

Institut für Energie- und Umwelt-
technik e. V. (IUTA)

Name der Forschungsstelle

N 13869

AiF-Vorhaben-Nr.

01.06.2004 – 31.11.2006

Bewilligungszeitraum

Abschlussbericht für den Zeitraum: 01.06.2004 bis 31.11.2006

(Forschungsstelle 1 von 3)

zu dem aus Haushaltsmitteln des BMWA über die



geförderten Forschungsvorhaben

Forschungsthema:

Untersuchung der Recyclingfähigkeit der verschiedenen Brennstoffzellen-Typen und deren Komponenten sowie Entwicklung geeigneter Verwertungsmethoden

Duisburg, 29.03.2007

Ort, Datum

Unterschrift des Projektleiters

Zusammenfassung der Forschungsarbeit

Die im folgenden dargestellte Forschungsarbeit befasst sich mit den Möglichkeiten eines Brennstoffzellenrecyclings.

Dazu wurden zunächst die marktrelevanten Brennstoffzellensysteme gesichtet und unter Verwertungs- und Entsorgungskriterien betrachtet. Es wurde jeweils auf den Aufbau und die Funktion eingegangen. Für den Brennstoffzellenbetrieb mit kohlenwasserstoffhaltigen Energieträgern sind Verfahren zur Umwandlung in Wasserstoff erforderlich. In diesem Zusammenhang wird die Dampfreformierung und die Entschwefelung des Brenngases intensiver betrachtet und die damit verbundene Problematik erläutert.

Im Rahmen der Forschungsarbeit sind repräsentative Module im Technikum zerlegt worden. Mit Hilfe der Zerlegeversuche, der durchgeführten Analysen sowie Detailuntersuchungen ausgesuchter Brennstoffzellenfraktionen wurden sowohl zusätzliche Erkenntnisse über Aufbau und Werkstoffeinsatz als auch über Konzepte zu geeigneten Recyclingverfahren gewonnen.

Anhand der durchgeführten Zerlegeversuche und der erzeugten Werkstofffraktionen konnten auf der einen Seite bereits praxiserprobte Verwertungs- und Entsorgungsverfahren für Teile der Werkstoffe ermittelt und zugeordnet werden. Auf der anderen Seite wurden weitere innovative Technologie für spezielle Fraktionen und denen zugeschnittene Verwertungsverfahren, ermittelt. Auf diese Weise ist es möglich die Wirtschaftlichkeit zu verbessern und die Verfügbarkeit zum Teil seltener Materialien langfristig zu sichern.

Aus den gewonnenen Erkenntnissen heraus wurde das „Handbuch zur Verwertung und Entsorgung von Brennstoffzellen-Systemen“, das der Tatsache, dass in Brennstoffzellen sowohl Edelmetalle, kostenintensiv hergestellte Legierungen und Keramiken aus teilweise seltenen Elementen und Werkstoffen aber auch als schädlich oder zumindest als bedenklich einzustufende Werk-, Hilfs- und Betriebsstoffe Anwendung finden, Rechnung trägt, erstellt. Es enthält Handlungshilfen für Betreiber von Entsorgungsanlagen für den Umgang mit anfallenden Brennstoffzellenfraktionen.

Um die fortlaufende Forschung und Entwicklung auf dem Gebiet der Brennstoffzellen-Technologie und der damit voraussichtlich verbundenen Änderungen im Bereich der Kreislauf- und Recyclingwirtschaft zu berücksichtigen, werden die Ergebnisse der Forschungsarbeit zusätzlich online unter der IUTA-Homepage zur Verfügung stehen. Auf diesem Wege werden die erarbeiteten Datengrundlagen regelmäßig kritisch hinterfragt und bei Bedarf erweitert oder aktualisiert.

Das durchgeführte Projekt und die damit gewonnen Kenntnisse über die Brennstoffzellentechnologie aber auch über die Recyclingwege und Wiederverwertungsverfahren haben dazu beigetragen, dass die Viessmann Werke GmbH aber auch die EGR GmbH die bundesweite Rücknahme und die fachgerechte Verwertung gemäß den Empfehlungen im Handbuch von Brennstoffzellen aufgenommen haben.

Somit wurde das Ziel des Vorhabens nach unserer Einschätzung erreicht.

Inhaltsverzeichnis

1	Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung	8
2	Zusammenfassung der Zielsetzung und der Ergebnisse	9
3	Ergebnisse des Forschungsprojektes	11
3.1	Brennstoffzellensysteme, - Komponenten und Materialien	11
3.1.1	Alkalische Brennstoffzelle (AFC).....	11
3.1.1.1	Aufbau und Funktion der AFC.....	11
3.1.1.2	Hersteller/ Entwickler	14
3.1.2	Polymermembran-Brennstoffzelle (PEMFC / PEFC)	14
3.1.2.1	Aufbau und Funktion der PEMFC / PEFC.....	14
3.1.2.2	Kühlstrategien bei PEM-Brennstoffzellen.....	17
3.1.2.3	Herstellung und Zusammensetzung der Bipolarplatten	20
3.1.2.4	Hersteller/ Entwickler	25
3.1.3	Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMFC).....	25
3.1.3.1	Aufbau und Funktion der DMFC.....	25
3.1.3.2	Hersteller / Entwickler.....	28
3.1.4	Phosphorsäure- Brennstoffzelle (PAFC).....	28
3.1.4.1	Aufbau und Funktion der PAFC	28
3.1.4.2	Hersteller / Entwickler.....	30
3.1.5	Karbonatschmelzen- Brennstoffzelle (MCFC).....	30
3.1.5.1	Aufbau und Funktion der MCFC.....	30
3.1.5.2	Herstellung- und Zusammensetzung	31
3.1.5.3	Hersteller / Entwickler.....	33
3.1.6	Festoxidkeramik- Brennstoffzelle (SOFC).....	34
3.1.6.1	Aufbau und Funktion der SOFC	34
3.1.6.2	Hersteller / Entwickler.....	37
3.2	Gasaufbereitung verschiedener Brennstoffzellensysteme	38
3.2.1	Entschwefelung des Brenngases.....	38
3.2.1.1	Entschwefelung mit Aktivkohle.....	39
3.2.1.2	Entschwefelung mit Molekularsieben	40
3.2.1.3	Entschwefelung mit Zinkoxid.....	40
3.2.1.4	Zusammenfassende Tabelle der Entschwefelung	41
3.2.2	Reformierung	42
3.2.2.1	Dampfreformierung	42
3.2.2.2	Partielle Oxidation	44
3.2.2.3	Autotherme Reformierung.....	45
3.2.2.4	Kohlenmonoxid-Feinreinigung	45
3.2.2.5	Zusammenfassende Tabelle	51
3.3	Zerlegungen der unterschiedlichen Brennstoffzellen	52
3.3.1	Darstellung der Zerlegung einer AFC	53

3.3.2	Darstellung der Zerlegung einer PEMFC	56
3.3.3	Darstellung der Zerlegung einer DMFC	61
3.3.4	Darstellung der Zerlegung einer PAFC	67
3.3.5	Darstellung der Zerlegung einer SOFC.....	81
3.3.6	Auflistung der Bestandteilen der verschiedenen Brennstoffzellenarten	84
3.4	Detailuntersuchungen ausgesuchter Brennstoffzellenfraktionen	88
3.4.1	Untersuchungsinhalte	89
3.4.2	Untersuchungsmaterial	90
3.4.3	Untersuchungsmethoden	92
3.4.3.1	Fluor / Halogene.....	92
3.4.3.2	Platin-Gruppen-Metalle (PGM) / Metalle	93
3.4.4	Durchgeführte Untersuchungen	93
3.4.5	Zusammenfassende Tabellen.....	94
3.4.5.1	Platin-Gruppen-Metalle (PGM).....	94
3.4.5.2	Fluor in PEM- und PAFC.....	98
3.4.5.3	AFC	99
3.4.6	Schlussfolgerungen für ausgesuchte Brennstoffzellenfraktionen	100
3.4.6.1	Platin-Gruppen-Metalle (PGM).....	100
3.4.6.2	Fluor	101
3.4.6.3	AFC	101
3.5	Brennstoffzellen-Recycling.....	102
3.5.1	Recycling von Membran-Elektroden-Einheiten mit PTFE-Gehalt	102
3.5.2	Recycling von PEMFC- Bipolarplatten	105
3.5.3	Recycling von PAFC Anlagen	107
3.5.4	Recycling von SOFC.....	109
3.5.5	Edelmetallrecycling	110
3.5.6	FE-Recycling.....	111
3.5.7	NE-Metalle	113
3.5.8	Aluminiumrecycling	115
3.5.9	Graphitrecycling	116
3.5.10	Aktivkohle.....	117
3.5.11	Metall-Fractionen	117
3.5.12	Kunststoff-Recycling	117
3.5.13	Batterien- und Akkumulatoren-Recycling.....	118
3.5.14	Platinenschrott-Recycling.....	119
3.5.15	Flüssigkristallanzeigen-Recycling	120
3.5.16	Elektrolytkondensatoren-Recycling.....	120
3.5.17	Kabel- und Trafo-Recycling.....	121
3.5.18	Flüssige Chemikalien	121
3.5.19	Quecksilber-Recycling	122
3.6	Weiterer Forschungsbedarf.....	123
3.7	Umsetzung der Forschungsergebnisse, Veröffentlichungen.....	127

4	Organisatorische Durchführung	129
4.1	Die drei durchführenden Stellen.....	129
4.2	Projektbegleitender Ausschuss	130
4.3	PBA-Vorträge	131
5	Literaturverzeichnis	178

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Schematische Darstellung der elektrochemischen Vorgänge einer Alkalischen H_2/O_2 -Brennstoffzelle	12
Abb. 2: Membran-Elektroden-Einheit und Komponenten einer PEFC-Einzelzelle	16
Abb. 3: Aufbau eines Polymermembran-Brennstoffzellenstacks	17
Abb. 4: Aufbau der zweiteiligen Bipolarplatte mit den Querkälen zur Luftkühlung	19
Abb. 5: 24-zelliger PEM-Stack des ZBT. Erkennbar sind die offenen Kanäle zur Luftkühlung	19
Abb. 6: Spritzgegossene Bipolarplatten aus thermoplastischem Compoundmaterial für einen luftgekühlten PEM-Stack	22
Abb. 7: Elektrodenstruktur der PEFC	24
Abb. 8: Prinzip einer DMFC mit Membran-Elektrolyt	26
Abb. 9: Typische Strom-Spannungs-Kurven von PEFC und DMFC	26
Abb. 10: Schematischer Aufbau des Zellstacks einer Phosphorsäure-Brennstoffzelle	29
Abb. 11: Funktionsprinzip der Karbonat-Brennstoffzelle	31
Abb. 12: Aufbau des Zellstacks einer MCFC	32
Abb. 13: Schematischer Aufbau einer tubularen SOFC-Einzelzelle	35
Abb. 14: Aufbau- und Funktionsprinzip einer planaren SOFC der ersten Generation	36
Abb. 15: Brennstoffaufbereitung der verschiedenen Edukte bei den verschiedenen Brennstoffzellen	38
Abb. 16: Verfahrensschema der Dampfreformierung von Methan	42
Abb. 17: Gleichgewichtsgaszusammensetzung in Reformer und Shift-Konverter	44
Abb. 18: Schematische Darstellung des Gastransports durch Metallmembranen	46
Abb. 19: Schema einer Druckwechseladsorptions-Anlage (PSA) mit vier Betten	48
Abb. 20: Schema einer gestuften selektiven Oxidation an einem Pt-Ru-Katalysator	50
Abb. 21: Probe A	91
Abb. 22: Probe B	91
Abb. 23: Probe C	91
Abb. 24: Probe D	91
Abb. 25: AFC zerlegt	92
Abb. 26: Stoffinventar AFC-Stack gesamt	100
Abb. 27: Stoffinventar AFC-Stack Metallfraktion	100
Abb. 28: Superkritischer Wasser-Oxidations-Prozess AquaCat®	104

Abb. 29: Wiederverwertung von Bipolarplatten-Angüssen und bereits in PEM-Stacks eingesetzten thermoplastischen Bipolarplatten: Schneidmühle; Tonne mit Angüssen; Einzug der Schneidmühle mit Angüssen und Bipolarplatten; Tonne mit Produktgranulat .	106
Abb. 30: Spritzguss von thermoplastischen Bipolarplatten: Doppelschneckenextruder, Compoundgranulat, Spritzgussmaschine, spritzgegossene Bipolarplatten.	107
Abb. 31: Mengenanteile der Bestandteile einer 200 kWel PAFC	108
Abb. 32: Schätzung des jährlichen Zuwachspotentials für Brennstoffzellenfahrzeuge aus dem Jahr 1999	124
Abb. 33: Schätzung der Marktentwicklung für Brennstoffzellen-Heizgeräte in Deutschland und Europa aus dem Jahr 1999	125

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Entschwefelung des Brenngases	41
Tabelle 2: Zusammengefasste Tabelle der Katalysatoren und Gehäusen der verschiedenen Reformerarten.....	51
Tabelle 3: Brennstoffzellensysteme	87
Tabelle 4: Untersuchungsgegenstände	90
Tabelle 5: Zusammenfassung Pt-Bestimmung	95
Tabelle 6: Pt-Verschleppung.....	96
Tabelle 7: Qualitätskennzahlen der Kupferextraktion	96
Tabelle 8: Kupferextraktion	97
Tabelle 9: Flour Bilanz.....	98
Tabelle 10: Stoffinventar AFC	99
Tabelle 11: Fraktionen für das Recycling einer 200 kW _{el.} PAFC der Firma ONSI Typ PC 25A (Wismann, 1999).....	108
Tabelle 12: Europäische Schrottsortenliste.....	112
Tabelle 13: Eisenschrott, Stahl und Edelstahl in Brennstoffzellensystemen	113
Tabelle 14: NE-Metalle in Brennstoffzellensystemen.....	115
Tabelle 15: Durchführende Stellen.....	129
Tabelle 16: Projektbegleitender Ausschuss	130

1 Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung

Aufgrund der vielfältigen Anwendungsfelder der Brennstoffzellen-Technologie kristallisiert sich diese zu einer möglichen Schlüsseltechnologie für eine effiziente, umweltverträgliche und nachhaltige Entwicklung im Energiesektor und Transportwesen des 21. Jahrhunderts heraus. So befinden sich Brennstoffzellen sowohl für mobile Anwendungen als auch zur stationären, zentralen oder dezentralen Energieversorgung auf der Schwelle zur Serienreife bzw. werden bereits in Kleinserie gefertigt.

Zum Zeitpunkt der Antragstellung wurde die Markteinführung der ersten Anwendungen mit dem Potenzial für einen Massenmarkt für das Jahr 2003 erwartet. Dies galt für Brennstoffzellensysteme mit Mini-Blockheizkraftwerken, für mobile Anwendungen und für den Bereich der Consumer-Anwendungen als Batterieersatz. In allen Bereichen wurden für Brennstoffzellensysteme sprunghafte Zuwachsraten prognostiziert.

Das tatsächliche Entwicklungstempo der Brennstoffzellen-Serienproduktion blieb bisher in allen Anwendungsbereichen hinter den Prognosen zurück. Zugleich wurde die Projektarbeit durch die Tatsache geprägt, dass sich die meisten Brennstoffzellen-Entwicklungen noch im Stadium des Prototypen befinden.

Gleichzeitig ist die Notwendigkeit von rascher Einführung effizienter, klimafreundlicher und ressourcensparender erneuerbarer Energien offenkundig geworden. Die Klimaveränderungen mit allen Folgen werden spürbar, auch liegen Berechnungen vor, welche enormen Ausmaße der durch unterlassene Klimaschutzmaßnahmen entstehende wirtschaftliche Schäden annehmen wird. Diese Entwicklungen bestärken die Bedeutung des Forschungsprojektes.

Neben den Umgestaltungen in der Energiewirtschaft wird die Einführung der neuen Energiewandlungs- und Speichermedien mittelfristig auch zu Strukturveränderungen in der Recyclingindustrie führen.

Die in Brennstoffzellen z.T. in großen Mengen verwendeten Edelmetalle und kostenintensiv hergestellte Legierungen und Keramiken aus teilweise seltenen Elementen und Werkstoffen erfordern den Einsatz von speziell auf die innovative Technologie zugeschnittenen Verwertungsverfahren, um die Wirtschaftlichkeit zu verbessern und die Verfügbarkeit dieser Materialien auch langfristig sicherstellen zu können. Des weiteren macht der Einsatz einer Vielzahl aus ökologischer Sicht als schädlich oder zumindest bedenklich einzustufender Werk-, Hilfs- und Betriebsstoffe die Entwicklung und Anwendung spezieller Entsorgungsverfahren notwendig. Nicht zuletzt müssen mit der Etablierung geeigneter Rücknahme-Systeme die Strukturen für eine zweckdienliche Zuführung der unterschiedlichen Brennstoffzellen sowie deren peripheren Anlagenkomponenten zu den jeweiligen Behandlungsverfahren geschaffen werden. Erstrebenswert für die Zukunft ist es, dass entsprechende Verwertungsüberlegungen auch möglichst frühzeitig in die Brennstoffzellenkonstruktion einfließen.

2 Zusammenfassung der Zielsetzung und der Ergebnisse

Das Forschungsziel war die Dokumentation der qualitativen und quantitativen Wert- und Schadstoffpotenziale von Brennstoffzellen und der dazugehörigen Komponenten sowie die Entwicklung geeigneter Recyclingverfahren für alle Brennstoffzellensysteme, die zur Zeit eine Marktrelevanz haben oder diese kurz- oder mittelfristig erlangen werden. Im Rahmen des Forschungsprojektes betrifft dies die sechs Brennstoffzellen-Systeme: Alkalische-Brennstoffzelle (AFC), Polymembran-Brennstoffzelle (PEMFC / PEFC), Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMFC), Phosphorsäure-Brennstoffzelle (PAFC), Karbonatschmelze-Brennstoffzelle (MCFC) und Festoxid-Brennstoffzelle (SOFC).

Mit Abschluss des Projektes sollte eine Datenbank auf CD-ROM vorliegen, die den Zugriff auf die demontageorientierten Strukturdaten der Brennstoffzellensysteme ermöglicht. Die Grundlagen der Datenbank sollten an Hand verfügbarer Publikationen, durch die Einbeziehung von Experten, Herstellern, Betreibern und Recyclern erstellt und ständig ergänzt werden. Des weiteren ist es Ziel gewesen Materialquellen zu erschließen, um mit eigenen Zerlegeversuchen und Analysen im Technikum sowohl Erkenntnisse über Aufbau und Werkstoffeinsatz als auch über Konzepte zu geeigneten Recyclingverfahren zu gewinnen. Auf diese Weise galt es praxiserprobte Verwertungs- und Entsorgungsverfahren zu ermitteln und den weiteren Entwicklungsbedarf für spezielle Verfahren festzuhalten. Die Ergebnisse der Verwertungs- und Entsorgungsverfahren sollten für die praktische Anwendung in einem „Handbuch zur Verwertung und Entsorgung von Brennstoffzellensystemen“ festgehalten werden. Abschließend sollten Gestaltungskriterien potenzieller Rücknahmeverfahren für Brennstoffzellensysteme bzw. Konzepte für die recyclinggerechte Konstruktion entwickelt werden.

Die oben formulierte Zielsetzung der Forschungsarbeit wird mit den folgenden Ergebnissen beendet:

Im Verlauf des Forschungsprojektes wurde eine Datengrundlage über die qualitativen und quantitativen Wert- und Schadstoffpotenziale der sechs relevanten Brennstoffzellensysteme erstellt. Materialquellen für die im Technikum durchzuführenden Zerlegeversuche und Analysen wurden erschlossen. Diese Arbeitsaufgabe erwies sich jedoch als weit aufwendiger als geplant und begründete eine 6-monatige Unterbrechung der Projektarbeit. Letztendlich konnten aber Materialanalysen und Verfahrensuntersuchungen erfolgreich durchgeführt und Konzepte für geeignete Recyclingverfahren entwickelt werden. Forschungsbedarf für weitere spezielle Verfahrensentwicklungen und Grundlagen für Rücknahmesysteme und recyclinggerechte Konstruktion wurden festgehalten.

Mit dem Abschluss der Projektarbeit wird es aufgrund der fehlenden Serienreife der meisten Brennstoffzellensysteme nicht als sinnvoll erachtet, die erstellten Datengrundlagen ausschließlich in Form einer CD-ROM zu veröffentlichen, sondern die vorhandenen Daten fortlaufend zu aktualisieren und online unter der IUTA-Homepage zur Verfügung zu stellen. Zur Veröffentlichung wurde das „Handbuch zur

Verwertung und Entsorgung von Brennstoffzellensystemen“ erstellt, das Recycling-Unternehmen und Brennstoffzellen-Betreibern praktische Hilfestellung bei der Erkennung und Verwertung gibt.

3 Ergebnisse des Forschungsprojektes

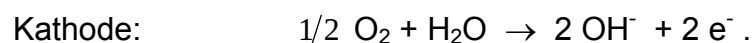
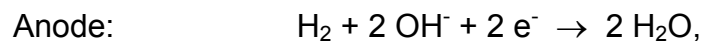
Im Fokus der Projektarbeit stand sowohl das Brennstoffzellenrecycling bereits vorkommender Systeme, als auch das recyclinggerechte konstruieren und gestalten zukünftiger Brennstoffzellentechnologien. Die Recherche und die Materialbeschaffung im Rahmen des Projekts ging mit zahlreichen Abschlüssen von Geheimhaltungsverpflichtungen zwischen den Forschungsstellen und den Firmen einher. Die Darstellung der vertraulichen Informationen bezüglich erarbeiteter umweltrelevanter Konstruktionsschwerpunkte, der Datenermittlung und der Musterzerlegungen ist somit von der Industrie stark eingeschränkt worden. Resultierend aus diesen Gegebenheiten berücksichtigt das folgende Kapitel die verschiedenen Brennstoffzellensysteme und nicht die Brennstoffzellenfabrikate.

3.1 Brennstoffzellensysteme, - Komponenten und Materialien

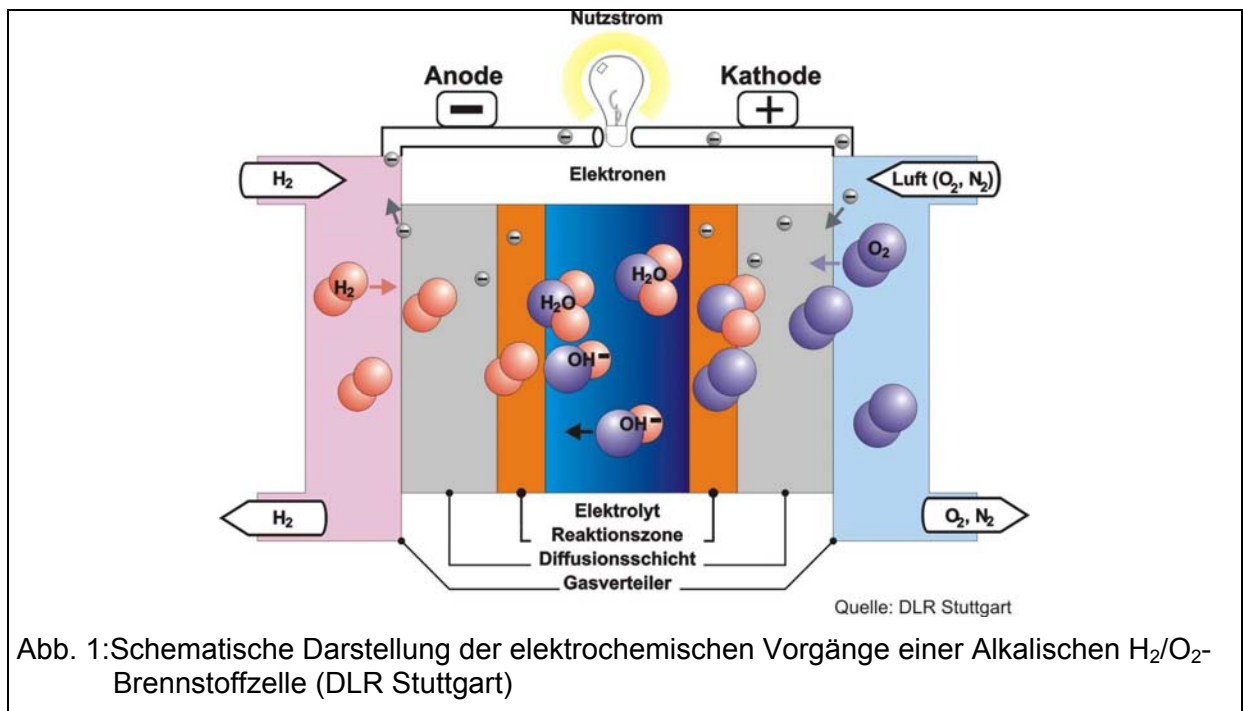
3.1.1 Alkalische Brennstoffzelle (AFC)

3.1.1.1 Aufbau und Funktion der AFC

Alkalische Brennstoffzellensysteme sind seit den 50er Jahren besonders in Amerika und Europa bis zur technischen Reife entwickelt worden. Diese Brennstoffzellen verwenden konzentrierte Kalilauge (3 – 50 Gew.-%) und können in einem weiten Temperaturbereich von 20 °C bis 90 °C betrieben werden, in der Regel liegt die Betriebstemperatur bei 60 °C. Die Teilreaktionen der alkalischen Brennstoffzelle lauten (Ivers-Tiffé, 2000):



Die alkalische Brennstoffzelle besitzt den höchsten Wirkungsgrad aller Brennstoffzellentypen, da die Kinetik der Sauerstoffreduktion in alkalischen Elektrolyten schneller als in sauren Medien abläuft. Für ihren Betrieb sind allerdings reiner Wasserstoff und Sauerstoff erforderlich, denn der alkalische Elektrolyt reagiert mit dem in der Luft enthaltenen Kohlendioxid zu Kaliumkarbonat, das die Poren der porösen Gasdiffusionselektroden bereits nach kurzer Zeit blockiert. Wichtige Systemkomponenten der alkalischen Zellen stellen die Elektrolytumwälzung und die Reaktionswasseraus-schleusung dar. Als Katalysatormaterial können relativ preiswerte Materialien wie Raney-Nickel, bzw. Raney-Silber (Silflon®) oder mit Edelmetallen aktivierter Kohlenstoff eingesetzt werden. Für die Stromableitung wird reines Nickel verwendet, während die Zellrahmen aus Kunststoff bestehen. In Abb. 1 sind die elektrochemischen Vorgänge einer Alkalischen Brennstoffzelle schematisch dargestellt.



Eine Möglichkeit hocheffiziente Elektroden für die Brennstoffzelle und Elektrolyse herzustellen ist, die walzentechnische Produktion von Gasdiffusionselektroden. Diese Elektroden zeichnen sich dadurch aus, dass poröse Materialien mit PTFE (Polytetrafluorethylen) mittels eines Prozesses in einer schnelllaufenden Messermühle – den sogenannten „reactive mixing“ – zu einem Katalysatormischung verarbeitet wird, das ein bifunktionales Porensystem besitzt. Diese Katalysatormischung ist durch zwei ineinandergreifende Porensysteme gekennzeichnet, von dem das Eine hydrophoben und das Andere hydrophilen Charakter hat. Zur Kostenreduktion wird dann dieses Material mittels eines Kalenders nach dem von Sauer entwickelten Kalanderverfahren zu dünnen hochaktiven Elektroden ausgewalzt, die dann in einem oder mehreren Schritten auf metallische Träger fixiert werden. Diese Art von Elektroden sind auch die Grundlage für die heutigen ELOFLUX Brennstoffzellen.

Standard-Zelle mit freiem Elektrolyten

Wie in Abb. 1 dargestellt, sieht der typische Aufbau einer alkalischen Brennstoffzelle wie folgt aus: Zwei Elektroden, die Anode und die Kathode, unterteilen die Zelle in Gas- und Elektrolyträume. Die Elektroden werden von einer Seite mit Sauerstoff bzw. Wasserstoff versorgt und von der anderen Seite stehen die Elektroden mit dem Elektrolyten in Kontakt. Der Elektrolyt ist von den Gasräumen durch die Elektroden getrennt. Gegebenenfalls werden zwischen solche einzelnen Zellen Kühlzellen zur Steuerung der Temperatur eingebaut. Die meisten früher realisierten Alkalischen Brennstoffzellen arbeiteten nach diesem Aufbau.

Zelle mit festgelegtem Elektrolyten in einer Matrix

Die Zelle mit in einer Matrix liegendem Elektrolyten ist besonders für lageunabhängigen oder auch Raumfahrt-Betrieb geeignet. Hier ist der Aufbau ebenso wie bei der Zelle mit freiem Elektrolyten, mit dem einzigen Unterschied, dass der freie Elektrolytraum mit einer Matrix gefüllt ist, die man sich wie einen Schwamm vorstellen muss. Dieser Schwamm ist dann mit dem alkalischen Elektrolyten gefüllt. Mit dieser Technik wurden die Brennstoffzellen von der NASA, UTC und IFC entwickelt. 1981 startete damit die erste bemannte Shuttle-Mission.

Eloflux-Brennstoffzellen

In den Jahren nach 1973 wurden bei VARTA flexible, kohlenstoffgebundene Sauerstoffelektroden auf der Basis von Kohle und Silber entwickelt. Diese Arbeiten sind Grundlage für die heutige Art Eloflux-Brennstoffzellen mit sehr hoher volumenbezogener Energiedichte. ELOFLUX- Brennstoffzellen bestehen wie alle Brennstoffzellen aus Anoden und Kathoden und dem Elektrolyten. Die flexiblen Elektroden haben die Eigenschaft, dass sie hochporös sind und durch den Einsatz von PTFE (Polytetraethylen) zwei Porensysteme haben, wobei in dem einen Gas und in dem anderen Elektrolyt transportiert werden kann. Diese beiden Elektroden sind von einem sehr dünnen, etwa 0,3 mm dicken Separator getrennt. Durch dieses Elektroden- und Separatorkpaket wird – im Gegensatz zu den anderen Konzepten – der Elektrolyt senkrecht hindurch geleitet. Dadurch kann man sehr gut die Wärme und das Reaktionswasser mit dem strömenden Elektrolyten abführen. Bei dem VARTA-Konzept werden diese Elektroden direkt in Epoxid-Harze eingegossen, wodurch die Fertigung von Endplatten überflüssig wird. Diese Zellen sind monopolare Anordnungen und werden außen elektrisch verschaltet.

Fallfilmzelle

Die alkalische Fallfilmzelle wurde von der Firma Hoechst entwickelt. Diese Entwicklungsrichtung kommt von den Arbeiten zur Effizienzsteigerung der Chloralkalielektrolyse. Hier sollte versucht werden mit kombinierten Verfahren den Energieeinsatz zu senken, bzw. die Effizienz zu steigern. Die Fallfilmzelle ist eine Zellanordnung, die speziell für stationäre Großanlagen konzipiert worden ist. Die Zellen haben Flächen in der Größenordnung von einigen Quadratmetern. Die Elektroden sind im Bipolar-konzept angeordnet. Zwischen den Elektroden strömt ein Elektrolytfilm von oben nach unten. Durch den schnell strömenden Elektrolyten baut sich nicht der übliche hydrostatische Druck im unteren Bereich der ausgedehnten Elektroden auf. Dieses Konzept erlaubt außerdem den Verzicht auf Separatoren zwischen den Elektroden. Die Elektroden bestehen aus dem schon erwähnten Raney-Nickel auf der Wasserstoffseite und aus dem Silflon® Katalysator auf der Sauerstoffseite. Der Silflon®-Katalysator wurde Anfang der 80er Jahre für die Chloralkalielektrolyse entwickelt.

3.1.1.2 Hersteller/ Entwickler

Zu den Herstellern und Entwicklern zählen die folgenden Firmen, wobei auf dem Gebiet der AFC neben den Raumfahrtaktivitäten weltweit nur noch wenige Institutionen aktiv sind:

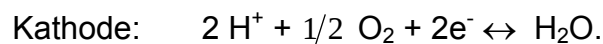
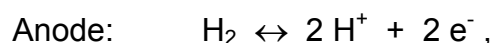
- Varta (D), Arbeiten eingestellt
- Siemens (D), Arbeiten eingestellt
- Elenco (B), Zevco (GB), Zetek (B/D), Arbeiten eingestellt
- Astris Energi (CA)
- Gaskatel (D)
- Hydrocell (FI)
- Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR) (D)

3.1.2 Polymermembran-Brennstoffzelle (PEMFC / PEFC)

3.1.2.1 Aufbau und Funktion der PEMFC / PEFC

Polymermembran-Brennstoffzellen (PEFC: Polymer electrolyte fuel cell) zeichnen sich gegenüber anderen Brennstoffzellen-Typen vor allem durch kompakte Bauart aufgrund hoher Leistungsdichte aus. Sie können sich zudem sekundenschnell einem geänderten Leistungsbedarf anpassen. Ihr elektrischer Wirkungsgrad ist insbesondere im Teillastbereich hoch. Dank des Feststoffelektrolyten entstehen keine Korrosionsprobleme. Diese Eigenschaften und die Möglichkeit Luft und Wasserstoff, sowie wasserstoffhaltige Gasmischungen (durch Reformierung von Methanol, Benzin oder Erdgas) als Brenngas nutzen zu können, eröffnen PEM-BZ ein breites Einsatzfeld. Sie sind eine mögliche Alternative zu Verbrennungsmotoren in Fahrzeugen und in der Kraft-Wärme-Kopplung für Ein- und Mehrfamilienhäuser, Großbauten und Wohnsiedlungen. Bei Hochleistungselektronikgeräten wie z.B. Mobiltelefonen und Laptops können PEM-BZ in Kombination mit einem wiederbefüllbaren Wasserstoffspeicher im Prinzip Akkus ersetzen.

Bei der Polymermembran-Brennstoffzelle wird an der Anode Wasserstoff oxidiert und an der Kathode Sauerstoff reduziert. Es laufen die folgenden Teilreaktionen ab:



Die Arbeitstemperatur liegt zwischen Raumtemperatur und ca. 80 °C, wobei Membran-Brennstoffzellen ein exzellentes Kaltstartverhalten aufweisen. Im Gegensatz zu alkalischen Systemen besteht der Elektrolyt in Membran-Brennstoffzellen aus einer festen Kationenaustauschermembran, einer protonenleitenden Folie auf der Basis eines perfluorierten, sulfonierten Polymers.

Das Herzstück einer PEFC-Brennstoffzelle bildet die sog. Membran-Elektroden-Einheit, bestehend aus

- der ca. 50 bis 150 μm dicken protonenleitenden Elektrolytfolie, die im Betriebszustand einen Wassergehalt zwischen 20 und 40% und eine spez. Leitfähigkeit von ca. $0,1 \text{ S cm}^{-1}$ hat.
- den auf beiden Seiten der Folie aufgetragenen Elektrokatalysatoren. Dabei handelt es sich sowohl für Sauerstoffreduktion als auch für die Wasserstoffoxidation um Edelmetalle wie z.B. Platin. Die Edelmetallbeladung konnte von ursprünglich 4 mg/cm^2 inzwischen auf Werte bis zu $0,1 \text{ mg/cm}^2$ reduziert werden.
- den porösen Elektroden, über die der aktiven Katalysatorschicht die Gase Wasserstoff bzw. Sauerstoff zugeführt werden und die Produkte Strom, Wärme und Wasser abgeführt werden.

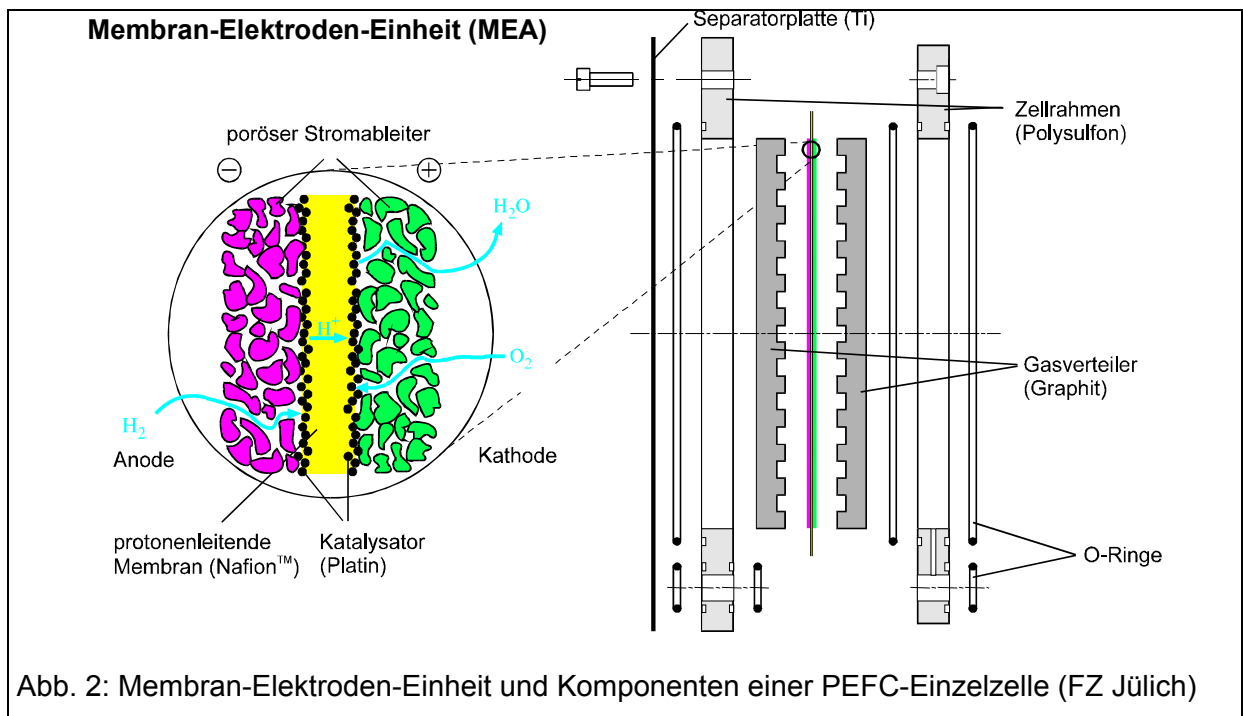
Bei der PEFC übernimmt die Membran daher gleichzeitig die Funktion des Elektrolyten, des Katalysatorträgers für die anodischen und kathodischen Elektrokatalysatoren und des Separators für die gasförmigen Reaktanten.

Die Abtrennung zwischen den einzelnen Zellen erfolgt durch sog. **Bipolarplatten**, die folgende Funktionen übernehmen:

- Elektrische Kontaktierung der Elektroden und Weiterleitung des Stromes zur benachbarten Zelle (Serienschaltung der Zellen).
- Versorgung der Zellen mit den Reaktionsgasen und Abtransport des erzeugten Wassers über eine entsprechende Kanalstruktur.
- Weiterleiten der bei der Reaktion entstehenden Abwärme an die benachbarte Kühlkammer.
- Abdichten der verschiedenen Gas- und Kühlkammern gegeneinander und nach außen.

Die Bipolplatten werden aus Graphit, Stahllegierungen oder elektrisch leitfähigen Kompositwerkstoffen auf der Basis von hochgefüllten Thermo- oder Duroplasten gefertigt.

Ein prinzipielles Schema einer PEFC-Brennstoffzelle mit der zentralen Membran-Elektroden-Einheit ist in Abb. 2 dargestellt:



Zwischen zwei Bipolarplattenhälften oder innerhalb einer Bipolarplatte befindet sich üblicherweise ein **Kühlsystem**, um die Prozesswärme entweder durch Luft- oder Wasserkühlung abzuführen.

Die oben genannten Komponenten werden zwischen zwei Endplatten in Filterpressenbauweise zu einem sog. Zellenstapel, meist mit dem englischen Begriff "Stack" bezeichnet, zusammengebaut (Abb. 3). Zu den Endplatten gehören auch noch die Stromabgriffplatten, Zuganker und Gas- bzw. Kühlwasseranschlüsse.

Typische Kenndaten einer PEFC-Brennstoffzelle sind

- Auf Grund der guten Leitfähigkeit und der geringen Dicke von lediglich 50 bis 150 µm der Membran erreichen Membran-Brennstoffzellen sehr hohe Leistungsdichten. Typische Flächenleistungen betragen ca. 1 W/cm² bei Stromdichten bis zu 2 A/cm² unter Verwendung von Luft als Oxidans. Mit reinem Sauerstoff können noch deutlich höhere Werte realisiert werden. So wurden von der kanadischen Firma Ballard bei einer Zellspannung von 0,5 V im Betrieb mit Wasserstoff und Sauerstoff bei 3,5 bar Betriebsdruck unter Verwendung einer Membran der Firma Dow Chemical Stromdichten von 4,3 A/cm² berichtet.
- Eine Einzelzelle hat je nach Bauprinzip eine Dicke zwischen 2 und 5 mm und Ausenabmessungen bis etwa 400 x 400 mm².
- Es werden bis zu 200 Einzelzellen zu einem sog. Stack zusammengefasst. Mehrere Stacks werden in Serie oder parallel zu Modulen der gewünschten Leistung und Spannung verschaltet.
- PEFC-Brennstoffzellen werden in stationären und mobilen Anwendungen üblicherweise bei Temperaturen zwischen 70 und 90 °C und bei Gasdrücken zwischen Umgebungsdruck und 5 bar betrieben.

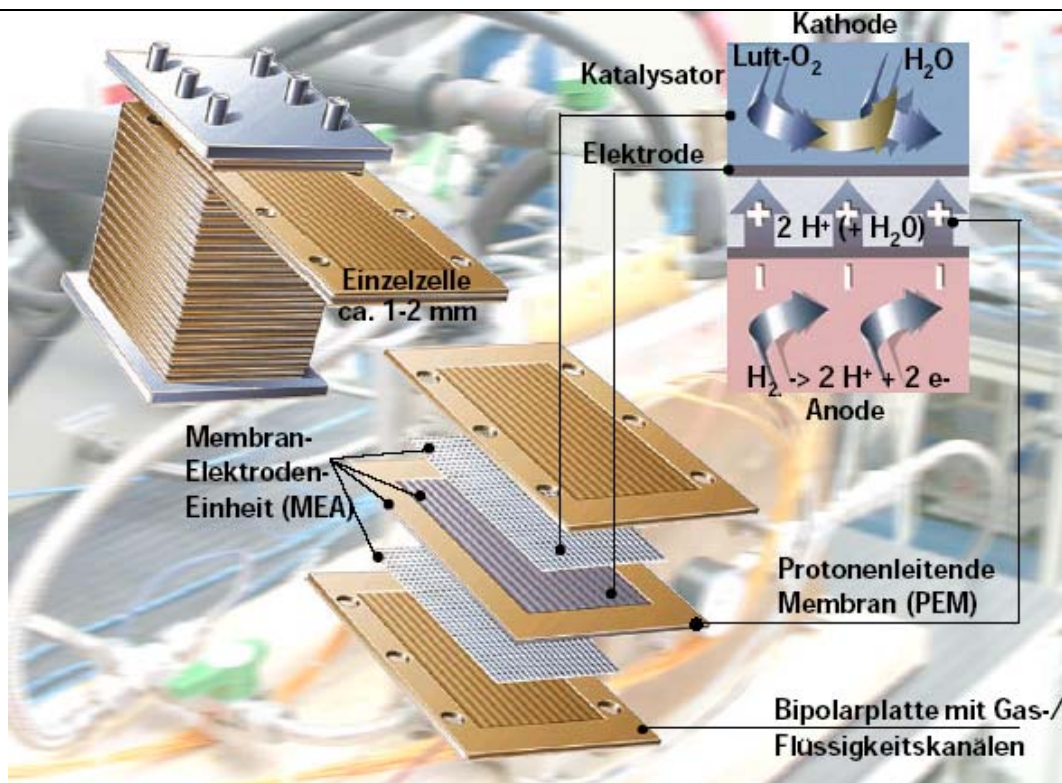


Abb. 3: Aufbau eines Polymermembran-Brennstoffzellenstacks (Lamm)

Die PEFC arbeitet mit Wasserstoff oder mit kohlendioxidhaltigem Reformatgas und kann kathodenseitig mit Luft betrieben werden. Das bei der Reformierung von kohlestämmigen Brennstoffen entstehende Reformatgas enthält selbst nach einer Wassergas-Shift-Konvertierung noch ca. 1 % Kohlenmonoxid (CO), das ein starkes Katalysatorgift für die PEFC darstellt. Da CO am anodischen Edelmetallkatalysator Platin adsorbiert wird, würde es diesen nach kurzer Zeit deaktivieren. PEFC-Systeme benötigen daher eine aufwendige Gasreinigungsstufe, die den CO-Gehalt im Reformatgas bis auf ca. 10-20 ppm reduziert.

Membran-Brennstoffzellen wurden ursprünglich von der amerikanischen Firma General Electric Mitte der 50iger Jahre für Raumfahrtprojekte entwickelt. So wurden PEFC-Zellen im Gemini Raumfahrtprogramm (1962 - 1966) in bemannten Raumflügen als Energiequelle eingesetzt. Die Entwicklung der PEFC wird in den letzten Jahren stark forciert, da sie für den Elektrotraktionsbereich hervorragend geeignet ist. International bereiten verschiedene Konsortien eine Serienfertigung von Membran-Brennstoffzellen-Fahrzeugen bis zum Ende dieses Jahrzehnts vor. Die Entwicklungsarbeiten für stationäre Membran-Brennstoffzellen-Systeme können in die Leistungsbereiche Blockheizkraftwerk (200 – 300 kW_{el}) und Brennstoffzellen-Kleinsystem (1 – 5 kW_{el}) eingeteilt werden.

3.1.2.2 Kühlstrategien bei PEM-Brennstoffzellen

PEM Brennstoffzellen werden üblicherweise in einem Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 80 °C betrieben, z. B. in Systemen für die Energieversorgung

von Ein- und Mehrfamilienhäusern und im Automobilbereich (Ledjeff-Hey, 2000). Bei mobilen Anwendungen spielt darüber hinaus eine Kaltstartfähigkeit bis ca. $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine Rolle. Um das gewünschte Temperaturniveau zu halten, muss die Reaktionswärme kontinuierlich abgeführt werden. Dies kann durch ein Wärmeträgermedium erfolgen, das mit Hilfe von Wärmeaustauschflächen die Wärme aufnimmt und abtransportiert. Die Kühlung von PEM-Brennstoffzellen kann dabei verfahrenstechnisch sehr unterschiedlich gelöst werden. Es lassen sich die folgenden Varianten unterscheiden:

Passive Kühlung

Die einfachste Art der Wärmeabführung besteht in einer passiven Zellkühlung, bei der die Reaktionswärme von den Elektroden im Wesentlichen über die Bipolarplatten durch Wärmeleitung an die Umgebung abgegeben wird. Ein typisches Beispiel hierfür sind die sog. selbstatmenden PEM-Brennstoffzellen mit offener Kathode. Die Leistung des PEM-Stacks ist dabei so niedrig, dass die benötigte Sauerstoffzufuhr für die elektrochemische Reaktion durch freie Konvektion und Diffusion direkt aus der Umgebungsluft erfolgen kann und die Luft somit nicht aktiv durch die Zelle befördert werden muss. Auf eine Zwangskühlung kann verzichtet werden, da die Wärmeentwicklung auf Grund der niedrigen Leistungsdichten gering ist. Teilweise werden auch gut wärmeleitfähige Metallrippen etc. zur besseren Wärmeabfuhr in die Bipolarplatten integriert. Selbstatmende PEM-Brennstoffzellen werden z. B. für die Energieversorgung im Bereich der portablen Elektronik diskutiert (Heinzel, 2003; Schmitz, 2002).

Aktive Kühlung

Für Brennstoffzellen größerer Leistung mit oftmals höherer Leistungsdichte und kompakter Bauweise ist eine passive Wärmeabführung nicht praktikabel und es werden aktive Kühltechniken eingesetzt, bei denen ein Wärmeträgermedium durch den PEM-Stack zirkuliert, die Wärme aufnimmt und abtransportiert. Die vom Wärmeträgermedium aufgenommene Reaktionswärme wird häufig über einen Wärmeaustauscher in einen Sekundärkreislauf übertragen und steht dort als Nutzwärme zur Verfügung. Im Bereich der aktiven Kühlung lassen sich grundsätzlich Kühlsysteme auf der Basis gasförmiger und flüssiger Kühlmedien unterscheiden:

- Luftgekühlte PEM-Brennstoffzellen
- Prozessluftgekühlte PEM-Brennstoffzellen
- Flüssigkeitsgekühlte Brennstoffzellen

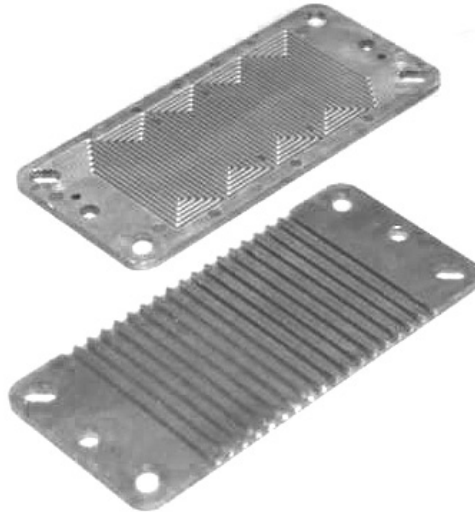


Abb. 4: Aufbau der zweiteiligen Bipolarplatte mit den Querkälen zur Luftkühlung (ZBT gGmbH) (Heinzel, 2004)

Bei **luftgekühlten PEM-Brennstoffzelle** wird die Umgebungsluft als direktes Kühlmittel genutzt. Die Umgebungsluft wird mit Hilfe eines Gebläses angesaugt und durch den Brennstoffzellenstapel geführt. Der Betrieb von luftgekühlten PEM-Stacks im Leistungsbereich von mehreren hundert Watt wurde unter anderem vom Zentrum für Brennstoffzellen Technik (ZBT) erfolgreich demonstriert (Heinzel, 2004). Wie Abbildung 4 zeigt, befinden sich die Kühlspalte der am ZBT entwickelten luftgekühlten PEM-BZs in den Bipolarplatten, die dazu aus zwei Monopolarplatten aufgebaut sind.

Zur Kühlung wird ein relativ großer Volumenstrom benötigt, da die Luft bei Raumtemperatur eine niedrige Wärmekapazität besitzt. Abbildung 5 zeigt einen luftgekühlten PEM-Stack des ZBT. Ein auf den Stack aufgesetzter Lüfter (nicht abgebildet) sorgt für den benötigten Luftdurchsatz durch die Kühlkanäle.

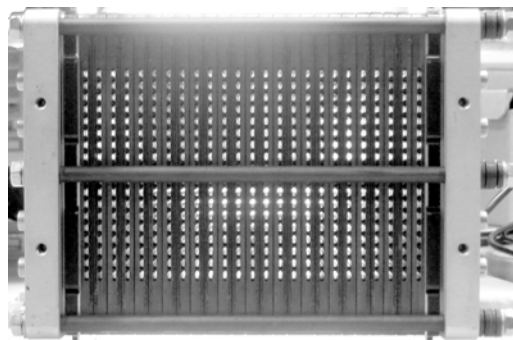


Abb. 5: 24-zelliger PEM-Stack des ZBT. Erkennbar sind die offenen Kanäle zur Luftkühlung (ZBT GmbH).

Luftgekühlte PEM-Brennstoffzellen kleiner Leistung dienen in der Regel ausschließlich der Stromerzeugung und nicht der Auskopplung von Nutzwärme.

Ein etwas einfacheres System ist bei **prozessluftgekühlten PEM-Brennstoffzellen** gegeben. Bei dieser Bauart fallen die Medienströme von Prozessluft und Kühlluft zusammen, was die Konstruktion vereinfacht (Ruge, 2003; Appleby, 1993). Der hohe Volumenstrom an Luft, der auf die Kathodenseite der Brennstoffzelle geführt wird, erhöht jedoch die Gefahr des Austrocknens der Membran. Um diese Austrocknungstendenz zu verringern, kann die Wasserpermeabilität der Gasdiffusionsschicht reduziert werden. Eine weitere Reduktion des Austrocknens kann im Prinzip durch Betrieb der Brennstoffzelle bei niedriger Temperatur erreicht werden, wodurch die verdampfende Wassermenge klein gehalten werden kann.

Der Aufbau eines **flüssigkeitsgekühlten PEM-Stacks** ist auf Grund der Kühlplatten, in denen das Kühlmittel durch den Stack zirkuliert, deutlich komplexer als bei luftgekühlten Brennstoffzellen. Bei Flüssigkeitskühlung wird ein separater Kühlmittelkreislauf mit zusätzlichem Wärmetauscher benötigt, über den die Reaktionswärme als Nutzwärme ausgekoppelt werden kann. Aufgrund der effizienten Wärmeabführung kann der Brennstoffzellenstapel bei Flüssigkeitskühlung relativ kompakt gestaltet werden. Die Temperaturverteilung zwischen den einzelnen Zellen des Stacks ist wesentlich homogener als bei luft- bzw. prozessgasgekühlten PEM-Stacks. Typischerweise liegt die vom Hersteller geforderte maximale Temperaturdifferenz zwischen Kühlmittelaustritts- und -eintrittstemperatur für PEM-Stacks bei ca. 10 °C (Mathiak, 2003). Dies muss durch eine entsprechend aufwendige Regelungsstrategie im Sekundärkühlkreislaufes gewährleistet werden.

Bei den meisten Stack-Konzepten steht das Kühlmittel in unmittelbarem Kontakt mit den Bipolarplatten und darf zur Vermeidung eines elektrischen Kurzschlusses nur eine Leitfähigkeit von wenigen $\mu\text{S}/\text{cm}$ aufweisen. Deionisiertes Wasser ist daher ein klassisches Kühlmittel, welches aber in Bezug auf Frostbeständigkeit und Korrosivität Probleme macht. Teilweise werden auch unpolare Glykol/Wasser-Mischungen eingesetzt. Leckagen im Kühlflüssigkeitskreislauf beinhalten ein zusätzliches Risiko und können bei luft- bzw. prozessluftgekühlten Systemen nicht auftreten.

3.1.2.3 Herstellung und Zusammensetzung der Bipolarplatten

Bipolarplatten

Die Bipolarplatte ist ein wesentliches Bauteil des Stapels und kann als Wiederhol-element darin bis zu 200 Mal vorkommen. Ferner legt die Bipolarplatte die Form, die Kontur und größtenteils auch das Gewicht des Stapels fest. Die Bipolarplatten machen ca. 70 - 80 % des Stapelgewichtes aus. Die Wandstärke von Bipolarplatten variiert je nach Material zwischen wenigen Millimetern bis herunter zu einigen Zehntelmillimetern im Fall von Edelstahl. In die Bipolarplatte sind beidseitig schmale Kanäle eingebracht. Bipolarplatten übernehmen innerhalb der Brennstoffzelle mehrere Aufgaben. Durch die Kanalstruktur sorgen sie für die Zuführung und Verteilung der Reaktionsgase zum Katalysator der Membran-Elektrodeneinheit - Wasserstoff bzw. Brenngas auf der einen, Sauerstoff auf der anderen Seite. Wie bereits ausgeführt müssen die Bipolarplatten gasdicht abgeschlossen werden und korrosionsbeständig sein. Weitere Aufgaben der Bipolarplatte sind die Weiterleitung

sein. Weitere Aufgaben der Bipolarplatte sind die Weiterleitung des Stroms zur benachbarten Zelle, die Ableitung der Reaktionswärme und der Abtransport des entstandenen Reaktionswassers.

Für die Polymermembran-Brennstoffzelle kommen in der Technik verschiedene Werkstoffe zur Anwendung, die mehr oder weniger die oben genannten Eigenschaften besitzen:

- Edelstahl,
- Graphit,
- Graphitgefüllte Kohlenstoff-Compounds.

