

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
26. Februar 2004 (26.02.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/017451 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **H01M 8/04**,
G02B 6/00, G01N 21/41, 21/43

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2003/002460

(22) Internationales Anmeldedatum:
22. Juli 2003 (22.07.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 34 322.5 26. Juli 2002 (26.07.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **DAIMLERCHRYSLER AG** [DE/DE]; Ep-
plestr. 225, 70567 Stuttgart (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BLANK, Felix**
[DE/DE]; Hoheneggstrasse 21, 78464 Konstanz (DE).
HELLER, Cosmas [DE/DE]; Oranienstr. 5, 88045
Friedrichshafen (DE).

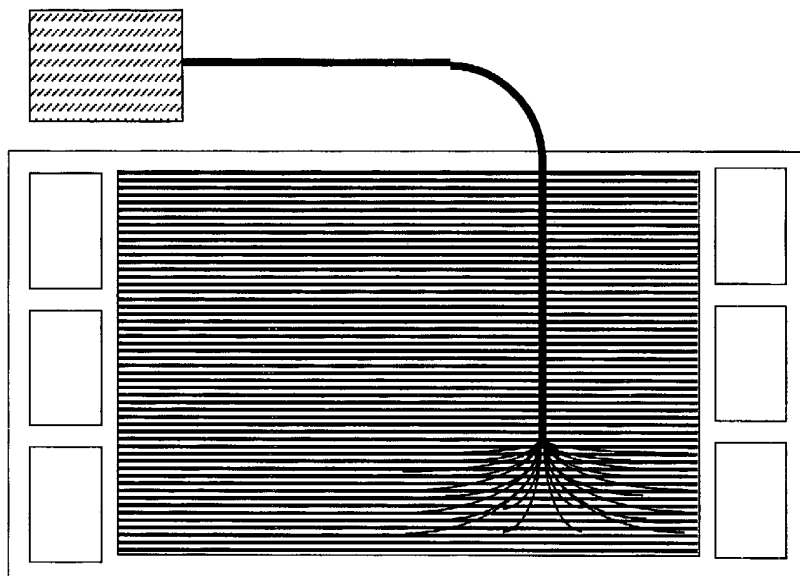
(74) Anwalt: **DAIMLERCHRYSLER AG**; Intellectual Prop-
erty Management, Wilhelm-Runge-Str. 11, 89081 Ulm
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: SYSTEM AND METHOD FOR OPTICALLY MEASURING WATER IN A MEMBRANE-ELECTRODE ASSEMBLY

(54) Bezeichnung: ANORDNUNG UND VERFAHREN ZUR OPTISCHEN MESSUNG VON WASSER IN EINER MEMBRAN-
ELEKTRODEN-ANORDNUNG



(57) Abstract: The invention relates to a system for optically measuring the water in a membrane-electrode assembly (MEA). Said system has one or more optical fibres that are located on or in an MEA, in addition to at least one light source and at least one measuring device for quantities of light. The light source is optically connected to the fibres, in such a way that light rays can be introduced into said fibres and in addition the fibres are optically connected to the measuring device, in such a way that light rays can be emitted to the measuring device, the fibres interacting at least partially with their environment. The invention also relates to a method for optically measuring the water in an MEA. The invention permits a simple and rapid measurement of the water in an MEA, even on board a vehicle and during operation.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2004/017451 A1



(84) **Bestimmungsstaaten** (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) **Zusammenfassung:** Eine Anordnung zur optischen Messung von Wasser in einer Membran-Elektroden-Anordnung, MEA, die eine oder mehrere lichtleitende Fasern aufweist, welche an oder in einer MEA angeordnet sind, sowie wenigstens eine Lichtquelle und wenigstens eine Meßeinrichtung für Lichtmengen, wobei die Lichtquelle mit den Fasern optisch verbunden ist, so daß Lichtstrahlen in die Fasern einleitbar sind, und wobei ferner die Fasern mit der Meßeinrichtung optisch verbunden sind, so daß Lichtstrahlen an die Meßeinrichtung abgebar sind und die Fasern wenigstens teilweise in Wechselwirkung mit ihrer Umgebung stehen. Außerdem ein Verfahren zur optischen Messung von Wasser in einer MEA. Die Erfindung ermöglicht eine einfache und schnelle Messung von Wasser in einer MEA, und zwar auch on-board eines Fahrzeugs und während des Betriebs.

DaimlerChrysler AG

Anordnung und Verfahren zur optischen Messung von Wasser
in einer Membran-Elektroden-Anordnung

5 Die Erfindung betrifft des technische Gebiet der Membran-Elektroden-Anordnungen. Insbesondere betrifft die Erfindung eine Anordnung zur optischen Messung von Wasser in einer Membran-Elektroden-Anordnung sowie ein Verfahren zur Messung von Wasser in einer Membran-Elektroden-Anordnung.

10

Im Stand der Technik wird zur Bestimmung der Feuchte einer Membran-Elektroden-Anordnung - kurz MEA - im allgemeinen eine Impedanzmessung durchgeführt. Bei einer Impedanzmessung, z.B. mit einem Millioohmmeter der Firma Hewlett Packard, wird einer
15 Probe, z.B. einer PEM-Brennstoffzelle, eine Wechselspannung aufgeprägt und der Strom gemessen, der durch die Probe fließt. In Abhängigkeit von der aufgeprägten Frequenz ergeben sich unterschiedliche Widerstände. Die Widerstände können nur tendenziell verschiedenen Bereichen einer Brennstoffzelle zugeordnet werden. Eine exakte Messung des Membranwiderstands
20 z.B. einer PEM-Brennstoffzelle im Betrieb ist jedoch sehr schwierig da sich die verschiedenen Widerstände (Übergangswiderstände in der MEA, Übergangswiderstände in der bipolaren Platte) überlagern. Ein weiterer Nachteil der Impedanzmessung
25 mit z.B. einem Millioohmmeter ist, daß eine orts aufgelöste Messung der Impedanz nur mit hohem Aufwand möglich ist, z.B. mit Hilfe einer segmentierten Platte.

