

Schlussbericht

zu dem IGF-Vorhaben

***Maßnahmen zur Erhöhung der Lebensdauer von Hochtemperatur-PEM-Brennstoffzellen
unter schadstoffbelasteter Luft***

der Forschungsstelle(n)

Zentrum für BrennstoffzellenTechnik ZBT GmbH

Das IGF-Vorhaben Nr. 17947 N der Forschungsvereinigung IUTA e.V. wurde über die



im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Duisburg, Mai 2016

Ort, Datum

Dr. Peter Beckhaus

Name und Unterschrift des/der Projektleiter(s)
an der/den Forschungsstelle(n)

Maßnahmen zur Erhöhung der Lebensdauer von Hochtemperatur-PEM-Brennstoffzellen unter schadstoffbelasteter Luft

Fördergeber	Bundesministerium für Wirtschaft und Energie
Förderkennzeichen	17947 N
ZBT Projektnummer	31401
Berichtsart	Abschlussbericht
Projektlaufzeit	01.01.2014 bis 31.03.2016
Projektleiter	Dr. Peter Beckhaus
Wissenschaftliche Bearbeitung	Dipl.-Ing. Ulrich Misz

Gefördert durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des deutschen Bundestags. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor. Duisburg, im Juni 2016.

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages



0 Inhaltsverzeichnis

0	Inhaltsverzeichnis	1
1	Zusammenfassung	2
2	Einleitung	3
2.1	Projektidee und Zielsetzung	3
2.2	Stand der Forschung	4
2.2.1	Unterschiede zwischen HT- und NT-PEMBZ	4
2.2.2	Schadgasuntersuchungen bei der HT-PEMBZ	6
2.2.3	Aktuelle Schadgaskonzentrationen in der Umgebungsluft	8
2.3	Arbeitsplan	10
3	Durchführung und Ergebnisdarstellung	12
3.1	AP1: Grundlagenuntersuchungen zum Einfluss von Schadgasen auf der Kathodenseite von HT-PEM-BZ	12
3.1.1	Aufbau des Teststandes und Auswahl der Versuchsbedingungen	13
3.1.2	Versuchsdurchführungen mit SO ₂	15
3.1.3	Versuchsdurchführungen mit NH ₃	19
3.1.4	Versuchsdurchführungen mit NO	23
3.1.5	Versuchsdurchführungen mit NO ₂	27
3.1.6	Versuchsdurchführungen mit C ₂ H ₆	29
3.2	AP2: Grundlagenuntersuchungen zum Einfluss von Salzaerosolen auf der Kathodenseite von HT-PEMBZ	30
3.3	AP3: Grenzwertbestimmung und Reversibilitätpotential von HT-PEMBZ ..	36
3.3.1	Regenerierung nach Kontaminierung mit SO ₂	36
3.3.2	Regenerierung nach Kontaminierung mit NH ₃	37
3.3.3	Regenerierung nach Kontaminierung mit NO	37
3.3.4	Regenerierung nach Kontaminierung mit NO ₂	39
3.4	AP5: Regenerationsmöglichkeiten über Betriebszustände	41
3.5	AP4 und AP6: Filteruntersuchungen und Paralleluntersuchungen an zwei Singlestacks	45
4	Erreichte Ergebnisse und Gegenüberstellung zu den avisierten Zielen	51
4.1	Verwendung der Zuwendung	51
4.2	Notwendigkeit der Arbeiten	52
5	Nutzen und wirtschaftliche Bedeutung für KMU	53
6	Ergebnistransfer und Veröffentlichungen	54
7	Abbildungsverzeichnis	55
8	Literaturverzeichnis	57

1 Zusammenfassung

Im Rahmen des Projektes „Maßnahmen zur Erhöhung der Lebensdauer von Hochtemperatur-PEM-Brennstoffzellen unter schadstoffbelasteter Luft“ wurde der Einfluss von Luftschadgasen und Salzpartikeln auf die Hochtemperatur-PEM-Brennstoffzelle (HT-PEMBZ) untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass bei nahezu allen Schadgasen ein negativer Einfluss auf die HT-PEMBZ zu erwarten ist. Elektrochemische Impedanz-Messungen gaben einen ersten Aufschluss über den Schädigungsmechanismus des jeweiligen Schadgases in der Brennstoffzelle. Der Verlauf der Zellspannung und die Impedanz-Messungen während der Kontaminierung der HT-PEMBZ wiesen darauf hin, dass es im Vergleich zur Niedertemperatur-PEM-Brennstoffzelle deutliche Unterschiede beim Schädigungsverhalten durch identische Schadgase gibt. Bekannte Ergebnisse der NT-PEMBZ konnten somit nicht auf HT-PEM Technologie übertragen werden. Dies war insbesondere bei Stickoxiden (NO_x) auffällig. Nach Kontaminierung durch NO_x konnte die Zelle mit vollständig Schadgas freier Luft zwar wieder nahezu vollständig regeneriert werden. Die Regenerierung dauerte aber bis zu 4 Wochen, was in der Praxis nicht akzeptabel ist.

Neben Analysen zum Schädigungsverhalten und der anschließenden Regenerierung wurden Reinigungsstrategien geplant und angewendet. In den meisten Fällen war allerdings eine beschleunigte Regenerierung bei den angewandten Methoden nicht möglich. Dieses Ergebnis zeigt die Notwendigkeit, den Schädigungsmechanismus noch intensiver zu untersuchen und weitere Analytik zu implementieren, um alternative Maßnahmen zur Lebensdauererhöhung der HT-PEMBZ zu finden.

Angesichts der langen Versuchslaufzeiten konnten gegen Ende des Projektes nur vereinzelt Messungen mit Filtern durchgeführt werden. Die Ergebnisse waren aber vielversprechend und zeigten, dass ein Kathodenluftfilter in der Lage ist, Schadgase zu filtern und somit die Standzeit der HT-PEMBZ zu verlängern. Gezielte Auslegungen von Filtern und Filtersystemen wurden noch nicht vorgenommen.

Die grundlegenden Forschungsziele wurden erreicht. Dennoch sind innerhalb des Projektes weitere Fragestellungen in anregenden Diskussionen mit der Industrie aufgetreten. Es sind noch nicht alle Phänomene verstanden, so dass weitere Analytik und eine Verfeinerung der Messungen vorgeschlagen wurde. Zudem scheint bei Kontaminierung der Kathode vereinzelt auch gleichzeitig ein Einfluss auf der Anode vorhanden zu sein. Daher könnte es Unterschiede beim Verhalten des Stacks während der Kontaminierung geben, wenn die Beaufschlagung der Anode nicht mit reinem Wasserstoff, sondern realitätsnah mit Reformatgas und somit auch einem gewissen Feuchteanteil in der Brennstoffzelle erfolgt.

Aufgrund der Komplexität des Themas und dem unterschiedlichen Verhalten der HT-PEMBZ im Vergleich der NT-PEMBZ unter Schadgaseinfluss wird daher angeregt, ein Nachfolgeprojekt zu beantragen.

2 Einleitung

Der folgende Abschnitt beschreibt in Kurzform neben der Projektidee und der Zielsetzung auch den aktuellen Stand der Forschung und gibt einen Überblick über den Arbeitsplan innerhalb des Projektes. Dabei dient die Zusammenfassung der einzelnen Arbeitspakete einer besseren Übersichtlichkeit.

2.1 Projektidee und Zielsetzung

Die Brennstoffzellentechnik erlebt durch die initiierte Energiewende einen neuen Aufschwung, da sich für nahezu CO₂-freie Strom- und Wärmeerzeugungstechnologien ein großes Marktpotential erschließt, insbesondere für dezentrale Stromversorgungsaggregate und Heizungsanlagen. Im Vergleich zur NT-PEMBZ ist die HT-PEM Technologie ein noch ziemlich neues Forschungsfeld, welches allerdings insbesondere im stationären Bereich ein hohes Potential besitzt.

Ähnlich wie bei der NT-PEMBZ rückt durch den breiten Anwendungsbereich auch die Auswirkung von externen Luftschadstoffen auf die HT-PEM-Systeme immer mehr in den Vordergrund. Je nach Einsatzort ändert sich die Qualität der angesaugten Umgebungsluft. KWK-Anlagen werden u.a. auch in Ballungsgebieten betrieben. Dort ist die angesaugte Luft belastet mit NO_x, SO₂, O₃ sowie Kohlenwasserstoffen. Zusätzlich kann die Systemstruktur zur Einbringung von Schadstoffen in den HT-PEM-Stack führen. Bei Campingplätzen in ländlicher Umgebung kann eine erhöhte Ammoniakkonzentration (NH₃) aufgrund landwirtschaftlicher Aktivitäten, insbesondere Freiland-Tierhaltung, vorliegen, die zur Leistungsminderung oder Schädigung des Stacks führen könnte. Außerdem ist eine Belastung durch die für Campingplätze üblichen Feuerstellen und Propan basierten Energieversorgungseinheiten denkbar.

Werden HT-PEM-Systeme z.B. zur Versorgung von dezentralen Schaltstellen, Verkehrsleitsystemen, Kameras in Verkehrs- und Sicherheitstechnik bis hin zu Mess- und Frühwarnsensoren verwendet, so fallen insbesondere in diesen verkehrsbelasteten Gebieten erhöhte Schadgaskonzentrationen an. Diese können z.B. direkt an Baustellen oder in Tunneln mehrere ppm betragen.

Daher müssen für das Erreichen akzeptabler Standzeiten bei gleichzeitiger Kostenreduzierung alle negativen externen Einflüsse auf die HT-PEMBZ möglichst verhindert und zusätzlich auch betriebliche Maßnahmen ergriffen werden, um schädigende Auswirkungen zu minimieren. Die Kenntnis über Schädigungsmechanismen der auftretenden Schadstoffe und somit die Basis für einen zuverlässigen Betrieb unabhängig von externen Einflüssen durch Anwendung schadstoffabhängiger Regenerierungszyklen im laufenden Betrieb sowie gezielte Auslegung ortsangepasster, preisgünstiger Filterelemente war bisher in der HT-PEM Technologie nicht fundiert vorhanden. Je nach Einsatzort der HT-PEM-Systeme können durch externe Schadstoffe Problemstellungen auftreten:

- Abnahme der Protonenleitfähigkeit durch Wechselwirkung der Phosphorsäure mit externen Fremdstoffen bzw. -gasen
- Schädigung des Polybenzimidazol (PBI) in der Membran

- Vergiftung der Katalysatorflächen
- Blockierung von Gaskanälen durch Salzaerosole
- Veränderung von Kinetik und thermodynamischen Gleichgewichten im Stack

Aus diesem Grund adressierten die in den Markt drängenden KMU vermehrt Schadgas-thematiken auch bei HT-PEM-Systemen und haben deswegen dieses Branchen übergreifend zu lösende Thema über die VDMA AG BZ als Vorhaben der IGF vorgeschlagen. Im Rahmen der Markteinführung war die Bearbeitung des komplexen Themas zeitlich und finanziell durch die Unternehmen nicht zu lösen. Aufgrund der großen Unterschiede zwischen NT- und HT-PEM konnten durchgeführte Schadgasuntersuchungen aus dem NT-Bereich nicht oder nur begrenzt auf die HT-PEMBZ übertragen werden.

Somit war das Ziel des Forschungsvorhabens die Lebensdauer von HT-PEM-Systemen zum einen durch Integration von ortsabhängig ausgelegten und somit kostengünstigen Filterelementen für den Kathodeneinlass und zum anderen durch Regenerierung von luftseitigen Schädigungseinflüssen mittels gezielter Reinigungszyklen im laufenden Systembetrieb zu erhöhen. Dadurch wäre ein wichtiger Schritt hinsichtlich der Robustheit bzw. Unabhängigkeit der Systeme von externen Einflüssen gegeben. Dies führt sowohl zu zuverlässigeren Aussagen über die Laufzeit der Systeme unabhängig vom Einsatzort als auch zur Preisreduzierung aufgrund der verlängerten Lebensdauer. Die Gesamtenergieausbeute über die Lebensdauer kann somit gesteigert werden.

2.2 Stand der Forschung

Um tieferes Verständnis für den Einfluss von Luftschadstoffen auf die HT-PEMBZ zu bekommen, wird zunächst der Unterschied zwischen der HT- und der NT-PEM Technologie deutlich herausgestellt. Anschließend folgt ein Überblick über den Stand der Technik zum Einfluss von Schadgasen auf die HT-PEMBZ. Abschließend stellt eine Tabelle die aktuell auftretenden Schadgaskonzentrationen in belasteter Luft übersichtlich dar.

2.2.1 Unterschiede zwischen HT- und NT-PEMBZ

Der schematische Aufbau und die elektrochemische Reaktion sind bei beiden PEM-Zelltypen (HT und NT) identisch. In einer Brennstoffzelle erfolgt eine kontrollierte elektrochemische Oxidation von Wasserstoff bzw. wasserstoffreichem Reformatgas mit Sauerstoff oder Luft. Die Reaktion ist exotherm, so dass zusätzlich zur Stromproduktion auch nutzbare Abwärme entsteht. Die Oxidation des Wasserstoffs und die Reduktion des Sauerstoffs sind durch einen Elektrolyten räumlich voneinander getrennt. Durch diese Trennung der Gasräume werden die Elektronen über einen externen Stromkreis von Anode zur Kathode geleitet. Auf diese Weise kann ein Teil der im Wasserstoff gespeicherten chemischen Energie als elektrische Energie genutzt werden. Der Ladungsausgleich erfolgt durch einen Protonentransport durch den Elektrolyten. Auf beiden Seiten der Membran sind Elektroden mit einem Katalysator aufgebracht. Als Katalysator dienen fein verteilte Edelmetalle auf einem Kohlenstoffträger, meist Platin auf der Kathodenseite und Platin/Ruthenium auf der Anodenseite. Zusätzlich ist auf beiden Seiten der Membran Elektroden Einheit (MEA) eine Gasdiffusionslage (GDL) aufgeschichtet. Die poröse und gasdurchlässige GDL besteht

häufig aus einem Graphitfasergewebe und sorgt für eine homogene Gasverteilung über die aktive Fläche sowie einen Abtransport von Wasser(dampf).

Der bedeutendste Unterschied zwischen einer HT-PEMBZ und einer NT-PEMBZ liegt in der Wahl des Elektrolyten und der Anwesenheit von Phosphorsäure im HT-Stack. NT-PEMBZ nutzen als Elektrolyt eine protonenleitende Polymermembran. Stand der Technik ist der Einsatz von Nafion®-Membranen. Dabei handelt es sich um ein perfluoriertes und sulfoniertes Polymer. Protonenleitfähig wird dies nur bei der Anwesenheit von Wasser. Dadurch ist die Betriebstemperatur begrenzt auf Werte < 100°C. Demgegenüber steht die HT-PEMBZ, die bis zu einer Betriebstemperatur von 180°C betrieben werden kann, da die verwendete Membran meist auf Basis von Polybenzimidazol (PBI) auch in Abwesenheit von Wasser eine hohe Leitfähigkeit besitzt [1]. PBI ist ein aromatisches Polyamid mit sehr hohem Schmelzpunkt. Es wurde ursprünglich Ende der 1950er Jahre bei Forschungsarbeiten für die U.S. Air Force synthetisiert. In den 1960er Jahren entwickelten NASA und die U.S. Air Force das Material aufgrund seiner thermischen und oxidativen Stabilität weiter, um es in Raumfahrt und für militärische Zwecke einzusetzen. Schon kurz nach der Markteinführung 1983 wurde PBI als Oberstoff für Feuerwehranzüge und für Schutzhauben verwendet [2]. Die Leitfähigkeit wird durch Dotierung des Polymers mit Phosphorsäure erzielt [3]. Abbildung 1 zeigt den Mechanismus der Protonenleitfähigkeit bei einer HT-PEMBZ.

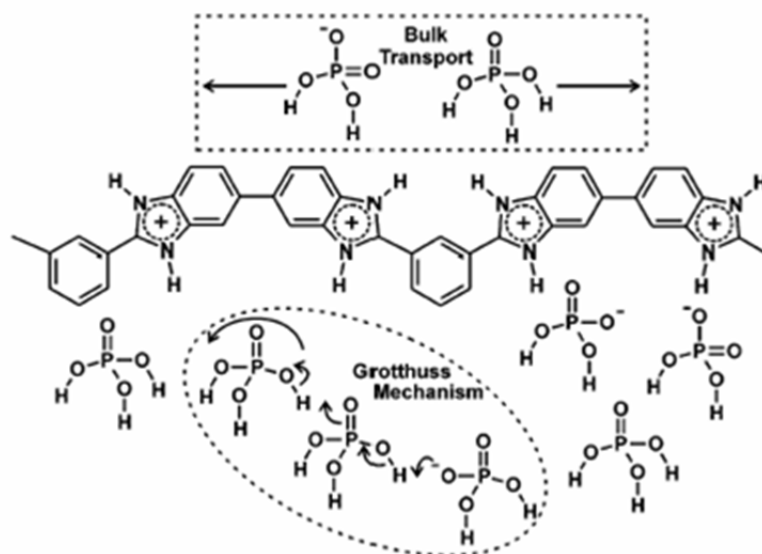


Abbildung 1: Schematische Darstellung des Protonentransfers in einer phosphorsäure-dotierten PBI-Membran

Für die Protonenleitfähigkeit von Polyazolen ist die Anwesenheit von Wasser nicht erforderlich. Der Protonentransport erfolgt nach dem Grotthuss-Mechanismus [4]. Weiterhin sind die PBI-basierten Membranen temperaturfest bis weit über 200°C. Auch in der Elektrode ist Phosphorsäure als Elektrolyt vorhanden. Hier ist die Säure hauptsächlich durch Kapillarkräfte fixiert. Damit ist sie in der Elektrode mobil, was vermuten lässt, dass ein Teil davon durch kondensiertes Produktwasser ausgetragen werden kann. Problematisch kann

somit auch die Reaktion der Phosphorsäure mit eingebrachten basischen Schadgasen werden, insbesondere mit Ammoniak.

Eine Brennstoffzelle funktioniert nicht autark. Sie benötigt eine mehr oder weniger komplexe Systemumgebung, die u.a. für die Zu- und Abfuhr der Reaktionsgase (H_2 und Luft), die Befeuchtung und die Regelung/Steuerung der BZ sorgt. Bei der HT-PEMBZ muss keine externe Befeuchtung erfolgen, da in dieser, wie zuvor erwähnt, meist Membranen aus PBI eingesetzt werden.

Ein weiterer Vorteil der HT-PEMBZ ist die erhöhte Toleranz gegenüber Kohlenmonoxid und Schwefelkomponenten auf der Anodenseite aufgrund der hohen Betriebstemperaturen ($160 - 180\text{ °C}$) [5]. Je nach Anwendung können somit Erdgas oder Flüssiggase als Brennstoffe eingesetzt werden, die ohne eine aufwendige Feinreinigung zur CO-Entfernung nach der Reformierung auf die Zelle geleitet werden können. So entfallen bei der HT-PEMBZ nicht nur das Wassermanagement und die Feinreinigungsstufe im Reformatprozess, es steht auch die Abwärme auf einem hohen Nutztemperaturniveau zur Verfügung. Dies führt wiederum zu einer Verkleinerung von Wärmeaustauschflächen. Im Vergleich zur NT-PEMBZ ist die HT-PEMBZ allerdings nicht so zyklenfest und benötigt auch eine längere Startphase.

2.2.2 Schadgasuntersuchungen bei der HT-PEMBZ

Bisher wurden bei der HT-PEMBZ Schadgasuntersuchungen nur auf der Anodenseite durchgeführt. Auch während der Projektbearbeitung konnten keine neuen Literaturquellen zu Schadgasuntersuchungen auf der Kathodenseite recherchiert werden. Bei der Weiterentwicklung von HT-PEMBZ wurde in den vergangenen Jahren besonders der Einfluss von im Reformatgas auftretenden Schadkomponenten auf die Brennstoffzelle untersucht. Daher lag der Fokus auf der Anode. Die HT-PEMBZ hat aufgrund des Betriebes auf hohem Temperaturniveau ($160\text{ °C} - 180\text{ °C}$) den großen Vorteil, dass sie vergleichsweise unempfindlich gegenüber Kohlenmonoxid ist. Kohlenmonoxid verbleibt mit einer Konzentration von bis zu 1 % nach der Reformierung von Erdgas oder LPG als Bestandteil des wasserstoffreichen Gases, wenn auf eine kostspielige Feinreinigung verzichtet wird. Im Vergleich zur NT-PEMBZ ist diese hohe CO-Konzentration für die HT-PEMBZ unproblematisch. Es wurden bereits zahlreiche Untersuchungen mit CO in unterschiedlichen Konzentrationen durchgeführt. Dabei hat sich gezeigt, dass der Spannungsverlust durch CO stark abhängig von der Temperatur ist. Bei Temperaturen $> 160\text{ °C}$ liegt der Spannungsverlust, abhängig von der Stromdichte, bei unter 20 mV pro Zelle. Wird die Temperatur bis auf 130 °C verringert, so ergeben sich bei 1 % CO im Anodengas allerdings Spannungsverluste bis zu 500 mV [6].

Zusätzlich wurden Untersuchungen mit Schwefelkomponenten und Ammoniak durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, dass H_2S -Konzentrationen kleiner 20 ppm auf der Anode unproblematisch zu sein scheinen. Ergebnisse zur Frage, ob eine Akkumulierung der Schwefelkomponenten am Katalysator zu verstärkter Langzeitdegradation führt, sind bisher nicht bekannt. Auch die Kombination von H_2S und CO im Anodengas wirkt sich ab einer gewissen Grenze im ppm-Bereich deutlich negativ aus. Die Zellspannung fällt stark ab [7], [8]. Die Versuche mit H_2S wurden mit einer Phosphorsäurebrennstoffzelle (PAFC) durchgeführt. Diese ist der HT-PEMBZ ähnlich, wird aber bei Temperaturen über 190 °C

betrieben. Ein weiterer Versuch mit 2 % CO und 5 ppm H₂S, die anodenseitig mit wasserstoffhaltigem Gas der HT-PEMBZ zugeführt wurden, zeigte einen Spannungsabfall von 100 mV über 3500 h. Ob der Spannungsabfall über die Zeit durch die Zugabe von H₂S verstärkt wurde, konnte nicht nachgewiesen werden [9]. Versuche mit Ammoniak zeigten eine Reaktion mit der in der HT-PEMBZ befindlichen Phosphorsäure. Es bildete sich ein Phosphat, das ab einem gewissen Grenzwert zu einer deutlichen Spannungsabnahme der Zelle führte [10].

Wie zuvor erwähnt, wurden die bisher durchgeführten Versuche ausschließlich auf der Anodenseite der HT-PEMBZ vorgenommen. Untersuchungen auf der sauerstoffreichen Kathode sind im HT-Bereich nicht vorhanden. Dabei ist gerade die Sauerstoffreduktion auf der Kathode im Vergleich zur Anodenreaktion ein stark gehemmter Prozess. Eine deutlich erhöhte Platinbeladung ist notwendig. Zusätzliche Einflüsse durch Luftschadstoffe wirken sich somit auf der Kathode deutlich stärker aus. Die Untersuchungen auf der Anode zeigen bereits, dass schon im ppm-Bereich Leistungsverluste durch Schadgase auftreten. Weiterhin zeigt nicht zuletzt der Dauertest mit H₂S, dass die geforderte Standzeit von 60.000 bis 80.000 h noch nicht erreicht werden kann. Zusätzlich wird in den aufgeführten Untersuchungen deutlich, dass es Grenzwerte gibt, ab denen ein Schadstoff zu erhöhten Leistungsverlusten führt.

Auch am ZBT wurden bereits Untersuchungen mit Schadgasen an der Anode von HT-PEMBZ durchgeführt. Diese Untersuchungen erfolgten im Rahmen des AiF-Vorhabens 266 ZN mit der Bezeichnung „Entwicklung eines stationären Brennstoffzellensystems auf Basis Hochtemperatur-PEM zur Verstromung von Biogas“. Abbildung 2 zeigt die Untersuchungsergebnisse mit 10 ppm H₂S in Wasserstoff, während Abbildung 3 die Versuchsergebnisse mit 10 ppm NH₃ in H₂ wiedergibt.

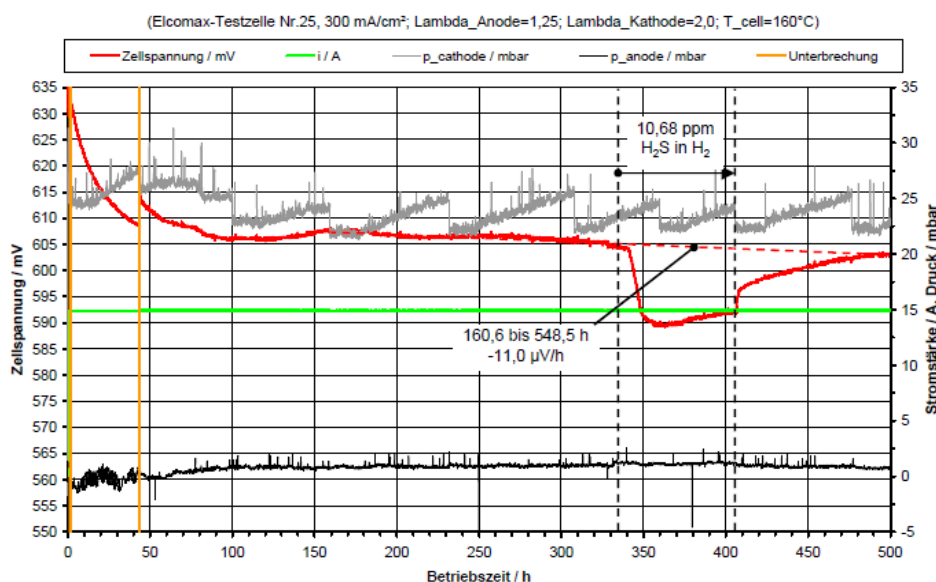


Abbildung 2: Beaufschlagung einer Testmembran der Firma elcomax GmbH mit einer Konzentration von 10,68 ppm H₂S in Wasserstoff

In den Versuchen konnten die Ergebnisse aus der internationalen Literatur bestätigt werden. Auf der Anodenseite führt H_2S im ppm-Bereich zu einem Leistungsverlust von ca. 3 %. Bei anschließender Beaufschlagung mit reinem Wasserstoff regeneriert sich die Zelle und erreicht die erwartete Ausgangsspannung. Somit scheint dieser Schädigungsvorgang reversibel zu sein.

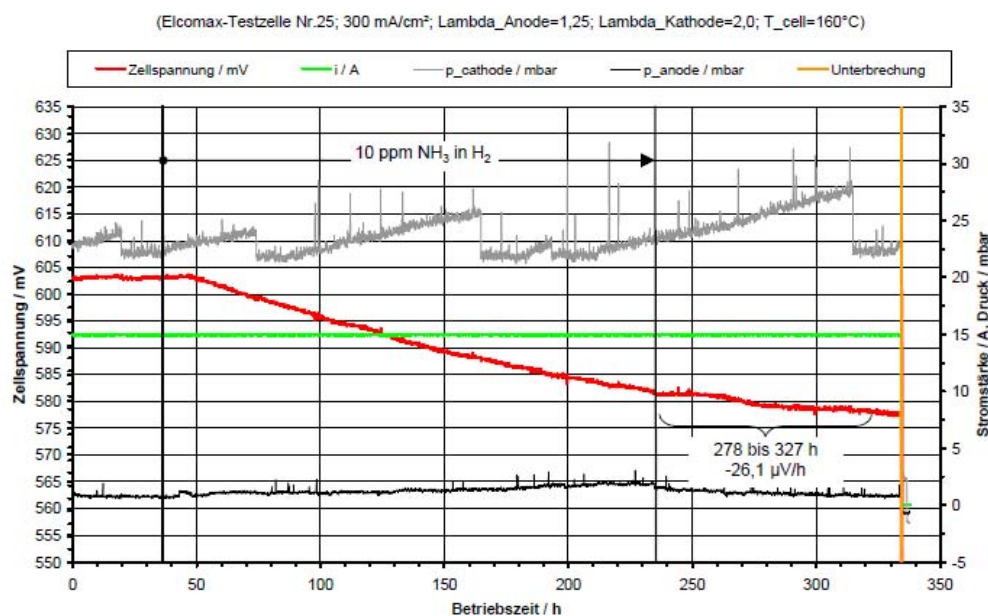


Abbildung 3: Beaufschlagung einer Testmembran der Firma elcomax GmbH mit einer Konzentration von 10 ppm NH_3 in Wasserstoff

Eine Beaufschlagung mit 10 ppm NH_3 in Wasserstoff führt dagegen zu einer kontinuierlichen Spannungsabnahme. Selbst bei anschließender Regenerierung mit reinem Wasserstoff fällt die Spannung weiter ab. NH_3 schädigt bei einer Konzentration von 10 ppm die Brennstoffzelle irreversibel.

