbildung 55: Linienmodul; die obere Linse zeigt in den Brennstoffzellenkanal und wird in nachfolgender Tabelle mit 1 bezeichnet, die untere mit 2; Bemaßungen in mm

Um den Übergang von der hohen numerischen Apertur zu der niedrigen mit möglichst wenig optischen Komponenten zu gestalten, dürfen die verwendeten Linsen nur eine geringe geometrische Aberrationen besitzen. In dem verwendeten Linsenelement wurde dies durch die Verwendung von Präzisions-Asphären aus Schmelzglas bewerkstelligt. Die Ausstattung der Linsen mit einer Antireflexbeschichtung vermeidet Verluste durch Oberflächenreflexe. In Tabelle 11 sind die verwendeten Linsen zusammengefasst.

Tabelle 11: Eigenschaften der light path[®] precision molded aspheric lenses / * in den ersten sieben Linsen wurde ein MgF_2 -coating verwendet. Später dann aber das übliche VIS-AR-Coating

Linse	Num. Apertur	Brechungsindex n_d	Abbe-Zahl v_d	Durchmesser/Dicke mm	Coating
1	0.5	1,606	50,27	3 / 2	MgF_2 -Ar / Vis-Ar*
2	0.68	1,806	40,79	4 / 1.9	Vis-Ar

Nachteilig für die Raman-Messung ist der hohe Streuuntergrund des Linsenmaterials. Die kostengünstigen asphärischen Linsen werden nicht geschliffen, sondern durch sogenanntes injection-molding in eine Form gegossen. Deshalb bestehen die Linsen aus niedrig schmelzenden Gläsern mit einem hohen Anteil an Lanthan und anderen seltenen Erden. Bei Anregung mit Licht im blau-grünen Spektralbereich fluoreszieren diese Gläser. Die Emission liegt spektral im Erwartungsbereich der Raman-Signale des flüssigen und gasförmigen Wassers. Die Eigenemission bei einer Anregung mit 477 nm ist in Abbildung 56 dargestellt. Diese Eigenemission lässt sich stark zurückdrängen, wenn mit Licht größerer Wellenlängen angeregt wird. So zeigte sich bei Anregung mit Licht der Wellenlänge 515 nm (Argonionen-/ Scheiben-Laser) eine deutliche Reduzierung der Störemission.

515 nm (Argonionen-/ Scheiben-Laser) eine deutliche Reduzierung der Störemission.

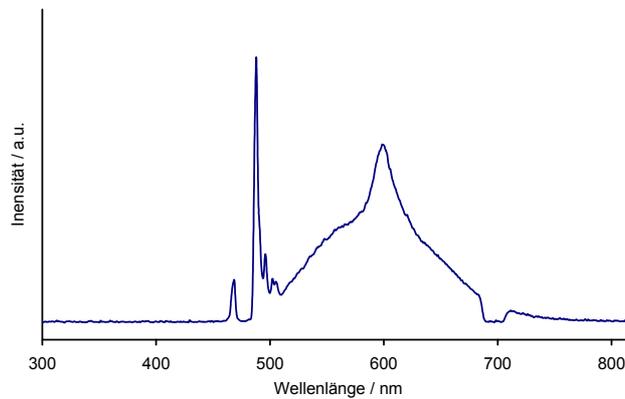


Abbildung 56: Fluoreszenzspektrum des Linsenmoduls bei Anregung mit Laserlicht der Wellenlängen 477; der scharfe Fluoreszenzpeak liegt genau im Bereich der Ramansignale des flüssigen und gasförmigen Wassers; der scharfe Peak bei 468 und 488 nm zeigt einen Teil der Rayleighstreuung, die nicht durch den Notch-Filter zurückgehalten wurde, die Einbuchtung bei etwa 700 nm geht auf die dritte Ordnung des verwendeten Notchfilters zurück

Ein weiterer Nachteil der Linsen ist ebenfalls durch das Material begründet. Die hohe Brechkraft der Linsen geht einher mit einer hohen Dispersion (niedrige Abbe-Zahl). Die hohe Dispersion macht sich in einer hohen chromatischen Aberration der Linsen bemerkbar. Da das Raman-Streulicht der Schwingungsbande von Wasserstoffbande im Spektrum 140 nm ($= 4156 \text{ cm}^{-1}$) von der Anregungswellenlänge entfernt ist, entsteht für das Streulicht ein chromatischer Versatz in der Brennweite der Linse. Jedoch macht sich dieser Versatz kaum bemerkbar, da die Linse für die Sammlung des Streulichtes nicht abbildend sein muss. Deshalb überwiegt der Vorteil der geringen geometrischen Aberration der Linsen gegenüber dem Verlust an Abbildungsleistung durch die chromatische Aberration.

4.2.7 Testzelle mit segmentierter Stromdichte (DLR)

Die Brennstoffzelle für den Multifaseraufbau wurde bei der DLR produziert. Für den Betrieb wurde die Zelle mit einer Ionpower- NRE 212-Membran bestückt. Die Ionpower-Membran ist eine NafionTM-Membran. Entsprechend der NafionTM üblichen Kodierung besitzt die Membran eine Materialstärke von 2 mil ($\approx 50\mu\text{m}$) und ein Äquivalenzgewicht von $1100 \text{ g mol}^{-1} (\text{SO}_3^-)$. Bei dem Katalysator handelt es sich um einen Graphit geträgerten Katalysator mit einer Platinbelegung von $0,6 \text{ mg cm}^{-2}$. Die Membran ist symmetrisch belegt. Das bedeutet, dass auf Anode und Kathode gleich viel Katalysator vorhanden ist.

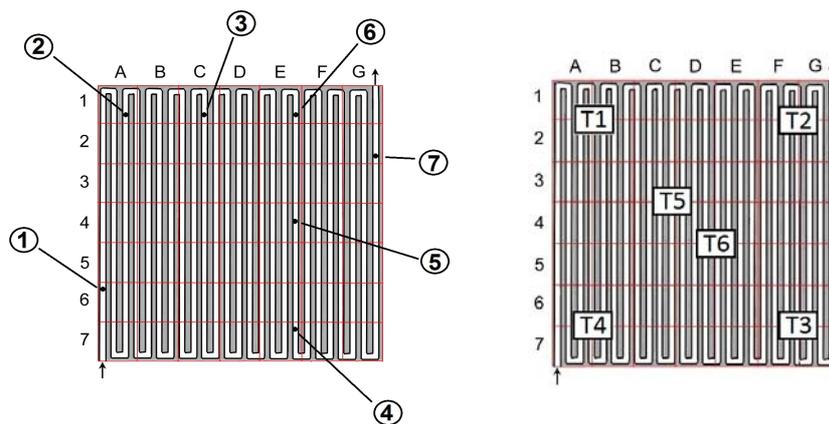


Abbildung 57: links: Positionen der Messstellen im Flowfield (1 bis 7); die Bezeichnung der Spalten (A bis G) und Zeilen (1 bis 7) bezeichnen die Segmente der lokalen Stromdichtemessung, rechts: Position der Temperatursensoren auf der Platine der lokalen Stromdichtemessung.

Als Gasdiffusionslage wurde das Kohlefaserpapier Siagret 35DC der Firma SGL Carbon gewählt. Das Kohlenstoffpapier ist mit einer Mikroporösen Schicht ausgestattet. Die GDL besitzt eine Materialstärke von 12,7 mil ($\approx 325 \mu\text{m}$).

Stromdichte / mA cm^{-2}

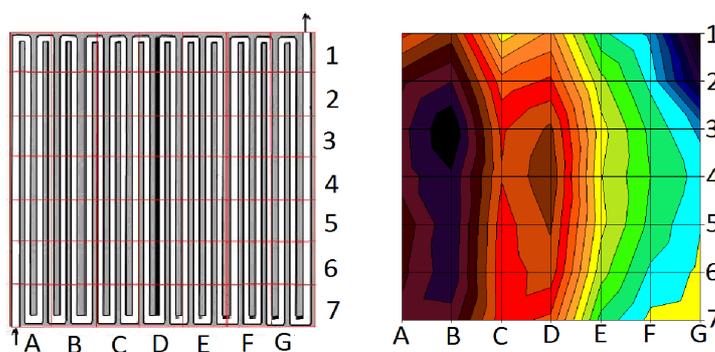
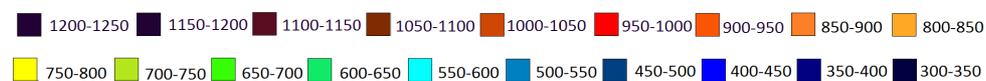


Abbildung 58: rechts: beispielhafte Darstellung einer lokalen Stromdichtemessung ($U_{\text{zell}} = 0,644\text{V}$, $I_{\text{zell}} = 17,6\text{A}$); links: zum Vergleich das Mäander der segmentierten Zelle (Aufsicht von der Anode aus, Zelleingang bei A7)

Während der Raman-Messungen wurden lokale Stromdichtemessungen aufgenommen. Die Messung der lokalen Stromdichte mit der printed-circuit-board-Technik (PCB-Technik) wurde von Cleghorn et al⁵ entwickelt. Der hier verwendete Aufbau ist bei Schulze et al⁷⁸ beschrieben. Die Messplatine für die lokale Stromdichtemessung wurde an der DLR gefertigt. Für die Messungen wurde die Kathodenhalbschale durch die Platine (printed circuit board) mit einer

segmentierten Elektrode ersetzt. Die Platine teilt das Flussfeld in 49 Segmente. Die Segmentierung und die Lage der Raman-Messtellen im Flussfeld ist in Abbildung 57 dargestellt.

Die lokalen Stromdichten, die aus der segmentierten Zelle gewonnen werden, bilden die Orte ab, an denen Leistung an der Zelle abfällt. Abbildung 58 ist beispielhaft die graphische Auftragung einer lokalen Stromdichtemessung zu sehen. Die Kreuzungspunkte der Gitterlinien einer solchen Messung entsprechen der Stromdichte in einem Segment auf der Platine. Das zur Platine korrespondierende Flussfeld ist in Abbildung 57 ebenfalls dargestellt.

4.2.8 Impedanzspektrometer

Für die Ermittlung der Membranwiderstände konnte während der Raman-Messungen zusätzlich ein Impedanzspektrum aufgenommen werden. Um ein Impedanzspektrum aufzunehmen, wurde die Zelle im Leerlaufbetrieb von der nicht

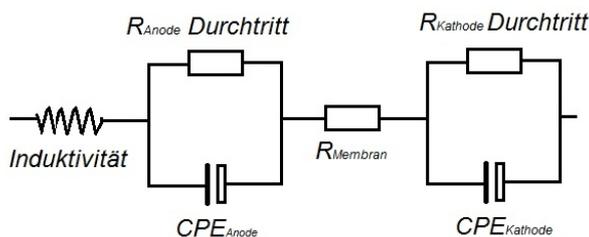


Abbildung 59: Vereinfachtes Ersatzschaltbild für eine Brennstoffzelle (CPE= Constant Phase Element, R= Widerstand)

impedanzfähigen Last am Teststand getrennt und der Power-Potentiostat PP240 (Zahner Electric) angeschlossen. Der Power-Potentiostat war an die Impedanzanlage IM6 (Zahner Elektrik) angeschlossen. Impedanzspektren wurden in der Regel von 100kHz bis 0,1 Hz aufgenommen. Die aufgenommenen Impedanzspektren wurden anschließend nach

einem stark idealisierten Ersatzschaltbild mit Hilfe der Zahner-Software Thales gefittet.

4.2.9 Teststände

Die in dem Projekt optimierte Apparatur wurde für die Messkampagne mit dem Brennstoffzellen-Teststandes der DLR in einen eigenen Teststand überführt (siehe Abbildung 60).

Dieser Teststand bildet eine Einheit, auf der alle für die Raman-Messungen benötigten Komponenten zusammengefasst sind. Der Aufbau besteht auf einem Stahlrahmen (1325 x 560 x 890mm) mit einer L-förmigen Gewinderasterplatte. Auf dieser Platte befinden sich der Scheibenlaser, eine Umlenkeinheit, die Einkopplung des Laserlichtes in die Fasern und der Monochromator (Abbildung 1). Alle Geräte zur Steuerung der Komponenten, sowie die unterbrechungsfreie Stromversorgung

und der Messrechner befinden sich in einem 19"-Rack, welches in dem Stahlrahmen befestigt ist. Im Gesamtaufbau wurde auch der im Projekt weiterentwickelte Scheibenlaser integriert.

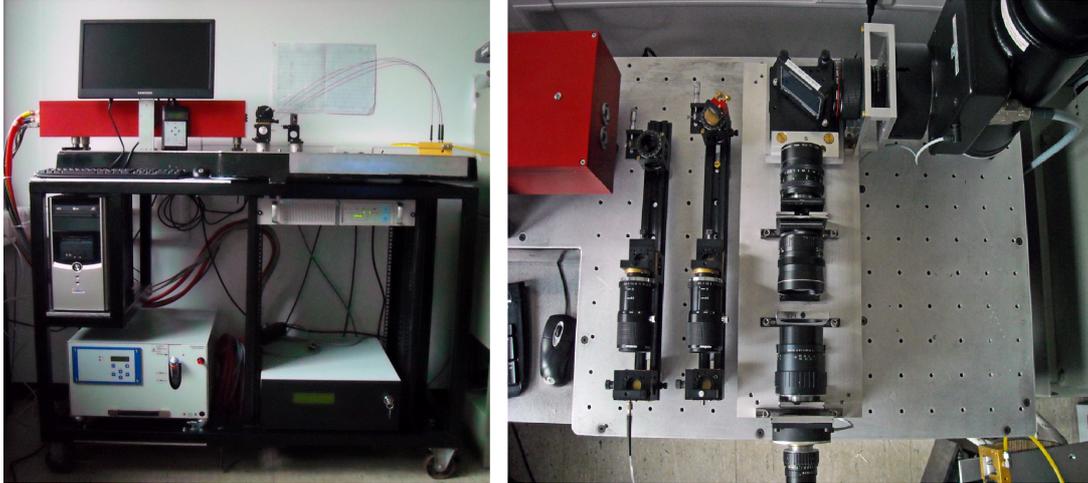


Abbildung 60: links: Raman-Teststand Gesamtansicht in einer frühen Bauphase ohne Monochromator rechts: Scheibenlaser mit Umlenk- und Monochromator-Einheit (ohne Gehäusedeckel)

Durch die Verwendung des Scheibenlasers ist der Teststand unabhängig von einer externen Wasserversorgung für die Kühlung des Lasers und Starkstromanschlüssen. Für das betreiben des Teststandes sind lediglich drei unabhängig voneinander abgesicherte 230V- Steckdosen bereitzustellen.

Der mobile Ramanteststand wird für die Raman-Messung and den mobilen Brennstoffzellenmessstand der DLR herangeschoben und die SMA-Stecker der Glasfasern in die Testzelle verschraubt.

Abbildung 61 zeigt den mobilen Teststand

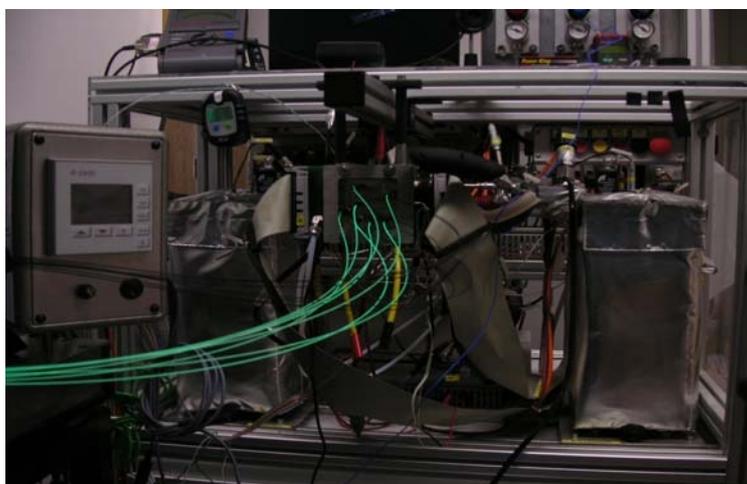


Abbildung 61: Brennstoffzellenmessstand DLR mit Projektzelle, sieben Raman-Messstellen

der DLR mit der eingebauten Projektbrennstoffzelle. Die Brennstoffzelle ist mit dem Multi-Faser-Raman-Messsystem über die sieben Lichtleiter verbunden. Mit dem Messtand der DLR können gleichzeitig mit den Ramanmessungen die lokale Stromdichten und die globale Impedanz gemessen werden. Im Programm des Teststandes werden alle Daten der Zelle während des Betriebes aufgezeichnet. So stehen die Betriebsparameter Zelltemperatur, Temperatur der Befeuchter und Zuleitungen, Druck vor und nach der Zelle, Flüsse der Gase jeweils anodisch und kathodisch zur Verfügung.

5. Charakterisierung der Messaufbauten

Im folgenden Abschnitt ist eine Auswahl an Referenzmessungen gezeigt, die mit dem Mikroskopaufbau und dem Multifaseraufbau aufgenommen wurden. Die Messungen sollten zum Einen die Erfassungsgrenzen der Aufbauten aufzeigen. Zum Anderen sollte der Einfluss der Messung auf den Betrieb der Brennstoffzelle abgeschätzt werden.

5.1 Charakterisierung des Mikroskopaufbaus

Die Erfassungsgrenze für Wasserstoff wurde mit Wasserstoff-Stickstoffmischungen bestimmt. In Abbildung 62 ist das Wasserstoffsignal gegen die Peakhöhe aufgetragen. Die Raman-Signale des Wasserstoffs zeigen einen linearen Verlauf mit der Zusammensetzung des Anodengases. Je nach Laserleistung, Belichtungszeit und verwendetem Mikroskopobjektiv liegt die Erfassungsgrenze bei etwa 3 – 10 % Wasserstoff.

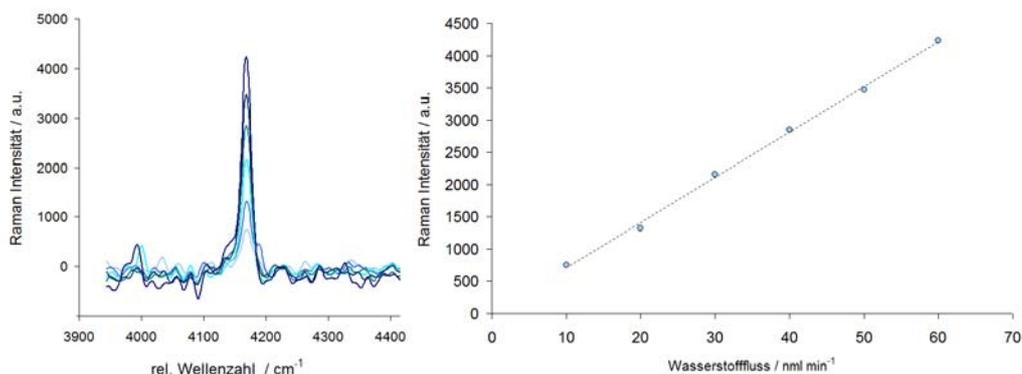


Abbildung 62: Wasserstoffsignal gemessen in Miniatur-Brennstoffzelle bei verschiedenen Wasserstoff-Stickstoff-Mischungen; Gesamtfluss von 60 nml min^{-1} , Leistung: 2 W , Belichtungszeit: 2 min , Spektrum ist untergrundkorrigiert und FFT-geglättet; links: Auftragung der Signalhöhen gegen den eingestellten Wasserstofffluss.

In der Miniatur-Brennstoffzelle wurde auch das Verhalten der Zelle unter Last untersucht. In Abbildung 63 sind die Wasserstoffgehalte bei verschiedenen Stromstärken angegeben. Die im Diagramm eingezeichnete Gerade gibt den theoretischen Wasserstoffgehalt an, wie er nach dem Faradaygesetz zu erwarten gewesen wäre.

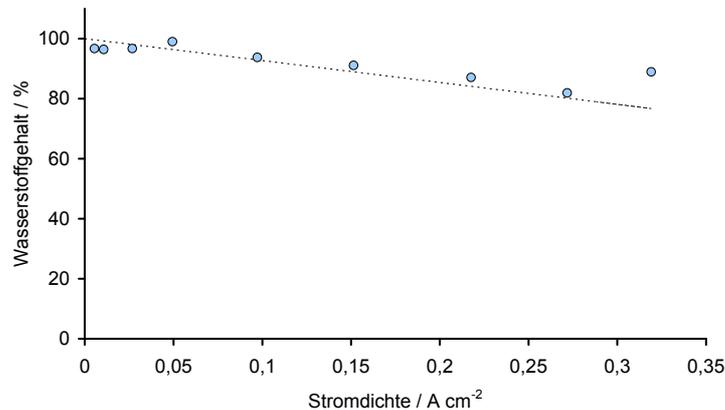


Abbildung 63: Wasserstoffgehalt gegen Stromdichte gemessen in der ZBT-Brennstoffzelle, Wasserstofffluss 60 nml min⁻¹, Luftfluss: 200 nml min⁻¹, Membranfläche 12,6 cm²

Die Zelle gibt die Wasserstoffgehalte der Zelle unter Last gut wieder. Mit der Raman-Spektroskopie kann also den Umsatz unter Belastung bestimmt werden

5.2 Das Ramansignal von Wasser

Gasförmiges Wasser lässt sich in unbeheizten Brennstoffzellen nur schwer bestimmen, da bei den Temperaturen nahe der Raumtemperatur der Gehalt an Wassergas gering ist. So beträgt der molare Wassergehalt von gesättigter Luft bei Raumtemperatur (25°C) lediglich 4 mol% H₂O⁷⁹. Für die in der Regel verwendeten Laserleistungen von etwa 300 mW Ausgangsleistung ist dieser Gehalt für eine Detektion nicht ausreichend.

Die Signale von gasförmigem Wasser sind im Gegensatz zu den übrigen Gassignalen sehr breit, da sie sich aus einer Reihe von Übergängen zusammensetzen⁷⁴. Um von einem breiten Signal die Peakfläche zu bestimmen, muss das Signal deutlich aus dem Untergrauschen hervortreten. Daher müssen für die Detektion von gasförmigem Wasser entweder längere Belichtungszeiten oder höhere Laserleistungen eingestellt werden. Für die Messungen von Wasser nahe der Raumtemperatur werden am Mikroskopaufbau Laserleistung von mindestens 1 Watt benötigt. Dabei bedeutet ein Watt Lichtleistung bei diesem Aufbau eine effektive Lichtleistung von ≈ 400 mW, da durch den Vormonochromator sowie den Verlust an optischen Komponenten nur etwa 40% des Ausgangslichtes für die Anregung zur Verfügung stehen.

Mit der Ramanspektroskopie lassen sich, wenn die Gastemperatur bekannt ist, entsprechend Abschnitt 2.8 die Partialdrücke von Wasserdampf und Wasserstoff bestimmen. Sind die lokalen Partialdrücke und die Temperatur bekannt, kann die relative Feuchte ermittelt werden. Für die Bestimmung der relativen Feuchte müssen die Signale von gasförmigen Wasser und Wasserstoff mit Hilfe des relativen Streuquerschnittes nach Gleichung (71) aufeinander bezogen werden. Der relative Raman-Streuquerschnitt muss für jede verwendete Wellenlänge ermittelt werden. Deshalb wurde der Mikroskopaufbau zunächst dazu benutzt, die Referenzierungsdaten für die Quantifizierung der Wasserdampfsignale in Luft- oder Wasserstoffatmosphäre zu erhalten.

Tabelle 12: Experimentell ermittelte Raman-Streuquerschnitte bezogen auf das Ramansignal des Stickstoffs bei einer Anregungswellenlänge von 477 nm und 514,5 nm

	Rel. Raman-Streuquerschnitt für 477 nm	Rel. Raman-Streuquerschnitt für 514,5 nm
H ₂	3,9	3,4
H ₂ O	2,5	6,8

Die Bestimmung der Gase über den relativen Streuquerschnitt ist mit einem systematischen Fehler behaftet, da die Streuintensität eine anisotrope Größe ist und von dem Aperturwinkel des sammelnden Objektivs und anderen Geräteparametern abhängt. Die Literaturangaben^{72,80,81} über die relativen Streuquerschnitte weichen zum Teil erheblich voneinander ab.

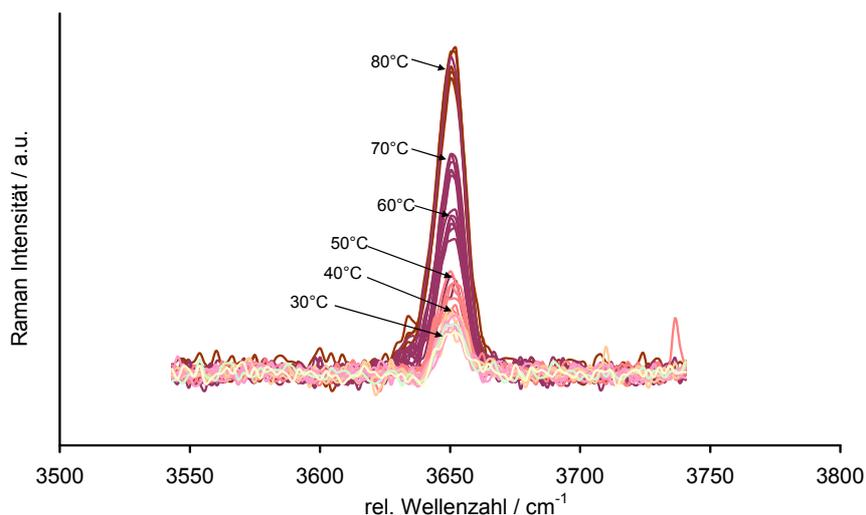


Abbildung 64: untergrundkorrigierte Signale von gasförmigem Wasser in Luft bei verschiedenen Befeuchtertemperaturen; Laserausgangsleistung 2W, Belichtungszeit 5min, Wellenlänge 477nm, Zelltemperatur 80°C

Die für die Messung benötigten Streuquerschnitte wurden daher am Mikroskopaufbau empirisch ermittelt. Fehler, die durch die unterschiedliche spektrale Empfindlichkeit des Monochromators entstehen können, wurden in diesen Messungen vernachlässigt.

Die relativen Streuquerschnitte für Wasserstoff wurden aus dem Verhältnis eines Stickstoff- mit einem Wasserstoffsignal erhalten. Die Messungen des relativen Streuquerschnitts von Wasser wurden mit einem Wasserstoff-Wasser-Strom mit bekannter Feuchte bestimmt.

Um die Feuchte für diese Referenzmessung absolut zu bestimmen, wurde das Wasser aus dem Gasstrom während der Messung ausgefroren und gewogen. Der so ermittelte Wassergehalt wurde mit Hilfe der Zelltemperatur zu der relativen Feuchte verrechnet. In Tabelle 12 sind die aus den Messungen erhaltenen Raman-Streuquerschnitte für die verschiedenen Wellenlängen aufgeführt.

5.3 Messung der relativen Feuchte

Als Referenzdaten wurden die relativen Feuchten in Wasserstoff- sowie Luftatmosphäre bestimmt. Es wurden jeweils Luft als auch Wasserstoff im Befeuchter zu 100 % befeuchtet und in die beheizte Zelle geleitet. Die eingestellten Volumenströme entsprachen den Standardvolumenströmen, wie sie bei allen Standardmessungen in der Miniaturbrennstoffzelle verwendet wurden. Bei verschiedenen Befeuchtertemperaturen wurden Raman-Spektren aufgenommen. Die Zelltemperatur wurde dabei konstant auf 80°C gehalten, so dass sich verschiedene relative Feuchten in der Zelle einstellen konnten. Abbildung 65 sind die untergrundkorrigierten Raman-Signale von gasförmigem Wasser in Luft bei verschiedenen Befeuchtertemperaturen dargestellt. Die so gewonnenen Daten wurden durch eine absolute Bestimmung des Wassergehaltes verglichen. Für die Bestimmung wurde der Wasserdampf aus dem Befeuchter über definierte Zeiträume in einer Kühlfalle gesammelt und gewogen. Durch anschließendes Wiegen wurden die Wassergehalte bestimmt und mit den Werten aus den Ramandaten verglichen.

Bei den Referenzmessungen zeigte sich ein Unterschied zwischen der Befeuchtung von Wasserstoff und der von Luft. Die Wasserstoffatmosphäre konnte bei ähnlichen Bedingungen mehr gasförmiges Wasser aufnehmen als die Atmosphäre der Luft.

Grund hierfür ist die geringere thermische Trägheit des Wasserstoffs. So ist die thermische Wärmeleitung des Wasserstoffs laut Gmelin⁸² 7-mal so groß wie die von Luft. Auch die Diffusion von Wasser in Wasserstoff ist größer als die von Luft. Der binäre Diffusionskoeffizient von gasförmigen Wasser in Wasserstoff (bei 79,5°C = $1,1 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)⁸² etwa dreimal so groß wie der in Luft (bei 83,2°C = $0,363 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)⁸².

Eine weitere Ursache der unterschiedlichen Befeuchtung liegt in den Geschwindigkeiten der Volumenströme während der Messung.

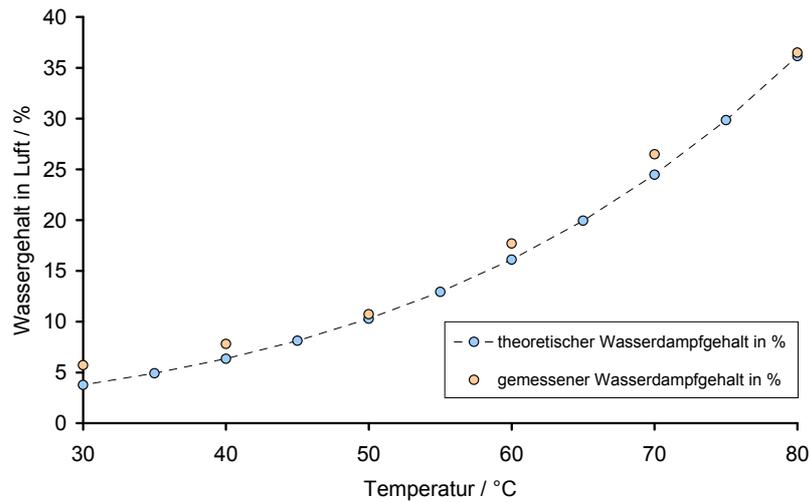


Abbildung 65: Vergleich des Wassergehaltes in mol% Luft bei voller Sättigung mit den theoretischen Werten. Die theoretischen Werte für Luft entsprechen Werten, die sich aus dem Partialdruck des Wassers bei verschiedenen Temperaturen ableiten⁸³. Die Werte gemessenen Werte wurden experimentell anhand von Ramanwerten gewonnen. Volumenstrom Luft: 200 nml/min, Zelltemperatur: 80°C.

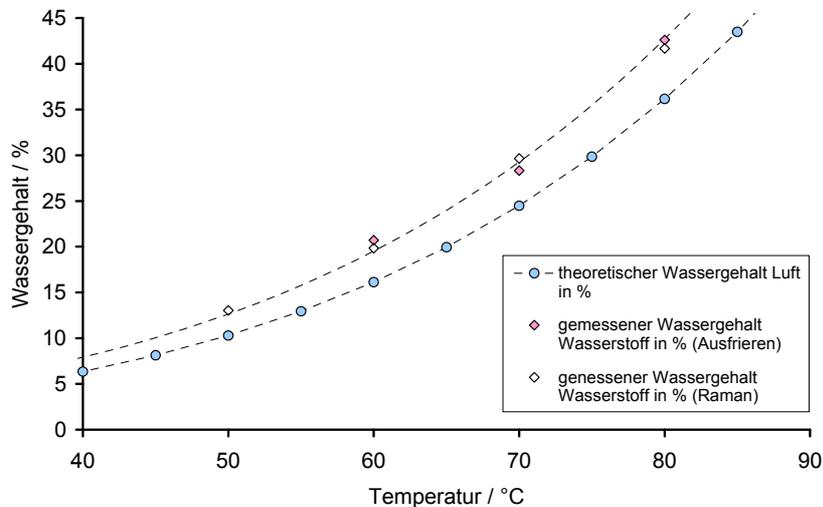


Abbildung 66: Vergleich des Wassergehaltes in mol% in Wasserstoff und Luft bei voller Sättigung.. Die Volumenströme des trockenen Wasserstoffgases betrug 60nml/min.

Da die Messung mit den Standardvolumenströmen erfolgte, mit denen die Zelle regulär betrieben wurde, war der Volumenstrom des Wasserstoffs mehr als dreimal geringer als der von Luft.

Die Messungen zeigen, dass die thermischen Effekte durch den Wärmeeintrag der Laseranregung in einer Wasserstoffatmosphäre berücksichtigt werden müssen. Der thermische Beitrag der Anregung auf der Kathode kann jedoch aufgrund des höheren Volumenstroms und der größeren thermischen Trägheit vernachlässigt

werden. Abbildung 66 sind die Punkte der Messung in Wasserstoff mit einer Kurve verbunden, die der Sättigung mit einer um 5K erhöhten Temperatur entspricht. Diese Kurve gibt den Verlauf der Referenzmessung gut wieder. Daher wird bei den folgenden Bestimmungen der relativen Feuchte mit dem Mikroskopaufbau die Sättigungstemperatur auf der Anode um 5K höher angesetzt.

