



**Photoakustische Untersuchungen zur
Quantifizierung kleiner
Kohlendioxidkonzentrationen bei der
Kohlenstoffkorrosion in PEM-Brennstoffzellen**

Inaugural - Dissertation

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

vorgelegt von

Vitaliy Chmiel
aus Rostow-am-Don

Düsseldorf, November 2023

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

Berichtersteller:

1. Prof. Dr. Michael Schmitt

2. Prof. Dr. Rainer Weinkauff

Tag der mündlichen Prüfung: 13.11.2023

Erklärung

Hiermit versichere ich, Vitaliy Chmiel, dass ich die dieser Dissertation zugrunde liegenden Arbeiten selbstständig und eigenhändig durchgeführt habe. Des Weiteren erkläre ich, dass die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst habe und die benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen deutlich als solche gekennzeichnet habe. Diese Dissertation wurde bisher weder im In- noch Ausland als Prüfungsarbeit vorgelegt.

Ort, Datum

Vitaliy Chmiel

Danksagung

Vor allem möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Bettermann für die umfassende Betreuung und Unterstützung bedanken.

Herrn Prof. Dr. Michael Schmitt danke ich für die freundliche Übernahme des Erstreferats.

Herrn Prof. Dr. Weinkauff danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Vom ganzen Herzen möchte ich mich bei meinen Arbeitskollegenkollegen Thomas Dietzel und Taner Erk bedanken.

Ich bin den Mitarbeitern der Feinmechanik-Werkstatt Herrn Corell Spöringer und Frau Sonja Schiller für die Anfertigung von mehreren Bauteilen, die technischen Aufklärungen und einfach das nette Plaudern sehr dankbar.

Mein besonderer Dank geht an Herrn Dr. Ivan Radev von ZBT Duisburg für die freundliche Unterstützung bei Messungen am Brennstoffzellenteststand.

Ganz besonders möchte ich meiner Familie für Geduld und Unterstützung danken.

Abstract

Fuel cells play a vital role in the emerging hydrogen economy, especially in terms of energy recovery through the conversion of hydrogen into electrical power. The working principle is based on a catalytically induced direct conversion of hydrogen and oxygen into water. During this reaction, the reaction enthalpy is primarily released in the form of electrical energy, with only a small portion being discharged as heat. This aspect makes fuel cells a crucial tool in the quest for efficient and eco-friendly energy systems. The central aim of this study was to develop a photoacoustic measurement cell that accurately measures low carbon dioxide concentrations in the cathode exhaust gas of a Proton Exchange Membrane (PEM) fuel cell, even at high relative humidity. Real-time analysis and detection of CO_2 concentration changes in the low ppm range were made possible by this setup which was developed.

Degradation processes in PEM components were studied, particularly carbon corrosion. The measured CO_2 emissions correlated with electrochemical reactions on the catalyst layer, as proposed by the corrosion model of A. Pandey. This research found that the rate of carbon corrosion was dependent on the platinum content on the catalyst layer of the membrane electrode assembly (MEA). Higher platinum content was associated with higher CO_2 production.

Two commercial MEAs with different platinum contents were tested. The results confirmed the dependency of the carbon corrosion rate on the platinum content on the catalyst layer of the MEA, opening up new avenues for the optimization of PEM fuel cells.

A comprehensive experiment using 40 microphones in a resonator led to valuable insights into sound wave patterns. This information helped develop a robust and sensitive PAS measurement cell, optimal for challenging conditions. Innovative revision of the signal acquisition and processing concept eliminated the need for costly lock-in amplifiers.

The research has shed light on the behavior of sound waves, the role of CO in the aging process of PEM components, and pointed towards more sustainable, cost-effective fuel cell technologies through the use of non-precious metal-based catalysts and graphene-based materials.

Inhaltsverzeichnis

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS.....	IX
1 EINLEITUNG UND MOTIVATION	1
2 THEORETISCHER HINTERGRÜNDE.....	7
2.1 Die PEM-Brennstoffzelle	7
2.1.1 Das Funktionsprinzip	7
2.1.2 Komponenten einer PEM-Brennstoffzelle.....	11
2.2 Degradationsmechanismen von Komponenten einer PEMFC	16
2.2.1 Die Degradation von Nafionmembran	16
2.2.2 Die Degradation der Gasdiffusionsschicht	17
2.2.3 Die Degradation der Bipolarplatte	18
2.2.4 Die Katalysatorschicht: Abbau und Degradation.....	19
2.3 Kohlenstoffkorrosion in PEM-Brennstoffzellen	20
2.3.1 Das Kohlenstoffkorrosionsmodell	20
2.4 Etablierte Methoden zur Überwachung der Kohlenstoff-korrosion in einer PEM-Brennstoffzelle ...	28
2.4.1 Kennlinie (Spannungs-/Stromdichtekurve)	29
2.4.2 Cyclovoltammetrie	30
2.4.3 Impedanzspektroskopie	31
2.4.4 Differentielle elektrochemische Massenspektroskopie	32
2.4.5 CO_2 -Nachweis mit Hilfe der Photoakustischen Spektroskopie (PAS)	33
2.5 Die Photoakustische Spektroskopie (PAS).....	33
2.5.1 Geschichte der Photoakustischen Spektroskopie	33
2.5.2 Theoretische Grundlagen des photoakustischen Effekts	34
2.5.3 Der Einfluss von Temperatur und Feuchte auf die Schallgeschwindigkeit	37
2.5.4 Das Funktionsprinzip der photoakustischen Spektroskopie	39
2.5.5 Schallresonanzen in der Gasabsorptionszelle	44
2.5.6 Technischer Stand der PA-Spektroskopie.....	51
3 AUSWAHL DER LASERWELLENLÄNGE UND LABORTECHNISCHE ENTWICKLUNG EINER PAS-APPARATUR.....	54
3.1 IR-Spektren von CO_2 und Wasser	54
3.1.1 Die Molekülschwingungen des CO_2	55
3.1.2 Molekülschwingungen des Wassers.....	59
3.1.3 Die Wahl eines geeigneten Rotationsschwingungs-überganges des Kohlenstoffdioxids	61
3.2 Geräte und Datenerfassung	64
3.2.1 Laser-Anregungsquellen	64
3.2.2 Mikrofone.....	67
3.2.3 Auswertung der Mikrofon-signale	73
3.2.3.1 Der Lock-In-Verstärker	73
3.2.3.2 Ein Audio-Mischpult zur Signalerfassung in der PAS	76
3.2.4 Auswertungssoftware und Signalverarbeitung mittels Fourier - Analyse	79
3.2.5 Der Laser-Chopper.....	81

3.3 Tests mit Photoakustischen Messzellen	84
3.3.1 Experimente zur Schalldruckverteilung in zylindrischen Zellen	84
3.3.2 Die Entwicklung einer geeigneten PA-Zelle für die Messungen an der Brennstoffzelle	89
3.3.2.1 Der Einfluss von der Temperatur und Luftfeuchte auf die PA-Signalentwicklung	95
3.3.3 Die photoakustische Zelle für die CO_2 -Messung	98
3.3.3.1 Aufbau der Messzelle	98
3.3.3.2 Wahl des passenden Fensters	100
3.3.3.3 Das Resonanzverhalten der neuen Messzelle	101
3.3.3.4 Strömungsverhalten des Gases in der Messzelle	106
4 DURCHFÜHRUNG DER MESSUNGEN AN BRENNSTOFFZELLEN.....	110
4.1 Kopplung der Photoakustik-Apparatur mit dem Brennstoff-zellen-Teststand	110
4.2 Test- und Alterungsprozedur der MEA	112
4.3 Das Bezugspotential.....	114
4.4 Orientierende Messungen.....	116
4.5 Prüfen der Reproduzierbarkeit.....	121
4.6 Versuch einer Kalibrierung der PAS-Messapparatur.....	123
4.7 Vergleichende Messungen an verschiedenen neuen Brennstoffzellen	125
5 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	128
ABBILDUNGSVERZEICHNIS.....	132
LITERATURVERZEICHNIS.....	138

Abkürzungsverzeichnis

ACL	Anode Catalyst Layer
AFM	Rasterkraftmikroskopie, Atomic force microscopy
ASCII	American Standard Code for Information Interchange
ASIC	application-specific integrated circuit
CCL	Cathode Catalyst Layer
CFD	Computational Fluid Dynamics
CL	Katalysatorschicht, engl. Catalyst Layer
COR	Kohlenstoffoxidationsreaktion
dB	Dezibel
DEMS	Differentielle elektrochemischer Massenspektroskopie
DFB-Laser	Distributed Feedback Laser
ECSA	Elektrochemisch-aktive Oberfläche
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
EM	Elektromagnetische Strahlung
Fa	Firma
FFT	Fast Fourier Transformation
FTIR-Spektroskopie	Fourier-transform infrared spectroscopy
GDL	Gas Diffusion Layer, Gas Dffusion Layer
ICR	Interfacial contact resistance
IV-Kurve	Strom-Spannungs-Kurve
MEA	Membrane-electrode-assembly
MEMS	Micro-Electromechanical-Systems
MPL	Macro Porous Layer
NHE	Normal-Wasserstoffelektrode
PAT	Photoakustische Tomographie
PEM	polymer electrolyte membrane
PEMFC	Proton-exchange membrane fuel cell
ppb	Parts per billion
PSD	Phasenselektiver Detektor
PTFE	Polytetrafluoroethylen
PVC	Polyvinylchlorid
Q-Faktor	Qualitätsfaktor
RF	Resonanzfrequenz
RHE	reversible Wasserstoff-Elektrode
RR	Resonatorrohr
SHE	Standard-Wasserstoffelektrode
SMD	surface-mount device
SNR	Signal-to-Noise-Relation
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
STM	Rastertunnelmikroskopie
SUSD	Startup/Shutdown
TED	Turbulente Energiedissipation
TKE	Turbulente kinetische Energie
V-T	Vibration-in-Translation
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie

1 Einleitung und Motivation

Brennstoffzellen können eine wichtige Rolle in der aufstrebenden Wasserstoffwirtschaft spielen, insbesondere im Hinblick auf die effiziente Rückgewinnung von elektrischem Strom in einer Wasserstoff-Brennstoffzelle, das primäre Untersuchungsobjekt dieser Arbeit. In der Zeit, in der überschüssiger Strom aus regenerativen Quellen vorliegt, kann durch Spaltung von Wasser-Molekülen molekularer Wasserstoff gewonnen werden. Dieser sogenannte „grüne Wasserstoff“ kann dann gespeichert und/oder transportiert werden. In einer Brennstoffzelle kann der Wasserstoff dann wieder am gewünschten Ort mit hoher Effizienz in Strom umgewandelt werden (zum Beispiel in einem Elektroauto). Das Funktionsprinzip der PEM-Brennstoffzelle bei der chemischen Reaktion von diesem grünen Wasserstoff mit Luftsauerstoff wieder in Wasser umzuwandeln und dabei Strom zu gewinnen, basiert auf einer katalytisch induzierten Umwandlung in einem komplexen Aufbau. Interessanterweise wird während dieser Reaktion die Reaktionsenthalpie primär in Form von elektrischer Energie freigesetzt und nur ein kleiner Teil als Wärme abgegeben wird. Die hohe Effizienz dieses Strom-Rückgewinnungsprozesses macht Wasserstoff und Wasserstoff-Brennstoffzellen (im Folgenden nur Brennstoffzellen genannt) zu wichtigen Werkzeugen bei der Suche nach effizienten und umweltfreundlichen Energie-Speicher- und Energie-Umwandlungs-Systemen.

Im Vergleich zur herkömmlichen Energieerzeugung mit Verbrennungsmotoren oder Dampfturbinen, die auf der Verbrennung fossiler Brennstoffe basieren und maximal einen Wirkungsgrad von 30-40% besitzen, bietet die Brennstoffzellentechnologie zudem - neben dem Aspekt der „grünen“ Erzeugung des Wasserstoffs - auch bei der Umwandlung in elektrische Energie durch den viel höheren Wirkungsgrad (> 60 %) und deutlich niedrigeren Betriebstemperaturen erhebliche Vorteile.¹

Da zur effizienten Speicherung des gasförmigen Wasserstoffs ein hoher Druck nötig ist (bis 700 Bar) und Wasserstoff leicht entzündlich und explosiv ist, ist aus Sicherheitsgründen ein Einsatz von Wasserstoff-Brennstoffzellen in mobilen Verbrauchern noch in der Entwicklung. Eine Nutzung von Wasserstoff jedoch insbesondere in Bereichen wie der Metall-Herstellung und -Verarbeitung, der Schwerlastindustrie, dem Schienenverkehr und

der Seefahrt ist dagegen zeitnah geplant.² Alle diese Sektoren sind mit der gewaltigen Herausforderung konfrontiert, in der Zukunft ihre Kohlendioxid-Emissionen drastisch zu senken. Dort kann neben der direkten chemischen und thermischen Nutzung von grünem Wasserstoff auch die Anwendung von Brennstoffzellen einen entscheidenden Vorteil bieten.

Im Vergleich zu Batterien, die neben deutlich längeren Ladezeiten (im Vergleich zum Tanken von Wasserstoff) und begrenzter Energiespeicherkapazität sowie auch durch ihr hohes Gewicht in ihrer Verwendung eingeschränkt sind, bieten Brennstoffzellen in manchen Bereichen also sicher eine attraktive Lösung.

Insbesondere die schnelle Betankung mit Wasserstoff könnte ein Schlüsselfaktor für die Verbreitung von Brennstoffzellen sein. Darüber hinaus ermöglichen die Brennstoffzellen eine extrem effiziente und emissionsarme Umwandlung von gespeicherter chemischer in elektrische Energie, was sie zu einer zukunftssträchtigen Technologie im Kampf gegen den Klimawandel macht.

Allerdings gibt es bisher noch bedeutende Probleme, die bisher einer breiten Implementierung von Wasserstoff-Brennstoffzellen im Wege stehen. Eines der größten Probleme ist die relativ kurze Lebensdauer der Brennstoffzellen insbesondere dann, wenn schnelle Lastwechseln durchgeführt werden. Die Alterung der Brennstoffzelle ist auf eine Reihe von irreversiblen Degradationsprozessen in den zwei Pt-haltigen Katalysatorschichten zurückzuführen ist.³ Ein wichtiger Zerstörungsprozess in diesen Schichten ist zum Beispiel der schleichende chemische Abbau des Trägermaterials, in dem die sehr kleinen Katalysatorpartikel eingebettet sind. Die Wahl des Trägermaterials für den Katalysator ist folglich ein entscheidender Faktor für die Konstruktion von langlebigen Brennstoffzellen. Insbesondere wird hier oft auf Kohlenstoff-basierte Materialien zurückgegriffen. Sie sind wegen ihrer hervorragenden elektrischen Leitfähigkeit und ihrer exzellenten Verarbeitbarkeit besonders gut geeignet.

Diese Materialien haben allerdings einen entscheidenden Nachteil: In Anwesenheit von Wasser oxidiert Kohlenstoff bereits bei sehr niedrigen positiven elektrochemischen Potentialen. Zwar läuft dieser Prozess normalerweise mit geringen Geschwindigkeitskonstanten ab, doch es hat sich gezeigt, dass bei schnellen Lastwechseln und einem hohen Wassergehalt in der Brennstoffzelle die Kohlenstoffkorrosion erheblich

zunimmt. Dieser Kohlenstoff-Abbau trägt maßgeblich zu verringerten Betriebsdauern von Brennstoffzellen bis zur nächsten Wartung bei (Austausch der Katalysatorschicht). Wenn man noch berücksichtigt, dass die Wartung von Brennstoffzellen aber wegen ihres miniaturisierten Aufbaus extrem aufwändig ist, und dafür auch wichtige teurere Rohstoffe benötigt werden (z.B. Platin), wird klar, dass der Alterungsprozess der Membran ein zentrales Thema der aktuellen Forschung sein muss.

Wichtig für diese Arbeit ist, dass die irreversible Oxidation der Membran-Kohlenstoffmaterialien zu CO_2 einer der Hauptfaktoren für den Kohlenstoffverlust der Membran und der Elektroden Degradation ist. Diese sog. Kohlenstoffkorrosion gibt also das Maß des Verfalls des Katalysatorträgers und weiterer Membrane-electrode-assembly (MEA) – Einheiten wieder. In dieser Arbeit soll durch einen empfindlichen CO_2 -Nachweis während des Betriebs einer Brennstoffzelle unter verschiedenen Belastungen die Alterung der Membran direkt verfolgt werden.

Natürlich ist der chemische Abbau der Membran selbst nur ein Aspekt der Alterung. Eine sauerstoffgesättigte Umgebung, ein hohes elektrochemisches Potenzial und die Wasserspaltung durch Oberflächenmetalloxidbildungsprozesse beeinträchtigen auch die Stabilität und Funktion der auf der PEM aufgetragenen katalytischen Materialien und sind so eine weitere Ursache für den Verlust der Brennstoffzellenleistung.⁴

Die direkte Echtzeit-Online-Untersuchung der degenerativen Prozesse in Brennstoffzellen unter verschiedenen Last-Bedingungen scheint also sinnvoll, um herauszufinden, i) welche Lastbedingungen nur eine geringe Alterung verursachen, ii) welche Membranen am stabilsten sind und welche geometrischen Dimensionen die Langlebigkeit unterstützen.

Da die Korrosion und die Zerstörung der Carbon-Support-Surface offensichtlich zeitlich und quantitativ mit der Entstehung von Kohlendioxid-Gas direkt gekoppelt sind, ist das Ziel dieser Dissertation das Monitoring der Kohlenstoffkorrosion über in-situ/on-line - Messungen des CO_2 aus dem Kathodenabgas für verschiedene Brennstoffzellen und für verschiedene Betriebsparameter wie z.B. der Last mit wechselnden elektrischen Potentialen. Die empfindliche und hochselektive Bestimmung der Kohlenstoffkorrosion erfolgt durch in-situ/on-line-Messungen des CO_2 mittels der photoakustischen Spektroskopie mit schmal-bandigem infrarotem Licht.

Die photoakustische Spektroskopie wurde durch Alexander Graham Bell erfunden (Zitat fehlt) und hat sich mittlerweile zu einer Standardmethode in vielen Anwendungsbereichen entwickelt. Bei der photoakustischen Spektroskopie wird eine Gasprobe mit einem zeitlich Intensitäts-modulierten Licht (z.B. durch einen Chopper) bestrahlt. Sollten die Gasteilchen die so gepulste elektromagnetische Strahlung absorbieren, wärmt sich die Probe während des Lichtpulses immer auf. Die resultierende periodische Aufwärmung verursacht korrelierte periodische Druckschwankungen also Schallwellen, die mit Hilfe eines Mikrofons aufgenommen werden können. Ist die Lichtquelle nicht zu intensiv, so ist das so entstandene photoakustische Signal direkt proportional zur Ausgangsleistung der Lichtquelle und zur Konzentration des absorbierenden Mediums.

Um bezüglich der detektierbaren CO_2 -Konzentration möglichst empfindlich zu werden, wurden im Rahmen dieser Arbeit mehrere photoakustische Detektionszellen zur Analyse entworfen und ausgetestet. Ein Schlüssel für eine hohe Detektionsempfindlichkeit liegt im Ausnutzen der Resonanzeigenschaften einer photoakustischen Zelle: Die Frequenz der Intensitätsmodulation des Lichtes und eine Resonanzfrequenz der Zelle sollten möglichst übereinstimmen, um eine Amplitudenüberhöhung durch die Resonanzverstärkung zu erhalten. Dafür wurden verschiedene Zellen getestet und eine spezielle akustische Resonanzzelle genau für diese Fragestellung entwickelt und schrittweise auf das obige Messproblem adaptiert. Diese apparative Entwicklung erforderte ein vertieftes Verständnis der zugrunde liegenden akustischen und physikalischen Grundlagen und insbesondere des Resonanzverhaltens der Messzelle und der Empfindlichkeit der Mikrophone. Außerdem wurden neue Komponenten, die - bei gleicher Empfindlichkeit - einen PAS-Aufbau kostengünstiger gestalten, ausgetestet.

Im Vergleich zu den spektroskopischen Alternativen wie FTIR-Spektroskopie (engl. Fourier-transform-infrared spectroscopy), NDIR-Spektroskopie (Non-dispersive-infrared spectroscopy) - und Halbleiter - Gassensoren zeichnet sich die Photoakustik durch die Einsatzfähigkeit unter harschen Anwendungs-Bedingungen wie hohe rel. Feuchte und Temperaturen über $80^\circ C$ aus, wie sie typischerweise beim Brennstoffzellenbetrieb im Abgas herrschen.

Die Anwendung von PAS zur Messung von CO_2 in hochfeuchten Umgebungen stellt allerdings eine komplexe Herausforderung dar. Um eine hohe Selektivität zu erreichen,

wurde mit schmalbandigem IR-Licht eine isoliert liegende Schwingungsbande (asymmetrische Streckschwingung) der CO_2 Moleküle resonant angeregt.

Des Weiteren gab es in Rahmen dieser Arbeit auch technische Fragen zu klären: Kann beispielsweise ein normales Mikrofon anstelle eines Hydrophons auch in hochfeuchten Umgebungen eingesetzt werden? Wie sollten optimale Messzellen für solche extremen Bedingungen entworfen werden? Braucht es spezielle Konstruktionsmerkmale für die Messzelle, wie zum Beispiel bestimmte Zell-Querschnitte oder bestimmte Kanallängen? Und sind zylindrische Formen im Vergleich zu anderen Formen vorteilhaft? Nicht zuletzt stellt sich die Frage, wie das CO_2 am besten für die PAS angeregt werden kann, um eine hohe Selektivität und Empfindlichkeiten für CO_2 bekommen und gleichzeitig die Signalqualität zu optimieren. All diese obigen Fragen zeigen bereits die Komplexität der Aufgabe, die in dieser Arbeit zu lösen war, und weisen auch auf den großen Forschungsbedarf zu diesem Thema hin. Dies gilt insbesondere für die Anwendung der PAS-Methode in hochfeuchten Umgebungen, wie sie insbesondere bei der Untersuchung von Brennstoffzellen unvermeidlich vorhanden ist.

Die Durchführung dieser Untersuchungen war Teil eines von der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e.V (AIF) geförderten Forschungsvorhabens „Quantifizierung kleiner Kohlendioxid-Konzentrationen in feuchten Gasen (IGF FKZ: 17851N)“ in Zusammenarbeit mit dem Zentrum für Brennstoffzellentechnik (ZBT). Das ZBT ist ein Forschungsinstitut in Deutschland, das sich auf die Erforschung und Entwicklung von Brennstoffzellentechnologien spezialisiert hat. Durch diese Zusammenarbeit wurde auf ein breites Spektrum von Fachwissen und Ressourcen zurückgegriffen, was die Qualität und Reichweite der Forschungsergebnisse erhöhte.

Für die Entwicklung der Messmethodik gab es weder im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Bettermann noch in der Literatur keine Ansätze, auf die zurückgegriffen werden konnte.

Die Photoakustikspektroskopie könnte sich – nach weiteren Verbesserungen - in Zukunft als eine überzeugende Alternative in Testständen zur Entwicklung von Membran-Elektroden-Einheiten (MEAs) für PEM-Brennstoffzellen herausstellen. PAS-Geräte sind in der Regel kompakt und relativ einfach zu bedienen, was die Installation und den Betrieb in einem Teststand erleichtert. Darüber hinaus erfordert die PAS-Technik keine

hochspezialisierten technischen Voraussetzungen, was sie zu einer erschwinglichen und zugänglichen Option für viele Forschungs- und Entwicklungsumgebungen macht.

Die in PAS-Experimenten gewonnenen Daten könnten dazu beitragen, das Verständnis der Mechanismen der Kohlenstoffkorrosion zu vertiefen und neue Strategien für die Entwicklung von modifizierten Katalysatormaterialien und die Kontrolle der Partikelgrößen der Katalysatoren zu liefern. Durch die Untersuchung von Proben mit verschiedenen Katalysatormaterialien und -partikelgrößen könnte die PAS dazu beitragen, die Beziehung zwischen diesen Faktoren und der Rate der Kohlenstoffkorrosion zu klären.

2 Theoretischer Hintergründe

2.1 Die PEM-Brennstoffzelle

2.1.1 Das Funktionsprinzip

In der vorliegenden Arbeit wird die CO_2 -Emission des normalen, unvermeidlichen Kohlenstoffkorrosionsprozesses einer Polymer-Elektrolyt-Membran während des Betriebes einer Brennstoffzelle gemessen. Dazu wird das Kohlendioxidgas, das aus dem Kathodenflussfeld der PEM-Brennstoffzelle kommt, wird mittels photoakustischer Spektroskopie analysiert. Zum genaueren Verständnis ist es sinnvoll zunächst die Funktionsweise einer Wasserstoff-PEM-Brennstoffzelle zu erläutern.

Die Reaktion von molekularem Wasserstoff aus einem Speicher mit molekularem Sauerstoff aus der Luft zu Wasser ist das chemische Funktionsgrundprinzip der PEM-Wasserstoff-Brennstoffzelle. Eine PEM-Brennstoffzelle, die mit Wasserstoff betrieben wird, ist eine Niedertemperatur-Brennstoffzelle, die nach dem Prinzip galvanischer Zellen auch einen Strom zur Verfügung stellen kann. Dabei agiert gleichzeitig die Membran als Elektrolyt, als Katalysatorträger und als Trennwand zwischen den Gasen. Die Membran ist so konzipiert, dass sie in der Lage ist, ausschließlich Wasserstoffionen zu leiten, bzw. durchzulassen. Dafür sollte die Membran stets befeuchtet sein. Infolgedessen sollte die Betriebstemperatur der Zelle $100\text{ }^\circ\text{C}$ nicht übersteigen. Zudem sollte auch die Kohlenmonoxid-Konzentration in der Zelle niedrig liegen, da die katalytischen Zentren der Katalysatorschicht bei erhöhtem CO -Gehalt blockiert werden und die eigentlich gewünschte Reaktion zusammenbricht. Dies gilt aber nur für die Hochtemperatur-Brennstoffzellen („Solid Oxide Fuel Cell“ kurz SOFC genannt), die bei bis zu $1000\text{ }^\circ\text{C}$ betrieben werden können.⁵

Die Reaktion von molekularem Wasserstoff, der am Katalysator zu Atomen gespalten wird, mit ebenfalls gespaltenem molekularem Sauerstoff zu Wasser ist das effektive chemische Funktionsgrundprinzip der Brennstoffzelle. Tatsächlich ist der Schlüsseffekt zur Ladungstrennung in der Brennstoffzelle die selektive Diffusion von geladenem H^+ von der Anode durch eine polyfluorierte Membran auf die Kathodenseite. Durch den Stromfluss der zugehörigen Elektronen über den Außenleiter erfolgt ein elektrischer Ladungsausgleich

der Gesamtreaktion. Dieser äußere Elektronenfluss von Anode zu Kathode ermöglicht dabei die Verrichtung von Arbeit. Die zentrale Komponente einer Niedertemperaturbrennstoffzelle ist die MEA (engl. Membrane-electrode-assembly). Die wesentlichen Komponenten der MEA sind zwei leitfähige Elektroden, Katalysatorschichten, makroporöse Schichten (MPL) und zwei Gasdiffusionslagen (GDL) (siehe Abb. 1).

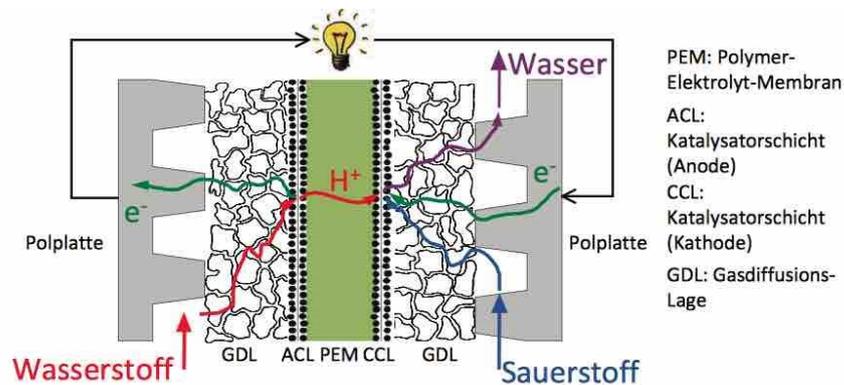
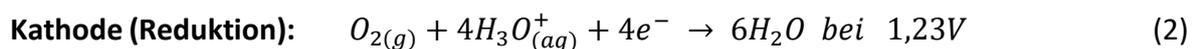
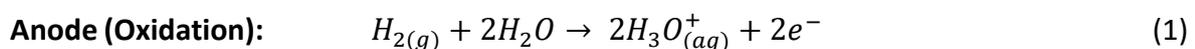
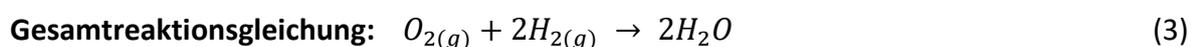


Abb. 1: Die Grundkomponenten und Funktionsweise einer PEM-Brennstoffzelle; ACL (engl.): anode-catalytic-layer; CCL: cathode-catalytic-layer; GDL: gas-diffusion-layer.⁶

Die Reaktionen, die auf den Katalysatorschichten ablaufen, lassen sich auf folgende Weise darstellen:



Wenn der Sauerstoff mit Wasserstoff reagiert, handelt es sich um eine formale Verbrennung bzw. eine kontrollierte Knallgasreaktion. Bei der Reaktion wird die chemisch gebundene Energie in elektrische und thermische Energie umgewandelt.



Die Brennstoffzellenleistung wird durch den Spannungsabfall über der externen Last als Funktion des Stroms durch diese Last bzw. Spannungs-Stromdichte-Kennlinie ausgedrückt. Die Spannung der Zelle ist unter anderem von der Membranstruktur und Temperatur abhängig und liegt idealerweise bei 1,23 V bei $T = 25^\circ$. In der Realität treten Spannungsverluste auf.⁷

Wie bereits erwähnt, entsteht Wärme und elektrische Energie bei der Umsetzung des Wasserstoffs in einer Brennstoffzelle. ⁸ Die Summe dieser Energien wird freie Reaktionsenthalpie ΔG (Gibbs - Energie) genannt. Wäre es möglich, die Energie komplett in die Elektrizität zu übertragen, würde eine Zelle eine sog. thermoneutrale Spannung U_{th} von $1,481V$ produzieren. Die reversible Spannung (auch ideale Spannung genannt) $U_{rev} = 1,23V$ entsteht, wenn es von der freien Reaktionsenthalpie ΔG die freiwerdende ungenutzte Wärmeenergie abgezogen wird. Die theoretische Leerlaufspannung von $1,23V$ wird praktisch nie erreicht, da diverse Spannungsverluste in verschiedenen Bereichen, z.B. wegen einer Reaktionshemmung, auftreten.

In dem elektrokinetischen Bereich treten Spannungsverluste auf, die als Aktivierungsverluste bezeichnet werden können. Sie werden für die Aktivierung der Wasserstoffmoleküle aufgewendet, um die Elektronenabgabe bzw. Protonenentstehung zu ermöglichen.

Die ohmschen Verluste entstehen wegen Kontaktwiderständen bzw. schlechter Leiterkontakte oder einem Spannungsabfall an der Membran. Die Spannungsverluste in dem diffusionskontrollierten Bereich zeigen sich durch eine örtliche Abnahme der Wasserstoff- bzw. Sauerstoff-Konzentrationen. Eine mögliche Folge einer starken Spannungsabnahme ist ein Kurzschluss in der Brennstoffzelle.

Die Leistung einer Brennstoffzelle kann durch den Spannungsabfall über eine externe Last als Funktion des Stroms durch diese Last ausgedrückt werden.

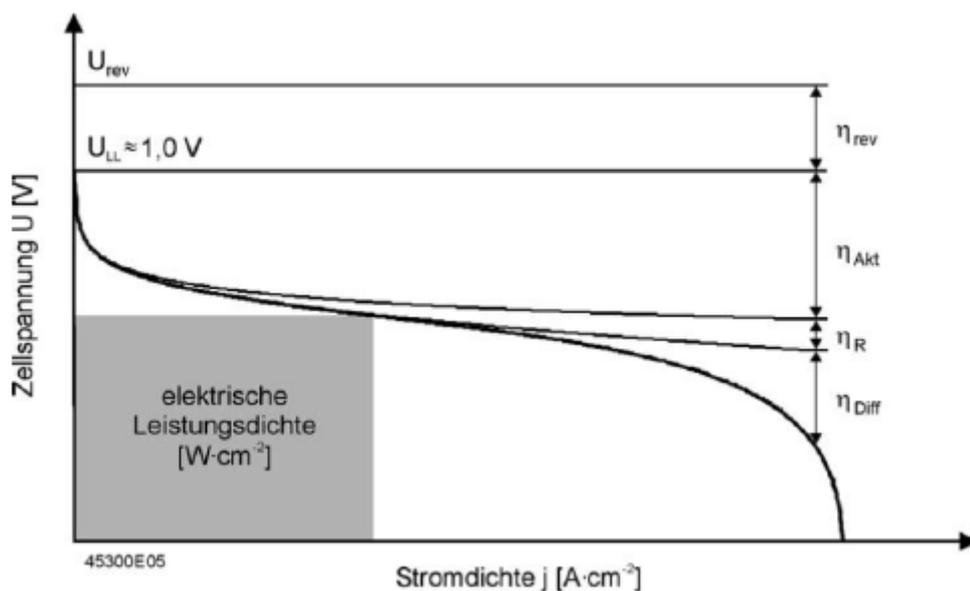


Abb. 2: Beispiel einer U/j -Polarisationskurve in einer Brennstoffzelle.

Anhand einer U/j-Polarisationskurve können unterschiedliche Betriebsmodi einer Brennstoffzelle identifiziert werden. Bei dem unendlichen hohen externen Lastwiderstand bzw. einem offenen Kreislauf fließt kein Strom. D.h., stellt sich ein Reaktionsgleichgewicht ein. Die Spannung weist auf den chemischen Aktivitätsunterschied von Wasserstoff auf der Anode und Kathode hin. Im Falle eines endlichen Lastwiderstandes fließt der Strom zwischen Anode und Kathode. Der Gesamtstrom setzt sich aus dem Elektronenstrom durch den äußeren Stromkreis und dem Ionenstrom, der durch den Elektrolyten fließt, zusammen. Bei großen Lastwiderständen fällt die Spannung mit steigendem Strom schnell ab. Dabei wird der steile anfängliche Abfall durch die Barriere und durch die auftretenden Elektronentransferreaktionen an den Elektroden verursacht. Sollte sich der Lastwiderstand weiter verringern, folgt ein Bereich, bei dem die Spannung nahezu linear mit dem Strom abfällt. Dieser wird als Bereich der ohmschen Polarisierung bezeichnet. Dabei wird der Strom durch den Innenwiderstand des Elektrolyten zum Ionenfluss begrenzt. Der ohmsche Bereich wird im Brennstoffzellenbetrieb angestrebt, da durch einen weiter absinkenden Außenwiderstand der Strom einen Grenzwert erreicht, bei dem der Transport von Reaktanten von den Elektroden zum Elektrolyten sein optimales Tempo erreicht. Dies ist als Konzentrations- oder Massentransfer-Polarisationsbereich bekannt.⁹ Die Polarisationskurve ist nützlich, um die chemisch-physikalischen Eigenschaften des Brennstoffzellenbetriebs zu charakterisieren. Sie ist weiterhin eine wichtige Möglichkeit zum Anzeigen der Strom-Spannungs-Leistungsdaten einer Brennstoffzelle bzw. noch wichtiger für eine strategische Gestaltung und Steuerung des Betriebs einer Brennstoffzelle bzw. eines Brennstoffzellenstapels als Teil eines Stromkreises.¹⁰ Eine Gleichung zur Beschreibung der elektrochemischen Strom-Spannungs-Abhängigkeit ist die Butler-Volmer-Gleichung. Die Gleichung beschreibt die Beziehung zwischen der elektrochemischen Reaktionsrate (Stromdichte) und der Potentialdifferenz ($E - E_{eq}$) dieser Reaktion. Die Potentialdifferenz zum Gleichgewichtspotential wird als Durchtrittsüberspannung bezeichnet. Die Butler-Volmer-Gleichung berücksichtigt die Hin- und Rückreaktionsrate an einer Elektrode in Bezug auf die Stromdichte.

$$j = A \cdot j_0 \cdot \left\{ \exp \left[\frac{\alpha \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \cdot (E - E_{eq}) \right] - \exp \left[\frac{(1 - \alpha) \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \cdot (E - E_{eq}) \right] \right\} \quad (4)$$

Wobei A – aktive Oberfläche, j_0 - Austauschstromdichte, α - Durchtrittsfaktor, z - Ladungszahl, E - Elektrodenpotential, E_{eq} - Gleichgewichtspotential, F - Faraday-Konstante, R -universale Gaskonstante sind.

Die Butler-Volmer-Gleichung ist grundlegend für das Verständnis der galvanischen Abscheidung von Metallen und die Darstellung der Kennlinie von Batterien. ¹¹

2.1.2 Komponenten einer PEM-Brennstoffzelle

Wie aus der Abbildung 1 hervorgeht, besteht eine PEM-Brennstoffzelle aus folgenden Komponenten: Membran, Katalysatorschicht, Gasdiffusionsschicht und Bipolarplatte. Eine Membran ist ein sog. Protonenaustauscher, der weitgehend aus perfluorierten Kohlenwasserstoffen mit fest angebondenen Sulfonsäuregruppen besteht, auch Nafion[®] genannt. Die Perfluorsulfonsäure (PFSA)-Membranen werden für die Technik der PEM-Brennstoffzellen häufig verwendet. Sie sind typischerweise nicht dicker als 25-30 μm und zeichnen sich durch eine relativ hohe Protonenleitfähigkeit bei niedriger Temperatur aus (siehe Abb.3).

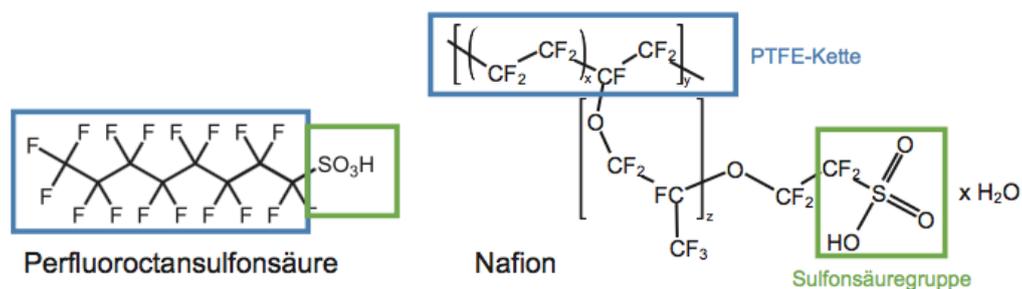


Abb. 3: Strukturformel von Perfluorooctansulfonsäure (links) und Nafion[®] (rechts). ¹²

Die Anteilige Molekülkette, geformt aus Polytetrafluoroethylen-(PTFE) ist für die chemische Resistenz des Gesamtmoleküls verantwortlich. Die angegliederte Seitenkette der SO_3^- - Gruppe sorgt wegen der stark negativen Polarität für die ionische Leitfähigkeit und verhält sich dementsprechend hydrophil. Es sorgt für die Entstehung innerhalb der Membran für die wassergefüllten protonenleitenden Kanäle. ¹³ Das setzt eine ausreichende Befeuchtung einer Membran voraus. ¹⁴

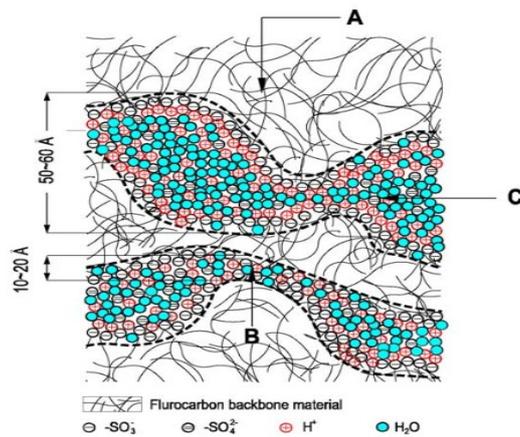


Abb. 4: Modell einer Nafion[®] Membran.¹³

Der Bereich A besteht aus hydrophoben PTFE-Ketten, die für die Strukturstabilität der Membran sorgen. Im B-Gebiet gibt es ebenfalls hydrophobe ionische Gruppen, die die hydrophilen Gebiete (Bereich C) verbinden, sodass die Ionenleitfähigkeit gewährleistet werden kann.¹⁵

Eine Gasdiffusionsschicht (engl. Gas-Diffusion-Layer, GDL) sorgt sowohl für eine ausreichende Brennstoff- und Oxidationsmittelverteilung über den gesamten Bereich der MEA, insbesondere die Katalysatorschichten, als auch für eine gute elektrische Verbindung zur Elektrode zwischen den Stegen der Gaskanäle. Unter Anderem hat eine GDL die Aufgabe das entstehende Reaktionswasser abzuführen und auf die Membran wirkenden Druck mechanisch auszugleichen. Für Gasdiffusionsschichten werden hauptsächlich zwei Typen von Materialien verwendet: Ein Kohlestoff-Fasern-Gewebe („Carbon Cloth“ oder Kohlenstofftuch) und ein aus mehreren Lagen ungeordneter Kohlestoff-Fasern bestehender „Toray Paper“ (Kohlepapiere).

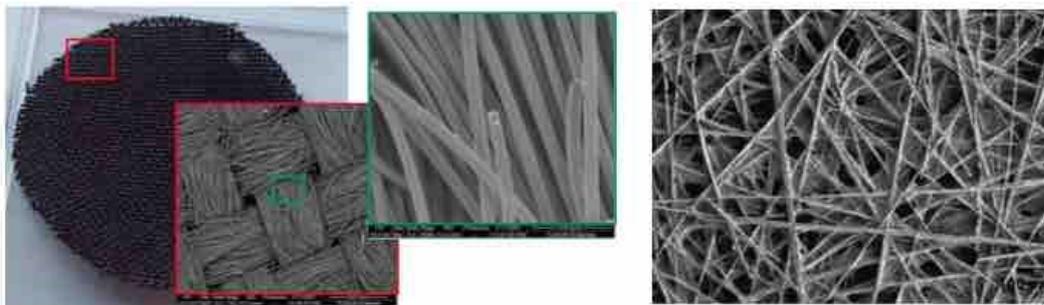


Abb. 5: GDL-Materialien: Links - Toray Paper, rechts - Carbon Cloth.¹⁴

Die Kohlepapiere werden aus nicht gewebten Kohlefasern hergestellt. Das Kohlenstofftuch besteht aus gewebten Kohlenstofffasern und zeichnet sich durch gute hydrophobe Eigenschaften bei hoher Stromdichte und hoher relativer Feuchte der Reaktanten aus.¹⁶ In beiden Fällen werden die Kohlenstofffasern mit einer hydrophoben Schicht, normalerweise PTFE, bedeckt.

In diesem Zusammenhang ist es wichtig, einen weiteren Bestandteil einer GDL zu erwähnen. Die sogenannte MPL (engl. macro (micro) porous layer) besteht aus hydrophoben Materialien, die mikroporöse Schichten bilden. Sie sind zwischen der Katalysatorschicht und der GDL-Oberfläche aufgebracht. Eine MPL minimiert den elektrischen Kontaktwiderstand mit der benachbarten Katalysatorschicht, verbessert die Wasserentfernung und verhindert die Migration der Kontaktkatalysatorfarbe in die GDL.^{17,18}

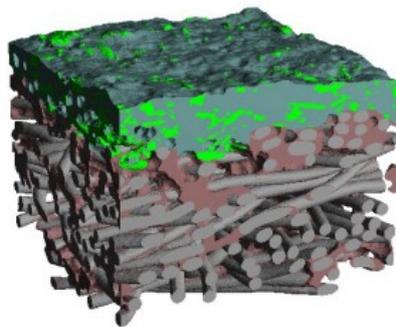


Abb. 6: Aufbau einer GDL; Mikroporöse Schicht (MPL) sorgt für engeren Kontakt zwischen der Gasdiffusionslage und der Elektrode.¹⁹

Eine GDL liegt dicht am sogenannten *Flussfeld* (Gasverteiler) an (siehe Abb.7). Ein Flussfeld hat mehrere feine im Gehäuse der Brennstoffzelle bzw. an einer Bipolarplatte (siehe Abb. 8) eingefräste Kanäle, über die die Gase und Reaktionswasser zu- und abgeführt werden.

Auf der nachfolgenden Abbildung ist beispielhaft eine Flussfeldstruktur dargestellt.

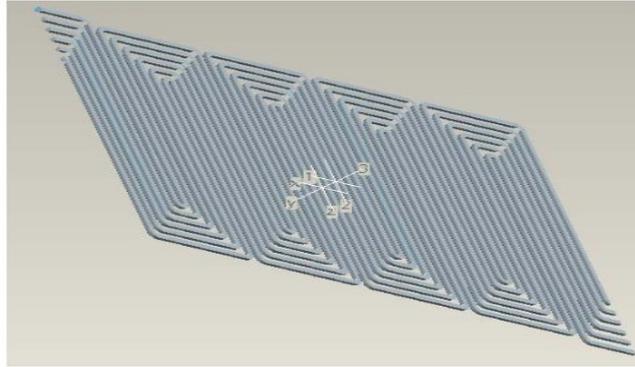


Abb. 7: Aufbaustruktur eines von ZBT (Zentrum für Brennstoffzellen- Technik) verwendeten Kathodenflussfeldes.²⁰

Das Kathoden- und Anodenflussfelder sind aus einem Polymer-Kohlenstoff-Komposit angefertigt und weisen somit keine besonderen Unterschiede in Aufbau und Struktur auf. Eine bipolare bzw. polare Platte dient zur Dichtung, Kühlung und elektrischen Verbindung der Zellen in einem Brennstoffzellenstapel (Stack).

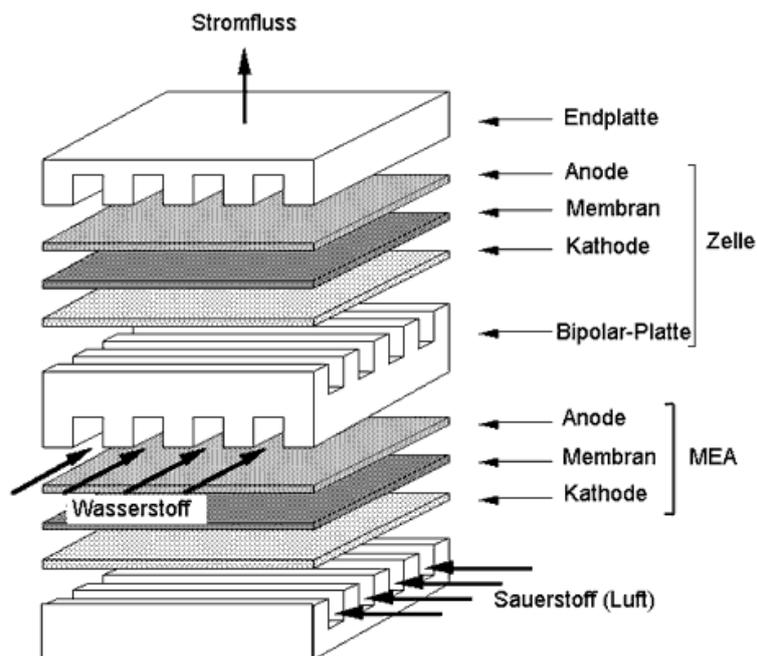


Abb. 8: Polare und Bipolare Platten im Brennstoffzellenaufbau.²¹

Eine weitere Komponente einer Membran-Elektroden-Einheit ist eine Katalysatorschicht, die sich sowohl auf der Seite der Anode (ACL - engl. Anode Catalyst Layer) und der Kathode (CCL - engl. Cathode Catalyst Layer) befindet. Ein Katalysator wird entweder direkt auf die Membran aufgetragen oder auf der Membranseite der Gasdiffusionsschicht verteilt.

Eine Katalysatorschicht besteht aus feinverteilten Platinpartikeln, dessen Bedeckung durch die neuesten Abscheidungsverfahren eine Beladung von bis zu $0,3 \text{ mg/cm}^2 \text{ Pt}$ (angestrebt $0,2 \text{ Pt mg/cm}^2$) erreicht, und damit eine Leistungsdichte von zwei Watt pro cm^2 ermöglicht.²² Mittlerweile ist eine Herstellung von Katalysatorschichten, welche aus anderen Materialien bestehen, möglich.²³ Allerdings sollten die Materialien sehr gute, platinkatalysatorähnliche Eigenschaften besitzen. Das wird die Kosten der Katalysatormaterialien erheblich senken können.²⁴ Auf der untenstehenden Abbildung sind die Wege der Ladungsträger und des Stofftransports auf der Kathodenseite dargestellt.

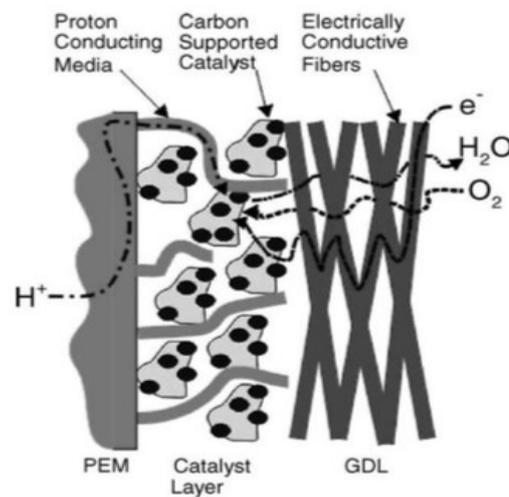


Abb. 9: Eine schematische Darstellung der Wege der Ladungsträger auf der Kathodenseite der MEA.¹⁹

Die Katalysatorpartikeln sind auf dem Elektrodensubstrat feinverteilt disloziert. An den Partikeln laufen die Schlüssel-Reaktionen ab. Dabei ist die Ausbildung einer sogenannten Dreiphasengrenze (siehe Kap. 2.3.1) für das Verständnis der auftretenden Korrosionsprozesse, die die Alterung der Membran verursachen, essenziell wichtig.

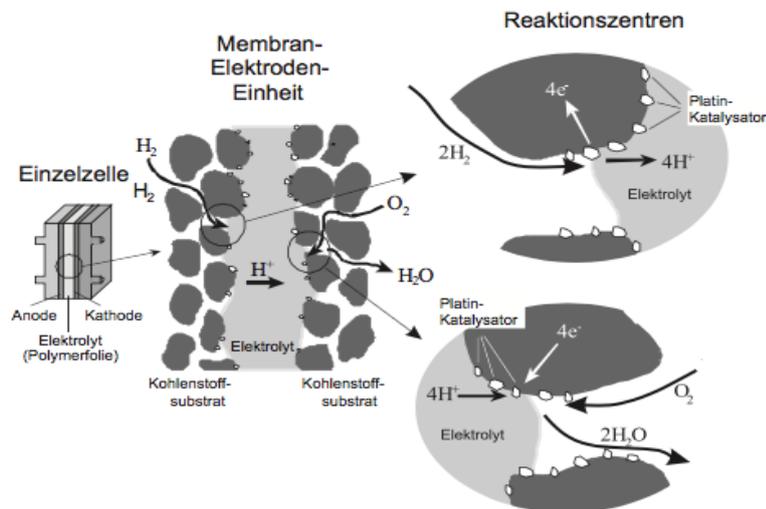


Abb. 10: Darstellung einer Dreiphasengrenze.²⁵

Im Kapitel 2.3 wird auf das Thema vom Modell des Carbon-Korrosion-Prozesses näher eingegangen.

2.2 Degradationsmechanismen von Komponenten einer PEMFC

2.2.1 Die Degradation von Nafionmembran

Die Mechanismen der Degradation einer Nafionmembran werden in drei Kategorien eingeteilt: mechanische, thermische und chemische Degradation.²⁶

Die mechanischen Eigenschaften der Membran variieren mit dem Hydratationszustand, der Betriebstemperatur und den schnellen Änderungen der Betriebsbedingungen bei Start-/Stopp-Ereignissen.^{27, 28} Das Nichteinhalten eines bestimmten, ständigen Temperaturregimes und Befeuchtungsniveaus während des PEMFC-Betriebs können Schwellungen (Expansionen) und Austrocknungen (Kontraktionen) von PEM verursachen. Demzufolge können mechanische Defekte auftreten, wobei Risse und Löcher entstehen können.²⁹ Das kann später das Durchdringen von O_2 zur Anodenseite als Folge haben, wobei eine verstärkte H_2O_2 -Bildung verursacht wird.³⁰

Die thermische Degradation beruht hauptsächlich auf der Dehydrierung der Membran aufgrund der hohen Betriebstemperatur und eines unzureichenden Befeuchtungsmanagements des Systems. Wie bereits erwähnt, beeinflusst eine mangelnde

Befeuchtung der PEM die Protonenleitfähigkeit, erhöht den spezifischen Widerstand der Elektroden und führt somit zu einem Leistungsverlust einer Brennstoffzelle.

Der chemische Abbau einer Membran läuft hauptsächlich durch einen radikalischen Angriff des linearen Polymergerüsts oder der Sulfonsäuregruppen ab. Diese radikalischen Spezies - Peroxide (HO^{\cdot}) und Hydroperoxide (HOO^{\cdot})- werden durch den Zwei-Elektronenweg der ORR (Sauerstoffreduktionsreaktion) an den Anoden- und Kathodenkatalysatoren erzeugt. Die Radikalenbildung erfolgt vermehrt bei der hohen Leerlaufspannung (OCV) und bei Betriebsbedingungen mit niedriger Luftfeuchtigkeit.^{31, 32} Auch das Auftreten von Fremdkationen (Verunreinigung) in der PEM-Brennstoffzelle kann die Leistung der Zelle durch Adsorption dieser Verunreinigungen an der Membran signifikant beeinträchtigen. Die Herkunft der Fremdkationen reicht von der Korrosion der strukturellen Komponenten der Zelle bis hin zu Verunreinigungen im Luftstrom und im Befeuchter.³³

2.2.2 Die Degradation der Gasdiffusionsschicht

Der Alterungszustand von der Gasdiffusionsschicht (GDL) kann anhand der Veränderungen ihrer Eigenschaften festgestellt werden. Es können zwei Fälle unterschieden werden:

- a) Die Änderungen des Benetzungsverhaltens der GDL aufgrund von Verlusten des hydrophoben Anteils, die zu Änderungen der Eigenschaften der Kohlenstoffoberfläche führen.
- b) Die Änderungen der Struktur der GDL aufgrund von Kohlenstoffkorrosion und mechanischen Spannungen.