2.2.3 Aktuelle Schadgaskonzentrationen in der Umgebungsluft

Um ein Gefühl über aktuell auftretende Schadgaskonzentrationen zu bekommen, wird in diesem Abschnitt eine Übersichtstabelle dargestellt, die die relevanten Schadgase in der Luft zeigt. Je nach Gegend unterscheiden sich die Konzentrationen sehr stark. So sind in verkehrsbelasteten Gegenden verstärkt hohe Stickoxidwerte zu finden, während in der Nähe von Agrarbetrieben und Viehzucht eher die Ammoniakkonzentrationen in der Luft erhöhte Werte annehmen. In maritimen Gegenden sind Salzpartikel zu erwarten; diese können aber auch in städtischen Bereichen z.B. als Folge von Streusalz bzw. Granulat auftreten. Auch die Wetterlage spielt eine große Rolle für die Höhe der einzelnen Schadgaskonzentrationen. So ist insbesondere im Winter bei einer Inversionswetterlage mit sehr hohen Konzentrationen zu rechnen. Bei starkem Wind findet eine schnellere Durchmischung der Gase statt.

Schadgaskonzentrationen lassen sich in drei Bereiche unterteilen. Der „Regionale Hintergrund“ entspricht dabei den Konzentrationen, die in ländlichen Gegenden ohne den Einfluss relevanter Emissionsquellen gemessen werden. Dagegen umfasst der „Lokale

Hintergrund“ auch Emissionen aus der Umgebung, die allerdings verdünnt vorliegen. So sind z.B. Messstationen im städtischen Hintergrund zu finden, die nicht in unmittelbarer Umgebung einer viel befahrenen Straße liegen. Schadgaspeaks werden dagegen in direkter Umgebung der Emissionsquelle gemessen. So lassen sich Peak-Konzentrationen z.B. in direkten Zusammenhang zu vorbeifahrenden Autos setzen.

Neben der Unterscheidung zwischen Hintergrund und Peak-Belastung ist die Darstellung der Messdaten ausschlaggebend. So lässt sich zwischen Jahreskenngrößen, Monatswerten, Tageswerten und 1-h-Werten unterscheiden. Dabei wird in der Regel der Mittelwert gebildet und dargestellt. Jahreskenngrößen haben den Vorteil, dass sie metrologische Bedingungen (Wind, Temperaturen, Jahreszeiten) ausgleichen. So können Schadgasmengen, die an einem Ort über das Jahr gesehen anfallen, gut berechnet werden. Wenn aber Spitzenkonzentrationen gesucht werden, so muss eher auf Messwerte zurückgegriffen werden, die hoch zeitaufgelöst vorliegen. Z.B. wird beim Anfahren eines PKWs kurzfristig im Sekundenbereich eine erhöhte Schadgasmenge emittiert. Dieser Peak wird selbst bei einer Mittelwertbildung von Messdaten einer Stunde geglättet und ist daher zumeist nicht öffentlich verfügbar [11]. Abbildung 4 stellt die räumliche Konzentrationsverteilung nach Lenschow dar [12].

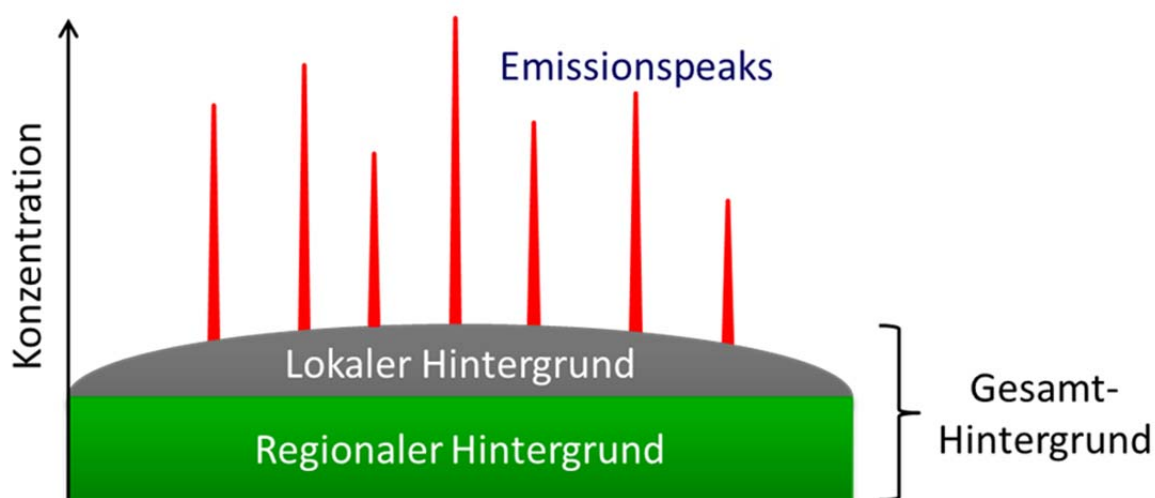


Abbildung 4: Darstellung der räumlichen Konzentrationsverteilung nach Lenschow

In der folgenden Tabelle 1 sind beispielhaft relevante Luftschadgase und deren Maximalkonzentrationen angegeben. Dabei handelt es sich um Messdaten aus NRW, die vom Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen zur Verfügung gestellt werden. Sie lassen sich aber durchaus auf ganz Deutschland beziehen, da die Abweichungen zwischen den einzelnen Bundesländern bei den Schadgaskonzentrationen nicht sehr stark sind. Die Peak-Konzentrationen wurden während einer Messkampagne mit einem mobilen Labor vom FZ Jülich ermittelt und sind auch in Tabelle 1 zum Vergleich dargestellt. Das Messintervall liegt dabei im Sekundenbereich. Dadurch lassen sich z.B. Immissionen direkt hinter fahrenden Autos, aber auch in Tunneln usw. ermittelt. Eine Vielzahl von Messwerten ist in der Dissertation von Christian Ehlers (FZ Jülich) nachzulesen [14].

Tabelle 1: Schadgaskonzentrationen in Deutschland [13], [14]

Schadgas [ppb]	NO	NO ₂	SO ₂	NH ₃
Max. 1h Wert	700	108	143	Keine Angabe
Max. Jahresmittelwert	45	26	2	19
Max. Peak	880	600	Keine Angabe	Keine Angabe

Insbesondere die NO_x-Konzentrationen liegen im städtischen Bereich auf einem hohen Level und sind nicht zu vernachlässigen. Weitere Schadkomponenten sind Kohlenwasserstoffe. Im Projektverlauf wurde aufgrund der relativ komplizierten Dosierung und der Vielzahl der Kohlenwasserstoffe zunächst nur der Einfluss von Ethan untersucht. Weitere Kohlenwasserstoffe sind möglicherweise aber auch schädigend und sollten zukünftig näher untersucht werden. Insgesamt sind die Schadgaskonzentrationen auf einem relativ niedrigen Niveau, aber summieren sich doch bei ungünstigen Standorten der BZ-Systeme zu erheblichen Mengen auf, die nicht zu vernachlässigen sind.

2.3 Arbeitsplan

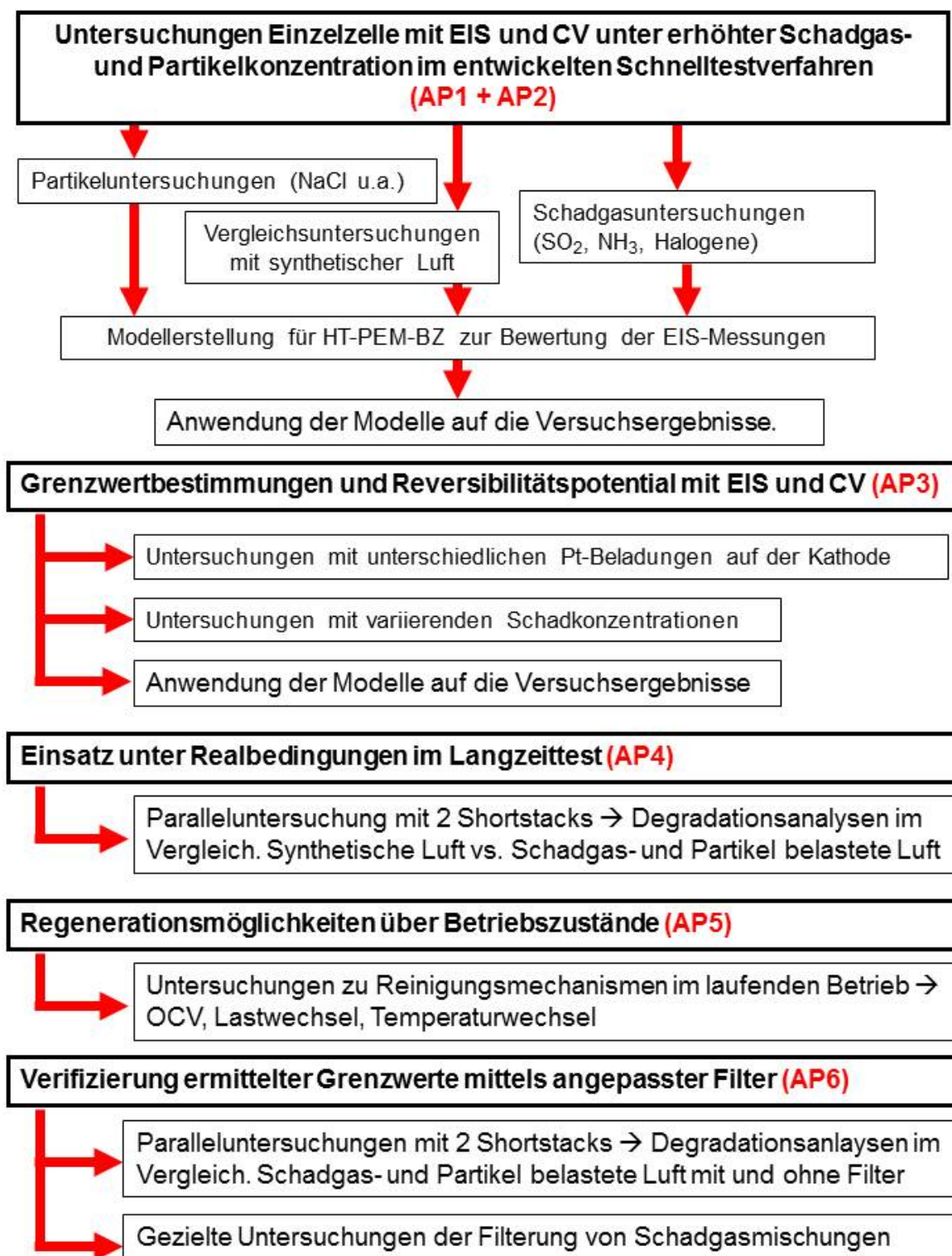
Das Projekt wurde in einzelne Arbeitspakete strukturiert unterteilt. Eine Übersicht über die einzelnen Arbeitspakete ist Tabelle 2 zu entnehmen. In den Arbeitspaketen 1 und 2 sollte zunächst der Einfluss einzelner relevanter Luftschadgase auf die HT-PEMBZ untersucht werden. Dafür wurden erhöhte Konzentrationen verwendet, um die Versuchslaufzeit zu verkürzen. Neben Schadgasen wurde auch der Einfluss von Salzaerosolen analysiert. Diese Untersuchungen sind zusammen mit dem Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V. durchgeführt worden. Mit Hilfe elektrochemischer Messmethoden, hierbei insbesondere Impedanz-Messungen, konnten während der Kontaminierung Veränderungen an der Zelle detektiert und anschließend ausgewertet werden. Dazu wurden Ersatzschaltbilder erstellt und diese mit den Impedanz-Messdaten gefittet. Dadurch ließen sich gezielt Informationen zum Schädigungsmechanismus einzelner Schadgase ermitteln.

In Arbeitspaket 3 wurden Grenzwerte untersucht, indem Schadgaskonzentrationen verringert wurden, um in die Nähe realistischer Bedingungen zu kommen. Weiterhin wurde die Reversibilität der Zelle nach Schadgaseinfluss betrachtet.

Arbeitspaket 4 wurde aufgrund unerwartet langer Versuchsdauern mit Arbeitspaket 6 gekoppelt. Parallele Messungen an zwei Singlestacks sind nach Umbau des Teststandes ermöglicht worden. Erste Messungen mit Filtersystemen haben gegen Projektende erfolgreich stattgefunden.

Letztendlich beschäftigte sich Arbeitspaket 5 mit Regenerationsuntersuchungen. So wurden bei und nach Schadgaszugabe gezielt bestimmte Betriebsbedingungen angefahren, z.B. offene Zellspannung (OCV), um die Möglichkeit einer beschleunigten Regeneration zu untersuchen.

Tabelle 2: Übersicht Arbeitspakete



3 Durchführung und Ergebnisdarstellung

Nachfolgend werden alle Arbeitspakete im Detail beschrieben, die durchgeführten Arbeiten erläutert und die Ergebnisse präsentiert.

3.1 AP1: Grundlagenuntersuchungen zum Einfluss von Schadgasen auf der Kathodenseite von HT-PEM-BZ

Zunächst sollten im ersten Arbeitspaket grundlegende Untersuchungen zum Schädigungseinfluss von einzelnen Schadgasen erfolgen. Dabei wurde der Einfluss von NO und NO₂ (Schadgase mit hoher Konzentration im Straßenverkehr), SO₂ (Schadgas aus Verkehr und Industrie) und Ammoniak (Schadgas in ländlichen Gegenden) untersucht. Als beispielhafter Kohlenwasserstoff wurde Ethan gewählt und dessen Einfluss auf die Zelle untersucht.

Für eine erfolgreiche Versuchsdurchführung musste ein Teststand am ZBT umgebaut und an die benötigten Betriebsbedingungen angepasst werden. Parallel erfolgte die Entwicklung einer Schnelltestprozedur mit erhöhten Schadgaskonzentrationen. Die Versuchsreihen wurden mittels elektrochemischer Messmethoden, vorrangig durch elektrochemische Impedanzspektroskopie, analysiert. Diese Messmethode ist in der Brennstoffzellentechnik mittlerweile weit verbreitet und gilt als zuverlässiges Analysetool für Messungen im laufenden BZ-Betrieb. Da diese Messmethode auch in weiteren Arbeitspaketen Anwendung findet, wird die Funktionsweise an dieser Stelle stellvertretend kurz erläutert.

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) ist eine quasistationäre elektrochemische Untersuchungsmethode. Bei der EIS wird die Abhängigkeit der komplexen Impedanz eines Bauteils von der Frequenz genutzt, um Effekte mit unterschiedlicher Frequenzabhängigkeit zu erkennen und zu untersuchen. In einer PEM-BZ finden viele Vorgänge mit unterschiedlicher Geschwindigkeit und somit auch frequenzabhängig statt (Stofftransport, chemische Teilreaktionen, Adsorption, Elektronendurchtritt oder Diffusion u.s.w.), die durch die EIS getrennt dargestellt werden können. Bei einer EIS-Analyse wird an die PEM-BZ ein sinusförmiges Anregungssignal (Eingangssignal) mit hinreichend kleiner Amplitude angelegt. Auf die Anregung reagiert die BZ als elektrochemisches System mit einer Antwort, die ebenfalls als sinusförmiges Signal mit der identischen Frequenz aber veränderter Amplitude und Phase ausgegeben wird. Aus dem Verhältnis zwischen Anregungssignal und Systemantwort lassen sich dann der Real- und Imaginärteil der komplexen Impedanz des Systems berechnen. Um möglichst alle elektrochemischen Vorgänge zu analysieren, wird das Impedanzspektrum in einem breiten Frequenzbereich (zwischen 100 mHz bis 30 kHz) aufgenommen [15].

Die Darstellung der Ergebnisse erfolgt in Form eines Nyquist-Diagramms, in dem für jede Frequenz der Imaginär- gegen den Realanteil der Impedanz aufgetragen wird. Die interpolierte Kurve besitzt bei Anwendung der EIS mit PEM-BZ zumeist einen typischen bogenförmigen Verlauf. Elektrochemische Vorgänge zeigen charakteristische Zeitabhängigkeiten, die im Unterschied zu sonstigen zeitabhängigen Reaktionsvorgängen direkt elektrischen Größen zugeordnet werden können (Widerstand, Kondensator, Spule). Eine (elektrochemische) Gesamtreaktion lässt sich somit in Teilreaktionen zerlegen, die entweder hintereinander oder parallel ablaufen können. Zu den Impedanz-Messungen kann daher ein

passendes Modell in Form eines elektrischen Ersatzschaltbildes erstellt und mit den Messdaten gefittet werden. Die Ergebnisse des Datenfittings dienen dann zur quantitativen Analyse der Brennstoffzelle. Abbildung 5 zeigt den gesamten Ablauf einer Impedanzmessung mit anschließender Auswertung [16].

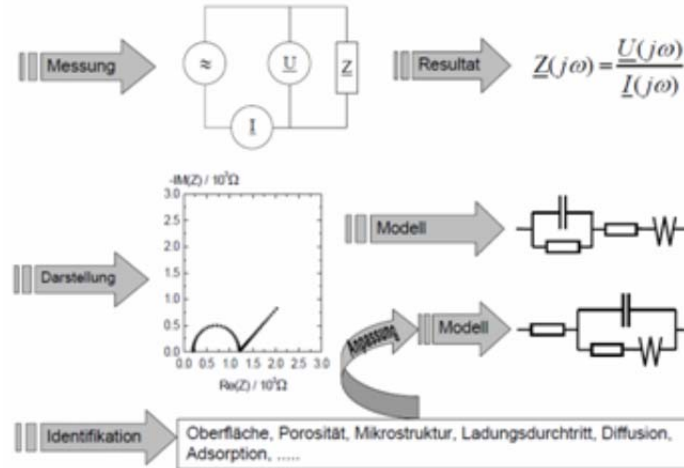


Abbildung 5: Ablauf einer Impedanz-Messung an PEM-BZ mit anschließender Auswertung

Oftmals ist es allerdings bereits ausreichend, Frequenzbögen im Nyquist-Diagramm zu vergleichen, um erste qualitative Aussagen vornehmen zu können, da eine Änderung der Betriebsparameter unmittelbar zu veränderten Nyquist-Plots führen. Ebenfalls sind bei konstanten Betriebsparametern Aussagen z. B. zu Alterungsvorgängen über den Zeitverlauf möglich. So kann beispielsweise eine Abnahme der Ionenleitfähigkeit der Membran über die Lebensdauer mittels Impedanzmessung dargelegt werden [30]. Wie bereits erwähnt, wird die EIS mittlerweile standardmäßig für die Analyse von Brennstoffzellen verwendet. Die Anwendung der EIS zur Untersuchung von Schadgasbeeinflussungen findet dagegen bisher nur vereinzelt statt.

Nach Aufzeichnung der EIS-Kurven und Analyse der Degradation finden die Modellbildung und nachfolgend das Fitten mit den Messdaten statt. Da ein Einfluss der Temperatur auf den Grad der Schädigung erwartet wird, werden die Versuche teilweise bei zwei unterschiedlichen Temperaturniveaus (z.B. 140°C und 160°C) durchgeführt.

3.1.1 Aufbau des Teststandes und Auswahl der Versuchsbedingungen

Vor den Umbauarbeiten im Teststand wurden zunächst die Versuchsbedingungen abgesprochen. Wichtig für eine gute Bewertung der Impedanz-Messungen ist eine exakte und konstante Beheizung der Testzelle. Abweichungen von wenigen Grad Celsius führen zu relativ großen Spannungsunterschieden im Bereich einiger mV, was zu einer Verfälschung der elektrochemischen Messungen führen könnte. Daher wurde die Einzelzelle mit 4 Heizpatronen in den Endplatten beheizt. Diese wurden geregelt auf die Temperatur eines Thermoelementes, das im Stack integriert wurde, siehe auch Teststandaufbau in Abbildung 6. Das Aufheizen der Zelle erfolgte gemäßigt innerhalb von 25 Minuten, um größere Thermospannungen zu verhindern.

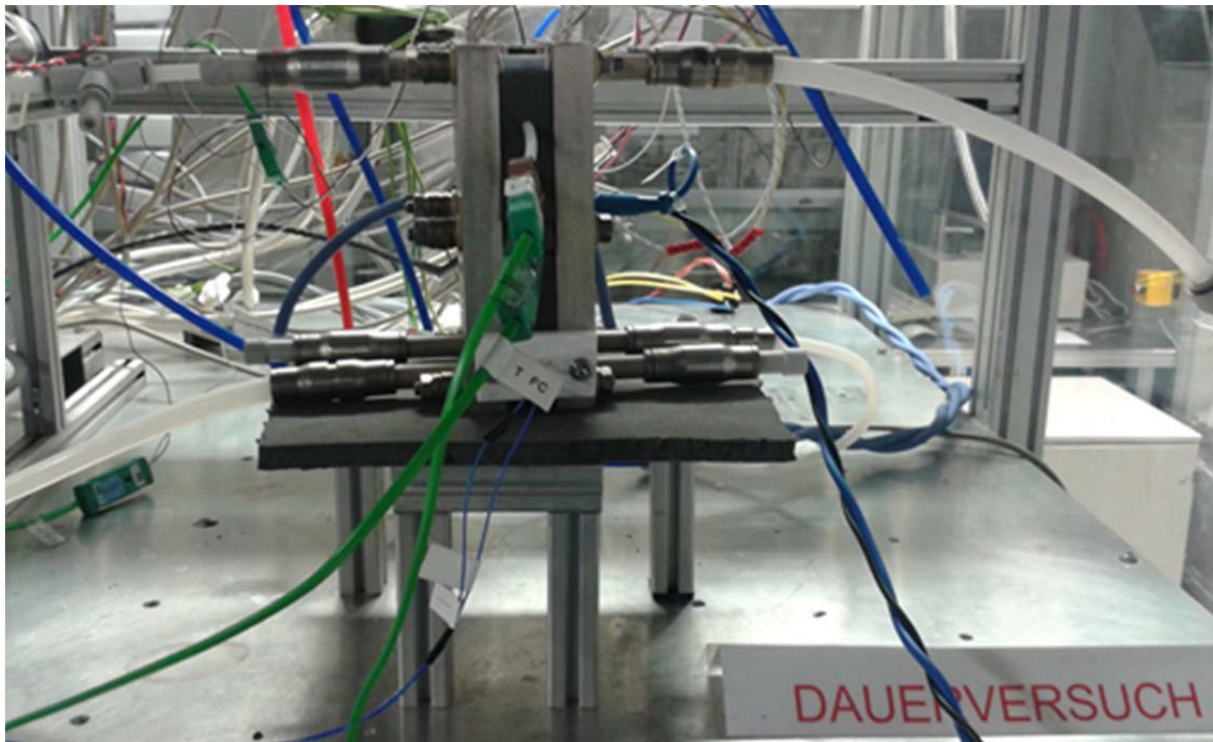


Abbildung 6: Testzelle im angepassten Versuchsstand

Nachfolgend musste das elektrochemische Messgerät der Firma Zahner GmbH im Teststand integriert werden. Nach einer Kalibrierung konnte das Gerät an die Zelle angeschlossen werden. Wichtig dabei war eine Verdrillung der Kabel, um Induktivitäten möglichst klein zu halten. Die Wasserstoff- und Druckluftversorgung erfolgte über Massendurchflussregler. Um nach Versuchsende die Spannung zu senken und damit die Degradation der MEA gering zu halten, wurde auch eine Stickstoffdosierung ermöglicht. Diese diente zusätzlich bei ungeplanten Ausfällen für eine schnelle, sichere Spülung des Stacks. Die Schadgaskonzentrationen wurden berechnet und festgelegt, so dass sie nachfolgend als Gasmischung (Schadgas + Stickstoff) in Druckgasflaschen bestellt werden konnten. Die Dosierung der Schadgasvolumenströme zur Kathodenzuluft erfolgte ca. 50 cm vor Stackeintritt, so dass eine gute Durchmischung der Gase gewährleistet war. Da die HT-PEMBZ nicht befeuchtet werden musste, bestand nicht die Gefahr, dass durch Wasser(dampf) vor Zelleintritt schon ein Einfluss auf das Schadgas genommen wurde. Für die Verbindungen am Stack wurden Edelstahlkomponenten ausgewählt, da dort Temperaturen bis zu 180°C vorherrschten. Bei allen weiteren Komponenten wurden Kunststoffmaterialien eingesetzt, die auch in den NT-PEMBZ Testständen Verwendung finden.

Die Zelltemperatur betrug bei den Versuchen 160°C, wobei eine kurzzeitige Absenkung auf 140°C während der höchsten Schadgaskonzentration vorgenommen wurde, um Auswirkungen der Temperatur auf den Schädigungseinfluss zu beobachten. Die Stöchiometrien lagen standardmäßig auf der Kathode bei 2,0 und auf der Anode bei 1,2. Die Einzelzelle im ZBT-Design hatte eine aktive Fläche von 50 cm². Die Versuche wurden bei einer Stromdichte von 300 mA/cm² durchgeführt, was einem Strom von 15 A entsprach. Im Projekt wurden hauptsächlich MEAs der Firma Elcomax verwendet. Bei den Versuchen mit NO und NO₂ kamen auch MEAs von BASF und Fumatec zum Einsatz.

Grundsätzlich wurden alle Versuche entgegen der Antragsstellung zweimal durchgeführt. Im Nachhinein stellte sich dieses Vorgehen als sehr wertvoll dar, da es während der ersten Versuchsreihe zu Unstimmigkeiten, insbesondere beim Start der Kontaminierung durch Schadgase, kam. Bei der Beschreibung der Ergebnisse wird darauf im Detail eingegangen. Alle MEAs wurden vor Beaufschlagung mit Schadgas über mehrere Tage eingefahren, um den optimalen Leistungspunkt der MEA zu erreichen. Zur Bewertung des Teststandes wurde zunächst eine Referenzmessung vorgenommen. Die U-I-Kennlinie ist in Abbildung 7 dargestellt. Die Ergebnisse lagen leicht unter den Vorgaben von Elcomax. Ein stabiler Betrieb konnte allerdings ermöglicht werden, so dass nachfolgend mit den Schadgasuntersuchungen begonnen werden konnte.

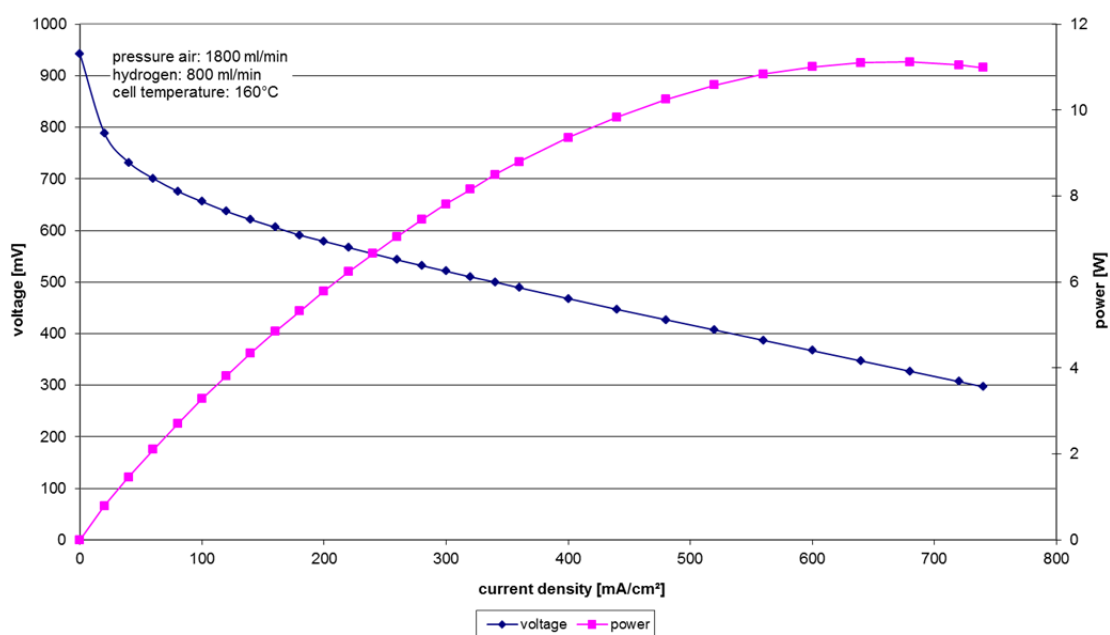


Abbildung 7: Referenzmessung U-I-Kennlinie MEA01 von Elcomax

3.1.2 Versuchsdurchführungen mit SO₂

Für die Versuche mit Schwefeldioxid (SO₂) wurden zunächst drei unterschiedliche Konzentrationen gewählt. Die Konzentration steigerte sich im Versuchsverlauf von zunächst 2 ppm auf 10 ppm und schließlich 20 ppm in der zugeführten Kathodenluft. Abbildung 8 zeigt den gesamten Versuchsablauf. Die rote Kurve ist dabei der Spannungsverlauf der Zelle, die blaue Kurve die Zelltemperatur und die grüne Kurve repräsentiert den Strom. Die Peaks in der Zellspannung sind die Folgen der Impedanz-Messungen, die allerdings keine negativen Auswirkungen auf die Zelle haben. Nach einer mehrtägigen Einfahrphase wurde die Schadgaszugabe gestartet. Bei Zugabe von 2 ppm SO₂ in der Zuluft verringerte sich die Spannung innerhalb von 2 Tagen um 5 mV. Mit zunehmender Schadgaskonzentration sank die Spannung stärker ab. Allerdings wurde nach einiger Zeit ein Grenzwert erreicht und die Spannung blieb anschließend konstant. Insgesamt verlor der Stack 8 % von seiner Ausgangsspannung. Wurde bei der höchsten Konzentration die Temperatur von 160°C auf 140°C gesenkt, so reduzierte sich die Spannung deutlich. Dies ist allerdings ein typisches Verhalten der Zelle, da die Spannung stark temperaturabhängig ist. Der Einfluss von SO₂ bei

niedrigeren Zelltemperaturen war dagegen nicht stärker. Die Zellspannung sank nicht weiter ab.

