

Zentrum für  
BrennstoffzellenTechnik GmbH

**Name der Forschungsstelle**

15079N / 2

**IGF-Vorhaben-Nr. / GAG**

01.03.2007 – 28.02.2009

**Bewilligungszeitraum**

Schlussbericht für den Zeitraum: 01.03.2007 bis 28.02.2009

(Forschungsstelle 1 von 2)

zu dem aus Haushaltsmitteln des BMWi über die



geförderten IGF-Forschungsvorhaben

- Normalverfahren  
 Fördervariante ZUTECH

**Forschungsthema**

**Entwicklung eines Filtersystems für partikuläre und gasförmige  
Luftschadstoffe zur Erhöhung der Standzeit von PEM-  
Brennstoffzellen**

Duisburg, den \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_  
Unterschrift des Projektleiters

Institut für Energie-  
und Umwelttechnik e.V.

15079N / 2

---

**Name der Forschungsstelle**

---

**IGF-Vorhaben-Nr. /GAG**

01.03.2007 – 28.02.2009

---

**Bewilligungszeitraum**

Schlussbericht für den Zeitraum: 01.03.2007 bis 28.02.2009

(Forschungsstelle 2 von 2)

zu dem aus Haushaltsmitteln des BMWi über die



geförderten IGF-Forschungsvorhaben

- Normalverfahren  
 Fördervariante ZUTECH

**Forschungsthema**

**Entwicklung eines Filtersystems für partikuläre und gasförmige  
Luftschadstoffe zur Erhöhung der Standzeit von PEM-  
Brennstoffzellen**

Duisburg, den \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_  
Unterschrift des Projektleiters

## Inhaltsverzeichnis

Forschungsthema.....	4
1 Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung .....	4
2 Zusammenfassung.....	4
3 Darstellung der erzielten Ergebnisse .....	6
3.1 Ergebnisse und Untersuchungen zu gasförmigen Schadstoffen.....	6
3.1.1 Theoretische Grundlagen zur Schadgasbelastung von PEMFC .....	6
3.1.2 Einrichtung des Teststandes und Bau eines PEM-Einzellers.....	9
3.1.3 Versuchsergebnisse ohne Filter.....	10
3.1.4 Versuchsdurchführung ohne Filter mit Kohlenmonoxid.....	11
3.1.5 Versuchsdurchführung ohne Filter mit Stickstoffdioxid.....	12
3.1.6 Versuchsdurchführung ohne Filter mit Ammoniak .....	12
3.1.7 Versuchsdurchführung ohne Filter mit Schwefeldioxid.....	13
3.1.8 Versuchsdurchführung ohne Filter mit Schwefelwasserstoff.....	14
3.1.9 Versuchsdurchführungen mit Filter .....	14
3.1.10 Versuchsdurchführungen mit Filter und Stickstoffdioxid.....	16
3.1.11 Versuchsdurchführungen mit Filter und Ammoniak .....	18
3.1.12 Versuchsdurchführung mit Filter und Schwefeldioxid .....	20
3.1.13 Versuchsdurchführung mit Filter und Schwefelwasserstoff.....	22
3.1.14 Zusammenfassung.....	23
3.2 Ergebnisse und Untersuchungen zu partikulären Schadstoffen.....	23
3.2.1 Theoretische Grundlagen zur Schadpartikelbelastung von PEMFC .	23
3.2.2 Versuchsdurchführung ohne Filter mit NaCl-Partikeln .....	24
3.2.3 Versuchsdurchführung ohne Filter mit CaCl <sub>2</sub> -Partikeln .....	28
3.2.4 Versuchsdurchführung ohne Filter mit Kohlenstoffpartikeln .....	29
3.2.5 Versuchsdurchführung ohne Filter mit TiO <sub>2</sub> -Partikeln .....	35
3.2.6 Versuchsdurchführung ohne Filter mit Latexpartikeln .....	37
3.2.7 Bestimmung des Fraktionsabscheidegrades von Flachfiltermedien .	38
3.2.8 Zusammenfassung.....	41
3.3 Untersuchungen mit gasförmigen und partikulären Schadstoffen .....	42
4 Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den Zielsetzungen des Forschungsantrages .....	47
5 Wirtschaftliche Bedeutung des Forschungsthemas für kleine und mittlere Unternehmen (kmU).....	49
6 Beabsichtigte Umsetzung der Forschungsergebnisse .....	50
7 Fazit .....	51
8 Durchführende Forschungsstellen .....	52
9 Literatur.....	53

## **Forschungsthema**

### **Entwicklung eines Filtersystems für partikuläre und gasförmige Luftschadstoffe zur Erhöhung der Standzeit von PEM-Brennstoffzellen**

#### **1 Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung**

Unter den verschiedenen Brennstoffzellentypen wird für den kleinen und mittleren Leistungsbereich die PEM-Brennstoffzelle favorisiert. Den vielen Vorteilen wie z. B. der niedrigen Betriebstemperatur und des stabilen Elektrolyten stehen allerdings als Nachteile die hohen Anforderungen an die Qualitäten der Betriebsgase gegenüber [1].

Die bislang noch unzureichenden Standzeiten von PEM-Brennstoffzellen werden durch Degradation der Zellen verursacht [2]. Der Einfluss schädigender, mit den beiden Eduktgasen Wasserstoff und Luft in die Zellen eingebrachter Stoffe wird als eine der Hauptursachen für diese Zelldegradation angesehen. Gerade in städtischen belasteten Regionen (wie z. B. im Ruhrgebiet), aber auch in Schwellenländern mit einem hohen wirtschaftlichen Wachstumspotenzial (wie z. B. in Indien und China), stellen verkehrs- und industriebedingte Abgase für den zukünftigen Betrieb von Brennstoffzellen ein großes Problem dar. Ohne die Einhaltung entsprechender Qualitätskriterien ist ein sicherer Betrieb von PEM-Brennstoffzellen mit hohen Standzeiten nicht realisierbar. Daher kommt der Bereitstellung von Techniken zur Sicherung der Gasqualitäten ein besonderer Stellenwert zu [3].

#### **2 Zusammenfassung**

Das durchgeführte Projekt begann im März 2007. Zunächst wurde ein Brennstoffzellenteststand am ZBT für die geplanten Versuche umgebaut und eine Gasdosieranlage integriert. Anschließend wurden drei PEM-Einzeller mit integrierter Wasserkühlung konstruiert und getestet. Nach Bestellung der Schadgasgemische konnte die erste Versuchsreihe ohne Brennstoffzellenfilter durchgeführt werden. Der Einzeller wurde nacheinander, jeweils mit neuer MEA, mit den Schadgasen Kohlenmonoxid, Stickstoffdioxid, Schwefeldioxid, Schwefelwasserstoff und Ammoniak beaufschlagt. Die Konzentrationen der Schadgase lagen dabei bei maximal 100 ppm. Bei kathodenseitiger Zugabe von CO wurde kein Leistungsabfall festgestellt. Alle anderen Schadgase führten innerhalb kürzester Zeit zu einer starken Degradation der Zelle. Dabei schädigten Schwefeldioxid, Schwefelwasserstoff und Ammoniak die Zelle irreversibel, während Stickstoffdioxid die Zelle reversibel schädigte. Nach mehrstündiger Beaufschlagung des Einzellers mit Druckluft aus der Laborleitung konnte nach Belastung mit Stickstoffdioxid die Ausgangsspannung wieder erreicht werden. Bei der zweiten Versuchsreihe wurde die PEM-BZ mit den gleichen Konzentrationen belastet. Allerdings wurde ein Filtersystem kathodenseitig vor dem Eingang des Einzellers integriert. Mit Unterstützung der Industrie konnte das Filter-

system bestmöglich auf das jeweilig verwendete Schadgas abgestimmt werden.

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe zeigten, dass das entwickelte Filtersystem Schwefeldioxid und Ammoniak komplett adsorbieren konnte, während Schwefelwasserstoff nur teilweise und Stickstoffdioxid gar nicht abgeschieden werden konnte. Auch bei weiterführenden Untersuchungen mit unterschiedlichen Filtermaterialien konnte keine Adsorption des Stickstoffdioxids erzielt werden. Schon geringe Konzentrationen von 1 ppm führen zu einer Leistungsabnahme der Zelle von bis zu 20 %.

Es wurden neben den Schadgasuntersuchungen auch Versuche mit Partikelbeaufschlagung durchgeführt. Dabei wurde der Einfluss von Partikeln aus Natriumchlorid, Calciumchlorid als Salz mit ein- bzw. zweiwertigen Kationen, Graphitpartikeln und  $\text{TiO}_2$  als chemisch inerte Partikel untersucht. Hierzu wurden die Geräte zur Partikelgenerierung und -messung in den Versuchsstand mit dem PEM-Einzeller integriert. Als Partikelmessgerät wurde ein Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) verwendet.

In Absprache mit den Mitgliedern des Projektbegleitenden Ausschusses wurde eine relativ große Partikelkonzentration gewählt, um Effekte, wie den Spannungsabfall der Zelle, deutlich zu erkennen und eindeutig zuordnen zu können.

Die NaCl-Partikel wurden mit einem Atomizer aus einer Salzlösung erzeugt. Bei Beaufschlagung der Zelle mit Salzpartikeln sank die Spannung innerhalb von 25 Minuten um rund 80 % auf einen Wert von etwa 0,12 V. Auch nach anschließender Regeneration mit reiner Druckluft konnte die Ausgangsspannung nicht mehr hergestellt werden. Allerdings lässt sich die Brennstoffzelle durch ein Spülen mit leicht saurem VE-Wasser wieder vollständig regenerieren.

Beim Versuchsdurchgang mit Calciumchlorid setzte nach Beaufschlagung der Zelle eine Spannungsabnahme ein. Die Spannung sank innerhalb von 150 Minuten um 50 % auf einen Wert von etwa 0,3 V. Bei anschließendem Betrieb mit partikelfreier Druckluft und einer Regenerationszeit von über 2 Stunden war die Spannung auf 0,33 V angestiegen. Die Brennstoffzelle wurde durch Beaufschlagung mit  $\text{CaCl}_2$ -Partikeln irreversibel geschädigt.

Bei Beaufschlagung der Zelle mit Graphitpartikeln konnte kein Leistungsabfall festgestellt werden. Die Spannung blieb während der gesamten Versuchsdurchführung nahezu konstant.

Bei Beaufschlagung der Zelle mit  $\text{TiO}_2$ -Partikeln setzte sofort eine Spannungsabnahme ein. Die Spannung sank innerhalb von 200 Minuten um rund 20 %. Bei anschließendem Betrieb mit partikelfreier Druckluft über eine Zeitspanne von über 100 Minuten konnte die Zelle nicht regeneriert werden.

Zum Abschluss des Projektes wurde ein Stack mit vier Zellen mit verdünntem Dieselsabgas beaufschlagt und vermessen. Hierbei wurde der Stack gleichzeitig mit gasförmigen und partikulären Luftschadstoffen belastet. Der Stack wurde einmal mit Filtersystem, bestehend aus Partikelfilter, Ionentauschermedium und imprägnierter Aktivkohle, und einmal ohne Filter untersucht.

Es war zu erkennen, dass der Spannungsverlauf fast identisch verläuft und der Stack auch mit Filter innerhalb von 60 Minuten einen Spannungsverlust von rund 20 % erfährt. Durch anschließende Regeneration des Stacks mit Raumluft und Stillstand über Nacht konnte aber am nächsten Tag die Ausgangsspannung wieder erreicht werden, so dass angenommen werden kann, dass die Stickoxide für den Spannungsabfall verantwortlich sind, da deren Schädigung reversibel ist.

Kommerziell erhältliche Filter können zielgerichtet einzelne Schadgase effektiv abscheiden. Dies führt zu einer signifikanten Standzeiterhöhung. Bei Schadgasgemischen mit wechselnden Konzentrationen stoßen die herkömmlichen Filter aber an ihre Grenzen, was die Ursache von deutlichen Leistungsverlusten ist.

### **3 Darstellung der erzielten Ergebnisse**

#### **3.1 Ergebnisse und Untersuchungen zu gasförmigen Schadstoffen**

Im Rahmen des IGF-Forschungsvorhabens hat das Zentrum für Brennstoffzellentechnik (ZBT) Versuche zur Schadgasempfindlichkeit von PEM Brennstoffzellen durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde ein Teststand für Schadgasuntersuchungen an PEM- Brennstoffzellen eingerichtet. Darüber hinaus wurden drei wassergekühlte Einzeller gebaut, in Betrieb genommen und nachfolgend mit den Schadgasen Kohlenmonoxid, Stickstoffdioxid, Schwefeldioxid, Schwefelwasserstoff und Ammoniak beaufschlagt. Es wurden Versuche ohne Filter durchgeführt und anschließend ein Filtersystem mit Aktivkohle und Ionentauscherlagen vor der Zelle integriert. Darauf folgend wurden mit identischen Versuchsparametern Untersuchungen mit Filter durchgeführt und hinterher mit den Versuchsergebnissen ohne Filter verglichen. Die Ergebnisse und Bewertungen der Versuchsdurchführungen sind in weiteren Verlauf dieses Kapitels ausführlich dargelegt.

##### **3.1.1 Theoretische Grundlagen zur Schadgasbelastung von PEMFC**

Um praxisorientierte Schadgasuntersuchungen zu erzielen, wurden aktualisierend qualitative und quantitative Recherchen zu aktuellen Messdaten von Schadgasen in der Umgebungsluft in Deutschland durchgeführt. Aufbauend auf den Recherchen und dem Hintergrundwissen über toxikologisch relevante Stoffe für die Anodenseite der PEMFC [4], wurde in Absprache mit dem projektbegleitenden Ausschuss festgelegt, welche Schadgase für die Versuchsdurchgänge von wesentlicher technischer Bedeutung sind.