Für den Multifaser-Aufbau wurde eine ähnliche Korrektur vorgenommen. Die durch die Bestrahlung der GDL eingebrachte Wärmeleistung im Multifaser-Aufbau wurde in Abschnitt 5 mit Hilfe der Wärmebildkamera quantifiziert. Für alle Berechnungen der relativen Feuchte in diesem Aufbau wurde die Sättigungstemperatur entsprechend Abbildung 76 je nach Faserlichtleistung korrigiert.

5.4 Charakterisierung des Multifaser-Aufbaus

Die einzelnen Messstellen der von der DLR in Zusammenarbeit mit der HHUD entwickelten Testzelle für die Raman-Messung wurden einem Permutationstest geprüft. Es zeigte sich, dass alle Messstellen annähernd ähnliche Messwerte für Wasserstoff lieferten. In Abbildung 67 sind die Ergebnisse dargestellt. Einzig Messstelle M4 (Graph in türkis) zeigte ein leicht niedrigeres Ergebnis. Die Position der Messstellen sind in Abbildung 68 dargestellt.

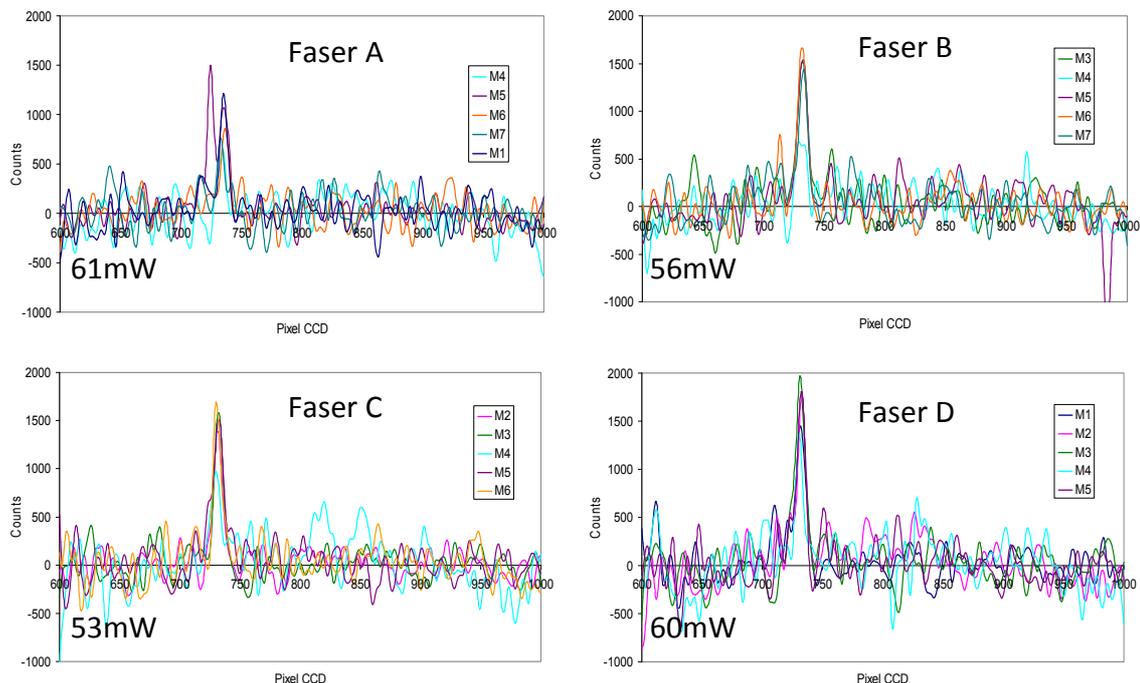


Abbildung 67: Permutationstest der vier Fasern (unten rechts ist die Angabe der Faser-Lichtleistung, Legende zeigt die Messstelle), Spektren sind FFT-geglättet; Der Peak von Messstelle M5 im Diagramm von Faser A neben dem Wasserstoffsignal beruht auf kosmische Höhenstrahlung.

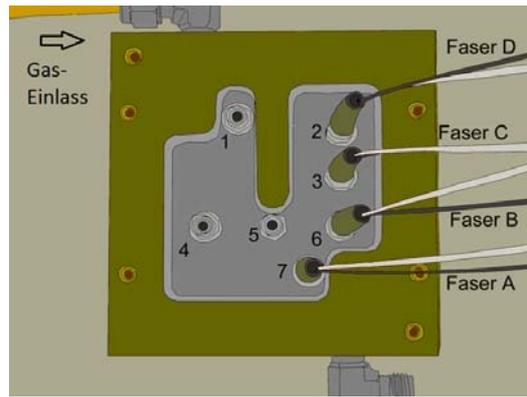


Abbildung 68 Halbzelle DLR mit eingebrachten Raman-Sensoren mit Nummerierung der Messstellen für Permutations-Test.

5.5 Referenzierung des Wasserstoffsignals

Um die Ergebnisse der Messungen mit dem Multifaseraufbau quantifizieren zu können, müssen die Signale auf ein Referenzsignal bezogen werden. In der Miniaturbrennstoffzelle wurden die Ergebnisse auf verschiedene Stickstoff-Wasserstoff-Mischungen bezogen, die mit einem konstanten Strom durch die Zelle geleitet wurden. Die Testmessungen mit verschiedenen Stickstoff-Wasserstoffmischungen am Multifaseraufbau (Abbildung 69) lieferten den zu erwartenden linearen Zusammenhang der Konzentration des Wasserstoffs mit der Größe des Ramansignals. Ohne weitere rechnerische Maßnahmen lassen sich mit dem System Massenflüsse bis zu 10 nml/min messen. Für kleinere Massenflüsse müssen die Spektren mathematisch bearbeitet werden. Die in Abbildung 69 dargestellten Messungen mit Stickstoff-Wasserstoffgemischen am Multifaseraufbau wurden mit der Gasmischapparatur des Mikroskopobjektives aufgenommen. Am Brennstoffzellen-Teststand steht diese Art der Referenzierung aufgrund des Fehlens einer geeigneten Gas-Mischapparatur nicht zur Verfügung. Es wurden daher die Ergebnisse auf die Signale von reinem Stickstoff (0%-Wert) und die Signale von reinem Wasserstoff (100%-Wert) bezogen.

Um die Messungen besser abzusichern, wurde zusätzlich mit einem vorgemischten Prüfgas (50% N₂/50% H₂-Prüfgas) einen weiteren Referenzpunkt erhalten. Eine interne Referenzierung der Messstellen besitzt den Vorteil spezifische Unterschiede der einzelnen Messstellen sowie Druckverluste zu kompensieren, die durch innere Reibung entlang des Flussfeldkanales zu entstehen können.

Diese Art der Referenzierung der Gassignale ist aber auch mit gewissen Fehlern behaftet. Dies liegt an den unterschiedlichen Bedingungen, unter denen die Referenzmessung und die eigentliche Messung stattfinden, wenn die Zelle für die Messung beheizt werden muss.

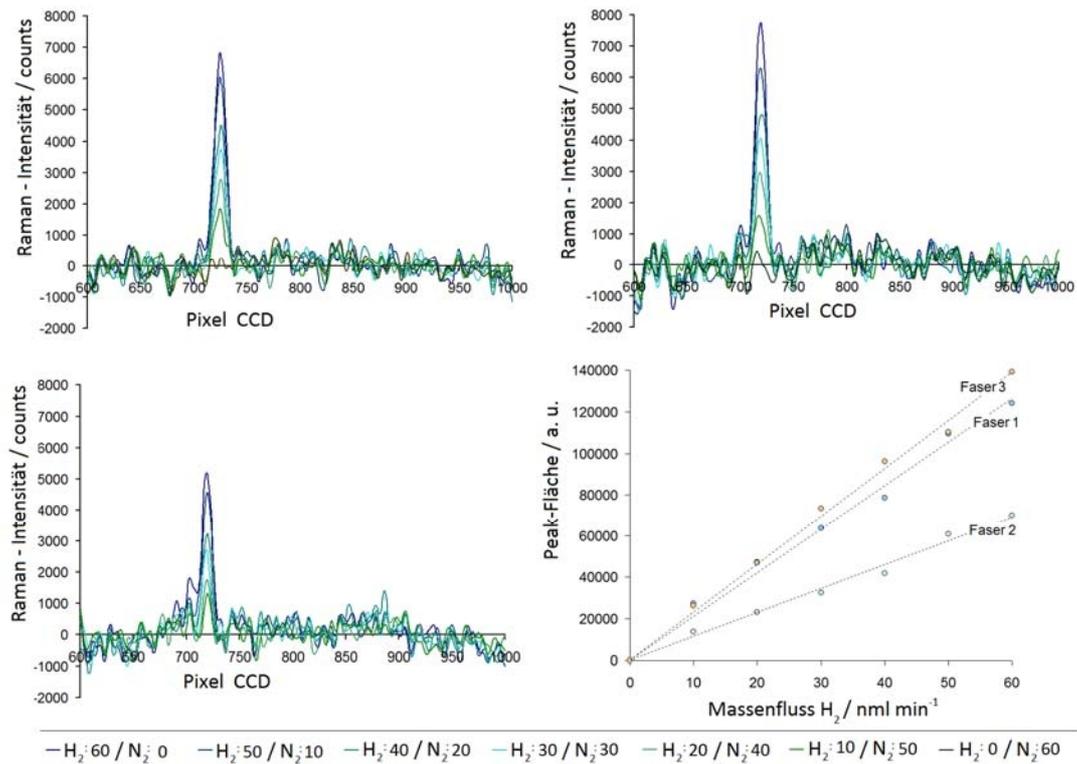


Abbildung 69: Messung von verschiedenen Wasserstoff-Stickstoffmischungen zur Bestimmung der Erfassungsgrenze.

Für die Aufnahme des 0%-Wertes wurde die Zelle mit einem trockenen Stickstoffstrom gespült. Um die empfindliche Zellmembran vor Austrocknung zu schützen, wurde diese Referenzierung bei Raumtemperatur durchgeführt. Erst nach erfolgter Stickstoff-Referenzierung wurde die Zelle befeuchtet und auf die Messtemperatur geheizt. Fehler bei dieser Art der Referenzierung entstehen hauptsächlich durch die geänderte Diffusion von GDL und Membran bei zunehmender Befeuchtung.

Ein konstantes Referenzsignal aus einer Brennstoffzelle ist schwer zu erhalten. Selbst die Aufnahme einer ganzen Sequenz von Referenzsignalen und anschließende Mittelwertbildung kann nicht über den Umstand hinwegtäuschen, dass durch die geringen Signalstärken und die hohen Untergründe, die Signale oft stark schwanken. Eine daraus entstehende Unsicherheit der Messergebnisse muss aber aus praktischen Gründen vorerst in Kauf genommen werden. Im Abschnitt 5.2 sind die Fehler ermittelt, die allein aus dem Messaufbau resultieren.

5.6 Abweichungen der einzelnen Messstellen beim Multifaseraufbau

Da die Wasserstoff-Referenzsignale in der Zelle stark schwanken, sollte in einer Testmessung die Einflüsse der Messapparatur auf die Reproduzierbarkeit abgeschätzt werden. Dazu wurde für Testzwecke die Zelle mit einer gasundurchlässigen Silikonmembran betrieben. Mit der Verwendung einer

Silikonmembran sollten die Einflüsse des Katalysators auf den Messwert des Wasserstoffsignals vermieden werden, Es sollten mit dieser Messung also so nur die prozentualen Schwankungen der reinen Messanordnung erfasst werden.

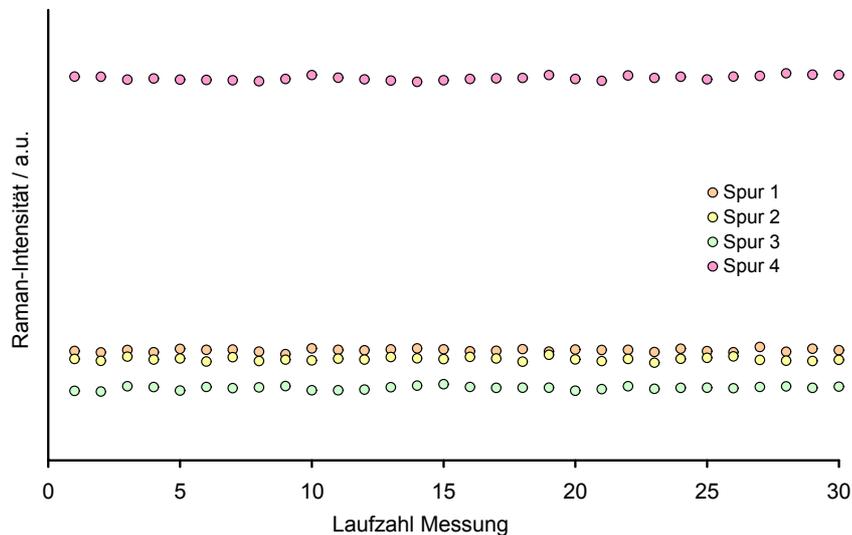


Abbildung 70: Messungen der Wasserstoffsignale am Multifaseraufbau an Silikonmembran, 4 Fasern, Wasserstofffluss: 260 nml/min.

Gemessen wurde bei einem konstanten Wasserstoffstrom von 262 nml min^{-1} . Die Zelle wurde nicht beheizt. In Abbildung 70 ist eine dieser Messungen dargestellt. Da zu der Zeit, als die Messungen aufgenommen wurden, der Suss-Mikrolinshomegenisierer noch nicht angeschafft war, haben die einzelnen Fasern zum Teil stark unterschiedliche Signalhöhen.

Man erkennt, dass die Signale mit der Silikonmembran wenig schwanken. Die mittleren relativen Signalabweichungen betragen maximal 3% vom Messwert. Diese Abweichungen liegen deutlich unterhalb der gemessenen Abweichungen mit einer Membran. Die in der Brennstoffzelle gemessenen Schwankungen in der Brennstoffzelle sind demnach keine Artefakte des eigentlichen Messaufbaus.

5.7 Erfassung der Randbedingungen für die Ramanmessungen

5.7.1 Thermographie an GDL

Um genau erfassen zu können, inwieweit sich die Raman-Messungen auf den Betrieb der Zelle auswirken, wurden Untersuchungen über die Wärmeaufnahme der MEA bei Bestrahlung mit Laserlicht durchgeführt.

Bei der Aufnahme von Raman-Spektren wird in die Zelle eingebrachtes Laserlicht von der schwarzen Gasdiffusionslage absorbiert und in Wärme umgewandelt. Um

den Einfluss des lokalen Messsystems auf das Gesamtsystem abschätzen zu können, ist eine quantitative Kenntnis der Störgröße unabdingbar. Es war zwar schon durch die vorherigen Experimente bekannt, dass die gebildete Wärme in der Zelle keine Schäden verursacht und daher die Wärmeübertragung der GDL sehr hoch sein musste. Jedoch waren bisher keine empirischen Daten ermittelt worden, welche Auswirkungen das eingebrachte Laserleistung an der Messstelle hat. Zu diesem Zweck wurde eine hochempfindliche Wärmekamera inklusive einer Germanium-Nahlinse ausgeliehen.

5.7.2 Technische Daten der Thermographie-Kamera

Die Wärmekamera (Abbildung 71) misst Temperaturen mit einem bildgebenden Mikrobolometer. Der Mikrobolometer-Chip kann im Bereich von $-40 - 500\text{ °C}$ einen Wärmeunterschied von bis zu 0.055 K (30 °C) erfassen. Die Kamera misst Strahlung im Bereich von $7.5\text{--}13\text{ }\mu\text{m}$. Die $50\text{ }\mu\text{m}$ -Germanium-Nahlinse bildet pro Pixel eine Fläche von $50\text{ }\mu\text{m}^2$ ab. Daraus ergibt sich ein Gesamtfeld von $32 \times 24\text{ mm}$.



Abbildung 71: Wärmebildkamera FLIR-P640 (640x480 Pixel, 8x-Zoom) mit aufschraubbarer Germanium-Nahlinse

5.6.3 Aufbau der Messung

Die Wärmekamera wurde mithilfe eines Wechselhalters an einen Repro-Tisch befestigt (Abbildung 72). Die mit der Faseroptik für die Raman-Messung ausgestattete Brennstoffzellen-Halbschale wurde an einem Stativ mit dem Mäander in Richtung der Kamera unter dem Repro-Tisch befestigt. Auf den Mäander wurde ein Stück Siagret-Gasdiffusionslage mit Gewebepband befestigt. Zusätzlich wurde bei den meisten Messungen noch ein Metalllineal aufgeklebt, so dass die räumliche Ausdehnung des Wärmeflecks direkt verfolgt werden konnte. Für die Messungen der Wärmeaufnahme bei erhöhter Temperatur wurde die Zelle mit einem Heizband umwickelt und mit einer Phasenanschnittsteuerung betrieben. Die Temperatur wurde zusätzlich mit einem Pt100-Thermometer überwacht.

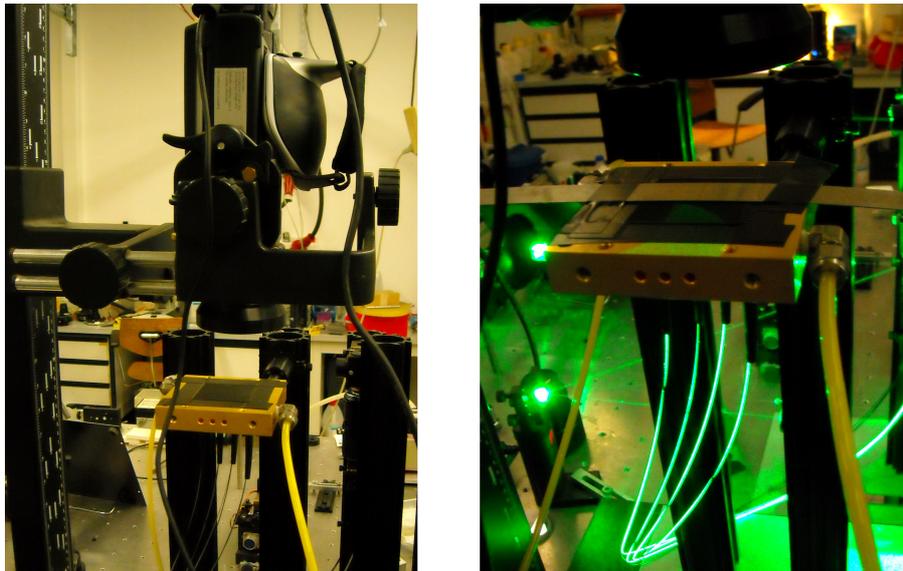


Abbildung 72: Aufbau für die Messung der Wärmeaufnahme der GDL durch die Lichtleistung der Faser

Die Fasern wurden wie bei den Brennstoffzellenmessungen mit Laserlicht aus einem Argonionenlaser (Spectra Physics Modell 2085) bei einer Wellenlänge von 514,5 nm versorgt. Die Einzelleistung der Fasern wurde zwischen den Messungen mit einem Coherent Fieldmaster (Modell FM mit Power Meter Head LM10) gemessen. Für jeden Messpunkt wurden 5 sek. Filme des sich ergebenden Wärmeflecks mit der Thermographie-Kamera aufgenommen. Die so entstandenen Aufnahmen wurden mit der mitgelieferten Software (scientific version) der Firma FLIR ausgewertet.

5.7.4 Ergebnisse

Die Position, in der der Stecker in die Zelle eingebracht wird, spielt eine entscheidende Rolle für die Intensität der Erwärmung auf der GDL. Man kann je nachdem, wie man den Stecker in der Faseraufnahme dreht, zwei Positionen ermitteln, an denen der Wärmefleck jeweils maximal oder minimal wird (Abbildung 73).

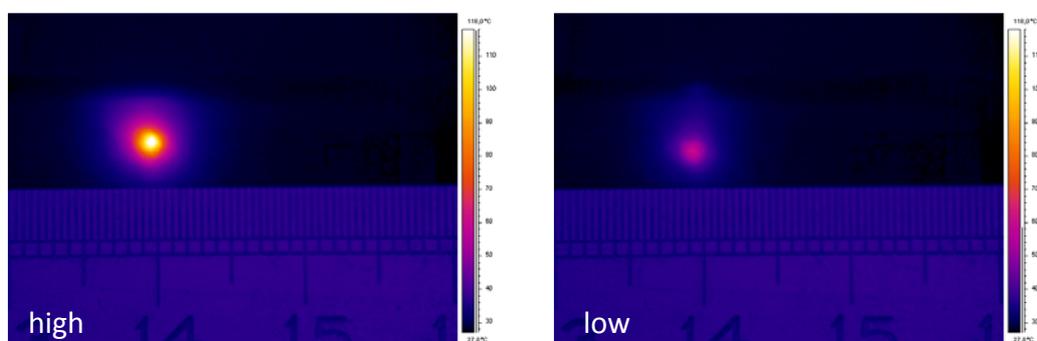


Abbildung 73: Thermo-Bild des Wärmeflecks auf GDL bei rückseitiger Bestrahlung mit dem Laser (514,5 nm) bei verschiedenen Positionen des Fasersteckers

Im weiteren Abschnitt werden diese beiden Punkte mit „high“ und „low“ bezeichnet. Die Ursache für diese beiden Faserpositionen liegt in dem asymmetrischen Aufbau des Steckers. Da die Fasern zur Anregung und Detektion nicht zentrisch in die Faser eingeklebt sind sondern nebeneinander, ergeben sich bezogen auf den sich anschließenden Brennstoffzell-Kanal zwei Positionen. Zum einen können die Fasern der An- und Abregung längs zum Kanal (Position A) und zum anderen quer dazu stehen (Position B).

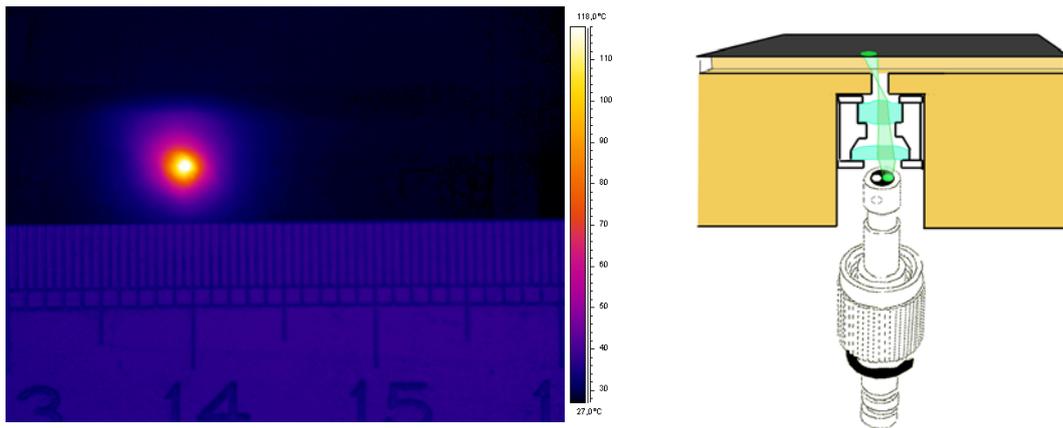


Abbildung 74: Steckerposition A (high). Die Fasern zur An- und Abregung liegen längs zum Kanal.

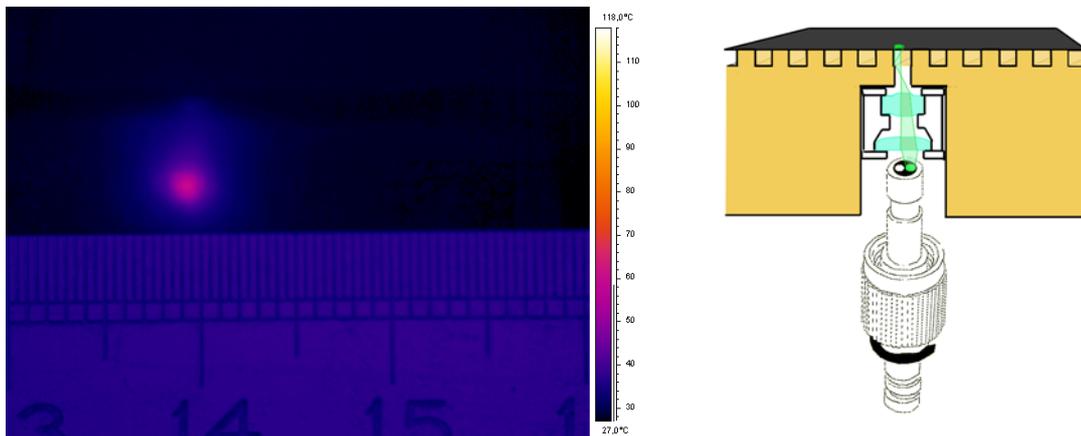


Abbildung 75: Steckerposition B (low). Die Fasern zur An- und Abregung liegen quer zum Kanal.

Position A (high):

Wie in Abbildung 74 dargestellt, trifft bei der Position der An- und Abregungsfaser längs zum Kanal das gesamte Laserlicht auf die schwarze GDL und wird absorbiert. Hier wird die Temperatur des Wärmeflecks maximal.

Position B (low):

Bei der Faserposition quer zum Kanal wird das Signal minimal. Hier wird, wie in Abbildung 75 dargestellt, das Laserlicht größtenteils erst an der Wand des Kanals reflektiert. Zudem ermöglicht die gut Wärme leitende Metallwand des Kanals eine rasche Abführung der entstehenden Wärme, die auf den Rand des Kanals fällt. In dieser Position wird die Brennstoffzelle lokal am wenigsten beeinflusst, und deshalb wird im Projekt auch darauf geachtet werden, dass in dieser Position gemessen wird.

In Abbildung 76 ist die gemessene Maximaltemperatur der Faserpositionen A und B gegen die Faserlichtleistung aufgetragen. Der voraussichtliche Leistungsbereich der späteren Messungen wird sich so bei einer Faserlichtleistung von um die 100mW bewegen.

Die Regressionen dieses Graphen ergeben für Faserposition A (high) eine Temperaturerhöhung von 22 K pro 100mW eingebrachte Faserlichtleistung.

Für die Faserposition B (low) von 8,5 K pro 100mW eingebrachte Faserlichtleistung.

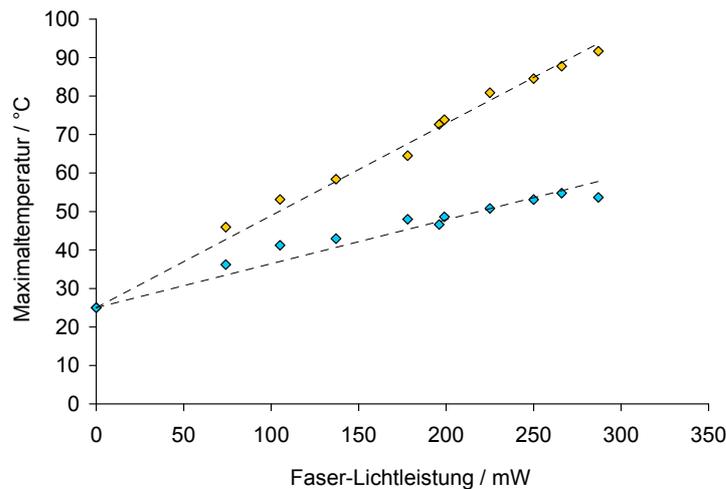


Abbildung 76: Maximaltemperatur bei Faserposition A (gelb) und Faserposition B (blau) gegen die eingestrahlte Faser-Lichtleistung

Da die Zelle beim Betrieb auf 80°C aufgeheizt wird, wurde auch bei verschiedenen Ausgangstemperaturen gemessen. Die Zelle wurde durch ein Heizband auf verschiedene Temperaturen gebracht und die Maximaltemperatur des Wärmeflecks bei den Positionen A und B gegen die Laserleistung gemessen und aufgetragen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 77 dargestellt. Wie zu erwarten, ändert sich die Temperaturerhöhung nicht mit der eingestellten Ausgangstemperatur, sondern die Erwärmung durch den Laser addiert sich zu der gegebenen Temperatur.

Dennoch gelten diese Bedingungen nur für die Wärmeaufnahme an der trockenen GDL. Da im Betrieb die GDL vollgesogen mit flüssigem Wasser ist, führt die Verdunstung von Wasser zu einer Kühlung. Diese Kühlwirkung hängt vom Anteil des flüssigen Wassers in der GDL ab. Beispielhaft wurde dies mit einer Messung bei Raumtemperatur verdeutlicht. Die Messung ist in Abbildung 78 dargestellt.

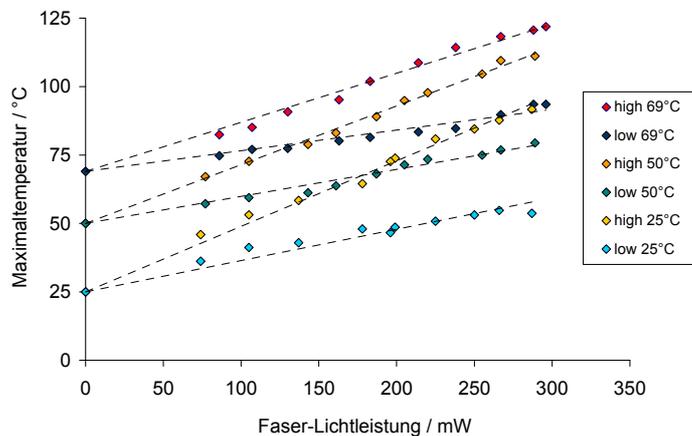


Abbildung 77: Maximaltemperatur bei Faserposition A (gelb bis orange) und Faserposition B (blau bis dunkelblau) bei verschiedenen Ausgangstemperaturen gegen Faser-Lichtleistung

Für diese Beispiel-Messung wurde die hydrophobe GDL mit sauffähigen Tüchern belegt, die vor der Messung komplett mit Wasser benetzt wurden. Kurz vor der Messung wurde an der Messstelle überschüssiges Wasser mit einem Tuch abgetupft. Die Poren der GDL waren zum Zeitpunkt der Messung dann maximal mit flüssigem Wasser gesättigt. Man erkennt in Abbildung 78, dass die Maximaltemperaturen bei Befeuchtung deutlich von den Temperaturen ohne Befeuchtung abweichen. Der Anteil flüssigen Wassers in der GDL im Betrieb ist schwer abzuschätzen.

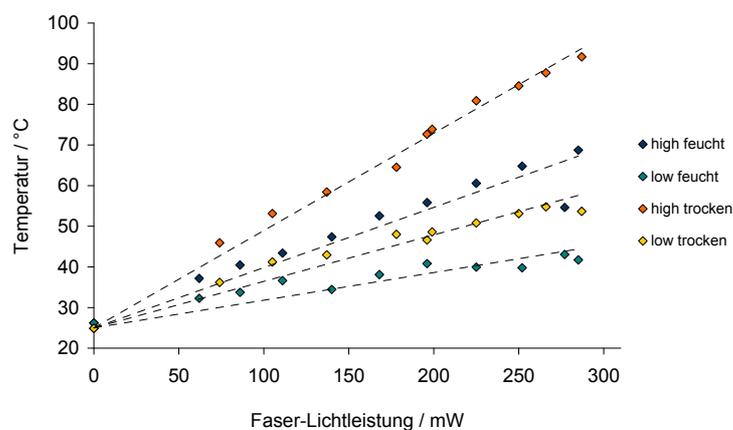


Abbildung 78: Messung der Maximaltemperatur gegen die Faser-Lichtleistung mit trockener und feuchter GDL.

Um die räumliche Verteilung der Wärme abzuschätzen, wurden Profile des Wärmeflecks gefittet. Es stellte sich heraus, dass sich die Profile am besten durch Lorentz-Profile wiedergeben ließen. In Abbildung 79 ist so ein Fit beispielhaft dargestellt.

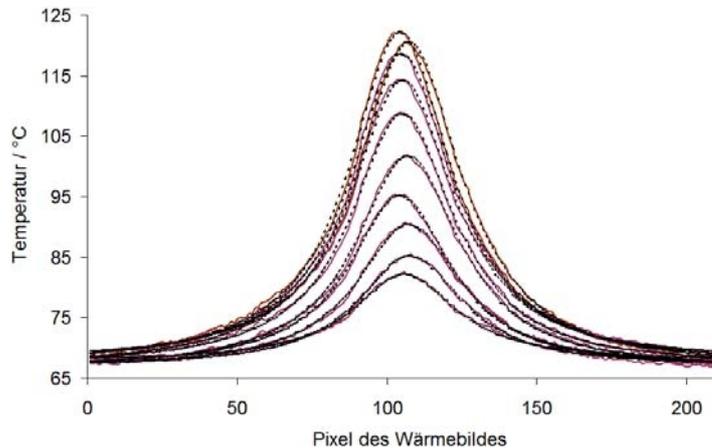


Abbildung 79: Längsprofile des Wärmeflecks und gefittete Lorentz-Profile am Beispiel der Messung bei 70°C

Aus den so gewonnenen Profilen lässt sich die Halbwertsbreite ablesen. Die Halbwertsbreite der Profile ist für alle Positionen und alle Faser-Lichtleistungen annähernd dieselbe. Das bedeutet, dass die Wärme sich nicht staut, sondern schnell dissipiert. In Abbildung 80 ist die Halbwertsbreite der gefitteten Profile gegen die Faserlichtleistung aller Messungen dargestellt. Die Halbwertsbreite liegt bei allen gefitteten Profilen etwa 2mm und ist damit doppelt so breit, wie der Kanalquerschnitt.