Metallische Bipolarplatte

Besonders im Automobilbereich werden bisher metallische Bipolarplatten favorisiert. Für diese Bereiche sind dünne Platten und eine hohe Leistungsdichte erforderlich, um kleinere Einheiten mit gleicher Leistung bauen zu können. Außerdem spielt im mobilen Bereich auch die höhere Festigkeit der metallischen Bipolarplatten eine Rolle, da die Brennstoffzelle hier höheren mechanischen Belastungen ausgesetzt ist.

Edelstahl ist ein kostengünstiger Werkstoff, der leicht zu verformen ist. Bleche von Dicken von 0,2 bis 1 mm können aus Edelstahl hergestellt werden, sodass das Volumen des Stacks minimiert werden kann. Ein großer Nachteil von Edelstahl ist seine geringe chemische Stabilität in der Brennstoffzelle, besonders wenn er in direkten Kontakt mit der sauren Membran gelangt. Dadurch korrodiert die metallische Bipolarplatte, was ein Freisetzen von mehrwertigen Kationen bewirken kann. Diese können sowohl zu einem Anstieg des Membranwiderstandes als auch zur Verschmutzung des Elektrodenkatalysators führen. Die zur Zeit verwendete Technologie reicht noch nicht zur Lösung der Korrosionsprobleme, so dass die Platten zusätzlich beschichtet werden müssen. Damit werden jedoch die Kostenziele für eine breite Markteinführung bisher nicht erreicht.

Ein weiteres Problem stellt die Bildung passivierender Schichten auf der Oberfläche von Edelstählen dar. Obwohl diese das Material vor anhaltender Korrosion schützen, resultiert daraus ein Anstieg des Kontaktwiderstandes zwischen der Bipolarplatte und dem Elektrodenträger.

Graphitische Bipolarplatten

Innerhalb des Betriebstemperaturbereichs der Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle, ist Graphit ein chemisch sehr stabiler Werkstoff. In einer lufthaltigen Atmosphäre verträgt Graphit Temperaturen von 500 °C problemlos. Zusätzlich zu seiner chemischen Inertheit ist er ein guter elektrischer Leiter und ein guter Wärmeleiter. Graphit besitzt eine Fülle weiterer unterschiedlicher Eigenschaften, die durch den Herstellprozess teilweise gezielt verändert werden können. Darüber hinaus besteht die Möglichkeit, Graphit mit anderen Werkstoffen zu kombinieren und so einen

Verbundwerkstoff zu erzeugen, der gegenüber dem reinen Graphit neue Eigenschaften aufweist. Für graphitische Bipolarplatten werden folgende Materialien verwendet:

- Gesinterter Graphit, dessen Poren mit Kunstharz gefüllt werden. Das flüssige Harz wird vom porösen Graphit eingesogen. Nach dem Aushärten des Harzes kann dieses Material mechanisch zu Bipolarplatten verarbeitet werden.
- Graphitfolien werden aus Naturgraphit hergestellt, der mittels eines Expansionsprozesses zu Graphitflocken verarbeitet wird. Dieses flockige Material wird über mehrere Schritte zu dünnen Folien mit niedriger Dichte gewalzt. Durch Prägen und Stanzen werden aus den Folien strukturierte Platten. Anschließend müssen diese Platten mit Harz imprägniert werden, damit sie einerseits eine höhere mechanische Festigkeit und andererseits eine genügende Gasdichtigkeit erhalten.

Bipolarplatten aus graphitgefüllten Kohlenstoff-Compounds

Eine Alternative zu reinem Graphit sind Kohlenstoff-Compounds als Werkstoff für Bipolarplatten. Diese bieten eine Vielzahl von Vorteilen wie niedrigere Materialkosten, geringeres Gewicht und einfachere Ver- und Bearbeitbarkeit als herkömmliche Graphitplatten (Niemzig, 2005). So kann zum Beispiel die Gasverteilerstruktur (Flow-Field) bei der Formgebung der Platte direkt in die Platte eingearbeitet werden, wodurch der kostenintensive und arbeitsaufwendige Schritt des Kanalfräsens, der bei Graphitplatten erforderlich ist, eingespart wird. Im Vergleich zu Edelstahlplatten zeigen Kohlenstoff-Compounds (siehe Abbildung 6) bei guter Verarbeitbarkeit gleichzeitig eine hohe Korrosionsstabilität.



Abb. 6: Spritzgegossene Bipolarplatten aus thermoplastischem Compoundmaterial für einen luftgekühlten PEM-Stack (Quelle: Universität Duisburg-Essen / ZBT)

In die meisten Compounds in Bipolarplatten für Brennstoffzellen sind elektrisch leitende kohlenstoffhaltige Füller in eine Kunststoffbindermatrix eingearbeitet. Das

können Thermoplaste sein, wie Polyethylen (PE) oder mit Kohlenstofffasern verstärkte Duroplaste wie Polyvinylfluoride (PVDF). PVDF ist jedoch verhältnismäßig teuer.

Im Folgenden sind die Grundwerkstoffe zur Herstellung von graphitgefüllten Kohlenstoff-Compounds aufgelistet:

- Graphite (natürliche und synthetische)
- Kunststoffbinder (Duroplaste und Thermoplaste)
- Additive und Trennmittel

Die Leitfähigkeit von Bipolarplatten aus Verbundwerkstoffen ist geringer als bei metallischen Bipolarplatten, sie sind aber korrosionsbeständig und haben eine lange Lebensdauer. Die minimalen Plattendicken liegen bei ca. 2 mm.

Bipolarplatten auf der Basis von graphitgefüllten Polymeren können entweder heißgepresst oder spritzgegossen werden. Die Struktur (Flowfield und/oder Dichtungsnut) kann in einem Arbeitsgang mit eingebracht werden oder sie wird nachträglich gefräst.

Spritzgießen ist das bedeutendste Verfahren zur Herstellung von Formteilen aus Thermoplasten. Auch für Duroplaste und Elastomere wird es eingesetzt. Automatisierte Arbeitstechniken erlauben es, nahezu alle Formen und Größen von Formteilen außerordentlich maßgenau mit relativ hoher Fertigungsgeschwindigkeit herzustellen.

Spritzgießen ist ein diskontinuierlicher Prozess. Beim Spritzgießen von Thermoplasten wird das Werkzeug im Allgemeinen gekühlt, während für die Elastomer- und Duroplastverarbeitung eine elektrische Heizung des Werkzeuges zur Härtung bzw. Vulkanisation des eingespritzten Materials notwendig ist. Die Kunststoffschmelze muss fließfähig sein und schnell erstarren. Die spritzgusstechnische Herstellung von thermoplastischen Bipolarplatten benötigt ca. 20-40 Sekunden pro Platte (Heinzel, 2004).

Pressen ist ein diskontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Formteilen oder Halbzeugen aus Kunststoffen, vorwiegend aus Duroplasten. Die Pressmasse wird in Granulat- oder Tablettenform in das beheizte Presswerkzeug gefüllt. Die Formgebung erfolgt in Stahlwerkzeugen oder zwischen Pressblechen auf Maschinen, die meist hydraulisch angetrieben werden. Unter Druck- und Wärmeeinwirkung wird sie plastifiziert und in den von Werkzeugstempel und -gesenk gebildeten Hohlraum gepresst. Die Presstemperaturen liegen im Bereich von 140 bis 180 °C, die Pressdrücke zwischen 200 und 600 bar, vereinzelt bis 1000 bar. Die Härtedauer des Presslings beträgt je mm Wanddicke 30 bis 40 s.

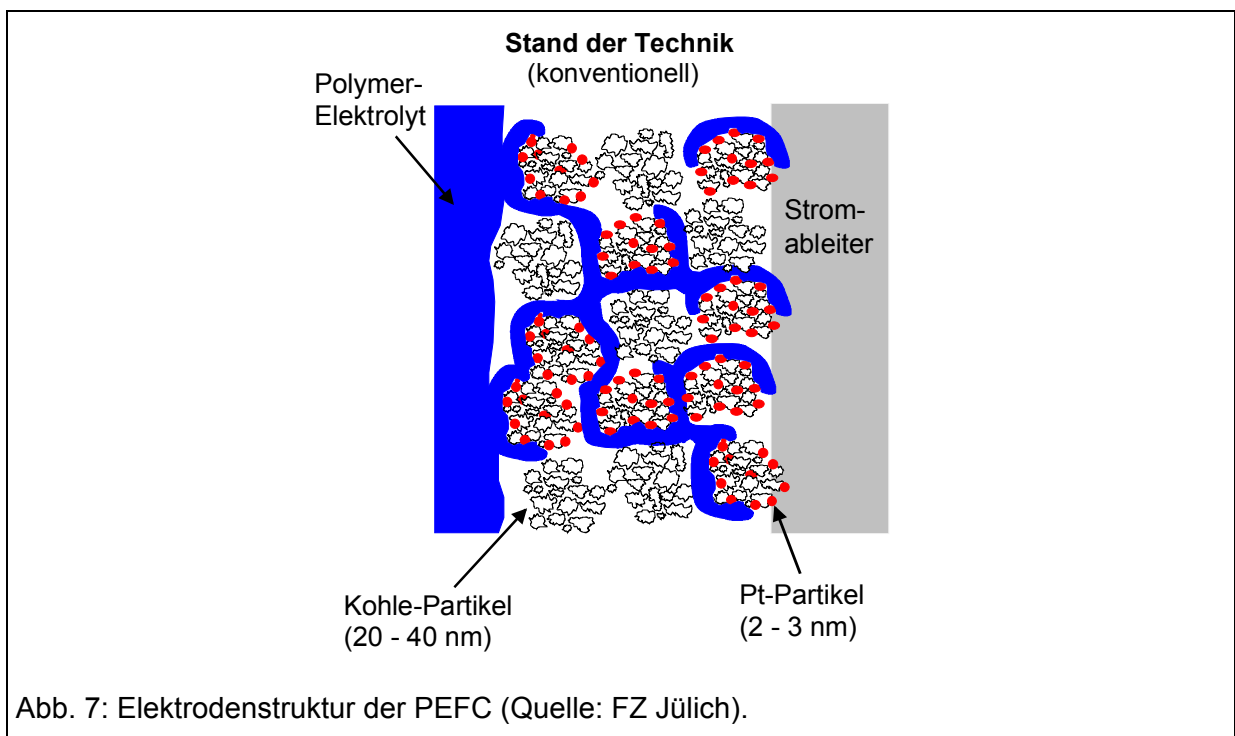
Elektrolyt

Die Membran in der PEMFC dient wie bei der SOFC dem Ionentransport und der Trennung der Gasräume. Als Elektrolyt muss sie als elektronischer Isolator wirken aber gleichzeitig ein Leiter von Protonen (H^+) sein. Sie besteht aus perfluorierten, sulfonierten Polymeren oder aus Polysulfon bzw. Polyetherketon (z.B. Nafion®, R117).

Elektroden

Kathode und Anode bilden bei der PEFC in Form von Membran-Elektroden-Einheiten (MEA) einen festen Verbund mit der Kationenaustauschermembran. Die katalytisch aktiven Komponenten bestehen dabei aus Pt-Partikeln oder Teilchen aus Platinlegierungen in der Größe von 2-10 nm, die auf poröse Kohlenstoffträger mit hoher innerer Oberfläche aufgebracht werden.

Die Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten nach dem sog. Agglomerat-Prinzip erfolgt mit einem Heißpressverfahren, bei dem poröse Brennstoffzellenelektroden aus einer wässrigen Dispersion des geträgerten Katalysatorpulvers auf einem Träger erzeugt werden, der anschließend auf die Membran heißgepresst wird. Zur Erhöhung der elektrochemisch aktiven Dreiphasengrenzfläche zwischen Membran, Katalysator und Reaktanten werden die Elektroden mit einer Lösung aus löslichen Membranoligomeren imprägniert. Alternativ hierzu kann eine Suspension aus Katalysatorpulver und löslichen Membranmaterialien im Direkt-Sprühverfahren mit einer Air-brush-Pistole auf die Membran gesprüht werden. Auf den Heißpressvorgang wird verzichtet, um die poröse Struktur der Membran nicht zu verdichten. Die Membran befindet sich beim Sprühvorgang auf einem beheizten Vakuumtisch. Der Unterdruck verhindert, dass sich die Membran während des Sprühens verformt und die Temperatur ($T = 110\text{ °C}$) unterstützt das Verdampfen des Lösungsmittels.



Als weitere Methode der MEA-Herstellung steht die Aufbringung des geträgerten Katalysators auf das als Gasverteilerstruktur verwendete Graphitpapier zur Verfügung. Dies wird durch Herstellung einer Paste aus Katalysatorpulver, Hydrophobisierungsmittel und löslichen Membranmaterialien realisiert, die anschließend auf das Graphitpapier aufgestrichen und dann auf die Polymermembran aufgepresst wird.

3.1.2.4 Hersteller/ Entwickler

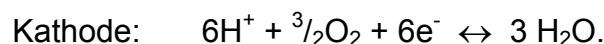
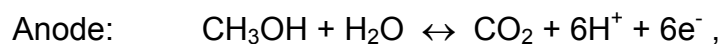
Zu den Herstellern bzw. Entwicklern gehören:

- Plug Power (USA)
- Ballard Power Systems (CA)
- Protonex (USA)
- Nuvera Fuel Cells (I / USA)
- P21 (D)
- Proton Motor (D)
- Masterflex (D)
- Intelligent Energy (GB)
- Arcotronics Fuel Cells (I)
- Nedstack (NL)
- Siemens (D)
- ZBT (D)
- Voller Energy (GB)
- UTC (USA)
- General Motors (USA)
- Ishikawajima-Harima Heavy Industries (J)
- Toshiba International Fuel Cells Corporation (J)
- Samsung Advanced Institute of Technology (CO)
- Hydrogenics (CA)

3.1.3 Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMFC)

3.1.3.1 Aufbau und Funktion der DMFC

Die Direkt-Methanolbrennstoffzelle (DMFC) ist ähnlich wie die PEFC aufgebaut. Im Unterschied zur PEFC verwendet die DMFC jedoch Methanol als Brennstoff, der an der Anode zu Kohlendioxid oxidiert wird.



Das Methanol kann in flüssiger oder gasförmiger Form zugeführt werden. Das Prinzip der DMFC ist in Abb. 8 dargestellt.

Es gibt zwei verschiedene Arten des Betriebes der DMFC. Zum einen kann die Brennstoffzelle mit einer flüssigen Methanol / Wassermischung bei

Betriebstemperaturen von 60 – 110 °C gefahren werden und zum anderen hat man die Möglichkeit, dampfförmige Gemische bei Temperaturen zwischen 120 bis 150 °C zu verwenden.

Im Betrieb wird kontinuierlich der Brennstoff Methanol durch die Anode gepumpt, das hierbei entstehende CO₂ wird abgetrennt. Auf der Kathodenseite wird Luft bzw. O₂ in überstöchiometrischer Menge zugeführt. Hierdurch stehen der kathodenseitigen Reaktion in jedem Fall genügend Reaktionspartner zu Verfügung.

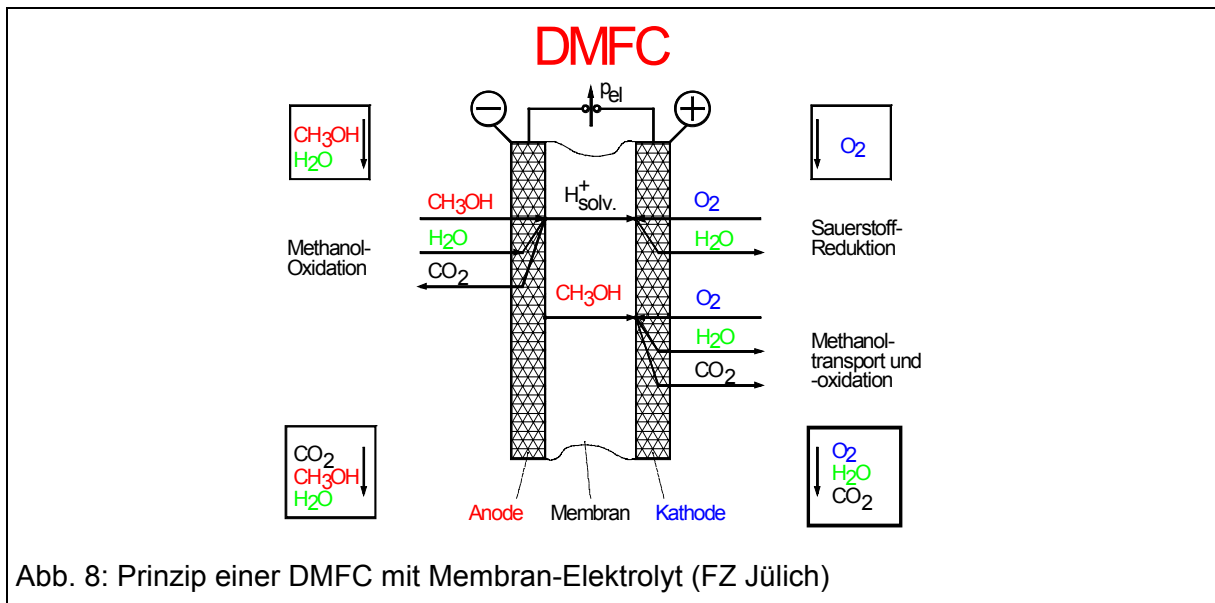


Abb. 8: Prinzip einer DMFC mit Membran-Elektrolyt (FZ Jülich)

Die Direkt-Methanolbrennstoffzelle (DMFC) weist im Vergleich mit der Membran-Brennstoffzelle (PEFC) zur Zeit noch deutlich geringere Leistungsdichten auf. Eine Gegenüberstellung von typischen Strom-Spannungs-Kurven beider Systeme ist in Abb. 9 wiedergegeben.

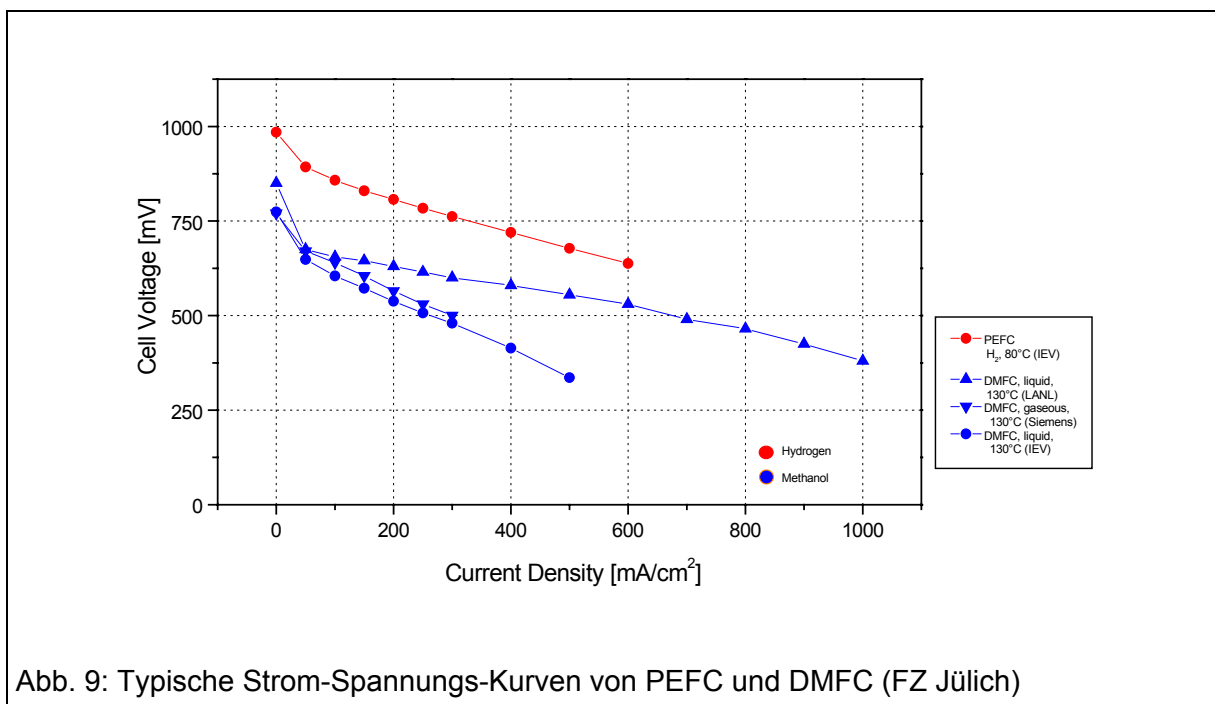


Abb. 9: Typische Strom-Spannungs-Kurven von PEFC und DMFC (FZ Jülich)

Trotz der im Prinzip einfacheren Verfahrenstechnik weist die DMFC gegenüber der PEFC folgende Probleme auf:

- geringe katalytische Aktivität des Anodenkatalysators,
- vergleichsweise hohe anodische Katalysatorbelegung ($2\text{--}4\text{ mg cm}^{-2}$),
- Methanoltransport von Anode zur Kathode durch nicht optimale Membran,
- Verminderung der katalytischen Aktivität der Kathode und Mischpotentialbildung durch den Methanoltransport.

Die Reaktionsmechanismen an Brennstoffzellenanoden für Brenngase, die neben Wasserstoff auch Kohlenstoffverbindungen enthalten, werden seit langem untersucht. Die **Vergiftung der Anodenkatalysatoren** durch CO bzw. COH führt zu erheblichen anodischen Überspannungen gegenüber den theoretisch möglichen Zellspannungen. In Direkt-Methanolbrennstoffzellen (DMFC) tritt CO bzw. COH als stabile Zwischenstufe der Methanolveroxydation auf.

Das Hauptproblem bei der Methanolveroxydation ist die Selbstvergiftung des Katalysators durch diese CO_{ad} oder COH_{ad} – Adsorbate. Diese müssen weiter oxidiert werden, um als CO_2 von der Katalysatoroberfläche desorbieren zu können und so wieder aktive Adsorptionsplätze zur Verfügung zu stellen. Die Oxidation muss über adsorbierte OH-Gruppen erfolgen, die durch Dissoziation von Wasser gebildet werden. So ist die Methanolveroxydation mit hinreichenden Stromdichten an Platin erst bei Potentialen von etwa 500 mV vs. RHE möglich, also in einem Potentialbereich der Bildung von OH_{ad} auf Platin. Durch Legieren der Platinkatalysatoren mit Metallen wie Ruthenium, Osmium, Rhenium oder Zinn kann die Methanolveroxydation bei niedrigeren Potentialen erfolgen. So liefert z.B. in binären Pt/Ru Katalysatoren der Co-Katalysator Ruthenium durch Bildung von OH-Gruppen den für die Oxidation des auf Platin adsorbierten Kohlenmonoxids notwendigen Sauerstoff.

Die Protonen-Leitfähigkeit von Polymerelektrolyten (typisches Material ist Nafion®) ist bei den bisher verwendeten Materialien fast immer an eine Quellung in Wasser gebunden, und sie besitzen dafür auch eine diffusionskontrollierte Durchlässigkeit. Da Methanol und Wasser in jedem Verhältnis mischbar sind, zeigt jede in Wasser gequollene Membran eine entsprechende Durchlässigkeit für Methanol. Bei Stromfluss wird Methanol durch den fließenden Strom zur Kathode transportiert, da ebenso wie Wasser auch Methanol das Proton solvatisiert (Elektroosmose). Das durch die Membran diffundierende Methanol bewirkt an der Kathode durch Mischpotentialbildung eine Reduktion der katalytischen Aktivität.

Neben Verbesserungen der Katalysatoren und der Elektrodenstruktur sind wesentliche Fortschritte zur gewünschten Erhöhung der Leistungsdichte aber eher auf dem Feld der Elektrolytentwicklung zu erzielen. Die heute üblicherweise verwendete Nafion® Membranen sind nicht optimal geeignet für die DMFC. Es wird jedoch zur Zeit kein industriell hergestelltes Material angeboten, das besser geeignet ist. Da aber durch die Entwicklungsfortschritte, die die DMFC in den letzten Jahren gemacht hat, die Problematik der Membran und der damit eng verbundenen Methanolpermeation

und Elektroosmose mehr in den Mittelpunkt des Interesses gerückt wurden, hat hier ein Umdenkprozess eingesetzt. Eine optimale Membran könnte eine deutliche Steigerung der heutigen Leistungsdichten der DMFC erwarten lassen. Weiterhin ist eine weitere Steigerung der Katalysatoraktivität erforderlich, da die Edelmetallbelegung der heutigen Elektroden-Membraneinheiten viel zu hoch ist. Das heißt, es ist eine Verminderung der Belegung bei gleichzeitiger Steigerung der Aktivität unerlässlich. Die in den letzten Jahren erzielte deutliche Leistungssteigerung der DMFC spricht aber dafür, dass es noch erhebliche Entwicklungspotentiale gibt, so dass man vermuten kann, dass diese Leistungssteigerung auch erreicht werden könnte.

3.1.3.2 Hersteller / Entwickler

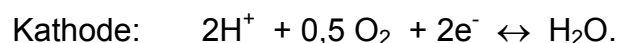
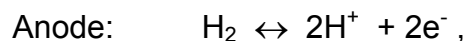
Die Hersteller und Entwickler bei der DMFC Technologie sind:

- MTI Micro Fuel Cells (USA)
- Smart Fuel Cells (D)
- FZ Jülich (D)
- Toshiba Corporation (J)
- Medis Technologies (USA)
- Direct Methanol Fuel Cell Corporation (USA)
- Energy Visions (CA)
- Hitachi (J)

3.1.4 Phosphorsäure- Brennstoffzelle (PAFC)

3.1.4.1 Aufbau und Funktion der PAFC

Die Verwendung einer Säure als Elektrolyt erlaubt der Phosphorsäure-Brennstoffzelle wie schon der Membran-Brennstoffzelle den Einsatz von CO₂-haltigen Reaktionsgasen, da CO₂ nicht mit der Säure reagiert. Bei den Betriebstemperaturen von 200 °C liegt das Produktwasser gasförmig vor, sodass es mit dem Abgas aus der Brennstoffzelle abtransportiert wird. Bei der Phosphorsäure-Brennstoffzelle wird wie bei der PEFC an der Anode Wasserstoff oxidiert und an der Kathode Sauerstoff reduziert. Es laufen die folgenden Teilreaktionen ab (Ledjeff-Hey, 2000):



Neben dem eigentlichen Brennstoffzellenstack bilden der Reformer, die Gasreinigung des Reformats von CO, Wärmetauscher zur Wärmerückgewinnung und Wärmeauskopplung sowie der elektrische Betriebsteil die wichtigsten Systemkomponenten für einen Betrieb mit Erdgas oder Methanol.

Die PAFC besitzt auf Grund der höheren Arbeitstemperatur von etwa 200 °C eine gegenüber der PEFC deutlich bessere CO-Toleranz. Die geforderte Gasqualität mit einem Kohlenmonoxidgehalt von weniger als etwa 1 Mol-% kann durch einfaches

Nachschieben von Shift-Konvertierungsstufen hinter den Reformier erreicht werden. Die Elektroden einer PAFC bestehen aus einem Gewebe von Kohlenstofffasern, auf die rußgetragener, nanodisperser Platinkatalysator aufgebracht wird. Die als Elektrolyt verwendete Phosphorsäure wird nicht wie bei alkalischen Brennstoffzelle als Flüssigkeit durch die Zelle gepumpt, sondern ist als Gel in einer geflechtartigen Matrix aus teflongebundenem Siliziumkarbid fixiert. Bei der PAFC bestehen die Bipolplatten aus Graphit, in das Gasverteilungs Kanäle eingearbeitet sind.

Die Phosphorsäure-Brennstoffzelle ist heute der kommerziell am weitesten entwickelte Brennstoffzellentyp. Insbesondere sind hier die Entwicklungen bei der amerikanischen Firma ONSI zu nennen, die bereits weit über 200 BHKW-Anlagen des Typs PC25 mit einer Leistung von 200 kW_{el} und 220 kW_{th} verkauft und installiert hat (Whitaker, 1998).

Eine Einzelzelle des Brennstoffzellenstapels besteht aus einer PTFE-gebundenen Siliziumkarbid-Matrix und der anodischen und kathodischen Elektrode. Die Elektroden sind aus einem Gewebe von Kohlenstofffasern aufgebaut, auf die rußgetragener nanodisperser Platinkatalysator zusammen mit PTFE aufgebracht wird. Als Kathodenkatalysator wird ein Pt/Co/Cr-Legierungskatalysator verwendet. Bei der PAFC bestehen die die einzelnen Zellen trennenden Bipolplatten aus einem anodischen und einem kathodischen Gasverteiler aus porösem Graphit (Dicke jeweils 2,5 mm), wobei die eingearbeiteten Gasverteilungs Kanäle rechtwinklig zueinander verlaufen. Anodischer und kathodischer Gasverteiler sind durch eine 1 mm dicke Separatorschicht aus gasdichtem Graphit getrennt. Die als Elektrolyt verwendete Phosphorsäure ist als Gel in der Matrix und teilweise auch in porösen Strukturelementen der Bipolplatten fixiert.

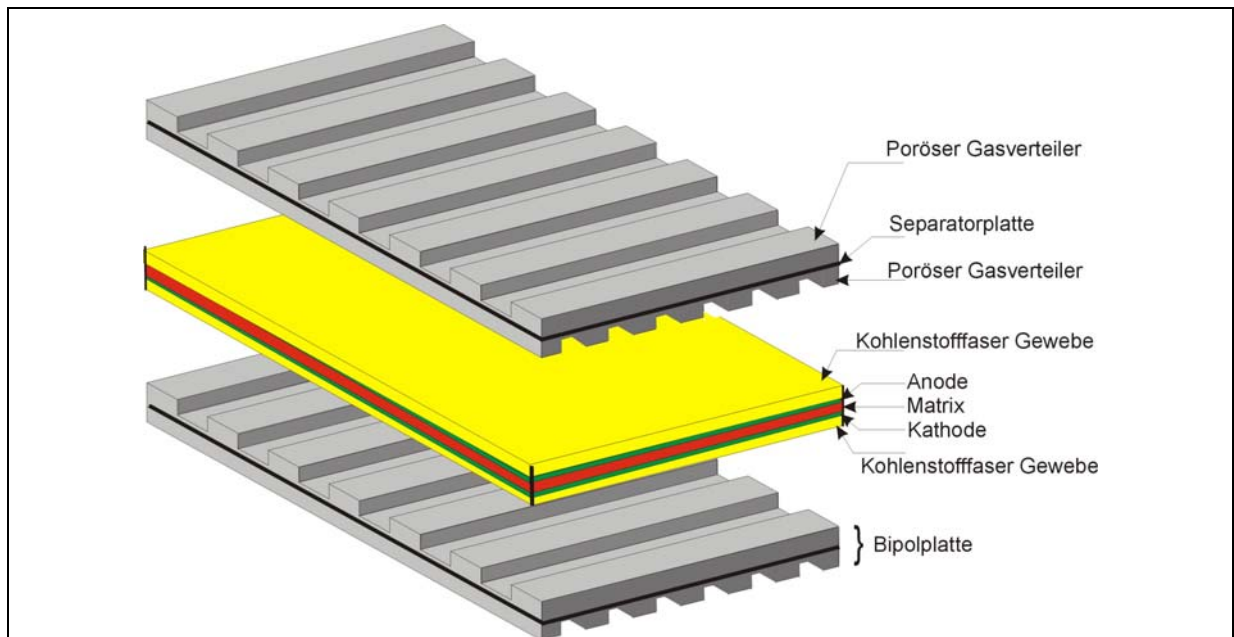


Abb. 10: Schematischer Aufbau des Zellstacks einer Phosphorsäure-Brennstoffzelle (Universität Duisburg-Essen)

Die Kathode ist im Durchschnitt mit 100 µm deutlich breiter als die Anode (70 µm) und die Matrix (50 µm). Punktuell kann die Dicke der Elektroden jedoch stark variieren und an manchen Stellen sind Kathode und Anode gleich dick. Die Dicke der anodischen und kathodischen Kohlenstoffgewebe beläuft sich jeweils auf ca. 350 µm.

3.1.4.2 Hersteller / Entwickler

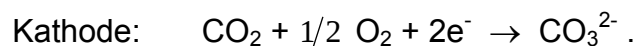
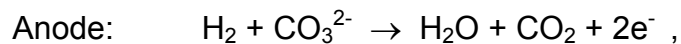
Die Hersteller und Entwickler bei der PAFC Technologie sind:

- UTC Fuel Cells, (10% Besitz durch Toshiba, 90% Besitz durch UTC), (USA)
- Toshiba International Fuel Cells (51% Besitz durch Toshiba, 49% Besitz durch UTC), (J)
- HydroGen LLC (USA)
- Mitsubishi Electric (J)
- Fuji Electric (J)
- Korea Gas (K)

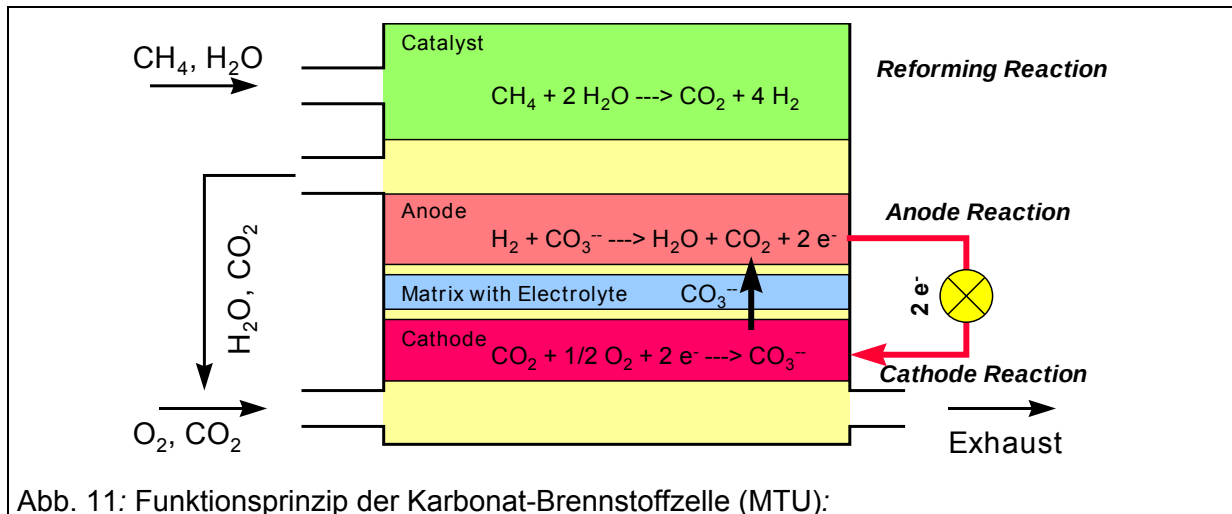
3.1.5 Karbonatschmelzen- Brennstoffzelle (MCFC)

3.1.5.1 Aufbau und Funktion der MCFC

Die Karbonatschmelzen-Brennstoffzelle (MCFC) wird bei ca. 650 °C betrieben und gehört zu den Hochtemperatur-Brennstoffzellen. Die MCFC integriert Kohlendioxid in die Zellreaktion und ist daher sehr gut geeignet zur Verstromung von kohlenwasserstoffhaltigen Gasen. Bei der MCFC laufen die folgenden Zellreaktionen ab:



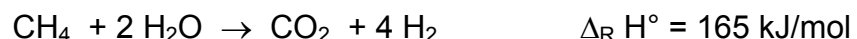
Der Elektrolyt besteht aus schmelzflüssigen Alkalikarbonaten (Li_2CO_3 , K_2CO_3), die in einer keramischen Matrix aus LiAlO_2 fixiert werden. Als Elektrodenmaterial wird bei beiden Elektroden Nickel verwendet, d.h. auf Edelmetalle kann verzichtet werden. Das kathodische Nickelmaterial oxidiert beim Anfahren der Zelle zu Nickeloxid NiO . Eine Besonderheit der MCFC ist die Zumischung des CO_2 -haltigen Anodenabgases in das Kathoden-Eintrittsgas. Das Kohlendioxid verbindet sich in der kathodischen Reaktion mit Sauerstoff zu Karbonationen (CO_3^{2-}), dem Träger der Ladung durch den Elektrolyten.



Internes Reformieren

Der für die Anodenreaktion notwendige Wasserstoff wird in der Zelle selbst aus Kohlenwasserstoffen (in Abb. 10 am Beispiel Methan dargestellt) durch die bereits erwähnte interne Reformierung bereitgestellt. Über einem geeigneten Katalysator reagieren die Kohlenwasserstoffe in einer endothermen Reaktion (Steam Reforming) mit dem ebenfalls zugeführten Wasserdampf und bilden CO_2 und Wasserstoff. Oder anders betrachtet wird der Kohlenstoff der Kohlenwasserstoffe mit dem Sauerstoff des Wassers verbrannt und damit wird der Wasserstoff sowohl aus den Kohlenwasserstoffen als auch aus dem Wasser freigesetzt. Dieser Prozess absorbiert einen Teil der exothermen Energie des Brennstoffzellenprozesses und überführt diesen Energiebetrag in zusätzliche Primärenergie in Form von Wasserstoff. Durch günstige Gleichgewichtsbedingungen wird so der elektrische Wirkungsgrad der Karbonat-Brennstoffzelle mit interner Reformierung signifikant gegenüber einer solchen ohne interne Reformierung angehoben (Berger, 2003).

Die Reformierreaktion von Methan lautet:



3.1.5.2 Herstellung- und Zusammensetzung

Der Aufbau eines Karbonat-Brennstoffzellen-Zellblocks gleicht im Grundsatz dem anderer Brennstoffzellentypen (Abb. 12). Die einzelne Zelle ist als flaches Sandwich konstruiert. Die beiden Elektroden (Kathode und Anode) aus porösem Nickel umschließen eine mit dem Karbonat-Elektrolyten gefüllte Trägerfolie (Matrix). Die Gaskanäle werden durch Nickelschaum-Strukturen gebildet. Aufeinanderfolgende Zellen werden durch ein gemeinsames Trennblech, die so genannte Bipolarplatte, separiert. Die Zellen weisen bei den meisten Herstellern eine Fläche von ca. $0,8 \text{ m}^2$ auf; jede Einzelzelle hat dann eine elektrische Leistung von etwa 1 kW. Etwa 300 derartige Zellen sind beim Hot Module der Firma MTU übereinander gestapelt und somit elektrisch in Serie geschaltet. Sie werden zusammengehalten durch Endplatten, die mit Zugankern verbunden sind und durch entsprechende Vorspannung guten e-

lektrischen Kontakt zwischen den Einzelzellen bewirken. Das Brenngas und die Kathodenluft fließen im Kreuzstrom durch den Zellblock.

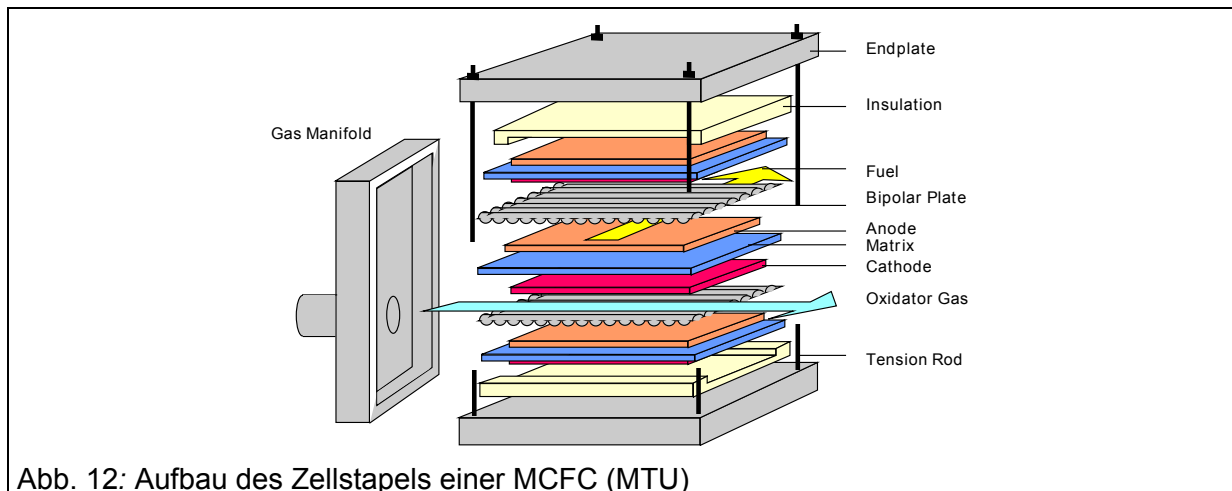


Abb. 12: Aufbau des Zellstapels einer MCFC (MTU)

Die beschriebene und in Abb. 11 dargestellte Art der Gaszu- und -abführungen wird als „externes Manifolding“ bezeichnet. Beim sog. „internen Manifolding“ werden die Gaszu- und -Abführungskanäle durch die Bipolarplatten selbst gebildet. Das geschieht dadurch, dass die Bipolarplatten um eine Kanalzone vergrößert werden. In diese Fläche außerhalb der eigentlichen aktiven Zellfläche werden Öffnungen mit entsprechender Randausbildung gestanzt, die von einer Bipolarplatte zur nächsten den entsprechenden Gaskanal bilden. Die Dichtung und die elektrische Isolierung zwischen zwei benachbarten Bipolarplatten in der ringförmigen Dichtungszone des so entstandenen Kanals übernimmt wiederum die elektrolytgefüllte Matrix („wet seal“).

Der Gleichstrom wird an den Endplatten des Zellblocks abgenommen und über einen Wechselrichter den Verbrauchern zugeleitet. Die Überschusswärme wird der Karbonat-Brennstoffzelle durch den Kathodenluftstrom entnommen und kann aus dem Prozess nach Nutzung zur Brenngasvorwärmung und -befeuchtung mittels eines Wärmetauschers als Nutzwärme mit einem Temperaturniveau zwischen 400 und 600 °C (bedingt durch die Anlagen-Auslegung) ausgekoppelt werden. Entsprechend der vorgesehenen Leistung der Brennstoffzellenanlage werden mehrere Brennstoffzellenblöcke elektrisch und gastechnisch parallel geschaltet und durch die Brenngasaufbereitung ergänzt, die auf die Eigenschaften des verwendeten Brennstoffes zugeschnitten sein muss (Reinigung, Entschwefelung). Der Wechselrichter dient zur Umwandlung des erzeugten Gleichstroms in normgerechte elektrische Energie. Die Steuerung und Überwachung obliegt einem vollautomatisch arbeitenden Kontrollsystem.

Die Herstelltechnik

Da die Strukturkomponenten der Karbonat-Brennstoffzelle aus metallischen Werkstoffen bestehen, lassen sie sich nach den üblichen Verfahren der Blechbearbeitung großflächig herstellen. Die Materialauswahl und die Aufbringung geeigneter

Korrosionsschutzschichten an gefährdeten Stellen erfordern allerdings ein erhebliches Spezial-Know-How.

Die porösen Elektroden und die Elektrolyt-Matrix werden aus einem Schlicker entweder als Folien gegossen („Tape Casting“) oder neuerdings in Spritz- oder Beschichtungsverfahren auf ein poröses Trägermaterial aufgebracht. Der Schlicker besteht aus den pulverförmigen Legierungen für die Elektroden bzw. Keramik für die Matrix und einem Bindemittel. Hierfür werden aus Kosten- und Umweltschutzgründen mittlerweile neben den herkömmlichen organischen Bindemitteln auch wässrige Systeme eingesetzt. Nach Trocknen und Sintern in Durchlauf- oder Kammeröfen können die Komponenten zunächst zu Halbzellen-Baugruppen, diese dann zu fertigen Zellstapeln zusammengesetzt werden.

Die endgültige Formierung der Elektroden (unter anderem das Ausbrennen des Bindemittels) findet während des ersten Hochheizens im eingebauten Zustand statt.

Elektrolyt

Bei der MCFC besteht der Elektrolyt aus einem Gemisch aus Lithium-, Kalium-, und / oder Natriumkarbonat (Li_2CO_3 , K_2CO_3 , Na_2CO_3), die in einer porösen Matrix aus $\text{Li-Al}_2\text{O}_3$ eingelagert sind. Bei Betriebstemperatur werden die Karbonate flüssig und die sich in der Schmelze befindlichen Karbonat-Ionen CO_3^{2-} dienen als Ladungsträger und wandern von der Kathode zur Anode (Wendt, 1990).

Elektroden

Die Matrix mit dem Elektrolyten ruht auf der porösen, nicht vollkommen von der Karbonatschmelze benetzten Anode aus metallischem Nickel (Dicke ca. 500 μm). Die Sauerstoffkathode besteht aus porösem, lithiiertem Nickeloxid (Dicke einige 100 μm). Im Gegensatz zu Nickel wird Nickeloxid von der Karbonatschmelze gut benetzt und neigt dazu, die Schmelze aufzusaugen. Die Porenradien von Anode, Kathode und Matrix sowie die Elektrolytmenge müssen genau aufeinander angepasst werden, damit die Drei-Phasen-Grenze innerhalb der Elektroden gut definiert und fixiert bleibt (Wendt, 1990).

3.1.5.3 Hersteller / Entwickler

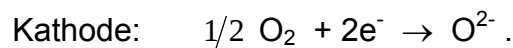
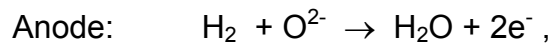
Hier sind die folgenden Firmen zu nennen.

- MTU CFC Solutions GmbH (D)
- Fuel Cell Energy (USA)
- Ishikawajima-Harima Heavy Industries (J)
- Ansaldo Fuel Cells (I)
- Osaka National Research Institute (J)
- GenCell Corporation (USA)

3.1.6 Festoxidkeramik- Brennstoffzelle (SOFC)

3.1.6.1 Aufbau und Funktion der SOFC

Auch die oxidkeramische Brennstoffzelle (SOFC) gehört wie die MCFC zu den Hochtemperatur-Brennstoffzellen. Sie arbeitet im Temperaturbereich zwischen 800 und 1.000 °C und besitzt dadurch ebenfalls die Voraussetzung einer internen Reformierung kohlenwasserstoffhaltiger Brenngase. Der Anode wird Wasserstoff oder ein $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O(g)}/\text{CO}$ - Gemisch als Brenngas zugeführt. Für die Kathode wird das Oxidationsmittel O_2 bzw. Luft bereitgestellt. Die Zellreaktionen lauten:



In der SOFC wird eine oxidionenleitende Keramik aus Yttrium-stabilisiertem Zirkonoxid (8 bis 10 mol % Yttriumoxid) als fester Elektrolyt eingesetzt. Diese Mischoxid-Keramik zeigt bei Temperaturen oberhalb von 750 °C eine gute O^{2-} -Ionenleitfähigkeit bei gleichzeitiger Gasundurchlässigkeit und vernachlässigbarer Elektronenleitung. Der anodische Katalysator besteht aus Nickel-Zirkonoxid und auf der Kathodenseite werden Mischoxide wie z.B. Lanthan-Strontium-Manganat eingesetzt. Auf Grund des geringen Elektrolytwiderstandes und der durch die hohe Temperatur beschleunigten Zellreaktionen sind bei der SOFC höhere Stromdichten möglich als bei der MCFC. Bei einer Zellspannung von 0,7 V berichtet Siemens Westinghouse von Stromdichten bis zu 1 A/cm².

Es gibt bei der SOFC Brennstoffzelle zwei grundsätzlich verschiedene Bauarten. Zum einen sind dies SOFC Stacks mit planarer Geometrie und zum anderen Stacks mit tubularer Bauweise. Neben der geometrischen Struktur der Zelle lässt sich auch der Aufbau der Zellstruktur mit ihren Schichten unterschiedlich gestalten. Wie dargestellt, besteht die SOFC aus der Elektrode der Anodenseite, dem Elektrolyten und der Elektrode der Kathodenseite. Jede dieser drei Schichten kann als Tragelement der beiden anderen Schichten dienen (Fuel Cell 2004):

- Stützstruktur Elektrolyt (electrolyte supported): Der planaren SOFC Zellen ist der Elektrolyt ca. 100 bis 200 µm dick und Anode und Kathode weisen eine Dicke von ca. 50 µm auf.
- Stützstruktur Anode (anode supported): Die tragende Anode ist ca. 0,5 bis 1 mm dick, der Elektrolyt 3-15 µm und die Kathode ca. 50 µm.
- Stützstruktur Kathode (cathode supported): Technisch anspruchsvollste Variante, die noch nicht den Entwicklungsstand der vorgenannten Optionen erreicht hat.

Tubulare SOFC

Erste Untersuchungen zur SOFC begannen bei Westinghouse Mitte der 60er Jahre. Ende der 70er wurde eine Technik eingeführt, die darauf basiert, dass Dünnschichtfilme auf einem porösen Trägerrohr aus Zirkonoxid aufgebracht werden.

Der Aufbau eines SOFC Stacks in tubularer Bauweise kann auf zwei unterschiedliche Arten realisiert werden (Winkler, 2002):

- Bei der **seriellen tubularen SOFC** ist die Serienschaltung in dem Rohr selbst realisiert. Diese Variante wurde von Mitsubishi Heavy Industries entwickelt, ähnliche Konzepte sind von Dornier vorgestellt worden. Dabei werden kurze Rohrelemente, deren Anodenseite (Brennstoffseite) innen ist, in Längsrichtung durchströmt. Elektrisch sind die Rohrelemente seriell geschaltet und durch Interkonnektoren miteinander verbunden. Die Verbrennungsluft strömt außerhalb des Rohres.
- Beim **Siemens-Westinghouse Konzept** ist das Zellrohr dagegen Teil einer integrierten Serien- und Parallelschaltung (s.u.).

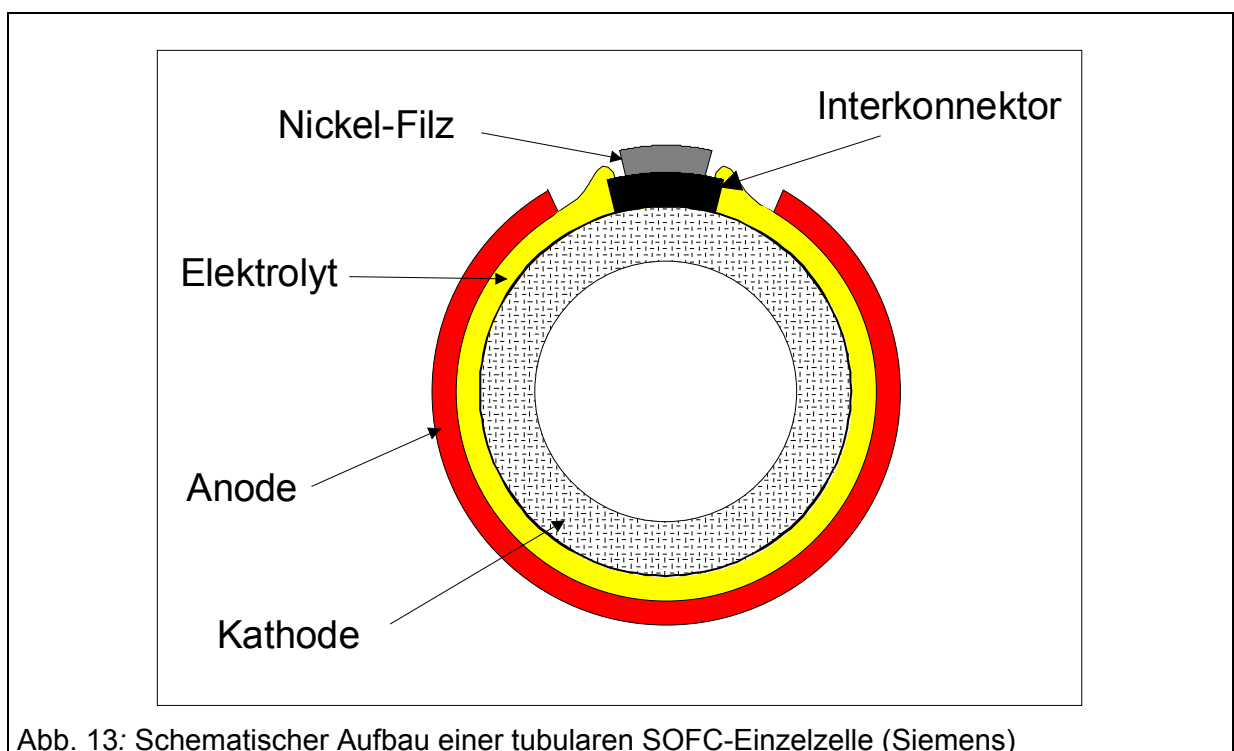


Abb. 13: Schematischer Aufbau einer tubularen SOFC-Einzelzelle (Siemens)

Beim Siemens-Westinghouse Design ist die Kathode direkt als poröses Trägerrohr ausgebildet (Abb. 13). Dies führte zu einer deutlichen Steigerung der Leistungsdichte und zu einer merklichen Kostenreduktion.

Dieses poröse Kathodenrohr wird inzwischen mit einem Durchmesser von 22 mm und einer aktiven Länge von 1500 mm bei einer Gesamtlänge von 1810 mm hergestellt. Die aktive Elektrodenoberfläche pro Zelle beträgt 834 cm². Der Lanthan-Strontium-Chromat Interkonnektor, der zur kathodenseitigen Stromabführung dient, wird mittels atmosphärischem Plasmaspritzen als schmaler Streifen in Längsrichtung auf das Rohr aufgebracht. Anschließend wird der Elektrolyt mit einem APS Prozess (Atmospheric Plasma Spraying) als gasdichte, dünne Schicht am verbleibenden Rohrumfang aufgetragen. Die Anode, bestehend aus Ni/YSZ, wird über ein Tauchverfahren aufgebracht und in einer "Zwei-Gas-Atmosphäre" (reduzierend für die Nickelanode, oxidierend für die Kathode) eingesintert.

Diese Rohreinheit bildet das Herzstück der SOFC und produziert nach heutigem Entwicklungsstand bei 950 °C eine Leistung von ca. 150 Watt.

Um technisch sinnvolle Spannungen und Ströme zu erhalten, werden Einzelzellen über Nickelbeschichtungen und Nickelfilze durch Serien- und Parallelschaltung zu Bündeln zusammengefasst. Ein typisches Bündel besteht aus acht in Reihe geschalteten Zellen, wobei drei solcher Reihen parallel verschaltet sind.

Planare SOFC

In Abb. 14 ist das Prinzip einer planaren SOFC der ersten Generation mit dem Elektrolyten als tragender Komponente (electrolyte supported) dargestellt. Für die elektrische Verschaltung mehrerer Zellen zwecks Spannungs- und Leistungserhöhung, aber auch für Zu- und Abführung der gasförmigen Edukte und Produkte und zur Trennung der Gasräume dienen Bipolarplatten.