Die Feuchte in einer MEA ist eine Größe, die sich relativ schnell auf den Widerstand auswirkt, und zwar im allgemeinen schneller als Änderungen anderer Widerstandsanteile. Deswegen kann eine Änderung der Feuchte einer Membran verhältnismäßig
5 schnell gemessen werden.

Im Stand der Technik sind ferner optische Meßeinrichtungen bekannt, die z.B. zur Bestimmung des Füllstandes eines Behälters dienen. Sie bestehen aus einem lichtleitenden Stab der
10 am Ende abgeschrägt ist. In den Stab wird Licht eingeleitet. Wenn das Ende des Stabes nur mit Gas in Kontakt ist, wird das Licht über Totalreflexion zurück gespiegelt. Kommt nun eine Flüssigkeit an das Ende, wird das Licht teilweise in die Flüssigkeit gebrochen und weniger Licht in den Stab zurück
15 reflektiert. Es besteht also die Möglichkeit an einer Stelle (am Ende des Stabes) einen Phasenübergang fest-flüssig zu detektieren (vgl. Fig. 1 und 2). Der Stab wirkt dabei wie ein Sensor, das Ende des Stabes wie ein Sensorkopf. Diese Meßeinrichtung weist den Nachteil auf, daß sie nur eine Messung am
20 Ende eines Glasstabes erlaubt. Es wäre jedoch wünschenswert, wenn eine Messung in einem größeren Bereich des Glasstabes oder einer Glasfaser, z.B. an der äußeren Randschicht bzw. der Oberfläche des Stabe oder der Faser, möglich wäre.

25 Nach den Gesetzen der Optik ist die Lichtbrechung an einer Grenzfläche abhängig von der Wellenlänge des Lichts. Ferner ist die Lichtbrechung davon abhängig, in welchem Winkel der Lichtstrahl auftrifft (vgl. „Physik für Ingenieure“, VDI Verlag). Dadurch kommt es beim Übergang von einem festen in ein
30 flüssiges Medium bei bestimmten Winkeln zu einer Teilung des Lichtstrahls. Ein Teil wird in das feste Material zurück gespiegelt, ein anderer Teil wird in das flüssige Medium gebrochen. Dadurch nimmt die Menge des im festen Medium verbleibenden Lichts ab, was quantitativ gemessen werden kann. Bei
35 einem Übergang von einem festen zu einem festen Medium tritt der Effekt der Lichtbrechung im allgemeinen nicht auf, wodurch Licht annähernd verlustfrei über lange Strecken gelei-

tet werden kann. Letzteres wird z.B. bei der Lichtleitung in Kabeln aus Glasfasern ausgenutzt.

Bei einem Übergang von einem festen in ein gasförmiges Medium
5 (fest-gasförmig Phasenübergang) tritt der beschriebene Effekt
zwar auch auf, er ist jedoch infolge des geringeren Unterschiedes in den Brechungsindices geringer, kann aber prinzipiell ebenfalls gemessen werden. Im folgenden ist daher im Zusammenhang mit der Messung von Wasser in der Regel sowohl
10 flüssiges Wasser, als auch gasförmiges Wasser (Wasserdampf) gemeint.

Da der Reflexionsgrad an der Grenzfläche zwischen einem Lichtleiter und seiner Umgebung abhängig ist von dem Medium,
15 welches den Lichtleiter umgibt, ist die Menge des reflektierten Lichtes davon abhängig, wieviel Wasser in Kontakt mit dem Lichtleiter steht. Dies läßt sich für die quantitative Bestimmung von mit einem Lichtleiter in Kontakt stehendem Wasser ausnutzen. Natürlich können auch andere Flüssigkeiten außer Wasser auf diese Art bestimmt werden, sowie Gase, wie
20 z.B. Wasserdampf.

Für den Brechungsindex n eines Lichtleiters und den Winkel eines Lichtstrahls ergibt sich aus der Formel für die Totalreflexion folgendes:
25

$$\sin \varepsilon_g = \frac{n'}{n}$$

ε_g Grenzwinkel für die Totalreflexion
30 n' Brechungsindex des optisch dichteren Mediums
 n Brechungsindex des optisch dünneren Mediums

Setzt man für n den Brechungsindex von Luft 1,0003 (gelbes Licht, Wellenlänge $\lambda = 589$ nm, 20°C, 1013 mbar) ein und nimmt
35 einem Winkel von 45° an (= zwei Totalreflexionen mit jeweils 45° Einfallswinkel) dann ergibt sich:

$$n = \frac{n'}{\sin \varepsilon_g} = \frac{1,0003}{\sin 45^\circ} = 1,414$$

5 Daraus folgt, daß ein Lichtleitermaterial mit einem Brechungsindex von mindesten 1,414 notwendig ist, um eine Totalreflexion mit einem Einfallswinkel von 45°, an der Sensorspitze, zu erreichen.

10 Auf dem umgekehrten Rechenweg kann man für einen gegebenen Brechungsindex n einen genauen Winkel für den Übergang zur Totalreflexion für ein bestimmtes Medium berechnen.

Unter Feuchte wird im allgemeinen die relative Feuchte verstanden:

15

$$\phi = \frac{p_{H_2O}}{p_{sat}}$$

p_{H_2O} = Partialdruck von Wasserdampf

p_{sat} = Sättigungsdampfdruck von Wasser

20

Zu berücksichtigen ist aber auch, daß der Übergang zwischen einer Brechung des Lichts und einer Totalreflexion des Lichts fließend ist, d.h. bei kleineren Winkeln wird ein Teil des Lichtes gebrochen und ein Teil total reflektiert. Dabei wird
25 zwar weniger Licht zurück geleitet, der Effekt tritt aber trotzdem auf.

In einer PEM-Brennstoffzelle besteht das Problem, daß das bei der elektrochemischen Reaktion (z.B. $2 H_2 + O_2 \rightarrow 2 H_2O$) gebildete Produktwasser unter ungünstigen Umständen nicht in
30 ausreichendem Maße aus der Brennstoffzelle abgeführt werden kann. Es kann dann die Elektroden verstopfen, die Diffusion der Reaktionsstoffe in den Elektroden behindern und so die elektrochemische Reaktion verlangsamen oder sogar zum Erliegen
35 bringen - die Brennstoffzelle „säuft ab“.