Aufgrund der Schwierigkeiten bei der Trennung der Effekte, die in der GDL oder in MEA stattfinden, werden GDL-Degradationsstudien häufig durch Ex-situ-Tests durchgeführt.

Die GDL-Strukturdegradation – in erster Linie ein Abbauprozess - kann auf elektrochemische, mechanische und thermische Weise erfolgen.³⁴

Die chemische Degradation von GDL beruht hauptsächlich auf der Kohlenstoffoxidationsreaktion, die auch als Kohlenstoffkorrosion bezeichnet wird. Die Kohlenstoffoxidation verändert die Oberflächeneigenschaften der Kohlenstofffasern in der GDL oder der Ruße in der MPL und führt meist auch zu einem Kohlenstoffverlust. Die Struktur der mikroporösen Schicht (MLP) ist der Struktur des Katalysatorträgers ähnlich

und kann deshalb auch einer Kohlenstoffkorrosion ausgesetzt werden. Allerdings erst ab $1,2\text{ V vs. RHE}$ und/oder bei Startup/Shutdown (SUSD)-Tests.

Eine mögliche Folge der Kohlenstoffoxidation in der MPL ist die Verlangsamung des Stofftransportes durch die GDL.³⁵

Hohe Kompression führt zu GDL-Verformung und Dickenänderungen aufgrund der Verschiebung von Fasern unter den hohen Klemmdrücken. Die Schwankungen der GDL-Dicke sind meist zum großen Teil irreversibel und führen zu einer Änderung des elektrischen und thermischen Widerstands samt der Abnahme der Porosität.

Im Falle eines thermischen Abbaus einer GDL beeinflusst eine hohe Temperatur die maximale Dehnung der GDL erheblich. Das kann wiederum PTFE-Auflösung innerhalb der GDL verursachen und somit zu der Kohlenstoffkorrosion führen.³⁶ Zu beachten ist auch die Tatsache, dass die Kohlenstoffkorrosion auch Auswirkungen auf den GDL und dessen Komponente MPL auf der Kathodenseite haben kann. Die Korrosion verändert die porösen Strukturen und die MPL wird hydrophiler. Der Abbau der GDL beeinflusst wiederum das Wasser- und Gasmanagement auf der Kathodenseite, wodurch die potenziellen Verluste durch einen schlechten Massentransport (Wasserstau) erhöht werden können.³⁷

2.2.3 Die Degradation der Bipolarplatte

Eine Bipolarplatte ist ein wesentlicher Bestandteil einer Brennstoffzelle und befindet sich zwischen den einzelnen Zellen eines Stapels. Sie dient als strukturelles Element und erfüllt eine entscheidende Rolle bei der Effizienz und Leistung der Brennstoffzelle.

Eine bipolare bzw. polare Platte sollte aus Materialien mit einer hervorragenden Korrosionsbeständigkeit bestehen. Grafit gilt als Referenzstandard der PEM-Brennstoffzellenindustrie für Bipolarplatten wegen seiner ausgezeichneten Korrosionsbeständigkeit und seines niedrigen Grenzflächenkontaktwiderstands (ICR).³⁸ Aufgrund seiner Sprödigkeit und mangelnden mechanischen Festigkeit ist reines Grafit nicht optimal für Anwendungen in Autos geeignet. Eine Alternative wäre ein kohlenstoffbasierter Verbundwerkstoff, z.B. aus einem leitfähigen Kohlenstoff- oder Graphitpulver, das durch ein Polymerharz zusammengehalten wird. Diese Komponenten werden dann weiter zu Platten gepresst. Solche Verbundplatten auf Kohlenstoffbasis

zeichnen sich durch eine gute chemische Stabilität, eine hohe Korrosionsbeständigkeit und einen geringeren Übergangswiderstand aus.

Eine weitere Materialmöglichkeit für die Herstellung einer Bipolarplatte ist ein Metall. Es bietet eine höhere mechanische Festigkeit und deshalb eine bessere Beständigkeit gegenüber Stößen sowie Vibrationen. Es hat zudem fast keine Durchlässigkeit für Wasserstoff und ermöglicht mehr Flexibilität bei der Herstellung. Der Nachteil einer solchen metallischen Platte ist ihre mangelnde Korrosionsbeständigkeit. Es bildet sich typischerweise eine passive Oxidschicht auf der Oberfläche aus, die zu einer Erhöhung des Grenzflächenübergangswiderstandes führt. Dadurch wird eine erhebliche Menge der elektrischen Energie an dieser Stelle in Wärme umgewandelt, was sich negativ auf den Wirkungsgrad eines Brennstoffzellenstapels auswirkt. Darüber hinaus führen die Metallkationen (*Fe*-, *Ni*- und *Cr*-Ionen), die zum Beispiel bei der Korrosion von Polarplatten aus rostfreiem Stahl freigesetzt werden und sich in den Membran- und der Katalysator-Schichten absetzen dort zu einer verstärkten Degradation. Die Haltbarkeit von Bipolarplatten wird durch ihre Lebensdauer in Bezug auf ihre Korrosionsbeständigkeit definiert.³⁹

2.2.4 Die Katalysatorschicht: Abbau und Degradation

Eine Katalysatorschicht (CL) besteht aus vielen isolierten Pt-Nanopartikeln, (Durchmesser von ca. 3-4 nm) die sich auf dem Kohlenstoffträger der Membran (z.B.: einer Nafionmembran) im engen Abstand zueinander befinden und eine sehr große reaktive Gesamt-Oberfläche besitzen (bis 60 m²/g).⁴⁰ Die poröse Struktur der Membran spielt eine entscheidende Rolle beim Transport von Reaktanten und Elektronen zu den Pt-Nanopartikeln sowie beim Entfernen von Wasser und Inertgas.⁴¹ Wie bereits erwähnt, besitzt eine Nafionmembran bzw. Nafion[®] diskrete hydrophobe und hydrophile Domänen, die für den Reaktanten- und Protonenzugang zu den aktiven Pt-Stellen essenziell sind.⁴² Man weiß, dass ein Sintern von Pt-basierten Nanopartikeln durch eine zu hohe Temperatur dazu führt, dass die elektrochemisch aktive Oberfläche schrumpft - teilweise durch Koagulation der Teilchen - und demzufolge die Brennstoffzellenleistung sinkt. Die Hauptmechanismen des Abbaus von Pt/C-Nanopartikeln sind bereits bekannt (siehe Abb. 11):

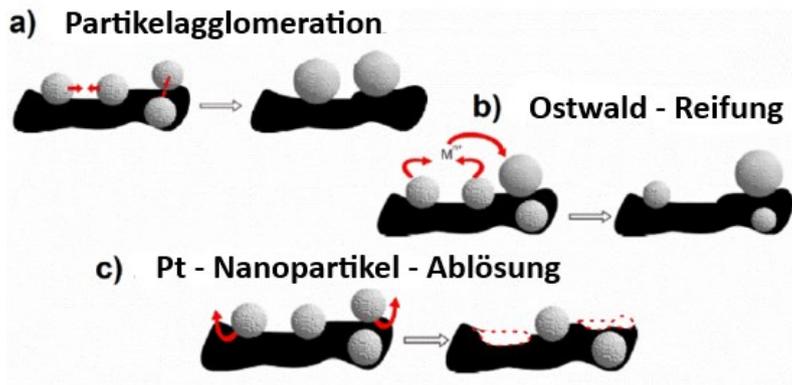


Abb. 11: Abbaumechanismen von Pt-Nanopartikeln: a) Partikelagglomeration b) elektrochemische Ostwald-Reifung c) Pt - Nanopartikel-Ablösung. ⁴³

a) Agglomeration und Koaleszenz von *Pt*-Nanopartikeln:

Die Agglomeration von *Pt*-Nanopartikeln wird durch die Migration einzelner Nanokristallite auf dem Kohlenstoffträger verursacht. *Pt*-Migration bzw. -Koaleszenz hängt unter anderem von dem prozentualen Massenanteil von *Pt* und der Porengrößenverteilung des Kohlenstoffträgers ab. Ein hoher Massenanteil an Elektrokatalysatoren trägt zu der erhöhten Partikelagglomeration bei. ⁴⁴

b) Elektrochemische Ostwald – Reifung:

Dies bedeutet eine bevorzugte Auflösung der kleinsten *Pt*-Kristallite und ein Abscheiden des *Pt*-Materials auf größeren Partikeln.

c) Ablösung der *Pt*-Nanopartikeln vom Kohlenstoffträger. ⁴⁵

d) Eine chemische Reduktion von *Pt*⁺-Ionen in der PEM über einen *H*₂-Übergang von der Anode zu der Kathode. ⁴⁶

2.3 Kohlenstoffkorrosion in PEM-Brennstoffzellen

2.3.1 Das Kohlenstoffkorrosionsmodell

Ein Verlust an Kohlenstoffträgermaterial führt unweigerlich auch zu Verlusten bei den *Pt*-Teilchen. Der Kohlenstoffabbau erfolgt über Kohlenstoffoxidationsreaktionen (COR), die durch die harschen Betriebsbedingungen einer PEMFC-Kathode gefördert werden: saure Umgebung ($pH < 1$), Anwesenheit von Wasser, oxidierende Atmosphäre (Gegenwart von *O*₂), hohe Temperaturen (80 °C-100 °C), hohe elektrochemische Potentiale (0,6-1,5 V vs.

RHE) und Anwesenheit von *Pt*-basierten Nanopartikeln.⁴⁷ Die COR bei den typischen Temperaturen eines PEMFC-Betriebs (80-85 °C) erfordert eine erhebliche Überspannung, um eine hohe Korrosionsrate zu erzeugen. Somit ist die Rate der Kohlenstoffoxidation im Normalbetrieb vernachlässigbar.⁴⁸ Raiser et al. haben festgestellt, dass wenn die Anode teilweise einem Wasserstoff-Luft-Gemisch ausgesetzt wird, die Potentialdifferenz an der Kathodengrenzfläche auf 1,44 V vs. *RHE* ansteigt. Genau das geschieht nach einer Abschaltung oder einem Neustart der Brennstoffzelle.⁴⁹ So ein hohes Potenzial kann eine merkliche Erhöhung der Kohlenstoffkorrosionsrate hervorrufen und eine Ausdünnung der Kathodenkatalysatorschicht durch Kohlenstoffverlust hervorrufen.⁵⁰ Es wurde bestätigt, dass es während der Korrosionszyklen ein Ausdünnen der kathodenkatalytischen Schicht von etwa 5 µm bis 15 µm stattgefunden hat, während die Dicke der Membran- und Anodenkatalysatorschicht unverändert blieb.⁵¹ Diese Porosität in der Trägerschicht führt in der Folge bei höheren Stromdichten zu großen elektrochemischen Potentialverlusten in der Trägerschicht selbst.

Die elektrochemische Kohlenstoffkorrosion zerstört folglich auch die Trägerstruktur der *Pt*-Partikeln. Das Ergebnis ist eine Abnahme der Platin-Oberfläche, was zu Verlusten bei der Katalysatoraktivität führt.⁵² Unglücklicherweise ist die Korrosionsrate, an den Orten, wo sich die *Pt*-Partikel befinden höher als an den Orten, die von *Pt*-Partikeln nicht besetzt sind. Daraus resultiert das Zusammensintern der Partikeln, welches zu dem Partikelwachstum und der Reduktion der aktiven *Pt*-Oberfläche führt.⁵³

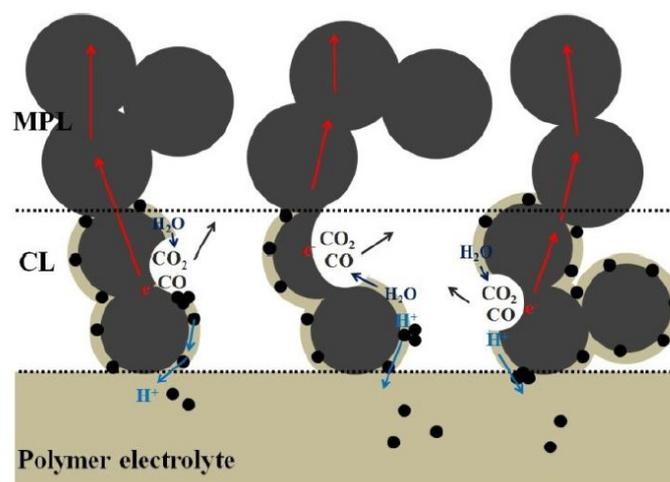


Abb. 12: Korrosionseffekte am Katalysatorträger.⁵⁴

Eine weitere Folge der Kohlenstoffkorrosion ist die Veränderung der Oberflächenchemie des Kohlenstoffs. Diese Veränderung beruht auf einer Erhöhung der hydrophilen Eigenschaften der Katalysatorschicht, des Micro-Porous-Layers und des Gas-Diffusion-Layers. Auf der Oberfläche des Kohlenstoffs bilden sich Hydroxyl- und Carboxylgruppen (von Natur aus hydrophil). Dies kann am Beispiel aromatischer Ringsysteme, die die Grafenebenen des Kohlenstoffträgers bilden, dargestellt werden (siehe z.B. Abb. 13).⁵⁵ Diese chemische Modifizierung beeinträchtigt das Transportverhalten von Gas und Wasser.

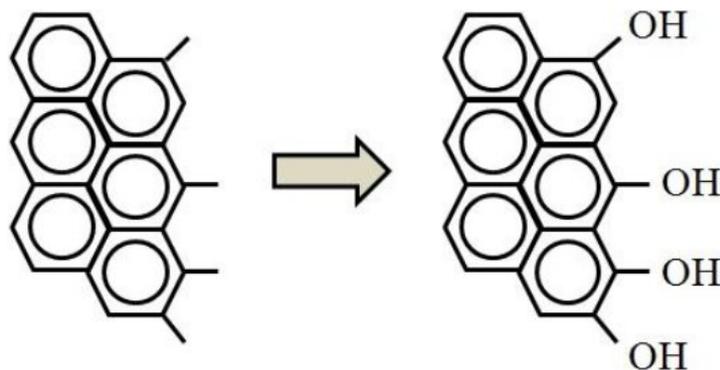


Abb. 13: Bildung von hydrophilen OH-Gruppen während des Kohlenstoffoxidationsprozesses.⁵⁶

Wenn die Kohlenstoffoxidation des Katalysatorträgers fortgesetzt wird, kann die Verbindung zwischen den Kohlenstoffpartikeln beeinträchtigt und die Elektronenleitfähigkeit der Katalysatorschicht erheblich gehemmt werden.

Nach internationaler Übereinkunft werden alle elektrochemischen Potentiale gegen die Standard-Wasserstoffelektrode (*NHE* bzw. *SHE*) gemessen. Ihr Potential wird als Nullpunkt der Standardpotentialskala festgelegt. Das Potential von Wasserstoffelektroden wird durch die hydrogen-evolution-reaction (HER): $2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2$ beschrieben. Andererseits ist die Verwendung von *SHE* mit gewissen Messbedingungen verbunden. Dabei sollen Temperatur, Druck und die Aktivität einer Lösung unverändert gehalten werden. Aus diesem Grunde wird die reversible Wasserstoff-Elektrode (*RHE*) verwendet. Dabei sollen einige Regeln eingehalten werden.

Das Potential des Wasserstoffs E^0 wird unabhängig von der Temperatur immer gleich Null gestellt. Die Potentialabhängigkeit vom pH-Wert und Druck wird nach der Nernst-Gleichung berechnet.⁵⁷

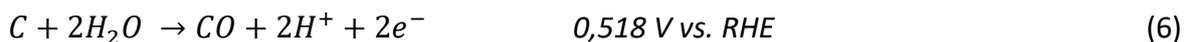
$$E = E^0 + \frac{RT}{Fz_e} \ln \frac{\alpha_{Ox}}{\alpha_{Red}} \quad (4)$$

Wobei E - Elektrodenpotential, E^0 -Standardelektrodenpotential, R – universelle Gaskonstante, T – Temperatur, z_e – Anzahl der übertragenen Elektronen, F - Faraday-Konstante, α – Aktivität des betreffenden Redoxpartners sind.⁵⁸

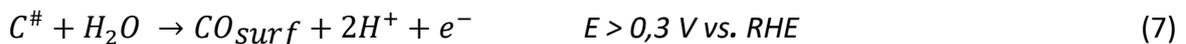
Die Kohlenstoffoxidationsreaktion an der Kathodenkatalysatorschicht findet bei Potentialen bereits ab $0,207 \text{ V vs. RHE}$ ($T=25^\circ\text{C}$) statt.⁵⁹



Zunächst wird der Kohlenstoff auf der Carbon-Support-Oberfläche bei $0,518 \text{ V}$ zum Kohlenmonoxid oxidiert. Wobei letzteres bei $E > 0,9 \text{ V vs. RHE}$ in geringerem Maße produziert wird.^{60,61}:



Nach Kinoshita *et al.* wäre das der direkte Weg der Kohlenstoffoxidationsreaktion.⁶² Auf dem indirekten Weg erfolgt die COR durch die Oxidation des Kohlenstoffgerüsts (Carbon-Support-Surface), die u.a. auch die Bildung von Kohlenstoffgruppen mit Defekten bzw. aktivierten $C^\#$ mit sich führt. Eine mögliche Erklärung der Entstehung von $C^\#$ wäre das Überlaufen von $\cdot OH$ und $\cdot OOH$ – Radikalen auf den Kohlenstoff. Diese Radikale werden aus H_2O - Molekülen auf der Oberfläche des Pt – Katalysators gebildet.^{63,64} Diese Defekte sind hoch reaktiv und ermöglichen die Bildung von „stabilen“ Kohlenstoffoberflächenoxiden (CO_{surf}), die anschließend zu CO_2 oxidiert werden können. Mittels differentieller elektrochemischer Massenspektroskopie (DEMS) wurde gezeigt, dass die CO_{surf} - Moleküle schon beim Potential $E > 0,3 \text{ V vs. RHE}$ gebildet werden.⁶⁵



Das korreliert mit der Arbeit von A. Pandey *et al.*, in der die für Kohlenstoffkorrosion relevanten Prozesse über ein Zonenmodell dargestellt werden.⁶⁶ Das Modell der Kohlenstoffkorrosion beschreibt einen Prozess als Folge von Elementarreaktionen und

dient als Orientierung für die Reaktionen in dem gewählten Potentialbereich (siehe Abb. 14). Die unten aufgeführten Potentiale beziehen sich auf die Temperatur von 70°C.

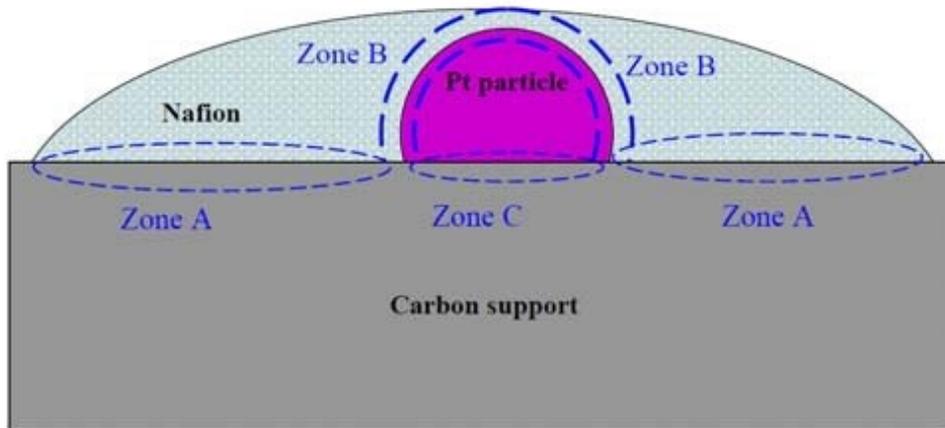
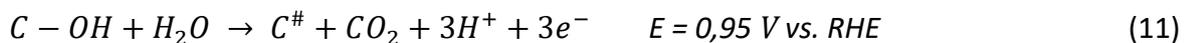


Abb. 14: 3-Zonen-Modell von Pandy.

Laut dem Modell gibt es drei Bereiche, die sich aktiv angrenzen. Dies sind die Kontaktzonen zwischen Nafionoberfläche und Kohlenstoffträger, Katalysatorpartikel und Nafion sowie Kohlenstoffträger und Platinpartikel. In der Zone A (Kohlenstoffträger und Nafionmembran) finden drei Elementarreaktionen statt:



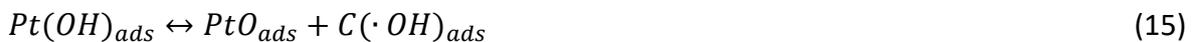
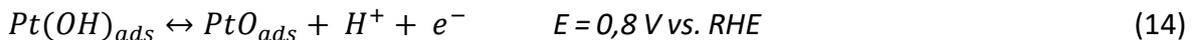
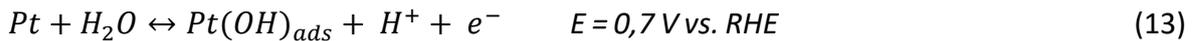
Bei einem Potential von 0,2 V vs. RHE läuft eine Reaktion des aktivierten Zentrums mit Wasser ab, sodass der Kohlenstoff auf der Oberfläche hydroxyliert wird. Erst beim Potential von 0,95 V vs. RHE reagiert die Hydroxylgruppe mit Wasser irreversibel unter der Bildung von CO_2 . Auch eine Ketonbildung aus der instabilen Hydroxylgruppe ist möglich bei einem Potential von 0,8 V vs. RHE.⁶⁷

Die elektrochemischen Korrosionsvorgänge von Kohlenstoffträgern, die anhand eines Potentiostaten kontrolliert werden, folgen einer empirischen Strom-Zeit-Beziehung:

$$i = k \cdot t^{-1} \quad (12)$$

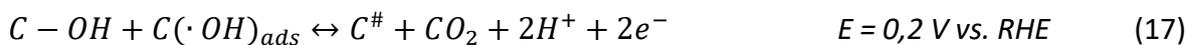
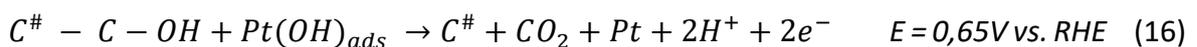
Wobei i die Stromdichte, k der Parameter für Temperatur, t die verstrichene Zeit und kein potenzialabhängiger Parameter sind. Die asymptotische Abnahme der Kohlenstoffoxidationsreaktion deutet auf eine Passivierung der Oberfläche hin.⁶⁸

Die Zone B zeichnet sich durch das Kontaktgebiet zwischen Nafion und Platin, wo letzteres mit Wasser reagiert.



Bei einem Potential von $0,7 V \text{ vs. RHE}$ findet eine Hydrolyse der Platinteilchen statt, sodass eine Adsorption von Hydroxylgruppen zustande kommt. Wird das Elektrodenpotential bis auf $0,8 V \text{ vs. RHE}$ erhöht, reagiert dieser Komplex zum Platinoxid weiter. In einer Nebenreaktion bilden sich aus Platinhydroxiden Hydroxylassoziate und Platinoxide. Diese chemisorbierten OH -Gruppen sind in der Lage auf den Kohlenstoffträger zu gelangen und Kohlenstoffatome zu adsorbieren.

In der Zone C, also der Kontaktfläche zwischen Kohlenstoffträger und Platin, wird bei einem Potential von $0,65 V \text{ vs. RHE}$ eine Hydroxylgruppe zu CO_2 oxidiert.



Dabei entsteht ein aktiviertes Zentrum, das beim Vorhandensein eines Wassermoleküls wiederum eine Hydroxylgruppe bilden kann. Auch in Gegenwart eines Hydroxylassoziaten reagiert schon bei $E = 0,2 V \text{ vs. RHE}$ eine OH -Gruppe wiederum zum Kohlenstoffdioxid und einem aktivierten Kohlenstoffteilchen.

Die COR-Kinetik wird stark durch das Potenzial, die Temperatur, Morphologie, Struktur und die Oberflächeneigenschaften der Kohlenstoffmaterialien beeinflusst. Die auf dem Kohlenstoffträger Pt -basierten Nanopartikel katalysieren ebenfalls mit der Rate der

Kohlenstoffoxidaionsreaktion.⁶⁹ Die CO_{surf} - Teilchen können vom Kohlenstoffträger zurück zu Pt -Nanopartikeln gelangen, wo sie in adsorbiertes CO_{ads} umgewandelt werden. Bei einer Erhöhung des Elektrodenpotentials werden die adsorbierten CO -Moleküle anschließend bei $E \approx 0,8 V$ vs. RHE zu CO_2 oxidiert.⁷⁰



Die Katalyse der Kohlenstoffoxidaionsreaktion durch Pt -Nanopartikel hängt stark vom Elektrodenpotential ab. Einige Untersuchungen haben gezeigt, dass ab dem Elektrodenpotential von $1,0 V$ vs. RHE die Kohlenstoffkorrosion intensiver verläuft.⁷¹ Andererseits gibt es Arbeiten, die besagen, dass es bei erhöhten Elektrodenpotentialen $E > 1,0 V$ vs. RHE die Pt -Oberfläche durch Oberflächenoxide passiviert wird und es findet keine COR durch Platinnanopartikel statt. Die Pt -Auflösung wird in einem sauren Medium stark erhöht, wenn das Elektrodenpotential nach der Oxidaionsreaktion $1,2 V$ überschreitet. Für die Pt -Auflösung wird erwartet, dass das Nernst - Potential für $5 nm Pt$ - Partikel auf $1,160 V$ und für $1 nm Pt$ -Partikel auf $1,088 V$ abfällt.⁷²

Sollte die untere Potenzialgrenze $0,7 V$ vs. RHE unterschritten werden, verursacht dies eine vollständige Reduktion der Platinoxide, sodass die Oberfläche mit Pt -Nanopartikel wieder frei wird und der Kohlenstoffoxidaionsprozess sich wieder fortsetzt.⁷³ Das widerspricht der Aussage, indem die Bildung der Oxide auf der Kohlenstoffoberfläche schon ab $0,207 V$ vs. RHE entstehen.⁷⁴

Das 3-Zonen-Modell von A. Pandey entstand durch die Vereinheitlichung von ihm vorgeschlagener Messungen und Daten. Diese Daten und Werte widersprechen teilweise den Daten aus den anderen Untersuchungen zur Kohlenstoffkorrosion. K. Gallagher und Th. Fuller haben sich auch schon vor Jahren mit demselben Prozess durch die Beschreibung der komplexeren Reaktionsgruppen auf der Kohlenstoffoberfläche beschäftigt.⁷⁵ Hierzu wird eine zusätzliche Einordnung benötigt.

Die Kohlenstoffoberflächen mit einem hohen Graphitgehalt, einer kleinen BET-Oberfläche¹, geringen Menge an Kohlenstoffoberflächenoxiden und ausreichenden Menge an langgestreckten und großen Poren erwiesen sich für die Sauerstoff-Reduktionsreaktion (ORR) als elektrochemisch aktiver und gegenüber der Kohlenstoffoxidiationsreaktion weniger reaktiv.^{76,77,78}

Auch während eines Start/Stop-Vorgangs oder bei Mangelversorgung des Brennstoffes können an der Elektrode Potentiale von $E \geq 1,5 \text{ V vs. RHE}$ entstehen.⁷⁹ Unter diesen Bedingungen kann die Kohlenstoffkorrosionsreaktion so schnell werden, dass sie die poröse Struktur der MEA innerhalb von weniger hundert Sekunden zusammenbrechen lässt. Der Grund dafür ist das gleichzeitige Vorhandensein von Wasserstoff, Luft und/oder Luftgemisch in der Anode. So kann die COR an den Anodenstellen auftreten, an denen Wasserstoff durch Sauerstoff ersetzt wird.⁸⁰ Es können auch Übergangszustände auftreten, bei denen ein lokaler Brennstoffmangel, bedingt durch ein im Kanalsystem einer Bipolarplatte blockierendes Wassertröpfchen, die Ereignisse verursacht, die die signifikanten Potentialdifferenzen zwischen der Anode und der Kathode als Folge haben. Das kann eine Brennstoffzelle vorübergehend in eine "Gegenstrom" -Situation führen. Infolgedessen würde Wasserstoff an der Anode fehlen und das Anodenpotential würde sich erheblich erhöhen. Demzufolge stiege auch das Potential von der Kathode an, wo der Kohlenstoff mit Wasser zu Kohlendioxid reagieren würde. Sonach würde die Reaktion die Protonen liefern, die für die Sauerstoffreduktion an der Anodenseite benötigt werden würden.⁸¹

Bei Kathodenpotentialen unter $0,3 \text{ V}$ ist die Entstehung von Wasserstoffperoxid H_2O_2 im Falle einer unvollständigen Sauerstoffreduktion möglich. Es findet eine Reaktion des Wasserstoffperoxids mit Kohlenstoff unter Bildung der Kohlenstoffoxiden statt. Bei ferner Potentialerhöhung erfolgt eine weitere Kohlenstoffoxidation. Auch während einer zyklisch ändernden Betriebsspannung findet eine verstärkte COR-Kinetik statt. Der Grund dafür ist die wiederholte Reduktion und Oxidation von *Pt*-Nanopartikeln und

¹ BET misst die Oberfläche basierend auf der Gasadsorption. Es erlaubt die Bestimmung der gesamten spezifischen äußeren und inneren Oberfläche von dispersen (z. B. Pt-Nanopulver) oder porösen Feststoffen durch Messen der Menge an physikalisch adsorbiertem Gas gemäß dem Brunauer-, Emmett- und Teller-Verfahren (BET-Verfahren).

Kohlenstoffoberflächengruppen. Beispielweise wurde bei einem konstant hohen Potential von 0.9 V vs. RHE eine schnell abfallende und niedrig gebliebene CO_2 -Freisetzung beobachtet. Im Gegensatz dazu wurde während eines Potentialwechsels zwischen 0.9 V und 0.2 V eine massive CO_2 Freisetzung detektiert, die von einer durchgehenden Kohlenstoffträgerkorrosion verursacht wurde.⁸²

Noch eine potenzielle COR-Situation kann infolge einer Mangelversorgung der Kathode mit Sauerstoff entstehen, was ein Abfall des Kathodenpotentials bedeutet. Sollte Luft als Kathodengas eingesetzt werden, tritt bei den Stöchiometrien unter 1,2 eine H_2 - Bildung an der Kathode auf.¹³⁹ Demzufolge stabilisiert sich die Kathode bei etwa 0 V vs. NHE und es findet keine Elektrodenkorrosion statt. Mangelt Wasserstoff an der Anode, was einer kritischen H_2 -Stöchiometrie unter 1.0 bis 1.3 entspricht, könnten am Anodenausgang Potentiale von über 500 mV vs. NHE gemessen werden. Demnach steigt auch das Kathodenpotential an, was sinngemäß zur Kohlenstoffkorrosion an der Kathode führen kann.⁸³

2.4 Etablierte Methoden zur Überwachung der Kohlenstoffkorrosion in einer PEM-Brennstoffzelle

Eine In-situ-Kohlenstoffkorrosionserkennung könnte von Nutzen sein, wenn sie mit einem automatischen Kontrollsystem verbunden ist, das in der Lage ist, ein evtl. aufgetretenes Problem rechtzeitig zu erkennen und einen Kontrolleingriff vorzunehmen. Zum Beispiel das System herunterzufahren, um einen Fehler zu vermeiden.

Folgende Methoden können die Anzeichen von der Kohlenstoffkorrosion nachweisen:

- a) Messung der Kennlinie (Spannungs-/Stromdichte-Kurve)
- b) Die Cyclovoltammetrie
- c) die Impedanzspektroskopie
- d) Die differentielle elektrochemische Massenspektroskopie (DEMS)

Um die Kohlenstoffkorrosionseffekte zu untersuchen, werden unter anderem einige Ex-situ-Methoden angewendet: z.B. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), Rastertunnelmikroskopie (STM), Rasterkraftmikroskopie (AFM).⁸⁴ Dazu wird noch eine

nicht-optisch spektroskopische Methode für die Messungen von CO_2 mittels Gaschromatographie gezählt.⁸⁵

Nachfolgend wird über die Funktionsprinzipien der obenbeschriebenen CO_2 -Nachweismethoden berichtet.

2.4.1 Kennlinie (Spannungs-/Stromdichtekurve)

Wie bereits im Kapitel 2.1.1 beschrieben, kann die Leistung einer in Betrieb befindlichen Brennstoffzelle durch den Spannungsabfall über der externen Last als Funktion des Stroms durch diese Last ausgedrückt werden. Strom und Spannung sind sowohl von der Ladungstransportprozessen einer elektrochemischen Reaktion in der Brennstoffzelle als auch von der externen Lastimpedanz abhängig. Durch das Anlegen einer Reihe externer Lasten wird eine U/j-Kurve bzw. Polarisationskurve gebildet. Der Strom zeigt die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion in der Brennstoffzelle und die Spannung die treibende Kraft der Reaktion.⁸⁶ In der Abbildung 15 ist eine U/j-Polarisationskurve von der Standard-JM-ZBT-MEA (40 Gew. % Pt / Vulcan XC-72R, Johnson Matthey (JM)) präsentiert. Der Verlauf der roten Linie zeigt deutlich, dass die Leistung der MEA nach der Alterung merklich gesunken ist.

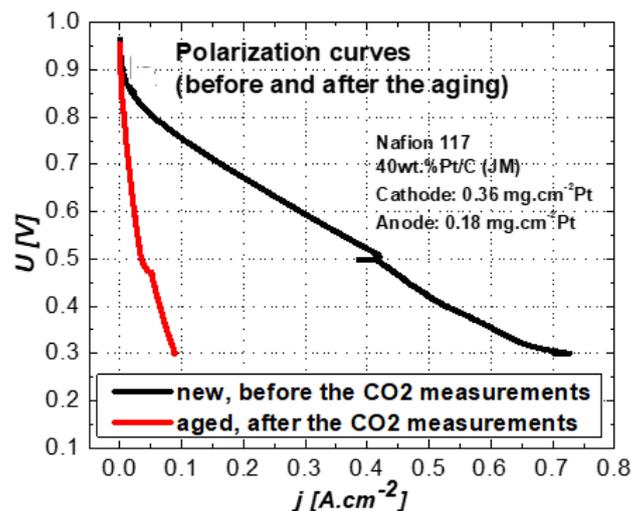


Abb. 15: U/j-Polarisationskurven vor und nach der CO_2 -Messung mit PAS-Apparatur von Standard-JM-ZBT-MEAs (40 Gew. % Pt / Vulcan XC-72R, Johnson Matthey (JM)).

Die Kohlenstoffkorrosion der MEA-Komponenten ist einer von vielen anderen möglichen Gründen für die Leistungsabnahme einer PEM-Brennstoffzelle. Die Ermittlung der Alterung einer Brennstoffzelle aus der Strom/Spannungs-Kennlinie erfolgt integral, das heißt, dass nur der Effekt aller vorausgegangenen Betriebszustände sichtbar gemacht werden kann. Eine besonders schnelle Alterung während gewisser Betriebsarten ist damit nicht feststellbar.

2.4.2 Cyclovoltammetrie

Die Cyclovoltammetrie, auch Voltammetrieanalyse genannt, ist eine elektroanalytische Methode, die auch zur Bestimmung des Abbaus und Aufbaus einer Elektrodendeckschicht bei ausgeschalteter Brennstoffzelle eingesetzt werden kann. Bei der Cyclovoltammetrie wird an die Elektroden ein Dreieckswellenpotential angelegt und der dann fließende Strom, verursacht durch elektrochemische Reaktionen, gemessen. Jedem Spannungswert entspricht ein Stromwert und somit verschiedene Anzahl an Elektronen, die durch das von außen angelegtem Feld zwischen Elektroden und dem Elektrolyten transportiert werden.⁸⁷ Jeder Strompeak entspricht einem bestimmten Ereignis: z.B. aktiven Katalysatorflächenabbau und/oder Wasserstoffadsorptions-/Desorptionsladung, Platinoxidabbau usw. (siehe Abb. 16).⁸⁸

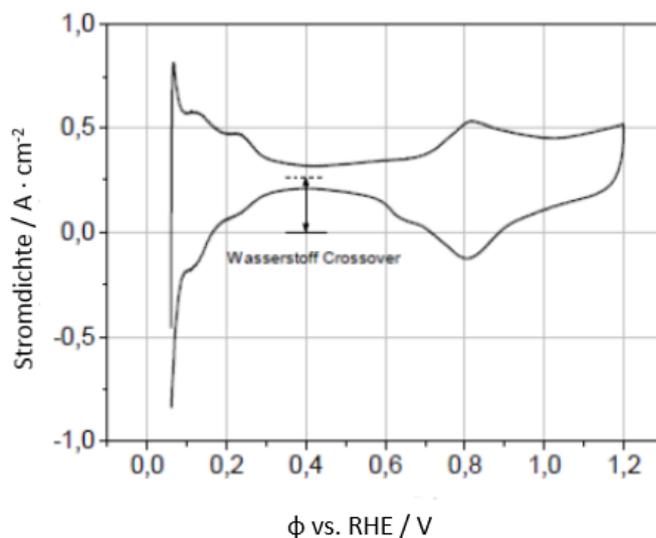
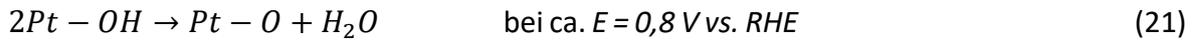
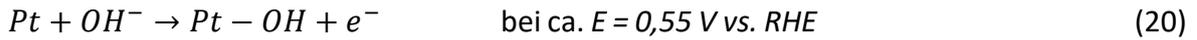


Abb. 16: Typisches zyklisches Voltamogramm einer PEM-Brennstoffzellenanode.⁸⁶

Bei dem Potential höher als 0,4 V entsteht Platinhydroxid bzw. Platinoxid.



Die Doppelschichtkapazität zeichnet sich durch einen Bereich auf X-Achse des Cyclovoltammogramms aus, indem keine elektrochemischen Reaktionen ablaufen. Durch die Integrierung des Bereichs, indem die Wasserstoff-Adsorption/Desorption abläuft, ist es möglich, die aktive Platinoberfläche abzuschätzen. Die berechnete Platinfläche ist jedoch stark von den gewählten Grenzen abhängig. Die Bereiche, in denen Wasserstoffentwicklung/- Abreaktion und die Adsorption/Desorption stattfinden, können sich überlagern. Von daher sollten die Spannungsgrenzen (U_0, U_u) möglichst genau gewählt werden, um das Ergebnis nicht zu verfälschen. Mit einem theoretischen Wert der Platinladung pro Oberfläche kann die aktive Oberfläche mit folgender Formel bestimmt werden.⁸⁹

$$Q_{Ads,Des} = \frac{1}{\nu} * \int_{U_u}^{U_0} i dU \quad (22)$$

Wobei $Q_{Ads,Des}$ - aktive Platinoberfläche, U_0, U_u - obere und untere Spannungsgrenzen, i - Strom und ν - Vorschubgeschwindigkeit sind. Sollte die aktive Platinoberfläche mit darauffolgender Messung schrumpfen, gibt es die Rückschlüsse, die auf eine indirekte Kohlenstoffkorrosion hindeuten.

Die Cyclovoltammetrie ist ebenfalls eine integrale Methode, die integral nur das Endergebnis der ganzen Vorgeschichte zeigt.

Das von außen angelegte variable Potenzial kann aber auch für eine PEM-Brennstoffzelle gefährlich werden, da es seinerseits sowohl die Auflösung von Pt als auch die Kohlenstoffkorrosion verursachen kann. Die Methoden eignen sich am besten für die ex-situ Einzelzellentests im Labor.⁹⁰

2.4.3 Impedanzspektroskopie

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) wird häufig verwendet, um verschiedene Abläufe in der Brennstoffzelle anhand der unterschiedlichen Zeitkonstanten zu trennen.⁹¹ Die Durchführung orts aufgelöster EIS kombiniert mit den Messungen von der lokalen Stromdichte ermöglicht die Lokalisierung unterschiedlicher Verlustmechanismen

und Degradationsphänomene. Die Erkennung von z.B. lokalen Kraftstoffmängeln oder Überschwemmungen können helfen das Zellverhalten bei kritischen Betriebszuständen verständlicher zu gestalten.⁹²

Die spektroskopische Methode „Impedanzspektroskopie“ ist aber nicht in der Lage, die komplexen Prozesse (u.a. Kohlenstoffkorrosion) auf der Katalysatoroberfläche durch die Analyse der Ersatzschaltbilder zur Gesamtstromdichte und Zellimpedanz umfassend zu beschreiben.

2.4.4 Differentielle elektrochemische Massenspektroskopie

Differentielle elektrochemische Massenspektroskopie (DEMS) ist eine spektroskopische Methode, bei der die Änderung der Massenzusammensetzung bzw. Veränderungen in den Konzentrationen von Ionenspezies im System während einer elektrochemischen Reaktion gemessen wird. Ein klassischer DEMS–Aufbau umfasst einen Rezipienten mit einer Quadrupol–Massenspektrometer–Einheit, die dank einer Turbopumpe auf einem bestimmten Niederdruck (ca. $5 \cdot 10^{-6}$ mbar) gehalten wird. Durch ein Einlaßsystem diffundieren die zu messenden flüchtigen Substanzen in das Vakuum des Spektrometers. DEMS nimmt parallel zum faradayschen Strom einer elektrochemischen Reaktion den Ionenstrom aus den Masse-Ladungsverhältnissen (m/z) der Gasmoleküle auf.⁹³

Differentielle elektrochemische Massenspektroskopie ist in der Lage die flüchtigen Produkte einer elektrochemischen Reaktion (z.B. CO_2) zu identifizieren und quantifizieren bzw. die für das Produkt umgesetzte Anzahl der Elektronen anzugeben. Auch eine gleichzeitige Aufnahme sowohl von Cyclovoltammogrammen des elektrochemischen Stroms als auch von massenspektroskopischen Cyclovoltammogrammen des Ionenstroms ist möglich.^{94,95} Diese Methode ist aber recht teuer und aufwändig.

2.4.5 CO_2 -Nachweis mit Hilfe der Photoakustischen Spektroskopie (PAS)

Da die oben besprochenen Methoden erhebliche Nachteile besitzen – sie können die Alterung nicht „on-line“ verfolgen bzw. sind zu teuer und kompliziert - soll in dieser Arbeit zum Nachweis des Kohlenstoff-Trägermaterials das Abbauprodukt CO_2 , das bei der Brennstoffzellenalterung eine Schlüsselrolle spielt, direkt bei verschiedenen Betriebszuständen der Brennstoffzellen nachgewiesen werden. Dabei soll die photoakustische Spektroskopie in einer Gaszelle eingesetzt werden. Um eine molekülselektive Laseranregung zu realisieren, wird eine extrem schmalbandige Infrarotanregung mit Laserlicht verwendet.

Um diese Methode zu verstehen ist eine Einführung in die Schallresonanzen in Gas-Zellen und eine kurze Einführung in die IR-Spektroskopie sowie die IR-Anregung erforderlich.

2.5 Die Photoakustische Spektroskopie (PAS)

2.5.1 Geschichte der Photoakustischen Spektroskopie

Im Jahre 1880 entdeckte A.G. Bell erstmals den photoakustischen Effekt bei seinen Experimenten mit Photophon (drahtlose Telefonie).⁹⁶

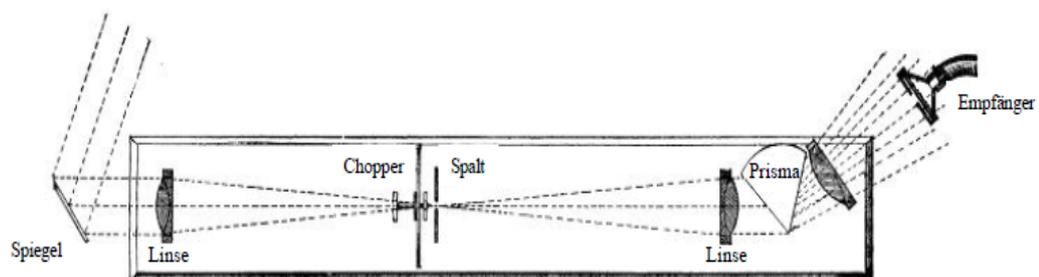


Abb. 17: Schematischer Aufbau von Bell's Photophon.

Bei seinen Experimenten produzierte ein rasch unterbrochener Sonnenstrahl, der auf eine Substanz fokussiert war, einen hörbaren Ton. Die Tonlautstärke hing sich unmittelbar von den Absorptionseigenschaften der Substanz ab. Es konnte ein Zusammenhang zwischen

der Intensität des Schalls und Farbe der Probensubstanz ermittelt werden. Mit einem rotierenden Rotorblatt (Chopper) wurde der Strahl unterbrochen. So erfolgte eine periodische Absorption des Sonnenlichts. Die Probe gab einen Teil dieser Energie in Form einer Druckwelle wieder ab. Die Verstärkung erfolgte mit Hilfe eines Resonators bzw. Hörrohres.

Auch Tyndall und Röntgen haben sich mit dem PA-Effekt intensiv beschäftigt.⁹⁷ J. Tyndall entdeckte, dass der gleiche Effekt auch für Gase anwendbar war.⁹⁸ Aufgrund des Fehlens an empfindlichen Schallempfängern und stärkeren Anregungsquellen ließ das Interesse der Wissenschaftler am photoakustischen Effekt nach. Im Jahre 1938 wendete der sowjetische Wissenschaftler M. L. Viengerov photoakustischen Effekt in der Analytik an. Er konzipierte ein photoakustisches Spektrometer, das in der Lage war, die Absorptionsspektren von Molekülen in der Gasphase aufzunehmen.^{99,100} Die Weiterentwicklung der Lasertechnik, Kondensatormikrofone und piezoelektrischen Schallwandler eröffnete eine ganz neue Perspektive für den Einsatz der Photoakustik in der Analytik. A. Rosencwaig und A. Gersho veröffentlichten 1976 eine Theorie zur quantitativen Beschreibung des photoakustischen Effektes bei Flüssigkeiten und Festkörpern.¹⁰¹ Diese Theorie beschreibt die Abhängigkeit des PA-Signals sowohl von optischen und thermischen Probenmerkmalen als auch von der Modulationsfrequenz und dem Laser.¹⁰² Nachfolgend sollen die technischen Grundlagen der PAS näher betrachtet werden.

2.5.2 Theoretische Grundlagen des photoakustischen Effekts

Das Bouguer-Lambert-Beer'sche Gesetz beschreibt die Abschwächung der Intensität der elektromagnetischen Strahlung (EM) in einem Medium.

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon c d \quad (38)$$

Wobei I_0 -die eingestrahelte Intensität, I - absorbierte Intensität, d – Probendicke, ε - dekadische Extinktionskoeffizient, c - die Konzentration absorbierenden Stoffes sind.¹⁰³

In der PAS wird für die Absorption anstelle von $\frac{I_0}{I}$ ein Absorptionskoeffizient β verwendet. Er ist konzentrations- und wellenabhängig. Aus der Umformung der Gleichung 39 folgt:

$$E_t = E_0 e^{-\beta d} \quad (39)$$

Wobei E_t – transmittierte Energie, E_0 - Anregungsenergie sind.

Durch die Einführung eines Extinktionskoeffizienten μ_t an Stelle von β in die Gleichung 39 soll gezeigt werden, dass die durch die Probe transmittierte Strahlungsintensität weiter abgeschwächt wird. Demgemäß wird die Strahlung von der Probe nicht nur absorbiert, sondern auch gestreut.

$$E_t = E_0 e^{-\mu_t d} \quad (40)$$

Der Extinktionskoeffizient μ_t weist, in diesem Fall, sowohl auf die Absorption als auch auf die Streuung der EM-Strahlung hin. Durch das Einsetzen der Gleichung 40 in die Energiebilanz $E_0 = E_a + E_t$ ergibt sich für E_a :

$$E_a = E_0 (1 - e^{-\beta d}) \quad (41)$$

Des Weiteren wird die Gleichung 42 als TAYLOR-Reihe dargestellt. Im Falle, wenn $\beta d \ll 1$ ist, ergibt sich folgender Ausdruck für die absorbierte Energie:

$$E_a = E_0 \beta d \quad (42)$$

Bei photoakustischen Messungen kann in guter Näherung davon ausgegangen werden, dass die Energie, die von der Probe absorbiert wird, gleich der Energie ist, die in Wärme bzw. thermische Energie umgewandelt wird.

$$E_a = E_{th} \quad (43)$$

Die daraus resultierende Temperaturerhöhung ΔT kann mit Hilfe der spezifischen Wärmekapazität C_p ausgerechnet werden. Die Wärmekapazität ist eine extensive Größe, die unmittelbar von der Masse abhängig ist. Da die Masse $m = V\rho$ ist, wobei V das Volumen der Probe und ρ die Dichte sind, errechnet sich die Temperaturänderung mit Hilfe von der Gleichung 45: ¹⁰⁴

$$\Delta T = \frac{E_{th}}{C_p \rho V} = \frac{E_a}{C_p \rho V} \quad (44)$$

Da die Anregungsquelle (z.B. Laser) eine bestimmte Modulationsfrequenz besitzt, entsteht die resultierende Wärmeproduktion bzw. Druckänderung auch periodisch. Die Druckänderung bzw. Druckwelle, ist nichts anderes als eine Schallwelle, die mit einem Mikrophon aufgenommen werden kann. Diese kann als eine Differenz zwischen dem Gesamtdruck $P(r, t)$ und dem mittleren Druck P_0 dargestellt werden. Die Differenz ist als Wechseldruck $p(r, t)$ zu bezeichnen.

$$p(r, t) = P(r, t) - P_0 \quad (45)$$

Die Höhe des Schalldruckes am Mikrophon ist direkt proportional zu der Intensität der Anregungsquelle bzw. Laserstrahls I_0 , dem Absorptionskoeffizienten der Probe α und der Zellkonstante F , die u. a. von der Zellgeometrie abhängig ist.

$$|p| = \alpha I_0 \frac{\gamma}{C_p} F \quad (46)$$

wobei γ -adiabatischer Volumenausdehnungskoeffizient, C_p -spezifische Wärmekapazität sind.

Zusammenfassend lassen sich die oben beschriebenen Formeln in die einzelnen Prozessschritte des thermooptischen Mechanismus der photoakustischen Signalerzeugung übersetzen:

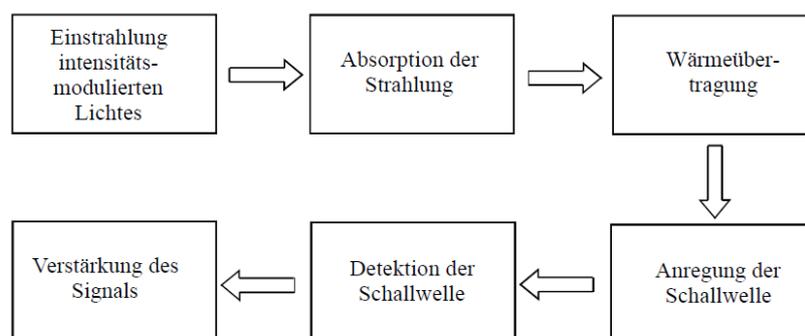


Abb. 18: Thermooptischer Mechanismus der photoakustischen Signalerzeugung.

2.5.3 Der Einfluss von Temperatur und Feuchte auf die Schallgeschwindigkeit

In der Gleichung 47, wo F_s -bestrahlte Fläche, γ -Volumenausdehnungskoeffizient, E_0 -Ausgangsenergie, β -Absorptionskoeffizient, C_p -Wärmekapazität sind, ist das Quadrat der Schallgeschwindigkeit c_0^2 proportional zur Änderung des Druckes Δp .

$$\Delta p = \frac{1}{F_s} \frac{\gamma c_0^2}{c_p} E_0 \beta \quad (47)$$

Das resultierende PA-Signal wird sowohl von dem Zahlenwert der Schallgeschwindigkeit als auch von den Resonanzfrequenzen der Schallkörper beeinflusst. Die Schallgeschwindigkeit selbst hängt annähernd linear von der Temperatur ab.

$$c_{Luft} \approx (331,5 + 0,6 \frac{\vartheta}{^\circ C}) \frac{m}{s} \quad (48)$$

Wobei die Näherung nur im Bereich $-20^\circ C < \vartheta < +40$ gilt. Die Schallgeschwindigkeit für ideale Gase wird wie folgt berechnet.

$$c_{iG} = \sqrt{\kappa \frac{p}{\rho}} = \sqrt{\kappa \frac{RT}{M}} \quad \text{wobei} \quad \kappa = \frac{C_p}{C_V} = \frac{f+2}{f} \quad (49)$$

So gilt R als universelle Gaskonstante, T -absolute Temperatur, ρ -Dichte, M -Mollmasse, f -Anzahl der Freiheitsgrade und κ als ein adiabatischer Exponent aus dem Quotienten aus der Wärmekapazität beim konstanten Druck C_p und Volumen C_V . Da die κ , T und R auch Konstanten sind, kann die Schallgeschwindigkeit für diverse Temperaturen ausgerechnet werden. Bei der Betriebstemperatur einer Brennstoffzelle (ca. $80^\circ C$) beträgt die Schallgeschwindigkeit in trockener Luft 376 m/s .^{105,106}

Der weitere Einflussfaktor auf die Schallgeschwindigkeit ist die relative Luftfeuchtigkeit. Um die Schallgeschwindigkeit bei sich ändernder Luftfeuchtigkeit zu bestimmen, sollte

zunächst die allgemeine spezifische Gaskonstante R bei der anwesenden Feuchtigkeit berechnet werden. Laut der Zustandsgleichung für ideales Gas kann die Dichte feuchter Luft ρ nachfolgend ausgedrückt werden:

$$\rho = \frac{p}{T \cdot R_f} \quad \gg \quad R_f = \frac{R_l}{1 - \varphi \cdot p_d / p \cdot (1 - R_l / R_d)} \quad (50)$$

Wo $R_d = 461,523 \frac{J}{kg \cdot K}$ spezifische Gaskonstante von Wasserdampf, $R_l = 287,058 \frac{J}{kg \cdot K}$ spezifische Gaskonstante von trockener Luft, φ -relative Luftfeuchtigkeit, p - Umgebungsdruck, p_d -Sättigungsdampfdruck über Wasser (flüssige Phase) sind.^{107,108} Der letztere lässt sich mit der Magnus-Formel errechnen:

$$p_d = p \cdot \exp\left(\frac{17,5043 \cdot t}{241,2^\circ C + t}\right) \quad (51)$$

mit $p = 6.11213$ mbar bei $t = 0^\circ C$.