Die Recherche fokussierte im Wesentlichen die Schadgase Stickstoffmonoxid, Stickstoffdioxid, Schwefelwasserstoff, Schwefeldioxid, Kohlenmonoxid, Ammoniak sowie Benzol, Toluol und o-Xylol ( $C_6H_6$ ,  $C_7H_8$ ,  $C_8H_{10}$ ). Die Quellen der Recherche

stammen hauptsächlich vom Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW (LANUV NRW) sowie vom Bayerischen Landesamt für Umweltschutz. Diese Behörden betreiben Messstationen in verkehrsreichen Gebieten.

Die Datengrundlage für NO<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub> basiert auf den Angaben des LANUV NRW [5]. Aus den Jahresauswertungen nach EU-Luftqualitätsrichtlinie für die Jahre 2005 und 2006 wurden die maximalen 1h-Werte von allen Messstationen ausgewählt und als obere Grenzwerte für Konzentrationen der Gase festgelegt. Die Konzentrationen aller Schadgase sind in den Messberichten in µg/m<sup>3</sup> bzw. mg/m<sup>3</sup> angegeben. Mit den folgenden Gleichungen 3.1 und 3.2 können diese Werte in ppb (parts per billion = 10<sup>-9</sup>) bzw. ppm (parts per million = 10<sup>-6</sup>) umgerechnet werden.

$$c [\text{ppb}] = \frac{\text{Molvolumen} \left[ \frac{\text{l}}{\text{mol}} \right]}{\text{molare Masse} \left[ \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]} \times c \left[ \frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3} \right] \quad (3.1)$$

$$c [\text{ppm}] = \frac{\text{Molvolumen} \left[ \frac{\text{l}}{\text{mol}} \right]}{\text{molare Masse} \left[ \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]} \times c \left[ \frac{\text{mg}}{\text{m}^3} \right] \quad (3.2)$$

Im weiteren Verlauf des Berichtes werden die Konzentrationen in ppb bzw. ppm angegeben. Die maximale Konzentration liegt für NO<sub>2</sub> bei 147 ppb und für SO<sub>2</sub> bei 246 ppb.

Kohlenmonoxid wird seit 2005 wegen stark abnehmender Konzentrationen im Straßenverkehr von Messstationen des LANUV NRW [5] nicht mehr gemessen. Für die PEM-Brennstoffzelle können aber möglicherweise auch schon ganz geringe Konzentrationen an Schadgasen problematisch sein. Letzte verfügbare Immissionskonzentrationen für CO wurden im Jahr 2006 vom Bayerischen Landesamt für Umweltschutz [6] gemessen. Der höchste Halbstundenwert wurde in Bayreuth ermittelt und betrug 12 ppm.

Die aktuellste Stickstoffmonoxid Messung existiert aus dem Jahr 2006. Wiederum basieren die Messungen auf den Angaben des Bayerischen Landesamts für Umweltschutz. Es handelt sich dabei um den lufthygienischen Jahreskurzbericht in Bayern. Gemessen wurde ein maximaler 1-h-Wert. Der höchste Wert wurde in München ermittelt und betrug 761 ppb.

Die Gase Schwefelwasserstoff, Benzol, Toluol und o-Xylol (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>) wurden auch von den Messstationen des Bayerischen Landesamts für Umweltschutz

aufgenommen. Vom LANUV NRW wurden Messungen mit diesen Gasen nicht durchgeführt bzw. lagen nicht vor. Der höchste Halbstundenwert für Schwefelwasserstoff wurde in Kleinwallstadt/Unterfranken gemessen und lag bei 39 ppb. Benzol, Toluol und o-Xylol wurden nur an zwei Messstationen in Augsburg und München gemessen. Auch bei diesen Messungen handelt es sich um Halbstundenwerte. Benzol erzielte eine maximale Konzentration von 8 ppb, Toluol lag bei 19 ppb und o-Xylol erreichte einen Wert von 5 ppb.

Bei Ammoniak Messungen ( $\text{NH}_3$ ) muss unterschieden werden, ob es sich um verkehrsreiche oder gar intensiv landwirtschaftliche Gebiete handelt. Durch das Bayerische Landesamt für Umweltschutz wurde 2004 eine Jahresmittel-Ammoniakkonzentration gemessen, die besonders im landwirtschaftlichen Bereich höher war als im städtischen Gebiet. Sie lag bei 29 ppb.

Bei weiterer Recherche fanden sich Ergebnisse einer Verkehrs- und Schadstoffmessung aus dem Jahr 2002 im Gubristtunnel (Schweiz) [7]. Neben Ammoniak wurden dort auch  $\text{NO}_x$  und CO gemessen. Die Höchstwerte von  $\text{NO}_x$  und CO aus diesen Messungen lagen allerdings deutlich unter den vorher ermittelten Höchstbelastungen. Bei Ammoniak ist das Ergebnis aber beachtenswert. In Abhängigkeit von Geschwindigkeit der Fahrzeuge und eines  $\text{NH}_3$ -Emissionsfaktors stellten sich im Tunnel Konzentrationen von bis zu 650 ppb ein.

Die Recherche ergab, dass einige Schadgase in höheren Konzentrationen in der verkehrsbelasteten Umgebungsluft auftreten und auch in diesen Konzentrationen möglicherweise schädlich für die PEM-Brennstoffzelle sein könnten. Besonders interessant ist das Verhalten der Brennstoffzelle gegenüber Kohlenmonoxid, Ammoniak und Schwefelverbindungen.

Tab. 3.1 Maximale Konzentrationen der Hauptschadstoffkomponenten

Schadgas	Maximale Konzentration in der Umgebungsluft in <u>ppb</u>
Stickstoffmonoxid (NO)	761
Stickstoffdioxid (NO <sub>2</sub> )	147
Schwefelwasserstoff (H <sub>2</sub> S)	39
Schwefeldioxid (SO <sub>2</sub> )	246
Ammoniak (NH <sub>3</sub> )	650
Benzol (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	8
Toluol (C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> )	19
o-Xylol (C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> )	5
Schadgas	Maximale Konzentration in der Umgebungsluft in <u>ppm</u>
Kohlenmonoxid (CO)	12

Tabelle 3.1 zeigt zusammenfassend gemessene Schadgase in verkehrsreichen Gebieten mit den maximalen Konzentrationen. Da es sich bei den Werten in der Tabelle 3.1 um Halbstunden- bzw. Stundenwerte handelt, können die Konzentrationen kurzfristig auch deutlich über den Werten der Tabelle liegen.

Entscheidend für eine Schädigung der Zelle bzw. der MEA ist die Reaktion des Schadgases am Katalysator (Platinbeschichtung). Aus Erfahrungen mit Schadgasen auf der Anodenseite führen CO und schwefelhaltige Verbindungen zu einer Degradation der Zelle. Inwiefern eine Degradation auch durch kathodenseitig zugeführte Schadgase entsteht, ist durch Versuche am Einzeller ermittelt worden.

Es wurden Versuche mit Stickstoffdioxid (NO<sub>2</sub>), Schwefelwasserstoff (H<sub>2</sub>S), Schwefeldioxid (SO<sub>2</sub>), Ammoniak (NH<sub>3</sub>) und Kohlenmonoxid (CO) durchgeführt. Bei der Wahl der Anfangskonzentrationen der Schadgase wurde sich zunächst an Untersuchungen von Schadgasen an Brennstoffzellen, die vom Unternehmen Ballard [8] durchgeführt wurden, orientiert. Diese Werte wurden als Richtwerte zu Hilfe genommen, um die Dauer eines Versuchsdurchganges abzuschätzen. Die tatsächlich verwendeten Konzentrationen wurde anschließend aber noch variiert, da die eigenen Betriebsbedingungen des Stacks nicht mit Ballard zu vergleichen waren und somit auch auf die Erfahrungen des Stackbetriebes vom ZBT zurückgegriffen wurde.

### 3.1.2 Einrichtung des Teststandes und Bau eines PEM-Einzellers

Für die Untersuchungen wurden am ZBT drei wassergekühlte PEM-Einzeller gebaut und im Teststand in Betrieb genommen. Abb. 3.1 zeigt einen zusammengebauten Einzeller und das Fließbild für die Versuche im eingerichteten Teststand. Die Schadgase wurden dem Druckluftvolumenstrom beigemischt und gelangten

dann zum Kathodeneingang der Zelle. Bei der Versuchsdurchführung mit Filter wurde das Filtergehäuse unmittelbar vor Kathodeneingang eingebaut.

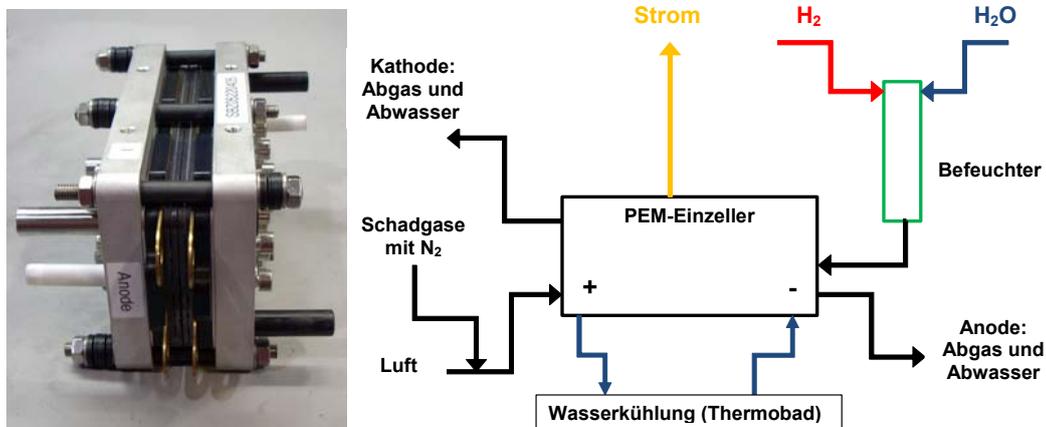


Abb. 3.1 PEM-Einzeller und Fließbild des Versuchsaufbaus

Jeder Einzeller bzw. jede neu verwendete MEA wurde über zwei Tage mit reinem Wasserstoff und Druckluft eingefahren, damit das Leistungsmaximum erreicht wird. Für die Versuche wurden MEA's der Firma 3M verwendet. Für jeden Versuchsdurchgang wurde eine neue Membran verwendet. Mit Hilfe der Einfahrzyklen wurde entschieden, dass die Versuche bei einer Zelltemperatur von 52°C - 58°C durchgeführt werden sollten. Im Rahmen des Informationsaustausches mit Filterherstellern ist beschlossen worden, die Kathodengase nicht zu befeuchten, um eine Reaktion der Schadgase mit Wasser vor Eintritt in den Einzeller auszuschließen. Die Schadgaszufuhr erfolgte mittels Druckflaschen, in denen das jeweilige Schadgas in gewünschter Konzentration in Stickstoff gemischt war, durch definierte Zudosierung zur Kathodenluft.

### 3.1.3 Versuchsergebnisse ohne Filter

Im folgenden Abschnitt wird auf die Untersuchungsergebnisse eingegangen. Zunächst wurden mit den Schadgasen CO, NO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub> und NH<sub>3</sub> Versuche ohne Filter durchgeführt. Somit konnte festgestellt werden, ob das kathodenseitig verwendete Schadgas zu einer Degradation des Einzelllers führt. Nachfolgend wurden in einer zweiten Versuchsreihe mit gleichen Versuchsparametern jeweils ein Aktivkohle- bzw. ein Ionentauscherfilter vor der Zelle integriert. Dadurch konnte für die

Schadgase ein Vergleich zum Verhalten der Zelle mit und ohne Filter gezogen werden.

Die bei allen Versuchen konstant gehaltenen Ver-

Tab.3.2 Versuchsparameter

Versuchsparameter bei allen Versuchen	
Volumenstrom Wasserstoff	800 ml/min
Volumenstrom Druckluft	2,3 l/min
Zelltemperatur	52 °C
Temperatur Schadgas	Umgebungstemperatur
Stromdichte	800 mA/cm <sup>2</sup>

suchsparameter sind in Tabelle 3.2 dargestellt. Die einzigen Variablen bei den Versuchen sind die Anfangsspannung der Zelle (abhängig vom Einfahren der Zelle bzw. der Membran) und der zuzugebenden Schadgas/Stickstoff Volumenstroms in Abhängigkeit der gewünschten Konzentration. Bei der Festlegung der Schadgas-konzentrationen für die folgend beschriebenen Versuche wurde bewusst eine deutlich höhere Konzentration gewählt als in Tabelle 3.1 zu entnehmen ist, um die Versuchszeiten gering zu halten und eindeutige Ergebnisse zu erhalten.

### 3.1.4 Versuchsdurchführung ohne Filter mit Kohlenmonoxid

Beim Versuch mit Kohlenmonoxid (CO) wurde eine Anfangskonzentration von 50 ppm festgelegt. Die Spannung des Einzelllers zum Zeitpunkt der Zuführung von CO lag bei einer Stromdichte von  $800 \text{ mA/cm}^2$  bei ca.  $0,57 \text{ V}$ . Trotz kathodenseitiger Zufuhr von CO pendelte sich die Spannung bei  $0,55 \text{ V}$  ein. Der leichte Rückgang der Spannung ist auf den Zellbetrieb mit konstanter Last zurückzuführen. Weiterhin sinkt bei der Zufuhr von CO/N<sub>2</sub>-Gemisch die Konzentration des Sauerstoffes von anfänglich  $21 \%$  geringfügig ab. Auch dadurch kann der leichte Spannungsrückgang erklärt werden.