Das Wasser in einer Brennstoffzelle, z.B. Produktwasser, bildet zunächst lokal sehr kleine Tröpfchen. Wird das Wasser nicht aus der Brennstoffzelle abgeführt, nimmt zum einen die
5 Anzahl der Tröpfchen zu, zum anderen wachsen die Tröpfchen volumenmäßig an, bis sie schließlich zusammenwachsen, d.h. zu größeren Tropfen aggregieren. Im Extremfall erstreckt sich ein einziger großer Tropfen über die gesamte Elektrode. In diesem Fall ist dann der Katalysator mit flüssigem Wasser be-
10 deckt, d.h. er ist überflutet - die Brennstoffzelle ist „abgesoffen“. Die Folge davon ist, daß die Reaktionsgase nur noch schlecht oder sogar überhaupt nicht mehr an den Katalysator gelangen können und die elektrochemische Reaktion zusammenbricht. Um das zu verhindern und ggf. rechtzeitig ge-
15 eignete Gegenmaßnahmen ergreifen zu können, wäre es wünschenswert, zu jeder Zeit genaue Informationen über den Gehalt der Elektroden an Wasser in flüssigem und/oder gasförmigem Zustand zur Verfügung zu haben.

20 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine Anordnung zur Verfügung zu stellen, die eine einfache und schnelle Messung von Wasser in einer MEA ermöglicht. Ferner ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren anzugeben, das eine einfache und schnelle Messung von Wasser in einer MEA gestattet.
25

Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist dementsprechend eine Anordnung zur optischen Messung von Wasser in einer Membran-Elektroden-Anordnung (MEA). Erfindungsgemäß
30 weist die Anordnung eine oder mehrere lichtleitende Fasern auf, die an oder in einer MEA angeordnet sind, sowie wenigstens eine Lichtquelle und wenigstens eine Meßeinrichtung für Lichtmengen, wobei die Lichtquelle mit den Fasern optisch verbunden ist, um Lichtstrahlen in die Fasern einzuleiten,
35 und wobei ferner die Fasern mit der Meßeinrichtung optisch verbunden sind, um Lichtstrahlen an die Meßeinrichtung ab-

zugeben und die Fasern wenigstens teilweise in Wechselwirkung mit ihrer Umgebung stehen.

Die Funktionsweise der erfindungsgemäßen Anordnung basiert
5 auf dem physikalischen bzw. optischen Effekt, daß sich Licht
an der Grenzfläche zwischen zwei festen Medien (fest-fest
Phasenübergang) anders bricht als an der Grenzfläche zwischen
einem festen und einem flüssigen Medium oder einem festen und
einem gasförmigem Medium (fest-flüssig bzw. fest-gasförmig
10 Phasenübergang).

Lagern sich an einen Lichtleiter z.B. kleine Tröpfchen an,
wird an diesen Stellen das Licht nach außen gebrochen, die
Menge des Lichtes im Lichtleiter nimmt also ab. Je mehr Was-
15 ser die Oberfläche des Lichtleiters benetzt, desto mehr Licht
wird aus dem Lichtleiter nach außen gebrochen und desto ge-
ringer wird die Menge des im Lichtleiter verbleibenden
Lichtes. Es ist also nicht nur eine qualitative Messung (De-
tektion) von Wasser möglich, sondern auch eine quantitative
20 Messung (Bestimmung).

Ist die erfindungsgemäße Anordnung meßtechnisch entsprechend
präzise ausgeführt, dann kann auch eine sehr kleine Änderung
des Brechungsindex gemessen werden, wie sie z.B. bei einer
25 Phasengrenze fest-gasförmig vorliegt. Für die vorliegende Er-
findung bedeutet das, daß prinzipiell auch Gasgemische gemes-
sen werden können, insbesondere Gasgemische, die Wasserdampf
enthalten. Dadurch ist es also prinzipiell auch möglich, bei
entsprechend hoher Präzision der erfindungsgemäßen Anordnung,
30 die relative Feuchte eines Reaktionsstoffes, vorzugsweise
Luft, zu messen. So kann z.B. in vorteilhafter Weise die re-
lative Feuchte einer MEA, die sich z.B. während des Betriebes
ständig ändert, ununterbrochen gemessen und überwacht werden.

35 Erfindungsgemäß ist daher in oder an einer MEA oder an einer
oder mehreren ihrer Oberflächen ein Lichtleiter, z.B. eine
Glasfaser, angeordnet. In diesen wird dann eine definierte

Menge Licht eingeleitet. Zu Messung von Wasser wird dann die Menge des reflektierten Lichts gemessen.

5 Zu unterscheiden ist zwischen dem Ort, an dem die Wechselwirkung zwischen Wasser und Lichtleiter stattfindet und an dem infolgedessen Teile des eingeleiteten Lichtes den Lichtleiter verlassen - im folgenden Austrittsort genannt - und dem Ort, an dem der eigentliche Meßvorgang stattfindet, der Meßeinrichtung.

10

Geeignete Meßeinrichtungen sind beispielsweise die von der Firma Keyence erhältlichen Lichtleitersensoren.

15 Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist eine Anordnung zur Messung von Wasser in einer oder an einer MEA einer PEM-Brennstoffzelle oder einer an eine MEA angrenzenden oder parallelen Schicht, wobei eine oder mehrere lichtleitende Fasern an einer oder mehreren vorbestimmten Stellen angeordnet ist oder sind. In die Glasfaser oder die Glasfasern wird eine
20 definierte Menge Licht eingeleitet und die Menge des durch die Glasfaser geleiteten Lichts, welches die Glasfaser oder die Glasfasern nicht durch Lichtbrechung verläßt, wird gemessen. Die vorbestimmten Stellen sind in diesem Zusammenhang die Stellen, an denen es vorgesehen ist, Informationen über
25 den Wassergehalt zu gewinnen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Glasfasern als Lichtleiter bevorzugt. Daneben kommen aber auch Fasern aus einem anderen Material in Frage, das in der Lage ist, Licht
30 zu leiten, und bei dem ähnliche optischen Effekte der Lichtbrechung an Phasengrenzen auftreten, z.B. Kunststoffe. Glasfasern, die im wesentlichen aus Glas bestehen, sind jedoch bevorzugt.

