



(10) **DE 102 09 760 B4** 2013.03.28

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **102 09 760.7**
(22) Anmeldetag: **05.03.2002**
(43) Offenlegungstag: **19.09.2002**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **28.03.2013**

(51) Int Cl.: **G01N 27/409** (2006.01)
H01M 8/04 (2006.01)

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität:
09/801043 08.03.2001 US

(73) Patentinhaber:
**General Electric Canada Inc., Mississauga,
Ontario, CA**

(74) Vertreter:
Rüger und Kollegen, 73728, Esslingen, DE

(72) Erfinder:
**Babes Dornea, Elena, Pierrefonds, CA;
Beauchemin, Claude, Valleyfield, CA; Qin,
Renyan, Pierrefonds, CA**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

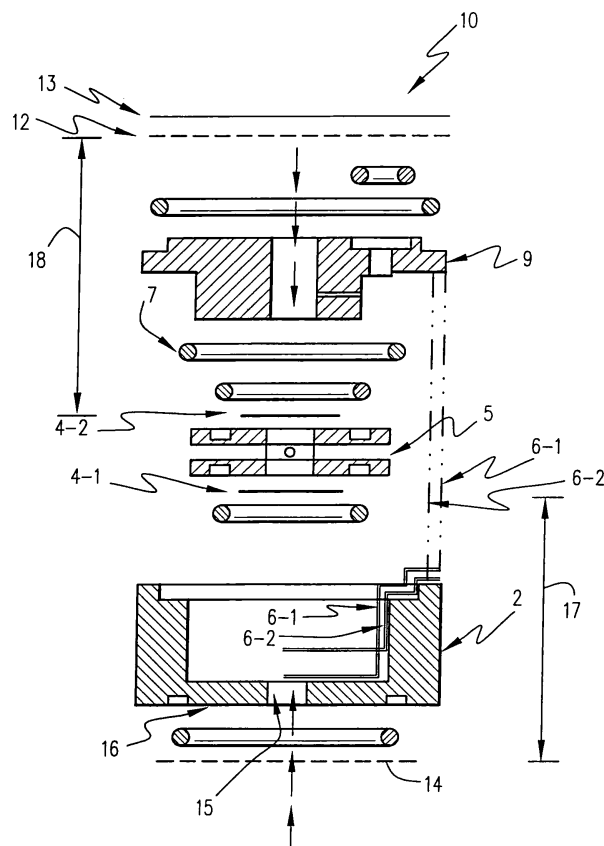
US	4 293 399	A
EP	0 909 951	A1

(54) Bezeichnung: **Mikro-Brennstoffzellen-Sensoreinrichtung und Verfahren zum Anpassen der
Sensoransprechzeit**

(57) Hauptanspruch: Mikro-Brennstoffzellensensor (10) zum Messen des Wasserstoff-Partialdruckes in einer Gasströmung, enthaltend:
ein Gehäuse (2),
ein Sensorelement, das eine erste und eine zweite Gasdiffusionselektrode (4-1, 4-2), die im Abstand zueinander angeordnet sind, aufweist und das in dem Gehäuse (2) angeordnet ist,
einen Brennstoffzellen-Abstandshalter (5) mit einem sauren Elektrolyten, der zwischen der ersten und der zweiten Elektrode angeordnet ist,
eine erste gasdurchlässige Membran (14) mit einer Dicke (L) und einer aktiven Oberfläche (A), die die erste Elektrode von der Gasströmung trennt, wobei die erste Membran durch eine Kammer (17) mit dem Volumen (V) im Abstand von der ersten Elektrode angeordnet ist,
eine zweite gasdurchlässige Membran (12), die die zweite Elektrode (4-2) von atmosphärischer Luft trennt, und
einen Lastwiderstand (37, (R)), der die erste und die zweite Elektrode verbindet, wobei eine Ansprechzeit (T) des Sensors bestimmt ist durch

$T = aR + b(VL)/A$, wobei "a" und "b" Konstanten

...



Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf einen Sensor zum Messen des Wasserstoffgehaltes in Gasströmungen.

[0002] Industrielle Verwendungen von Wasserstoff erfordern eine einfache und empfindliche Vorrichtung zum Erfassen von Wasserstoff-Leckagen und zum Messen von Wasserstoff-Konzentrationen. Bekannte Detektoren haben eine lange Ansprechzeit für Wasserstoff. Beispielsweise ist ein derartiger Detektor, der unter dem Handelsnamen Hydran vertrieben wird, primär auf die kontinuierliche Überwachung von sich langsam ändernden Wasserstoff-Konzentrationen gerichtet und hat eine Ansprechzeit in der Größenordnung von Minuten. Es sind in der Vergangenheit mehrere Versuche gemacht worden, die Ansprechzeit von Wasserstoff-Detektoren zu verbessern, aber ohne viel Erfolg.

[0003] US 4 293 399 A beschreibt eine Vorrichtung zum Feststellen und Messen der Konzentration von in einem Fluid gelöstem gasförmigem Wasserstoff, die eine Basis, ein mit einem Hohlraum versehenes Gehäuse, und eine Montageeinrichtung für Elektroden aufweist. Die Basis und das Gehäuse werden an dem Behälter befestigt, der das Fluid enthält, dessen Wasserstoffgehalt erfasst werden soll. Die Basis enthält einen durchgehenden Kanal und ist mit einem ähnlichen Kanal in dem Gehäuse verbunden. Zwischen der Basis und dem Gehäuse befindet sich eine polymere Membran. In der Montageeinheit, die entfernt in das Gehäuse einsetzbar ist, sind eine erste und eine zweite Elektrode und ein Elektrolyt vorgesehen. Die Montageeinheit enthält einen eimerförmigen Behälter, dessen Oberseite durch einen Deckel verschließbar ist. In dem Behälter sind drei einzelne Halterungselemente eingesetzt, die alle eine durchgehende zentrale Öffnung aufweisen. Die erste Elektrode ist zwischen einem ersten und einem zweiten Halterungselement montiert, und die zweite Elektrode ist zwischen dem zweiten und einem dritten Halterungselement derart montiert, dass die beiden Elektroden einen Zwischenraum in dem mittigen Kanal bilden. Dieser Zwischenraum ist mit dem Elektrolyten gefüllt, und ein Ende des Zwischenraums steht in Fluidverbindung mit der polymeren Membran, während das andere Ende in Verbindung mit einem sauerstoffhaltigen Gas steht. Somit führt der Durchgang von Wasserstoff durch die polymere Membran zu einer Oxidation des Wasserstoffs an der ersten Elektrode und einer Reduktion von Sauerstoff an der zweiten Elektrode, wodurch dazwischen ein Signal erzeugt wird, welches die Wasserstoffkonzentration in dem Fluid anzeigt.