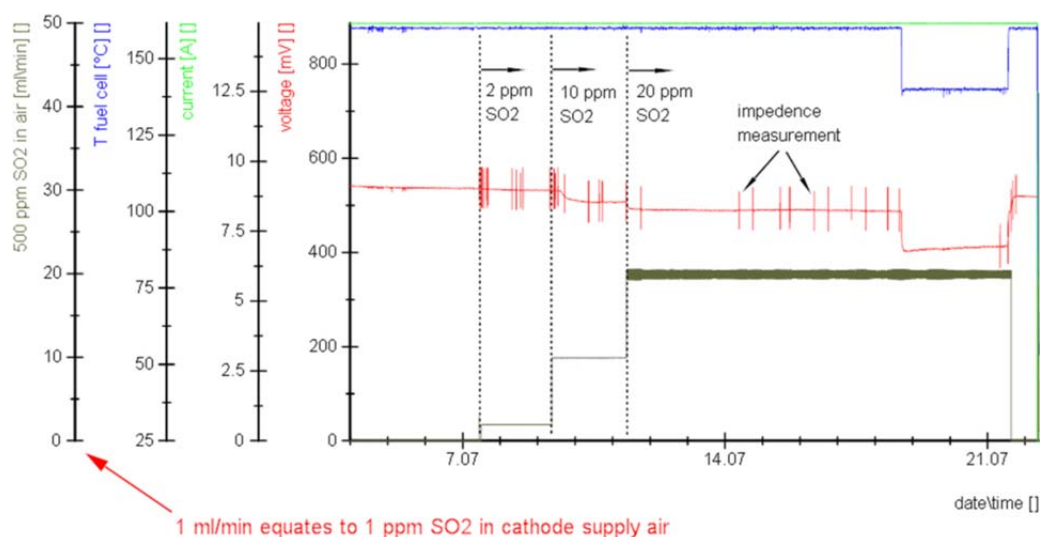


Abbildung 8: Gesamtverlauf der SO₂-Versuchsdurchführung

Im zweiten Projektjahr wurden weitere Versuche mit SO₂ durchgeführt. In Abbildung 9 ist die zweite Versuchsreihe dargestellt. In dieser Reihe wurde wieder die SO₂-Konzentration von 5 ppm auf 10 ppm bis zu 15 ppm gesteigert und nachfolgend aber auch schrittweise wieder reduziert. Der Spannungsabfall ist vergleichbar mit der ersten Versuchsreihe. Wiederum konnte nach einiger Zeit ein konstanter Spannungsverlauf trotz weiterer Kontaminierung festgestellt werden. Mit Reduzierung der Kontaminierung stieg die Spannung wieder leicht an und war anschließend stabil. Die Ausgangsspannung konnte bei Beaufschlagung mit Schadgas freier Luft nahezu vollständig wieder erreicht werden. Die Differenz zur Ausgangsspannung nach Regenerierung lag bei wenigen mV. Somit konnte gezeigt werden, dass die Auswirkungen durch SO₂ auf die Zelle zwar relativ stark sind, aber eine, zwar nicht vollständige, dennoch weitgehende Regenerierung durchaus möglich ist. Bei dieser Versuchsreihe wurden die Impedanz-Messungen ausgewertet. EIS-Messungen dauern in der Regel ungefähr vier Minuten. Diese Messungen konnten automatisiert in regelmäßigen Abständen durchgeführt werden. Somit waren zum einen Veränderungen gut sichtbar und zum anderen konnte ein Modell erstellt und die Daten anschließend gefittet werden.

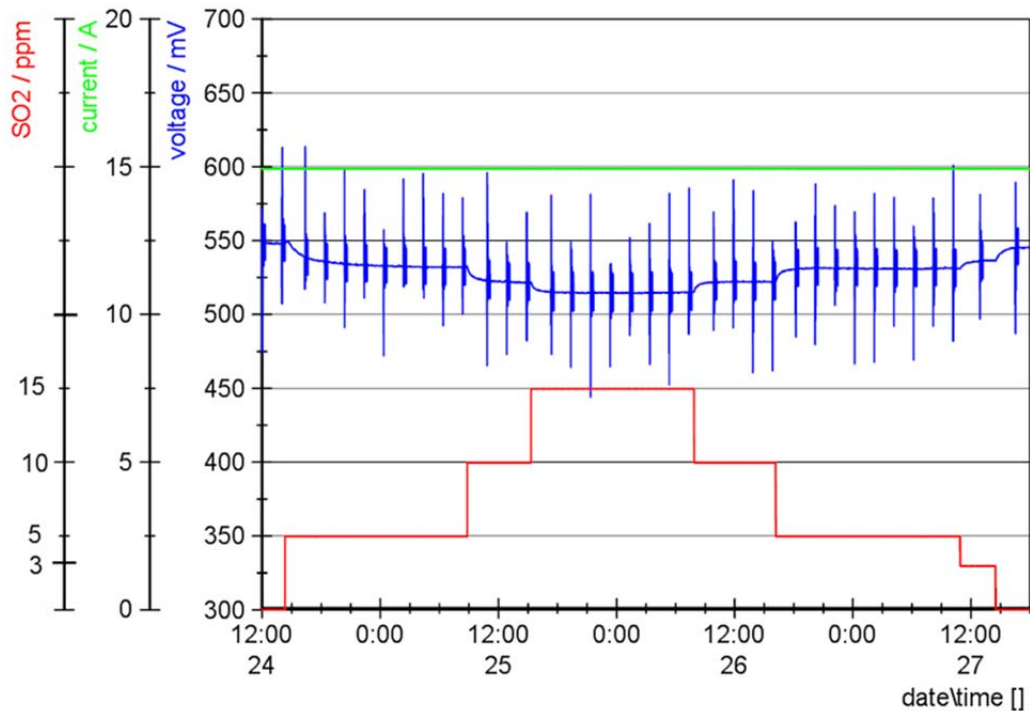


Abbildung 9: Zweite Versuchsreihe mit SO₂

Abbildung 10 zeigt die Ergebnisse von drei Impedanz-Messungen nach vier Stunden Beaufschlagung mit der jeweiligen Schadgaskonzentration im Vergleich zur Referenzmessung ohne Schadgas.

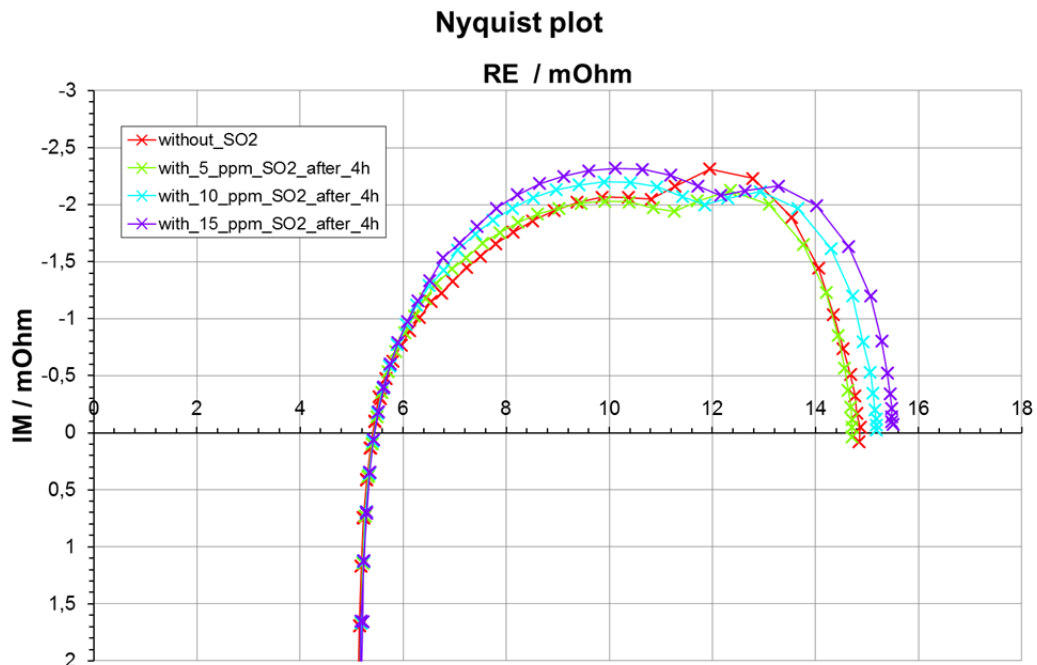


Abbildung 10: SO₂-Versuche im Nyquist Plot

Auffällig war die Zunahme des mittelfrequenten Bogens mit Erhöhung der Schadgaskonzentration. Der mittelfrequente Bogen beschreibt Aktivitäten am Katalysator. Ein Großteil

dieses Bogens wird durch den Ladungsdurchtrittswiderstand R_{CT} beeinflusst. Dieser Widerstand stieg über die Versuchszeit an. Der Anstieg von R_{CT} konnte ermittelt werden, in dem eine Modellbildung erfolgte. Für die HT-PEMBZ wurde ein Modell verwendet, das in Abbildung 11 dargestellt ist. Die Grundlage dieses Modells stammt aus den Schadgasversuchen mit der NT-PEMBZ [18]. Es wurde erweitert und die Startwerte für das Fitting experimentell ermittelt. Das Fitting wurde mit der Software Thales und der dazugehörigen Thalesbox, die von der Firma Zahner stammen, vorgenommen. Kenntnisse über realistische Zahlenwerte der Einzelkomponenten im Ersatzschaltbild waren notwendig, um passende Startwerte für das Fitting einzusetzen. Die Erfahrungswerte wurden auf Basis zahlreicher Impedanz-Messungen und Auswertungen am ZBT aufgestellt. Die Anode kann bei Betrieb mit Wasserstoff zumeist vernachlässigt werden, da unter diesen Umständen die Kathode die deutlich langsamere Reaktion aufweist. Bei Betrieb der Zelle mit Reformatgasen gilt diese Annahme nicht mehr.

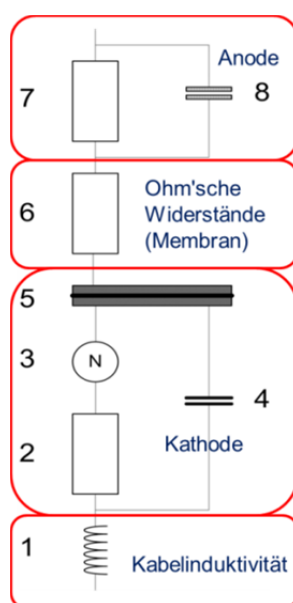


Abbildung 11: Verwendetes Modell für die Schadgasauswertung

Das Modell unterteilt sich in einzelne Komponenten. Bei Betrachtung des ohmschen Widerstandes (6) können Änderungen der Membran analysiert werden. Die Elemente 5 und 3 im Modell stehen für die poröse Elektrode und die Nernst-Diffusion. Mit diesen Elementen können Diffusionseffekte dargestellt werden. Dabei ist es im Model eher ungünstig zwei Diffusionselemente zu verwenden, da sie sich beim Fitting gegebenenfalls gegenseitig beeinflussen können. Allerdings ergab das verwendete Modell in diesem Fall die besten Ergebnisse. Es muss immer abgewogen werden, welche Elemente sinnvoll verwendet werden können. Element 2 in Abbildung 11 steht für den Ladungsdurchtrittswiderstand R_{CT} und beschreib Vorgänge am Katalysator. Die parallel eingesetzte Kapazität (4) ergänzt das Modell. Sie steht für Aktivitäten in der Doppelschicht, der so genannten Ladungstrennung.

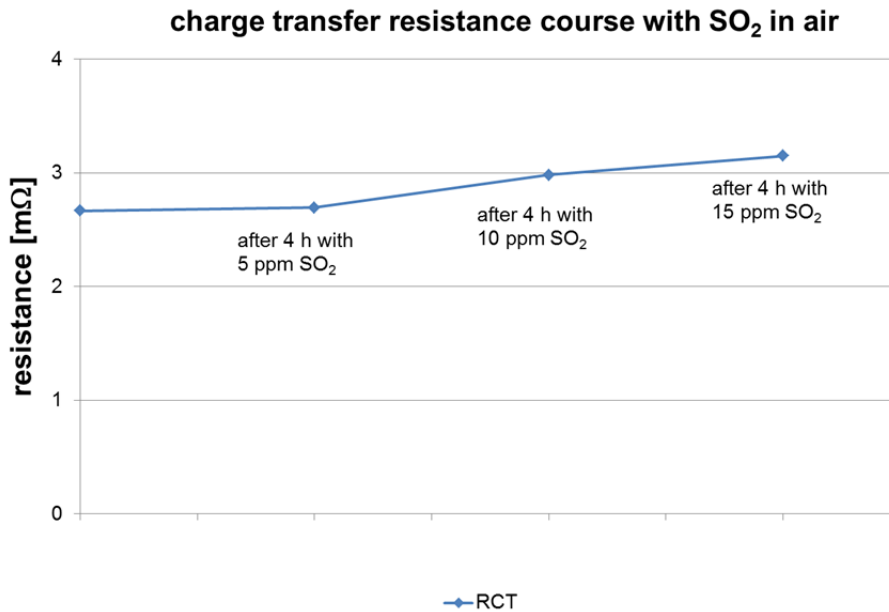


Abbildung 12: Verlauf des Ladungsdurchtrittswiderstandes unter SO₂-Belastung

Beim Fitting änderte sich in erster Linie R_{CT} . In Abbildung 12 ist der Verlauf des Ladungsdurchtrittswiderstandes dargestellt. Es ist zu erkennen, dass bei einer Konzentration von 5 ppm SO₂ der R_{CT} nur minimal anstieg. Wird der Spannungsverlauf dazu betrachtet, so passen diese Ergebnisse gut zueinander. Bei stärkerer Kontamination fiel die Spannung deutlicher ab und R_{CT} stieg stärker an. Somit konnte gezeigt werden, dass SO₂ am Katalysator angreift. Es gilt als ziemlich sicher, dass SO₂ aktive Zentren am Katalysator blockiert und somit die aktive Katalysatorfläche abnimmt. Erstaunlicherweise konnte die Zelle aber nahezu vollständig regeneriert werden. Dies ist ein großer Unterschied im Vergleich zur NT-PEMBZ. Diese ist nach Kontaminierung mit SO₂ irreversibel geschädigt. Das Reversibilitätsverhalten wird in AP3 noch näher betrachtet.

3.1.3 Versuchsdurchführungen mit NH₃

Die erste Versuchsreihe mit Ammoniak wurde bei 2 ppm, 4 ppm und 10 ppm durchgeführt. Abbildung 13 zeigt den Verlauf der Zellspannung bei Schadgaszugabe. Bereits 2 ppm NH₃ in der Zuluft führten zu einer Spannungsabnahme, allerdings trat der Effekt erst stark verzögert ein (nach ca. 7 h). Im Vergleich zu SO₂ nahm die Spannung nach einiger Zeit keinen stabilen Wert ein, sondern fiel weiter ab.

Je höher die Konzentration desto stärker war der Spannungsabfall. Die Auswirkungen von Ammoniak auf die Zelle waren sehr extrem. Die Zellspannung fiel während des Versuches deutlich unter 500 mV. Eher ungewöhnlich war der plötzliche, aber deutlich verspätete Spannungsabfall. Daher wurde nach Beendigung der NH₃-Versuche zunächst nach den Ursachen geforscht. Dabei wurden stellvertretend für alle Schadgase die Flaschenkonzentrationen in den NO-Druckflaschen nachgemessen. Diese waren allerdings korrekt.

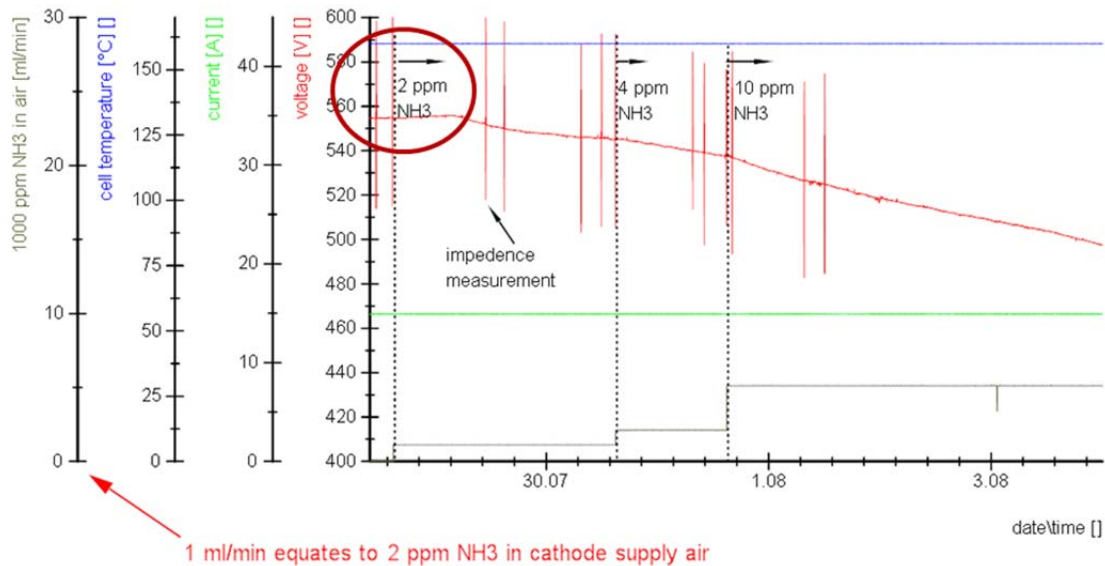


Abbildung 13: Verlauf der NH₃-Versuchsreihe

Anschließend wurde der Einfachheit halber bei der NT-PEMBZ untersucht, welchen Einfluss unterschiedliche Volumenströme der Schadgasmischungen auf die Brennstoffzelle haben. Es wurden drei verschiedene Flaschenkonzentrationen verwendet und die Volumenströme so angepasst, dass immer 1 ppm Schadgas auf die Zelle gelangte. Je geringer die Schadgaskonzentration in der Flasche, desto höher musste der zugeführte Volumenstrom aus der Flasche sein, um 1 ppm NO in der Zuluft zu erreichen. In Abbildung 14 sind die Spannungsverläufe bei 1 ppm NO und unterschiedlichen Konzentrationen in den Gasflaschen dargestellt.

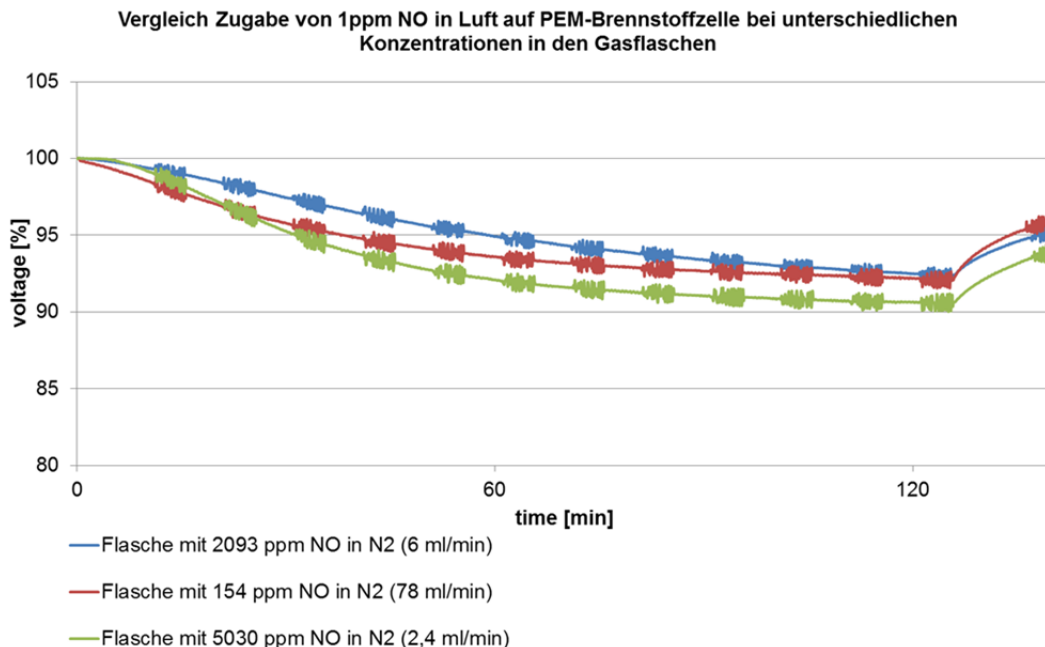


Abbildung 14: Vergleich Einfluss Volumenströme bei 1 ppm NO in der Kathodenzuluft

Es ist zu erkennen, dass der Einfluss nicht sehr groß ist. Tendenziell sank die Spannung in gleicher Form ab und unterschied sich nur minimal beim Gesamtspannungsverlust innerhalb

der zwei Stunden Versuchslaufzeit. Somit ließ sich hier der stark verzögerte Spannungsverlust bei NH_3 -Zugabe nicht erklären. Abschließend wurden Leck-Tests durchgeführt und die Schadgasleitung lange gespült. Es wurde entschieden, vor jedem neuen Schadgas die Zuleitung auszutauschen und anschließend 24 Stunden mit Schadgas zu spülen, um zu verhindern, dass zunächst nur Luft aus der Schadgasleitung zu dosiert wird. Es bleibt zu beachten, dass die Volumenströme der Schadgasdosierung mit $< 10 \text{ ml/min}$ sehr klein waren.

Der Versuch mit Ammoniak wurde nach den Erkenntnissen und Anpassungen in der zweiten Projekthälfte wiederholt. In der zweiten Versuchsreihe wurde gleichzeitig mit einer kleineren Konzentration von 1 ppm NH_3 gestartet. Die Konzentration wurde dann auf 2, 4 und 10 ppm Ammoniak in der Zuluft gesteigert. Abbildung 15 zeigt den Verlauf der zweiten Versuchsreihe. Ein Unterschied zur ersten Versuchsreihe war zu erkennen. Die Spannung fiel schon bei 1 ppm Ammoniakzugabe, aber der Spannungsabfall trat wieder verzögert ein. Die Verzögerung war allerdings mit zwei Stunden deutlich kürzer als in der ersten Versuchsreihe. Es lässt sich nach den beiden Versuchsreihen dennoch tendenziell vermuten, dass die negative Wirkung von Ammoniak auf die HT-PEMBZ allgemein verzögert auftritt. Weiterhin war zu erkennen, dass bei anschließendem Betrieb mit Schadgas freier Luft die Zellspannung nicht wieder anstieg. Sie blieb auf einem schlechten Niveau. Die Zelle war irreversibel geschädigt.

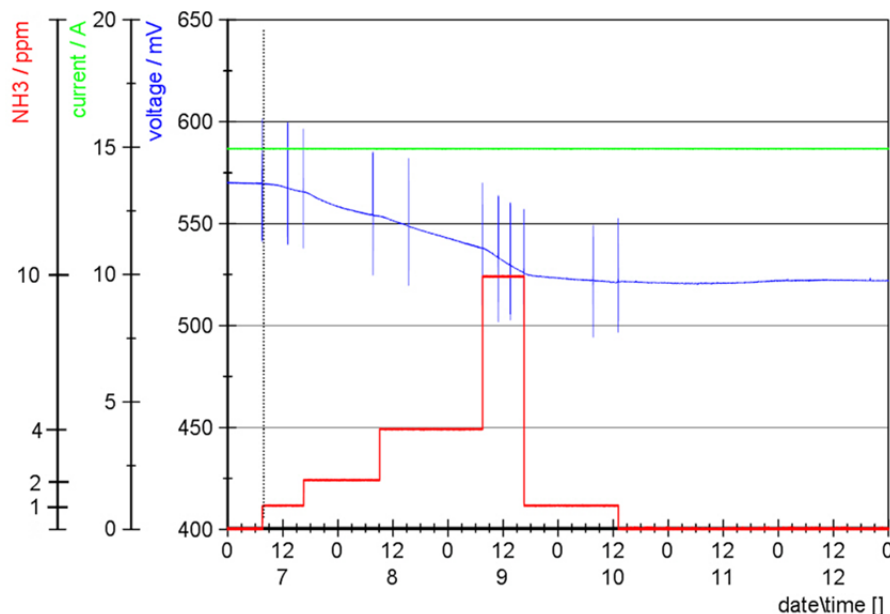


Abbildung 15: Zweite Versuchsreihe mit NH_3

Bei Betrachtung der Impedanzkurven im Nyquist-Plot ist zu erkennen, dass sich bei Ammoniak eher der niederfrequente Bereich des Spektrums verändert. Dieser Bereich wird Diffusionseffekten zugeschrieben. Die Impedanz-Messungen bei Kontaminierung mit Ammoniak sind in Abbildung 16 dargestellt.

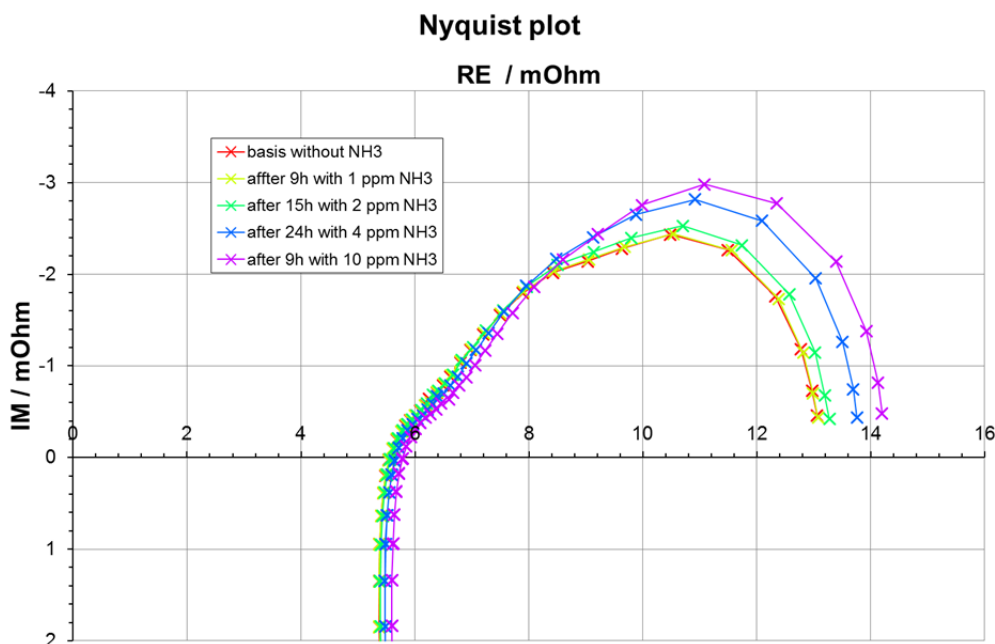


Abbildung 16: NH₃-Versuche im Nyquist Plot

Es sollte dabei erwähnt werden, dass die poröse Elektrode sich als unterschiedliche Widerstände darstellt. Interessant bei Ammoniak ist dabei der Einfluss auf den Elektrolyten an der Dreiphasengrenze (Elektrolyt, Katalysator, Gas). Dieser Einfluss wird mit Anstieg des Protonischen Widerstandes R_p in Zusammenhang gesetzt. Die Veränderungen von R_p und dem Ladungsdurchtrittswiderstand R_{CT} sind in Abbildung 17 sichtbar und beeinflussen den mittelfrequenten Bogen in Abbildung 16.