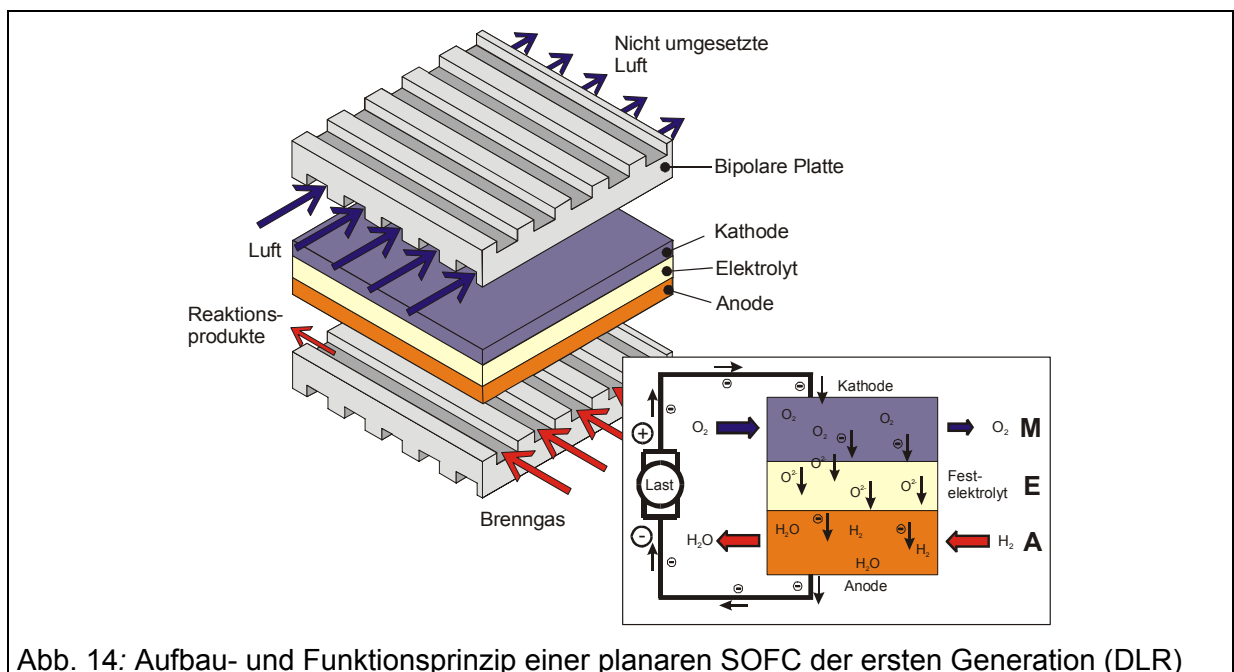


Abb. 14: Aufbau- und Funktionsprinzip einer planaren SOFC der ersten Generation (DLR)

Charakteristisch für SOFCs ist die Abhängigkeit der Ionenleitfähigkeit des Elektrolyten von der Temperatur, d.h. sie nimmt mit steigender Temperatur zu. Bei SOFCs der ersten Generation dient ein ca. 200 µm dicker Elektrolyt als „Backbone“. Diese relativ große Dicke ist die Ursache wesentlicher elektrischer Verluste in der Zelle. Für einen akzeptabel niedrigen inneren Widerstand (geringer ohmscher Verlust) und eine brauchbare Leistungsdichte muss die Arbeitstemperatur um 900 °C und darüber liegen. Nun ist eine der wichtigsten Anforderungen an Brennstoffzellen-APUs die Eignung für eine recht schnelle Inbetriebnahme. Dies bedeutet im Falle der SOFCs eine möglichst niedrige Arbeitstemperatur und Wärmekapazität von Zelle und Zellenverbund (Stack), eine gute Anpassung der Wärmedehnungen der einzelnen Komponenten und eine hohe innere Wärmeleitfähigkeit, was u. a. heißt, dass die keramischen Komponenten möglichst dünn auszuführen sind. Dies war mit ein Grund für die Entwicklung von SOFCs der zweiten Generation, bei denen eine Elektroden- oder ein Substrat die Tragfunktion übernimmt, wodurch vor allem der Elektrolyt in seiner

Dicke deutlich reduziert werden kann. Dies resultiert nicht nur in einer höheren Toleranz gegen Temperaturgradienten und –transienten, sondern auch in geringeren inneren Verlusten und der ermöglichten Absenkung der SOFC Betriebstemperatur.

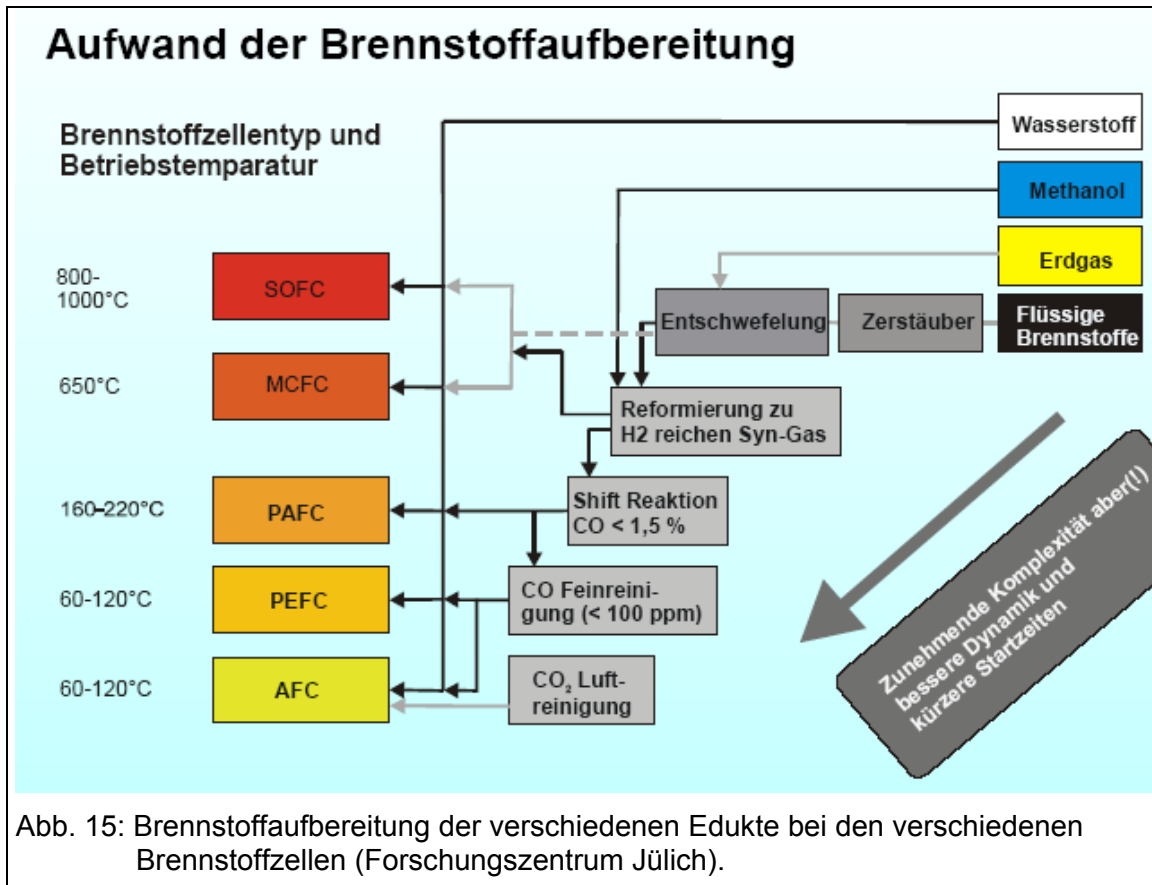
3.1.6.2 Hersteller / Entwickler

Zu den Herstellern und Entwicklern zählen die Forschungszentren und Firmen:

- Siemens Westinghouse (D / USA)
- Ztek Corporation (USA)
- Mitsubishi Materials Corporation (J)
- Mitsubishi Heavy Industries (J)
- Rolls-Royce Fuel Cell Systems (GB)
- Sulzer Hexis (CH)
- Forschungszentrum Jülich (D)
- Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (D)
- Delphi Corporation (USA)
- Webasto (D)
- Adaptive Materials (USA)
- Mesoscopic Devices (USA)
- Ceramic Fuel Cell (AUS)

3.2 Gasaufbereitung verschiedener Brennstoffzellensysteme

Bei den verschiedenen Brennstoffzellen sind unterschiedliche Brenngasanforderungen einzuhalten. Je geringer die Betriebstemperaturen der Brennstoffzellen werden desto höher wird die einzuhaltende Reinheit der Brenngase. In der untenstehenden Abbildung sind die Brennstoffzellentypen mit den durchzuführenden Reinigungsstufen der Brenngase bei den unterschiedlichen Edukten aufgezeigt.



Für den Brennstoffzellenbetrieb mit kohlenwasserstoffhaltigen Energieträgern sind Verfahren zur Umwandlung in Wasserstoff erforderlich. Dazu können verschiedene Verfahren eingesetzt werden, sehr häufig wird jedoch die Dampfreformierung verwendet. Vor dem Eintritt in den Reformer müssen jedoch feste Bestandteile (z.B. Staub) und gasförmige Bestandteile (z.B. Schwefelkomponenten) entfernt werden.

3.2.1 Entschwefelung des Brenngases

Nahezu alle für die Wasserstofferzeugung eingesetzten Energieträger enthalten in gewissen Mengen Schwefel. Im Vergleich zu Heizöl oder Kohle ist der Schwefelgehalt bei Erdgas im Allgemeinen vernachlässigbar und zu gering, um das Gas eindeutig am Geruch erkennen zu können. Es werden daher in der öffentlichen Gasversorgung aus Sicherheitsgründen sogar geringe Mengen schwefelhaltiger Geruchsstoffe zugesetzt. Viele in den Wasserstofferzeugungsprozessen eingesetzte Katalysatoren

sind jedoch sehr empfindlich gegen Schwefel oder werden gar beschädigt, wie z.B. die häufig in Dampfreformern eingesetzten Ni-Katalysatoren. Daher muss das Erdgas für den Einsatz im Reformer nahezu schwefelfrei sein und eine Entschwefelungsstufe ist vorzuschalten. Für Kleinsysteme zur Hausversorgung kann dies mit speziellen Aktivkohlefiltern geschehen, bei erdgasbetriebenen Brennstoffzellen-Blockheizkraftwerken werden oftmals ZnO-Betten eingesetzt, in denen der Schwefelwasserstoff zu Wasser und Zinksulfid reagiert. Auch Mercaptane und teilweise COS können so entfernt werden, nicht jedoch die Thiophene. Diese müssen mit Hilfe eines weiteren Katalysators und einer Wasserstoffzudosierung zunächst zu Schwefelwasserstoff umgesetzt werden, so dass mit Thiophenen odorisierte Erdgasqualitäten einen höheren Entschwefelungsaufwand erfordern.

3.2.1.1 Entschwefelung mit Aktivkohle

Mit Aktivkohle können Gase von Schwefelkomponenten befreit werden. Sie arbeiten bei 30-100 °C und können Schwefelwasserstoff und Mercaptane an sich binden. Jedoch werden auch Kohlenwasserstoffe von Aktivkohle gebunden. Gut zu adsorbieren sind vor allem unpolare Verbindungen zu denen auch die Schwefelverbindungen gehören. Für die Entschwefelung von Brenngasen typischerweise verwendete Aktivkohlen sind in der Lage einige Gewichtsprozent ihrer Masse an Fremdstoffen aufzunehmen.

Bei der Entfernung von Stoffen durch Aktivkohle wird zwischen Adsorption und Adsorptionskatalyse unterschieden. Ein Beispiel für die Adsorptionskatalyse ist die Oxidation des Schwefelwasserstoffs mit Sauerstoff zu elementarem Schwefel durch die katalytische Wirkung der Aktivkohle.

Für Gase mit niedrigem bis mittlerem Schwefelwasserstoffgehalt ist die Adsorptionskatalyse geeignet.



Die Entschwefelung von sauerstofffreien Gasen mit Aktivkohle oder Molekularsieben erfolgt durch Adsorption. Die Adsorption eignet sich für mittlere bis hohe H₂S-Gehalte.

Das Sulfosorbon-Verfahren der Firma Lurgi ist ein bekanntes Verfahren der Gasreinigung durch Aktivkohle. Es teilt sich in zwei Stufen auf, wobei in der ersten Stufe H₂S an grobporiger mit Kaliumjodid imprägnierter Aktivkohle unter Zugabe von Sauerstoff katalytisch adsorbiert. Dabei entsteht elementarer Schwefel



Eine engporige Aktivkohle in der zweiten Stufe adsorbiert CS₂ aus dem Gasstrom.

Aktivkohlen können nach Erreichen der Beladungsgrenze teilweise wieder regeneriert und erneut eingesetzt werden. Insbesondere nach dem Verfahren der

Chemisorption (z.B. Imprägnation mit KJ) arbeitende Aktivkohlen können jedoch nicht wieder regeneriert werden und werden einer thermischen Entsorgung durch Verbrennung zugeführt. Die Reinigungsleistung der Aktivkohle hängt von der Beschaffenheit und der Aktivierung der Aktivkohle so wie von den Betriebsparametern wie Druck, Temperatur und Gaszusammensetzung ab.

3.2.1.2 Entschwefelung mit Molekularsieben

Als Molekularsieve werden in der Regel zeolithische Materialien verwendet. Die Poren bei Molekularsieben sind kleiner als bei Aktivkohle und auf die Molekülgröße des zu trennenden Stoffes abgestimmt.

Molekularsieve sind zur Entfernung von Schwefelwasserstoff und Mercaptanen einsetzbar und erzielen hohe Reinigungsgrade. Ihr Adsorptionsvermögen liegt bei Schwefelwasserstoff je nach Siebgröße zwischen 20 - 90 mg/g ($T = 30\text{ °C}$; $p_{\text{H}_2\text{S}} = 68\text{ mbar}$).

3.2.1.3 Entschwefelung mit Zinkoxid

Zinkoxid hat sich bei vielen Prozessen zur Feinreinigung bewährt. Zinkoxid reagiert hierbei im Temperaturbereich zwischen 200 und 400 °C mit dem im Erdgas enthaltenen H_2S zu ZnS und Wasser. CoS wird teilweise gespalten und der darin enthaltene Schwefel als ZnS gebunden. Mercaptane werden ebenfalls entfernt, nicht jedoch das als Odorierungsmittel verwendete Tetrahydrothiophen (THT). Bei Vorhandensein von Thiophenen wie THT muss der Entschwefelung ein sogenannter Preoxidiser vorgeschaltet werden. Der Preoxidiser enthält z.B. Co/Mo-Katalysatoren, welche die Thiophene mit rückgeführtem Wasserstoff zu Schwefelwasserstoff umsetzen.

3.2.1.4 Zusammenfassende Tabelle der Entschwefelung

	Betriebstemperatur	Adsorptive	Materialien	Reaktionsgleichungen	
Aktivkohle	30-100 °C	Schwefelwasserstoff, Merkaptane, Kohlenwasserstoffe	Kohlenstoff	$2 \text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$ Sulfosorbon-Verfahren der Fa. Lurgi	Aktivkohlen können einige Gewichts- prozent des Eigengewichtes an Fremdstoffen aufnehmen.
Molekularsiebe	110 °C	Schwefelwasserstoff, Merkaptane Geringe Adsorption von Koh- lenwasserstoffen	Kohlenstoff Zeolite		
Eisenoxid	18-45 °C	Schwefelwasserstoff, Merkaptane	Eisen (III)oxid	$2 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{Fe}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{RSH} \leftrightarrow 2\text{Fe}(\text{RS})_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	Eisenoxid kann bis 50 % des Eigen- gewichtes an Schwefel aufnehmen.
Zinkoxid	Hochtemperaturprozess (200-400 °C) Niedrigtemperaturprozess (20-200 °C)	Schwefelwasserstoff, Merkaptane Besonders geeignet für Schwefelwasserstoff	ZnO	$\text{ZnO} + \text{H}_2\text{S} \leftrightarrow \text{ZnS} + \text{H}_2\text{O}$	
Nickelkatalysator	400 °C	Gute Entschwefelungsleistung	Ni		
EPIX-Filter	Max. 50 °C	Schwefelwasserstoff Geringe Leistung bei Merkaptanen	Mehrfach beschich- teter Vliesstoff aus Polyolefinen (Poly- ethylen und Po- lypropylen) mit Additiven und Kata- lysatoren		

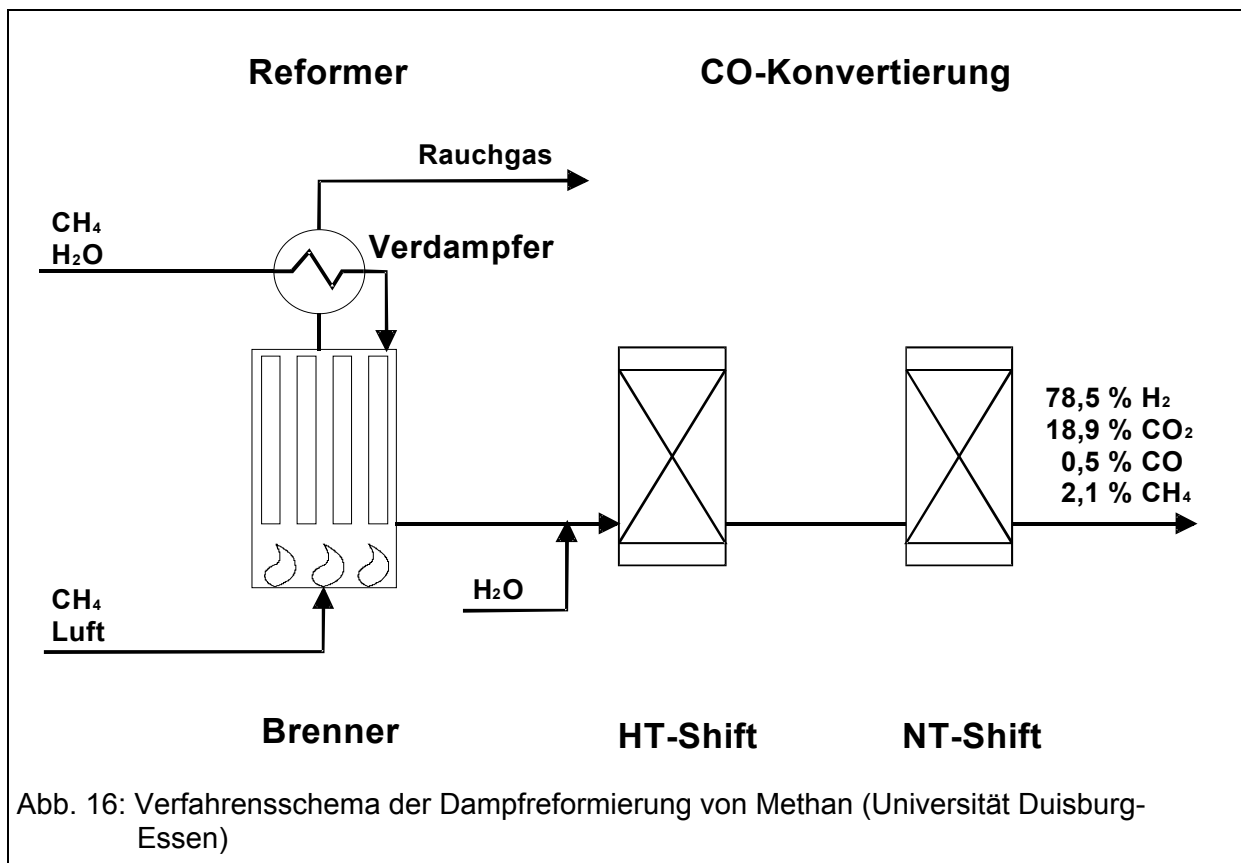
Tabelle 1: Entschwefelung des Brenngases

3.2.2 Reformierung

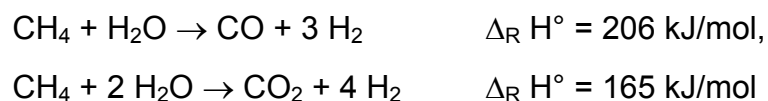
Neben der Wasserstoffgewinnung durch Elektrolyse, die im kommerziellen Markt bisher eine untergeordnete Rolle spielt, sind hauptsächlich die Verfahren der Dampfreformierung, der partiellen Oxidation oder der thermischen/katalytischen Spaltung zur Erzeugung von Wasserstoff aus kohlenstoffhaltigen Energieträgern etabliert.

3.2.2.1 Dampfreformierung

Die folgende Abb. 16 zeigt beispielhaft ein Verfahrensschema der Wasserstofferzeugung durch Dampfreformierung von Methan, dem Hauptbestandteil des Erdgases. Durch Zufuhr von Wasser bzw. Wasserdampf und Wärme über einen externen Brenner bei Anwesenheit von Katalysatoren entsteht so ein wasserstoffreiches Gasgemisch mit je nach eingesetztem Edukt bis zu 80 vol-% H₂ im trockenen Produktgas (Mathiak, 2004).



Die Dampfreformierung läuft im Wesentlichen nach den zwei unabhängigen Reaktionsgleichungen:



unter Wärmezufuhr an einen Katalysator (z.B. Ni oder Pt) bei Reaktionstemperaturen von 600 – 950 °C ab. Da sich abhängig von den Reaktionsparametern Druck, Temperatur und Wasserdampfüberschuss nach der Reformierstufe Konzentrationen an CO bis über 10 vol.-% einstellen, werden oft zwei weitere Reaktionsstufen nachgeschaltet, um den Kohlenmonoxidanteil zu vermindern und weiteren Wasserstoff zu gewinnen, die sogenannten **Shift-Konverter**. Die Konvertierung erfolgt nach der exothermen homogenen Wassergasreaktion



in zwei Temperaturstufen, dem Hochtemperaturshift (HT-Shift) z.B. an einem Fe/Cr-Katalysator bei Temperaturen zwischen 330 und 500 °C und dem Niedertemperaturshift (NT-Shift) an einem CuZn-Katalysator bei 190 bis 280 °C. Danach enthält das wasserstoffreiche Synthesegasgemisch im Allgemeinen noch einen Kohlenmonoxidanteil von etwa 0,5 – 1 %.

Die Kenntnis der Lage des thermodynamischen Gleichgewichtes ist von elementarer Bedeutung für die optimierte Auslegung von Reaktoren und Prozessen. Es stellt einen idealisierten Grenzfall dar, der jedoch insbesondere im Bereich der homogenen Gasreaktionen bei entsprechend hohen Temperaturen und dem Einsatz geeigneter Katalysatoren mit guter Näherung in der Praxis erreicht werden kann. Das thermodynamische Gleichgewicht lässt sich mit entsprechenden Simulationsprogrammen berechnen. Während für die Wasserdampfreformierung gerade zwei Mol H₂O benötigt werden, hat es sich in der Praxis aus reaktionstechnischen Gründen durchgesetzt, dem Reaktor meist die dreifache Menge H₂O pro Mol CH₄ zuzuführen. Das Verhältnis zwischen Wasserdampfstoffmenge und der Stoffmenge an Kohlenstoff wird als S/C-Verhältnis (Steam-to-carbon-ratio) bezeichnet. In ist das temperaturabhängige Gleichgewicht für die Methandampfreformierung für ein S/C-Verhältnis von 3 sowie das der daran anschließenden Shift-Konvertierung graphisch dargestellt.

Es wird deutlich, dass für niedrige Temperaturen das Gleichgewicht fast vollständig auf der Eduktseite, also bei Methan und Wasserdampf, liegt und erst mit zunehmender Temperatur auf die Produktseite zu Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid verschoben wird. Hinter dem Reformierungsreaktor wird das heiße Reformat abgekühlt und den Shift-Stufen zugeführt. Auf Grund der nun vorliegenden niedrigeren Temperaturen verschieben sich die zuvor betrachteten Reaktionsgleichgewichte zur Eduktseite hin, was einer Umkehrreaktion entspricht. Der Prozess der Rückmethanisierung wird jedoch auf Grund der Selektivität des eingesetzten Katalysators unterbunden. Damit beschränkt sich die Reaktion auf die Umwandlung von CO mit H₂O zu CO₂ und H₂. Wasserdampf und Kohlenmonoxid nehmen zu gleichen Teilen ab, während gleichzeitig Wasserstoff und Kohlendioxid im selben Maße zunehmen. Bei 100 °C liegt das Gleichgewicht nahezu vollständig auf der Seite des CO₂.

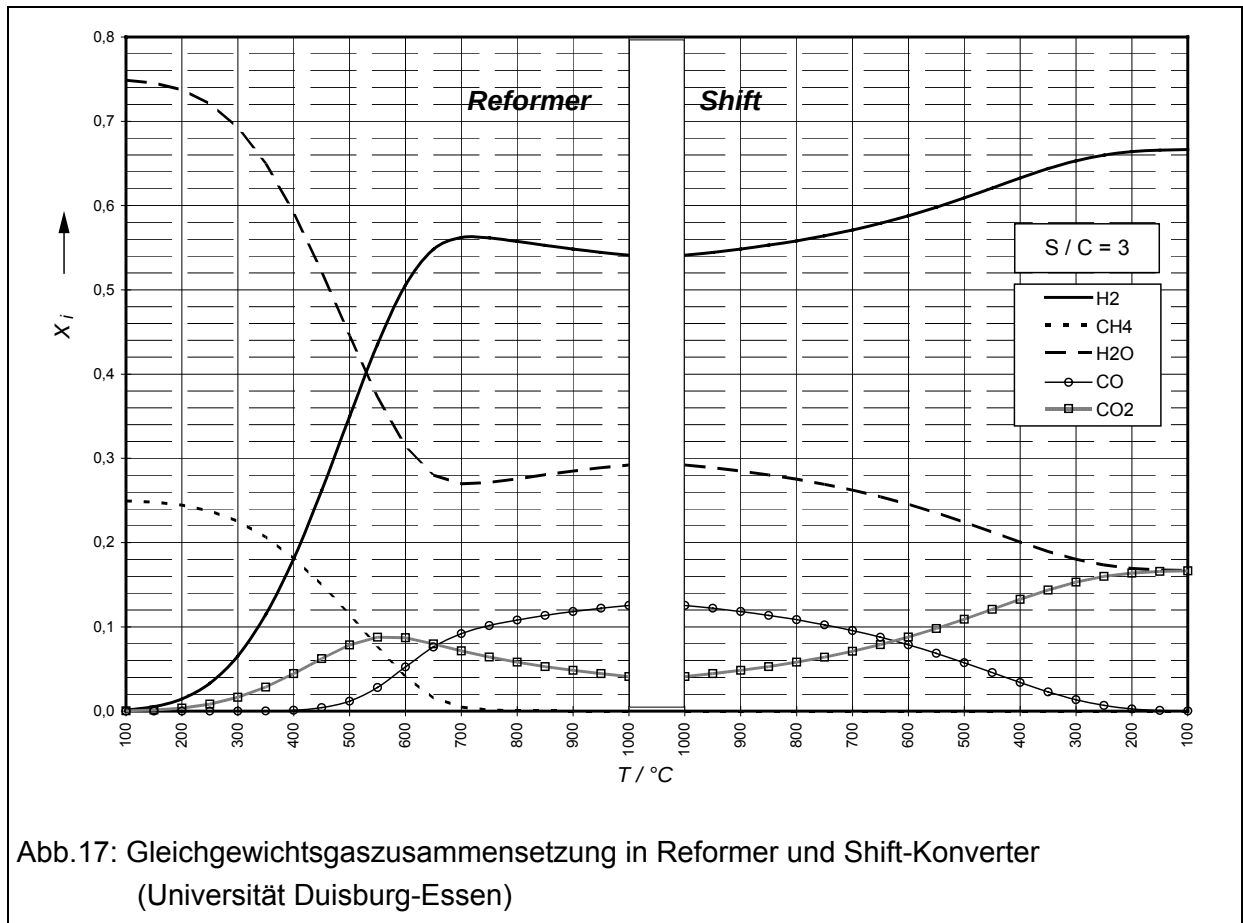


Abb.17: Gleichgewichtsgaszusammensetzung in Reformer und Shift-Konverter
(Universität Duisburg-Essen)

3.2.2.2 Partielle Oxidation

Ein weiteres wichtiges Wasserstofferzeugungsverfahren ist die Partielle Oxidation, die im Gegensatz zur Dampfreformierung keine besonderen Anforderungen an die Eduktqualität stellt und daher insbesondere auch für den Einsatz von längeren Kohlenwasserstoffen wie Benzin, Diesel und Heizöl geeignet ist. Die Kohlenwasserstoffe werden unter Sauerstoffmangel bei Temperaturen bis über 1300 °C umgesetzt. Die Reaktionsgleichung kann vereinfacht am Beispiel von Methan dargestellt werden:



Durch die stark unterstöchiometrische Sauerstoffzufuhr wird das Methan lediglich teilweise oxidiert. Da die Affinität des Sauerstoffs zu Kohlenstoff wesentlich größer ist als zu Wasserstoff, bezieht sich diese Oxidation nahezu ausschließlich auf den Kohlenstoff, so dass ungebundener Wasserstoff verbleibt. Ein Katalysator ist nicht erforderlich. Die partielle Oxidation ist exotherm, daher ist keine Wärmezufuhr über einen externen Brenner erforderlich und die Start- und Lastwechselzeiten sind prinzipbedingt niedriger als bei der Dampfreformierung. Daher wird an der Entwicklung von partiellen Oxidationsreaktoren für den mobilen Einsatz in Brennstoffzellen-Fahrzeugantrieben auf Basis Benzin und Diesel gearbeitet. Die Wasserstoffausbeute ist zunächst ebenfalls niedriger als beim Dampfreformieren, da lediglich der im Kohlenwasserstoff gebundene Anteil an H₂ zur Verfügung steht. Wird der partiellen

Oxidation jedoch eine Konvertierung nach der homogenen Wassergasreaktion nachgeschaltet, entsteht prinzipiell die gleiche Wasserstoffmenge. Allerdings ist immer der erhebliche Stickstoffanteil im Produktgas zu beachten, der mit der Verbrennungsluft eingetragen wird, und der zu deutlichen Verringerung des Wasserstoffanteils und somit des Heizwertes im Synthesegas führt. Probleme bei der Wasserstofferzeugung über das Verfahren der partiellen Oxidation liegen zum einen in der Neigung gerade höherer Kohlenwasserstoffe thermisch zu zerfallen und Ruß zu bilden sowie in den hohen Betriebstemperaturen, die zu erheblichen Materialbelastungen der Reaktorwände führen.

3.2.2.3 Autotherme Reformierung

Im Vergleich dazu kann die Autotherme Reformierung als eine Kombination von reiner Wasserdampfreformierung und partieller Oxidation angesehen werden. Hier werden dem Kohlenwasserstoff Luft und Wasser zudosiert. Ein Teil des benötigten Oxidators wird somit durch die Reduktion von H_2O bereitgestellt. Ein wesentlicher Vorteil liegt wiederum in der Tatsache begründet, dass ein externer Brenner nicht benötigt wird. Das resultiert in ähnlich günstigen Start- und Lastwechselzeiten wie bei der partiellen Oxidation. Die chemische Reaktion kann beschrieben werden durch die beiden Gleichungen:



Die exotherme partielle Oxidationsreaktion stellt den Energiebedarf für die endotherme Reformierreaktion zur Verfügung. Hier führt der Einsatz von Wasser zu einem höheren Stoffmengenanteil des Wasserstoffs im Reformat als die reine partielle Oxidation. Im Vergleich zur Wasserdampfreformierung hat das autotherme Verfahren einen deutlich geringeren Energiebedarf, der durch weitere Zugabe von Luftsauerstoff, also durch eine Verstärkung der exothermen partiellen Oxidation bereitgestellt werden kann. Die Reaktionen laufen üblicherweise an Katalysatoren bei Temperaturen von ca. 800 bis 1000 °C ab

(http://www.1.physik.tu-muenchen.de/lehrestuehle/E19/th_eu_aufb.html).

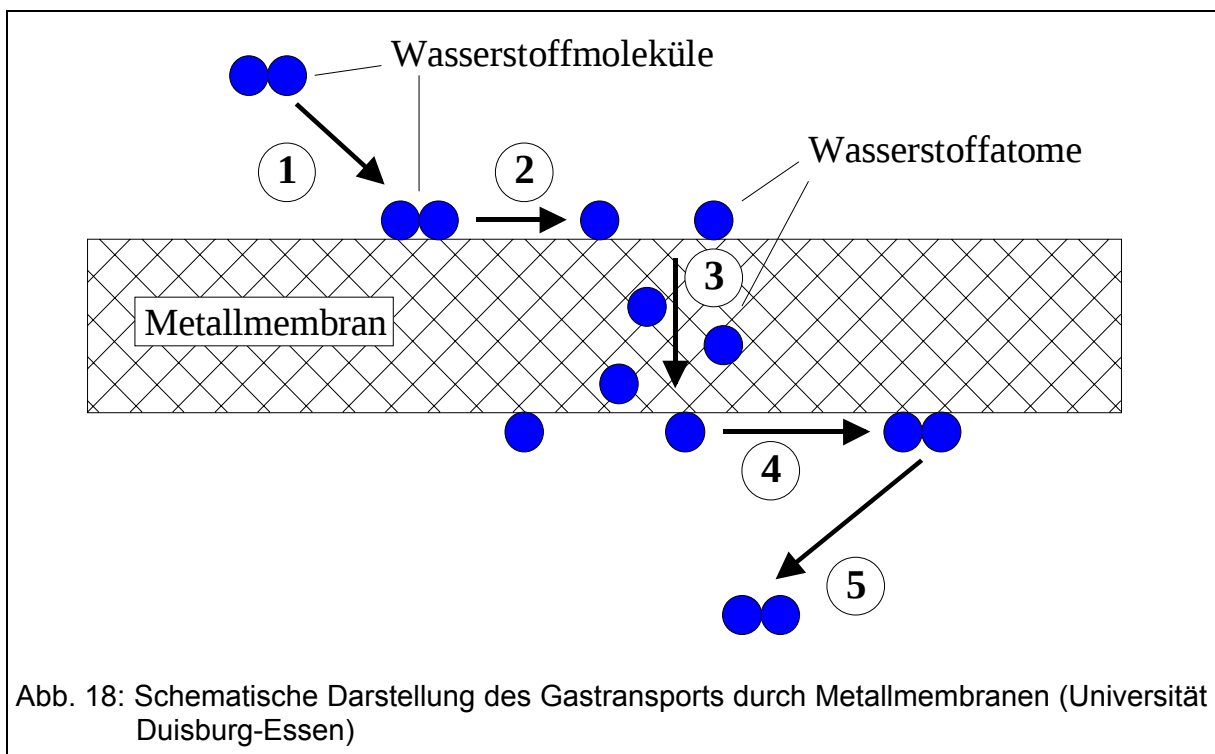
3.2.2.4 Kohlenmonoxid-Feinreinigung

Insbesondere PEFC reagieren bei Betriebstemperaturen von 60 – 80 °C empfindlich auf die Anwesenheit von Kohlenmonoxid, lediglich 10 bis 20 ppmv sind i.A. zulässig. Dies beruht auf einer Vergiftung der Platinbelegung der Anode, wodurch Zellspannung und Reaktionsgeschwindigkeit und damit auch der Wirkungsgrad der Brennstoffzelle sinken. Durch Zulegieren von Ruthenium kann die CO-Verträglichkeit der PEFC verbessert werden, die Ziele dieser Entwicklungsbemühungen liegen bei einigen hundert ppmv. Mit zunehmender Temperatur verlagert sich das Gleichgewicht

des Adsorptions- bzw. Desorptionsvorganges von CO in die Desorptionsrichtung. Dies ist auch der Grund, weshalb die bei etwa 200 °C arbeitende Phosphorsäure-Brennstoffzelle Kohlenmonoxidgehalte im Brenngas von 1 vol.-% verträgt.

Für den Einsatz in einer Membran-Brennstoffzelle ist der CO-Gehalt nach der NT-Shiftstufe mit 0,5 – 1 vol.-% jedoch noch deutlich zu hoch, so dass eine CO-Feinreinigungsstufe notwendig ist. Grundsätzlich sind verschiedene Verfahren der CO-Feinreinigung bekannt und auch verfügbar. So sind z.B. die Druckwechseladsorption (PSA, pressure swing adsorption), Hochtemperaturdiffusion durch Metallmembranen, Niedertemperaturdiffusion durch Polymermembranen, Kohlendioxidwäscher mit nachfolgender Methanisierung oder die selektive katalytische Oxidation des Kohlenmonoxids an Platin- oder Rutheniumkatalysatoren einsetzbar.

Membrantrennverfahren bieten den Vorteil, in einem Verfahrensschritt höchste Gasreinheiten erzielen zu können. Mit Metallmembranen, bei denen hauptsächlich Palladium-Legierungen eingesetzt werden, können Reinheiten bis zu 99,9995 % erreicht werden. Der Gastransportmechanismus, der sich aus verschiedenen Teilschritten zusammensetzt, ist der entscheidende Vorgang, der die Selektivität der Gaspermeation bestimmt. Die wichtigsten Teilschritte zur Beschreibung der Wasserstoffpermeation durch Metallmembranen soll die folgende Abb. 18 veranschaulichen (Formanski, 2000).



Das so genannte Sievert-Gesetz kann unter Einführung einer Permeationskonstante P_M zur Beschreibung der Wasserstoffpermeation verwendet werden:

$$N = P_M \cdot \frac{A_M}{d_M} \cdot \left(\sqrt{p_{Feed}} - \sqrt{p_{Rein}} \right)$$

Hierbei beschreibt d_M die Membrandicke, A_M die Membranfläche, p_{Feed} den Membranvordruck und p_{Rein} den Reingasdruck. Die Permeationskonstante P_M kann durch einen Arrhenius-Ansatz dargestellt werden:

$$P_M = P_{M0} \cdot \exp\left(\frac{-E_P}{R \cdot T}\right).$$

Die Parameter E_P und P_{M0} zur Berechnung der Permeationskonstanten sind von der Legierungszusammensetzung und dem Aufbau der Membran abhängig. Zur exakten Bestimmung dieser Permeationsparameter sind gezielte Untersuchungen notwendig, da gerade in der Legierungszusammensetzung und dem Membranaufbau die herstellereinspezifischen Unterschiede liegen und daher der Vergleich von Literaturwerten einen breiten Toleranzbereich erfordern. Die Ansätze eignen sich zur Beschreibung der Permeation oberhalb von etwa 300 °C. Da die Permeation in den überwiegenden Anwendungsfällen durch die Diffusion des Wasserstoffs innerhalb des Metallgitters bestimmt wird, ist die Membrandicke d_M als effektive Diffusionslänge eine weitere wichtige Einflussgröße bei der Gestaltung und Auslegung einer Metallmembran. Der Wasserstoffpermeationsstrom durch eine Metallmembran ist demnach umgekehrt proportional zur Membrandicke. Extrem kleine Membrandicken bieten zwar den Vorteil einer hohen Diffusionsgeschwindigkeit, sind aber bei der eigentlichen Anwendung aus Stabilitätsgründen nur geringfügig mechanisch belastbar. Kommerziell erhältliche Palladiummembranen weisen Legierungsanteile an Silber, Kupfer und anderen Metallen auf. Häufig eingesetzte Palladium-Legierungen sind z.B.: Pd-Ag, Pd-Cu, Pd-Ni-Nb-Zr. Typische Membrandicken liegen bei 5 – 25 µm.

Die **Druckwechseladsorption** oder **PSA** (Pressure Swing Adsorption) ist ein Adsorptionsverfahren, bei dem die Entfernung der unerwünschten Verunreinigungen aus dem Produktgas durch Adsorption unter erhöhtem Druck erfolgt. Der Adsorptionsdruck liegt gewöhnlich bei 10 bis 40 bar. Da die Adsorberbetten nach einiger Zeit mit den Verunreinigungen beladen sind, müssen sie regeneriert, d.h. die angelagerten Gasbestandteile müssen desorbiert werden. Die Desorption erfolgt durch eine Druckabsenkung auf 1 bis 1,3 bar. PSA-Anlagen werden in unterschiedlichen Konfigurationen und Einsatzgebieten verwendet. Man findet sie in der Petrochemie und auch in der Gasproduktion. Typische Anwendungen sind die Lufttrennung (Zerlegung der Luft in die Bestandteile Sauerstoff und Stickstoff) und die Wasserstoffproduktion. Die Anzahl der verwendeten Adsorberbetten variiert zwischen zwei und mehr als vier Betten. Ist eine kontinuierliche Reinigung eines Gases erforderlich, so werden mehr als zwei Betten verwendet, typischerweise werden in der Wasserstoffreinigung vier Reaktoren verwendet, wie in Abb. 19 dargestellt. Die große Anzahl an Betten ermög-

licht durch mehrere Druckausgleichsstufen der Betten untereinander eine Einsparung an Energie und erhöht die Produktmenge.

Um die Adsorbentien (z.B. Aktivkohle und zeolithische Molekularsiebe), die sich in den Reaktoren befinden, zu reinigen, reicht eine Druckabsenkung im Allgemeinen nicht aus. Daher wird ein Teil des Produktgases zum Spülen der Adsorberbetten verwendet. Die Druckausgleichsstufen ermöglichen den Druckaufbau in den unterschiedlichen Betten und verringern daher den Energieeintrag für den Druckaufbau.

Je nach Druckniveau und Bettanzahl können Wasserstoffausbeuten von über 90 % erzielt werden. Die entsprechende Restmenge an Wasserstoff wird dann als Spülgas benötigt und kann im so genannten Off-Gas zusammen mit den anderen brennbaren Bestandteilen z.B. für die Reformerbeheizung verwendet werden, so dass auch dieser Wasserstoff dem Gesamtprozess nicht verloren geht. Dem Vorteil einer PSA, der Erzeugung hochreinen Wasserstoffs, steht der Bedarf an Kompressionsenergie für den erforderlichen Druckaufbau entgegen. Es ist daher meist energetisch sinnvoller, bereits den Wasserstofferzeugungsprozess unter Druck stattfinden zu lassen, dies gilt insbesondere beim Einsatz flüssiger Energieträger, wie z.B. Heizöl oder Methanol, da diese mit einer Pumpe mit vernachlässigbarem Energieaufwand auf das entsprechende Druckniveau gebracht werden können.

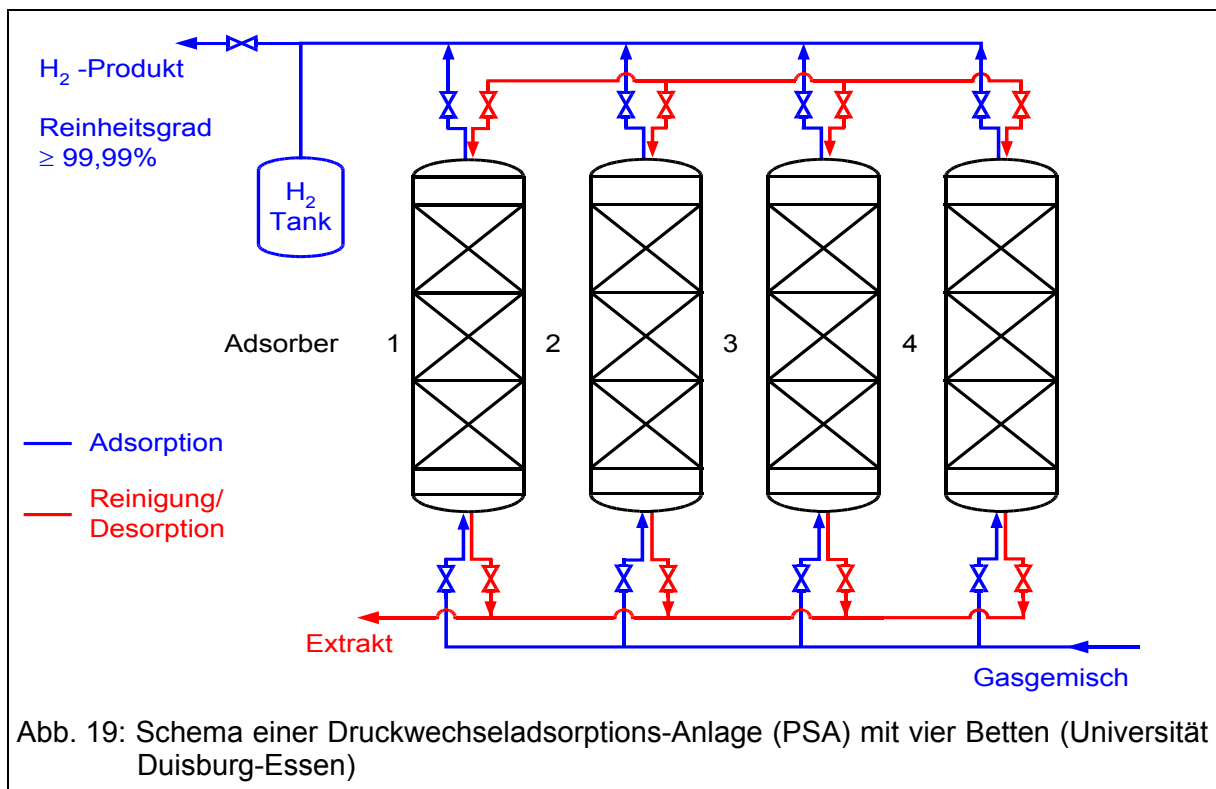


Abb. 19: Schema einer Druckwechseladsorptions-Anlage (PSA) mit vier Betten (Universität Duisburg-Essen)

Bei der **selektiven Oxidation** wird an einem Edelmetallkatalysator das Kohlenmonoxid unter Zugabe von Luftsauerstoff zu Kohlendioxid oxidiert. Dabei soll nur gerade soviel O₂ zugeführt werden, dass es für die Umsetzung des CO ausreicht. Die zusätzlich zudosierte Sauerstoffmenge oxidiert als unerwünschte Nebenreaktion Wasserstoff zu H₂O und stellt damit unmittelbar einen Verlust für das Brennstoffzellensystem dar. Daher soll der verwendete Katalysator eine möglichst hohe Selektivität für die Oxidation von CO besitzen. Dieses Verfahren wird zurzeit von den meisten Automobilherstellern und auch den Entwicklern stationärer Systeme favorisiert. Probleme bereiten hier jedoch die schwierige Reaktionsführung wegen der engen Temperaturgrenzen des selektiven Bereichs und die relativ großen Reaktionsvolumina. Das Verfahren wird daher, wie in Abb. 20 dargestellt, bei hohen Anforderungen an die Dynamik zumeist gestuft ausgeführt.

Die stark exotherme Reaktion verläuft für reinen Sauerstoff als Oxidationsmittel nach der folgenden stöchiometrischen Beziehung:



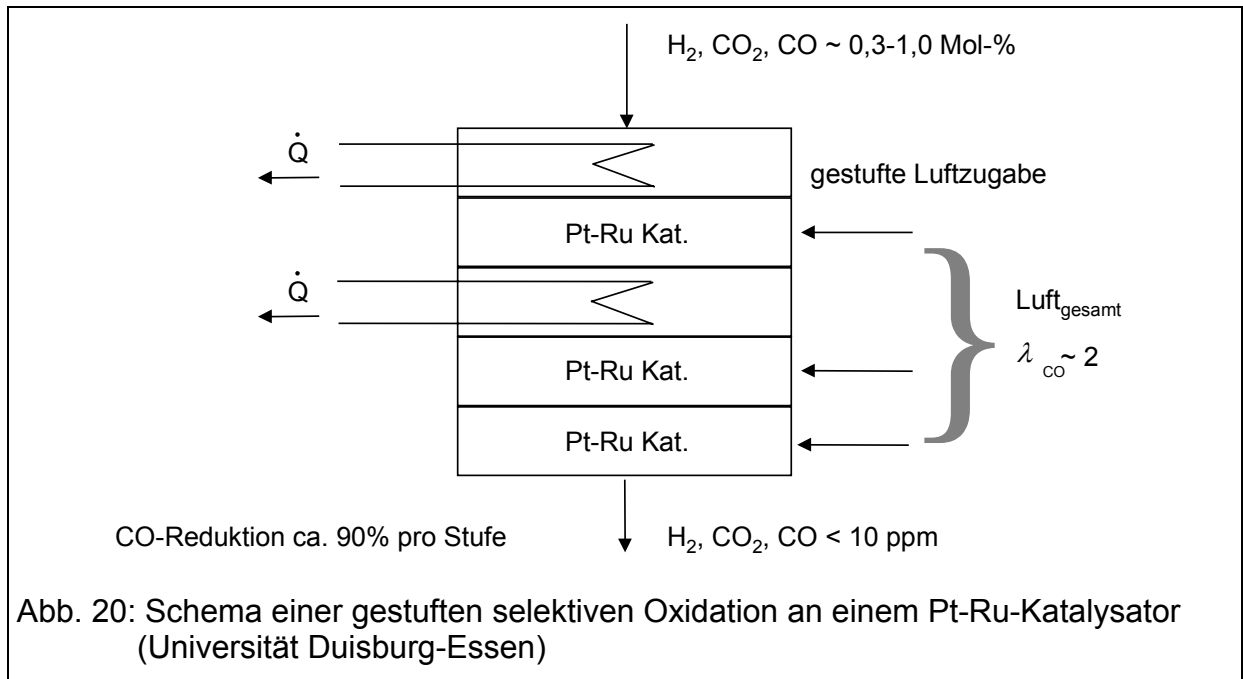
Für das Oxidationsmittel Luft mit einer Zusammensetzung von 79 % N₂ und 21 % O₂ ist der Stickstoffanteil als Inertgas bei der Produktgaszusammensetzung zu berücksichtigen. Die Menge des tatsächlich zugeführten Sauerstoffs und damit auch der zugeführten Luft kann über das Verhältnis λ der Stoffmengenanteile von Sauerstoff bzw. Kohlenmonoxid ausgedrückt werden:

$$\lambda = \frac{2 \cdot x_{\text{O}_2}}{x_{\text{CO}}}$$

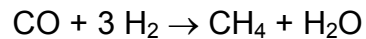
Eine weitere unerwünschte Nebenreaktion ist die rückwärts ablaufende, hier also mit CO-Bildung verbundene Shift-Reaktion:



Diese CO-Bildungs-Reaktion macht sich besonders bei einer Überdimensionierung des Oxidationsreaktors bemerkbar. Während bei einem ideal dimensionierten Reaktor zusätzlich zu dem im Reformat vorhandenen CO auch das ggfs. durch die Shift-Reaktion gebildete Kohlenmonoxid direkt zu CO₂ oxidiert wird, ist bei einer zu groß ausgelegten Katalysatorschüttung der Sauerstoff schon vor dem Ende der Reaktionszone aufgebraucht, so dass in diesem Bereich weiterhin eine CO-Bildung stattfindet. Auch die Methanisierung aus CO und CO₂ kann bei der selektiven CO-Oxidation als unerwünschte Nebenreaktion auftreten und dabei zu einer Wasserstoffabreicherung im Produktgas führen. Aufgrund der komplexen Reaktionsabläufe und der Vielfältigkeit des möglichen Reaktionsgeschehens wird deutlich, dass für eine effektive CO-Reduzierung im Reformatgas ein Katalysator erforderlich ist, der in großem Maße die Oxidationsreaktion von Kohlenmonoxid unterstützt und die beschriebenen Nebenreaktionen hemmt.



Eine weitere Möglichkeit der katalytischen CO-Konvertierung ist die **selektive CO-Methanisierung**. Bei diesem Verfahren eignen sich die Katalysatoren Ru, Ni, Co, Fe und Mo, wobei Ru die höchste Aktivität aufweist (Bünger, 1996). Die nachfolgende Reaktionsgleichung zeigt die CO- Methanisierung:



Die Temperatur liegt bei der CO-Methanisierung zwischen 120 und 300 °C.

3.2.2.5 Zusammenfassende Tabelle

Materialien Verfahren		Katalysatoren	Gehäuse
Dampfreformierung		Platin, Cu, ZnO, Al ₂ O ₃ und Palladium	Festbettreaktor, Schüttungen
Partielle Reformierung		keine, teilweise Nickel	Edelstahl
Autotherme Reformierung		Ni, RH und Pt	Festbettreaktor
Shift- Stufe T	HTS	Fe-Cr-Oxidgemisch, Fe ₃ O ₄	Edelstahl
	NTS	CuO/ZnO	Edelstahl
Selektive CO- Oxidation		Au/ Fe ₃ O ₄ , Au/TiO ₂ , Pt, Pd, Rh	Edelstahl
Selektive Methanisierung		Ru, Ni, Co, Fe und Mo	Edelstahl

Tabelle 2: Zusammengefasste Tabelle der Katalysatoren und Gehäusen der verschiedenen Reformierarten.

3.3 Zerlegungen der unterschiedlichen Brennstoffzellen

Die Musterzerlegungen sind in einem Fachbetrieb, der gemäß 4. BimSchV genehmigt und gemäß Entsorgungsfachbetriebe-VO regelmäßig zertifiziert wird, vorgenommen worden.

Die Zerlegungen sind in Anlehnung an die Kriterien der Fraktionserzeugung nach gewerblichen Ausrichtungen entstanden. Um die Aussagekraft der Untersuchungen zu erhöhen, sind die Zerlegungstiefen und die Zerlegungssorgfalt nach wissenschaftlichen Kriterien ausgelegt worden. Eine Optimierung nach ökonomischen Gesichtspunkten wurde dabei jedoch nicht vorgenommen.

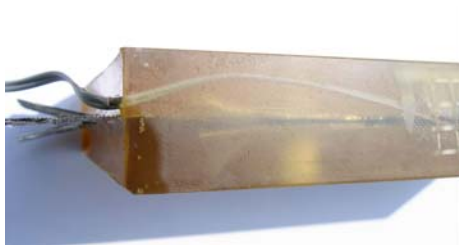
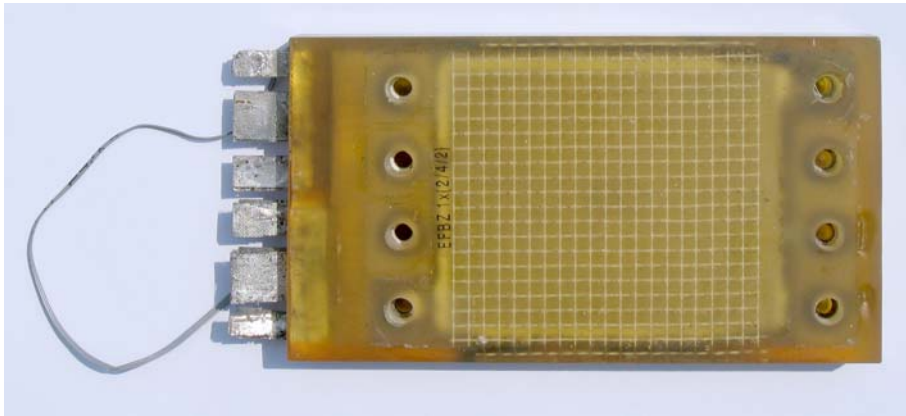
Die Prioritäten der Zerlegung wurden wie folgt angeordnet:

- Arbeitsschutz,
- Emissionsschutz, Wasserschutz,
- Sortenreinheit,
- Reproduzierbarkeit,
- Nachvollziehbarkeit.

Die nachfolgenden Beschreibungen geben die Zerlegungen der unterschiedlichen Brennstoffzellentypen exemplarisch wieder.

3.3.1 Darstellung der Zerlegung einer AFC

Abmessungen (ca.):	200 mm x 110 mm, 25 mm dick
Gewicht (ca.):	0,65 kg
Herkunft:	/ (Prototyp)



Arbeitsschritte:

Draufsicht auf eine AFC, bestehend aus zwei Einzelzellen. Die Zellen sind vollständig in ein Kunstharzgehäuse eingegossen. In den beiden Seitenansichten sind die Zellschichten und die Anschlussfahnen zu erkennen.

Vorsicht beim Öffnen der Zelle:

Es kann noch flüssige Kalilauge enthalten sein. Es ist mit Handschuhen zu arbeiten.

Raney-Nickel (an der Anode) kann sich bei Kontakt mit Sauerstoff selbst entzünden.

Da bei der Zerlegung Nickel mechanisch bearbeitet wird, sollte zur Sicherheit mit Atemschutz gearbeitet werden: Gemäß EU-Klassifizierung hat Nickel in eintembarer Form möglicherweise eine krebserregende Wirkung.

Zumindest vor dem Aushärten ist Hautkontakt mit dem Harz zu vermeiden, da es zu Sensibilisierung führen kann (Allergen).