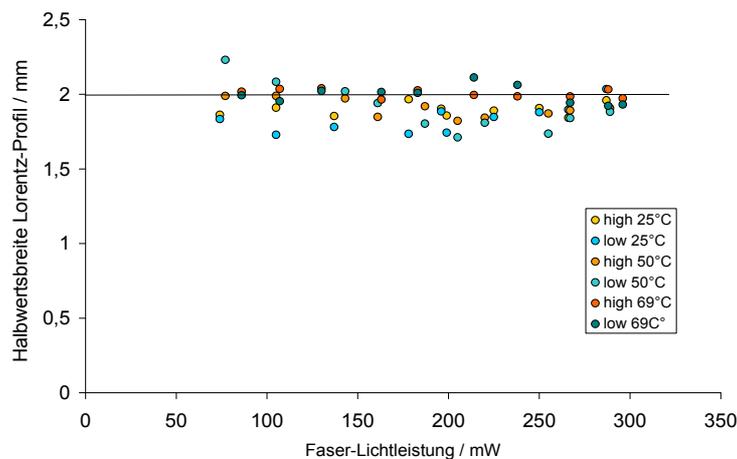


Abbildung 80: Halbwertsbreiten aller Lorentz-Profile gegen die Faserlichtleistung

Aus den Lorentz-Profilen lässt sich auch nach dem Gesetz von Stefan-Boltzmann die Strahlungsleistung bestimmen. Dazu werden die Integrale der Profile durch die doppelte Halbwertsbreite geteilt. Man erhält so die durchschnittliche Temperatur über das Profil. Diese Temperatur T wird nun in das Stefan-Boltzmann-Gesetz eingesetzt und man erhält eine gemittelte Strahlungsleistung P in Watt.

$$P = \sigma_B AT^4 \quad (75)$$

σ_B : Stefan-Boltzmann Konstante, A : Fläche des Körpers,
 T : absolute Temperatur

In Abbildung 81 ist die durch die Einstrahlung des Lasers verursachte thermische Leistung für beide Positionen (high und low) gegen die Faser-Lichtleistung bei verschiedenen Ausgangstemperaturen dargestellt.

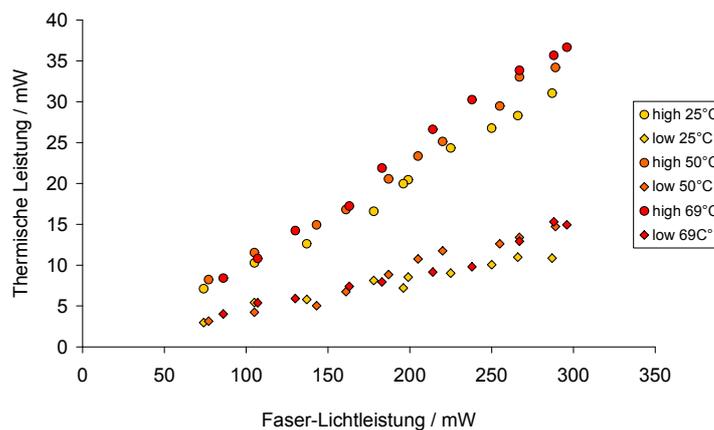


Abbildung 81: Thermische Leistung gegen die Faserlichtleistung

Um die Konversion der Faserlichtleistung in eine thermische Leistung darzustellen, wurden die Werte aus dem Diagramm in Abbildung 82 gegen die Faserlichtleistung verrechnet und in % angegeben. Man kann als Faustregel angeben, dass im Falle von Position A (high) etwas mehr als zehn Prozent der eingestrahlteten Lichtleistung in thermische Leistung umgewandelt werden. Im Falle von Position B (low) ist es knapp halb so viel.

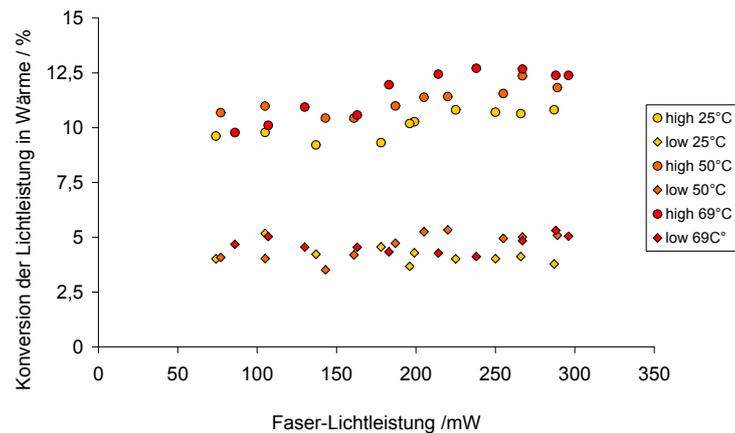


Abbildung 82: Konversion der Lichtleistung in thermische Leistung in % gegen die eingestrahlte Faser-Lichtleistung

6. Lokale relative Feuchte

Für die Raman-Messungen der lokalen relativen Feuchte wurde in dieser Arbeit die Anode gewählt. Die Anode der Brennstoffzelle spielt in den meisten Modellen von Brennstoffzell-Prozessen eine eher untergeordnete Rolle, denn die Zellreaktion wird in der Regel von der hohen Überspannung der Kathode limitiert. Für den Wasserhaushalt der Brennstoffzelle ist jedoch die Anode entscheidend. Der Wassergehalt der Anode limitiert den Transport durch die Membran, denn das in der Zellreaktion am Katalysator gebildete H^+ -Teilchen muss durch ein Wassermolekül auf der Anode „abgeholt“ werden, bevor es die Membran passieren kann. Aus diesem Grund werden die Raman-Signale von Wasserstoff und Wasser in dieser Arbeit auf der Anode aufgenommen. Es gibt aber weitere ganz praktische Gründe, die für eine Messung auf der Anode sprechen. Zum einen lassen sich aufgrund des binären Gemisches die Partialdrücke auf der Anode experimentell leichter bestimmen (siehe dazu Abschnitt **3.8**), zum anderen befindet sich im Betrieb in der Regel auf der Anode weniger flüssiges Wasser. Flüssiges Wasser stört zwar die Raman-Messung von Gasen prinzipiell nicht. Durch die hohe Intensität des Raman-Signals von flüssigem Wasser gelangt aber der CCD-Detektor eher an seine Sättigungsgrenze und verkürzt dadurch die zur Verfügung stehende Messzeit.

6.1 Durchtritt von Wasser durch die Membran

In Kapitel 2.6 wurden die elektro-osmotische Verschleppung und die Rückdiffusion eingeführt. Die Größe der elektro-osmotische Wasserverschleppung hängt vom lokalen Ionenstrom, also von der lokalen Stromdichte ab. Nahe dem Kathodeneingang erreicht die lokale Stromdichte in der Regel ihr Maximum. Die

Verschleppung von Wasser überwiegt daher an dieser Stelle gegenüber der Rückdiffusion. Als Folge wird Wasser aus dem Gasraum der Anode entfernt und auf die Kathode transportiert (Abbildung 83). Der Gesamtfluss des Wassers innerhalb der Membran, auch transmembraner Fluss genannt, vollzieht sich daher an am Anfang des Mäanders in Richtung der Kathode.

Während der elektrochemischen Zellreaktion wird vermehrt Produktwasser gebildet, welches im Kathodenstrom weitertransportiert wird. Zur Mitte des Mäanders hin wird im Kathodengas die Konzentration von gasförmigem Wasser auf der Kathode immer größer. Als Folge davon erfolgt eine verstärkte Rückdiffusion auf die Anode. Im mittleren Teil des Mäanders gleichen sich die beiden entgegengesetzten Flüsse aus. Der transmembrane Fluss kommt zum Erliegen.

Gegen Ende des Mäanders setzt auf der Kathode verstärkt Kondensation ein. Das flüssige Wasser der Kathode sorgt für ein Anschwellen der ionischen Kanäle. Durch die weit geöffneten Kanäle findet eine verstärkte Desorption auf der Anode statt, die einen stärkeren Diffusionsstrom mit sich bringt. Da am Mäander-Ende die Stromdichte sehr gering ist, überwiegt der Diffusionsstrom gegenüber der bei vollständiger Quellung ebenfalls erhöhten elektrochemischen Verschleppung.

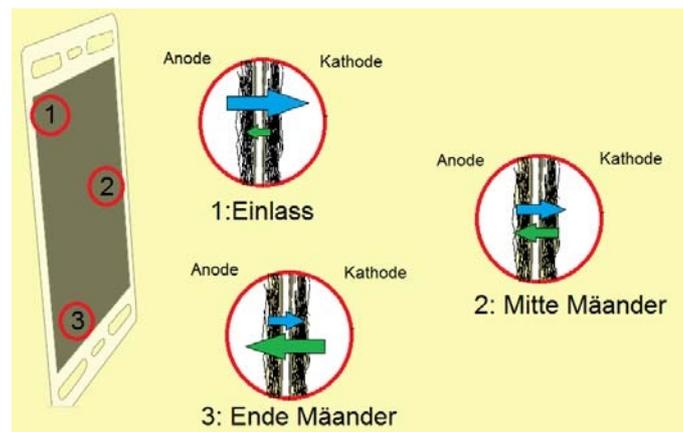


Abbildung 83: Erwarteter transmembraner Wasserfluss an verschiedenen Orten auf der Membran; 1: Kathodeneinlass; 2: Mitte des Mäanders; 3: Ende des Mäanders; blaue Pfeile: elektro-osmotische Wasserverschleppung; grüne Pfeile: Rückdiffusion.

Um die Auswirkungen des Migrationsstromes auf die Anodenfeuchte mit Hilfe der Raman-Spektroskopie zu messen, wurde zunächst mit dem Mikroskopaufbau der reine Wasserdurchtritt durch die Membran verfolgt.

Dazu wurden am Kathoden-Luftstrom unterschiedliche relative Feuchten eingestellt und auf der Anode aufgezeichnet, wie sich der Wassergehalt im trockenen Anodengasstrom ändert. Abbildung 84 zeigt die Durchtritte von Wasser durch die Membran bei verschiedenen Befeuchtertemperaturen, wie sie aus den Signalen von gasförmigem Wasser ermittelt wurden.

Man erkennt, dass der Durchtritt nahe der Sättigung von Luft liegt. Das Sorptionsgleichgewicht zwischen der von der Kathode befeuchteten Membran und der trockenen Membran stellt sich also vollständig ein. Die Geschwindigkeit des

Durchtritts konnte mit der Raman-Spektroskopie nicht ermittelt werden, denn schon in der ersten Messung nach Zuschalten des Befeuchters wurde auf der Anode einen Grad an Befeuchtung gemessen, der dem in Abbildung 86 dargestellten Werten entsprach.

Die Diffusionskoeffizienten⁸⁴ für Wasser in Nafion™ sind Literatur in der Regel mit etwa $1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ angegeben. Ein Diffusionskoeffizient dieser Größe bedeutet, dass ein Wasserteilchen in 1 s im Schnitt ungefähr 1 μm zurückgelegt. Daraus folgt, dass die Messzeit bei einer Membranstärke von 50 μm bei 50s liegt. Eine zeitliche Auflösung der Permeationsvorgänge durch die Membran war also mit der verwendeten Gore Select™-Membran bei einer Messzeit von 5 Minuten nicht möglich.

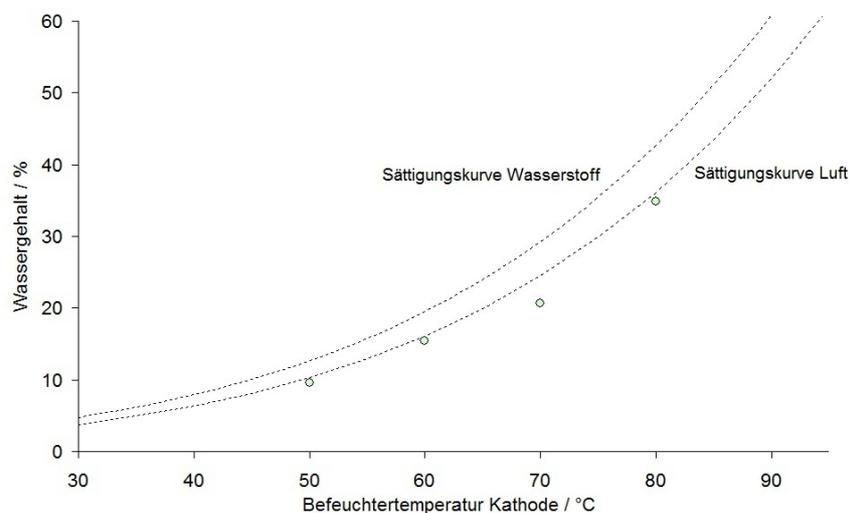


Abbildung 84: Absoluter Wassergasgehalt von durch die Membran getretenem Wasserdampf in mol% auf der Anode gegen die Temperatur des Kathodenbefeuchters. Mit angegeben sind die experimentell ermittelten Sättigungskurven von Wasserstoff und Luft, wie sie in Abschnitt 5.3 ermittelt wurden; Zelltemperatur: 80°C

Nach Majsztrik et al⁸⁵ kann der Permeationsstrom durch die Membran durch eine einfache Massenabschätzung erhalten werden.

$$Q_{H_2O} = \frac{\dot{V}_{Luft} \rho_{Luft}}{A_{Mem} M_{Luft}} \cdot \frac{M_{H_2O} p_i}{(p - p_i)} \quad (76)$$

Q_{H_2O} : Permeationsfluss durch die Membran, \dot{V}_{Luft} : Volumenfluss Luft; A_{Mem} : Membranfläche in cm^2 ; ρ_{Luft} : Dichte der Luft; M_{Luft} : Molare Masse der Luft; M_{H_2O} : Molare Masse des Wassers; p_i : Partialdruck des Wassers; p : Gesamtdruck

Die berechneten Permeationsströme liegen oberhalb der von Majsztril für Nafion™ N112-Membranen ermittelten Werte. Die in der Miniatur-Brennstoffzelle verwendete Gore-Select Membran ist 20 μm dünner als die etwa 50 μm dicke Nafion™-N112 Membran. Da die Permeationsrate mit abnehmender

Membranstärke ansteigt, liegen die ermittelten Werte für den Permeationsstrom im Erwartungsbereich von Membranen.

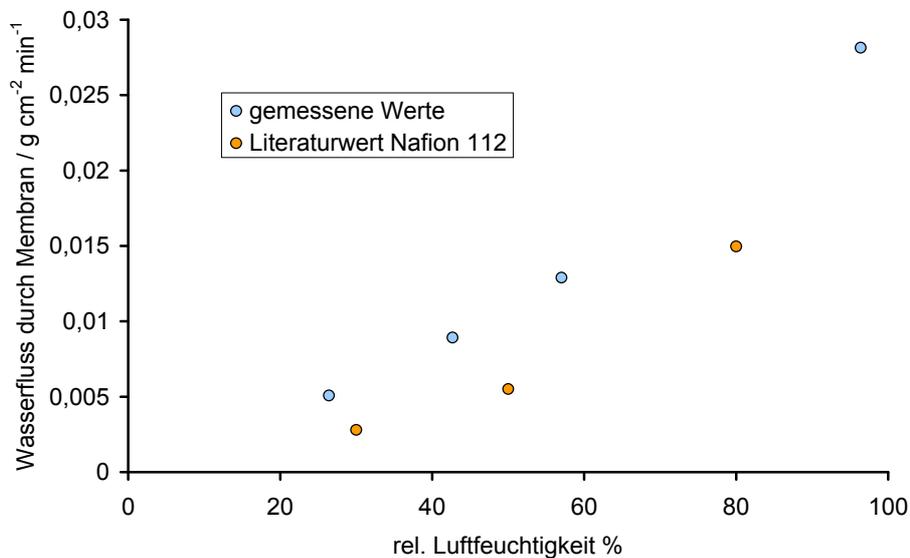


Abbildung 85: Permeationsfluss von Wasser durch die Membran bei verschiedenen relativen Feuchten; Volumenstrom Luft 200 nml min⁻¹ (100% befeuchtet); Gasfluss H₂: 60 nml min⁻¹ (trocken); Zelltemperatur 80°C; zum Vergleich die Werte von Majztril⁸⁶ für NafionTM N112.

Die Zelle wurde anschließend belastet und die Durchtritte durch die Membran mit Hilfe der Raman-Spektroskopie verfolgt. Die Messungen sollten zeigen, inwieweit die elektro-osmotische Verschleppung des Migrationsstromes die Permeation durch die Membran beeinflusst. Es wurden aus Rücksicht auf die Zelle Stromstärken von 2,5 Ampere nicht überschritten. Dies entspricht einer Stromdichte von 0,2 A cm⁻².

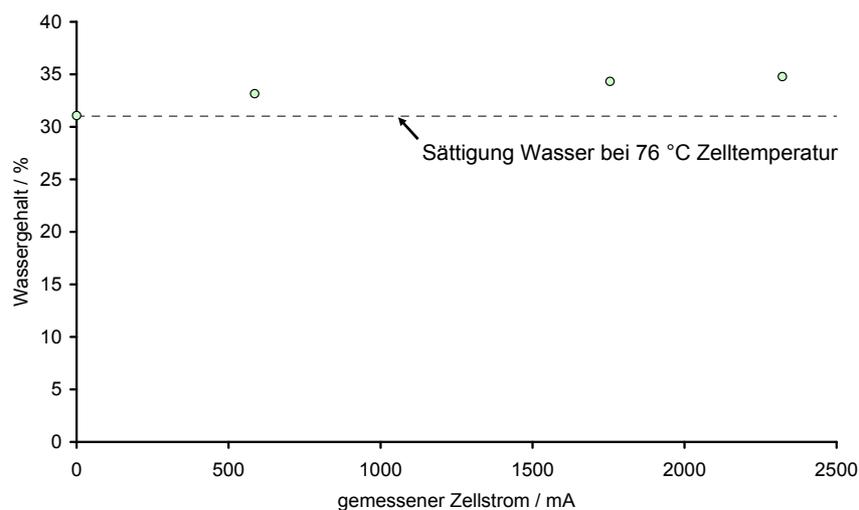


Abbildung 86: Durchtritt von Wasserdampf in mol % auf der Anode bei verschiedenen Lasten; Kathodenbefeuchtung: 100%, Luftstrom 200 nml min⁻¹; Zelltemperatur: 76°C; galvanostatische Belastung mit Powerpotentiostat; Membranfläche 12,6 cm².

Der Wassergehalt auf der Anode stieg mit zunehmender Stromstärke leicht an. (Abbildung 86). Eine Erniedrigung im Sinne einer Wanderung aufgrund eines elektro-osmotischen Gefälles zwischen Anode und Kathode konnte an der Messstelle nicht beobachtet werden. Dies liegt aber aller Wahrscheinlichkeit nach daran, dass sich die Messstelle nicht am Anfang des Kathodenauslass befand, der Einfluss der elektro-osmotischen Wasserverschleppung also dort relativ gering ausfällt (siehe Abbildung 83). Die leichte Zunahme des Durchtritts kann durch eine leichte Erhöhung der Gastemperatur bei Belastung erklärt werden.

Zusammenfassend kann über die Durchtrittsmessungen gesagt werden, dass die Permeation von Wasser mit dem Raman – Mikroskopaufbau gemessen werden kann. Auch der Einfluss der elektro-osmotischen Wasserverschleppung kann prinzipiell in der Zelle gemessen werden. Da die verwendete Messzelle vom ZBT nur einen Punkt in diesem Mäander als Messstelle besitzt, lassen sich die für die elektro-osmotische Verschleppung interessanten Stellen mit dieser Messzelle aber nicht erfassen. Mit einer Miniaturbrennstoffzelle mit einem größeren Beobachtungsfeld und einem weniger komplexen Flussfeld könnte die Permeation sowie der Einfluss des elektro-osmotischen Druckes lokal aufgelöst verfolgt werden.

6.2 Bezüge zwischen lokaler Feuchte und lokaler Stromdichte

Mit dem Multifaseraufbau lassen sich die Signale von Wasserstoff an allen Messstellen zeitlich verfolgen. Wie aber schon in Abschnitt 4.2 erwähnt wurde, war die Qualität der Wassersignale aufgrund des hohen Signal-Rausch-Verhältnisses geringer als bei den Messungen mit dem Mikroskopaufbau. So konnte in der Regel nicht für alle Fasern auswertbare Signale von gasförmigem Wasser erhalten werden. Aus diesem Grund sind in den folgenden Graphen für die lokale relative Feuchte immer nur ausgewählte Messstellen dargestellt. Um Bezüge zwischen der lokalen Feuchte und den lokalen Stromdichten herzustellen, wird im folgenden Abschnitt zunächst eine Messung dargestellt, bei der an drei Stellen die Raman-Signale von gasförmigen Wasser erhalten werden konnte. Diese Messung zeichnet sich zusätzlich dadurch aus, dass die Gesamtstromdichte ($0,85 \pm 0,02 \text{ A cm}^{-2}$) während der Messung annähernd konstant war, so dass diese Messung als eine Art Referenzmessung für einen ungestörten Zellbetrieb angesehen werden kann.

Abbildung 87 zeigt den zeitlichen Verlauf der Wasserstoffkonzentrationen an diesen drei Stellen im Mäander bei einer potentiostatisch eingestellten Zellspannung von 600 mV. Die Werte für den Wasserstoffgehalt sind bezogen auf die Wasserstoffkonzentrationen bei offener Zellspannung. Der Wasserstoffgehalt zeigt also an, wie viel Prozent Wasserstoff im Vergleich zur offenen Zellspannung im Gaskanal vorhanden ist.

Die oberste Spur im Graphen des Wasserstoffgehaltes aus Abbildung 87 gehört zu der Messstelle in der Nähe des Anodenkanaleingangs. Bei den folgenden Messstellen nimmt mit wachsender Kanallänge der Wasserstoffgehalt ab.

Die zur selben Messung gehörige lokale relative Feuchte ist unter dem Graphen in Abbildung 88 gegen die Messzeit aufgetragen. Die Graphen der relativen Feuchte verhalten sich entgegengesetzt zum Wasserstoffgehalt. Je weiter die Messstelle im Mäanderverlauf vom Anodeneingang entfernt ist, umso größer ist ihre Gehalt an gasförmigem Wasser. Folgende Ergebnisse lassen sich aus der Referenzmessung erhalten:

- Die relative Feuchte am Mäandereingang sank im Verlauf der Messung von anfänglichen 50% auf etwa 15%, um dann wieder erneut auf annähernd 50% zu steigen. Die gemessene relative Feuchte ist damit sehr viel niedriger als die eingestellte äußere Anodenbefeuchtung von annähernd 100%. Da bei der Messstelle 1 lediglich zwei Millimeter Mäanderweg vom Wasserstoff passiert worden sind, wurde bei der Konzeption der Zelle zunächst davon ausgegangen, dass Messstelle 1 zu jeder Zeit die Verhältnisse der Eingangsfeuchte wiedergibt. Aufgrund der messergebnisse kann man jedoch davon ausgehen, dass bei hohen Stromdichten ($\geq 1 \text{ A cm}^{-2}$) durch den großen Wasserbedarf der Membran einen Großteil der Eingangsfeuchte gar nicht im Gaskanal transportiert wird, sondern direkt von der Membran sorbiert wird.
- Die relative Feuchte, die an Messstelle 3 gemessen wird, bewegt sich nahe der Sättigung und ihr Verlauf zeigt eine regelmäßige Änderung im Wassergehalt, die mit den Schaltzyklen der Halbzelltemperatur der Anode korrespondiert. Die Anodentemperatur ist in Abbildung 89 dargestellt.
- Die Messstelle 6, die sich im zweiten Drittel des Mäanders befindet, zeigt starke Schwankungen in der relativen Feuchte. Außerdem besitzt sie eine relative Feuchte, die oberhalb der Sättigung liegt. Die starken Schwankungen in der Messung sind begleitet Signalen flüssigen Wassers. Das Auftreten von Flüssigwasser-Signalen ist qualitativ in Abbildung 90 wiedergegeben. Wie man in dieser Abbildung sieht, gehen die starken Einbrüche im Graphen der relativen Feuchte einher mit dem Auftreten von flüssigem Wasser.

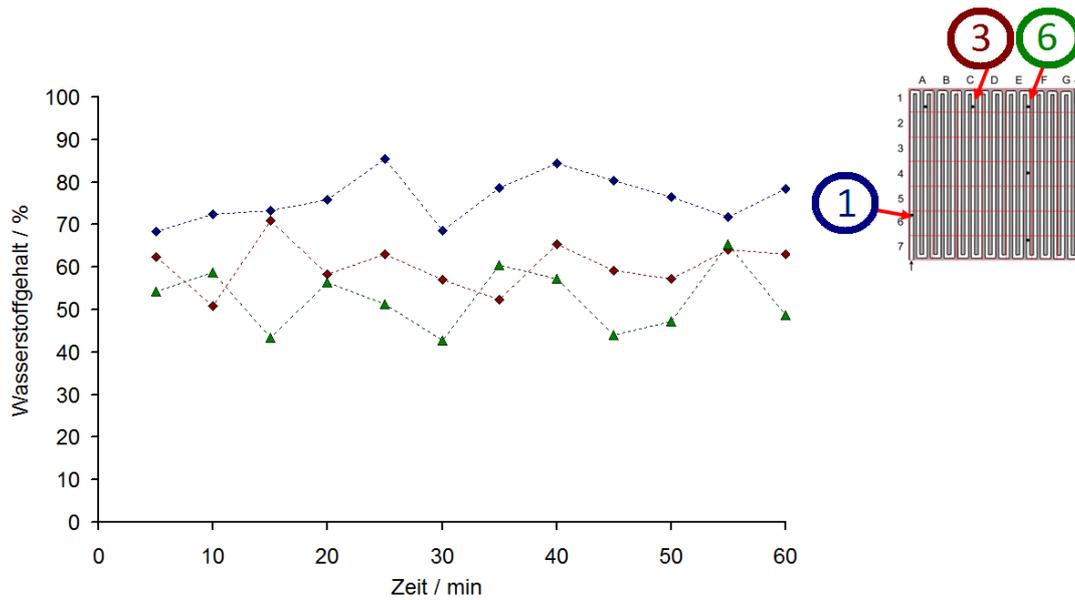


Abbildung 87: Änderungen des Wasserstoffgehalts bezogen auf 100% Wasserstoff als Funktion der Zeit bei einer Betriebsspannung von 600 mV an verschiedenen Messstellen der Membran; blau: Messstelle nahe dem Wasserstoff-Eintritt; rot: Messstelle in der Mitte des Flussfeldes; grün: Messstelle im letzten Drittel des Flussfeldes; Zelltemperatur: 75°C; Zelltemperatur; Temperatur des Befeuchters 73°-74°C; Temperatur der Zuleitungen 85°C.

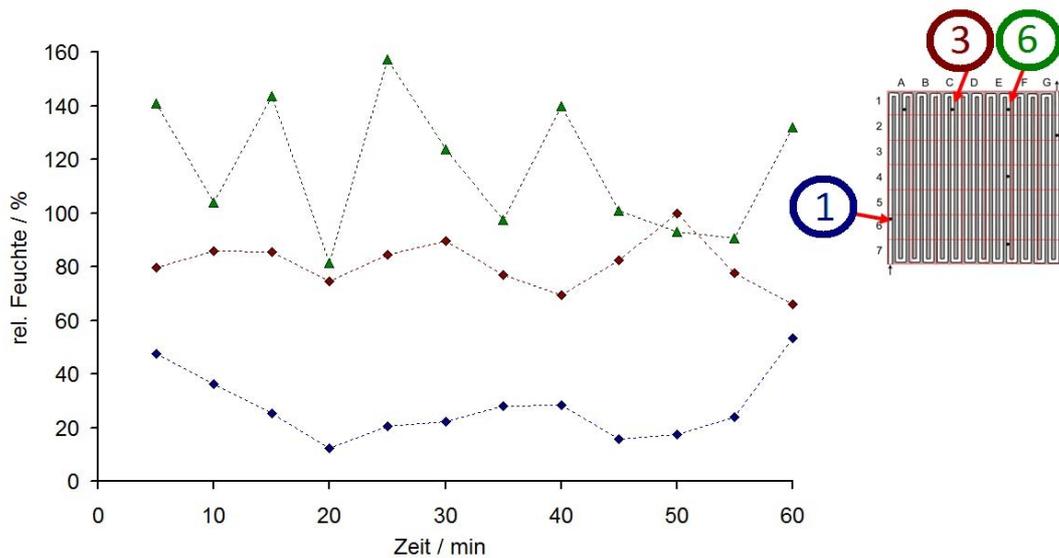


Abbildung 88: relative Feuchte im Anodenraum als Funktion der Zeit an verschiedenen Messstellen; blau: Messstelle nahe dem Wasserstoff-Eintritt; rot: Messstelle in der Mitte des Flussfeldes; grün: Messstelle im letzten Drittel des Flussfeldes; Zelltemperatur: 75°C; Temperatur des Befeuchters 73°-74°C; Temperatur der Zuleitungen 85°C;.

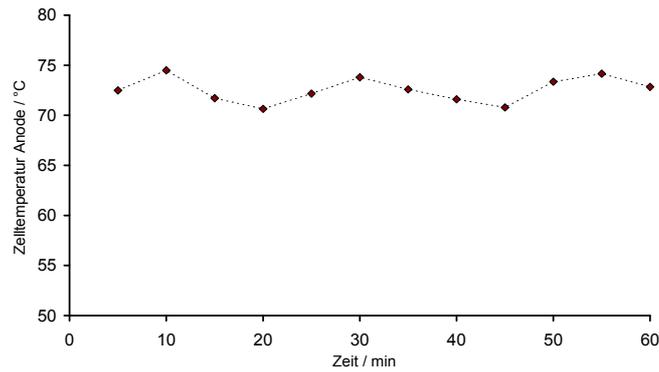


Abbildung 89: Temperaturverlauf der Anodenhalbzelle

6.3 Korrelation elektrischer Daten mit Raman-Daten

Da die Segmente der Stromdichte nicht den Verlauf des Kanals wiedergeben, sondern ganze Kanalabschnitte des Flussfeldes überdecken, wurde zunächst der lokale Stoffumsatz entlang des Mäanderweges interpoliert. Dazu wurde die in der Messzeit geflossene Ladung in den Spalten der segmentierten Zelle ermittelt, die längs zum Mäander verlaufen. Die Segmente in den Spalten A bis G wurden aufsummiert und durch die Segmentfläche geteilt. Aus den erhaltenen Strömen wurden die innerhalb der Messzeit geflossene Ladung ermittelt und nach dem Faradaygesetz in molare Umsätze umgerechnet.

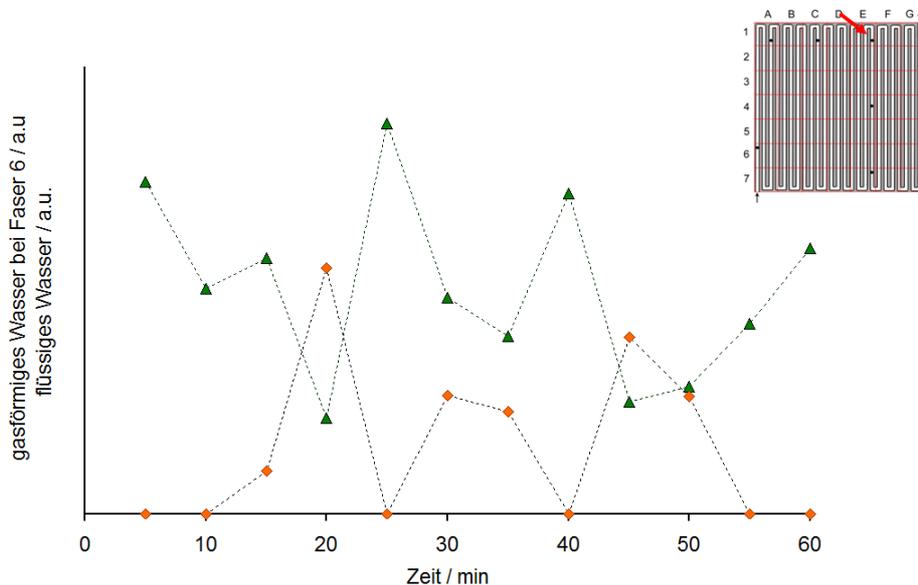


Abbildung 90: Kondensation an Messstelle 6, dargestellt durch die Gegenüberstellung der Raman-Signalintensitäten von flüssigem und gasförmigem Wasser mit der Zeit. Die absoluten Signalintensitäten sind willkürlich aufeinander skaliert.

Der Weg des Mäanders wurde bis zu den Punkten vermessen, in denen der Mäander die Spalte des segmentierten Flussfeldes wechselt. Diese Punkte sind zusammen mit der ermittelten Weglängen in Abbildung 91 dargestellt.