Es konnte durch den Versuch gezeigt werden, dass CO kathodenseitig nicht zu einer Degradation der Zelle führt. Auch bei einer Erhöhung auf  $100 \text{ ppm}$  CO blieb die Spannung auf einem konstant hohen Wert. Abb. 3.2 zeigt den Spannungsverlauf während des Versuches. Durch die Erhöhung der CO-Konzentration sinkt wiederum die Sauerstoffkonzentration, so dass erneut sprunghaft ein leichter Abfall der Spannung in Abb. 3.2 im rechten Diagramm zu erkennen ist. Kohlenmonoxid wird durch den hohen Überschuss an Luftsauerstoff auf der Kathodenseite an dem Brennstoffzellenkatalysator zu CO<sub>2</sub> oxidiert, sodass keine Belegung und somit Vergiftung des Katalysators durch CO stattfinden kann. Kohlenmonoxid in der Kathodenluft ist in den gemessenen Konzentrationen nicht schädlich für PEMFC. Aus diesem Grund kann auf einen Filter für CO kathodenseitig verzichtet werden.

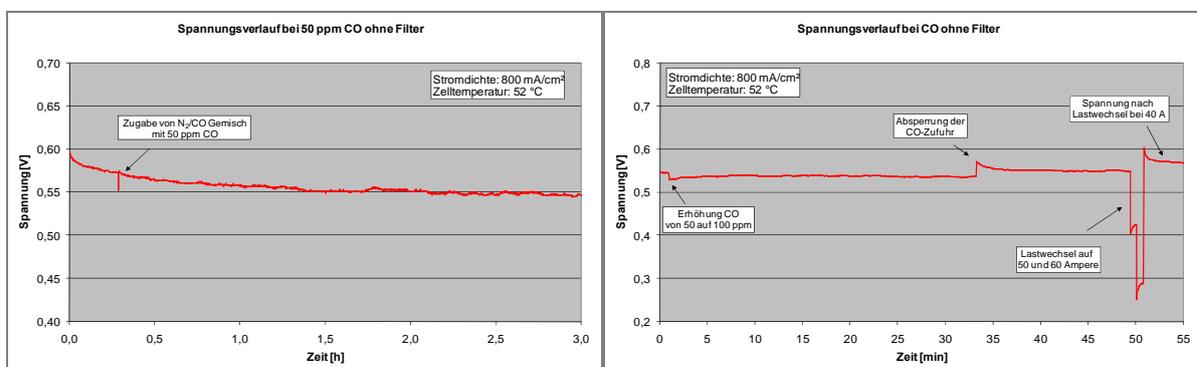


Abb. 3.2 Spannungsverlauf des PEM-Einzelllers beim Versuch von CO ohne Filter

### 3.1.5 Versuchsdurchführung ohne Filter mit Stickstoffdioxid

Die Schadgaskonzentration bei den Versuchen mit Stickstoffdioxid wurde auf 25 ppm festgelegt. Bei Schadgaszufuhr lag die Spannung bei 0,56 V. Sofort nach Beaufschlagung der Zelle mit  $\text{NO}_2$  sank die Spannung innerhalb von 20 Minuten linear um etwa 0,14 V. Nach weiteren 10 Minuten stabilisierte sich die Spannung bei einem Wert um 0,4 V. Ein weiteres Sinken der Spannung war trotz anhaltender Schadgaszufuhr nicht zu erkennen.

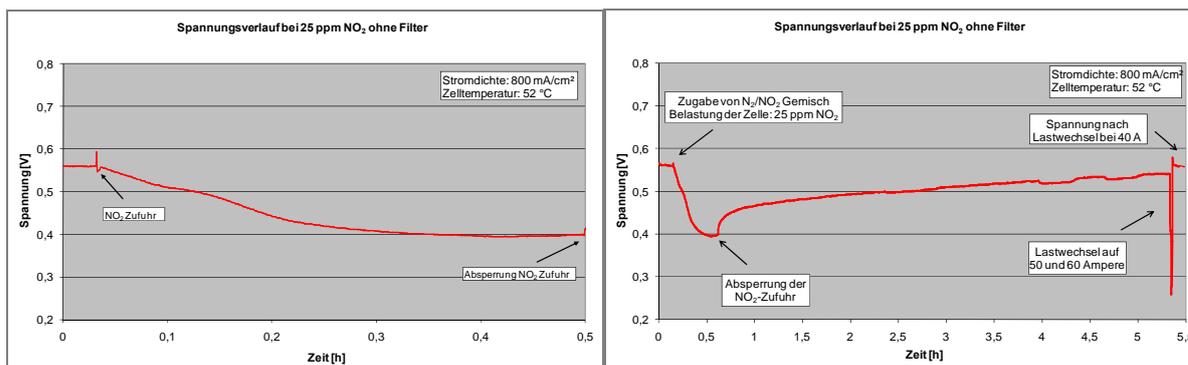


Abb. 3.3 Spannungsverlauf des PEM-Einzellers beim Versuch von  $\text{NO}_2$  ohne Filter

Nach Absperrung der  $\text{NO}_2$  Zufuhr regenerierte sich die Spannung des Einzellers und erreichte nach ca. fünf Stunden den Ausgangswert von 0,57 V. Abb. 3.3 zeigt den Verlauf der Spannung während der Schadgasbelastung und anschließender Regeneration.

### 3.1.6 Versuchsdurchführung ohne Filter mit Ammoniak

Die Konzentration des Schadgases  $\text{NH}_3$  wurde bei den Versuchsdurchgängen auf 100 ppm festgelegt. Die Spannung der Zelle lag vor Zugabe des Schadgases bei 0,57 V. Nach Beaufschlagung der Kathode mit Ammoniak sank die Spannung innerhalb von 30 Minuten um etwa 0,44 V. In Abb. 3.4 ist der Spannungsverlauf des Versuches mit  $\text{NH}_3$  dargestellt. Bei Absperrung der Schadgaszufuhr regenerierte sich die Zelle und die Spannung begann wieder zu steigen. Sie erreichte allerdings nicht mehr den Ausgangswert, sondern stabilisierte sich bei 0,42 V. Die Beaufschlagung des Einzellers mit  $\text{NH}_3$  führte zu irreversiblen Schädigungen.

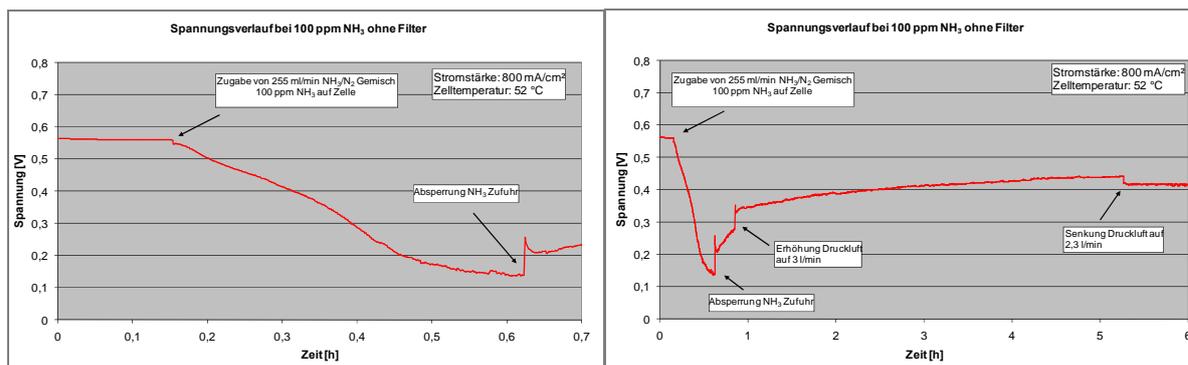
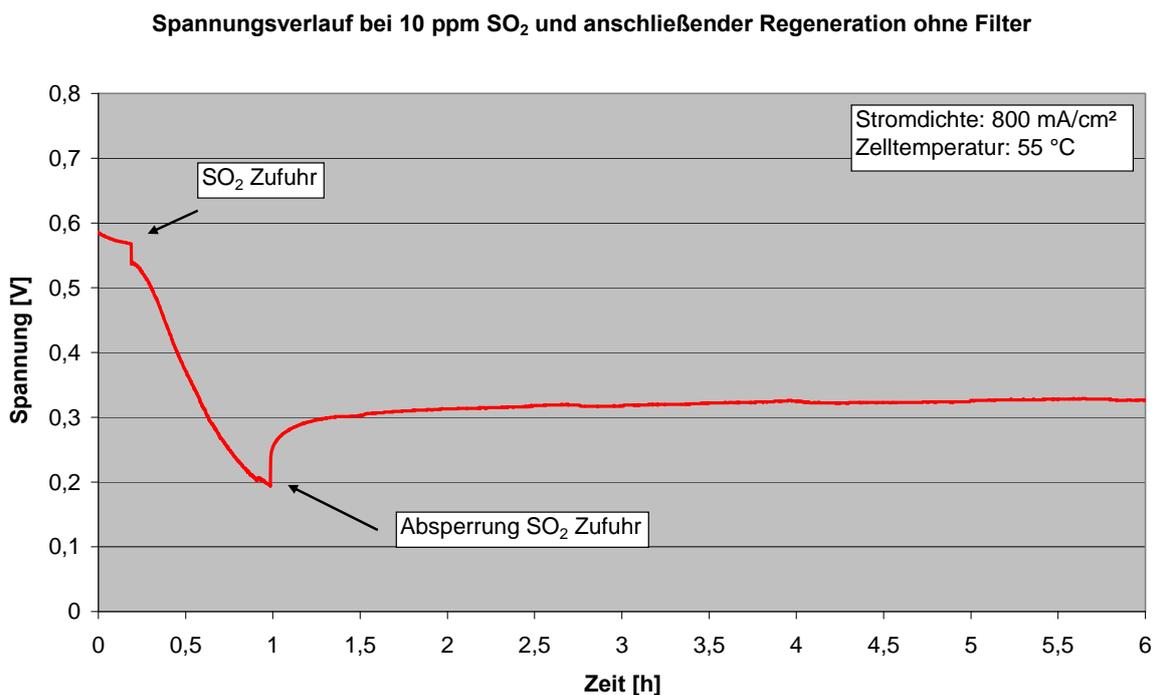


Abb. 3.4 Spannungsverlauf des PEM-Einzellers beim Versuch von  $\text{NH}_3$  ohne Filter

### 3.1.7 Versuchsdurchführung ohne Filter mit Schwefeldioxid

Anodenseitig wurde in der jüngeren Vergangenheit ausführlich dargelegt, dass schon geringe Konzentrationen von schwefelhaltigen Schadgasen zu starken Schädigungen an der PEM-Brennstoffzelle führen [9]. Ähnliche Ergebnisse werden auch für die Kathodenseite vermutet. Bei den folgenden Untersuchungen wurden schwefelhaltige Schadgase in Verbindung mit Druckluft kathodenseitig der Zelle zugeführt und die Auswirkungen auf die Spannung der Zelle beobachtet. Der vorliegende Abschnitt befasst sich mit der Beaufschlagung von Schwefeldioxid. Abb. 3.5 zeigt den Spannungsverlauf bei kathodenseitiger Belastung der Zelle mit 10 ppm  $\text{SO}_2$ . Direkt nach Zugabe von  $\text{SO}_2$  fiel die Ausgangsspannung von 0,58 V schlagartig ab. Innerhalb von einer Stunde reduzierte sich die Spannung um knapp 400 mV auf 0,2 V. Anschließend wurde die  $\text{SO}_2$  Zufuhr unterbrochen. Daraufhin stieg die Spannung abrupt auf 0,3 V an, aber regenerierte sich nachfolgend nicht, sondern pendelte sich bei einem Wert von leicht über 0,3 V ein.

Abb. 3.5 Spannungsverlauf bei 10 ppm  $\text{SO}_2$  und anschließender Regeneration

Die Versuchsergebnisse zeigen, dass die Zelle bei Belastung mit Schwefeldioxid irreversibel geschädigt wurde.

### 3.1.8 Versuchsdurchführung ohne Filter mit Schwefelwasserstoff

Im vorliegenden Abschnitt wird die Auswirkung der zweiten schwefelhaltigen Schadgaskomponente auf den PEM-Einzeller untersucht. Es handelt sich dabei um Schwefelwasserstoff ( $H_2S$ ). Auch bei diesem Schadgas wurden Versuche mit und ohne Filter durchgeführt und miteinander verglichen. Die Versuchsparameter sind in Tabelle 3.2 abzulesen. Schwefelwasserstoff wurde in einer Konzentration von 10 ppm in Druckluft auf die Zelle gegeben. Abb. 3.6 stellt den Spannungsverlauf des Einzellers bei kathodenseitiger  $H_2S$  Beaufschlagung ohne Filter dar. Innerhalb von 40 Minuten sank die Spannung linear von anfänglich 0,58 V auf 0,2 V. Anschließend wurde die Schadgaszufuhr unterbunden und die Spannung stieg sprunghaft auf 0,26 V an.