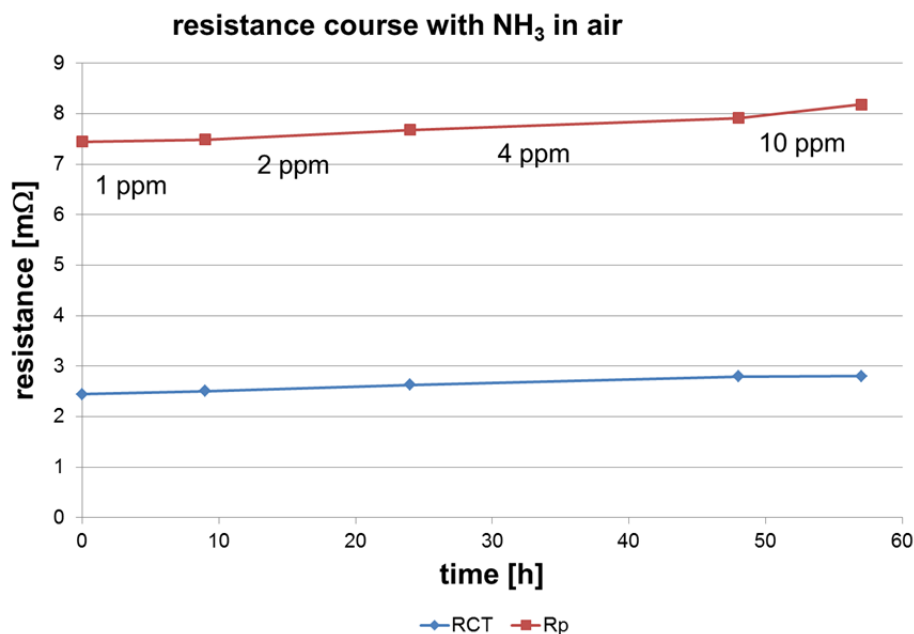


Abbildung 17: Entwicklung von R_p und R_{CT} während Kontaminierung mit Ammoniak

Es wird deutlich, dass R_p über die Zeit der Kontaminierung anstieg. Der stärkste Anstieg fand erwartungsgemäß bei der höchsten Konzentration statt. Dagegen war der Anstieg von R_{CT}

sehr gering. Auffällig im Nyquist-Plot war zudem eine leichte Verschiebung beim Schnittpunkt mit der X-Achse. Diese Verschiebung deutete auf einen Anstieg des ohmschen Widerstandes hin, der auch den Membranwiderstand repräsentiert. Somit lässt sich zusammenfassend feststellen, dass Ammoniak am Elektrolyten angreift, aber sich nicht am Katalysator festsetzt.

3.1.4 Versuchsdurchführungen mit NO

Als nächstes Schadgas wurde Stickstoffmonoxid (NO) als typisches Verkehrsgas ausgewählt. Die Stickoxide sind nicht zuletzt durch die Diesellaffäre von VW in den Fokus geraten. Bei der ersten Versuchsreihe im Jahr 2014 wurden zunächst 20 ppm NO und in einem weiteren Versuch 10 ppm NO in Luft auf die Zelle geleitet. Abbildung 18 zeigt den Verlauf der Spannung vor und während der Kontaminierung.

Bei Beaufschlagung mit 20 ppm NO blieb die Spannung zunächst über mehrere Stunden konstant, bevor anschließend eine deutliche Spannungsabnahme stattfand. Zunächst sank die Spannung stark ab, anschließend verlangsamte sich die Spannungsabnahme. Allerdings sank die Spannung weiterhin linear und näherte sich keinem Grenzwert an.

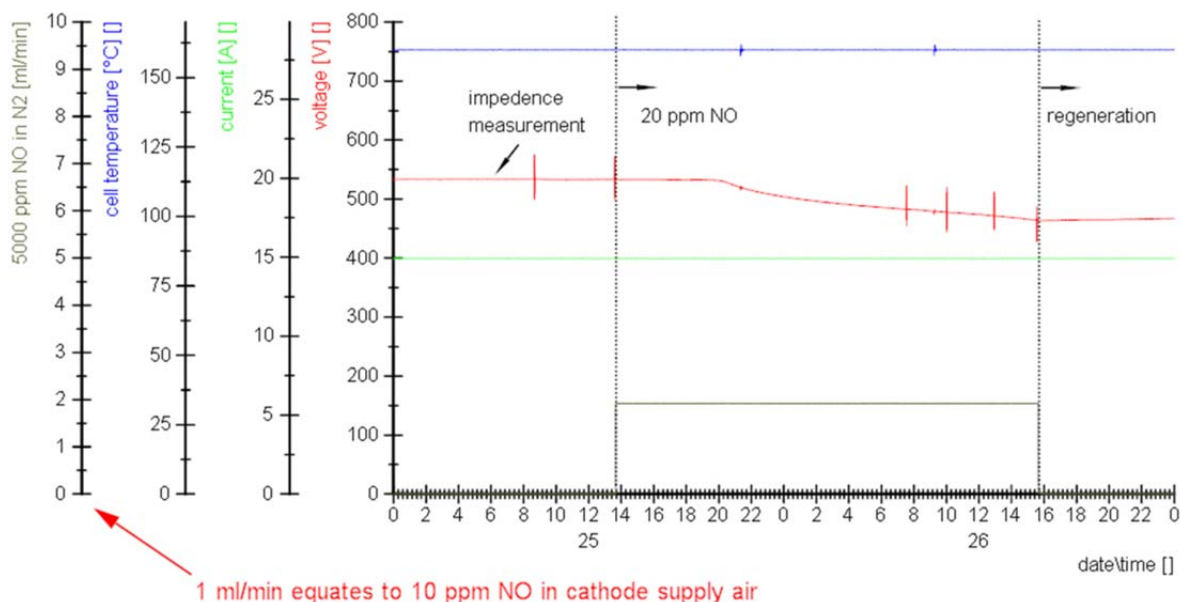


Abbildung 18: Versuchsreihe mit 20 ppm NO in Luft

Während der Versuchsreihe mit NO wurde zusätzlich auch eine weitere MEA der Firma BASF verwendet. Die MEA hat die Bezeichnung Celtec P1100. Beim Versuch mit dieser MEA wurde die Zelle mit 10 ppm NO beaufschlagt. Abbildung 19 zeigt die Ergebnisse dieses Versuches. Wiederum setzte die Spannungsabnahme stark verzögert ein. Die Spannung fiel dann allerdings stark ab und verlor innerhalb des Versuchs über 50 mV. Da bei beiden Versuchsreihen die unerwartete Verzögerung beim Spannungsabfall eingetreten war, wurden auch die NO-Versuche in der zweiten Projekthälfte verfeinert und wiederholt.

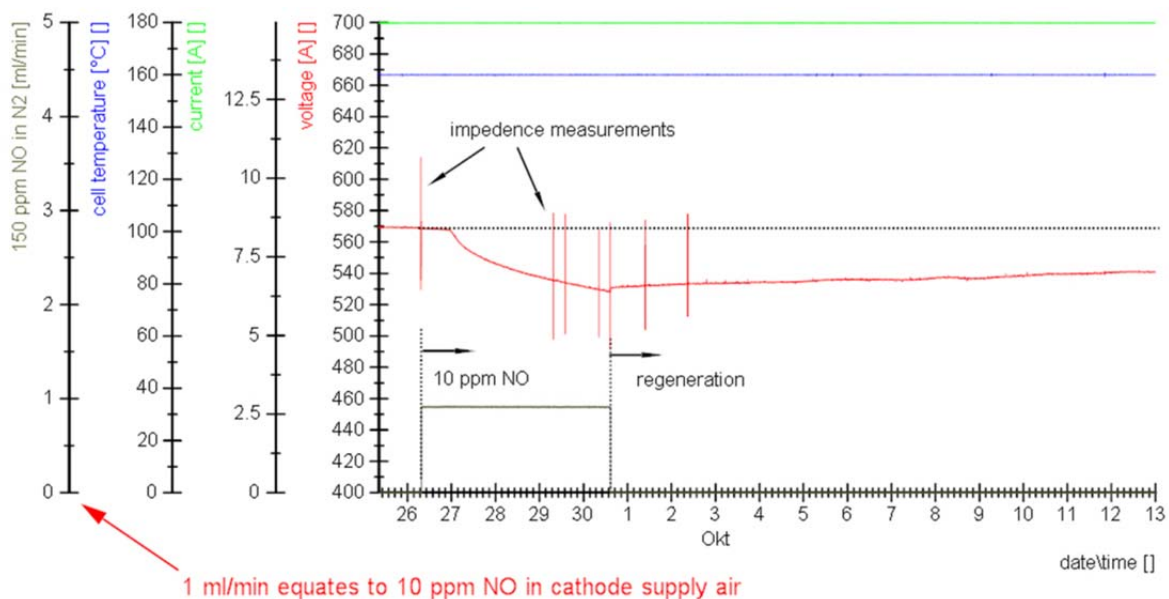


Abbildung 19: Versuchsreihe mit 10 ppm NO in Luft und der Celtec 1100 von BASF

Bei der zweiten Versuchsreihe wurde neben der Standard-MEA von Elcomax eine MEA von Fumatec eingesetzt. Die Zelle wurde zunächst mit 20 ppm und anschließend mit 10 ppm NO in der Zuluft beaufschlagt. In Abbildung 19 wird der Verlauf der zweiten Versuchsreihe mit NO und der MEA von Elcomax dargestellt.

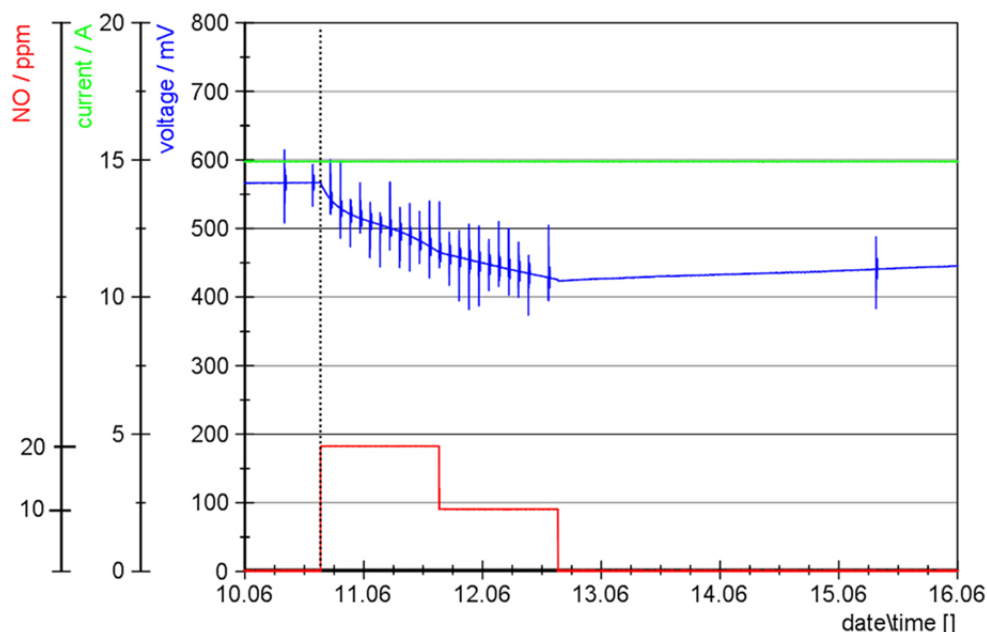


Abbildung 20: Zweite Versuchsreihe mit NO

Bei dieser zweiten Versuchsreihe fiel die Spannung direkt nach Schadgasbeaufschlagung stark ab. Anschließend erfolgte eine nicht mehr ganz so schnelle, aber nahezu lineare Spannungsabnahme. Bei Reduzierung der Kontaminierung auf 10 ppm NO verlangsamte sich die Spannungsabnahme. Weiterhin konnte aber ein linearer Abfall beobachtet werden. Die Auswertung der Impedanzmessungen ergab einen starken Anstieg des mittelfrequenten

Bogens nach 23 Stunden Kontaminierung. In den ersten drei Stunden wurden nur leichte Veränderungen festgestellt. Abbildung 21 zeigt den Verlauf der Impedanzmessungen über der Zeit der Kontaminierung mit NO. Zusätzlich zu den Veränderungen im mittelfrequenten Bogen war auch ein leichter Anstieg des ohmschen Widerstandes zu erkennen.

Beim Fitting der Messdaten mit dem Ersatzschaltbild, siehe Abbildung 11, konnte ein starker Anstieg des Ladungsdurchtrittswiderstandes R_{CT} ermittelt werden. In Abbildung 22 ist der lineare Anstieg über die Zeit zu erkennen. Es konnte klar herausgestellt werden, dass R_{CT} den stärksten Einfluss im Nyquist-Plot hatte. Somit lässt sich feststellen, dass NO die aktiven Zentren des Katalysators belegt und somit die Katalysatorfläche verringert. Die leichte Erhöhung des Membranwiderstandes war im Vergleich zum Anstieg des mittelfrequenten Bogens vernachlässigbar, ist aber durchaus interessant. Eine Reaktion mit der Phosphorsäure könnte stattgefunden haben. Um dies zu bestätigen, müssten weitere Analytik-Methoden eingesetzt werden, die allerdings im Rahmen des Projektes nicht angewendet werden konnten. Zu beachten ist zusätzlich auch die relativ hohe Konzentration während der Kontaminierung.

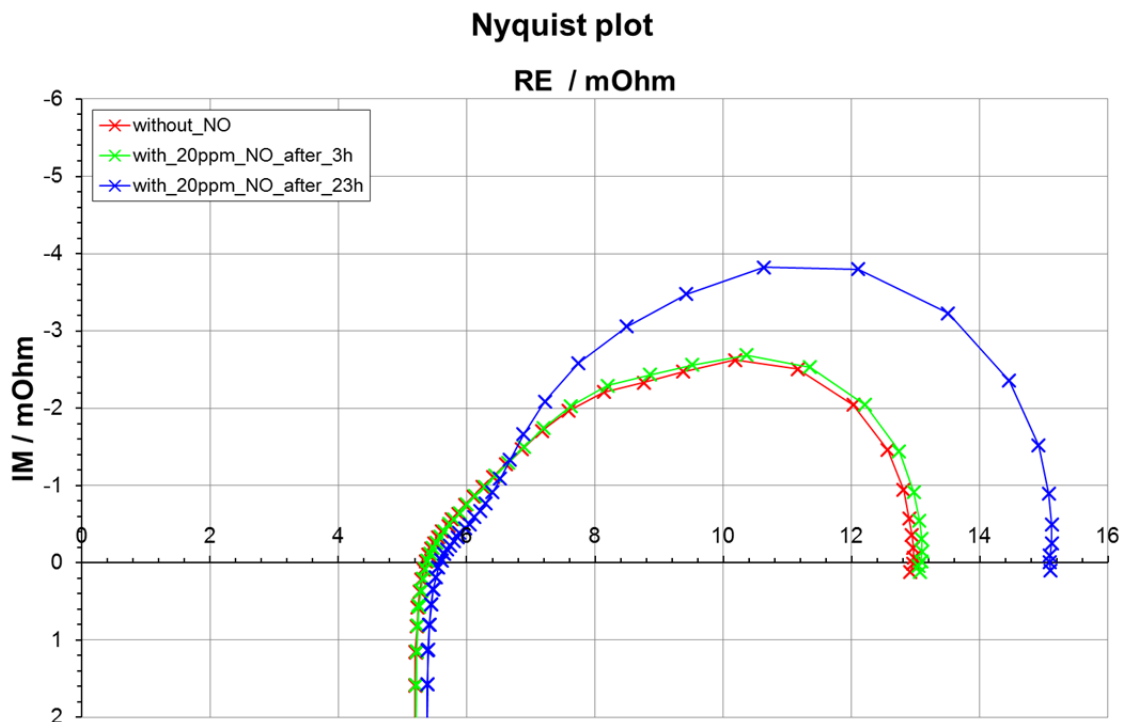


Abbildung 21: NO-Versuche im Nyquist Plot

Nachfolgend wurde der Versuch mit einer MEA der Firma Fumatec wiederholt. Alle Versuchsbedingungen waren identisch, so dass ein direkter Vergleich mit der MEA von Elcomax erfolgen konnte. Die Versuchsergebnisse mit der MEA von Fumatec sind in Abbildung 23 dargestellt.

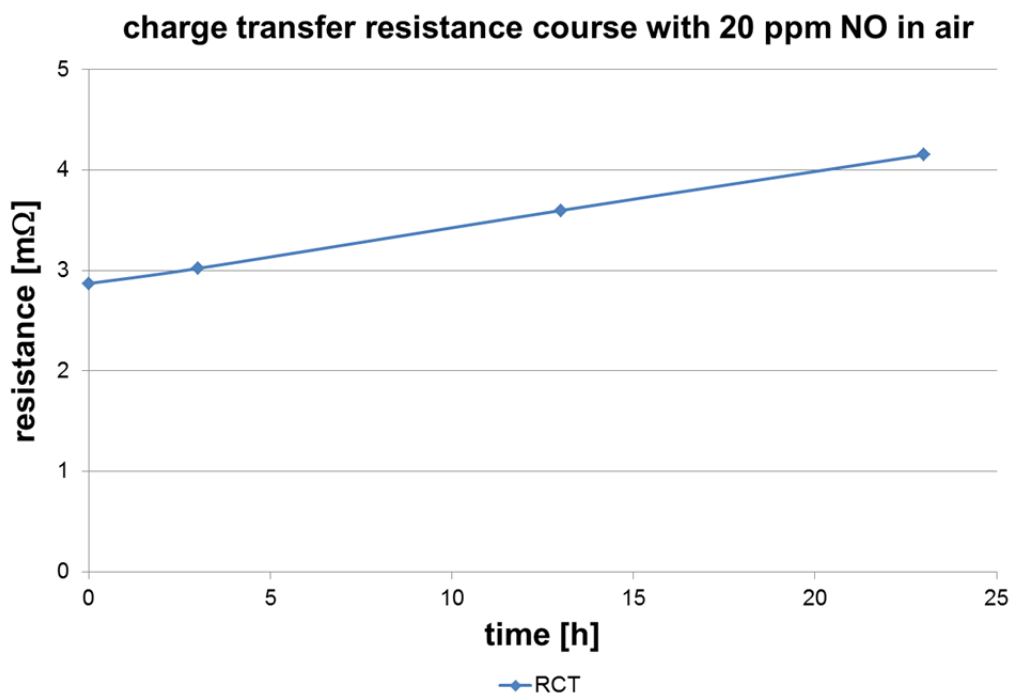


Abbildung 22: Verlauf des Ladungsdurchtrittswiderstandes unter NO-Belastung

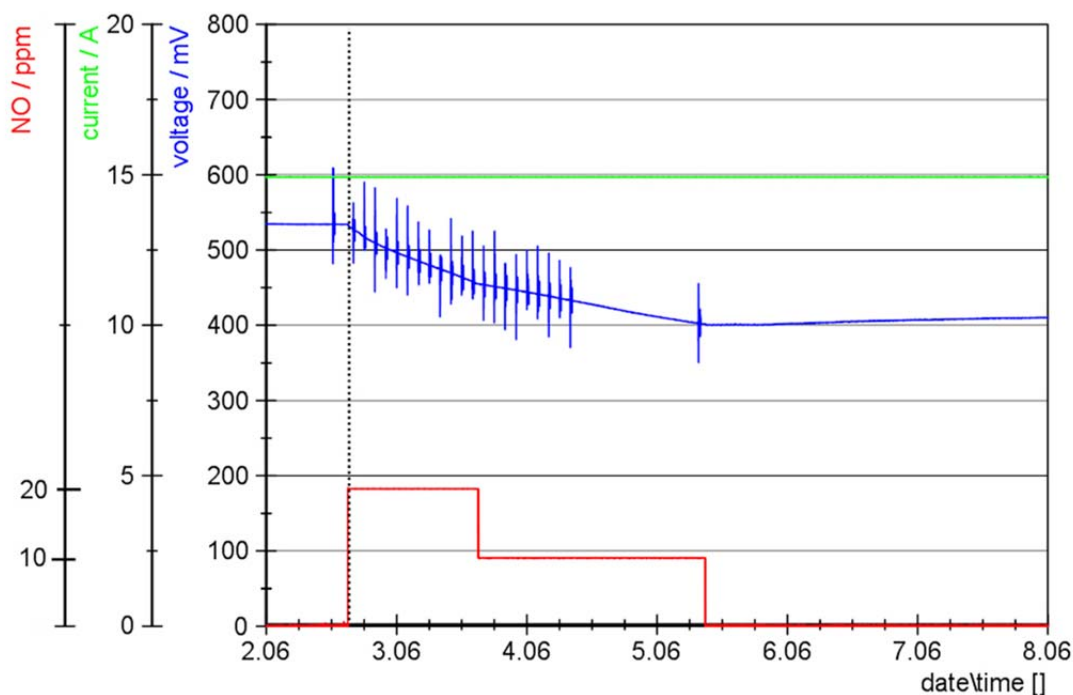


Abbildung 23: Zweite Versuchsreihe mit NO und MEA von Fumatec

Der Spannungsabfall war nahezu identisch mit den Versuchen der MEA von Elcomax, sowohl im Spannungsverlauf als auch in der Höhe des Spannungsverlustes. Auch die Auswertung der Impedanzmessung ergab identische Ergebnisse.

Ein weiterer Versuch mit NO soll der Vollständigkeit halber noch unbedingt Erwähnung finden, auch weil er Aussagen zum Einfluss realer Schadgaskonzentrationen enthält.

Während einer Einfahrprozedur unter konstanten Bedingungen waren Spannungsschwankungen aufgefallen, die zunächst nicht erklärbar waren. Daher wurde der Spannungsverlauf mit Daten von zwei Luftmessstationen in der Umgebung zeitlich übereinandergelegt und verglichen. Dabei interessierten insbesondere die Schadgase NO und NO₂. Abbildung 24 stellt den Zusammenhang zwischen Schadgaskonzentration und Spannungsverlauf dar.

Es ist sehr gut zu erkennen, dass es einen direkten Zusammenhang zwischen NO/NO₂-Konzentration und dem Spannungsverlauf gibt. Während hoher NO_x-Konzentrationen im morgendlichen Berufsverkehr sank die Spannung um einige mV ab. Dagegen fand bei sehr geringer Schadgaskonzentration eine Regenerierung der Zellspannung statt. Die NO-Werte lassen sich in ppb umrechnen (1 ppb entspricht 0,80 µg/m³), so dass die maximale NO-Konzentration bei ca. 350 ppb lag. Somit konnte gezeigt werden, dass auch reale Schadgaskonzentrationen in urbaner Luft einen Einfluss auf die HT-PEMBZ haben.

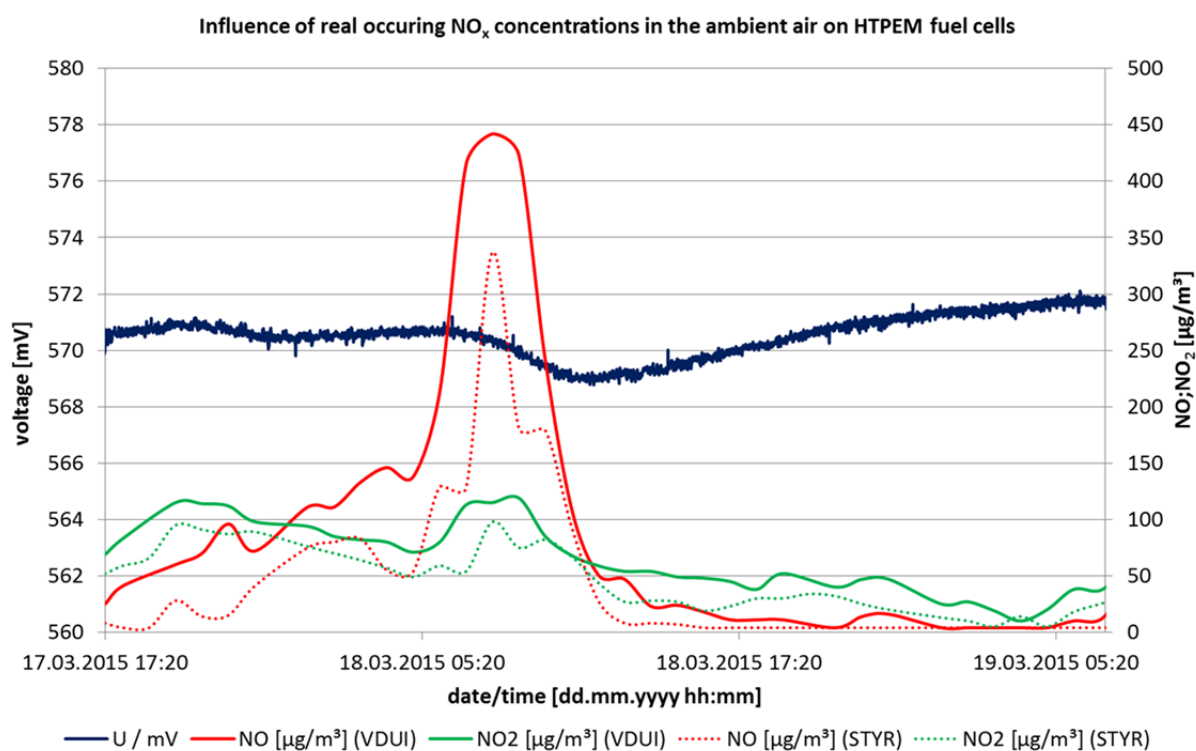


Abbildung 24: Einfluss der Qualität der Umgebungsluft auf den Spannungsverlauf einer HT-PEMBZ

3.1.5 Versuchsdurchführungen mit NO₂

Als viertes Schadgas wurden NO₂ ausgewählt und der Einfluss auf die HT-PEMBZ analysiert. In Abbildung 25 sind die Ergebnisse zu finden. Auch hier wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt. Da die Versuche mit den vorherigen Schadgasen gezeigt haben, dass erst mit der zweiten Versuchsreihe repräsentative Ergebnisse zu erzielen sind, wird bei NO₂ lediglich der zweite Versuchsdurchgang beschrieben. Dabei wurden die

gleichen Versuchsbedingungen wie bei NO gewählt, so dass die Ergebnisse verglichen werden können. Zunächst erfolgte die Beaufschlagung mit 20 ppm und anschließend wurde die Kontaminierung auf 10 ppm NO₂ in der Zuluft gesenkt.

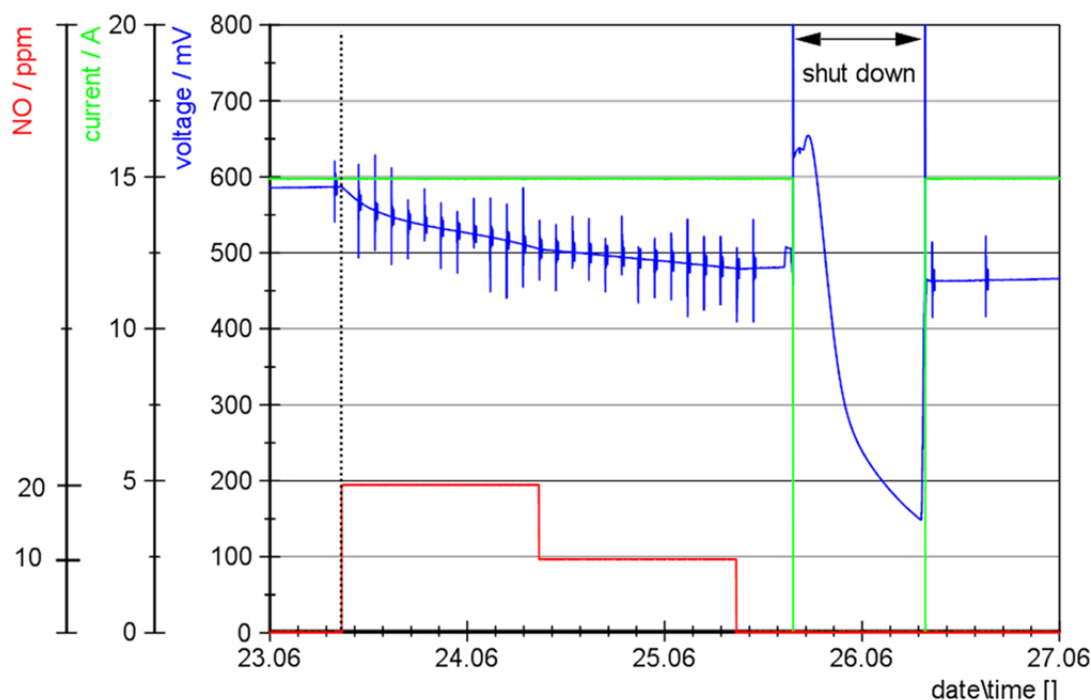


Abbildung 25: Zweite Versuchsreihe mit NO₂

Wiederum fiel die Spannung direkt nach Schadgaszugabe deutlich ab. Nach einiger Zeit war ein linearer Abfall zu erkennen. Im Anschluss an die Kontaminierung wurde die Zelle mit Schadgas freier Luft gespült und danach abgefahren. Nach erneutem Anfahren lag die Spannung noch einmal um einige Millivolt niedriger als vor dem Shutdown. Die Möglichkeit zur Regenerierung nach Kontaminierung unterschiedlicher Schadgase wird in AP3 ausführlicher untersucht und beschrieben. Die Ergebnisse der Impedanz-Messungen waren nahezu identisch mit den Messungen bei NO. Der Anstieg des ohmschen Widerstandes war minimal geringer als bei NO. Abbildung 26 vergleicht den Anstieg des R_{CT} bei Kontaminierung von NO und NO₂. Beide Werte verlaufen linear, aber der Anstieg bei Kontaminierung mit NO ist stärker als mit NO₂. Beide Gase zeigen allerdings den gleichen Schädigungsmechanismus, der mit einer Verringerung der aktiven Katalysatorfläche einhergeht.