35 Zur Messung von Wasser wird daher auf oder in einer MEA eine Glasfaser oder ein Glasfaserbündel angeordnet. Die Glasfasern

werden dann mit Licht gespeist und das Licht, welches aus der Glasfaser zurückgeleitet wird, wird gemessen.

5 Durch die Messung von Wasser in einer MEA, können Rückschlüsse auf die elektrochemische Reaktion in einer Brennstoffzelle gezogen werden, bei der bekanntlich Wasser entsteht (z.B. $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$).

10 Die Erfindung hat außerdem den Vorteil, daß die Anordnung mit Lichtleiter, z.B. Glasfaser, und Meßeinrichtung kostengünstiger und hinsichtlich des Gewichts leichter sind als z.B. Geräte für die Impedanzmessung, z.B. Milliohmometer der Firma Hewlett Packard.

15 In einer bevorzugten Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung liegen die beiden Enden einer Glasfaser außerhalb einer MEA und das Licht wird an einem Ende der Glasfaser eingeleitet und am anderen gemessen.

20 In einer ebenfalls bevorzugten Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung endet ein Ende einer Glasfaser in einer MEA. Das Einleiten von Licht geschieht dann auf der gleichen Seite, auf der auch das reflektierte Licht gemessen wird.

25 Bei einer Weiterbildung der vorliegenden Erfindung wird eine Glasfaser mit speziell hergerichteter Oberfläche, vorzugsweise mit aufgerauter Oberfläche, eingesetzt. Das hat den Vorteil, daß der Effekt der Lichtbrechung durch Anlagerung von Wasser oder Wassertröpfchen verstärkt wird.

30 Dabei ist es weiter bevorzugt, wenn die Oberfläche der Glasfaser nur an vorbestimmten Stellen speziell hergerichtet ist, vorzugsweise aufgeraut ist. Das hat den Vorteil, das diese Stellen sich für die Messung besonders eignen und dadurch
35 Wasser auch lokal, d.h. an vorbestimmten, besonders wichtigen Stellen auf oder in einer MEA bestimmt werden kann. Die vor-

liegende Erfindung ermöglicht damit eine orts aufgelöste Messung von Wasser.

5 Dabei ist eine geeignete Glasfaser vorzugsweise so beschaffen, daß sie Licht an einer für eine Messung vorgesehenen Stelle nach außen bricht, wenn dort Wasser vorhanden ist, so daß Licht an dieser Stelle aus der Glasfaser austritt.

10 Eine geeignete Glasfaser kann auch an vorbestimmten Stellen mit einem lichtundurchlässigen Feststoff isoliert sein, so daß an diesen Stellen keine Austritt von Licht stattfinden kann, sondern nur an nicht isolierten Stellen.

15 Ebenfalls bevorzugt ist es, wenn eine Vielzahl dünner Glasfasern eingesetzt wird, die unterschiedlich lang sind und die dadurch an unterschiedlichen Orten innerhalb einer MEA enden. Das hat den Vorteil, daß dadurch Wasser an vorbestimmten, besonders wichtigen Stellen auf oder in einer MEA bestimmt werden kann, so daß Meßwerte über lokal vorhandenes Wasser an
20 vorbestimmten Stellen auf oder in einer MEA gewonnen werden können. Ein weiterer Vorteil ist, daß ein Funktionieren der erfindungsgemäßen Vorrichtung gewährleistet ist, selbst wenn einzelne Glasfasern in ihrer Funktion beeinträchtigt sind oder sogar ausfallen.

25

Eine weitere bevorzugte Variante der vorliegenden Erfindung sieht vor, daß Glasfasern nur an bestimmten Orten auf oder innerhalb einer MEA angeordnet sind, z.B. in der Zellebene oder in dazu im wesentlichen parallelen, vertikalen Ebenen.
30 Das hat den Vorteil, daß dadurch verschiedene Schichten innerhalb einer Brennstoffzelle hinsichtlich ihrem Gehalt an Wasser untersucht werden können und das Auftreten von Wasser in diesem Bereich detektiert werden kann. Von besonderem Vorteil ist es, wenn die Glasfasern im Bereich der Ports, z.B.
35 des Kathodenausgangsports, angeordnet sind (vgl. Fig. 3).

Ein für die Analyse sehr interessanter Bereich sind die Membranoberflächen, an denen sich der Katalysator befindet und an denen die Teilreaktionen stattfinden.

5 Eine weitere, ebenfalls bevorzugte Variante der Erfindung sieht vor, daß alle Glasfasern zu einer Meßeinrichtung geführt sind, insbesondere daß alle Glasfasern von einer Lichtquelle ausgehen und zu einer Meßeinrichtung geführt und entsprechend geschaltet sind. Das hat den Vorteil, daß man Wasser
10 ser an verschiedenen Stellen in einer MEA oder/und in einem Stack messen kann, man aber mit nur einer Lichtquelle und einer Meßeinrichtung auskommt, was insbesondere hinsichtlich der Kosten vorteilhaft ist. Ein weiterer Vorteil ist, daß kaum zusätzlicher Bauraum erforderlich ist, im Gegensatz zu
15 z.B. Geräten für die Impedanzmessung.

Mit einer einzelnen Glasfaser kann man nur feststellen, ob Wasser an der Grenzfläche der Glasfaser vorliegt oder nicht. Faßt man die Eingangsleitungen und Ausgangsleitungen zusammen, so daß z.B. 10 Glasfasern von einer Lichtquelle versorgt
20 werden und die 10 Rückleitungen mit dem Sensorsignal auf eine Meßeinrichtung geleitet werden, dann kann eine Aussage darüber gemacht werden, wie viele der Sensorköpfe mit Wasser in Kontakt stehen oder sogar mit Wasser bedeckt sind (vgl. Fig.
25 4). Ein Sensorsignal ist in diesem Zusammenhang eine verminderte Lichtmenge, ein Sensorkopf eine Austrittsstelle.