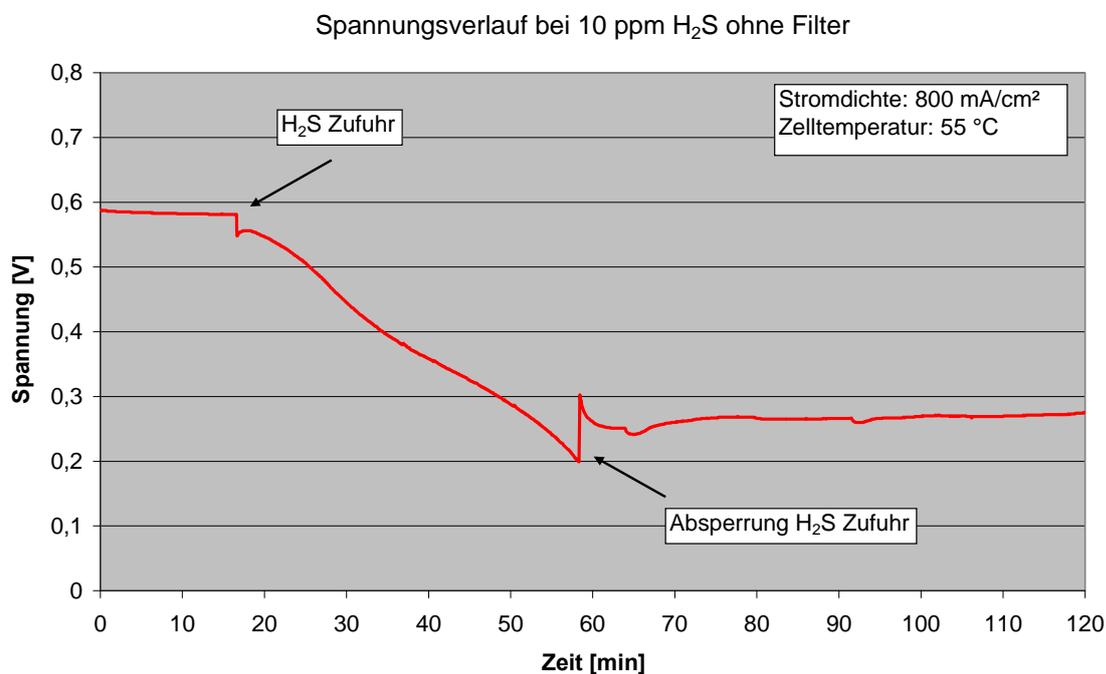


Abb. 3.6 Spannungsverlauf bei 10 ppm  $H_2S$  ohne Filter

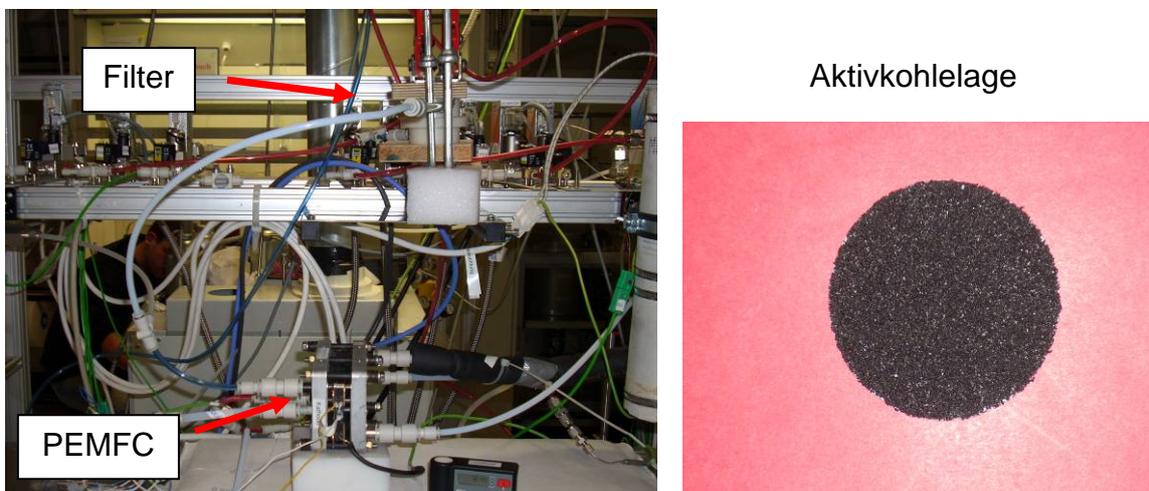
Im weiteren Verlauf fand aber keine Regeneration der Brennstoffzelle statt. Somit konnte gezeigt werden, dass die Beaufschlagung mit  $H_2S$  zu einer irreversiblen Schädigung der Zelle führte.

### 3.1.9 Versuchsdurchführungen mit Filter

Die Versuchsergebnisse bei Durchführung ohne Filter zeigten, dass eine kathodenseitige Schadgasbelastung zur Degradation der Zelle führte und somit die Standzeit verringerte. In den nachfolgenden Versuchen wurde ein Filtersystem kathodenseitig vor der Zelle integriert und die Versuche mit identischen Versuchsparametern wiederholt. Bei Beaufschlagung des Schadgases CO wurde keine Degradation festge-

stellt, so dass für CO kathodenseitig kein Filter benötigt wird.

In der zweiten Versuchsreihe wurde bei Beaufschlagung mit Schadgasen ein Filter kathodenseitig vor dem Einzeller integriert. Es gibt auf dem deutschen und internationalen Markt eine große Anzahl von Filterherstellern. Spezielle Filter für Brennstoffzellen sind allerdings kaum zu finden, da die Notwendigkeit der Filter kathodenseitig bisher nicht erkannt wurde und genaue Spezifikationen fehlen. Das Filtergehäuse sowie die Filtermedien aus Aktivkohle- und Ionentauscherlagen für die nachfolgend durchgeführten Versuche wurden von einer Fremdfirma zur Verfügung gestellt. Abb. 3.7 zeigt das integrierte Filtergehäuse mit PEM-Einzeller im Versuchsstand sowie beispielhaft eine Aktivkohlelage als Filtermedium.



**Abb. 3.7 Versuchsteststand und Foto einer Aktivkohlelage**

Das Filtergehäuse befindet sich ca. 40 cm vor dem Kathodeneingang. Für die Untersuchungen mit einem Filter wurden die MEAs gewechselt und der Einzeller neu eingefahren. Vor den Versuchen wurde jeweils das passende Filtermedium für das verwendete Schadgas im Filtergehäuse verklebt bzw. mit einer Silikondichtung abgedichtet. Dabei wurde unterschieden zwischen sauren und basischen Schadgasen, für die jeweils verschiedene imprägnierte Aktivkohlen sowie Ionentauscher zur Verfügung standen. Weiterer Untersuchungsgegenstand war der Feuchtegehalt der Kathodenzuluft. Während Aktivkohle effektiver bei trockenen Gasen ist, so benötigen Ionentauschermedien eine feuchte Umgebung, um eine Filterleistung zu erzielen [10].

### 3.1.10 Versuchsdurchführungen mit Filter und Stickstoffdioxid

Für die Versuche mit  $\text{NO}_2$  wurde zunächst das Filtermedium Aktivkohle ausgewählt. Die Versuchsparameter sind identisch mit den Versuchen ohne Filter (vgl. Tab. 3.2). Der Volumenstrom an der Kathode wurde mit 25 ppm  $\text{NO}_2$  belastet. In Abb. 3.8 ist der Spannungsverlauf des Versuches mit  $\text{NO}_2$  dargestellt. Auch mit Filter sank die Spannung vom Ausgangswert 0,62 V innerhalb von 120 Minuten auf 0,47 V und pendelte sich bei diesem Wert ein. Durch den Filter verlangsamte sich zwar die Abnahme der Spannung, aber eine konstant hohe Leistung konnte nicht erreicht werden.

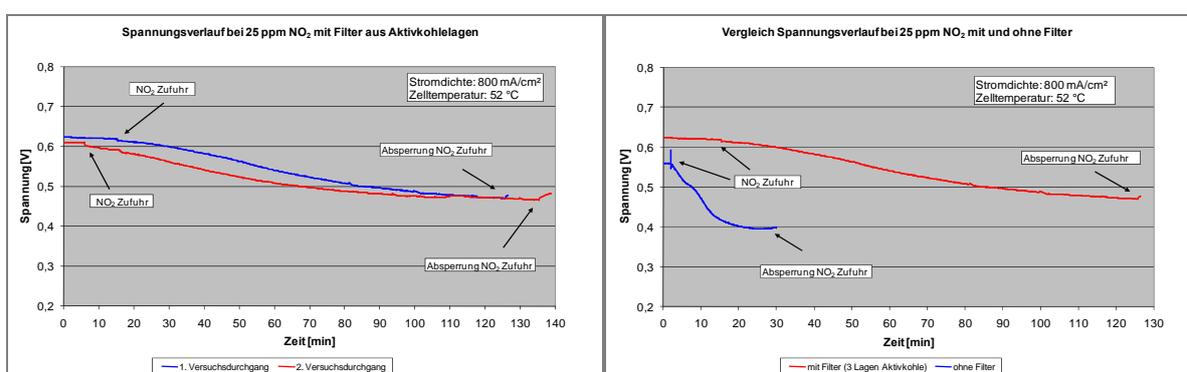


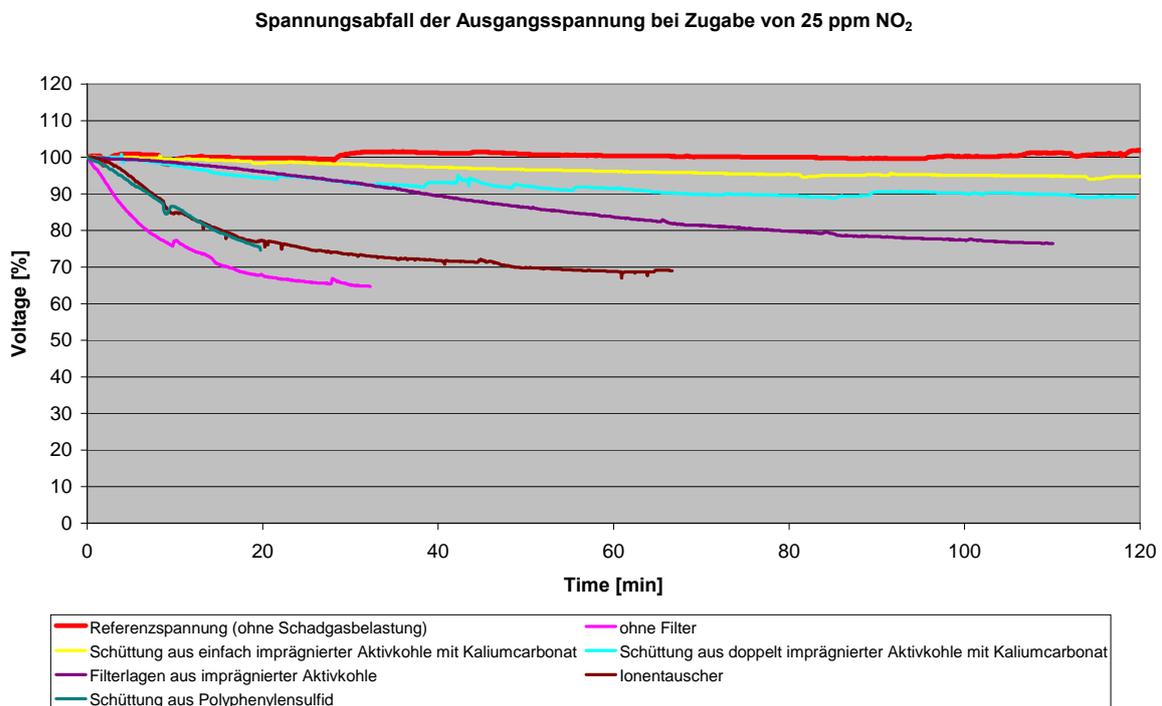
Abb. 3.8 Spannungsverlauf  $\text{NO}_2$  mit Filter und Vergleich des Verlaufs mit und ohne Filter

Anschließend wurde die Schadgaszufuhr abgesperrt und der Einzeller regenerierte sich wieder komplett. Es entstanden keine irreversiblen Schäden. Eine weitere Versuchsdurchführung mit einem neuen Aktivkohlefilter bestätigte lediglich das verzögernde Ergebnis des Filters.

Die Effizienz des Aktivkohlefilters ist nicht ausreichend für die Filterung von  $\text{NO}_2$ , besonders weil eine Spannungsabnahme trotz Filter sofort nach Schadgaszufuhr einsetzte. Aus diesem Grund wurden weitere Literaturrecherchen durchgeführt und Versuche mit anderen Filtermaterialien bei  $\text{NO}_2$  angesetzt [11]. Es wurden Ionenaustauschermedien im trockenen und feuchten Zustand angewendet. Weiterhin wurden unterschiedliche Schüttungen kathodenseitig vor der Zelle integriert. Die Schüttungen hatte ein Volumen von ca. 70 cm<sup>3</sup> bei einer Schütthöhe von 10 cm. Es wurden drei verschiedene Schüttungen getestet. Eine einfach imprägnierte Aktivkohleschüttung mit Kaliumcarbonat, eine Schüttung aus doppelt imprägnierter Aktivkohle mit Kaliumcarbonat und eine Schüttung aus Polyphenylsulfid.