Der oben aufgeführte Ausdruck gilt für Temperaturen von $-30^\circ C$ bis $+90^\circ C$.¹⁰⁹ Für die Brennstoffzellenbetriebstemperatur um die $80^\circ C$ beträgt der Sättigungsdampfdruck $474,16$ mbar.¹¹⁰

In der Tabelle 2 aufgeführte Werte der Schallgeschwindigkeit bei der variierenden relativen Luftfeuchte beziehen sich auf die Temperatur von $80^\circ C$.

rel. Feuchte %	Schallgeschw. m/s
87	399.9
88	400.2
89	400.4
90	400.7
91	400.9
92	401.2
93	401.5

Tabelle 1: Schallgeschwindigkeit bei $80^\circ C$ und variierender rel. Luftfeuchte im Bereich von 87 bis 93 %.

Diese angeregten elektronischen Zustände der Moleküle weisen eine geringe Lebensdauer auf. Dabei hat das Molekül verschiedene Möglichkeiten die Energie abzugeben, zum Beispiel durch die Emission von Photonen (diese Anregung wäre dann für die Photoakustische Spektroskopie verloren) oder schon direkt bei Stößen als kinetische Energie an die stoßenden Nachbarpartikel. Relaxiert das Molekül durch strahlungslose Prozesse in den Grundzustand S_0 zurück, so ist das Molekül extrem schwingungsangeregt. Wiederum durch Stöße mit anderen Teilchen kann diese interne Schwingungsanregung in eine Translationsbewegung der stoßenden Moleküle oder Atome umgewandelt werden. Die Erhöhung der Translationsbewegung der gestoßenen Moleküle oder Atome ist aber nichts anderes wie eine Temperatur- und eine Druck-Erhöhung (Beachte: Der Druck auf eine Fläche entsteht durch die Teilchenstöße auf diese). Erfolgt die Lichtanregung und die damit einhergehende Druckerhöhung gepulst und mit einer gewissen zeitlichen Amplitudenmodulation also einer Hell/Dunkel-Frequenz, so entsteht im Gas eine Schallwelle der gleichen Frequenz. (siehe Abb. 20)

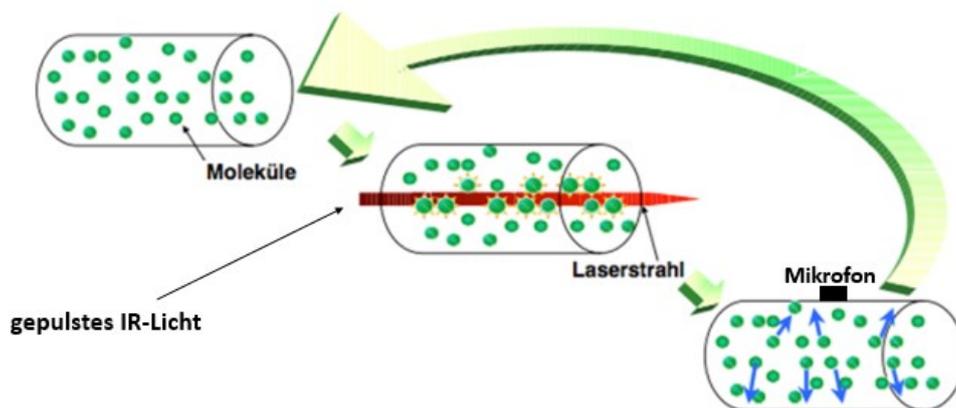


Abb. 20: Schematische Darstellung der Entstehung von Schallwellen bei einer gepulsten Licht-Anregung in Gasen. ¹¹² Die Frequenz der Wiederholung des gezeigten Anregungszyklusses (großer gelb-grüner Pfeil) bestimmt die Tonfrequenz der entstehenden Schallwelle.

Der Vorteil einer Anregung von Molekülen im sichtbaren oder im ultravioletten (UV) Lichtbereich hat den trivialen Vorteil, dass wegen der hohen Anregungsenergie auch viel Energie in Translation und somit Schall umgewandelt werden kann. Jedoch sind die

elektronischen Spektren angeregter Singulett-Zustände oft dicht sowie sehr breit und können mit den Zuständen anderer Spezies überlappen.

In dieser Arbeit wird zur Anregung des CO_2 ein Infrarot-Laser benutzt. Dieser regt einen Schwingungszustand im Molekül an, der diese Energie dann durch Stöße als Translation an andere Moleküle weitergeben kann. Der Nachteil hier ist, dass die eingebrachte Photonenenergie prinzipiell um ein Vielfaches geringer ist wie in der Anregung mit sichtbarem oder UV-Licht. Der Vorteil bei einer IR-Anregung ist jedoch, dass die Schwingungsenergie im isolierten Molekül sehr lange bleibt. Bestenfalls ist vor einem Stoß eine Umverteilung der Energie zwischen isoenergetischen Schwingungsniveaus möglich (beachte, dass in Abb. 21 nur die IR-zugänglichen Grundschnwingungen gezeigt sind. In Wirklichkeit können viele Obertöne und Kombinationsschwingungen vorhanden sein, die zufällig auch isoenergetisch zum angeregten Niveau sein können) und – bei Anwesenheit von Stoßpartnern - der einzige Deaktivierungskanal die Abgabe der Energie durch Stöße ist.

113

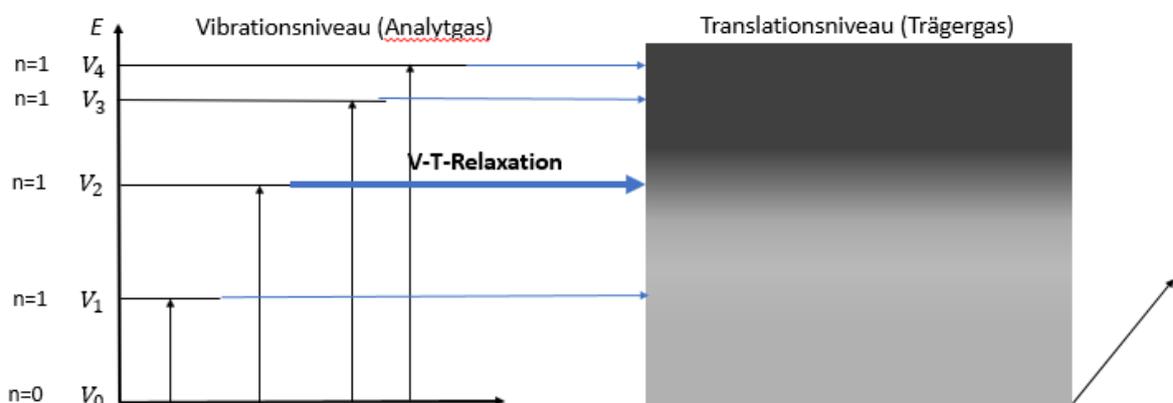


Abb. 21: Schematisches Schwingungs-Termschema eines Moleküls. Nach der IR-Anregung wird die Schwingungsenergie an stoßende Nachbarpartikel abgegeben (V-T-Relaxation). Im großen „Kasten“ der Gaszelle sind die durch das Modell „Teilchen im Kasten“ erzeugten Translations-Zustände so dicht, dass sie nur noch als graue Fläche gezeigt werden: Je dunkler, desto mehr translatorische Zustände gibt es. Für weitere Erklärungen siehe Text.

Ein so genanntes Quenching des PA-Signals ist möglich, wenn der Energietransfer durch Stöße auf andere Moleküle schlecht geht und die Verweildauer im Schwingungszustand so lang wird, dass das Schallsignal erst erzeugt wird, wenn der Laser schon wieder vom

Chopper unterbrochen ist. Dies trägt zu einem konstanten Schallhintergrund bei und resultiert in einer Dämpfung der gemessenen Laser-induzierten Schallintensität.¹¹⁴

Denkbar wären auch noch resonante Energieübertragungs-Effekte zwischen zwei Molekülen bei bestimmten Gasen und Gasmischungen. Je nach den intermolekularen und intermolekularen Effekten kann ein solcher Energieübertrag auch das photoakustische Signal verstärken (Schwingungsniveau des Zielmoleküls ist ohne resonanten Energieübertrag zu langlebig und verursacht ein Quenching des PA-Signals) oder schwächen (das Schwingungsniveau des Moleküls zu dem durch resonanten Transfer die Energie übertragen wurde ist zu langlebig gegenüber einer Stoßrelaxation), je nachdem wie lange der Energieübertrag durch die Stöße vom Photo-angeregten Molekül oder vom durch den resonanten Transfer angeregten Sekundärmolekül sind.

Der Übertrag der angeregten Schwingungsenergie auf die translatorischen Energie der Stoßpartner - auch *V-T*-Relaxation (Vibration-Translation) - genannt, ist die Voraussetzung für die Erzeugung eines Schalls. Nach einer Schwingungsanregung spielt eine spontane Emission (Lebensdauer der Schwingungsniveaus von 10^{-1} bis 10^{-3} s¹¹⁵) bei den angeregten Schwingungszuständen der Moleküle praktisch keine Rolle da sie keine Konkurrenz zu den vielen in kurzen Abständen stattfindenden Stoßprozessen sein kann.

Die Wärme, die dank der *V-T*-Relaxation eines Gasmoleküls freigesetzt wurde, resultiert in einer Temperaturerhöhung und einer lokalen Druckerhöhung im Medium der Gaszelle. Diese führt zu einer fortschreitenden akustischen Welle, die von einem in der Probenumgebung befindenden Mikrofon erfasst werden kann. Anschließend wird typischerweise das Mikrofonsignal zusammen mit dem Chopper-Kontrollsignal durch einen Lock-in-Verstärker phasenempfindlich aufgezeichnet und dort von eventuellen Störgeräuschen befreit. Des Weiteren wird das Signal in den Rechner geleitet und visualisiert (Aufbau siehe Abb.22).

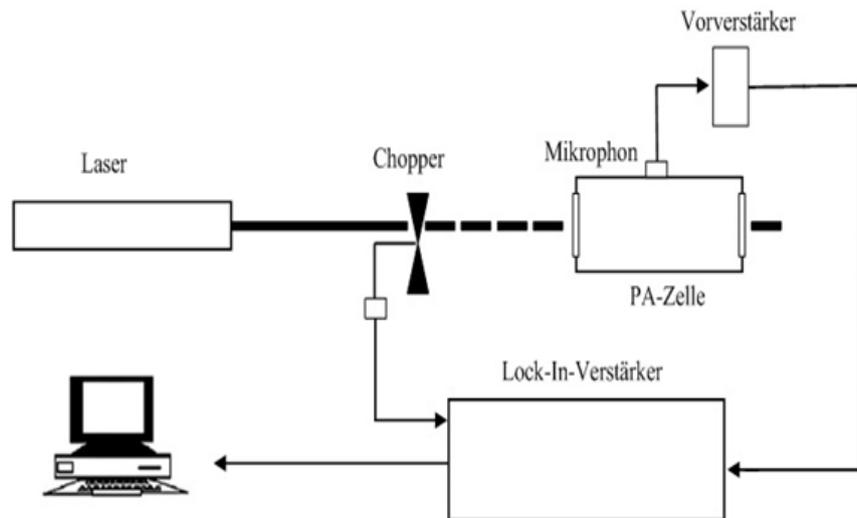


Abb. 22: Grundprinzip eines typischen photoakustischen Spektrometers unter Verwendung eines Lock-in-Verstärkers. Beachte, dass mit diesem Aufbau immer nur eine Frequenzantwort (die bei der Chopperfrequenz) aus der PA-Zelle ausgewertet werden kann (siehe spätere eigene, neu entwickelte Aufbauten unter Verwendung einer Soundkarte und der Fourier-Transformation).

Für die Gasmessungen werden bevorzugt schmalbandige IR- bzw. NIR-Laser verwendet. Die modernen schmalbandigen Laser können gezielt nur eine Rotations-schwingungsbande eines Moleküls anregen. Damit wird eine hohe Nachweiselektivität gewährleistet.

Die IR-Spektroskopie von CO_2 und Wasser sowie die Auswahl des für die PAS geeigneten Rotations-Schwingungsübergangs wird in Kap. 3.1.3 beschrieben.

PA-Messzellen werden in der Regel in Form akustischer Resonatoren ausgelegt, um die erzeugte Schallamplitude gezielt zu verstärken.

Es gibt eine direkte Korrelation zwischen dem PA-Signal und sowohl der Konzentration der zu untersuchenden Substanz als auch der Anregungsleistung der Lichtquelle. Das ermöglicht eine Quantifizierung von Spurenkomponenten, abgesehen von dem Absorptionsvermögen (z.B. bei höheren Oberschwingungen) der Substanz.

Das Besondere der photoakustischen Spektroskopie ist, dass in einer geeigneten Gaszelle sich Schallwellen einer gewissen Frequenz so ausbilden können, dass stehende Schallwellen (Dichtewellen) entstehen. Dabei ist die Frequenz der stehenden Schallwelle mit der Geometrie der Gaszelle gekoppelt. Durch solche Resonanzeffekte gibt es eine starke Überhöhung der Amplitude, die für eine empfindliche Messung der Schallwellen und

so der Photoabsorption genutzt werden kann. Dieser Zusammenhang soll im nächsten Kapitel näher beleuchtet werden.

2.5.5 Schallresonanzen in der Gasabsorptionszelle

Schall lässt sich als eine Welle, die durch räumliche und zeitliche Schwankungen der Dichte, des Druckes und der Temperatur des Mediums gekennzeichnet ist, verstehen. Das Fortschreiten des Schalls in Flüssigkeiten und Gasen erfolgt fast ausschließlich über Longitudinalwellen. Für die allgemeine Beschreibung von dreidimensionalen Schallfeldern in Gasen und Flüssigkeiten wird die Wellengleichung angewendet:

$$\Delta p(x, y, z) = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} \quad (23)$$

Wobei Δ - Laplace-Operator, $p(x, y, z)$ – Druck und c – Schallgeschwindigkeit sind.¹¹⁶ Diese Wellengleichung beinhaltet keine Komponente zur Schallanregung und Dämpfung des Schalls.

Die Bedingungen für die Entstehung einer stehenden Welle in einem Hohlzylinder sind ein konstant bleibender Querschnitt und ein viel kleiner ausfallender Radius als die Wellenlänge des Schalls. Eine stehende Welle entsteht, wenn zwei identische Wellen in entgegengesetzter Richtung aufeinander zulaufen. So entsteht eine Welle mit derselben Wellenlänge, die nicht fortschreitet. Die einfallenden und reflektierten Wellen sollen sich in einer gleichen Phase befinden, denn nur dann bildet sich eine konstruktive Interferenz aus. Das untere Bild veranschaulicht verschiedene Formen der harmonischen Reihe an den stehenden Wellen (siehe Abb.23).

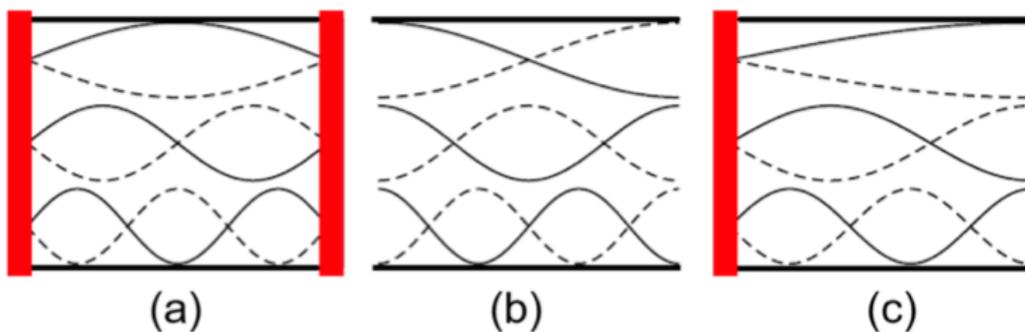


Abb. 23: Das Verhalten von einer stehenden Welle und ihrer harmonischen Schwingungen a) in einem geschlossenen Rohr b) in einem offenen Rohr c) in einem einseitig geschlossenen Rohr.

In der darauffolgenden Abbildung werden die Druckschwankung und die Auslenkung der Luftpartikel sowohl bei Grund- als auch bis zu der vierten Oberschwingung dargestellt.

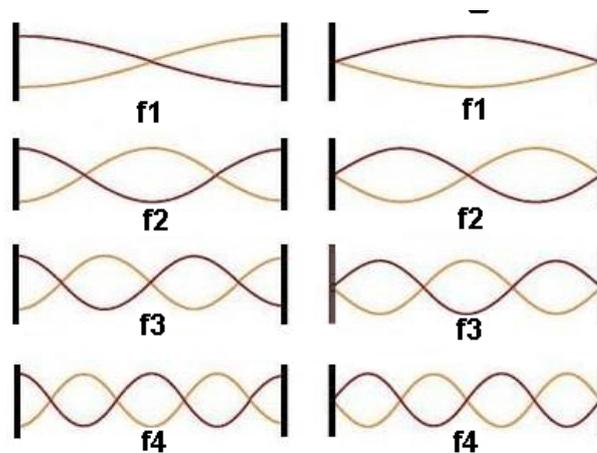


Abb. 24: L: Druckverteilung in einem geschlossenen Resonator; R: Schallschnelle in einem geschlossenen Resonator. ¹¹⁷

Der Gesamtdruck lässt sich als eine Summe der Einzeldrücke der in entgegengesetzter Richtung (x) aufeinander zulaufenden Wellen darstellen:

$$p(x, t) = (A_e e^{-ikx} + A_r e^{ikx}) e^{i\omega t} \quad (24)$$

Die A_e und A_r stehen für Amplituden der einlaufenden und rücklaufenden Welle. $k = 2\pi/\lambda$ repräsentiert den gemeinsamen Wellenvektor.

Durch den Einsatz der Eulerschen Formel kann der Druck wie folgt dargelegt werden:

$$p(x) = [(A_e + A_r) \cos(kx) - i(A_e - A_r) \sin(kx)] e^{i\omega t} \quad (25)$$

Durch das Einsetzen der Relation $p = Z \cdot v$, wo Z -Schallkennimpedanz (Wellenwiderstand des Mediums) und v -Schallschnelle sind und $p(0) = A_e + A_r$ und $v(0)Z = A_e - A_r$ ergeben sich die Ausdrücke für den Druck und die Schallschnelle in x -Richtung.

$$p(x) = [p(0) \cos(kx) - iZv(0) \sin(kx)] e^{i\omega t} \quad (26)$$

$$v(x)Z = [v(0)Z \cos(kx) - ip(0) \sin(kx)] e^{i\omega t} \quad (27)$$

Wobei die (0) bei $p(0)$ und $v(0)$ eine Position im Resonator angibt. Eine stehende Welle wird durch die beiden Gleichungen beschrieben, wobei der Schalldruck und die Schallschnelle um $\pi/4$ verschoben sind. In einem offenen Resonator (Enden bleiben offen) befinden sich die Druckknoten an den Enden des Rohres, sodass der Druck $p(0) = 0$ beträgt. Der Abstand zwischen benachbarten Knoten beträgt eine halbe Wellenlänge $\lambda/2$. Zwischen den Knoten befindet sich auch ein Punkt maximaler Amplitude, ein sog. Schwingungsbauch. So ergibt sich für den Druck folgender Ausdruck:

$$p(x) = -[iZv(0)\sin(kx)]e^{i\omega t} \quad (28)$$

Aus der Abbildung 18 lässt sich folgende Relation für Wellenlänge λ und Resonatorlänge l angeben ¹¹⁸:

$$\lambda_0 = 2l \quad \lambda_1 = l \quad \lambda_2 = \frac{2}{3}l \quad (29)$$

$$\lambda_n = \frac{2l}{n+1} \quad n = 1, 2, 3 \dots n$$

Wobei λ_n die Wellenlänge der n -ten Harmonischen ist. Dieser Zusammenhang definiert die Bedingung für die stehende Welle. Das Phänomen der stehenden Welle lässt sich am besten mit Hilfe der Resonanz verstehen. ¹¹⁹

Durch die Variierung der Länge und des Durchmessers einer photoakustischen Gaszelle ist es möglich jedwede mögliche Eigenresonanz zu erreichen. Es gibt eine Bedingung, die erfüllt werden muss: die Länge des Resonatorrohres (RR) sollte Vielfachen einer halben Wellenlänge entsprechen. ¹²⁰

Auf diese Weise kann die stehende Welle bis zu einem bestimmten Grad eine gewisse Verstärkung erlangen. Dieser Grad der Amplitudenverstärkung ist ein sogenannter Qualitätsfaktor (Q -Faktor), welcher als Verhältnis der akkumulierten Energie einer stehenden Welle zu den Energieverlusten pro Modulationsperiode definiert wird. Je größer der Qualitätsfaktor ist, desto schmaler wird das Resonanzprofil (Resonanzbereich) und empfindlicher und effektiver die Zelle.

Q -Faktor ist eine zellspezifische, meistens empirisch zu bestimmende Größe, die von verschiedenen Faktoren wie z.B. Geometrie des Inneren Volumens, Füllgas und Zellenmaterial (Schaldämpfung) abhängt.¹²¹

$$Q = \frac{f}{\Delta f} \quad (30)$$

Wobei f Resonanzfrequenz und Δf Halbwertsbreite sind. Bei der Halbwertsbreite handelt es sich um die Differenz zwischen den zwei Frequenzen, bei denen die Signalamplituden nur noch $1/\sqrt{2}$ vom Wert am Hochpunkt (S_{max}) beträgt.

$$S(\Delta f) = \frac{1}{\sqrt{2}} S_{max} \quad (31)$$

Bei photoakustischen Hohlraumresonatoren mit zylindrischer Geometrie werden drei Typen der Resonanzen (Moden) unterschieden: longitudinale, radiale und azimutale. In den Abbildungen 25 und 26 ist die Druckverteilung bei verschiedenen Resonanztypen für zylindrische Messzellen erster und zweiter Ordnung dargestellt. Es besteht auch die Möglichkeit, dass alle drei Typen der Druckverteilung miteinander gekoppelt werden, was die Charakterisierung einer Zelle deutlich komplizierter macht.¹²²

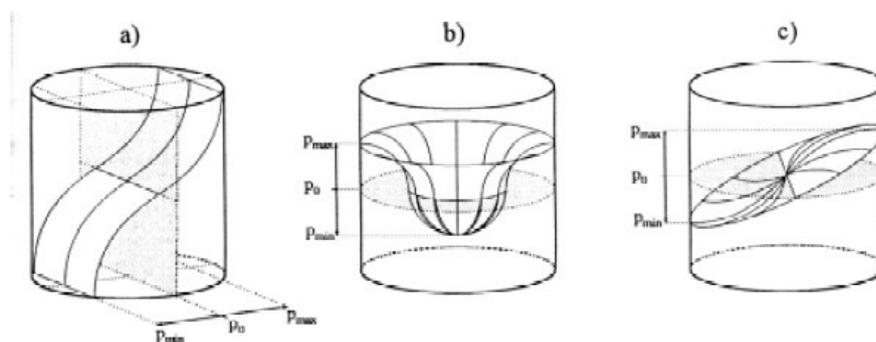


Abb. 25: Druckverteilungen der a) longitudinalen, b) radialen und c) azimutalen Resonanz der ersten Harmonischen in einer zylindrischen Messzelle.

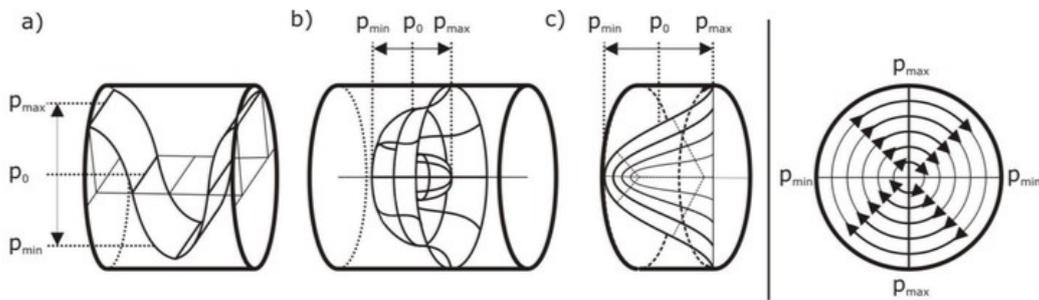


Abb. 26: Druckverteilungen der a) longitudinalen, b) radialen und c) azimutalen Resonanz zweiter Ordnung in einer zylindrischen Messzelle.

Bei einem idealen Gas werden die Eigenschwingung bzw. die Eigenfrequenz der akustischen Moden in einem Resonator mit absolut thermisch isolierten Wänden wie folgt angegeben:

$$f_{lmn} = \frac{c}{2} \sqrt{\left(\frac{l}{L_x}\right)^2 + \left(\frac{\alpha_{mn}}{R}\right)^2} \quad l, m, n = 0, 1, 2, \dots, \quad (32)$$

f_{lmn} steht für die Ordnung der entsprechenden Resonanzmoden, die durch die Resonatorgeometrie und Anregungsposition einer Lichtquelle festgelegt werden, wobei c - Schallgeschwindigkeit ($c = 343 \text{ m/s}$, bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$), L_x - Rohrlänge (Zylinderlänge), R - Rohrradius und α_{mn} - n -te Nullstelle der Ableitung der m -ten Besselfunktion geteilt durch π sind. In der untenstehenden Tabelle sind einige α_{mn} Werte präsentiert.

	$n = 0$	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$
$m = 0$	0.0	1.2197	2.2333	3.2383
$m = 1$	0.5860	1.6969	2.7171	3.7261
$m = 2$	0.9721	2.1346	3.1732	4.1923
$m = 3$	1.3373	2.5531	3.6115	4.6428

Tabelle 2: Die α_{mn} -Werte für $m, n = 1 - 3$.

Die l, m, n , sind natürliche Zahlen. Sie stehen für l-longitudinalen, m-azimutalen und n-radialen Resonanztypen. Analog lässt sich eine entsprechende Resonanzfrequenz für eine kugelförmige und eine rechteckige Resonatorgeometrie darstellen:

Kugelförmig:

$$f_{mn} = \alpha_{mn} \frac{c}{2R} \quad (33)$$

Rechteckig:

$$f_{lmn} = \frac{c}{2} \sqrt{\left(\frac{l}{Lx}\right)^2 + \left(\frac{m}{Ly}\right)^2 + \left(\frac{n}{Lz}\right)^2} \quad (34)$$

Wobei Lx, Ly, Lz der Länge, Breite und Höhe des Rechteckraums entsprechen.¹²³ Für diese Arbeit ist nur der zylinderförmige Resonatortyp von Relevanz. Je nach Resonanztyp lassen sich die Eigenwerte l, m, n einsetzen. So ergibt sich aus der Gleichung 36 für einen eindimensionalen Resonator mit offenen Enden bei der longitudinalen Mode folgender Ausdruck:

$$f_l = \frac{lc}{2(L \pm \Delta L)} \quad \text{wo} \quad \Delta L = \frac{8}{3\pi} R \quad - \text{Längenkorrekturterm ist} \quad (35)$$

Die Einführung eines Korrekturterms ΔL ermöglicht die Anpassung des eindimensionalen akustischen Feldes innerhalb der Zelle.⁹⁵

Noch eine Möglichkeit, das Signal zu verstärken, ist eine Implementierung des Helmholtz-Resonator-Prinzip in einer photoakustischen Zelle. Ein Helmholtz-Resonator besteht aus einem mit Gas gefüllten Hohlraum und einem Verbindungsrohr mit einem offenen Ende, sodass das ganze System zu einem schwingungsfähigen akustischen Feder-Masse-System im Einklang steht, wobei das Volumen im Hohlraum einer Feder und die Luftmasse im Verbindungsrohr einer Masse entsprechen.⁹⁴

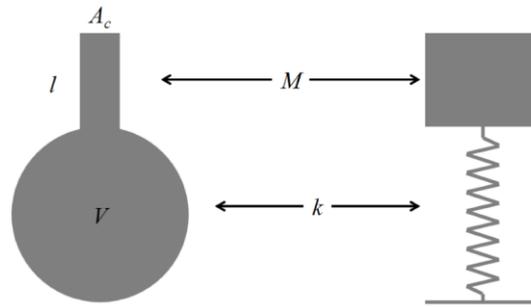


Abb. 27: Helmholtz-Resonator und das Masse-Feder-System.¹²⁴

Um das Helmholtz-Resonator-Prinzip in der Photoakustik effektiv einzusetzen, muss das ganze System von Umgebungsgeräuschen gut isoliert werden, da das Rauschen auch mitverstärkt wird. Klassisch wird ein Rohr mit einem Volumen V_1 mit einem zweiten Hohlkörper eines Volumens V_2 verbunden (siehe Abb. 28).

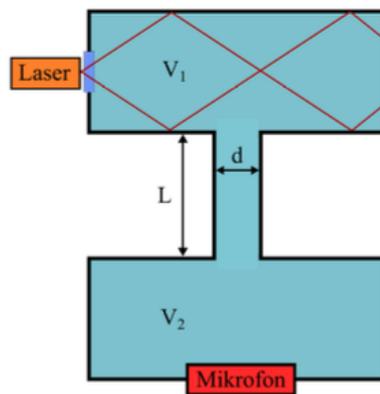


Abb. 28: Beispiel einer photoakustischen Zelle auf Helmholtz-Resonator-Basis mit divergenter Laserstrahlung.

Wird eine solche PA-Zelle mit ihrer Resonanzfrequenz angeregt, so baut sich eine stehende Welle im Resonanzrohr (Resonanzkammer) auf. Es erfolgt eine abwechselnde Komprimierung und Entspannung des Gases in den Hohlräumen. Die Resonanzfrequenz eines Helmholtz-Resonators lässt sich auf folgende Weise berechnen:⁹³

$$f_0 = \frac{c}{2\pi} \sqrt{\frac{S}{V_{eff} L}} \quad (36)$$

wo c - Schallgeschwindigkeit, S - Querschnittsfläche, L - Länge des Resonanzrohrs und V_{eff} - effektives Volumen des Hohlraums sind. Das effektive Volumen lässt sich ähnlich zu der

Berechnungsformel der effektiven Masse eines schwingenden 2-atomigen Moleküls berechnen:

$$V_{eff} = \frac{1}{\left(\frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2}\right)} \quad (37)$$

In der Abbildung 29 sind PAS-gängige u.a. nach dem Helm-Holtz-Prinzip gebaute Gasmesszellen schematisch dargestellt.⁹⁶

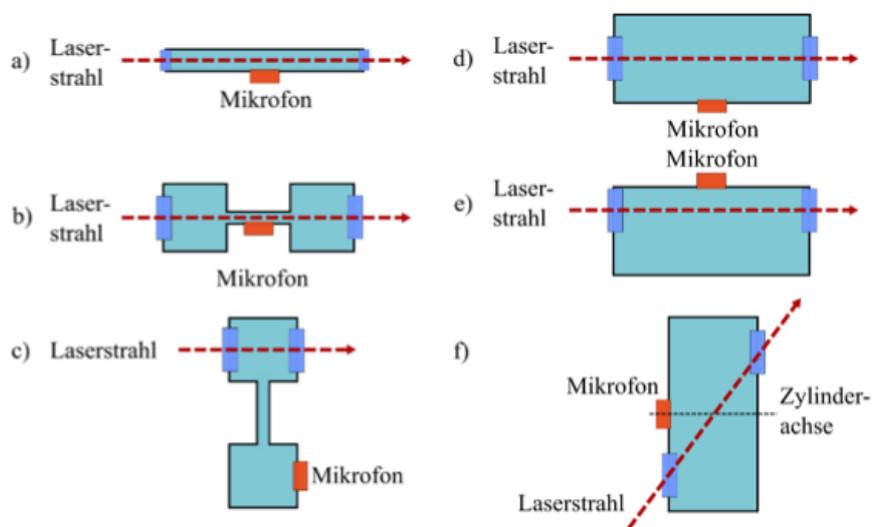


Abb. 29: Typen der resonanten photoakustischen Zellen: a) einfaches Resonanzrohr für die Anregung der longitudinalen Mode b) Resonanzrohr mit Buffern c) Helmholtz-Resonator mit separaten Detektions- und Probekammern d) Zylinderzelle für die Anregung der radialen Mode e) Asymmetrische Multipass-Zylinderzelle für die Anregung der azimuthalen Mode f) Zylinderzelle zur Anregung von der ersten radialen Mode mit Unterdrückung des Fensterrauschen.

2.5.6 Technischer Stand der PA-Spektroskopie

Die photoakustische Spektroskopie ist in der letzten Zeit in verschiedenen Industriebereichen vielfältig verwendet worden. Die Spurengasdetektion mittels PA-Spektroskopie wird in der medizinischen Diagnostik, im Umweltschutz und in der Qualitätskontrolle eingesetzt.¹²⁵ Wie bereits erwähnt, werden für die Erfassung von Spurengasen bevorzugt NIR-DFB-Laser verwendet. Diese Laser zeichnen sich durch geringe (>5Khz) spektrale Halbwertsbreiten aus.¹²⁶ Das ermöglicht die Anregung einer einzigen

Rotationsschwingungsbande und - wegen der doch relativ hochenergetischen Strahlung - typischerweise einer schwachen Ober- oder Kombinations-Schwingung. Der Einsatz von Quanten-Kaskadenlasern, die weiter im Fernen IR emittieren, erlaubt dagegen die Anregung von intensiven Grundschiebungen, sodass eine Detektion von wenigen *ppb*'s einer Substanz möglich ist. Es gibt Messgeräte auf Basis der Photoakustischen Spektroskopie, die kommerziell erworben werden können. Die sogenannten Differential-PAS-Detektoren werden öfters in der Spurengasdetektion eingesetzt. Das Funktionsprinzip eines Differential-Messsystems ist recht komplex: Es gibt drei getrennte Gaszellen: eine Proben-, eine Referenz- und eine Differential-Photoakustikzelle. Die Referenzzelle wird mit einem Gas, das nicht vom Laserlicht absorbiert wird, gefüllt. Die Differentialzelle besteht wiederum aus zwei Zellen (beide gefüllt mit einem vom Laserlicht absorptionsfähigen Gas), die mit einer Membran voneinander getrennt sind. Die Membranschwingungen werden von einem AFM-Cantilever (Lesekopf) abgetastet. Das Laserlicht, das das zu untersuchende Gas anregt, wird mit der gleichen Amplitudenmodulation in die Proben- und Referenzzelle geleitet. Falls in der Probenzelle ein lichtabsorbierendes Gas vorliegt, passiert das geschwächte Licht durch eine Hälfte der Differentialzelle und wird absorbiert. Das amplitudenmodulierte Licht, das durch die Referenzzelle ungeschwächt passiert, ruft periodische Druckschwankungen im Gas hervor, sodass in beiden Hälften der Differentialzelle unterschiedliche Druckwellen entstehen. Die entstehenden Membranschwingungen werden durch den AFM-Lesekopf gemessen und in übliche Maßeinheiten der Gaskonzentration in der Probenzelle umgesetzt.¹²⁷

Eine Alternative zur Spurengasdetektion wären auch die kommerziell zu erwerbende Gasmesssysteme, die auf der konventionellen PAS-Basis beruhen. Als eine Anregungsquelle bei diesem Gasmesssystem tritt eine Breitband-IR-Lichtquelle auf. Um die Querempfindlichkeit bei der Substanzanregung möglichst gering zu halten, wird eine Reihe von optischen Bandpassfiltern wahlweise eingesetzt. Diese Filter können ein Wellenlängenintervall zwischen $7.5 \mu\text{m}$ bis $15 \mu\text{m}$ im mittleren IR-Bereich kumulativ abdecken. Die einzelnen Filter besitzen eine Spektralbandbreite von $0.5 \mu\text{m}$ im Bereich bei $7-8 \mu\text{m}$ bis über $1 \mu\text{m}$ im Bereich zwischen $10-15 \mu\text{m}$. Die Anregung der Moleküle im mittleren-IR ermöglichen die Spurengasdetektion der Einzelkomponenten.¹²⁸

Noch eine Entwicklungsrichtung der PAS ist die PAT (Photoakustische Tomographie). Diese vielversprechende Unterart der photoakustischen Spektroskopie macht die Darstellung absorbierender organisch-biologischer Strukturen wie z.B. Krebszellen möglich.¹²⁹

3 Auswahl der Laserwellenlänge und labortechnische Entwicklung einer PAS-Apparatur

3.1 IR-Spektren von CO_2 und Wasser

Das photoakustische Signal ist direkt proportional zur Ausgangsleistung der Lichtquelle und zur Konzentration des Mediums.¹³⁰ Um sehr kleine Konzentrationen messen und selektiv anregen zu können, wird eine Lichtquelle ausreichender Leistung und einer schmalen spektralen Breite benötigt, damit nur die Molekülschwingung des Ziel-Moleküls angeregt wird, sodass das sich daraus resultierende PA - Signal als querempfindlichkeitsfrei erweist.

Das Kohlendioxid besitzt einen sehr starken Absorptionspeak im mittleren Infrarotbereich bei 2349.3 cm^{-1} . Hierbei handelt es sich um eine Rotationsschwingungsbande der fundamentalen asymmetrischen $C-O$ Streckschwingung (siehe Abb.30). In diesem Spektralbereich wäre ein Einsatz einer breitbandigen Lichtquelle (schwarzer Strahler) mit passenden Filtern denkbar. Allerdings liefert ein schwarzer Strahler unter einem extrem schmalbandigen Filtereinsatz eine sehr niedrige Lichtleistung und das Einkoppeln des Lichts in die Absorptionszelle führt wegen der typischen Divergenz dieses Lichtes zu weiteren Leistungsverlusten. Das würde auch die Handhabung des gesamten Aufbaus erheblich verkomplizieren. Aus diesen Überlegungen heraus wurde gegen den Einsatz einer Breitbandlichtquelle entschieden. Eine Anregungsquelle, die in der Lage wäre, den Absorptionspeak bei 2349.3 cm^{-1} mit ausreichender Leistung anzuregen, war aber zum Zeitpunkt der Arbeit zu teuer und nicht innerhalb dieses Projektumfangs vorgesehen. Ein für das Projekt avisiertes Laser konnte nur Wellenlängen entsprechend 3550 cm^{-1} bis 3750 cm^{-1} emittieren. Folglich wurde im Weiteren in diesem Bereich nach geeigneten Übergängen im CO_2 gesucht, die eine hinreichende Selektivität gegen Wasser garantierten.

Angesichts der harschen Messumgebung, in der auch Wasserdampf vorhanden ist, sollte nach einer Wellenlänge gesucht werden, die eindeutig nur dem Kohlendioxid zugeordnet wird.

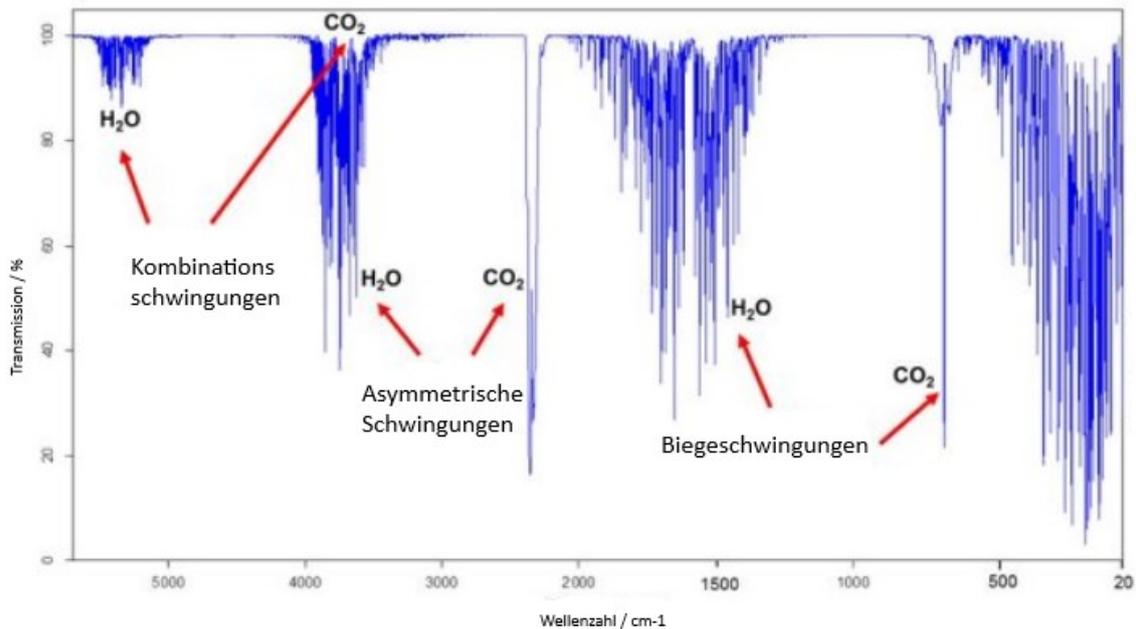


Abb. 30: Das Absorptionsspektrum eines CO_2 und H_2O Gemisches im Bereich 500 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} . Bitte beachten Sie den hier relevanten Bereich zwischen 3500 und 4000 cm^{-1} in dem sich neben der asymmetrischen Schwingung des Wassers auch Kombinationsschwingungen des CO_2 befinden.¹³¹

Aus der Abbildung 30 wird ersichtlich, dass die Anregung einer geeigneten CO_2 -Bande, die IR-aktiv ist, in einem Spektralbereich von 4000 cm^{-1} bis 3500 cm^{-1} durch das Vorhandensein der asymmetrischen OH -Streckschwingung des Wassers sehr erschwert wird. Aufgrund dessen ist eine genauere Abstimmung des Rotationsschwingungsüberganges von CO_2 auf das Bandensystem des Wassers zwingend erforderlich.¹³²

Um ein besseres Verständnis für die IR-Spektroskopie zu bekommen, werden im Folgenden die Schwingungen des CO_2 und des H_2O näher beleuchtet.

3.1.1 Die Molekülschwingungen des CO_2

Ein Molekül, das aus N Atomen besteht, hat $3N$ Freiheitsgrade. Drei davon gehören immer zur Translation (X, Y, Z -Richtung) und zwei (lineares Molekül) oder drei (nicht-lineares Molekül) weitere zur Rotation. Für ein dreiatomiges Molekül ergeben sich $3N - 5 = 4$ Normalschwingungen (lineares Molekül, wie CO_2) oder $3N - 6 = 3$ Normalschwingungen (nicht-lineares Molekül, wie H_2O). In der Abb. 31 sind die Normalschwingungen des CO_2 dargestellt.

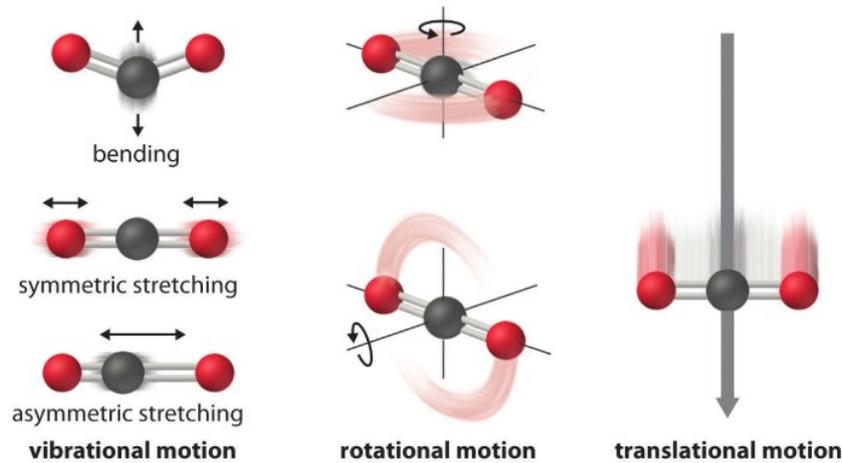


Abb. 31: Die Molekülbewegungen am Beispiel von Kohlendioxid. Beachte, dass es im linearen CO₂-Molekül nur zwei Rotationen gibt, und die Biegeschwingung (links oben) zweifach entartet ist. ¹³³

Bei einem linearen Molekül wie Kohlendioxid entfällt die Rotation um die Längsachse. Laut der Gleichung $n = 3 \cdot N - 5$ bleiben für die Anzahl der Molekülschwingungen also vier Freiheitsgrade übrig.¹³⁴ Diese vier Schwingungen sind in Abb. 32 dargestellt. Es sind i) eine symmetrische Infrarot-inaktive ν_1 (1388.3 cm^{-1}), ii) die asymmetrische Infrarot-aktive C-O Streckschwingung ν_3 (2349.3 cm^{-1}) und iii) zwei Infrarot-aktive, entartete Winkeldeformationsschwingungen in der Bildebene und aus der Bildebene heraus (siehe Abb. 32) genannt ν_2 (667.3 cm^{-1}), die sich weder in der Symmetrie noch in der Schwingungsfrequenz unterscheiden.¹³⁵ Die unsymmetrischen Schwingungen sind bei der IR-Anregung erlaubt, die symmetrischen nicht. Um die Anregung der Schwingungen verkürzt schreiben zu können bedient man sich eines 3-Tupels: $(n(\nu_1), n(\nu_2), n(\nu_3))$, wobei $n(\nu_i)$ die Schwingungsquantenzahl der Schwingung ν_i ist und wo ν_1 – die symmetrische Streckschwingung, ν_2 die Winkeldeformationsschwingung und ν_3 die asymmetrische Streckschwingung ist.

Bei Normalschwingungen im harmonischen (quadratischen) Potential der Auslenkungen sind auch für unsymmetrische Schwingungen die direkten Anregungen von Oberschwingungen, also den Quantenzahlen 2,3,4.. verboten. Solche Anregungen werden nur durch Abweichungen vom harmonischen Potential zugänglich und sind deshalb typischerweise schwach und wenig intensiv. Schwingungen, die IR-aktiv sind – auch wenn nur über die Anharmonizität – können in realen Molekülen durch zufällige energetische

Nähe zu absolut übergangsverbotenen Zuständen ankoppeln, so dass letztere dann – wenn auch schwach – wieder anregbar werden. Solche Kopplungen für den Spezialfall einer Quantenzahl 2 einer Schwingung mit einer Quantenzahl 1 einer anderen Schwingung nennt man nach dem Entdecker Fermi-Resonanz.¹³⁶

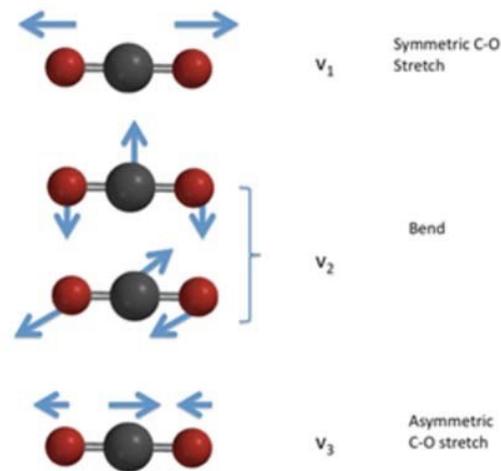


Abb. 32: Die Normalschwingungen von CO_2 ; symmetrische ν_1 -1388.3 cm^{-1} (1.726 kJ/mol); unsymmetrische und IR-aktive ν_3 -2349.3 cm^{-1} (3.540 kJ/mol); zwei unsymmetrische, IR-aktive entartete Biegeschwingungen ν_2 -667.3 cm^{-1} (9.323 kJ/mol).¹³⁷

Die normalen Schwingungsübergänge sind zusätzlich mit Rotationsübergängen gekoppelt bzw. die Energien der einzelnen Quantenzustände stellen eine Addition von Rotations- und Schwingungsenergien dar. Sollte sich bei einer Schwingungsanregung auch der Rotationszustand im angeregten Zustand gegenüber deren im Schwingungsgrundzustand ändern, kann die Änderung der Rotationsquantenzahl ΔJ den Wert -1 , $+1$ oder 0 (beim Q-Zweig) annehmen. Die Anregungsenergien der erlaubten Rotationsübergänge: (a)-P-Zweig, (b)-R-Zweig werden wie folgt ausgedrückt.^{138,139}

$$\Delta J = -1, \text{ als } P\text{-Zweig bezeichnet;}$$

$$\Delta E_{P,J} = E_{J-1}(\nu = 1) - E_J(\nu = 0) = h\nu_0 - 2BJ$$

$$\Delta J = +1, \text{ als } R\text{-Zweig bezeichnet;}$$

$$\Delta E_{R,J} = E_{J+1}(\nu = 1) - E_J(\nu = 0) = h\nu_0 + 2B(J + 1) \quad (52)$$

Ein dritter Fall entsteht, wenn sich der Rotationszustand bei der Schwingungsanregung in den ersten angeregten Schwingungszustand nicht ändert, sodass die Rotationsquantenzahldifferenz $\Delta J = 0$ wird. Da das zu absorbierende Photon aber einen Drehimpuls besitzt, ist ein solcher Übergang aus Drehimpulserhaltungs-Gründen normalerweise verboten.

Aus der Abbildung 33 lassen sich die Intensitätsunterschiede zwischen der asymmetrischen Streckerschwingung ν_3 und den Kombinationsschwingungen (mit Bandenschwerpunkten bei 3609 cm^{-1} ($2.77\text{ }\mu\text{m}$), 3716 cm^{-1} ($2.69\text{ }\mu\text{m}$) und 4975 cm^{-1} ($2.01\text{ }\mu\text{m}$) erkennen.¹⁴⁰

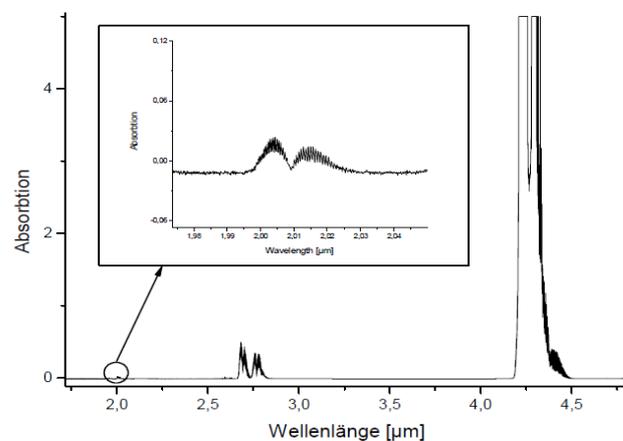


Abb. 33: Das Spektrum der Infrarot-aktiven Übergänge des CO_2 zwischen 2-4.5 μm .

Im Folgenden werden die Kombinations-Oberschwingungen mit Bandenschwerpunkten bei 3609 cm^{-1} ($2.77\text{ }\mu\text{m}$) und 3716 cm^{-1} ($2.69\text{ }\mu\text{m}$) näher betrachtet. Dieses relativ schwache Doppelbandensystem von CO_2 bei 3609 cm^{-1} und 3716 cm^{-1} besteht aus den Kombinationsmoden (0, 2, 1) sowie (1, 0, 1) und eignet sich wegen der Wellenlängen besonders für den hier avisierten kostengünstigen schmalbandigen Laser. Leider wurden die viel höheren Anschaffungskosten für einen anderen Lasers, der die sehr intensive asymmetrische Schwingung (0,0,1) bei $4256,5\text{ }\mu\text{m}$ (2349.3 cm^{-1}) anregen könnte, im Projektfinanzrahmen des Projektes nicht berücksichtigt, so dass wir auf die schwachen Kombinationsbanden (0,2,1) und (1,0,1) zurückgreifen mussten (siehe Abb. 34).

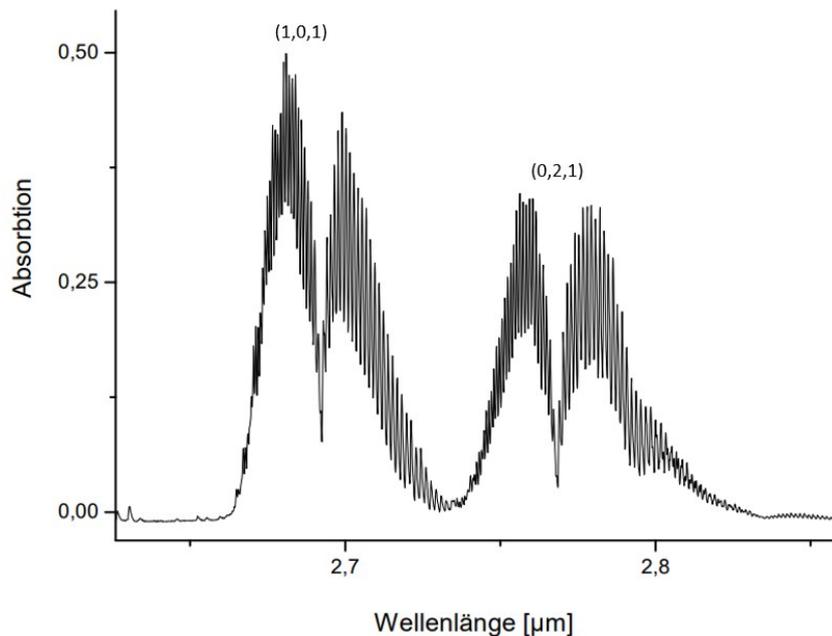


Abb. 34: IR-Spektrum der Kombinationsmoden (0, 2, 1) und (1, 0, 1) von CO_2 .¹⁴¹

Die Kombinationsbande (0,2,1) gewinnt Intensität vermutlich ausschließlich aus der vorhandenen Anharmonizität in der Biege-Koordinate. Die sehr nahe Kombinationsbande (1,0,1) ist trotz Anharmonizität verboten und gewinnt an Intensität nur durch die Ankopplung an die energetisch sehr nahe (0,2,1)-Bande. Dies ist eine Fermi-Resonanz (siehe oben).

Da im Abgas der Brennstoffzellen Wasser ubiquitär ist, steht die IR-Absorption von Wasser immer auch in Konkurrenz zur Absorption des CO_2 . Deshalb ist es auch sinnvoll, dass wir uns auch mit den IR-Absorptionseigenschaften des Wassers beschäftigen.

3.1.2 Molekülschwingungen des Wassers

Gewinkelte, dreiatomige Moleküle wie Wasser besitzen nur drei Normalschwingungen, da auch bei der Rotation um die Längsachse alle Atome bewegt werden: Es gibt also einen Rotations-Freiheitsgrad mehr als beim CO_2 und folglich eine Schwingung weniger. Diese sind zwei *OH*-Streckbewegungen und eine Winkeldeformationsschwingung.

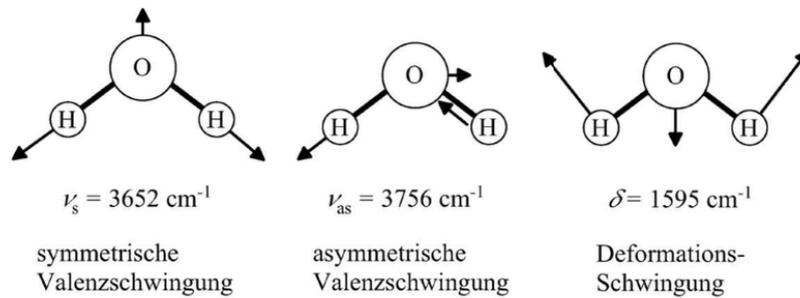


Abb. 35: Normalschwingungen des Wassers.