[0004] EP 0 909 951 A1 beschreibt eine Vorrichtung und ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Gehalts von reinem und/oder gebundenem Was-

serstoff in wasserstoffhaltigen Gasgemischen, bspw. in ammoniak- oder kohlenwasserstoffhaltigen Gasatmosphären von Wärmebehandlungsöfen. Um auf schnellansprechende, einfache und kostengünstige Weise den Gehalt von Wasserstoff reproduzierbar auch bei hohen Temperaturen oberhalb von 500°C zu bestimmen, wird vorgeschlagen, dass Wasserstoff mittels einer permselektiven Membran aus dem Gasgemisch abgeschieden wird, dabei ein die Membran umströmender Gasstrom erzeugt wird, der Partialdruck des abgeschiedenen Wasserstoffs gemessen und als Maß für den Gehalt von Wasserstoff im Gasstrom herangezogen wird und die Strömungsgeschwindigkeit des Gasstroms entlang der Oberfläche der Membran von einer katalytischen Bildung zusätzlichen Wasserstoffs im Gasstrom verhindernden Höhe gewählt wird. Eine Vorrichtung zu diesem Zweck weist eine von einem Rohr konzentrisch umgebene, kapillarenförmige, permselektive Membran auf, die in axialer Richtung in einem zwischen ihrer äußeren Mantelfläche und der Innenfläche des Rohres gebildeten Ringspalt von einem Gasstrom umströmt ist, wobei der Innenraum der Membran an einen Drucksensor anschließbar ist.

[0005] Darüber hinaus haben bekannte Wasserstoff-Detektoren versagt, Charakteristiken zu berücksichtigen, die die Sensoransprechzeit beeinflussen. Somit besteht ein Bedarf für einen effizienten Sensor mit einer schnellen Ansprechzeit zum Analysieren des Wasserstoff-Gehalts und die Ermittlung des Wasserstoff-Partialdrucks in Gasströmungen.

[0006] Dementsprechend ist die vorliegende Erfindung auf eine Mikro-Brennstoffzellen-Sensoreinrichtung zum Messen von Wasserstoffgehalt und Wasserstoff-Partialdruck in einer Gasströmung gerichtet.

[0007] Gemäß der vorliegenden Erfindung, wie im Anspruch 1 definiert, ist ein Mikro-Brennstoffzellensensor zum Messen des Wasserstoff-Partialdruckes in einer Gasströmung, wobei der Sensor ein Gehäuse, ein Sensorelement mit einer ersten und einer zweiten Gasdiffusionselektrode, die im Abstand voneinander angeordnet sind, einen Brennstoffzellen-Abstandshalter mit einem sauren Elektrolyten, der zwischen der ersten und der zweiten Elektrode angeordnet ist, eine erste gasdurchlässige Membran mit der Dicke L und einer aktiven Oberfläche A, die die erste Elektrode von der Gasströmung durch eine Kammer mit dem Volumen V trennt, eine zweite gasdurchlässige Membran, die die zweite Elektrode von atmosphärischer Luft trennt, und einen Lastwiderstand R enthält, der die erste und die zweite Elektrode verbindet, wobei eine Ansprechzeit T des Sensors ermittelt wird gemäß $T = aR + b(VL)/A$, wobei "a" und "b" Konstanten sind.

[0008] Vorzugsweise hat die erste Membran eine größere Permeabilität gegenüber Wasserstoff und ei-

ne kleinere Permeabilität gegenüber Gasen mit Molekularabmessungen, die größer als diejenigen des Wasserstoffs sind. Die Sauerstoff-Durchdringungsrate durch die zweite Membran ist höher als die Wasserstoff-Durchdringungsrate durch die erste Membran, wodurch Sauerstoff, der an der zweiten Elektrode geliefert wird, stöchiometrischen Sauerstoff überschreitet, der für die Reaktion mit Wasserstoff erforderlich ist. Die erste und die zweite Elektrode sind über einen Lastwiderstand verbunden, um die Sensorausgangsgröße zu messen.

[0009] An der zweiten Elektrode gelieferter Sauerstoff wird vorzugsweise durch eine geeignete Wahl der zweiten Membran gesteuert. Die erste und zweite Membran sind vorzugsweise aus einem Polymermaterial hergestellt. Zwischen der ersten Elektrode und einer externen Gasströmung wird ein Gradient des Wasserstoff-Partialdruckes aufrecht erhalten. Die erste und zweite Elektrode sind vorzugsweise gleich.

[0010] Gemäß einer weiteren Ausführungsform ist ein Mikro-Brennstoffzellensensor in einem Brennstoffzellengehäuse angeordnet. Der Sensor enthält ein Sensorelement mit erster und zweiter Gasdiffusionselektrode, die im Abstand voneinander angeordnet sind. Ein Brennstoffzellen-Abstandshalter mit einem sauren Elektrolyt ist zwischen den zwei Elektroden angeordnet. Die erste Elektrode ist durch eine erste Kammer im Abstand von einer ersten gasdurchlässigen Membran angeordnet, wobei die erste Membran sich nahe an der Gehäusebasis befindet.