Darstellung der Zerlegung einer AFC



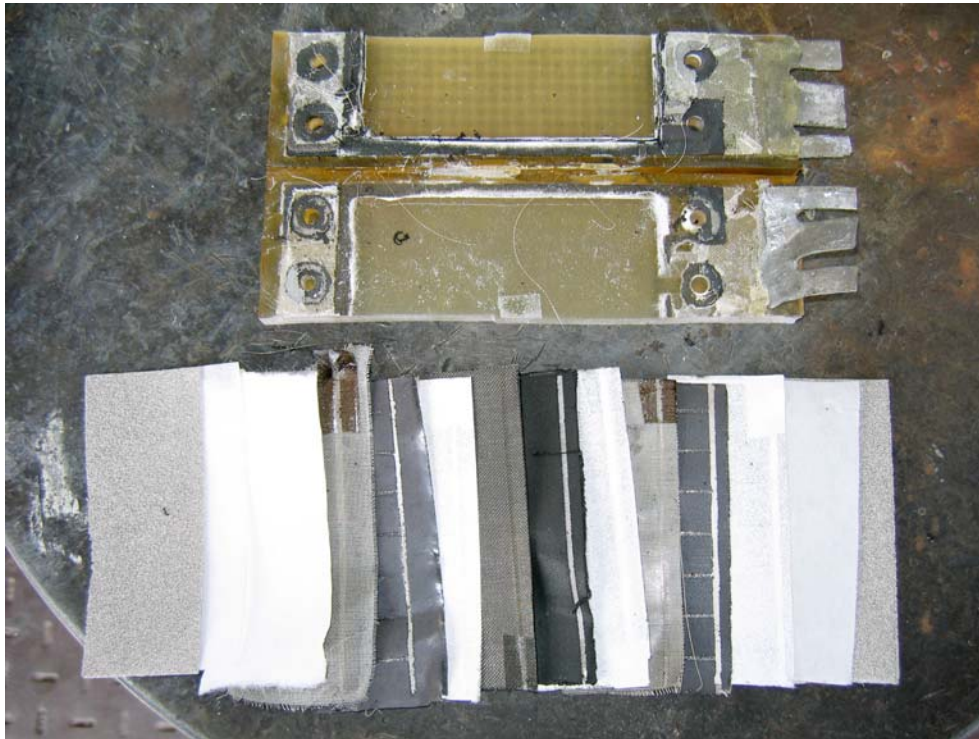
Arbeitsschritte:

Die eigentliche Zelle muss aus dem Epoxidharzgehäuse entfernt werden. Das Gehäuse wurde der Länge nach zersägt, um eine ausreichende Ansatzmöglichkeit für den Meißel herzustellen.

Mit Hammer und Meißel ließ sich das Gehäuse (auf dem Bild in einer Spannvorrichtung) so leicht zerteilen, dass es auch möglich erscheint, den Meißel direkt zwischen den Anschlussfahnen anzusetzen, ohne die Zelle vorher zu zersägen.

Die eigentliche Zelle lässt sich mit einfachem Werkzeug heraustrennen.

Darstellung der Zerlegung einer AFC



erzeugte Fraktionen

Oben im Bild sind die Gehäusehälften aus Epoxidharz mit den Anschlussfahnen (vermutlich verlötetes Nickelnetz) zu sehen.

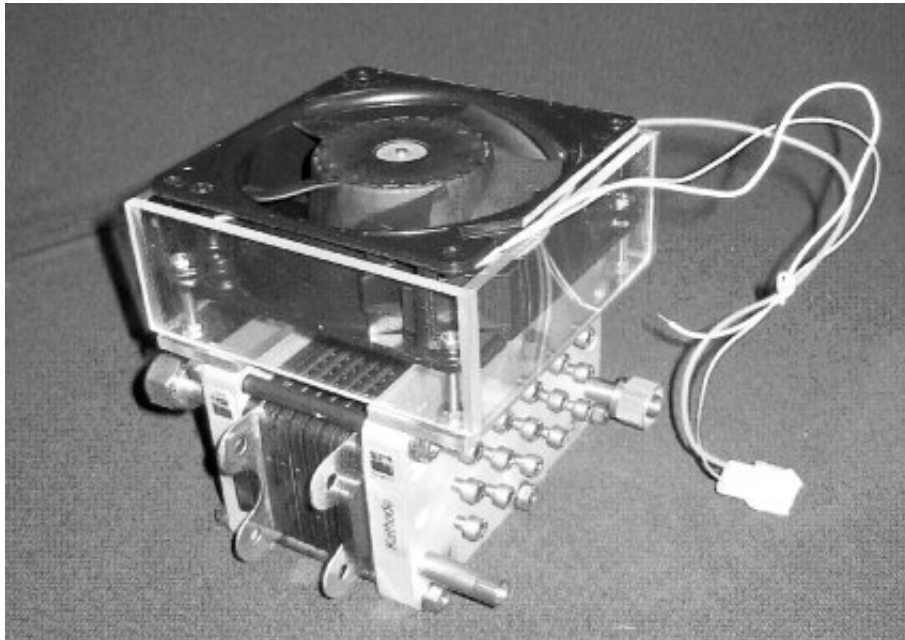
Darunter sind die einzelnen Lagen abgebildet, bestehend aus:

1. Nickel-Schaum*;
- 2., 3. Fließartiges Material auf Polymerbasis*;
4. Kathode: Nickel-Netz, beschichtet mit in Teflon gebundenem Silber* (dunkle Farbe durch Silberoxidbildung), zweimal vorhanden, je Vorder- und Rückseite.
5. Anode: Nickel-Netz, beschichtet mit in Teflon gebundenem Raney-Nickel*, einmal vorhanden, je Vorder- und Rückseite

*Fraktionen, die ausschließlich in Brennstoffzellen enthalten sind

3.3.2 Darstellung der Zerlegung einer PEMFC

Abmessungen (ca.):	150 mm x 100 mm, 150 mm hoch
Gewicht (ca.):	kg
Herkunft:	/ (Prototyp)



Arbeitsschritte:

Der Kühllüfter wird abgeschraubt.

erzeugte Fraktionen:

Eisen
Kunststoff
Kabel

Darstellung der Zerlegung einer PEMFC



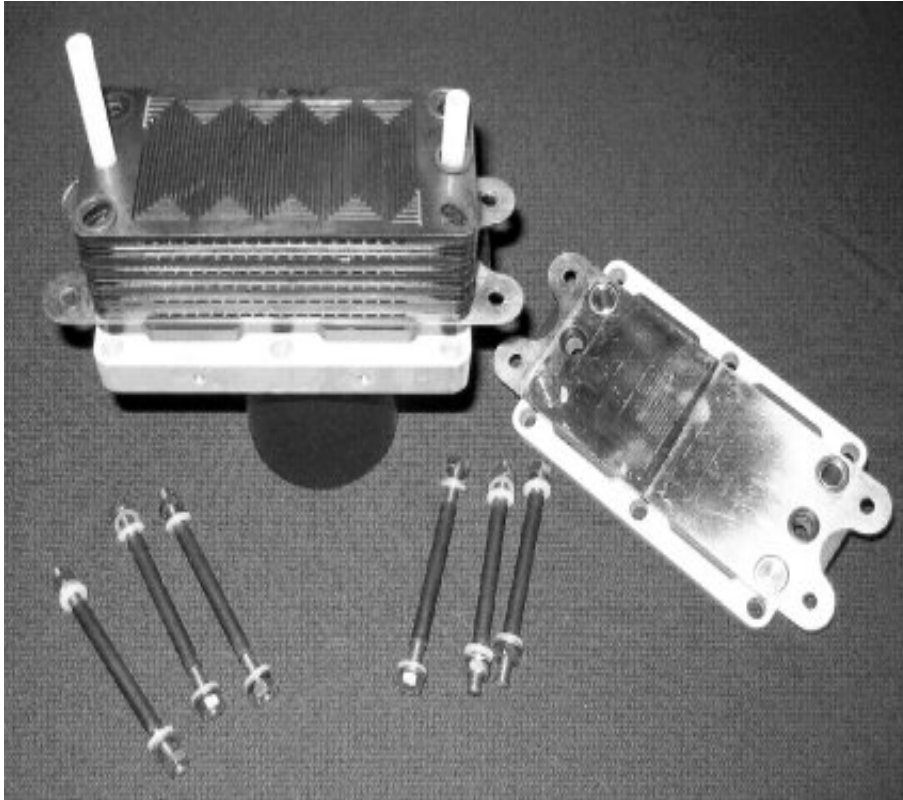
Arbeitsschritte:

Die Spannschrauben mit Federscheiben werden entfernt.

erzeugte Fraktionen:

Verbindungselemente: Edelstahl

Darstellung der Zerlegung einer PEMFC



Arbeitsschritte:

Die Endplatten-Baugruppe (Stromabnehmer, Isolierung und Druckplatte) wird abgehoben.

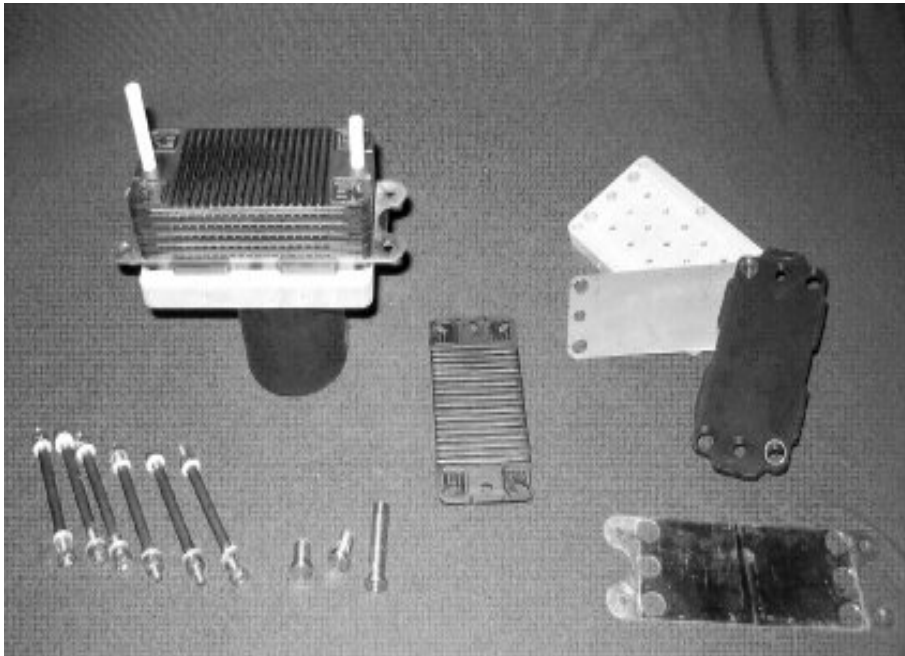
erzeugte Fraktionen:

Verbindungselemente: Edelstahl

Isolierung: Kunststoff

Endplatten-Baugruppe: Edelstahl oder Alu-Legierung

Darstellung der Zerlegung einer PEMFC



Arbeitsschritte:

Im Rahmen der Zusammenarbeit zwischen den Projektpartnern und dem Hersteller des abgebildeten Brennstoffzellensystems wurde eine recyclinggerechte Konstruktion der Gasführungsstruktur ausgearbeitet.

Auf Wunsch des Herstellers sind die Details jedoch unkenntlich gemacht worden.

erzeugte Fraktionen:

Darstellung der Zerlegung einer PEMFC



Arbeitsschritte:

Die einzelnen Lagen des Stacks werden abgehoben.

Eine vollständige Lage besteht aus:
zwei Monopolarplatten (ergibt eine Bipolarplatte),
einer Dichtung,
dem Gasdiffusionslayer,
der Membran-Elektroden-Einheit (MEA) (Bildmitte).

erzeugte Fraktionen:

Dichtung: Kunststoff

Monopolarplatten: Graphit und Kunststoffbinder mit Additiven und Trennmitteln*

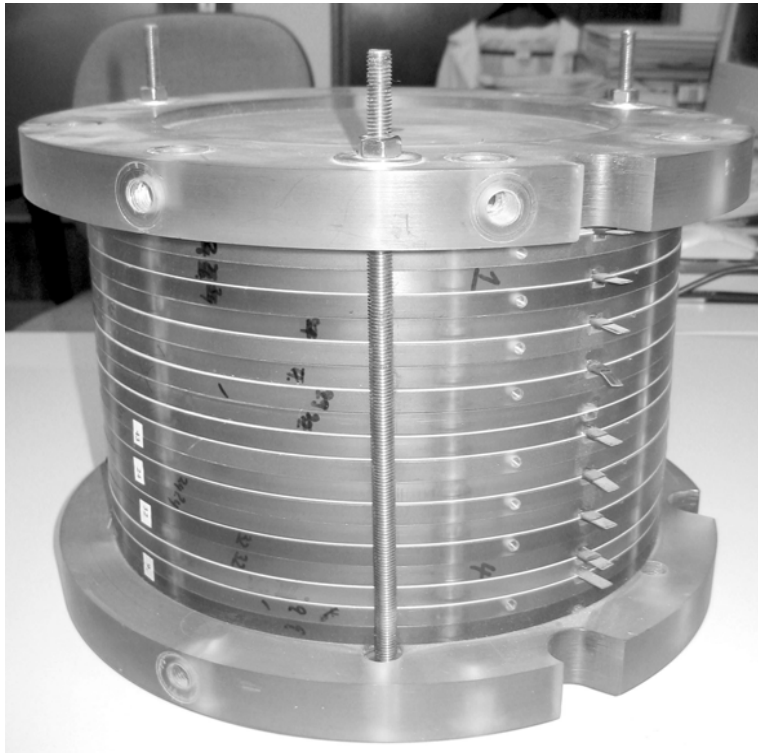
Gasdiffusionslayer: Faservlies und Kohlepapier*

MEA: Polymermembran mit Graphit (Elektroden) und Platin (Katalysator) belegt*

* Fraktionen, die ausschließlich in Brennstoffzellen enthalten sind

3.3.3 Darstellung der Zerlegung einer DMFC

Abmessungen (ca.):	Φ 31 cm, 22 cm hoch
Gewicht (ca.):	15 - 20 kg
Herkunft:	/ (Prototyp)



Arbeitsschritte:

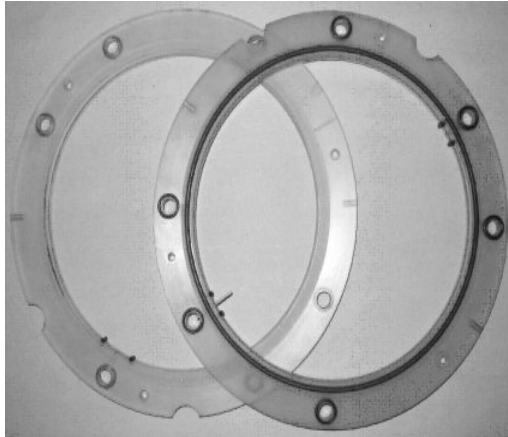
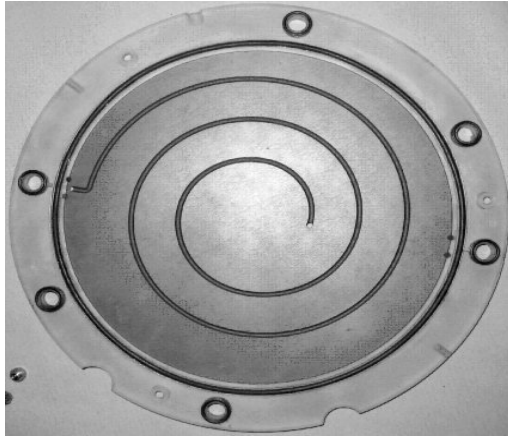
Entfernen der Spannvorrichtung (Lösen der Muttern auf den Gewindestangen).

erzeugte Fraktionen:

Druckplatten: Kunststoff

Verbindungselemente (Gewindestangen, Unterlegscheiben, Muttern): Eisen

Darstellung der Zerlegung einer DMFC



Arbeitsschritte:

Lösen der Befestigungsschrauben
Abheben der obersten Einheit
Abziehen der Außenringe

erzeugte Fraktionen:

Außenringe (PSU, = Polysulfon: Alicyclische, schwefelhaltige Verbindung mit hoher Wärme- und Chemikalienbeständigkeit):

Kunststoff

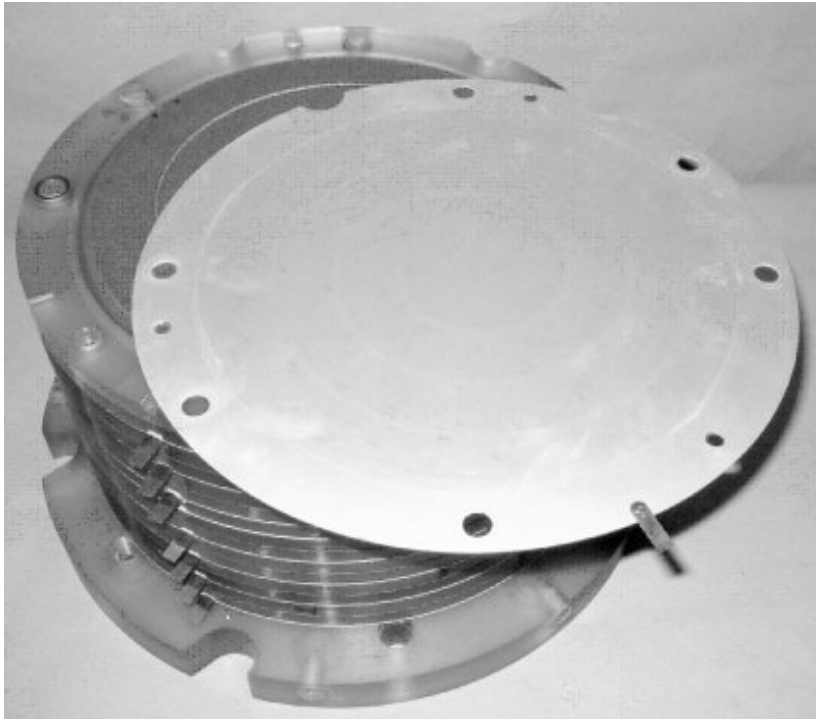
O-Ringe:

Kunststoff

Schrauben:

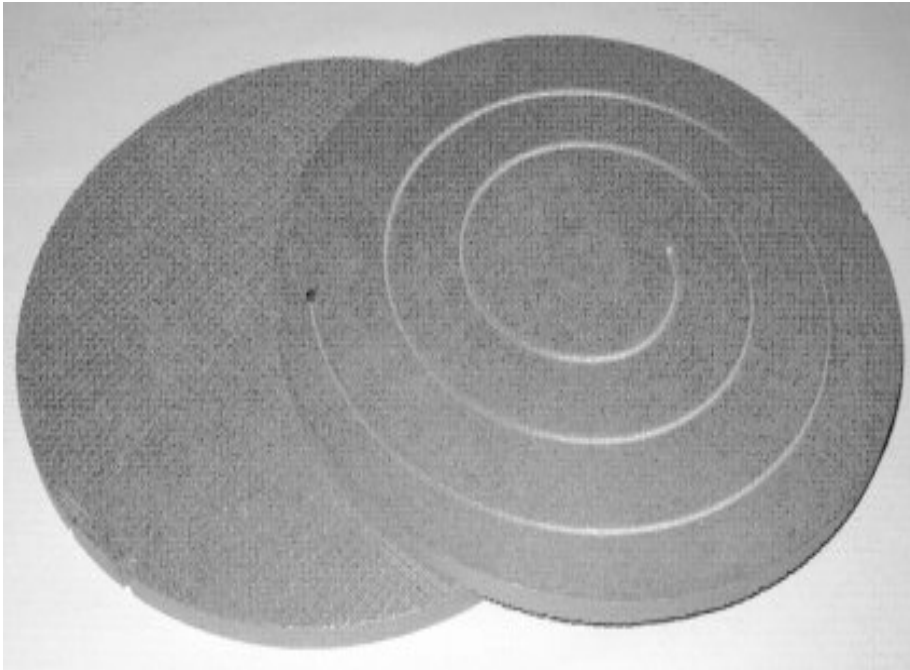
Edelstahl

Darstellung der Zerlegung einer DMFC



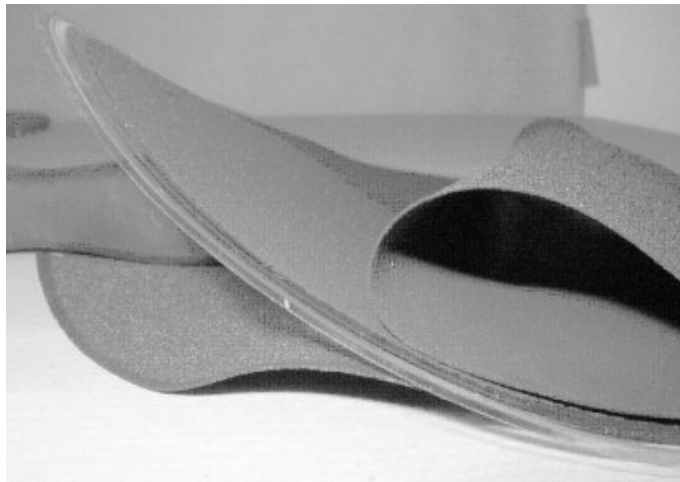
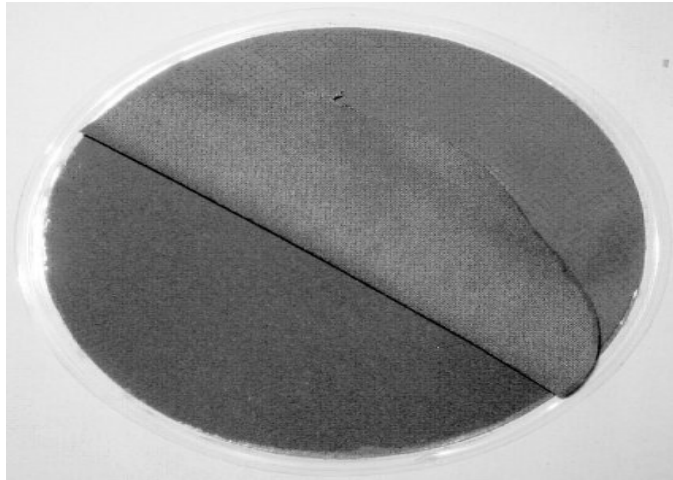
Arbeitsschritte:
Entnahme der Metallbleche (oben und unten liegend)
erzeugte Fraktionen:
Blechstreifen (Stromabnehmer): Eisen besondere Stoffe: Titan, mit Gold beschichtet

Darstellung der Zerlegung einer DMFC



Arbeitsschritte:
Abheben der Graphit-Bipolarplatten (oben und unten liegend)
erzeugte Fraktionen:
Eisen besondere Stoffe: Graphit-Platten

Darstellung der Zerlegung einer DMFC



Arbeitsschritte:

Übrig bleibt die in der Mitte liegende Membran-Elektroden-Einheit mit einer leicht abziehbaren, stoffartigen Folie (Feindiffusionslayer) auf jeder Seite. Durch Entfernen des Layers könnte jedoch die Platin-Beschichtung der MEA beschädigt werden.

erzeugte Fraktionen:

Layer: (Textil) mit Graphit*

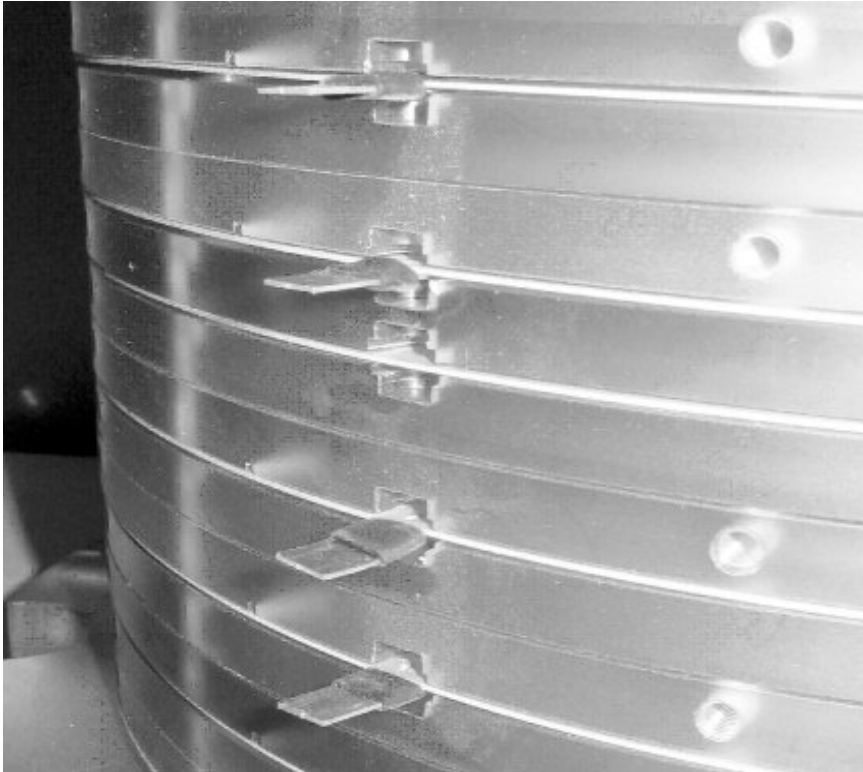
besondere Stoffe:

MEA aus Nafion 117 (Polymer mit organisch gebundenem Chlor und Schwefel)

beidseitig mit Platin ($0,5 - 1 \text{ mg/cm}^2$) belegt

* Fraktionen, die ausschließlich in Brennstoffzellen enthalten sind

Darstellung der Zerlegung einer DMFC



Arbeitsschritte:
Entsprechend den Arbeitsschritten 2 bis 5 werden die übrigen Lagen des Brennstoffzellenstacks zerlegt.
erzeugte Fraktionen:

3.3.4 Darstellung der Zerlegung einer PAFC

(Entsorgung durch Neumann & Knopp Metallhandelsgesellschaft mbH)

Abmessungen (ca.):	6 m x 3 m, 3 m hoch
Gewicht (ca.):	18 t
Herkunft:	ONSI/Thyssengas



Arbeitsschritte:

Vollständige Ansicht der PC°25A:

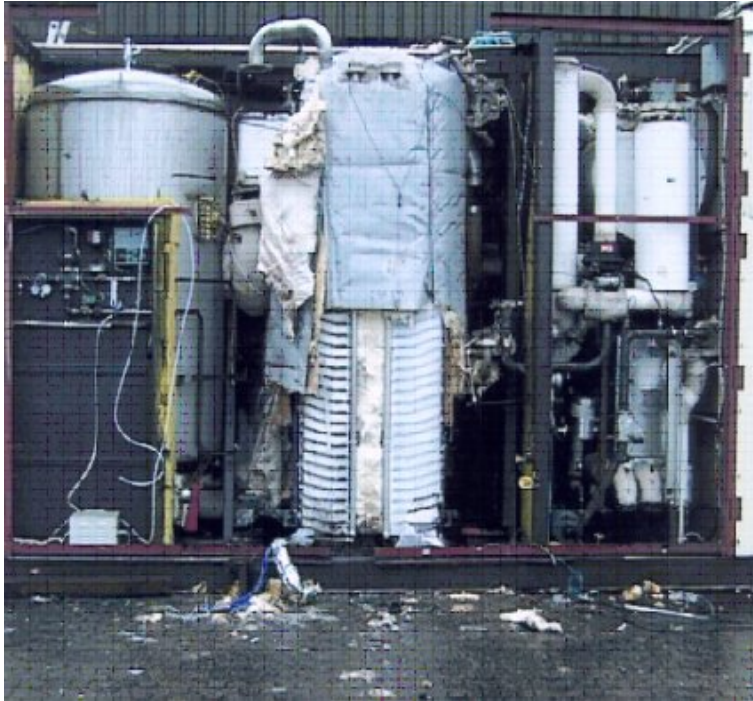
Die Abdeckplatten des Containers sowie die Anschlüsse der Kühlleitungen und der Gasversorgungsrohre sind entfernt.

In der Mitte ist der isolierte Zellstack zu sehen, rechts und links die Gasaufbereitung:

links der Reformer (Reformer- und Hochtemperatur-shiftkatalysator),

rechts die Niedertemperatur-Shiftstufe mit Preoxidiser und die Entschwefelung.

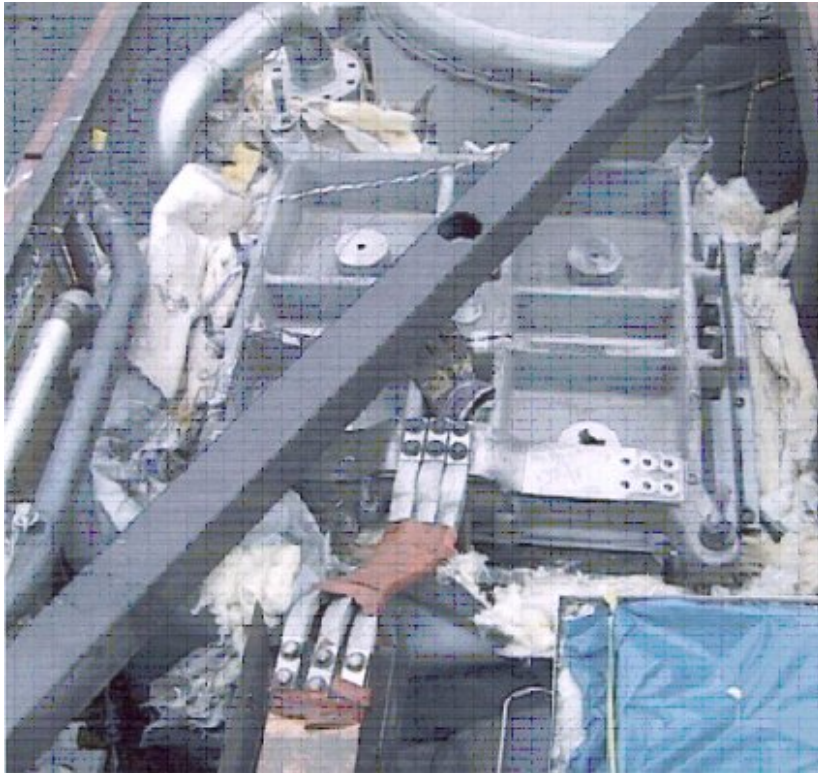
Darstellung der Zerlegung einer PAFC



Arbeitsschritte:

Die Isolierung des Zellstapels wurde teilweise entfernt.

Darstellung der Zerlegung einer PAFC

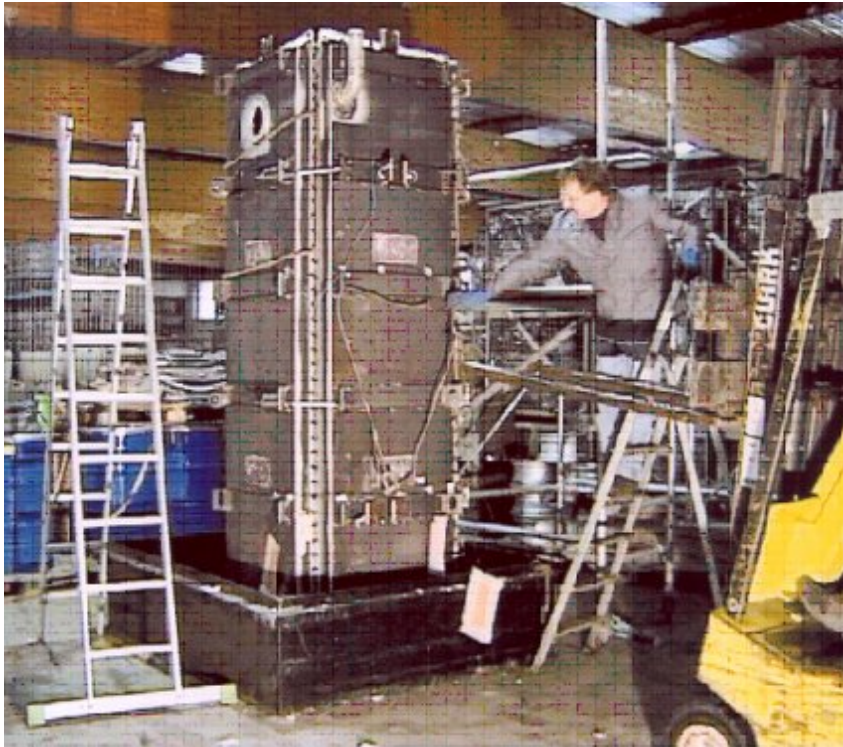


Arbeitsschritte:

Draufsicht auf die obere Endplatte des Zellstapels: Die obere und die untere Endplatte sind an den vier Ecken über Gewindestangen verschraubt, um die Zellbauteile fest zusammenzupressen.

Über die Mitte der unteren Bildhälfte läuft die Stromsammelschiene, die den Zellstrom von der Endplatte ableitet.

Darstellung der Zerlegung einer PAFC



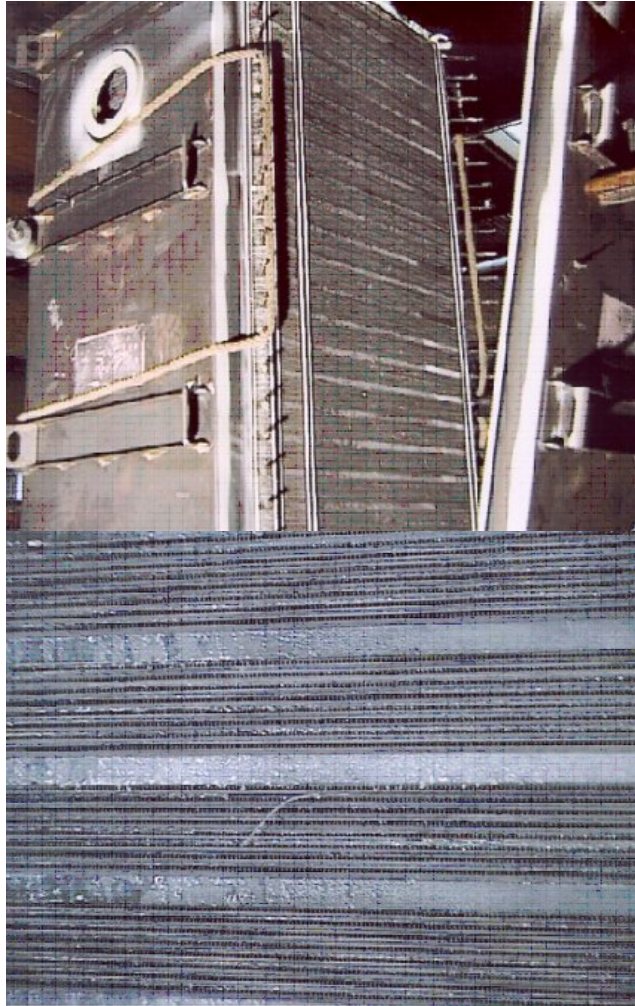
Arbeitsschritte:

Die Isolierung des Zellstapels ist entfernt.

Auf den vier Seitenflächen des Stacks sind über Flachdichtungen die Gasverteilungskästen aufgedrückt.

Die Gasein- bzw. auslässe befinden sich jeweils im oberen Viertel der Gasverteilerkästen.

Darstellung der Zerlegung einer PAFC



Arbeitsschritte:

Auf der Brenngas-Auslassseite des Zellstapels wurde der Gasverteilerkasten weggeklappt. Darunter sind die Zellstapel zu sehen:

Der Stack des PC 25A besteht aus 40 Substacks, die jeweils aus acht Zellen und einer Kühlplatte aufgebaut sind (unteres Bild).

Detailuntersuchung einer PAFC durch die Projektpartner

Abmessungen (ca.):	
Gewicht (ca.):	
Herkunft:	ONSI/Thyssengas



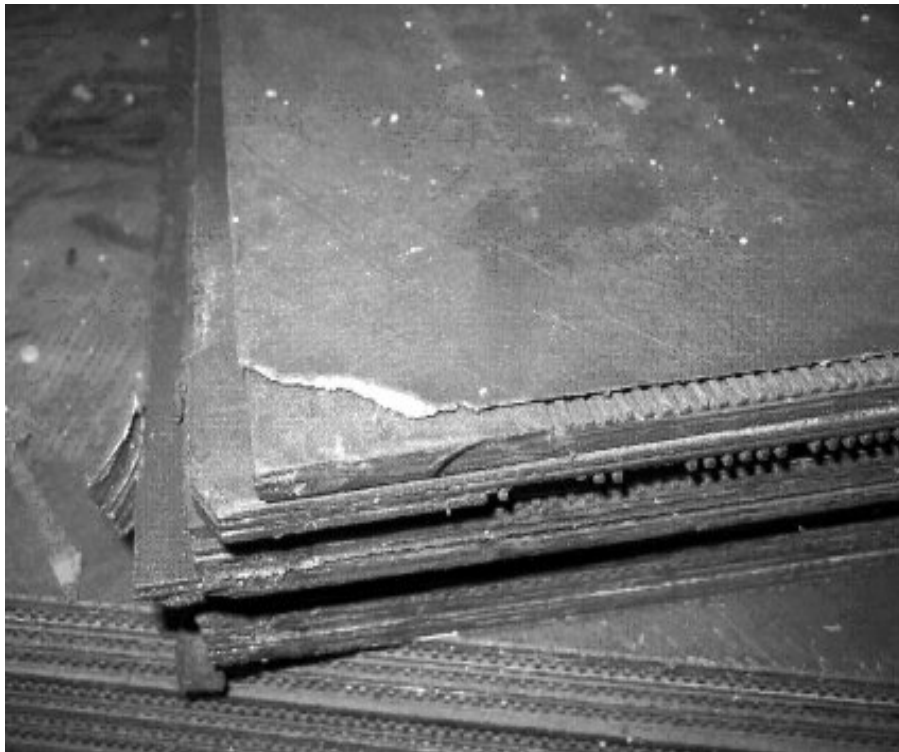
Arbeitsschritte:

Teile eines Substacks. Oben liegt die Kühlschlange aus Edelstahl, die in jeder achten Einzelzelle vorhanden ist.

Unten im Bild ist Korrosion erkennbar, die durch die konzentrierte Phosphorsäure (Elektrolyt in dem porösen Vlies zwischen den Elektroden) verursacht wird.

Detailuntersuchung einer PAFC durch die Projektpartner

Abmessungen (ca.):	
Gewicht (ca.):	
Herkunft:	ONSI/Thyssengas



Arbeitsschritte:

Übereinander geschichtete Einzelzellen:

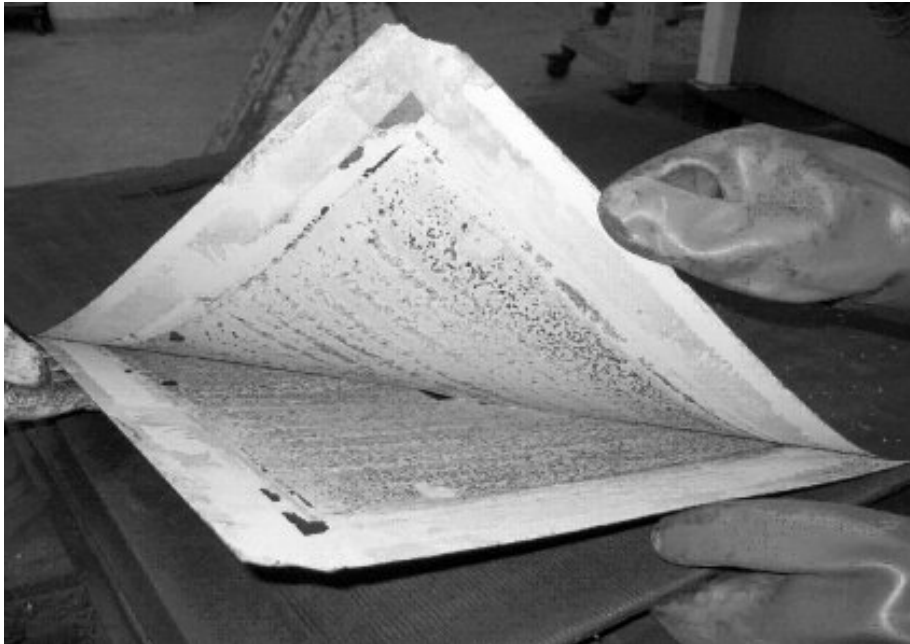
In der dünnen Platte befinden sich die Elektroden mit dem Elektrolyten (Werkstoffe: Graphit mit Kunststoff, PTFE-gebundenes Siliciumcarbid, worauf das auf Rußpartikel aufgebraute Platin verteilt ist).

Darunter (gefräst) liegt die Bipolarplatte aus 2,5 mm dicken Graphit.

Die gesamte Schicht ist in Phosphorsäure getränkt. (Säurefeste Handschuhe!)

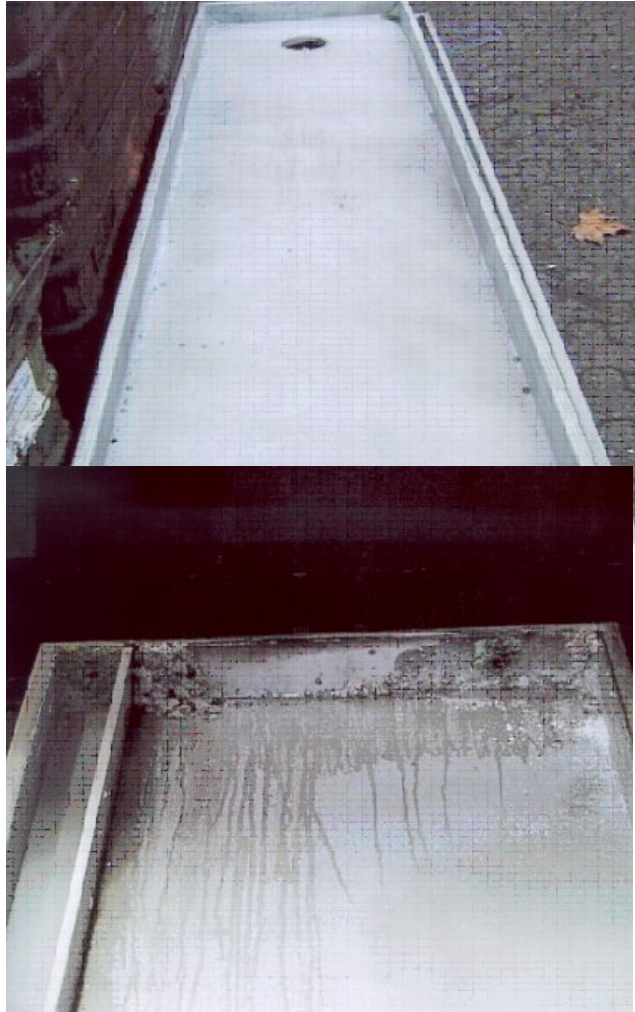
Detailuntersuchung einer PAFC durch die Projektpartner

Abmessungen (ca.):	
Gewicht (ca.):	
Herkunft:	ONSI/Thyssengas



Arbeitsschritte:

Die beiden Elektroden sind auseinander gezogen. Das mit Phosphorsäure getränkte Vlies aus Siliciumcarbid ist zu sehen.



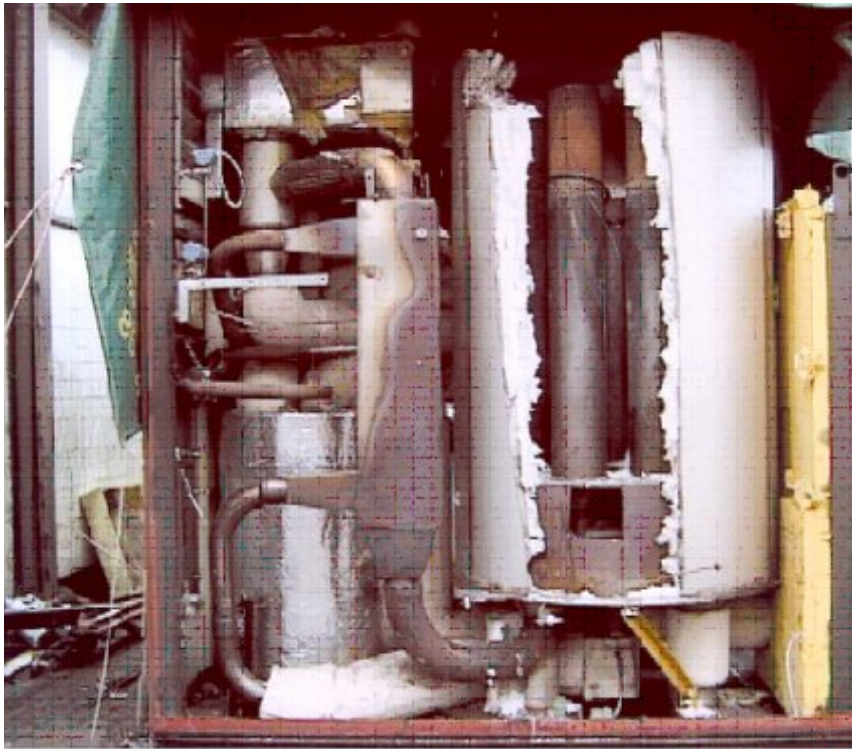
Detailuntersuchung einer PAFC durch die Projektpartner

Arbeitsschritte:

Innenansicht der Gasverteilungskästen, die mit Kunststoff ausgekleidet sind.

Im Gasverteilungskasten auf der Brenngas-Auslassseite sind Ansammlungen fester und flüssiger Phosphorsäure und grüner Metallphosphate zu erkennen.

Detailuntersuchung einer PAFC durch die Projektpartner

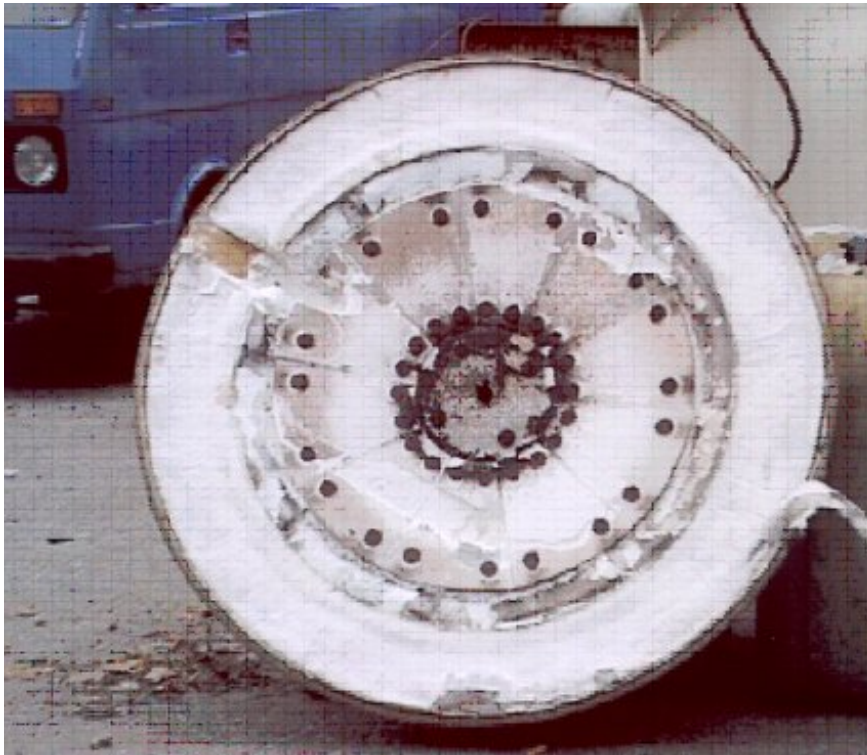


Arbeitsschritte:

Geöffneter Reformerbehälter mit Innenisolierung. In dem Behälter befinden sich der Reformer- und der Hochtemperatur-Shiftkatalysator.

Links neben dem Reformerbehälter ist der Luftvorwärmer zu sehen, der durch den Rauchgasstrom des Reformers beheizt wird.

Detailuntersuchung einer PAFC durch die Projektpartner



Arbeitsschritte:

Klörperboden des Reformerbehälters (mit einem Trennschleifer entfernt) mit der Innenisolierung.

Detailuntersuchung einer PAFC durch die Projektpartner



Arbeitsschritte:

Geöffneter Reformerbehälter mit zentralem Brennerrohr und den sechs Reformermodulen, von denen eines mit einem Trennschleifer geöffnet wurde.

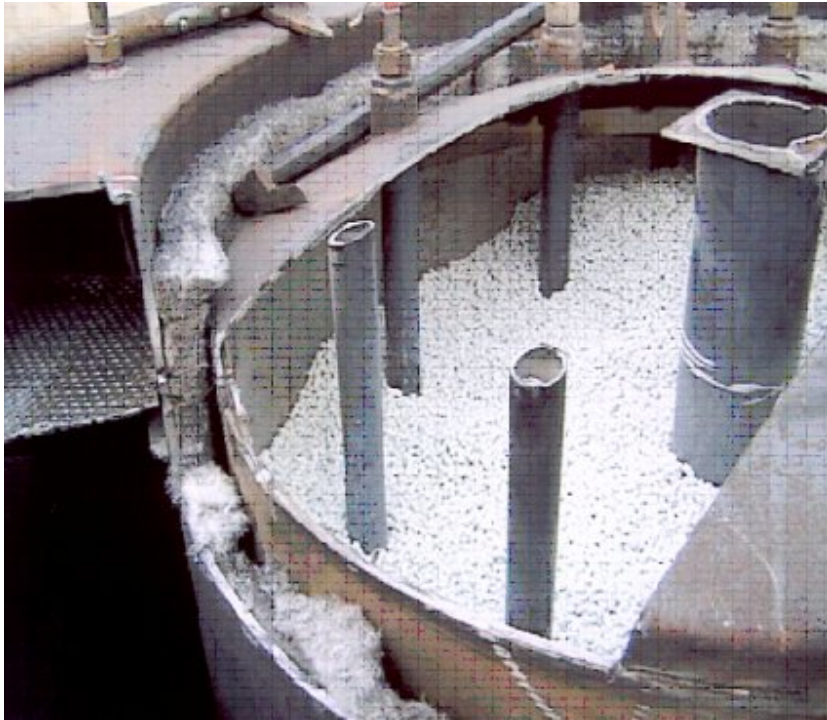
Detailuntersuchung einer PAFC durch die Projektpartner



Arbeitsschritte:

Mit einem Industriestaubsauger mit den Filtern der Klasse 1 werden die Katalysatoren aus den Reformermodulen entnommen.

Detailuntersuchung einer PAFC durch die Projektpartner



Arbeitsschritte:

Geöffneter Behälter der Preoxidiser/Entschwefelungseinheit und der Niedertemperaturshiftstufe.

Preoxidiser- und Entschwefelungskatalysator befinden sich in dem zylindrischen Stahlreaktor in der Mitte des Behälters; die Niedertemperatur-Shiftstufe ist in dem umgebenden Ringspalt untergebracht.

3.3.5 Darstellung der Zerlegung einer SOFC

Abmessungen (ca.):	Pro Einzelzelle: 95 mm x 95 mm, < 1 mm hoch
Gewicht (ca.):	
Herkunft:	/ (Prototyp)



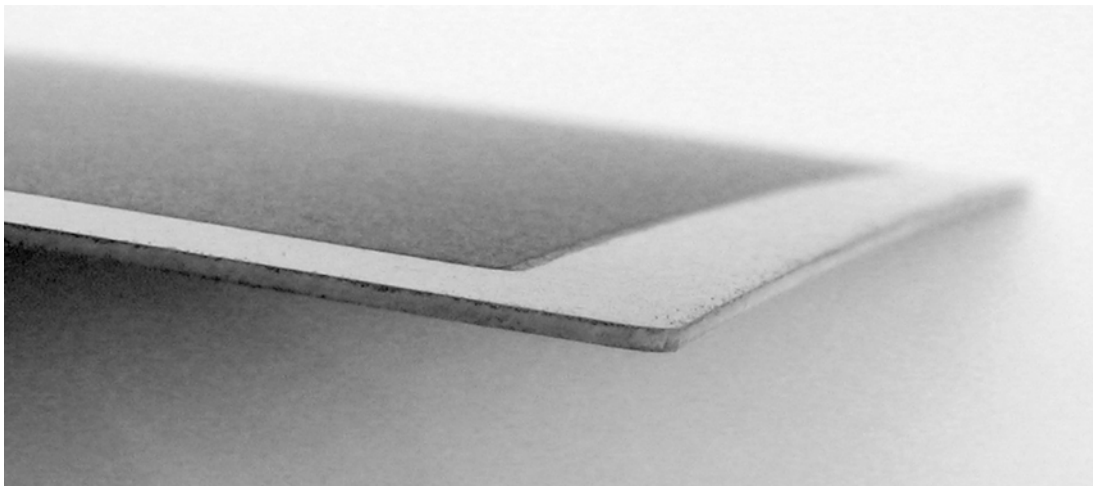
Vorderseite:

Bis auf einen ca. 5 mm breiten Rahmen ist die Kathode (schwarz) als ca. 50 μm dicke Schicht auf die Vorderseite der SOFC aufgetragen.

Die Kathode besteht aus Perowskit (eine Stoffklasse mit bestimmten Kristallstrukturen), die Lanthan, Strontium und Manganoxid enthält*.

* Fraktionen, die ausschließlich in Brennstoffzellen enthalten sind

Darstellung der Zerlegung einer SOFC



Seitenansicht:

Der Elektrolyt besteht aus einer ca. 25 μm dicken Schicht, die unter der Kathode die gesamte Oberfläche der Platte bildet.

Der Elektrolyt besteht aus Yttrium stabilisiertem Zirkonoxid*.

* Fraktionen, die ausschließlich in Brennstoffzellen enthalten sind

Aus den Ergebnissen der Zerlegeversuche können sowohl die für die Praxis des Brennstoffzellenrecyclings notwendigen Handlungsanweisungen für eine praxisfähige aber dennoch ökologisch sinnvolle Verwertungs- und Entsorgungsstrategie abgeleitet werden, als auch die damit zu erzeugenden Fraktionen ermittelt werden.

Die für die ordnungsgemäße Entsorgung und Verwertung relevanten Arbeitsschritte werden im Handbuch im besonderen Maße dargestellt. Somit werden für die Industrie die wichtigsten Orientierungspunkte für die Praxis zusammengestellt.

Im folgendem werden die erzeugten Materialströme gesondert betrachtet.