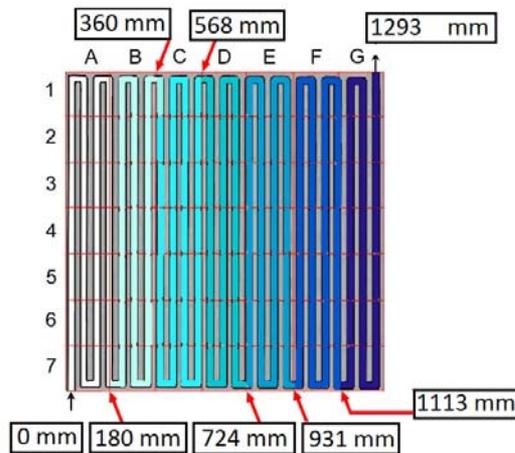


Abbildung 91: Schematische Darstellung der Aufteilung der segmentierten Stromdichte in Spalten. Die Pfeile markieren die Positionen, an denen der Mäander in eine neue Spalte übertritt. Der bis dahin zurückgelegte Weg in mm ist an den Pfeilen angegeben. Der gesamte Mäander besitzt eine Weglänge von 1293 mm.

Die molaren Umsätze der aufsummierten Spalten wurde gegen den Mäanderweg aufgetragen und eine exponentielle Ausgleichfunktion eingefügt. Sämtliche Ausgleichfunktionen besaßen einen Korrelationsfaktor von größer $R = 0,99$.

Mit dem exponentiell gefitteten Graphen der molaren Umsätze über die Mäanderlänge ließ sich der lokale Verbrauch von Wasserstoff an jedem Punkt entlang des Mäanders interpolieren. Der molare Wasserstoffgehalt wurde durch Subtraktion der molaren Umsätze von der Gesamtmenge an Wasserstoff erhalten, die während der Messzeit geflossen ist. Bezieht man diesen Wert wieder auf die Gesamtmenge an Wasserstoff, erhält man den lokalen Wasserstoffgehalt.

Da durch das Wasser im Messvolumen Wasserstoffmoleküle durch Wassermoleküle verdrängt werden, wurden die so ermittelten Wasserstoffgehalte gegen den im Mäander vorhandenen Wasserdampf korrigiert. Für diese Korrektur wurden die Raman-Signale des gasförmigen Wassers mit Hilfe des relativen Raman-Streuequerschnitts auf das ursprüngliche Wasserstoff-Signal bei offener Zellspannung bezogen. Es wurde also der Wasserstoffanteil einer Wasser-Wasserstoffmischung ohne Last berechnet. Von dem so ermittelten Wasserstoffanteil wurde dann der lokale Wasserstoffanteil unter Last berechnet.

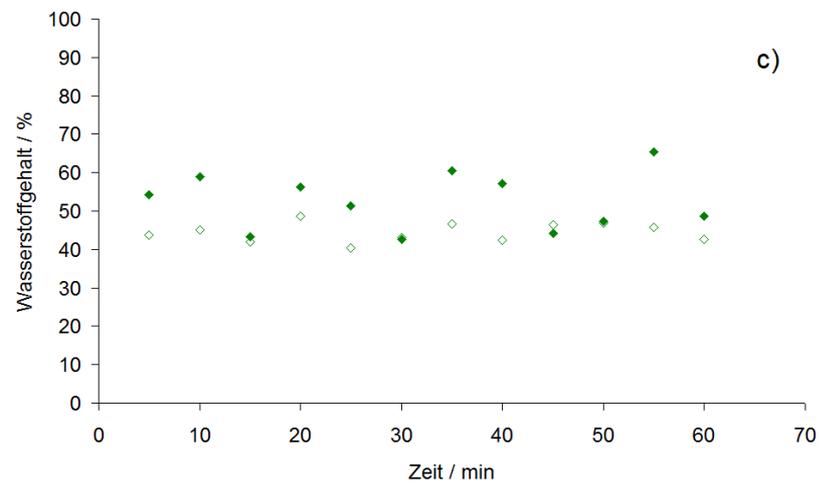
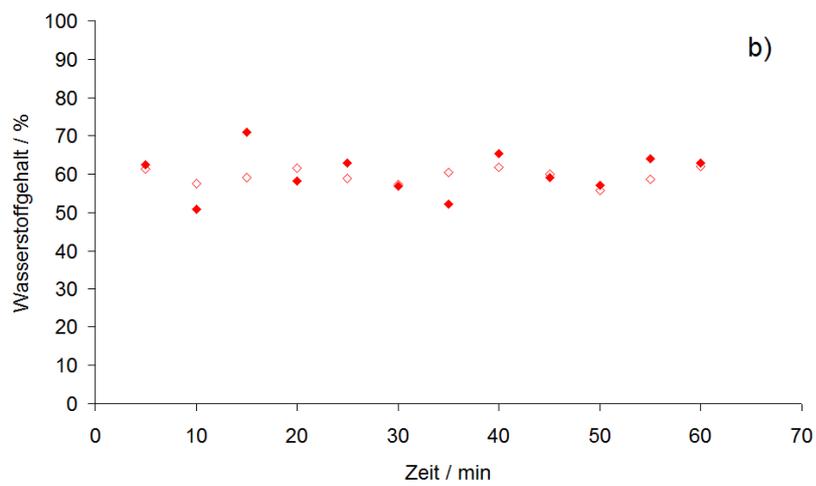
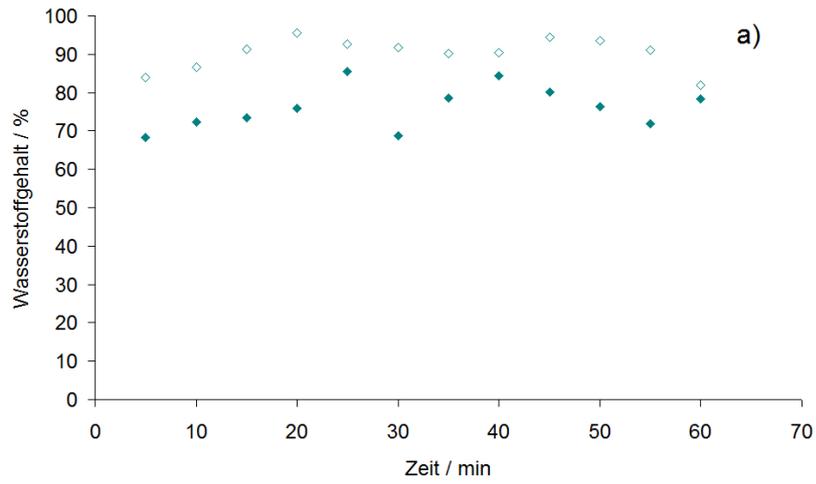


Abbildung 92: Vergleich gemessenen mit den theoretisch ermittelten Wasserstoffgehalten; a: Wasserstoffgehalt am Eingang; b: Wasserstoffgehalt in der Mitte; c: Wasserstoffgehalt nahe des Mäander-Endes. Ausgefüllte Punkte sind Messwerte bezogen auf OCV als 100% Wasserstoffgehalt. Nicht ausgefüllte Punkte zeigen die aus der Stromdichte errechneten Wasserstoffgehalte an.

In Abbildung 92 sind diese Werte neben den Wasserstoffgehalt der Raman-Messung gegenüber gestellt. Die berechneten Daten aus der segmentierten Zelle spiegeln tendenziell den Verlauf aller Messwerte wieder. Eine gute Übereinstimmung wurde für die Messstelle drei (Abbildung 92b) gefunden. Bei der Messstelle am Eingang des Mänders (Abbildung 92a) hingegen gibt es Unterschiede zwischen der Messung und der Berechnung. Hier liegen die theoretischen Werte im Mittel 14% über den gemessenen Werten.

Diese Differenz lässt sich durch die elektro-osmotische Verschleppung am Mändereingang erklären. Für die Bestimmung des theoretischen Wasserstoffgehaltes wurden die theoretischen Werte aus der Stromdichte mit den Wassersignalen aus der Raman-Messung korrigiert. Wenn sich die Wassersignale durch die elektro-osmotische Verschleppung verringert haben, wird der korrigierte theoretische Wasserstoffgehalt größer.

Der Einfluss der elektro-osmotischen Wasserverschleppung ist an den Stellen am geringsten, an denen die Zelle trockener wird. Das sind die Werte bei 25, 40 und 60 Minuten. Dort ist der Unterschied zwischen der theoretischen und der gemessenen Kurve am geringsten. Wie in Abbildung 90 zu sehen ist, findet man an diesen Zeiten auch keine Kondensation an Messstelle 6.

An Messstelle 6 liegen die Messwerte für den Wasserstoff oberhalb der theoretischen Werte. Folgt man den Betrachtungen für Messstelle 1, so überwiegt an dieser Stelle die Rückdiffusion.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Ergebnisse die Verhältnisse aus Abbildung 83 erwartungsgemäß abbilden. Am Mänder-Eingang zeigen die Werte eine elektro-osmotische Verschleppung von Wasser an. In der Mitte des Mänders sind die Verhältnisse ausgeglichen und die theoretischen Wasserstoffgehalte geben die Messwerte gut wieder. Der Verlauf der Befeuchtung variiert mit der Temperatur der Anode. In der letzten Messung findet Kondensation statt. Die Diffusion auf die Anode ist aufgrund der geöffneten Nanoporen des Membranmaterials hoch. An dieser Stelle überwiegt die Diffusion von Wasser auf die Anode.

6.4 Einfluss der äußeren Befeuchtung

Für das Erzielen hoher Leistungsdichten muss der Innenwiderstand der Brennstoffzelle niedrig sein. Der Innenwiderstand der Brennstoffzelle wird von der Leitfähigkeit der Membran bestimmt. Die Protonenleitfähigkeit ist abhängig von der Quellung, also vom Wassergehalt in der Membran. Eine gleichmäßige Wasseraufnahme ist demnach eine Grundvoraussetzung, um eine hohe Stromdichte zu erhalten. Zum Erreichen niedriger Innenwiderstände wird versucht, die Brennstoffzellmembran so dünn wie möglich auszulegen. Durch die verringerte Dicke können die Membranen jedoch rascher austrocknen.

Besonders der Eingangsbereich des Mänders ist vom Austrocknen betroffen, da sich dort zu wenig Wasser durch die Zellreaktion gebildet hat, welches die

Membran befeuchten könnte. Um im Eingangsbereich hohe Stromdichten zu erzielen, wird bei den meisten PEM-Brennstoffzellen das Anoden- und Kathodengas extern befeuchtet.

Eine gleichmäßige Befeuchtung dünner Membranen ist im kontinuierlichen Brennstoffzellenbetrieb unter sich ändernden Lastbedingungen schwierig zu realisieren. Zum einen darf die Membran während des Betriebes nicht austrocknen, da durch das Schrumpfen der Membran mechanische Schädigungen auftreten können. Zum anderen sollte ein Fluten der Membran mit flüssigem Wasser vermieden werden, da das Wasser den Gastransport behindert oder sogar unterbindet bzw. den Katalysator erodiert.

Aufgrund der Steilheit der Sättigungskurve im Arbeitsbereich der Brennstoffzelle haben geringfügige Änderungen in der Temperatur des Befeuchters große Auswirkungen auf den molaren Wassergehalt im Anodenkanal.

Andererseits kann die Membran durch ihre Porenstruktur Wasser speichern und lokale Trockenheiten selbstständig ausgleichen. Die Rückdiffusion von Wasserdampf von der Kathode zur Anode oder umgekehrt kann der Austrocknung entgegenwirken. Dieser korrigierende Effekt wurde auch in den Raman-Messungen in Abschnitt 6.3 dargestellt.

Um den Quellungszustand der Membran während der Messung zu bestimmen wurden während der Messung Impedanzspektren aufgenommen. Die ohmschen Anteile der Impedanzspektren sind durch den größten Widerstand bestimmt. Dies ist in der Regel der Ohm'sche Widerstand der Membran. Der auf die Membranfläche und Membranstärke bezogene Kehrwert des Membranwiderstandes bezeichnet die Leitfähigkeit. Pisani et al geben einen empirischen Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und dem Wassergehalt der Membran an.

$$\sigma^{eff} = \left(\frac{\lambda}{\frac{EV}{18} + \lambda} - \varepsilon_0 \right) \cdot \left[c_{H^+} \left(K_v \left(1 - \frac{n_{sub}}{\lambda} \right) \right) + K_s \left(1 - \frac{n_{sub}}{\lambda} - \left(\frac{\lambda^4}{(n_0^s)^4} + 1 \right)^{-\frac{1}{4}} \right) \right] \cdot e^{\frac{n_{pol+}}{\lambda - n_{sub}}} + \frac{\frac{1}{32} c_{H_2O}^2 F^2 d_0^2}{\sqrt{\frac{\mu^2}{(n_0^s)^4} + \frac{\mu^2}{(\pi\lambda)^4}}}$$

σ_{eff} : effektive Leitfähigkeit; EV : Äquivalenzgewicht; n_{sub} : Wassermoleküle pro dissoziiertes Ion;
 λ : Wassergehalt; n_0^s : Anzahl der Wassermoleküle in der inneren Hydratationssphäre einer Sulphonsäuregruppe; μ : Viskosität des Wassers d_0 : Porendurchmesser Nafion F : Faradaykonstante;
 c_{H_2O} : Wasserkonzentration im Polymer K_v : Diffusionskoeffizient des Vehikelmehanismus
 K_s : Diffusionskoeffizient des Grotthusmechanismus ; ε_0 : Perkolations-Schwellwert

Um den Einfluss leichter Änderungen der Befeuchtung auf den Brennstoffzellbetrieb zu dokumentieren, wurden drei verschiedene Szenarien der Eingangsbefeuchtung mit Impedanz- und Raman-Spektroskopie verfolgt. Aus den gefitteten Membranwiderständen der Impedanz wurde mit Hilfe der von Pisani angegebenen Formel der Wassergehalt der Membran bestimmt. Dazu wurde für die eine theoretische Leitfähigkeitskurve für Nafion™ bei 75°C anhand der Literaturwerte bei Pisani ermittelt (Abbildung 93) und als Umkehrfunktion ein

Ausgleichspolynom sechsten Grades in die erhaltene Kurve gelegt. Der Korrelationskoeffizient dieser Ausgleichskurve wurde mit $R = 99,9\%$ angegeben.

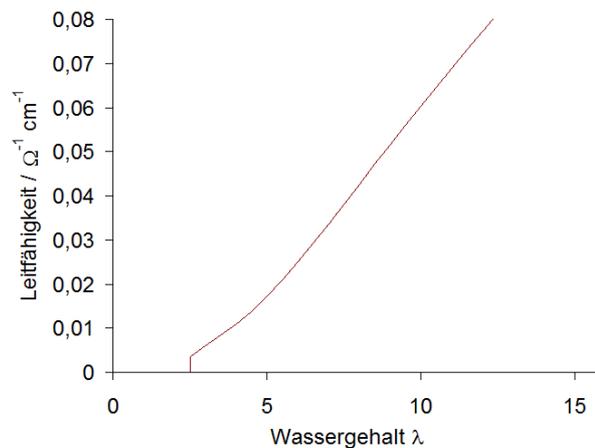


Abbildung 93: die Leitfähigkeit der reinen Membran in Abhängigkeit Wassergehalt λ der Membran, ermittelt für 75°C nach Pisani et al.⁸⁷, die Werte gelten für Nafion™ 115 bei 75°C .

6.4.1 Änderungen der Anodenbefeuchtung

Um die Auswirkungen der Eingangsfeuchte auf die Brennstoffzelle zu untersuchen, wurde der Wasserdampfgehalt der externen Anodenbefeuchtung langsam reduziert. Dazu wurde nach dem Erreichen eines stabilen Brennstoffzellenbetriebes der Anodenbefeuchter ausgeschaltet. Durch die hohe Wärmekapazität des Wassers änderte sich die Befeuchtertemperatur langsam und eine kontinuierlich abnehmende Anodenbefeuchtung stellte sich ein.

Die Befeuchtertemperatur sank während der Messung von 75°C auf 50°C ab. Unter der Annahme, der Befeuchter würde ideal arbeiten, also zu 100% befeuchten, ergäben sich während der Messzeit an Anode und Kathode Zustände relativer Eingangsfeuchten, wie sie in Abbildung 94 abgebildet sind.

Die Halbierung der Eingangsfeuchte an der Anode zeigt nur geringe Auswirkungen auf den Zellstrom, der in Abbildung 95 dargestellt ist. Der Zellstrom verringert sich lediglich um 1 bis 2 A.

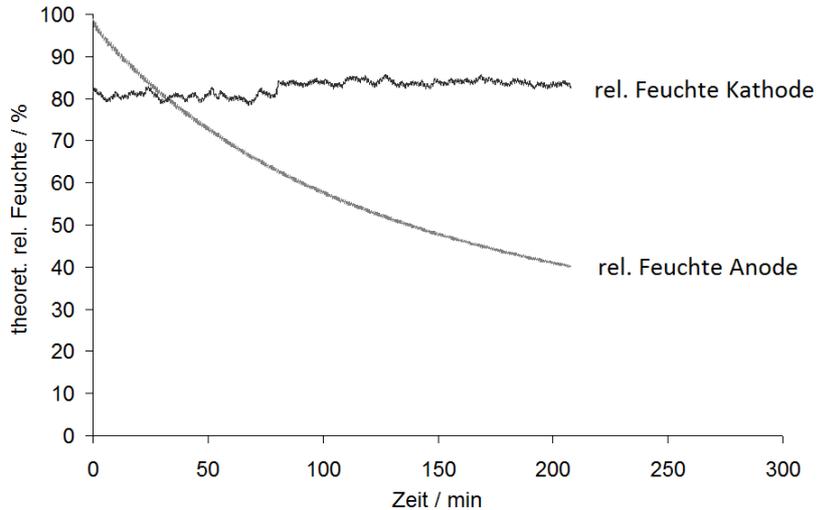


Abbildung 94: Theoretische relative Feuchte an Anode und Kathode der Zelle bei Reduzierung der Anodenbefeuchtung, berechnet aus den Befeuchtertemperaturen. Die theoretische rel. Feuchte beruht auf der Annahme der Befeuchter arbeite ideal (100% Befeuchtung); Zelltemperatur: 75°C.

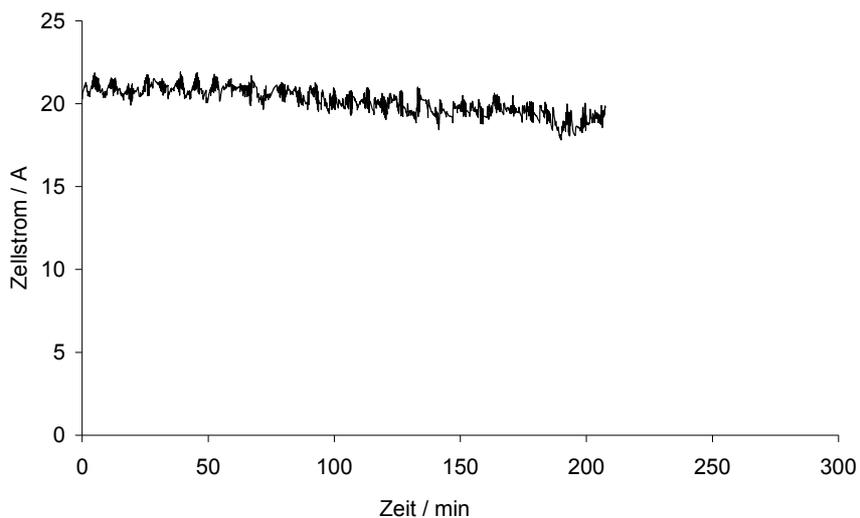


Abbildung 95: Zellstrom als Funktion der Zeit; potentiostatischer Betrieb $U = 600\text{mV}$; Zelltemperatur 75°C; aktive Fläche 25 cm^2 , Stromstärkeschwankungen sind Artefakte der Impedanzmessung.

Ähnlich wie der Zellstrom verhält sich der Membranwiderstand. In Abbildung 96 sind die aus der Impedanz ermittelten Membranwiderstände gegen die Messzeiten aufgetragen. Der Membranwiderstand steigt über den Messzeitraum allenfalls nur leicht an, welches einer leichten Abnahme der Leitfähigkeit der Membran entspricht.

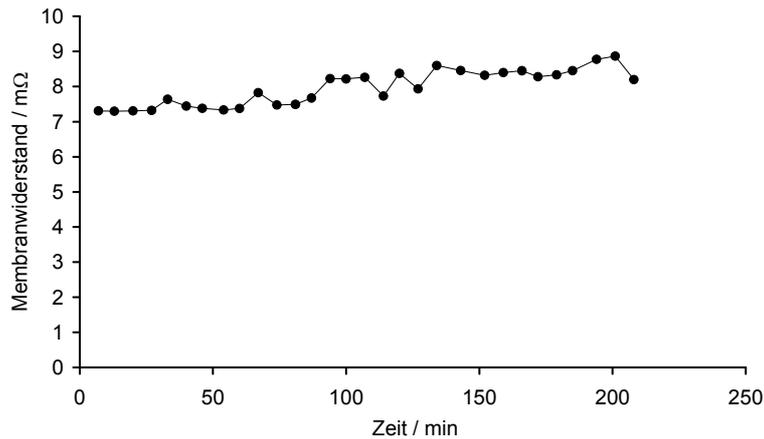


Abbildung 96: Zeitlicher Verlauf des Membranwiderstandes mit der Änderung der Anodenfeuchte, gefittet anhand des vereinfachten Ersatzschaltbildes, aktive Fläche 25 cm².

Aus dem Leitfähigkeitsmodell von Pisani et al.⁸⁷, welches in Abschnitt 6.4 dargestellt wird, ergibt sich ein Zusammenhang zwischen der spezifischen Leitfähigkeit für NafionTM und dem Wassergehalt λ . In Abbildung 97 ist der zeitliche Verlauf des aus dem Membranwiderstand ermittelten Wassergehaltes λ dargestellt. Der Wassergehalt der Membran sinkt während der Messung nur leicht um ein Wassermolekül pro Sulfonsäuregruppe. Die Membran befindet sich also während der gesamten Messung in einem gut befeuchteten Zustand.

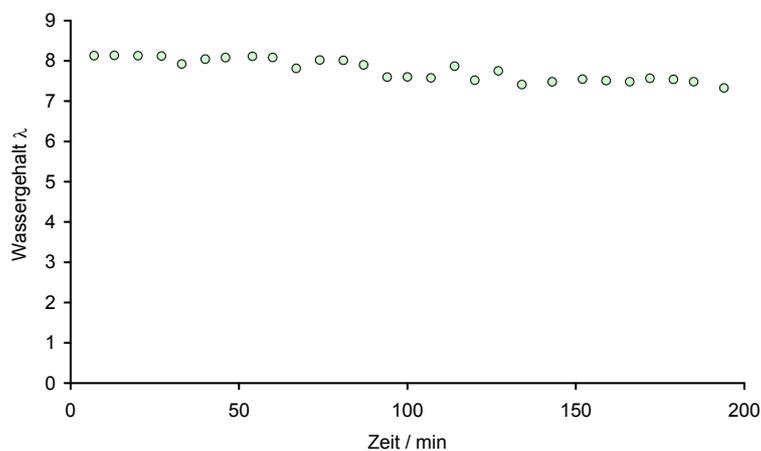


Abbildung 97: Zeitlicher Verlauf des Wassergehaltes λ , berechnet aus dem Membranwiderstand nach dem Modell von Pisani et al.⁸⁷.

Ein detailliertes Bild der lokalen Vorgänge liefern die Raman-Messungen. In Abbildung 98 ist der zeitliche Verlauf der relativen Feuchte von Faser 1 und Faser 6 dargestellt, die aus den Raman-Intensitäten des Wasserdampf-Signals errechnet wurden. Die genauen Faserpositionen sind in Abbildung 57 angegeben.

Der Wassergehalt fluktuiert an beiden Messstellen stark. Die Eingangsfeuchte bei Faser 1 schwankt um den Wert von 56 % (Mittelwert). Der Wassergehalt im letzten

Drittel des Mäanders bewegt sich nahe der Sättigung um den Wert von 89% (Mittelwert). Einen generellen Trend, dass die relative Feuchte mit der Eingangsfeuchte abnimmt kann man bei Faser 6 allenfalls nur erahnen.

Durch das Absenken der Befeuchtung erwartet man am Eingang (Faser 1) eine Verringerung der relativen Feuchte. Die zwar schwankende, aber dennoch annähernd konstante Befeuchtung am Anodeneingang zeigt aber, dass die Änderung der Anodenbefeuchtung am Eingang durch Diffusion von Wasser aus der Kathode hinreichend kompensiert werden kann. Auch im hinteren Teil der Brennstoffzelle nimmt die relative Feuchte während der Messzeit nicht merklich ab.

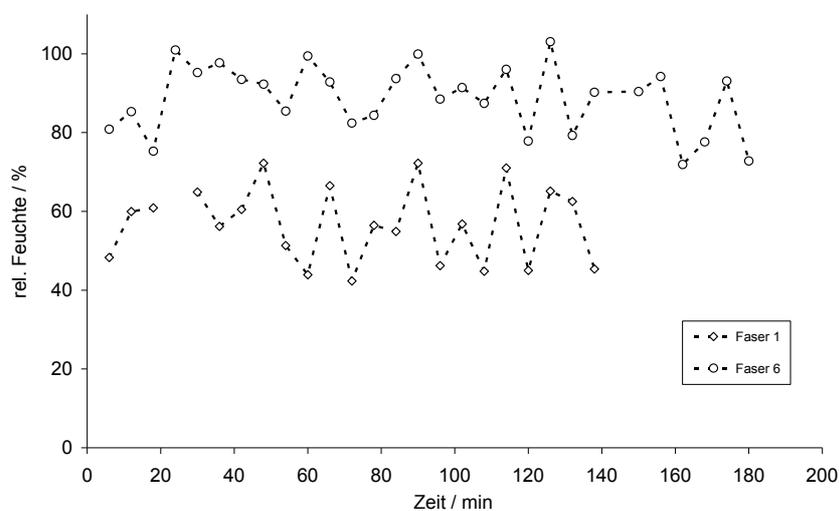


Abbildung 98: Rel. Feuchte auf der Anode, gemessen an Faser 1 und Faser 6. Faser 1 befindet sich am Eingang des Mäanders, Faser 6 im letzten Drittel des Mäanders. Die relativen Feuchten beziehen sich auf eine Anodentemperatur von 75°C.

Anders verhält es sich mit dem Wasserstoffgehalt, der in Abbildung 99 für drei Messstellen dargestellt ist. Während bei der Messstelle im letzten Drittel des Mäanders (Faser 6) der Wasserstoffgehalt annähernd konstant bleibt, steigt er bei den Messstellen am Anfang des Mäanders (Faser 1 und Faser 3) an. Das zeitliche Ansteigen des Wasserstoffgehaltes an den Messstellen am Eingang (Faser 1 und Faser 3) lässt sich mit einer Zunahme des Partialdrucks an Wasserstoff erklären.

Da der Massenfluss am Eingang geregelt ist, wird immer der gleiche Volumenstrom durch die Zelle geleitet. Im Befeuchter wird diesem Volumenstrom mit gasförmigem Wasser angereichert. Durch die Verringerung der externen Befeuchtung erhöht sich der Wasserstoffanteil am Eingang des Anodengasstroms. Man misst in einem Zeitintervall einen größeren Anteil Wasserstoffmoleküle an den vorderen Messstellen Messstelle.

Da sich im Durchschnitt die relative Feuchte über die Messzeit kaum ändert (Abbildung 98), bedeutet dies aber auch, dass der Partialdruck des Wassers über die gesamte Messung annähernd konstant bleibt. Als Summe bedeutet dies, dass

an der Messstelle mit abnehmender Befeuchtung insgesamt mehr Teilchen detektiert werden. Die zusätzlichen Teilchen sind Wassermoleküle, die von der Kathode auf die Anode diffundieren. Die Diffusion von Wassermolekülen von der Kathode zur Anode findet also am Mäandereingang statt.

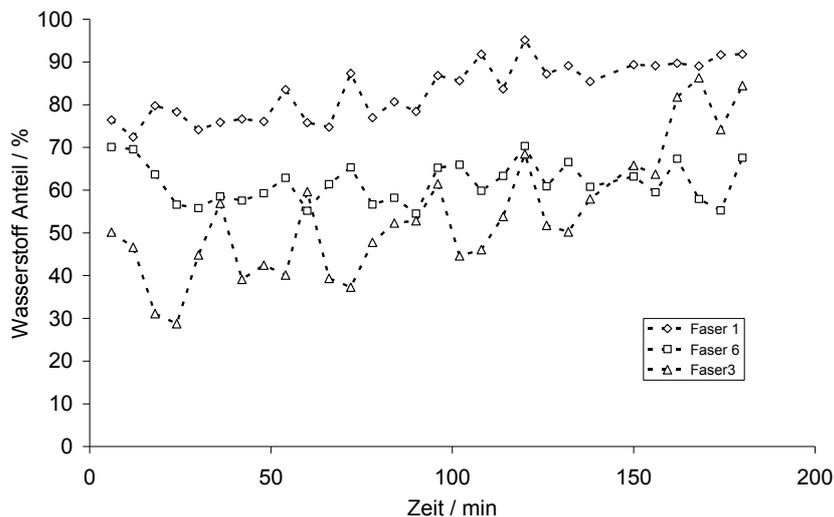


Abbildung 99: Wasserstoffgehalt in % an verschiedenen Mäander-Positionen auf der Anode während des Abkühlens des Anodenbefeuchters. Faser 1 befindet sich am Eingang des Mäanders, Faser 3 im ersten Drittel und Faser 6 im letzten Drittel des Mäanders. Die Signale beziehen sich auf das Wasserstoffsignal bei OCV bei Raumtemperatur.

6.4.2 Änderung der Kathodenbefeuchtung

Im vorangegangenen Abschnitt wurde beschrieben, wie sich der Wasserhaushalt ändert, wenn die Eingangsfeuchte der Anode durch Abschalten des Anodenbefeuchters sukzessive herabgesetzt wird. Ein leichter Anstieg des Membranwiderstandes und eine Zunahme des Wasserstoffgehaltes am Eingang der Anode wurden beobachtet. Der gleiche Versuch wurde auf der Kathode wiederholt. Bei einer Verringerung der Befeuchtung auf der Kathode erwartet man aufgrund des höheren Volumenstromes eine schnelle Austrocknung der Membran am Kathodeneingang und damit einen stärkeren Einfluss auf die Zelleistung. Der zeitliche Verlauf der theoretischen Feuchte von Kathode und Anode bei Annahme einer 100%-Befeuchtung ist in Abbildung 100 aufgetragen.

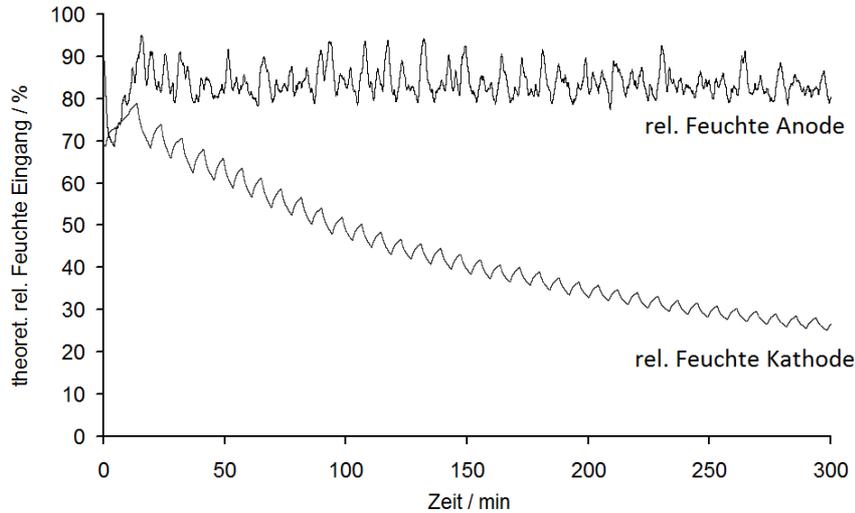


Abbildung 100: Theoretische relative Feuchte Anode und Kathode in der Zelle. Die theoretische rel. Feuchte beruht auf der Annahme der Befeuchter arbeite ideal (100%), die Schwankungen in dem Graphen der Befeuchtung sind auf Schaltzyklen des Thermostaten zurückzuführen; potentiostatischer Betrieb $U = 600\text{mV}$; Zelltemperatur 80°C .

In Abbildung 101 sind die aus der Impedanzspektroskopie gewonnenen Membranwiderstände gegen die Messzeit dargestellt. Der Membranwiderstand und damit auch die Leitfähigkeit ändern sich nur geringfügig mit der Kathodenfeuchte und vergrößern sich im Laufe der Messung sogar geringfügig. Ebenso verringert sich die Stromstärke der Zelle während der Messung marginal (Abbildung 103). Der nach dem Modell von Pisani ermittelte Wassergehalt bleibt während der gesamten Messung zwischen 8 und 7 Wassermolekülen pro Sulfonsäuregruppe (Abbildung 102).