[0011] Eine zweite gasdurchlässige Membran ist gegenüber der ersten Membran und entfernt von der Gehäusebasis angeordnet. Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft wird der zweiten Gasdiffusionselektrode durch natürliche Diffusion durch die zweite gasdurchlässige Membran kontinuierlich zugeführt. Die zweite Elektrode ist durch eine zweite Kammer im Abstand von der zweiten Membran angeordnet. Die Sauerstoffmenge, die der zweiten Elektrode zugeführt wird, ist größer als die erforderliche Menge für eine stöchiometrische Reaktion mit dem Wasserstoff, der durch die erste Membran diffundiert ist.

[0012] Der Sensor ist in einem Sensorkörper angeordnet, der eine darin gebildete Kammer zur Aufnahme des Sensors aufweist. In dem Sensorkörper wird über eine Öffnung darin eine externe Gasströmung empfangen. Eine Sensorabdeckung mit einer Aussparung passt dichtend mit dem Sensorkörper zusammen, wobei die Aussparung in der Abdeckung sich in die Kammer in dem Sensorkörper öffnet.

[0013] Die Sensorabdeckung weist ferner ein Verbindungsstück auf zur Ausbildung einer elektrischen Verbindung mit dem Sensor und auch zum Erleichtern der Messung der Sensorausgangsgröße. Die

Sensorabdeckung enthält auch eine dritte gasdurchlässige Membran zum Zuführen von Sauerstoff durch natürliche Diffusion aus der atmosphärischen Luft. Sauerstoff, der durch die dritte Membran hindurch in dem Sensor diffundiert ist, tritt in den Sensor durch weitere Diffusion durch die zweite Membran ein. Überschüssiger Sauerstoff kann an der zweiten Elektrode durch eine geeignete Auswahl der zweiten und dritten Membran geliefert werden. Die erste Membran ist so gewählt, dass sie eine hohe Permeabilität für Wasserstoff und eine kleinere Permeabilität für Gase hat, die molekulare Dimensionen haben, die größer als diejenigen von Wasserstoff sind.

[0014] In seinem zusammengebauten Zustand tritt, wenn Wasserstoff aus einer Gasströmung selektiv durch die erste Membran hindurch in die erste Kammer diffundiert, die auf die erste Gasdiffusionselektrode gerichtet ist, eine elektrochemische Aufladung der ersten Elektrode bei einem Potential auf, das der Wasserstoff-Konzentration in der ersten Kammer entspricht, während das Potential der zweiten Elektrode unverändert bleibt. Die Potentialdifferenz, die zwischen der ersten und der zweiten Elektrode hervorgerufen wird, erzeugt einen Stromfluss, der durch Verbinden der ersten und zweiten Elektroden über einen Lastwiderstand gemessen wird. Der Strom, der als ein Spannungsabfall über dem Lastwiderstand gemessen wird, stellt die Ausgangsgröße des Mikro-Brennstoffzellensensors dar.

[0015] Die Erfindung wird nun mit weiteren Merkmalen und Vorteilen anhand der Beschreibung und Zeichnung von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

[0016] [Fig. 1](#) ist eine auseinander gezogene Schnittansicht von einer Mikro-Brennstoffzellen-Sensoreinrichtung;

[0017] [Fig. 2](#) ist eine Querschnittsansicht von einem Mikro-Brennstoffzellen-Sensorkörper mit einer Abdeckeinrichtung, wie sie in [Fig. 3](#) gezeigt ist, um den Mikro-Brennstoffzellen-Sensor gemäß [Fig. 1](#) aufzunehmen;

[0018] [Fig. 3](#) ist eine Querschnittsansicht von einer Abdeckeinrichtung des Mikro-Brennstoffzellen-Sensorkörpers gemäß [Fig. 2](#);

[0019] [Fig. 4](#) ist eine Querschnittsansicht von einem anderen Ausführungsbeispiel der Erfindung, wobei die erste gasdurchlässige Membran neben der ersten Gasdiffusionselektrode angeordnet ist;

[0020] [Fig. 5](#) zeigt eine Tabelle, die experimentelle und berechnete Ansprechzeiten von verschiedenen Wasserstoff-Sensoren einschließlich des Mikro-Brennstoffzellen-Sensors gemäß der Erfindung darstellt, der als Prototyp 2 bezeichnet ist.

[0021] In [Fig. 1](#) ist eine detaillierte Ansicht von einer Mikro-Brennstoffzellen-Sensoreinrichtung **10** zum Messen von Wasserstoff-Partialdruck in Gasströmungen dargestellt. Der Sensor **10** enthält ein Brennstoffzellengehäuse **2** mit einem Basisabschnitt **16** und einer Brennstoffzellenabdeckung **9**. In dem Basisabschnitt **16** ist eine Öffnung **15** gebildet, um die Diffusion von Wasserstoff aus einer externen Gasströmung in eine erste Kammer **17** zu erleichtern. Das Sensorelement des Sensors **10** enthält eine erste Elektrode **4-1**, die in dem Gehäuse **10** in Richtung auf den Basisabschnitt **16** angeordnet ist. Eine zweite Elektrode **4-2** ist gegenüber der ersten Elektrode **4-1** angeordnet, wobei ein Brennstoffzellen-Abstandshalter **5**, der einen sauren Elektrolyten aufweist, dazwischen angeordnet ist. Eine erste Membran **14** ist auf dem Basisabschnitt **16** angeordnet, um die erste Elektrode **4-1** von einer externen Gasströmung zu trennen. Die erste Membran **14** ist durch die erste Kammer **17** im Abstand von der ersten Elektrode **4-1** angeordnet. Eine zweite Membran **12** ist neben der Brennstoffzellenabdeckung **9** angeordnet und trennt die zweite Elektrode **4-2** von atmosphärischer Luft, die durch eine dritte gasdurchlässige Membran **34**, wie sie in [Fig. 3](#) dargestellt ist, in den Sensorkörper diffundiert. Die zweite Membran **12** ist durch eine zweite Kammer **18** im Abstand von der zweiten Elektrode **4-2** angeordnet. Die zweite Kammer **18** wird durch natürliche Diffusion aus der atmosphärischen Luft durch die zweite Membran **12** hindurch kontinuierlich mit Sauerstoff versorgt. Überschüssiger Sauerstoff kann an der zweiten Elektrode **4-2** durch eine geeignete Wahl der zweiten Membran **12** geliefert werden. Die zweite Membran **12** ist gewählt, um die zweite Elektrode **4-2** mit einer überschüssigen Sauerstoffmenge zu versorgen, als sie anderenfalls für eine stöchiometrische Reaktion mit diffundiertem Wasserstoff erforderlich wäre. Die Konzentrations-Polarisation der zweiten Elektrode **4-2** kann somit vermieden werden, wobei ein Sensor mit anodischer Steuerung realisiert wird. Sensorleiter **6-1** und **6-2** sind in dem Gehäuse **2** angeordnet, um mit der ersten und der zweiten Elektrode **4-1** bzw. **4-2** in Kontakt zu kommen. Die Ausgangsgröße des Sensors **10** wird zwischen den Sensorleitern **6-1** und **6-2** über einen Widerstand **37** gemessen, wie es in [Fig. 3](#) gezeigt ist.