Ein Molekül wie Wasser stellt einen asymmetrischen Kreisel dar, da es beim Molekül keine Molekülachse gibt, die eine einfache Rotations- bzw. Nutationsbewegung um die Achse des Gesamtdrehimpulses macht. Typisch für asymmetrische Kreiselmoleküle sind solche Bandensysteme, deren Rotationsschwingungsübergänge, im Gegensatz zu symmetrischen Kreiselmolekülen, keine periodischen Abstände im Spektrum aufweisen. Dadurch sind also benachbarte Rotationsschwingungsübergänge nicht äquidistant.¹⁴²

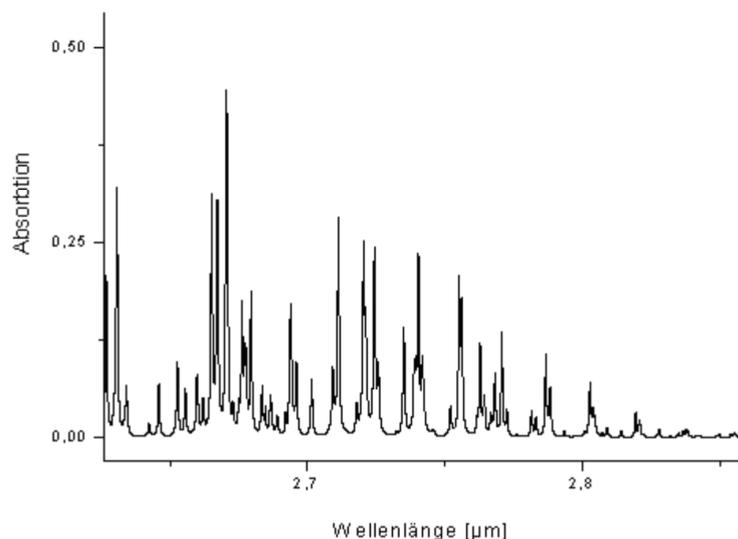


Abb. 36: Teil des Rotationsschwingungsspektrums der OH-Streckschwingungen des gasförmigen Wassers im ausgewählten Bereich von 2,625 bis 2,860 μm .¹⁴²

Da in dem für den schmalbandigen Laser ausgewählten Bereich des CO_2 -IR-Spektrums auch Wasser-Kombinationsbanden liegen, muss die Wellenlänge für die CO_2 -Anregung sehr sorgfältig ausgesucht werden, um die Selektivität sicherzustellen.

3.1.3 Die Wahl eines geeigneten Rotationsschwingungsüberganges des Kohlenstoffdioxids

Des Weiteren soll nach einer spektralen Lücke des Wasserspektrums gesucht werden, in der ein geeigneter Rotationsschwingungsübergang des CO_2 vorzufinden ist, so dass bei geeigneter schmalbandiger Anregung eine Überlappung mit den Übergängen von Wasser und auch dem CO_2 -Dimer vermieden werden kann.

Es sollten dabei insbesondere auch die schwachen Rotationsschwingungsübergänge im H_2O –Absorptions-Spektrum beachtet werden, die sich in den Lücken zwischen intensiven Rotationsschwingungsübergängen von Wasser befinden. Bei sehr kleinen CO_2 -Konzentrationen könnten sonst die Intensitäten der Kohlendioxidübergänge nicht ohne weiteres eindeutig ohne Untergrund gemessen werden. Aus diesem Grunde wurde im OH -Streckschwingungsbereich von 3550 cm^{-1} bis 3750 cm^{-1} nach den spektralen Lücken gesucht, in denen es auch keine schwachen Signale gibt. Der Übergang zum Schwingungszustand des CO_2 bei 2723 nm (3672.5 cm^{-1}) gehört zu einem Bandensystem mit dem Bandenschwerpunkt bei 3716 cm^{-1} ($2.69\text{ }\mu\text{m}$). Diese Rotationsschwingungsübergänge gehören zu der Kombinationsoberschwingung der Mode (1,0,1). Die rovibronische CO_2 -Bande bei 2723 nm liegt in einer größeren Lücke zwischen zwei Rotationsübergängen der OH -Streckschwingung des Wassers, in der es auch keine kleinen oder sehr kleinen weiteren störenden Rotationsübergänge des Wassers gibt (siehe Abb. 37 und Abb. 38).

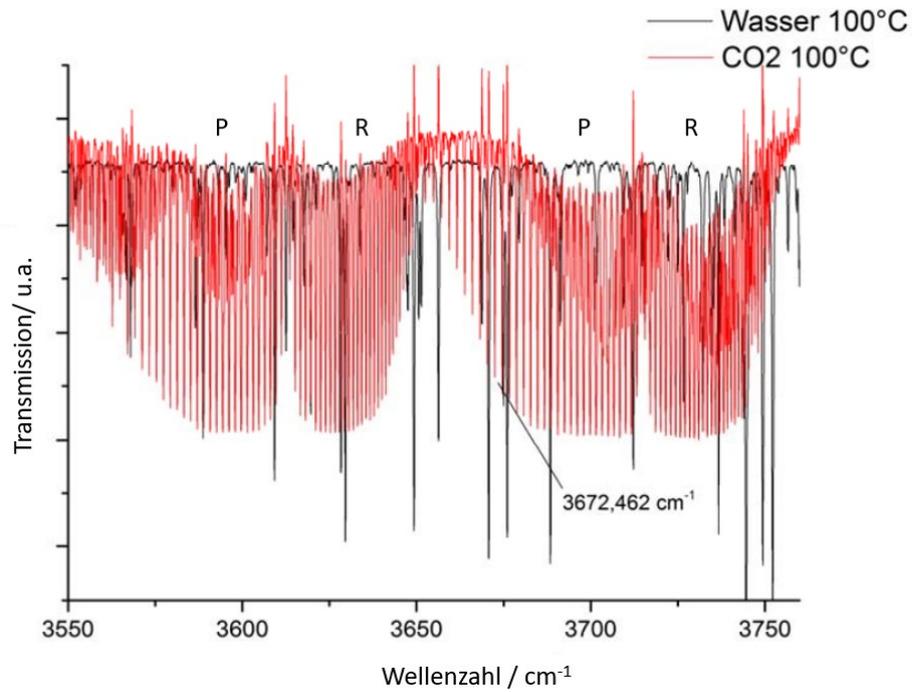


Abb. 37: Überlagert die rotationsaufgelösten IR-Transmissionsspektren von CO_2 und H_2O zwischen 3550 und 3750 cm^{-1} ; rot: CO_2 ; schwarz: H_2O ; Eingezeichnet bei 3672,462 cm^{-1} die hier verwendete rovibronische Absorptionsbande (1,0,1) des CO_2 , die praktisch nicht von H_2O -Absorptionsbanden überlagert wird (für eine weitere Vergrößerung siehe Abb. 37) .

Bei der Wahl des CO_2 Übergangs bei 3672,462 cm^{-1} (2723 nm) wurden all diese Faktoren beachtet und geprüft (siehe Abb. 37).

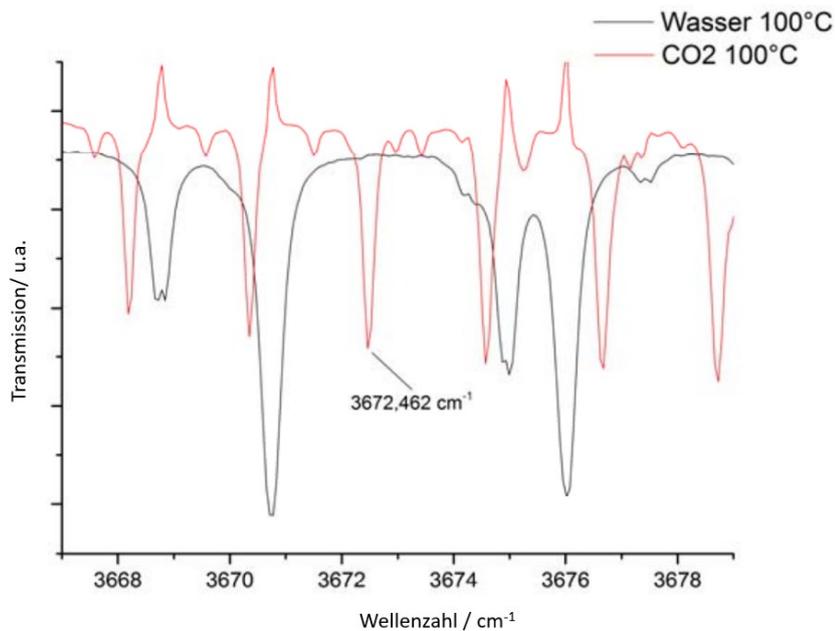


Abb. 38: Die hochaufgelösten Transmissionsspektren von CO_2 (rot) und H_2O (schwarz) zwischen 3667 und 3679 cm^{-1} aufgenommen bei ca. 100°C . Für die PA-Spektroskopie wurde der isoliert liegende CO_2 - Übergang bei $3672,462\text{ cm}^{-1}$ (2723 nm) ausgewählt.

Das Rotationsschwingungsspektrum des CO_2 in einer gesättigten Wasserdampfatosphäre bei einer hohen Temperatur weist keine Verschiebung der Rotationsschwingungsübergänge auf. Wie es aus Boltzmann-Statistik hervorgeht, ändern sich mit der Temperatur nur die Linien-Intensitäten und geringfügig die Linienprofile.¹⁴³ Eine weitere wichtige Voraussetzung für die genaue Bestimmung eines zwischen zwei Übergängen des Wassermoleküls liegenden CO_2 -Rotationsschwingungsübergangs bei erhöhter Temperatur ist eine nicht zu große Linienverbreiterung der Wasserübergänge durch den Dopplereffekt oder eine Lebensdauer-induzierten Verbreiterungen. Solche Effekte könnten zu einer Überlappung der Linien führen und dementsprechend das PA-Signal des CO_2 deutlich verfälschen. Bei der Wahl der Laseranregungswellenlänge wurde alle Eventualitäten geprüft und die Auswahl der Linie bestätigt.

Die Absorptionsmessungen aus den Abbildungen 37 und 38 wurden am FTIR-Spektrometer, Modell Nicolet 5700, experimentell durchgeführt. Die für den ausgesuchten Übergang im CO_2 bestimmte Wellenzahl stimmte mit dem Literaturwert überein.¹⁴⁴

Auch die CO_2 -Rotationsschwingung umgebenden H_2O -Peaks stimmten mit den Literaturwerten überein.¹⁴⁵

In der unten gezeigten Abbildung liegt die gefundene Absorptionslücke zwischen den H_2O -Absorptionsbanden mit den Nummern 41 (3674 cm^{-1}) und 42 (3670 cm^{-1}).

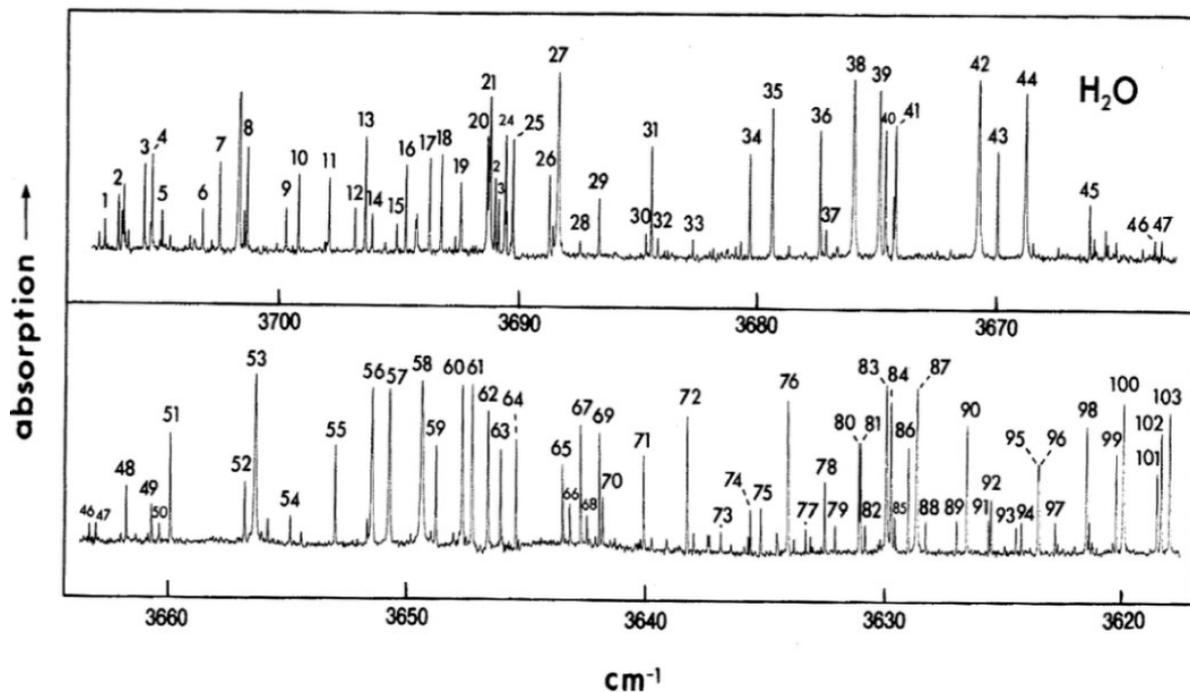


Abb. 39: Das hochaufgelöste IR-Spektrum von Wasser. Die Nummerierung und die Wellenzahlwerte von H_2O -Absorptionsbanden im Bereich $3710\text{-}3615\text{ cm}^{-1}$; Der uns interessierende CO_2 -Peak liegt zwischen den Wasserpeaks mit den Nummern 41 und 42 (obere Spur rechts).¹⁴¹

Der gemessene Wellenzahlwert des ausgesuchten CO_2 -Peaks ($3672,462\text{ cm}^{-1}$) befindet sich in Abb. 39 genau zwischen den H_2O -Absorptionsbanden bei 3674 cm^{-1} ($2721,6\text{ nm}$, Nr. 41) und 3670 cm^{-1} ($2724,2\text{ nm}$, Nr. 42).

3.2 Geräte und Datenerfassung

3.2.1 Laser-Anregungsquellen

Wie aus dem vorherigen Kapitel folgt, soll ein Laser, der mindestens das Wellenlängenemissionsintervall von $2721,6\text{ nm}$ bis $2724,2\text{ nm}$ überdecken kann, verwendet werden. Daraufhin wurde von der Fa. Toptica Photonics GmbH ein Distributed-Feedback-Diodenlaser (DFB-Laser: LD-2740-003-DFB-1) kundenspezifisch angefertigt (siehe Abb.40).



Abb. 40: DFB-Lasers 2723 nm (für die CO₂ Anregung) mit 6,5 mW von der Fa. Toptica Photonics GmbH.

Die oberen und unteren Durchstimmgrenzen liegen bei 2721.6 nm und 2724.4 nm, bei einer Emissionsleistung bei 2723nm von 6,5 mW. Laut Herstellerangaben weist der Laserstrahl eine Strahldivergenz $< 1\text{mrad}$ und eine Querschnittsfläche von $2 \times 1\text{ mm}^2$ auf.¹⁴⁶ Wie aus den Namen des Distributed-Feedback-Diodenlasers hervorgeht, befindet sich im Zentrum des Lasers eine Diode. Diese Laserdiode unterscheidet sich von den herkömmlichen Laserdioden in einer speziellen Präparation des Lasermediums.¹⁴⁷ Das aktive Halbleitermaterial der Diode ist in Längsrichtung des Laserresonators periodisch strukturiert, sodass die wechselnden Brechungsindexe ein Bragg-Interferenzgitter im Lasermedium bilden. Das führt zu einer wellenlängenselektiven Reflexion und anschließend zu einer optischen Rückkopplung des Lasers. Auf dieser Weise ergibt sich eine äußerst schmalbandige (5 kHz) und ein-modige Laserlichtemission.^{148, 149}

Um sehr kleine CO₂-Konzentrationen über lange Zeit mit gleichbleibender Empfindlichkeit nachzuweisen, ist eine hohe Wellenlängen- und Leistungsstabilität der Anregungsquelle zu gewährleisten. Die Wellenlängeneinstellung des DFB-Diodenlasers wird über die Temperatur des Laserresonators am Steuerteil geregelt (siehe Abb. 41).

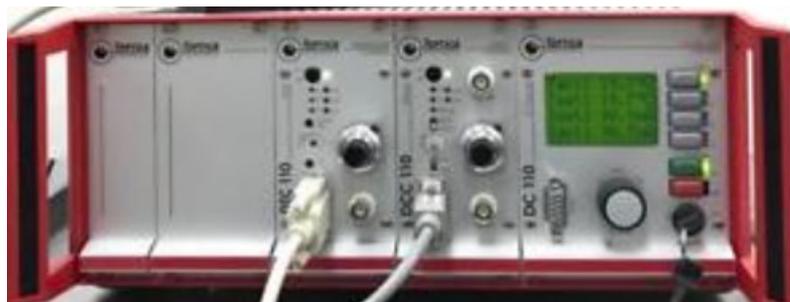


Abb. 41: Steuerungsmodul des DFB-Diodenlasers (LD-2740-003-DFB-1) von der Fa. Toptica Photonics GmbH; Steuerungselektronik mit Modulen für Temperatur (DTC), Injektionsstrom (DCC).

Geringste Temperaturabweichungen können bereits Wellenlängenschwankungen hervorrufen. Das kann später bei der Auswertung unerwünschte Peaks oder Intensitätsschwankungen zur Folge haben, die die Bewertung schwacher CO_2 - Signale sehr erschweren bzw. verfälschen könnten. Die hochpräzise Temperaturkontrolle der DFB-Laserdiode wird vom sogenannten „Cold Pack“ gewährleistet. Dieses Einsteckmodul mit vier thermoelektrischen Heizelementen befindet sich direkt am Laserkopf.¹⁵⁰ Für die Justierung des Laserstrahls wurde eine Photodiode auf Zinkselenid-Basis verwendet.

Für die Untersuchungen des akustischen Resonanzverhaltens in einer Gaszelle mit 40 eingebauten Mikrofonen (siehe Kap. 3.3.1) wurde ein External Cavity Laser (Modell LD-1650-0015-AR-1) ebenfalls von der Firma Toptica verwendet. Der Laser mit einer Emissionswellenlänge von 1651 nm und einer maximalen Leistung von 15 mW bei 20°C regt Oberschwingung mit einer Zweifachanregung der ν_3 -Schwingung des Methans an (siehe Abb. 42).

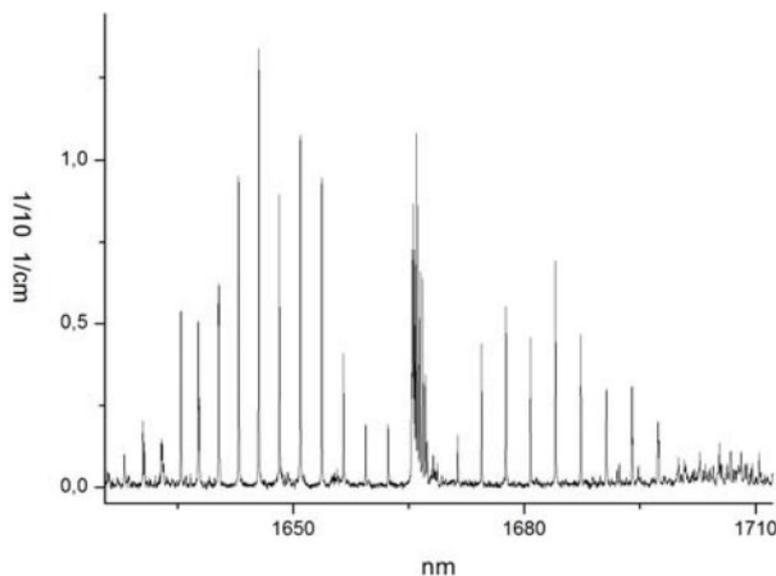


Abb. 42: Rotationsaufgelöstes IR-Spektrum des ersten Obertons der nicht-totalsymmetrischen $C-H$ Streckschwingung ν_3 des Methans.

Um eine Absorptionslinie genau treffen zu können, bietet der Laser einen weiten Durchstimmbereich von $1609,5 \text{ nm}$ bis $1675,8 \text{ nm}$ an. Über den entsprechenden Steuerungsmodul kann die Temperatur (DTC), Injektionsstrom (DCC) und Positionierung des Gitters (SC) eingestellt werden. Der Mechanismus der Frequenzmodulierung des external-cavity-Lasers wird im Kapitel 3.2.5 ausführlich erläutert.¹⁵¹ Für die Justierung des Laserstrahls wurde eine temperaturempfindliche Flüssigkristallfolie benutzt.

3.2.2 Mikrofone

Zwei Typen von Mikrofonen (Elektret und Mems) wurden in dieser Arbeit für die Aufzeichnung der photoakustischen Signale in der Resonanz-Zelle verwendet. Der erste Typ des Mikrofons wurde für das Experiment zum Resonanzverhalten der akustischen Resonatoren (Kapitel 3.3.1) verwendet. Die Funktionsweise dieses preisgünstigen Elektret-Mikrofons liegt darin, dass ein Dielektrikum (Elektret) zwischen den Elektroden platziert wird ,um ein permanentes elektrisches Feld zu erzeugen¹⁵². Es sollte beachtet werden, dass das photoakustische Experiment an einer Resonanzzelle den Einsatz vieler Mikrofone erfordert, die deshalb auch leicht zu handhaben sein müssen. Die Wahl fiel auf das Modell KPCM-G60H50P-44dB-1185 von der Firma KPCM. (siehe Abb. 43) Der optimale Frequenzbereich dieses Mikrofons erstreckt sich von 60 Hz bis 10 kHz . Die Empfindlichkeit des Mikrofones laut Datenblatt ist mit 10 mV/Pa bei 1 kHz in einem Frequenzbereich von $60\text{-}1800 \text{ Hz}$ ausgewiesen.¹⁵³ Wegen verschiedener räumlicher Anordnungen der Mikrofone im Resonanzrohr spielte die omnidirektionale Richtcharakteristik eine wichtige Rolle für die gleichmäßige Aufnahme des Schalls im Rohr.



Abb. 43: Elektret Mikrofon KPCM-G60H50P-44dB-1185 (Firma KPCM).

Standard operation voltage	2VDC
Max operating voltage	10VDC
Output impedance	2.2k Ω
Frequency	100 Hz to 10,000 Hz
Sensitivity	-44dB \pm 3dB
Sensitivity reduction	-3dB
Max. Current Consumption	0.5mA
Signal to noise ration	60dB
Directivity	Omni-directional

Tabelle 3: Akustisch-elektrische Spezifikationen von KPCM-G60H50P-44dB-1185 (Firma KPCM), entnommen Datenblatt (Conrad Electronic SE).

Die Weiterverarbeitung des Mikrofonsignals erfolgte mittels eines Vorverstärkers (Modell 197688, Fa. Conrad).¹⁵⁴

Für die Messungen der Kohlenstoffkorrosion in der neuentwickelten photoakustischen Resonanz-Zelle wird ein kleines, robustes, aber dennoch empfindliches Mikrofon benötigt. Bei MEMS (Micro-Electromechanical-Systems) wird eine seine elektrische Kapazität ändernde Mikromembran direkt auf dem Silizium- Wafer geätzt. Die MEMS sind heutzutage besonders im Bereich Smartphones, Laptops und portablen Musikrecordern in großer Zahl vorzufinden. Um bei den harschen Umgebungsbedingungen in der Zelle bei realen Messbedingungen (Temperatur, Feuchte) auch sehr kleine PAS-Signale messen zu können wurde für ein besonders empfindliches ($-18dB=125 V/Pa$) MEMS-Mikrofon (SPM0408LE5H-TB) mit einem hohen SNR (Signal-to-Noise-Relation) von $63dB$ ausgewählt (siehe Abb. 44).¹⁵⁵

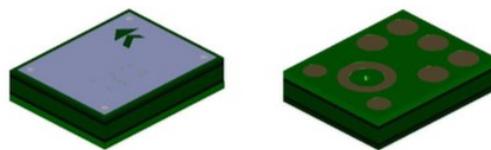


Abb. 44: Mems-Mikrofon SPM0408LE5H-TB; Vorder- und Rückseite, entnommen Datenblatt des SPM0408LE5H-TB, Fa. Knowles.

Die sehr hohe Empfindlichkeit des Mikrofons wird dank einem integrierten Vorverstärker gewährleistet (siehe Tab. 4).

Parameter	Symbol	Conditions	Min	Typ	Max	Units
Supply Voltage ¹	V_{DD}		1.5	-	5.5	V
Supply Current ^{1,2}	I_{DD}		-	-	350	μA
Sensitivity ¹	S	94 dB SPL @ 1 kHz	-21	-18	-15	dBV/Pa
Signal to Noise Ratio	SNR	94 dB SPL @ 1 kHz, A-weighted	-	63	-	dB(A)
Total Harmonic Distortion	THD	94 dB SPL @ 1 kHz, S = Typ, $R_{load} > 2 \text{ k}\Omega$	-	-	1	%
Acoustic Overload Point	AOP	10% THD @ 1 kHz, Gain = 0dB, S = Typ, $V_{DD} = 5.5\text{V}$, $R_{load} > 2 \text{ k}\Omega$	115 ³	-	-	dB SPL
Output Impedance	Z_{OUT}	@ 1 kHz	-	-	200	Ω
Directivity			Omnidirectional			
Polarity		Increasing sound pressure	Increasing output voltage			

Tabelle 4: Akustisch-elektrische Spezifikationen SPM0408LE5H-TB, entnommen Datenblatt des SPM0408LE5H-TB, Fa. Knowles.

Die meisten MEMS-Mikrofone haben noch einen Vorteil gegenüber Elektret-Mikrofonen. Ihre Ansprechempfindlichkeit bleibt über einen großen Frequenzbereich konstant (siehe Abb. 45).

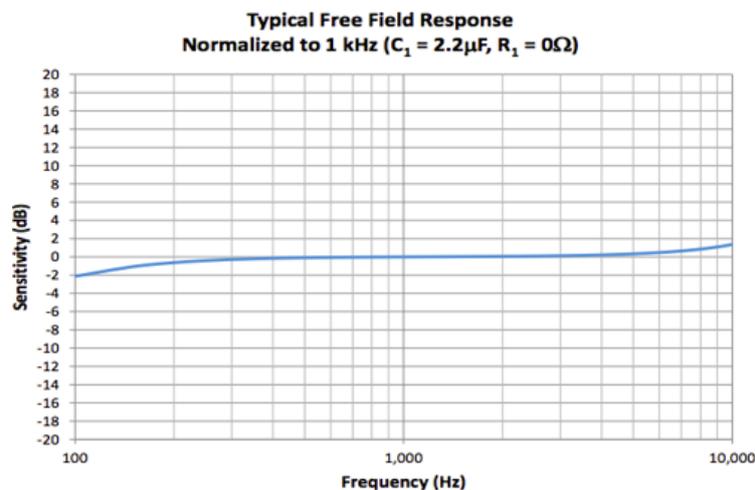


Abb. 45: Die Frequenzabhängigkeit der Ansprechempfindlichkeit; bezogen auf 1 KHz; entnommen aus dem Datenblatt des SPM0408LE5H-TB, Knowles.

Aus der Abbildung 46 werden die geometrischen Abmessungen des Mikrofons ersichtlich. Der Durchmesser einer Lötstelle ist etwa nur 0,9 mm klein. An die Lötstellen 1, 2, 5 und 6 wurde ein 4-adriges, zweifach abgeschirmtes Kabel per Hand angelötet.

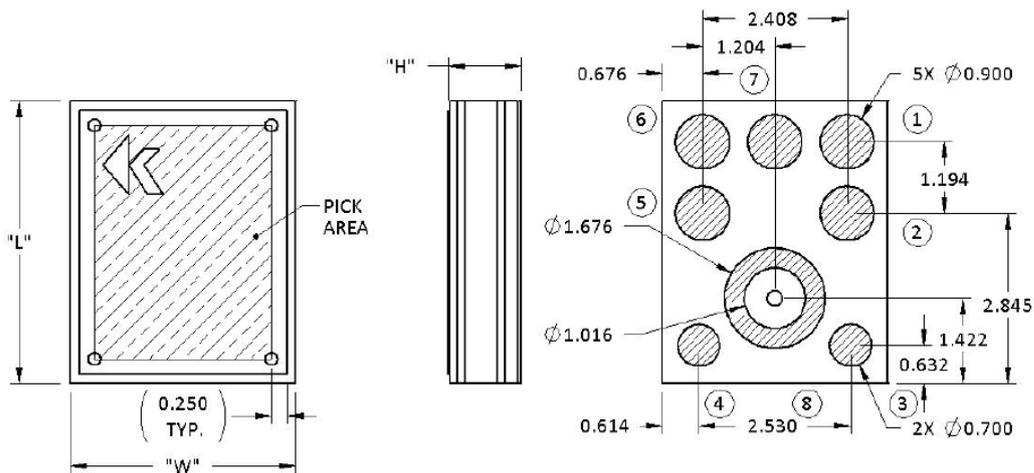


Abb. 46: MemS-Mikrofon SPM0408LE5H-TB; Mechanische Spezifikationen, entnommen Datenblatt des SPM0408LE5H-TB, Knowles.

Nach dem Anlöten aller Kabel und anschließendem Überguss mit 2-Komponenten Epoxidharzkleber wird das Mikrofon wegen seiner geringen Größe von $2.95\text{ mm} \times 3.76\text{ mm} \times 1.10\text{ mm}$ zur besseren Handhabung und weiteren Implementierung in eine M10-Hülse aus Edelstahl eingesetzt.



Abb. 47: Gelötetes MEMS-Mikrofon SPM0408LE5H-TB zur Stabilität und besseren Beständigkeit gegen Kurzschluss mit Epoxidharz übergossen.

Im Rahmen der Masterarbeit von Roman Yadgarov „Photoakustische Untersuchungen an Schichtsystemen“ wurde eine Mikrofonhalterung entwickelt, bei der eine elektrische Kontaktierung durch den mechanischen Kontakt ersetzt werden sollte, damit der schwierige Lötprozess vermieden werden kann. Bei allen Variationen der Fassung konnten die erheblichen elektrischen Kontaktübergangswiderstände aber nicht beseitigt werden. Aus diesem Grunde musste die Kontaktierung weiterhin durch Löten erfolgen.

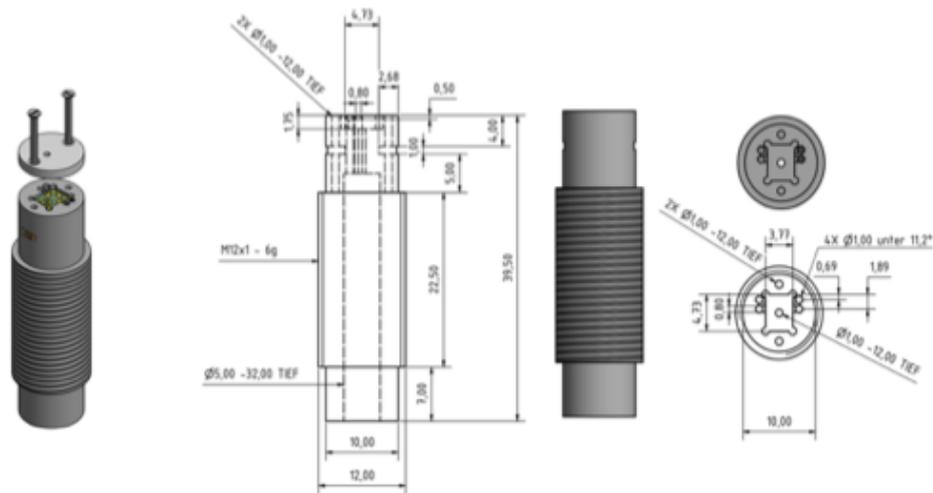


Abb. 48: Mikrofonhülse aus PVC; Bemaßungen von Unterteil und der Deckel (Angaben in mm).

Laut Herstellerangaben kann das Mikrofon Temperaturen bis zu 105°C und eine relative Feuchte bis zu 85% bei 85°C dauerhaft aushalten (siehe Tab. 5).

High Temperature Storage	1,000 hours at +105°C environment (IEC 68-2-2 Test Ba)
Low Temperature Storage	1,000 hours at -40°C environment (IEC 68-2-2 Test Aa)
High Temperature Bias	1,000 hours at +105°C under bias (IEC 68-2-2 Test Ba)
Low Temperature Bias	1,000 hours at -40°C under bias (IEC 68-2-2 Test Aa)
Temperature / Humidity Bias	1,000 hours at +85°C/85% R.H. under bias. (JESD22-A101A-B)

Tabelle 5: Die Temperatur- und Feuchtwiderstandsfähigkeit des Mems-Mikrofons SPM0408LE5H-TB, entnommen aus dem Datenblatt, Fa. Knowles.

Es ließ sich zeigen, dass das SPM0408LE5H-TB bis zu einer Temperatur von 103 °C in Betrieb einsetzbar ist. Die Betriebstemperaturen von PEM-Brennstoffzellen liegen im Bereich von 85°C, somit lässt sich das MEMS-Mikrofon bezüglich der vorgesehenen Temperaturen für die Messungen zur Kohlenstoffkorrosion einsetzen. Es wurde auch experimentell bestimmt, unter welchen Luftfeuchten das Mikrofon störungsfrei eingesetzt werden kann. Bei relativen Luftfeuchten bis ca. 100% war das Mikrofon überraschenderweise immer noch betriebsfähig. Im Laufe der Messungen hat sich, allerdings, ergeben, dass die Lebensdauer des Mikrofons bei diesen harschen Umgebungsbedingungen doch reduziert wird. Wie bereits oben erwähnt, liegt fast jedem Mikrofontyp ein ähnliches Funktionsprinzip zugrunde. Das akustische Signal ruft eine Auslenkung einer flexiblen Membran hervor. Die Membran befindet sich in einem sehr geringen Abstand zu einem

Metallplättchen (Gegenelektrode). Somit entsteht ein Kondensator. So kann eine insignifikante Membranauslenkung in ein kapazitives und dann ein elektrisches Signal umgewandelt werden.¹⁵⁶

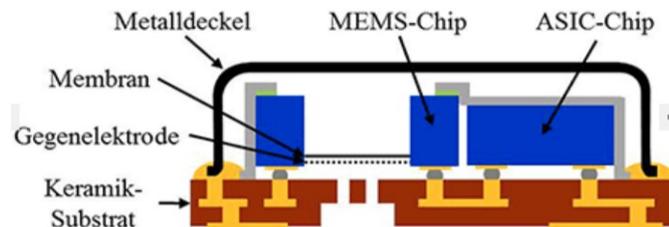


Abb. 49: Querschnitt eines MEMS-Mikrofons (dem SPM0408LE5H-TB ähnlich).¹⁵⁷

Dieses Siliziumkondensatormikrofon ist in drei Teile gegliedert: Sensor (MEMS-Chip), ASIC (application-specific integrated circuit) und das SMD-Gehäuse (surface-mount device).

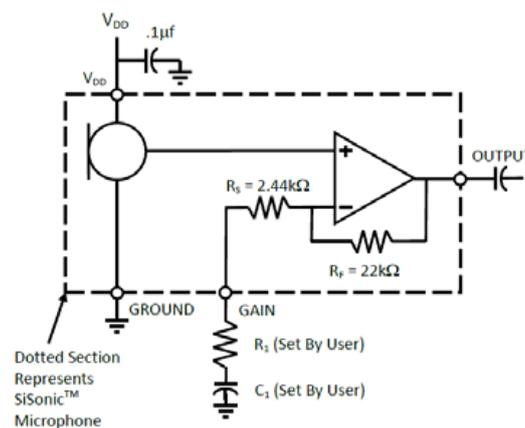


Abb. 50: Schaltplan des Mikrofons; entnommen Datenblatt des SPM0408LE5H-TB, Knowles.¹⁵⁸

Der Sensor-Chip ist das Mikrofonherzstück, das in ein Gehäuse zum Schutz vor Schmutz, Feuchte und mechanischen Umgebungseinflüssen eingebettet ist. Das elektrische Signal, das im Sensor-Chip entsteht, ist sehr klein. Der ASIC-Chip kann die Spannungsänderung messen, da er eine angepasste elektrische Schaltung aufweist, die eine Signalverstärkung gewährleistet.¹⁵⁹

3.2.3 Auswertung der Mikrofonsignale

3.2.3.1 Der Lock-In-Verstärker

In einem klassischen Aufbau der PAS-Apparatur wird das Mikrofonsignal durch einen Mikrofon-Vorverstärker geführt und mit dem Referenzsignal des Laser-Choppers an einem Lock-In-Verstärker verarbeitet und analysiert. Die Vormessungen zur Schallwellenverteilung in der PA-Zelle wurden mit dem Lock-In-Verstärker des Typs SR 510 der Firma Scientific Instruments GmbH gemacht (siehe Abb. 51).



Abb. 51: Lock-In-Verstärker des Typs SR 510 der Fa. Scientific Instruments GmbH.

Im Lock-in-Verstärker wird im idealen Fall nur die Frequenz aus dem Mikrofonsignal herausgefiltert, die mit der Referenzfrequenz des Choppers und damit der Intensitätsmodulation des Lasers (A_n/aus) identisch ist.¹⁶⁰

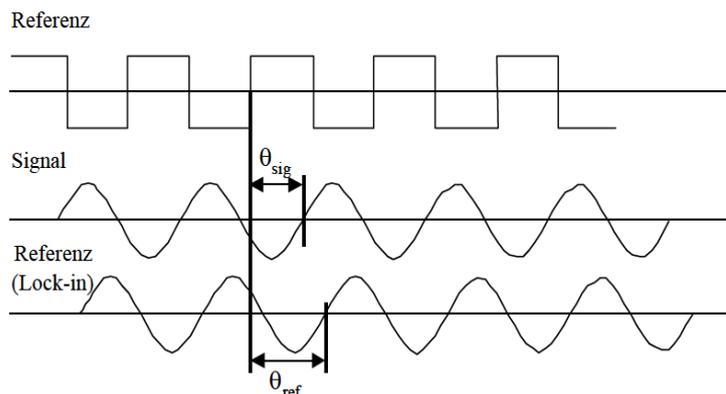


Abb. 52: Resultierende Phasenüberlagerung von einem Signal (mitte, z.B. aus der PAS) und einem externen Referenzsignal (oben: z.B. hier das Rechtecksignal des Choppers, das Anzeigt wann der Laser an oder aus ist) bzw. dem vom Lock-in-Verstärker umgewandelte Referenzsignal.

Der Lock-In-Verstärker generiert aus dem Referenzsignal mit der Frequenz ω_L und einer Phasenverschiebung θ_{ref} eine Sinuswelle mit der Amplitude V_L :

$$V_L = V_L \sin(\omega_L t + \theta_{ref}) \quad (53)$$

sowie aus dem Signal aus dem Mikrofon (Frequenz ω_r und Phasenverschiebung θ_{sig}) das Signal

$$V_{sig} = V_{sig} \sin(\omega_r t + \theta_{sig}) \quad (54)$$

Ein Mess- und Referenzsignal wird vom Lock-In-Verstärker mit Hilfe eines phasenselektiven Detektors (PSD) zu einem Ausgangssignal multipliziert:

$$V_{PSD} = V_{sig} V_L \sin(\omega_r t + \theta_{sig}) \sin(\omega_L t + \theta_{ref}) - \frac{1}{2} V_{sig} V_L \cos((\omega_r - \omega_L)t + \theta_{sig} - \theta_{ref}) - \frac{1}{2} V_{sig} V_L \cos((\omega_r + \omega_L)t + \theta_{sig} - \theta_{ref}) \quad (55)$$

Dieses Ausgangssignal enthält zwei Wechselspannungen mit den Frequenzen $(\omega_r - \omega_L) \cdot t$ und $(\omega_r + \omega_L) \cdot t$. Mit einem nachgeschalteten Tiefpass werden jetzt alle Wechselspannungen, deren Frequenz nicht mit der Referenzfrequenz des Lock-In-Verstärkers identisch ist, herausgefiltert und eliminiert. Im Falle, dass das Messsignal und Referenzsignal gleich sind ($\omega_r = \omega_L$) vereinfacht sich die Gleichung 55 zu der folgenden Wellengleichung:

$$V_{PSD} = \frac{1}{2} V_{sig} V_L \cos(\theta_{sig} - \theta_{ref}) \quad (56)$$

Sind die Phasenverschiebungen gleich, wird der Kosinus-Term gleich 1, was idealen Messbedingungen entspricht. Bei variierenden äußeren Bedingungen ist der Einsatz eines Zweikanal-Lock-in-Verstärkers von Vorteil bzw. nötig, da es aufgrund der Energieverteilung im Resonator zu heftigen Änderungen der Phasenverschiebung kommen kann. Dies liegt daran, dass die Phasenverschiebung zwischen den verschiedenen Moden proportional zur Wellenlänge der Moden ist. Bei einer ungleichmäßigen Energieverteilung sind die Wellenlängen der verschiedenen Moden unterschiedlich, was zu einer unterschiedlichen Phasenverschiebung führen kann. Die Verwendung nur einer PSD - Einheit erfordert also einen ständigen Abgleich der Phasen während der Messung.

Die Lock-In-Verstärker funktionieren nach dem Prinzip der homodynen Detektionstechnik. Die Technik setzt das Vorhandensein von einem modulierten Signal und einem Referenzsignal (Chopper) mit gleicher Frequenz und Phase voraus.¹⁶¹ Insbesondere erlaubt folglich der Lock-in-Verstärker nur die Signaldetektion bei einer Frequenz, nämlich der Frequenz des Referenzsignals, also der Laserpulswiederholrate. Das ist ein großer Nachteil, da in der Gaszelle auch Obertöne mit doppelten oder dreifachen Frequenzen der Laseranregung entstehen können. Diese werden bei Messungen mit dem Lock-in-Verstärker nicht berücksichtigt.

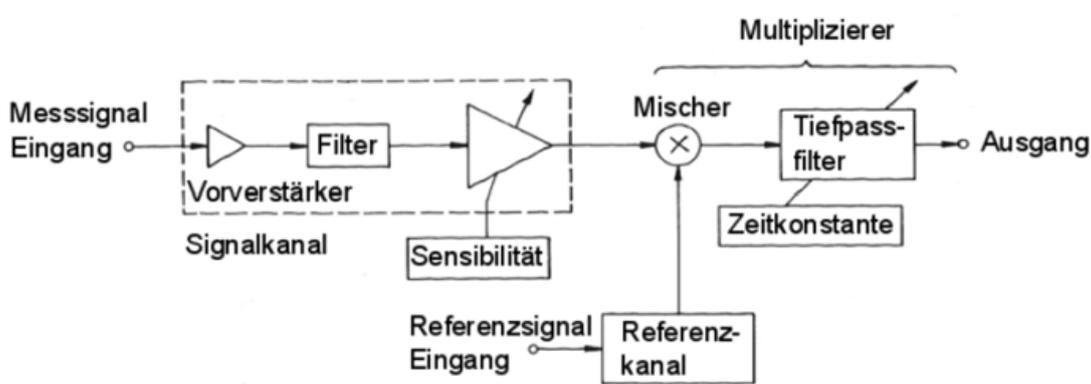


Abb. 53: Aufbau und Funktion eines analogen Lock-In Verstärkers.¹⁶²

Das PA-Signal wurde aus dem Lock-In-Verstärker als Spannungsänderung ausgegeben. Alle Daten wurden mit Hilfe von Excel und Origin nachbearbeitet und ausgewertet.

Ein weiterer Nachteil der Arbeit mit den Lock-In-Verstärkern liegt im Allgemeinen darin, dass im Falle des Vorhandenseins eines Umgebungsstörgeräusches gleicher Frequenz wie das zu analysierende Signal, überlagern sich die Amplituden. Das kann zur Folge eine Verfälschung des resultierenden Signals haben.

Durch die in dieser Arbeit realisierte Abnahme des Signals mit Hilfe einer externen Soundkarte (Audio-Mischpult) ist neben der Detektion von Signal-gekoppelten Obertönen auch die zusätzliche Visualisierung des Rauschens der Umgebung möglich geworden. Dies hilft, um die Störung durch Umgebungsgeräusche festzustellen und möglichst auszuschließen.

3.2.3.2 Ein Audio-Mischpult zur Signalerfassung in der PAS

Eine Soundkarte im Computer agiert als Hardware zur Verarbeitung von digitalen und analogen Audiosignalen. Sollte z.B. ein analoges Mikrofonsignal über eine Soundkarte aufgezeichnet werden, wird es mittels eines Analog/Digital-Wandlers in ein Digitalsignal umgewandelt. Die Qualität des digitalisierten Signals hängt von der Abtastrate (Abtastfrequenz) und der Ton-Frequenz ab. Dieses Digitalsignal wird komprimiert und auf einer Festplatte als eine herkömmliche Audiodatei gespeichert. Beim Wiedergeben der Datei erfolgt die Dekomprimierung und eine Rückumwandlung in ein analoges Signal, das über Lautsprecher wiedergegeben werden kann.^{163 164} Im aufgezeichneten Signal sind alle Frequenzen, die aus der PAS-Zelle kommen enthalten. Der Vorteil im Weiteren ist dann, dass das Tonsignal in seine Frequenzanteile aufgespalten werden kann (siehe unten).

Das Prinzip der Signalverarbeitung durch Soundkarten bzw. externen Soundkarten (Mischpult via USB angeschlossen) wurde für die eigentliche CO_2 -Messung in einer PEM-Brennstoffzelle alternativ zum Gebrauch von Lock-In Verstärkern angewendet. Ein Audio-Mischpult dient. Das weist folgende Vorteile gegenüber den in Computern eingebauten Soundkarten auf: simultaner Anschluss mehrerer Mikrofone verschiedener Buchsentyper, analoge Signalvorverstärkung, sensitives Filtern von Signalen in bestimmten Frequenzbereichen, minimales Rauschen und gutes Preis-Leistungsverhältnis. Als eine preisgünstige Alternative zu den teuren Lock-In-Verstärkern wurde ein Mischpult der Fa. Behringer vom Typ Xenyx Q1202USB angeschafft.



Abb.54: Mischpult Xenyx Q1202USB der Fa. Behringer.

Die Mikrofoneingänge sind mit High-End XENYX MiC-Preamplifier ausgestattet, die bis zu

60dB Vorverstärkung liefern und eine abschaltbare 48V - Phantomspeisungsfunktion bereitstellen.¹⁶⁵ Die Signalverarbeitung (u.a. Verstärkung bis 60dB und Abdämpfung bis 20dB) der Eingangssignalen der Mikrofone erfolgt in einer PA-Zelle mit Hilfe des Mischpultes leicht und intuitiv. Der Equalizer ermöglicht eine Nutzung der Kombination aus Hoch- und Tiefpassfilter sowie eines abstimmbaren Bandpassfilters.

Für eine störungsfreie Signalübertragung vom Mikrofon zum Vorverstärker des Mischpultes ist es erforderlich, dass der Eingangswiderstand des Mischpultes höher als der des Mikrofons ausfällt. Aus dem Datenblatt lässt sich entnehmen, dass der maximale Wert der Ausgangsimpedanz des MEMS-Mikrofons über einen weiten Frequenzbereich 200Ω beträgt. Die Eingangsimpedanz des Audio-Mischpultes unter der Bedingung einer symmetrischen Leitungsführung ist 2600Ω .¹⁶⁶ Dies bedeutet, dass die Eingangsimpedanz des Mischpultes 13 mal größer ist als die Ausgangsimpedanz des Mikrofons. Das wiederum bedeutet jedoch nicht, dass das Signal nicht gut übertragen wird. Tatsächlich kann eine symmetrische Signalführung auch dann eine gute Signalqualität gewährleisten, wenn die Ausgangs- und Eingangsimpedanz nicht übereinstimmen. Dies liegt daran, dass eine symmetrische Signalführung zwei Leitungen verwendet, die einander entgegengesetzt sind. Dies hat den Vorteil, dass Störsignale, die in beide Leitungen eindringen, sich gegenseitig aufheben. Im Beispiel des BNC-Kabels und des BNC-XLR-Adapters werden zwei Leitungen verwendet, um das Signal zu übertragen. Die beiden Leitungen sind einander entgegengesetzt und haben die gleiche Impedanz. Dadurch ist die Signalführung symmetrisch und weniger anfällig für Störungen.¹⁶⁷

Die Anpassung der Bandpassfilter am Equalizer haben sich als hilfreich erwiesen. Vor allem das Rauschanteil der zuvor schwer zu messenden Signale konnte anteilig beseitigt werden. Die Anzahl der Mikrofonanschlüsse unterscheidet sich vom Mischpult zu Mischpult sehr. Das Xenyx Q1202USB hat insgesamt 8 Mikrofoneingänge, davon 4 mit XLR-Eingang. Das Verfahren der Messung der additiven PA-Signale mit mehreren Mikrofonen wurde an einer Zelle in Vorbereitung zur Detektion sehr schwacher Signale durchgeführt. Die Verwendung mehrerer Mikrofone erhöht das Signal-Rausch-Verhältnis, indem das Rauschsignal aus allen Mikrofonen gemittelt wird. Dadurch werden die Rauschsignale, die in jedem Mikrofon auftreten, ausgeglichen und das Nutzsignal wird verstärkt (siehe Abb. 55).¹⁶⁵

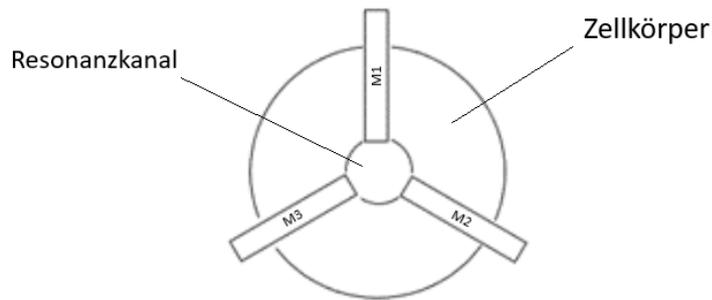


Abb. 55: Querschnittsdarstellung einer mit drei Mikrofonen (M1,M2,M3) ausgestatteten Photoakustikzelle.

Das Experiment hat gezeigt, dass die unterschiedlichen Signalhöhen, die durch die einzelnen Mikrofone geliefert werden, bei der Addition natürlich erhalten bleibt.

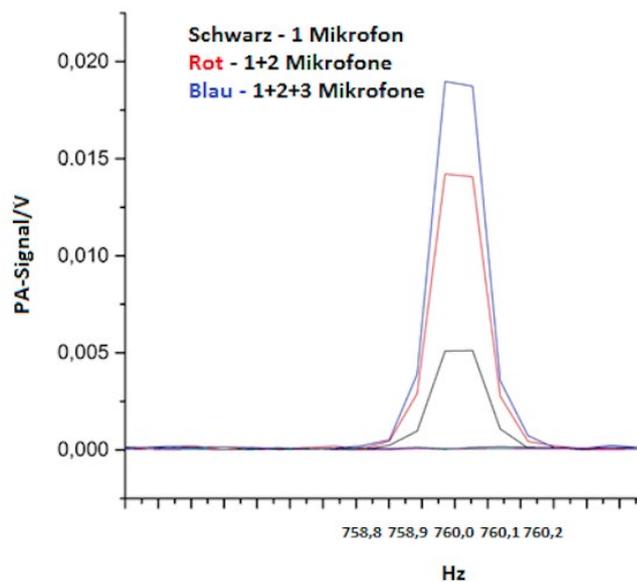


Abb. 56: Summierte Mikrofonensignale bei 760 Hz Chopper- und Laser-Frequenz.

Abgesehen davon, dass die Verwendung von Mischpulten mindestens eine Größenordnung kostengünstiger ist als die von Lock-In Verstärkern, ergibt sich ein weiterer Vorteil: Die Verwendung von Mischpult ist vom Modell und der Leistung eines PC's nicht abhängig.¹⁶⁸

3.2.4 Auswertungssoftware und Signalverarbeitung mittels Fourier - Analyse

Das Mikrofonsignal stellt abstrakt gesehen eine zeitlich modulierte Spannung dar und kann folglich als eine Überlagerung von Sinuskurven verschiedener Frequenzen verstanden werden. Das Fast Fourier Transformation (*FFT*) kann aus der Kurvenüberlagerung der Signalgraphen der einzelnen Sinuskurven mit der jeweiligen Frequenz und der jeweiligen Amplitude dargestellt werden. Aus der zeitlichen Änderung der Mikrofonspannung wird das Signal in eine Frequenzdomäne umgerechnet. Das frei erhältliche Programm „Spectrum Lab“ besitzt eine Palette von Funktionen, um dieses Signal auf der Basis von der *FFT* darzustellen bzw. zu analysieren (siehe Abb. 57). Das Programm bietet die Möglichkeit die Amplituden und Frequenzen von Peaks in der Form von ASCII-Datei aufzuzeichnen. Es ist zudem auch möglich die Signale in Echtzeit zu verarbeiten bzw. filtern und modulieren.¹⁶⁹

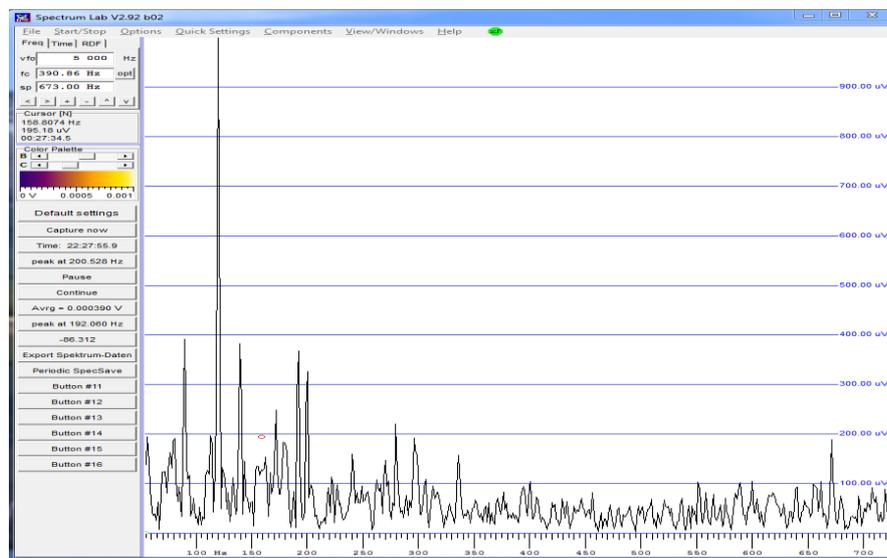


Abb. 57: SpetrumLab; Freierhältliche Software zu Visualisierung der Amplituden der Mikrofonsignale (Achse nach oben) in Abhängigkeit der Frequenz (Achse nach rechts) mit Hilfe der FFT.