Durch die Filtermedien wurden erneut jeweils ein Luftstrom mit 25 ppm  $\text{NO}_2$  geführt, der nachfolgend die Kathodenseite des Einzellars versorgte. Abb. 3.9 zeigt den Spannungsverlauf der jeweiligen Versuche. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde zusätzlich eine Referenzspannung ohne Schadgasbelastung erstellt. Weiterhin ist im Diagramm auch der Spannungsverlauf bei Belastung mit 25 ppm  $\text{NO}_2$  ohne Filter

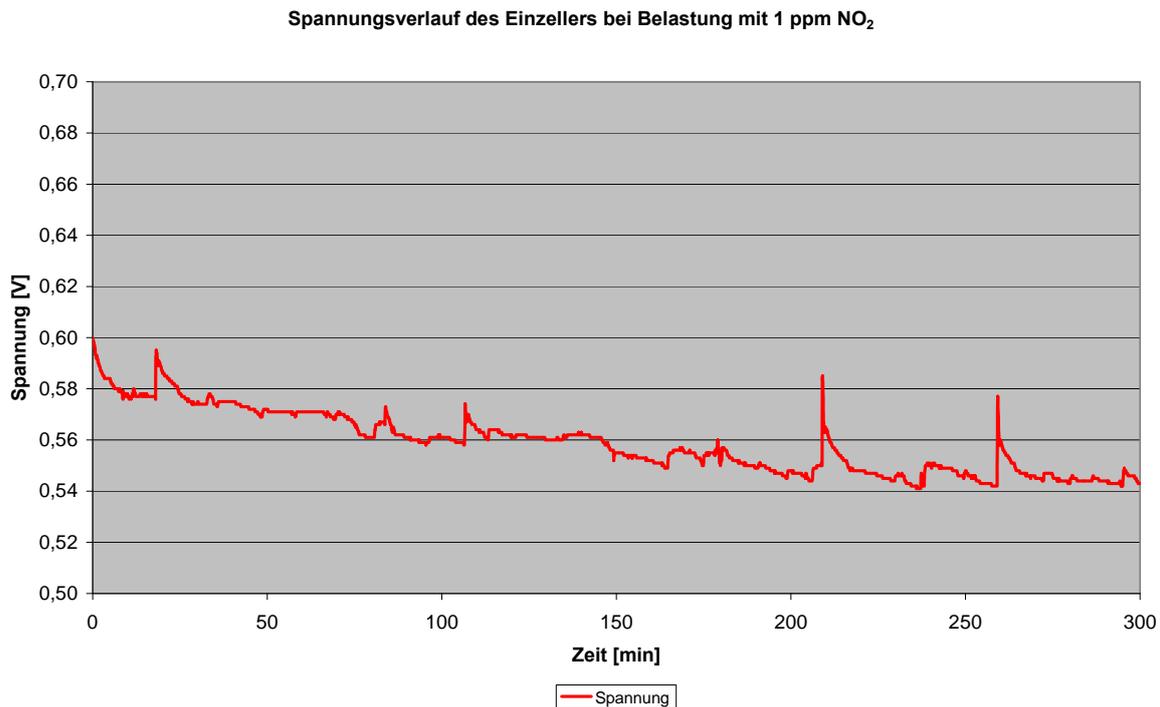
dargestellt. Es wird im Diagramm deutlich, dass kein Filtermedium eine Schädigung des Einzellers in Form einer Spannungsreduzierung abfangen konnte.



**Abb. 3.9 Vergleich Spannung bei unterschiedlichen Filtermedien und 25 ppm NO<sub>2</sub>**

Die besten Ergebnisse wurden bei den Aktivkohleschüttungen mit Kaliumcarbonat erzielt. Aber auch mit diesen Schüttungen reduzierte sich die Spannung innerhalb von 120 Minuten um 5-10 %. Die Schüttung aus Polyphenylensulfid hatte praktisch keine Filterwirkung. Die Spannung der Zelle fiel linear innerhalb von 20 Minuten um 25 %. Dass die Schüttungen mit Aktivkohle effizienter waren als die Aktivkohlelage, war zu erwarten, da das Schadgas bei den Filterlagen eine deutlich kürzere Kontaktzeit mit dem Filtermedium hat als bei einer 10 cm hohen Schüttung. Dementsprechend reduzierte sich die Spannung bei integrierten Filterlagen aus imprägnierter Aktivkohle innerhalb von 110 Minuten um 25 %. Das Ionentauschermedium eignete sich auch nicht zur Filterung von NO<sub>2</sub>. In einem Zeitraum von 40 Minuten nahm die Spannung um 30 % ab. Kein getestetes Filtermedium konnte effektiv gegen NO<sub>2</sub> eingesetzt werden. Aufgrund der ungenügenden Versuchsergebnisse bei 25 ppm NO<sub>2</sub> stellte sich umso mehr die Frage, welche Auswirkungen geringere Konzentrationen auf die Zelle haben. Sollte der Einzeller auch bei Konzentrationen um 1 ppm NO<sub>2</sub> geschädigt werden, so muss eine Alternative zur Filterung von NO<sub>2</sub> gefunden werden, da starke Leistungsverluste der Brennstoffzelle im Straßenverkehr nicht akzeptabel sind und eine schnelle Markteinführung verhindern. Laut Literaturrecherche können NO<sub>2</sub> Werte von bis zu 1 ppm im Straßenverkehr zu Spitzenzeiten durchaus auftreten [12].

Aus den genannten Gründen wurde daher ein Versuch durchgeführt, bei dem 1 ppm NO<sub>2</sub> kontinuierlich in der Kathodenzuluft der Zelle zugeführt wurde. Abb. 3.10 stellt den Spannungsverlauf während des Versuches dar.



**Abb. 3.10 Spannungsverlauf des Einzellers bei Belastung mit 1 ppm NO<sub>2</sub> und 800 mA/cm<sup>2</sup>**

Der Versuch wurde bei einer konstanten Spannung von 0,6 V bei 55 °C und 800 mA/cm<sup>2</sup> gestartet. Innerhalb von 230 Minuten sank die Spannung um rund 60 mV auf 0,54 V ab. Die Spannung reduzierte sich innerhalb von vier Stunden um etwa 10 %. Somit konnte durch diesen Versuch gezeigt werden, dass schon sehr kleine Konzentrationen an NO<sub>2</sub> auf der Kathode zu deutlichen Spannungsabfällen führen. Die Problematik der NO<sub>2</sub> Belastung wird auch in Zukunft von großer Bedeutung für die Brennstoffzelle sein, da laut Hessischem Landesamt für Umwelt und Geologie [12] in den nächsten 10 Jahren keine Abnahme der NO<sub>2</sub> Konzentration zu erwarten sei. Aus diesem Grund müssen auch weiterführende Untersuchungen durchgeführt werden, die Aufschluss über den Schädigungsmechanismus des NO<sub>2</sub> an der Kathode der Brennstoffzelle geben.

### 3.1.11 Versuchsdurchführungen mit Filter und Ammoniak

Als Filtermedium bei den Versuchen mit Ammoniak wurden zwei Lagen imprägnierter Aktivkohle verwendet. Zu Beginn der kathodenseitigen Zufuhr von 100 ppm NH<sub>3</sub> lag die Spannung bei 0,57 V. Abb. 3.11 zeigt den Verlauf der Spannung während des Versuchsdurchganges mit NH<sub>3</sub>. Der Anfangswert der Spannung konnte über 180 Minuten trotz Schadgaszufuhr konstant gehalten werden. Durch den Filter konnte das Schadgas kathodenseitig nicht in die Zelle gelangen. Nach 180 Minuten setzte ein Spannungsverlust ein. Innerhalb weiterer 120 Minuten sank die Spannung auf 0,25 V. Daraufhin wurde die Schadgaszufuhr unterbrochen. Der Verlauf der Spannung entspricht der Art einer typischen Durchbruchkurve. Der

Filter erfüllte bis zu seinem Durchbruch die Ansprüche eines Brennstoffzellenfilters für NH<sub>3</sub> an der Kathodenseite des PEM-Einzellers. Noch deutlicher wird die Effizienz des Filters, wenn die Spannungsverläufe bei Belastung von NH<sub>3</sub> mit und ohne Filter miteinander verglichen werden. Abb. 3.12 stellt diesen Vergleich dar.

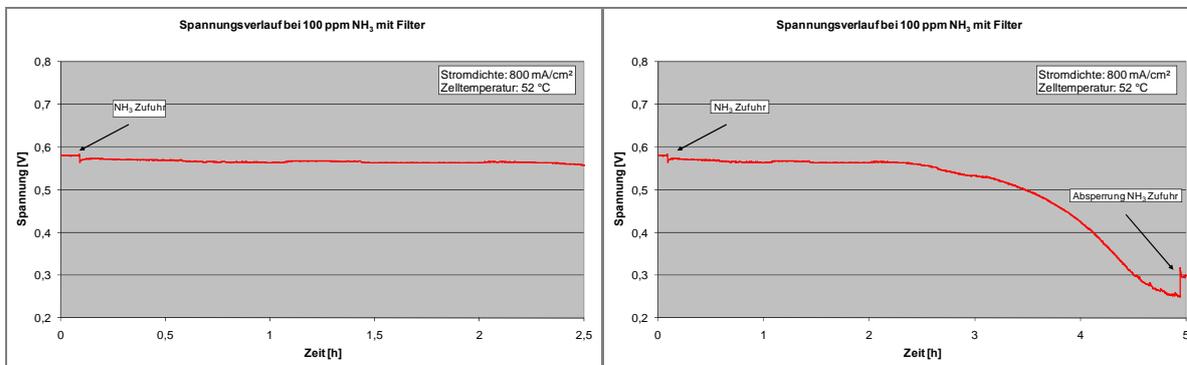


Abb. 3.11 Spannungsverlauf des PEM-Einzellers bei NH<sub>3</sub> mit Aktivkohlefilter

Die rote Linie zeigt den Spannungsverlauf mit Filter. Trotz der erhöhten Konzentration im Laborversuch konnte die Spannung auf einem konstant hohen Wert von 0,57 V gehalten werden. Nach 150 Minuten war der Filter voll beladen und die Spannung begann zu sinken. Die blaue Linie zeigt den Spannungsverlauf bei Ammoniakbeaufschlagung ohne Filter. Es setzte sofort ein starker Spannungsverlust ein und die Zelle war bereits nach weniger als 30 Minuten irreversibel geschädigt.

Es kann nun die Beladung des Filters berechnet werden. Der Filter nimmt über 150 Minuten das Schadgas NH<sub>3</sub> zu 100 % auf. Mit der Gleichung 3.2 wird der ppm-Wert in mg/m<sup>3</sup> umgerechnet. Dabei ist die molare Masse von NH<sub>3</sub> 17 g/mol und das Molvolumen beträgt 22,4 l/mol.

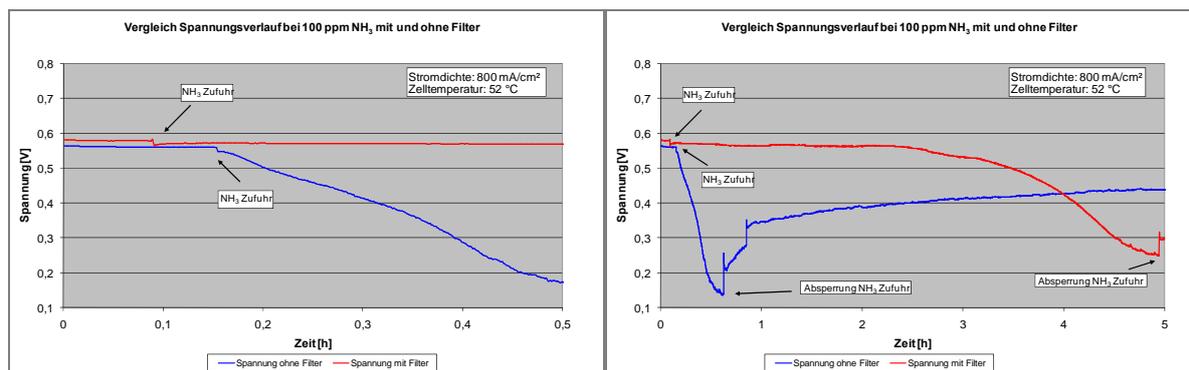


Abb. 3.12 Vergleich Spannungsverlauf bei NH<sub>3</sub> mit und ohne Filter

Bei einem ppm-Wert von 100 ergibt sich somit eine Massenkonzentration von 75,89 mg/m<sup>3</sup>. Umgerechnet bedeutet das eine Massenkonzentration von 0,0759 mg/l. Multipliziert mit der Zeitspanne der Beladung von 150 Minuten und einem Volumenstrom von 2,55 l/min ergibt sich somit eine Beladung des Filters

bestehend aus einer Aktivkohlelage innerhalb der 2,5 Stunden von 28 mg.

Die Berechnung der Beladung ist allerdings nicht ganz genau. Die Beladung des Filters hängt auch vom Strömungsfeld des Filters ab. Durch das vorliegende Filtergehäuse wird der Filterquerschnitt nicht an allen Stellen gleich belastet. Somit bricht der Filter an stark belasteten Stellen eher durch, während an schwächer belasteten Stellen die Aktivkohle- bzw. Ionentauscherlage noch  $\text{NH}_3$  aufnehmen könnte. Durch eine optimale Strömungsauslegung des Filtergehäuses und somit einer konstanten Belastung über den gesamten Filterquerschnitt könnte die Standzeit des Filters noch erhöht werden. Eine Herstellerangabe über die Standzeit des Filtermediums stand nicht zur Verfügung.

Nun kann die Standzeit des Filters bei einem maximalen Halbstundenwert in verkehrsreicher Umgebung berechnet werden. Der maximale Halbstundenwert von  $\text{NH}_3$  liegt bei 650 ppb (vgl. Tab. 3.1). Bei diesem Wert würde der Filter erst nach einer Betriebsdauer von 380 h durchbrechen. Da die maximale Konzentration von 650 ppb nur selten erreicht wird, kann sich die Standzeit noch einmal deutlich erhöhen. Dieser Wert lässt sich allerdings nicht genau bestimmen, da er von der durchschnittlichen Schadgaskonzentration je nach Aufenthaltsort abhängt.