[0022] Der Sensor **10**, wie er oben beschrieben ist, ist in der Lage, in einem Sensorkörper **20** angeordnet zu werden, wie es in [Fig. 2](#) dargestellt ist. Der Sensorkörper **20** enthält einen oberen Abschnitt **21** und einen unteren Basisabschnitt **23** mit einer darin ausgebildeten Öffnung **24**. Eine externe Gasströmung wird in dem Sensorkörper **20** durch eine Öffnung **25** aufgenommen, die zwischen den Öffnungen **24**, **26** gebildet ist. Eine Öffnung **22** in dem Sensorkörper **20** nimmt den Sensor **10** auf. Die Öffnung **15** steht mit der Öffnung **26** in Verbindung, die in der Öffnung **22** des Sensorkörpers **20** gebildet ist.

[0023] [Fig. 3](#) stellt ein Abdeckteil **30** zum luftdichten Abdecken des Sensorkörpers **20** dar. Das Abdeckteil **30** enthält einen Schlitz **31** mit einem oberen Ende **36** und einem unteren Ende **33**. Das Abdeckteil **30** deckt den Sensorkörper **20** dichtend ab, wie es in [Fig. 2](#) dargestellt ist. Das Abdeckteil **30** enthält ferner eine Ventilationsöffnung **35**, damit Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft in die zweite Kammer **18** des Sensors **10** durch den Schlitz **31** eintreten kann. Es kann wenigstens ein Befestigungsglied verwendet werden, um das Abdeckteil **30** an dem Sensorkörper **20** zu befestigen, wie es in [Fig. 2](#) dargestellt ist. Eine dritte gasdurchlässige Membran **34** trennt die Ventilationsöffnung **35** von der atmosphärischen Luft. Eine mit einem Loch versehene Abdeckplatte **40** liegt über der dritten Membran und schützt diese. Ein Verbindungsteil **38** mit einem Endabschnitt **41** ist luftdicht in dem oberen Abschnitt **36** von dem Schlitz **31** angeordnet. Das Verbindungsteil **38** weist einen Widerstand **37** auf, der nach außen in den oberen Abschnitt **36** von dem Schlitz **31** vorsteht. Die Sensorleiter **6-1** und **6-2**, die auf der einen Seite mit der ersten Elektrode **4-1** bzw. **4-2** verbunden sind, enden in dem Verbindungsteil **38**. Die Ausgangsgröße des Sensors **10** wird durch die Potentialdifferenz zwischen den Sensorleitern **6-1** und **6-2** über den Widerstand **37** dargestellt.

[0024] In seinem zusammengesetzten Zustand ist der Basisabschnitt **23** des Sensorkörpers **20** in der Lage, auf eine Gasströmung führenden Einrichtungen dicht befestigt zu werden, um den Wasserstoff geholt in der Gasströmung zu messen. In diesem Zustand ist der obere Abschnitt **21** des Sensorkörpers zur atmosphärischen Luft gerichtet. Somit wird die zweite Kammer **18**, die auf die zweite Elektrode **4-2** gerichtet ist, durch natürliche Diffusion aus der atmosphärischen Luft kontinuierlich mit Sauerstoff versorgt. Wasserstoffgas, das in der Gasströmung vorhanden ist, tritt in den Sensor durch die Öffnung **24** ein und diffundiert durch die erste Membran **14**, um in die erste Kammer **17** einzutreten und mit der ersten Elektrode **4-1** in Kontakt zu kommen. Die erste und die zweite Elektrode können einen Edelmetall-Elektrokatalysator und eine Graphitpapier- oder Kohlenstoffgewebeunterstützung haben. Da die erste Membran **14** so gewählt ist, dass sie eine hohe Permeabilität gegenüber Wasserstoff hat, aber weniger durchlässig ist gegenüber Gasen mit höheren Molekularabmessungen als Wasserstoff, ist der Sensor vorbereitet, um höchst selektiv für Wasserstoff zu sein.

[0025] Die selektive Diffusion von Wasserstoffgas aus einer Gasströmung durch die erste Membran **14** hindurch in die erste Kammer **17** hinein bewirkt eine elektrochemische Aufladung der ersten Elektrode **4-1** bei einem Potential, das der Wasserstoff-Konzentration in der ersten Kammer **17** entspricht, die auf die erste Elektrode **4-1** gerichtet ist, während das Potential an der zweiten Elektrode **4-2** un-

verändert bleibt. Die Potentialdifferenz, die zwischen der ersten und der zweiten Elektrode hervorgerufen wird, erzeugt einen Stromfluss, indem die Elektroden durch einen Widerstand **37** verbunden werden. Dieser Strom, der als ein Spannungsabfall über dem Widerstand **37** gemessen wird, stellt die Sensorausgangsgröße dar. In der dargestellten Konfiguration des Sensors ist die erste Membran **14** eine Diffusionssperre für die Linearität der Sensorausgangsgröße in Bezug auf Wasserstoff-Konzentration. Da die Wasserstoff-Konzentration an der ersten Elektrode **4-1** immer Null ist und da der Sensor **10** den Wasserstoff mit einer größeren Geschwindigkeit als der Durchdringungsgeschwindigkeit durch die erste Membran verbraucht, besteht, solange Wasserstoff in der Gasströmung vorhanden ist, ein Partialdruckgradient zwischen dem Äusseren und dem Inneren des Sensors und gestattet somit eine Diffusion von Wasserstoff in den Sensor.