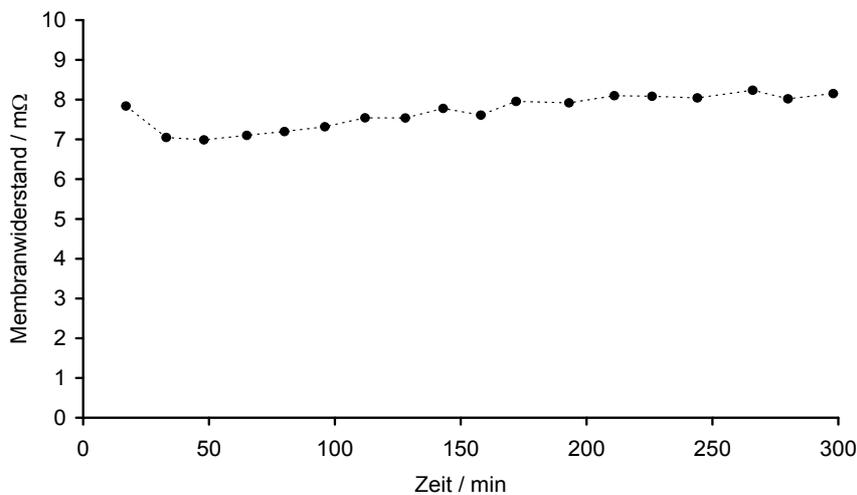


Abbildung 101: Zeitlicher Verlauf des Membranwiderstandes mit der Änderung der Anodenfeuchte, gefittet anhand des vereinfachten Ersatzschaltbildes.

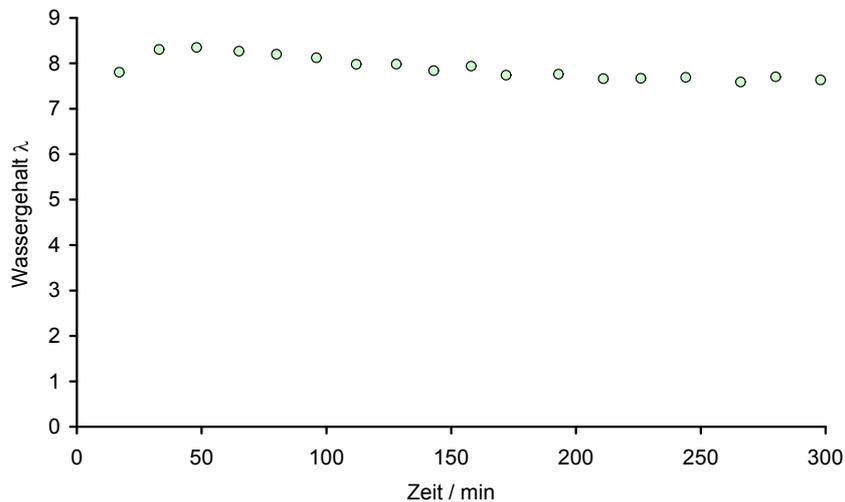


Abbildung 102: Zeitlicher Verlauf des Wassergehalts λ , berechnet aus dem Membranwiderstand nach dem Modell von Pisani et al.⁸⁷.

Die Änderung der Eingangsfeuchte der Kathode scheint ähnlich wie bei der vorherigen Messung zur Anodenbefeuchtung nur einen geringen Einfluss auf den Zellstrom und den Wassergehalt in der Membran zu haben. Das Sorptionsgleichgewicht zwischen Anode und Kathode sorgt anscheinend dafür, dass sich die Kathode passiv über die Anode befeuchtet.

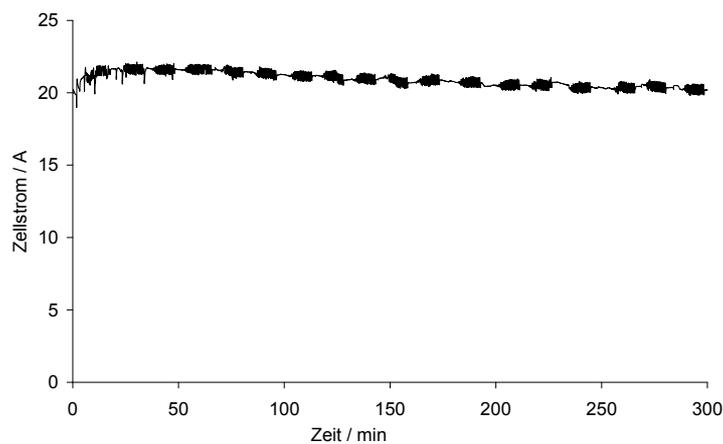


Abbildung 103: Zellstrom als Funktion der Zeit. (Die periodisch auftretenden Schwankungen sind Artefakte der Impedanzmessung); potentiostatischer Betrieb $U = 600\text{mV}$; Zelltemperatur 80°C . Die periodischen Fluktuationen sind Artefakte der Impedanzmessung.

Der zeitliche Verlauf der lokalen relativen Feuchte in der Zelle, die aus den Raman-Messungen gewonnen wurde, ist für zwei Messstellen in Abbildung 104 dargestellt. Im Verlauf der Messung treten stärkere Schwankungen als beim Herunterkühlen des Anodenbefeuchters auf. Eine Ursache für die Schwankungen könnte die relativ hohe relative Feuchte auf der Anode sein. Die gemessene relative Feuchte an der Messstelle am Eingang des Mäanders ist annähernd vollständig gesättigt. Ebenso verhält es sich mit dem anfänglichen Feuchte der sich am Mäanderende befindlichen Faser 5. Die starken Schwankungen in der relativen Feuchte deuten auf Kondensation auf der Anode hin.

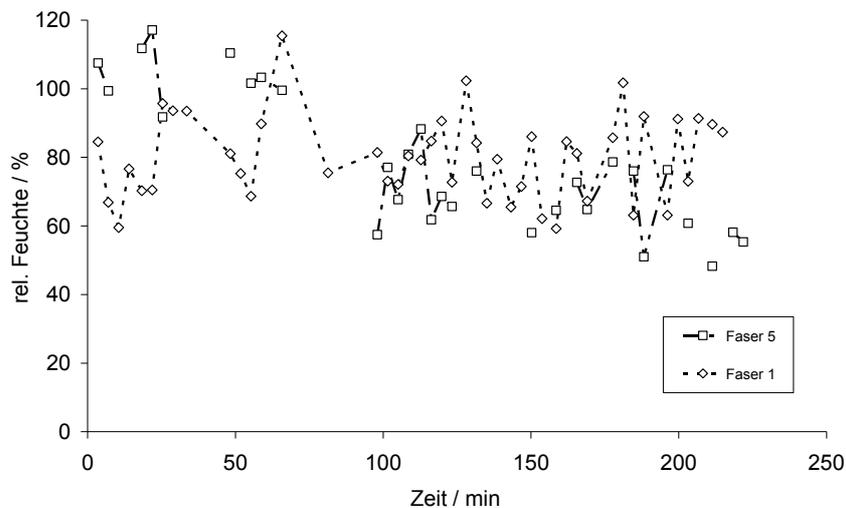


Abbildung 104: Rel. Feuchte an verschiedenen Mäander-Positionen auf der Anode während des Abkühlens des Anodenbefeuchters. Faser 1 befindet sich am Eingang des Mäanders, Faser 5 in der Mitte des Mäanders

Die relative Feuchte am Eingang des Mäanders fluktuiert zwar, es lässt sich aber für die Messstelle kein eindeutiger Trend der Befeuchtung erkennen. Anders sieht es im hinteren Abschnitt des Flussfeldes aus (Faser 5). Dort kann man eine klare Abnahme der relativen Feuchte von über hundert Prozent auf etwa 60 % relative Feuchte beobachten

Die für Faser 1 und Faser 5 in Abbildung 105 dargestellten Wasserstoffgehalte fallen aufgrund der hohen relativen Feuchte an der Messstelle ungewöhnlich niedrig aus. Für die Faser am Eingang (Faser 1) kann man keinen eindeutigen Trend im Wasserstoffgehalt ausmachen. Eine Zunahme des Wasserstoffgehaltes wie im Falle der Befeuchtungsänderung an der Anode ist nicht feststellbar. Für Faser 5 konnten nicht zu allen Zeiten in der Langzeitmessung die Wasserstoffsignale erhalten werden. Das Wasserstoffsignal nimmt jedoch zu, wenn man vom Abfall des Wasserstoffgehaltes am Ende der Messung absieht.

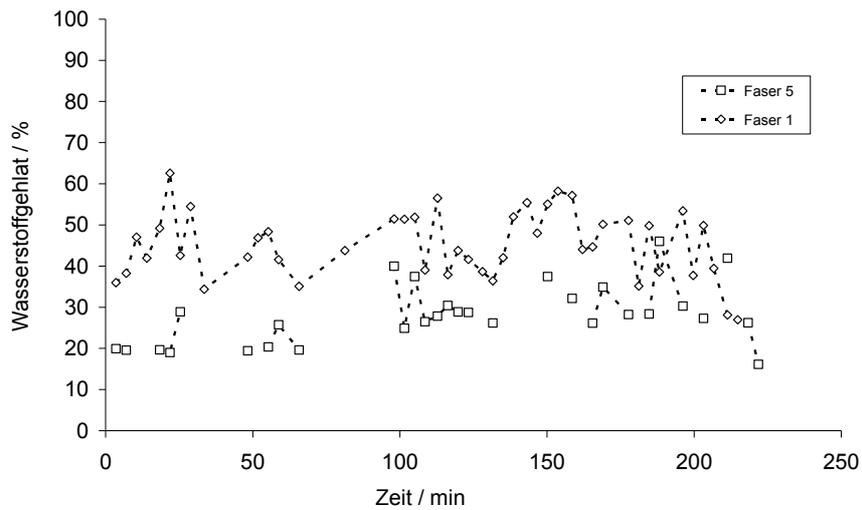


Abbildung 105: Wasserstoffgehalt an verschiedenen Mäander-Positionen auf der Anode während des Abkühlens des Anodenbefeuchters. Faser 1 befindet sich am Eingang des Mäanders, Faser 5 in der Mitte des Mäanders.

Anders als bei der Änderung der Eingangsfeuchte der Anode sind bei dieser Messung die Effekte in der Stromstärke geringer. Das Wasser zum Aufrechterhalten der Leitfähigkeit wird von der normalen Zellreaktion geliefert. Zumindest kann man am Eingang keinen Trend in der relativen Feuchte feststellen. Im Bereich der Messstelle Faser 5 wird höchstwahrscheinlich Wasser durch Diffusion zur Kathode transportiert. Mit der Diffusion ist sicherlich auch ein besserer Transport von H_3O^+ -Ionen möglich. Indizien für diese Interpretation werden durch eine erhöhte lokale Stromdichten in der Mitte des Mäanders geliefert (Spur D, Abbildung 106). Verbunden mit diesem Effekt ist eine reduzierte lokale Stromdichte am Eingang des Flussfeldes, so dass insgesamt eine nahezu gleiche Stromdichte über der Zelle resultiert.

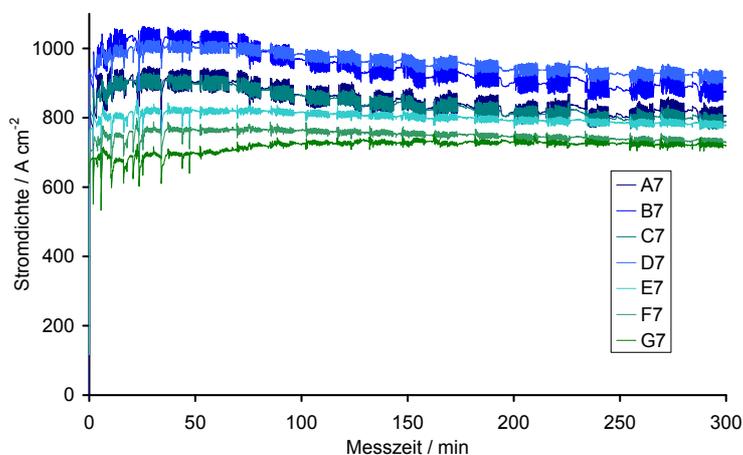


Abbildung 106: Lokale Stromdichtemessung dargestellt für Reihe 7

6.4.3 Allmähliche Änderung der Kathoden- und Anodenbefeuchtung

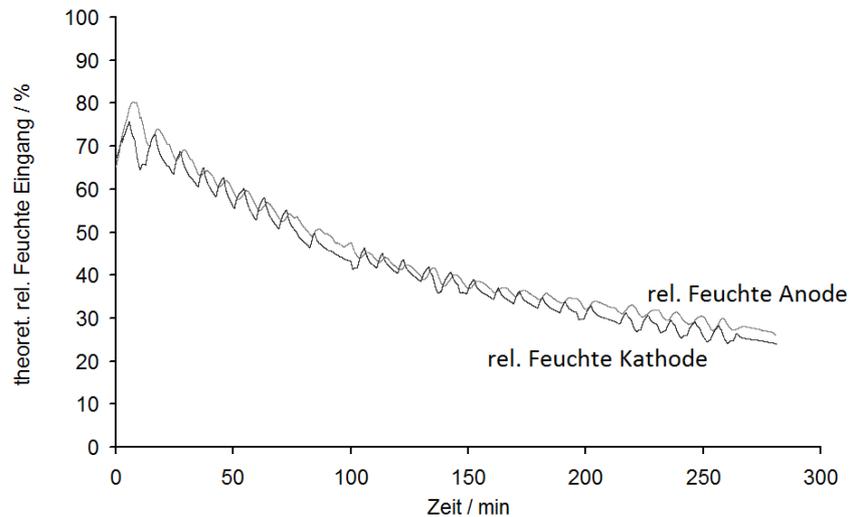


Abbildung 107 Theoretische relative Feuchte an Anode und Kathode beim Abkühlen von Anoden- sowie Kathodenbefeuchter; die theoretische rel. Feuchte beruht auf der Annahme der Befeuchter arbeite ideal; die Schwankungen in dem Graph der Befeuchtung sind auf Schaltzyklen des Thermostaten zurückzuführen; Zelltemperatur 80°C.

Beim simultanen Abschalten von Kathoden- und Anodenbefeuchter trocknet die Zelle sehr schnell aus. Ähnlich wie in den vorangegangenen Messungen wurde die Befeuchtung von Anode und Kathode im Falle einer 100%-Befeuchtung in Abbildung 107 aufgetragen.

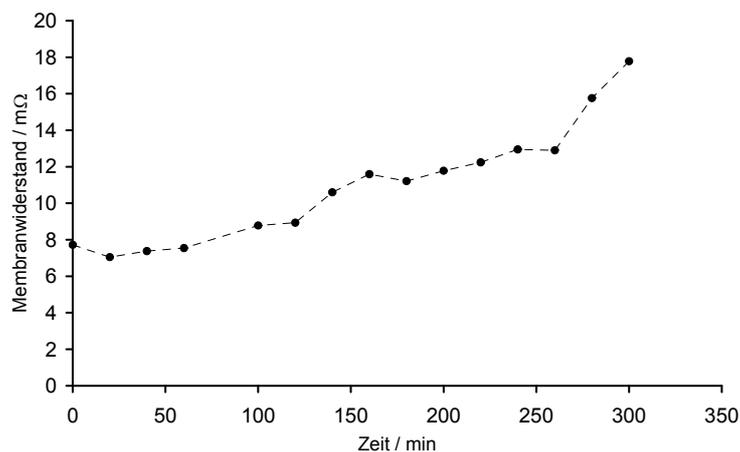


Abbildung 108: Zeitlicher Verlauf des Membranwiderstandes mit der Änderung der Anoden- sowie Kathodenfeuchte; gefittet anhand des vereinfachten Ersatzschaltbildes.

Der Wassermangel der Zelle macht sich ebenfalls in dem Ansteigen des Membranwiderstands über die Messzeit (Abbildung 108) bemerkbar.

Die Halbierung der Feuchte von Anode und Kathode über den gesamten Verlauf der Messung hat starke Auswirkungen auf den Verlauf der Stromstärke (Abbildung 109), die in etwa auch um die Hälfte abgesunken ist. Zusätzlich nehmen im Verlauf der Messung die Signalschwankungen zu.

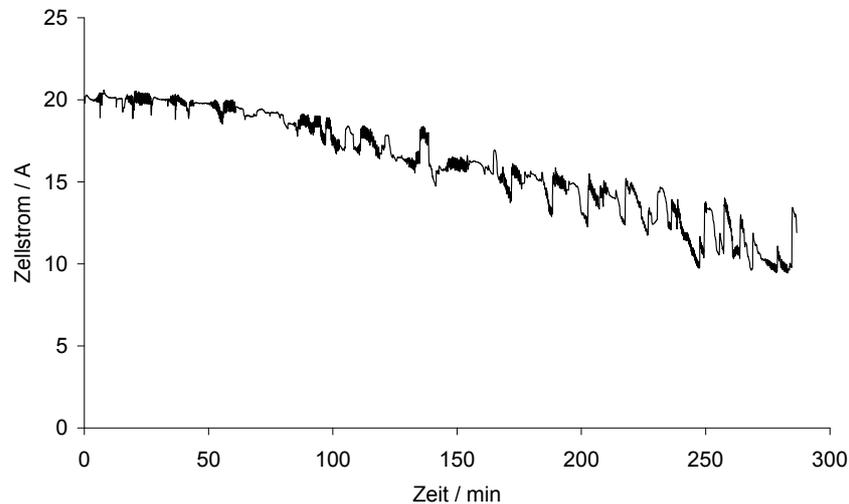


Abbildung 109: Zellstrom als Funktion der Zeit, potentiostatischer Betrieb $U = 600\text{mV}$, Zelltemperatur 80°C .

Aufgrund der schwachen Wasserdampf-Signale in den Raman-Spektren konnte bei dieser Messung die relative Feuchte an keinem Messpunkt bestimmt werden. In Abbildung 111 ist der Wasserstoffgehalt für alle sieben Fasern abgebildet. Der bei einigen Fasern auftretende Wasserstoffgehalt von über 100 % erklärt sich damit, dass die Signale bei dieser Messung insgesamt sehr klein waren und die Referenzsignale bei der Aufnahme stark geschwankt haben.

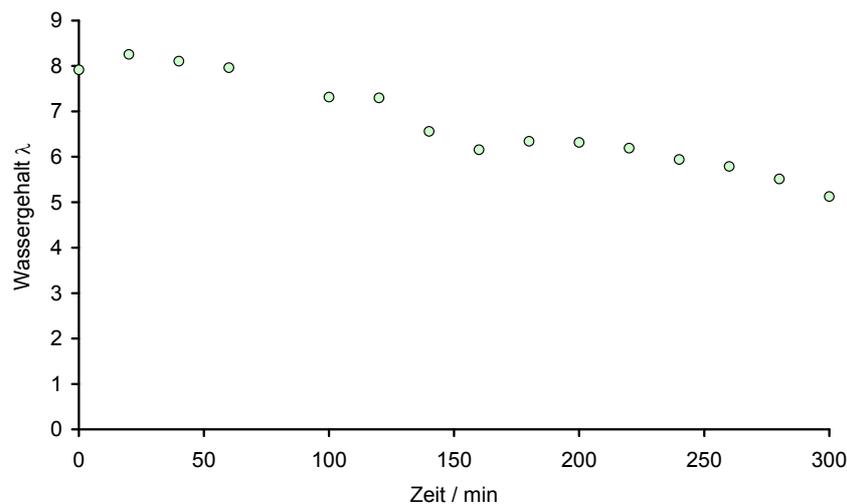


Abbildung 110: Zeitlicher Verlauf des Wassergehalts λ , berechnet aus dem Membranwiderstand nach dem Modell von Pisani et al⁸⁷.

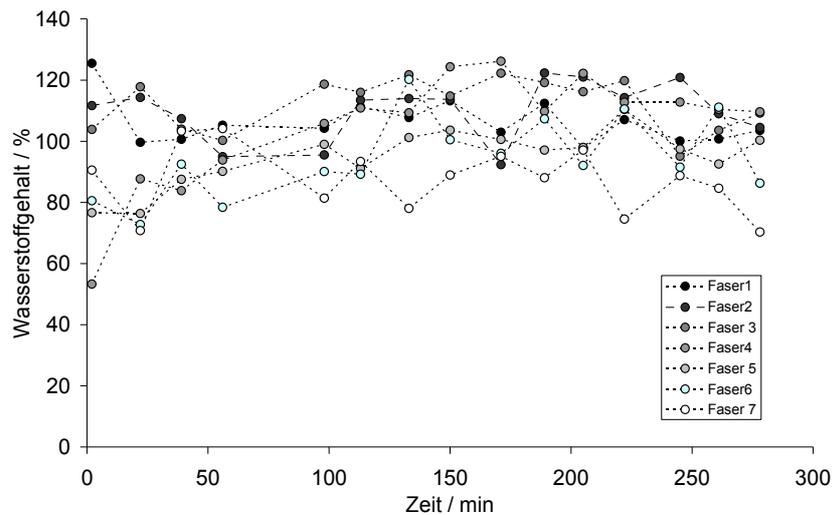


Abbildung 111: Wasserstoffgehalt in % an verschiedenen Mäander-Positionen auf der Anode während des Abkühlens des Anoden- und Kathodenbefeuchters. Die Signale beziehen sich auf das Wasserstoffsignal bei OCV bei Raumtemperatur; potentiostatischer Betrieb $U = 600\text{mV}$, Zelltemperatur 80°C .

Zur besseren Verdeutlichung wurden die Wasserstoffgehalte der Messstellen vom Anfang des Mäanders in Abbildung 112, die der Messstellen vom letzten Drittel in Abbildung 113 und die der letzten beiden Messstellen in Abbildung 114 gesondert dargestellt. Die Fasern 1, 2 und 3 liegen im ersten Drittel des Brennstoffzellmäanders. Am Anfang des Mäanders ändert sich der Wasserstoffgehalt nur unwesentlich mit der Messzeit.

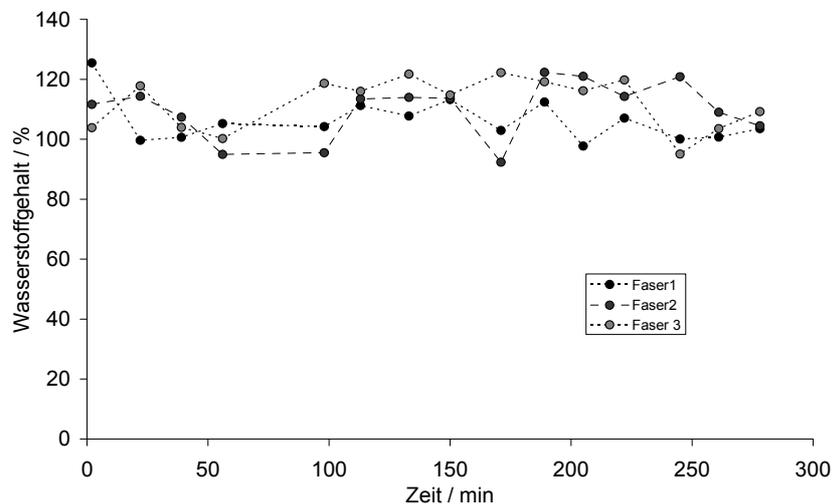


Abbildung 112: Wasserstoffgehalt am Anfang des Mäanders (Faserpositionen 1,2 und 3)

Der Wasserstoffgehalt im zweiten Drittel des Mäanders ist in Abbildung 113 abgebildet. Die Fasern 4, 5 und 6 liegen entlang eines Kanals. Man erkennt, dass der Wasserstoffgehalt bis etwa 150 Minuten ansteigt. Vergleicht man dies mit dem aus dem Membranwiderstand ermittelten Wassergehalt λ aus Abbildung 108, so erkennt man, dass der Wassergehalt die ersten 150 Minuten stark absinkt,

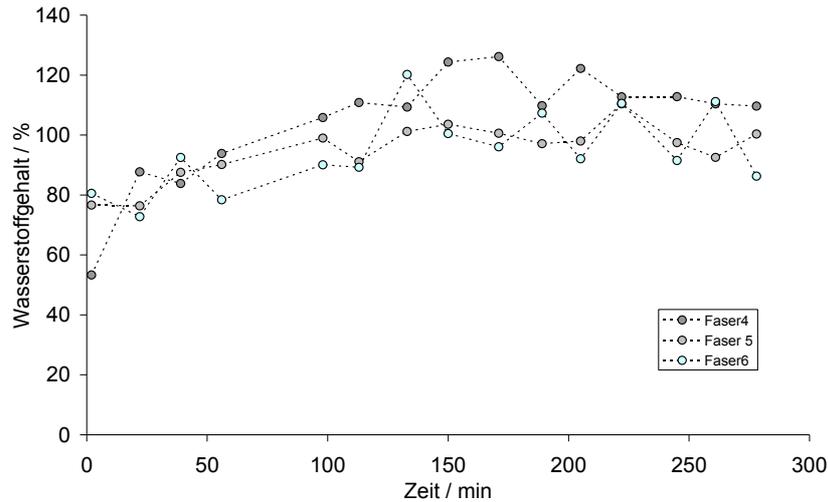


Abbildung 113: Wasserstoffgehalt am letzten Drittel des Mänders (Faserposition 4, 5 und 6)

um dann nach einem Plateau bei 6 Wassermolekülen pro Sulfonsäuregruppe langsamer abzusinken. Dieses erste starke Absinken des Wassergehaltes geht einher mit einem ansteigenden Wasserstoffgehalt im letzten Drittel des Mänders. Der Anstieg des Wasserstoffgehaltes deutet auf ein lokales Austrocknen im zweiten Drittel des Mänders hin.

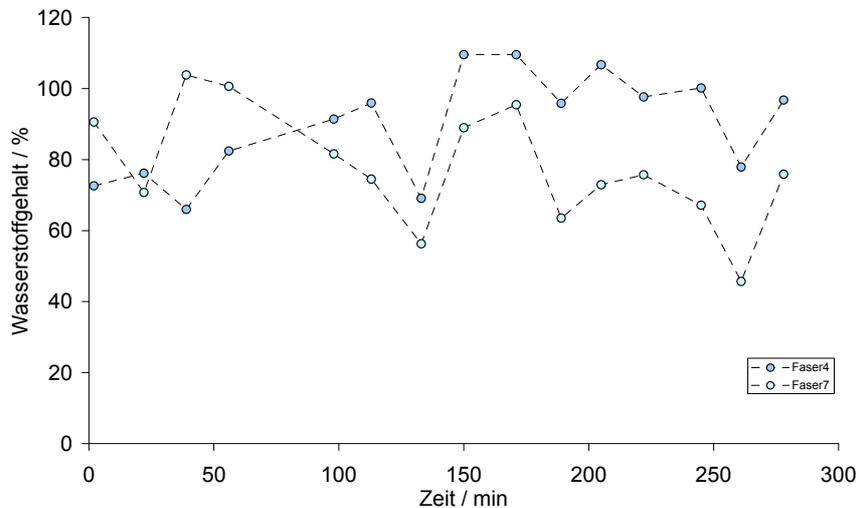


Abbildung 114: Wasserstoffgehalt Ende des Mänders (Faserposition 4 und 7)

An den letzten beiden Messstellen am Ende des Mänders kann man bei 133 Minuten und bei 261 Minuten starke Einbrüche im Wasserstoffgehalt beobachten. Diese plötzlichen und starken Einbrüche werden, ähnlich wie bei Abbildung 90 als Anzeichen von Kondensation auf der Anode gedeutet.

Fasst man die Ergebnisse zusammen, ergibt sich für die Messung folgendes Bild: Mit dem gleichzeitigen Abschalten des Anoden- und Kathodenbefeuchters sinkt die Stromstärke um etwa die Hälfte ab. Gleichzeitig nehmen die Schwankungen der

Stromstärke zu. Die Stromstärke der Zelle sinkt mit Abnahme der Feuchte kontinuierlich. Der Wassergehalt der Membran hingegen nimmt in zwei Stufen ab. In der ersten Stufe sinkt der Wassergehalt der Membran von 8 auf 6 Wassermoleküle pro mol SO_3^- -Gruppe. Ab einem Wassergehalt λ von 6 wird die Desorption von Wasser langsamer. 5-6 Wassermoleküle entsprechen, wie im Abschnitt 2.5 beschrieben, der ersten Koordinationssphäre der Sulfonsäuregruppen. Wenn diese Koordinationssphäre erreicht wird, ändert sich die Leitfähigkeit im Polymer, weil weniger freies Wasser für den Transport der Ladungsträger zur Verfügung steht.

In den Raman-Spektren erkennt man, dass im zweiten Drittel des Mäanders der Wasserstoffgehalt ansteigt. Lokale Kondensationen des Wassers lassen sich am Ende des Flussfeldes ebenfalls identifizieren.

6.4.4 Abschließende Betrachtungen zum Wasserhaushalt

Im letzten Abschnitt wurde mit Hilfe der orts aufgelösten Raman-Spektroskopie die lokale relative Feuchte des Anodengases an verschiedenen Messpunkten bestimmt. Nach den in Abschnitt 2.5 behandelten Sorptionsmodellen steht der lokale Wassergehalt der Membran in einem Gleichgewicht mit der darüberliegenden Gasphase. In den Modellen für die Sorption wird entsprechend dem sogenannten Schröder-Paradoxon zwischen der Sorption von Wasser aus der Gasphase und der Sorption von flüssigem Wasser unterschieden. Bei der Sorption aus der Gasphase kann der Wassergehalt der Membran aus der relativen Feuchte mit Hilfe einer Sorptionsisotherme ermittelt werden. Bedingung hierfür ist ein Gleichgewicht zwischen der Gasphase und der Membran. Das Sorptionsgleichgewicht ist ein sich langsam einstellendes Gleichgewicht. Laut Majsztrik⁸⁶ et al stellt sich das Gleichgewicht einer komplett trockenen Membran mit der umgebenden Feuchte je nach Membranstärke und Temperatur innerhalb von 10 bis 60 Minuten ein. Die Einstellung des Desorptionsgleichgewichtes erfolgt hingegen mit 1 – 10 Minuten zehnmal so schnell. Die hohe Desorptionsgeschwindigkeit lässt auf einen schnellen Wassertransport innerhalb der gequollenen Membran und einen gehinderten Oberflächentransport schließen⁸⁵. Die Ursache für die Hysterese in der Sorptionsisotherme liegt laut Majsztrik ebenso wie das in Abschnitt 2.5 vorgestellte Schröder-Paradoxon an der nanoporösen Oberflächenstruktur des NafionsTM. Die Poren mit einem Durchmesser von 1 bis 3 nm befinden sich im kritischen Bereich der Kapillarkondensation. Je nach Wassergehalt λ in der Membran bilden sich konkave oder konvexe Menisken in der Pore aus, die zu entweder einem verstärkten oder verminderten Dampfdruck führen.

Die hohe Desorptionsgeschwindigkeit und der schnelle Transport von Wasser innerhalb der Membran sind dafür verantwortlich, dass lokale Defizite in der Befeuchtung rasch ausgeglichen werden können. Dieser Effekt konnte in den Abschnitten 6.5.1 und 6.5.2 bei der Reduzierung der Anoden- respektive

Kathodenbefeuchtung dargestellt werden. Wie im Abschnitt 6.5.3 bei der Reduzierung beider Befeuchtertemperaturen gezeigt werden konnte, sind diese ausgleichenden Mechanismen ab einem Wassergehalt von 6 H₂O pro Sulfonsäuregruppe nicht mehr wirksam. In diesem Zustand befinden sich, wie im Abschnitt 2.5 dargestellt, alle Wassermoleküle in der ersten Koordinationssphäre der Sulfonsäuregruppen gebunden und der schnelle Transport von Wasser ist eingeschränkt. Diese eingeschränkte Beweglichkeit des Wassers führte zu einem niedrigeren Strom, der außerdem größeren Schwankungen unterliegt. Das im Vergleich zur Desorption langsamere Sorptionsgleichgewicht einer trockenen Membran ist verantwortlich für die Schwankungen in der Stromstärke. Wie im nächsten Abschnitt (Abschnitt 7.1) ausgeführt wird, beschreibt das Sanchez-Modell die in Abbildung 109 aufgetretenen Schwankungen recht gut. Hinweise für flüssiges Wasser auf der Kathode geben die gefundenen Einbrüche der Raman-Messungen aus Abbildung 114.

7. Messung kritischer Zustände

7.1 Oszillierender Zellstrom

Bei Reduzierung der Anoden- und Kathodenbefeuchtung in Abschnitt 6.5.3 traten gegen Ende der Messung Schwankungen in der Stromstärke auf. Verstärken sich die Schwankungen, geht die Zelle in einen oszillierenden Zustand über. Für das Auftreten solcher Zustände werden in der Literatur verschiedene Theorien diskutiert. In der Regel werden Oszillationen einer trockenen Kathode zugeschrieben. In der Literatur finden sich aber auch Oszillationen die bei Kondensation von Wasser auf der Anode gefunden wurden.

Atkins et al⁸⁸ zum Beispiel geben zwei mögliche Erklärungen für das Auftreten von Oszillationen in der Zelle an. Beide möglichen Erklärungen sind in Abbildung 115 wiedergegeben.

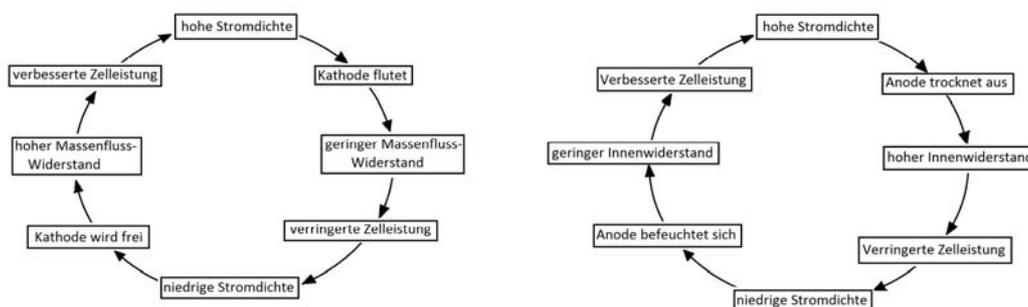


Abbildung 115: Von Atkins et al⁸⁸ vorgeschlagene Modelle für die Erklärung von Oszillationen der Stromstärke in der Brennstoffzelle

Die erste Möglichkeit geht zunächst von einem hohen Umsatz an der Kathode aus, der zu der Produktion von flüssigem Wasser führt. Das gebildete Wasser flutet die Kathode und verhindert den Gastransport an der Kathode. Der verhinderte Transport führt zu einem reduzierten Strom. Sobald das Wasser durch den Luftstrom von der Kathode wegtransportiert wurde, findet wieder der Massentransport statt. Da die Membran nach der Flutung gut befeuchtet ist, führt dies zu einem erhöhten Umsatz der Zelle. Der Kreislauf schließt sich.