Es ist aber auch möglich, daß in mehreren Bereichen einer MEA Glasfasern angeordnet sind, so daß das Auftreten von Wasser
30 in einer Zellebene gemessen werden kann. Es ist jedoch besonders bevorzugt, wenn die Glasfasern auf den Katalysatorschichten angeordnet sind. Es ist aber auch denkbar, daß Glasfasern in anderen Ebenen einer MEA angeordnet sind, z.B. an oder in einer Elektrode oder an oder in einer PEM.

35

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die Lichtquelle zwischen den Glasfasern um-

schaltbar. Das hat den Vorteil, daß in einzelne Glasfasern gezielt Licht eingeleitet werden kann und daß ferner für alle Glasfasern nur eine Lichtquelle erforderlich ist.

- 5 In einer weiteren ebenfalls bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die Meßeinrichtung zur Messung der Lichtmenge zwischen den Glasfasern umschaltbar.

10 Ein zweiter Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur optischen Messung von Wasser in einer Membran-Elektroden-Anordnung (MEA). Das Verfahren weist erfindungsgemäß die folgenden Schritte auf:

- (a) Anordnen einer oder mehrerer lichtleitender Fasern an oder in einer MEA;
- 15 (b) Einleiten einer vorbestimmte Menge an Licht in Form eines Lichtstrahls in die lichtleitende Faser;
- (c) Lenken des Lichtstrahls, nach Durchlaufen einer lichtleitenden Faser, auf eine Meßeinrichtung für Lichtmengen;
- (d) Messen der Menge des auf die Meßeinrichtung für Lichtmen-
- 20 gen treffenden Lichts;
- (e) Ermitteln der Differenz zwischen eingeleiteter und gemessener Lichtmenge;
- (f) Ermitteln der Menge an Wasser anhand der in Schritt (e) ermittelte Differenz.

25 Das erfindungsgemäße Verfahren gestattet eine einfache und schnelle Messung von Wasser in einer MEA, die auch on-board eines Fahrzeugs und während des Betriebs durchgeführt werden kann.

30 In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird eine Messung von Wasser in einer MEA nach dem beschriebenen Prinzip verwirklicht, indem Licht in einem Winkel $\neq 180^\circ$ zur Glasfaser eingeleitet wird, um den Effekt der Lichtbrechung besser auszunutzen.

35

In einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die Lichtstrahlen parallel, d.h. in einem Winkel von 180° zur Glasfaser in die Glasfaser eingeleitet. An Stellen an denen gemessen wird, wird der Lichtstrahl
5 umgelenkt oder gebrochen, um den Effekt der Lichtbrechung auszunutzen.

Die vorliegende Erfindung wird anhand der nachfolgenden Figuren näher erläutert. Dabei zeigen:

10

Fig. 1 einen Sensor des Standes der Technik, bei dem das Prinzip der Lichtbrechung an einer fest-flüssig Phasengrenze zur Messung des Füllstandes eines Behälters ausgenutzt wird (Firma Keyence, Typ FU-
15 93Z);

Fig. 2: das Meßprinzip des o.g. Sensors gemäß dem Stand der Technik;

20 Fig. 3: eine erfindungsgemäße Anordnung, bei der eine Vielzahl von Glasfasern nur in einem Teilbereich einer MEA, z.B. dem Kathodenausgangsport, angeordnet sind;

25 Fig. 4: eine erfindungsgemäße Anordnung, bei der eine Vielzahl von Glasfasern auf einer MEA angeordnet sind, wobei die Glasfasern zu einem Bündel zusammengefaßt sind und mit einer Meßeinrichtung verbunden sind.

30

DaimlerChrysler AG

Patentansprüche

- 5 1. Anordnung zur optischen Messung von Wasser in einer Membran-Elektroden-Anordnung, MEA,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß die Anordnung eine oder mehrere lichtleitende Fasern
aufweist, die an oder in einer MEA angeordnet sind, sowie
10 wenigstens eine Lichtquelle und wenigstens eine Meßeinrichtung für Lichtmengen, wobei die Lichtquelle mit den Fasern optisch verbunden ist, so daß Lichtstrahlen in die Fasern einleitbar sind, und wobei ferner die Fasern mit der Meßeinrichtung optisch verbunden sind, so daß Lichtstrahlen an die Meßeinrichtung abgebar sind und die Fasern wenigstens teilweise in Wechselwirkung mit ihrer Umgebung stehen.
- 15
- 20 2. Verfahren zur optischen Messung von Wasser in einer Membran-Elektroden-Anordnung, MEA,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß man
(a) eine oder mehrere lichtleitende Fasern an oder in einer MEA anordnet;
25 (b) eine vorbestimmte Menge an Licht in Form eines Lichtstrahls in die lichtleitenden Fasern einleitet;
(c) den Lichtstrahl, nach Durchlaufen einer lichtleitenden Faser, auf eine Meßeinrichtung für Lichtmengen lenkt;
(d) die Menge des auf die Meßeinrichtung für Lichtmengen
30 treffenden Lichts mißt;

(e) die Differenz zwischen der eingeleiteten und gemessenen Lichtmenge ermittelt;

(f) anhand der in Schritt (e) ermittelte Differenz die Menge an Wasser ermittelt.