[0026] In **Fig. 4** ist ein zweites Ausführungsbeispiel dargestellt, wobei Elemente, die mit dem Sensor gemäß **Fig. 1** gemeinsam sind, durch ähnliche Bezugszahlen bezeichnet sind, diesen aber ein Vorsatz "1" hinzugefügt ist. Hier ist die erste Membran **114** auf oder direkt neben der Oberfläche von der ersten Elektrode **14-1** angeordnet, um die Ansprechzeit des Sensors **110** zu verringern. Üblicherweise wird ein Sensor mit einer schnellen Ansprechzeit für die Analyse des Wasserstoffgehalts in Gasströmungen gewünscht. Indem die erste Membran **114** auf der Oberfläche der ersten Elektrode angeordnet wird, wird das Volumen (V) der ersten Kammer **17** modifiziert und somit die Ansprechzeit (T) des Sensors modifiziert. Andere Charakteristiken, die die Sensoransprechzeit beeinflussen, enthalten beispielsweise die Natur des Elektrokatalysators und des Elektrolyten, elektrische Parameterwerte für die Elemente, die in der Ersatzschaltung des Sensors verwendet sind, Innenwiderstand des Sensors und externer Lastwiderstand (R). Weiterhin ist die Geschwindigkeit der Wasserstoff-Durchlässigkeit durch die erste Membran **114** eine Funktion der Natur des Membranmaterials und ihrer Geometrie, der Membrandicke (L) und ihrer aktiven Oberfläche (A). Die Sensoransprechzeit (T) kann durch die folgende Gleichung angepasst werden:

$$T = aR + b(VL)/A, \text{ wobei "a" und "b" Konstanten sind} \quad (1)$$

[0027] Die in Gleichung (1) angegebenen Konstanten können unter gegebenen Bedingungen der den Sensor umgebenden Temperatur und dem Wasserstoffgehalt in einer gasförmigen Strömung ermittelt werden. In einem Ausführungsbeispiel werden bei einer Temperatur von 60°C mit 10% Wasserstoffgehalt in einer Stickstoffgasströmung mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 5 slpm, wobei der saure Elektrolyt Schwefelsäure aufweist und die erste Membran aus Teflon hergestellt ist, die Konstanten "a"

und "b" mit etwa 0,11 bzw. 40.000 ermittelt. Die Sensoransprechzeit (T) ist jedoch unabhängig von der Wasserstoffkonzentration und Strömungsgeschwindigkeit von Wasserstoff. Die Sensoransprechzeit (T) kann unter Verwendung der Werte der Konstanten wie folgt angenähert werden:

$$T = 0,11R + 4 \times 10^4(VL)/A \quad (2)$$

[0028] Die oben angegebene Gleichung 2 kann verwendet werden, um die Sensoransprechzeit (T) für die Sensorparameter innerhalb der folgenden Bereiche anzunähern:

V: 0,01 bis 1,2 cm³; L: 10⁻³ bis 5 × 10⁻³ cm; A: 0,2 bis 5 cm².

[0029] In **Fig. 5** ist eine Tabelle gezeigt, die die experimentellen und berechneten Ansprechzeiten von verschiedenen Wasserstoffsensoren darstellt, wobei in der Tabelle der erfindungsgemäße Mikro-Brennstoffzellen-Sensor als Prototyp 2 bezeichnet ist. Wie aus der Tabelle deutlich hervorgeht, beträgt die Ansprechzeit des erfindungsgemäßen Sensors etwa sieben Sekunden im Vergleich zu der Ansprechzeit von einem bekannten Hydran-Sensor, die etwa 100 Sekunden beträgt. Somit ist die Ansprechzeit des erfindungsgemäßen Sensors signifikant klein im Vergleich zu bekannten Wasserstoffsensoren und somit wird ein deutlicher Vorteil beim Analysieren des Wasserstoffgehaltes in Gasströmungen erreicht.

Patentansprüche

1. Mikro-Brennstoffzellensensor (**10**) zum Messen des Wasserstoff-Partialdruckes in einer Gasströmung, enthaltend:
ein Gehäuse (**2**),
ein Sensorelement, das eine erste und eine zweite Gasdiffusionselektrode (**4-1**, **4-2**), die im Abstand zueinander angeordnet sind, aufweist und das in dem Gehäuse (**2**) angeordnet ist,
einen Brennstoffzellen-Abstandshalter (**5**) mit einem sauren Elektrolyten, der zwischen der ersten und der zweiten Elektrode angeordnet ist,
eine erste gasdurchlässige Membran (**14**) mit einer Dicke (L) und einer aktiven Oberfläche (A), die die erste Elektrode von der Gasströmung trennt, wobei die erste Membran durch eine Kammer (**17**) mit dem Volumen (V) im Abstand von der ersten Elektrode angeordnet ist,
eine zweite gasdurchlässige Membran (**12**), die die zweite Elektrode (**4-2**) von atmosphärischer Luft trennt, und
einen Lastwiderstand (**37**, (R)), der die erste und die zweite Elektrode verbindet, wobei eine Ansprechzeit (T) des Sensors bestimmt ist durch

$T = aR + b(VL)/A$, wobei "a" und "b" Konstanten sind.

2. Sensor nach Anspruch 1, wobei die erste Membran (**14**) eine höhere Permeabilität für Wasserstoff und eine kleinere Permeabilität für Gase mit Molekularabmessungen, die größer als diejenigen von Wasserstoff sind, aufweist.

Durchlässigkeit für Gase mit Molekularabmessungen hat, die größer als diejenigen von Wasserstoff sind.