### **3.1.12 Versuchsdurchführung mit Filter und Schwefeldioxid**

In diesem Abschnitt werden Untersuchungen mit Schwefeldioxidbelastung durchgeführt. Als Filtermaterial wurde eine Ionentauscherlage verwendet. Die Funktionsfähigkeit eines Ionentauschers wird erst bei ausreichender Feuchte des Gasstromes erzielt. Aus diesem Grund wurde die trockene Druckluft aus dem Labor-teststand (relative Luftfeuchte unter 10 %) zusätzlich befeuchtet. Bei einem kathodenseitigen Wasservolumenstrom von 2,8 g/h stellte sich am Filter bei einer Temperatur von 25 °C eine relative Luftfeuchte von ca. 80 % ein. Um die Effizienz des Ionentauschers in Abhängigkeit des Feuchtegehalts festzustellen, wurde in einem weiteren Versuch die trockene Druckluft mit 10 ppm  $\text{SO}_2$ , aber ohne zusätzliche Befeuchtung durch den Filter geleitet. In Abb. 3.13 ist auf der linken Seite der Spannungsverlauf mit integriertem Ionentauscher bei befeuchteter Kathodenluft zu erkennen, während auf der rechten Seite ein Vergleich der Spannungsverläufe mit trockener und feuchter Luft dargestellt wird. Die Spannung blieb bei befeuchtetem Ionentauscher über 10 Stunden konstant bei einem Wert von ca. 0,53 V. Anschließend reduzierte sich die Spannung in weiteren 10 Stunden bis zum Versuchsabbruch auf einen Wert von 0,27 V.

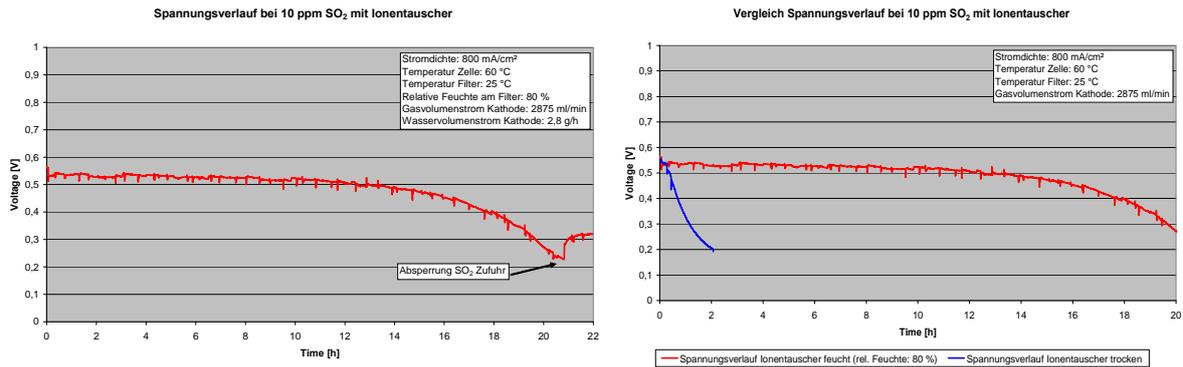


Abb. 3.13 Spannungsverlauf bei 10 ppm SO<sub>2</sub> mit Ionentauscher befeuchtet und trocken

Zum Vergleich sei noch einmal erwähnt, dass die Spannung bei gleichen Versuchsparametern, aber ohne Filter innerhalb einer Stunde von 0,57 V auf 0,2 V abnahm. Somit wurde gezeigt, dass ein befeuchteter Ionentauscher sehr effizient SO<sub>2</sub> filtert und für die PEMFC gut anwendbar ist. Dagegen ist eine Filterwirkung bei trockenen Ionentauscher praktisch nicht vorhanden. Innerhalb von 2 Stunden fiel die Spannung auf 0,2 V ab. Danach wurde der Versuch abgebrochen. Neben den Versuchen mit Ionentauscher wurden auch Untersuchungen mit imprägnierten Aktivkohlelagen durchgeführt. Wiederum wurde die Kathodenzuluft mit 10 ppm SO<sub>2</sub> belastet. Abb. 3.14 zeigt den Spannungsverlauf des Einzelllers während des Versuchsdurchganges.

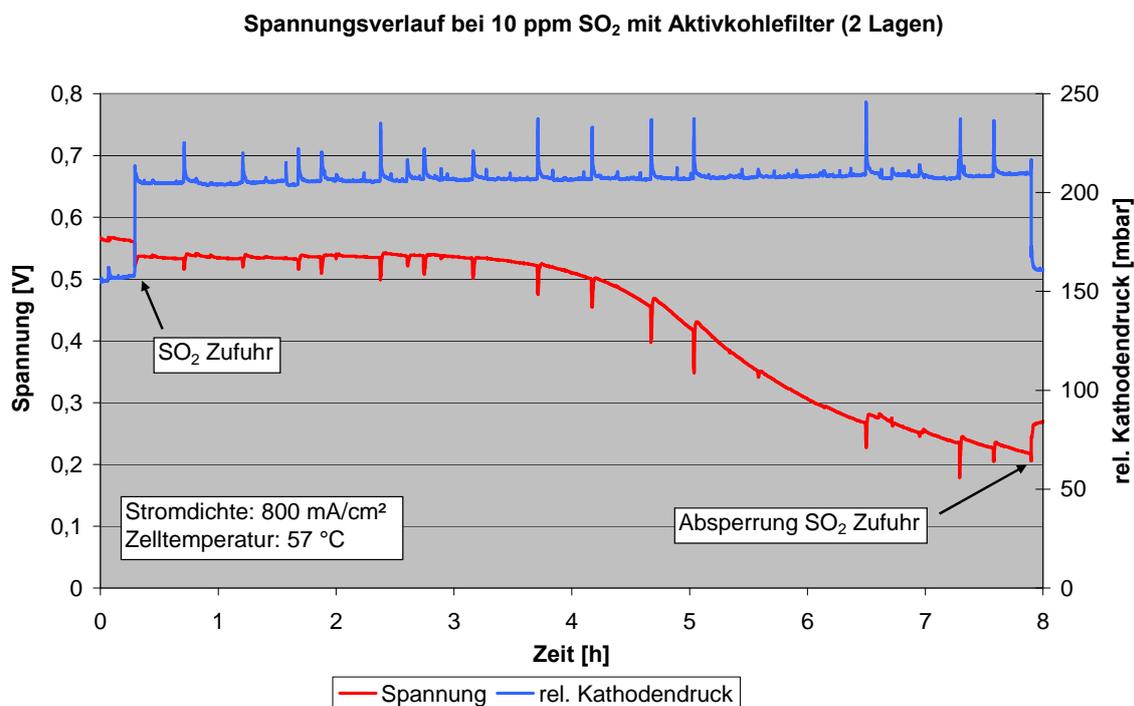


Abb. 3.14 Spannungsverlauf bei 10 ppm SO<sub>2</sub> mit Aktivkohlefilter

Aktivkohle liefert die besten Filtrationsergebnisse bei relativ trockenem Gasstrom. Wassertröpfchen setzen dagegen die aktiven Zentren zu. Aus diesem Grund wurde der Versuch mit unbefeuchteter Druckluft durchgeführt. Die Spannung blieb über 4 Stunden konstant bei 0,54 V. Anschließend reduzierte sich die Spannung bis zum Versuchsabbruch nach 8 Stunden kontinuierlich bis auf 0,2 V. Somit eignet sich auch imprägnierte Aktivkohle zur Filterung von SO<sub>2</sub> bei Brennstoffzellenanwendungen. Es sollte beachtet werden, dass die Schadgaskonzentration bei den durchgeführten Untersuchungen um den Faktor 100 höher liegen als zu Stoßzeiten im Straßenverkehr. Folglich wird die Haltbarkeit der Filter in realen Anwendungen auch deutlich länger sein als bei den Versuchen im Labor.

### 3.1.13 Versuchsdurchführung mit Filter und Schwefelwasserstoff

Bei den Versuchen mit Schwefelwasserstoffbelastung wurden zunächst ein imprägnierter Aktivkohlefilter und anschließend ein Ionentauschermedium vor dem Kathodeneintritt der Zelle integriert. Die Beaufschlagung bei beiden Versuchsdurchgängen betrug 10 ppm H<sub>2</sub>S in der Druckluft. Abb. 3.15 zeigt den Spannungsverlauf des Versuches mit imprägniertem Aktivkohlefilter und stellt den Vergleich der Spannungen mit und ohne Filter dar.

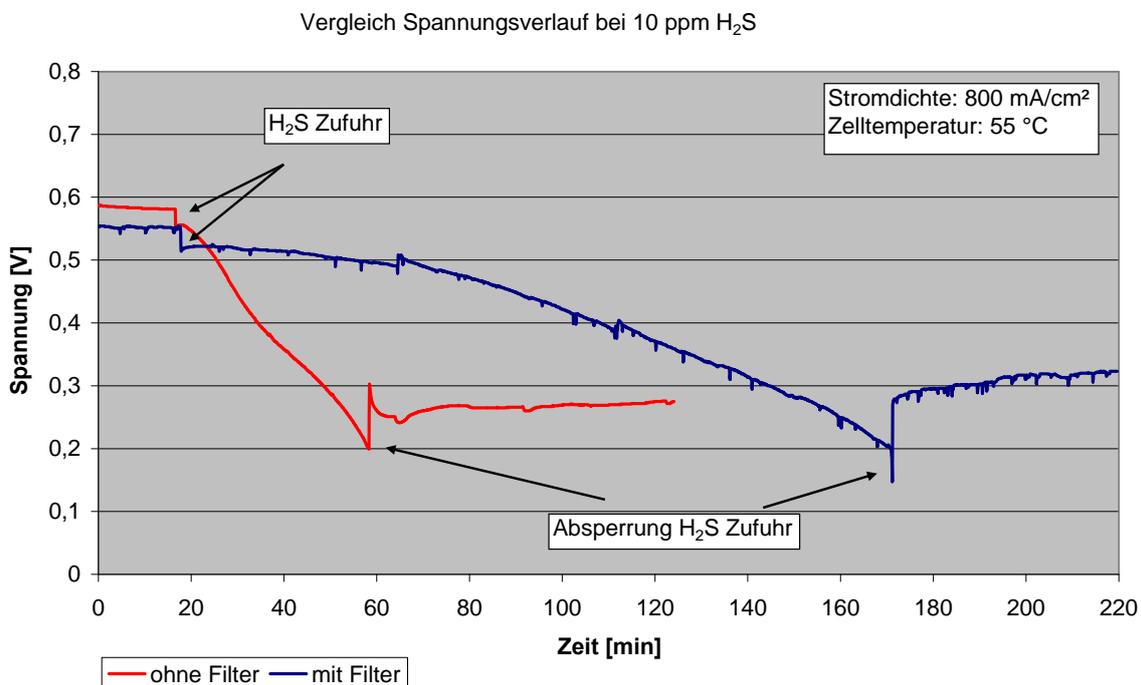


Abb. 3.15 Vergleich Spannungsverlauf bei 10 ppm H<sub>2</sub>S mit und ohne Aktivkohlefilter

Es wurde deutlich, dass die Spannung bei kathodenseitig integriertem Aktivkohlefilter nach Beaufschlagung mit Schwefelwasserstoff 20 Minuten lang konstant blieb und anschließend über einen Zeitraum von 130 Minuten fast linear auf 0,2 V gesun-

ken ist. Daraufhin wurde die Schadgaszufuhr unterbrochen. Die Spannung stieg daraufhin auf 0,31 V an und setzte sich anschließend nahezu konstant bei diesem Wert fest. Wie schon beim vorherigen Versuch ohne Filter führte die Zugabe von Schwefelwasserstoff zur irreversiblen Schädigung des Einzellers. Werden die Spannungsverläufe mit und ohne Filter untereinander verglichen, so wird deutlich, dass durch den Aktivkohlefilter die Spannungsabnahme verlangsamt werden konnte. Die Abnahme begann auch erst nach 20 Minuten während sich die Spannung bei Belastung mit H<sub>2</sub>S ohne Filter sofort reduzierte. Dennoch sind die Ergebnisse nicht zufrieden stellend, so dass für Schwefelwasserstoff weitere Untersuchungen mit unterschiedlichen Filtermaterialien durchgeführt werden müssen.

### **3.1.14 Zusammenfassung**

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass durch einen Ionentauscher SO<sub>2</sub> effektiv vor der Zelle entfernt werden kann. Die Aktivkohlelagen dagegen können Ammoniak ausreichend adsorbieren. Für CO ist kathodenseitig keine Filtermaßnahme erforderlich. H<sub>2</sub>S und insbesondere NO<sub>x</sub> lassen sich durch einen Filter nicht ausreichend genug abtrennen. Besonders bei Beaufschlagung des Luftstromes mit NO<sub>2</sub> war praktisch keine Filterwirkung zu erkennen, so dass es zu einer wenn auch reversiblen Schädigung der PEM-BZ kommt.

## **3.2 Ergebnisse und Untersuchungen zu partikulären Schadstoffen**

### **3.2.1 Theoretische Grundlagen zur Schadpartikelbelastung von PEMFC**

Die Menge an partikulären Luftbestandteilen in der Umgebungsluft wird als Massenkonzentration angegeben. Zur Beurteilung der Luftqualität werden von den Landesumweltämtern die PM 10-Werte veröffentlicht. Als PM 10-Fraktion werden diejenigen Partikel bezeichnet, die einen gröÙenselektiven Lufteinlass passieren, der für einen aerodynamischen Durchmesser von 10 µm eine Abscheidewirksamkeit von 50 Massenprozent aufweist.

In Abb. 3.16 ist beispielhaft die chemische Zusammensetzung der PM 10-Fraktion an einer Verkehrsstation in Düsseldorf dargestellt. Im betrachteten Zeitraum betrug die gemessene Massenkonzentration  $44,9 \pm 16,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Die Hauptbestandteile der PM 10-Fraktion sind neben elementarem und organischem Kohlenstoff Eisen- und Aluminiumoxide sowie Silizium als SiO<sub>2</sub>. Im Laufe des Projektes werden Versuchsdurchgänge mit Ruß- und SiO<sub>2</sub>-Partikel, metallischen Partikeln und Salzaerosolen durchgeführt.