3.3.6 Auflistung der Bestandteile der verschiedenen Brennstoffzellenarten

	AFC (alkaline fuel cell) (Alkalische Brennstoffzelle)	PEMFC (proton exchange membrane fuel cell) (Membran-Brennstoffzelle)	DMFC (direct methanol fuel cell) (Direkt-Methanol-Brennstoffzelle)	PAFC (phosphoric acid fuel cell) (Phosphorsäure-Brennstoffzelle)	MCFC (molten carbonate fuel cell) (Karbonatschmelzen-Brennstoffzelle)	SOFC (solid oxide fuel cell) (Oxidkeramische Brennstoffzelle)
Elektrolyt	Kalilauge (KOH, 30%) oder Natriumlauge (NaOH)	polyfluorierter, sulfonierter Festpolymer oder Polysulfon bzw. Polyetherketon (Kationenaustauschermembran) (z.B. Nafion R 117, Dow)	polyfluorierter, sulfonierter Festpolymer oder Polymere auf Basis von Polybenzimidazol	Phosphorsäure (H_3PO_4) in porösem Kunststoffvlies	schmelzflüssige Alkalikarbonate ($Li_2CO_3 + K_2CO_3$) in keramischer Lithiumanalatmatrix	Keramik Zirkoniumoxid (ZrO_2) mit 8-10 mol-% Ythriumoxid (Y_2O_3) dotiert (Stratis, 2003)
Anode	Graphitpapier oder-tuch Polytetrafluorethylen (PTFE) Platingruppenmetalle (PGM) oder Raney-Nickel und Raney-Silber Die PTFE gebundenen Kohle-Elektroden haben ein Platingehalt von 0,3 mg/cm ² (Ledjeff-Hey, 2001)	Trägermaterial: Graphitpapier oder-tuch PTFE Katalysator: Platin/Ruthenium- Legierung (+ Nafion als Protonenleiter) Platinbedarf: 0,05 mg/cm ² (Stratis, 2003)	Graphitpapier oder-tuch PTFE Platin/Ruthenium- Legierung als Katalysator Platinbedarf: 2,61 mg/cm ²	PTFE-gebundene Kohlematerialien Platingruppenmetalle, z.T. Gold Platinbedarf: 0,1 mg/cm ² (Stratis, 2003)	Nickel-Chrom-Legierung (poröse Struktur) Materialmenge 0,1 – 1 g/m ² (Stratis, 2003)	Co- oder Ni-YSZ-Cermet (Ledjeff-Hey, 2001)
Kathoden-zusammensetzung	Trägermaterial: Kohlenstoff, Kunststoff, PTFE, NiO Katalysator: Silber, Gold, Platin/Palladium Die PTFE gebundenen Kohle-Elektroden haben ein Platingehalt von 0,3 mg/cm ² (Ledjeff-Hey, 2001)	Trägermaterial: Graphitpapier oder-tuch PTFE Katalysator: Platin (+ Nafion als Protonenleiter) Platinbedarf: 0,1 mg/cm ² (Stratis, 2003)	Graphitpapier oder-tuch PTFE Platin Platinbedarf: 4 mg/cm ²	PTFE-gebundene Kohlematerialien Platingruppenmetalle, z.T. Gold Platinbedarf: 0,5 mg/cm ² (Stratis, 2003)	Nickeloxid mit Lithiumzusatz	Strontium-dotiertes Lanthanmangandioxid ($LaMnO_3$) (Krewitt, 2004)

Bipolarplatten	Metall, silberbeschichtete Magnesiumfolien	Grafit-Komposit Grafit mit Duroplasten oder Thermoplasten	Graphit oder metallischen, korrosionsbeständige Werkstoffe (Ledjrrff-Hey, 2001)	Graphit	Trennblech (Ledjrrff-Hey, 2001)	Interkonnektor: Lanthan-Strontium-Chromat (Ledjrrff-Hey, 2001), hochwarmfester Edelstahl
Dichtungen	k.A.	Teflondichtung	Teflondichtungen	k.A.	Trägerfolie für Karbonat-Elektrolyt, dient gleichzeitig als elektrische Isolierung	Glaskeramik
Peripherie	k.A.	Reformer, Shiftstufen, SelOx, Gebläse oder Verdichter, Druckregler für Wasserstoff- und Luftversorgung, Systemregelung/-steuerung bzw. Sicherheitsüberwachung	Verdichter, Pumpe, Druckregler, Luftversorgung, Systemregelung/-steuerung Bzw. Sicherheitseinheit	Reformer, Shiftstufen, SelOx, Gebläse oder Verdichter, Druckregler für Wasserstoff- und Luftversorgung, Systemregelung/-steuerung bzw. Sicherheitsüberwachung	Kompressoren, Gebläse, Rohrleitungen, Gasreinigung, Nachbrenner, Ggf. externe Gasreformer, Wechselrichter Steuerungseinheit	Kompressoren, Gebläse, Rohrleitungen, Gasreinigung, Nachbrenner, Ggf. externe Gasreformer, Wechselrichter Steuerungseinheit
Betriebstemperatur	~ 70 °C	60 – 80 °C	60 – 80 °C	180 – 220 °C	~ 650 °C	850 – 1000 °C
Betriebsdruck	k.A.	Zwischen Umgebungsdruck und 5 bar ((Ledjrrff-Hey, 2001)	Zwischen 1,5 und 4 bar	1 bar	Betriebsdruck 1- 10 bar	k.A.
Elektr. Wirkungsgrad	Zelle: 60-70% System: 62% (Ledjrrff-Hey, 2001)	Zelle: 50-68% System bei Erdgasbetrieb: 43-50% (Reformer, Luftverdichter) (Ledjrrff-Hey, 2001)	Zelle: 20-30% (Ledjrrff-Hey, 2001)	Zelle: 55% System bei Erdgasbetrieb: 40 % (Ledjrrff-Hey, 2001)	Zelle: 65% System bei Erdgasbetrieb: 55-60 % BuD (reine Srrormerz.): 60-65% (int. Reformer) (Ledjrrff-Hey, 2001)	Zelle: 60-65% System bei Erdgasbetrieb: 55-60 % BuG(reine Srrormerz.): 60-65% (int. Reformer) (Ledjrrff-Hey, 2001)
Brenngas, Oxidans	Nur reinst Wasser-stoff Reinst Sauerstoff (Ledjrrff-Hey, 2001)	Wasserstoff Sauerstoff, Luft (Ledjrrff-Hey, 2001)	MeOH Sauerstoff, Luft (Ledjrrff-Hey, 2001)	Wasserstoff Sauerstoff, Luft (Ledjrrff-Hey, 2001)	Erdgas, Kohlegas, Biogas, Wasserstoff Sauerstoff, Luft (Ledjrrff-Hey, 2001)	Erdgas, Kohlegas, Biogas, Wasserstoff Sauerstoff, Luft (Ledjrrff-Hey, 2001)

Leistungsbereich	1-120 kW	Von einigen W bis 250 kW	Von einigen W bis 50 kW	50-500kW	Bis zu mehreren 100 kW	Kleinanlagen mit einigen kW bis zu Kraftwerken von 250kW – in den MW-Bereich (in Kombination mit Gasturbinen Wirkungsgrad bis 60%)
Stromdichte Zellspannung Flächenleistung	k.A.	Stromdichte: bis zu 2 A/cm ² Zellspannung: 700 – 1000 mV Flächenleistung: etwa 0,5 - 1 W/cm ² (Ledjrrff-Hey, 2001)	k.A.	Zellspannung: 700mV Flächenleistung: etwa 0,14W/cm ²	Nennstromdichte: 150 – 200mA/cm ² Zellspannung: 750 – 950 mV (Krewitt, 2004)	Mittlere Stromdichte: 200 – 250mA/cm ² Zellspannung: 650 mV (Krewitt, 2004)
Vorteile	+ Hoher Wirkungsgrad + Hohe Erfahrungswerte	+ hohe Leistungsdicht + einfacher Zellenaufbau + kurze Startphase + sehr dynamische Betriebsweise + tendenziell lange Lebensdauer + großes Markteintrittspotential für mobile Anwendung (Krewitt, 2004)	+ Kein Reformier erforderlich + Gutes Kaltstartverhalten	+ demonstrierte Anlagenlebensdauer von 40000 Stunden + demonstrierte Verfügbarkeit von >90 % + Betrieb bei Umgebungsdruck + hoher Entwicklungsstand (Krewitt, 2004)	+ hoher Wirkungsgrad + Prozesswärme auskoppelbar + direkter Einsatz von Synthesegasen möglich	+ einfacher Systemaufbau + Lebensdauer + hohe Wirkungsgrade + Prozesswärme auskoppelbar + kein Elektrolytmanagement
Nachteile	- Geringe Lebensdauer - Gase müssen in rein Form vorliegen	- hohe Empfindlichkeit gegenüber Verunreinigungen im Brenngas - Wärme- und Wasser-Management notwendig - hohe Systemkosten	- Geringerer Wirkungsgrad - Methanol kann durch die Membran diffundieren	- elektrischer Wirkungsgrad bei 40 % limitiert - lange Startphase (1,5 - 3 Stunden) - geringes Entwicklungspotential (Technik, Kosten) - hohe Kosten	- Lebensdauer - Elektrolyt- und CO ₂ -Management - F&E im Brennstoffzellenstack noch nicht abgeschlossen - hohe Kosten	- hohe Betriebstemperatur - Korrosion der Komponenten - hohe Kosten - lange An- und Abfahrzeiten
Anwendung	Autarke Systeme In der Luftfahr- und Militärtechnik Und als Antrieb von Schiffen.	Strom- und Wärmeversorger im häuslichen Bereich, BHKW, Energiewandler im PKW, Bussen, Flugzeugen, Batterieersatz	Akkuersatz, Fahrzeuge	Blockheizkraftwerke, reine Stromerzeugung (Ledjeff-Hey, 2001)	BHKW, reine Stromerzeugung (BuD: MCFC mit Dampfturbine gekoppelt) Zur Deckung der Grundlast	BHKW, reine Stromerzeugung (BuG: SOFC mit Gasturbine gekoppelt)

Hersteller	• VARTA • Siemens • ELENCO • ZEVCO • Zetek • Astris Energi • Gaskatel • Hydrocell • Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR)	• Plug Power • Ballard Generation System • Protonex • Nuvera Fuel Cells • P21 • Proton Motor • Masterflex • Intelligent Energy • Arcotronics Fuel Cells • Nedstack • Siemens • ZBT • Voller Energy • UTC • General Motors • Ishikawajima-Harima Heavy Industries • Toshiba International Fuel Cells Corporation • Samsung Advanced Institute of Technology • Hydrogenics	• MTI Micro Fuel Cells • Smart Fuel Cells • FZ Jülich • Toshiba Corporation • Medis Technologies • Direct Methanol Fuel Cell Corporation • Energy Visions • Hitachi	• UTC Fuel Cells • Toshiba International Fuel Cells • HydroGen LLC • Mitsubishi Electric • Fuji Electric • Korea Gas	• MTU CFC Solutions GmbH • Fuel Cell Energy • Ishikawajima-Harima Heavy Industries • Ansaldo Fuel Cells • Osaka National Research Institute • GenCell Corporation	• Siemens/Westinghouse • Zytek Corporation • Mitsubishi Materials Corporation • Mitsubishi Heavy Industries • Rolls Royce Fuel Cell Systems • Sulzer Hexis • FZ Jülich • Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrttechnik (DLR) • Delphi Corporation • Webasto • Adaptive Materials • Mesoscopic Devices • Ceramic Fuel Cell
------------	---	--	--	---	--	--

Tabelle 3: Brennstoffzellensysteme

3.4 Detailuntersuchungen ausgesuchter Brennstoffzellenfraktionen

Ein zunehmender Einsatz von Brennstoffzellen-Aggregaten lässt, mit zeitlicher Verzögerung, einen erheblichen Anfall von ausgemusterten Systemen erwarten. Naturgemäß existiert noch keine spezielle Infrastruktur für das Recycling von Brennstoffzellen. Man kann aber davon ausgehen, dass die effiziente Sammlung und Rückgewinnung in vieler Hinsicht mit ähnlichen logistischen und organisatorischen Problemen, wie beim Recycling von Auto-Abgas-Katalysatoren (AAK) konfrontiert sein wird (Hagelücken, 2001). Angesichts des zu erwartenden komplexen Gefüges unterschiedlicher Akteure bei Sammlung, Aufbereitung und Rückgewinnung ist es wünschenswert, über belastbare Analyseverfahren zur Wert-Ermittlung der gehandelten Güter zu verfügen.

Komplette Brennstoffzellensysteme beinhalten größtenteils Komponenten, die aus anderen Anwendungen bekannt sind, wie z.B. Gebläse, Verdichter, Pumpen, Wärmetauscher, Dosiersysteme, Kondensatabscheider, Partikelfilter, Absorber, Luftbefeuchter, die Mess-, Steuer- und Regeltechnik, die gesamte Leistungselektronik und jede Menge Zubehör wie Kabel, Leitungen, Schläuche, Montagematerial und Dichtungen. All dies gehört zur sogenannten Peripherie oder Balance of Power (BoP).

Trotz der Erfolge bei der Reduzierung der notwendigen Mengen katalytisch wirksamer Platingruppen - Metalle (PGM) in Elektroden von Polymermembran- (PEM-) und Phosphorsäure- (PA-) Brennstoffzellen (FC), tragen die Edelmetalle nach wie vor wesentlich zu den Systemkosten bei (Ledjeff-Hey, 2001).

Eine vorausschauende Betrachtung sollte deshalb die Frage der Rückgewinnung der PGM aus den Stacks einbeziehen, da dieser Gesichtspunkt die Energieerzeugungskosten der Technologie und somit ihre Marktchancen nicht unwesentlich beeinflusst.

Eingedenk der sehr ausgeprägten Nebenfolgen der PGM Primärgewinnung ist auch hinsichtlich der ökologischen Effizienz von Brennstoffzellen eine größtmögliche Rückgewinnungsquote von PGM wünschenswert.

In Alkalischen- und Festkörperelektrolyt-Brennstoffzellen (AFC bzw. SOFC) sind die Elektrodenmaterialien zwar nicht edelmetallhaltig, enthalten aber ebenfalls potentiell lohnende Metalle bzw. Oxide.

Im Rahmen des Forschungsprojekts wurde eine orientierende Untersuchungsreihe mit bewährten Verfahren der PGM-Analyse angestellt.

Ferner wurde mit Blick auf die Demontage von Brennstoffzellen-Stacks geprüft, ob im Betrieb eine Verzettelung von Wertmetallen aus den Katalysatoren auf ursprünglich nicht edelmetallhaltige Komponenten erfolgt.

Schließlich wurde der Fluorgehalt der Proben ermittelt, der bei einer schmelzmetallurgischen Platinmetall-Rückgewinnung einen Störfaktor darstellt.

3.4.1 Untersuchungsinhalte

Im Rahmen der Untersuchung wurden Materialien aus der Demontage von Brennstoffzellenaggregaten hinsichtlich ihres Fluorgehaltes und den Wert bestimmenden Edelmetalle untersucht.

Für die Brennstoffzellensysteme PEMFC und PAFC sollten dabei folgende Fragestellungen beleuchtet werden:

- Wie groß sind die absoluten Fluorgehalte in MEA, mit welcher Schadstofffracht ist zu rechnen?
- In welchem Umfang wird Fluor in die Schlacke der Schmelzextraktion eingebunden, ergibt daraus ein Ansatz MEA-Material (kostengünstig) in bestehende Rückgewinnungstechnik einzuschleusen?
- Hat die Schlackenchemie einen Einfluss auf die Fluoreinbindung?
- Welches sind geeignete Analysen- bzw. Aufschlussverfahren für PGM in MEA, ergeben sich in Analogie zu den analytischen Verfahren Ansätze für alternative Rückgewinnungsverfahren?
- Findet während des Gebrauchs von Brennstoffzellen-Aggregaten eine Verzettelung von Wertmetallen aus der MEA in andere Bauteile der Stacks statt?

An einem Teilstück eines mit Kunstharz vergossenen Stacks einer AFC wurden die metallischen Elektroden isoliert, um ihren Wertinhalt (Nickel und Silber) zu bestimmen. Ferner wurde das System auf folgende Störstoffe geprüft:

- Blei in Lot
- Fluor als Bindemittel der Metallpulverkatalysatoren
- Halogene in nicht metallischen Komponenten (Separatoren).

Potentiell interessant bei dem SOFC-System sind die ionenleitende Membran und die darauf befindlichen perowskitischen, Katalysatoren. Sie enthalten Oxide seltener Elemente wie Zirkonium, Strontium, Yttrium, Lanthan sowie in einigen Fällen Gadolinium. Da die in Frage kommenden Materialien überschaubar und in ihrer Zusammensetzung im Wesentlichen bekannt sind, wurde in diesem Fall auf eine analytische Charakterisierung verzichtet und lediglich Basisinformationen zur Rückgewinnung recherchiert (<http://www.advancedmaterials.us/sofc.htm>).

3.4.2 Untersuchungsmaterial

Für die durchgeführten Untersuchungen standen folgende Muster zur Verfügung:

Proben	Beschreibung
A	Membranelektroden aus Polymerelektrolyt- Brennstoffzellen (PEMFC)
B	MEA aus Phosphorsäure-Brennstoffzelle (PAFC)
C	Bipolarplatte aus Phosphorsäure-Brennstoffzelle
D	Kühlplatte aus Phosphorsäure-Brennstoffzelle
E1 – E14	Stackkomponenten AFC
F	Gehäuse AFC

Tabelle 4: Untersuchungsgegenstände

Die AFC Stack-Komponenten sind entsprechend der Abbildung von links oben nach rechts unten durchnummeriert. Folgende Proben sind stofflich gleich:

E1 / 14 Metallschaum Nickel

E2 / 13 Papierartiges Fließ aus Polymer

E3 / 6/ 9/ 12 Papierartiges Fließ aus Polymer (stofflich verschieden von E2/13)

E4/ 5/ 10/11 Metallgewebe versilberter Nickeldraht, einseitig mit Teflon gebundenem Silberpulver beschichtet (Sauerstoffelektrode)

E7/ 8 Metallgewebe Nickeldraht, mit Teflon gebundenem Nickelpulver beschichtet (Wasserstoffelektrode)

Probe F besteht aus Giesharz an dem nach außen geführte Anschlüsse aus Drahtgewebe haften, das mit einem Lot durchtränkt ist.

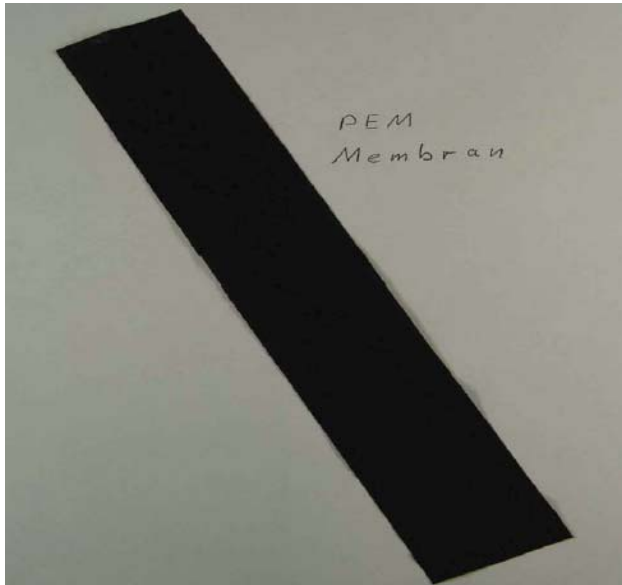


Abb. 21: Probe A



Abb. 22: Probe B



Abb. 23: Probe C



Abb. 24: Probe D

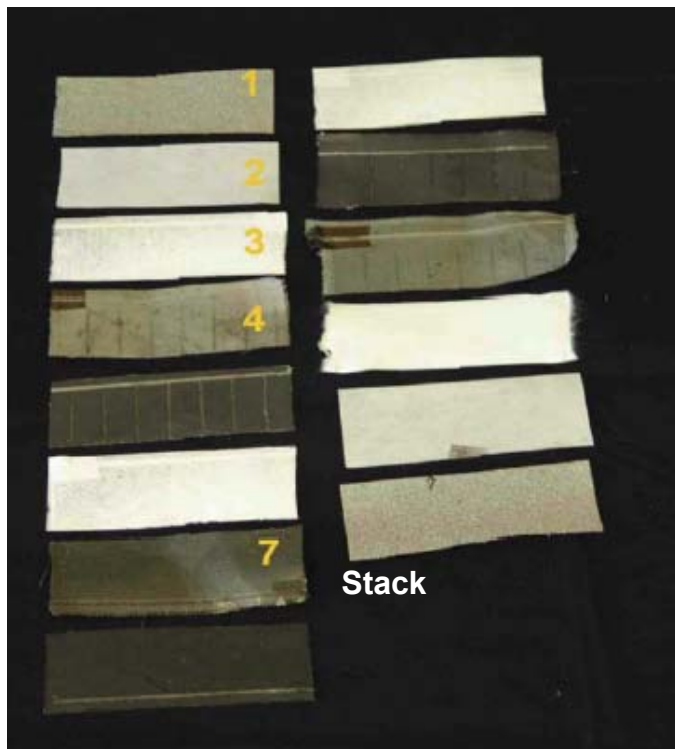


Abb. 25: AFC zerlegt

3.4.3 Untersuchungsmethoden

3.4.3.1 Fluor / Halogene

Um die Frage der Einbindung von Fluor zu untersuchen, dient die Kupferextraktion als Modell des großtechnischen Gewinnungsverfahrens. Auf zwei wesentliche Unterschiede muss dabei hingewiesen werden. Die Schlackenzuschlagsstoffe im technischen Prozess unterscheiden sich aus Kostengründen erheblich vom analytischen Verfahren. Ferner wurde die Temperaturführung im Probierofen so gestaltet, dass das organische Probenmaterial anfangs bei niedriger Temperatur (500°C) langsam zersetzt wurde, was so auf den technischen Prozess nicht ohne weiteres übertragbar ist.

Für die Bestimmung aus den Schlacken der Schmelzextraktion wurde das Verfahren für jede Probe gewichtsmäßig bilanziert um Aliquote der Schlacke entnehmen zu können. Diese werden in einer Kugelmühle gemahlen, durch Schmelzen mit Natriumhydroxid nach (Bock, 2001) aufgeschlossen und Fluorid durch Wasserdampf-Destillation abgetrennt (DIN 38405T4(07.85)).

Zum Aufschluss der Fluorpolymere wird metallisches Natrium verwendet (Krause, 1983).

Die Bestimmung von Fluorid in Wasser mit einer ionensensitiven Elektrode erfolgt nach dem genormten Standard-Verfahren (DIN 38405T4(07.85)).

Die Untersuchung der Separatoren aus AFC erfolgt nach Verbrennung in Sauerstoff bei erhöhtem Druck und Absorption der Zielkomponenten in einem Karbonatpuffer mit Ionensensitiver Elektrode bzw. Ionenchromatographie.

Der Fluorgehalt aus dem Bindemittel der Metallpulver auf den AFC Drahtnetzelektroden wurde indirekt aus dem unlöslichen Rückstand nach saurem Aufschluss und dem stöchiometrischen Gehalt von Polytetrafluorethen berechnet.

3.4.3.2 Platin-Gruppen-Metalle (PGM) / Metalle

Bezüglich der Analytik sind keine Arbeiten zur Matrix MEA und den möglichen Störeinflüssen der Fluor-Polymere bekannt. Die Grundlagen der Edelmetallanalytik klassischer Materialien (Metallabfälle, Gekrätz, Anodenschlamm etc.) sind ausgiebig untersucht und beschrieben (Smith, 1987; Beamish, 1966; Chemikerausschuss, 1964). Anknüpfungspunkte bestehen bei der Analyse von Katalysatoren und anderen Industrieabfällen (Lüschow, 1993).

Hauptsächlich werden folgende Aufschlussmethoden angewendet

- Lösen in Königswasser
- Oxidierende Schmelzen mit Natriumperoxid für säureschwerlösliche Bestandteile
- Verschiedene Varianten des beschriebenen Schmelzextraktions-Prinzips für die Untersuchung von anorganischen Proben wie z. B. Erzen. Für PGM haben sich vor allem die Kupferextraktion und die Nickelsteinmethode bewährt. Bei Letzterer werden der Probe Schwefel und Nickel zugeben. Die interessierenden Metalle und Nickel werden zu Sulfiden umgesetzt und trennen sich durch die größere Dichte von der Schlacke. Die von der Schlacke getrennten Sulfide oder Metalle werden anschließend meist in Königswasser gelöst. Wegen der einfacheren Aufarbeitung wird in dieser Arbeit nur die Kupferextraktion eingesetzt. MEA-Proben wurden unzerkleinert als Teil- bzw. Bruchstücke verwendet, wo nicht ausdrücklich anders angegeben.

Schlussendlich liefern alle Verfahren wässrige Lösungen in denen die PGM mit Präzisions-ICP-OES bestimmt werden. Der Mess-Fehler wird mit einem internen Standard und speziellen Kalibrier-Prozeduren zum Ausgleich der Gerätedrift minimiert.

Analog wurden die metallischen Komponenten der AFC nach Lösen in Säure untersucht. Neben der Quantifizierung der bekannten Bestandteile wurde eine Screening auf weitere Metalle durchgeführt. Die Lothaltigen Anschlüsse der Zelle wurden mit Röntgenfluoreszenz gemessen (standardfreier Fundamentparameterauswertung).

3.4.4 Durchgeführte Untersuchungen

Um die oben beschriebenen Fragestellungen zu beleuchten, sind folgende Untersuchungen durchgeführt worden:

a) Untersuchung der Plattingruppen-Metalle (PGM)

- I. Prüfung der Wertmetall-dissipation aus katalysatorhaltigen in benachbarte ursprünglich nicht PGM-haltige Stack-Komponenten am Beispiel der Kühl- und Bipolarplatten von PAFC. Es sollte geprüft werden ob sich während des Betriebs Katalysatorpartikel aus den Elektroden lösen und andernorts niederschlagen. Wenn ein derartiger Effekt nachweisbar wäre, würde dies die Rückgewinnung komplizieren und/oder die Ausbeute verringern. Die Proben C und D wurden mit Königswasser ausgezogen.
- II. Extraktion von PGM aus den Elektroden mit Kupfer-Schmelzextraktion (Pr. A, B)
- III. Dito mit gemahlenen Substraten zur Prüfung der Materialhomogenität (Pr. A, B)
- IV. Kupfer-Schmelzextraktion Variation der Flussmittel Zusammensetzung
- V. Schmelzaufschluss der MEA mit Natriumperoxid (Pr. A)
- VI. Extraktion mit Königswasser (Pr. A)
- VII. Mikrowellen-Druckaufschluss mit Königswasser (Pr. A)

b) Untersuchungen des Fluorgehalts

- i. Bestimmung des Gesamtgehalts (Pr. A, B)
- ii. Bestimmung des Fluorrückhalts in der Schlacke von Schmelzextraktionen von PEM mit saurem (Pr. A-F1, A-F3) und basischem Fluss (Pr. A-B-F1 bis -F3) und von PAFC (Pr. B-F1 bis -F3)
- iii. Bestimmung des Fluorrückhalts in der Schlacke mit Modifikation der Fluss-Zusammensetzung

c) Untersuchungen an einer Alkalischen-Brennstoffzelle (AFC)

Untersuchte Proben sind in Abbildung 29 gekennzeichnet. Die Massen der Komponenten wurden einzeln erfasst.

- I. In den stofflich verschiedenen Komponenten E1, -4 und -7 wurden die Metalle bestimmt.
- II. Der Fluorgehalt aus dem Bindemittel der Metallpulverbeschichtung wurde indirekt ermittelt wie in 3.5.2.2.1 beschrieben.
- III. Die (stofflich verschiedenen) Separatoren E2 und E3 wurden auf Halogene geprüft.
- IV. Die Anschlüsse an Probe F wurden mit RFA untersucht.

3.4.5 Zusammenfassende Tabellen

3.4.5.1 Platin-Gruppen-Metalle (PGM)

In den folgenden Tabellen sind die Ergebnisse zusammengefasst. Da es bei Brennstoffzellen üblich ist, die Katalysatorbeladung in Form eines Flächengewichts anzugeben, wurden die ermittelten Massenanteile in der letzten Tabellenspalte zusätzlich in diese Dimension umgerechnet. Geprüft wurden die Aufschlüsse jeweils auf die Metalle Pd, Pt, Rh und Ru. Gefunden wurde ausschließlich Platin. Neuere

Entwicklungstendenzen von Katalysatoren mit höherer CO Toleranz oder für Direkt-Methanol-Zellen (Bönnemann, 2001) lassen aber erwarten, dass künftig auch Ruthenium und eventuell Rhodium relevant werden könnten.

Zusammenfassung Pt-Bestimmung									
Probe	Reihe	Aufschluss	M	SD	RSD	n	F-Test	t-Test	M
			Gew.% Pt						mg/cm2 Pt
PEM									
A	A1	Cu-Ex	7,743	0,247	3,2%	9			0,359
A	A2	Köwa	6,897	0,500	7,2%	3	0,1200	0,0012	0,332
A	A3	KöWa D	7,094	0,092	1,3%	6	0,0433	<0,0001	
A	A4	KöWa D, U	0,000						
A	A5	Na2O2	4,951	0,105	2,1%	3			0,217
A	A6	Cu-Ex. G	7,273	0,210	2,9%	3	0,9700	0,0075	0,324
A	A7	Cu-Ex, B, G	7,500	0,105	1,4%	3	0,3253	0,0692	0,337
A	A8	Asche, KöWa	6,810			1			0,309
PAFC									
D	D1	Cu-Ex	0,715	0,057	8,0%	3			0,312
D	D2	Cu-Ex. G	0,383	0,093	24,3%	3			0,162
D	D3	KöWa	0,504	0,268	53,2%	3			0,239
B	B1	KöWa	ca. 0,0001			1			
B	B2	KöWa	ca. 0,0005			1			
C	C	KöWa	<0,0001			1			
M: Mittelwert, SD: Standardabweichung, RSD: relative Standardabweichung n: Anzahl Wiederholungen F-Test: Wahrscheinlichkeit Gleichheit Varianz A1/Ax t-Test: Wahrscheinlichkeit für Gleichheit der Mittelwerte A1/Ax									
Legende der Aufschlussverfahren Cu-Ex: Schmelzextraktion mit Kupfer Cu-Ex. G: Schmelzextraktion mit Kupfer, gemahlene Proben Cu-Ex, B, G: Schmelzextraktion mit Kupfer, basische Schmelze, gemahlene Proben Köwa: Extraktion mit Königswasser KöWa D: Druckaufschluss mit Königswasser Asche, KöWa: Schonendes Veraschen bei 400°C und Extraktion mit Königswasser Na2O2: Schmelzaufschluss mit Natriumperoxid									

Tabelle 5: Zusammenfassung Pt-Bestimmung

Verzettelung von Wertmetall

Die in Tabelle 5 auf das Materialgewicht bezogenen Gehalte ergeben für die Kühl- und Bipolarplatten ein schiefes Bild, weil bei beiden die Oberfläche im Verhältnis zur Masse relativ klein ist. Deshalb wurden die gefundenen Werte für die Kühlplatte auf die einseitige Oberfläche umgerechnet, die augenscheinlich mit Brenngasen in Kontakt gekommen ist. Für die (profilierten) Bipolarplatten wurde die scheinbare Oberfläche einer gleich großen, nicht profilierten Platte angenommen. So sind die Zahlen besser mit der korrespondierenden Fläche der benachbarten Membranelektrode vergleichbar, von der das Metall abgelöst wurde. Die gefundenen Mengen Platin sind relativ zur Belegung der MEA gering. Man kann, hinreichende Sorgfalt bei der

Demontage vorausgesetzt, also damit rechnen durch Ausbauen der Elektroden > 99 % des Metallinventars der Stacks zu erfassen.

Pt-Verschleppung		
	Pt mg/cm ²	% v. D
D	0,3123	
B	0,0003	0,09%
B	0,0011	0,34%
C	0,0003	0,09%

Tabelle 6: Pt-Verschleppung

Gesamtgehalte in MEA

Die Kupferextraktion erweist sich nach den vorliegenden Ergebnissen als die Methode der Wahl. Es wurden hier für beide MEA-Typen die höchsten Gehalte gefunden.

Die geringen Ausbeuten des Peroxidaufschlusses sind wahrscheinlich auf die recht heftige Reaktion des Probenmaterials mit dem Peroxid zurückzuführen. Trotz sehr langsamen und vorsichtigem Erhitzen reagieren die Proben fast explosionsartig, wenn ihre Zündtemperatur erreicht wird. Vermutlich entstehen dabei Verluste durch Verstäuben von Probengut.

Die systematischen Minderbefunde für die direkte Auslaugung mit Königswasser entsprechen den in der Literatur (Mishra, 1987; Bonnuci, 1984) für AAK berichteten Ergebnissen. Im Druckaufschluss erzielt man zwar etwas höhere Ausbeuten und eine bessere Reproduzierbarkeit, jedoch ebenfalls Minderbefunde im Vergleich zur Kupferextraktion. In den ungelösten Rückständen der Membran nach dem Druckaufschluss waren lokalisierte Verfärbungen zu bemerken, in denen mit RFA Platin nachgewiesen wurde. Auch durch mehrstündiges Kochen mit halbkonzentrierter HCl konnte jedoch keine nennenswerte Menge Platin daraus extrahiert werden. Ein schonendes Vorveraschen der Proben bei 400 °C brachte ebenfalls keine Verbesserung.

Dieser Befund dürfte auf einen technischen Prozess übertragbar sein. Somit ist auch für die PGM-Rückgewinnung aus MEA beim direkten Auslaugen mit Säure ein schlechterer Wirkungsgrad als für die Schmelzextraktion zu erwarten.

Gemessen am Standard der Edelmetallanalytik unbefriedigend, d.h. im Vergleich um nahezu den Faktor 5 schlechter als bei der anorganische Matrix AAK, ist allerdings die Wiederhol-Präzision der Kupferextraktion, wie ein Blick auf die Ergebnisse einer Ringvergleichs-Untersuchung in Tabelle 7 zeigt.

Qualitätskennzahlen der Kupferextraktion						
Matrix Autoabgaskatalysator, Ringvergleich mit 11 Teilnehmern						
	Mittelwert	Vergleichsstandardabw. zw. Labors			mittlere Wiederholstandardabw.	
	Gew%	Gew% absolut	Gew% relativ	VB (95%) absolut	Gew% absolut	Gew% relativ
Pd	0,102	0,0033	3,3%	0,0022	0,0013	0,6%
Pt	0,142	0,0018	1,2%	0,0012	0,0015	0,7%
Rh	0,023	0,0003	1,4%	0,0002	0,0004	0,9%

Tabelle 7: Qualitätskennzahlen der Kupferextraktion

Kupferextraktion 6fach mit drei Wiederholmessungen			
[Gew% Pt]	M1	M2	M3
Pr.1	8,21%	8,22%	8,21%
Pr.2	7,55%	7,55%	7,54%
Pr.3	7,78%	7,78%	7,80%
Pr.4	7,81%	7,80%	7,82%
Pr.5	7,35%	7,36%	7,35%
Pr.6	7,58%	7,59%	7,58%

Tabelle 8: Kupferextraktion

Die Gründe für diese relativ schlechten Ergebnisse wurden anhand der PEMFC-Proben untersucht, da die noch größere Streuung bei den PAFC-Membranen das Auffinden von systematischen Einflussgrößen zusätzlich erschwert. Mit dem Datensatz aus 6 einzeln extrahierten Teilproben mit jeweils drei Wiederholmessungen in Tabelle 8 wurde varianzanalytisch nachgewiesen, dass die Gesamtstreuung überwiegend durch die Variation zwischen den Teilproben verursacht wird.

Es kommen das Aufschlussverfahren selbst und eine inhomogene Verteilung des Platins auf den MEA als Gründe der Streuung in Frage. Zur Eliminierung möglicher Materialinhomogenitäten wurden zwei Membranelektroden zu Teilchen von 1 -3 mm gehäckselt. Dazu wurde eine handelsübliche Messermühle mit 20000 UpM verwendet. Eine feinere Zerkleinerung gelang überraschenderweise mit dieser Mühle nicht. Mit dem Material wurden 2 weitere Messreihen durchgeführt (Tabelle 2, A6, A7). Die Versuchsbedingungen bei A6 entsprachen A1. Bei der zweiten Messreihe wurde zusätzlich eine basische Schlackenstöchiometrie angewandt. Basische Schlacke bedeutet im gesteinskundlichen Sprachgebrauch, aus dem die Begrifflichkeit entlehnt ist, ein stöchiometrisches Übergewicht der basischen (Metall)Oxide (Na, Ca...) gegen die sauren (Si, B...). Die standardmäßig für die Kupferextraktion verwendete Zusammensetzung entspricht einer sauren Schlacke.

Das Mahlen des Analysengutes hat keinen erkennbaren Einfluss auf die Wiederholbarkeit, Materialinhomogenität ist somit als Streuungsursache unwahrscheinlich. Der Minderbefund in A6 gegen die Serie der nicht gemahlenen Proben könnte durch Verluste beim Mahlen durch verstaubten Katalysatorträger bedingt sein. Die gemahlenen PAFC-MEA klumpten beim Mahlen zusammen, was wahrscheinlich durch Reste von Phosphorsäure in der Membran bedingt ist. Da dieses Verhalten Verstaubungsverlusten aber eher entgegenwirkt, ist die besonders schlechte Ausbeute bei diesem Substrat zur Zeit nicht erklärlich. Für die veränderte Flusszusammensetzung ergibt sich eine deutlich bessere Standardabweichung bei gleichzeitig höherer Ausbeute. Aus den in Tabelle 5 wiedergegeben statistischen Tests folgt aber, dass die Unterschiede des mittleren Gehalts und der Standardabweichung statistisch nicht gesichert sind.

Zum Schluss sei die wirtschaftliche Bedeutung der Messunsicherheit an einem Beispiel illustriert:

Geht man auf mittlere Sicht von einer vergleichbaren Platinmenge aus Brennstoffzellenanwendungen wie aus AAK's aus (1,2 t Platin in 2000 (Hagelücken, 2001)), so repräsentiert die erweiterte Messunsicherheit (= 2 Standardabweichungen) des am besten gesicherten Experiments A1 aus Tabelle 5 den Gegenwert von etwa 77 kg Platin. Die Erfassung und Sammlung der PGM-haltigen Reststoffe wäre mit dem durch diese Messunsicherheit erzeugten finanziellen Risiko belastet. Es wäre folglich durchaus lohnend weitere Anstrengungen in die Optimierung der Analysenmethode zu investieren.

3.4.5.2 Fluor in PEM- und PAFC

In Tabelle 9 sind die Ergebnisse zum Schadstoff Fluor zusammengefasst. Der Aufschluss mit Natrium wurde mit handelsüblichen Teflonband überprüft. Es besteht nach Lieferantenangabe auf reinem PTFE, woraus sich ein stöchiometrischer Fluorgehalt von 76 % ergibt, auf den sich die angegebene Wiederfindung bezieht. Abweichend von der zitierten Vorschrift in (Krause, 1983) war keine gasdichte Aufschlussbombe verfügbar, so dass Fluor-Verluste durch thermische Zersetzung in Betracht zu ziehen sind. Für den hier verfolgten Zweck einer Bilanzierung ist die Wiederfindungsrate aber ausreichend. Die Wiederfindung im zweiten Teil von Tabelle 9 berechnet sich aus dem gemessenen Fluor-Gehalt der MEA-Proben und der Konzentration in der Schlacke der Kupferextraktion. Über die Gewichtsbilanz der Kupferextraktion wurde die Masse der Schlacke und daraus mit der Konzentration die Gesamtmasse Fluor in der Schlacke berechnet. Sie wird zu der mit der Probe eingesetzten Menge ins Verhältnis gesetzt. Die Einbindung von Fluor in die Schlacke geschieht unter den hier gewählten Bedingungen im besten Fall zu etwa 50 %. Entgegen den Erwartungen wurde in der "basischen" Schlacke durchschnittlich weniger Fluor zurückgehalten.

Fluor Bilanz			
Gesamtgehalte in Natriumaufschluss			
Probe	F	Mittel	Wiederfindung
	Gew%	Gew%	
Teflon	69,3		
Teflon	73,7	71,51	94,1%
A	40,2		
A	48,6	44,4	
B	5,2		
B	5,2	5,2	
Fluorgehalt Probe aus Schlackengehalt			
A-F1	17,6		
A-F3	23,4	20,5	46,2%
A-B-F1	17,1		
A-B-F2	14,0		
A-B-F3	17,5	16,2	36,5%
B-F1	3,3		
B-F2	2,6		
B-F3	1,8	2,6	49,4%
A*:PEMFC saure Cu-Extraktion			
A-B*: PEMFC basische Cu-extraktion			
B*:PAFC saure Cu-Extraktion			

Tabelle 9: Fluor Bilanz

Inzwischen hat ein großer europäischer NE-Metallerzeuger ein speziell auf MEA abgestimmtes Vorbehandlungsverfahren für die Schmelzextraktion von MEA vorgestellt, mit dem Fluor zurückgehalten werden soll (Hagelücken, 2004). Soweit aus den vorliegenden Informationen zu schließen, wird dort ebenfalls eine Bindung an anorganische Zuschlagsstoffe vorgeschlagen. Somit erscheint der hier untersuchte Ansatz in optimierter Form als Erfolg versprechender Weg, um die Fluor - Problematik zu beherrschen.

3.4.5.3 AFC

Stoffinventar AFC					
	% Ni	% Ag	% Pb	% Cl	% F
E1	99,5	<0,1	-	-	-
E2	-	-	-	<0,1	<0,1
E3	-	-	-	4,9	0,1
E4	30,6	59,8	-	-	2,4
E7	75,0	<0,1	-	-	4,7
Lot Anschluss- fahnen Gehäuse (Rest Zinn)	-	-	40	-	-

Tabelle 10: Stoffinventar AFC

Die Zusammensetzung der Stack-Komponenten ist in Tabelle 10 zusammengefasst. Der angegebene Fluorgehalt der Elektrodenproben 4 und 7 wurde wie unter Methoden beschrieben abgeschätzt.

Die äußeren Anschlüsse am Gehäuse bestehen aus Drahtgewebe, dass mit einem Zinn-Bleilot mit ca. 40 % Blei durchtränkt ist. Sie sind in das Gehäusematerial eingebettet.

Der angegebene Bleianteil ist als lediglich als grobe Abschätzung zu werten, da bei der standardfreie Auswertung der Röntgenfluoreszenz in ungünstigen Fällen Fehler > 10 % auftreten können.

Nickel liegt in Form von porösen Platten aus Metallschaum, als Draht-Gewebe und als auf das Drahtgeflecht aufgepresstes, mit Teflon gebundenes Pulver vor. Der unerwartet geringe Nickelgehalt in E7 ist wahrscheinlich durch Oxidation bedingt. Der stöchiometrische Nickelgehalt von NiO beträgt 78,6 %. Andere Metalle wurden im ICP-Screening nicht nachgewiesen.

Silber ist als Beschichtung auf Nickel-Draht-Gewebe und als Teflon gebundenes Metallpulver vorhanden, das auf das Drahtgeflecht aufgepresst wurde.

Mit den ermittelten Konzentrationen und den Massen der Komponenten wurden Wertmetalle und Störstoffe in nachstehenden Diagrammen bezogen auf die Gesamtmasse des untersuchten Stack-Fragments sowie der Metallfraktion dargestellt.

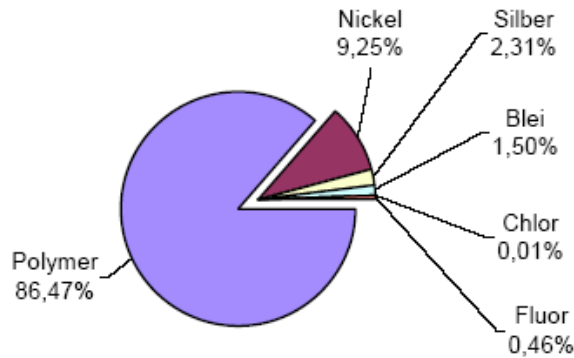


Abb. 26: Stoffinventar AFC-Stack gesamt

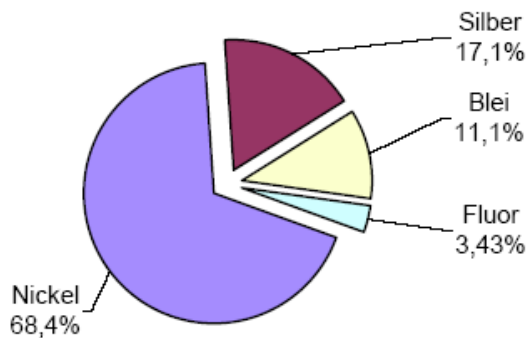


Abb. 27: Stoffinventar AFC-Stack Metallfraktion

3.4.6 Schlussfolgerungen für ausgesuchte Brennstoffzellenfraktionen

3.4.6.1 Platin-Gruppen-Metalle (PGM)

a) Platin-Bestimmung

Die Kupferextraktion hat sich für die Wertermittlung als das Verfahren mit den höchsten Ausbeuten erwiesen. Das Verfahren bedarf aber einer Optimierung bezüglich der für die Edelmetallanalyse ungenügenden Messunsicherheit. In dieser Hinsicht ausgeprägte Unterschiede zwischen den beiden untersuchten Substraten PAFC und PEMFC sind noch unverstanden. Nach den bisherigen Ergebnissen erscheint es sinnvoll, Optimierungsarbeiten zunächst bei der Schlackenkomposition anzusetzen. Noch nicht untersucht, aber nach Hinweisen in der Literatur möglicherweise ebenfalls von Bedeutung, ist die Temperaturführung während des Schmelzens. Um die relativ kleinen jedoch in ihren wirtschaftlichen Auswirkungen erheblichen Effekte statistisch gesichert nachzuweisen, müssen die Experimente mit einer wesentlich größeren Zahl von Teilproben und Wiederholmessungen durchgeführt werden, als es im Rahmen dieser Arbeit möglich war. Im Zuge einer Optimierung sollte ferner die Richtigkeit mit Modellproben bekannten Gehalts überprüft werden.

b) Rückgewinnungsverfahren

Gemessen an der Ausbeute legen die Analysenergebnisse den Schluss nahe, dass auch für MEA die Schmelzextraktion die Methode der Wahl bleiben wird, da für alternative Verfahren mit Säuren gegen 10 % schlechtere Ausbeuten zu erwarten sind.

c) Verzettlung von Wertmetall

Platin-Verluste durch Ablösen von Katalysator während des Betriebs der Brennstoffzelle sind nach den bislang vorliegenden Ergebnissen von untergeordneter Bedeutung. Allerdings ergaben sich Indizien für Verluste beim Zerkleinern des MEA - Materials.

3.4.6.2 Fluor

Membranelektroden aus PEM bestehen zu knapp 50 % aus Fluor, PAAFC enthalten nur etwa 5 %. Vermutlich geht letzterer auf das bei der Herstellung der Drei-Phasen-Grenzschicht als Bindemittel verwendete Fluor-Polymer zurück. Sofern die aktuellen Bestrebungen zur Substitution von Nafion-Membranen durch nicht fluoriierte Werkstoffe von Erfolg gekrönt sein sollten, wäre es also erstrebenswert auch das Bindemittel zu substituieren.

Die Fluorgehalte des Ausgangsmaterials konnten im günstigsten Fall zu etwa 50 % in Schlacken der Schmelzextraktion eingebunden werden. Wenn es gelingt diesen Effekt durch veränderte Schlackenchemie und Temperaturführung zu maximieren, eröffnet sich eine unter Kostengesichtspunkten wahrscheinlich einer separaten Veraschung in einer korrosionsfest ausgerüsteten Spezialanlage mit Rauchgasreinigung überlegene Option zur Verwertung von Brennstoffzellenkatalysatoren mit PGM-Inhalten.

3.4.6.3 AFC

Die Stacks enthalten ca. 2 % bzw. 9 % verwertbares Silber bzw. Nickel bezogen auf die Gesamtmasse des Aggregats einschließlich der polymeren Ummantelung. Die äußeren Anschlüsse enthalten bleihaltiges Lot. Eine Substitution durch bleifreie Werkstoffe wäre zu prüfen. Bei einer mechanischen Aufarbeitung zur Trennung der Polymer- von der Metallfraktion sollte geprüft werden, ob trotz der Bindung mit Teflon und einer während des Gebrauchs abgelaufenen Oxidation von Nickelpulver eine Brandgefahr ausgehen kann.

Auch in AFC-Elektroden sind Fluorpolymere als Bindemittel für die Metallpulverkatalysatoren auf den Elektrodenoberflächen enthalten. Die Gehalte liegen hier in der Größenordnung von 3 Gew% der Metallanteils.

3.5 Brennstoffzellen-Recycling

Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit dem Brennstoffzellenrecycling. Die Hersteller der Brennstoffzellen konkurrieren darum, wie sie ihre Produkte gleichzeitig effizient, haltbar und kostengünstig gestalten können. Bereits bei diesen Überlegungen ist das Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz (KrW-/AbfG) sowie das Elektro- und Elektronikgerätegesetz (ElektroG) von Bedeutung.

Das Elektro- und Elektronikgerätegesetz legt Anforderungen an die Produktverantwortung nach § 22 des Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetzes für Elektro- und Elektronikgeräte fest. Es bezweckt vorrangig die Vermeidung von Abfällen von Elektro- und Elektronikgeräten und darüber hinaus die Wiederverwendung, die stoffliche Verwertung und andere Formen der Verwertung solcher Abfälle, um die zu beseitigende Abfallmenge zu reduzieren sowie den Eintrag von Schadstoffen aus Elektro- und Elektronikgeräten in Abfälle zu verringern. Bis 31. Dezember 2006 sollen durchschnittlich mindestens vier Kilogramm Altgeräte aus privaten Haushalten pro Einwohner pro Jahr getrennt gesammelt werden.

3.5.1 Recycling von Membran-Elektroden-Einheiten mit PTFE-Gehalt

Problematik der PTFE-Membranen

Beim Recycling der PEMFC-, DMFC- und PAFC-Elektroden aus den Stacks müssen Platinpartikel oder Teilchen aus Platinlegierungen wiedergewonnen werden, die in der Größe von 2 – 10 nm - auf porösen Kohlenstoffträgern auf einer Membran aus Graphitpapier oder Polytetrafluorethylen (PTFE) oder auf anderen PTFE-gebundenen Kohlematerialien aufgedruckt sind.

Sowohl bei der Verbrennung in der Kupferhütte als auch bei dem Elektroofenverfahren erweist sich das PTFE als problematisch: Zum einen kann aus dem darin gebundenen Wasser im Elektroofen unter Umständen Wasserstoff entstehen, was Verpuffungen bewirken kann, und zum anderen sind auch die Kohlenwasserstoffe unter Sicherheitsaspekten bedenklich (Hagelücken, 2001).

Eine Vorbehandlung der Membranen kann dieses Problem entschärfen: Die organischen Edelmetallrückstände müssen, bevor sie in dieses Verfahren eingehen können, in einem Kammerofen von brennbaren Bestandteilen befreit werden.

Dafür müssen die Membranelektroden-Einheiten (MEA) manuell demontiert und im Ofen verascht werden. Der Schwefel- und vor allem Fluor-Gehalt der MEA ist jedoch so signifikant, dass bestehende Anlagen ohne aufwendige Abgasreinigung dafür nicht ohne weiteres genutzt werden können. Fluorwasserstoff ist toxisch für Menschen, Tiere und Pflanzen und zusätzlich noch hoch korrosiv. Eine konventionelle thermische Behandlung würde hohe Investitionen in die Abgasreinigung erfordern.

Nachfolgende Verfahren zur Lösung dieses Problems werden bereits praktiziert bzw. sind in Entwicklung:

a) Verfahren der Firma Umicore

Die Firma Umicore hat ein Verfahren entwickelt, um Edelmetalle von Membran-Elektroden-Einheiten zurück zu gewinnen und wieder zu verwerten (Zuber, 2004). Seit 1980 ist Umicore der Marktführer in Europa im Bereich des Recycling von Fahrzeugkatalysatoren, welche Platin, Palladium und Rhodium beinhalten. Umicore sammelt die Katalysatoren, behandelt sie vor und trennt und reinigt die Edelmetalle. Danach werden die zurück gewonnenen Materialien wieder zu neuen Katalysatoren verarbeitet.

Im Falle von Brennstoffzellen ist die Wiedergewinnung der Edelmetalle eine besondere Herausforderung aufgrund der perfluorierten Polymermembranen und der Elektroden.

Die Membran hat den höchsten Gehalt an Fluorpolymeren, aber auch die Elektroden weisen einen signifikanten Anteil an Fluorpolymeren auf, da sie hydrophobe Eigenschaften haben müssen und diese in der Regel durch PTFE realisiert werden.

Der hohe Gehalt von Fluorpolymeren von nahezu 50 % zieht bei konventionellen thermischen Behandlungsprozessen eine hohe Belastung der Abgase aufgrund des Fluors und des Fluorwasserstoffs nach sich.

Eine Alternative zu der thermischen Behandlung wäre ein hydrometallurgischer Prozess, welcher die einzelnen Bestandteile wie Pt oder Pd mit Königswasser auslaugt. Laugentests haben jedoch eine zu geringe Pt- und Ru-Ausbeute ergeben. Außerdem bleiben die Rückstände der fluorbeladenen Laugenreste ein Problem.

Umicore hat einen neuen Prozess entwickelt, um Edelmetalle von Fluor enthaltenden Brennstoffzellenkomponenten zurück zu gewinnen ohne schädliche Emissionen zu entwickeln. In diesem Prozess werden Teile der MEA mit einem anorganischen Additiv gemischt. In dem anschließenden thermischen Behandlungsprozess werden die Fluorwasserstoffe und andere Fluorverbindungen durch das Additiv völlig adsorbiert und chemisch gebunden. Der Fluorgehalt im Abgas wird auf 1-2 % des Anfangsmesswertes reduziert. Im nächsten Schritt werden die Edelmetalle in konventionellen hydrometallurgischen Prozessen zurück gewonnen. Die Rückgewinnungsrate der Edelmetalle liegt bei 95 % für Pt und 80 % für Ru.

Durch dieses Verfahren könnten die Wertstoffe der Membran-Elektroden-Einheiten von PEMFC, DMFC und PAFC zurück gewonnen werden. Eine Anlage soll gebaut werden, sobald ein dementsprechendes Volumen an zu verwertenden Brennstoffzellenkomponenten vorhanden ist.

b) Verfahren der Firma Ion Power

Ein weiteres Verfahren zur Rückgewinnung der Stoffe der MEA hat die Firma Ion Power entwickelt (Grot, 2004). Hier wird die MEA in einen Autoklaven-Reaktor mit einer Wasserlösung gegeben und unter Druck und Temperatur löst sich die MEA in ihre Bestandteile auf. Nachdem die Lösung den Autoklaven verlassen hat, passiert sie einen Filter, der Verunreinigungen entfernt. In dem zweiten Schritt wird die Nafion-Katalysator-Lösung in eine Zentrifuge gegeben, wo sie getrennt werden. Durch

dieses Verfahren werden 98,9 % des Nafions zurück gewonnen. 1,1 % des ursprünglichen Nafions werden mit der Katalysatormasse ausgetragen. Der Platingehalt in dem zurück gewonnenen Nafion beträgt 135 ppm.

c) Aquacat-Verfahren

Speziell für das Recycling von organisch gebundenen Katalysatoren wurde ein Verfahren (AquaCat®) entwickelt, das auf der Behandlung mit Wasser im superkritischen Zustand ($t > 374\text{ °C}$, $p > 221\text{ bar}$) basiert.

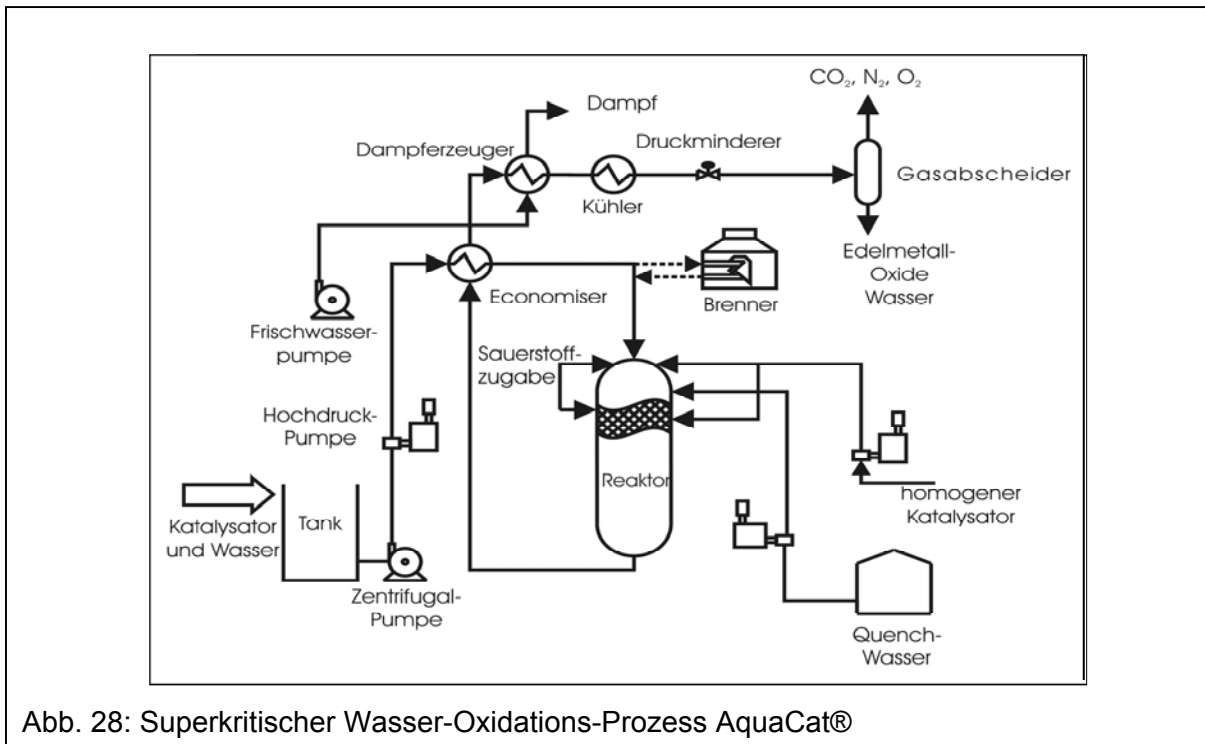


Abb. 28: Superkritischer Wasser-Oxidations-Prozess AquaCat®

Der verbrauchte Katalysator wird mit Wasser und Tensiden vermischt und durch ein Rührwerk homogenisiert. Diese wässrige Suspension wird auf ca. 240 bar verdichtet und auf ca. 385 °C erhitzt. Damit wird ein superkritischer Zustand erreicht, der sich dadurch auszeichnet, dass organische Materialien (z.B. Polymere) im Gegensatz zu anorganischen Bestandteilen (z.B. Platin) im Wasser gelöst werden.