Die Fourier-Analyse, genannt nach Jean-Baptiste-Joseph de Fourier (1768-1830) ist ein unverzichtbares Instrument im Bereich der Signalanalyse und Signalverarbeitung. Sie ermöglicht eine Summe der harmonischen, z.B. sinus- oder kosinusförmigen, Signale diverser Amplitude, Frequenz und Phase eines periodischen Signals als sogenannte Fourier-

Reihe darzustellen.¹⁷⁰ In der Regel ist – bei einem fortlaufenden Input-Signal - diese Darstellung eine Funktion der Zeit. Mittels der Fourier-Transformation ist eine Umrechnung bzw. Zuordnung des zeitlich variierenden Signals im entsprechenden Frequenzbereich möglich.

Die Fourier-Reihenentwicklung als Darstellungsform periodischer Funktionen kann mit folgender Gleichung beschrieben werden:¹⁷¹

$$f(t) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^N (a_n \cos(n\omega t) + b_n \sin(n\omega t)) \quad (57)$$

Wo n die Ordnung der jeweiligen harmonischen Schwingung mit der Frequenz $n\omega = \omega_n$ (wobei $\omega = \frac{2\pi}{T}$) beschreibt. Die Güte der Darstellung der Funktion $f(t)$ in der Gleichung 57 korreliert mit der Anzahl von Basisfunktionen also der Anzahl der verwendeten Frequenzen in der Reihenentwicklung. Eine vollständige Darstellung der Funktion $f(t)$ würde nur bei einer unendlichen Reihe möglich sein. In der Praxis wird die Reihenentwicklung nach einer determinierten Anzahl der Basisfunktionen abgebrochen.¹⁷²

Mit Hilfe von Fourier-Koeffizienten a_0 , a_n und b_n ist es möglich, jegliche periodische Funktion als harmonische Schwingungsüberlagerung, die aus einer Grundschwingung und deren $(N - 1)$ Oberschwingungen bestehen, darzustellen.¹⁷³

$$a_0 = \frac{1}{T} \int_0^T f(t) dt \quad (58)$$

$$a_n = \frac{2}{T} \int_0^T f(t) \cos(n\omega t) dt \quad (59)$$

$$b_n = \frac{2}{T} \int_0^T f(t) \sin(n\omega t) dt \quad (60)$$

Die Gleichung 57 kann dann noch mittels der Eulerschen Formel in eine durch Verwendung von komplexen Zahlen geeignetere Form umgeschrieben werden:

$$f(t) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{2} a_n (e^{in\omega t} + e^{-in\omega t}) - \frac{i}{2} b_n (e^{in\omega t} - e^{-in\omega t}) \right) \quad (61)$$

$$f(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{a_n - ib_n}{2} \right) e^{in\omega t} + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{a_n + ib_n}{2} \right) e^{-in\omega t} \quad (62)$$

Wenn die Vorfaktoren der Exponentialfunktionen durch die Konstanten c_n und c_{-n} ersetzt werden, lässt sich eine auf der Verständnisebene komplexere aber schreibtechnisch einfachere Version der Fourier-Polynome angeben:¹⁸²

$$f(t) = \sum_{n=0}^N c_n e^{in\omega t} + \sum_{n=-N}^{-1} c_{-n} e^{-in\omega t} = \sum_{n=-N}^N c_n e^{in\omega t} \quad (63)$$

3.2.5 Der Laser-Chopper

Eine Lichtquelle kann auf mehrere Arten moduliert werden.

- 1) Die Amplitude des Lichtes kann im Laser kurzzeitig mit einer gewissen Wiederholung (Frequenz) verändert werden (z.B. Pulsbetrieb) oder
- 2) der Strahl eines Lasers mit konstanter Lichtamplitude wird durch einen Chopper mit einer festen Frequenz teilweise oder ganz unterbrochen (diese Lösung wird beim DFB-Laser durchgeführt) oder
- 3) die emittierte Wellenlänge wird mit einem gewissen Zeitabstand periodisch verschoben (zwischen einer Wellenlänge, die vom Zielmolekül absorbiert wird und einer Wellenlänge, die vom Zielmolekül nicht absorbiert wird.).

Dank einem integrierten piezoelektrischen, optischen Beugungsgitters kann der im Kap 3.2.1 beschriebene External-Cavity-Halbleiterlaser für die Methanschwingungs-anregung wie in 3) eine Wellenlängen- und Lichtfrequenzmodulation leisten.¹⁷⁴ D.h. in einer kurzen Zeitperiode schafft es das Piezzo-Gitter durch Anlegen unterschiedlicher Spannungen an ihm, den Gitterabstand zeitlich zu verändern. Damit ist es möglich die schmalbandige Laseremissionswellenlänge kurzfristig auf die Probenabsorptionswellenlänge einzustellen und dann wieder zu verstimmen. Auf diese Weise erfolgt eine periodische Anregung des Proben-Gases. Zu berücksichtigen sind bei einer solchen Methode folgende Nachteile: Die Ausgangsleistung des Lasers kann durch die Wellenlängenmodulation leicht variieren, da die Wellenlänge, Temperatur und Stromstärke im Laser voneinander abhängig sind. Die Gittereinheit des Lasers ist für eine solche Betriebsart im Dauerbetrieb nicht besonders gut

geeignet. Regelmäßige Nachjustierung wäre erforderlich.¹⁷⁵Aus diesem Grunde wurde auf eine sicherere und langzeitstabilere Methode zurückgegriffen.

Bei der Amplitudenmodulation (Punkt 2, oben) eines Lasers mit konstanter Licht-Amplitude kommt ein optischer Chopper außerhalb des Lasers im Einsatz. Er unterbricht einen Laserstrahl dank seiner Sektorblendenscheibe in gleichen Zeitintervallen. In Vormessungen mit dem Methan-Laser, wurde ein Chopper SR-540 (Scientific Instruments) benutzt (siehe Abb. 58). Die Drehzahl der Lochscheibe kann über ein Steuergerät eingestellt werden. Ein Referenzsignal, das von der integrierten Lichtschrankenschaltung stammt, wird für die weitere Verarbeitung des PA-Signals zur Verfügung gestellt.



Abb. 58: Optischer Chopper SR-540.

Der DFB-Laser mit der Wellenlänge 2723 nm konnte aus technischen Gründen nur noch in *continuous-wave*-Ausführung geliefert werden. Die Genauigkeit des PA-Signals hängt unmittelbar von der Frequenzstabilität ab. Die Frequenzstabilität der Laserintensitätsmodulation wird bei Sektorblenden durch eine gute mechanische Lagerung bzw. Einhausung der Chopperscheibe und eine aktive elektronische Stabilisierung erreicht. All diese Eigenschaften besitzt ein Chopper C-995 der Firma Terahertz Technologies (siehe Abb. 59).



Abb. 59: Chopper C-995 der Firma Terahertz Technologies.

Der Chopper ist mikroprozessorgesteuert. Über die Einstellungen am Steuergerät kann eine Frequenz mit 0.01 Hz-Genauigkeit definiert und aktiv über eine Phase-lock-Loop Schaltung stabilisiert werden. Das Steuergerät vom C-995 kann die Frequenzen zwischen 45 bis 5000 Hz, ohne das Sektorblendenscheibe zu wechseln, erzeugen. Durch die eine 1:1 Teilung an der Chopperscheibe ergibt sich ein 50% duty-cycle des gepulsten Laserstrahls.¹⁷⁶

Reine Rechtecksignale sind experimentell wenig realisierbar. In der Praxis erzeugt die Chopperscheibe ein Trapezsignal. Dies wird anhand der Abbildung 60 deutlich. In der zweiten und vierten Anordnung der Choppersequenz der Abbildung wird ersichtlich, dass das Laserlicht schrittweise von der Chopperscheibe geblockt bzw. durchgelassen wird.

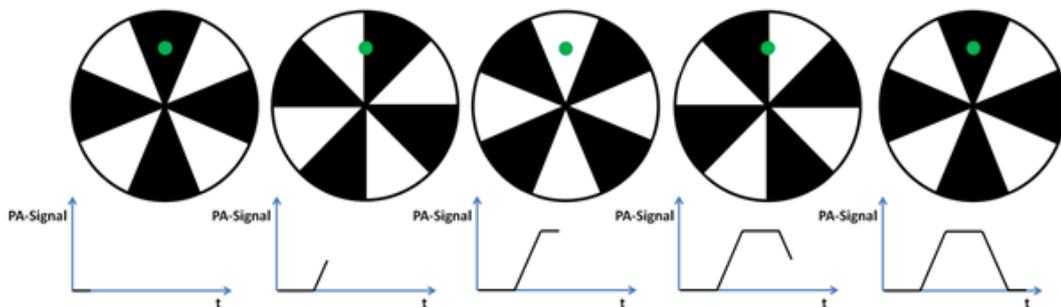


Abb. 60: Ausbildung eines trapezförmigen PA-Signals bedingt durch das Blocken bzw. Durchlassen der Laserstrahlung (grün) bei Verwendung einer rotierenden Sektorblende.

Mit freundlicher Unterstützung von Martin Labus wurde ein Steuerprogramm (RampAgent)

geschrieben. Das Programm ermöglicht die Frequenzeinstellung über einen PC und macht das automatische Abfahren der Frequenzen über einen großen Frequenzbereich möglich (Frequenz-Sweep).

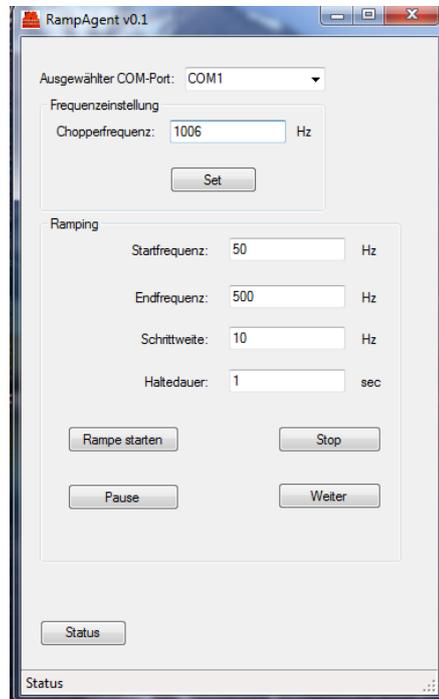


Abb. 61: RampAgent – ein Steuerprogramm für den Chopper C-995, Firma Terahertz Technologies.

3.3 Tests mit Photoakustischen Messzellen

3.3.1 Experimente zur Schalldruckverteilung in zylindrischen Zellen

Zur Erinnerung: Das zeitlich mit der Frequenz f intensitätsmodulierte Laserlicht verursacht in der Messzelle durch resonante IR-Licht-Absorption in den Probenmolekülen jeweils eine periodische Temperaturerhöhung, damit eine periodische Druckerhöhung und somit einen Ton, der typischerweise die gleiche Frequenz f hat, mit der das Laserlicht unterbrochen wurde. Um eine hohe Empfindlichkeit für die erfolgte Lichtabsorption und somit die Probenkonzentration hinzubekommen, sollte dieser Ton in der Gaszelle mit möglichst hoher Nachweiswahrscheinlichkeit aufgenommen werden. Interessanterweise kann in einer speziell designten Absorptionszelle, die durch die periodische Lichtabsorption erzeugte Schallwelle das Gas so anregen, dass in der Zelle Resonanzeffekte auftreten, die

dann von der Geometrie der Zelle, dem Füllgas und der Temperatur abhängen. Diese Resonanzeffekte können zum Beispiel zur Ausbildung einer sogenannten stehenden Schallwelle in der Messzelle führen. In einer solchen stehende Schallwelle, verstärkt sich an den Bäuchen der Schalldruck auf Kosten der Knoten, wo der Schalldruck gering ist (siehe Abb. 23 und 24 im Kapitel 2.5.5). Dieser Effekt führt an den Stellen der Bäuche zu einer erheblichen Verstärkung des Tonsignals, was zur Erhöhung der Messempfindlichkeit führt und ausdrücklich gewünscht ist.

Zum Zweck der Untersuchung der akustischen Resonanzeigenschaften einer zylindrischen PA-Zelle und zum Auffinden der Stellen an welcher sich die Schallwelle am stärksten aufschauelt, wurde deshalb ein aufwändiges Experiment durchgeführt. Um eine Schallfortpflanzung eines akustischen Resonators mit Buffern zu visualisieren, wurden insgesamt 40 Mikrofone in eine PA-Zelle eingebaut. Jedes omnidirektionale Mikrofon nimmt den Schall integral aus einem bestimmten Sektor auf. Der Gaszufuhr bzw. Gasabfuhr erfolgen durch die Gasventile, die an den sog. Buffern angelötet sind (siehe Abb. 62).

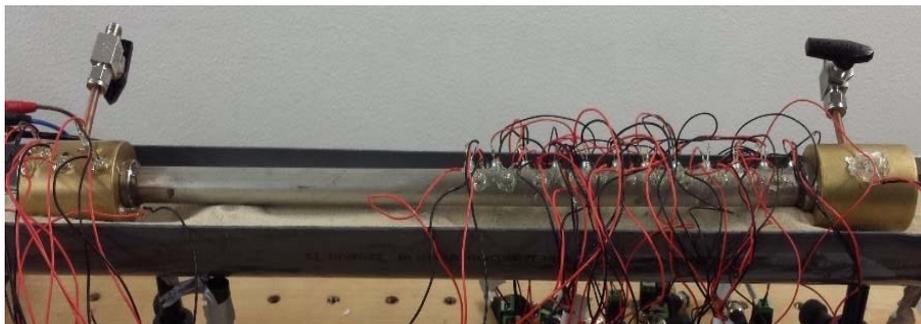


Abb. 62: Röhrenförmiger Resonator; Länge: 500 mm, Querschnitt: 12 mm; Bufferlänge: 60 mm, Bufferdurchmesser: 50 mm; Quarzfenster, keine Brewsterstellung; Gesamtlänge 62 cm; 40 Elektret Mikrofone KPCM-G60H50P-44dB-1185 (Firma KPCM) beginnend von der Mitte nach rechts eingebaut; Zelle gefüllt mit Methan.

Um ein Bild aller lokalen Schalldruckamplituden bei den einzelnen Frequenzen zu messen (dargestellt in Abb. 63), wurde an jeder Mikrofonposition ein Signal abgenommen (Achse nach oben). Die Intensitäten der verschiedenen Mikrofone in den verschiedenen Positionen (Achse nach rechts) werden gegen die Anregungsfrequenz (Achse nach vorne) aufgetragen.

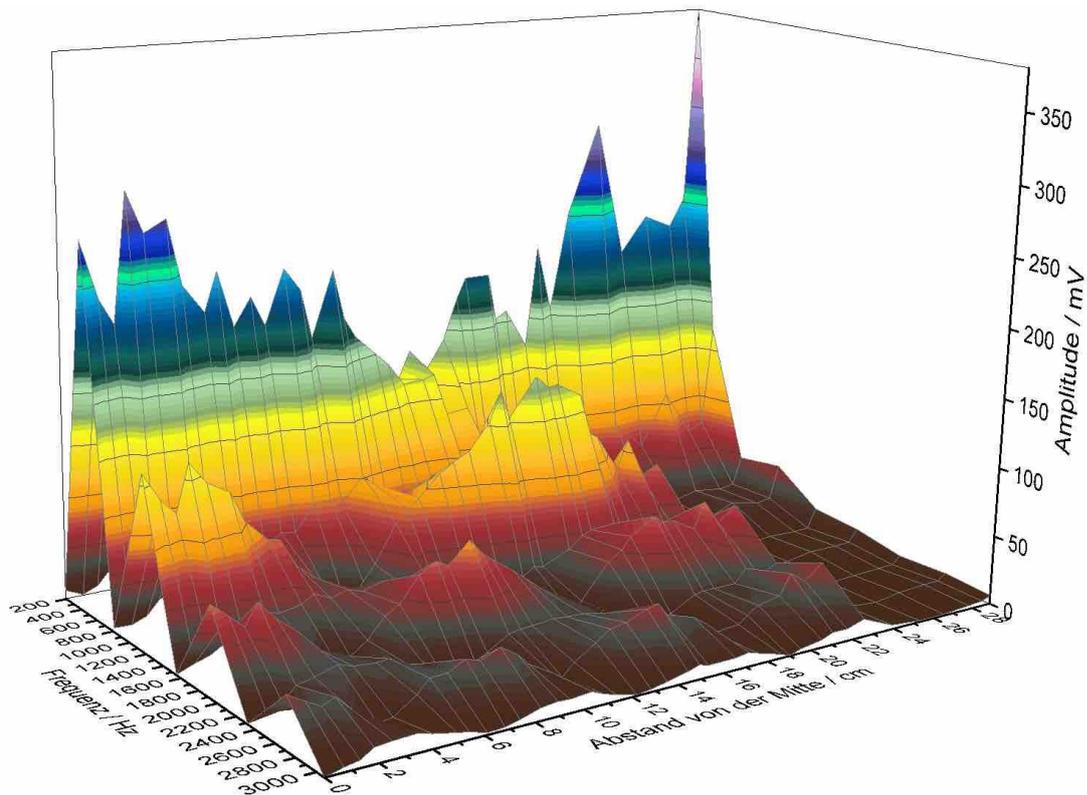


Abb. 63: Gemessene örtliche Schallverteilung in der Zelle in Abhängigkeit von der Anregungsfrequenz gemessen mit dem in Abb. 62 dargestellten Aufbau; Die Längenbemaßung der Resonatorzelle (Achse nach rechts) beginnt in der Mitte der Zelle an der Position des zentralen, ersten Mikrophons (also nur die rechte Hälfte der Zelle (siehe Abb. 62) wird untersucht); Gas: reines Methan, Laser-Anregungsleistung: ca. 20 mW; Nach vorne ist die Frequenz mit der die Laserintensität unterbrochen wird aufgetragen. Es lässt sich deutlich der Effekt der Intensitätsüberhöhung zu sehen, wenn eine Resonanz der Zelle angeregt wird. Beachte dazu z.B. den zackenförmigen Verlauf der Amplituden in Abhängigkeit der Anregungsfrequenz in der Mitte der Zelle (links, direkt an der Frequenzachs).

In Abb. 63 zeigt der Schallwellenintensitäts-Verlauf der fundamentalen Frequenz (ganz hinten bei 200 Hz) nur einen einzigen Peak rechts am Rand. Die größte Signalamplitude entsteht also an der rechten Außenwand des Buffers (großer Rohr-Querschnitt 50 mm) hinter dem rechten Ende der eigentlichen Messzelle (kleiner Rohr-Querschnitt: 12 mm). Diese Intensitäts-Signatur wäre Typisch (siehe Abb. 23) für eine offene Zelle. Die Tatsache, dass die Zelle aber hinter dem Buffer geschlossen ist, zeigt ganz offensichtlich, dass für 200 Hz der Buffer wie ein offenes Ende wirkt (offener Gesamtresonator). Es wird aber auch ersichtlich, dass der Buffer mit seinem größeren Rohr-Querschnitt bei höheren Frequenzen

die Funktion des offenen Endes nicht mehr erfüllt. Ob er dann als geschlossenes Ende fungiert oder eine Dämpferfunktion erfüllt ist unklar: Es gibt auf jeden Fall bei höheren Frequenzen keine weiteren intensiven Peaks am rechten Rand mehr.

In der folgenden Abbildung werden die örtlichen Schallwellenverteilungen der zwei Resonanzkurven 218 Hz und 543 Hz dargestellt. Die Resonanzkurve von der 218 Hz bezieht sich auf die erste subharmonische Schwingung des Resonator-Rohrs mit einer Länge von 50 cm.

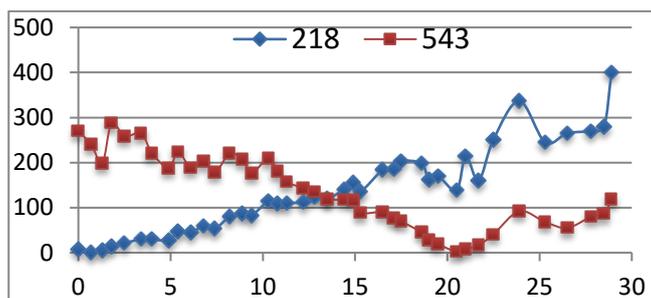


Abb. 64: Schall-Intensität aufgetragen nach oben und Orte der Mikrofone aufgetragen in cm nach rechts, beginnend mit der Mitte der Zelle (dort $x = 0$). Verwendet wurden die festen Frequenzen 218 Hz, 543 Hz in dem in Abb. 62 dargestellten Aufbau. Deutlich sichtbar, dass bei 218 Hz der Bauch rechts außen ist (hohe Intensität) und bei 543 Hz (ungefähr 2×218 Hz) mehr in der Mitte und nur schwach außen. Der außen für ein offenes Ende erwartete Peak ist bei 543 Hz deutlich abgeschwächt. Für weitere Erklärungen siehe Text.

In der Abbildung 64 werden die ortsabhängigen Intensitätskurven weiterer Oberschwingungen (822 Hz, 1355 Hz, 1770 Hz, 2220 Hz, 3090 Hz) präsentiert.

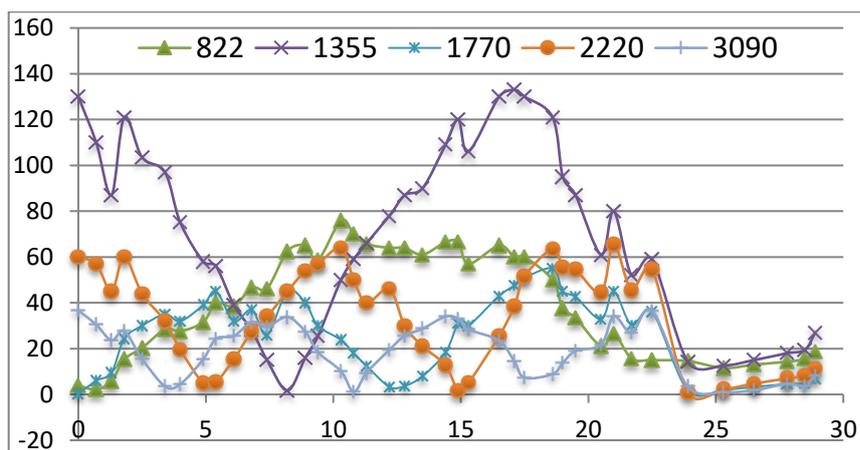


Abb. 65: Gemessene örtliche Verteilung der Schall-Intensitäten innerhalb eines Resonators bei Anregung mit den Frequenzen 822 Hz, 1355 Hz, 1770 Hz, 2220 Hz, 3090 Hz, gemessen wieder mit dem in Abbildung 62 dargestellten Aufbau. Unter allen Resonanzen ist die bei der Frequenz 1355 Hz die Intensität am größten. Für weitere Erklärungen siehe Text.

Interessanterweise und völlig unerwartet sind beim Verwenden der Laserunterbrechungs-
frequenz 1355 *Hz* die Amplituden an den Bäumen am höchsten bezogen auf alle anderen
Frequenzen. Als mögliche Erklärung für diese Merkwürdigkeit kommt in Frage, dass eine
Resonator-Hälfte wegen den eingebauten Mikrofonen einen anderen Resonator-Verhalten
hat als die andere ohne Mikrofone. Dies könnte merkwürdige Effekte liefern, die durch die
einfache Theorie zu Zellen mit offenen und geschlossenen Enden nicht beschrieben
werden.

Das überraschende Resonanz-Verhalten der Zelle bei 1355 *Hz* beweist aber wie wichtig
solche Test-Messungen an realen Systemen sind.

Die Rolle des Buffers ist für die obigen Messungen nicht ganz eindeutig und wurde deshalb
nochmals separat untersucht. Der Schallwellenverlauf im Buffer ist wie oben schon gezeigt
für die Anregung der Grundschwingung bei 218 *Hz* auf der rechten Seite sehr intensiv
(siehe auch Abb. 66 b)). Für die Oberschwingung bei 539 *Hz* gibt es am rechten Rand jedoch
nur noch einen sehr kleinen Anstieg. Bei den höheren Oberschwingungen gibt es nur
extrem kleine Signale. Der Schallwellenverlauf im Oberschwingungsbereich im Buffer
scheint aber für Frequenzen oberhalb 539 *Hz* im Wesentlichen vom Hauptresonator völlig
entkoppelt und/oder gedämpft zu sein.

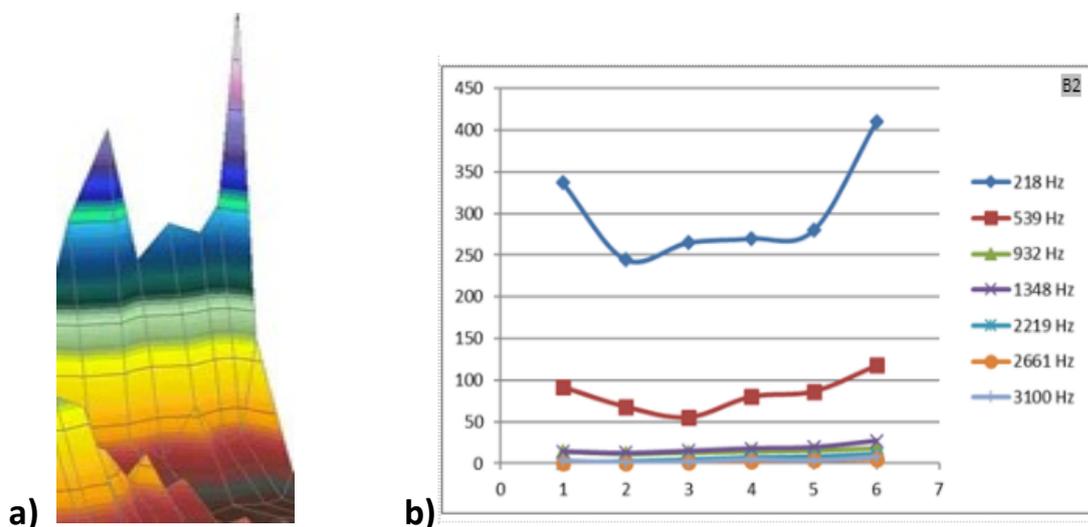


Abb. 66: a) Gemessenes örtlich verteiltes Schallfeld im Buffer in 3D (Achsen wie in Abb. 62) und b) bei
verschiedenen Anregungs-Frequenzen nur innerhalb des Buffers mit dem in Abb. 61 dargestellten Aufbau.

Der Schallwellenverlauf im Buffer zeigt, dass noch ein merklicher Teil der Schallenergie bei tieferen Eigenschwingungen (218 Hz und etwas bei 539 Hz) in die Buffer entweicht. Die Intensitäten der Oberschwingungen werden aber offensichtlich mit steigender Frequenz nach und vom Buffer gedämpft und sind nur noch im Hauptresonator der dünnen Zelle intensiv.

3.3.2 Die Entwicklung einer geeigneten PA-Zelle für die Messungen an der Brennstoffzelle

Eine photoakustische Zelle für das Vorhaben soll alle Anforderungen wie hohen Qualitätsfaktor, Null-Totvolumen, Temperaturbeständigkeit und gute Handhabung erfüllen. Im Folgenden werden vier PA-Zellen beschrieben, die Vorläufer der endgültigen Zelle waren.

Bei der ersten Zelle mit einer Länge von 35 cm sollte überprüft werden, wie der Rohrrinnendurchmesser und das Vorhandensein von Buffern auf das PA-Signal auswirken. In der Photoakustik ist es wichtig, den Rohrdurchmesser der Zelle klein zu halten, um die Schallintensität zu erhöhen. Die Schallintensität ist ein Maß für die Schalleistung pro Flächeneinheit. Je kleiner der Rohrdurchmesser, desto größer ist die Schallintensität an der Rohrwand. Dies liegt daran, dass die Schallenergie dann auf einer kleineren Fläche gebündelt wird. Das Vorhandensein von Buffern oder das Verwenden eines offenen Resonators in einer photoakustischen Zelle mit Gas-Zuleitungen und Gas-Ausleitungen sollte zur Signalstabilität beitragen. Das eine Mikrofon wurde in der Mitte angebracht, so dass damit gerechnet werden muss, dass nicht alle Eigenresonanzen beobachtet werden können, da für manche Resonanzen in der Mitte ein Knoten liegt und somit die Amplitude sehr klein ist.

Die Energie, die in der Form von Schallwellen erzeugt wird, kann teilweise in die Buffer entweichen und wird dort gedämpft, so dass die Leitungen keine störende Rolle spielen.¹⁷⁷ Da die DFB-Laserdiode reflexionssensibel ist (der Rückstrahl kann der Diode beschädigen), schien es vernünftig die Strahleingangsfenster zu verkippen. Die Messingklötze mit Fenstern dienen dann gleichzeitig auch als Buffer (Länge 60 mm, Innendurchmesser 10 mm).

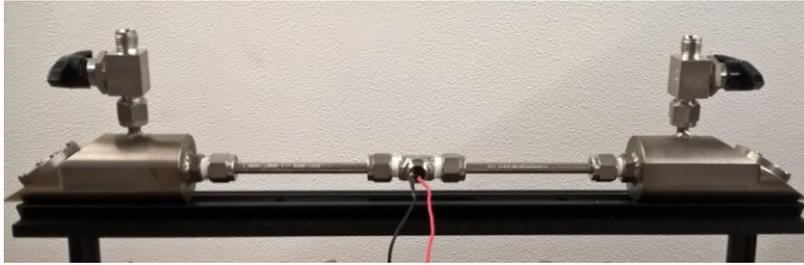


Abb. 67: PA-Zelle mit Buffern und Brewster-Fenstern, ähnliche Ausführungen je mit 2mm bzw. 3mm Rohrlinnendurchmesser wurden untersucht.

Um das Zellenverhalten auf die jeweiligen Anregungs-Frequenzen zu überprüfen, wurde eine Auftragung der Frequenzen (Frequenzspektrum) gegen die Spannung (PA-Signal) erstellt (siehe Abb. 68).

Es hat sich ergeben, dass die ersten messbaren Resonanzfrequenzen der Zellen mit 2mm bzw. mit 3mm Rohrdurchmesser bei 730 Hz bzw. bei 809 Hz liegt (Beim Resonator mit offenem Ende entspricht das der Wellenlänge λ). Der erste Oberton des 3mm bzw. 2mm Rohres liegt bei 2330 Hz bzw. 2420 Hz also überraschenderweise nicht beim doppelten der ersten Wellenlänge (also beim doppelten der Frequenz) sondern ungefähr erst beim Dreifachen. Dieses Beispiel zeigt erneut wie wichtig Test-Experimente sind.

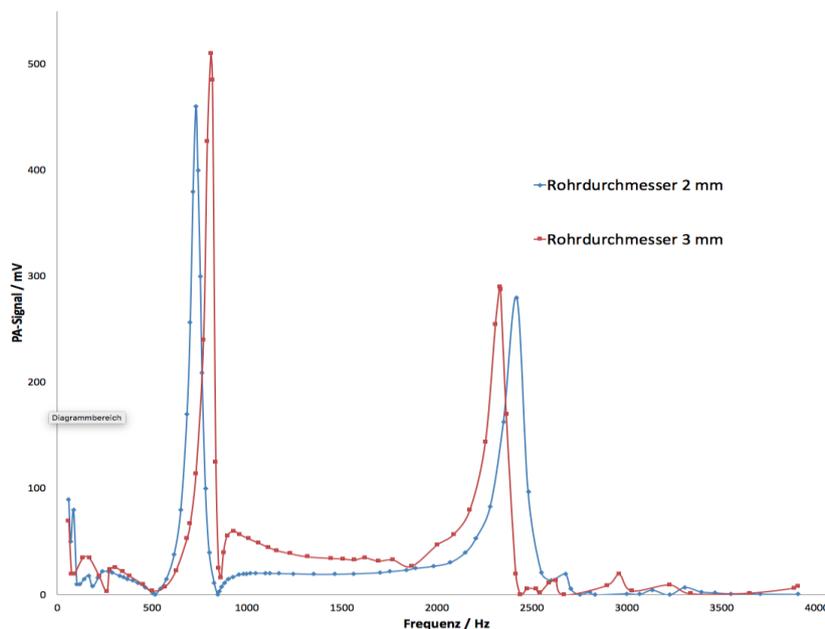


Abb. 68: Auftragung der PA-Signal (Spannung) gegen die Chopper-Frequenz (100 bis 4000Hz); PA – Zellen ähnlich der Abbildung 66: 2 und 3mm Rohrlinnendurchmesser; gefüllt mit Methan; Beachte die starke Intensitätsüberhöhung im Resonanzfall, aber auch die Tatsache, dass der Oberton nicht wie erwartet bei der doppelten Frequenz liegt (siehe Text).

Beim Konzipieren einer weiteren Zelle wurde der Rohrinne Durchmesser auf 5 mm erweitert. Es wurde nach einem Kompromiss zwischen der PA-Signalamplitude und einem zulässigen, störfreien Wasserdampfdurchfluss gesucht (siehe Abb. 69). Man hatte durch den größeren Querschnitt und die kürzeren Buffer auch die Hoffnung, dass sich die Resonanzen dem theoretischen Modell ähnlicher sind und einfach Vielfache der ersten Frequenz sind.

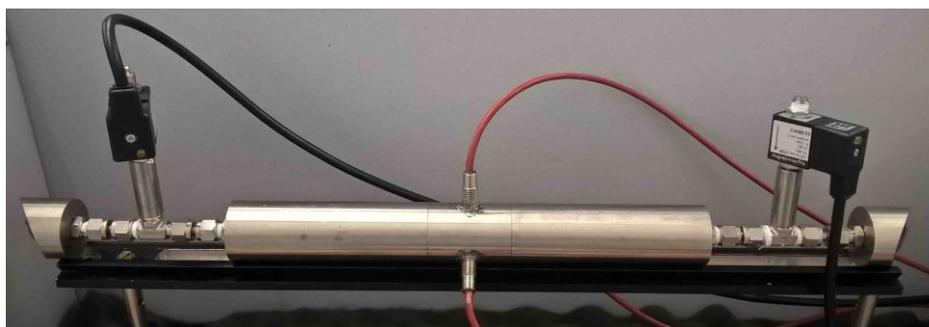


Abb. 69: Photoakustikzelle mit drei Mikrofonen (120° gewinkelt), Resonatorlänge 600 mm , Durchmesser innen: 5 mm ; Abschlüsse mit Saphir-Fenstern (2 mm Dicke) unter der Brewster-Winkel-Stellung; gefüllt mit Methan.

Als Prüfgas wurde das CO_2 aus der Umgebungsluft gemessen und anschließend eine Auftragung der Frequenz gegen die Spannung (PA-Signal) gebildet. Diese und die weiteren Messungen mittels Freeware-Programms Speclab wurden mit der Samplerate von 48 kHz und FFT-Auflösung (input size) von 16384 durchgeführt. Aufgrund der Länge (540 mm) der in der Abbildung 69 verwendeten Zelle lässt sich eine eindeutige Identifizierung von mindestens vier Resonanzfrequenzen bis 2300 Hz feststellen (siehe Abb. 70) Die Resonanzpeaks sind breit und liegen etwa bei etwa 448 Hz , 989 Hz , 1280 Hz und 1570 Hz . Diese Werte liegen wenigstens grob in der Nähe der theoretisch erwarteten Werte: $448 \times 2 = 896$ (exp.: 989), $448 \times 3 = 1344$ (exp.: ~ 1290) und $448 \times 4 = 1794$ (exp.: 1570).

Man sieht auch, dass die Formen der Resonanzpeaks im Allgemeinen erstaunlich breit sind. Dieses Verschmieren könnte durch den nicht einheitlichen Rohrdurchmesser entstehen. Die Durchmesser von den *SWAGELOK*[®] - Bauteilen unterscheiden sich leicht von den Innendurchmessern der Edelstahlklotzen. Die große Anzahl von Resonanzpeaks ist für das beste Signal nicht gut: Man würde sich die Konzentration der Intensitäten in einer Resonanz wünschen. Die Zelle eignet sich folglich nicht besonders gut für eine Umgebung mit Störgeräuschen. Zu den Vorteilen der Zelle zählt aber ihre Länge bzw. die große

Absorptionslänge des Laserstrahls. Es wurde leider auch festgestellt, dass sich die elektrischen Ventile mit der Zeit stark erwärmen. Diese Wärme kann sich auf das Analytgas übertragen und somit zu den Verfälschungen der Gaskonzentration bzw. der Resonanzfrequenz und so des PA-Signals führen.

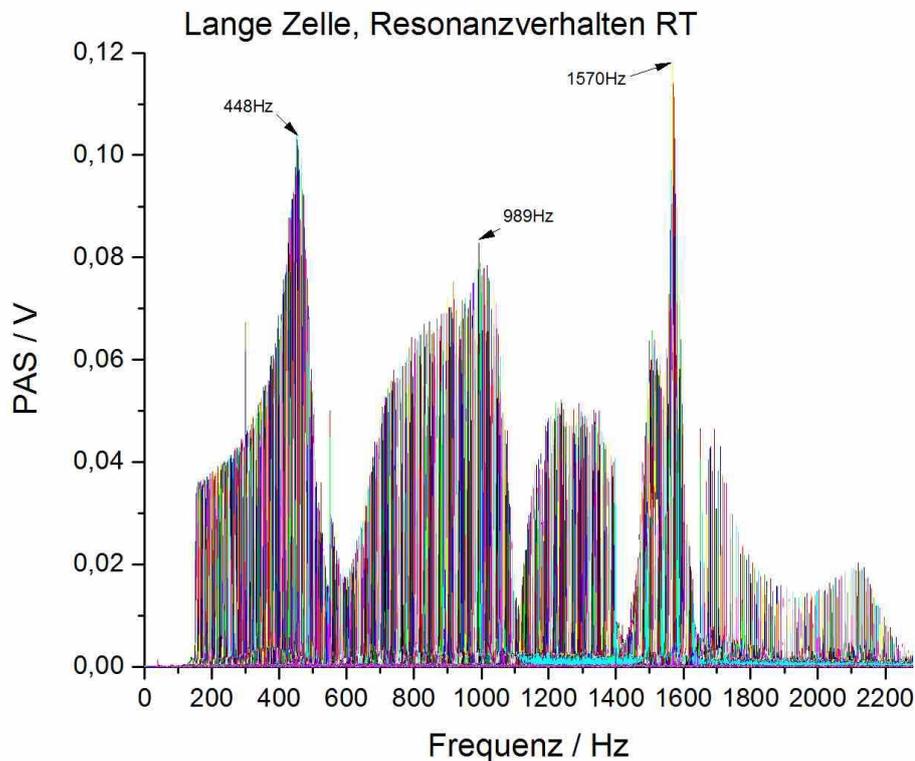


Abb. 70: Resonanzfrequenzen von der 600mm langen PA-Zelle; Auftragung vom PA-Signal (Spannung) gegen die Frequenz (150-2300Hz); Als Probe: CO_2 aus der Umgebungsluft. Das Bild entstand durch das Überlappen mehrerer Spektren der einzelnen Resonanzfrequenzen. Weitere Erklärungen siehe Text.

Eine weitere Zelle von der Länge 500mm wurde konzipiert, um nochmals das Resonanzverhalten einer Bufferzelle zu untersuchen (siehe Abb. 71). Die Bufferlänge beträgt 100mm, und sein Durchmesser 80mm. Ein Frequenzspektrum wurde zu diesem Zweck ebenfalls aufgenommen.



Abb. 71: Bufferzelle 500mm: Bufferlänge 100mm, Buffer-Durchmesser 80mm; Rohrdurchmesser innen 5 mm. Abschluss mit gekippten Fenstern aus Saphir (2mm Dicke); CO_2 aus der Umgebungsluft.

Es gibt zwei nahe beieinanderliegende Resonanzen und eine bei ca. 1325 Hz. Die erste Resonanz bei 353 Hz ist breiter als die zweite bei 367 Hz (siehe Abb. 72). Extrem breit ist die dritte Resonanz und der Zwischenraum ist teilweise aufgefüllt. Die Lage der Resonanzen lässt sich mit keinem Modell erklären. Dafür konnte eine ungewöhnlich hohe Amplitude (PA-Signal) von 1,09V bei 1325 Hz gewonnen werden.

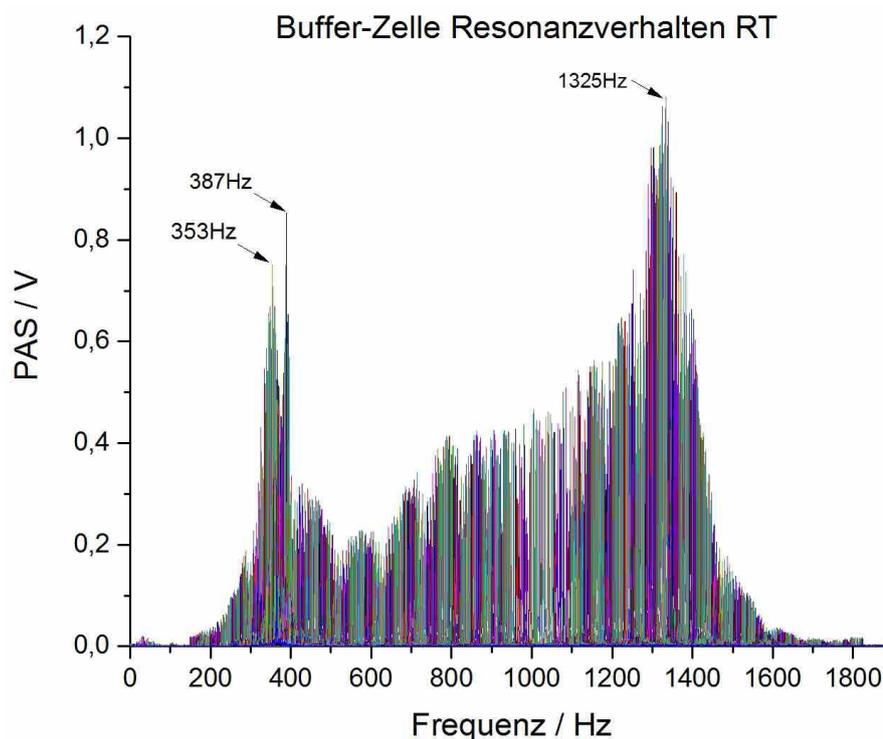


Abb. 72: Frequenzspektrum der Buffer-Zelle aus der Abbildung 70; CO_2 aus der Umgebungsluft. Beachte, dass die Resonanzen nicht vielfache Frequenzen voneinander sind. Weitere Erklärungen siehe Text.

Die großen Buffer steigern offensichtlich aber unerklärlicherweise das PA-Signal beachtlich. Andererseits besteht das Risiko, dass ein reibungsloser Wasserdampfaustausch durch sie behindert wird und die Buffer für den Wasserdampf als Speicher dienen. Infolgedessen würde sich vermutlich auch Flüssigwasser in den Buffern ansammeln, was vermutlich zur Änderung der Resonanz der Zelle oder auch durch die IR-Absorption von Wassertröpfchen zu einem Untergrund führen würde. Es wurde zudem entschieden auf mehrere Mikrofone in einer Zelle zu verzichten, da mit einem sensiblen MEMS-Mikrofon ausreichend

PA - Signal gewonnen werden konnte. Das Risiko Resonanzen zu übersehen, da diese am Ort des Mikrofons einen Knoten besitzen (Amplitude 0), wurde in Kauf genommen.

Für einen effizienten Wasseraustausch ist eine optimale Länge einer PAS-Zelle unabdingbar. Dies wurde auch bei der Konzipierung einer weiteren Zelle berücksichtigt. Die Zelle wurde auf 30cm (inkl. Abschlüsse mit schrägstehenden Fenstern) gekürzt (siehe Abb. 73). Optional wurden die Abschlüsse mit Gasanschlüssen versehen. In dieser Zelle sollte das Totvolumen deutlich verringert werden.

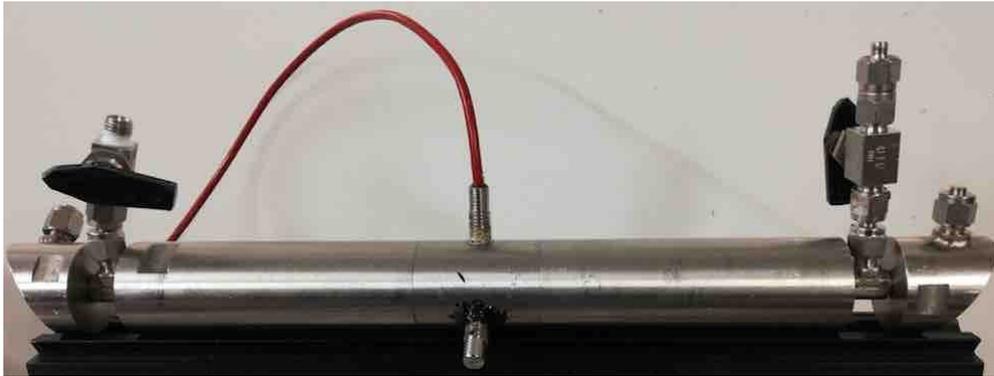


Abb. 73: Eine Photoakustische Zelle mit der Länge von 30cm.

Für die PA-Zelle mit den oben beschriebenen Eigenschaften wurde analog zu den vorherigen Zellen auch ein Frequenzspektrum aufgenommen (siehe Abb. 74).

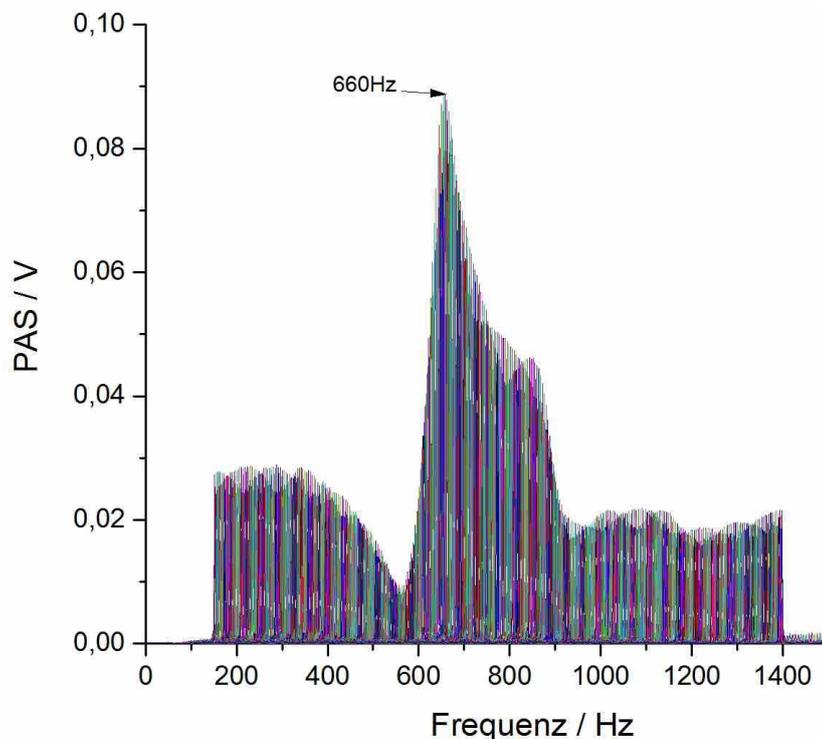


Abb. 74: Frequenzspektrum von der Photoakustikzelle aus der Abbildung 72; Probe: CO_2 aus der Umgebungsluft.

Das Frequenzspektrum der Zelle sieht eindeutig aus. Ein klarer Resonanzpeak ist bei 660 Hz zu verzeichnen.

Vom Aufbau her ist die Zelle sehr robust und verlässlich gebaut. Ein massiver Metallkörper sorgt für eine örtliche Temperaturhomogenität, eine zeitliche Temperaturstabilität und eine gute Schallabdämmung. Für die Endvariante der Zelle ist eine Kürzung in der Länge möglich. Das Betreiben der photoakustischen Zelle mit einer Resonanzfrequenz im höheren Frequenzbereich mindert die Querempfindlichkeit gegenüber Störgeräuschen im tieferen Frequenzbereich.

3.3.2.1 Der Einfluss von der Temperatur und Luftfeuchte auf die PA-Signalentwicklung

Mit der 30cm langen Zelle aus der Abbildung 73 wurden die folgenden Messungen mit verschiedenen Temperaturen und rel. Gas-Feuchten durchgeführt (siehe Abb.75-76).

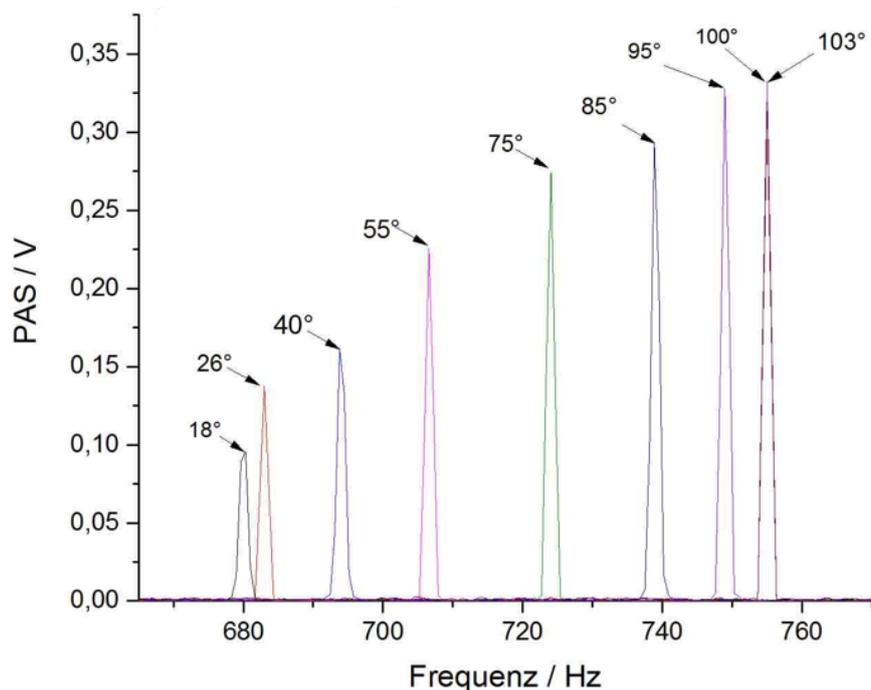


Abb. 75: Photoakustikzelle 30cm; CO_2 aus der Umgebungsluft. Verschiebungen und Intensitätserhöhungen von PAS-Signalen mit steigenden Temperaturen. Die Peaks von 26°C bis 95°C zeigen einen annähernd linearen Anstieg der Resonanzfrequenzen und der Intensitäten auf. Für weitere Erklärungen siehe Text.

In der obigen Abbildung ist das Resonanzverhalten der Messzelle bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Es fällt auf, dass sich mit der Temperatur die Resonanzfrequenz

zu höheren Werten verschiebt und gleichzeitig auch die Schallintensität steigt. Letzteres kann verschiedene Gründe haben. Zum einen kann sich mit der steigenden Temperatur die Besetzung des unteren CO_2 -Rotationsniveaus ändern. Dies könnte zu einer erhöhten Intensität der angeregten Rotationslinie führen. Denkbar wäre aber auch, dass die höhere Teilchengeschwindigkeit für die Zunahme der Intensität verantwortlich ist. Die Temperaturänderung erfolgte durch ein um die Zelle gewickeltes Heizband. Wenn die Temperatur des gesamten Gasvolumens erhöht wird, wird die kinetische Energie der Gasmoleküle erhöhen, was zu einer effizienteren Übertragung von Schwingungsenergie des Analyt-Gases auf die Translation des Träger-Gases führen kann (schnellerer $V-T$ Transfer). Als Folge folgt das Schallsignal prompter der Laseranregung und nicht etwas zeitlich verzögert und verschliffen (im Mittel spätere $V-T$ -Relaxation führt zum Verschleifen der Zeitcharakteristik der Anregung).

Für die induzierte Druckänderung lässt sich als eine approximative lineare Funktion der Temperatur darstellen.

$$\Delta p = \Gamma(T) \cdot E_0 \cdot \beta \quad (64)$$

Der Grüneisen-Parameter $\Gamma(T)$ wird für die Temperaturbestimmung auch mittels Photoakustischen Spektroskopie eingesetzt.¹⁷⁸

Auch bei ca. 100% rel. Luftfeuchte blieb das Mikrofon in einem betriebsfähigen Zustand.

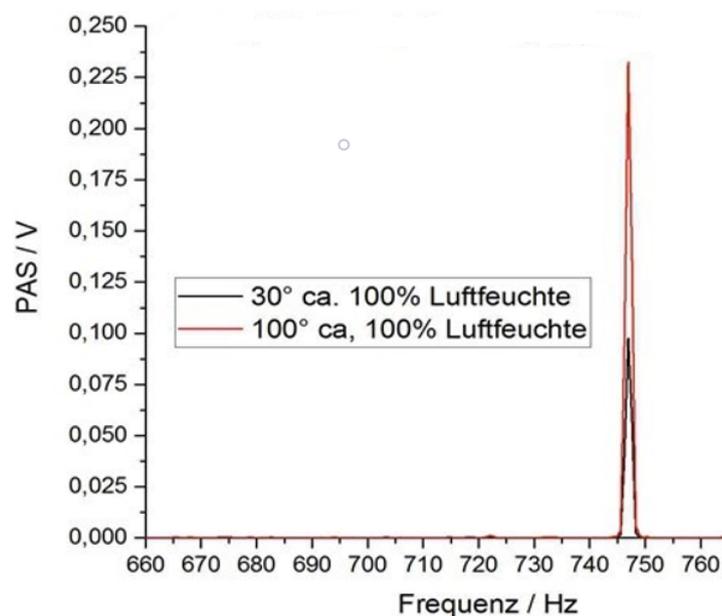


Abb. 76: PA-Signalmessung bei verschiedenen rel. Luftfeuchten; Photoakustikzelle 300 mm; CO_2 aus der Umgebungsluft.

Die Erhöhung der absoluten Luftfeuchte in der Zelle lässt die Schallamplitude ansteigen. Eine weitere Testmessung zeigt die Entwicklung der PAS-Signale für feuchte und trockene Luft bzw. Stickstoff (siehe Abb. 77).