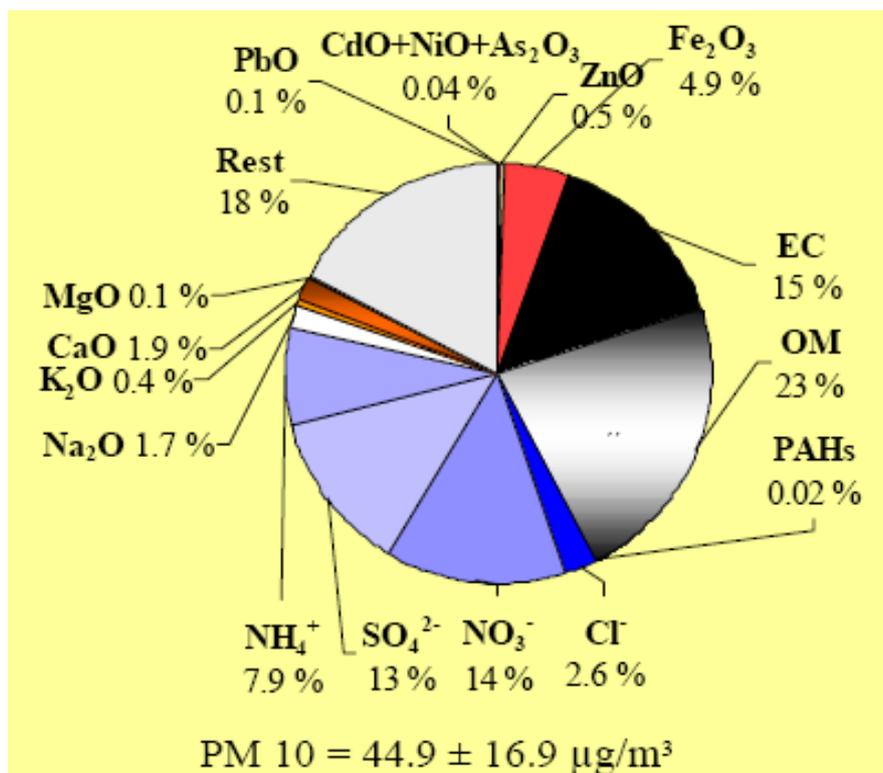


Abb. 3.16 Chemische Zusammensetzung der PM 10-Fraktion an der Verkehrsstation Düsseldorf [13]

### 3.2.2 Versuchsdurchführung ohne Filter mit NaCl-Partikeln

Die Versuche zum Einfluss der partikulären Luftschadstoffe auf die Leistung einer Brennstoffzelle wurden vom IUTA am Teststand des ZBT durchgeführt. Hierzu wurden die Geräte zur Partikelgenerierung und -messung in den Versuchsstand mit dem PEM-Einzeller (Abschnitt 2.2) integriert. Der komplette Versuchsaufbau mit den verwendeten Geräten ist in Abb. 3.18 zu sehen. Die NaCl-Partikel wurden mit einem Atomizer (Abb. 3.17) aus einer Salzlösung erzeugt. Die Wirkungsweise des Zweistoffsystem-Düsen-Zerstäubers beruht darauf, dass mittels Druckluft die Flüssigkeit angesaugt und zerstäubt wird. Das so erzeugte Aerosol wird anschließend durch einen Nafion-Trockner geleitet, so dass die Brennstoffzelle mit Salzpartikeln in trockener Druckluft beaufschlagt werden kann.



Abb. 3.17 Aerosolgenerator zum Vernebeln von Flüssigkeiten oder Salzlösungen

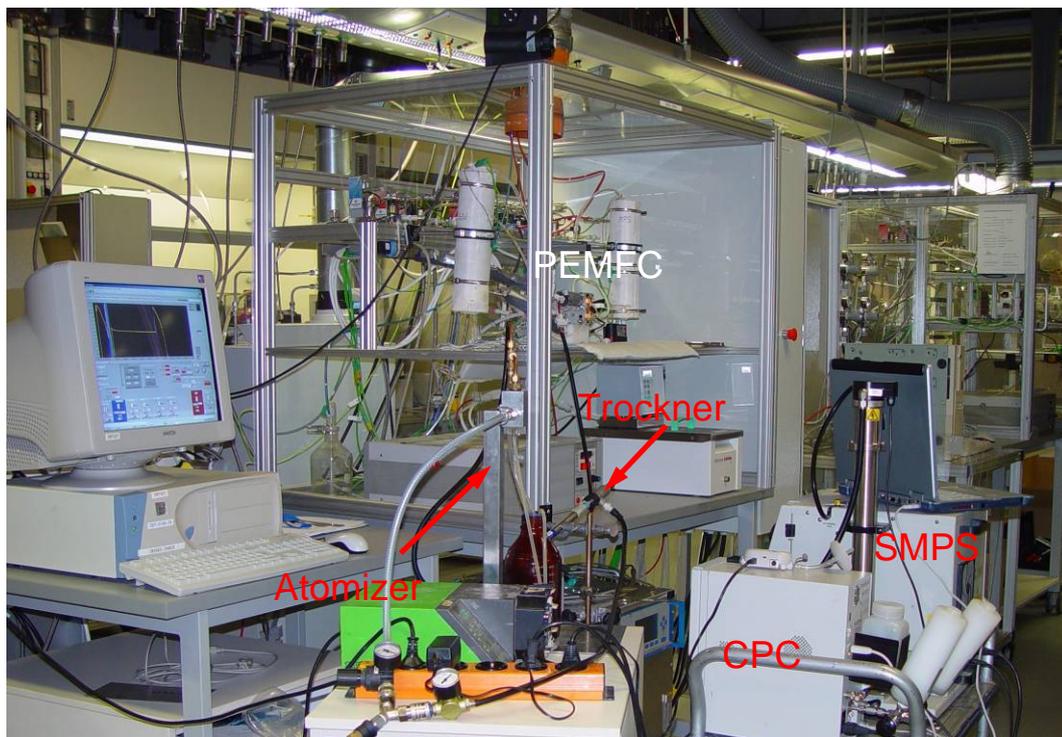


Abb. 3.18 Versuchsstand mit Partikelgenerator und -messgerät für NaCl-Partikel

Als Partikelmessgerät wurde ein Scanning Mobility Particle Sizer der Firma TSI verwendet. Mit dem SMPS (Model 3936, Plattform Model 3080, DMA Model 3081, CPC Model 3010, TSI Inc.) besteht die Möglichkeit, Partikel in einem Aerosol hinsichtlich ihrer Größe zu klassieren und anschließend mithilfe eines CPC (Condensation Particle Counter) zu zählen. Dazu werden die Partikel zuvor elektrisch aufgeladen und anhand ihrer elektrischen Mobilität im DMA (Differential Mobility Analyzer) fraktioniert. Durch eine kontinuierliche Veränderung der angelegten Spannung im DMA (0 bis -10.000 V) kann der gesamte Partikelgrößenbereich vermessen wer-

den. Aufgrund dieser Fraktionierung der Partikel kann mithilfe der bekannten und definierten Ladungsverteilung der Partikel sowie deren mechanischer Mobilität eine Aussage über die Größenverteilung der Partikel im Aerosol gemacht werden. Das SMPS-System klassiert und zählt in einem Größenbereich von 14 nm bis 750 nm Partikeldurchmesser (Stokes Durchmesser) mit einer Auflösung von bis zu 64 Kanälen pro Dekade bei Verwendung des Long DMA (Aerosolflow 0,3 l/min, Sheathflow 3,0 l/min, Scan time 240 s).

Die Partikelgrößenverteilung eines maritimen Aerosols hat eine Verteilung mit zwei ausgeprägten Peaks bei Partikeldurchmessern von 60 nm und 200 nm [14]. Die Gesamtpartikelanzahl in der marinen Grenzschicht liegt zwischen  $1 \cdot 10^2 \text{ #/cm}^3$  und  $1,5 \cdot 10^4 \text{ #/cm}^3$  [15]. Für die Versuche wurde ein Salzaerosol erzeugt, dessen Partikel einen mittleren Durchmesser von etwa 80 nm haben. In Abb. 3.19 ist die mit dem SMPS gemessene Partikelgrößenverteilung dargestellt. Die mittlere Partikelkonzentration beträgt  $1,243 \cdot 10^7 \text{ #/cm}^3$ , dies entspricht einer mittleren Massenkonzentration von  $29,4 \text{ mg/m}^3$  bei einer Dichte von  $2,17 \text{ g/cm}^3$ .

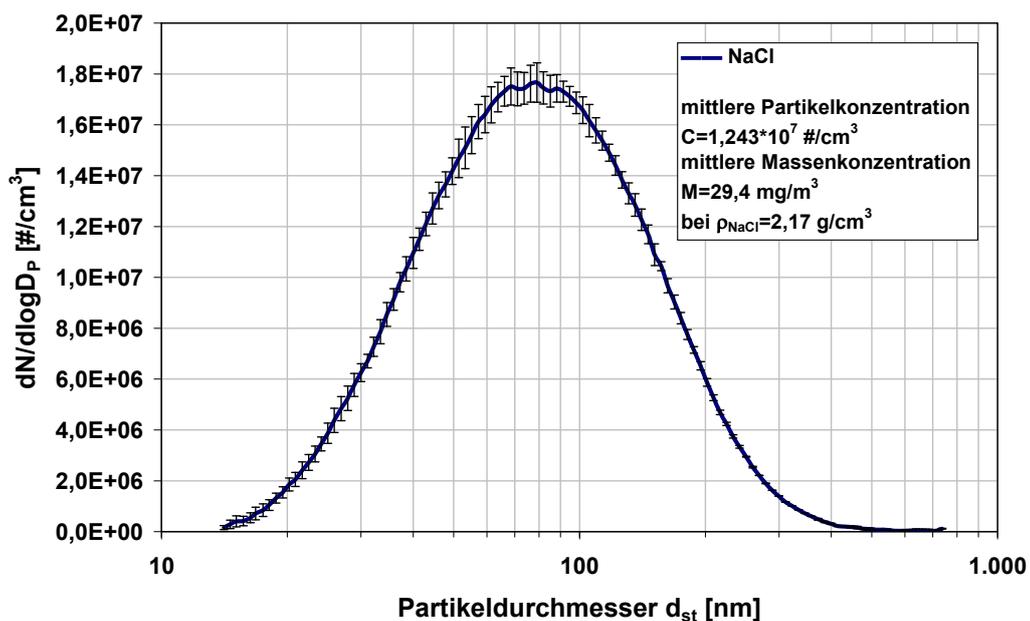


Abb. 3.19 Partikelgrößenverteilung NaCl

Bei den Versuchen mit Salzpartikeln wurden die in der nachfolgenden Tabelle 3.3 zusammengefassten Parameter eingestellt. In Absprache mit den Mitgliedern des Projektbegleitenden Ausschusses wurde eine relativ große Partikelkonzentration gewählt, um Effekte, wie den Spannungsabfall der Zelle, deutlich zu erkennen und eindeutig zuordnen zu können.

Tab. 3.3 Versuchsparameter

Volumenstrom Wasserstoff	800 ml/min
Volumenstrom Druckluft	1,4 l/min
Zelltemperatur	52°C
Temperatur Druckluft	Umgebungstemperatur
Stromdichte	800 mA/m <sup>2</sup>

Die Spannung des Einzelllers zum Zeitpunkt der Zuführung von NaCl-Partikeln lag bei einer Stromdichte von 800 mA/cm<sup>2</sup> bei ca. 0,58 V. Sofort nach Beaufschlagung der Zelle mit Salzpartikeln sank die Spannung innerhalb von 25 Minuten auf einen Wert von etwa 0,12 V (Abb. 3.20). Um eine irreversible Schädigung zu vermeiden, wurde der Versuch an diesem Punkt abgebrochen. Nach Absperrung der Druckluftversorgung und Umschalten auf partikelfreie Druckluft sprang der Spannungswert auf 0,55 V und sank dann langsam auf einen Wert von 0,48 V.

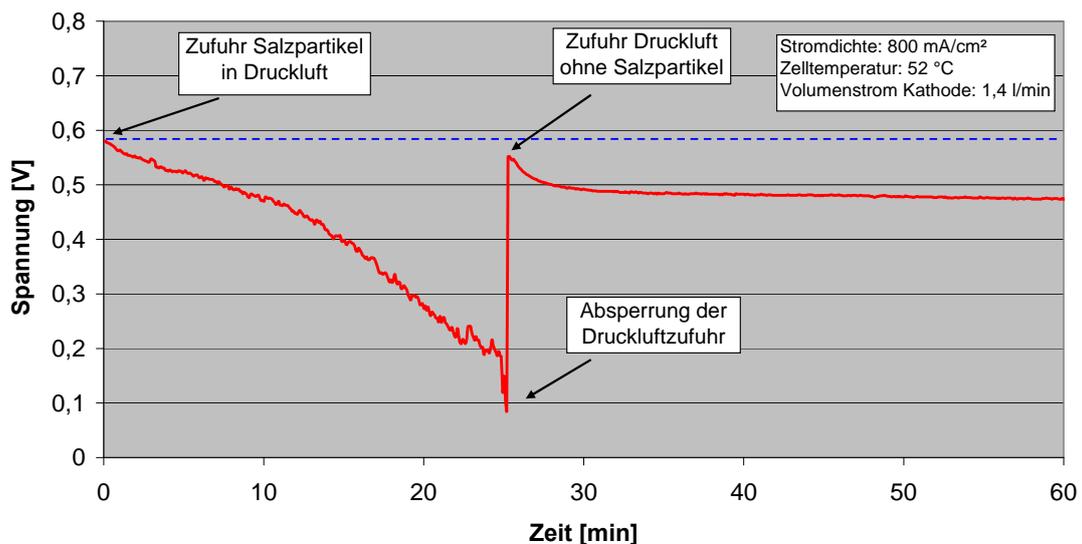


Abb. 3.20 Spannungsverlauf des PEM-Einzellers bei Beaufschlagung mit Salzpartikeln

Ein Spülen der Brennstoffzelle mit leicht saurem VE-Wasser durch Hinzufügen von Phosphorsäure erhöhte die Spannung von 0,55 V auf 0,58 V (Abb. 3.21). Der Einzelller ließ sich wieder vollständig regenerieren.