Im Reaktor werden durch zweistufige Zugabe von Sauerstoff bei ca. 600 °C die Metalle oxidiert und die organischen Bestandteile reagieren zu Kohlendioxid, Wasser und Stickstoff. Nach dem Abkühlen und Entspannen des Produktstromes werden die Abgase abgetrennt sowie die Metalloxide und andere Begleitstoffe der weiteren nasschemischen Behandlung übergeben (Grumett, 2003).

d) Gasphasen-Extraktion

An diesem Verfahren (Lochmann, 2003; Grot, 2003) zur Rückgewinnung des Platins aus den Protonen-Austausch-Membranen von PEMFC und DMFC wird zur Zeit noch geforscht: Nach Auflösung der Membranen in hypochloriger Lösung werden die organischen (chlorierten und sulfonierten) Bestandteile gasförmig angereichert, um vom Platin getrennt werden zu können. Das Ziel dabei ist, sowohl den

Platinkatalysator als auch das organische Material wieder bei der Herstellung von Brennstoffzellen-Membranen einzusetzen.

3.5.2 Recycling von PEMFC- Bipolarplatten

a) Metallische Bipolarplatten

Metallische Bipolarplatten können der normalen Verwertung von Metallschrott zugeführt werden.

b) Recycling von Bipolarplatten aus Verbundwerkstoffen

Beim Recycling von Bipolarplatten auf der Basis von graphitgefüllten Kohlenstoff-Compounds muss grundsätzlich zwischen duroplastischen und thermoplastischen Kunststoffmatrices unterschieden werden.

Bei Verwendung eines **Duroplasten** lassen sich die einmal ausgehärteten Ketten nicht mehr schmelzen, so dass eine Wiederverwendung der bipolaren Platten nicht mehr in Frage kommt. Mit einem energetisch aufwendigen Verfahren besteht jedoch die Möglichkeit das Grafit aus den bipolaren Platten zu lösen und weiter zu verwenden. Aus ökonomischer Sicht scheint eine stoffliche Verwertung in anderen Gebieten, in denen das Kompositmaterial als Füllstoff eingesetzt wird, sinnvoller (Pehnt, 2004).

Bipolarplatten mit **thermoplastischer** Kunststoffmatrix können hingegen prinzipiell wieder zu Granulat zerkleinert und dem Spritzgussprozess zur erneuten Herstellung von Bipolarplatten zugeführt werden. Die Wiederverwertung von spritzgusstechnisch hergestellten thermoplastischen Bipolarplatten ist erstmalig von der Universität Duisburg-Essen und dem ZBT im Rahmen dieses Projektes demonstriert worden (Heinzel, 2005).



Abb. 29: Wiederverwertung von Bipolarplatten-Angüssen und bereits in PEM-Stacks eingesetzten thermoplastischen Bipolarplatten: Schneidmühle; Tonne mit Angüssen; Einzug der Schneidmühle mit Angüssen und Bipolarplatten; Tonne mit Produktgranulat (Universität Duisburg-Essen / ZBT).

Exemplarisch ist die Wiederverwertung in Abb. 29 dargestellt. Beim Spritzgießen von Bipolarplatten fällt neben dem Hauptprodukt Bipolarplatte herstellungsbedingt ein so genannter „Anguss“ an. Dieser Anguss kann ebenso wie bereits in PEM-Brennstoffzellen eingesetzte Bipolarplatten in einer Schneidmühle wieder zu Bipolarplatten-Granulat zerkleinert werden. Dieses aus dem Recycling stammende Granulat kann nun mit „original“ Compoundgranulat gemischt und erneut in der Spritzgussmaschine zu Bipolarplatten verarbeitet werden. Abb. 30 zeigt den zur Herstellung von Compoundgranulat eingesetzten Doppelschneckenextruder, das Compoundgranulat und die Spritzgussmaschine. Von der Universität Duisburg-Essen und dem ZBT sind bisher Bipolarplatten mit bis zu 50 % rezykliertem Material mit Erfolg hergestellt und in PEM-Brennstoffzellen eingesetzt worden.

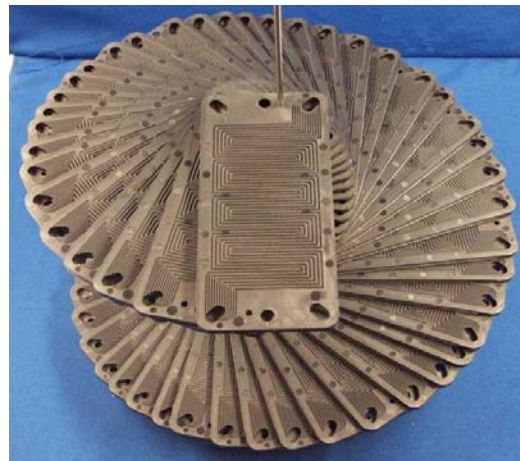


Abb. 30: Spritzguss von thermoplastischen Bipolarplatten: Doppelschneckenextruder, Compoundgranulat, Spritzgussmaschine, spritzgegossene Bipolarplatten (Universität Duisburg-Essen / ZBT).

3.5.3 Recycling von PAFC Anlagen

Es wurde bereits im Jahre 1999 ein 200 kW_{el}. PAFC- Stack der Firma ONSI Corporation an dem Institut für Energie- und Umweltverfahrenstechnik der Universität Duisburg-Essen vollständig entsorgt.

Die folgende Auflistung enthält sowohl die Mengen der einzelnen Bestandteile als auch die Entsorgungswege die für die Bestandteile zu durchlaufen sind.

Produkt/Abfall	Gewicht	Entsorgungsweg
Isolierungsmaterial/Kunststoff/ sonst. Abfall	1940 kg	energ. Verwertung, Deponie
Kühlmittel (Glykol)	500 kg	stoffl. Verwertung
Eisenschrott	14340 kg	stoffl. Verwertung
Graphit	1940 kg	energ. Verwertung
Katalysator für Erdgasreformer	180 kg	stoffl. Verwertung
Katalysator für Hochtemperaturshift	80 kg	stoffl. Verwertung
Katalysator für Niedertemperaturshift	400 kg	stoffl. Verwertung
Preoxidizer + Entschwefelungs-Katalysatoren	460 kg	stoffl. Verwertung
Reformer-Isolierung	660 kg	Deponie
Kondensatoren	40 kg	stoffl./energ. Verwertung
Kabelschrott	250 kg	stoffl. Verwertung
Mischkupfer	277 kg	stoffl. Verwertung
Kupfer aus Trafospulen	1329 kg	stoffl. Verwertung
Platinhaltiges Material	210 kg	stoffl. Verwertung
Elektronikschrott	390 kg	stoffl./energ. Verwertung
VA/Eisen Verbund	1380 kg	stoffl. Verwertung
VA-Stahl	701 kg	stoffl. Verwertung
^a Gesamtgewicht	25077 kg	

Tabelle 11: Fraktionen für das Recycling einer 200 kW_{el} PAFC der Firma ONSI Typ PC 25A (Wismann, 1999).

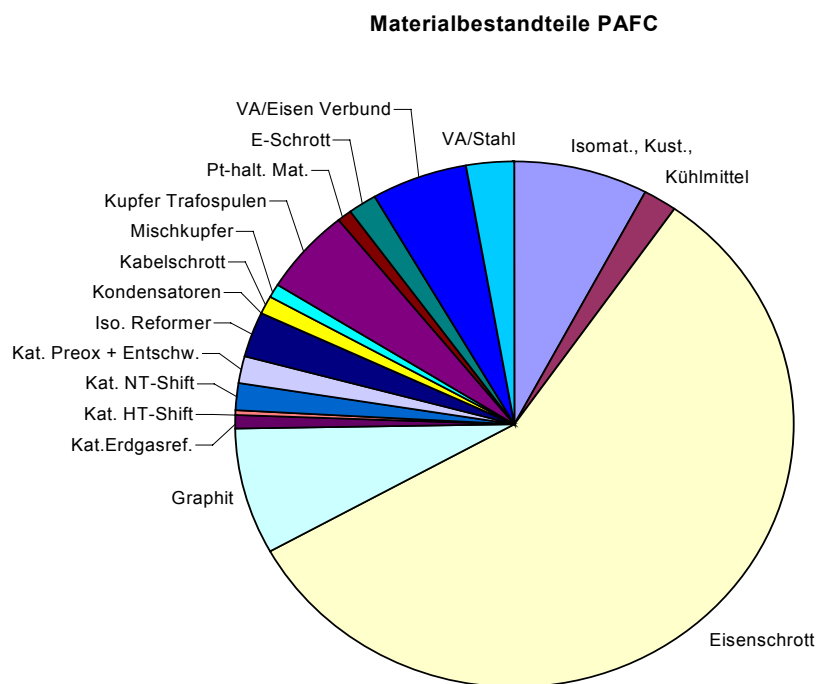


Abb 31: Mengenanteile der Bestandteile einer 200 kW_{el} PAFC (Wismann, 1999)

Zerlegung von PAFC-Anlagen in der Nickelhütte Aue

In der Nickelhütte Aue GmbH werden unter anderem komplette PAFC-Anlagen wiederverwertet: Zinkhaltiger Katalysator aus PAFC-Brennstoffzellen mit Spuren von Platin, Rhodium und Rhutenium wird im Schmelzofen eingesetzt. Die Edelmetalle sammeln sich beim Erstarren in einem Nickelstein und werden separat gewonnen. Die Platin enthaltenden Komponenten des PAFC-Stacks (Anode/Matrix/Kathode)

werden im Herdflamмоfen abgeröstet und in der Scheideanstalt der Firma Saxonia Freiberg weiter behandelt.

Kupfer- und nickelhaltige Katalysatoren aus der Gasaufbereitung werden im Drehrohröfen abgeröstet, ein zinkhaltiger Katalysator wird im Schmelzofen eingesetzt. Die beim Zerlegen der Brennstoffzelle anfallenden Schrotte behandelt die Nickelhütte folgendermaßen: Cu-Raff läuft im Betriebsteil Legierungsschmelzen zur Herstellung von Bronzen, Messing u.ä. vor. Elektronikschrott, VA- und Stahlschrott erfahren eine gesonderte Verwertung bzw. werden an Händler verkauft.

Die Nickelhütte Aue GmbH betreibt als Entsorgungsfachbetrieb vor allem Abfall- und Reststoffverwertung. Dies geschieht mittels Schmelzbetrieb, Nassmetallurgie, Ätzlösungsrecycling, Metallhandel, Transformatorenzerlegung und Legierungsschmelzen zur Herstellung von NE-Metall-Chemikalien, -Konzentraten, -Legierungen und – Vorprodukten auf der überwiegenden Basis von Nickel, Kobalt und Kupfer, aber auch Edelmetallen(Nickelhütte Aue GmbH, 2006).

3.5.4 Recycling von SOFC

Bei diesen keramischen Membran-Elektroden-Einheiten sind in Cermet (Keramik und Metall) gebundene seltene Erden und andere wertvolle Metalle enthalten, wie Nickel und Lithium bei MCFC oder Lanthan, Yttrium- und Zirkonoxid, Kobalt und Nickel bei SOFC.

Eine Verwertung sollte auf die enthaltenen seltenen Metalle gerichtet sein. Dazu können bewährte Verfahren der Gewinnung aus primären Mineralien eingesetzt werden, die folgend skizziert werden (Gmelin, 1958; Hollemann-Wiberg, 1985). Zirkonium wird zur Reindarstellung ausgehend von ZrO_2 durch Chlorierung in Gegenwart eines Reduktionsmittels (C, CO) in flüchtiges $ZrCl_4$ überführt. Enthaltenes Yttrium bleibt bei den angewendeten Temperaturen um 500° C im festen Rückstand. Für die Elemente in den Katalysatoren ist dies mit Einschränkungen ebenfalls zu erwarten. Insbesondere für Eisen ist mit einer gewissen Flüchtigkeit eventuell gebildeter Chloride zu rechnen. $ZrCl_4$ wird deshalb destillativ gereinigt.

Strontium wird primär aus den häufigsten Mineralien Coelestin (Sulfat) und Strontianit (Carbonat) gewonnen. Zum Aufschluss des schwerlöslichen Sulfats wird mit Kohlenstoff bei 1200 °C reduziert. Das Produkt wird nach Laugen mit Säure nasschemisch gereinigt.

Seltene Erden treten natürlich überwiegend als Silikate auf. Sie werden durch Aufschluss mit konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Die Trennung der Lanthanide untereinander erfolgt mit Ionenaustauschern.

Die Membran-Elektronen-Einheit einer SOFC wird durch Sintern hergestellt. Hierdurch tritt ein für die Auftrennung von Yttrium und Zirkonoxid hoher Energieaufwand auf. Des Weiteren sind die rezyklierten Keramiken niederwertig, sodass zurzeit nur ein minimaler finanzieller Anreiz der Wiederaufbereitung gegeben ist. Dennoch kann

durch den Reservenverbrauchsindex und den daraus resultierenden begrenzten Vorräten von Lanthan, Yttrium, Kobalt sowie Nickel ein in Zukunft finanzieller Anreiz des Recyclings erwartet werden (Krewitt, 2004)

Sofern in Zukunft größere Mengen der Materialien anfallen, wird die Wirtschaftlichkeit der Gewinnung der einzelnen Elemente untersucht werden müssen. Die chemischen Ausgangsbedingungen für eine weitestgehende Rückgewinnung der seltenen Elemente sind aufgrund der eleganten und bei relativ milden Bedingungen ablaufenden Abtrennung von Zirkon günstig. Für die anderen, potentiell schwerlöslichen, Bestandteile kann die Chlorierung zugleich als Aufschluss fungieren, so dass sie für nachfolgende Trennoperation kostengünstig in Lösung gebracht werden können.

Von chemischen Prozess gesehen ist es wünschenswert, vorgeschaltete mechanische Trennverfahren so zu gestalten, dass die keramischen Massen so wenig wie möglich mit Fremdstoffen verunreinigt gewonnen werden. Vor allem Metallteile und Metallabrieb durch die abrasiven Materialien würden, in größerem Umfang enthalten, die chemische Trennung erschweren und verteuern.

3.5.5 Edelmetallrecycling

Die vorgestellten Brennstoffzellensysteme enthalten, wie in Tabelle 3.3.6 zusammengestellt, Edelmetallkomponenten. Das Edelmetallrecycling ist in wirtschaftlicher Hinsicht besonders interessant: In diesem Bereich sind die Rohstoffpreise in den letzten Monaten stark gestiegen: Im Juli 2006 lag der Preis für Platin bei ca. 30 €/g, bei Gold bei ca. 16 €/g, bei Palladium bei ca. 8 €/g und der von Rhodium bei über 110 €/g.

Die Rückgewinnung der Edelmetalle erfolgt nach unterschiedlichen Verfahren, die nachfolgend kurz vorgestellt werden.

a) Kupfer- oder Nickelhütten

Die Rückgewinnung von Platin und Platingruppenmetallen (PGM) sowie Gold und Silber erfolgt zum Teil in modernen Kupferhütten: Der Schrott wird meist bei der Rohkupfererzeugung im Konverter zugesetzt und aufgeschmolzen, wobei die organischen Bestandteile verbrennen. Dies erfordert eine aufwendige Abgasreinigung. Bei der nachfolgenden Raffination des Rohkupfers im Anodenschachtofen verbleiben die Edelmetalle im Anodenschlamm. Die weitere Aufarbeitung der Schlämme erfolgt in Edelmetallscheideanstalten.

b) Schmelzextraktionsverfahren in Elektroöfen

Ein weiteres Verfahren der großtechnischen Wiedergewinnung von PGM ist das thermometallurgische Schmelzextraktionsverfahren (Reddy, 1987), das auf der Abtrennung der Wertmetalle mit einem Sammlermetall basiert. Das Recyclinggut wird unter Zugabe von Metalloxid, einem Reduktionsmittel und Schlackebildnern in einem elektrischen Widerstandsofen geschmolzen. Das Sammlermetall bildet sich dabei in situ als fein verteilte Tröpfchen. Sie legieren mit den PGM und trennen sich aufgrund

ihrer Dichte von der Schlacke. Das Verfahren ist energieintensiv und mit 10 - 20 % des rückgewonnenen Metallwerts relativ teuer (Hagelücken, 2001). Das Sammlermetall wird anschließend nasschemisch mit Hilfe von Salzsäure oder Königswasser aufbereitet und der Großteil der Edelmetalle dabei wiedergewonnen. Die Ofenschlacke kann an Kupferhütten als Zuschlagstoff abgegeben werden, um dort die darin enthaltenen Reste von Kupfer und Edelmetallen zu vergüten (Hagelücken, 2001)

c) Elektrochemische Verfahren

Bei der Gewinnung der Edelmetalle in den Scheideanstalten kommt den elektrochemischen Verfahren besondere Bedeutung zu. Sie bilden meist die letzte Raffinationsstufe, nachdem in den vorgehenden Prozessen die metallische Phase abgetrennt wurde. Es handelt sich um Standardverfahren der wässrigen Raffinationselektrolyse. Edelmetalle sammeln sich dabei im Anodenschlamm, der dann wiederum elektrolytisch oder hydrometallurgisch verarbeitet wird (Angerer).

d) Hydrometallurgische Verfahren

Bevor organische Edelmetallrückstände in das oben erwähnte Schmelzetraktionsverfahren eingehen können, werden sie verascht. Bestehende Anlagen ohne spezielle Abgasreinigung dürfen dafür nicht genutzt werden, da der Schwefel- und Fluor-Gehalt der organischen Edelmetallrückstände sich als kritisch erweist. Bei der Anwendung hydrometallurgischer Verfahren kann das Problem umgangen werden. Hierbei werden einzelne Bestandteile wie Platin oder Palladium mit Königswasser ausgelaugt. Laugentests haben jedoch eine relativ geringe Edelmetall-Ausbeute ergeben. Außerdem bleibt als Problem häufig die Beladung der Rückstände.

e) Cyanidfreie Goldrückgewinnung

Im Fraunhofer Institut für Zuverlässigkeit und Mikrointegration wurde ein entsprechendes Verfahren zur hydrometallurgischen Goldrückgewinnung entwickelt. Das cyanidfreie Bad ist ungiftig und biologisch abbaubar.

3.5.6 FE-Recycling

Da die Stahlproduktion weltweit boomt und zudem der Anteil der Elektrostahlwerke gestiegen ist, können die Stahlwerke ihren Bedarf an Eisenschrott derzeit kaum decken. Entsprechend sind die Schrottpreise gestiegen: Der Eisenschrottpreis hat sich seit 2003 verdoppelt und liegt, je nach Sorte bei ca. 210,- - 270,- € pro Tonne. Für Edelstahlschrott liegt sogar bei über 1200 € pro Tonne (Stand August 2006).

Stahlschrott wird in Stahlwerken eingesetzt. Bei herkömmlichen Stahlwerken dient er zur Abkühlung des Schmelzprozesses. Elektrostahlwerke können komplett mit Schrott betrieben werden. Für den Einsatz im Stahlwerk muss eine ungefähre Analyse des Schrottes vorhanden sein: Bestimmte Elemente wie Kupfer oder Zinn sollen nicht in den Hochofen gelangen. Unlegierte Stahlsorten müssen frei sein von Chrom, Nickel und Molybdän. Schwefel und Phosphor mindern die Qualität der Stähle. Als

Edelstähle bezeichnet man die legierten oder unlegierten Sorten, deren Schwefel- oder Phosphorgehalt 0,035 % nicht übersteigt.

Diese Merkmale sind in der Gemeinsamen Europäischen Schrottsortenliste festgelegt, durch die seit 1995 die Stahlsorten klassifiziert werden:

Europäische Schrottsortenliste

Kategorien	Sorten	Angestrebte Analysenwerte (Reststoffe) in %				
		Cu	Sn	Cr,Ni,Mo	S	P
Altschrott	E 3	$\leq 0,250$	$\leq 0,010$	$\Sigma \leq 0,250$		
	E 1	$\leq 0,400$	$\leq 0,020$	$\Sigma \leq 0,300$		
Neuschrott mit niedrigem Gehalt an Begleitelementen (Reststoffe), frei von Beschichtungen	E2	$\Sigma \leq 0,300$				$\leq$
	E8	$\Sigma \leq 0,300$				
	E6	$\Sigma \leq 0,300$				
Shredderschrott	E 40	$< 0,250$	$< 0,020$			
Stahlspäne	E 5H	Eine vorherige chemische Analyse kann gefordert werden				
	E 5M	$\leq 0,400$	$\leq 0,030$	$\Sigma \leq 1,0$	$\leq 0,100$	
Leicht legierter Schrott	EHRB	$\leq 0,450$	$\leq 0,030$	$\Sigma \leq 0,350$		
Schrott mit hohem Reststoffanteil	EHRM	$\leq 0,400$	$\leq 0,030$	$\Sigma \leq 1,0$		
Geschredderter Schrott aus Müllverbrennung	E46	$\leq 0,500$	$\leq 0,070$			

Tabelle 12: Europäische Schrottsortenliste

Bei den Brennstoffzellensystemen kann Eisenschrott, Stahl und Edelstahl in folgenden Aggregaten enthalten sein:

Entschwefelung	Katalysator: Eisen-III-oxid
Brenngasaufbereitung	partielle Reformierung: Edelstahlgehäuse; Hochtemperatur-Shiftstufe: Edelstahlgehäuse, als Katalysator: Eisen-Chrom-Oxidgemisch, Eisenoxid; Niedertemperatur-Shiftstufe: Edelstahlgehäuse; Selektive CO-Oxidation: Edelstahlgehäuse; Selektive Methanisierung: Edelstahlgehäuse, als Katalysator Eisen;
Gaslagerung	Druckflaschen: Edelstähle, hochlegierte Stähle
Gastransport	Gasdruckleitungen: Edelstahl
Brennstoffzellenstacks	Endplatten: Edelstahl; Stromabnehmer: Stahl; SOFC-Bipolarplatten: hochwarmfester Edelstahl; PAFC-Kühlschlangen: Edelstahl.

Tabelle 13: Eisenschrott, Stahl und Edelstahl in Brennstoffzellensystemen

Darüber hinaus sind Eisenschrott, Stähle und Edelstähle in vielen weiteren Brennstoffzellenmodulen enthalten, die zur Gas- und Luftversorgung und zur Kühlung dienen, wie z.B. in Verdichtern, Gebläsen, Pumpen, Druckreglern und Wärmetauschern, in der gesamten Leistungselektronik, Systemregelungen/-steuerungen und in Gehäusen und Verbindungselementen.

Bei der oben genannten Entsorgung einer 200 kW PAFC-Anlage machte die Eisenschrott-Fraktion über 57 % der Gesamtmasse aus, und mit dem Verbund VA/Eisen und VA/Stahl kamen weitere 8 % Massenanteile hinzu. Diese Zahlen zeigen auf, dass bei der Entsorgung von Brennstoffzellensystemen die FE-Fraktion einen hohen Anteil ausmacht der in die Kreislaufwirtschaft zurückfließen sollte.

3.5.7 NE-Metalle

Auch bei den Nichteisenmetallen sind die Rohstoffpreise in den letzten Jahren – teils mit sehr starken Schwankungen – angestiegen. Der Kupferpreis liegt derzeit um die 7.000 \$/t, der Zinkpreis um die 3.000 \$/t. Nickel bringt 25 – 30 \$/kg, Kobalt sogar über 30 \$/kg (Stand Sept. 06).

Für Kupfer gilt, wie unter 3.5.5 Edelmetallrecycling beschrieben, der Schrott wird in den Sekundärkupferhütten meist bei der Rohkupfererzeugung im Konverter zuge-
setzt und bei 1150 – 1250 °C aufgeschmolzen. Weil dabei die organischen Bestand-
teile verbrennen, ist eine aufwendige Abgasreinigung erforderlich. Das Rohkupfer hat
einen Kupfergehalt von ca. 95,5 %.

Bei der nachfolgenden Raffination werden im Anodenschachtofen einige Elemente
aus dem Rohkupfer entfernt. Die Kupferschmelze wird zu Anoden mit einem Kupfer-
gehalt von 98 – 99 % vergossen. In einer zweiten Raffinationsstufe durch Elektrolyse
wird ein Reinkupfer mit 99,5 – 99,99 % Kupfergehalt erzeugt (Angerer).

Aus ökologischer Sicht ist die Erzeugung von Sekundärkupfer weitaus ressourcen-
schonender als die Erzeugung von Primärkupfer, da die besonders energie- und
stoffstromintensiven Prozesse zum großen Teil beim Erzabbau und der Konzentrat-
gewinnung liegen. Für eine Tonne Sekundärkupfer werden im Durchschnitt in
Deutschland 30,7 MJ Energie und ein Materialfluss von 2,12 t veranschlagt, für 1
Tonne Primärkupfer hingegen 59,0 GJ und 84,1 t! (BMBF-Projekt, 2000).

Sekundärkupfer wird z.B. erzeugt bei

- der Norddeutschen Affinerie AG (NA) in Hamburg, die zu den größten Kupferlohn-
hütten der Welt zählt. Hier wird ein Drittel des produzierten Elektrolytkupfers aus
Altmetallen und Schrott produziert.
- der Duisburger Kupferhütte. (DK Recycling)
- den Hüttenwerken Kayser AG in Lünen.

In all diesen Betrieben werden außer Kupfer auch andere NE-Metalle und Edelmetal-
le erzeugt.

Kupfer, Nickel, Zink, Chrom, Kobalt oder Zirkonium können in folgenden Aggregaten enthalten sein:

Entschwefelung:	Zinkoxid, Nickel
Brenngasaufbereitung:	Dampfreformierung: Kupfer, Zinkoxid; partiellen Reformierung: Nickel; autothermen Reformierung: Nickel; Niedertherperatur-Shiftstufe: Kupfer- und Zinkoxid; selektive Methanisierung: Nickel, Kobalt, Molybdän
Brennstoffzellenstacks	MCFC-Anoden: Nickel-Chrom-Legierung; MCFC-Kathoden: Nickeloxid; AFC-Kathoden: Nickeloxid; SOFC-Elektrolyt: Zirkoniumoxid; Kühlleitungen von Hochtemperaturzellen-Stacks: Kupfer

Tabelle 14: NE-Metalle in Brennstoffzellensystemen

Darüber hinaus sind NE-Metalle, vor allem Kupfer, in weiteren Brennstoffzellenaggregaten enthalten, wie z.B. in Rohrleitungen, Motoren, Wechselrichtern, und Transformatoren.

Die Wiedergewinnung von NE-Schwermetallen wie Kupfer, Nickel und Zink erfolgt nach der manuellen Demontage und Sortierung über eingespielte Wege wie in der Elektronikschrottverwertung.

3.5.8 Aluminiumrecycling

Bestimmten Brennstoffzellen-Aggregate können statt Edelstahl auch Aluminium enthalten. So sind beispielsweise manche Endplatten der Stacks aus einer Aluminiumlegierung gefertigt, ebenso manche Druckflaschen. Aluminiumoxid kann auch in der Brenngasaufbereitung bei der Dampfreformierung als Katalysator eingesetzt sein.

Aluminium ist unendlich oft recycelbar. Das Sekundäraluminium ist dem Primäraluminium völlig gleichwertig. Bei der Erzeugung von Sekundäraluminium wird etwa 95 % der zur Primäraluminiumerzeugung erforderlichen Energie eingespart, außerdem fallen erheblich weniger Abfälle, Restprodukte und Emissionen an.

Aluminiumschrott kann je nach Mischung und Zusammensetzung des Schrotts umgeschmolzen oder raffiniert werden; diese Verfahrensschritte erfolgen in Spezialunternehmen. Das Umschmelzen kann in verschiedenen Arten von Öfen durchgeführt werden. Für Schrotte mit einem hohen Verunreinigungsgrad oder für Schaum und

Krätze stellen Drehtrommelöfen noch immer die wirkungsvollste Lösung dar. In diesen Öfen wird das Material unter einer Salzdecke geschmolzen. Für das Umschmelzen von lackiertem Schrott wird das sogenannte Zweikammerverfahren eingesetzt. In der ersten Kammer wird der Lack abgeschwemmt, erst dann gelangt der Schrott in den Schmelzofen. Moderne Öfen sind mit Hochleistungs-Nachbrennern und Filtrationssystemen ausgerüstet. Je nach Qualität der Schmelze muss allenfalls ein zusätzlicher Schritt, die Raffination, durchgeführt werden (<http://www.alu.ch/Recycling>). Dabei wird die Schmelze gereinigt und durch die Zufügung von Legierungselementen oder durch die Beseitigung von Verunreinigungen die gewünschte Qualität erreicht. Das geschmolzene Sekundäraluminium wird in Masseln oder Barren gegossen, die dann in der Produktion weiterverarbeitet werden können.

Der Aluminiumpreis 2006 liegt in der Größenordnung zwischen 2.000 und 3.000 \$/t.

3.5.9 Graphitrecycling

Graphit kann vor allem in den Bipolarplatten der Stacks enthalten sein (bei DMFC und PAFC, bei PEMFC ein Komposit aus Grafit und Duro- oder Thermoplasten). In den Elektroden von PEMFC und DMFC kommt Grafitpapier mit PTFE als Träger für die Edelmetallkatalysatoren zum Einsatz.

Graphit ist eine kristalline Form von Kohlenstoff, die beständig gegen hohe Temperaturen und elektrisch leitend ist. Reiner Graphit ist toxikologisch unschädlich und reagiert in der Umwelt nicht mit anderen Stoffen. Der als Abfall anfallende Graphit ist allerdings meist verunreinigt (z.B. mit organischen Stoffen oder Metallen). In der Regel wird er als überwachungspflichtiger Abfall deklariert.

Ein Recycling mit Sortierung nach den enthaltenen Verunreinigungen wird bisher nicht gewerblich betrieben, weil es im Verhältnis zu den niedrigen Graphit-Preisen nicht wirtschaftlich ist. Deswegen wurden Graphit-Produkte größtenteils deponiert. Recycling von unsortiertem Graphit ist bisher dann wirtschaftlich günstig, wenn die enthaltenen Verunreinigungen nicht stören und wenn größere Chargen anfallen.

So bezieht die Firma „Graphit Verwertung Richard Anton KG“ in Mannheim Graphit von Elektrodenherstellern. Der Graphit wird gemahlen und gesiebt, so dass er als Legierungszusatz in Gießereien und in der Stahlindustrie, oder für Bremsbeläge verwendet werden kann (Graphit Verwertung Richard Anton KG).

Auch bei unvernetzt vorliegenden bipolaren Platten kann von einer stofflichen Verwertung ausgegangen werden. Bei schon vernetzten Grafit-Komposit Platten ist am ehesten der enthaltene Kohlenstoff thermisch zu nutzen. Bei der Verwendung eines Duroplasten kommt eine Wiederverwertung der bipolaren Platten nicht mehr in Frage. Bei der Verwendung eines Thermoplasten können ohne größeren Aufwand die bipolaren Platten zwischen 5 und 7 mal wieder verwertet werden. Hierzu werden die Platten zerkleinert, aufgeschmolzen und dem Produktionsfluss zugeführt.

Da die Herstellung von Graphit sehr energieintensiv ist, beschäftigen sich verschiedene Forschungseinrichtungen mit dem Recycling von Graphit. So hat z.B. die „UVR-FIA GmbH“ aus Freiberg, die verfahrenstechnische Forschung- und Entwicklung betreibt, Untersuchungen zur Zerkleinerung und Sortierung von Graphit-Produkten und zu den Einsatzzwecken von unsortiertem recycelten Graphit durchgeführt (Tolke, 2002). Das Forschungspersonal des ehemaligen US Bureau of Mines hat die technische Machbarkeit der Wiederaufarbeitung von qualitativ hochwertigem Lamellengraphit demonstriert (<http://www.minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/graphite/310300>).

Um für PEMFC, DMFC oder PAFC möglichst kostengünstig Bipolarplatten herzustellen, geht man neuerdings dazu über, diese aus einem mit Graphit leitfähig eingestelltem Polypropylen zu produzieren. Auch dieser thermoplastische Materialmix ermöglicht prinzipiell ein vollständiges stoffliches Recycling (Tolke, 2002).

3.5.10 Aktivkohle

In der Entschwefelung eines Brennstoffzellensystems kann Aktivkohle als Filter für Schwefelwasserstoffe, Mercaptane und Kohlenwasserstoffe enthalten sein. Entsprechend ihrer Beladung wird die gesättigte Aktivkohle in Spezialfirmen wiederaufbereitet. Nur wenn dies wirtschaftlich nicht durchführbar ist, wird sie entsorgt (i.d.R. verbrannt).

Es gibt verschiedene industrielle Aufbereitungsverfahren: Wurden flüchtige Substanzen adsorbiert, geschieht die Aufbereitung meist durch Dampf. Aufwendiger ist die Entfernung der adsorbierten Substanzen durch Pyrolyse. Dabei werden die adsorbierten Stoffe unter Ausschluss von Sauerstoff bei hohen Temperaturen zu Pyrolyseölen, -koksen oder -gasen abgespalten. Eine weitere Methode ist die chemische Reinigung der Aktivkohle bei ca. 100 °C durch ein Lösungsmittel.

Nach der Regenerierung kann die Aktivkohle wieder eingesetzt werden.

3.5.11 Metall-Fraktionen

Die größte Fraktion aus dem E-Schrott bilden die FE-Metalle mit gesonderter Erfassung von Edelstählen (siehe Kapitel 3.5.5). Weitere Fraktionen bilden Kupfer und Aluminium (siehe Kapitel 3.5.7 und 3.5.8), Kunststoff und Glas.

3.5.12 Kunststoff-Recycling

Für das werkstoffliche Recycling von Kunststoffen ist eine der entscheidenden Voraussetzungen die Sortenreinheit und Schadstofffreiheit der zur Wiederverwertung anstehenden Materialströme. Wegen der begrenzten Verträglichkeit von

unterschiedlichen Kunststoffen untereinander führt eine Vermischung verschiedener Kunststoffe in der Regel zu einer deutlichen Eigenschaftsverschlechterung (Rohr).

Darüber hinaus sind Kunststoffe häufig mit umweltgefährdenden Additiven (chlorierten oder bromierten Verbindungen, die z.T. bei der Verarbeitung Dioxine und Furane bilden können, mit Schwermetallen wie Cadmium), Füllstoffen oder Verstärkungsfasern modifiziert. Das ElektroG verbietet allerdings ab Juli 06 die Verwendung von Cadmium und bestimmten Bromverbindungen in den meisten Geräten.

Voraussetzung für eine werkstoffliche Verwertung sortenreiner Kunststoffe, ist eine einwandfreie Identifizierung. Diese wird erschwert durch ähnliche Eigenschaften verschiedener Kunststoffe (z.B. Dichte) und die Vielzahl von Zusatzstoffen. Zur Zeit werden hauptsächlich Trennverfahren nach Dichteunterschieden praktiziert (Schwimm-Sink-Trennung, Hydrozyklon-Trennung und Trennzentrifuge). Es existieren auch Trennverfahren nach elektrostatischer Aufladung und nach Löslichkeit. All diese Verfahren machen aber nur dann Sinn, wenn nur sehr wenige verschiedene Kunststoffsorten mit klaren und unterschiedlichen Eigenschaften getrennt werden sollen.

Bei den Kunststoffen aus dem Elektronikschrott ist dies nicht der Fall. Darum kommt hier am ehesten eine Sortierung durch Kunststofferkennung in Frage. Technische Bedeutung haben röntgenographische Verfahren und vor allem die Infrarotspektroskopie (Willenberg). Es existiert aber noch keine industrielle Anwendung dieser Verfahren im E-Schrott-Bereich, so dass die Kunststoff-Mischfraktion größtenteils thermisch verwertet wird.

Werkstoffliches Recycling erfolgt am ehesten bei Gehäuseteilen aus ABS und Polyamid. Da bei organischen Werkstoffen wie Kunststoff bei jedem Verwertungsschritt ein Teil der Materialeigenschaften verloren geht, muss dem Recyclingkreislauf kontinuierlich Neuware zugeführt werden, um eine definierte hohe Qualität des Rezyklates zu erreichen (Willenberg). Es ist eine Frage der Zeit, dass durch Verknappung und Preisanstieg der Rohstoffe die werkstoffliche Verwertung von Kunststoffen zunehmend wirtschaftlich betrieben werden kann.

3.5.13 Batterien- und Akkumulatoren-Recycling

Batterien und Akkumulatoren unterliegen der Batterieverordnung (Verordnung über die Rücknahme und Entsorgung gebrauchter Batterien und Akkumulatoren Batterieverordnung BattV). Hersteller und Vertreiber sind demnach für die fachgerechte Entsorgung bzw. Verwertung der Batterien verantwortlich. Es besteht die Verpflichtung, die gebrauchten Batterien in die Sammelstellen der Stiftung Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien (GRS) zurück zu bringen. GRS gewährleistet Herstellern und Importeuren eine einheitliche und flächendeckende Batterieentsorgung sowie die Dokumentation gegenüber den Kontrollbehörden.

Auf EU-Ebene ist die Novelle der EU-Batterierichtlinie seit einigen Jahren in Verhandlung. Nach Inkrafttreten muss sie in einer Frist von 24 Monaten in nationales

Recht umgesetzt werden, so dass zu diesem Zeitpunkt (ab 2008) Änderungen der Batterieverordnung erwarten werden können.

Die Verwertung der Batterien erfolgt in speziellen Anlagen. Dabei werden giftige Schwermetalle wie Cadmium und Quecksilber abdestilliert, und Stähle bzw. Legierungen für die Stahlindustrie erzeugt. Bleibatterien werden zu Bleilegierungen für die Batteriefertigung verhüttet.

3.5.14 Platinenschrott-Recycling

Platinenschrott muss gesondert erfasst werden, weil bei der Verbrennung krebserregende Stoffe freierwerden können.

Das Platinengrundmaterial selbst ist aus Hartpapier oder bei höheren Qualitäten aus Kunstharzen hergestellt. Vielfach sind die Platinenbasismaterialien mit Glasfasern verstärkt. Das Basismaterial ist meist mit einem Brandschutz versehen, der im Brandfall wirksam werden, und zur Selbstverlöschung führen soll. Der Brandschutz wurde bisher vorwiegend durch bromierte organische Verbindungen, wie z.B. Pentabromdiphenylether, erreicht. Diese Brandschutzmittel stehen jedoch unter dem Verdacht, karzinogen zu sein. Bei der Verbrennung von Platinen mit diesen halogenierten Brandschutzmitteln besteht die Gefahr der Bildung von polychlorierten und polybromierten Dibenzodioxinen und Dibenzofuranen (Schmidt).

Die genannten Brandschutzmittel dürfen für die Herstellung in Deutschland nicht mehr verwendet werden, können aber in Produkten aus dem Ausland enthalten sein.

Aus dem Platinenschrott werden Metalle wie Kupfer, Aluminium, Gold und Edelmetalle zurückgewonnen.

Die Verarbeitung des Platinenschrotts erfolgt in mehreren Stufen. Zunächst werden die Platinen einer mechanischen Vorbehandlung unterzogen und anschließend mit mechanischen, thermischen oder chemischen Verfahren die Metalle abgetrennt. Aus dem erhaltenen Metallgemisch werden metallurgisch die reinen Sekundärmetalle als Handelsprodukt zurückgewonnen. Die mechanische Vorbehandlung dient der Vergrößerung der spezifischen Oberfläche der Materialien und der Lockerung von Materialverbänden (Angerer).

Bei der anfängliche Zerkleinerung in Shreddern oder Hammermühlen, Schneidmühlen oder Granulatoren muss sichergestellt sein, dass das Material nicht zu heiß wird und schmilzt. Über Siebe, Sichter, Zyklone, nasse und magnetische bzw. elektrostatische Trennverfahren wird das Gut in seine Bestandteile zerlegt.

3.5.15 Flüssigkristallanzeigen-Recycling

Die Beurteilung von Behandlungsverfahren für Flüssigkristallanzeigen (Liquid Crystal Display, LCD) muss unter Berücksichtigung dessen erfolgen, dass hierin quecksilberhaltige Leuchtstoffröhren als Hintergrundbeleuchtung enthalten sein können. Werden diese nicht getrennt erfasst, wird nur die thermische Entsorgung oder die Untertagedeponierung als quecksilberhaltiger Abfall als Behandlungsoptionen gesehen (Gabriel).

Werden diese Leuchtstoffröhren demontiert, ist für die Behandlung der LCDModule deren Aufbau als Mehrschichtverbund von Glas (rund 80 %), Kunststofffolien und Metallschichten sowie Kunststoffgehäusen und Leiterplatten zu berücksichtigen. Die Flüssigkristalle selbst stellen hierin einen Anteil von 0,1 % dar (Gabriel).

Unter dem Oberbegriff Flüssigkristalle firmieren über 50.000 verschiedene Substanzen. Verschiedene Untersuchungen zur Toxizität einiger dieser Substanzen kommen zu unterschiedlichen Resultaten.

Eine Abtrennung des Glases von den anderen Komponenten erscheint nur nach einer Vorbehandlung wie dem vakuumthermischen Verfahren als möglich. Bei diesem Verfahren werden die Flüssigkristalle unter vakuumthermischen Bedingungen abgeschieden und anschließend katalytisch umgesetzt. Das gereinigte Glas könnte anschließend einer Verwertung zugeführt werden. Diesem abfallwirtschaftlich positiv einzustufenden Verfahren stehen jedoch die vergleichsweise hohen Kosten gegenüber. Jede thermische Behandlung (z.B. thermische Behandlung mit Abfällen, Schmelzen) muss unter Berücksichtigung des Mehrschichtaufbaus und der möglichen Reaktionsprodukte der enthaltenen Komponenten in Anlagen mit entsprechender Rauchgasreinigung erfolgen (Gabriel). Dies ist z.B. in Kupferhütten möglich.

Das Berliner Recyclingunternehmen Vicor GmbH bietet ein Recyclingverfahren an, in dem nach mechanischer Zerkleinerung die Flüssigkristalle durch Unterdruck entfernt und anschließend über einen Katalysator bei 400 – 500 °C im geschlossenen System zerstört werden.

In Japan laufen Versuche der LCD-Verwertung im Rahmen der Zinkrecyclingtechnologie und bei der Asche- und Schlackeverglasung.

3.5.16 Elektrolytkondensatoren-Recycling

Elektrolytkondensatoren werden getrennt erfasst und entsorgt, weil alte oder ausländische Exponate polychlorierte Biphenyle (PCB) enthalten können. PCB sind hoch giftig und dürfen nach Internationalem Datensicherheitsblatt aufgrund ihrer Persistenz unter keinen Umständen in die Umwelt freigesetzt werden (Halbwertszeiten zwischen 10 und 100 Jahre). Da es kein wirtschaftliches Verfahren gibt, zwischen PCB-haltigen und nicht PCB-haltigen Kondensatoren zu unterscheiden, wird eine Mischfraktion aller Elektrolytkondensatoren ab einer Größe (Durchmesser oder

Kantenlänge) > 25 mm als gefährlicher Abfall eingestuft. (Behandlungsgrundsätze für Elektroaltgeräte im Bundesabfallwirtschaftsplan, 1968).

Die Entsorgung dieser Mischfraktion erfolgt nach der PCB/PCT-Abfallverordnung (Verordnung über die Entsorgung polychlorierter Biphenyle, polychlorierter Terphenyle und halogener Monomethyldiphenylmethane, PCBAAbfallV). Danach sind die entsprechenden Bauteile zu entfernen, getrennt zu halten und in zugelassenen Anlagen getrennt zu entsorgen (Zulassung nach § 4 des BImSchG oder § 31 Abs. 2 des Krw-/AbfG und Beseitigung nach festgelegten Verfahren D8, D9, D10, D12 oder D15 nach Anhang II A des Krw-/AbfG).

3.5.17 Kabel- und Trafo-Recycling

Kabel bestehen vor allem aus Kupfer und Kunststoff (z.B. PVC). Nach optischer Sichtung werden sie zerkleinert (z.B. in Schneidmühlen) und mittels Windsichtung und Lufttrenngerät in Metall und Kunststoff getrennt (Kettler). In Trafos ist ein hoher Kupferanteil und Eisen enthalten. Diese Fraktionen sind entsprechend den bereits vorgestellten Methoden zu entsorgen.

3.5.18 Flüssige Chemikalien

Altöle können in Kompressoren von großen stationären Brennstoffzellenanlagen enthalten sein.

Altöle sind Öle, die als Abfall anfallen, und die ganz oder teilweise aus Mineralöl, synthetischem oder biogenem Öl bestehen. Sie unterliegen als gefährlicher Abfall der behördlichen Überwachung. Es sind Abfallschlüssel zugeteilt, und es besteht Nachweis- und Dokumentationspflicht. Das Kreislaufwirtschafts- und Abfall-Gesetz legt die Produktverantwortung der Erzeuger fest, die in der Altölverordnung (AltölV) konkretisiert ist:

Die stoffliche und energetische Verwertung hat Vorrang vor der Beseitigung. Bei der stofflichen Verwertung werden durch Raffinationsverfahren und unter Abtrennung der Schadstoffe, Oxidationsprodukte und Zusätze wieder einsetzbare Basisöle erzeugt. Vorher müssen die Altöle beprobt werden, bevor entschieden wird, ob und wie sie stofflich oder energetisch verwertet oder beseitigt werden. Altöle dürfen pro Kilogramm nur bis zu 20 mg PCB bzw. bis zu 2 g Gesamthalogen enthalten, andernfalls müssen sie getrennt entsorgt werden. Es ist verboten, Altöle mit anderen Abfällen oder untereinander zu vermischen.

Wer Altöle gewerbsmäßig an ein Unternehmen der Altölsammlung abgibt, muss dazu eine Erklärung nach AltölV, Anlage 3 abgeben.

Ansonsten sind keine besonderen zu entsorgenden Flüssigkeiten enthalten: Kühlflüssigkeiten (PAFC, i.d.R. Wasser, ggf. mit Glykol) sind abgelassen, wenn die Aggregate ausgemustert werden. Die Phosphorsäure der PAFC-Stacks liegt nicht in

flüssiger Form vor, sondern die Stacks sind lediglich befeuchtet. Auch die Kalilauge (bzw. Natronlauge) von AFC-Stacks besteht nur aus wenigen Tröpfchen und kann nicht in einem Behälter gesammelt werden.

3.5.19 Quecksilber-Recycling

Das ElektroG verbietet ab Juli 06 die Verwendung von Quecksilber in den meisten Geräten. In älteren Wechselrichtern, die den in Brennstoffzellen gewonnenen Gleichstrom in Wechselstrom zur Netzeinspeisung wandeln, kann noch Quecksilber enthalten sein: Der Wechselstrom wird durch sich periodisch öffnende Kontakte erzeugt. Bei Turbowechselrichtern ist dieser Kontakt durch einen Quecksilberstrahl ersetzt, der sich Motorbetrieben in einer geschlossenen Kammer im Kreis dreht. Bei der Demontage ist darauf zu achten.

Früher wurden Wechselrichter größerer Leistung mit steuerbaren Quecksilberventilen realisiert. Es ist eher unwahrscheinlich, solche Quecksilberventile in Brennstoffzellen-Wechselrichtern zu finden, da seit längerer Zeit Thyristoren und Transistoren für diesen Zweck verwendet werden.

3.6 Weiterer Forschungsbedarf

Die Entwicklung der Brennstoffzellentechnologie wird wegen der prinzipiellen Eigenschaften von Brennstoffzellen hoher Wirkungsgrad, Schadstoffarmut, modularer Aufbau und sehr gute Eignung zur Kraft-Wärme-Kopplung- in einem weiten Leistungsbereich von wenigen Watt bis zu einigen hundert kW nach wie vor international mit hohem Aufwand vorangetrieben. Auf der einen Seite zeugen zahlreiche Allianzen von Gas- und Stromversorgern, Automobilherstellern und Mineralölkonzernen, etliche Kompetenznetzwerke, Informations- und Weiterbildungsinitiativen sowie Demoprojekte von großer Aufbruchstimmung, auf der anderen Seite zeichnet sich gemessen an den geradezu euphorischen Erwartungen an die Brennstoffzelle gegen Ende der neunziger Jahre heute eine realistischere Einschätzung hinsichtlich des zeitlichen Verlaufs der Markteinführung sowie der sich bietenden Marktperspektiven ab. Das wesentliche Hemmnis auf dem Weg zum Marktdurchbruch ist die noch fehlende technische Produktreife, die sich derzeit noch in zu großer Degradation und mangelnder Lebensdauer der Systeme sowie in zu hohen Investitionskosten äußert.

Die Verwirklichung emissionsarmer und effizienter Fahrzeugantriebe stand etliche Jahre im Zentrum der Entwicklungsarbeiten. Dabei wurden diese Arbeiten durch eine intensive Diskussion begleitet, welche Treibstoffe für die mobile Anwendung nachhaltig, praktikabel sowie wirtschaftlich und damit zukunftsfähig sind. So resultierte aus umfangreichen „well-to-wheel“-Analysen und Technologiestudien für einen zukünftigen Brennstoffzellenantrieb die Erkenntnis, dass langfristig Wasserstoff der aussichtsreichste Kraftstoff ist. Die Herstellung von Wasserstoff an Bord des Fahrzeuges durch Reformierung aus kohlenwasserstoffbasierten Treibstoffen wie Benzin oder Diesel ist jedoch technisch sehr aufwändig und der Wirkungsgradvorteil gegenüber dem klassischen Diesel-Verbrennungsmotor, wenn überhaupt vorhanden, eher marginal. Daher wird in Zukunft die direkte Betankung mit Wasserstoff vorgesehen. Für die Realisierung von brennstoffzellenbetriebenen PKW wird somit eine flächendeckende Infrastruktur von Wasserstofftankstellen erforderlich. Obwohl erste Schritte zur Realisierung dieser Infrastruktur bereits unternommen werden, führt diese Entscheidung in jedem Falle zu einer deutlich späteren Markteinführung als ursprünglich angenommen.

Weltweit wurden seit 1959 geschätzt ca. 620 - 650 Brennstoffzellensysteme für den mobilen Einsatz genutzt. Dabei wurden diese Systeme als Antrieb oder auch als APU in Autos, Rollern, Fahrrädern, Booten und U-Booten eingesetzt (Weltraumanwendungen sind nicht enthalten). Obwohl die ersten Flottentests von Honda, Toyota und DaimlerChrysler nun durchgeführt werden, sind die aktuellen Produktionszahlen noch sehr gering.

So haben die großen Automobilkonzerne (DaimlerChrysler, Ford, GM, Toyota) angekündigt, dass Millionen von Brennstoffzellenfahrzeugen erst nach dem Jahr 2020 zu erwarten sind und dass bis dahin eine Reihe von technischen, kommerziellen und rechtlichen Problemen gelöst werden müssen.

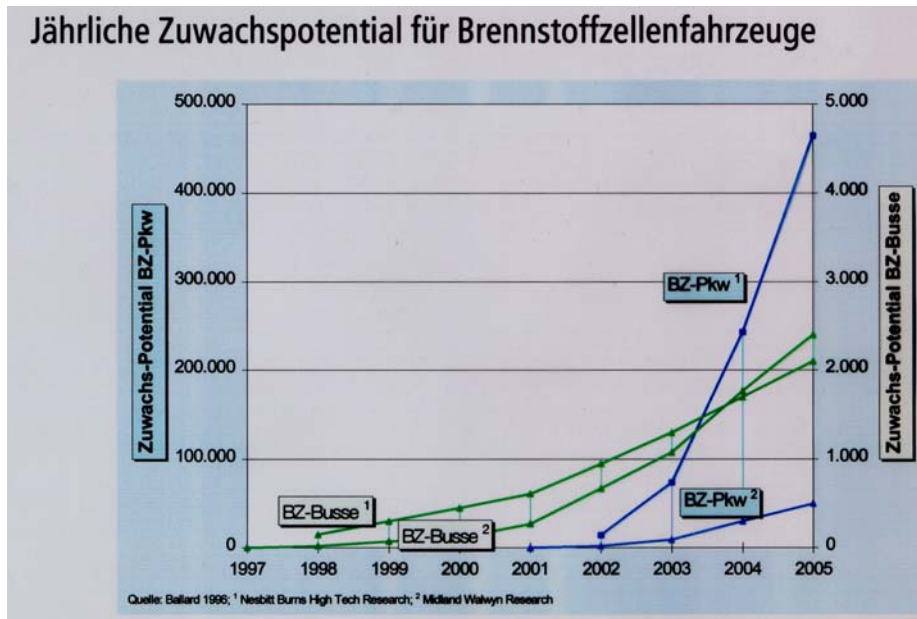


Abb. 32 Schätzung des jährlichen Zuwachspotentials für Brennstoffzellenfahrzeuge aus dem Jahr 1999 (Mannesmann Pilotentwicklung GmbH)

Damit verzögert sich auch die durch die Serienfertigung in der Automobilindustrie erhoffte Kostenreduktion der Brennstoffzellen, was wiederum auf alle anderen Anwendungsbereiche ausstrahlt.

Bei der Entwicklung stationärer Brennstoffzellensysteme werden weltweit ebenfalls erhebliche Anstrengungen unternommen. Als Hauptanwendungsgebiet wird hier die dezentrale Strom- und Wärmeerzeugung auf Erdgasbasis betrachtet. Bei den Anlagengrößen gibt es im Wesentlichen zwei Entwicklungsrichtungen, das Blockheizkraftwerk mit 200 – 300 kW_{el} zur Kraft-Wärme-Kopplung und das Kleinsystem mit einer elektrischen Leistung von 1 – 4,6 kW zur Versorgung von Wohnhäusern mit Strom und Wärme, bei dem der Übergang zur Serienfertigung ab Ende dieses Jahrzehnts erwartet wird. Dabei können die Energiewirtschaft und die Gerätehersteller auf eine etablierte Infrastruktur für die Brennstoffversorgung bauen. Die seit Jahren angekündigten großen Feldversuche aber sind immer wieder verschoben oder mit geringeren Stückzahlen als angekündigt durchgeführt worden und nach dem Eindruck in der Öffentlichkeit nicht so Erfolg versprechend verlaufen wie zunächst erwartet (Abb. 33).

Die Anzahl der 2005 installierten kleinen stationären Systeme (0,5 kW bis 10 kW) lag bei ca. 800 Einheiten. Die Gesamtzahl der weltweit installierten Anlagen lag 2005 bei über 3.000 Systemen.



Notebooks, Camcorder oder Mobiltelefone stellen Massenmärkte dar, in denen die Brennstoffzelle das Potenzial hat, die Laufzeiten der Geräte erheblich zu verlängern. Allerdings stellen diese Anwendungen auch extreme Anforderungen an die Verfügbarkeit einer Brennstoffinfrastruktur, an die Kompaktheit, Zuverlässigkeit und Sicherheit der Systeme. Andere mögliche Anwendungen für Brennstoffzellen im kleinen Leistungsbereich sind z.B. die unterbrechungsfreie Stromversorgung oder die portable Energieversorgung, wenn eine lange Betriebszeit elektronischer Geräte wichtig ist. Hier gibt es eine Reihe von Nischenanwendungen mit überschaubaren Stückzahlen, bei denen die Kosten der Brennstoffzellensysteme für die Stromversorgung eher eine untergeordnete Rolle spielen. Daher gelten diese Anwendungen nun als frühe Einstiegsmärkte, in denen die Brennstoffzelle im Verdrängungswettbewerb mit Batterien, Notstromaggregaten oder netzfernen Stromversorgungssystemen durchaus bestehen kann. Besonders attraktiv sind der Freizeitmarkt (Camping, Yachten) und die netzferne Stromversorgung von z.B. Telekommunikationssendern sowie Mess- und Signalanlagen.