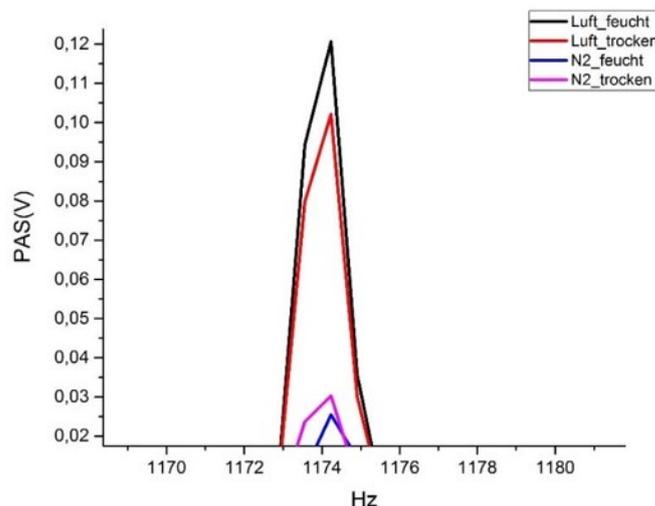


Abb. 77: Messung von CO_2 in feuchter und trockener Luft bzw. N_2 ; PAS-Signalintensitäten von CO_2 in Luft und in N_2 bei $80^\circ C$ und relativer Feuchte von 90%; PAS - Signalwert bezogen auf die Stickstoffatmosphäre schließt die Laserabsorption der Zellenfenster mit ein.

Bei der Chopper-Frequenzeinstellung stellte sich heraus, dass die Resonanzfrequenzen sich bei feuchten und trockenen Gasen nur minimal verändern. Diese stellt eine gute Grundlage für die praktischen Messungen am Brennstoffzellenteststand. Die hohe Feuchtigkeit liefert eine höhere Signalintensität. Es wird angenommen, dass sich dann die Energie des durch Infrarotlicht angeregten Schwingungszustands des CO_2 durch effizientere Stöße schneller auf die Umgebung verteilt und so schneller in translatorische Bewegung der Teilchen umgewandelt wird.¹⁷⁹ Der Rückgang des PAS-Signals bei N_2 mit hoher rel. Feuchte ist unklar neben einer Verlangsamung des $V-T$ -Transfers kommt eine Fensterbelegung durch Wassertröpfchen in Betracht.

3.3.3 Die photoakustische Zelle für die CO_2 -Messung

3.3.3.1 Aufbau der Messzelle

Basierend auf den im Kapitel 3.3.2 beschriebenen Erfahrungen, die aus den Entwicklungen und den Tests der Gasmesszellen gesammelt werden konnten, wurde eine PA-Zelle konzipiert, die den harschen Umgebungsbedingungen wie sie bei den Messungen der Kohlenstoffkorrosion im Kathodenabgas einer PEM-Brennstoffzelle direkt am Teststand auftreten, standhalten kann. Wie oben bereits erwähnt, wurde zu der Reduzierung des Totvolumens jedoch auf die Buffer an den Enden der Messzelle, die ursprünglich ein gutes Gas-Ein- und Aus-Strömverhalten sicherstellen sollten, und verzichtet. Dadurch soll zum Einen die Komplexität der Schall-Resonanzen vereinfacht werden (man ist näher an der Theorie) zum Anderen könnten die Buffer ein schnell wiederholendes Befüllen der Zelle mit verschiedenen Gaskonzentrationen verlangsamen und somit die Ergebnisse verfälschen. Auf die Strömungsverhältnisse in der Zelle wird im nachfolgenden Kapitel näher eingegangen.

Die Konstruktionsskizze und ein Foto der Gaszelle sind aus den Abbildungen 78 und 79 zu entnehmen.

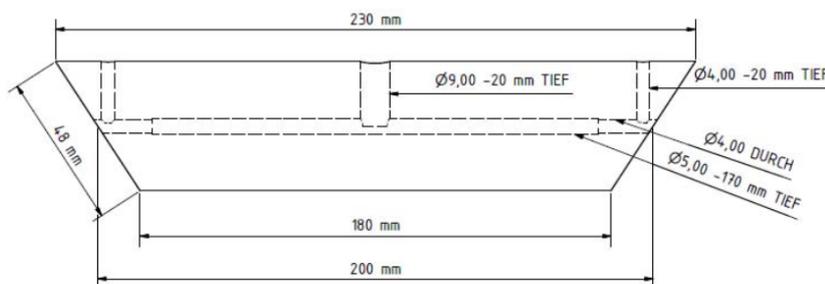


Abb. 78: Schematische Zeichnung der PAS-Messzelle (Länge 20cm) für die CO_2 -Messungen am Brennstoffzellenstand.

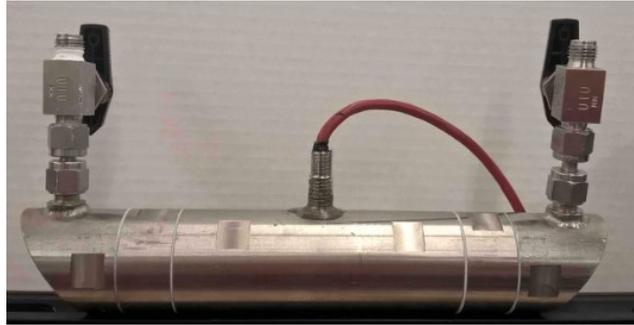


Abb. 79: Foto PAS-Messzelle (Länge 200mm) für die CO_2 - Messungen am Brennstoffzellenstand.

Durch die Verkürzung der Länge der photoakustischen Zelle auf 20 cm gemäß der folgenden Beziehung $f = \frac{c}{2L}$ (wobei f die Resonanzfrequenz, c die Schallgeschwindigkeit im Medium der Zelle und L die Länge der Zelle sind) wurde beabsichtigt, die Resonanzfrequenz zu erhöhen. Das Konzept dahinter ist es die Zelle weniger anfällig für Störungen durch tiefere Frequenzen zu machen, wie sie am Messstand erwartet werden. Zusätzlich ermöglicht die kürzere Zelle, dass Flüssigwasser und Aerosole die Zelle schneller verlassen können.

Die PAS-Zelle ist modular aufgebaut. Sie besteht aus fünf Modulen, die alle aus Edelstahl (V4A) angefertigt sind. Die Teile der Zelle sind über Innengewinde miteinander verbunden. Zwischen den Rohrabschnitten sind Teflon-Scheiben zur Abdichtung der Querschnittsflächen eingelegt. Die Endstücke sind unter einem kleinen Winkel geschnitten, damit die darauf montierten Saphir-Fenster den Laserstrahl nicht in die Laserdiode zurück reflektieren. Ein solch modularer Aufbau der Messzelle ermöglicht sowohl einen Einbau von weiteren Verlängerungsröhren als auch eine einfache Reinigung und Trocknung der Innenflächen und der Fenster in der Zelle. Dank der großen Wärmekapazität des Edelstahls lässt sich kurzfristige Temperaturschwankungen beim Betrieb durch die Steuerung der außen angebrachten Heizung weitgehend ausschließen und somit eine konstante Resonanzfrequenz erzeugen. Ein Mikrofonhalter wird seitlich so weit eingeschraubt, bis die Mikrofonoberfläche mit der Oberfläche des Messkanals der PA-Zelle bündig ist. Der Messkanal ist insgesamt 200 mm lang, davon 174 mm haben einen Durchmesser von 5mm. In der Fensternähe verkleinert sich der Durchmesser bis auf 4 mm. Diese Verengung von beiden Seiten sollen als Buffer, mit sehr kleinem Totvolumen wirken. Das Innenvolumen der Zelle samt den Bohrungen für den die Gas-Zu- und -Abführung beträgt 4,18 cm³. Das

entspricht genau dem Dreifachen des Volumens des Kathodenflussfelds der Brennstoffzelle (ca. 1.4 cm^3), mit der die Messungen der Kohlenstoffkorrosion ausgeführt wurden. Die Gaszuführungs- und Gasableitungskanäle bestehen aus - im Rohranlagenbau weitverbreiteten - *SWAGELOK*[®]-Verschraubungen. Die Teile wurden an den Zellkörper zur besseren Dichtigkeit angeschweißt. Die Gasleitungen wurden an die Messzelle so angebracht, dass es beinahe keine Totzonen für den Durchfluss des Analytgases gibt. Auch die auf der Fensterinnenseite eventuell entstehenden Wassertropfen, können auf diese Weise angeströmt und abgeblasen werden. Das Gasauslassrohr wurde unten angebracht, so dass flüssiges Wasser die Zelle verlassen kann.

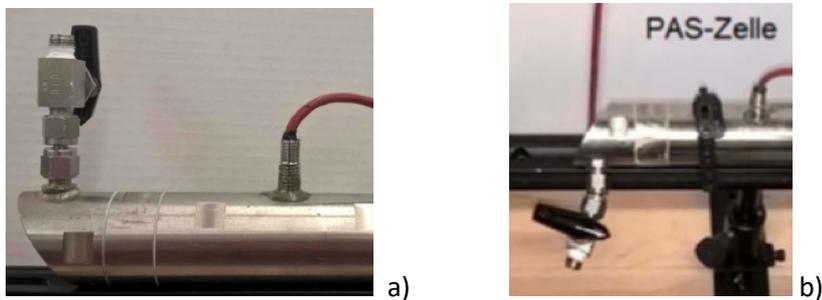


Abb. 80: Gasauslassrohr der PA-Messzelle; a) bevor Modifizierung b) nach der Modifizierung.

Die Messzelle wurde mehrmals auf Dichtigkeit im Wasserbad überprüft. Damit ist sichergestellt, dass das in der Umgebungsluft vorhandene CO_2 -Gas bei der Messung nicht in die Messzelle eindringen kann.

3.3.3.2 Wahl des passenden Fensters

Wie es aus dem Kapitel 3.2.1 hervorgeht, sollen die Fenster der Messzelle für die Wellenlänge von 2723 nm durchlässig sein. Das Material der Fenster soll mehrere Kriterien für die bevorstehende Messung erfüllen. Vor allem soll das Fenstermaterial in dem gegebenen Wellenlängenbereich eine minimale Eigenabsorption aufweisen, damit sich das daraus resultierende photoakustische Untergrundsignal des Fensters nicht das Signal-Rauschverhältnis (SNR) beeinträchtigt. Ein weiteres und ein sehr wichtiges Kriterium für das Material der Fenster ist auch die Resistenz gegen eine hohe relative Luftfeuchte und kondensierendes Wasser. Zudem sollte das Fenstermaterial einen ausreichend hohen Härtewert (Knoop-Härte-Wert, kg/mm^2) und Robustheit aufweisen.¹⁸⁰ Die typischen

infrarot Fenstermaterialien aus CaF_2 ($158,3 \text{ kg/mm}^2$), BaF_2 (82 kg/mm^2) und MgF_2 (415 kg/mm^2) eignen sich wegen mangelnder Härte und schlechter Feuchteresistenz hier überhaupt nicht. Einer der höchsten Knoop-Härte-Werte von allen zu Verfügung stehenden Fenstermaterialien hat Saphirglas (ca. 2000 kg/mm^2).¹⁸¹ Es besitzt bei der verwendeten Wellenlänge von 2723 nm eine Transmission von über 94% bei 3 mm Dicke.¹⁸²

Die 3 mm Dicke kann aus Stabilitätsgründen nicht unterschritten werden. Um Rückreflexe weitgehend zu meiden, besitzt das Fenster eine Anti-Reflex-Beschichtung (AR).

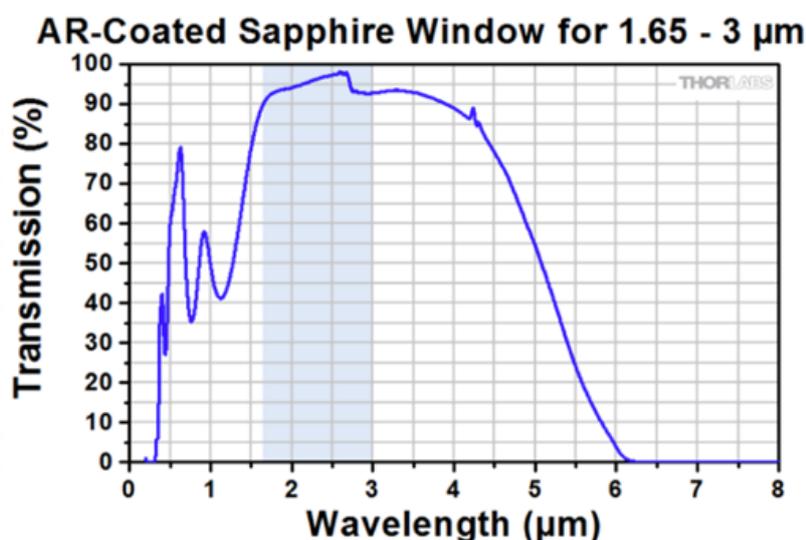


Abb. 81: Transmissionsverhalten von anti-reflexionsbeschichteten Saphirfenstern; Fa. Thorlabs.¹⁸³

Neben CO_2 -Messungen wurden in dieser Arbeit auch die Messungen mit dem Methan-Laser (1651 nm) durchgeführt. Der Wellenlängenbereich der Fenstertransmission (siehe Abb. 80) beinhaltet auch die Wellenlänge von 1651 nm . Die Zelle ist also auch für den Einsatz mit den beiden Lasern tauglich.

3.3.3.3 Das Resonanzverhalten der neuen Messzelle

Beruhend auf den bereits bei anderen Zellen durchgeführten Messungen der Resonanzfrequenzen und der Signalintensitäten sowie deren Beziehungen zur Länge der zylindrischen Resonatoren wurde eine effektive Länge des Resonanzkanals bestimmt. Durch die schrägen Fensterabschlüsse der Messzelle besitzt der Messkanal eine trapezförmige Geometrie. Die Länge der Mittenlinie des Trapezes beträgt 174 mm (errechnete Resonanzfrequenz bei Luft: $987,06 \text{ Hz}$ bei 20°C). Die Intensitäts-zu-Frequenz-

Charakteristik der neuen Zelle ist in Abb. 82 gezeigt. Es wurde insofern das Ziel der Verkürzung der Zelle erreicht, als die Hauptresonanz zu 1011 Hz deutlich nach oben verschoben wurde. Die unsymmetrische Form des Hauptresonanzpeaks und das auftretende Frequenzkontinuum (an den breiten Peaks des Resonanzspektrums und dem Sockel erkennbar) kann möglicherweise durch die schräg stehenden Fenster erklärt werden: Aufgrund ihrer gekippten Einbaulage und der dadurch entstehenden unterschiedlichen Weglängen für den Schall in der Zelle weist die Zelle möglicherweise keine eindeutige scharfe longitudinale Resonanz mehr auf, sondern produziert eine breite Resonanz, die sich aus den Resonanzen zusammensetzt, die durch die Summen- und Differenz-Weglängen der Maximal- und Minimal-Werte entsteht. Zudem gibt es einen Kontinuums-Sockel.

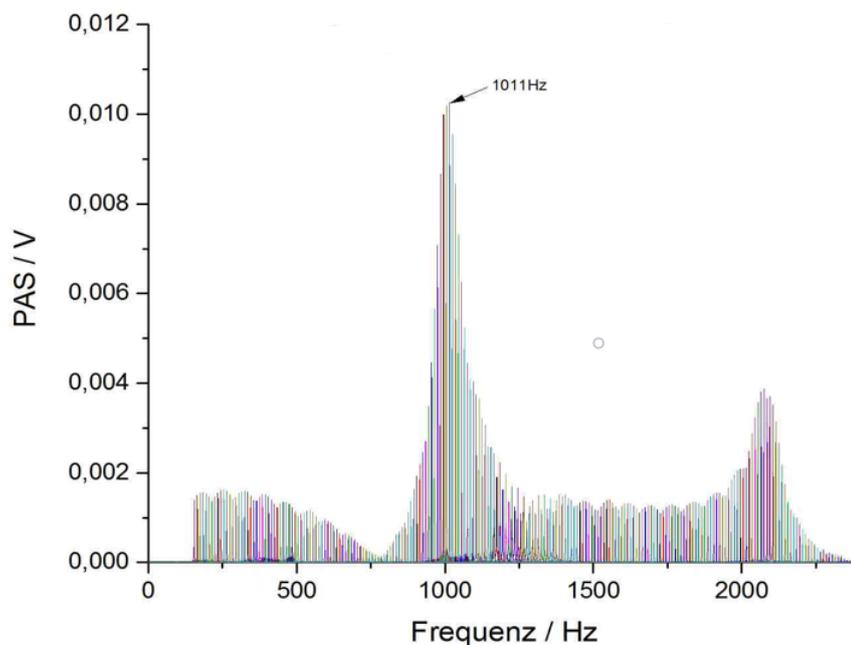


Abb. 82: Das Resonanzverhalten von der Messzelle (errechnete RF = 1021 Hz) bei 25 °C; CO₂ aus der Umgebungsluft.

Die Verlaufsform des Spektrums ähnelt einer so genannten Fano–Resonanz (benannt nach dem italienischen Physiker Ugo Fano). Bei einer Fano-Resonanz handelt es sich um ein Phänomen, bei dem ein Kontinuum mit diskreten Resonanzen wechselwirkt.

Zur weiteren Charakterisierung der Messzelle wurde ein Frequenzsweep von 100 Hz bis 2300 Hz aber nun bei 70° C (oben bei 25 ° C) durchgeführt (siehe Abb. 82)

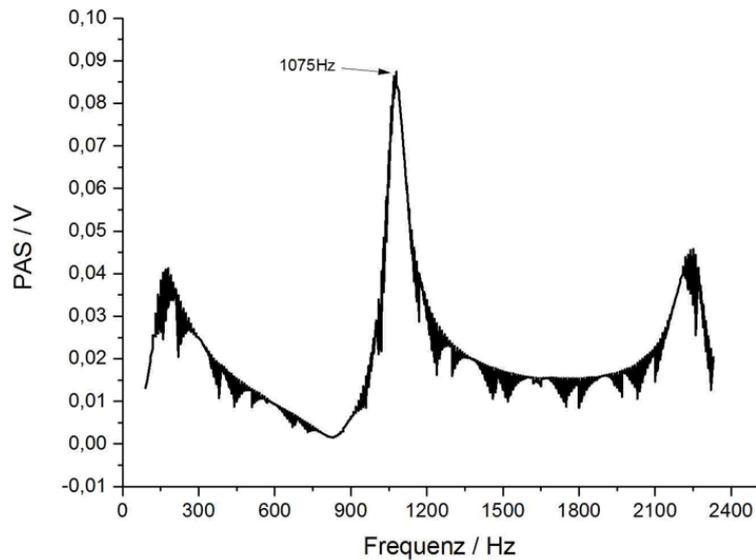


Abb. 83: Das Frequenzspektrum der neuen Messzelle von 100 Hz bis 2300 Hz bei 70°C. Das Spektrum wurde mit der natürlichen Konzentration von CO_2 in der Umgebungsluft aufgenommen. Die schwarzen Bereiche im Graphen sind Artefakte: Wichtig ist die einhüllende Kurve.

Betrachtet man nur die Einhüllenden so ist das Spektrum in Abb. 82 ist dem Spektrum in Abb. 82 sehr ähnlich. Der Hauptresonanzpeak bei 1075 Hz (70°) ist wie erwartet bei höherer Temperatur zu höheren Frequenzen verschoben und entspricht eindeutig der theoretisch erwarteten Fundamentalmode von 1073.27 Hz für einen geschlossenen Resonator. Das Spektrum das bei 100 °C aufgenommen wurde (siehe Abb. 84) ist wieder sehr ähnlich den vorausgegangenen Spektren, hat aber nun die RF bei 1170 Hz.

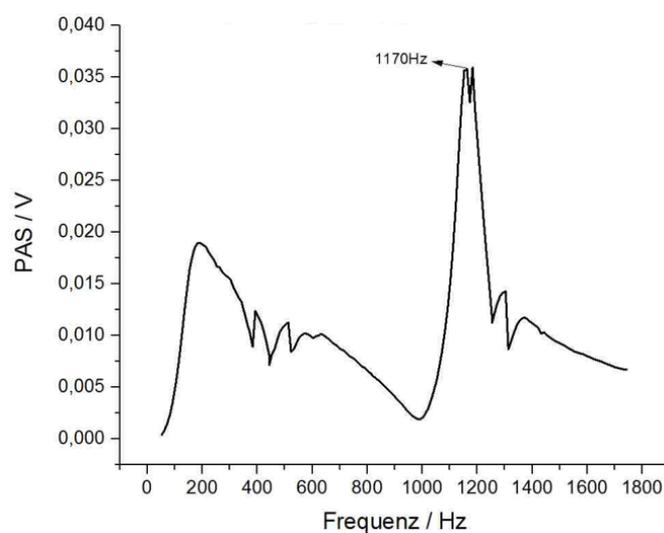


Abb. 84: Das Frequenzspektrum der Messzelle bei ca. 100°C; Probe: CO_2 aus der Umgebungsluft.

Die errechnete RF für $100^{\circ}C$ liegt bei 1125 Hz . Die Differenz zwischen der empirisch ermittelten RF (1170 Hz) und der errechneten Resonanzfrequenz beträgt nur 45 Hz .

Interessant ist, dass sich die Signalhöhe des Resonanzpeaks in Abb. 84 gegenüber dem Spektrum in der Abb. 82 deutlich erhöht hat. Dies könnte auf eine schnelleren $V-T$ -Transfer bei $100^{\circ}C$ hindeuten. Dieser kann möglicherweise durch die Zunahme der Stöße durch die Erhöhung der Teilchengeschwindigkeit verursacht sein, aber vermutlich vor durch den höheren Wasseranteil bei $100^{\circ}C$. Beachte, dass Wassermoleküle wesentlich leichter sind als CO_2 sowie N_2 und deshalb viel schneller fliegen und so viel häufiger mit CO_2 stoßen und zudem der absolute Wasseranteil bei $100^{\circ}C$ (Kochpunkt) natürlich sehr hoch ist.

Auf den Abbildungen 83 und 84 taucht zudem ein sehr breiter nicht so intensiver Resonanzpeak bei ca. 190 Hz auf. Dieser Peak lässt sich überraschenderweise überhaupt nicht in einen Zusammenhang mit stehenden Schallwellen in der Zelle bringen. Durch eine weitere Messung, bei der die Messzelle mit reinem Kohlendioxidgas befüllt wurde, tauchte dieser Peak auch wieder auf (siehe Abb. 85).

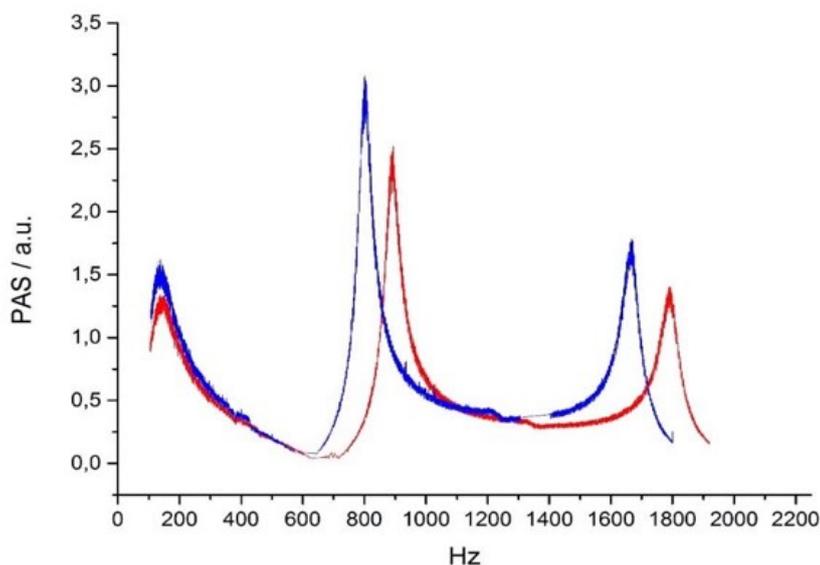


Abb. 85: Das Frequenzspektrum von reinem CO_2 (blaue Kurve); Verschiebung des Frequenzspektrums durch künstliche Leckage (rote Kurve).

Durch eine künstliche Leckage erfolgte bei der Messung für das Spektrum in Abb. 85 eine langsame Verdünnung der CO_2 -Konzentration. Die Folge war die Erhöhung der Schallgeschwindigkeit und somit der Verschiebung der Resonanzfrequenz zu höheren

Werten. Das Signal bei ca. 190 Hz bleibt aber unverändert liegen ähnlich wie in den Abbildungen 83 und 84. Dieses Signal ist also mit großer Wahrscheinlichkeit ein Störsignal. Seine Ursache ist bisher immer noch unklar. Die mehrmalige Überprüfung der Störsignale aus der Umgebung stellte keine externen Geräusche mit 190 Hz fest. Die Empfindlichkeit der Messzelle für die bevorstehenden CO_2 -Messungen am Brennstoffzellenstand sollte nun vorab getestet werden. Zur Verfügung stand ein N_2 -Prüfgas mit einem Anteil einer 1 ppm CO_2 -Konzentration. In der Abbildung 85 werden die PA-Signale zweier CO_2 -Gaskonzentrationen miteinander verglichen. Die CO_2 -Konzentration der Umgebungsluft ist dabei auf eine Bandbreite von 390 - 410 ppm eingegrenzt worden.¹⁸⁴ Das Signal einer Konzentration von 1 ppm CO_2 in N_2 ist mit fast 80 mV bei einer Anregungsfrequenz von 967 Hz deutlich erkennbar (siehe Abb. 86). Dabei muss beachtet werden, dass das Signal bei 1 ppm CO_2 in N_2 noch einen gewissen Anteil an der Fensterabsorption beinhaltet.

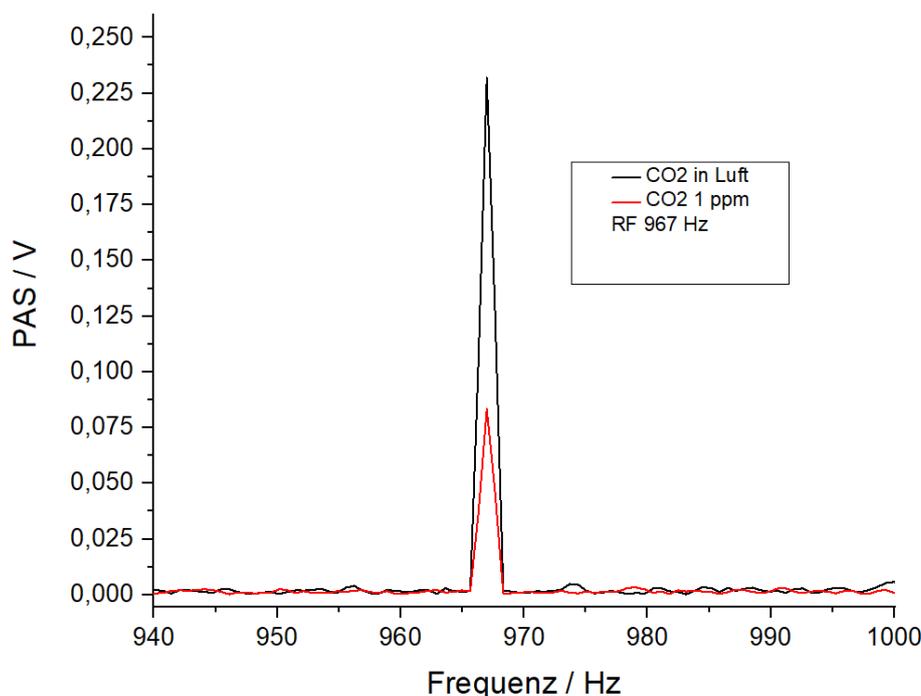


Abb. 86: Messung von CO_2 aus Umgebungsluft und N_2 -Prüfgas mit 1 ppm CO_2 bei 18°C. Bei der Resonanzfrequenz von 967 Hz.

Als Nächstes sollte das Detektionsvermögen der Messzelle bei der Messung von den CO_2 -Anteilen im untersten ppm Bereich geprüft werden. Um die Reproduzierbarkeit der Messungen zu überprüfen sind in Abb. 87 zwei Versuche der Vergleichsmessungen von

reinem N_2 und einem Prüfgas von 1 ppm CO_2 in N_2 bei 20°C abgebildet,

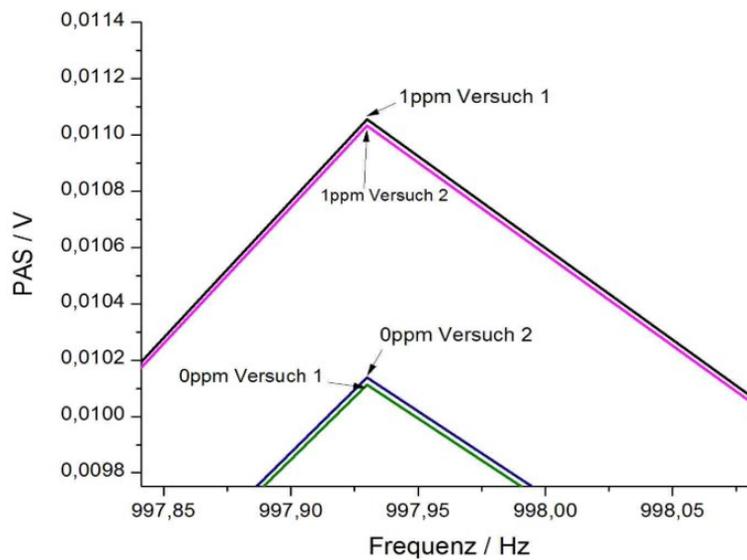


Abb. 87: Sehr enger Ausschnitt eines Frequenzscans (0,25 Hz): PA-Signal von reinem N_2 und N_2 -Prüfgas mit 1 ppm CO_2 bei 20°C. Resonanzfrequenz 997,93 Hz.

Das PAS-Signal bei reinem N_2 beträgt ungefähr 10,1 mV. Bei der CO_2 -Konzentration von 1 ppm liegt das Signal bei 11,1 mV. Die Differenzkonzentration von 1 ppm CO_2 entspricht in diesem Fall also ca. 1 mV auf der Spannungsskala. Das Potential für die Messungen im ppb-Bereich und insbesondere im oberen ppb-Bereich ist gegeben.

3.3.3.4 Strömungsverhalten des Gases in der Messzelle

Bei der Befüllung der Messzelle mit Analytgas sollte auf die Form und Konstruktion einer Zuleitung geachtet werden, um ein gleichmäßiges Durchströmen ohne Wirbel zu gewährleisten. Auf mäanderförmige Gaszuführung, die solche Anforderungen erfüllen könnte, wurde angesichts der späteren Anwendung in der industriellen Prozesstechnik aufgrund vom Platzmangel und einer einfachen Handhabung des Experiments verzichtet. Außerdem kann ein kontinuierlicher Transport eines feuchten Gases durch die Kanalstruktur wegen der möglichen Kondensation nur schwer gewährleistet werden.

Für die Prüfung des Einströmverhaltens in die Messzelle wurde eine CFD- (Computational Fluid Dynamics) Simulation angewendet. Das Hauptziel dieser Simulation war das Aufspüren von Totzonen, die einem vollständigen Gasaustausch im Wege stehen würden.

Bevor eine Strömungssimulation durchgeführt wird, sollte kurz erklärt werden, welche Rolle die Reynoldszahl bei einer Strömungsberechnung spielt. Das ist eine dimensionslose Größe, deren Wert das Vorhandensein einer laminaren oder turbulenten Strömung angibt.

$$Re = \frac{E(\text{kinetisch})}{E(\text{Reibung})} \quad (65)$$

Die Reynoldszahl ergibt sich aus dem Quotienten der kinetischen Energie eines Teilchens und der Reibungsenergie eines Fluids.

$$Re = \frac{\vartheta_m \cdot D_h}{\nu} \quad (66)$$

Wobei ϑ_m - mittlere Strömungsgeschwindigkeit, D_h - hydraulischer Durchmesser und ν_k - kinematische Viskosität des Fluids ist.¹⁸⁵ Sollte die Reibungsenergie größer als die kinetische Energie sein, handelt es sich um eine geordnete Fortpflanzung nebeneinander liegenden Fluidschichten (laminare Strömung). Resultiert aus dem Quotienten eine höhere Reynoldszahl, die auf einen chaotischen Bewegungsmuster von Molekülen in den Fluidschichten hinweist, wird von einer turbulenten Strömung gesprochen. Sollte sich die Reynoldszahl im Bereich zwischen 2300 und 10000 befinden, liegt die Strömung in einem Übergangsbereich. Liegt der Wert unterhalb des Bereiches, weist die Strömung einen stabilen, laminaren Charakter auf. Bei $Re > 10^4$ wird die Strömung instabil und turbulent.^{186,187}

Sollte die Temperatur eines Gases ansteigen, steigt auch die kinematische Viskosität an. Nach der folgenden Gleichung kann die dynamische Viskosität η eines Gases in dem Temperaturbereich von 200 K bis zu 3000 K bestimmt werden.

$$\eta = \frac{5 \cdot \sqrt{\pi \cdot m \cdot k_B \cdot T}}{16 \cdot \pi \cdot \sigma^2 \cdot \Omega^{(2,2)*}} \quad (67)$$

$$\eta \propto \sqrt{T} \quad (68)$$

Wobei m -Molekülmasse, k_B -Boltzmann-Konstante, T -Temperatur, σ -Lennard-Jones-Stoßdurchmesser und $\Omega^{(2,2)*}$ -reduziertes Stoßintegral sind.¹⁸⁸

Die Viskositätswerte aus Luft- und Wassergemischen lassen sich aus der Literatur entnehmen.¹⁸⁹ Die dynamische Viskosität η für Luft bei 80°C und 90% rel. Feuchte errechnet sich zu $19 \mu\text{Pa}\cdot\text{s}$. Anhand der Gleichung 50 aus dem Kapitel 3.3.2.1 lässt sich die Dichte ρ für feuchte Luft berechnen. Die dynamische Viskosität errechnet sich aus dem Verhältnis der dynamischen Viskosität und Dichte.

$$v_k = \frac{\eta}{\rho} \quad (69)$$

Für die gesuchte Temperatur und Feuchte beträgt spezifische Gaskonstante $R_f = 358,7 \text{ J/kg} \cdot \text{K}$ und Dichte $= 0,8 \text{ kg/m}^3$. Die am Brennstoffzellenstand eingestellte Strömungsgeschwindigkeit der Gase beträgt 100 l/h bzw. $27,8 \text{ cm}^3/\text{s}$, welche, bezogen auf die Zellenquerschnittsfläche, einer Strömungsgeschwindigkeit von $141,8 \text{ cm/s}$ entspricht.

Demzufolge konnte die Reynoldszahl zu $\text{Re} = 298,9$ errechnet werden. Das weist eindeutig auf einen stabilen laminaren Charakter der in der Zelle herrschenden Strömung hin.

Die Strömungssimulationen wurden mit Hilfe des Programms Autodesk Simulation CFD 2018 durchgeführt. Das Modell wurde durch empirische Parameter vervollständigt (siehe Abb. 88).

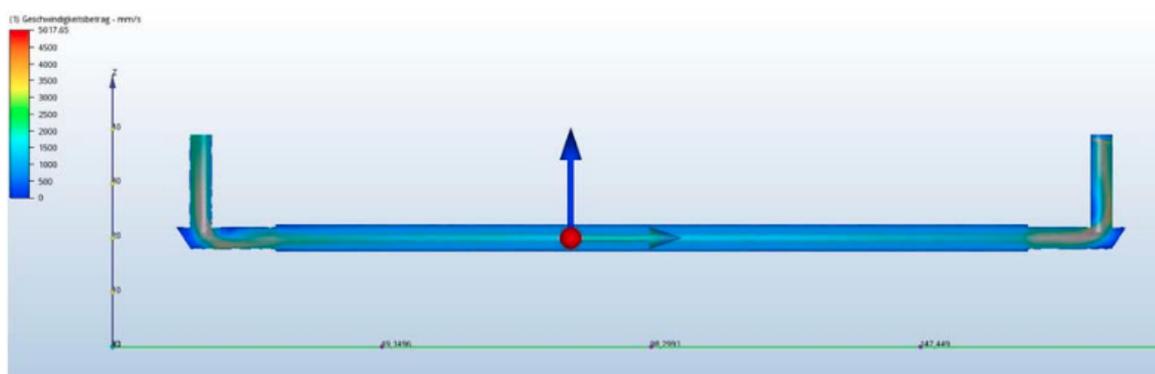


Abb. 88: Simulation der Gas-Strömung in der PAS-Messzelle bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 100 L/h .

Ein laminarer Strömungscharakter in der Zelle bei einem Gasaustausch von 100 L/h ist zu verzeichnen. Laut der Simulation bleibt ein minimaler Rohrabschnitt unmittelbar hinter bzw. vor dem Brewster-Fenster vom Strömungsfluss unberührt. Beim nicht ausreichend langen Durchspülen können kleine Totvolumina entstehen. Dank der Verbreiterung des Durchmessers des Messkanals weist die Gasströmung einen entspannteren Verlaufskarakter auf. Die unten dargestellte Strömungsparameterabbildung bestätigen den Charakter des Strömungsverhaltens.

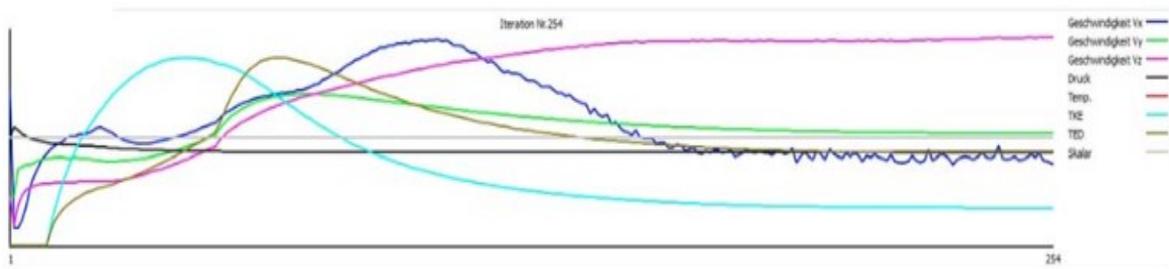


Abb. 89: Verlauf verschiedener Simulationsparameter beim Einströmen des Gases in die Zelle; Farbcodierung: blau: Geschwindigkeit. in x-Richtung; grün: Geschwindigkeit. In y-Richtung; violett: Geschwindigkeit. in z-Richtung; türkis: TKE (turbulente kinetische Energie); khaki: TED (turbulente Energiedissipation).

Aus der Abbildung 88 kann ein stabiler Verlauf vom Druckparameter entnommen werden. Die Geschwindigkeiten in alle Achsenrichtungen weisen wellenförmige Verläufe auf. Die minimalen Werte der Geschwindigkeitsparameter in der Nähe der Brewster-Fenster sind auf einen raschen Richtungswechsel der Gasströmung zurückzuführen. Es fällt auf, dass der der TKE-Parameter (turbulente kinetische Energie) seinen maximalen Wert erst dann annimmt, wenn alle Achsengeschwindigkeiten ähnliche Werte erreichen. Ein ähnliches Verhalten, allerdings ortsversetzt, weist auch der TED-Parameter (turbulente Energiedissipation) auf. Ungefähr in der Mitte des Rohrkanals stabilisieren sich die Strömungsgeschwindigkeiten aufgrund der signifikanten Abnahme des TKE-Parameters.

4 Durchführung der Messungen an Brennstoffzellen

4.1 Kopplung der Photoakustik-Apparatur mit dem Brennstoffzellenteststand

Alle elektrochemischen Messungen wurden mithilfe einer Zennium Workstation, die mit einem Bipotentiostaten PP201 und einer elektronischen Last EL300 (Zahner-Elektrik GmbH & Co.KG) gekoppelt sind, an einer Standard-Einzelzelle (wasserbeheizte Ausführung, 50 cm² Elektrodenfläche) von ZBT (Zentrum von Brennstoffzellen–Technik GmbH, Duisburg) durchgeführt.

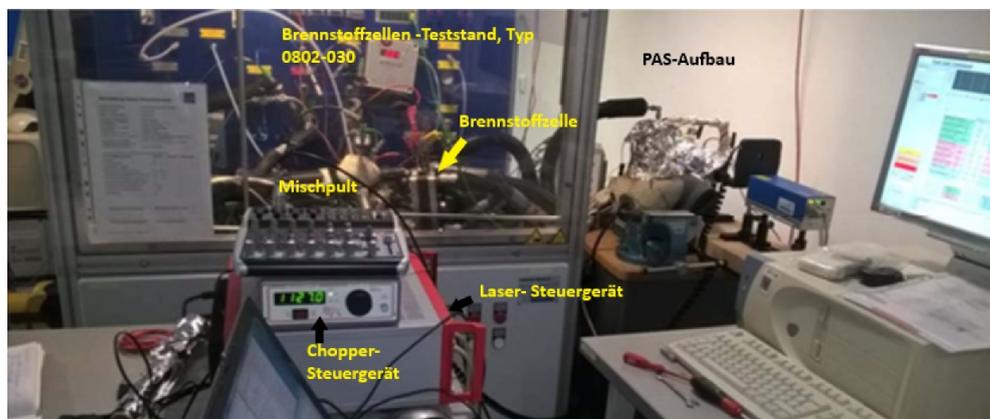


Abb. 90: Gesamtansicht des PAS-Aufbaus (im Vordergrund und rechts hinten) am PEM-Brennstoffzellenteststand (links/mitte hinten).

Die Zelltemperatur wird auf 80 °C und die relative Feuchtigkeit der Anode und Kathode auf 90 % gesetzt. Der Brennstoffzellen-Teststand (Typ 0801-030) stammt von MS2 Engineering und Anlagenbau GmbH, Kirchheim, Deutschland. Sowohl Kathoden- als auch Anodenflussfeld wurden befeuchtet. Der Befeuchter wurde mit dem Taupunkt-Spiegel 373 (MBW Kalibrierung AG, Schweiz) kalibriert.

In der unten dargestellten Abbildung 91 wird der Aufbau der Photoakustik-Apparatur am Brennstoffzellenteststand in Nahaufnahme gezeigt. Neben den klassischen PAS-Komponenten wie Laser, Chopper und Messzelle wird zudem noch ein Zinkselenid-basierte Photodiode als Detektor auf die als Trägerplatte dienende Holzplatte montiert. Der Photodetektor dient zur Justierung des Laserstrahls durch die Messzelle. Der Kathodenabfluss des Gases wird vorerst anhand eines *SWAGELOK*-T-Stücks in zwei Ströme

separiert. Einer der Gasströme, bezeichnet als By-Pass-Kathodenabgas, wird zu der PAS-Messapparatur über ein mit Glasperlen gefülltes Gefäß, das als Auffänger für flüssiges Wasser agieren sollte, geführt.

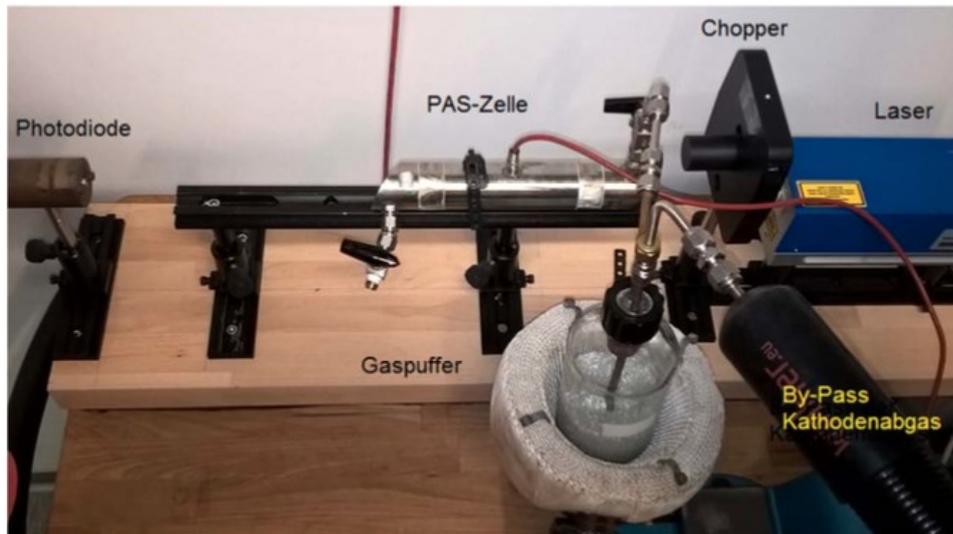


Abb. 91: PAS-Aufbau zur Messung der CO_2 Konzentrationen im Kathodenabgas. Nähere Erläuterungen siehe Text.

Dort könnte sich CO_2 im Wasser anreichern und dadurch den CO_2 -Anteil im Gas reduzieren. Die Kohlendioxidlöslichkeit im Wasser ist temperaturabhängig und nimmt bei hohen Temperaturen ab (siehe Abb. 91). Um den CO_2 -Gehalt im Wasser auf einer niedrigen Konzentration zu halten, wird das Gefäß mit Glasperlen, das im Gaszulauf der Zelle eingebaut ist, mittels eines Heizpilzes auf $80^\circ C$ gehalten. Wie in Abb. 92 gezeigt ist die Menge am gelösten CO_2 in Wasser ab $80^\circ C$ ist sehr gering: ca. ein Siebtel der CO_2 -Menge, die das Wasser bei Raumtemperatur aufnehmen kann.¹⁹⁰

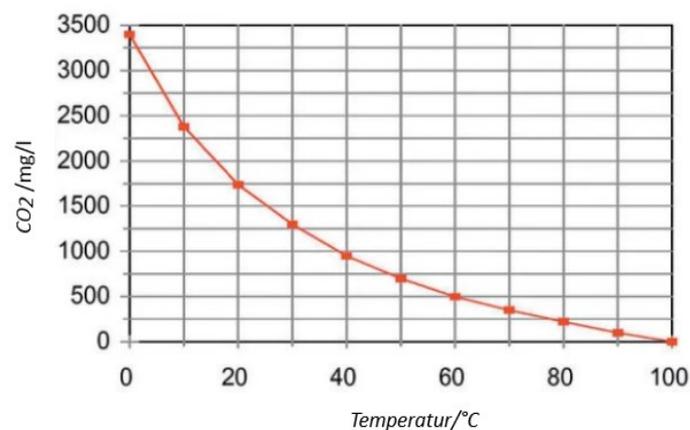


Abb. 92: Löslichkeit von Kohlendioxid in Wasser in Abhängigkeit von Temperatur.¹⁹¹

Auf diese Weise ist es möglich, den CO_2 -Gehalt des flüssigen Wassers im Kathodengasstrom relativ gering zu halten. Die Flussrate von 100 l/h ist hoch genug, um eventuell kondensierendes Wasser aus der Zelle rasch entfernen zu können. Im ganzen Gasleitungssystem herrscht ein leichter Überdruck. Dadurch wird das Eindringen von CO_2 aus der Umgebung verhindert bzw. ausgeschlossen. Die PAS - Zelle wird zum Zweck der Einhaltung der Kathodenabgastemperatur bei ca. 80°C mit einem Heizband umgewickelt und anschließend aufgeheizt (siehe Abb. 93).

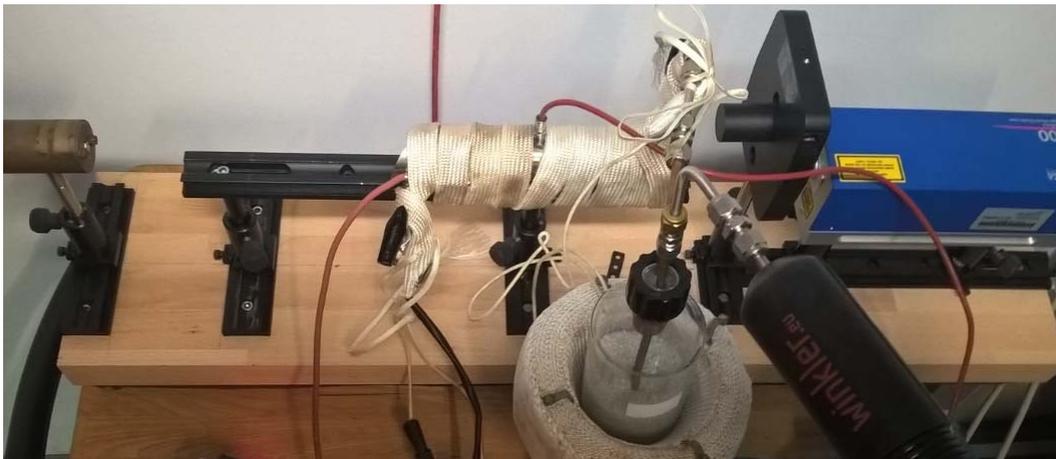


Abb. 93: PAS-Aufbau am Brennstoffzellenstand; Mit dem Heizband umgewickelte Zelle.

Durch die Einhaltung von 80°C entlang der gesamten Zuleitung, sollen Temperaturdifferenzen vermieden und die Entstehung von Mini-Tröpfchen in der Zelle verhindert werden.

4.2 Test- und Alterungsprozedur der MEA

Im Folgenden soll das genaue Vorgehen bei Messungen am Brennstoffzellen-Prüfstand ausgeführt werden. Dazu sind nachfolgend die einzelnen Schritte des sog. Test- und Alterungsprotokolls zu den nachfolgenden spektroskopischen Messungen aufgelistet. Die Anode dient dabei als Referenz-Wasserstoffelektrode (*RHE*).

1. Starten des Prüfstands, Erhitzen des PEMFC und Einstellen eines Flusses von befeuchtetem N_2 auf 11 l/h an der Anode und der Kathode bis zum Erreichen von 80 ° C und 90% rel. Feuchte;
2. Wechsel der Gase von N_2 (Anode) / N_2 (Kathode) zu H_2 (Anode) / Luft (Kathode);

3. Konditionierung der PEMFC: 1h@0,4 V bei stöchiometrischen Koeffizienten von 1,5 und 2,5 für die Anode und die Kathode, 80 °C, 90% rel. Feuchte;
4. U / j-Kurve 0,3 - OCV (1 mV/s) bei stöchiometrischen Koeffizienten von 1,5 und 2,5 für die Anode und die Kathode, berechnet für 0,7 A.cm⁻²;
5. Wechsel der Gase von H₂ (Anode) / Luft (Kathode) zu H₂ (Anode) / N₂ (Kathode), d.h. N₂-Spülung der Kathode;
6. Aufnahme eines Cyclovoltamogramms CV-(0-900 mV), 100 mV/s bei 50 l/h H₂ (Anode) / 11 l/h N₂ (Kathode);
7. Einstellung konstanter Gasströme: 50 l/h H₂ (Anode) / 100 l/h N₂ (Kathode), bei 80 °C und 90% rel. Feuchte;

Zwei unterschiedliche MEAs wurden dieser Test- und Alterungsprozedur unterworfen:

1. Standard-JM-ZBT-MEAs (40 Gew.% Pt / Vulcan XC-72R, Johnson Matthey (JM), Freudenberg H23C8 GDS): 0,18 mgPt/cm² (Anode) / Nafion 117 / 0,36 mgPt/cm² (Kathode);
2. TKK-ZBT-MEA (46,2 Gew.% Pt / Vulcan XC-72R, Freudenberg H23C8 GDS): 0,18 mg(Pt)/cm² (Anode) / Nafion 117 / 0,36 mgPt/cm² (Kathode);

Die nachstehende Abbildung stellt eine U/j-Kurve und ein Cyclovoltamogramm der untersuchten MEA's nach der Alterungsprozedur dar. Die voltametrischen Messungen wurden in einem H₂ (Anode) / N₂ (Kathode) Modus und bei einem N₂-Volumenstrom gegen Null durchgeführt. Die elektrochemisch aktive Pt-Oberfläche (electrochemically active surface area, ECSA) wird durch die Integration der Wasserstoffabsorptionspeaks berechnet. Die dreieckförmigen Potentialzyklen wurden zwischen 0 und 0,9 V gegen eine Referenz-Wasserstoff-Elektrode, einer Scanrate von 100 mV/s und Umgebungsdruck durchgeführt.

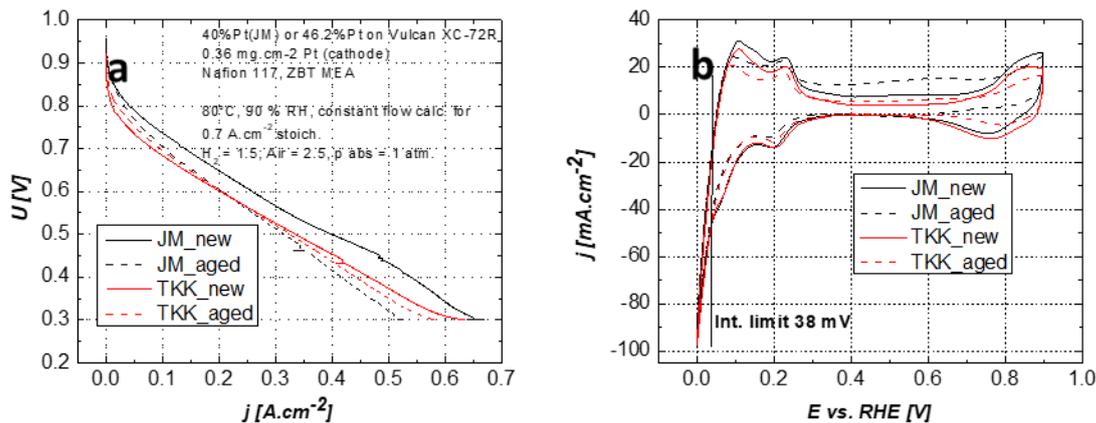
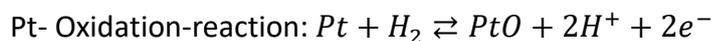
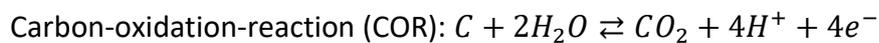


Abb. 94: U / j -Polarisationskurven (a) und Cyclovoltammogramme (b) vor und nach der AAP von Standard-JM-ZBT-MEA (40 Gew. % Pt / Vulcan XC-72R, Johnson Matthey JM) und TKK ZBT MEA (46,2 Gew. % Pt / Vulcan XC-72R, Freudenberg H23C8 GDS).

Aus der Abbildung 94 wird deutlich, dass die elektrochemisch aktiven Oberflächen beider MEAs nach der Aktivierung (Voralterung) eine leichte Schrumpfung aufweisen. Auch bei der Strom-Spannungskurven bei der Alterungsprozeduren unterworfenen MEA's sinkt die Stromdichte bzw. die Geschwindigkeit der elektrochemischen Reaktionen. Ohne die vorausgegangene Alterung würde die Rate der gemessenen Kohlenstoffkorrosion noch marginaler werden.