5

10

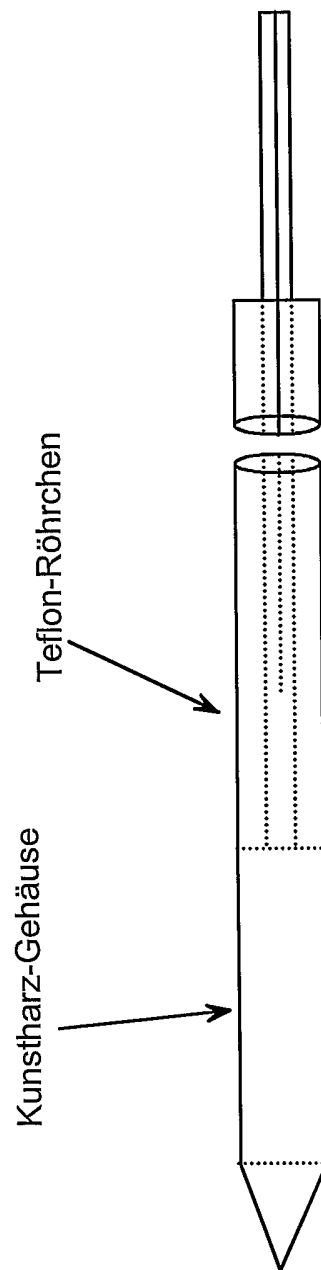


Fig. 1

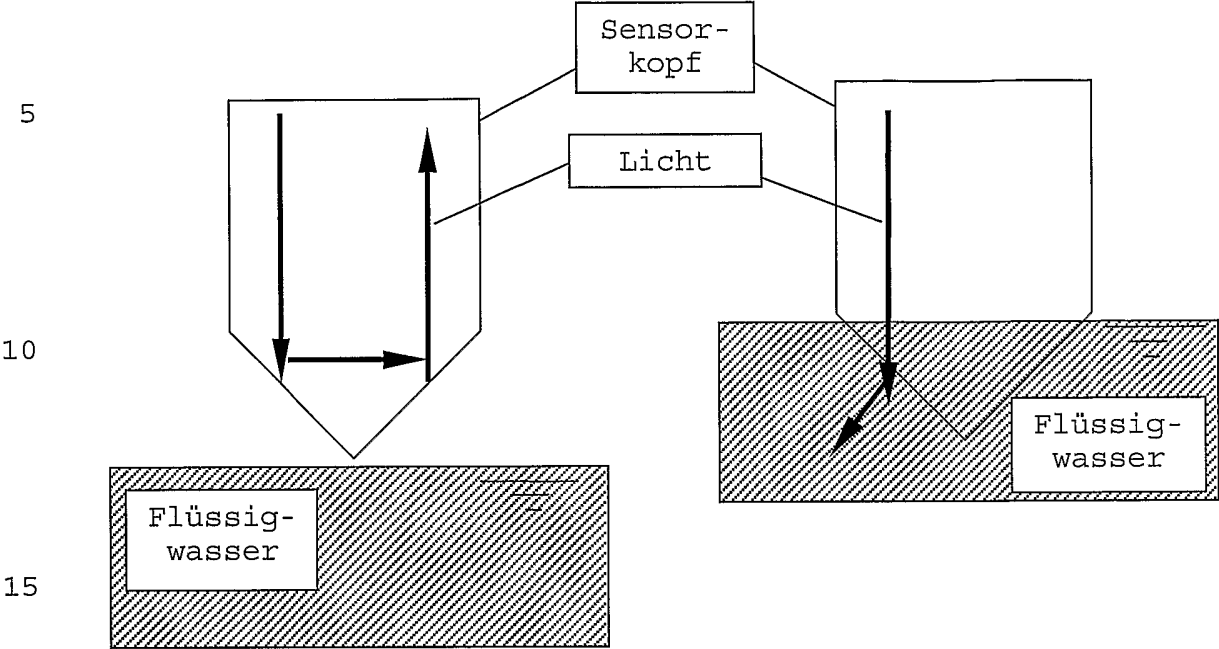


Fig. 2

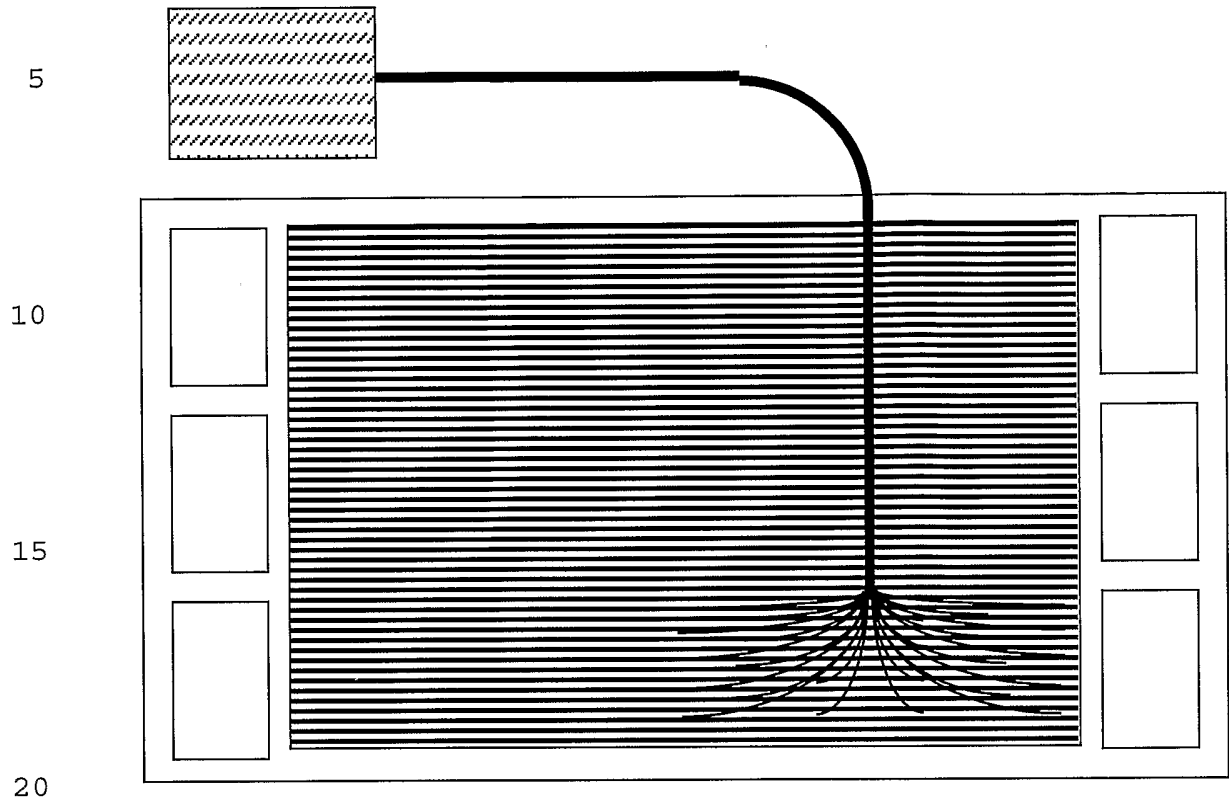


Fig. 3

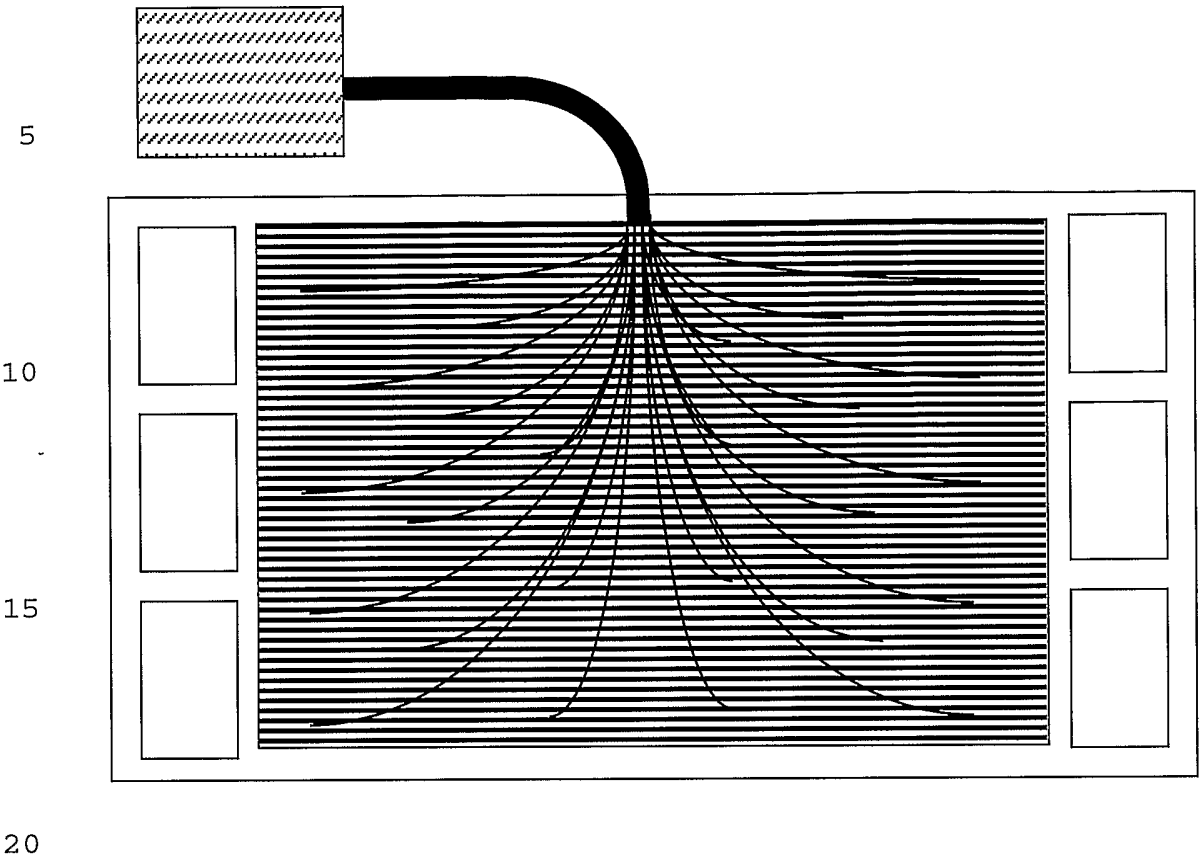


Fig. 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 03/02460

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 H01M8/04 G02B6/00 G01N21/41 G01N21/43

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 H01M G02B G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 296 705 A (PLESSEY OVERSEAS) 28 December 1988 (1988-12-28) column 2, line 33 -column 3, line 16; figures 1-6	1
A	column 1, line 1 - line 43 ---	2
X	DE 37 26 412 A (SIEMENS AG) 16 February 1989 (1989-02-16) column 3, line 24 -column 4, line 2; figure 1	1
A	column 4, line 31 - line 68; figure 3 ---	2
X	GB 2 255 405 A (SECR DEFENCE) 4 November 1992 (1992-11-04)	1
A	page 1, line 26 -page 2, line 12 ---	2
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 October 2003

Date of mailing of the international search report

04/11/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Consalvo, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 03/02460