Im Bereich der portablen Brennstoffzellen-Systeme ist ein deutlicher Anstieg an aktiven Firmen und gebauten Systemen zu verzeichnen. Im Jahr 2005 wurden ca. 3.000 Systeme hergestellt, die Gesamtzahl aller bisher produzierten Systeme wird auf 10.000 Einheiten geschätzt. In den USA liegt der Focus auf den militärischen Entwicklungen, in Japan auf der tragbaren Consumer-Elektronik. Europa hat nicht diese starken treibenden Kräfte, ist jedoch dennoch stark im Consumer-Bereich sowie bei der Stromversorgung.

Zwar zeichnet sich ab, welche Brennstoffzellentypen sich in den verschiedenen Anwendungsbereichen durchsetzen, doch es wird sich erst erweisen, welche Prototypen tatsächlich zur Serienfertigung gelangen, und wie diese Serienprodukte letztendlich beschaffen sein werden. Für die Zukunft bedeutet es, dass die im Rahmen des

Projekt erstellte Datenbank regelmäßig hinterfragt werden muss. Um die dafür notwendigen Informationen zu bekommen ist es unerlässlich die weitere Entwicklung im Bereich der Brennstoffzellentechnologie zu verfolgen. Mit zunehmenden Entwicklungsstand der Technologie auf der einen Seite und zunehmender Anwendung auf der Anderen ist davon auszugehen, dass in der Zukunft ebenfalls die Notwendigkeit besteht die gesetzlichen Anforderungen an die Entsorgung und Wiederverwertung der anfallenden Brennstoffzellenfraktionen zu prüfen und die bestehenden Wege zu optimieren.

3.7 Umsetzung der Forschungsergebnisse, Veröffentlichungen

Im Verlauf des Forschungsprojekts ist die Notwendigkeit Informationen über die Beschaffenheit und Recyclingfähigkeit von Brennstoffzellensystemen zu veröffentlichen immer deutlicher geworden. So lautete die wesentliche Fragestellung innerhalb der projektbegleitenden Ausschüsse: Wie sind Brennstoffzellen erkennbar, wie können die Typen unterschieden werden, welche Recyclingwege sind sinnvoll? Vor allem die Vertreter der Recyclingunternehmen forderten Hilfestellung für die Zukunft.

Für diesen Bedarf wurde das ‚Handbuch zur Verwertung von Brennstoffzellen‘ erstellt. Das Handbuch geht von der Alltagssituation in Recyclingbetrieben aus: Vollständig oder teilweise vorhandene Exponate mit oder ohne Typenschild befinden sich im Schrottaufkommen und müssen zunächst identifiziert werden. Nach dieser Bestimmung richten sich die weiteren Zerlege- oder Zerkleinerungsverfahren, um die entsprechenden Fraktionen zu erzeugen, zu lagern, und sie an die richtigen Stellen weiterzuleiten.

Mit Hilfe des Handbuchs können sich Recycling-Unternehmen mit geeigneter Verfahrenstechnik und problemangepasster Betriebsorganisation rechtzeitig auf die innovative Gerätetechnik einstellen, neue Dienstleistungssegmente abdecken und neue Wertstoffströme vermarkten.

Die aus der Projektarbeit gewachsene Dokumentation der qualitativen und quantitativen Wert- und Schadstoffpotenziale von Brennstoffzellen und der dazugehörigen Komponenten musste sich entsprechend dem Entwicklungsstand der Technologie- und Fertigung auf die verschiedenen Brennstoffzellen-Typen konzentrieren und konnte die Unterschiedlichkeit der einzelnen Fabrikate nur sehr bedingt berücksichtigen. Diese Dokumentation sowie die entwickelten Recyclingverfahren für alle Brennstoffzellensysteme, die zur Zeit eine Marktrelevanz haben oder diese kurz- oder mittelfristig erlangen werden, bilden die Datenbank, die an Hand verfügbarer Publikationen, durch die Einbeziehung von Experten, Herstellern, Betreibern und Recyclern und durch eigene Zerlegeversuche im Technikum und Analysen ständig erstellt und ergänzt wurde.

Es wurde für sinnvoller gehalten, diese Datenbank beim heutigen Entwicklungsstand der Technologie und Fertigung ständig zu aktualisieren und zu ergänzen, anstatt sie einmalig auf einer CD-ROM zu fixieren. Aus dieser Erwägung heraus wurde erst einmal keine CD-ROM erstellt, sondern die Daten werden online öffentlich verfügbar gemacht. Dies geschieht zuerst auf den Homepages der beiden durchführenden Stellen IUTA e.V. und Universität Duisburg-Essen. Angestrebt wird eine Veröffentlichung auch im Rahmen des Kompetenz-Atlas des Kompetenz-Netzwerks Brennstoffzelle und Wasserstoff NRW. Dieses Forum zur Bündelung vorhandener und Schaffung neuer Kompetenzen wurde ausgesucht, weil es mit über 250 Mitglieds-Firmen, -Forschungsstellen und -Kommunen einen breiten Informationstransfer gewährleistet.

Die Übernahme der Forschungsergebnisse in die akademische Lehre erfolgt an der Universität Duisburg-Essen durch Frau Prof. Heinzel am „Lehrstuhl für Energietechnik“.

Die Ergebnisse des Forschungsprojekts wurden zudem im Mai 2006 auf dem „28th International Exhibition-Congress on Chemical Engineering, Environmental Protection and Biotechnology“ im Rahmen der Achema 2006 in Frankfurt am Main vorgestellt.

Das durchgeführte Projekt und die damit gewonnen Kenntnisse über die Brennstoffzellentechnologie aber auch über die Recyclingwege und Wiederverwertungsverfahren haben dazu beigetragen, dass die Viessmann Werke GmbH aber auch die EGR GmbH die bundesweite Rücknahme und die fachgerechte Verwertung gemäß den Empfehlungen im Handbuch von Brennstoffzellen aufgenommen haben.

4 Organisatorische Durchführung

4.1 Die drei durchführenden Stellen

An der Bearbeitung des Forschungsthemas „ Untersuchung der Recyclingfähigkeit der verschiedenen Brennstoffzellen-Typen und deren Komponenten sowie Entwicklung geeigneter Verwertungsmethoden“ sind drei Forschungsinstitute beteiligt gewesen:

- a. Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. (IUTA e.V.)
- b. Gerhard Mercator Universität Duisburg-Essen
- c. Forschungsinstitut für Edelmetalle und Metallchemie (FEM).

Unter der Projektleitung des Instituts für Energie- und Umwelttechnik e.V. sind für die Projektdurchführung notwendigen Arbeitsschritte von den Forschungsstellen wie folgt durchgeführt worden:

Arbeitsschritt	Forschungsinstitut
Datenaufnahme und -Aufbereitung	Universität Duisburg-Essen IUTA e.V.
Systemanalysen und Materialbeschaffung	IUTA e.V. Universität Duisburg-Essen
Exemplarische Zerlegung der BSZ und Aufteilung in Fraktionen	IUTA e.V.
Ermittlung und Zuordnung geeigneter Verwertungs- und Entsorgungsverfahren	IUTA e.V.
Technikumversuche: Verwertungsverfahren	IUTA e.V. , FEM, Universität Duisburg-Essen
Materialanalyse der bei der Zerlegung gewonnener Fraktionen	FEM
Untersuchungen zu Analysemethoden	FEM
Bericht, Veröffentlichung, Verbreitung	IUTA e.V., FEM, Universität Duisburg-Essen

Tabelle 15: Durchführende Stellen

4.2 Projektbegleitender Ausschuss

Die Zusammensetzung des Projektbegleitenden Ausschusses, der als Steuergremium des Projektes benannt wurde, änderte sich gegenüber der ursprünglichen Planung. Hintergrund der Änderung ist einerseits die Erwartung weiterer Impulse für die Projektarbeit durch zusätzliche Mitglieder aus dem Bereich der Brennstoffzellen-Hersteller gewesen. Andererseits änderten sich Firmennamen aufgrund von Eigentümerwechsel und Umbenennung.

Ursprünglich			Tatsächlich		
Hersteller:	Enkat GmbH	KMU			
	h2-Interpower GmbH	KMU	umbenannt	Ing.büro Ruthrof	KMU
	OMG AG & Co.KG		umbenannt	Umicore AG	
			neu	Masterflex AG	KMU
			neu	ZBT GmbH	KMU
			neu	Vaillant Joh. GmbH	
			neu	Viessmann Werke GmbH	
Betreiber	Thyssengas GmbH		umbenannt	RWE Rhein Ruhr AG	
Recycler	EGR GmbH	KMU		EGR GmbH	KMU
	Warne Recycling GmbH	KMU		Warne Recycling GmbH	KMU

Tabelle 16: Projektbegleitender Ausschuss

Es fanden zwei Sitzungen statt, in denen die Projektarbeit vorgestellt und beraten wurde. Die entsprechenden Vorträge der Referenten sind unter Kapitel 4.3 zusammengestellt.

Sitzung am 21.04.05	Darstellung der verschiedenen Brennstoffzellen-Typen und der dazugehörigen Peripherie (Dr. Stefan Peil) Materialien und Materialanteile der verschiedenen Brennstoffzellen-Komponenten (Dr. Falko Mahlendorf / Dipl.-Ing. Heinz Conrads)
Sitzung am 31.10.06	Erkennen von Brennstoffzellen, Probezerlegungen, Fraktionen (Dipl.-Ing. (FH) Almut Kerßenboom) Untersuchungen von Brennstoffzellen-Stacks und Schlussfolgerungen für die Verwertung (Dr. Martin Völker) Status quo der Brennstoffzellentechnik und Marktentwicklung (Dr. Falko Mahlendorf / Dipl.-Ing. Heinz Conrads)

„Untersuchung der Recyclingfähigkeit der verschiedenen Brennstoffzellen-Typen und deren Komponenten sowie Entwicklung geeigneter Verwertungsmethoden“

Dr. Stefan Peil

Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. (IUTA)
Bliersheimer Str. 60
47229 Duisburg



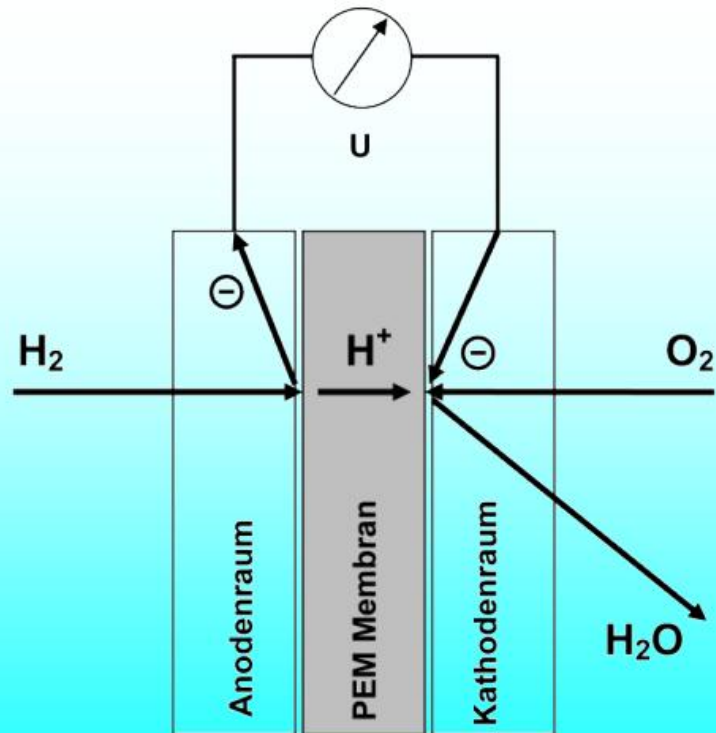
PEM-Brennstoffzellentechnologie am IUTA

- **Produktwasser der Brennstoffzelle**
Qualität / Nutzungspotenziale /
Membran-Degradation
- **Brennstoffzellen als chemische Reaktoren**
Katalysatorentwicklung / Katalysatortests
- **Wasserhaushalt PEM-Brennstoffzellen**
Grundlagenuntersuchungen / Entwicklung von
Befeuchtungs- und Regelsystem
- **Einfluss der Bestandteile der Betriebsluft auf
die Brennstoffzelle**

Dr. Stefan Peil

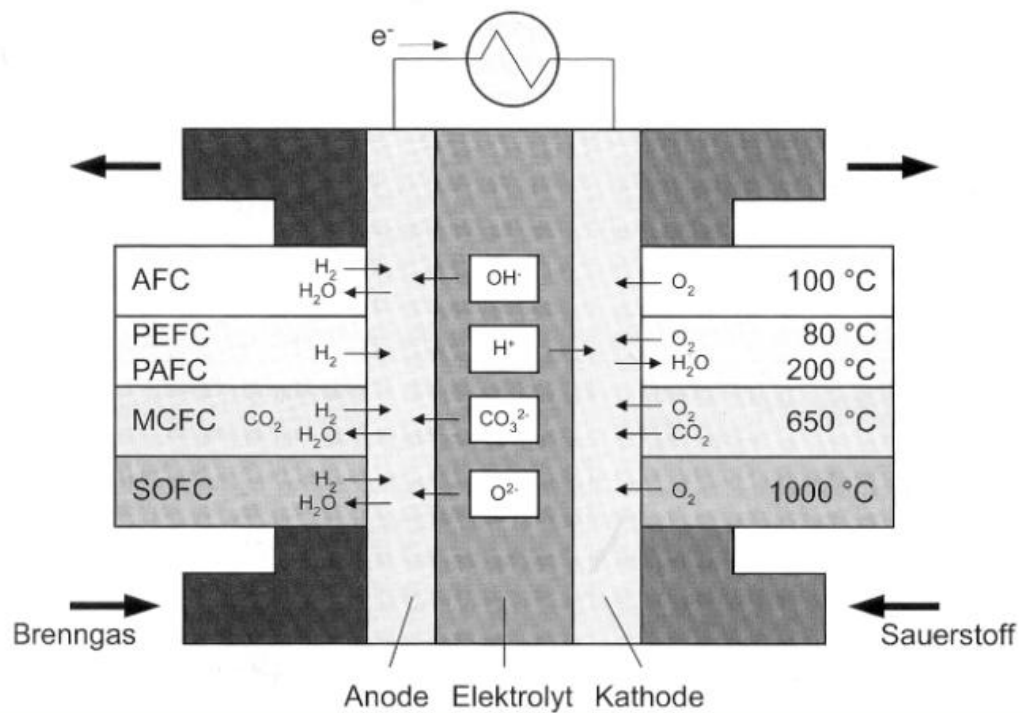
Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V. (IUTA)





Dr. Stefan Peil

Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V. (IUTA)

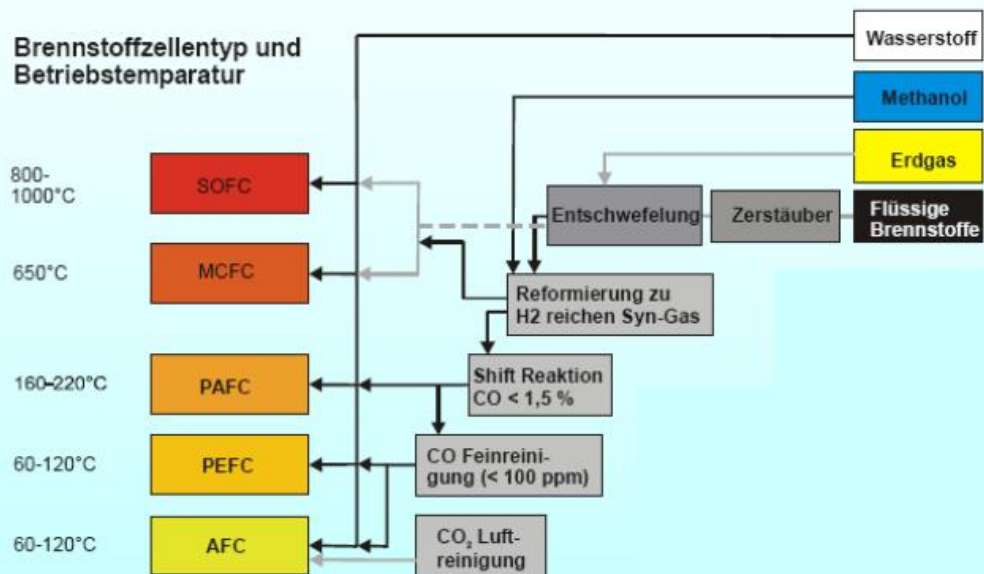


Dr. Stefan Peil

Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V. (IUTA)



Aufwand der Brennstoffaufbereitung



Dr. Stefan Peil

Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V. (IUTA)



Brennstoffzellentyp und Betriebstemperatur

800-1000°C	SOFC
650°C	MCFC
160-220°C	PAFC
60-120°C	PEFC
60-120°C	AFC

Gasbereitstellung

Zunehmende Komplexität der Brenngaserzeugung und -aufbereitung

Brennstoffzelle

Zunehmende Anforderungen an Aktivität der Katalysatoren

Dr. Stefan Peil

Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V. (IUTA)



Brennstoffzellentyp und Betriebstemperatur

800-1000°C

SOFC

650°C

MCFC

160-220°C

PAFC

60-120°C

PEFC

60-120°C

AFC



Brennstoffzelle

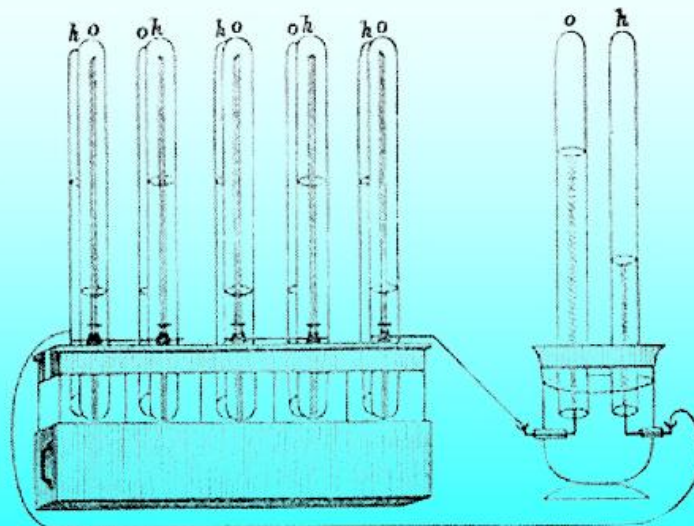
Zunahme der Leistungsklasse
Nutzung der thermischen Energie

Dr. Stefan Peil

Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V. (IUTA)



1839 Prinzip der Brennstoffzelle (reversible Wasserzerlegung) Sir William Grove



Dr. Stefan Peil

Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V. (IUTA)



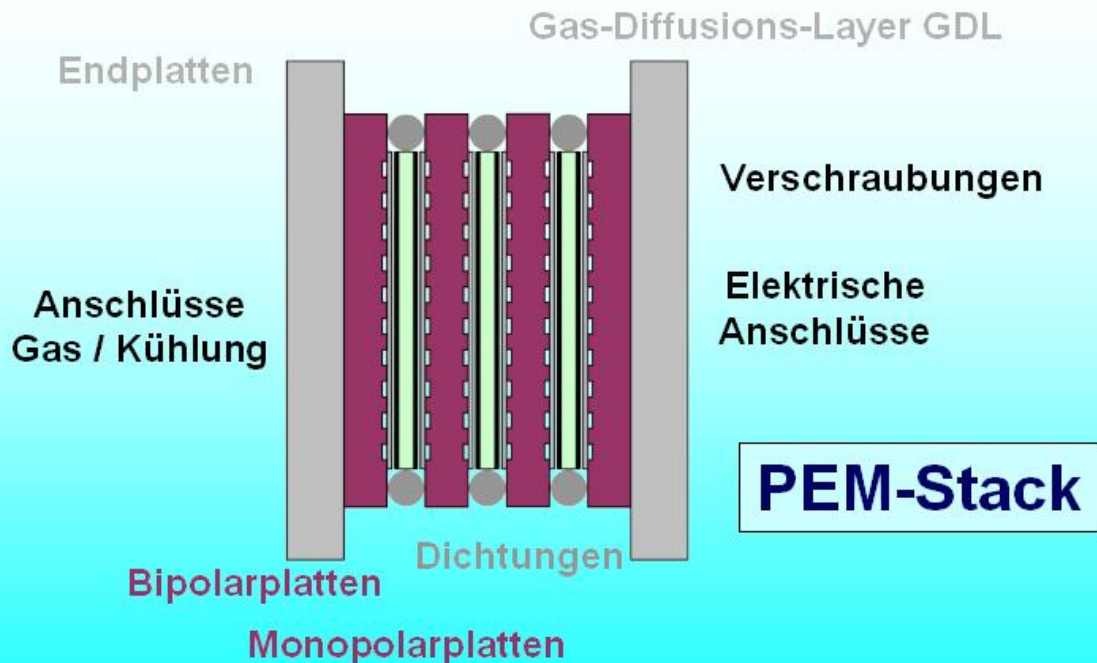
<u>AFC</u>	Seit 50er Jahre zur technischen Reife entwickelt Apollo Raumfahrtprogramm Space-Shuttle U-Boote Entwicklung inzwischen weitgehend eingestellt wegen zu geringen Standzeiten
<u>PEMFC</u>	Mitte der 50er Jahre für Raumfahrtprojekte entwickelt 1962-1966 Gemini Raumfahrtprogramm Weiterentwicklung wurde in den letzten Jahren forciert U-Boote (Siemens / HDW)
<u>DMFC</u>	Elektrochemischen Methanol-Oxidation seit 1922 bekannt Probleme: katalytische Aktivität Anode Diffusion Methanol durch Membran Leistungsdichte gering
<u>PAFC</u>	kommerziell am weitesten entwickelte Brennstoffzelle ONSI – BHKWs 200 kW _{elektrisch} 220 kW _{thermisch}
<u>MCFC</u>	MTU Friedrichshafen Hot Module 250 kW _{elektrisch} 180 kW _{thermisch}
<u>SOFC</u>	Siemens-Westinghouse Röhrenkonzept Sulzer-Hexis BHKW Flachzellenkonzept

Dr. Stefan Peil

Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V. (IUTA)



Membran-Elektroden-Einheiten MEA



Dr. Stefan Peil

Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V. (IUTA)



	PEMFC Polymer-Elektrolyt-Membran Brennstoffzelle				
	AFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
	Alkalische Brennstoffzelle	Direkt-Methanol Brennstoffzelle	Phosphorsäure Brennstoffzelle	Schmelzkarbonat Brennstoffzelle	Oxidkeramische Brennstoffzelle
Elektrolyt	Kalilauge (KOH) Natronlauge (NaOH)	Polymerelektrolytmembran Kationenaustauschermembran	Phosphorsäure in porösem Trägermaterial (SiC ₂)	schmelzflüssige Alkalikarbonate in keramischer Matrix	keramisches Zirkonoxid Yttriumoxid dotiert
Anode	Graphit / PTFE	Graphit / PTFE	Graphit / PTFE	Nickel mit 10% Chrom	Nickel-Zirkonoxid-Zemet
Katalysator	Raney-Nickel Silber	Platin/Ruthenium	Platin, Gold		
Kathode	Graphit / PTFE	Graphit / PTFE	Graphit / PTFE	Nickeloxid	Strontium-dotiertes Lanthan-Manganit
Katalysator	Silber, Gold, Platin, Palladium	Platin	Platin, Gold		
Bipolarplatten	Metall, Ag-beschichtete Magnesiumfolie	Graphit-Komposit korrosionsbest. Werkstoff	Graphit	Metall?	Interkonnektor Lanthan-Strontium-Chromat
Endplatten		Aluminiumlegierung Edelstahl			
Dichtungen					
Verschraubungen					
Edelmetallbedarf Katalysator	← 0,05 mg / cm² bis 0,5 mg / cm² →				
		1,5 g / kW (elektr.)			

Dr. Stefan Peil

Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V. (IUTA)

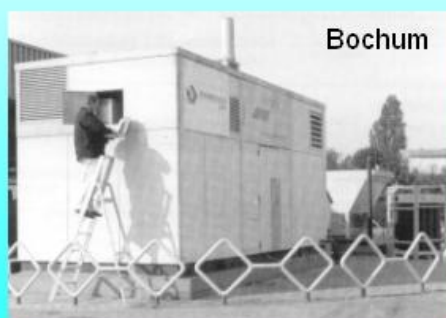


PAFC Typ 25 der Fa. ONSI

Stacks mit 320 Einzelzellen

max. 200 kW_{elektrisch} max. 1000 A bei 200 V
max. 220 kW_{thermisch}

Betriebszeitraum 1992 – 1997 (32.000 bzw. 34.000 Betriebsstunden)



Bochum



Düren

Dr. Stefan Peil

Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V. (IUTA)



Entsorgung der ONSI-Anlagen Typ 25

- (1) Abbau der Anlagen**
- (2) Passivierung der Katalysatoren in Reformer- und Shift-Stufen**
- (3) Entsorgung durch anerkannten Fachbetrieb
Zerlegung in Einzelkomponenten +
sortenreine Trennung**

Dr. Stefan Peil

Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V. (IUTA)



Zerlegung des Stacks



Dr. Stefan Peil

Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V. (IUTA)



Zerlegung des Stacks

Graphit —————> **energetische Verwertung
(Verbrennung)**

Metalle —————> **stoffliche Verwertung
(Recycling)**

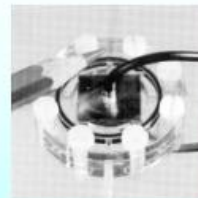
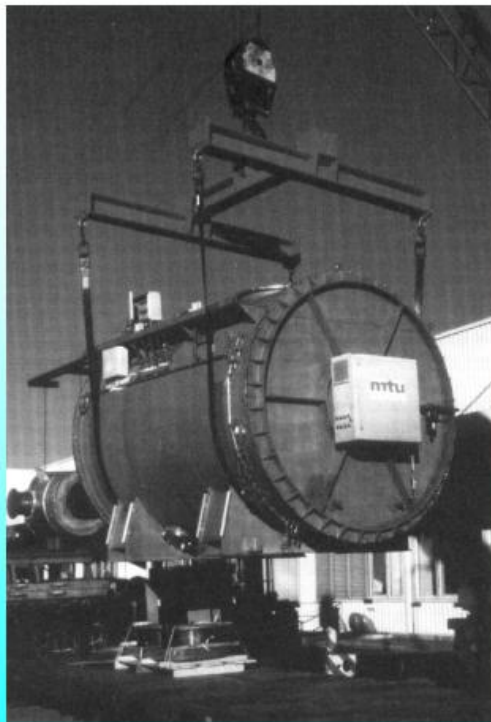
Platinrückgewinnung (Haupterlöse)

Cu- und Edeltahlerlöse (gering)

Gesamterlös deckte Entsorgungskosten

Dr. Stefan Peil

Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V. (IUTA)



Dr. Stefan Peil

Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V. (IUTA)



Elektrolyse-/Brennstoffzellen-Versuchsanlage

(h2-Interpower GmbH, Schwabach/Deutschland)



Dr. Stefan Peil

Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V. (IUTA)



Brennstoffzelle	Elektrolyt	Temperatur	Elektr. Wirkungsgrad	Brenngas, Oxidans	Anwendung
AFC Alkalische Brennstoffzelle	Kalilauge 30 % KOH	80 °C	Zelle: 60–70 % System: 62 %	Nur reinst Wasserstoff Reinst Sauerstoff	Raumfahrt, Militär
PEFC Membran-Brennstoffzelle	Protonenleitende Membran (z. B. Nafion R 117, Dow)	80 °C	Zelle: 50–68 % System bei Erdgasbetr.: 43–50 % (Reformer, Luftverdichter)	Wasserstoff Sauerstoff, Luft	Elektroantriebe, BHKW, Batterieersatz, Raumfahrt, Militär
DMFC Direkt-Methanol-Brennstoffzelle	Protonenleitende Membran (z. B. Nafion, Dow)	80 °C– 130 °C	Zelle: 20–30 %	MeOH Sauerstoff, Luft	Elektroantriebe

Dr. Stefan Peil

Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V. (IUTA)



Brennstoffzelle	Elektrolyt	Temperatur	Elektr. Wirkungsgrad	Brenngas, Oxidans	Anwendung
PAFC Phosphorsäure-Brennstoffzelle	konzentr. Phosphorsäure (H ₃ PO ₄)	200 °C	Zelle: 55 % System bei Erdgasbetr.: 40 %	Wasserstoff Sauerstoff, Luft	BHKW, Stromerzeugung
MCFC Karbonatschmelzen-Brennstoffzelle	Alkali-karbonatschmelzen (Li ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃)	650 °C	Zelle: 65 % System bei Erdgasbetr.: 55–60 % BuD (reine Stromerz.): 60–65 % (int. Reform.)	Erdgas, Kohlegas, Biogas, Wasserstoff Sauerstoff, Luft	BHKW, reine Stromerzeugung (BuD: MCFC mit Dampfturbine gekoppelt)
SOFC Oxidkeramische Brennstoffzelle	Yttriumstabilisiertes Zirkonoxid (ZrO ₂ /YO ₃)	800 °C–1.000 °C	Zelle: 60–65 % System bei Erdgasbetr.: 55–60 % BuG (reine Stromerz.): 60–65 % (int. Reform.)	Erdgas, Kohlegas, Biogas, Wasserstoff Sauerstoff, Luft	BHKW, reine Stromerzeugung (BuG: SOFC mit Gasturbine gekoppelt)

Erste Sitzung des Projektbegleitenden Ausschusses

Donnerstag, den 21. April 2005

**„Untersuchung der Recyclingfähigkeit der
verschiedenen Brennstoffzellen-Typen und
deren Komponenten sowie Entwicklung
geeigneter Verwertungsmethoden“**

Dr. Falko Mahlendorf

Dipl.-Ing. Heinz Conrads

**Bestimmung der Materialmengen für ein PEM-
Brennstoffzellensystem mit einer elektrischen
Leistung von 2,5 kW**

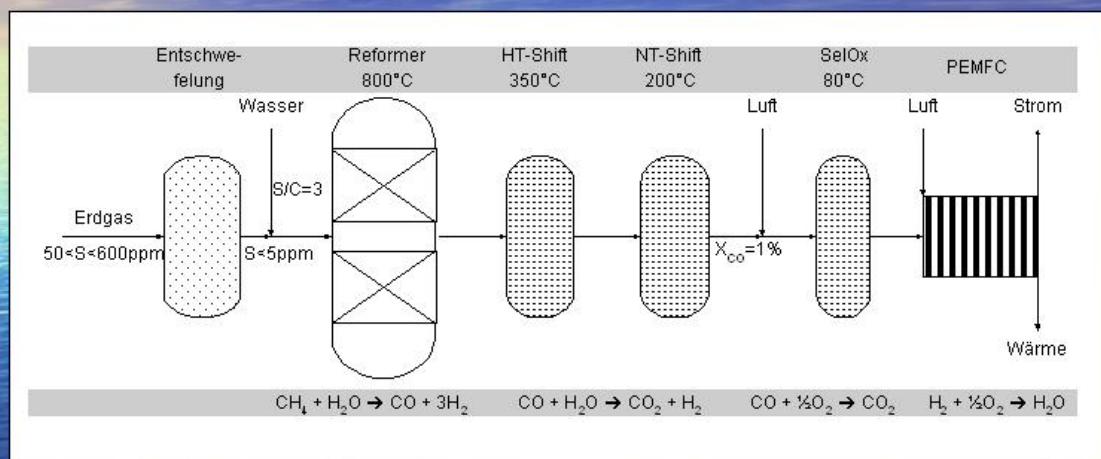
- **Bestimmung der Materialmengen einer Reformer-Shift-Einheit**
- **Bestimmung der Materialmengen einer SeIOx-Stufe**
- **Bestimmung der Materialmengen einer PEM-Brennstoffzelle**
- **Berechnung der Katalysatormenge für ein Brennstoffzellensystem mit konventionellem Reformer und PEM-BZ**
- **Berechnung der Katalysatormenge für ein Brennstoffzellensystem mit Edelmetallkatalysator-Reformer und PEM-BZ**

Systemdaten:

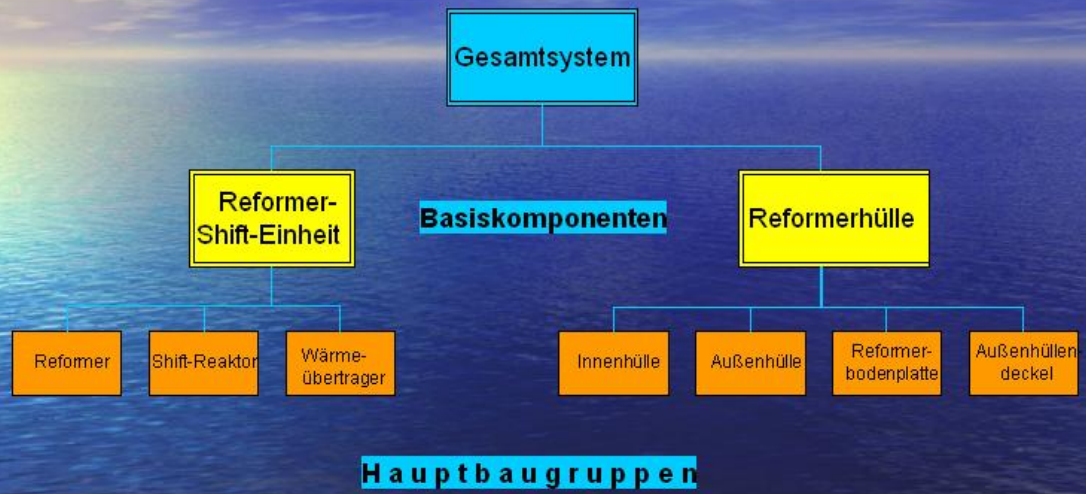
Die elektrische Leistung der Brennstoffzelle soll 2,5 kW betragen.
Als Brennstoff wird Methangas eingesetzt

Daraus folgt:

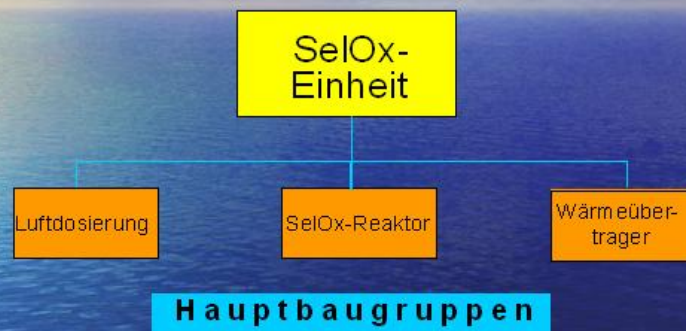
- Die Brennstoffaufbereitung (bestehend aus Reformer, Shift-Stufe und SelOx) muss einen Wasserstoffvolumenstrom von 29 l/min mit einer Wasserstoffleistung von 6,3 kW erzeugen.
- Dazu wird ein Methanvolumenstrom von 12,5 l/min mit einer Methanleistung von 8,3 kW benötigt.



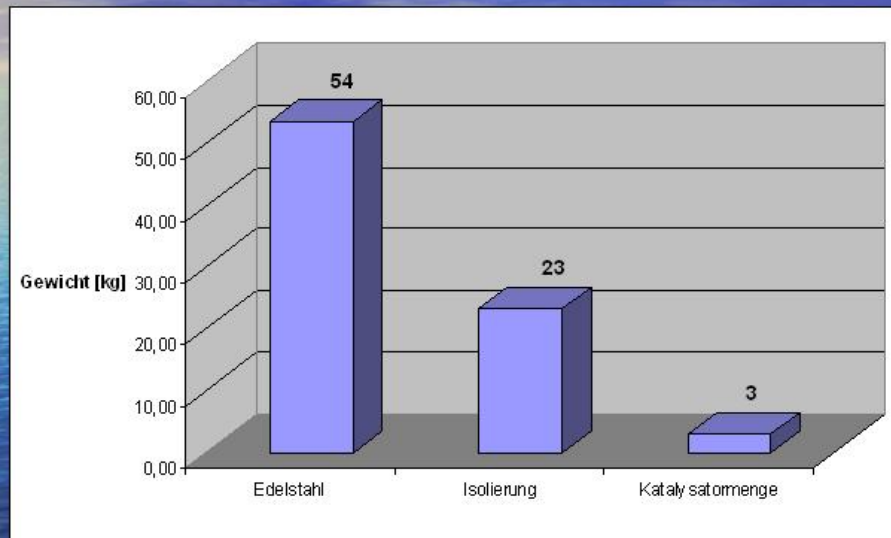
Komponenten des Reformers mit Shift-Stufe



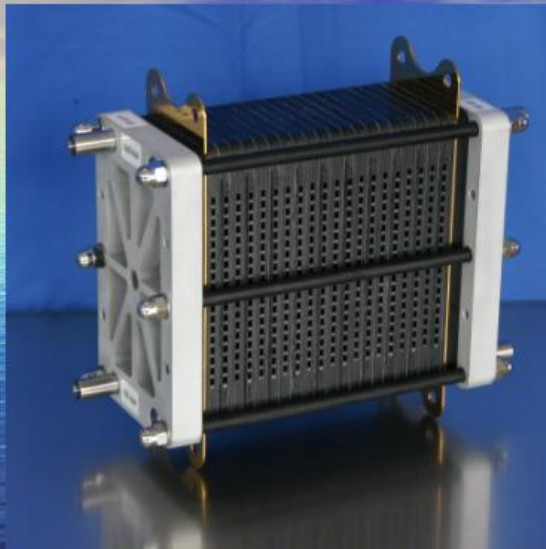
Komponenten der Selox



Hauptmaterialgruppen des Reformers eines 2,5 kW_{el} PEM-Brennstoffzellensystems (Konv. Katalysatoren)

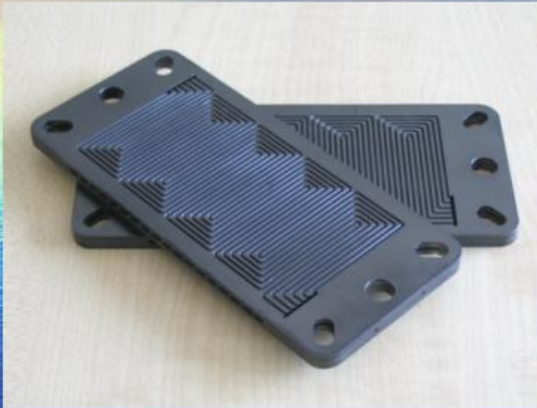


Komponenten des PEM-Brennstoffzellenstacks



- Endplatten
- Druckplatten
- Stromabnehmer
- Isolatorplatte
- Bipolarplatte
- Dichtungen
- Diffusionsfilz
- Membran-Elektroden-Einheit

Bipolarplatten



Grundwerkstoffe der Bipolarplatte

- Graphite (natürliche und synthetische)
- Kunststoffbinder (Duroplaste und Thermoplaste)
- Additive und Trennmittel

Membran-Elektroden-Einheit

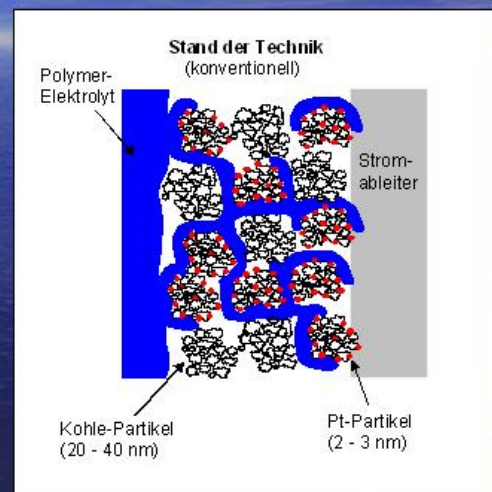
Die Membran-Elektroden-Einheit:

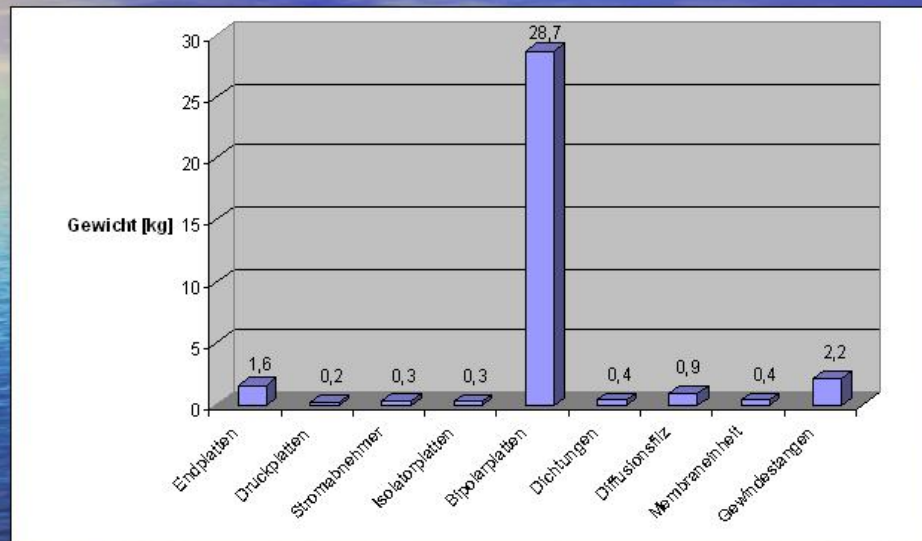
Membran:

Die Membran besteht aus perfluorierten, sulfonierten Polymer z.B. Nafion.

Elektroden:

Die Elektroden bestehen aus auf Graphit geträgerten Edelmetallkatalysatoren, in der Regel Platin. Die Edelmetallbelegung konnte von ursprünglich 4 mg/cm² inzwischen auf Werte bis zu 0,1 mg/cm² reduziert werden.





Katalysator	Nickel (62-Gew.-%) Chrom-III-oxid, Magnesiumoxid	Pt (0,3-1,0 Gew.-%)
Trägermaterial		Al ₂ O ₃
Schüttdichte (kg/l)	1,0	1,043
Raumgeschwindigkeit Liter/(Liter Kat-Vol. * Std)	5.000	5.000

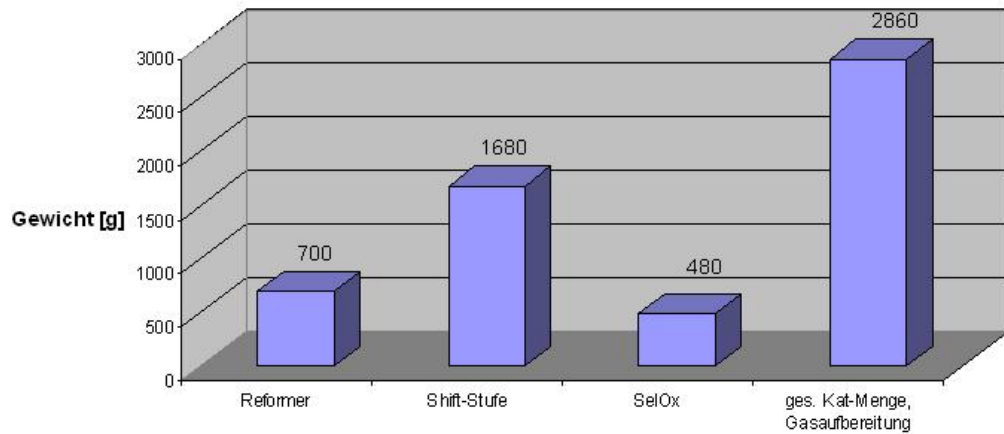
Typische Katalysatoren in der Shift-Stufe

Katalysator	CuO (56-Gew.-%) ZnO (30-Gew.-%)	Pt (0,3-1,0 Gew.-%)
Tägermaterial	Al ₂ O ₃ (12-Gew.-%); C (2-3%)	Al ₂ O ₃
Schüttdichte (kg/l)	1,0	1,14
Raumgeschwindigkeit Liter/(Liter Kat-Vol. * Std)	2.000	2.000

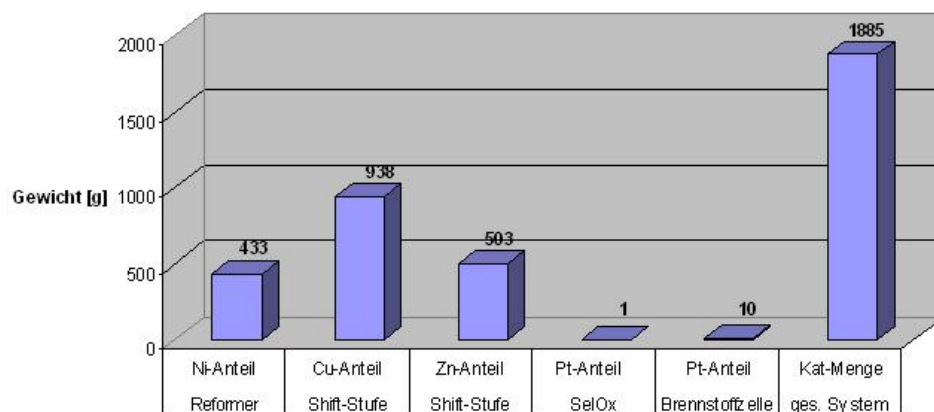
Typischer SelOx Katalysator

Katalysator	Pt (0,3-1,0 Gew.-%)
Tägermaterial	Al ₂ O ₃
Schüttdichte (kg/l)	0,7
Raumgeschwindigkeit Liter/(Liter Kat-Vol. * Std)	5.000

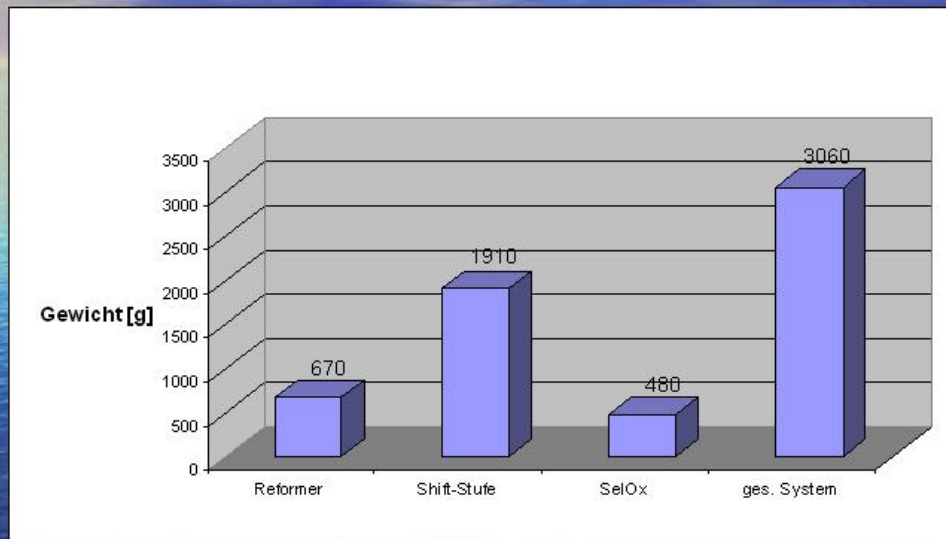
Gesamte Katalysatormenge mit Trägermaterial für die Brennstoffaufbereitung (konv. Katalysatoren)



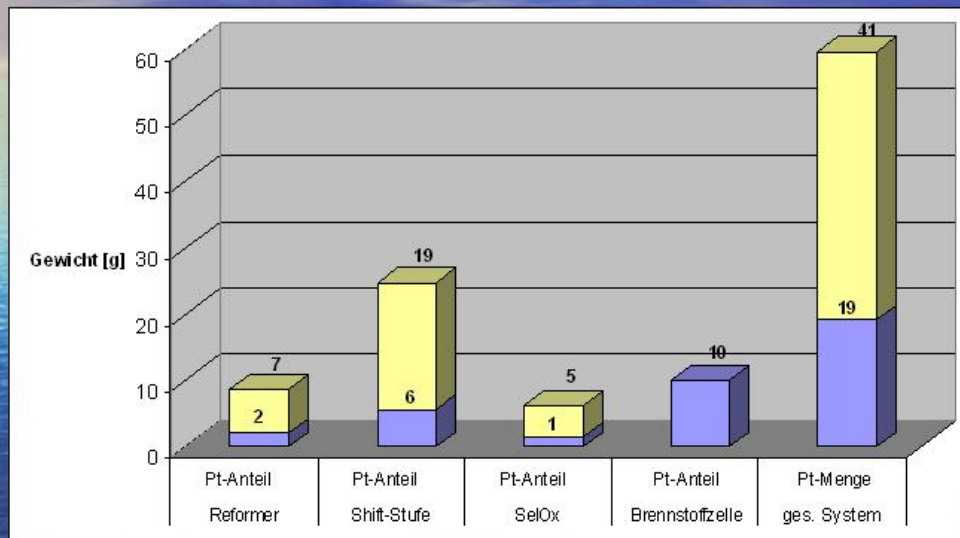
Benötigte Mengen an Metallen und Edelmetallen für ein PEM-System mit einer Leistung von 2,5 kW_{el}



Gesamte Katalysatormenge mit Trägermaterial Edelmetallkatalysator-Reformer

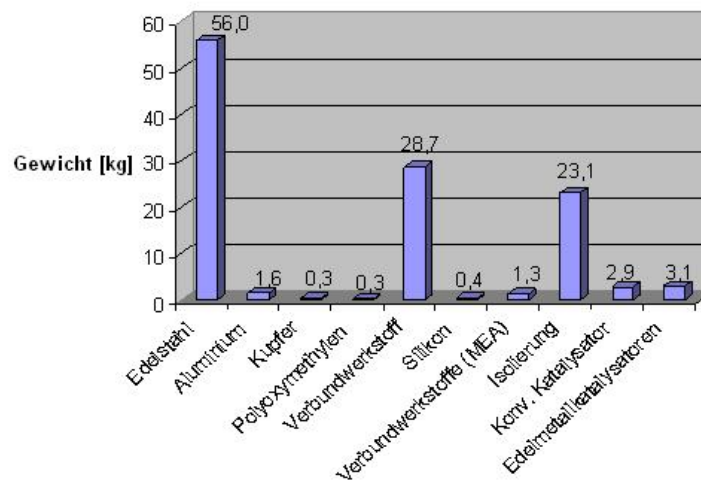


Benötigte Menge an Edelmetall für ein PEM-System mit einer Leistung von 2,5 kW_{el}



Materialgruppen eines PEM-Brennstoffzellensystems mit einer Leistung von 2,5 kW_{el}

Materialmengen eines Brennstoffzellensystem (2,5 kW elektr.)



Entsorgung der 200 kW PAFC Brennstoffzelle PC 25A der Firma ONSI



Produkt/Abfall	Gewicht	Entsorgungsweg
Isolierungsmaterial/Kunststoff/ sonst. Abfall	1940 kg	energ. Verwertung, Deponie
Kühlmittel (Glykol)	500 kg	stoffl. Verwertung
Eisenschrott	14340 kg	stoffl. Verwertung
Graphit	1940 kg	energ. Verwertung
Katalysator für Erdgasreformer	180 kg	stoffl. Verwertung
Katalysator für Hochtemperaturshift	80 kg	stoffl. Verwertung
Katalysator für Niedertemperaturshift	400 kg	stoffl. Verwertung
Preoxidizer + Entschwefelungs-Katalysatoren	460 kg	stoffl. Verwertung
Reformer-Isolierung	660 kg	Deponie
Kondensatoren	40 kg	stoffl./energ. Verwertung
Kabelschrott	250 kg	stoffl. Verwertung
Mischkupfer	277 kg	stoffl. Verwertung
Kupfer aus Trafospulen	1329 kg	stoffl. Verwertung
Platinhaltiges Material	210 kg	stoffl. Verwertung
Elektronikschrott	390 kg	stoffl./energ. Verwertung
VA/Eisen Verbund	1380 kg	stoffl. Verwertung
VA-Stahl	701 kg	stoffl. Verwertung
^a Gesamtgewicht	25077 kg	

Untersuchung der Recyclingfähigkeit der verschiedenen Brennstoffzellentypen und deren Komponenten sowie Entwicklung geeigneter Verwertungsmethoden

1. Erkennen der verschiedenen Typen
2. Exemplarische Zerlegung
3. Fraktionen



Institut für Energie und
Umwelttechnik IUTA e.V.

1

1. Erkennen der verschiedenen Typen

	Temperaturbereiche	Brenngase
AFC Alkalische Brennstoffzelle	20 – 90 °C	Reiner Wasserstoff
PEMFC Protonenaustauschmembran-BZ	60 – 120 °C	H ₂ , H ₂ -haltige Gasgemische (aus Methanol, Benzin, Erdgas)
DMFC Direktmethanol-Brennstoffzelle	60 – 150 °C	Methanol
PAFC Phosphorsäure-Brennstoffzelle	160 – 220 °C	CO ₂ -haltige Reaktionsgase
MCFC Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle	ca. 650 °C	Kohlenwasserstoffhaltige Gase
SOFC Festoxidkeramik-Brennstoffzelle	800 – 1000 °C	H ₂ oder Gemisch mit H ₂ O _(g) CO

Institut für Energie und
Umwelttechnik IUTA e.V.

2

1. Erkennen der verschiedenen Typen: nach Größe



PAFC (UTC, früher ONSI)



MCFC (MTU)

- **>> 1 m³**

stationäre Großanlagen, langsamer Lastwechsel, mehrere 100 kW bis MW-Bereich.
In der Regel sind Hersteller und Typ bekannt.

Mögliche Brennstoffzellentypen:

PAFC – MCFC - SOFC

1. Erkennen der verschiedenen Typen: nach Größe



Heizgerät von Vaillant



Hausenergiezentrale American Power HGC

- **ca. 1 m³**

Hausenergieanwendungen, USV-Systeme
schneller Lastwechsel, 1 - 10 kW
wahrscheinliche Brennstoffzellentypen:

PEMFC - SOFC

1. Erkennen der verschiedenen Typen: nach Größe



Remote Power System, Smart Fuel Cell



Tragbare SOFC, ND Energy

• $< 1 \text{ m}^3$

portable und mobile Anwendungen
mögliche Brennstoffzellentypen:

AFC – PEMFC – DMFC – SOFC

1. Erkennen der verschiedenen Typen: nach Hersteller

AFC	PEMFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Astris Energi DLR Elenco Etaing Gaskatel Hydrocell Siemens Varta ZeTek Zevco	3P energy GmbH Anuvu Inc. Arcotronics ASF Thomas Ind. Avista Labs Axane Fuel Cell Ballard Gen. Syst Ballard Power BBT Thermotech CEAG/FriWo CIDETECH DAIS-Analytic DCH Tech.Inc. EFC FEV Motorentech usw	BEE Power Syst DMFC Corp. DTI Energy Inc. DuPont Fuel Cell Energy Visions Energy Ventures FZ Jülich Manhattan Scient Medis Technolog MIT NuVant Systems Smart Fuel Cells Smotech Toshiba Corp.	Ansaldo Electrochem. Inc. Fuji Electric HydroGen LLC UTC (ONSI,IFC) Mitsubishi Electr. Toshiba	Ansaldo FC Fuelcell Energy GenCell Corp. Hitachi Works Ishikawajima-Ha. Mitsubishi El. MTU CFC Sol. Osaka NRI	Acumentrics Adaptive Mat. Adv. Ceramics Allied Signal ALPPS Analytic Power CEA Ceramic FC Delphi Corp. DLRF Elcogen Fabrique Res. FuCellCo FZ Jülich H.C.Starck usw.