Es folgen 5 Blatt Zeichnungen

3. Sensor nach Anspruch 2, wobei die Durchdringungsgeschwindigkeit von Sauerstoff durch die zweite Membran (**12**) hindurch größer ist als die Durchdringungsgeschwindigkeit von Wasserstoff durch die erste Membran, wodurch an der zweiten Elektrode gelieferter Sauerstoff stöchiometrischen Sauerstoff, der für die Reaktion mit Wasserstoff nötig ist, übersteigt.

4. Sensor nach Anspruch 3, wobei der an der zweiten Elektrode (**4-2**) gelieferte Sauerstoff durch eine geeignete Wahl der zweiten Membran (**12**) gesteuert wird.

5. Sensor nach Anspruch 4, wobei die erste und die zweite Membran (**14**, **12**) aus einem Polymermaterial hergestellt sind.

6. Sensor nach Anspruch 4, wobei ein Wasserstoff-Partialdruckgradient zwischen der ersten Elektrode (**4-1**) und einer externen Gasströmung aufrechterhalten wird.

7. Sensor nach Anspruch 3, wobei die erste und die zweite Elektrode gleich sind.

8. Sensor nach Anspruch 1, der ferner ein Gehäuse (**20**), in dem der Sensor (**10**) angeordnet ist, und ein Abdeckteil (**30**) enthält.

9. Sensor nach Anspruch 8, wobei das Abdeckteil (**30**) enthält:
ein Verbindungsstück (**38**) zur Ausbildung einer elektrischen Verbindung mit dem Sensor und
eine dritte gasdurchlässige Membran (**34**), die in dem Abdeckteil (**30**) oder dem Gehäuse (**20**) zur Aufnahme von atmosphärischer Luft angeordnet ist.

10. Sensor nach Anspruch 9, wobei Mittel zum dichtenden Befestigen des Gehäuses (**20**) an einer Gasströmung führenden Vorrichtung vorgesehen sind.

11. Sensor nach Anspruch 9, wobei ein Raum (**18**) zwischen der zweiten Elektrode und der zweiten Membran durch natürliche Diffusion aus atmosphärischer Luft mit Sauerstoff versorgt wird.

12. Sensor nach Anspruch 11, wobei die erste Membran (**14**) so gewählt ist, dass sie eine höhere Durchlässigkeit für Wasserstoff und eine kleinere