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 216 (P-595), 14 July 1987 (1987-07-14) & JP 62 034036 A (STANLEY ELECTRIC CO LTD), 14 February 1987 (1987-02-14) abstract ---	1
A	US 4 851 817 A (BROSSIA CHARLES E ET AL) 25 July 1989 (1989-07-25) the whole document ---	1
A	US 5 903 685 A (BARTON JAMES S ET AL) 11 May 1999 (1999-05-11) the whole document ---	1
A	DE 100 00 514 A (DAIMLER CHRYSLER AG) 9 August 2001 (2001-08-09) column 3, line 17 -column 4, line 56; figure 1 ---	1,2
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 012 (P-812), 12 January 1989 (1989-01-12) & JP 63 218826 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD), 12 September 1988 (1988-09-12) abstract ---	1
A	DE 41 22 619 A (OBERSPREE HABELWERK GMBH) 14 January 1993 (1993-01-14) claims 1-4 ---	1
A	WO 02 15314 A (PREIDEL WALTER ;SIEMENS AG (DE)) 21 February 2002 (2002-02-21) claims 1-3; figure 1 ---	1,2
A	DE 198 50 720 A (KERNFORSCHUNGSANLAGE JUELICH) 4 May 2000 (2000-05-04) column 3, line 16 -column 4, line 18; figures 1,2 -----	1,2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/DE 03/02460