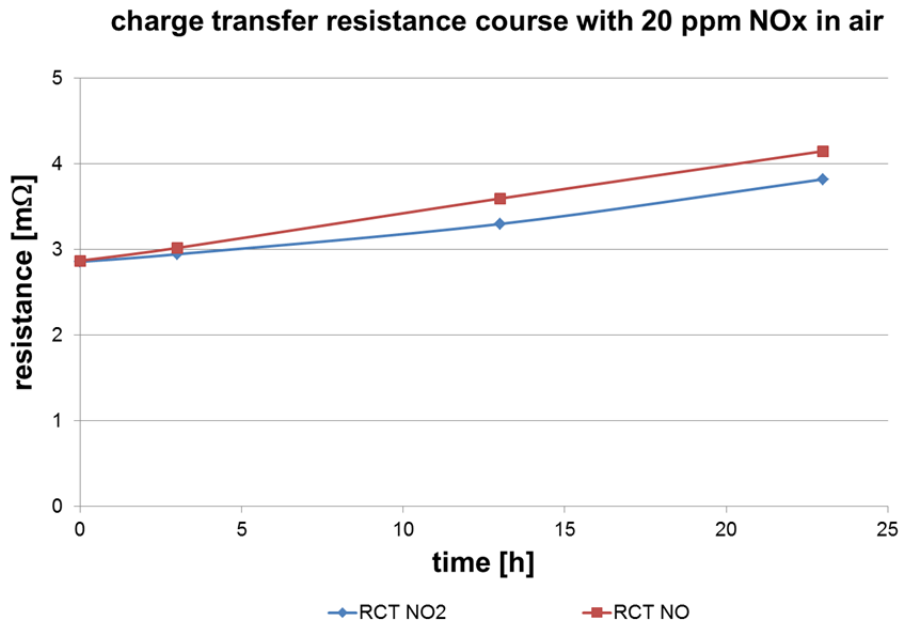


Abbildung 26: Verlauf des Ladungsdurchtrittswiderstandes NO vs. NO₂

3.1.6 Versuchsdurchführungen mit C₂H₆

Abschließend wurde der Vollständigkeit halber in AP1 auch ein Kohlenwasserstoff untersucht. Es wurde Ethan ausgewählt. Ethan ist ein gesättigter Kohlenwasserstoff und neben Methan ein Hauptbestandteil des Erdgases. Die Konzentration wurde während des Versuches Schritt für Schritt von 1 ppm bis zu 10 ppm C₂H₆ erhöht. Abbildung 27 stellt die Ergebnisse des Versuchverlaufes dar.

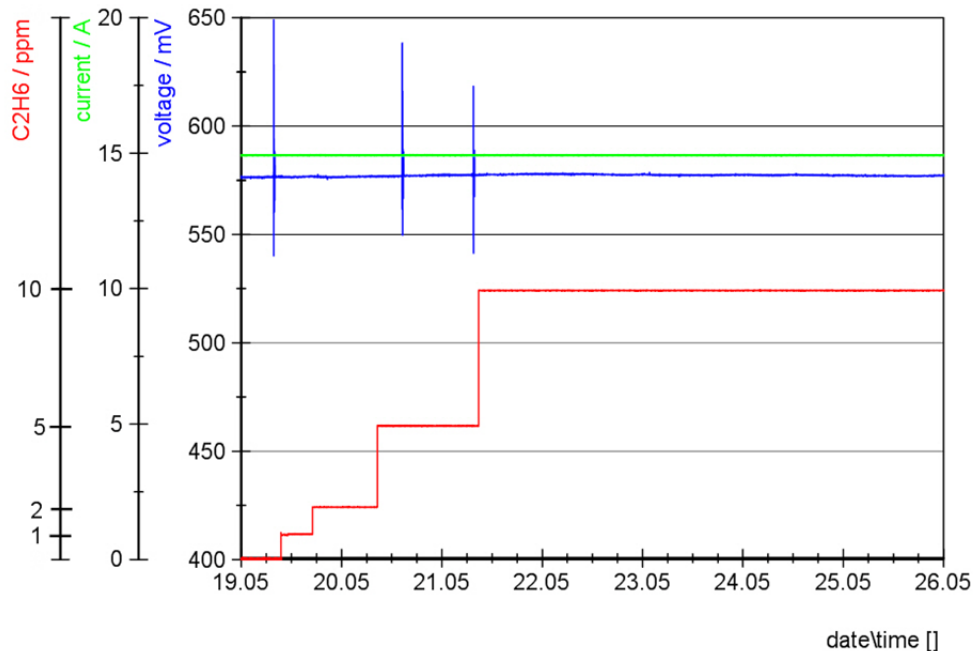


Abbildung 27: Versuchsreihe mit C₂H₆

Es ist ersichtlich, dass selbst bei einer Kontaminierung von 10 ppm Ethan in der Zuluft über mehrere Tage kein Spannungsabfall zu erkennen war. Somit zeigt Ethan als einziges

Schadgas der Versuchsreihe keine negativen Auswirkungen bei der HT-PEMBZ. Ob das auch für die Vielzahl weiterer Kohlenwasserstoffe gilt, ist eher fraglich und sollte weiter untersucht werden.

3.2 AP2: Grundlagenuntersuchungen zum Einfluss von Salzaerosolen auf der Kathodenseite von HT-PEMBZ

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse zu den Partikeluntersuchungen vorgestellt. Das Augenmerk lag dabei insbesondere in wässriger Phase dissozierbarer Salze. Die Arbeiten wurden zusammen mit dem Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V. durchgeführt. Nachfolgende Abbildung 28 zeigt das Schema dieser kathodenseitigen Gaskonditionierung.

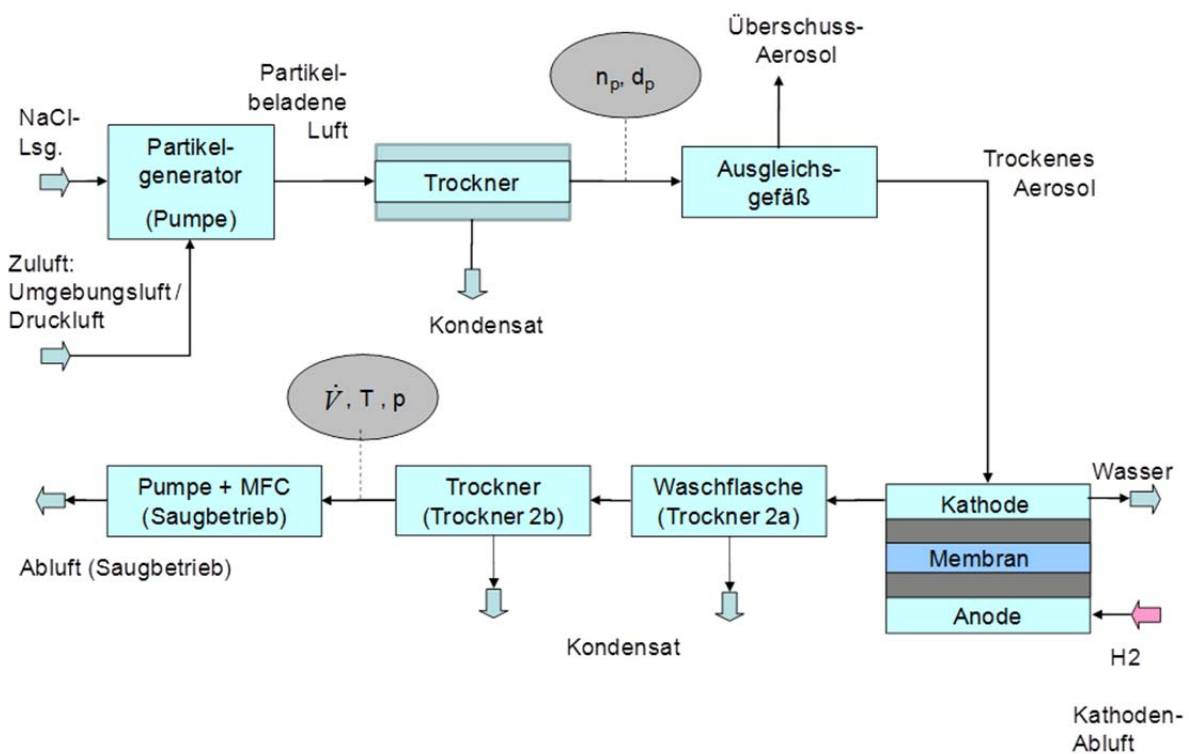


Abbildung 28: Schematischer Aufbau zur kathodenseitigen Beaufschlagung mit Aerosolen

Ein partikelhaltiges Aerosol wird aus einer wässrigen Lösung über ein Zweistoffdüsen-system per Atomizer erzeugt (Aerosol-Generator 3079 der Fa. TSI Inc.) und das Aerosol zur Entfernung der Hydrathülle über einen Diffusionstrockner geführt. Mittels Pumpe und Massflowcontroller (MFC) wird daraus ein Teilstrom durch das Zellsystem geleitet. Zum Schutz der Pumpe erfolgt die Trocknung des die Kathode verlassenden Gasstroms per Tropfenabscheider und Diffusionstrockner.

Im Atomizer werden Umgebungs-luft sowie aus einer Vorratsflasche angesaugte Salzlösung über eine Zweistoffdüse versprüht und über einen Trockner in ein Ausgleichsgefäß geführt. Die Größe der nach Abdampfen der Hydrathülle trockenen Aerosolpartikel ergibt sich aus der Salzkonzentration der vorgelegten wässrigen Lösung und dem verwendeten Düsentyp; die Konzentration lässt sich durch die Menge angesaugter Umgebungs-luft beeinflussen.

Die Partikelkonzentration wird mittels Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) der Firma TSI bestimmt (Model 3936, Plattform Model 3080, DMA Modell 3081, CPC Model 3010, ISI Inc., vgl. Abbildung 29). In diesem Gerät werden die Partikel gezielt bis zum Ladungsgleichgewichtszustand einer bipolaren Ladungsverteilung elektrisch aufgeladen und anschließend in sog. Größen-Kanälen klassiert und klassenweise gezählt [17]. In einem DMA (Differential Mobility Analyser) wird das aufgeladene Aerosol, durch einen Hüllstrom (Sheathflow) fokussiert, durch ein konstantes elektrisches Feld geführt und die Partikel dort entsprechend ihrer elektrischen Mobilität, beeinflusst durch Trägheit und elektromagnetische Kraft, abgelenkt. Durch eine Absaugöffnung treten Partikel einer spezifischen Mobilität aus, um in einem Kondensationskeimzähler (CPC, Condensation Particle Counter) gezählt zu werden. Eine Variation der angelegten elektrischen Feldspannung im DMA zwischen 0 und -10.000 V) ermöglicht es, einen breiten Partikelgrößenbereich in mehreren Messkanälen zu erfassen. Mithilfe der bekannten und definierten Ladungsverteilung der Partikel kann für die gegebenen Strömungsverhältnisse eine Aussage über die Größenverteilung der Partikel im Aerosol getroffen werden. Das verwendete SMPS-System der Fa. TSI klassiert und zählt in einem Größenbereich von 14 bis 750 nm Partikeldurchmesser (Stokes-Durchmesser) in 64 Klassen (Kanälen) bei Verwendung des Long-DMA (Aerosolflow 0,3 l/min, Sheathflow 4 l/min, Messdauer je Verteilung 240 s). Die Darstellung des Zählergebnisses erfolgt als Anzahlverteilung über die Größenklassen, entweder grafisch als Verteilungsfunktion oder durch Angabe von Zählereignissen (Partikelanzahldichte $\#/cm^3$), Lagemaß (mittlerer Durchmesser μm) und Streumaß der Verteilung (Parameter σ). Die maximal detektierbare Partikelmenge beträgt ca. $2 \cdot 10^{-7} \#/cm^3$. Die Bestimmung der Partikelkonzentration erfolgt nach Erzeugung des Aerosols und Einspeisung in das Ausgleichsgefäß, unmittelbar vor der kathodenseitigen Zufuhr zur PEM-BZ.



Abbildung 29: Atomizer (links) und SMPS-System (rechts)

Die Beaufschlagung der HT-PEMBZ erfolgte über einen Zeitraum von etwa 42,5 Stunden. Ausgehend von den vorangehend durchgeführten Untersuchungen zur Zellbeaufschlagung mit atmosphärischen NaCl-Aerosolen wird für die hier durchgeführten Untersuchungen der ein anzahlbezogener Mode für NaCl-Aerosole zwischen 60 bzw. 200 nm zugrunde gelegt [18], [19]. Als Aerosol wird eine wässrige Kochsalzlösung der Konzentration 4 g NaCl pro Liter VE-Wasser verwendet.

Während der Versuchsdauer wurde per Pumpe und Massenflussregler kathodenseitig ein konstanter Aerosolstrom durch die Zelle geführt. Aufgrund des vorhandenen Rücklaufstroms aus dem Düsenkopf in das Flüssigkeits-Vorratsgefäß traten eine leichte Konzentrations-

erhöhung und damit eine geringfügige Vergrößerung der erzeugten Partikel auf. Zur Verbesserung der Konstanz des Gasvolumenstroms wurde die Gasversorgung des Atomizers nach der zweiten Untersuchungsstunde nicht mehr über die im Gerät verbaute Pumpe, sondern für die restliche Versuchsdauer von 40 Stunden per Druckluftversorgung aus dem ZBT-Hausnetz gewährleistet.

Nachfolgende Abbildung 30 gibt die Mittelwerte der Anzahlgrößenverteilung des an den einzelnen Untersuchungstagen aufgegebenen Aerosols als bezogene Anzahl der jeweiligen Größenklasse wieder.

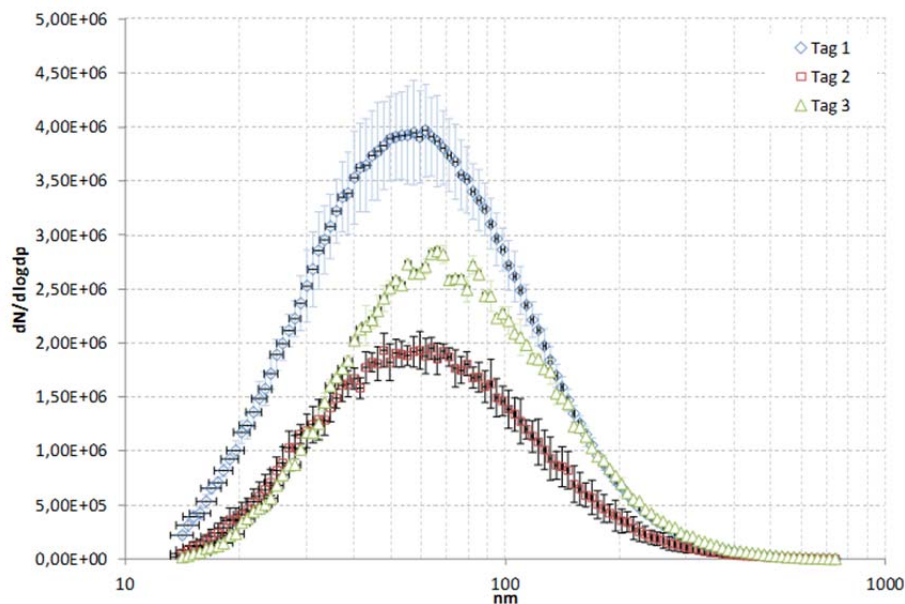


Abbildung 30: Mittlere Partikelgrößenverteilung der hergestellten Aerosole an den Untersuchungstagen 1 bis 3 (NaCl-Beaufschlagung)

Die Partikelkonzentration betrug ca. 2 bis $3,5 \cdot 10^6$ Partikel/cm³. Dabei trat eine leichte Verschiebung des Modes (am häufigsten anzutreffende Partikel-Größenklasse) von 56 nm auf ca. 65 nm und eine Verschiebung der bezogenen Partikelanzahl ($dN/(d\log(dp), \#/cm^3)$) von Werten der Größenordnung 400.000 /cm³ hin zu Werten von etwa 200.000 /cm³ auf. Bei Annahme einer typischen Korndichte für trockenes Kochsalz (NaCl) von 2,17 g/cm³ ergeben sich rechnerisch Partikelmassekonzentrationen im aufgegebenen Aerosol von ca. 2.500 bis 5.000 µg/m³ am ersten Untersuchungstag und ca. 5.000 µg/m³ an den Untersuchungstagen zwei und drei. Bei einem Volumenstrom von ca. 0,5 l/min für die Kathodenluft entspricht dies einer rechnerischen Salzfracht über die 42 h Versuchsdauer von insgesamt ca. 5 mg.

Für maritime Aerosole werden als Konzentrationswerte bis zu 300 Partikel/cm³ genannt, wobei an anderer Stelle für typische Seesalz-Konzentrationen 5 bis 30 Partikel/cm³ angegeben werden [20], [21]. Diese Anzahlkonzentration ist deutlich geringer als die während der experimentellen Untersuchungen gewählte Konzentration. Die Anzahlverteilung besitzt Maxima bei ca. 0,06 µm (Nukleationsmode) und 0,2 µm (Akkumulationsmode) [22]. Diese Partikel weisen Verweilzeiten von mehreren Tagen in der Atmosphäre auf. Möller [23] zitiert zwei Quellen, nach denen Meersalzaerosole massebezogene mittlere Durchmesser von 2,86 µm bzw. zwischen 0,1 und 0,25 µm aufweisen. Von Mészáros [24] wird für

Salzaerosoltröpfchen gemäß Feldmessungen auf den Ozeanen der südlichen Hemisphäre ein mittlerer anzahlbezogene Durchmesser zwischen 0,07 und 0,13 μm angegeben. Die Volumenverteilung weist ausgeprägte Maxima bei ca. 8 bis 11 μm auf. Der genaue Einfluss von jeweiligem Probenahmeort und zum Probenahmezeitpunkt vorherrschenden meteorologischen Bedingungen ist derzeit nicht zu quantifizieren. Belegt ist aber, dass die Windgeschwindigkeit einen Einfluss auf die Partikelgrößenverteilung besitzt. In nachfolgender Abbildung 31 ist für einen typischen Messdatensatz der Untersuchungskampagne die Partikelgrößenverteilung anzahlbezogen und masse- bzw. volumenbezogen dargestellt.

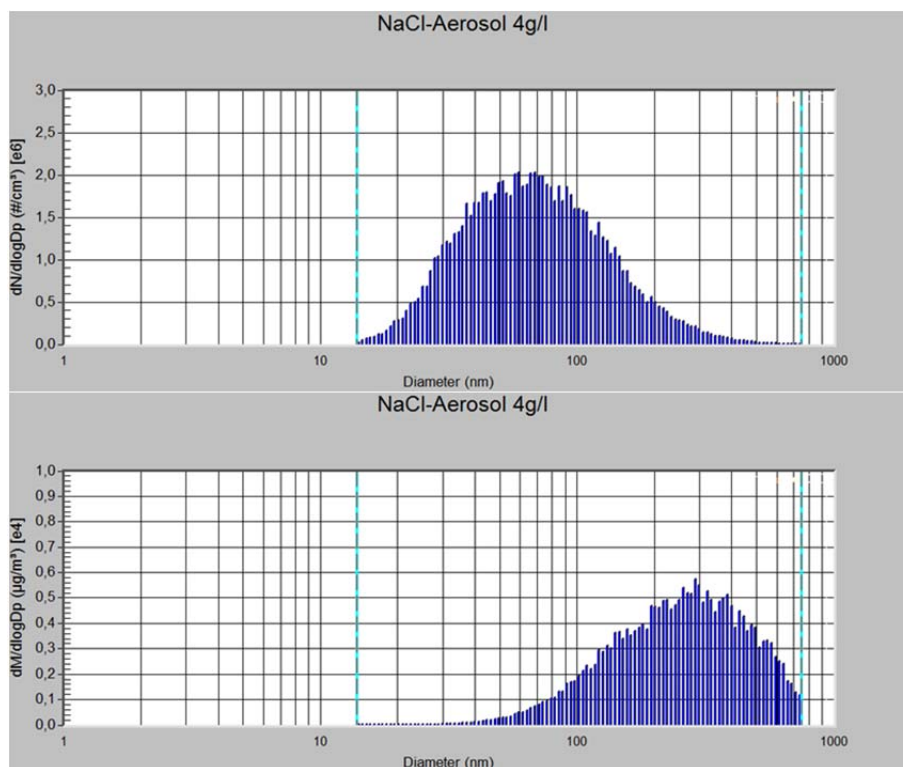


Abbildung 31: Unterschiedliche Modes der anzahl- und massebezogenen Darstellung einer Partikelverteilung (Korndichte $2,17 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Beiden Darstellungen liegt der gleiche Messdatensatz zugrunde.

Es ist für die anzahlbezogene Darstellung eine Übereinstimmung mit dem Nukleationsmode von ca. 60 nm bei [22] und 70 nm bei [24] zu erkennen. Für die massebezogene Darstellung ergibt sich eine Übereinstimmung mit der in [23] angegebenen Spanne oberhalb von 100 nm, wobei der zu größeren Durchmessern tendierende Akkumulationsmode durch die hier dargestellten Untersuchungen nicht abgebildet wird. Dies kann gegebenenfalls in zukünftigen Messkampagnen berücksichtigt werden.

Die Ergebnisse der Versuche mit Salzaerosolen sind in Abbildung 32 dargestellt. Über die gesamte Versuchsdauer war ist keine Spannungsabnahme festzustellen. Die Spannung verhielt sich aber unruhiger mit kurzfristigen Spannungseinbrüchen von bis zu vier mV. Dies musste aber nicht zwangsläufig den Salzaerosolen geschuldet sein.

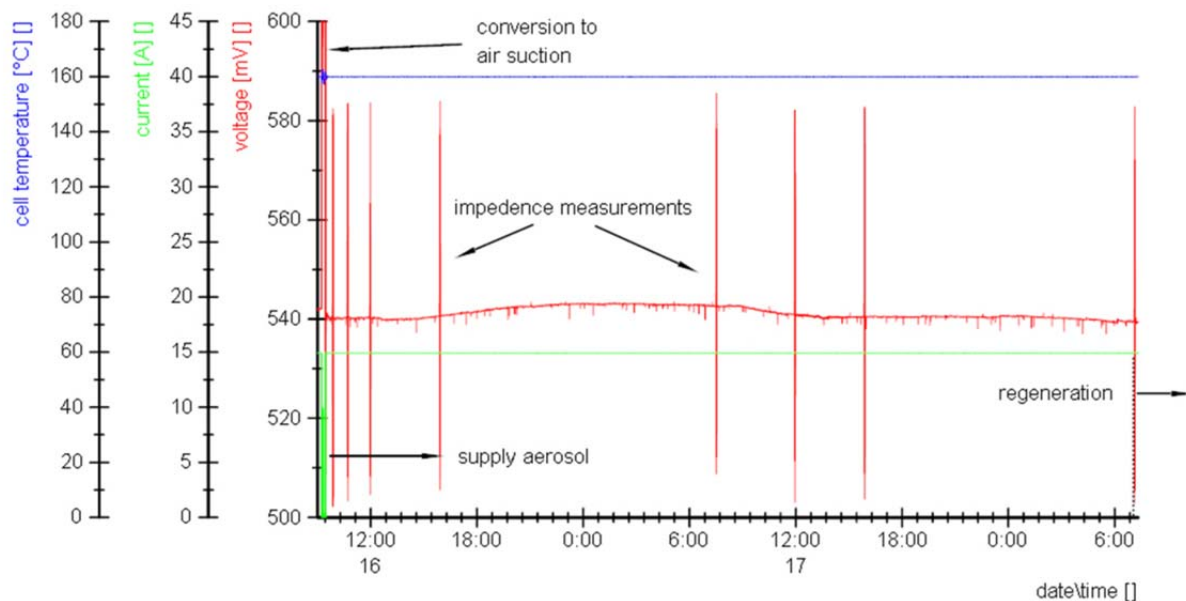


Abbildung 32: Versuchsdurchführung mit Salzaerosolen

Die zugehörigen Impedanz-Messungen bestätigen den Spannungsverlauf. Sie sind in Abbildung 33 auf der folgenden Seite dargestellt. Die Messwerte vor Beaufschlagung und bei Beaufschlagung nach 42 Stunden waren nahezu identisch. Während der Kontaminierung wurden die Impedanzen sogar noch minimal kleiner. Die ungewöhnlichen Spannungsschwankungen bei der HT-PEMBZ wurden näher untersucht. Es war zu vermuten, dass diese durch Salzablagerungen in der Zelle hervorgerufen wurden. Daher wurde nach der Versuchsreihe der Stack auseinandergelassen und genauer betrachtet. Es konnten Salzablagerungen festgestellt werden. Abbildung 34 zeigt Aufnahmen von Flowfield und MEA nach Beaufschlagung mit Salzaerosolen. Die meisten Ablagerungen waren am Kathodeneintritt zu erkennen, sowohl im Flowfield als auch auf der Gasdiffusionslage. Dies erklärt somit auch den unruhigen Spannungsverlauf. Eine kurzzeitige Verblockung führt zu einem Spannungsabfall.

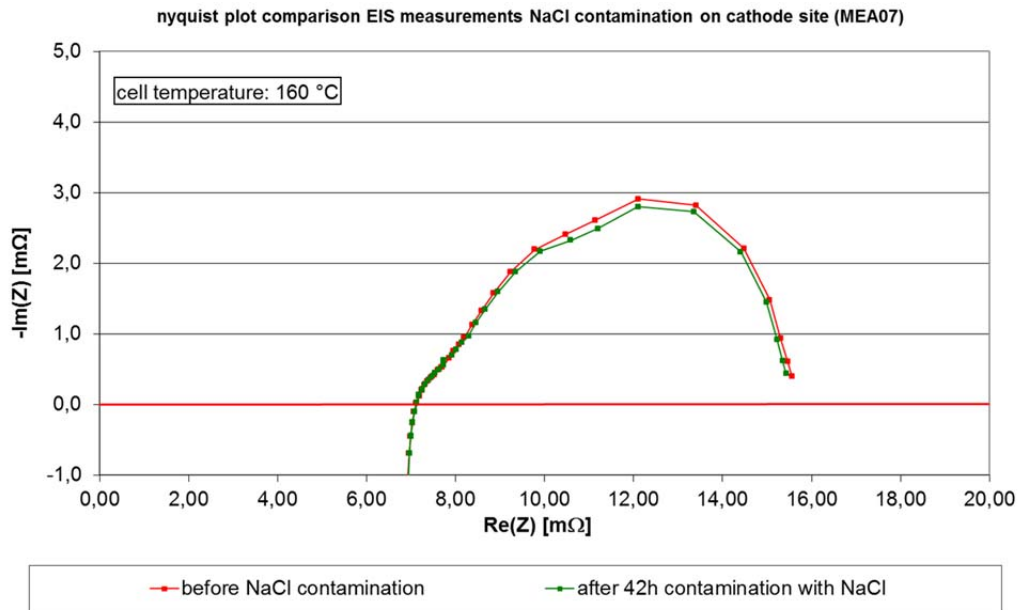


Abbildung 33: Impedanzmessungen vor und nach 42 Stunden Kontaminierung



Abbildung 34: Untersuchung des Stacks nach Partikelzugabe

Bei längerer Beaufschlagung der Zelle wäre es im Laufe der Zeit sehr wahrscheinlich zu starken Spannungsabfällen gekommen bis hin zum kompletten Zellversagen. Es sei jedoch daran erinnert, dass eine hohe Salzmenge ausgewählt wurde. Dass unter realistischen Bedingungen über einen längeren Zeitraum eine Verblockung der Kanäle entsteht, kann aber zumindest nicht vollständig ausgeschlossen werden.