Die zweite Möglichkeit geht den umgekehrten Weg. Hier ist die Limitierung des Stroms durch Austrocknung der Membran verursacht. Durch Austrocknung der Anode erhöht sich der Innenwiderstand. Der erhöhte Innenwiderstand führt zu einem niedrigen Strom. Wenn sich die Anode wieder befeuchtet, verringert sich der Innenwiderstand und der Umsatz der Zelle wird wieder erhöht. Der Kreislauf beginnt wieder von neuem.

Sanchez et al⁸⁹ haben Oszillationszustände in Gleich- und Gegenstromanordnung des Flowfilelds mit lokal aufgelöster Stromdichtemessung untersucht. Für die Oszillationen machen sie eine periodische Austrocknung und Wiederbefeuchtung mit flüssigem Wasser verantwortlich. Die Ursache für die anodische Austrocknung liegt laut Sanchez in der unterschiedlichen elektro-osmotischen Wasserverschleppung bei flüssigem und gasförmigem Wasser. Bei flüssigem Wasser beträgt die elektro-osmotische Verschleppung 2,5 Wassermoleküle, wohingegen sie bei gasförmigen Wasser bei unter einem Wassermolekül liegt. Der dazugehörige Mechanismus ist in Abbildung 116 dargestellt.

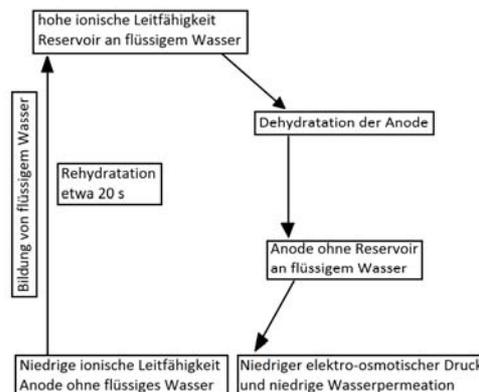


Abbildung 116: Von Sanchez et al vorgeschlagene Modelle für die Oszillation der Stromstärke in Brennstoffzellen.

Majsztrik⁸⁶ beobachtet bei Permeationsexperimenten mit reinen NafionTM-Membranen Oszillationen im Wasserdurchtritt. Die Oszillationen in der Permeation treten nach seinen Beobachtungen bei einer hohen relativen Feuchte auf der Feed-Seite und kleinen Flüssen auf der Permeatseite auf.

Nach der Literatur lassen sich also drei Zustände aufzählen, die das Auftreten von Oszillationen begünstigen:

- geringe relative Feuchte auf der Kathode
- geringer Massenfluss auf der Kathode
- Auftreten von flüssigem Wasser auf Anode oder Kathode

Das Auftreten von Kondensation im Mäander kann an der Änderung der Eingangsdrücke von Anode und Kathode beobachtet werden. Zur Erläuterung wird im nächsten Abschnitt zunächst der Einfluss der Eingangsdrücke auf die Stromstärke im normalen Zellbetrieb erläutert, ehe auf die am Multifaseraufbau gemessenen Oszillationen eingegangen wird.

Da der Hauptteil des Umsatzes am Eingang erfolgt, erwartet man im normalen Zellbetrieb eine Korrelation zwischen der Stromdichte und dem Eingangsdruck der Reaktionsgase. In

Abbildung 117 sind die Abweichungen vom Mittelwert des Anoden- und Kathoden-Eingangsdrucks sowie des Zellstroms gegen die Zeit einer normalen Messung aufgetragen.

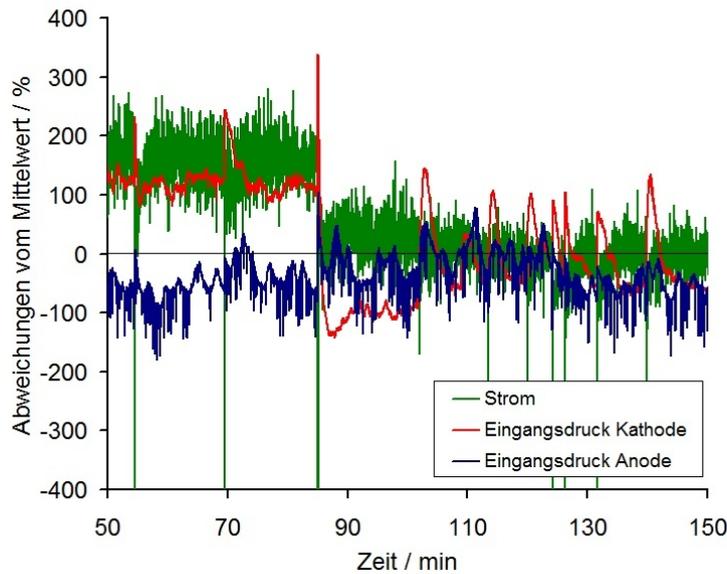


Abbildung 117: Vergleich der Abweichung des Zellstromes mit den Abweichungen des Eingangsdruckes von Anode und Kathode. Um die Abweichungen der unterschiedlichen Einheiten für die Darstellung zu skalieren, wurde von den Werten der Mittelwert abgezogen und auf die Standardabweichung normiert. Potentiostatischer Betrieb: 600 mV; Flüsse, eingestellt für ein theoretisches $\lambda=1.5$ (anodisch und kathodisch, berechnet für 25 A); der Druck wurde am Ende der Zelle auf 1100 mbar geregelt.

Der Zellstrom folgt, wie in Abbildung 117 zu sehen ist, in seinem Verlauf den Abweichungen des Kathodendrucks. Abweichend vom Gleichlauf zwischen Kathodendruck und Zellstrom sind lediglich zeitweilige Vergrößerungen des Drucks zu beobachten.

Diese Abweichungen korrespondieren mit punktuellen Einbrüchen des Zellstroms. Jede punktuelle Abweichung des Zellstromes wird gefolgt von einem Anstieg des Kathodenendrucks.

Die punktuellen Unterbrechungen des Zellstroms werden auf die Wassertropfen zurückgeführt, die durch den Brennstoffzellmäander wandern und dadurch zeitweilig den Stromfluss unterbrechen. Der darauf folgende Druckanstieg wird durch Stauungen des Luftflusses erklärt, wenn der Tropfen durch den Mäander geschoben wird.

Im Anoden-Eingangsdruck sind ebenfalls Anstiege im Eingangsdruck erkennbar, die jedoch kleiner sind als auf der Kathode. Der generelle Verlauf des anodischen Eingangsdruckes korreliert nicht mit dem Zellstrom. Das bedeutet, dass sich der Wasserstoff-Eingangsdruck nicht limitierend auf den Zellstrom auswirkt.

Die Stromdichte wird allein durch die am meisten gehinderte Zellreaktion limitiert. Im normalen Betrieb findet die Limitierung der Zellreaktion bei gleicher Stöchiometrie an der Kathode statt. Der Wasserstoff liegt am Katalysator in der Regel im Überschuss vor und wird von der Kathode nach Bedarf „abgefragt“.

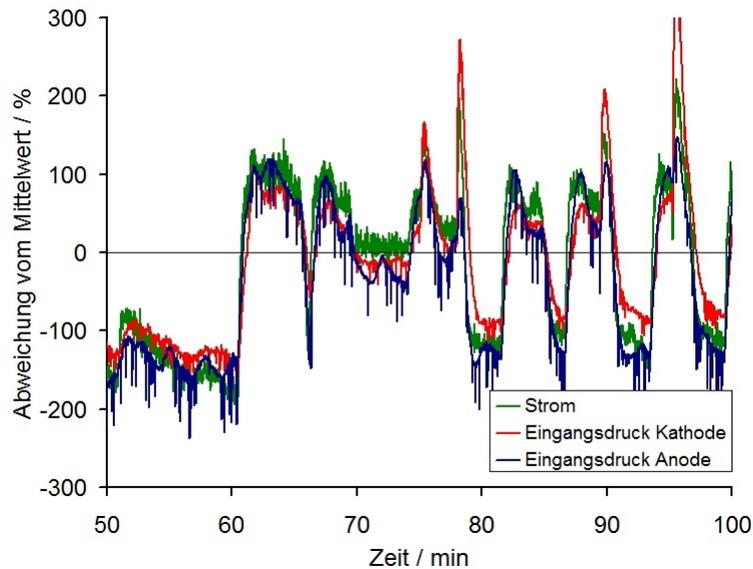


Abbildung 118: Vergleich der Abweichung des Zellstromes mit den Abweichungen des Eingangsdruckes von Anode und Kathode. Um die Abweichungen der unterschiedlichen Einheiten für die Darstellung zu skalieren, wurde den Werten der Mittelwert abgezogen und auf die Standardabweichung normiert. Potentiostatischer Betrieb, 600 mV, Flüsse eingestellt für ein theoretisches $\lambda=1.5$ (anodisch und kathodisch, berechnet für 25 A); Zelltemperatur: 60°C, Befeuchtertemperaturen: 55°C .

Wenn sich die äußere Befeuchtung der Brennstoffzelle ändert, können limitierende Faktoren auch an der Anode auftreten. Dieser Fall tritt zum Beispiel dann ein, wenn Kondensation in den Zuleitungen einsetzt. In Abbildung 120 sind analog zu Abbildung 117 die Abweichungen vom Mittelwert des Anoden- und Kathodeneingangsdrucks sowie des Zellstroms einer Messung angezeigt, bei der es in den Zugangsschläuchen der Brennstoffzelle zu Kondensation gekommen ist. Der Ausschnitt gehört zu einer Messung, deren zeitlicher Verlauf der Stromstärke in Abbildung 120 dargestellt ist. In dieser Messung besitzen die Eingangsdrücke der Anode und Kathode einen gemeinsamen Verlauf mit der Stromstärke. Die Unterschiede im lokalen Umsatz während der Oszillation können durch die lokale Stromdichtemessung visualisiert werden. Ein repräsentativer Ausschnitt mit einem steilen Anstieg ist in Abbildung 119 dargestellt. Im unteren Teil von Abbildung 119 ist ein Ausschnitt aus Abbildung 118 gezeigt. Für verschiedene Punkte dieses Ausschnitts wurden die lokalen Stromdichtemessungen im oberen Teil dargestellt.

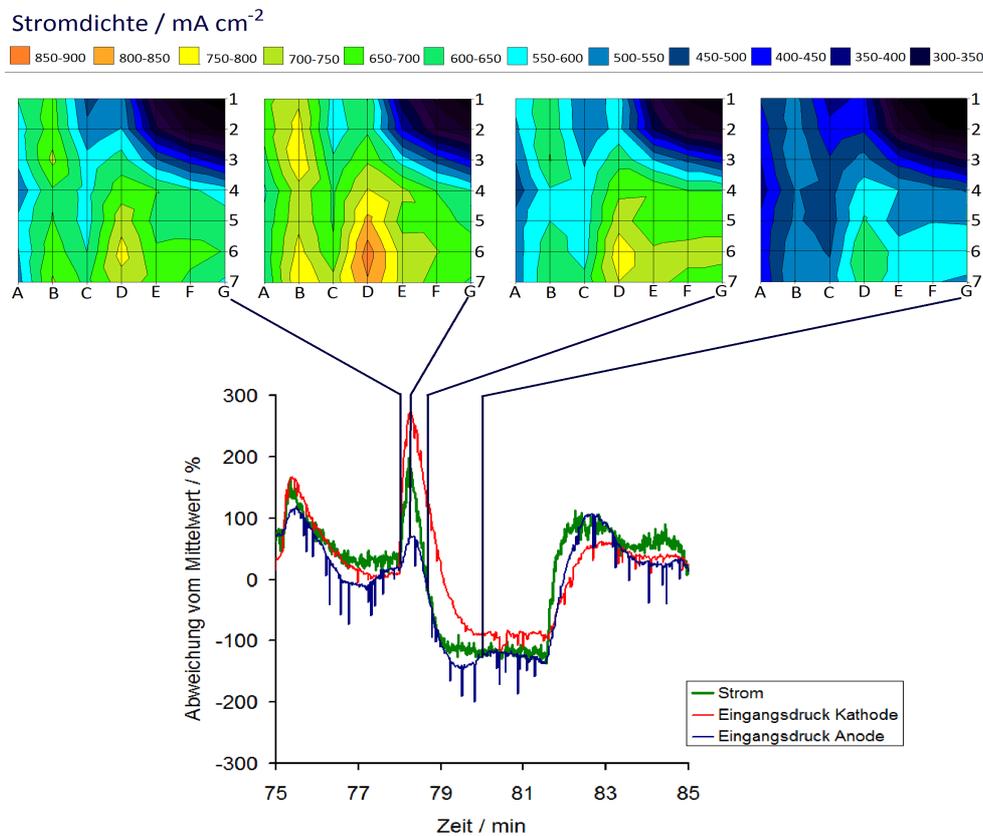


Abbildung 119: Lokale Stromdichten an verschiedenen Zeitpunkten der Oszillation; 1: vor der Oszillation; 2: am Scheitelpunkt der maximalen Stromdichte; 3: während des Abfalls der Stromdichte; 4: im Minimum.

Im Verlauf der Oszillation kann man erkennen, dass die Stromdichte zunächst gleichmäßig auf allen Segmenten anstieg. Lediglich die Segmente der oberen linken Ecke (um Segment G1) veränderten sich während der Messung nicht. Am Maximum wurde in der Mitte des Mäanders die größte Stromdichte gemessen. Nach dem Maximum verringerte sich die Stromdichte vom Anfang des Mäanders her (Spalten A-B). Die Änderung erfolgte entlang des Mäanders in Richtung Auslass. Im Minimum war die Stromdichte am Eingang des Mäanders geringer als in der

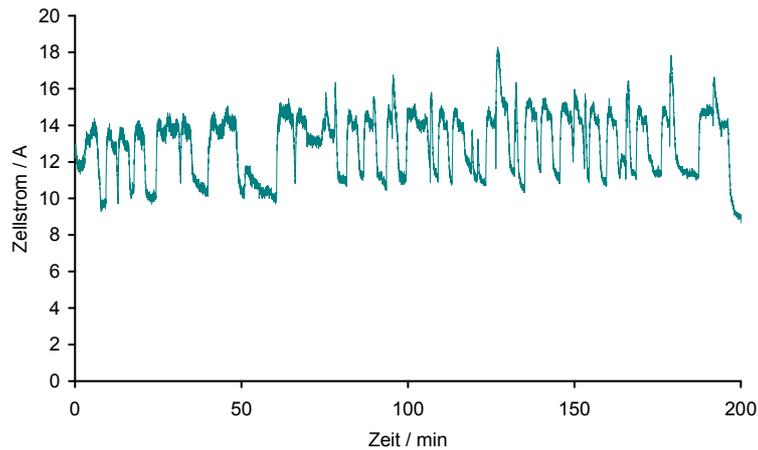


Abbildung 120: Messung der zeitabhängigen Stromstärke, potentiostatischer Betrieb, 600 mV, Flüsse eingestellt für ein $\lambda=1.5$ (anodisch und kathodisch, berechnet für 25 A); Zelltemperatur: 60°C, Befeuchtertemperaturen: 55°C .

Mitte. Das Segmente G1 zeigte in allen Stromdichtemessungen keinen Umsatz. Die benachbarten Segmente zeigen ebenfalls eine stark reduzierte Stromdichte. Die niedrige Stromdichte am Ende des Mäanders zeigt an, dass sich in einigen der Mäanderbögen in diesen letzten Segmenten das Wasser staut. Da der Druck der Kathode sehr viel höher ist, könnte sich eine Überflutung auf der Kathode nicht lange halten, ohne dass der Eingangsdruck stark angestiegen wäre und das Wasser herausgedrückt hätte. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Segmente auf der Anode mit Wasser verstopft waren.

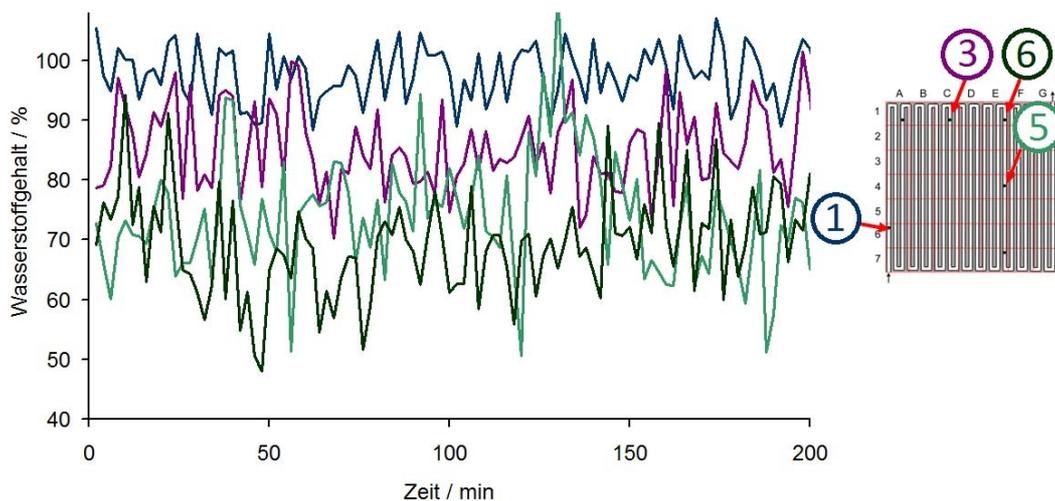


Abbildung 121: Zeitabhängige Messung des Wasserstoffgehalts bezogen auf OCV, blaue Spur: Faser 1; lila Spur: Faser 3; grüne Spur: Faser 5, blaugrüne Spur: Faser 6; Messdauer: 3 Minuten; Laserstrom 24A; potentiostatischer Betrieb: 600 mV , Zelltemperatur: 60°C, Befeuchtertemperaturen: 55°C.

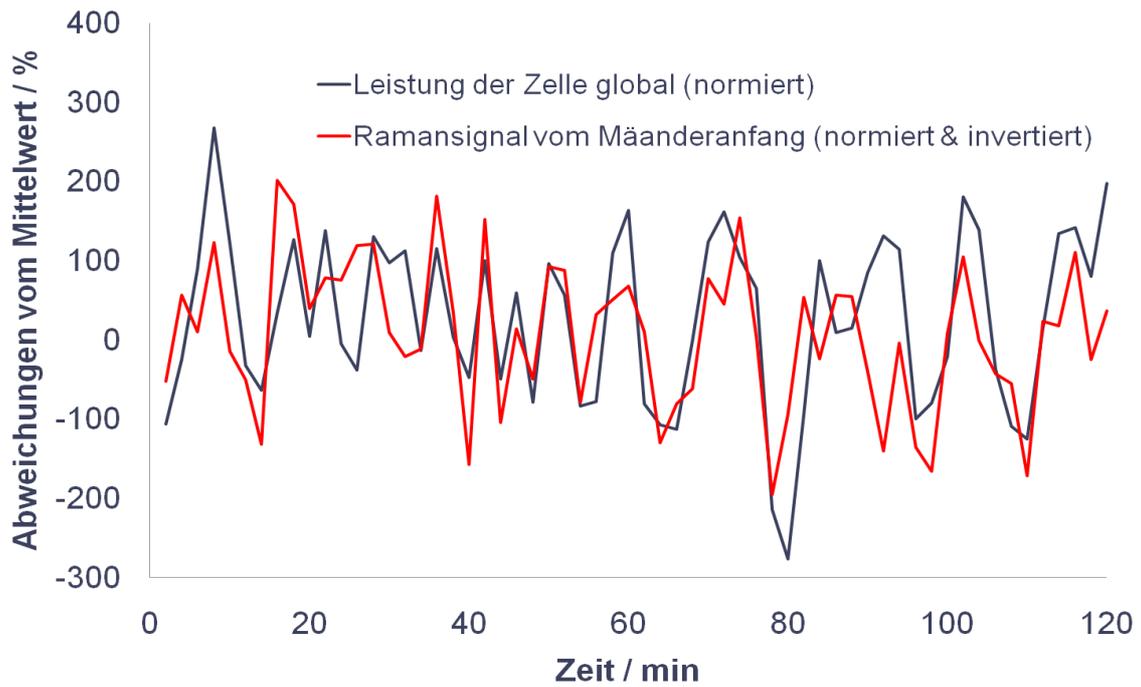


Abbildung 122: Vergleich der Änderung der Ramansignale (invertiert) am Mäander-Anfang mit den Änderungen der globalen Leistung bezogen auf den Mittelwert. Potentiostatischer Betrieb, 600 mV, Flüsse eingestellt für ein $\lambda=1.5$ (anodisch und kathodisch, berechnet für 25 A); der Druck wurde am Ende der Zelle auf 1100 mbar geregelt, Zelltemperatur:60°C, Befeuchtertemperaturen: 55°C .

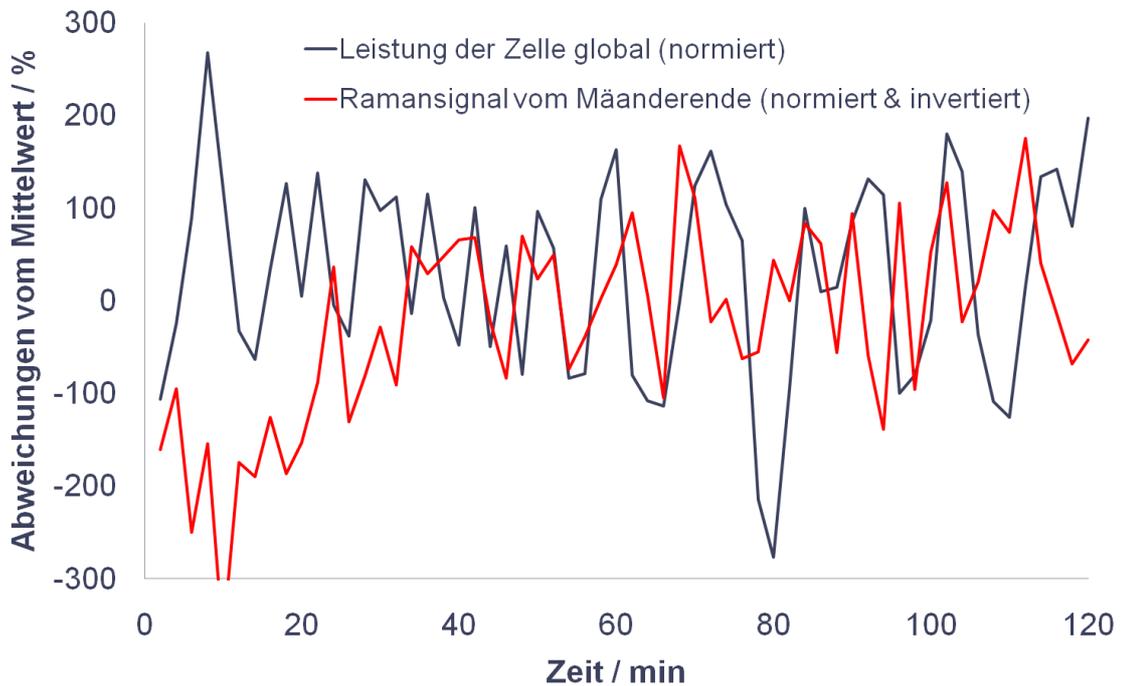


Abbildung 123: Vergleich der Änderung der Ramansignale (invertiert) am Mäander-Ende mit den Änderungen der globalen Leistung bezogen auf den Mittelwert. Potentiostatischer Betrieb, 600 mV, Flüsse eingestellt für ein $\lambda=1.5$ (anodisch und kathodisch, berechnet für 25 A); der Druck wurde am Ende der Zelle auf 1100 mbar geregelt, Zelltemperatur:60°C, Befeuchtertemperaturen: 55°C .

konnten aufgrund der niedrigen Zelltemperatur von 50°C in dieser Messung nicht erhalten werden. Messstelle 7 aber konnte aufgrund zu starker Flüssigwassersignale nicht betrieben werden.

Die Druckschwankungen der Stromstärke finden sich qualitativ in den Schwankungen der Raman-Signale wieder. Abbildung 122 und 123 sind die Änderungen der gemessenen Zelleistungen gegen die invertierten Raman-Signale von Messstelle 1 (Anfang des Mäanders) und Messstelle 6 (eher gegen Ende des Mäanders) aufgetragen.

Um die Änderungen der Gesamtstromstärke mit den Änderungen der Raman-Signale besser vergleichen zu können, wurden Raman-Signaländerungen invertiert. Durch die Invertierung des Wasserstoffsignals wird der Umsatz an Wasserstoff angezeigt und somit direkt vergleichbar mit der Leistung der Zelle. Vergleicht man beide Signalverläufe, fällt auf, dass am Eingang des Mäanders eine direkte Beziehung bzw. Phasengleichheit zwischen den Änderungen der Raman-Signale und den globalen Stromänderungen besteht. Diese Korrelation besteht nicht mehr am Ende des Mäanders.

Fasst man die Ergebnisse zusammen, kommt man zu dem Schluss, dass eine Kombination aus dem Atkins- und Sanchez-Modell die gezeigten Oszillationen am plausibelsten erklären kann. Der im Sanchez-Modell vorgesehene Austrocknungsmechanismus kann in dieser Messung nicht stattgefunden haben, da die Membrane während der Messung keinem Wassermangel unterlag. In den Eingangschläuchen zum Mäander wurde sogar die Kondensation von Wassertropfen beobachtet. Ebenso wurde aus der Messung der segmentierten Zelle gefolgert, dass das letzte Segment überflutet war. Die Zelle konnte also während der Messung nicht austrocknet gewesen sein. Aus diesem Grund wird ein abgewandelter Mechanismus für die gemessene Oszillationen vorgeschlagen. Vom Sanchez-Modell wird die erhöhte elektro-osmotische Verschleppung von der Anode übernommen und mit dem ersten Atkins-Modell verbunden.

Aus den Raman-Messungen geht hervor, dass die Anstiege im Eingangsdruck der Anode und Kathode, die einhergehen mit einem Anstieg der Stromstärke, eine Wasserstofferniedrigung am Anodeneingang bewirken. Tritt Kondensation im Schlauch auf, so wird, bevor der Tropfen den Mäander passiert, an der Zelle ein höherer Druck und nach dem Schlauch aufgrund des Umsatzes ein niedriger Wasserstoffgehalt gemessen. Deshalb wird für die Oszillationen ein Modell vorgeschlagen, welches in Abbildung 124 dargestellt ist.

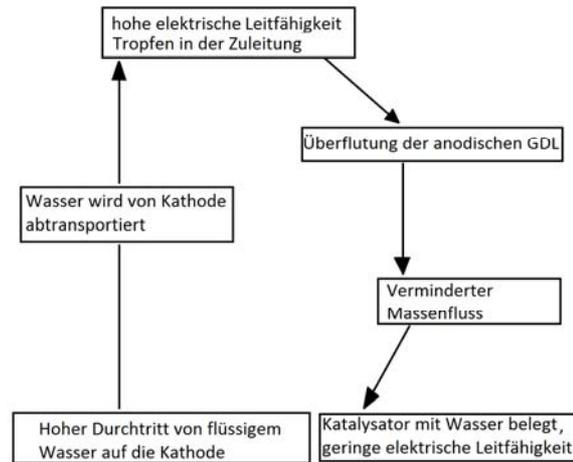


Abbildung 124: Vorgeschlagenes Modell für die gemessenen Oszillationen.

7.2 Untersuchungen von Membrandefekten

In diesem Abschnitt wird die in-situ Raman-Spektroskopie angewendet, um Membrandefekte zu untersuchen. Für die Messungen wurde mit Hilfe des Lasers ein Defekt in einer Membran erzeugt und dieser mit Hilfe von Raman-Spektroskopie und Impedanzspektroskopie untersucht. Schwerwiegende Schadensfälle der Membran beruhen häufig auf mechanischen Schädigungen. Mit zunehmender Betriebsdauer tritt eine erhöhte Porosität bis hin zur Rissbildung auf. Wie in Abschnitt 2.3 beschrieben können wechselnde Zyklen von Trockenheit und Feuchte mechanischen Stress in die Membran induzieren und das Auftreten lokaler Defekte begünstigen. Diese Schadensfälle wurden durch ein Loch in der Membran modellhaft nachgestellt und der Durchtritt von Kathodengasen ermittelt.

7.2.1 Herstellung eines Membrandefektes

Zur Modellierung des Schadensfalls wurde mit Hilfe eines fokussierten Laserstrahls ein Loch in die Membran gebrannt. Dazu wurde ein Laserstrahl ($\lambda = 488 \text{ nm}$, Lichtleistung: 2,3 W) auf die Membran fokussiert. Da die Gasdiffusionslage (GDL) an der direkten Messstelle auf der Anodenseite lokal entfernt wurde, konnte man mit dem Laser direkt auf die Membran fokussieren. In Abbildung 34 ist das Flussfeld der Miniaturzelle vom ZBT dargestellt. In der Abbildung markiert ein Pfeil die Messstelle, an der auch das Loch in der Membran gebrannt wurde.

Im Anschluss an die Defekterzeugung wurden an der Messzelle die Raman-Signale der Gase Stickstoff und Sauerstoff gemessen. Nach erfolgten Messungen wurde die Zelle zerlegt. Es konnte gezeigt werden, dass das Gewebe der GDL auf der Kathode vollständig intakt geblieben ist (Abbildung 125). Große Teile der Mikroporösen Schicht sind ebenfalls noch vorhanden.



Abbildung 125: Zustand der Membran nach Ausbau, Rechts: Aufsicht auf Anode mit Defekt, Links: Mikroskopaufnahme vom Loch in der Membran.

7.2.2 Das Stickstoffsignal auf der Anodenseite

Nach der Erzeugung des Defektes war es an der Anode möglich, Stickstoff und Sauerstoffsignale mit dem Raman-Spektrometer zu messen. Signale von Wasserstoff wurden unter den normalen Betriebsbedingungen der Miniaturbrennstoffzelle (Anode: $60 \text{ nml min}^{-1} \text{ H}_2$, Kathode: $200 \text{ nml min}^{-1} \text{ synth. Luft}$) nicht gefunden. In Abbildung 126 ist das gefundene Stickstoffsignal bei verschiedenen Lasten aufgetragen. Nach der Messung dieser Abbildung ist das Signal des Durchtritts auf der Anode unabhängig von der eingestellten Last.

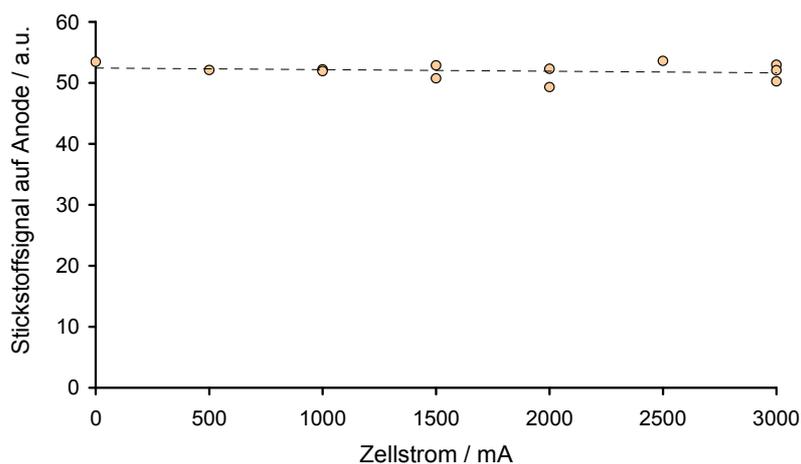


Abbildung 126: Raman-Signale des Durchtritts von Stickstoff auf der Anode gegen den galvanostatisch eingestellten Zellstrom. 100 entsprechen dem Signal eines reinen Stickstoffstromes (60 nml min^{-1}), Messung erfolgte am 1. Tag

Die Stickstoff- und Sauerstoffsignale des Durchtritts wurden bei unterschiedlich eingestellten Luftflüssen vermessen. Hierzu wurde der Luftfluss auf der Kathode von anfänglich 200 nml min^{-1} kontinuierlich in 20 ml min^{-1} -Schritten reduziert (Abbildung 127).