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0296705	A	28-12-1988	EP 0296705 A2	28-12-1988
DE 3726412	A	16-02-1989	DE 3726412 A1	16-02-1989
GB 2255405	A	04-11-1992	NONE	
JP 62034036	A	14-02-1987	NONE	
US 4851817	A	25-07-1989	US 5005005 A	02-04-1991
US 5903685	A	11-05-1999	CA 2237197 C	20-08-2002
			DE 69619850 D1	18-04-2002
			DE 69619850 T2	10-10-2002
			EP 0864084 A1	16-09-1998
			WO 9720200 A1	05-06-1997
			JP 2000502438 T	29-02-2000
DE 10000514	A	09-08-2001	DE 10000514 A1	09-08-2001
			WO 0152339 A1	19-07-2001
			EP 1252676 A1	30-10-2002
			JP 2003520399 T	02-07-2003
JP 63218826	A	12-09-1988	NONE	
DE 4122619	A	14-01-1993	DE 4122619 A1	14-01-1993
WO 0215314	A	21-02-2002	DE 10039959 A1	07-03-2002
			CA 2419452 A1	14-02-2003
			CN 1446385 T	01-10-2003
			WO 0215314 A1	21-02-2002
			EP 1310007 A1	14-05-2003
			US 2003146094 A1	07-08-2003
DE 19850720	A	04-05-2000	DE 19850720 A1	04-05-2000
			AT 230163 T	15-01-2003
			AU 756379 B2	09-01-2003
			AU 1768900 A	22-05-2000
			CA 2348861 A1	11-05-2000
			WO 0026978 A2	11-05-2000
			DE 59903884 D1	30-01-2003
			EP 1145350 A2	17-10-2001

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 H01M8/04 G02B6/00 G01N21/41 G01N21/43

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 H01M G02B G01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 296 705 A (PLESSEY OVERSEAS) 28. Dezember 1988 (1988-12-28) Spalte 2, Zeile 33 - Spalte 3, Zeile 16; Abbildungen 1-6	1
A	Spalte 1, Zeile 1 - Zeile 43 ---	2
X	DE 37 26 412 A (SIEMENS AG) 16. Februar 1989 (1989-02-16) Spalte 3, Zeile 24 - Spalte 4, Zeile 2; Abbildung 1	1
A	Spalte 4, Zeile 31 - Zeile 68; Abbildung 3 ---	2
X	GB 2 255 405 A (SECR DEFENCE) 4. November 1992 (1992-11-04)	1
A	Seite 1, Zeile 26 - Seite 2, Zeile 12 ---	2
	--- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24. Oktober 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

04/11/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Consalvo, D

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 216 (P-595), 14. Juli 1987 (1987-07-14) & JP 62 034036 A (STANLEY ELECTRIC CO LTD), 14. Februar 1987 (1987-02-14) Zusammenfassung ---	1
A	US 4 851 817 A (BROSSIA CHARLES E ET AL) 25. Juli 1989 (1989-07-25) das ganze Dokument ---	1
A	US 5 903 685 A (BARTON JAMES S ET AL) 11. Mai 1999 (1999-05-11) das ganze Dokument ---	1
A	DE 100 00 514 A (DAIMLER CHRYSLER AG) 9. August 2001 (2001-08-09) Spalte 3, Zeile 17 -Spalte 4, Zeile 56; Abbildung 1 ---	1,2
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 012 (P-812), 12. Januar 1989 (1989-01-12) & JP 63 218826 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD), 12. September 1988 (1988-09-12) Zusammenfassung ---	1
A	DE 41 22 619 A (OBERSPREE HABELWERK GMBH) 14. Januar 1993 (1993-01-14) Ansprüche 1-4 ---	1
A	WO 02 15314 A (PREIDEL WALTER ;SIEMENS AG (DE)) 21. Februar 2002 (2002-02-21) Ansprüche 1-3; Abbildung 1 ---	1,2
A	DE 198 50 720 A (KERNFORSCHUNGSANLAGE JUELICH) 4. Mai 2000 (2000-05-04) Spalte 3, Zeile 16 -Spalte 4, Zeile 18; Abbildungen 1,2 -----	1,2

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 03/02460

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0296705 A	28-12-1988	EP 0296705 A2	28-12-1988
DE 3726412 A	16-02-1989	DE 3726412 A1	16-02-1989
GB 2255405 A	04-11-1992	KEINE	
JP 62034036 A	14-02-1987	KEINE	
US 4851817 A	25-07-1989	US 5005005 A	02-04-1991
US 5903685 A	11-05-1999	CA 2237197 C	20-08-2002
		DE 69619850 D1	18-04-2002
		DE 69619850 T2	10-10-2002
		EP 0864084 A1	16-09-1998
		WO 9720200 A1	05-06-1997
		JP 2000502438 T	29-02-2000
DE 10000514 A	09-08-2001	DE 10000514 A1	09-08-2001
		WO 0152339 A1	19-07-2001
		EP 1252676 A1	30-10-2002
		JP 2003520399 T	02-07-2003
JP 63218826 A	12-09-1988	KEINE	
DE 4122619 A	14-01-1993	DE 4122619 A1	14-01-1993
WO 0215314 A	21-02-2002	DE 10039959 A1	07-03-2002
		CA 2419452 A1	14-02-2003
		CN 1446385 T	01-10-2003
		WO 0215314 A1	21-02-2002
		EP 1310007 A1	14-05-2003
		US 2003146094 A1	07-08-2003
DE 19850720 A	04-05-2000	DE 19850720 A1	04-05-2000
		AT 230163 T	15-01-2003
		AU 756379 B2	09-01-2003
		AU 1768900 A	22-05-2000
		CA 2348861 A1	11-05-2000
		WO 0026978 A2	11-05-2000
		DE 59903884 D1	30-01-2003
		EP 1145350 A2	17-10-2001