3.3 AP3: Grenzwertbestimmung und Reversibilitätspotential von HT-PEMBZ

Das AP3 beschäftigte sich mit Untersuchungen zur Reversibilität der Zellspannung nach Schadgasbeaufschlagung. Es wurde die Regenerierung der Zelle beobachtet und teilweise auch Schadgaskonzentrationen bei der Kontaminierung variiert. Eine MEA mit verringerter Platinbeladung konnte nicht vermessen werden, da diese nicht zur Verfügung gestellt werden konnte. Bei NO wurden allerdings drei unterschiedliche, kommerziell erhältliche MEAs verwendet, die sich alle ähnlich verhielten, vgl. AP1. Die genauen Platinbeladungen waren leider nicht bekannt.

Allgemein lässt sich für die Versuche bemerken, dass bei den Versuchsreihen zumeist mehrere Arbeitspakete betroffen waren. So wurde nach Schadgasbeaufschlagung grundsätzlich eine Regenerierung durchgeführt. Somit sind den folgenden Versuchen zumeist die Versuche in AP1, bei denen die HT-PEMBZ kontaminiert wurde, vorausgegangen.

3.3.1 Regenerierung nach Kontaminierung mit SO₂

Das Regenerierungspotential nach Schädigung des Stacks durch SO₂ konnte schon in Abbildung 8 und Abbildung 9 erkannt werden. Grundsätzlich stieg die Spannung bei Beaufschlagung mit Schadgas freier Luft wieder an, erreichte aber nicht die Ausgangsspannung. Abbildung 35 zeigt einen Ausschnitt aus Abbildung 8, in dem der Regenerierungsprozess zu erkennen ist.

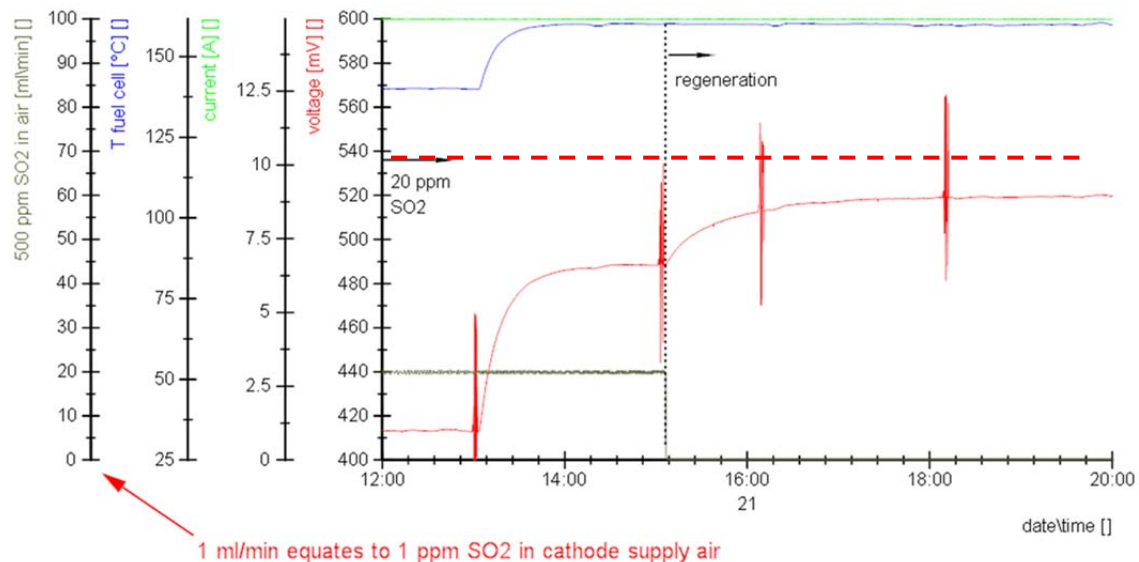


Abbildung 35: Regenerierung nach SO₂-Beaufschlagung bei unterschiedlichen Temperaturen

Die gestrichelte rote Linie kennzeichnet den Wert der Ausgangsspannung vor Kontaminierung, der bei 538 mV lag. Die Zellspannung regenerierte sich bei diesem Versuch nur bis zu einem Wert von ca. 520 mV. Auch nach einer Standzeit der Zelle bei offener Zellspannung (OCV) und somit hohem Zellpotential, was zur Abreinigung von Schadkomponenten am Katalysator führen kann, konnte keine weitere Spannungserhöhung erzielt

werden. Somit lässt sich feststellen, dass bei Dosierung von hohen SO_2 -Konzentrationen die Zelle anschließend zum Teil irreversibel geschädigt wird.

3.3.2 Regenerierung nach Kontaminierung mit NH_3

Lässt sich bei SO_2 zumindest eine Teilregenerierung erzielen, so ist nach Kontaminierung mit Ammoniak die Zelle vollständig irreversibel geschädigt. Die nachfolgende Abbildung 36 zeigt den Spannungsverlauf bei Beaufschlagung mit Schadgas freier Luft. Die Spannung fiel auch bei Beaufschlagung mit sauberer Luft weiter ab. Allgemein war der Spannungsabfall bedingt durch Ammoniak sehr hoch. Die Zelle zeigte aber auch kein Regenerierungspotential. Bestätigt wird dieses vollständig irreversible Verhalten durch Abbildung 15 aus AP1. Auch in dieser zweiten Versuchsreihe mit Ammoniak war keine Regenerierung zu erzielen.

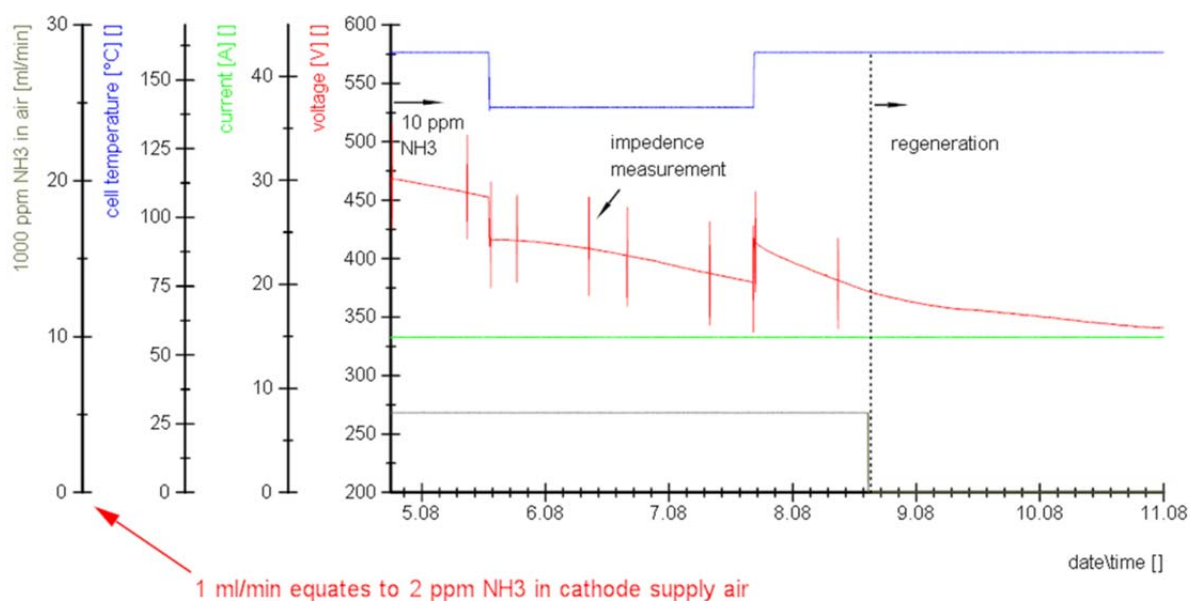


Abbildung 36: Regenerierungspotential nach NH_3 -Beaufschlagung

3.3.3 Regenerierung nach Kontaminierung mit NO

Bei der Regenerierung von NO waren teilweise große Unterschiede zu erkennen. Das Regenerierungspotential war abhängig von der Schadgaskonzentration, mit der die Zelle zuvor belastet wurde. Aber auch der MEA-Typ war von entscheidender Bedeutung. Bei der MEA von Elcomax wurde die Ausgangsspannung wieder vollständig erreicht, während bei der MEA Celtec P1100 von BASF keine vollständige Regenerierung zu erzielen war. Abbildung 37 zeigt den Regenerierungsverlauf der Celtec 1100 während der ersten 2 Wochen.

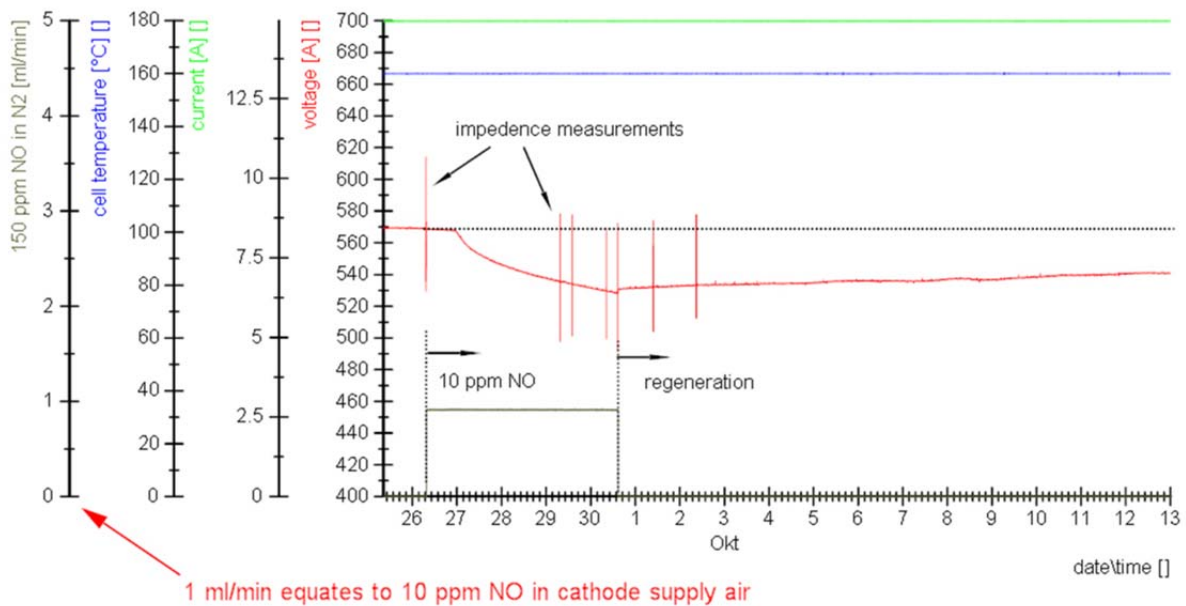


Abbildung 37: Regenerierung nach NO bei Celtec 1000

Die maximal erzielbare Spannung nach einer langen Regenerierungszeit lag in diesem Fall gut 25 mV unter der Ausgangsspannung der Zelle vor Kontaminierung. Allgemein ließ sich feststellen, dass nach Beaufschlagung der Zelle mit einer relativ hohen NO-Konzentration (> 10 ppm) die Regenerierung sehr langsam erfolgte. Die Regenerierung bei der MEA von Elcomax dauerte über 3 Wochen, was natürlich in der Praxis nicht hinnehmbar ist.

Zum Vergleich dazu wurde eine weitere Versuchsreihe durchgeführt, bei der die NO-Konzentrationen mit 2 und 4 ppm deutlich geringer waren. Zu beachten ist bei diesem Versuch die erhöhte Stromdichte von 400 mV/cm². Dies resultierte in einem höheren Volumenstrom auf der Kathode, so dass die Schadgaskonzentration gesenkt werden konnte, ohne dass die Schadgasdosierung zu kleine Volumenströme annahm, die der Massenstromregler nicht mehr der Zelle hätte zuführen können. In Abbildung 38 ist zu erkennen, dass direkt bei Beaufschlagung der Zelle mit 2 ppm NO in Luft die Zellspannung stark absank. Bei Erhöhung der Konzentration auf 4 ppm fand erneut ein verstärkter Spannungsabfall statt. Wurde anschließend die Konzentration wieder verringert, so stieg die Spannung wieder leicht an und nahm danach einen nahezu konstanten Wert ein. Nach einigen Tagen wurde dann die NO-Dosierung gestoppt und die Zelle mit sauberer Druckluft betrieben. Es konnte eine langsame Regenerierung der Zellspannung festgestellt werden. Innerhalb von vier Tagen stieg die Spannung von 460 auf 500 mV an. Die Ausgangsspannung von 506 mV konnte allerdings nicht mehr vollständig erzielt werden. Die Bindung des Platins mit NO an den aktiven Katalysatorflächen scheint sich bei Betrieb mit Schadgas freier Luft wieder zu lösen. Die Wechselwirkungen von NO an Elektrolyten oder auch der Phosphorsäure sind anscheinend deutlich langsamer zu regenerieren. Insbesondere der Einfluss der Phosphorsäure ist noch ungeklärt.

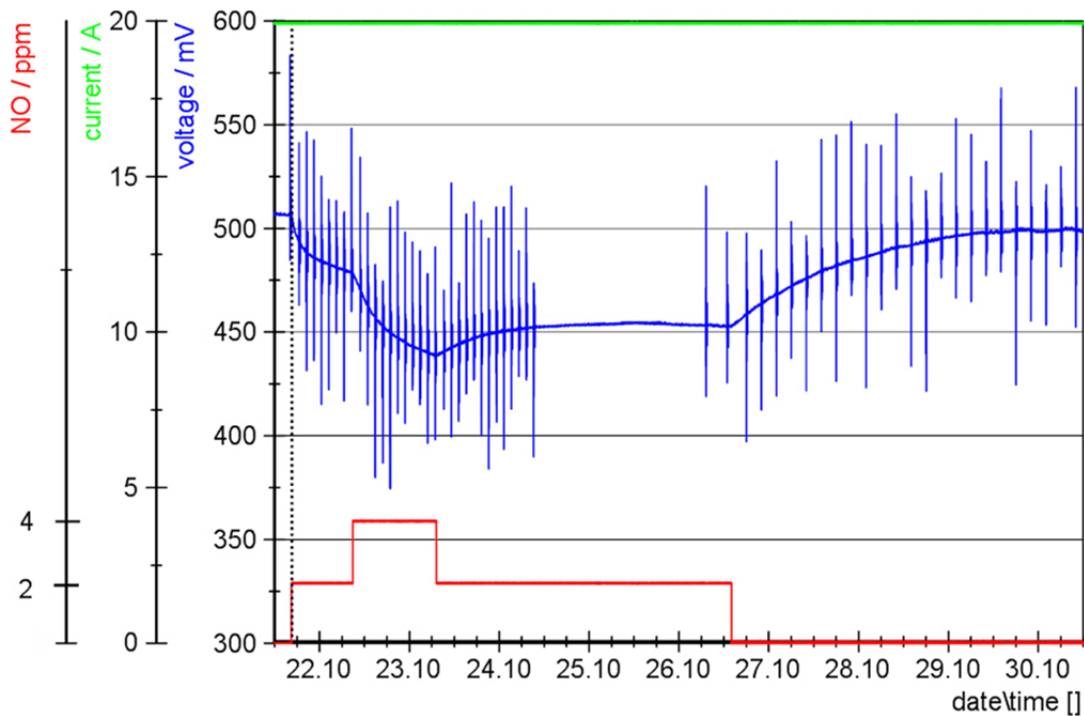


Abbildung 38: Regenerierung nach Beaufschlagung mit geringerer NO-Konzentration

3.3.4 Regenerierung nach Kontaminierung mit NO₂

Die Regenerierung der Zelle nach NO₂ Belastung verhält sich ähnlich wie bei den Versuchen mit NO. In Abbildung 39 ist die Kontaminierung bei 5 ppm NO₂ und die anschließende Regenerierung der Zellspannung dargestellt.

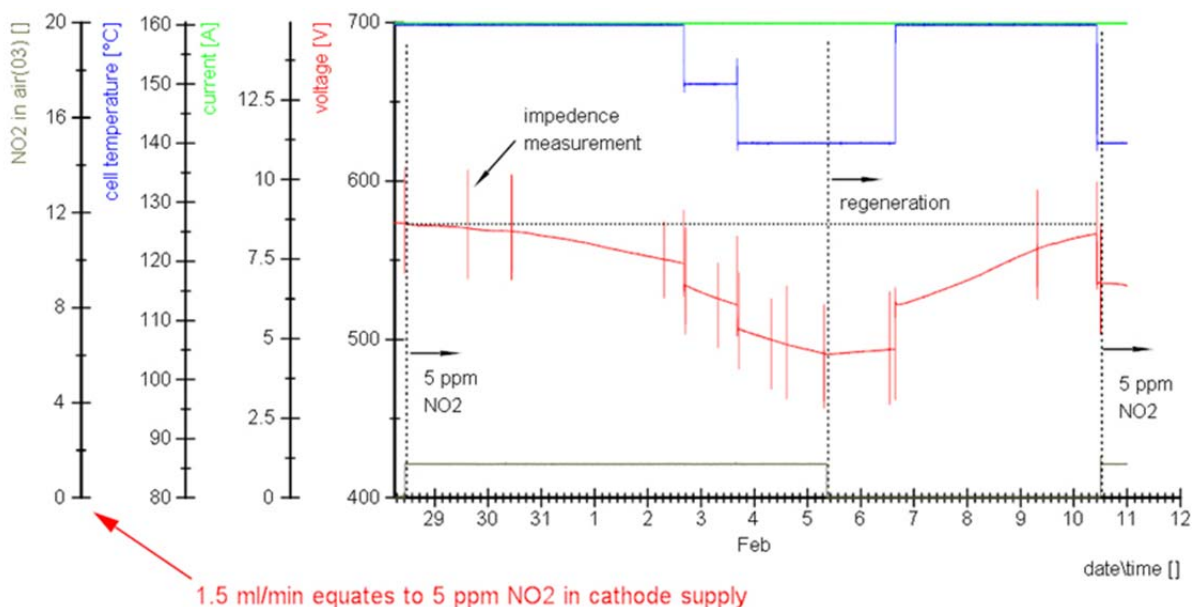


Abbildung 39: Regenerierungspotential nach NO₂-Beaufschlagung in Abhängigkeit der Temperatur

Dabei wurde sowohl bei Kontaminierung als bei der nachfolgenden Regenerierung die Zelltemperatur variiert und die Auswirkungen beobachtet. Mit Absenkung der Temperatur

während der Kontaminierung fiel auch die Zellspannung sprunghaft ab. Das war zunächst nicht verwunderlich, da die Zellspannung allgemein stark temperaturabhängig ist. Allerdings fiel zudem auf, dass bei niedrigerer Zelltemperatur, insbesondere bei 150°C und 140°C, die Degradation bedingt durch NO₂ stärker war als bei 160°C. Noch deutlicher wurde der Temperatureinfluss jedoch bei Betrachtung der Regenerierung. Bei 140°C Zelltemperatur fand nur eine sehr langsame Regenerierung statt. Es war sehr fraglich, ob die Zellspannung bei diesem Temperaturniveau überhaupt die Nähe der Ausgangsspannung wieder erreichen konnte. Wurde die Temperatur der Zelle auf 160°C erhöht, so stieg erwartungsgemäß auch die Zellspannung sprunghaft an. Im weiteren Verlauf regenerierte sich die Zelle aber auch deutlich schneller. Innerhalb von vier Tagen wurde die Ausgangsspannung nahezu erreicht und der Versuch abgebrochen bzw. die Zelle wieder erneut kontaminiert. Die Regenerierung nach NO-Beaufschlagung war somit sehr stark temperaturabhängig.

Ein weiterer Versuch zur Regenerierung wurde durchgeführt. Über einen Zeitraum von vier Wochen wurde die Regenerierung beobachtet und jeden Tag eine Impedanz-Messung automatisiert aufgezeichnet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 40 und Abbildung 41 zu sehen. Auch hier wurde deutlich, dass nach Belastung mit erhöhten NO₂-Konzentrationen die HT-PEMBZ sehr lange brauchte, um vollständig zu regenerieren. Erstaunlicherweise konnte allerdings nach vier Wochen Regenerierung die Ausgangsspannung erreicht werden. Warum die Regenerierung so langsam, aber letztendlich doch vollständig war, konnte bisher nicht erklärt werden.

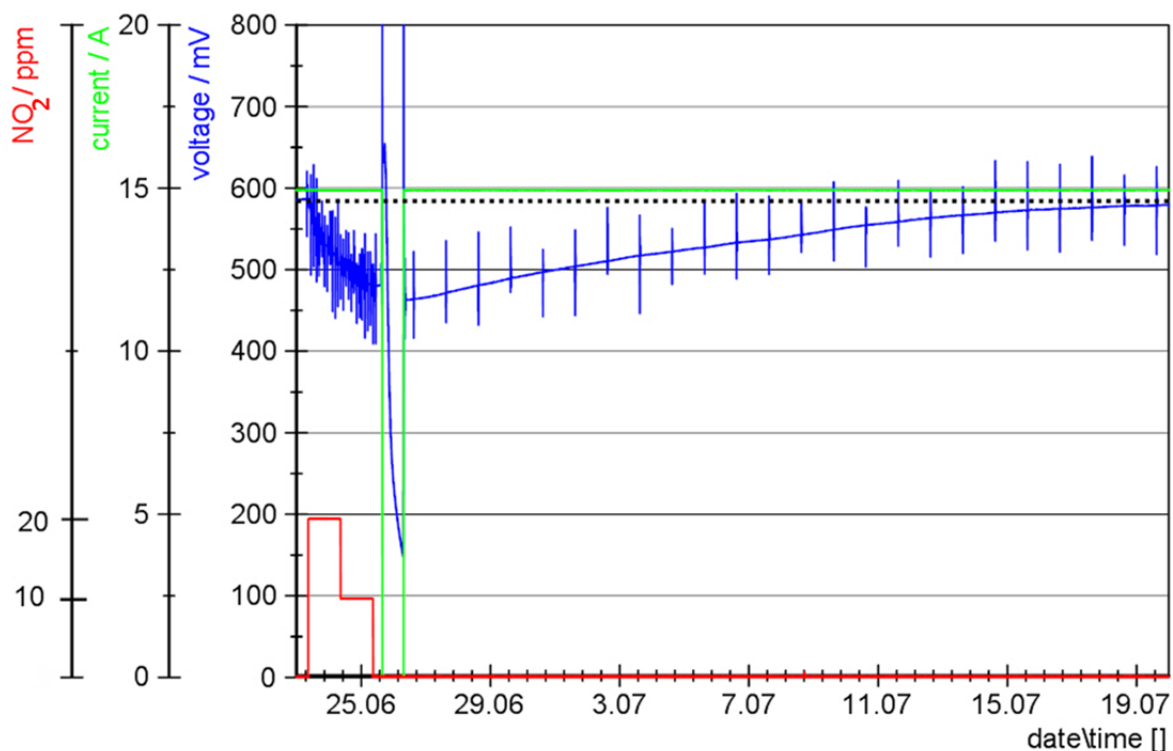


Abbildung 40: Regenerierung der Zellspannung nach NO₂-Beaufschlagung

Die nachfolgende Abbildung 41 stellt die Entwicklung der Impedanz-Messungen während der Regenerierung dar.

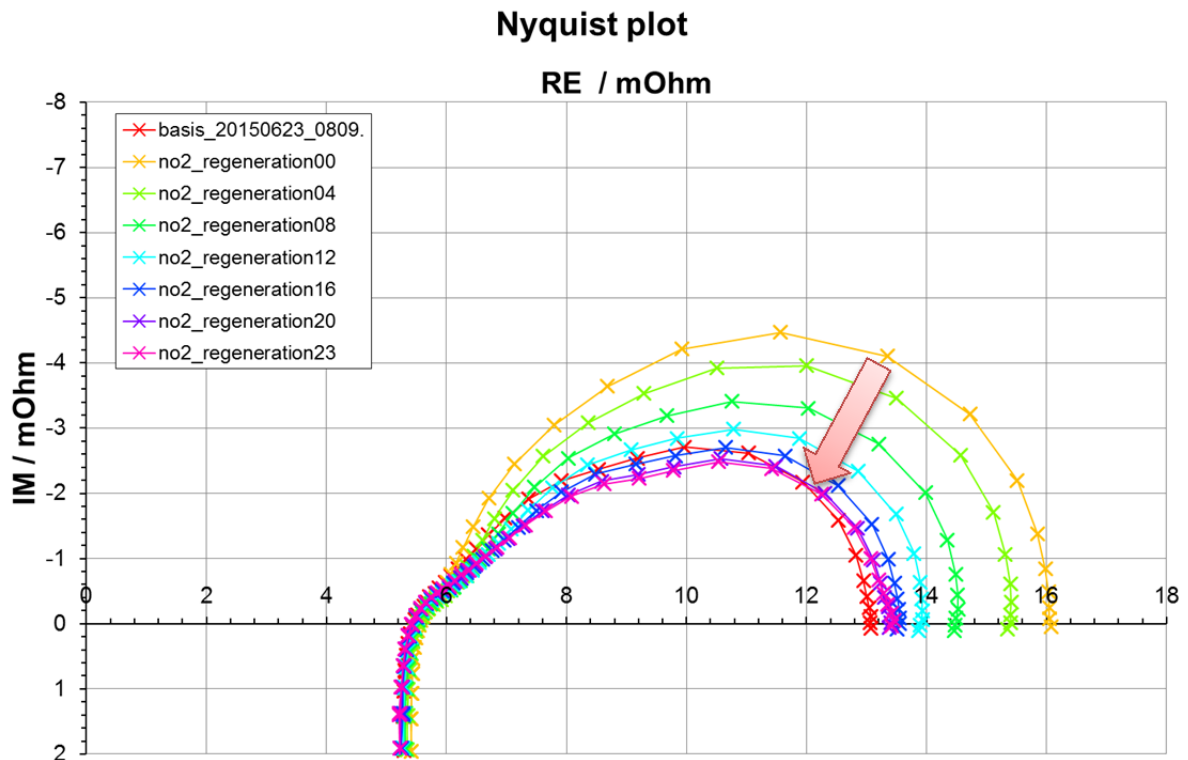


Abbildung 41: Verlauf der Impedanz-Messungen bei der Regenerierung

Es ist kontinuierlich nach jedem vierten Tag eine Messung im Diagramm abgebildet. Zusätzlich ist die in rot dargestellte Basismessung zu finden. Die Messungen passten sehr gut mit dem Spannungsverlauf der Zelle während der Regenerierung überein. Eine kontinuierliche Abnahme des mittelfrequenten Bogens (u.a. R_{CT}) war zu beobachten. Auch eine leichte Abnahme der ohmschen Widerstände konnte detektiert werden. Die Bögen erreichten in etwa wieder die Größenordnung des Referenzbogens. Ob eine Beschleunigung der Regenerierung durch gezielt ausgewählte Betriebszustände zu erreichen ist, wird nachfolgend in AP5 beschrieben. AP4 und AP6 werden dann abschließend zusammengefasst.

3.4 AP5: Regenerationsmöglichkeiten über Betriebszustände

In AP5 wurden gezielt Regenerierungsmöglichkeiten während des laufenden Betriebes der Zelle analysiert. Es geht dabei zum einen um die Möglichkeit, überhaupt eine Zellspannung nach Kontaminierung wieder erhöhen zu können, und zum anderen auch über eine Beschleunigung der Regenerierung. Es ist bekannt, dass bei hohem Zellpotential am Katalysator Reinigungsprozesse erfolgen können. Der negative Effekt dabei ist allerdings, dass bei diesen Potentialen auch eine Kohlenstoffoxidation und Kohlenstoffablösungen auftreten. Mit Verlust des Trägermaterials Kohlenstoff wird auch Platin ausgetragen, so dass die aktive Katalysatorfläche sich verringert. Dieser Effekt verstärkt sich mit Erhöhung der Temperatur und ist daher insbesondere für die HT-PEMBZ relevant.

Wie schon zuvor erwähnt konnte bei SO_2 auch bei Standzeit im OCV keine weitere Regenerierung erfolgen. Auch Temperaturveränderungen und das Abkühlen der Zelle

fürten nicht zur Spannungserhöhung. Allerdings konnte sich die Zellspannung bei Beaufschlagung mit Schadgas freier Luft durchaus bei konstanten Betriebsbedingungen regenerieren. Eine vollständige Regenerierung ist aber nicht möglich. Die Regenerierung bei der HT-PEMBZ ist deutlich besser als bei der NT-PEMBZ. Auch die Schädigung durch SO_2 ist bei der HT-PEMBZ nicht so stark, vgl. [18]. Somit ist eine höhere Zelltemperatur durchaus ein gutes Kriterium für eine geringere Degradation bedingt durch SO_2 .