Anhängende Zeichnungen

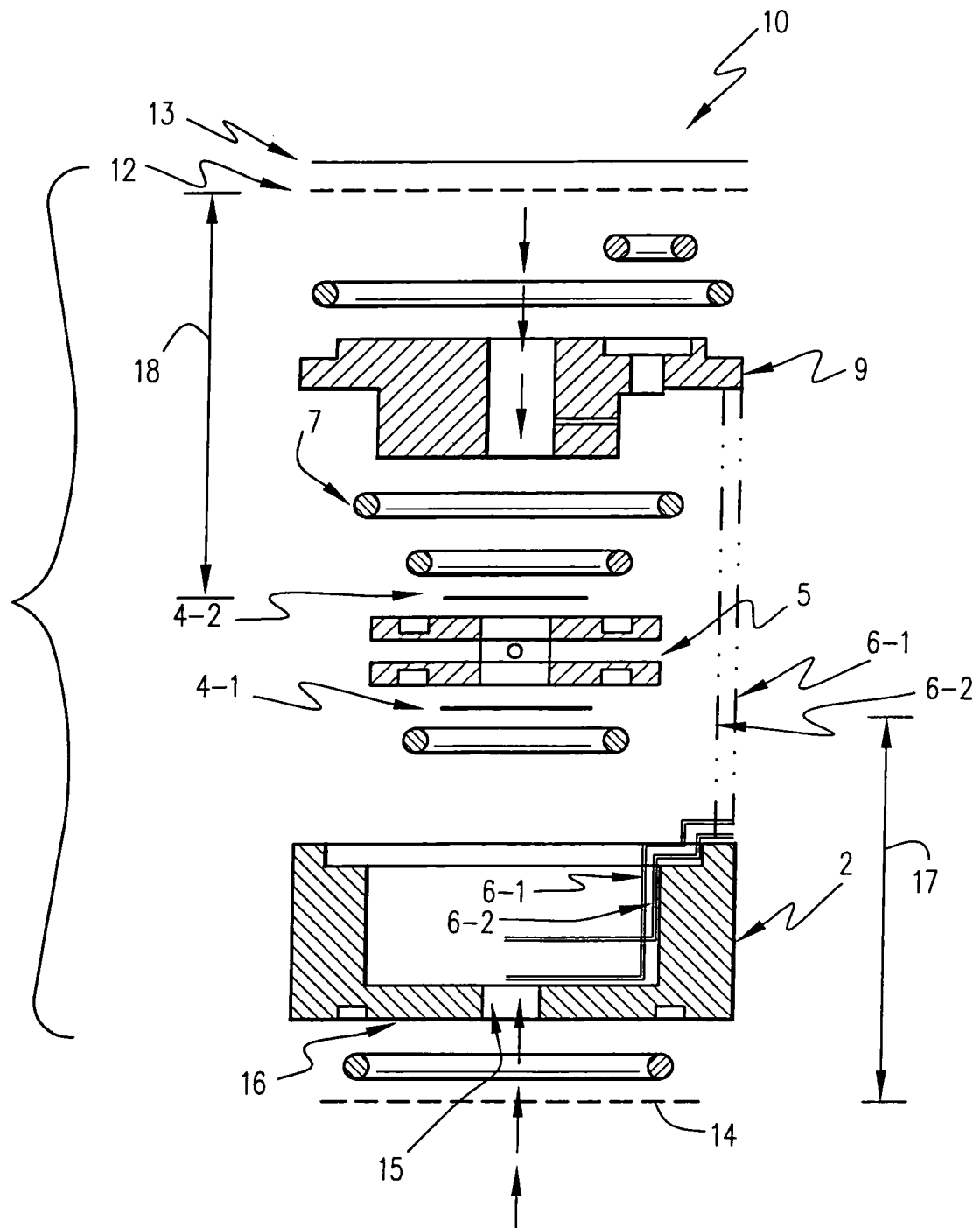


Fig. 1

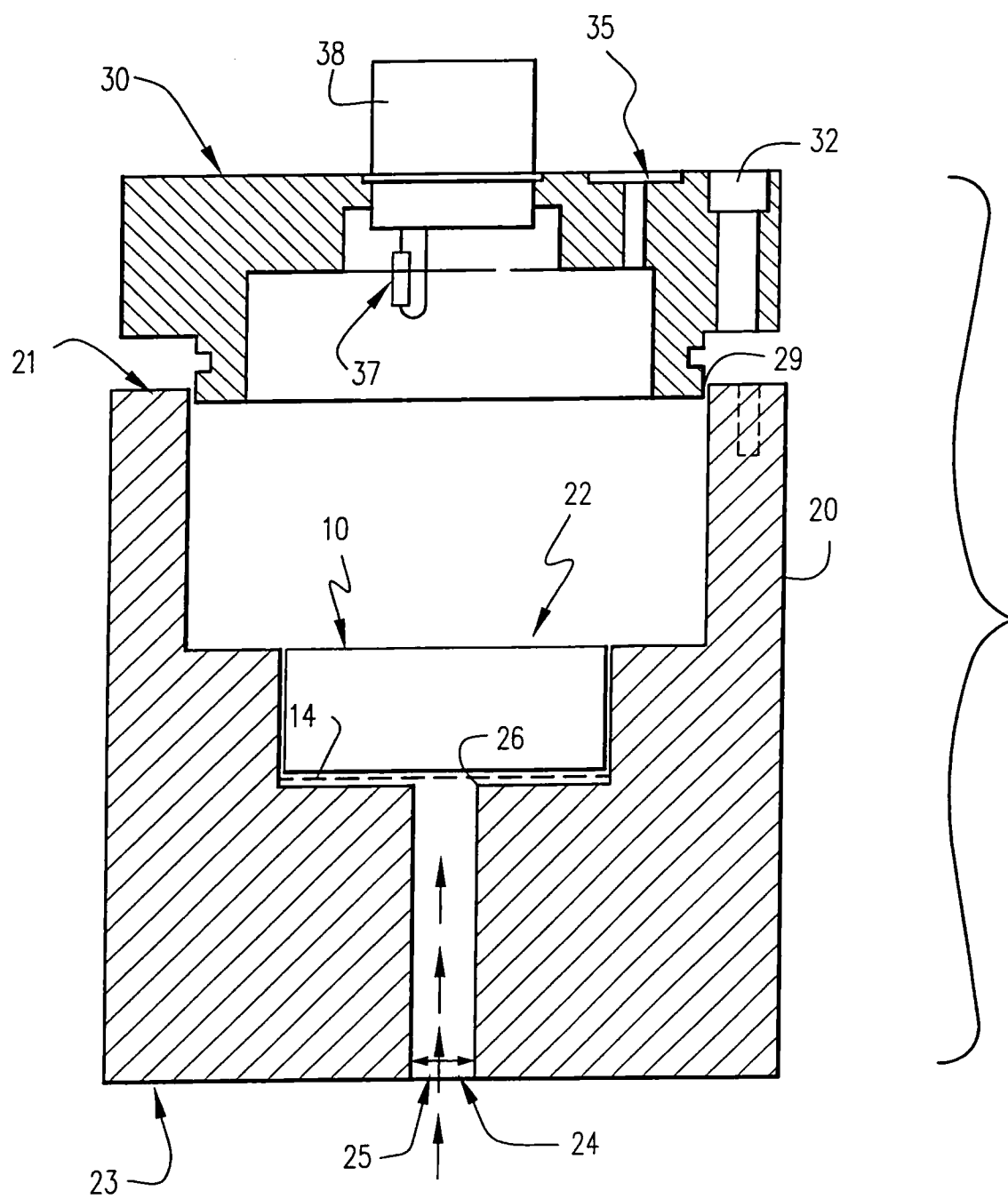


Fig. 2

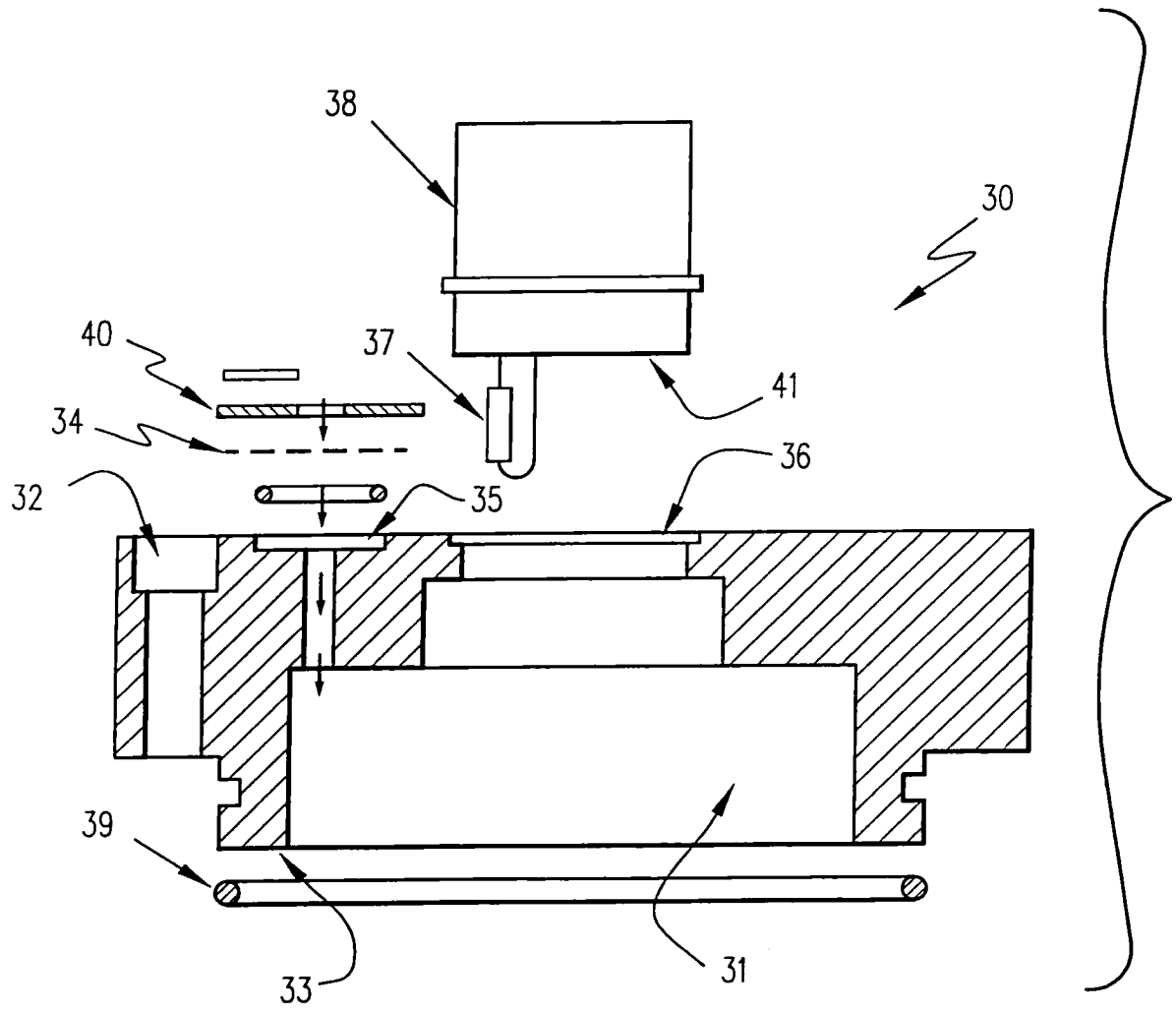


Fig. 3

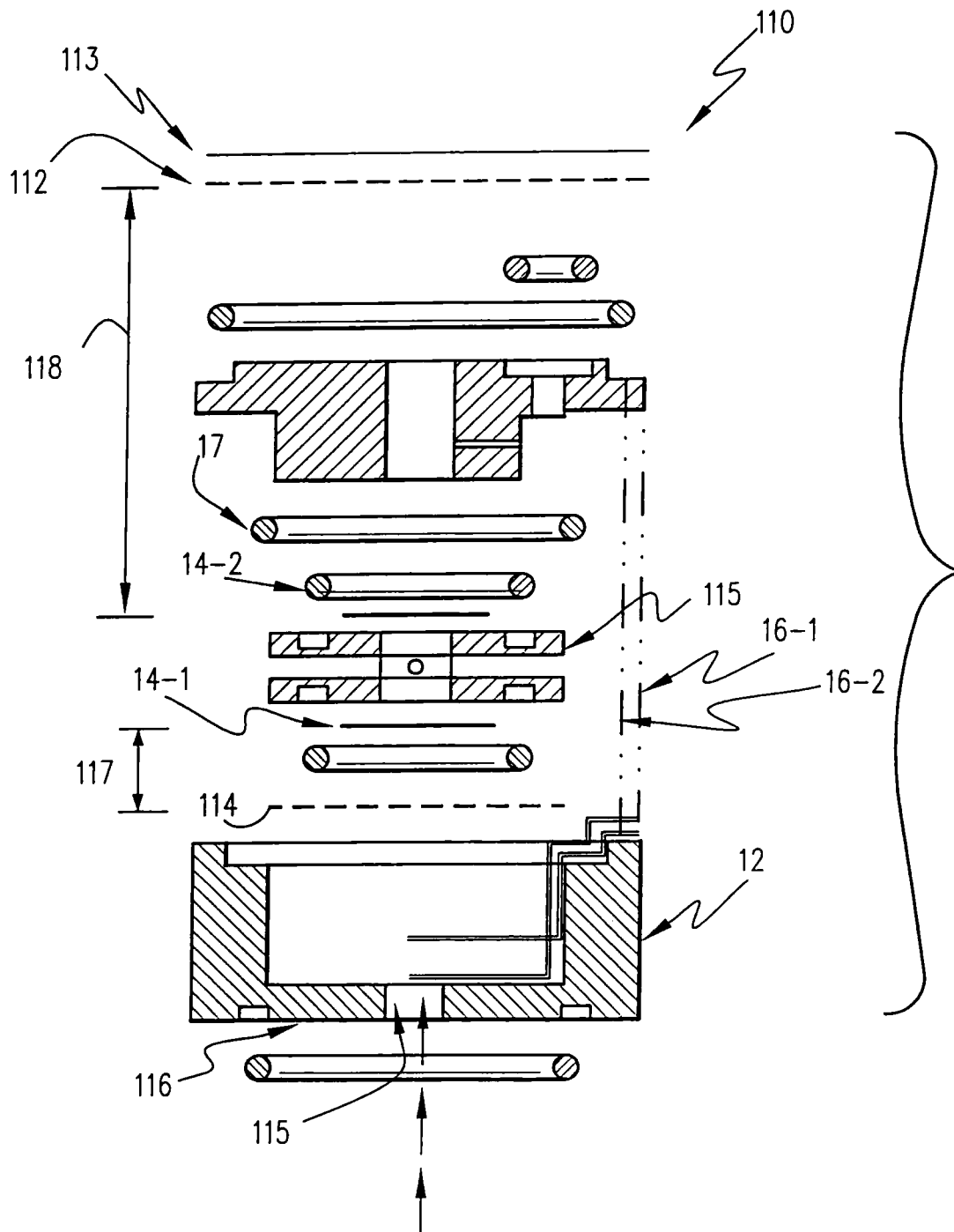


Fig. 4

Sensor- Identifikation	$T_{exp.}$ sec	$R_{ext.}$ ohm	V cm^3	L cm^2	A cm^2	$T_{ber.}$ sec
Hydran	100	500	1,2	$5,00E-03$	5	103
Prototyp 2	7	50	0,01	$5,00E-03$	2,27	6,4
<u>Prototyp 2</u> (Verh.) Hydran	0,07	0,1	0,008	1	0,45	0,06

Fig. 5