4.3 Das Bezugspotential

Die Veränderungen der Zellspannungen aus der Abbildung 94 werden aus den folgenden Reaktionen gespeist:



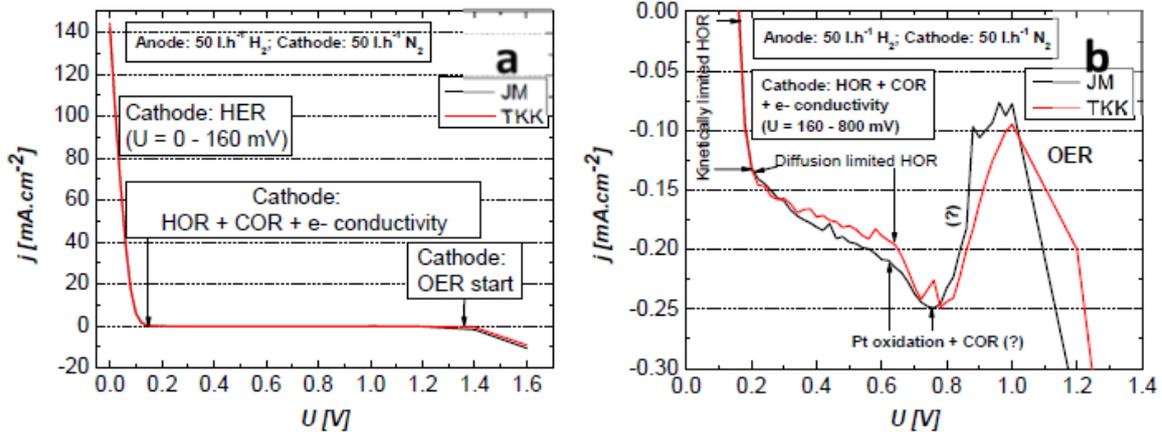


Abb. 95: (a): U/j -Polarisationskurven von Standard-JM-ZBT-MEA (40 Gew. % Pt / Vulcan XC-72R, Johnson Matthey JM) und TKK ZBT MEA (46,2 Gew. % Pt / Vulcan XC-72R) während der AAP; (b): gezoomter Bereich von $-0.3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ bis $0 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Zu Beginn der CO_2 -Messungen beträgt die Spannung 0 Volt. Es wird aufgrund des Wasserstoffflusses auf der Anode und des Stickstoffstroms auf der Kathode eine Wasserstoffkonzentrationsdifferenz zwischen Anode und Kathode gebildet, die sich laut Nernst-Gleichung berechnen lässt: $E_{\text{H}^{2+}/\text{H}^2} = 0,059 \lg \left(\frac{c_{\text{H}^+}}{c_{\text{H}_2}} \right)$. Wegen der N_2 -Spülung der Kathode steigt das Startpotential der hydrogen-evolution-reaction bei sehr geringen Wasserstoffkonzentrationen bis ca. 160 mV an. Auch die Stromdichte auf der Kathode erreicht wegen der hydrogen-evolution-reaction $150 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Andererseits liegt das Potential an der Anode aufgrund der hohen H_2 -Konzentration (bei $I = 0 \text{ A}$) nahezu bei 0 V. Bei Zellspannungen unter 160 mV findet auf der Kathode die HER statt, während auf der Anode die HOR abläuft. $\vartheta_0 \vartheta_1 \vartheta_2 \vartheta_3$

Bei $U = 0 \text{ V}$ und $I = 150 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ verschiebt sich das Anodenpotential in die positive Richtung (Anode $> 0 \text{ V}$). Bei den Messungen in der Brennstoffzelle mit H_2/N_2 -Gasen wird eine zwei Elektroden-Anordnung benutzt und die Anode dient als Referenz-Wasserstoffelektrode (RHE). Die durch die Anode fließenden hohen Stromdichten bei Zellspannungen unter 0.1 V erlauben in diesem Bereich keine Interpretation der Zellspannung als Kathodenpotential. Bei Zellspannungen oberhalb von 0.1 V liegen die Stromdichten unter $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. In diesem Fall ist es sinnvoll, die Anode als RHE zu betrachten. Bei der Erhöhung der Zellenspannung über 160 mV findet auf der Kathode die entgegengesetzte Reaktion (HOR). Der Wasserstoff diffundiert von der Anode zur Kathode und wird dort anschließend

oxidiert. Bei Zellspannungen über 1.0 V steigt der Strom aufgrund der Kohlenstoff- und Pt - Oxidation steil an, während bei Zellspannungen über 1.2 V die Wasserelektrolyse beginnt.

4.4 Orientierende Messungen

Dieses Kapitel beschreibt orientierende quantitative Messungen mit PAS-Apparatur am Brennstoffzellenstand. Für die Durchführung einer groben orientierenden Messung sollte eine Probemessung an verschiedenen Umgebungsluft/ N_2 Gemischen vorgenommen werden. Anschließend wurden bei den Potentialstufen von 0,3 V bis 1,6 V (in 0,1 V - Schritten) die Messungen der CO_2 - Emissionen durchgeführt. Diese Messungen dienen zur Justierung und Prüfung der Zuverlässigkeit des Aufbaus. Es zeigte sich, dass es sinnvoll ist, das Kathodenabgas vom flüssigen Wasser zu befreien. Eine Filmbildung an den Fenstern lässt sich nicht vermeiden, da die Saphirfenster über keine hydrophobe Beschichtung verfügen. Sollte eine Tropfenbildung an den Fenstern stattfinden, kann es zu einer erheblichen Profilverzerrung des Laserstrahls führen

Als Nächstes sollen an einer Brennstoffzelle im Betrieb die Betriebsbedingungen identifiziert werden, die zu einer besonders schnellen Alterung führen. Dafür wurde das Kathodenflussfeld mit synthetischer Luft bei 90 L/h, 80°C und 90% relativer Luftfeuchte durchströmt, um die Kohlenstoffdioxidentwicklung bei möglichst realen Betriebsbedingungen beobachten zu können. Die Anodenflussfeldgasversorgung erfolgte dabei mit Wasserstoff bei 50 L/h, 80 °C und 90 % relativer Feuchte. In der Abbildung 96 wird die CO_2 Entwicklung in Abhängigkeit von dem eingestellten Potential dargestellt.

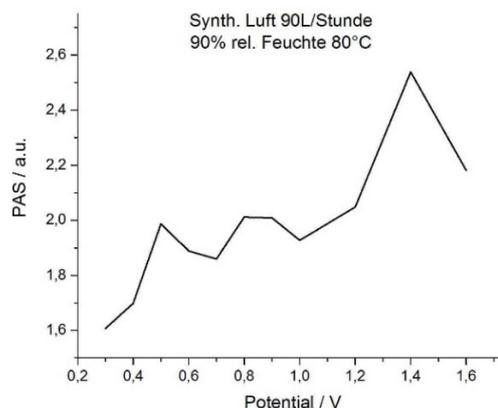


Abb. 96: CO_2 -Entwicklung bei verschiedenen Potentialen von 0,3 V bis 1,6 V in 100 mV-Schritten; Kathode: Luft, 90L/h, 90 % rel. Luftfeuchte, 80°C; Johnson Matthey, 40wt.% Pt/Vulcan XC-72R (38wt.% Ionomer, Nafion 117; 180 μm).

Das in Abb. 96 gezeigte Alterungsverhalten der untersuchten Brennstoffzelle ist insofern bemerkenswert, als es Strukturen ja geradezu Peaks gibt, die zeigen, dass bei gewissen anliegenden Spannungen offensichtlich eine besonders schnelle Alterung stattfindet. Die Frage ist, ob sich dafür eine Erklärung findet.

Die Kohlendioxidentwicklung wurde bei Potentialänderungen von 0,1 V des eingestellten Potentials gemessen. Um die Bildung an H_2O_2 ($O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$) auf der Kathode zu vermeiden, starteten die Messungen ab 0,3 V-Potentialeinstellung.¹⁹²

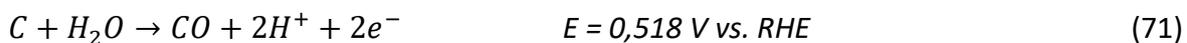
Für die hier aufgeführten Teilreaktionen, u.a. die aus dem Modell von Pandy stammen, soll eine Voraussetzung erfüllt werden, indem die angegebenen Standardpotentialwerte für die an der Oberfläche verlaufenden Reaktionen bei ca. 80° C konstant bleiben. Ein besonderer Fall stellt folgende Gleichung dar.



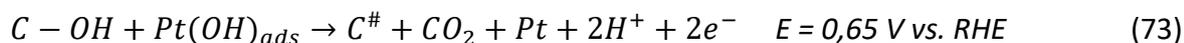
Die Produktseite der Reaktion verläuft nicht auf der Oberfläche des Kohlenstoffträgers. Das macht den Potentialwert merklich von der Temperatur abhängig. In der Arbeit von Gallagher et al. wurde der Potentialwert für die Temperatur um die 80°C zu 150 mV berechnet.¹⁹³

Der Graph in der Abbildung 96 zeigt eine deutliche CO_2 -Entwicklung ab dem Anfangspotentialwert 0,3 V bis 1,4 V. Ein großes Interesse stellen die lokalen Maxima der Potentialbereiche um 0.5 V dar.

Der Peak bei 0.5 V könnte mit einer von Kinoshita et al. vorgeschlagenen Reaktionsgleichung erklärt werden.⁵⁹ Eine mögliche homolytische Spaltung von Sauerstoff schließt die Bildung von Kohlendioxid ab.



Im Potentialintervall zwischen 0.7 V–1.0 V verlaufen die Prozesse, die bei den Standardpotentialen von 0.65 V bis 0.95 V die Reaktionen auslösen, bei denen CO_2 gebildet wird.



Ab dem Potential von 1,4 V ist ein starker Rückgang der CO_2 - Entwicklung zu verzeichnen. Wie bereits oben erwähnt, hängt die Katalyse der Kohlenstoffoxidation durch Pt-Nanopartikel merklich vom Elektrodenpotential ab. Einer der Hauptmechanismen des Abbaus der Pt/C-Nanopartikeln ist die Agglomeration von Pt-Nanopartikeln oder Ablösung von Pt-Teilchen auf dem Kohlenstoffträger. Die Agglomeration von Pt-Nanopartikeln wird durch die Migration einzelner Nanokristallite auf dem Kohlenstoffträger verursacht.^{194,195} Ein weiterer Grund kann an einer Minderung der Konzentration an C-OH –Gruppe liegen, die für die CO_2 - Bildung verantwortlich ist.

Bei der CO_2 - Messung mit synthetischer Luft sollte eine Latenzzeit von mind. 10 Minuten eingehalten werden. Das diente zur Stabilisierung des PAS - Signals.

Potential / V	Verweildauer / min
0,3	34
0,4	17
0,5	15
0,6	15
0,7	10
0,8	17
0,9	10
1	10
1,1	10
1,2	10
1,3	10
1,4	10
1,5	10
1,6	10

Tabelle 6: Latenzzeiten bei verschiedenen Potentialstufen während CO_2 Entwicklung.

Durch die erheblichen Schwankungen des PAS-Signals konnten keine vergleichbaren Werte gespeichert werden. Die Anwesenheit von Sauerstoff konnte die CO_2 -Emission bzw.

Signalaufnahme, die evtl. durch die Quench-Effekte entstehen, beeinflussen. Der Sauerstoff scheint seltsamerweise die Emission von Kohlendioxid zu inhibieren.¹⁸⁶ Ein weiterer möglicher Grund ist, dass der Sauerstoff sich im Wasser doppelt so gut wie im Stickstoff löst.¹⁹⁶ Von daher wurde entschieden, einen weiteren Versuch mit Stickstoff durchzuführen. Bei der Messung wurde die Gasflussrate von N_2 bis auf 20L/Stunde reduziert. Alle anderen eingestellten Parameter blieben unverändert.

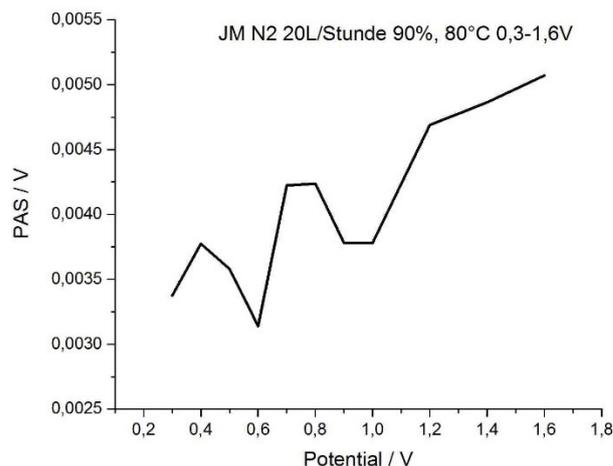


Abb. 97: CO_2 -Entwicklung bei Änderung der Potentiale in 100mV - Schritten; Verweildauer auf einer Potentialstufe laut Tabelle 8; Kathode: N_2 , 20L/h, 90 % rel. Luftfeuchte, 80°C; Johnson Matthey, 40wt.% Pt/Vulcan XC-72R (38wt.% Ionomer, Nafion 117; 180 μm).

Die Verweilzeiten in der Tabelle 8 wurden auch bei der Messung eingehalten, damit die beiden Messungen verglichen werden konnten. Auch die prompte Stabilisierung des PAS-Signals und dessen Speichern erforderte keine weiteren Wartezeiten. Die Linienverläufe also die auftretenden Strukturen aus den Abbildungen 96 und 97 im Potentialintervall von 0,3 V bis 1 V zeigen eine hohe Ähnlichkeit (siehe Abb. 98).

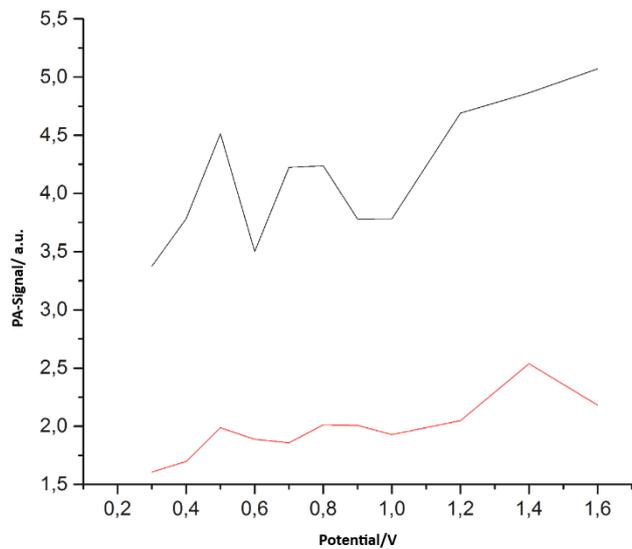
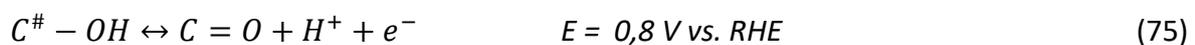


Abb. 98: Vergleich der Kurvenverläufe der CO_2 -Entwicklung; Schwarz - N_2 , 20L/h, 90 % rel. Luftfeuchte, 80°C; Johnson Matthey, 40 wt.% Pt/Vulcan XC-72R; Rot: Luft, 90L/h, 90 % rel. Luftfeuchte, 80°C; Johnson Matthey, 40wt.% Pt/Vulcan XC-72R.

Abgesehen von der kleineren Strömungsgeschwindigkeit führte die Anwesenheit von N_2 zu einer verdoppelten Entwicklung von CO_2 gegenüber der Messung in Anwesenheit von Luft. Eine mögliche Erklärung für den Rückgang der CO_2 -Bildung bei Luft könnte das Auftreten einer normalen Umsetzung von $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$ als Konkurrenzreaktion zu Kohlenstoffkorrosion sein.

Der Linienvverlauf der CO_2 -Emission bei N_2 beginnt, ebenso wie bei synthetischer Luft, mit einem starken Anstieg bei 0,3 V. Dieses Verhalten widerspricht dem in der Arbeit von Maas et al., dass die Kohlenstoffkorrosion unter 0,4 V nur beim Durchströmen von Luft durch das Kathodenflussfeld erfolgt.¹⁹⁷

Ab dem Potentialwert von 0,8 V weist die CO_2 -Kurve einen stark abfallenden Charakter auf, gefolgt von einem lokalen Minimum im Intervall von 0,8 V - 1,0 V. Bei der Verwendung von synthetischer Luft ist dieser Einbruch in der CO_2 -Entwicklung zu etwas höheren Potentialen um ca. 100 mV versetzt. Dieser Abfall entstand vermutlich aufgrund einer Konzentrationsreduzierung von $C^{\#} - OH$ -Verbindung, die am CO_2 bildenden Prozess beteiligt ist.



Bei dieser Reaktionsgleichung werden in dem Potentialabschnitt die an den Kohlenstoffträger gebundene Hydroxylgruppen, die für die Bildung von CO_2 unersetzbar sind, verbraucht. Ein wesentlicher Unterschied besteht nach 1,4 V. Der Unterschied in Linienverläufen konnte dann an der Bildung von $C^\#$ -aktiven Zentren liegen, die auch zur CO_2 -Bildung beitragen.

4.5 Prüfen der Reproduzierbarkeit

Um einen verlässlichen Vergleich der Kohlendioxidemission zweier MEAs machen zu können, muss vorher getestet werden, ob die PAS-Messungen überhaupt ausreichend reproduzierbar sind. Dazu wurden an der Brennstoffzelle TKK, 46.2 wt.% Pt/Vulcan XC-72R zwei aufeinanderfolgende Messungen jeweils direkt hintereinander beim selben eingestellten Potentialwert durchgeführt. Die Alternative Methode, die PAS-Messungen über alle Potentialeinstellungen einmal erst komplett durchzufahren und dann erst die zweite PAS-Messung zu starten wurde verworfen, da die Befüllung der PAS-Zelle mit Gas und Ungenauigkeiten im Zeitschema zwischen Einstellen des Potentials und Messung Ungenauigkeiten anderer Art einbringen könnten.

Die erste PAS-Messung erfolgte also direkt nach Einlass des Gases in die Messzelle, die zweite PAS-Messung erfolgte im gleichen Gas ca. 2 min danach. Die Messergebnisse sind in Abb. 99 dargestellt. Dabei ist zu beachten, dass die beiden Messungen so gut übereinander liegen, dass die hellrote Kurve von der blauen Kurve weitgehend überdeckt wird. Dieses Ergebnis zeigt, dass die PAS-Messapparatur als solches extrem zuverlässig funktioniert. Wenn sich also Fehler einschleichen, so müssen diese mit dem Vorgang der Befüllung der Brennstoffzelle oder einen gelegentlich auftretenden Schalluntergrund zu tun haben.

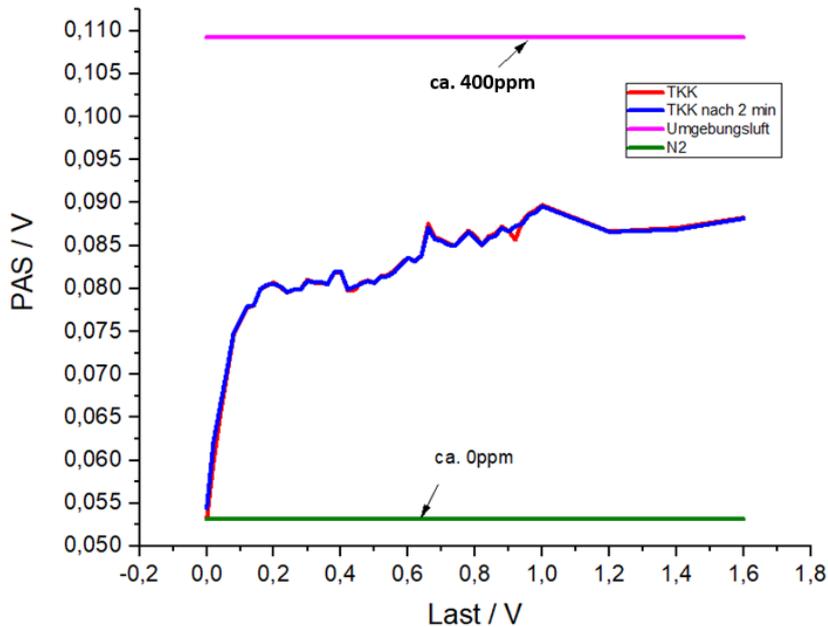


Abb. 99: Verlauf der PAS-Signale aus zwei direkt hintereinander erfolgten Messungen (2 Min Differenzzeit) an der gleichen Brennstoffzelle TKK, 46.2 wt.% Pt/Vulcan XC-72R bei dem jeweils eingestellten Potentialwert.

Im Folgenden wird ein weiteres Beispiel für die Reproduzierbarkeit der PAS-Messungen jedoch an einer anderen Brennstoffzelle gezeigt. Die oben beschriebene Messmethode wird beibehalten.

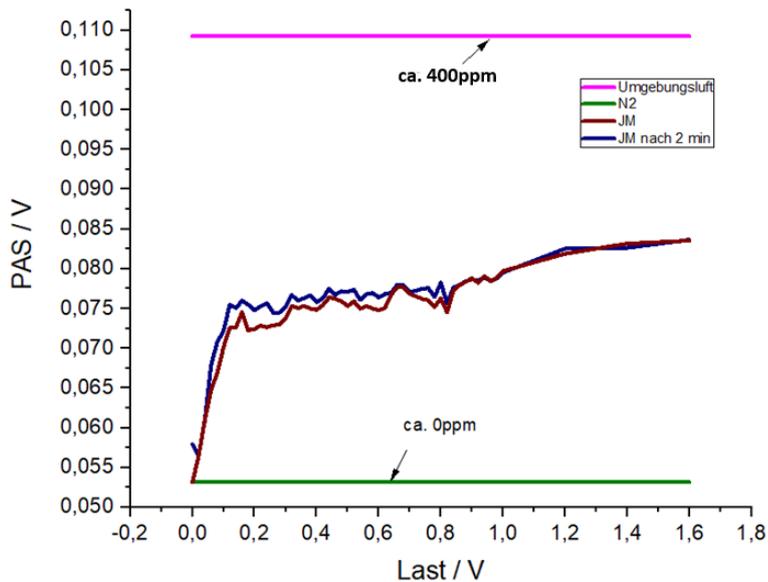


Abb. 100: Verlauf der PAS-Signale aus zwei hintereinander erfolgten Messungen an jeweils jedem eingestellten Potential; erste Messung direkt nach Einlass des Gases in die Messzelle; zweite Messung erfolgte jeweils 2 min danach; Johnson Matthey (JM), 40wt.% Pt/Vulcan XC-72R.

Die Linienverläufe aus der Abbildung 100 zeigen im Gegensatz zu Abb. 99 zwar nun etwas größere Unterschiede, geben aber im Wesentlichen den gleichen Sachverhalt wieder. Signifikant ist auch, dass die zahlreichen Maxima und Minima in den Kurven beider MEAs an den gleichen Potentialeinstellungen vorliegen.

Direkt nach der PAS-Messung wurden ein Cyclovoltammogramm (a) und eine Strom-Spannungs-Kennlinie (b) der MEA (JM) generiert (siehe Abb. 101). Leider wurden die U/j -Kennlinie und das Cyclovoltammogramm aus technischen Gründen nur bis 1 V aufgenommen. Diese Aufnahmen dienten zu einem Nachweis der erfolgten Kohlenstoffkorrosion während der CO_2 -Messung. Aus der Abbildung 101(a) lässt sich eine Pt-Gehaltabnahme bzw. eine Reduzierung der aktiven Oberfläche um 29,99% deuten. Die

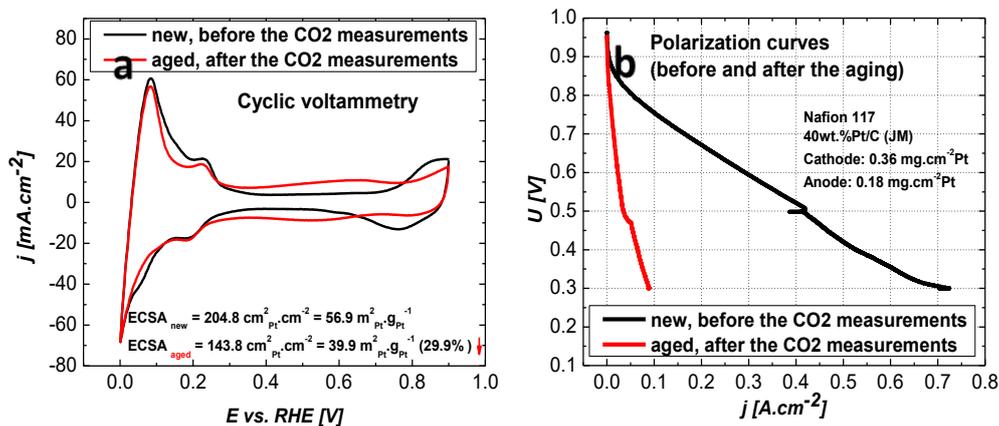


Abb. 101: Cyclovoltammogramme (a) und U/j -Polarisationskurven (b) vor und nach der CO_2 -Messung mit PAS-Apparatur von Standard-JM-ZBT-MEAs (40 Gew. % Pt / Vulcan XC-72R, Johnson Matthey (JM));

Die Abbildung 95(b) zeigt ein extremes Nachlassen der MEA-Leistung nach der CO_2 -PAS-Messung. Dies deutet auch auf eine gravierende Alterung des Kohlenstoffträgers in der MEA hin.

4.6 Versuch einer Kalibrierung der PAS-Messapparatur

Dieses Kapitel beschreibt sowohl die Durchführung von der sog. Test- und Alterungsprozedur von zu untersuchenden MEAs als auch erste orientierende quantitative Messungen mit PAS-Apparatur am Brennstoffzellenstand. Eigentlich müsste jetzt eine Eichmessung mit möglichst vielen Gasmischungen mit solchen CO_2 -Anteilen durchgeführt

werden, die in der Größenordnung liegen, die man auch für die Brennstoffzellen erwartet. Eine solches Eichprozedur konnte aber nicht durchgeführt werden, da keine Gasproben mit solch kleinen, aber dennoch definierten CO_2 -Mengen erhältlich oder herstellbar waren.

Deshalb konnten nur, quantitative Messung, mit relativ hohen CO_2 -Konzentrationen erfolgen, die dann eben nur die eine große Einsortierung ermöglichen. Dazu wurden zwei Probemessungen an Umgebungsluft und Mischungen aus reinem Stickstoff (erste Zahl) und Umgebungsluft (zweite Zahl) vorgenommen (siehe Abb. 95). Diese Messungen dienten wie oben ausgeführt zur Eichung und zur Prüfung der Zuverlässigkeit des Aufbaus.

Die Abbildung 101 stellt einen Teil einer CO_2/N_2 -Kalibrierkurve dar. Entgegen der aus der theoretischen Herleitung des PAS-Effektes kommenden Erwartung ist die Kalibrierkurve im kleinen CO_2 -Konzentrationsbereich keine Gerade: Verbindet man den letzten Messpunkt mit dem Punkt, der bei der Messung mit reinem Stickstoff entsteht, so gibt es ab der Konzentration von 40 ppm einen Knick. Die Ursache dafür ist nicht direkt ermittelbar. Möglicherweise fehlte bei der Messung mit reinem Stickstoff (linker unterster Punkt in Abb. 101) die Wasserbelegung auf den Fenstern. Solche subtilen Effekte sind schwierig vorherzusagen und noch schwieriger zu beweisen.

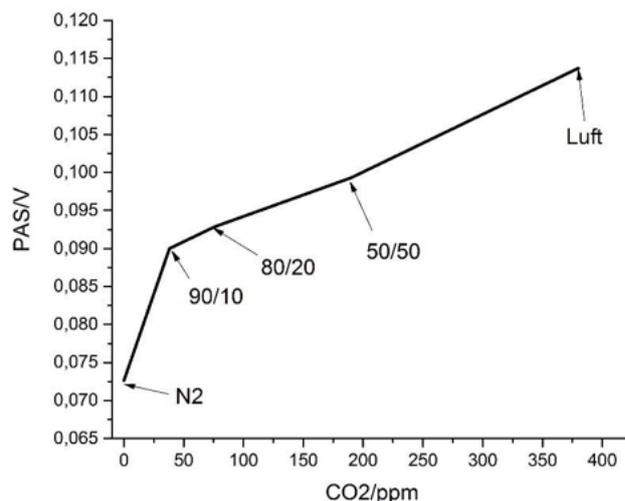


Abb. 102: CO_2 -Kalibrierkurve für Messungen zur Kohlenstoffkorrosion; Relation zwischen CO_2 -Konzentrationen und PAS-Signalen; Messungen von N_2 /Luft-Gemischen, Messbedingungen: $80^\circ C$, rel. Feuchte 90%; Gase wurden durch das Kathodenflussfeld geführt, bevor sie gemessen wurden. Die Zahlenpaare an dem Graphen kennzeichnen das Verhältnis in Prozenten zwischen N_2 und Luft.

Der Verlauf in der Abbildung 95 legt aber nahe, dass der letzte Punkt (Messung bei reinem Stickstoff fehlerbehafteter ist und man davon ausgehen kann, dass die Steigung auf der rechten Seite auch für kleinere CO_2 -Werte verwendbar ist. Abhilfe würden auch Eichmessungen bei noch kleineren Konzentrationen bringen, auch wenn die dafür nötigen Gasmischungen vermutlich sehr teuer und schwierig zu bekommen wären.

Letztlich können mit hoher Sicherheit die Daten wie folgt interpretiert werden:

- 1) die Messungen lassen sich gut reproduzieren.
- 2) es werden eine sichere Eichung für Werte oberhalb von 40 ppm CO_2 , sowie eine mit hoher Wahrscheinlichkeit einer richtigen Eichung mit den gleichen Eichparametern auch für kleinere Werte gewährleistet.
- 3) es gibt in allen Bereichen eine Monotonie-Beziehung zwischen CO_2 -Konzentration und Signal.

Damit ist es möglich ohne Einschränkung

- 1) Die Betriebsbedingungen von Brennstoffzellen zu identifizieren, die zu einer besonders schnellen Alterung führen,
- 2) eine gealterte Zelle von einer neuen Zelle zu unterscheiden und
- 3) für zwei technisch verschiedene Brennstoffzellen die Alterungsgeschwindigkeit zu vergleichen.

4.7 Vergleichende Messungen an verschiedenen neuen Brennstoffzellen

Es stellt sich die Frage welcher Faktor oder welches Bauteil die Alterung begünstigt. Naheliegender ist, dass die Pt-Teilchen, die ja katalytisch aktiv sind, dafür in Betracht kommen. Deshalb wurde im Folgenden eine PAS-Messung an zwei Brennstoffzellen vorgenommen, die unterschiedliche Pt-Dichten besitzen. Bei den folgenden Messungen der CO_2 -Emission der untersuchten MEAs wurden unterschiedlichen Potentiale zwischen 0 V bis 1.6 V in 0,02 V-Schritten eingestellt. Das Kathodenabgas wurde über einen Bypass in

die PAS - Zelle geführt. Unmittelbar nach dem Gaseinlass wurden die Ventile manuell verschlossen und ein PA-Signalwert exportiert. Danach wurde ca. 2 min abgewartet und dann erneut ein PA-Signalwert exportiert. Das diente dazu, um die Signalschwankungen auszuschließen, die evtl. durch Aerosolbildungen bedingt sein könnten.

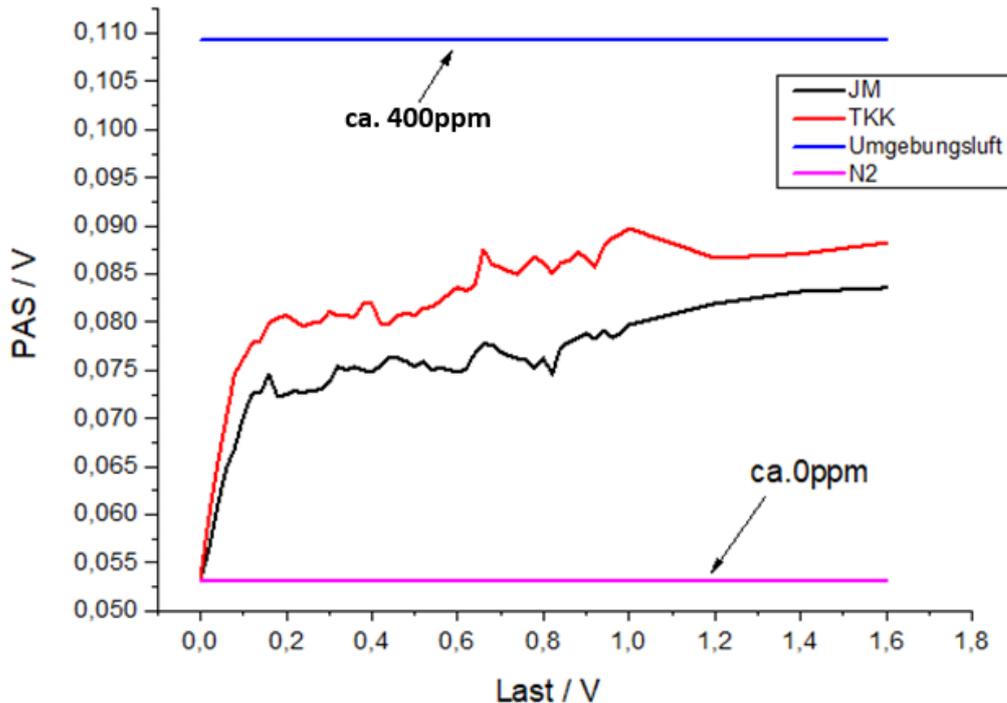


Abb. 103: Mit PAS gemessener Verlauf der CO_2 -Entwicklung als Funktion des eingestellten Potentials von zwei untersuchten MEAs; $80^\circ C$; 90% rel. Feuchte; schwarz: Johnson Matthey (JM), 40wt.% Pt/Vulcan XC-72R; rot: TKK, 46.2 wt.% Pt/Vulcan XC-72R; die Potentialänderungen erfolgten in Schritten von 0.02 V; jedes Potential wurde 2 min gehalten; Luft, gemessen nach Durchgang durch Kathodenflussfeld vor den Messungen, angesetzt zu 400 ppm CO_2 -Gehalt; PAS-Signal von N_2 nach Durchgang durch Kathodenflussfeld wurde auf 0 ppm gesetzt.

Der Vergleich der Spektren verdeutlicht, dass die TKK MEA mit 46.2 wt.% Pt/Vulcan XC-72R wesentlich mehr CO_2 freisetzt (siehe Abb. 103). Dieses Resultat deckt sich mit der Modellierung der Kohlenstoffkorrosion durch die Arbeit von Pandey. Wird der Zuwachs an CO_2 -Bildung der größeren Konzentration an Platin zugeordnet, ist es signifikant, dass dieser Zuwachs an der CO_2 -Emission über den gesamten Potentialbereich zu beobachten ist. Der Platingehaltunterschied zwischen den zwei untersuchten MEAs beträgt 6,2%. Die Emission an Kohlenstoffdioxid geht über dieses Prozentverhältnis hinaus. Es ist möglich, dass ein neuer Mechanismus aktiviert wird, der zu einer übermäßigen Produktion an CO_2 führt.

Allerdings gibt es nach allen bisherigen Modellen zur Kohlenstoffkorrosion keine Reaktionen bei niedrigen Potentialen an denen Platin direkt oder indirekt an der CO_2 -Erzeugung beteiligt ist.

Eine mögliche Erklärung könnte in der Produktion des CO liegen. CO bindet sich koordinativ gut an Platin. Hieraus könnte eine mögliche Depotbildung über den gesamten dargestellten Potentialbereich resultieren, die die unterschiedliche Freisetzung von CO_2 bei beiden MEAs indirekt erklärt.

Wie es schon bei der Darstellung der unterschiedlichen elektrochemisch eingeleiteten Alterungsprozeduren dargestellt wurde, kann die unterschiedliche Emission an CO_2 beider MEAs auch daher resultieren, dass neben der CO_2 -Entwicklung, hervorgerufen durch die Kohlenstoffkorrosion in der Katalysatorschicht, unterschiedliche Alterungsmechanismen aller Komponenten der jeweiligen MEAs (GDL, MPL) einen Beitrag zur CO_2 -Emission leisten.¹⁹⁸

5 Zusammenfassung und Ausblick

Das zentrale Ziel dieser Arbeit bestand darin:

- 1) Die Alterung von Brennstoffzellen während des Betriebes sichtbar zu machen und nachverfolgen zu können.
- 2) An Brennstoffzellen Ursachen und Betriebsbedingungen zu finden, die mit dem Alterungsprozess zusammenhängen bzw. ihn beeinflussen, und
- 3) auch die Alterung verschiedener Brennstoffzellen vergleichen zu können.

Dazu wurde eine geeignete Messmethode – die Photoakustische Spektroskopie mit einer IR-Laseranregung – aufgebaut und getestet. Es wurde für diese Methode eine Gas-Messzelle entwickelt und eine angepasste, kostengünstige sowie zuverlässige Datenaufnahme realisiert. Die Wahl geeigneter Parameter und geeigneter Wellenlängen des sehr schmalbandigen IR-Lasers ermöglichte es auch bei hoher relativer Feuchtigkeit im Kathodenabgas einer PEM-Brennstoffzelle querempfindlichkeitsfrei die Erfassung geringer Kohlendioxid-Konzentrationen ermöglicht. Mit Hilfe der so implementierten Photoakustischen Spektroskopie-Messmethode war es möglich, Veränderungen der CO_2 -Konzentration im zweistelligen *ppm*-Bereich während des Betriebes in Echtzeit zu detektieren bzw. analysieren.

Des Weiteren wurden die Ursachen für die Degradationsprozesse von PEM-Komponenten während des Betriebs der Brennstoffzellen genauer untersucht. Es wurde dabei ein besonderer Fokus auf die Kohlenstoffkorrosion bei ausgewählten elektrochemischen Potentialen gelegt und dabei beobachtet, wie die gemessene CO_2 -Emission mit elektrochemischen Reaktionen auf der Katalysatorschicht korreliert, die auf dem Modell von A. Pandey basieren. Es gab die Vermutung, dass die Entwicklung des Kohlendioxids vom Platingehalt auf der Katalysatorschicht der jeweiligen Membranelektrodenanordnung abhängt. Eine MEA mit einem höheren Gehalt an Platin führt zu einer signifikant höheren CO_2 -Produktion im Kathodenabgas, also einer stärkeren Alterung.

Um dies zu belegen, wurden zwei MEAs, die auch in kommerziell genutzten Brennstoffzellen Verwendung finden, mit unterschiedlichen Platingehalten untersucht:

Eine MEA des Typs Johnson Matthey (40wt.% Pt/Vulcan XC-72R) und eine weitere des Herstellers TTK (46.2 wt.% Pt/Vulcan XC-72R). Die Ergebnisse bestätigen die Abhängigkeit der Kohlenstoffkorrosionsrate vom Platingehalt auf der Katalysatorschicht der MEA und eröffnen neue Wege zur Optimierung von PEM-Brennstoffzellen.

Für eine erfolgreiche Anpassung der Photoakustischen Spektroskopie-Methode zur Messung von Spurengasen in einer atmosphärischen Umgebung mit hoher relativer Feuchtigkeit war im Vorfeld der Messungen an den Brennstoffzellen eine ausführliche Charakterisierung aller PAS-Komponenten erforderlich. Ein umfangreiches Experiment, bei dem 40 Mikrofone in einem Resonator eingesetzt wurden, lieferte wertvolle Erkenntnisse über die örtliche Intensität der sich im Resonator ausbildenden stehenden Schallwellen.

Die technisch-spektroskopischen Entwicklungen und Forschungen führten zum Aufbau und zur Erprobung einer robusten und empfindlichen PAS-Messzelle, die für weitere anspruchsvolle Messungen und Messbedingungen optimal geeignet ist. In Vergleichsmessungen mit reinem Stickstoff und Prüfgas (N_2 mit einer CO_2 -Konzentration von 1 ppm) konnte nachgewiesen werden, dass die neu entwickelte Messzelle sogar für Messungen im unteren ppb-Bereich hinreichend sensibel ist.

Im Einzelnen:

- 1) wurde das Konzept zur Signalerfassung und -verarbeitung innovativ überarbeitet: Durch die Verwendung eines MEMS-Mikrofons in Kombination mit einem Audio-Mischpult konnte auf den Einsatz kostenintensiver Lock-In-Verstärker verzichtet werden, die sonst üblicherweise zum Herausfiltern aller Frequenzen außerhalb der Referenzfrequenz eingesetzt werden.
- 2) wurden neue Untersuchungsmöglichkeiten der Resonanzphänomene in zylindrischen Hohlraum-Resonatoren. Dies wurde durch die Kombination aus den neuen Komponenten zur Signalerfassung (Mikrofon, Soundkarte und FFT-Analyse) und einem selbst entwickelten Chopper-Steuerungsprogramm ermöglicht.
- 3) Wurden neue Erkenntnisse über das Verhalten von Schallwellen in Resonatoren bei verschiedenen Bedingungen wie Temperatur, Druck, Gaszusammensetzung etc. gewonnen.

Diese neuen Erkenntnisse leisten einen bedeutsamen Beitrag zur Optimierung und Weiterentwicklung der Analytik für PEM-Brennstoffzellen und eröffnen Möglichkeiten für laufende und zukünftige Forschungen, die hoffentlich das Problem der Membranalterung lösen helfen.

Die aus PAS gewonnenen Messergebnisse für Kohlendioxid aus dem Kathodenabgas einer Brennstoffzelle hängen – wie hier im Rahmen dieser Arbeit gefunden wurde - stark von der Oberflächenstruktur der MEA-Komponenten einer Brennstoffzelle ab. Jede Komponente einer MEA, einschließlich Elektroden, Mikroporöse Schichten (MPL), Gasdiffusionsschichten (GDL) und Katalysatorschichten, verfügt über eine polymorphe, graphitierte Struktur, die leider zur Kohlenstoffkorrosion beiträgt.

In zukünftigen Forschungsarbeiten soll die Rolle von Kohlenmonoxid (CO) bei der Alterung der MEA-Komponenten einer PEM-Brennstoffzelle genauer untersucht werden. Bisher wurde die Entwicklung von CO in diesem Prozess eher vernachlässigt, da CO -Moleküle eine kurze Lebensdauer haben, daher nur in geringen Konzentrationen vorkommen und deshalb sehr schwer zu untersuchen sind. Das CO -Radikal selbst schon sehr reaktiv und könnte deshalb auch als Vorläufer der Kohlenstoffdioxidbildung eine bedeutende Rolle spielen.

Die Anwendung von Katalysatoren aus nicht-edlen Metallen auf der Basis von recycelbaren Kohlenstoffnanostrukturen könnte ein wichtiger Schritt zur Erzeugung sauberer Energie und zur Förderung der Kommerzialisierung von Brennstoffzellen sein. Die Verwendung von Graphen und graphenbasierten Materialien, wie z.B. Graphenoxid oder sulfoniertem Graphenoxid, als Katalysatorträger oder als metallfreie Katalysatoren könnte ebenfalls dazu beitragen, die Kosten für Brennstoffzellen zu senken. Diese Entwicklungen sind ein vielversprechender Schritt in Richtung nachhaltigere und kosteneffizientere Brennstoffzellentechnologien.

Für die zukünftige Entwicklung und Untersuchung neuer Membranen und Katalysatorschichten bietet der in dieser Arbeit entwickelte analytische Ansatz eine solide Basis. Es konnte gezeigt werden, dass sich der PAS-Detektor sich nahtlos in bestehende Brennstoffzellenteststände integrieren lässt, was die Durchführung von komplexen und

realitätsnahen Tests ermöglicht und damit den Weg für weiterführende Forschungen und Innovationen ebnet.

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Die Grundkomponenten und Funktionsweise einer PEM-Brennstoffzelle; ACL (engl.): anode-catalytic-layer; CCL: cathode-catalytic-layer; GDL: gas-diffusion-layer.....	8
Abb. 2: Beispiel einer U/j-Polarisationskurve in einer Brennstoffzelle.....	9
Abb. 3: Strukturformel von Perfluorooctansulfonsäure (links) und Nafion [®] (rechts).	11
Abb. 4: Modell einer Nafion [®] Membran. ¹³	12
Abb. 5: GDL-Materialien: Links - Toray Paper, rechts - Carbon Cloth. ¹⁴	12
Abb. 6: Aufbau einer GDL; Mikroporöse Schicht (MPL) sorgt für engeren Kontakt zwischen der Gasdiffusionslage und der Elektrode.	13
Abb. 7: Aufbaustruktur eines von ZBT (Zentrum für Brennstoffzellen- Technik) verwendeten Kathodenflussfeldes.	14
Abb. 8: Polare und Bipolare Platten im Brennstoffzellenaufbau.	14
Abb. 9: Eine schematische Darstellung der Wege der Ladungsträger auf der Kathodenseite der MEA. ¹⁹	15
Abb. 10: Darstellung einer Dreiphasengrenze.	16
Abb. 11: Abbaumechanismen von Pt-Nanopartikeln: a) Partikelagglomeration b) elektrochemische Ostwald-Reifung c) Pt - Nanopartikel-Ablösung.	20
Abb. 12: Korrosionseffekte am Katalysatorträger.	21
Abb. 13: Bildung von hydrophilen OH-Gruppen während des Kohlenstoffoxidationsprozesses.	22
Abb. 14: 3-Zonen-Modell von Pandy.	24
Abb. 15: U/j-Polarisationskurven vor und nach der CO ₂ -Messung mit PAS-Apparatur von Standard-JM-ZBT-MEAs (40 Gew. % Pt / Vulcan XC-72R, Johnson Matthey (JM).	29
Abb. 16: Typisches zyklisches Voltamogramm einer PEM-Brennstoffzellenanode. ⁸⁶	30
Abb. 17: Schematischer Aufbau von Bell's Photophon.....	33
Abb. 18: Thermooptischer Mechanismus der photoakustischen Signalerzeugung.	36
Abb. 19.: Schematisches Singulett-Termschema eines Moleküls mit elektronischer Photoanregung zum S ₁ und Dekativierungs-Prozessen dieser Elektronenanregung. Bitte beachten Sie, dass i) von S ₁ nicht nur eine Photoemission und photochemische Reaktionen, sondern auch ein Energieübertrag an stoßende Moleküle und Atome erfolgen kann und ii) die Rate der internen Konversion (hier <i>k_{IM}</i>) eigentlich in hochangeregte zum S ₁ isoenergetische Schwingungszustände des Moleküls führt (hier nicht korrekt gezeichnet). Diese können dann auch wieder durch Stöße die Energie an Nachbarmoleküle abgeben.	39
Abb. 20: Schematische Darstellung der Entstehung von Schallwellen bei einer gepulsten Licht-Anregung in Gasen. Die Frequenz der Wiederholung des gezeigten Anregungszyklusses (großer gelb-grüner Pfeil) bestimmt die Tonfrequenz der entstehenden Schallwelle.....	40
Abb. 21: Schematisches Schwingungs-Termschema eines Moleküls. Nach der IR-Anregung wird die Schwingungsenergie an stoßende Nachbarpartikel abgegeben (V-T-Relaxation). Im großen „Kasten“ der Gaszelle sind die durch das Modell „Teilchen im Kasten“ erzeugten Translations-Zustände so dicht, dass sie nur noch als graue Fläche gezeigt werden: Je dunkler, desto mehr translatorische Zustände gibt es. Für weitere Erklärungen siehe Text.	41
Abb. 22: Grundprinzip eines typischen photoakustischen Spektrometers unter Verwendung eines Lock-in-Verstärkers. Beachte, dass mit diesem Aufbau immer nur eine Frequenzantwort (die bei der Chopperfrequenz) aus der PA-Zelle ausgewertet werden kann (siehe spätere eigene, neu entwickelte Aufbauten unter Verwendung einer Soundkarte und der Fourier-Transformation).	43
Abb. 23: Das Verhalten von einer stehenden Welle und ihrer harmonischen Schwingungen a) in einem geschlossenen Rohr b) in einem offenen Rohr c) in einem einseitig geschlossenen Rohr.....	44
Abb. 24: L: Druckverteilung in einem geschlossenen Resonator; R: Schallschnelle in einem geschlossenen Resonator.	45
Abb. 25: Druckverteilungen der a) longitudinalen, b) radialen und c) azimuthalen Resonanz der ersten Harmonischen in einer zylindrischen Messzelle.....	47
Abb. 26: Druckverteilungen der a) longitudinalen, b) radialen und c) azimuthalen Resonanz zweiter Ordnung in einer zylindrischen Messzelle.	48
Abb. 27: Helmholtz-Resonator und das Masse-Feder-System.....	50

Abb. 28: Beispiel einer photoakustischen Zelle auf Helmholtz-Resonator-Basis mit divergenter Laserstrahlung.....	50
Abb. 29: Typen der resonanten photoakustischen Zellen: a) einfaches Resonanzrohr für die Anregung der longitudinalen Mode b) Resonanzrohr mit Buffern c) Helmholtz-Resonator mit separaten Detektions- und Probekammern d) Zylinderzelle für die Anregung der radialen Mode e) Asymmetrische Multipass-Zylinderzelle für die Anregung der azimutalen Mode f) Zylinderzelle zur Anregung von der ersten radialen Mode mit Unterdrückung des Fensterrauschen.....	51
Abb. 30: Das Absorptionsspektrum eines CO_2 und H_2O Gemisches im Bereich 500 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} . Bitte beachten Sie den hier relevanten Bereich zwischen 3500 und 4000 cm^{-1} in dem sich neben der asymmetrischen Schwingung des Wassers auch Kombinationsschwingungen des CO_2 befinden.	55
Abb. 31: Die Molekülbewegungen am Beispiel von Kohlendioxid. Beachte, dass es im linearen CO_2 -Molekül nur zwei Rotationen gibt, und die Biegeschwingung (links oben) zweifach entartet ist.	56
Abb. 32: Die Normalschwingungen von CO_2 ; symmetrische ν_1 - 1388.3 cm^{-1} (1.726 kJ/mol); unsymmetrische und IR-aktive ν_3 - 2349.3 cm^{-1} (3.540 kJ/mol); zwei unsymmetrische, IR-aktive entartete Biegeschwingungen ν_2 - 667.3 cm^{-1} (9.323 kJ/mol).	57
Abb. 33: Das Spektrum der Infrarot-aktiven Übergänge des CO_2 zwischen $2\text{-}4.5\text{ }\mu\text{m}$	58
Abb. 34: IR-Spektrum der Kombinationsmoden (0, 2, 1) und (1, 0, 1) von CO_2	59
Abb. 35: Normalschwingungen des Wassers.	60
Abb. 36: Teil des Rotationsschwingungsspektrums der OH-Streckschwingungen des gasförmigen Wassers im ausgewählten Bereich von $2,625$ bis $2,860\text{ }\mu\text{m}$. ¹⁴²	60
Abb. 37: Überlagert die rotationsaufgelösten IR-Transmissionsspektren von CO_2 und H_2O zwischen 3550 und 3750 cm^{-1} ; rot: CO_2 ; schwarz: H_2O ; Eingezeichnet bei $3672,462\text{ cm}^{-1}$ die hier verwendete rovibronische Absorptionsbande (1,0,1) des CO_2 , die praktisch nicht von H_2O -Absorptionsbanden überlagert wird (für eine weitere Vergrößerung siehe Abb. 37)	62
Abb. 38: Die hochaufgelösten Transmissionsspektren von CO_2 (rot) und H_2O (schwarz) zwischen 3667 und 3679 cm^{-1} aufgenommen bei ca. 100°C . Für die PA-Spektroskopie wurde der isoliert liegende CO_2 - Übergang bei $3672,462\text{ cm}^{-1}$ (2723 nm) ausgewählt.	63
Abb. 39: Das hochaufgelöste IR-Spektrum von Wasser. Die Nummerierung und die Wellenzahlwerte von H_2O -Absorptionsbanden im Bereich $3710\text{-}3615\text{ cm}^{-1}$; Der uns interessierende CO_2 -Peak liegt zwischen den Wasserpeaks mit den Nummern 41 und 42 (obere Spur rechts). ¹⁴¹	64
Abb. 40: DFB-Lasers 2723 nm (für die CO_2 Anregung) mit $6,5\text{ mW}$ von der Fa. Toptica Photonics GmbH. ...	65
Abb. 41: Steuerungsmodul des DFB-Diodenlasers (LD-2740-003-DFB-1) von der Fa. Toptica Photonics GmbH; Steuerungselektronik mit Modulen für Temperatur (DTC), Injektionsstrom (DCC).	66
Abb. 42: Rotationsaufgelöstes IR-Spektrum des ersten Obertons der nicht-totalsymmetrischen C-H Streckschwingung ν_3 des Methans.	66
Abb. 43: Elektret Mikrofon KPCM-G60H50P-44dB-1185 (Firma KPCM).	67
Abb. 44: Mems-Mikrofon SPM0408LE5H-TB; Vorder- und Rückseite, entnommen Datenblatt des SPM0408LE5H-TB, Fa. Knowles.	68
Abb. 45: Die Frequenzabhängigkeit der Ansprechempfindlichkeit; bezogen auf 1 KHz ; entnommen aus dem Datenblatt des SPM0408LE5H-TB, Knowles.	69
Abb. 46: Mems-Mikrofon SPM0408LE5H-TB; Mechanische Spezifikationen, entnommen Datenblatt des SPM0408LE5H-TB, Knowles.	70
Abb. 47: Gelötetes MEMS-Mikrofon SPM0408LE5H-TB zur Stabilität und besseren Beständigkeit gegen Kurzschluss mit Epoxidharz übergossen.	70
Abb. 48: Mikrofonhülse aus PVC; Bemaßungen von Unterteil und der Deckel (Angaben in mm).....	71
Abb. 49: Querschnitt eines MEMS-Mikrofons (dem SPM0408LE5H-TB ähnlich).	72
Abb. 50: Schaltplan des Mikrofons; entnommen Datenblatt des SPM0408LE5H-TB, Knowles.	72
Abb. 51: Lock-In-Verstärker des Typs SR 510 der Fa. Scientific Instruments GmbH.	73
Abb. 52: Resultierende Phasenüberlagerung von einem Signal (mitte, z.B. aus der PAS) und einem externen Referenzsignal (oben: z.B. hier das Rechtecksignal des Choppers, das Anzeigt wann der Laser an oder aus ist) bzw. dem vom Lock-in-Verstärker umgewandelte Referenzsignal.	73
Abb. 53: Aufbau und Funktion eines analogen Lock-In Verstärkers.	75
Abb.54: Mischpult Xenyx Q1202USB der Fa. Behringer.	76
Abb. 55: Querschnittsdarstellung einer mit drei Mikrofonen (M1,M2,M3) ausgestatteten Photoakustikzelle.	78