Ammoniak hatte unter allen Schadgasen den mit Abstand negativsten Effekt bei der HT-PEMBZ. Zwar setzte der Spannungsabfall bei Kontaminierung mit NH_3 erst verzögert ein, war aber anschließend sehr stark. Insbesondere die Tatsache, dass gar keine Regenerierung erzielt werden konnte, zeigt die Wichtigkeit der Analytik dieses Schadgases für die HT-PEMBZ. Der Mechanismus ist noch nicht geklärt. Es findet eine Schädigung im Bereich des Elektrolyten statt. Es lässt sich vermuten, dass insbesondere eine chemische Reaktion mit der Phosphorsäure auftritt. Daher sind weitere Analysen unbedingt notwendig. Das Zusammenspiel mit Schadgasen und der Phosphorsäure in der HT-PEMBZ konnte mit den vorhandenen Analysemethoden im Projekt nicht ausreichend untersucht werden. Da die Schädigung durch Ammoniak aber so stark ist, sollte dieser Punkt zukünftig unbedingt weiter beachtet werden.

Temperatur- und Potentialänderungen führten nicht zu einer Regenerierung der Zellspannung. Bekannt ist die gute Wasserlöslichkeit von Ammoniak. Daher wurden die Volumenströme abgestellt und die Zelle abgekühlt, so dass in der Zelle Flüssigwasser entstand. Dieses Flüssigwasser führt allerdings auch zur Degradation der Zelle, da durch Flüssigwasser Phosphorsäure aus der Zelle getragen wird. Dadurch wird die Protonenleitfähigkeit gesenkt. Aber auch der Abkühlungseffekt führte nicht zu einer Regenerierung der Zellspannung.

Interessant ist die Entwicklung von Regenerierungsstrategien bei den Schadgasen NO und NO_2 , auf die im Folgenden näher eingegangen wird. In AP1 wurde gezeigt, dass sowohl NO als auch NO_2 Katalysatorflächen belegen und somit die Katalysatorleistung reduzieren. Die Bindungsart von NO und NO_2 ist nicht eindeutig bekannt. Auch ein geringer Einfluss auf den Elektrolyten wurde festgestellt.

Um die Regenerierung zu beschleunigen wurde zunächst die HT-PEMBZ kurzfristig in den OCV gesetzt. Abbildung 42 zeigt die Ergebnisse dieses Versuches. Dabei wurde die Zelle jeweils nur für eine Minute im OCV betrieben, um eine beschleunigte Degradation durch den Betriebszustand zu verhindern. Der OCV erfolgte zunächst bei Kontaminierung durch NO und anschließend bei Dosierung Schadgas freier Luft. Es ist zu erkennen, dass der Betrieb im OCV nicht zu einer Spannungserhöhung oder einer beschleunigten Regenerierung führt.

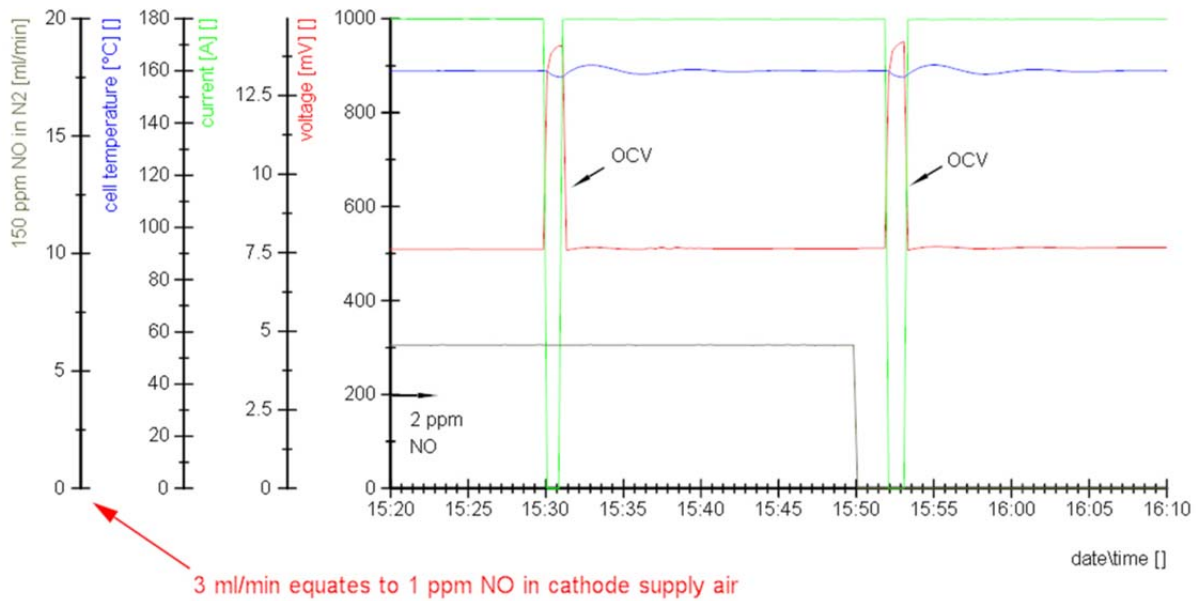


Abbildung 42: Regenerierung durch OCV während und nach NO-Kontaminierung

Mit Erhöhung der Zelltemperatur lässt sich jedoch auch die Regenerierungsgeschwindigkeit erhöhen. Dabei kommt es allerdings sowohl auf die MEA als auch auf das Temperaturfenster an. Auch die vorher zugeführte Höhe der Konzentration hat eine Auswirkung auf das Verhalten der Zelle. In Abbildung 43 ist die Regenerierung bei 160°C und 170°C dargestellt. In diesem Temperaturfenster ist eine leicht beschleunigte Regenerierung bei 170°C im Vergleich zu 160°C festzustellen.

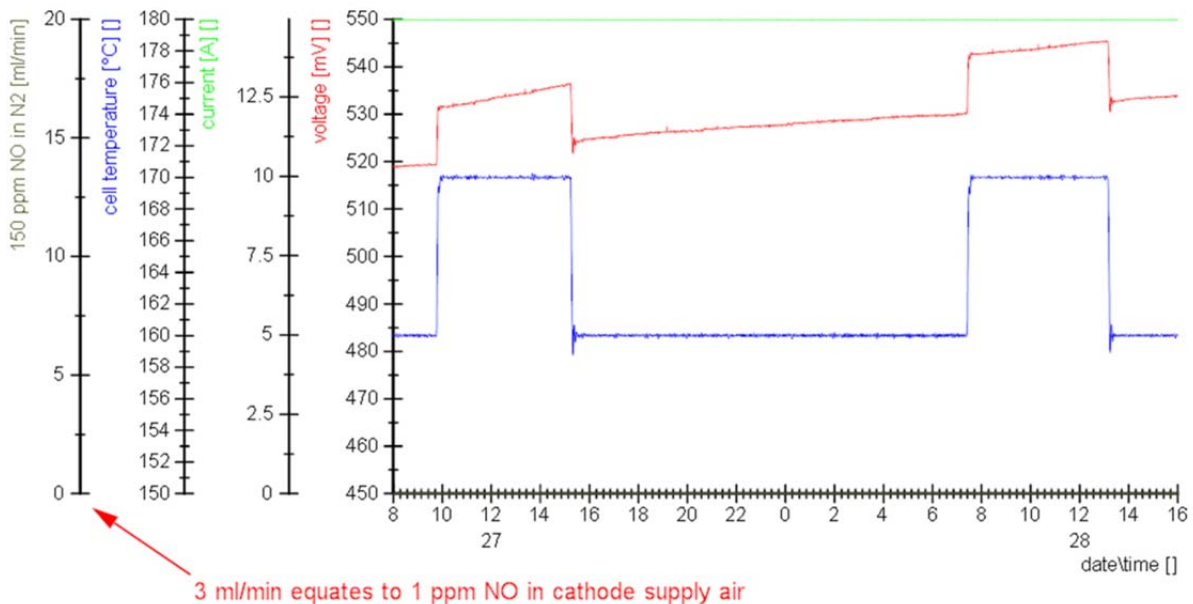


Abbildung 43: Regenerierung durch bei Erhöhung der Zelltemperatur von 160°C auf 170°C nach NO-Kontaminierung

Offensichtlicher wird es bei einem breiteren Temperaturfenster nach Kontaminierung mit NO₂. Abbildung 44 vergleicht die Regenerierungsgeschwindigkeiten zwischen 140°C und

160°C. In diesem Fall wird deutlich, dass eine Regenerierung bei 160°C erheblich schneller ist als bei 140°C. Bei genauer Betrachtung ist es eher fraglich, ob beim dem geringen Temperaturniveau von 140°C überhaupt eine nahezu vollständige Regenerierung erreicht werden kann. Allgemein sind die Regenerierungszeiten deutlich zu lange. Die Temperaturerhöhung verkürzt zwar diesen Prozess, aber das Ergebnis ist nach wie vor nicht zufriedenstellend. Auch im Fall von NO und NO₂ ist der genaue Mechanismus, insbesondere bei der Regenerierung nicht vollständig geklärt. Der Unterschied zum Verhalten der NT-PEMBZ wird bei NO und NO₂ sehr deutlich. Die Regenerierung bei der NT-PEMBZ dauert bei Betrieb mit Schadgas freier Luft und einer Temperatur von ca. 70°C nur wenige Minuten bis hin zu maximal einer Stunde. Es ist demnach nicht nur ein Temperatureinfluss, der für die Geschwindigkeit der Regenerierung verantwortlich sein kann. Wiederum spielen die veränderten Materialien bei der HT-PEMBZ eine große Rolle. Da auch eine leichte Veränderung im Elektrolytwiderstand bei Kontaminierung mit NO festzustellen war, ist auch hier wieder der Einfluss der Phosphorsäure zu beachten.

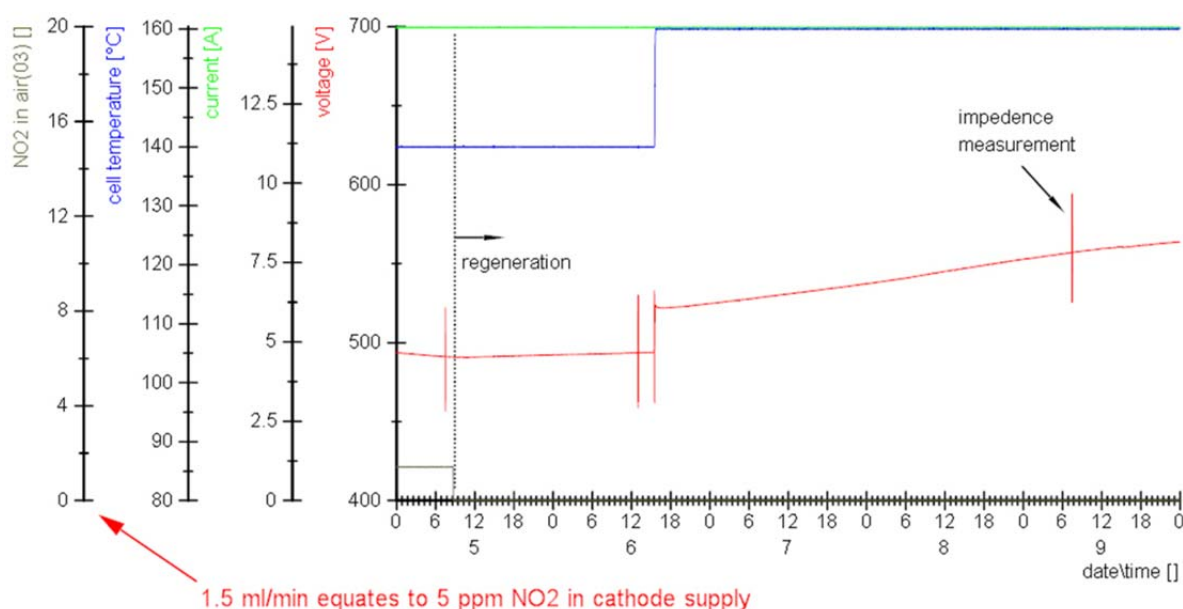


Abbildung 44: Regenerierung durch bei Erhöhung der Zelltemperatur von 140°C auf 160°C nach NO₂-Kontaminierung

Verifiziert werden konnten die Ergebnisse durch eine weitere Versuchsreihe, in der noch deutlicher der Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeit der Regenerierung deutlich wird. In Abbildung 45 ist neben der Regenerierung erneut der Einfluss der Temperatur während der Kontaminierung mit NO dargestellt. Die Ergebnisse bestätigten den zuvor ermittelten Trend. Mit Absenkung der Temperatur fiel die Spannung bei der Kontaminierung leicht verstärkt ab. Das aktuelle Forschungsvorhaben hat gezeigt, dass für eine weitere Entwicklung der Regenerierungsstrategien zusätzliche Analytik notwendig ist.

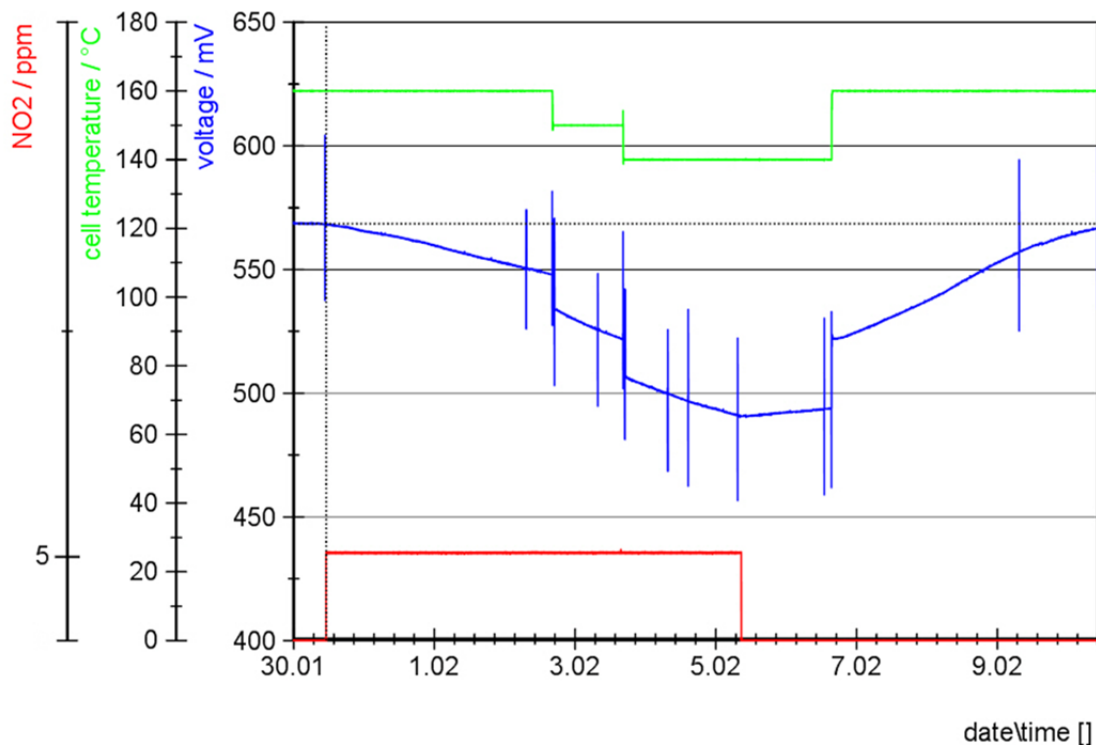


Abbildung 45: Regenerierung durch bei Erhöhung der Zelltemperatur von 140°C auf 160°C nach NO₂-Kontaminierung (zweite Versuchsreihe)

3.5 AP4 und AP6: Filteruntersuchungen und Paralleluntersuchungen an zwei Singlestacks

Die Arbeitspakete 4 und 5 wurden zusammengefasst, da sie sich beide mit dem Einsatz von Filtern beschäftigen. Aufgrund der langen Versuchsdurchgänge, insbesondere in AP1 und der Wiederholung einiger Versuchsreihen, konnten nur noch vereinzelt Filteruntersuchungen initiiert werden. Es wurden Untersuchungen mit NO und SO₂ ermöglicht. Die ersten Untersuchungen erfolgten an einer Einzelzelle. Zunächst war geplant, anschließend dann Messungen an 5-Zellen-Stacks durchzuführen. Bei Diskussionen während der projektbegleitenden Ausschusssitzungen einigte man sich dann allerdings darauf, die Versuche mit zwei parallel betriebenen Single-Stacks zu realisieren, da durch einen größeren Stack weitere Randeﬀekte zu Überlagerungen führen könnten.

Für den ersten Filterversuch wurde ein Filter von M+H verwendet. Dabei handelte es sich um einen speziellen Kathodenluftfilter für Brennstoffzellenanwendungen, der allerdings für den benötigten Volumenstrom deutlich überdimensioniert war. Es sollte aber in diesen Versuchen zunächst auch nur gezeigt werden, dass ein Filter in der Lage ist, Schadgase so weit herauszufiltern, dass die Laufzeit der HT-PEMBZ verlängert werden kann und auch die Spannung während Kontaminierung nicht deutlich abnimmt. In Abbildung 46 ist der Versuchsverlauf während Kontaminierung mit NO abgebildet. Zunächst stieg die Spannung noch an, da es sich um einen Einfahrvorgang mit neuer MEA handelte. Als die Spannung konstante Werte erreicht hatte, wurden 20 ppm NO in der Luft auf die Zelle gegeben. Die Folge war ein starker Spannungsabfall von über 70 mV.

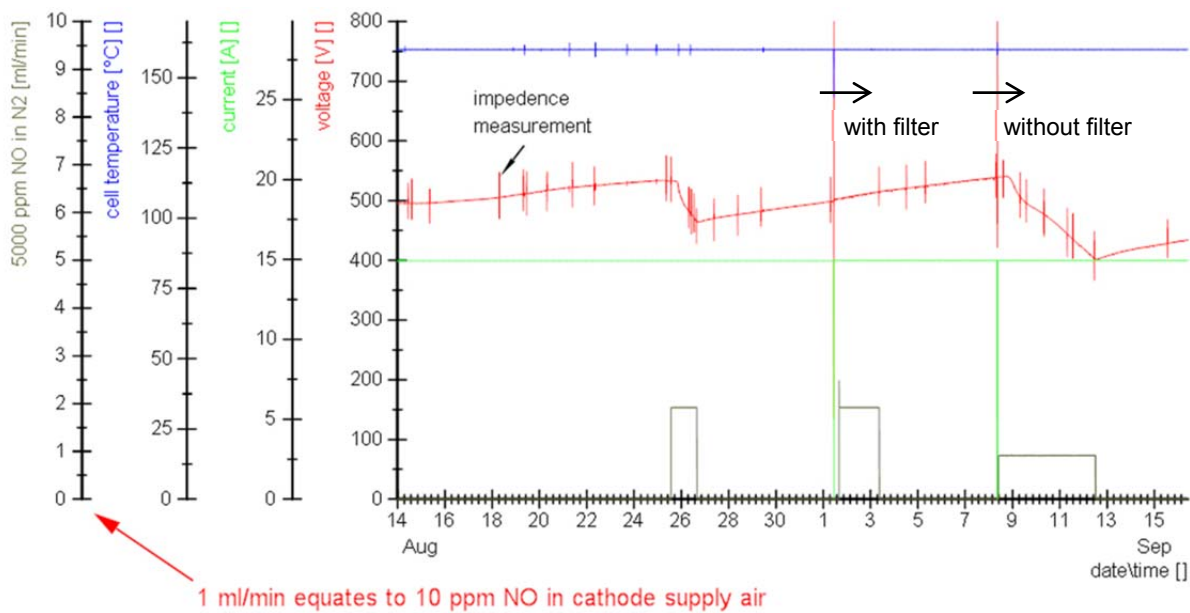


Abbildung 46: Einfluss eines Kathodenluftfilters während Kontaminierung mit NO

Nachdem die Kontaminierung unterbrochen wurde, regenerierte sich die Spannung wieder auf bereits bekannte Weise. Das heißt, dass die Regenerierung sehr langsam erfolgte. Während der Regenerierungsphase wurde der Strom kurz unterbrochen und die Volumenstromzufuhr auf der Kathode gestoppt. Innerhalb weniger Minuten wurde der Kathodenluftfilter integriert und die Zelle wieder mit Volumenströmen beaufschlagt. Anschließend erfolgte wiederum eine Kontaminierung der Zelle mit 20 ppm NO in der Luft. In Abbildung 46 ist zu erkennen, dass sich die Spannung trotz Kontaminierung weiter regenerierte, und zwar mit der gleichen Geschwindigkeit wie vor der Kontaminierung. Dieses Ergebnis zeigte deutlich, dass eine nahezu vollständige Filterwirkung möglich war. Wurde der Filter anschließend entfernt und die Zelle nachfolgend erneut mit 10 ppm NO in Luft belastet, so fand ohne Filter ein starker Spannungsabfall statt. Natürlich bleibt die Überdimensionierung des Filters ein wichtiges Thema, da die Strömungsgeschwindigkeit der Zuluft durch den Filter demzufolge sehr langsam erfolgt und eine lange Kontaktzeit zum Filtermedium garantiert wird. Auch die Durchbruchkurve des Filters wird dementsprechend zeitlich deutlich nach hinten geschoben. Wichtig bei dieser ersten Versuchsreihe war folglich nur das Ergebnis, dass der Filter ausreichend effizient wirkte, so dass die HT-PEMBZ keine Reaktion während der Kontaminierung von 20 ppm NO in Luft zeigte.

Gegen Ende der Projektlaufzeit wurde der Teststand um eine weitere Messstelle ergänzt, so dass parallel zwei Einzelzellen vermessen werden konnten. Das hatte den Vorteil, dass zwei Zellen direkt miteinander verglichen werden konnten, die unter identischen Betriebsbedingungen betrieben wurden (gleiche Gasversorgung, gleiche Temperaturen). Somit ließe sich zum einen Zeit sparen und zum anderen konnten Filterversuche noch intensiver analysiert werden, indem ein Stack mit und ein Stack ohne Filter betrieben und die Spannungen bei Beaufschlagung mit Schadgas verglichen werden konnten. Die Stacks wurden in Reihe geschaltet, so dass eine Lastsenke zur Stromversorgung beider Stacks genutzt werden konnte.

Abbildung 47 zeigt den Teststand nach Erweiterung auf zwei Messplätze. Die Stacks wurden mit je 4 Heizpatronen gleichmäßig auf Temperatur gehalten. Die Gasdosierung erfolgte für jeden Stack separat. Die MEA während diesen Versuchen stammte von Elcomax.

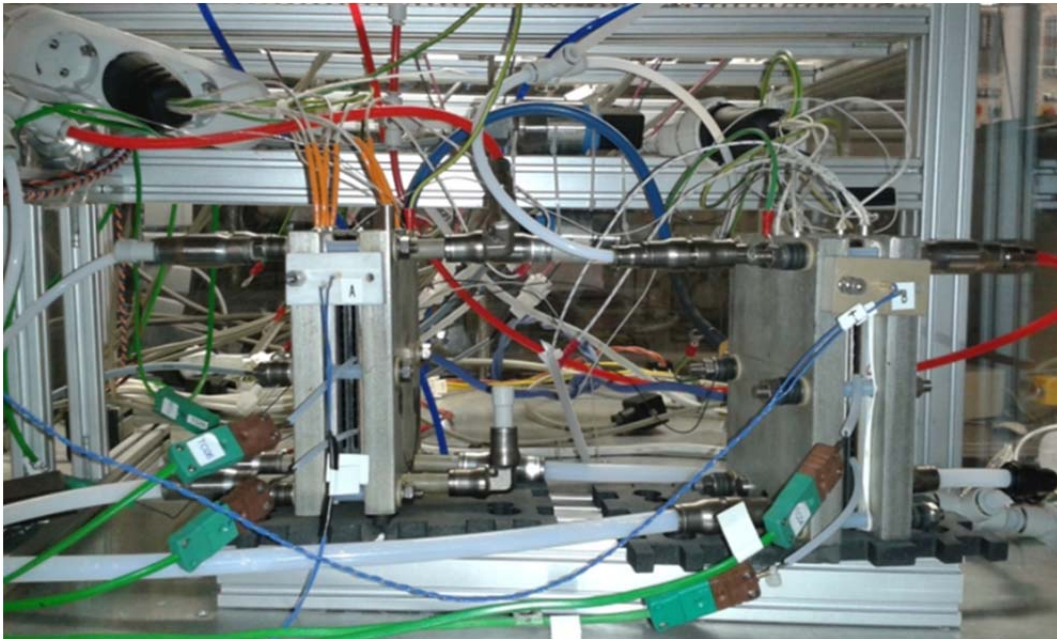


Abbildung 47: Teststandenerweiterung auf zwei Messplätze

Zunächst wurde ein weiterer Stack im ZBT-Design an den bisher verwendeten Stack angepasst. Es wurden neue MEAs verwendet und die Stacks in den Messplätzen integriert. Die Software wurde ergänzt und eine erweiterte Gefährdungsbeurteilung und Dauertestabnahme durchgeführt. Anschließend konnten die Versuche zunächst mit einer Abgleichsmessung gestartet werden. Die Messung verlief sehr erfolgreich. Die Spannungsdifferenz zwischen den beiden Stacks lag unter 10 mV. Die Spannungen erreichten ein konstant stabiles Niveau.

Nachfolgend wurde der Filter im Luftzustrom vor einem Stack integriert, so dass bei der Kontaminierung ein Stack mit und ein Stack ohne Filter betrieben werden konnte. Die Filterhersteller Mann+ Hummel (M+H) und Freudenberg stellten jeweils einen Brennstoffzellenfilter mit Gehäuse zur Verfügung. Die Filter waren deutlich kleiner als der Filter, der für die erste Versuchsreihe genutzt wurde. Allerdings waren auch diese Filter für den verwendeten Volumenstrom überdimensioniert. In Abbildung 48 sind der Spannungsverlauf der Stacks und das Filtergehäuse von Freudenberg dargestellt. Für die Versuche wurde wieder eine Stromdichte von 300 mAcm^2 eingestellt. Die Zelltemperaturen lagen bei 160°C . Nachdem die Zellen eingefahren waren, wurde der erste Versuchsdurchgang mit einem Filter von M+H gestartet.

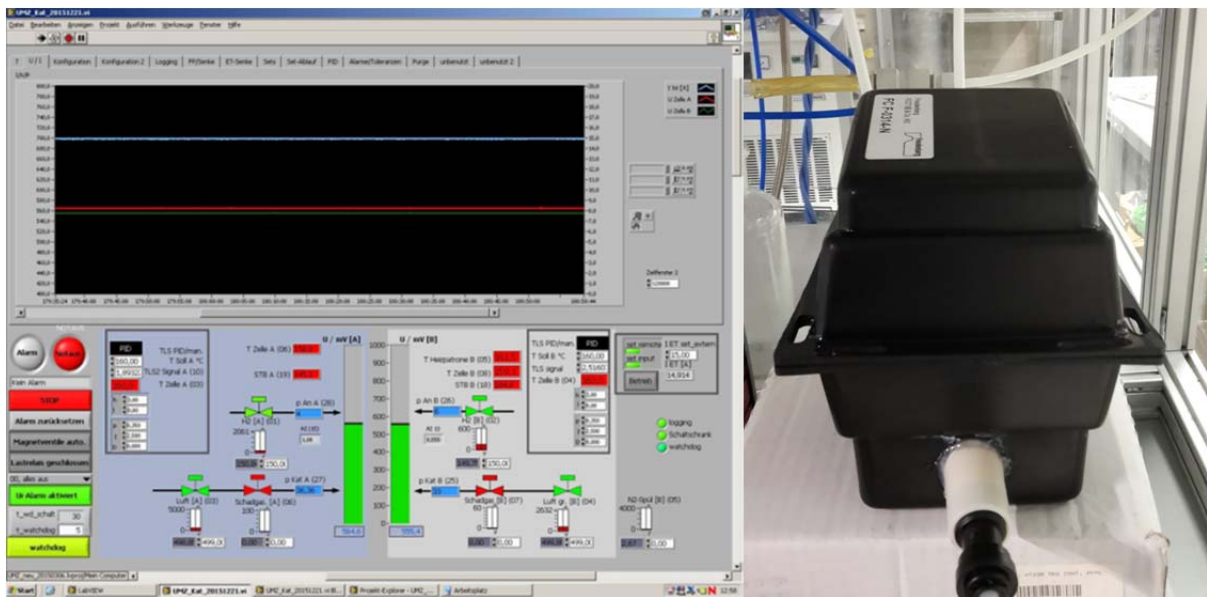


Abbildung 48: Vergleich der Zellspannungen (links) und verwendetes Filtergehäuse (rechts)

Zunächst wurde für 19 Stunden 5 ppm NO in der Luft den Zellen zu dosiert, anschließend wurde die Konzentration auf 10 ppm gesteigert und abschließend auf 3 ppm NO gesenkt. In Abbildung 49 ist der gesamte Versuchsablauf zu sehen.