1. Erkennen der verschiedenen Typen: nach Leistungsbereich (Typenschild)

- AFC einige W – 120 kW
- PEMFC einige W – 250 kW
- DMFC einige W – 50 kW
- PAFC 50 – 500 kW
- MCFC 250 kW – 1 MW
- SOFC einige kW – MW-Bereich

1. Erkennen der verschiedenen Typen: nach Bildern



1. Erkennen der verschiedenen Typen: nach Einsatzart

- Blockheizkraftwerke, Grundlastkraftwerke PAFC, MCFC, SOFC
- Hausenergieanwendungen PEMFC, SOFC
- Mobile Anwendungen (z.B. Raumfahrt, Militärtechnik, Schiffsantriebe, Kfz, Transport, Fahrräder) AFC, PEMFC, DMFC, SOFC
- Portable Anwendungen (Batterie- und Akkuersatz) PEMFC, DMFC

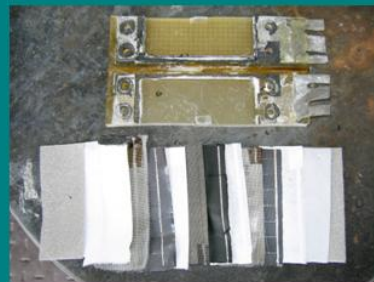
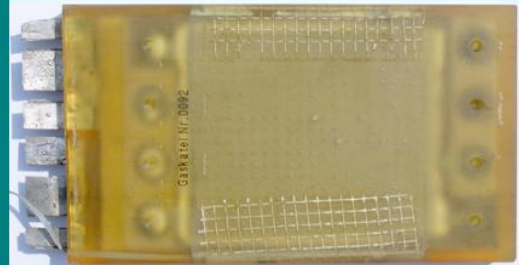
1. Erkennen der verschiedenen Typen: nach Peripherie

AFC	Zusätzlich zu anderen Aggregaten Drucktank für O ₂ oder Bauelement zur CO ₂ -Entfernung
PEMFC (wie PAFC)	Bei kleinen Systemen Wasserstoffkartusche, bei großen Gasaufbereitung: Reformer, Shift-Stufen, SelOx; Gebläse od. Verdichter, Druckregler, Systemregelung, -steuerung;
DMFC	Verdichter, Pumpe, Druckregler, Luftversorgung, Systemregelung, -steuerung
PAFC (wie PEMFC)	Gasaufbereitung: Reformer, Shift-Stufen, SelOx; Gebläse od. Verdichter, Druckregler, Systemregelung, -steuerung, Wechselrichter
MCFC (wie SOFC)	Kompressoren, Gebläse, Rohrleitungen, Gasreinigung, Nachbrenner, ggf. externe Gasreformer, Wechselrichter, Steuerungseinheit
SOFC (wie MCFC)	Kompressoren, Gebläse, Rohrleitungen, Gasreinigung, Nachbrenner, ggf. externe Gasreformer, Wechselrichter, Steuerungseinheit

2. Exemplarische Zerlegung AFC-Prototyp

- Bei diesem Prototypen ist die Zelle vollständig in ein Kunstharzgehäuse eingegossen. Das Gehäuse kann mit einem einfachen Meißel geöffnet werden.
- Mit Handschuhen und Atemschutz arbeiten (Kalilauge, mechanische Bearbeitung von Nickel).
- Mit einem Messer lassen sich die einzelnen Lagen der Zelle heraus schneiden.
- Besondere Wertstoffe: Nickel, Silber.

Bildmaterial vom Hersteller freigegeben



Institut für Energie und Umwelttechnik IUTA e.V.

11

2. Exemplarische Zerlegung PEMFC-Prototyp

- Nach Abschrauben des Kühllüfters werden die Spannschrauben entfernt, so dass der Stack zerlegt werden kann.
- Bild unten:
rechts: Endplattenbaugruppe;
Bildmitte: erste Lage des Stacks, (Unkenntlichmachung der Gasdurchführungsstruktur);
links unten: Monopolarplatten, Dichtung, Gasdiffusionslayer und MEA.
- Besondere Wertstoffe: Edelstahl, Platinbeschichtung.

Bildmaterial vom Hersteller freigegeben



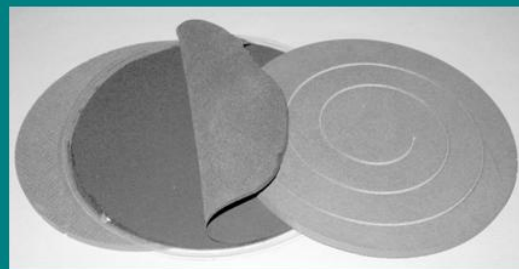
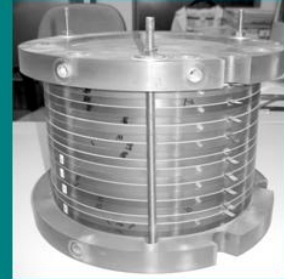
Institut für Energie und Umwelttechnik IUTA e.V.

12

2. Exemplarische Zerlegung DMFC-Prototyp

- Nach Abschrauben der Transportvorrichtung lassen sich die einzelnen Zellen leicht abheben.
- Unten im Bild ist rechts eine Bipolarplatte und links die Membran-Elektroden-Einheit erkennbar. Der Feindiffusionslayer auf jeder Seite der MEA ist leicht abziehbar. Dadurch könnte jedoch die Platinbeschichtung beschädigt werden.
- Besondere Wertstoffe: Titan, Gold-, Platinbeschichtung.

Bildmaterial vom Hersteller freigegeben



Institut für Energie und Umwelttechnik IUTA e.V.

13

2. Exemplarische Zerlegung PAFC (PC 25A)

- Der Stack des PC 25A besteht aus 40 Substacks, die jeweils aus 8 Zellen und einer Kühlplatte aufgebaut sind.
- Unten im Bild ist das mit Phosphorsäure getränkte Vlies zwischen den Elektroden der MEA zu sehen. Die Phosphorsäure durchdringt die gesamte Zelle und verursacht Korrosion an Kühlschlangen und Gasverteilungskästen. Säurefeste Handschuhe!
- Besondere Wertstoffe:
MEA: Platingruppenmetalle
Insgesamt: Verschiedene Metalle

Bildmaterial vom Hersteller freigegeben



Institut für Energie und Umwelttechnik IUTA e.V.

14

2. Exemplarische Zerlegung SOFC-Prototyp

- Kathode und Elektrolyt sind hier als dünne Schichten (im μm -Bereich) auf die Anode (ca. 0,5 mm) aufgetragen.
- Diese Membran-Elektroden-Einheit bildet eine Mischfraktion aus wertvollen Metallen mit Keramikanteilen.

Bildmaterial vom Hersteller freigegeben



Institut für Energie und Umwelttechnik IUTA e.V.

15

3. Fraktionen Übersicht

Metalle				Sonstige Inhaltsstoffe	
Edelmetalle	andere hochwertige	Weitere NE-Metalle	FE-Metalle	Übrige Fraktionen	
Platin, PGM, Gold, Silber	Yttrium, Lanthan, Zirkonium, Chrom, Kobalt, Nickel	Kupfer, Zink, Aluminium	Stahl, Edelstähle, Eisen	Kunststoffe	Aktivkohle (Katalysator)
Katalysator in Elektroden und Gasreformierung	MCFC- und SOFC-Stacks und Gasreformierung	Katalysator, Peripherie, Alu z.T. statt Edelstahl in Endplatten u.a.	Gehäuse, Druck- und Kühlleitungen, Druckflaschen, Katalysator, Endplatten, Peripherie	Bauteile mit Gefahrstoffen nach ElektroG	Graphit (Bipolarplatten, Elektroden)
				Übrige Fraktionen wie Kabel Trafos u.a.	Flüssigkeiten Altöl (Kompressoren)
					Isolierungen

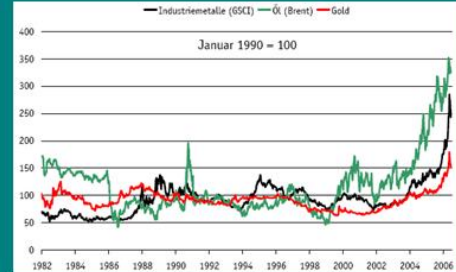
Institut für Energie und Umwelttechnik IUTA e.V.

16

3. Fraktionen

Preisentwicklung Metalle

- Starke Schwankungen
- In den letzten 5 Jahren deutliche Tendenz nach oben



Größenordnungen (Juli 06)

- Platin ca. 30 €/g
- Gold ca. 16 €/g
- Palladium ca. 8 €/g
- Rhodium > 110 €/g

(Sept. 06)

- Kupfer ca. 7.000 \$/t
- Zink ca. 3.000 \$/t
- Nickel 25 – 30 \$/kg
- Kobalt > 30 \$/kg

3. Fraktionen

Besondere Aspekte bei der Verwertung von MEA

- Vor allem bei PEMFC- und DMFC-Stacks: Platinpartikel auf Trägermaterial aus PTFE. Bei thermischen Rückgewinnungsverfahren aufwendige Abgasreinigung nötig, Verpuffungsgefahr.
- Schmelzextraktionsverfahren: Vorbehandlung erforderlich.
Hydrometallurgische Verfahren: mangelhafte Rückgewinnungsquote.
- Spezielle Verfahrensentwicklungen
 - Verfahren Umicore: Bindung der Fluorverbindungen durch Additiv
 - Verfahren Ion Power: Lösung in gasdichtem Druckbehälter
 - Aquacatverfahren: wässrige Suspension im superkritischen Zustand
- Weiterer Forschungsbedarf bei Rückgewinnungsverfahren für PGM.
- Forschungsbedarf für Aufbereitungsverfahren von Hochtemperatur MEA (SOFC): Cermet (Keramik und Metall) mit seltenen Erden (Yttrium, Lanthan) und anderen hochwertigen Metallen wie Zirkonium, Chrom, Kobalt, Nickel.
- Ökologisch sinnvoll und perspektivisch lohnend: Entwicklung von Stückzahlen - Rohstoffknappheit - Rohstoffpreise

Untersuchungen von Brennstoffzellenstacks Ergebnisse und Folgerungen für die Verwertung

Dr. Martin Völker,

Überblick

- Analyse von Brennstoffzellen-Stacks
 - Wertstoffpotential
 - Störstoffe

Substrate

- Polymerelektrolyt-FC (PEMFC)
- Phosphorsäure-FC (PAFC)
- Alkalische-FC (AFC)

PEMFC & PAFC

Wertstoffpotential Platin Katalysatoren

- Analysenmethoden für Matrix nicht beschrieben

Schadstoffpotential (Fluor)

- Analytik
- Verhalten in thermischen Prozessen

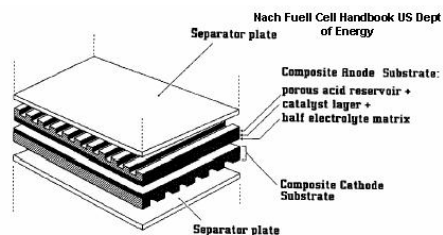
Platin Analysenmethode (PEM)

	%Platin	RSD
Königswasser	6,897	7,2%
Druckaufschluß	7,094	1,3%
Peroxidschmelze	4,951	2,1%
Kupferschmelze	7,743	3,2%
Kupferschmelze(gemahlen)	7,273	2,9%
Kupferschmelze(gemahlen) Basisch	7,500	1,4%

Platin Gehalte PEM- und PAFC

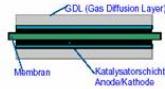
		Gew. %	mg/cm ²
PEM	Qu-Ex	7,743	0,359
PAFC	Qu-Ex	0,715	0,312

Platin Verschleppung (PAFC)



PAFC Flächenbelegung relativ zu Elektrode	
Bipolarplatte	0,09%
Bipolarplatte	0,34%
Kühlplatte	0,09%

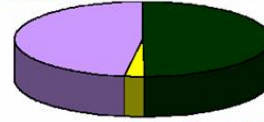
Analysenergebnisse Fluor



Stoffliche Zusammensetzung der MEA
(Membran-Elektroden-Einheit; typisch)

47,5 % Fluorpolymer
darin 30% C, 2% S, 68% F

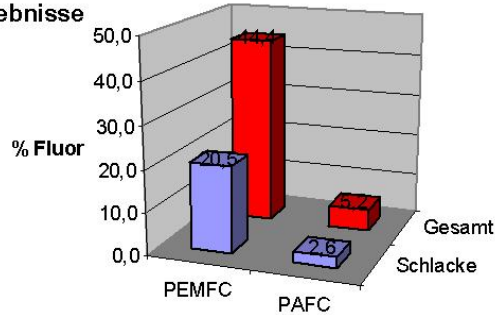
50% C



2,1% Pt + 0,4% Ru

Nach C. Hagelücken,
Umicore

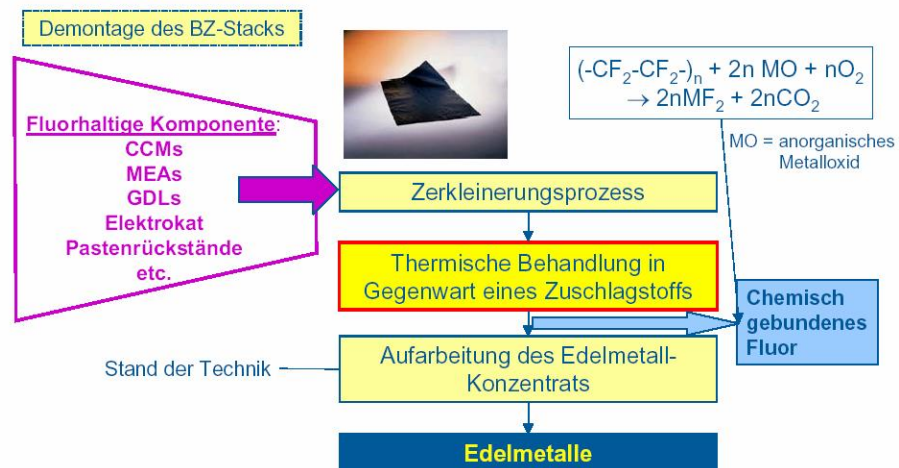
Messergebnisse



forschungsinstitut
fem
edelmetalle
metallchemie

Verfahren für die emissionsfreie Edelmetall- Rückgewinnung aus Brennstoffzellenkomponenten

umicore
Precious Metals
Refining

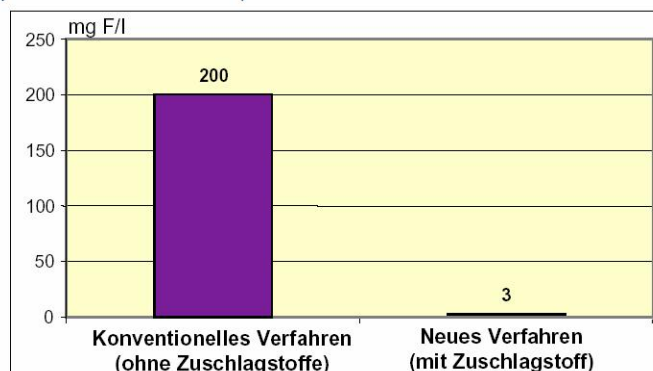


C.Hagelücken, fc-award 2004

4

Fluorwasserstoff-Emissionen* bei konventionellem und neuem Verfahren

* Fluoridgehalt im Abgas nach Verbrennung, Analyse der Wäscherlösung
(Basis: Laborversuche)

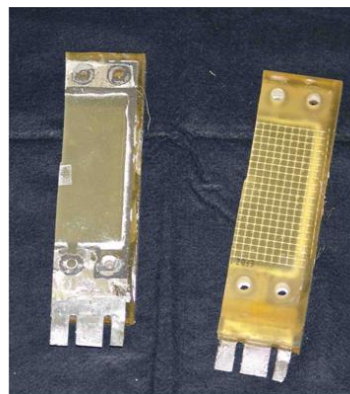
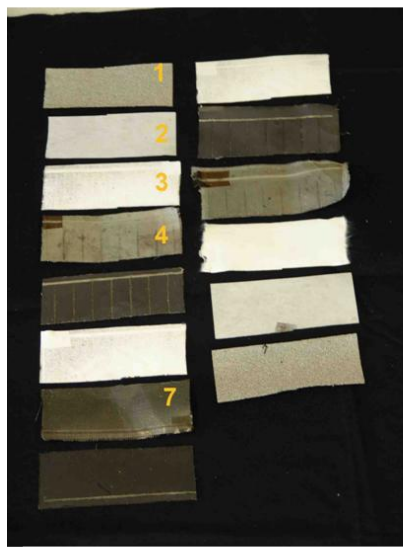


⇒ bei neuem Verfahren sehr viel kleinere Wäscherauslegung erforderlich, um HF-Emissionen sicher zu vermeiden

C.Hagelüken, fc-award 2004

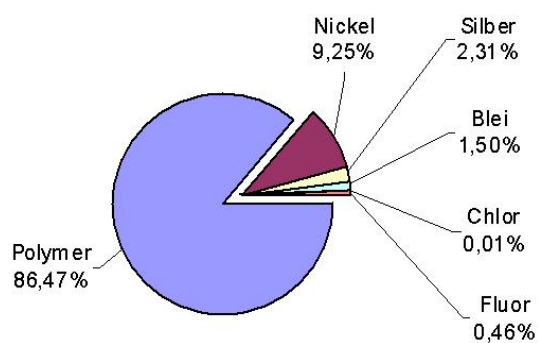
5

Alkalische Brennstoffzelle



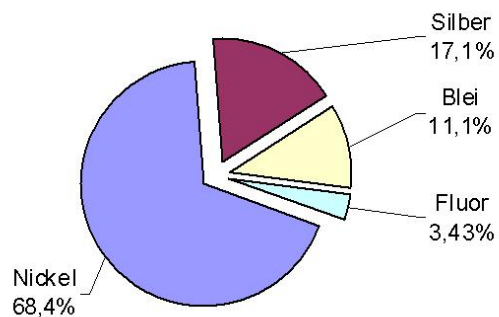
Alkalische Brennstoffzellen

Stoffinventar AFC-Stack gesamt



AFC II

Stoffinventar AFC-Stack Metallfraktion



Ausblick Analytik von Platinmetallen

Es besteht Optimierungsbedarf

- Präzision muss deutlich verbessert werden
- Analyse von Ruthenium aus FC neuerer Bauart noch nicht untersucht
- Es existieren keine Referenzmaterialien



Danke für Ihre Aufmerksamkeit

Wir danken AiF „Otto v. Guericke“ e.V.
und dem BMWA für die finanzielle Unterstützung

Sitzung des Projektbegleitenden Ausschusses

Dienstag, den 31. Oktober 2006

„Status quo der Brennstoffzellentechnik und Marktentwicklung“

Dr. Falko Mahlendorf

Dipl.-Ing. Heinz Conrads

Marktsituation von Brennstoffzellen 2000-2006

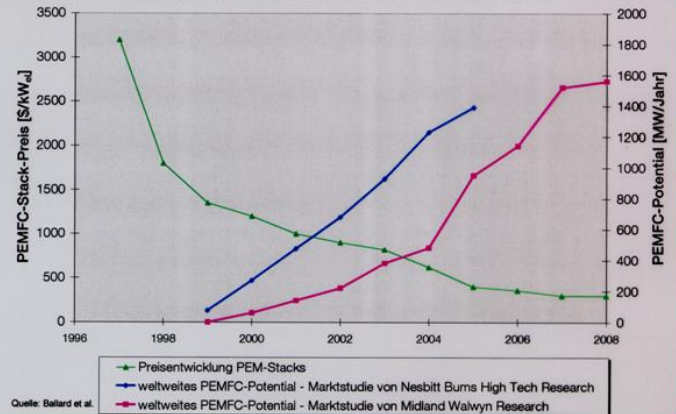
- Brennstoffzellen-BHKW (elektrische Leistung > 10 kW)
- Hausenergieversorgung (elektrische Leistung 1 bis 5 kW)
- Fahrzeugantriebe
- Portable Brennstoffzellen

Marktprognosen 1999 BHKW

Die Mannesmann Pilotentwicklung GmbH (mpe) sah im Rahmen einer Untersuchung für die Mannesmann Demag Energie- und Umwelttechnik als möglichen Systemintegrator von Brennstoffzellen-BHKW erste Nischenmärkte ab 2.500 \$/kW_{el} und eine Markteinführung ab 1.500 \$/kW_{el} mit Volumina von 200 bis 400 MW/a. Im ersten Jahr der Markteinführung wurde ein Volumen von 1.150 MW erwartet (weltweit 1,725 Mrd. \$), davon entfielen 200 MW auf Westeuropa. Im Marktsegment Dezentrale Kraftwerke und BHKW wurde dabei eine Marktdurchdringung von 10 % prognostiziert.

Escovale Consultancy Services erwartete 1996 einen Anteil an Brennstoffzellenanlagen für Westeuropa im Leistungsbereich von 10 bis 1000 kW im Zeitraum von 2000 bis 2005 von 100 bis 200 MW/a und für 2005 bis 2010 auf 400 bis 500 MW/a. Das Potential im Bereich 1–30 MW wurde für 2000 bis 2005 auf 700 bis 800 MW/a und für 2005 bis 2010 auf 3.000 bis 3.500 MW/a geschätzt.

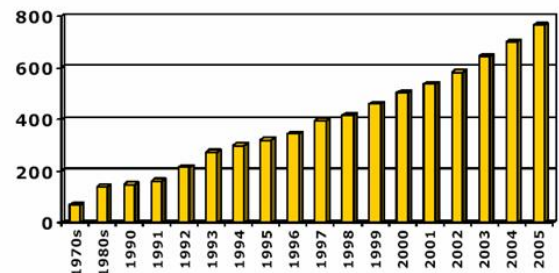
Preisentwicklung der PEM-Stacks für stationäre Anwendungen und weltweites Potential für PEMFC-Kraftwerke



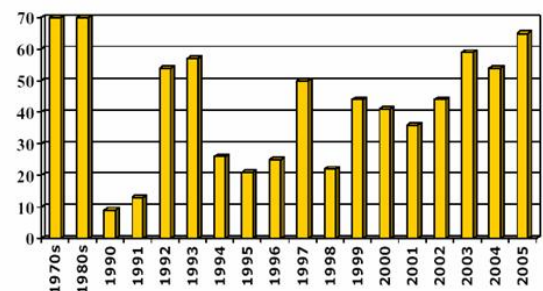
Marktentwicklung 2005 BHKW

Eine aktuelle Marktübersicht von Brennstoffzellen-Systemen mit einer Leistung von mehr als 10 kW (Quelle: FUEL CELL Today, November 2005) sieht vor dem Hintergrund der Entwicklungsziele stationärer Systeme (Zuverlässigkeit und Standzeiten) und dem damit verbundenen notwendigen Zeit- und Kostenaufwand, die Hersteller und Entwickler auf dem Weg zu kommerziellen Produkten.

- ⇒ Feldtestphase
- ⇒ MTU CFC Solutions (250 kW MCFC)
- ⇒ UTC Fuel Cells (200 kW PAFC)



Large Stationary fuel cell system numbers, shown cumulatively (above) and by year (below)

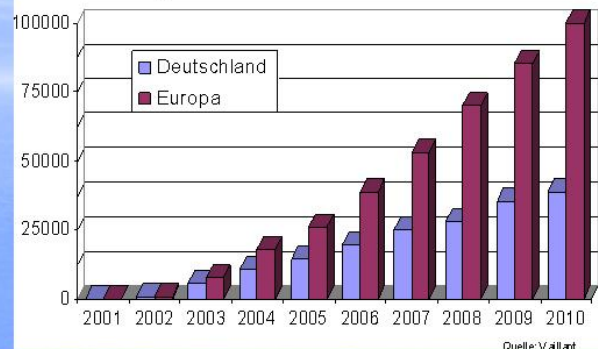


Marktprognosen 1999 Hausenergieversorgung

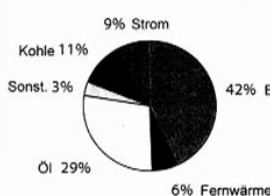
Vaillant erwartete 1999, dass sich die Kosten des Massenprodukts Brennstoffzelle im Bereich zwischen 15 % und 25 % bei jeder Verdoppelung der hergestellten Menge reduzieren lassen, wobei Synergien aus der Automobilindustrie unterstellt wurden. Vaillant erwartete die Wirtschaftlichkeitsgrenze bei etwa 1.500 €/kW_{el} erreicht, was demnach einer kumulierten Produktionsmenge von etwa 100.000 Einheiten entspricht.

Die BEWAG ging 1999 in Deutschland von zukünftig ca. 22 Mio. Haushalten mit Erdgasversorgung aus. Unterstellt man eine Versorgung von 10 % der Haushalte mit Brennstoffzellen (Annahme: je 2 Haushalte teilen sich ein BZ-System), resultierte daraus eine Zahl von 1,1 Mio. Systemen, bei 50 % entsprechend 5,5 Mio. Anlagen.

Markt für Brennstoffzellen-Heizgeräte Prognose der absetzbaren Jahresstückzahlen



Endenergiebedarf z. Wärmeversorgung (Heizung, Brauchwasser, Anteile Prozesswärme) Total 190,3*10⁶ t SKE¹⁾



1) Primärenergieverbrauch 1998
489 * 10⁶ t SKE

Marktpenetration

Marktanteil	10 %	50 %
Haushalte ²⁾	10 ²	1,1
Deckung ³⁾ Wärmebedarf	%	50
Strom/Wärme ³⁾ TWh/a Erzeugung	9,9	49,5
Installierte ⁴⁾ Leistung	MW _{el}	2.200
		11.000

1) 50 % des Wärmeverbrauchs produziert in KWK
2) 22 Millionen Erdgas Haushalte zukünftig erwartet
3) Wärmebedarf 6 kWh/haushalt x 1.500 h/a
4) Ausnutzungsdauer 4.500 h/a

Marktentwicklung 2006 Hausenergieversorgung

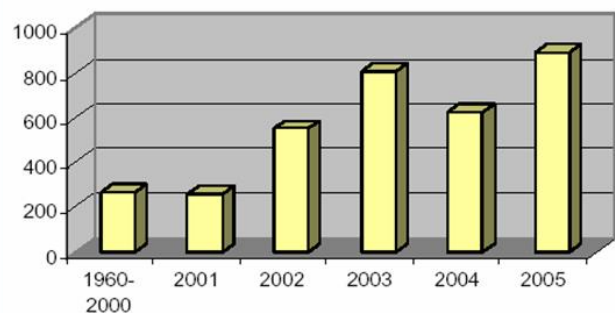
Im Bereich der kleinen stationären Systeme (0,5 kW bis 10 kW) gibt es neben der Hausenergieversorgung noch weitere Entwicklungen, sie sich mit Stromgeneratoren und Unterbrechungsfreier Stromversorgung befassen. Hier zeigen Krankenhäuser, Telekommunikationsfirmen und Rechenzentren ein aktives Interesse.

Die Anzahl der 2005 installierten Systeme lag bei über 800 Systemen.

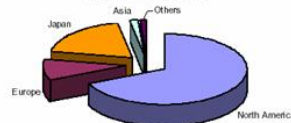
Die Gesamtzahl der weltweit installierten Anlagen liegt 2005 bei über 3000 Systemen.

- ⇒ Vorkommerzielle Phase/Entwicklung
- ⇒ Produkte ab 2008 bzw. 2010

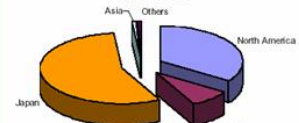
Number of Units



Region of Manufacture

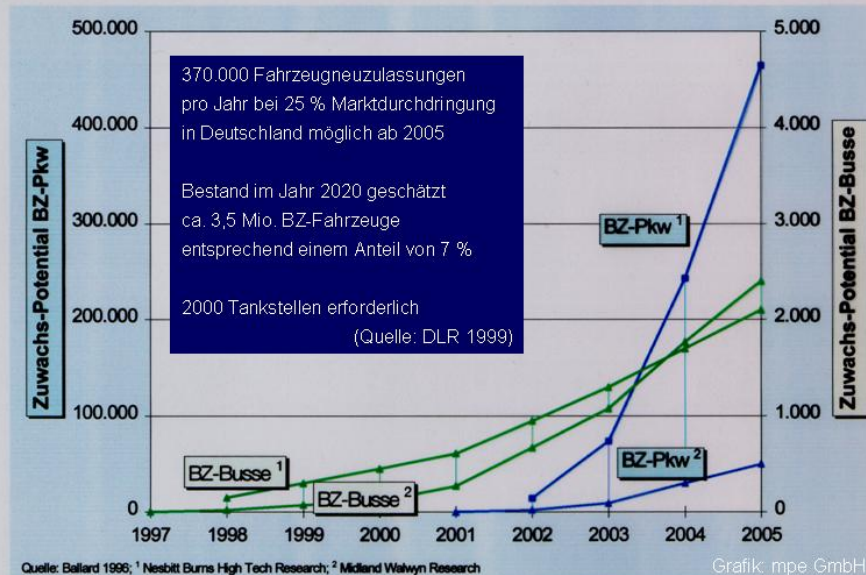


Region of Use



Marktprognosen 1999 BZ-Fahrzeuge

Jährliche Zuwachspotential für Brennstoffzellenfahrzeuge



Marktentwicklung 2006 BZ-Fahrzeuge

Weltweit wurden seit 1959 geschätzt ca. 620 - 650 Brennstoffzellensysteme für den mobilen Einsatz genutzt. Dabei wurden diese Systeme als Antrieb oder auch als APU in Autos, Rollern, Fahrrädern, Booten und U-Booten eingesetzt (Weltraumanwendungen sind nicht enthalten).

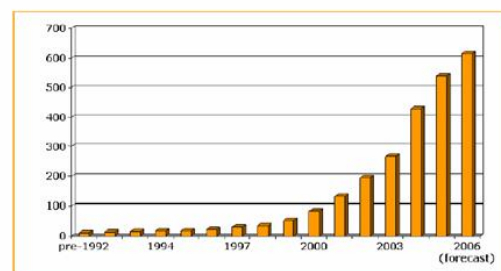
Obwohl die ersten Flottentests von Honda, Toyota und DaimlerChrysler nun durchgeführt werden, sind die aktuellen Produktionszahlen noch sehr gering.

So hat GM angekündigt, dass Millionen von Brennstoffzellenfahrzeugen erst nach 2020 zu erwarten sind und dass bis dahin eine Reihe von technischen, kommerziellen und rechtlichen Problemen gelöst werden müssen.

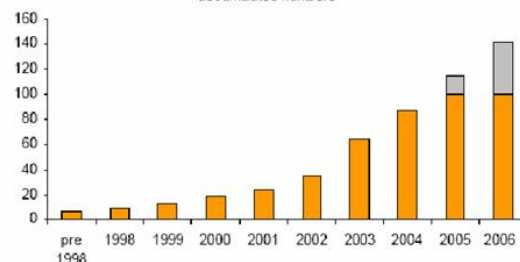
⇒ Entwicklung

⇒ Produkte ab 2015/2020

Figure 1: Cumulative Number of Fuel Cell Vehicles



Hydrogen Fuel Stations - Worldwide accumulated numbers



- **Notstromaggregate**
 - Markt in den USA jährlich ca. 100.000 Notstromaggregate
- Versorgung von **Wohnmobilen, Wohnwagen und Booten** (z.B. auf Basis Propan)
 - Produktionszahlenprognose für 2005 ca. **35.000 – 40.000 BZ-Systeme** in der BRD
 - Umsatzpotential von ca. **37 Mio. € pro Jahr in der BRD**
- Portable Brennstoffzellensysteme für den **militärischen Einsatz**
 - keine Zahlen verfügbar
- **Wiederaufladbare Batterien**
 - Camcordern, Handys, Laptop-Computern, tragbaren Fax- und Kopiergeräten
 - im Jahr 1999 über 500 Mio. drahtlose Telekommunikationsgeräte im Einsatz
 - seit 1994 jährlich um ca. 30 % steigende Energieanforderungen bei port. Computern
 - Marktvolumen für wiederaufladbare Batterien für 2000 auf über 5 Mrd. € geschätzt

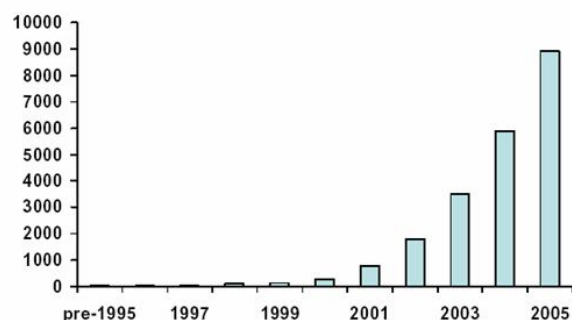
Im Bereich der Portablen Brennstoffzellen-Systeme ist ein deutlicher Anstieg an aktiven Firmen und gebauten Systemen zu verzeichnen. Im Jahr 2005 wurden ca. 3000 Systeme hergestellt.

In den USA liegt der Focus auf den **militärischen Entwicklungen**, in Japan auf der tragbaren **Consumer-Elektronik**. Europa hat nicht diese starken treibenden Kräfte, ist jedoch dennoch stark im Consumer-Bereich sowie bei der Stromversorgung.

Bei den Technologien gibt es je nach Anwendung neben der Technik der DMFC die wasserstoffbetriebene PEM sowie Systeme mit Reformern (z.B. Propan).

- ⇒ **Hochpreisige Nischenmärkte**
- ⇒ **Erster kommerzieller Einsatz von BZ**

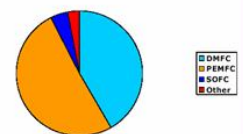
Cumulative number of systems manufactured



Development efforts by region



Technology by number of developers involved



1990/91 pilot projects for knowledge base

- ...
- development of general treatments
- ...
- treatment evolution for special fractions
e.g. technical plastics, monitor tubes (CRT)
- ...
- optimisation of treatments
- ...
- developments of logistic strategies



2006 international standard / national law

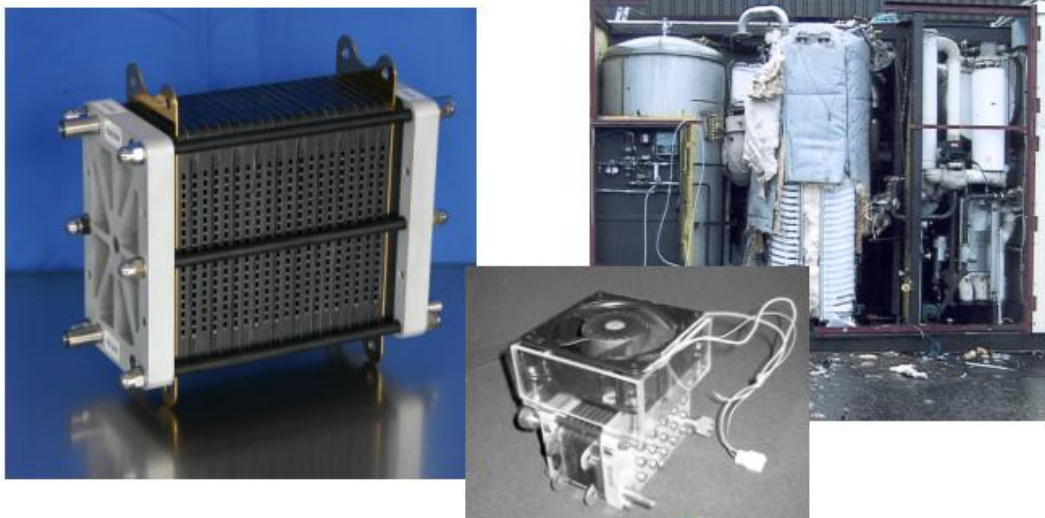
- better or less expensive treatments for the common fractions
- handling of new products



J.Schiemann@iuta.de

intro - title - 1 - 2 - 3 - 4 - 5 - 6 - 7 - 8 - 9

Prospective requirements for the recycling of fuel cells



J.Schiemann@iuta.de

intro - title - 1 - 2 - 3 - 4 - 5 - 6 - 7 - 8 - 9



AIF Projekt 13869 N

„Untersuchung der Recyclingfähigkeit der verschiedenen Brennstoffzellen-Typen und deren Komponenten sowie Entwicklung geeigneter Verwertungsmethoden“

Investigation on the recycling possibilities for different fuel cell types and their components and development of tailored recycling methods

Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V (IUTA); Duisburg

Universität Duisburg – Essen; Duisburg

**Forschungsinstitut für Edelmetalle und Metallchemie (FEM);
Schwäbisch Gmünd**



J.Schiemann@iuta.de

intro - title - 1 - 2 - 3 - 4 - 5 - 6 - 7 - 8 - 9

AFC

alkaline fuel cell
known since the 50's
Apollo missions, Space-Shuttle, submarines

PEMFC

proton exchange membrane fuel cell
known since the 50's, developed for space travel
1962-1966 Gemini space program
submarines
excessive optimisation in the last years

DMFC

direct methanol fuel cell
known since 1922
problems: catalytic activity anode
methanol diffusion through the membrane
low power density

PAFC

phosphoric acid fuel cell
most evolved technology
e.g. BHKW (CHP) 200 kW_{electric} 220 kW_{thermal}

MCFC

molten carbon fuel cell
e.g. hot module 250 kW_{electric} 180 kW_{thermal}

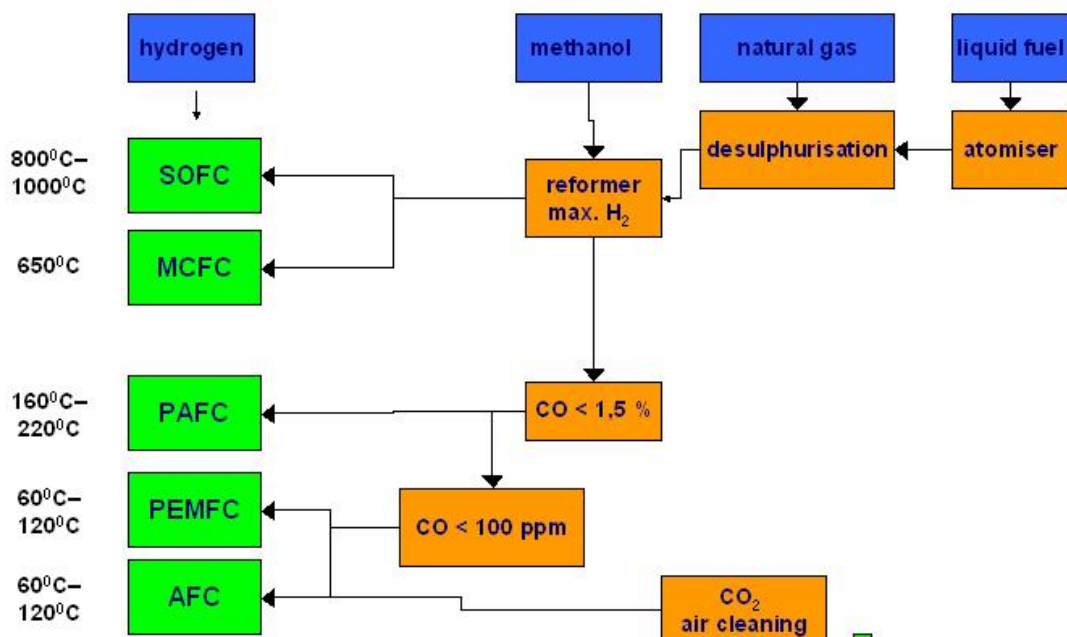
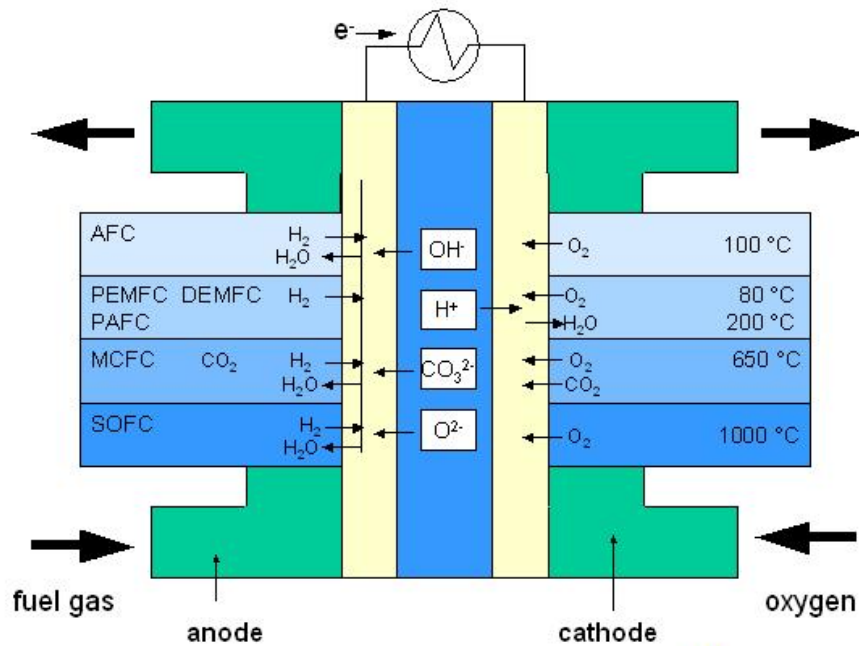
SOFC

solid oxide fuel cell
concept: tubes e.g. Siemens-Westinghouse
concept: flat e.g. Sulzer-Hexis BHKW



J.Schiemann@iuta.de

intro - title - 1 - 2 - 3 - 4 - 5 - 6 - 7 - 8 - 9



	AFC	PEMFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
electrolyte	potassium hydroxide solution KOH, sodium hydroxide solution NaOH	polymere membrane	polymere membrane	phosphoric acid in SiC_2	molten alkaline carbonat in ceramic	ceramical zirconium-oxide yttrium
anode catalyst	graphite, PTFE, raney nickel silver	graphite, PTFE, platinum, ruthenium	graphite, PTFE, platinum, ruthenium	graphite, PTFE, platinum, gold	nickel, 10% chromium	nickel - zirconium
kathode catalyst	graphite, PTFE, silver, gold, platinum, palladium	graphite, PTFE, platinum	graphite, PTFE, platinum, gold	graphite, PTFE, platinum, gold	nickeloxide	lanthan-manganit with strontium
bipolar plate	metal, silvercoated magnesium leaf	graphite composing	graphite	graphite	metal	lanthan strontium chromate
end plate		aluminium, stainless steel	aluminium, stainless steel			
nobel metal	0,05 mg / cm ² up to 0,5 mg / cm ²					



J.Schiemann@iuta.de

intro - title - 1 - 2 - 3 - 4 - 5 - 6 - 7 - 8 - 9

	AFC	PEMFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
electrolyte	potassium hydroxide solution KOH, sodium hydroxide solution NaOH	polymere membrane	polymere membrane	phosphoric acid H_3PO_4 in SiC_2	molten alkaline carbonat in ceramic	ceramical zirconium-oxide yttrium
anode catalyst	graphite, PTFE, raney nickel silver	graphite, PTFE, platinum, ruthenium	graphite, PTFE, platinum, ruthenium	graphite, PTFE, platinum, gold	nickel, 10% chromium	nickel - zirconium
kathode catalyst	graphite, PTFE, silver, gold, platinum, palladium	graphite, PTFE, platinum	graphite, PTFE, platinum, gold	graphite, PTFE, platinum, gold	nickeloxide	lanthan-manganit with strontium
bipolar plate	metal, silvercoated magnesium leaf	graphite composing	graphite	graphite	metal	lanthan strontium chromate
end plate		aluminium, stainless steel	aluminium, stainless steel			
nobel metal	0,05 mg / cm ² up to 0,5 mg / cm ²					



J.Schiemann@iuta.de

intro - title - 1 - 2 - 3 - 4 - 5 - 6 - 7 - 8 - 9

example of an PAFC disassembly

example of an PEM disassembly

copper (wires)	1,0 %
copper (transformers, coils)	5,4 %
copper (other)	1,1 %
material containing platinum	0,9 %
miscellaneous catalysts	2,7 %
circuit boards	1,8 %
steel (shredder material)	8,4 %
iron (shredder material)	58,3 %
graphite	7,9 %
insulation material / plastic	10,6 %
glycol	2,0 %

copper (wires)	1,0 %
copper (transformers, coils)	4,0 %
copper (other)	0,2 %
material containing platinum	2,5 %
miscellaneous catalysts	2,4 %

circuit boards	
steel (shredder material)	45,6 %
iron (shredder material)	23,4 %
graphite	
insulation material / plastic	18,8 %
other	2,1 %

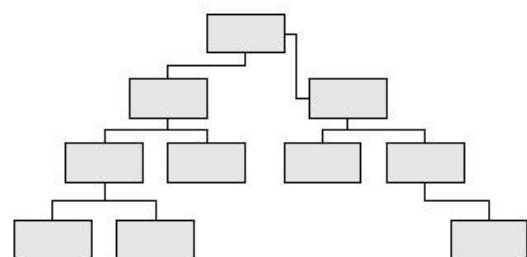
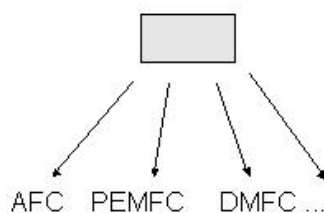


J.Schiemann@iuta.de

intro - title - 1 - 2 - 3 - 4 - 5 - 6 - 7 - 8 - 9

possibilities to identify fuel cells

1.



2.

weight, size
operating temperature
manufacturer
...

AFC, PEMFC, DMFC, PAFC, MCFC, SOFC
AFC, PEMFC, DMFC, PAFC, MCFC, SOFC
AFC, PEMFC, DMFC, PAFC, MCFC, SOFC



J.Schiemann@iuta.de

intro - title - 1 - 2 - 3 - 4 - 5 - 6 - 7 - 8 - 9



AIF Projekt 13869 N

ends 11/06

hand book

- fuel cells types
- identification
- disassembling
- materials / fractions
- treatments

associated board of companies

- EGR GmbH
- Ingenieurbüro Ruthrof
- Masterflex AG
- MTU Friedrichshafen GmbH
- RWE Rhein Ruhr AG
- Umicore AG & Co. KG
- Vaillant Joh. GmbH u. Co
- Viessmann Werke GmbH & Co KG
- Warne Recycling GmbH
- ZBT GmbH

**every interested party finds
a ready welcome**



J.Schiemann@iuta.de

intro - title - 1 - 2 - 3 - 4 - 5 - 6 - 7 - 8 - 9



5 Literaturverzeichnis

Angerer, G.: Technologien zur Schrottrückgewinnung aus Platinenschrott, in Tiltmann / Schüren, Recyclinghandbuch Elektronik, Verlag TÜV Rheinland.

Angerer, G.: Recyclingpraxis Elektronik, Kap.: Rückgewinnung der Edelmetalle, ISBN 3-8249-0204-4.

Appleby, A.J., Foulkes, F.R. (1993): Fuel Cell Handbook, Krieger Publishing Company, Malabar, Florida, 1993.

Beamish, F.E. (1966): The Analytical chemistry of the noble Metals, Oxford London Edinburgh New York Toronto Paris Frankfurt, 1966.

Berger, P. (2003): Dezentrale Kraft-Wärme-Kopplung – Das mtu-Brennstoffzellen-Hot Module, 10. OTTI Profiforum Brennstoffzellen: Entwickler und Anwender berichten, OTTI Technologie-Kolleg (Hrsg.), Berlin, 6.-8.10.2003, pp. 495-510.

Bock, R. (2001): Handbuch der analytisch-chemischen Aufschlussmethoden, Weinheim, 2001.

Bönnemann, H. (2001): Eur. J. Inorg. Chemie, 2455 und dort zit. Literatur, 2001.

Bonnuci, J.A., Parker, P. D., Kudrik, V., Corrigan, D. A., Liang, W. W. (1984): Precious Metals: Mining extraction and Processing, pp. 463 ff., AIME, New York, 1984.

Bünger, Ulrich (1996): Verfahren zur Reinigung von Wasserstoff für den Einsatz in kleinen Brennstoffzellen, Ludwig-Bölkow-Systemtechnik GmbH, Ottobrun, 1996.

Formanski, V. (2000): Wasserstoffherzeugung für die Brenngasversorgung von Niedertemperatur-Brennstoffzellen unter Verwendung eines Membranreaktors zur Methanolreformierung, Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 3 Verfahrenstechnik, Nr. 632, VDI Verlag Düsseldorf, 2000.

Gabriel, R.: Behandlungsmöglichkeiten für definierte Bauteile aus Elektroaltgeräten, Studie i.A. des BMLFUW, Österreich.

Gmelin (1958): Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Systemnummer 29 (Sr), 42 (Zr), Weinheim, 1958, 1960.

Grot, S. A., Zhang, R., Goudy, A.J., Hayward, H.P., Workie, B., Grot, W.G. (2004): Development of New Technologies for the Recovery of Platinum and Ionomers from End Of Life Membrane Electrode Assemblies, Proceedings of the 2004 Fuel Cell Seminar, San Antonio, Texas, 2004.

Grot, S. (2003): Platinum Recycling Technology Development (Ney FY 2004 Projekt), FY 2003 Progress Report, US Department of Energy, Washington D.C., 2003.

Grumett, P. (2003): Precious Metal Recovery from Spent Catalysts, Platinum Metals Review, pp. 47, 2003.

Hagelücken, C. (2001): Autoabgaskatalysatoren, Expert Verlag, Kontakt & Studium Bd 612, pp. 225-252, Renningen, 2001.

Hagelücken, C. (2001): Autoabgaskatalysatoren – Grundlagen – Herstellung – Entwicklung – Recycling – Ökologie, Kontakt & Studium, Band 612, Renningen, 2001
Hagelücken, C., Zuber, R. (2004): Vortrag fuel cell award 2004, Stuttgart 27.09.2004, 2004.

Heinzel, A., Hebling, C., (2003): Portable PEM systems in Handbook of Fuel Cells-Fundamentals, Technology and Application, Vol. 4: Fuel Cell Technology and Applications Part 2, edited by Vielstich, W., Gasteiger, H. A., Lamm, A. John Wiley & Sons, 2003, pp. 1142-1151.

Heinzel, A., Mahlendorf, F., Niemzig, O., Kreuz, C., (2004): Injection moulded low cost bipolar plates for PEM Fuel Cells, J. Power Sources 131 (2004), 35-40.

Heinzel, A., Beckhaus, P., Mahlendorf, F., Burfeind, J., Kreuz, C., Derieth, T. (2005): Portable PEM Fuel Cells made of injection moulded bipolar plates, Poster P3.25 auf dem Grove Fuel Cell Symposium, 4. –6. Oktober, London, 2005.

Hollemann – Wiberg (1985): Lehrbuch der anorganischen Chemie, Berlin, New York, 1985.

Ivers-Tiffé, E. (2000): Brennstoffzellen und Batterien, Skript, Institut für Werkstoffe und Elektrotechnik IWE, 2000.

Kettler, H. J.: in Werner Nickel, Recyclinghandbuch, VDI Verlag.

Krause, A., Lange, A., Ezrin, M. (1983): Plastics Analysis Guide, München, Wien, New York, 1983.

Krewitt, W., Pehnt, M., Fishedick, M., Temming, H.V. (2004): Brennstoffzellen in der Kraft-Wärme-Kopplung, Szenarien, Marktpotentiale, Erich Schmidt Verlag, 2004.

Krewitt, Pehnt, Fishedick, Temming (2004): Brennstoffzellen in der Kraft-Wärme-Kopplung, Szenarien, Marktpotential, Erich Schmidt Verlag ESV, 2004.

Ledjeff-Hey, K., Mahlendorf, F., Roes, J., (Hrsg.) (2000): Brennstoffzellen Entwicklung-Technologie-Anwendung, C.F. Müller Verlag, 2. Auflage, Heidelberg, 2000.

Ledjeff-Hey, K., Mahlendorf, F., Roes, J. (Hrsg) (2001): Brennstoffzellen, 2. Auflage, Heidelberg 2001.

Ledjeff-Hey, K., Mahlendorf, F., Roes, J. (2001): Brennstoffzellen: Entwicklung, Technologie, Anwendung, C.F. Müller Verlag, Heidelberg, 2001.

Lüschow, H. –M. (1993): Edelmetallanalytik, Heft 69 der Schriftenreihe der GDMB, Clausthal-Zellerfeld, 1993.

Mathiak, J. (2003): Verfahrensanalyse zur dezentralen Hausenergieversorgung auf Basis von PEM-Brennstoffzellen, Dissertation Universität Duisburg-Essen 2003, Logos Verlag Berlin 2003, Kap. 2.3, pp. 14-43.

Mathiak, J., Heinzel, A., Roes, J., Kalk, T., Kraus, H., Brandt, H. (2004): Coupling of a 2.5 kW steam reformer with a 1 kW_{el} PEM fuel cell, J. Power Sources 131 (2004), 112-119.

Mishra, R.K. (1987): Precious Metals 1987, Proc. Of the 11th Int. Prec. Met. Inst. Conf., pp. 135ff., IMPI, Boulder, Colorado, USA, 1987.

Niemzig, O.C (2005): Entwicklung eines portablen PEM-Brennstoffzellensystems mit Bipolarplatten aus einem elektronisch leitfähigen thermoplastischen Compound-Material, Dissertation Universität Duisburg-Essen 2005.

Pehnt, M., Traube, K. (2004): Zwischen Euphorie und Ernüchterung – Stand und mittelfristige Perspektiven stationärer Brennstoffzellen, Bundesverband Kraft-Wärme-Kopplung e.V., 2004.

Reddy, R. G. (1987): Precious Metals 1987, Proc. Of the 11th Int. Prec. Met. Inst. Conf., pp. 177ff., IMPI, Boulder, Colorado, USA, 1987.

Rohr, M.: Recyclingpraxis Elektronik, Erkennungskriterien, in Tiltmann / Schüren, Verlag TÜV Rheinland.

Ruge, M.D. (2003): Entwicklung eines flüssigkeitsgekühlten Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellenstapels mit einer Leistung von 6,5 kW, Dissertation Eidgenössische Technische Hochschule Zürich 2003.

Schmidt, K. G.: Recyclingpraxis Elektronik, in Tiltmann / Schüren, Verlag TÜV Rheinland

Schmitz, A., Hebling, C., Wagner, S., Hahn, R. (2002): Miniaturized planar fuel cell with self breathing cathode side, Proceedings of the 2002 Fuel Cell Seminar, Palm Springs, California, 2002, pp. 165-168.

Smith, E. A. (1987): The Sampling and Assay of the Precious Metals, 2nd ed., Boulder, Colorado, 1987.

Stäb, G.D. (2000): Elektrochemische Abscheidung und Charakterisierung von Platin und Rhutenium auf graphischen Substraten, Fortschrittberichte VDI Reihe 3 Nr. 669, Düsseldorf, 2000.

Stratis K. (2003): Brennstoffzellen-Schlüsselemente der Wasserstofftechnologie, Vogel Buchverlag, 1. Auflage, Würzburg, 2003.

Tolke, A. (2002): Aufbereitung und Recycling – 10 Jahre UVR-FIA, Jahrestagung 2002.

Wendt, H., Plzak, V. (1990): Brennstoffzellen: Stand der Technik, Entwicklungslinien, Marktchancen, VDI Verlag GmbH Düsseldorf, 1990.

Willenberg, B.: Physikalische und chemische Aufbereitungsverfahren für Kunststoffe, in Werner Nickel, Recycling Handbuch, VDI-Verlag.

Zuber, R., Hagelueken, C., Seitz, K., Privette, R., Fehl, K. (2004): Recycling of Precious Metals from Fuel Cell Components, Proceedings of the 2004 Fuel Cell Seminar, San Antonio, Texas, 2004.

BMBF-Projekt „Nachhaltige Metallwirtschaft Hamburg“, Effizienzgewinne durch Kooperation bei der Optimierung von Stoffströmen in der Region Hamburg, Mai 2000.

Chemikerausschuss der GDMB (Hrsg.), Edelmetallanalyse, Berlin Göttingen Heidelberg, 1964.

DIN 38405T4, 07.85.

Information der Nickelhütte Aue GmbH, 06.07.2006.

Powerpoint Präsentation des Forschungszentrum Jülich.

Telefonat mit Graphit Verwertung Richard Anton KG, 68169 Mannheim.

Telefonat vom 01.10.2003 mit Hr. Lochmann, Stihl AG.

<http://www.advancedmaterials.us/sofc.htm>, 2006.

[http:// www.preciousmetals.umiclore.com/publication](http://www.preciousmetals.umiclore.com/publication), 2004.

http://www1.physik.tu-muenchen.de/lehrstuehle/E19/th_eu_aufb.html, Webseite der Technischen Universität München.

<http://www.icvt.uni-stuttgart.de/VORLESUNGEN/DOKS/vorl-htrefl.pdf>, Webseite der Universität Stuttgart.

http://www.td.mw.de/tum-td/de/studium/lehre/solarphotovolt/download/skr-solpv/H2_3_1

<http://www.alu.ch/Recycling>, Aluminium Verband Schweiz

<http://www.minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/graphite/310300>