Abb. 56: Summierte Mikrofonsignale bei 760 Hz Chopper- und Laser-Frequenz.	78
Abb. 57: SpestrumLab; Freierhältliche Software zu Visualisierung der Amplituden der Mikrofonsignale (Achse nach oben) in Abhängigkeit der Frequenz (Achse nach rechts) mit Hilfe der FFT.	79
Abb. 58: Optischer Chopper SR-540.....	82
Abb. 59: Chopper C-995 der Firma Terahertz Technologies.	83
Abb. 60: Ausbildung eines trapezförmigen PA-Signals bedingt durch das Blocken bzw. Durchlassen der Laserstrahlung (grün) bei Verwendung einer rotierenden Sektorblende.	83
Abb. 61: RampAgent – ein Steuerprogramm für den Chopper C-995, Firma Terahertz Technologies.....	84
Abb. 62: Röhrenförmiger Resonator; Länge: 500 mm, Querschnitt: 12 mm; Bufferlänge: 60 mm, Bufferdurchmesser: 50 mm; Quarzfenster, keine Brewsterstellung; Gesamtlänge 62 cm; 40 Elektret Mikrofone KPCM-G60H50P-44dB-1185 (Firma KPCM) beginnend von der Mitte nach rechts eingebaut; Zelle gefüllt mit Methan.	85
Abb. 63: Gemessene örtliche Schallverteilung in der Zelle in Abhängigkeit von der Anregungsfrequenz gemessen mit dem in Abb. 62 dargestellten Aufbau; Die Längenbemaßung der Resonatorzelle (Achse nach rechts) beginnt in der Mitte der Zelle an der Position des zentralen, ersten Mikrophons (also nur die rechte Hälfte der Zelle (siehe Abb. 62) wird untersucht); Gas: reines Methan, Laser- Anregungsleistung: ca. 20 mW; Nach vorne ist die Frequenz mit der die Laserintensität unterbrochen wird aufgetragen. Es lässt sich deutlich der Effekt der Intensitätsüberhöhung zu sehen, wenn eine Resonanz der Zelle angeregt wird. Beachte dazu z.B. den zackenförmigen Verlauf der Amplituden in Abhängigkeit der Anregungsfrequenz in der Mitte der Zelle (links, direkt an der Frequenzachs).	86
Abb. 64: Schall-Intensität aufgetragen nach oben und Orte der Mikrofone aufgetragen in cm nach rechts, beginnend mit der Mitte der Zelle (dort x = 0). Verwendet wurden die festen Frequenzen 218 Hz, 543 Hz in dem in Abb. 62 dargestellten Aufbau. Deutlich sichtbar, dass bei 218 Hz der Bauch rechts außen ist (hohe Intensität) und bei 543 Hz (ungefähr 2 x 218 Hz) mehr in der Mitte und nur schwach außen. Der außen für ein offenes Ende erwartete Peak ist bei 543 Hz deutlich abgeschwächt. Für weitere Erklärungen siehe Text.	87
Abb. 65: Gemessene örtliche Verteilung der Schall-Intensitäten innerhalb eines Resonators bei Anregung mit den Frequenzen 822 Hz, 1355 Hz, 1770 Hz, 2220 Hz, 3090 Hz, gemessen wieder mit dem in Abbildung 62 dargestellten Aufbau. Unter allen Resonanzen ist die bei der Frequenz 1355 Hz die Intensität am größten. Für weitere Erklärungen siehe Text.....	87
Abb. 66: a) Gemessenes örtlich verteiltes Schallfeld im Buffer in 3D (Achsen wie in Abb. 62) und b) bei verschiedenen Anregungs-Frequenzen nur innerhalb des Buffers mit dem in Abb. 61 dargestellten Aufbau.	88
Abb. 67: PA-Zelle mit Buffern und Brewster-Fenstern, ähnliche Ausführungen je mit 2mm bzw. 3mm Rohrinnendurchmesser wurden untersucht.	90
Abb. 68: Auftragung der PA-Signal (Spannung) gegen die Chopper-Frequenz (100 bis 4000Hz); PA – Zellen ähnlich der Abbildung 66: 2 und 3mm Rohrinnendurchmesser; gefüllt mit Methan; Beachte die starke Intensitätsüberhöhung im Resonanzfall, aber auch die Tatsache, dass der Oberton nicht wie erwartet bei der doppelten Frequenz liegt (siehe Text).....	90
Abb. 69: Photoakustikzelle mit drei Mikrofonen (120° gewinkelt), Resonatorlänge 600 mm, Durchmesser innen: 5 mm; Abschlüsse mit Saphir-Fenstern (2mm Dicke) unter der Brewster-Winkel-Stellung; gefüllt mit Methan.....	91
Abb. 70: Resonanzfrequenzen von der 600mm langen PA-Zelle; Auftragung vom PA-Signal (Spannung) gegen die Frequenz (150-2300Hz); Als Probe: CO ₂ aus der Umgebungsluft. Das Bild entstand durch das Überlappen mehrerer Spektren der einzelnen Resonanzfrequenzen. Weitere Erklärungen siehe Text.	92
Abb. 71: Bufferzelle 500mm: Bufferlänge 100mm, Buffer-Durchmesser 80mm; Rohrdurchmesser innen 5 mm. Abschluss mit gekippten Fenstern aus Saphir (2mm Dicke); CO ₂ aus der Umgebungsluft.	93
Abb. 72: Frequenzspektrum der Buffer-Zelle aus der Abbildung 70; CO ₂ aus der Umgebungsluft. Beachte, dass die Resonanzen nicht vielfache Frequenzen voneinander sind. Weitere Erklärungen siehe Text.	93
Abb. 73: Eine Photoakustische Zelle mit der Länge von 30cm.	94
Abb. 74: Frequenzspektrum von der Photoakustikzelle aus der Abbildung 72; Probe: CO ₂ aus der Umgebungsluft.	94
Abb. 75: Photoakustikzelle 30cm; CO ₂ aus der Umgebungsluft. Verschiebungen und Intensitätserhöhungen von PAS-Signalen mit steigenden Temperaturen. Die Peaks von 26°C bis 95°C zeigen einen annähernd	

linearen Anstieg der Resonanzfrequenzen und der Intensitäten auf. Für weitere Erklärungen siehe Text.	95
Abb. 76: PA-Signalmessung bei verschiedenen rel. Luftfeuchten; Photoakustikzelle 300 mm; CO ₂ aus der Umgebungsluft.	97
Abb. 77: Messung von CO ₂ in feuchter und trockener Luft bzw. N ₂ ; PAS-Signalintensitäten von CO ₂ in Luft und in N ₂ bei 80°C und relativer Feuchte von 90%; PAS - Signalwert bezogen auf die Stickstoffatmosphäre schließt die Laserabsorption der Zellenfenster mit ein.	97
Abb. 78: Schematische Zeichnung der PAS-Messzelle (Länge 20cm) für die CO ₂ -Messungen am Brennstoffzellenstand.	98
Abb. 79: Foto PAS-Messzelle (Länge 200mm) für die CO ₂ - Messungen am Brennstoffzellenstand.	99
Abb. 80: Gasauslassrohr der PA-Messzelle; a) bevor Modifizierung b) nach der Modifizierung.	100
Abb. 81: Transmissionsverhalten von anti-reflexionsbeschichteten Saphirfenstern; Fa. Thorlabs.	101
Abb. 82: Das Resonanzverhalten von der Messzelle (errechnete RF = 1021 Hz) bei 25 °C; CO ₂ aus der Umgebungsluft.	102
Abb. 83: Das Frequenzspektrum der neuen Messzelle von 100 Hz bis 2300 Hz bei 70°C. Das Spektrum wurde mit der natürlichen Konzentration von CO ₂ in der Umgebungsluft aufgenommen. Die schwarzen Bereiche im Graphen sind Artefakte: Wichtig ist die einhüllende Kurve.	103
Abb. 84: Das Frequenzspektrum der Messzelle bei ca. 100°C; Probe: CO ₂ aus der Umgebungsluft.	103
Abb. 85: Das Frequenzspektrum von reinem CO ₂ (blaue Kurve); Verschiebung des Frequenzspektrums durch künstliche Leckage (rote Kurve).	104
Abb. 86: Messung von CO ₂ aus Umgebungsluft und N ₂ -Prüfgas mit 1ppm CO ₂ bei 18°C. Bei der Resonanzfrequenz von 967 Hz.	105
Abb. 87: Sehr enger Ausschnitt eines Frequenzscans (0,25 Hz): PA-Signal von reinem N ₂ und N ₂ -Prüfgas mit 1ppm CO ₂ bei 20°C. Resonanzfrequenz 997,93 Hz.	106
Abb. 88: Simulation der Gas-Strömung in der PAS-Messzelle bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 100 L/h.	108
Abb. 89: Verlauf verschiedener Simulationsparameter beim Einströmen des Gases in die Zelle; Farbcodierung: blau: Geschwindigkeit. in x-Richtung; grün: Geschwindigkeit. In y-Richtung; violett: Geschwindigkeit. in z-Richtung; türkis: TKE (turbulente kinetische Energie); khaki: TED (turbulente Energiedissipation).	109
Abb. 90: Gesamtansicht des PAS-Aufbaus (im Vordergrund und rechts hinten) am PEM-Brennstoffzellenteststand (links/mitte hinten).	110
Abb. 91: PAS-Aufbau zur Messung der CO ₂ Konzentrationen im Kathodenabgas. Nähere Erläuterungen siehe Text.	111
Abb. 92: Löslichkeit von Kohlendioxid in Wasser in Abhängigkeit von Temperatur.	111
Abb. 93: PAS-Aufbau am Brennstoffzellenstand; Mit dem Heizband umgewickelte Zelle.	112
Abb. 94: U / j-Polarisationskurven (a) und Cyclovoltammogramm (b) vor und nach der AAP von Standard-JM-ZBT-MEA (40 Gew. % Pt / Vulcan XC-72R, Johnson Matthey JM) und TKK ZBT MEA (46,2 Gew. % Pt / Vulcan XC-72R, Freudenberg H23C8 GDS).	114
Abb. 95: (a): U/j-Polarisationskurven von Standard-JM-ZBT-MEA (40 Gew. % Pt / Vulcan XC-72R, Johnson Matthey JM) und TKK ZBT MEA (46,2 Gew. % Pt / Vulcan XC-72R) während der AAP; (b): gezoomter Bereich von -0.3 mA·cm ⁻² bis 0 mA·cm ⁻²	115
Abb. 96: CO ₂ -Entwicklung bei verschiedenen Potentialen von 0,3 V bis 1,6 V in 100 mV-Schritten; Kathode: Luft, 90L/h, 90 % rel. Luftfeuchte, 80°C; Johnson Matthey, 40wt.% Pt/Vulcan XC-72R (38wt.% Ionomer, Nafion 117; 180 μm).	117
Abb. 97: CO ₂ -Entwicklung bei Änderung der Potentiale in 100mV - Schritten; Verweildauer auf einer Potentialstufe laut Tabelle 8; Kathode: N ₂ , 20L/h, 90 % rel. Luftfeuchte, 80°C; Johnson Matthey, 40wt.% Pt/Vulcan XC-72R (38wt.% Ionomer, Nafion 117; 180 μm).	119
Abb. 98: Vergleich der Kurvenverläufe der CO ₂ -Entwicklung; Schwarz - N ₂ , 20L/h, 90 % rel. Luftfeuchte, 80°C; Johnson Matthey, 40 wt.% Pt/Vulcan XC-72R; Rot: Luft, 90L/h, 90 % rel. Luftfeuchte, 80°C; Johnson Matthey, 40wt.% Pt/Vulcan XC-72R.	120
Abb. 99: Verlauf der PAS-Signale aus zwei direkt hintereinander erfolgten Messungen (2 Min Differenzzeit) an der gleichen Brennstoffzelle TKK, 46.2 wt.% Pt/Vulcan XC-72R bei dem jeweils eingestellten Potentialwert.	122

- Abb. 100: Verlauf der PAS-Signale aus zwei hintereinander erfolgten Messungen an jeweils jedem eingestellten Potential; erste Messung direkt nach Einlass des Gases in die Messzelle; zweite Messung erfolgte jeweils 2 min danach; Johnson Matthey (JM), 40wt. % Pt/Vulcan XC-72R..... 122
- Abb. 101: Cyclovoltamogramme (a) und U/j-Polarisationskurven (b) vor und nach der CO_2 -Messung mit PAS-Apparatur von Standard-JM-ZBT-MEAs (40 Gew. % Pt / Vulcan XC-72R, Johnson Matthey (JM)); 123
- Abb. 102: CO_2 -Kalibrierkurve für Messungen zur Kohlenstoffkorrosion; Relation zwischen CO_2 -Konzentrationen und PAS-Signalen; Messungen von N_2 /Luft-Gemischen, Messbedingungen: 80°C, rel. Feuchte 90%; Gase wurden durch das Kathodenflussfeld geführt, bevor sie gemessen wurden. Die Zahlenpaare an dem Graphen kennzeichnen das Verhältnis in Prozenten zwischen N_2 und Luft. 124
- Abb. 103: Mit PAS gemessener Verlauf der CO_2 -Entwicklung als Funktion des eingestellten Potentials von zwei untersuchten MEAs; 80°C; 90% rel. Feuchte; schwarz: Johnson Matthey (JM), 40wt. % Pt/Vulcan XC-72R; rot: TKK, 46.2 wt. % Pt/Vulcan XC-72R; die Potentialänderungen erfolgten in Schritten von 0.02 V; jedes Potential wurde 2 min gehalten; Luft, gemessen nach Durchgang durch Kathodenflussfeld vor den Messungen, angesetzt zu 400 ppm CO_2 -Gehalt; PAS-Signal von N_2 nach Durchgang durch Kathodenflussfeld wurde auf 0 ppm gesetzt. 126

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Die αmn - Werte für $m, n= 1 - 3$;	48
Tabelle 2: Schallgeschwindigkeit bei 80°C und variierender rel. Luftfeuchte im Bereich von 87 bis 93 %;	38
Tabelle 3: Akustisch-elektrische Spezifikationen von KPCM-G60H50P-44dB-1185 (Firma KPCM), entnommen Datenblatt (Conrad Electronic SE);	68
Tabelle 4: Akustisch-elektrische Spezifikationen SPM0408LE5H-TB, entnommen Datenblatt des SPM0408LE5H-TB, Fa. Knowles;	69
Tabelle 5: Die Temperatur- und Feuchtewiderstandsfähigkeit des Mems-Mikrofons SPM0408LE5H-TB, entnommen aus dem Datenblatt, Knowles;	71
Tabelle 6: Latenzzeiten bei verschiedenen Potentialstufen während CO_2 Entwicklung;	118

Literaturverzeichnis

- ¹ Gummert, G., Suttor, W., *Stationäre Brennstoffzellen: Technik und Markt*, C.F. Müller Verlag Huethig GmbH Co. KG. Heidelberg 2005.
- ² Hervé Barthélémy. Hydrogen storage – industrial perspectives. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(22): 2012, 17364–17372.
- ³ Sterner, Michael; Weller, Jochen: *Brennstoffzellen - Grundlagen, Technik und Anwendungen*. 3. Auflage. Wiesbaden: Springer Vieweg, 2022. S. 170.
- ⁴ R. Borup, J. Meyers, B. Pivovar, Y.S. Kim, R. Mukundan, N. Garland, D. Myers, M. Wilson, F. Garzon, D. Wood, P. Zelenay, K. More, K. Stroh, T. Zawodzinski, J. Boncella, J.E. McGrath, M. Inaba, K. Miyatake, M. Hori, K. Ota, Z. Ogumi, S. Miyata, A. Nishikata, Z. Siroma, Y. Uchimoto, K. Yasuda, K.-i. Kimijima, N. Iwashita, *Scientific Aspects of Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability and Degradation*, *Chem. Rev.*, 107, 2007, 3904-3951.
- ⁵ <https://www.weltdersphysik.de/gebiet/technik/energie/brennstoffzellen/hochtemperatur-brennstoffzellen/#:~:text=Hochtemperatur-Brennstoffzellen%20m%C3%B6gen%20es%20hei%C3%9F,elektrischer%20Energie%20und%20Warmwasser%20versorgen.> (18.03.2022)
- ⁶ https://www.w-hs.de/fileadmin/public/user_upload/Poster_2015-15.pdf. (06.02.2019)
- ⁷ C. H. Hamann, W. Vielstich: *Elektrochemie*. 3. vollständig überarbeitete Auflage, Wiley/VCH Verlag, Weinheim 1998, 742 – 780.
- ⁸ S.A. Arafat und R.G. Green „*Proton Exchange Membrane Fuel Cell Technology: A Review*“ *Journal of Power Sources* 284 (2015), S. 135-146.
- ⁹ S. Srinivasan, et al., *L.J.M.J. in Fuel Cell Systems*, M.N. Blomen, Mugerwa (Eds.), *Overview of Fuel Cell Technology*, Plenum Press, New York, 1993, 37–72.
- ¹⁰ A.Z. Weber, J. Newman, *Modeling transport in polymer-electrolyte fuel cells*, *Chem. Rev.* 104 (10), 2004, 4679–4726.
- ¹¹ K. Neyerlin, W. Gu, J. Jorne und H. Gasteiger, *Determination of catalyst unique parameters for the oxygen reduction reaction in a PEMFC*, *Journal of The Electrochemical Society*.153(10), 2006, A1955–A1963, 13-16, 17.
- ¹² K. Kleinermanns, Bergmann Schaefer, *Lehrbuch der Experimentalphysik Gase, Nanosysteme, Flüssigkeiten*, Walter De Gruyter GmbH & Co.KG, Berlin 2006, 628-632.
- ¹³ V. Andreas: *Dreidimensionale dynamische Modellierung und Berechnung von Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellensystemen*, TU Darmstadt, Diss., 2008.
- ¹⁴ Schmidt-Rohr, K.; Chen, Q. *Nature materials*. 2008, 7, 75-83.
- ¹⁵ Karimi, G.; Li, X. *Journal of Power Sources*. 2005, 140, 1-11.
- ¹⁶ Reiser, C. A., Bregoli, L., Patterson, T. W., Yi, J. S., Yang J. D., Perry, M. L., and Jarvi, T. D., *A Reverse-Current Decay Mechanism for Fuel Cells*, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 8, 2005, A273–A276.

-
- ¹⁷ J.M. Morgan, R. Datta, *Understanding the gas diffusion layer in proton exchange membrane fuel cells. I. How its structural characteristics affect diffusion and performance*, J. Power Sources 251, 2014, 269-278.
- ¹⁸ Avasarala, B., Moore, R., and Haldar, P., *Surface oxidation of carbon supports due to potential cycling under PEM fuel cell conditions*, Electrochimica Acta, 55, 2010, 4765–4771.
- ¹⁹ M. Goebel, *Unpublished Results*, In 2016, 9-10, 65.
- ²⁰ M. Söhn, *Kohlenstoff-Nanoröhrchen als Elektrodenmaterial für PEM-Brennstoffzellen*, Dissertation, TU Darmstadt, 2010, 10-22.
- ²¹ <http://www.bio-wasserstoff.de/html/brennstoffzellen.html>. Stand. (09.06.2021)
- ²² Wilson, M.S.;Valerio, J.A.;Gottesfeld, S.*Electrochimica Acta*. 1995, 40, 355-363.
- ²³ W.-J. Jiang, S. Niu, T. Tang, Q.-H. Zhang, X.-Z. Liu, Y. Zhang, Y.-Y. Chen, J.-H. Li, L. Gu, L.-J. Wan, et al., *Angew. Chem. Int.Ed.* 2017, 56, 6572.
- ²⁴ https://www.mpg.de/7661546/katalysator_brennstoffzelle. (07.02.2019).
- ²⁵ D. Stolten, *Hydrogen and fuel cells*, Wiley-VCH Verlag, 2010, 8-15.
- ²⁶ N.E. Cipollini, *Chemical aspects of membrane degradation*, ECS Trans., 11, 2007, 1071-1082.
- ²⁷ Y. Tang, M.H. Santare, A.M. Karlsson, S. Cleghorn, W.B. Johnson, *Stresses in proton exchange membranes due to hygro-thermal loading*, J. Fuel Cell Sci. Tech., 3, 2005, 119-124.
- ²⁸ X. Huang, R. Solasi, Y. Zou, M. Feshler, K. Reifsnider, D. Condit, S. Burlatsky, T. Madden, *Mechanical endurance of polymer electrolyte membrane and PEM fuel cell durability*, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 44, 2006, 2346-2357.
- ²⁹ S. Zhang, X.-Z. Yuan, J.N.C. Hin, H. Wang, J. Wu, K.A. Friedrich, M. Schulze, *Effects of open-circuit operation on membrane and catalyst layer degradation in proton exchange membrane fuel cells*, J. Power Sources, 195, 2010, 1142-1148.
- ³⁰ G. De Moor, C. Bas, N. Charvin, E. Moukheiber, F. Niepceron, N. Breilly, J. André, E. Rossinot, E. Claude, N.D. Alérola, L. Flandin, *Understanding membrane failure in PEMFC: Comparison of diagnostic tools at different observation scales*, Fuel Cells, 12, 2012, 356-364.
- ³¹ J. Healy, C. Hayden, T. Xie, K. Olson, R. Waldo, M. Brundage, H. Gasteiger, J. Abbott, *Aspects of the chemical degradation of PFSA ionomers used in PEM fuel cells*, Fuel Cells, 5, 2005, 302-308.
- ³² F.N. Büchi, B. Gupta, O. Haas, G.G. Scherer, *Electrochim. Acta* 40, 1995, 345–353.

-
- ³³ X. Cheng, Z. Shi, N. Glass, L. Zhang, J. Zhang, D. Song, Z. Liu, H. Wang, J. Shen, *J. Power Sources* 165, 2007, 739–756.
- ³⁴ Fowler, M., Amphlett, J. C., Mann, R. F., Peppley, B. A., and Roberge, P. R., *Issues associated with Voltage Degradation in a PEMFC*, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 5, 2002, 255–262.
- ³⁵ JE Owejan, TY Paul, R Makharia, *Mitigation of carbon corrosion in microporous layers in PEM fuel cells*. *ECS Transactions* 11 (1), 1049, 2007.
- ³⁶ Atanassova, P., Rice, G., Shen, J. P., and Sun, P., *Carbon Corrosion Effects in Fuel Cells*, *Gordon Research Conference on Fuel Cells*, Bryant University, Smithfield, RI, USA. 2007.
- ³⁷ de Bruijn, F., et al. *Review: Durability and Degradation Issues of PEM Fuel Cell Components*, *Fuel Cells* 8(1), 2008, 3–22.
- ³⁸ https://www.ise.fraunhofer.de/content/dam/ise/de/downloads/pdf/Forschungsprojekte/Beppel_Ex-Situ-Tests-BPP-Beschreibung.pdf. (05.06.2022)
- ³⁹ J. Wind, A. LaCroix, S. Braeuninger, P. Hedrich, C. Heller, M. Schudy, *Metal bipolar plates and coatings*, in: A.L. Wolf Vielstich, Hubert A. Gasteiger (Ed.) *Handbook of Fuel Cells - Fundamentals, Technology and Applications*, Wiley 2013, 294 - 307.
- ⁴⁰ W. Gu, D. R. Baker, L. Y. und H. A. Gasteiger. „Proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) down-the-channel performance model“. In: *Handbook of Fuel Cells: Advances in Electrocatalysts, Materials, Diagnostics and Durability*. Bd. 5. 5. John Wiley & Sons, 2010. Kap. 43, 15-19.
- ⁴¹ C. Galeano, J.C. Meier, V. Peinecke, H. Bongard, I. Katsounaros, A.A. Topalov, A. Lu, K.J.J.Mayrhofer, F. Schüth, *Toward Highly Stable Electrocatalysts via Nanoparticle Pore Confinement*, *Journal of the American Chemical Society*, 134, 2012, 20457 - 20465.
- ⁴² J. Healy, C. Hayden, T. Xie, K. Olson, R. Waldo, M. Brundage, H. Gasteiger, J. Abbott, *Aspects of the chemical degradation of PFSA ionomers used in PEM fuel cells*, *Fuel Cells*, 5, 2005, 302-308.
- ⁴³ X. Erler, *In-situ investigation of metal nanoparticle stability during electrocatalysis*, Von der Fakultät II - Mathematik und Naturwissenschaften, Technical university of Berlin, Berlin 2012.
- ⁴⁴ Z. Zhao, L. Dubau, F. Maillard, *Evidences of the migration of Pt crystallites on high surface area carbon supports in the presence of reducing molecules*, *Journal of Power Sources*, 217, 2012, 449-458.
- ⁴⁵ C. Galeano, C. Baldizzone, H. Bongard, B. Spliethoff, C. Weidenthaler, J.C. Meier, K.J.J.Mayrhofer, F. Schüth, *Carbon-based yolk-shell materials for fuel cell applications*, *Adv. Funct. Mater.*, 24, 2014, 220-232.
- ⁴⁶ Y. Shao-Horn, W.C. Sheng, S. Chen, P.J. Ferreira, E.F. Holby, D. Morgan, *Instability of supported platinum nanoparticles in low-temperature fuel cells*, *Topics Catal.*, 46, 2007, 285-305.

-
- ⁴⁷ K.H. Kangasniemi, D.A. Condit, T.D. Jarvi, *Characterization of vulcan electrochemically oxidized under simulated PEM fuel cell conditions*, J. Electrochem. Soc., 151, 2004, E125-E132.
- ⁴⁸ Chaparro, A. M., Mueller, N., Atienza, C., and Daza, L., *Study of electrochemical instabilities of PEMFC electrodes in aqueous solution by means of membrane inlet mass spectrometry*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 591, 2006, 69–73.
- ⁴⁹ Reiser, C. A., Bregoli, L., Patterson, T. W., Yi, J. S., Yang J. D., Perry, M. L., and Jarvi, T. D., *A Reverse-Current Decay Mechanism for Fuel Cells*, Electrochemical and Solid-State Letters, 8, 2005, A273–A276.
- ⁵⁰ Kim, J., Lee, J., and Tak, Y., *Relationship between carbon corrosion and positive electrode potential in a proton-exchange membrane fuel cell during start/stop operation*, Journal of Power Sources, 192, 2009, 674–678.
- ⁵¹ Yu, P. T., et al., F. N. Bu'chi, M. Inaba, & T. J. Schmidt (eds.), *Carbon-Support Requirements for Highly Durable Fuel Cell Operation*, In Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability, Springer New York, 2009, 29–53.
- ⁵² Wu, J., Yuan, X. Z., Martin, J. J., Wang, H., Zhang, J., Shen, J., Wu, S., and Merida, W., *A review of PEM fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies*, Journal of Power Sources, 184, 2008, 104–119.
- ⁵³ Hao Tang, Zhingang Qi, Manikandan Ramani, John F. Elder, *PEM fuel cell cathode carbon corrosion due to the formation of air/fuel boundary at the anode*, J. Power Sources, 158, 2006, 1306-1312.
- ⁵⁴ D. Bona, F. Pedrazzo, I. Rosso, D. E. Curtin, E. M. Tresso, September 26-27, *Methods to Detect and Mitigate Catalyst Support Carbon Corrosion in PEM Fuel Cells*, International Workshop on “Characterization and quantification of MEA degradation processes” (Grenoble, France), 2012.
- ⁵⁵ Avasarala, B., Moore, R., and Haldar, P., *Surface oxidation of carbon supports due to potential cycling under PEM fuel cell conditions*, Electrochimica Acta, 55, 2010, 765–771.
- ⁵⁶ Atanassova, P., Rice, G., Shen, J. P., and Sun, P., 2007, *Carbon Corrosion Effects in Fuel Cells*, Gordon Research Conference on Fuel Cells, Bryant University, Smithfield, I, USA.
- ⁵⁷ <https://de-academic.com/dic.nsf/dewiki/1177778> (19.05.2022).
- ⁵⁸ <https://de.wikipedia.org/wiki/Nernst-Gleichung> (20.05.2022).
- ⁵⁹ Eastwood, B. J., Christensen, P. A., Armstrong, R. D., Bates, N. R., *Electrochemical oxidation of a carbon black loaded polymer electrode in aqueous electrolytes*, Journal of Solid State Electrochemistry, 3, 1999, 179-186.
- ⁶⁰ J. Willsau, J. Heitbaum, *The influence of Pt-activation on the corrosion of carbon in gas diffusion electrodes—A DEMS study*, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., 161, 1984, 93- 101.

-
- ⁶¹ C.C Hung, P.Y. Lim, J.R. Chen, H.C. Shih, *Corrosion of carbon support for PEM fuel cells by electrochemical quartz crystal microbalance*, Journal of Power Sources, 196, 2011, 140-146.
- ⁶² K. Kinoshita, *Carbon: Electrochemical and Physicochemical Properties*, John Wiley & Sons, New York, 1988.
- ⁶³ N. Takeuchi, E. Jennings, and T. F. Fuller, *ECS Trans.*, 25, 2009, 1045.
- ⁶⁴ B. Merzougui, M. K. Carpenter, and S. Swathirajan, *Catalyst for fuel cell electrode*, U.S. Patent Application Publication No. 2006/0257719.
- ⁶⁵ W. Li, A.M. Lane, Investigation of Pt catalytic effects on carbon support corrosion of the cathode catalyst in PEM fuel cells using DEMS spectra, *Electrochem. Com.*, 11, 2009, 1187-1190.
- ⁶⁶ A. Pandey, Z. Yang, M. Gummalla, V.V. Atrazhev, N. Y. Kuzminyh, V.I. Sultanov, S. Burlatsky, A Carbon Corrosion Model to evaluate the effect of steady state and transient operation of a polymer electrolyte membrane fuel cell, *J. Electrochem Soc.*, 160, 2013, F972-F979.
- ⁶⁷ Journal of The Electrochemical Society 165(6): *Carbon Corrosion in PEM Fuel Cells and the Development of Accelerated Stress Tests*, 2018, F3148-F3160.
- ⁶⁸ K. Kinoshita, J. Bett, *Electrochemical oxidation of carbon black in concentrated phosphoric acid at 135°C*, *Carbon*, 11, 1973, 237-247.
- ⁶⁹ S. Maass, F. Finsterwalder, G. Frank, R. Hartmann, C. Merten, *Carbon support oxidation in PEM fuel cell cathodes*, *J. Power Sources*, 176, 2008, 444-451.
- ⁷⁰ F. Maillard, A. Bonnefont, F. Micoud, *An EC-FTIR study on the catalytic role of Pt in carbon corrosion*, *Electrochem. Com.*, 13, 2011, 1109-1111.
- ⁷¹ Meyers, J. P., Darling, R. M., *Model of carbon corrosion in PEM fuel cells*. Journal of the Electrochemical Society, 153(8), 2006, A1432-A1442.
- ⁷² Mench, M. M., Kumbur, E. C., and Veziroglu, T. N., *Polymer Electrolyte Fuel Cell Degradation*, 1st Edition, Academic Press, 2011.
- ⁷³ N. Linse, L. Gubler, G.G. Scherer, A. Wokaun, *The effect of platinum on carbon corrosion behavior in polymer electrolyte fuel cells*, *Electrochim. Acta*, 56, 2011, 7541-7549.
- ⁷⁴ Maass, S., Finsterwalder, F., Frank, G., Hartmann, R., & Merten, C. (2008). Carbon support oxidation in PEM fuel cell cathodes. *Journal of Power Sources*, 176(2), 444-451
- ⁷⁵ K. G. Gallagher, D. T. Wong, T. F. Fuller, *The Effect of Transient Potential Exposure on the Electrochemical Oxidation of Carbon Black in Low-Temperature Fuel Cells*, Journal of The Electrochemical Society, 155 (5), 2008, B488-B493.

-
- ⁷⁶ K. Artyushkova, S. Pylypenko, M. Dowlapalli, P. Atanassov, *Structure-to-property relationships in fuel cell catalyst supports: Correlation of surface chemistry and morphology with oxidation resistance of carbon blacks*, J. Power Sources, 214, 2012, 303-313.
- ⁷⁷ Siyu He, Miho Hall, Ping He, *PEM fuel cell catalysts. The importance of catalyst support*, 214th. ECS Meeting Abstracts 802, 2008, 1117.
- ⁷⁸ *Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption — BET method*, Second edition, BS ISO 9277, 2010.
- ⁷⁹ C.A. Reiser, L. Bregoli, T.W. Patterson, J.S. Yi, J.D. Yang, M.L. Perry, T.D. Jarvi, *A reverse-current decay mechanism for fuel cells*, Electrochem. Solid-State Lett., 8, 2005, A273-A276.
- ⁸⁰ Hao Tang, Zhigang Qi, Manikandam Ramani, John F. Elter, *PEM fuel cell cathode carbon corrosion due to the formation of air/fuel boundary at the anode*, Journal of Power Sources, 158, 2006, 1306-1312.
- ⁸¹ T.W. Patterson, R.M. Darling, *Damage to the cathode catalyst of a PEM fuel cell caused by localized fuel starvation*, Electrochem. Solid-State Lett., 9, 2006, A183-A185.
- ⁸² Z. Siroma; N. Fujiwara; T. Ioroi; S. Yamazaki; H. Senoh; K. Yasuda; K. Taminoto; *Research ECS Meeting Abstracts 802*, 2008, 1026.
- ⁸³ K. Mitsuda; T. Murahashi; *Air and fuel starvation of phosphoric acid fuel cells: a study using a single cell with multi-reference electrodes*, Journal of Appl. Electrochem. 21, 1991, 524-530.
- ⁸⁴ T.Y. Paul, Zh. Liu, R. Makharia, *Investigation of carbon corrosion behavior and kinetics in proton exchange membrane fuel cell cathode electrodes*, J. Electrochemical Society, 160, 2013, F645-F650.
- ⁸⁵ Shao, Yuyan, et al., *Comparative investigation of the resistance to electrochemical oxidation of carbon black and carbon nanotubes in aqueous sulfuric acid solution*, Electrochimica Acta 51.26, 2006, 5853- 5857.
- ⁸⁶ L. Carrette, K.A. Friedrich, U. Stimming, *Fuel cells: principles, types, fuels, and applications*, Chemphyschem 1 (4), 2000, 162–193.
- ⁸⁷ Akira Taniguchi, Tomoki Akita, Kazuaki Yasuda, Yoshinori Miyazaki, J. Power Sources 130, 2004, 42-49.
- ⁸⁸ Wolfgang R. R. Baumgartner, Eva Wallnöfer, Thomas Schaffer, Viktor Hacker, Volker Peinecke, and Peter Prenninger, ECS Trans. 3(1), 2006, 811-825.
- ⁸⁹ F. Nart und W. Vielstich., *Normalization of porous active surfaces*, In: *Handbook of Fuel Cells: Fuel Cell Electrocatalysis*. Hrsg. von W. Vielstich, H. Yokokawa und H. Gasteiger. John Wiley & Sons, 2010, 46.
- ⁹⁰ Tanja Vidaković, Mihai Christov, Kai Sundmacher, Electrochimica Acta Volume 52, Issue 18, 10 May 2007, 5606-5613.

-
- ⁹¹ J. Wu, X. Z. Yuan, H. Wang, M. Blanco, J. J. Martin, J. Zhang, *Diagnostic tools in PEM fuel cell research: Part I Electrochemical techniques*, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 33, Issue 6, 2008.
- ⁹² A. Hakenjos and C. Hebling, *Spatially resolved measurement of PEM fuel cells*, Journal of Power Sources, Volume 145, Issue 2, 2005.
- ⁹³ Z. Jusys, H. Massong, H. Baltruschat, *J. Electrochem. Soc.* 1999,146, 1093.
- ⁹⁴ S. J. Ashton, M. Arenz, *Electrochem. Commun.* 2011, 13, 1473.
- ⁹⁵ Z. Jusys, H. Massong, and H. Baltruschat. A new approach for simultaneous DEMS and EQCM: Electro-oxidation of adsorbed CO on Pt and Pt-Ru. *J. Electrochem. Soc.*, 146, 1999, 1093.
- ⁹⁶ A.G. Bell, *On the Production and Reproduction of sound by Light*. Am. ASS. Advan Sci., 29, 1880, 15.
- ⁹⁷ Röntgen, W. C. *Philos. Mag.* 11, 1881, 308.
- ⁹⁸ Tyndall, J. *Proc. R. Soc. London* 31, 1881, 307.
- ⁹⁹ S.V. Egerev, L.M. Lyamshev, and O.V. Puchenkov, *Laser dynamic optoacoustic diagnostics of condensed media*, Sov. Phys. Usp. 1990, 33, 739-762.
- ¹⁰⁰ M. L. Veingerov, *Spectrophone - an instrument for investigation of infrared absorption spectra of gases and for quantitative and qualitative spectrum analysis of multicomponent gas mixtures*, Dok. Akad. Nauk SSSR 1938, 22.
- ¹⁰¹ Rosencwaig A., Gersho A. *Science*,190, 1975, 556-557.
- ¹⁰² A. Rosencwaig, A.Gersho, *Theorie of the photoacoustic effect with solides*, Journal of Applied Optics, 1976, 47, 64-69.
- ¹⁰³ G. Schwedt, *Analytische Chemie*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1995, 122.
- ¹⁰⁴ T. Schmid, *Laserinduzierte photoakustische Spektroskopie als Sensorprinzip*, TENEA Verlag für Medien, Berlin, 2003, 21-26.
- ¹⁰⁵ <http://walter.bislins.ch/aviatik/index.asp?page=Schallgeschwindigkeit> (05.03.2019).
- ¹⁰⁶ O. Cramer, *The variation of the specific heat ratio and the speed of sound in air with temperature, pressure, humidity, and CO2 concentration*, The Journal of the Acoustical Society of America. Bd. 93, 1993, 2510.
- ¹⁰⁷ Dennis A. Bohn: *Environmental Effects on the Speed of Sound.*, Journal of the Audio Engineering Society. 36(4), April 1988.
- ¹⁰⁸ <https://tu-dresden.de/mn/physik/ressourcen/dateien/studium/lehrveranstaltungen/praktika/pdf/LF.pdf?lang=de> (18.02.2022).

¹⁰⁹ D. Sonntag, D. Heinze, *Sättigungsdampfdruck- und Sättigungsdampfdichtetafeln für Wasser und Eis*. (1. Aufl.), VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1982.

¹¹⁰ http://www.thermoguard.ch/download/Theorie_der_Feuchte.pdf (05.03.2019).

¹¹¹ H.H. Perkampus, *Naturwissenschaften* 69, 1982, 162-172.

¹¹² T. Johann, Doktorarbeit, *Neue Detektionsmethoden für den Einsatz in der Hochdurchsatz- Katalysatorforschung basierend auf dem photoakustischen Effekt*, Uni-Bochum. 2002, 53.

¹¹³ Hess, P., R.T. Bailey, S. Bernegger, D. Bicanic, F. Bijnen, C.W.P.M. Blom, F. Harren, *Photoacoustic, Photothermal and Photochemical Processes in Gases*. 2012: Springer Berlin Heidelberg. 75-123.

¹¹⁴ T. Grethe, Dissertation, *Entwicklung einer Prozessanalytik zur Kontrolle des Entgasungsprozesses von Isolationsmaterialien*, Düsseldorf, 2014, 40-95.

¹¹⁵ Meyer, P.L. and M.W. Sigrist, *Atmospheric-Pollution Monitoring Using CO₂- Laser Photoacoustic-Spectroscopy and Other Techniques*, *Review of Scientific Instruments*, 61(7), 1990, 1779-1807.

¹¹⁶ E. Meyer, E.G. Neumann, *Physikalische u. technische Akustik: Eine Einführung mit zahlreichen Versuchsbeschreibungen, Schwingungsphysik*, Braunschweig, 1974, 4-6.

¹¹⁷ https://www.praktikumphysik.uni-hannover.de/fileadmin/praktikumphysik/Bilder/foeXlab/DL/Akustik_Resonanz.pdf, (28.01.2021).

¹¹⁸ K.Lüders, G. Von Oppen, *Bergman Schäfer, Lehrbuch der Experimentalphysik*, Band 1, 2008, 174-528.

¹¹⁹ P.A. Tipler, G. Mosca, *Physik für Wissenschaftler und Ingenieure*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 6. Auflage, 2012, 628-639.

¹²⁰ Miklos, A., P. Hess, and Z. Bozoki, *Application of Acoustic Resonators in Photoacoustic Trace Gas Analysis and Metrology*. *Review of Scientific Instruments*, 2001. 72(4), 1937-1955.

¹²¹ R. Lerch, G. M. Sessler, D.Wolf, *Technische Akustik*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2009, 45-67.

¹²² H.Kuttruff: *Akustik: eine Einführung*, Stuttgart Verlag, 2004, 140-169.

¹²³ Frans J. M. Harren, Gina Cotti, Jos Oomens, Sacco te Lintel Hekkert: *Photoacoustic Spectroscopy in Trace Gas Monitoring*, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, 2000, 2203-2226.

¹²⁴ <https://www.mdpi.com/2076-3417/11/18/8678> (23.01.23)

-
- ¹²⁵ https://www.researchgate.net/publication/270584956_Anwendungen_der_laserbasierten_Photoakustik (15.03.2023)
- ¹²⁶ https://www.toptica.com/fileadmin/Editors_English/11_brochures_datasheets/01_brochures/toptica_BR_Scientific_Lasers.pdf (02.02.2023).
- ¹²⁷ <http://www.gasera.fi/technology/differential-pas/> (09.01.2019).
- ¹²⁸ <https://www.lumasenseinc.com/EN/products/gas-sensing/innova-gas-monitoring/photoacoustic-spectroscopy-pas/field-monitor-1512/photoacoustic-gas-monitor-innova-1512.html> (09.01.2019).
- ¹²⁹ <https://www.e-ultrasonography.org/journal/view.php?number=149> (09.01.2019).
- ¹³⁰ Lai, E.P.C. and B.L. Chan, *Use and Applications of Photoacoustic Spectroscopy*, APPL., Spectrosc, 21, 1985, 211-257.
- ¹³¹ <https://www.bruker.com/de/products-and-solutions/infrared-and-raman/ft-ir-research-spectrometers/high-end-vacuum-research.html> (04.07.23).
- ¹³² K.Yamada, *Effect of Phase Choices in Rovibrational Wavefunctions on the Labeling of K- and L-Type -Type Doubling in Molecular Energy Levels*, Z. Naturforsch. 38a, 1983, 821-834.
- ¹³³ <https://2012books.lardbucket.org/books/principles-of-general-chemistry-v1.0/s22-04-entropy-changes-and-the-third-.html> (01.09.18)
- ¹³⁴ James E. Huheey, E.A. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2012, 66-90.
- ¹³⁵ <http://www.wag.caltech.edu/home/jang/genchem/infrared.htm> (02.09.18).
- ¹³⁶ [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Vibrational_Modes/Combination_Bands%2C_Overtones_and_Fermi_Resonances](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Vibrational_Modes/Combination_Bands%2C_Overtones_and_Fermi_Resonances) (05.08.2022).
- ¹³⁷ <https://chemistry.stackexchange.com/questions/19119/is-carbon-dioxide-ir-inactive> (01.09.18).
- ¹³⁸ F. M. Schnepel, *Physikalische Methoden in der Chemie: Infrarotspektroskopie*. Chem. unserer Zeit 13, 1979, 33.
- ¹³⁹ H. Haken, H. C. Wolf.; *Atom- und Quantenphysik: Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen*, Springer Verlag, Würzburg, 1996, 342-345.
- ¹⁴⁰ F.G. Bijnen, J. Reuss, F.J. Harren, *Geometrical optimization of a longitudinal resonant photoacoustic cell for sensitive and fast gas detection*, Rev. Sci. Instrum., 1996, 67, 2914-2923.
- ¹⁴¹ HITRAN on the Web, Harvard-Smithsonian Center for Astrophysics (CFA), Cambridge, MA, USA, V.E.; Zuev Institute of Atmospheric Optics (IAO), Tomsk, Russia.
- ¹⁴² G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol II, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, van Nostrand, Princeton, 13. Aufl., 1968.
- ¹⁴³ Peter M. Skrabal, *Spektroskopie: Eine methodenübergreifende Darstellung vom UV- bis zum NMR-Bereich*, UTB GmbH; 1st ed., 2008, 95-96.
- ¹⁴⁴ International Union of Pure and Applied Chemistry, Commission on Molecular Structure and Spectroscopy, *Tables of Wavenumbers for the Calibration of Infrared Spectrometers*, Pure and Applied Chemistry, Volume 1 (4), 1960, 614-615.

-
- ¹⁴⁵ A.R.H. Cole, *Water vapour spectra for the calibration of infrared spectrometers*, Pergamon Press Ltd. University of Western Australia, 1984, 18-19.
- ¹⁴⁶ https://www.toptica.com/fileadmin/Editors_English/11_brochures_datasheets/01_brochures/toptica_BR_Scientific_Lasers.pdf (25.09.2018).
- ¹⁴⁷ Omicron Laserage. (2007). *Schmalbandig und wellenlängenstabilisiert: Zwei neue Diodenlaser aus der Photon-Serie von Omicron*. Pressemitteilung, URL:http://www.omicronlaser.de/files/pm_14_dfb_und_ws_diodenlaser.pdf (01.08.2017).
- ¹⁴⁸ https://www.toptica.com/fileadmin/Editors_English/11_brochures_datasheets/01_brochures/toptica_BR_Scientific_Lasers.pdf (12.03.2023).
- ¹⁴⁹ Kemp, J. Diplomarbeit, *Aufbau eines schmalbandigen Diodenlasers.*, Fachhochschule Koblenz, RheinAhrCampus Remagen, 2010.
- ¹⁵⁰ https://www.eagleyard.com/fileadmin/user_upload/eyP_Coldpack_Manual.pdf (25.09.18).
- ¹⁵¹ <https://pdfs.semanticscholar.org/7628/efc138d66d49758a8d84f2d8be3e101f7187.pdf> (25.09.18).
- ¹⁵² Hess, P., *Photoacoustic, Photothermal and Photochemical Processes in Gases*. Springer, Berlin, 1989, 82-100.
- ¹⁵³ *Technisches Datenblatt des Elektret-Mikrophons KPCM-G60H50P-44dB-1185* http://www.produktinfo.conrad.com/datenblaetter/700000-724999/710795-da-01-en-MIKROFONKAPSEL_KPCM_G60H50P_44DB_1185.pdf, (12.09.2018).
- ¹⁵⁴ *Vorverstärker Modell 197688*, Fa. Conrad <https://www.conrad.de/de/conrad-components-vorverstaerker-bausatz-9-vdc-12-vdc-197688.html> (12.09.2018).
- ¹⁵⁵ *Product datasheet: SPM0408LE5H-TB, Amplified zero-height sisonic microphone with enhanced rf protection*; Revision D, Knowles Electronics, 2013.
- ¹⁵⁶ Walser S., Siegel C., Winter M., Feiertag G., Loibl M., Leidl A., *MEMS microphones with narrow sensitivity distribution*, Sensors and Actuators A, No. 247, 2016, 663-670.
- ¹⁵⁷ http://sine.ni.com/cms/images/casestudies/fig1_memsaufbau.gif?size (11.9.2018).
- ¹⁵⁸ Widder, J., Morcelli, A. (11.06.2015). *Konstruktionsprinzipien von MEMS-Mikrofonen: Klein und trotzdem gut*. URL:<http://www.elektroniknet.de/elektronik/messen-testen/klein-und-trotzdem-gut-120402.html> (02.08.2017).
- ¹⁵⁹ Reutter T., Dissertation: *Charakterisierung und Optimierung piezoelektrischer MEMS-Mikrophone mittels physikalischer Modellierung und Simulation*, Technische Universität München, 2013, 16-17.
- ¹⁶⁰ C.K.N. Patel, A.C. Tam, *Pulsed Optoacoustic Spectroscopy of Condensed Matter*, Rev. Mod. Phys., 53, 1981, 517-550.
- ¹⁶¹ https://www.zhinst.com/sites/default/files/li_primer/zi_whitepaper_principles_of_lock-in_detection.pdf (19.08.18).

¹⁶²M.L. Meade, Abschlussbericht, *Lock-in amplifiers: principles and application*, Number 1 in IEE electrical measurement series, P. Peregrinus, London, 1983.

¹⁶³ Stadler, A. (o.D.). *Die Soundkarte*. URL: http://avg-trier.de/experimentell/Info%209_html/HTML%20Projekt%20Computerfunktionen/sound_alex.html (20.09.2018).

¹⁶⁴G. Santiago, V. Slezak, A.L. Peuriot, *Resonant photoacoustic gas sensing by PC-based audio detection*, Applied Physics B, 77, 2003, 463-465.

¹⁶⁵ https://static.bhphotovideo.com/lit_files/79882.pdf (21.09.18).

¹⁶⁶ <https://www.manualslib.de/manual/352542/Behringer-Xenyx-Q1202Usb.html?page=15#manual>; (07.04.2022)

¹⁶⁷ David E. Miles, "Audio Engineering Explained", 2. Auflage, Focal Press, Oxford, 2013, 35.

¹⁶⁸ Behringer Xenyx X1222 USB User Manual, http://www.americanmusical.com/ItemFiles/Manual/1204USB_X1204USB_manual.pdf (11.09.18).

¹⁶⁹ Bücher, W. (09.2005). *Kurzanleitung zum Programm "SpecLab"*, URL: <http://www.qsl.net/dl4yhf/speclab/kurzinfo.txt> (02.09.2018).

¹⁷⁰ Gellert W., Küstner H., Hellweich M., *Kleine Enzyklopädie Mathematik*, 2. Aufl., Thun/Frankfurt: Harri Deutsch, 1984, 25-37.

¹⁷¹Görne, T., *Tontechnik*, Carl Hanser Verlag, 2015, 141.

¹⁷² Meyer, M., *Signalverarbeitung: Analoge und digitale Signale, Systeme und Filter*, Springer Vieweg, 2014, 19.

¹⁷³ Butz, T., *Fourier-Transformation für Fußgänger*, Vieweg + Teubner Verlag, 2011, 7.

¹⁷⁴ <https://www.toptica.com/technology/technical-tutorials/tunable-diode-lasers>; (23.03.2021).

¹⁷⁵ A. Smith und B. Jones, "Wavelength Modulation of a Diode Laser for Optical Communication", *Journal of Lightwave Technology*, Vol. 15, No. 1, Januar 1997, 15-23.

¹⁷⁶ <http://www.terahertztechnologies.com/pdfmanuals/C995manualscr.pdf> (19.09.2018).

¹⁷⁷ Thomas J. Mason: *Photoacoustics*, Springer, 2014, 17.

¹⁷⁸ L.V. Wang, *Photoacoustic Imaging and Spectroscopy*, CRC Press, 1. Aufl., 2009, 484.

¹⁷⁹ J. P. Toennies und A. Hirschfelder, "Die Zeitskala der Umwandlung von Schwingungsenergie in translatorische Energie in Gasen" *Physical Review A* 1970, 1256.

¹⁸⁰ <https://www.emcotest.com/de/die-welt-der-haertepruefung/haerte-wissen/theorie-der-haertepruefung/knoop/ablauf-des-knoop-pruefverfahrens/> (29.09.18).

¹⁸¹ https://www.thorlabs.com/newgrouppage9.cfm?objectgroup_id=6973&tabname=Silicon (29.09.18).

-
- ¹⁸² https://www.thorlabs.com/newgrouppage9.cfm?objectgroup_id=6973&tabname=Sapphire (29.09.18).
- ¹⁸³ https://www.thorlabs.com/NewGroupPage9.cfm?ObjectGroup_ID=3982; (23.09.18).
- ¹⁸⁴ M. Reichstein, Universell und Überall. *Der terrestrische Kohlenstoffkreislauf im Klimasystem*. In: J. Marotzke, M. Stratmann (Hrsg.): *Die Zukunft des Klimas. Neue Erkenntnisse, neue Herausforderungen*. Ein Report der Max-Planck-Gesellschaft. Beck, München 2015, 123-136.
- ¹⁸⁵ <http://www.maschinenbau-wissen.de/skript3/fluidtechnik/hydraulik/202-reynoldszahl> (27.02.2019).
- ¹⁸⁶ https://uol.de/fileadmin/user_upload/physik/ag/physikpraktika/download/GPR/pdf/Viskositaet.pdf (27.02.2019).
- ¹⁸⁷ P.R. Roberge, *Corrosion Testing Made Easy: Erosion-corrosion*, Nace International, 2004, 19-26.
- ¹⁸⁸ J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, Wiley, 1954
- ¹⁸⁹ <http://enthalpos.blogspot.de/2010/06/feuchte-luft-und-verbrennungsgase.html> (27.02.2019).
- ¹⁹⁰ Ohle A., Dissertation, *CO₂-Abtrennung aus Gasströmen durch Absorption in Poly(methyldiglykol)amin*, Uni Dresden, 2009, 5-11.
- ¹⁹¹ <https://prozesstechnik.industrie.de/chemie/kein-schaden-am-kessel/#slider-intro-1>. (20.12.2022)
- ¹⁹² M. Inaba, H. Yamada, J. Tokunaga, and A. Tasaka, *Electrochem. Solid-State Lett.*, A474 2005, 7.
- ¹⁹³ K.G. Gallagher, T.F. Fuller, *Kinetic model of the electrochemical oxidation of graphitic carbon in acidic environments*, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 11, 2009, 11557-11567.
- ¹⁹⁴ E. Guilminot, A. Corcella, F. Charlot, F. Maillard, M. Chatenet, *Detection of Pt-ions and Pt -nanoparticles inside the membrane of a used PEMFC*, *J. Electrochem. Soc.*, 154, 2007, B96-B105.
- ¹⁹⁵ C. Galeano, C. Baldizzone, H. Bongard, B. Spliethoff, C. Weidenthaler, J.C. Meier, K.J.J. Mayrhofer, F. Schüth, *Carbon-based yolk-shell materials for fuel cell applications*, *Adv. Funct. Mater.*, 24, 2014, 220-232.
- ¹⁹⁶ <http://oxydent.nl/de/beluftung-prozesse/loslichkeit-o2-in-h2o/> (26.09.2022).
- ¹⁹⁷ S. Maass, F. Finsterwalder, G. Frank, R. Hartmann, C. Merten, *Carbon support oxidation in PEM fuel cell cathodes*. *J. Power Sources*, 176(2), 2008, 444-451.
- ¹⁹⁸ Supramaniam Srinivasan, *Fuel Cells From Fundamentals to Applications*, Springer Science+Business Media, LLC, New York, 2006. 7-24.