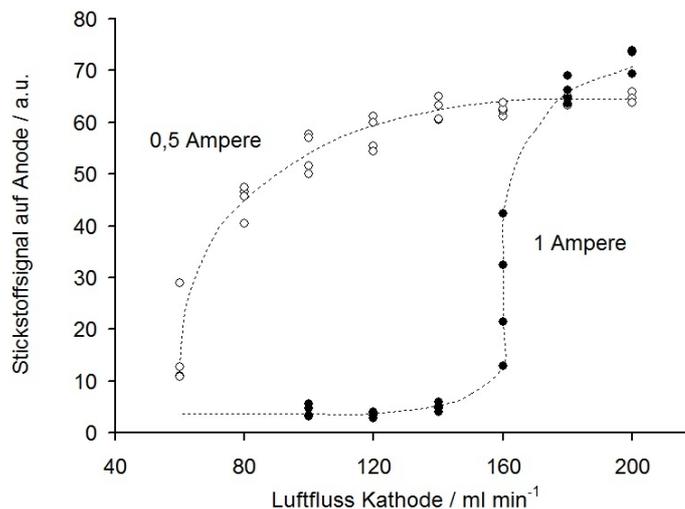


Abbildung 127: Raman-Signale des Durchtritts von Stickstoff auf der Anode gegen den eingestellten Kathoden-Luftstrom bei einem eingestellten Strom von 1A und einem eingestellten Strom von 500mA.

Bei Reduzierung des kathodischen Luftstromes wurde beobachtet, wie das Stickstoffsignal auf der Anode bei einem bestimmten Luftfluss einbrach. Diese Einbrüche waren im Raman-Spektrum begleitet von dem Auftreten neuer Signale. Diese Signale stammen von flüssigem Wasser. Es ist daher anzunehmen, dass sich das Loch bei einem bestimmten kathodischen Luftfluss durch Wasser verschließt. Das flüssige Wasser, welches das Loch verschließt, kann dabei zum einen aus der Stromentnahme gebildetes Produktwasser sein. Viel wahrscheinlicher ist aber, dass es sich bei dem Wasser um Produkte der katalytischen Verbrennung von Wasserstoff handelt.

Bei einer Stromentnahme von 1A bricht bei Reduzierung des kathodischen Luftflusses das Signal früher ein, als bei einer Stromentnahme von 500 mA. Es ist anzunehmen, dass bei einer Stromentnahme von 1 A mehr Wasser gebildet wird und somit das Loch eher durch das Wasser blockiert wird. Der Einbruch des Durchtrittssignals erfolgt bei der 1A-Messung bei einem kathodischen Luftfluss von 160 nml min^{-1} . Vergleicht man diese Werte mit der gemessenen Zellspannung, welche in Abbildung 128 dargestellt ist, so fällt auf, dass die Zellspannung erst bei einem kathodisch eingestellten Luftfluss von 120 nml min^{-1} einbricht.

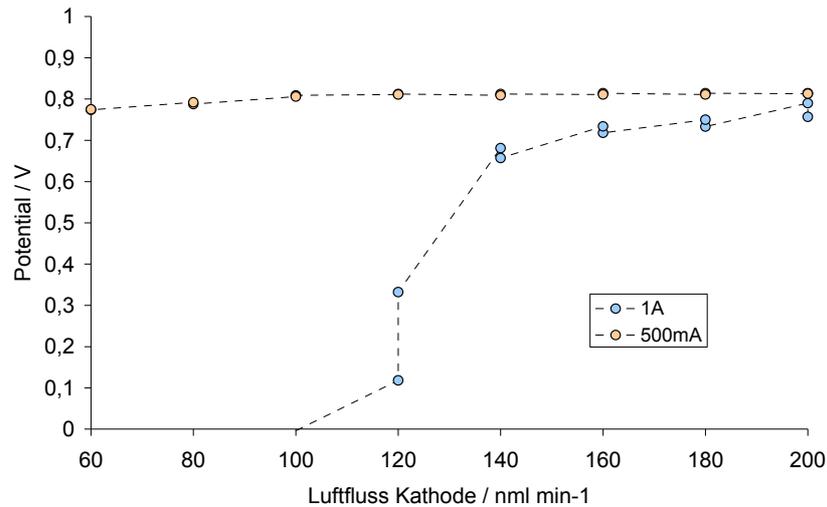


Abbildung 128: Zellspannung gegen den eingestellten Kathoden-Luftstrom bei einem eingestellten Strom von 1A und 500mA.

Um zu klären, auf welcher Seite das Wasser den Defekt verstopft und welche Vorgänge sich im Inneren der Zelle abspielen, wurden die simultan zu diesen Messungen aufgenommen Impedanzspektren ausgewertet.

7.2.3 Impedanzmessungen an der Zelle mit Defekt

Um zu beobachten, ob während der Messungen aus Abbildung 128 die gesamte Zelle oder nur die GDL am Loch mit Wasser zuläuft, wurden während der Raman-Messungen zusätzlich Impedanzspektren aufgenommen. Ausgewählte Spektren von Anfang und Ende der beiden Messungen sind in Abbildung 129 dargestellt.

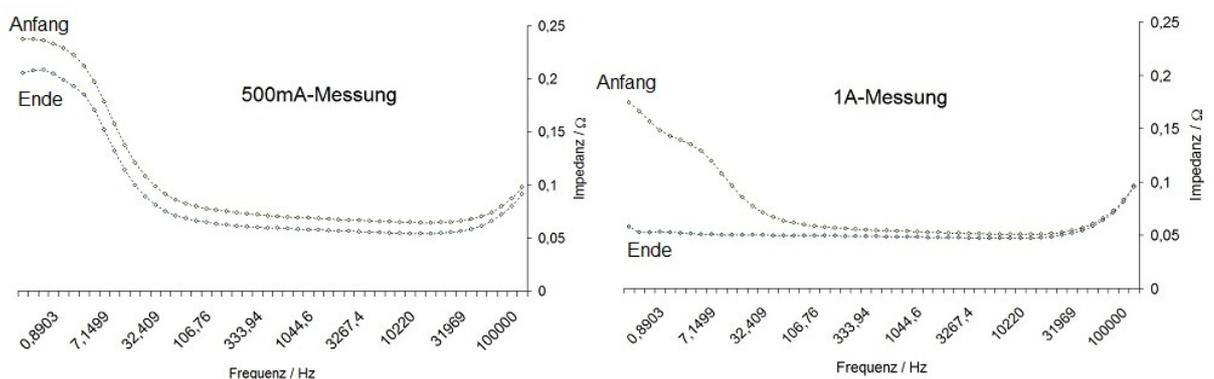


Abbildung 129: Impedanzspektren aus der Miniaturbrennstoffzelle bei einem eingestellten Strom von 1A und einem von 500mA. 500mA Messung: Anfang bei einem Kathoden-Luftstrom von 200nml min⁻¹ und Ende bei einem Kathoden-Luftstrom von 60 nml min⁻¹; 1A Messung: Anfang bei einem Kathoden-Luftstrom von 200 nml min⁻¹ und Ende bei einem Kathoden-Luftstrom von 100 nml min⁻¹. Die Impedanzspektren wurden mit einer Signalamplitude von 10 mA aufgenommen. Der gemessene Frequenzbereich reichte von 100 kHz bis 100 mHz.

Bei den Messungen bei 500 mA in Abbildung 129 kann man erkennen, dass sich die Impedanzspektren zwischen Anfang und Ende der Messung nur um einen Versatz unterscheiden. Bei Anfang und Ende dieser Messung liegen also noch ähnliche Bedingungen vor. Anders sieht das bei der Messung bei 1 A aus. Am Ende dieser Messung besteht das Impedanzspektrum aus einer beinahe gerade Linie. Diese Linie bedeutet, dass die Messzelle unter diesen Bedingungen einen frequenzunabhängigen (Ohm'schen) Widerstand darstellt. Die kapazitiven Anteile bei kleinen Frequenzen fehlen. Dies kann man nur so deuten, dass die Zelle gegen Ende der Messung bei 1 A mit Wasser zugelaufen ist.

Die Impedanzspektren dieser Messreihen wurden mit Hilfe der Zahner-Software an Ersatzschaltbildern angefitet. Dabei wurde das vereinfachte Ersatzschaltbild für Brennstoffzellen für den Fit angesetzt. Den Verlauf der gefitteten Widerstände gegen den eingestellten kathodischen Luftfluss ist in Abbildung 130 dargestellt.

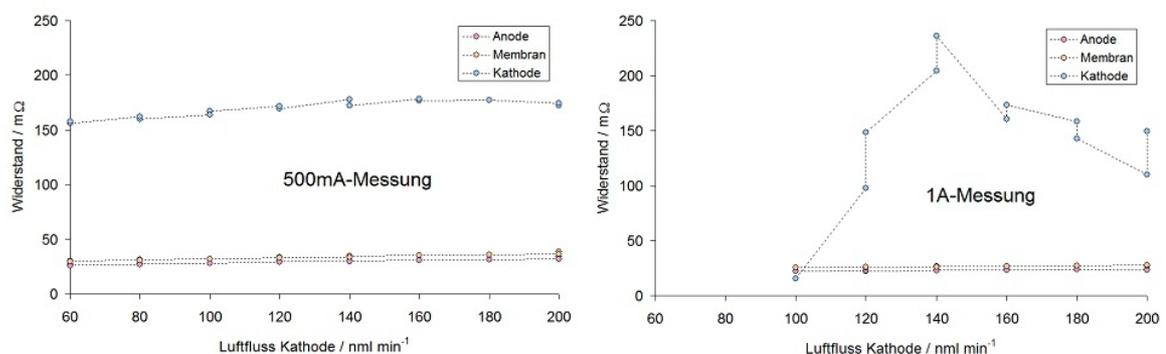


Abbildung 130: Gefittete Widerstände (Membran-, Kathoden- und Anodenwiderstand) nach vereinfachtem Ersatzschaltbild für die Brennstoffzelle für die Impedanzspektren bei einem eingestellten Strom von 1A und 500mA.

Man erkennt bei den Messungen bei 500 mA, dass die gefitteten Widerstände sich nur geringfügig mit dem eingestellten Luftfluss ändern. Einzig der Kathodenwiderstand sinkt bei kleineren Luftflüssen um etwa 10% zum Ausgangswert. Diese eher geringfügigeren Änderungen in den Widerständen zeigen an, dass die Zelle während dieser Messung nicht mit Wasser zugelaufen sein kann. Da in den Raman-Spektren der Durchtritt von Luft (Abbildung 127) ab 80 nml min⁻¹ kontinuierlich sinkt, lässt sich darauf schließen, dass sich das Loch nur lokal mit Wasser verschlossen hat, die Kathode ansonsten aber frei war.

Anders verhält es sich mit der Messung bei 1 A. Bei dieser Messung sind, ähnlich wie bei der 500mA-Messung, der Membran- und der Anodenwiderstand über die gesamte Messzeit konstant. Der Kathodenwiderstand hingegen steigt erst mit sinkendem Luftfluss an, um dann ab einem Luftfluss von 140 nml min⁻¹ kontinuierlich mit kleiner werdendem Luftfluss zu fallen. Dies kann man so deuten, dass die Zelle erst ab einem kathodisch eingestellten Luftfluss von 140 nml min⁻¹ beginnt auf der Kathode mit Wasser zuzulaufen. Vergleicht man dieses Ergebnis mit den Verläufen der Raman-Spektren des Durchtritts, so fällt auf, dass die Blockade

des Durchtritts in den Raman-Spektren schon bei einem kathodischen Luftfluss von 160 nml min^{-1} erfolgt. Der Kathodenkanal beginnt aber erst ab einem Luftfluss von 140 nml min^{-1} mit Wasser zuzulaufen.

Um den zeitlichen Verlauf der Messungen besser verdeutlichen zu können, wurden die Raman-Signale und die gefitteten Werte auf ihren Maximalwert bezogen und in je einem Diagramm gegen die Laufzahl der Messung aufgetragen (Abbildung 131 und Abbildung 132). Entsprechend normierte Daten des Raman-Signals von flüssigem Wasser und der Zellspannung sind ebenfalls in den Diagrammen wiedergegeben.

In beiden Diagrammen erkennt man, wie das Einbrechen des Stickstoff-Signals begleitet wird vom Erscheinen der Raman-Signalen von flüssigem Wasser.

In dem Diagramm bei 500 mA erkennt man, wie bis Messung 16 (140 nml min^{-1}) die Werte für den Durchtritt die Zellspannung sowie der Wert des Kathodenwiderstandes annähernd konstant bleiben, ab diesem Wert aber stetig fallen. Der abrupte Stillstand des Luftdurchtritts ab Messung 28 (60 nml min^{-1}) und der damit verbundenen Anstieg vom Signal flüssigen Wassers findet keine Entsprechung in den Signalen der Impedanz sowie der Zellspannung.

Bei der Messung bei 1 A sind die Änderungen der Kathodenwiderstand und der Zellspannung dagegen groß. Der Kathodenwiderstand steigt erst an und erreicht ab Messung 15 (140 nml min^{-1}) ein Maximum. Danach bricht er ebenso wie die Zellspannung innerhalb von vier Messungen auf kleine Werte ein.

Sieben Messungen vor dem Einbruch der Zellspannung beobachtet man jedoch schon ein Erliegen des Luft Durchtritts durch die Anode, welches ab Messung 11 (160 nml min^{-1}) begleitet wird von dem plötzlichen Auftreten eines starken Wassersignals. Das Signal von flüssigem Wasser sinkt jedoch nach Messung 11 wieder stark. Ein geringes Wasser-Signal von flüssigem Wasser bleibt jedoch bis zum Ende der Messungen.

Man kann diese Ergebnisse so deuten, dass erst ein hinreichend großer Wassertropfen das Loch auf der Anodenseite verschließt. Der Durchtritt von Luft kommt zum Erliegen. Der Tropfen sickert dann im Laufe der Messungen auf die Kathode. Da die Zelle immer noch 1 A liefert, folgt Produktwasser nach. Es kommt zu einer Flutung der Kathode, welches man am sinkenden Kathodenwiderstand ab Messung 15 (140 nml min^{-1}) ablesen kann. Zeitgleich mit dem Sinken des Kathodenwiderstandes bricht auch die Zellspannung ein. Die Zelleistung kann aufgrund der Flutung der Kathode nicht mehr aufgebracht werden.

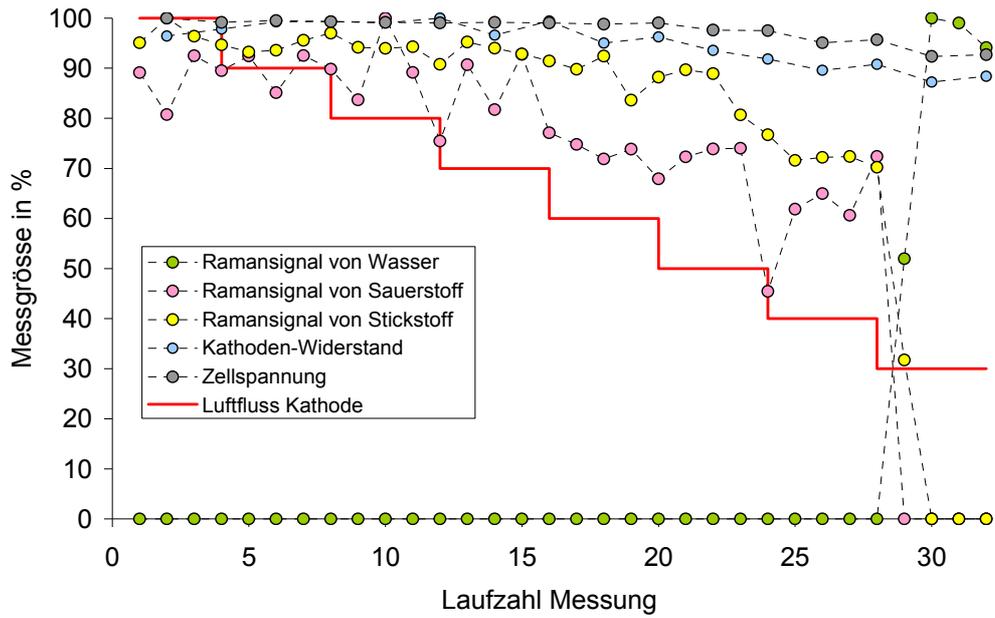


Abbildung 131: Vergleich des zeitlichen Verlaufs der Messsignale von Impedanz- und Raman-Spektroskopie und der Zellspannung bei einer Stromentnahme von 500 mA und der stufenweisen Reduzierung des Kathoden-Luftstromes von 200nl/min (100%) auf 60 nml/min (30%) (rote Linie).

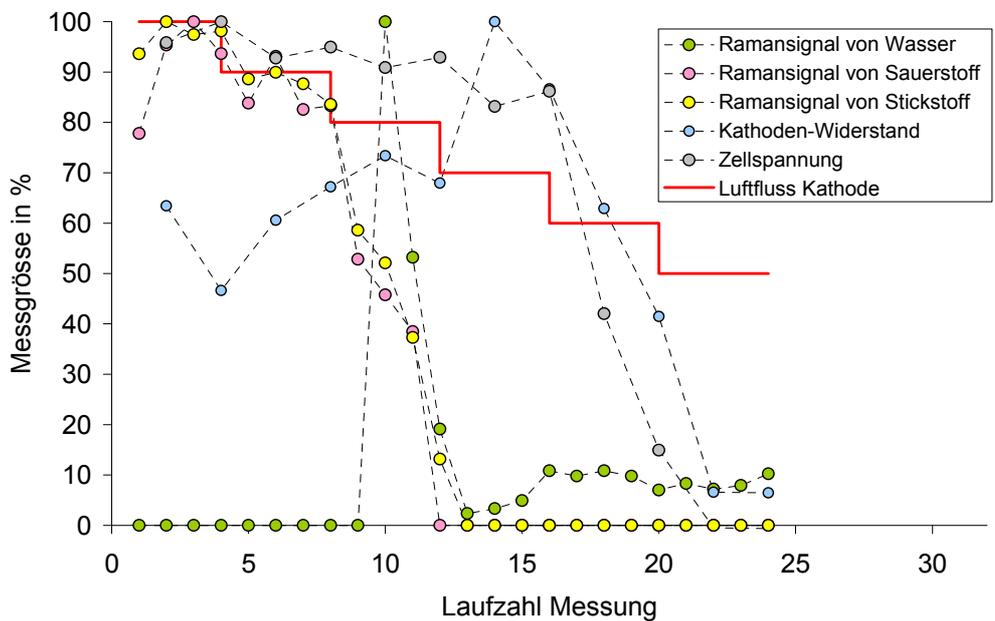


Abbildung 132: Vergleich des zeitlichen Verlaufs der Messsignale von Impedanz- und Raman-Spektroskopie und der Zellspannung bei einer Stromentnahme von 1 A und der stufenweisen Reduzierung des Kathoden-Luftstromes von 200nl/min (100%) auf 100 nml/min (50%) (rote Linie).

7.2.4 Durchtritt durch den Membrandefekt

Neben den im oberen Abschnitt ausführlich behandelten zwei Messungen wurden analoge Messungen des Durchtritts von Luft an unterschiedlichen Tagen vorgenommen. In Abbildung 133 sind das Stickstoffsignal und die Summe aus Stickstoff- und Sauerstoffsignal gegen den eingestellten Luftfluss dargestellt. Dabei entspricht die Messung 2 in dem Diagramm der im vorigen Abschnitt besprochenen 500mA-Messung.

Da der relative Raman-Streuquerschnitt von Stickstoff und Sauerstoff bei der zur Anregung verwendeten Wellenlänge sehr ähnlich ist, kann man die beiden Signale direkt miteinander vergleichen. Die Signalintensitäten von Stickstoff und Sauerstoff besitzen in allen dargestellten Messungen ein Verhältnis von etwa 29 zu 71, welches dem Verhältnis von Sauerstoff in Luft entspricht. Das bedeutet, dass durch das Loch reine Luft strömt und der Sauerstoff im Zeitpunkt des Durchtritts durch das Loch noch nicht katalytisch umgesetzt wurde. In Abbildung 133 kann man sehen, wie die Signale von Stickstoff und die Summe der Signale von Stickstoff und Sauerstoff, welche dem Signal von Luft entspricht, parallel über einen weiten Bereich parallel verlaufen.

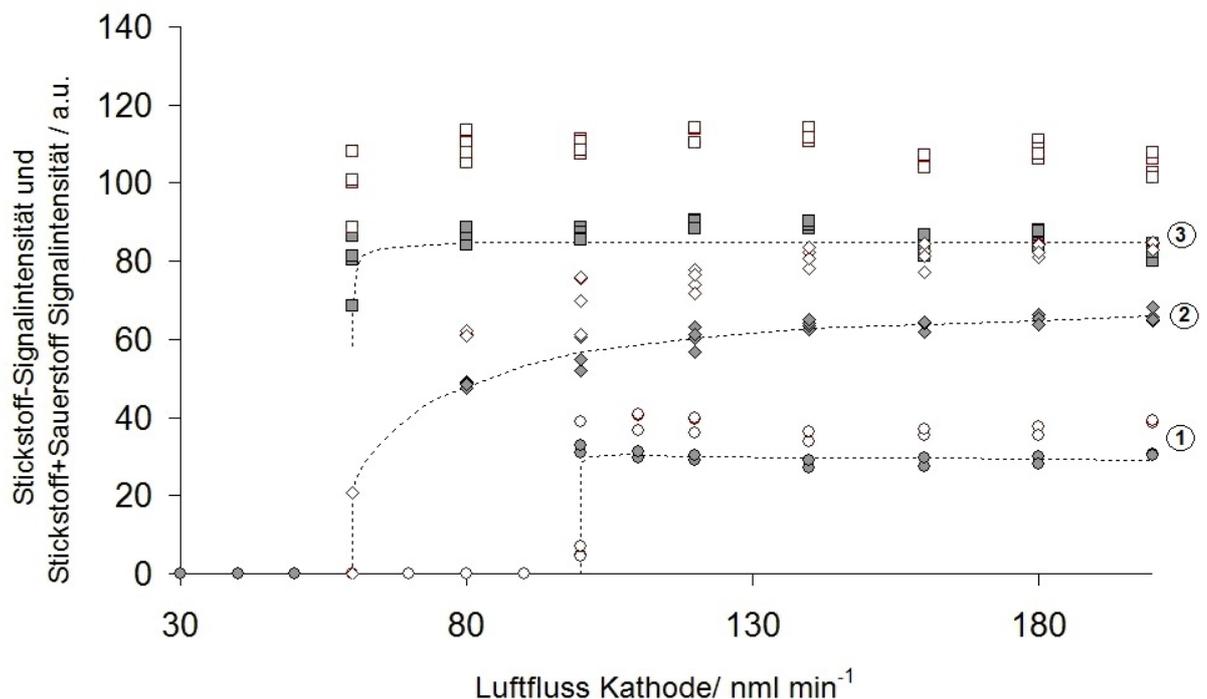


Abbildung 133: Messung des Durchtritts auf der Anode gegen den eingestellten kathodischen Luftfluss, Raman-Signale von Stickstoff (ausgefüllt) und Stickstoff + Sauerstoff (leer); Kreis: Messung1 ohne Last (Tag 1); Raute: Messung 2 bei 500mA (Tag 2); Quadrat: Messung3 bei 750mA (Tag 3).

Die einzelnen Messreihen wurden an unterschiedlichen Tagen aufgenommen. Man erkennt in allen Messreihen den gleichen Trend. Alle Messwerte verhalten sich über einen weiten Bereich der eingestellten Luftflüsse konstant, ehe sie dann bei einem bestimmten kathodenseitigen Luftfluss plötzlich einbrechen. Je später die Messung durchgeführt wurde, umso größer waren die Signale von Stickstoff und Sauerstoff auf der Anode und umso später kam es zum jähen Einbruch der Signale. Zwei Schlussfolgerungen lassen sich aus diesen Messungen ziehen:

- Da in Abbildung 126 gezeigt wurde, dass der Durchtritt unabhängig von der eingestellten Last ist, muss sich das Loch im Zuge der Messungen verändert haben. Da der Durchtritt über die Messung zunimmt, wird sich die Fläche des Loches vergrößert haben.
- Die Durchtritte von Luft sind über weite Bereiche des eingestellten Kathodenluftstromes konstant. Der Durchtritt durch die Membran ist also unabhängig vom eingestellten Luftdruck auf der Kathode. Das bedeutet, dass der Durchtritt überwiegend über Diffusion erfolgt.

Letzteres Ergebnis wird auch durch die Tatsache bestärkt, dass das Gewebe der Gasdiffusionslage auf der Kathode während der gesamten Messreihe noch intakt war. Bei kleinen Luftflüssen an der Kathode beobachtet man, wie der Transport durch Diffusion nicht mehr aufrecht gehalten werden kann. Die Signale von Stickstoff und Sauerstoff brechen ein. Der jähe Einbruch der Luft-Signale ist begleitet von dem Erscheinen neuer Raman-Signale von flüssigem Wasser.

Man kann diesen Einbruch der Diffusion folgendermaßen erklären:

Während des Durchtritts von Luft kommt es auf der Anode zu einer katalytischen Verbrennung von Wasserstoff. Das durch die Verbrennung gebildete Produktwasser wird von der anodischen GDL aufgesogen, folgt der Schwerkraft, sinkt auf die unten liegende Kathode und wird dort abtransportiert. Wird der kathodische Luftstrom reduziert kann ab einem gewissen Schwellwert das Wasser nicht mehr abtransportiert werden. Die GDL saugt sich mit Wasser voll und verstopft das Loch. Der diffusive Durchtritt von Luft wird unterbunden.

7.2.5 Die Größe des Defektes

Wie in den vorherigen Abschnitt gezeigt wurde, ist der Durchtritt durch einen Defekt aufgrund der Gasdiffusionslage in der Regel durch Diffusion bestimmt. Er ist also unabhängig vom eingestellten Luftdruck oder der eingestellten Last. Der plötzliche Zusammenbruch des Durchtritts bei Reduktion der Luftzufuhr auf der Kathode ist verursacht durch das gebildete Produktwasser, welches bei den kleineren Luftflüssen nicht mehr abtransportiert werden kann. Dieses Wasser verstopft die Poren der GDL und blockiert so den Durchtritt.

Da der Durchtritt an aufeinanderfolgenden Tagen vergrößert war, wurde geschlossen, dass sich das Loch im Zuge der Messungen vergrößert haben muss. Um diese Vergrößerung des Loches abschätzen zu können, wurde die Fläche des Membrandefektes (Abbildung 134) nach dem Ende der Messreihen zerlegt. Mit Hilfe eines Okularmikrometers wurde die Fläche des Defektes angeschätzt. Dazu wurde das Bild des Defektes ausgedruckt und die Papierfläche gewogen. Es wurde zusätzlich ein Flächenreferenzstück, welches mit der Skala des Okularmikrometers genau bestimmt wurde, ausgeschnitten und gewogen. Mit Hilfe des Papiergewichtes des Flächenstückes konnte die Endfläche abgeschätzt werden. Die abgeschätzte Fläche des endgültigen Loches betrug $0,44 \text{ mm}^2$.

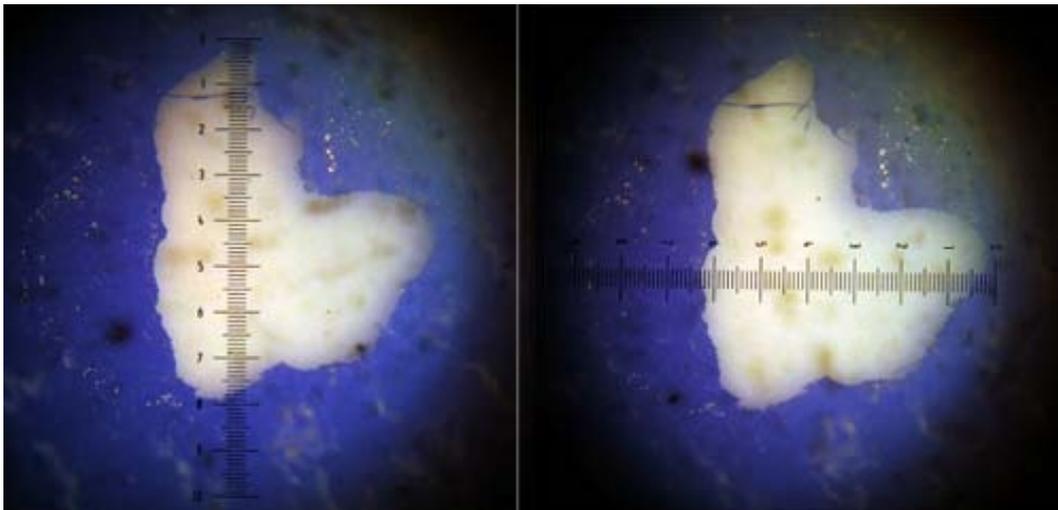


Abbildung 134: Loch in der Zellmembran; das Loch ist in der Vertikalen ungefähr 1mm und in der Horizontalen 0.75 mm lang. 8 Teilstriche entsprechen 1 mm.

Wenn man für den Durchtritt ein simples Fick'sches Diffusionsgesetz annimmt und außerdem voraussetzt, dass sich der Diffusionskoeffizient während der Messungen nicht ändert, kann man nach der Kontinuitätsgleichung einen direkten Proportionalitätszusammenhang zwischen der Fläche des Loches und den erfolgten Durchritten annehmen. Mit der ermittelten Endfläche, lassen sich so die Flächen von den Messungen 1, 2 und 3 aus Abbildung 134 abschätzen. Die genäherten Lochflächen sind in Tabelle 13 aufgelistet.

Tabelle 13: Aus Fick'schem Gesetz genäherte Lochgröße. *gemessene Endgröße des Loches.

Messung	Tag der Messung	Durchtritt Stickstoff in a.u.	Genäherte Lochgröße
1	1. Tag	30	$0,16 \text{ mm}^2$
2	2. Tag	64	$0,34 \text{ mm}^2$
3	3. Tag	82	$0,44 \text{ mm}^2$ *

Da das Loch durch einen Laser erzeugt wurde, kann man davon ausgehen, dass das ursprüngliche Loch kreisförmig war. Bei einer Anfangsfläche von $0,16 \text{ mm}^2$ ergibt sich ein Lochdurchmesser von $\approx 450 \mu\text{m}$.

Um die so genäherte Anfangsgröße des Defektes einordnen zu können, wurden in eine Brennstoffzellenmembran gleichen Typs außerhalb der Zelle mit dem Laser Löcher gebrannt. Es wurde versucht, ähnliche Bedingungen zu schaffen, wie sie bei

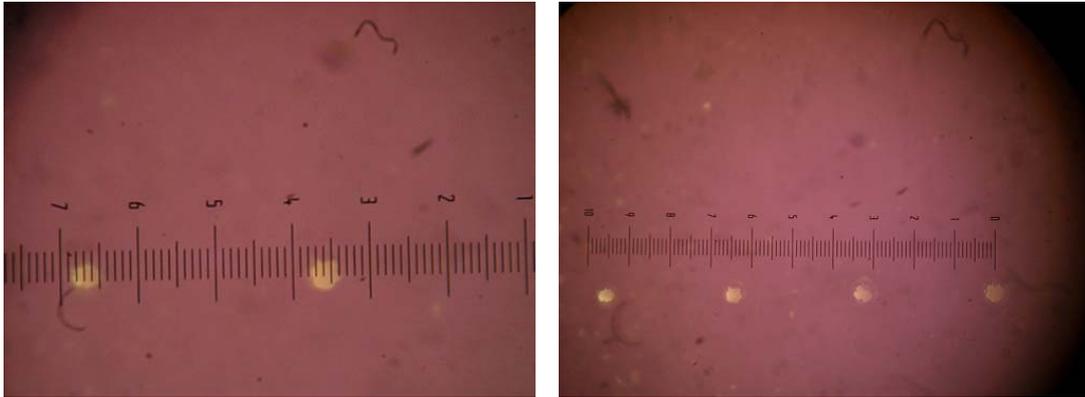


Abbildung 135: Mikroskopaufnahme der mit dem fokussierten Laser (Argonionen-Laser 488nm 2,3W) gebrannten Löcher in Brennstoffzellenmembran. 500fache Vergrößerung. (Leitz Metallux / Objektiv: Leitz 5X, Okular 10x Brille mit Strichplatte \Rightarrow 500fache Vergrößerung)

der Defekterzeugung vorherrschten. Dazu wurde die Membran am Mikroskopaufbau mit Laserlicht einer Ausgangslaserleistung von 2,3 W bestrahlt. In den Versuchen wurde das fokussierte Laserlicht mit unterschiedlichen Zeiten auf die Brennstoffzellenmembran eingestrahlt. Es wurden kreisrunde Löcher erhalten, wie sie in Abbildung 135 gezeigt sind. Diese Löcher wurden mit Hilfe des Okularmikrometers am Auflichtmikroskop vermessen. 1 Unterskalenstrich entspricht bei einer 500fachen Vergrößerung einer Strecke von $50 \mu\text{m}$. Die Löcher hatten demnach innerhalb einer Abweichung von $\pm 50 \mu\text{m}$ einen Durchmesser von $250 \mu\text{m}$, unabhängig von der Länge der Einwirkzeit.

Wenn der Anfangsdurchmesser des in der Brennstoffzelle gebildeten Defektes ungefähr $250 \mu\text{m}$ betrug, so muss sich der Defekt nach der Entstehung bis zur ersten Messung um die drei bis vierfache Fläche vergrößert haben.

7.2.6 Messungen der lokalen Temperatur am Defekt

Wie schon im vorangegangenen Abschnitt erwähnt, wurde auf der Anode Signale von Stickstoff und Sauerstoff erhalten, sobald ein Luftfluss an der Kathode anlag. Es wurden jedoch während der Messungen keine Signale von Wasserstoff gemessen. Das Fehlen eines Wasserstoffsignals deutet darauf hin, dass der Wasserstoff katalytisch verbrannt wurde. Da in den Raman-Spektren keine Wasserstoffsignale gefunden wurden, findet die katalytische Verbrennung nicht direkt an der Messstelle statt, sondern aller Wahrscheinlichkeit nach innerhalb der Anode.