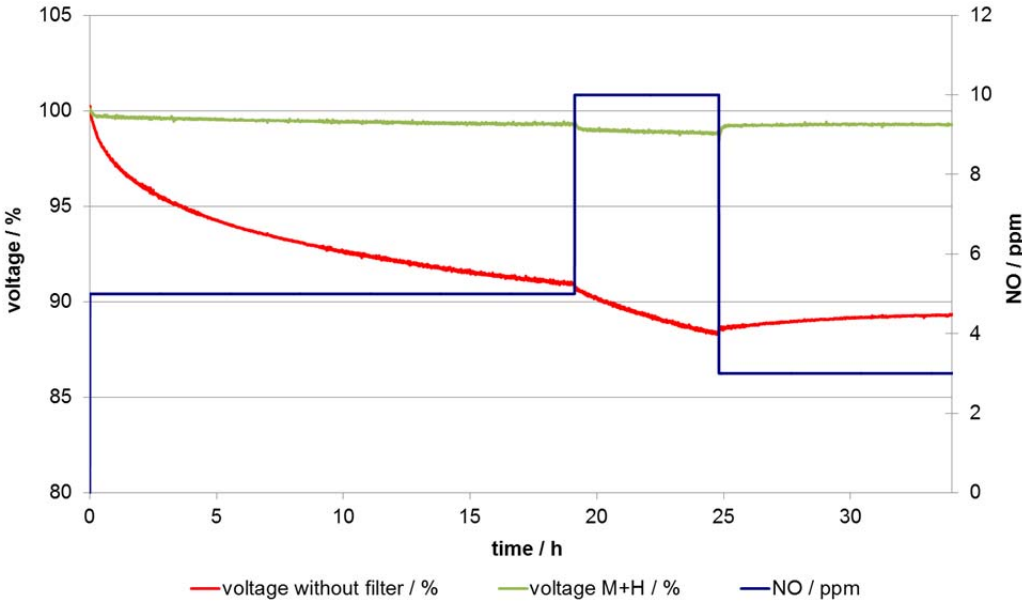


Abbildung 49: Vergleich Spannungsverlauf mit und ohne Filter während NO-Kontaminierung (M+H)

Auffällig ist der große Unterschied beim Spannungsverlauf. Der Stack ohne vorgeschalteten Filter verliert sofort nach Beginn der Kontaminierung deutlich an Spannung. Innerhalb der ersten 5 Stunden fiel die Spannung um 5 % ab. Bei Erhöhung der Konzentration setzte erneut ein verstärkter Spannungsabfall ein. Eine Stabilisierung und leichte Regenerierung der Spannung konnte bei Reduzierung der Konzentration auf 3 ppm NO in der Luft

festgestellt werden. Dagegen verhielt sich die Spannung beim Stack mit Filter während der Kontaminierung nahezu stabil. Bei Schadgaszugabe und Erhöhung der Konzentration sank die Spannung minimal ab. Dies hing allerdings mit der Veränderung des Sauerstoffpartialdrucks zusammen. Mit Zugabe von NO in Stickstoff verringerte sich der Anteil es Sauerstoffs in der Zuluft. Während der Kontaminierung fiel die Spannung zudem leicht ab. Insgesamt betrug der Spannungsverlust ca. 1 %. Ob dieser Spannungsabfall damit zusammenhing, dass der Filter doch einen geringen Anteil NO nicht herausfiltern konnte, konnte bei diesem ersten Testversuchen nicht geklärt werden. Der identische Versuchsablauf wurde mit einem Filter von Freudenberg wiederholt. Abbildung 50 illustriert den Versuch. Das Verhalten der Stacks mit und ohne Filter ist nahezu identisch. Es fiel allerdings auf, dass die Spannung bei Einsatz des Filters von Freudenberg innerhalb der ersten 18 Stunden etwas stabiler lief. Anschließend setzte auch bei diesem Filter eine leichte Zelldegradation ein, die allerdings weniger als 1 % der Ausgangsspannung betrug.

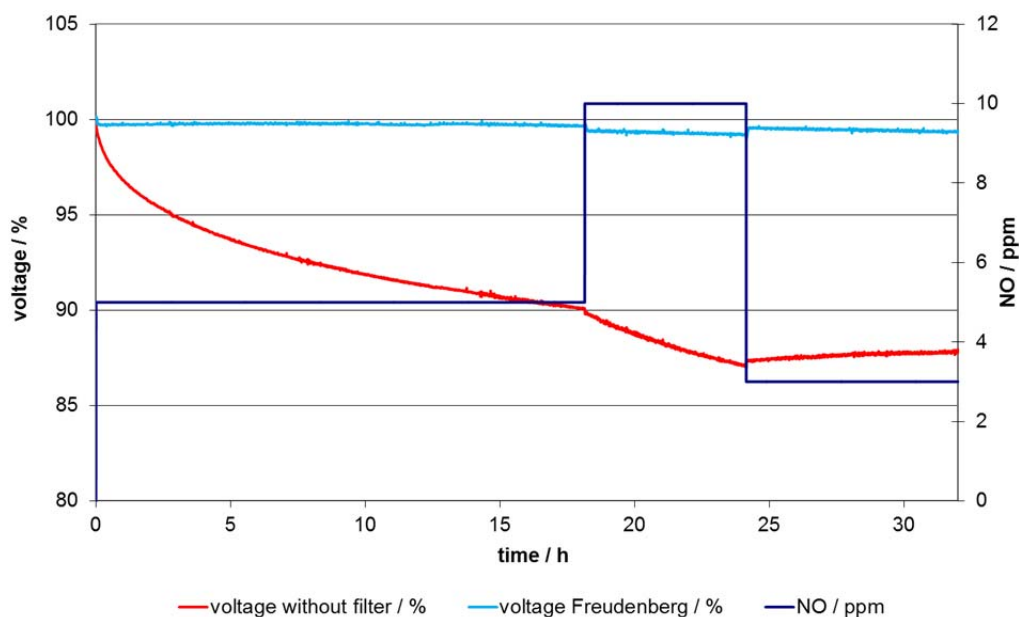


Abbildung 50: Vergleich Spannungsverlauf mit und ohne Filter während NO-Kontaminierung (Freudenberg)

Für einen besseren Vergleich der beiden Filter sind in Abbildung 51 noch einmal die Spannungsverläufe während der ersten 18 Stunden der Kontaminierung von 5 ppm NO dargestellt. Die Filtereffizienz ist nahezu identisch. Allgemein ist das Versuchsergebnis erfreulich, denn es zeigt die Möglichkeit, selbst bei hohen Konzentrationen NO zu filtern.

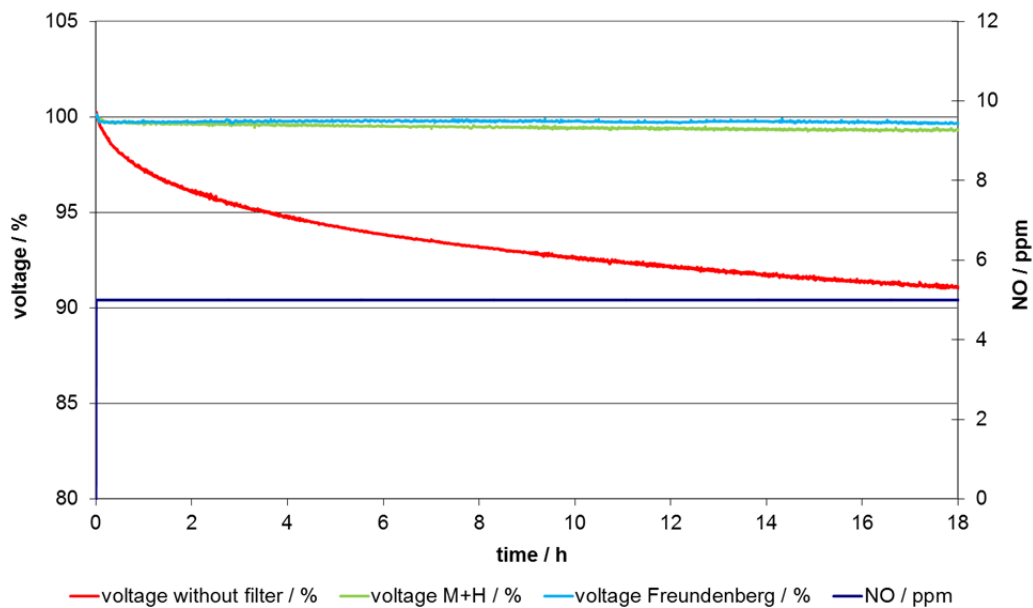


Abbildung 51: Vergleich der Filtereffizienz bei NO-Kontaminierung

Ein weiterer Versuch mit einem alternativen Schadgas konnte aus Zeitgründen im laufenden Projekt nicht mehr erfolgen, wird aber nach Projektlaufzeit aufgrund der Tatsache, dass Teststandaufbau und Filter weiter nutzbar sind, noch durchgeführt.

4 Erreichte Ergebnisse und Gegenüberstellung zu den avisierten Zielen

Das Projekt konnte, auch aufgrund einer dreimonatigen Verlängerung, wichtige Ergebnisse erzielen, die zum einen als Basis für weitere Untersuchungen dienen können und zum anderen schon aktuell Wege aufzeigen, um die Laufzeiten von HT-PEM-Systemen zu erhöhen.

Es wurde für relevante Luftschadgase wie NO, NO₂, NH₃ und SO₂ sowie für Salzaerosole der Einfluss auf die HT-PEMBZ ermittelt. Mit Ausnahme von Ethan und Salzaerosolen sind alle verwendeten Schadgase negativ für die HT-PEMBZ. Genaue Grenzwerte konnten nicht ermittelt werden, da die Versuchslänge den Umfang des Projektes deutlich überschritten hätte. Durch Anwendung der elektrochemischen Impedanzspektroskopie, der Auswertung und dem Fitting der Messdaten mit passenden Ersatzschaltbildern konnte der Angriffspunkt des jeweiligen Schadgases näher detektiert werden. Als wichtigstes Ergebnis zählt dazu die Erkenntnis, dass die in der HT-PEMBZ befindliche Phosphorsäure einen Einfluss hat und möglicherweise in Wechselwirkungen mit einzelnen Schadgasen tritt. Insbesondere die irreversible Schädigung der Zelle durch Ammoniak deutet sehr stark darauf hin. Dieses Ergebnis liefert die Basis für eine detailliertere Analyse der Mechanismen.

Die Untersuchungen mit Filtermaterialien zeigten deutlich, dass eine Filterung von Schadgasen bei HT-PEMBZ-Systemen möglich ist. Aufgrund der unerwartet langen Versuchsdurchführungen (Einfahrprozesse, Regenerierung über mehrere Wochen) konnte die Wirkung der Filter nicht bei allen Schadgasen untersucht werden. Auch wurde auf CV-Messungen aus zeitlichen und technischen Gründen verzichtet.

Insgesamt gesehen konnten im Projekt auf einen bisher in der Literatur noch nicht untersuchten Themengebiet eine gute Wissensbasis erstellt werden, die für zukünftige Themen der HT-PEM-Technologie eine große Hilfestellung bietet.

Dennoch ist die Thematik der Schadgase sehr komplex und es sind noch nicht alle Mechanismen geklärt. Daher ist trotz erfolgreicher Projektdurchführung ein Nachfolgeprojekt notwendig, um auf Grundlage der Projektergebnisse noch tiefer in die Analytik einzusteigen. Denn nur durch Kenntnis der Schädigungsmechanismen können weitere Gegenmaßnahmen effizient und somit auch kostengünstig entwickelt werden. Dazu gehört in erster Linie die Filterauslegung, die nur bei Kenntnis über Grenzwerte der jeweiligen Schadgase und deren Wirkung möglich ist. Als weitere effiziente Gegenmaßnahmen werden nach wie vor aber auch Reinigungsprozesse im Stack als sinnvoll erachtet. Das Projekt hat gezeigt, dass dafür aber noch weitere Erkenntnisse, insbesondere über den Einfluss der Phosphorsäure aufgebaut werden müssen.

4.1 Verwendung der Zuwendung

Das Forschungsprojekt wurde von einer Forschungsstelle durchgeführt. Das ZBT war demnach verantwortlich für administrative Tätigkeiten, sowie für die vollständige wissenschaftliche Bearbeitung, sowohl im Labor als auch in der anschließenden

Messdatenanalyse. Für die Durchführung der Arbeiten wurde folgendes wissenschaftliches Personal eingesetzt:

- 23,5 MM wissenschaftliche Mitarbeiter (HPA-A)
- 3,5 MM wissenschaftlich-technische Mitarbeiter (HPA-B)

Im Rahmen des Vorhabens wurden folgende Geräte beschafft und eingesetzt:

- Elektrochemische Messstation Zennium mit Last EL300 der Firma ZAHNER-Elektrik GmbH & Co.KG

Leistungen Dritter wurden in Anspruch genommen. Dabei handelte es sich um die Unterstützung des Instituts für Energie- und Umwelttechnik IUTA e.V. in Duisburg bei der Partikelmessreihe.

4.2 Notwendigkeit der Arbeiten

Die geleisteten Arbeiten der beteiligten Forschungsstelle entsprachen dem begutachteten und bewilligten Forschungsantrag. Die kostenneutrale Projektverlängerung war erforderlich, um trotz der unerwartet langen Versuchsdauer die Untersuchungen noch erfolgreich abschließen zu können. Die geleisteten Arbeiten waren für die Durchführung des Vorhabens notwendig und angemessen. Die beschafften Komponenten wurden im Projekt verwendet, ohne diese war eine Durchführung des Vorhabens nicht möglich.

Alle Arbeiten wurden durch qualifizierte wissenschaftliche und technische Mitarbeiter durchgeführt, die teilweise durch studentische Mitarbeiter unterstützt wurden.

5 Nutzen und wirtschaftliche Bedeutung für KMU

Die Ergebnisse innerhalb des Projektes liefern den Herstellern von HT-PEM-Systemen wichtige Informationen über das Verhalten der HT-PEMBZ unter schadstoffbelasteter Umgebungsluft. Vor Durchführung des Projektes waren keine Informationen zu dieser Thematik verfügbar bzw. es wurde auf Ergebnisse im Zusammenhang mit der NT-PEMBZ zurückgegriffen, welche, wie dieses Projekt deutlich gezeigt hat, nicht auf die HT-PEMBZ übertragen werden können.

Grundsätzlich konnte gezeigt werden, dass mit Filtern der Einfluss externer Schadstoffe gemindert werden kann. Dies ist eine wichtige Botschaft für die Systemhersteller. Weiterhin deuteten die Ergebnisse auf einen starken Einfluss der Phosphorsäure hin. In diesem Zusammenhang ist noch weiteres Entwicklungspotential notwendig, gibt den MEA-Herstellern aber wichtige Anhaltspunkte über einen weiteren Schädigungsaspekt, der bei der NT-PEMBZ nicht aufgetreten ist. Durch die Anzahl der untersuchten Schadgase können Abstufungen vom Schädigungsgrad den Filterherstellern wichtige Informationen für die Auslegung der Filter geben. So ist insbesondere Ammoniak als vollständig irreversibles Schadgas anzusehen, welches dann bei der Filterung intensiver beachtet werden muss.

Die untersuchten Schadgaskonzentrationen lagen über den üblich auftretenden realen Konzentrationen in der Umgebungsluft, allerdings auch immer noch im unteren ppm-Bereich. Verglichen mit CO, welches auf der Anode bis zu einer Konzentration von 1 % im Reformatgas bei der HT-PEMBZ unproblematisch ist, wirkt z.B. Ammoniak schon bei 1 ppm in der Kathodenluft irreversibel schädigend; und dabei wurde die Zelle immer nur über einen überschaubaren Zeitraum von maximal 2 Wochen belastet. Bei einer geforderten Laufzeit von bis zu 80.000 h ist somit jeder externe Einfluss zu vermeiden, entweder durch Einbau von Filtersystemen oder aber auch durch Reinigungsmaßnahmen im laufenden Betrieb. Die Projektergebnisse sensibilisieren alle MEA- und Systemhersteller für die Thematik und geben eine Basis für weitere Analysen und Materialentwicklungen.

Aufgrund der Komplexität der Thematik war innerhalb der Projektlaufzeit eine vollständige Bearbeitung aller relevanten Luftschadstoffthemen nicht zu bewältigen, so dass weitere Untersuchungen folgen müssen, die in einem Nachfolgeprojekt adressiert werden sollen. Das große Interesse der Industrie an dieser Thematik hat sich auch während der Projektzeit fortgesetzt, so dass eine weitere Zusammenarbeit zwischen Industrie und anwendungsnaher Forschung gewährleistet ist. Die Forschungsergebnisse wurden in der Wirtschaft als positiv bewertet, so dass die wirtschaftliche Bedeutung als hoch einzuschätzen ist. Zudem zeigte sich im abschließenden PA, das einstimmig ein Folgeantrag von der Industrie gewünscht wird, um offene Fragestellungen zu klären.

6 Ergebnistransfer und Veröffentlichungen

Im Folgenden werden die Maßnahmen zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft während und nach Projektlaufzeit dargestellt. Dabei handelt es sich neben den projektbegleitenden Ausschüssen auch um Vorträge und weitere Veröffentlichungen. Alle Maßnahmen sind in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3: Übersicht der durchgeführten Transfermaßnahmen

Maßnahmen während der Projektlaufzeit		
Datum	Art	Erläuterung
12. März 2014	Erster Projektbegleitender Ausschuss in Duisburg (ZBT)	Vorstellung des Projektes und der Ziele; Diskussion der geplanten Arbeiten
17. Februar 2015	Zweiter Projektbegleitender Ausschuss in Duisburg (ZBT)	Vorstellung erster Resultate und Festlegung des weiteren Vorgehens
20. Mai 2015	Workshop „AiF-Brennstoffzellen-Allianz“, Duisburg	Vortrag über Zwischenergebnisse im Projekt
12. Oktober 2015	F-cell @ world of energy solutions	Vortrag über Zwischenergebnisse im Projekt
27. Januar 2016	Dritter Projektbegleitender Ausschuss in Duisburg (ZBT)	Abschlusspräsentation und Ergebnisdiskussion
28. Januar 2016	Statusworkshop „Luftschadstoffe“ mit Industriebeteiligung am ZBT in Duisburg	Vortrag über die Projektergebnisse
Maßnahmen nach Projektlaufzeit		
21. Juni 2016	Workshop „AiF-Brennstoffzellen-Allianz“, Duisburg	Posterpräsentation der Ergebnisse
Sommer 2016	Webseite der ZBT GmbH	Kurzzusammenfassung der Ergebnisse und Publikation des Abschlussberichtes
Kontinuierlich	Weiterer Kontakt zur Industrie	Gespräche und Diskussionen über ein Nachfolgeprojekt
2016	Dissertation	Nutzung einiger Ergebnisse in einer Doktorarbeit zum Thema Einfluss von Stickoxiden auf PEM-Brennstoffzellen
Kontinuierlich	Information von Verbänden	Institutionalisierter Know How-Transfer an interessierte Firmen durch Verbände: NOW, Netzwerk Brennstoffz. u. Wasserstoff NRW, VDMA, AKBZ, Clean Power Net NOW

7 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Schematische Darstellung des Protonentransfers in einer phosphorsäuredotierten PBI-Membran	5
Abbildung 2:	Beaufschlagung einer Testmembran der Firma elcomax GmbH mit einer Konzentration von 10,68 ppm H ₂ S in Wasserstoff.....	7
Abbildung 3:	Beaufschlagung einer Testmembran der Firma elcomax GmbH mit einer Konzentration von 10 ppm NH ₃ in Wasserstoff	8
Abbildung 4:	Darstellung der räumlichen Konzentrationsverteilung nach Lenschow	9
Abbildung 5:	Ablauf einer Impedanz-Messung an PEM-BZ mit anschließender Auswertung	13
Abbildung 6:	Testzelle im angepassten Versuchsstand	14
Abbildung 7:	Referenzmessung U-I-Kennlinie MEA01 von Elcomax	15
Abbildung 8:	Gesamtverlauf der SO ₂ -Versuchsdurchführung	16
Abbildung 9:	Zweite Versuchsreihe mit SO ₂	17
Abbildung 10:	SO ₂ -Versuche im Nyquist Plot	17
Abbildung 11:	Verwendetes Modell für die Schadgasauswertung	18
Abbildung 12:	Verlauf des Ladungsdurchtrittswiderstandes unter SO ₂ -Belastung ...	19
Abbildung 13:	Verlauf der NH ₃ -Versuchsreihe.....	20
Abbildung 14:	Vergleich Einfluss Volumenströme bei 1 ppm NO in der Kathodenzuluft	20
Abbildung 15:	Zweite Versuchsreihe mit NH ₃	21
Abbildung 16:	NH ₃ -Versuche im Nyquist Plot	22
Abbildung 17:	Entwicklung von R _p und R _{CT} während Kontaminierung mit Ammoniak	22
Abbildung 18:	Versuchsreihe mit 20 ppm NO in Luft.....	23
Abbildung 19:	Versuchsreihe mit 10 ppm NO in Luft und der Celtec 1100 von BASF	24
Abbildung 20:	Zweite Versuchsreihe mit NO.....	24
Abbildung 21:	NO-Versuche im Nyquist Plot.....	25
Abbildung 22:	Verlauf des Ladungsdurchtrittswiderstandes unter NO-Belastung.....	26
Abbildung 23:	Zweite Versuchsreihe mit NO und MEA von Fumatec.....	26
Abbildung 24:	Einfluss der Umgebungsluft auf den Spannungsverlauf einer HT-PEMBZ.....	27
Abbildung 25:	Zweite Versuchsreihe mit NO ₂	28
Abbildung 26:	Verlauf des Ladungsdurchtrittswiderstandes NO vs. NO ₂	29
Abbildung 27:	Versuchsreihe mit C ₂ H ₆	29
Abbildung 28:	Schematischer Aufbau zur kathodenseitigen Beaufschlagung mit Aerosolen	30
Abbildung 29:	Atomizer (links) und SMPS-System (rechts).....	31
Abbildung 30:	Mittlere Partikelgrößenverteilung der Untersuchungstage 1 bis 3 (NaCl-Beaufschlagung)	32
Abbildung 31:	Unterschiedliche Modes der anzahl- und massebezogenen Darstellung einer Partikelverteilung (Korndichte 2,17 µg/m ³). Beiden Darstellungen liegt der gleiche Messdatensatz zugrunde.	33
Abbildung 32:	Versuchsdurchführung mit Salzaerosolen	34
Abbildung 33:	Impedanzmessungen vor und nach 42 Stunden Kontaminierung.....	35
Abbildung 34:	Untersuchung des Stacks nach Partikelzugabe.....	35

Abbildung 35: Regenerierung nach SO ₂ -Beaufschlagung	36
Abbildung 36: Regenerierungspotential nach NH ₃ -Beaufschlagung.....	37
Abbildung 37: Regenerierung nach NO bei Celtec 1000	38
Abbildung 38: Regenerierung nach Beaufschlagung mit geringerer NO-Konzentration	39
Abbildung 39: Regenerierungspotential nach NO ₂ -Beaufschlagung in Abhängigkeit der Temperatur.....	39
Abbildung 40: Regenerierung der Zellspannung nach NO ₂ -Beaufschlagung	40
Abbildung 41: Verlauf der Impedanz-Messungen bei der Regenerierung	41
Abbildung 42: Regenerierung durch OCV während und nach NO-Kontaminierung .	43
Abbildung 43: Regenerierung durch bei Erhöhung der Zelltemperatur von 160°C auf 170°C nach NO-Kontaminierung	43
Abbildung 44: Regenerierung durch bei Erhöhung der Zelltemperatur von 140°C auf 160°C nach NO ₂ -Kontaminierung.....	44
Abbildung 45: Regenerierung durch bei Erhöhung der Zelltemperatur von 140°C auf 160°C nach NO ₂ -Kontaminierung (zweite Versuchsreihe)	45
Abbildung 46: Einfluss eines Kathodenluftfilters während Kontaminierung mit NO ..	46
Abbildung 47: Teststanderweiterung auf zwei Messplätze	47
Abbildung 48: Vergleich der Zellspannungen (links) und verwendetes Filtergehäuse (rechts)	48
Abbildung 49: Vergleich Spannungsverlauf mit und ohne Filter während NO- Kontaminierung (M+H)	48
Abbildung 50: Vergleich Spannungsverlauf mit und ohne Filter während NO- Kontaminierung (Freudenberg)	49
Abbildung 51: Vergleich der Filtereffizienz bei NO-Kontaminierung	50

8 Literaturverzeichnis

- [1] Qingfeng Li, Jens Oluf Jensena, Robert F. Savinell, Niels J. Bjerruma, „High temperature proton exchange membranes based on polybenzimidazoles for fuel cells“, Progress in Polymer Science, Volume 34, Issue 5, May 2009, Pages 449-477
- [2] http://spinoff.nasa.gov/Spinoff2008/ps_3.html, abgerufen am 19.04.2016
- [3] J. Mader, L. Xiao, T. J. Schmidt, B. C. Benicewicz, Advances in Polymer Science, 216, 2008, 63-124
- [4] C. E. Hughes, S. Haufe, G. Angerstein, R. Kalim, U. Mähr, A. Reiche, M. Baldus, Journal of Physical Chemistry B, 108, 2004, 13626-13631
- [5] Søren Juhl Andreasen, Jakob Rabjerg Vang, Søren Knudsen Kær, „High temperature PEM fuel cell performance characterisation with CO and CO₂ using electrochemical impedance spectroscopy“, Department of Energy Technology, Aalborg University, Denmark, 04/2011.
- [6] Bandlamudi, Dissertation „Systematic characterization of HT PEMFCs Containing PBI/H₃PO₄ systems. Thermodynamic analysis and Experimental investigations“, ISBN 978-3-8325-2962-8, Erscheinungsjahr 2011
- [7] Koshimizu T, Lto K, Satomi T, Development of 500kW and 1000kW PAFC plants, presented at the JJASME-ASME joint Conference (ICOPE-93, Tokyo, Japan, 1993.
- [8] James M. Douglas, conceptual Design of Chemical Processes, McGraw-Hill Inc., New York, USA, 1988. ISBN: 978-0070177628
- [9] Schmidt T.J, Baumeister J, ECS Transaction, 3(1) 861-869 (2006)
- [10] Lundberg W.L, Solid Oxide Fuel Cell Cogeneration System Conceptual Design, prepared by Westinghouse for Gas Research Insitute, Report RI-89-0162, July, 1989
- [11] Ehlers, Mobile Messungen – Messung und Bewertung von Verkehrsemissionen, Jülich: Forschungszentrum Jülich, Zentralbibliothek, 2014, ISBN 978-3-89336-989-8.
- [12] Lenschow, „Some ideas about the sources of PM₁₀,“ Atmospheric Environment 35 Supplement No.1, pp. 23 - 33, 2001.
- [13] Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW (LANUV), <http://www.lanuv.nrw.de/umwelt/luft/immissionen/kontinuierliche-messungen/schadstoffe/>, abgerufen am 02.03.2016

- [14] Ehlers, Mobile Messungen – Messung und Bewertung von Verkehrsemissionen, Jülich: Forschungszentrum Jülich, Zentralbibliothek, 2014, ISBN 978-3-89336-989-8.
- [15] Backes, Impedanzbasierte online-Diagnose des Zustands von Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellen. Fakultät für Physik der Technischen Universität München. Dissertation, 2006
- [16] Mazurek, Impedanzspektroskopie an Anodenkatalysatoren für Membranbrennstoffzellen. Fachbereich Material- und Geowissenschaften. Darmstadt, Technische Universität Darmstadt. Dissertation, 2006
- [17] Pelzer, J.; O. Bischof; W. v. d. Brink, et al. (2010): Geräte zur Messung der Anzahlkonzentration von Nanopartikeln. Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft 70 (2010)(Nr. 11/12): 469-477
- [18] AiF IGF-Forschungsvorhaben „Evaluierung der kathodenseitigen Schädigungsmechanismen durch partikuläre und gasförmige Luftschadstoffe mit Hilfe von elektrochemischen Messmethoden zur Standzeiterhöhung von PEM-Brennstoffzellen“, Nr.: 16325 N (2009-2012)
- [19] AiF IGF-Forschungsvorhaben „Entwicklung eines Filtersystems für partikuläre und gasförmige Luftschadstoffe zur Erhöhung der Standzeit von PEM-Brennstoffzellen“, Nr.: 15079 N (2007-2009)
- [20] Blanchard, D. C. und R.J. Cipriano (1987): Biological regulation of climate. Nature 220: 526ff
- [21] O'Dowd, C. D. und M. H. Smith (2009): Physicochemical properties of aerosols over the Northeast Atlantic; evidence for wind speed related submicron sea-salt aerosol production. J. Geophys. Res. 98: 1137-1149
- [22] Seinfeld, J. H. und S. N. Pandis (1997). Atmospheric Chemistry and Physics. New York, John Wiley & Sons, Inc.
- [23] Möller, D. (2003). Luft. Berlin, New York, W. de Gruyter
- [24] Mészáros, A. und K. Vissy (1974): Concentration, Size Distribution and Chemical Nature of Atmospheric Aerosol Particles in Remote Oceanic Areas. Journal of Aerosol Science Volume 5(1): 101-104