In diesem Falle würde sich das Loch während der Messung nicht vergrößern, da die Hitze der katalytischen Verbrennung nicht direkt am Loch verortet wäre. Dennoch wird über den Verlauf der Messungen eine Vergrößerung des Durchtritts von Luft beobachtet, die damit begründet wurde, dass die Fläche des Loches sich zwischen den Messungen vergrößert haben muss. Damit sich das Loch während der Messung vergrößert hat, muss die katalytische Verbrennung aber direkt am Defekt erfolgt sein.

Die Auflösung dieses Widerspruches ergibt eine Messung bei abgeschaltetem kathodischem Luftfluss.

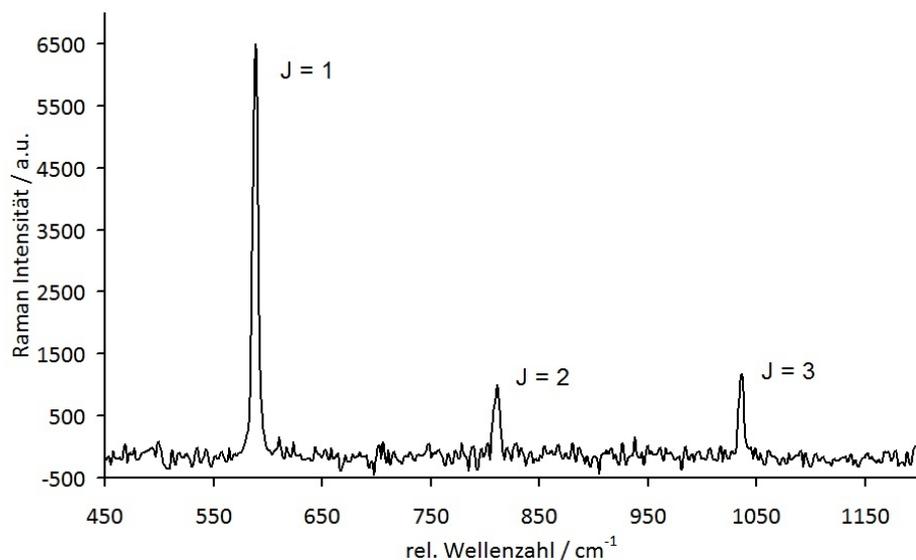


Abbildung 136: Beispiel eines Raman-Rotationsspektrums, aufgenommen bei 64°C Zelltemperatur und einem H₂-Fluß von 60nl/min

Unter diesen Bedingungen wird neben dem üblichen Schwingungssignal des Wasserstoffs bei 4156 cm⁻¹ auch ein Raman-Rotationsspektrum (Abbildung 136) beobachten. Die reinen Rotationsübergänge des S-Zweiges werden, wie in Abschnitt 3.7 beschrieben, nach der Temperatur des Gases unterschiedlich besetzt.

Tabelle 14: Gemessene Rotationsübergänge des Wasserstoffs, beginnend ab 400 cm⁻¹ *Werte nach Veirs & Rosenblatt⁹⁰

		Rotations-Übergang Zuordnung	Messwert/ cm ⁻¹	Literatur* / cm ⁻¹
H ₂	S ₁	J=1 → J=3	583	587,1
H ₂	S ₂	J=2 → J=4	807	814,5
H ₂	S ₃	J=3 → J=5	1031	1034,7

Die gemessenen Übergänge sind nach Veirs & Rosenblatt⁹⁰ zugeordnet worden. In Tabelle 14 sind die Messwerte neben den Literaturwerten zusammengefasst. Das Erscheinen von Rotationsübergängen im Raman-Spektrum des Wasserstoffs erlaubt, die Temperatur in dem Anodenraum abzuschätzen. Zur Abschätzung der Temperatur wird von der Boltzmann-Verteilung, welche die temperaturabhängige Besetzung gequantelter Zustände angibt, ausgegangen. Im Modell des starren Rotators beschreibt N_J die Anzahl der Moleküle im Rotationszustand der Quantenzahl J , N die Gesamtzahl aller Teilchen. Daraus ergibt sich mit der Rotationsenergie E_{rot} eines zweiatomigen Moleküls mit $E_{rot} = B \cdot hc \cdot J(J+1)$ folgendes Verhältnis:

$$\frac{N_J}{N} = (2J+1) \cdot \exp\left(-\frac{BhcJ(J+1)}{kT}\right) \quad (77)$$

B: Rotationskonstante des Moleküls, h: Plancksches Wirkungsquantum, k: Boltzmannkonstante, c: Lichtgeschwindigkeit, T: absolute Temperatur

Da die Raman-Intensität linear von der Konzentration der bestrahlten Teilchen abhängt, ist die Stoke-Intensität einer Raman-Rotationsbande proportional zur Teilchenkonzentration des jeweiligen Ausgangszustandes des Raman-Übergangs. Aus der Verhältnisbildung zweier Stoke-Intensitäten kann man dann unter Verwendung von Gleichung (77) die Temperatur im Anodenraum bestimmen. Bei der Wahl der Übergänge ist man bei hochsymmetrischen Molekülen zusätzlich die das statistische Gewicht des Kernspins berücksichtigen. Aus diesem Grunde wird das Verhältnis der beiden ungeraden Zustände S_1 und S_3 für die Temperaturbestimmung gebildet. In Abbildung 137 zeigt die Übereinstimmung zwischen den aus den Rotation-Raman-Spektren gewonnenen Temperaturen und den tatsächlichen Zelltemperaturen.

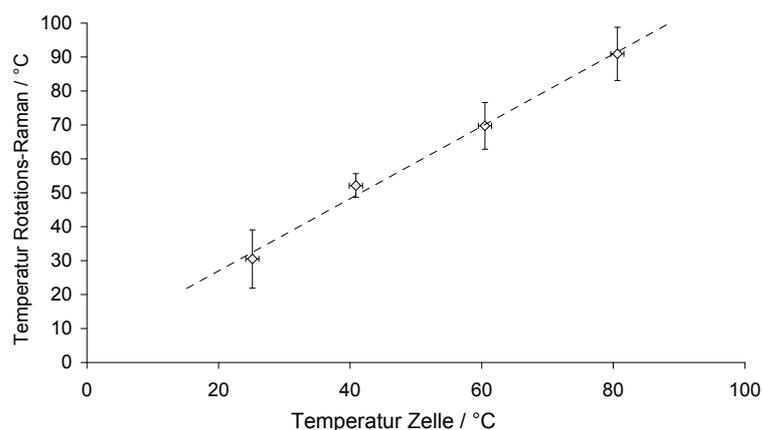


Abbildung 137: Gastemperatur von Wasserstoff gemessen mit Rotations-Raman gegen die Zelltemperatur

Unter Verwendung dieser Methode wurde die Temperatur zu 98°C errechnet. Da die Messungen in der Umgebung des Loches erfolgten, entspricht dieser Wert der Umgebungstemperatur des Defektes bei abgeschaltetem Luftstrom.

7.2.7 Abschließende Betrachtungen

Über die Auswirkungen von Membrandefekten auf die Zelleistung ist wenig bekannt. Weber⁹¹ hat in seiner Arbeit über die Modellierung von Membrandefekten die Strom-Spannungs-Charakteristika von Zellen mit Membrandefekten berechnet. Je nach Größe und Lage im Mäanderweg hatten die Defekte unterschiedlichen Einfluss auf die Stromstärke. Bei Defekten nahe am Mäanderausgang fiel nach seinen Berechnungen der Einfluss auf die Gesamtstromstärke gering aus.

Normalerweise macht sich ein Membrandefekt in einer verminderten Zelleistung bemerkbar. In der verwendeten Miniaturbrennstoffzelle des Mikroskopaufbaus führte die Defektbildung hingegen zu einer verbesserten Strom-Spannungs-Charakteristik (Abbildung 138). Die abweichende Strom-Spannungscharakteristik der Miniaturbrennstoffzelle ist auf den besonderen Aufbau des verwendeten Flussfeldes zurückzuführen. Durch den segmentierten Aufbau des Flussfeldes steht trotz Defektes noch eine intakte Hälfte für den elektrochemischen Umsatz zur Verfügung. Da die Zelle nicht extern befeuchtet wird, sorgt die katalytische Verbrennung am Defekt für eine interne Befeuchtung und Erwärmung der Zelle und verbessert so die Leistung der unbeschädigten Hälfte.

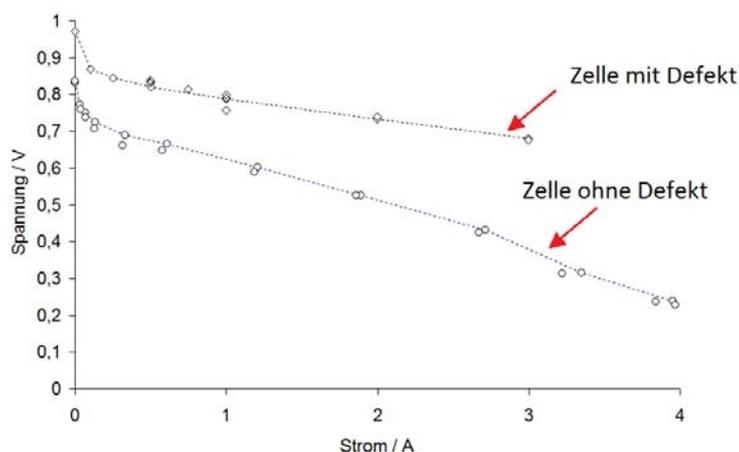


Abbildung 138: Strom-Spannungs-Charakteristik der Miniaturbrennstoffzelle mit und ohne Membrandefekt, Wasserstoff-Fluss Anode: 60 nml min⁻¹; Luft-Fluss Kathode: 200 nml min⁻¹; gemessen ohne externe Befeuchtung.

Die verbesserte Strom-Spannungs-Charakteristik der Miniaturbrennstoffzelle zeigt, dass ein Membrandefekt nicht zwangsläufig an der verringerten Zelleistung erkannt werden kann.

In einem technischen Brennstoffzellenstapel, in dem mehrere Wasserstoffkanäle parallel verlaufen, liegen ähnliche Verhältnisse vor wie bei der Parallel-Mäander der Miniaturbrennstoffzelle. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass es in technischen Systemen zu ähnlichen Effekten wie in der Miniaturbrennstoffzelle kommen kann. Einbußen der Leistung würden dann in solchen Systemen nach Auftreten des Membrandefektes ebenfalls nicht registriert werden.

Eine fortwährende katalytische Verbrennung würde aber auf Dauer zu thermischen Stress an der Membran führen. Die Bildung von Peroxiden⁹² und peroxidischen Radikalen als Produkte der katalytischen Verbrennung innerhalb der Membran greifen die chemische Struktur des Membranpolymers an. Als Folge der Beanspruchung kommt es zu einer fortschreitenden Degradation der Membran bis hin zum technischen Versagen.

Die Raman-spektroskopischen Untersuchungen der Membrandefekte können einen Beitrag leisten, solche Schäden zu vermeiden. Denkbar wäre zum Beispiel eine Stickstoffdetektion auf der Anode, die eventuelle Schäden der Membran anzeigt. Ein anderes Beispiel wäre eine schonende Abschaltprozedur für Brennstoffzellen. Ein rasches Spülen des Anodenmäanders mit Luft nach Beendigung des Zellbetriebes könnte zum Beispiel, wie im Abschnitt 7.2.6 ausgeführt der Vergrößerung von bestehenden Membrandefekten vorbeugen.

8. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde die Raman-Spektroskopie auf die Gasetektion in Brennstoffzellen erstmalig angewendet. Der Vorteil diese Art der Spektroskopie liegt in der Möglichkeit sämtliche in der Brennstoffzelle vorkommenden Gase zu erfassen.

Für die Optimierung des Brennstoffzellenbetriebes sind die Wasserflüsse innerhalb der Membran entscheidend, denn sie bestimmen den ionischen Transport. Mit der Ermittlung der lokalen relativen Feuchte im Gaskanal, welche im Abschnitt 5.3 behandelt wurde, besteht die Möglichkeit durch das Sorptionsgleichgewicht zu Aussagen über den Wasserhaushalt zu gelangen. Zum Beispiel kann über die Messung der relativen Feuchte der Permeationsfluss durch eine Membran bestimmt werden. Diese Messung wurde in Abschnitt 6.1 beispielhaft an einer GoreTM-Membran durchgeführt. Die Änderung des Permeationsvermögens unter Last kann Aufschluss über die elektro-osmotische Verschleppung von Wasser geben. Dies wurde ebenfalls in Abschnitt 6.1 behandelt.

Mit der Miniaturbrennstoffzelle konnte nur ein einzelner Messpunkt in der Mitte des Mäanders vermessen werden. Dort ist die Verschleppung aber aufgrund der geringen Stromdichte und der hohen Rückdiffusion gering. Aus diesem Grund war

die elektro-osmotischen Verschleppung mit dieser Anordnung nicht messbar. Zukünftige Untersuchungen mit einer Zelle mit einem größeren Beobachtungsfenster könnten aber die räumliche Verteilung der Schleppestrome auflösen. Die Voraussetzungen dafür wurden in dieser Arbeit geschaffen.

Hinweise über den Einfluss der Verschleppung auf den Zellbetrieb liefern die Messergebnisse mit dem Multifaseraufbau. Der Vergleich zwischen den Raman-Messungen des Wasserstoffgehaltes und den theoretischen Umsätzen, die in Abschnitt 6.3 aus den lokalen Stromdichten ermittelt wurden, zeigten Abweichungen am Mäanderanfang. Die Abweichungen konnten mit der elektro-osmotischen Verschleppung gedeutet werden. Der Effekt verschiedener Eingangsbefeuchtungen auf den Wasserhaushalt wurde ebenfalls mit dem Multifaseraufbau (Abschnitt 6.4) untersucht. Die Ergebnisse wurden mit den Wassergehalten der Membran verglichen, welche aus den Ohm'schen Anteilen von Impedanzmessungen ermittelt wurden. Aufgrund der geringen Anzahl an aussagekräftigen Messstellen konnte die Raman-Messung aber allenfalls lokale Trends der Feuchte ermitteln. Eine verbesserte und gleichmäßigere Einkopplung des Laserlichtes (Abschnitt 4.2.3) wird in Zukunft ermöglichen, den Wassergehalt an allen Messstellen zu verfolgen. Neue Ansätze für die Einkopplung sind in unserer Arbeitsgruppe bereits in Planung.

Eine Oszillation aufgrund von Kondensation im Zugangsschlauch wurde ebenfalls untersucht und aus den Ergebnissen die bestehenden Modelle für Oszillationen um ein weiteres ergänzt.

Im letzten Abschnitt wurde der Durchtritt von kathodischer Luft durch einen Membrandefekt behandelt. Die Messungen in diesem Abschnitt demonstrieren, dass die in-situ Raman-Spektroskopie nicht ausschließlich für die Bestimmung der lokalen relativen Feuchte eingesetzt werden kann. Auch die Durchtritte von Kathodengasen können mit dieser Methode bestimmt werden. In diesen Messungen wurde zusätzlich aus dem Raman-Rotationssignal des Wasserstoffs die lokale Gastemperatur ermittelt.

Diese Möglichkeit kann in der Zukunft neue Anwendungen eröffnen, da mit einer einzigen Messung gleichzeitig die Temperatur der Gasmischung, der Wasserstoffgehalt sowie der Gehalt an gasförmigem Wasser bestimmt werden könnte. Die lokale Feuchte könnte allein durch die Aufnahme eines einzigen Raman-Spektrums erhalten werden. Die in dieser Arbeit erfolgten Untersuchungen könnten damit die Grundlage für die Entwicklung eines neuen Raman-Feuchtesensors für Brennstoffzellen sein.

Literaturverzeichnis

1. Bettermann, H. & Fischer, P. On-line in-situ Diagnostics of Processes within PEM Fuel Cells by Raman Spectroscopy. *Proceedings of the ASME 2010 Eighth International Fuel Cell Science, Engineering and Technology Conference* 33320(2010).
2. Basu, S. et al. In Situ Optical Diagnostics for Measurements of Water Vapor Partial Pressure in a PEM Fuel Cell. *Journal of Fuel Cell Science and Technology* **3**, 1(2006).
3. Basu, S. et al. In situ simultaneous measurements of temperature and water partial pressure in a PEM fuel cell under steady state and dynamic cycling. *Journal of Power Sources* **159**, 987-994(2006).
4. Schuler, G. a, Wokaun, A. & Büchi, F.N. Local online gas analysis in PEFC using tracer gas concepts. *Journal of Power Sources* **195**, 1647-1656(2010).
5. Cleghorn, S.J.C. et al. A printed circuit board approach to measuring current distribution in a fuel cell. *Journal of Applied Electrochemistry* **28**, 663-672(1998).
6. Brett, D.J.L. et al. Localized impedance measurements along a single channel of a solid polymer fuel cell. *Electrochemical and Solid State Letters* **6**, A63-A69(2003).
7. Hakenjos, A. & Hebling, C. Spatially resolved measurement of PEM fuel cells. *Journal of Power Sources* **145**, 307-318(2005).
8. Kurzweil, P. *Brennstoffzellentechnik - Grundlagen, Komponenten, Systeme, Anwendungen*. (Friedr. Vieweg & Sohn Verlag: Wiesbaden, 2003).
9. Mahadevan, K. et al. 2010. Economic Analysis of Stationary Fuel Cell Systems. *DOE Annual Peer Review* (2010).
10. Wendt, H. Stationäre Brennstoffzellen - Stand der Entwicklung, Kostensituation, Marktaussichten. *BWK* **58**, 46-50(2006).
11. Borup, R. et al. Scientific aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation. *Chemical reviews* **107**, 3904-51(2007).
12. Larminie, J. & Dicks, A. *Fuel Cell Systems Explained*. 400(Whiley & Sons Ltd: Chinchester, 2003).
13. Oh, H. et al. On-line mass spectrometry study of carbon corrosion in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Electrochemistry Communications* **10**, 1048-1051(2008).
14. Cheng, X. et al. Investigation of platinum utilization and morphology in catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Power Sources* **75-81**(1999).
15. Kumpulainen, H. et al. Characterization of Pt-based catalyst materials by voltammetric techniques. *Journal of Power Sources* **118**, 325-333(2003).
16. Cindrella, L. et al. Gas diffusion layer for proton exchange membrane fuel cells—A review. *Journal of Power Sources* **194**, 146-160(2009).

17. Pasaogullari, U. & Wang, C.Y. Liquid Water Transport in Gas Diffusion Layer of Polymer Electrolyte Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society* **151**, A399(2004).
18. Wilson, M. & Gottesfeld, S. High performance catalysed membranes of ultra-low Pt loadings for polymer electrolyte fuel cells. *Journal of the Electrochemical Society* **139**, L28-L30(1992).
19. Giorgi, L. et al. Influence of the PTFE content in the diffusion layer of low-PT loading electrodes for polymer electrolyte fuel cells. *Electrochimica Acta* **43**, 3675-3680(1998).
20. Bevers, D., Wagner, N. & VonBradtker, M. Innovative production procedure for low cost PEFC electrodes and electrode/membrane structures. *International Journal of Hydrogen Energy* **23**, 57-63(1998).
21. Ralph, T.R. et al. Low cost electrodes for proton exchange membrane fuel cells. *Journal of the Electrochemical Society* **144**, 3845-3857(1997).
22. Mishra, V., Yang, F. & Pitchumani, R. Measurement and Prediction of Electrical Contact Resistance Between Gas Diffusion Layers and Bipolar Plate for Applications to PEM Fuel Cells. *Journal of Fuel Cell Science and Technology* **1**, 2(2004).
23. Zhang, J. et al. PEM fuel cell open circuit voltage (OCV) in the temperature range of 23°C to 120°C. *Journal of Power Sources* **163**, 532-537(2006).
24. Peighambari, S.J., Rowshanzamir, S. & Amjadi, M. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy* **35**, 9349-9384(2010).
25. Ma, C. An investigation of proton conduction in select PEMs and reaction layer interfaces-designed for elevated temperature operation. *Journal of Membrane Science* **219**, 123-136(2003).
26. Choi, P., Jalani, N.H. & Datta, R. Thermodynamics and Proton Transport in Nafion. *Journal of The Electrochemical Society* **152**, E84(2005).
27. Slade, S. et al. Ionic Conductivity of an Extruded Nafion 1100 EW Series of Membranes. *Journal of The Electrochemical Society* **149**, A1556(2002).
28. Kusoglu, A. et al. Mechanical response of fuel cell membranes subjected to a hygro-thermal cycle. *Journal of Power Sources* **161**, 987-996(2006).
29. Collette, F.M. et al. Hygrothermal aging of Nafion®. *Journal of Membrane Science* **330**, 21-29(2009).
30. Thampan, T.M. Design and Development of Higher Temperature Membranes for PEM Fuel Cells. 149(2003).
31. Cleghorn, S., Kolde, J. & Liu, W. Catalyst coated composite membranes. *Handbook of Fuel Cells - Fundamentals, technology and Applications* (2003).
32. Tsou, Y.-M. Hydrogen Diffusion, Solubility, and Water Uptake in Dows Short-Side-Chain Perfluorocarbon Membranes. *Journal of The Electrochemical Society* **139**, 1913(1992).
33. Yoshida, N. et al. Characterization of Flemion S membranes for PEFC. *Electrochimica Acta* **43**, 3749-3754(1998).

34. Takata, H. et al. Adsorption properties of water vapor on sulfonated perfluoropolymer membranes. *International Journal of Hydrogen Energy* **32**, 371-379(2007).
35. Mauritz, K. a & Moore, R.B. State of understanding of nafion. *Chemical reviews* **104**, 4535-85(2004).
36. Syty, A. Dissolution of Perfluorinated Ion Containing Polymers. *Analytical Chemistry* **54**, 1639-1641(1982).
37. Curtin, D. Advanced materials for improved PEMFC performance and life. *Journal of Power Sources* **131**, 41-48(2004).
38. Kreuer, K.D. On the development of proton conducting materials for technological applications. *Solid State Ionics* **97**, 1-15(1997).
39. Hsua, W.Y. & Gierke, T.D. Ion transport and clustering in nafion perfluorinated membranes. *Journal of Membrane Science* **13**, 307-326(1983).
40. Yeager, H.L. Cation and Water Diffusion in Nafion Ion Exchange Membranes: Influence of Polymer Structure. *Journal of The Electrochemical Society* **128**, 1880(1981).
41. Rubatat, L., Gebel, G. & Diat, O. Fibrillar Structure of Nafion: Matching Fourier and Real Space Studies of Corresponding Films and Solutions. *Macromolecules* **37**, 7772-7783(2004).
42. Schmidt-Rohr, K. & Chen, Q. Parallel cylindrical water nanochannels in Nafion fuel-cell membranes. *Nature materials* **7**, 75-83(2008).
43. Weber, A.Z. & Newman, J. Transport in Polymer-Electrolyte Membranes. *Journal of The Electrochemical Society* **150**, A1008(2003).
44. Gruger, A. et al. Nanostructure of Nafion® membranes at different states of hydration An IR and Raman study. *Vibrational Spectroscopy* **26**, 215-225(2001).
45. Paddison, S.J. & Promislow, K.S. *Device and Materials Modeling in PEM Fuel Cells. Topics in Applied Physics* **113**, (Springer New York: New York, NY, 2009).
46. Fimrite, J.A. Transport Phenomena in Polymer Electrolyte Membranes. 126(2002).
47. Fimrite, J.A., Struchtrup, H. & Djilali, N. Transport Phenomena in Polymer Electrolyte Membranes. *Journal of The Electrochemical Society* **152**, A1804(2005).
48. Wesselingh, J.A. & R., K. *Mass Transfer in Multicomponent Mixtures*. (Groningen, 2000).at <<http://www.vssd.nl/hlf/d004.htm>>
49. Vallieres, C. et al. On Schroeder's paradox. *Journal of Membrane Science* **278**, 357-364(2006).
50. Schroeder, P. von Über die Erstarrungs- und Quelleigenschaften von Gelatine. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **45**, 75-117(1903).
51. Meier, F. & Eigenberger, G. Modellierung und Simulation der H₂-PEM-Brennstoffzelle *. *Chemie Ingenieur Technik* **76**, 276-279(2004).

52. Zawodzinski, T.A.J. et al. Characterisation of polymer electrolytes for fuel cell applications.
53. Bass, M. & Freger, V. An experimental study of Schroeder's paradox in Nafion and Dowex polymer electrolytes. *Desalination* **199**, 277-279(2006).
54. Bass, M. & Freger, V. Hydration of Nafion and Dowex in liquid and vapor environment: Schroeder's paradox and microstructure. *Polymer* **49**, 497-506(2008).
55. Jeck, S., Scharfer, P. & Kind, M. Absence of Schroeder's paradox: Experimental evidence for water-swollen Nafion® membranes. *Journal of Membrane Science* (2011).doi:10.1016/j.memsci.2011.02.036
56. Onishi, L.M., Prausnitz, J.M. & Newman, J. Water-Nafion equilibria. absence of Schroeder's paradox. *The journal of physical chemistry. B* **111**, 10166-73(2007).
57. Zawodzinski, T.A.J. et al. A comparative Study of Water Uptake By and Transport Through Ionomeric Fuel Cell Membranes. *Journal of the Electrochemical Society* **140**, 1981-1985(1993).
58. Thampan, T. et al. Modeling of Conductive Transport in Proton-Exchange Membranes for Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society* **147**, 3242(2000).
59. Dai, W. et al. A review on water balance in the membrane electrode assembly of proton exchange membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy* 1-18(2009).doi:10.1016/j.ijhydene.2009.09.017
60. Bernardi, D.M. & Verbrugge, M.W. A Mathematical Model of the Solid-Polymer-Electrolyte Fuel Cell. *Journal of the Electrochemical Society* **139**, 2477-2491(1992).
61. Schlögl, R. Membrane Permeation in Systems far from Equilibrium. *Berichte der Bunsengesellschaft* **70**, 400-414(1966).
62. Springer, T.E., Zawodzinski, T.A.J. & Gottesfeld, S. Polymer Electrolyte Fuel-Cell Model. *Journal of the Electrochemical Society* **138**, 2334-2342(1991).
63. Zawodzinski, T.A. et al. The Water Content Dependence Electro-Osmotic Drag in Proton-Conducting Polymer Electrolytes. *Electrochimica Acta* **40**, 297-302(1995).
64. Fuller, T.F. & Newman, J. Experimental Determination of the Transport Number of Water in Nafion 117 Membranes. *Journal of the Electrochemical Society* **139**, 1332-1337(1992).
65. Brandmüller, J. & Moser, H. Einführung in die Ramanspektroskopie (Band 70). *Wissenschaftliche Forschungsberichte (Naturwissenschaftliche Reihe)* 515(1962).
66. Placzek, G. Rayleigh-Streuung und Ramaneffekt. *Handbuch der Radiologie* (1934).
67. Brown, J. & Carrington, A. *Rotational Spectroscopy of Diatomic Molecules*. (Cambridge University Press: 2003).

68. Kroto, H.W. *Molecular Rotation Spectra*. 311(Dover Publications Inc: New York, 1992).
69. Gardiner, D.J. [Hrsg] & Bowley, H.J. *Practical Raman Spectroscopy*. 157(Springer-Verlag: Berlin, 1989).
70. Lewis Ford, A. & Browne, J.C. Rayleigh And Raman Cross Sections For The Hydrogen Molecule. *Atomic Data* **5**, 305-313(1973).
71. Ogilvie, J.F. *The Vibrational and Rotational Spectrometry of Diatomic Molecules*. 448(Academic Press: San Diego, 1998).
72. Weber, A. *Topics in Current Physics - Raman Spectroscopy of Gases and Liquids*. 318(Springer-Verlag: New York, 1979).
73. Bribes, J.L. et al. Raman band contours for water vapor as a function of temperature. *Applied Physics Letters* **28**, 336-337(1976).
74. 3.v1 and vMurphy, W.F. The rovibrational Raman Spectrum of water vapour *Molecular Physics* **36**, 727-732(1978).
75. Craig, N.C. & Levin, I.W. Calibrating Raman Spectrometer with Plasma Lines from Argon Ion Laser. *Applied Spectroscopy* **33**, 475-476(1979).
76. Barden, S.C., Arns, J.A. & Colburn, W.S. Volume-Phase holographic gratings and their potential for astronomical applications. *Proceedings of the Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE)* (1998).
77. Voelkel, R. & Weible, K.J. Laser Beam Homogenizing: Limitations and Constraintstle. *Proceedings of the Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE)* (2008).
78. Schulze, M. et al. Segmented cells as tool for development of fuel cells and error prevention/prediagnostic in fuel cell stacks. *Journal of Power Sources* **173**, 19-27(2007).
79. Keenan, J.K. et al. *Steam Tables, Thermodynamic Properties of Water including Vapor, liquid, and solid phase*. (Wiley: New York, 1978).
80. Danichkin, S.A. et al. Raman Scattering Parameters For Gas Molecules (Survey). *Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii* **35**, 581-591(1981).
81. Fenner, W.R. et al. Raman Cross-Section of some simple Gases. *J. Opt. Soc. Am.* **63**, 73-77(1973).
82. H₂ - Wassertstoff. *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*
83. Sonntag, D. & Heinze, D. *Sättigungsdampfdruck – und Sättigungsdampfdruckdichtetafeln für Wasser und Eis*. (VEB Deutscher Verlag der Grundstoffindustrie: Leipzig, 1982).
84. Majsztrik, P. et al. Water sorption, desorption and transport in Nafion membranes. *Journal of Membrane Science* **301**, 93-106(2007).
85. Majsztrik, P., Bocarsly, A. & Benziger, J. Water permeation through Nafion membranes: the role of water activity. *The journal of physical chemistry. B* **112**, 16280-9(2008).
86. Majsztrik, P.W. Mechanical And Transpot Properties Of Nafion For PEM Fuel Cells; Temperature And Hydration Effects. 235(2008).

87. Pisani, L. et al. An analytical model for the conductivity of polymeric sulfonated membranes. *Solid State Ionics* **179**, 465-476(2008).
88. Atkins, J. Large-scale current fluctuations in PEM fuel cells operating with reduced feed stream humidification. *Journal of Power Sources* **128**, 201-207(2004).
89. Sanchez, D.G. et al. Oscillations of PEM fuel cells at low cathode humidification. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **649**, 219-231(2010).
90. Veirs, D.K. & Rosenblatt, G.M. Raman Line Positions in Molecular Hydrogen: H₂, HD, HT, D₂, DT, and T₂. *Journal of Molecular Spectroscopy* **121**, 401-419(1987).
91. Weber, A.Z. Gas-Crossover and Membrane-Pinhole Effects in Polymer-Electrolyte Fuel Cells. *Journal of the Electrochemical Society* **155**, B521-B531(2008).
92. Liu, W. & Zuckerbrod, D. In Situ Detection of Hydrogen Peroxide in PEM Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society* **152**, 1165-1170(2005).

Tabellarischer Lebenslauf Peter Fischer

- 1975 Geboren in Düsseldorf
- 1983-1986 Katholische Grundschule in Düsseldorf Niederkassel,
1986-1995 Comenius Gymnasium in Düsseldorf, Abitur
- 1994 Teilnahme am 26. Dr. Bessie F. Lawrence International Summer Science Institute, Weizmann Institute of Science, Rehovot, Israel
- 1995-1996 Zivildienst in einem Behindertenwohnheim der Lebenshilfe
- WS 1996/97 Beginn des Chemie-Studium an der Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf
- 1999 Vordiplom, Vorgeschlagen für die Studienstiftung des deutschen Volkes
- 2001-2003 Arbeit als studentische Hilfskraft am Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf, Arbeiten unter anderem am Bau von Versuchs-Reaktoren für die Beschichtung mit Plasma-Polymeren; Bau von Gasmischapparaturen; Bau von Gasmischapparaturen; selbstständige präparative Arbeiten an Haftvermittlern
- 2004-2005 Während des Studiums Anstellung als wissenschaftliche Hilfskraft
Aufgaben unter anderem: Betreuung des Physik-Praktikums für Pharmazeuten, Organisation und Durchführung der Übung zu der Vorlesung „Mathematische Methoden in der Chemie I und II“
- 2005 Diplom Chemie, Universität Düsseldorf
Thema der Diplomarbeit: „Spektroskopische Untersuchungen an Cytochrom C und verwandten Verbindungen“, Gesamtnote 1,9
- 2005-2010 Doktorand und wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut der Physikalischen Chemie I, Arbeitskreis Prof. Dr. Bettermann
- In dieser Zeit von mir betreute Drittmittelprojekte:
- MWF-Projekt des Landes NRW „Entwicklung einer neuen Methode zur in situ-Analyse der Eigenschaften von Brennstoffzellen durch Laserspektroskopische Verfahren“
 - BMBF-Projekt „Online-Diagnostik und Regelung für PEFCs“
 - "Spektroskopische Untersuchungen an Isolierölen“ zusammen mit der Firma nkt- cables
- 2005-2008 Freiwillige Lehrtätigkeit: Durchführung der Übung zu der Vorlesung "Mathematische Methoden in der Chemie I und II"