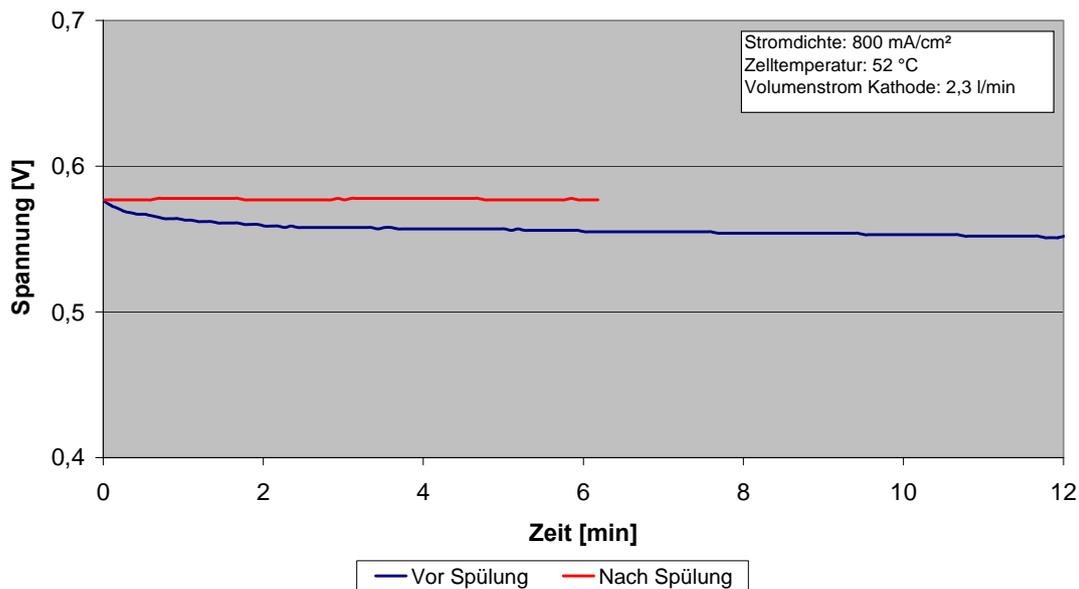
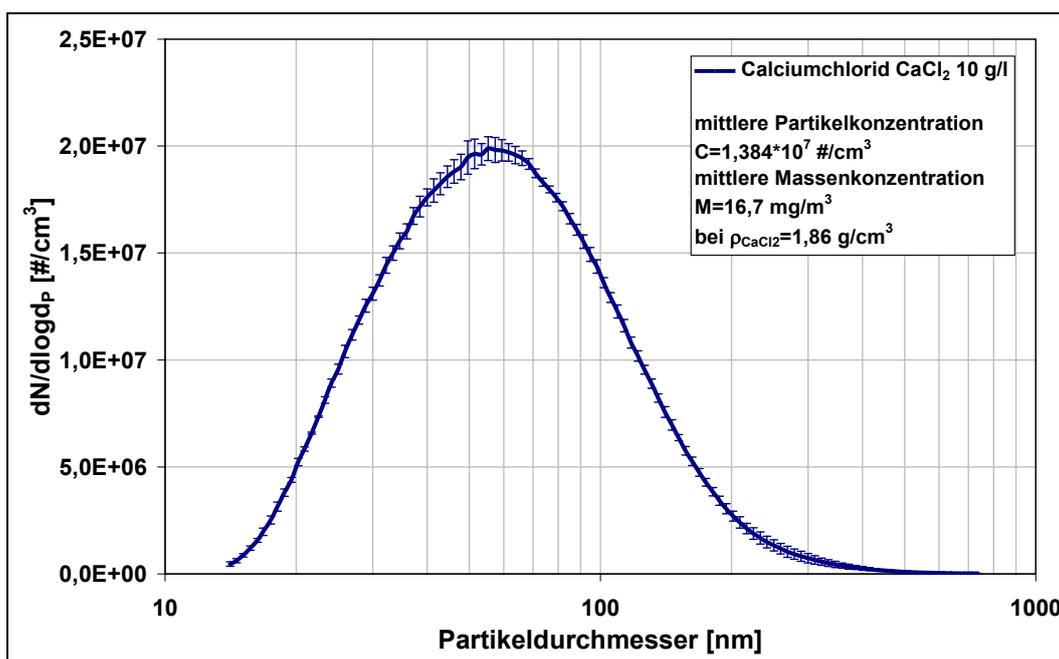


Abb. 3.21 Spannungsverlauf vor und nach Spülen mit leicht saurem VE-Wasser

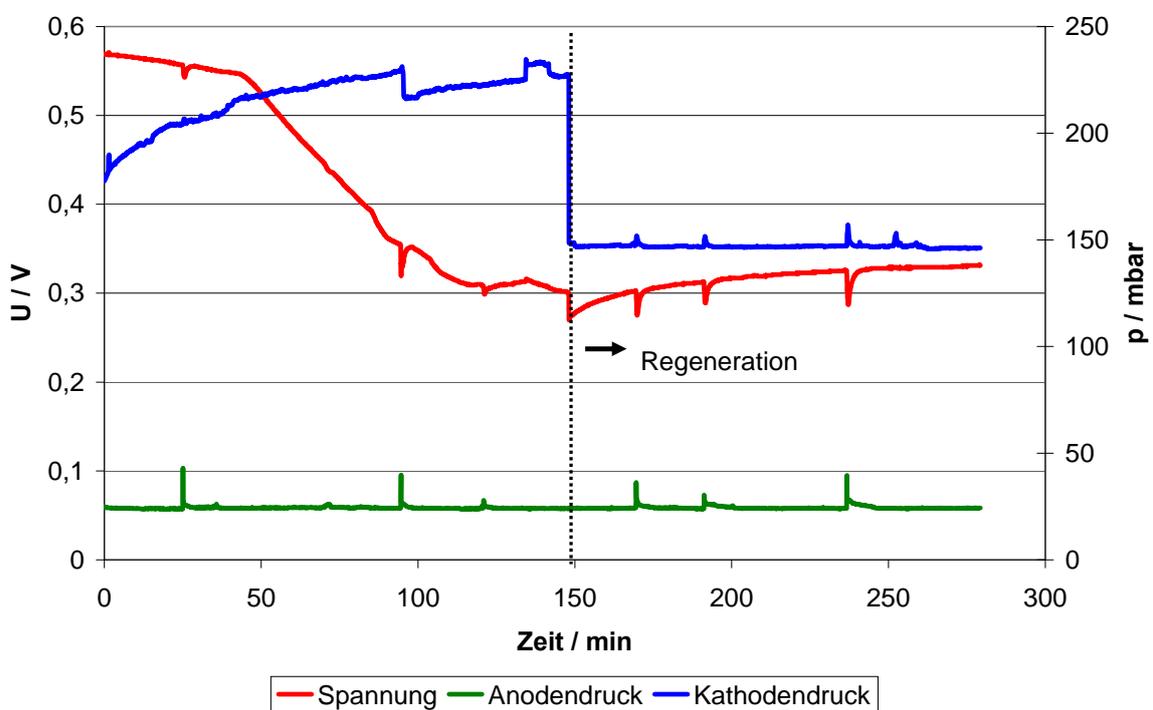
### 3.2.3 Versuchsdurchführung ohne Filter mit CaCl<sub>2</sub>-Partikeln

In diesem Versuch wurde Calciumchlorid als Salz mit zweiwertigen Kationen verwendet. Der Versuchsaufbau erfolgte analog dem Versuch mit NaCl (Abschnitt 3.2.2). Die CaCl<sub>2</sub>-Partikel wurden ebenfalls mit einem Atomizer aus einer Salzlösung erzeugt, sie hatten einen modalen Partikeldurchmesser von 55 nm und eine Standardabweichung von 1,76 (s. Abb. 3.22).



**Abb. 3.22 Partikelgrößenverteilung  $\text{CaCl}_2$** 

Der Versuch wurde mit einem Wasserstoffvolumenstrom an der Anode von 0,8 l/min und einem Luftvolumenstrom von 1,85 l/min an der Kathode durchgeführt. Die Spannung des Einzellerns zum Zeitpunkt vor der Zuführung von  $\text{CaCl}_2$ -Partikeln lag bei ca. 0,57 V. Sofort nach Beaufschlagung der Zelle mit Salzpartikeln setzte eine Spannungsabnahme ein, die Spannung sank innerhalb von 150 Minuten auf einen Wert von etwa 0,3 V (Abb. 3.23). Bei anschließendem Betrieb mit partikel-freier Druckluft und einer Regenerationszeit von über 2 Stunden war die Spannung auf 0,33 V angestiegen. Die Brennstoffzelle wurde durch Beaufschlagung mit  $\text{CaCl}_2$ -Partikeln irreversibel geschädigt.



**Abb. 3.23 Beladung mit  $\text{CaCl}_2$ -Partikeln und anschließender Regeneration**

### 3.2.4 Versuchsdurchführung ohne Filter mit Kohlenstoffpartikeln

Partikel aus Verbrennungsprozessen bestehen zum überwiegenden Teil aus Kohlenstoff (3.2.1). Um die Wirkung dieser Partikel auf die Brennstoffzelle unbeeinflusst von Schadgasen untersuchen zu können, wurde zur Aerosolerzeugung der Graphitaerosolgenerator GFG-1000 der Firma Palas verwendet. Der Generator erzeugt Kohlenstoffpartikel durch Anlegen einer Hochspannung zwischen zwei Graphitelektroden. Durch einen Hochspannungsfunken verdampft das Graphit und wird zur Vermeidung von Oxidation mit einem Argonstrom herausgespült. Der Kohlenstoff kondensiert zu Primärpartikel, die dann Agglomerate bilden. Die Agglomeratbildung kann durch gezielte Verdünnung mit Mischluft verringert werden.

Je nach angelegter Hochspannungsfrequenz und eingestellten Volumenstromver-

hältnis von Argon und Mischluft erhält man Partikel mit Durchmessern zwischen 40 nm und über 100 nm und einer Partikelanzahlkonzentration größer als  $10^7 \text{ \#/cm}^3$ . In Abb. 3.24 sind für zwei unterschiedliche Frequenzen und Argonvolumenströme bei Variation des Mischluftvolumenstroms die Partikelanzahlgrößenverteilungen aufgetragen. Die Verteilungen wurden mit einem SMPS der Firma TSI bei einer zusätzlichen Verdünnung von 1:12 gemessen. So erzeugt man z. B. bei einer Funkenfrequenz von 294 Hz, einem Argonvolumenstrom von 6,5 l/min und keinem Mischvolumenstrom Partikel mit einem modalen Durchmesser von 111 nm und einer geometrischen Standardabweichung von 1,7.

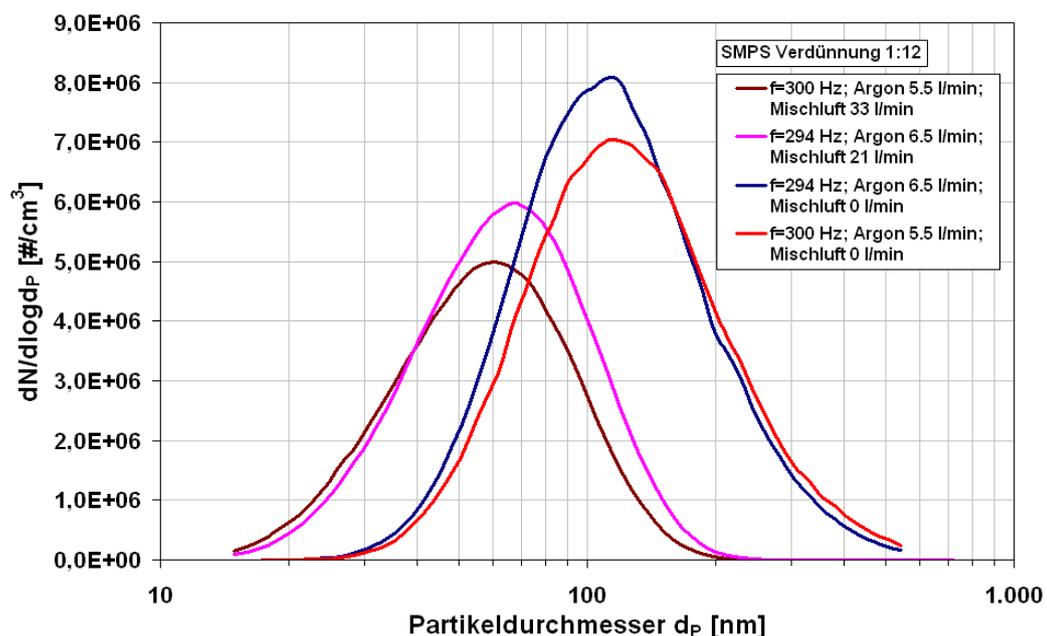


Abb. 3.24 Anzahlgrößenverteilungen der mit Graphitaerosolgenerator erzeugten Partikel

Die mit dem Graphitaerosolgenerator erzeugten Partikel wurden hinsichtlich ihrer Größe und Morphologie mit Partikeln eines Dieselaabgases aus motorischer Verbrennung verglichen. Der Dieselmotor, ein 2-Zylinder-4-Takt-Motor, wurde mit unterschiedlichen Kraftstoffsorten betrieben. Die Partikel wurden mit einem SMPS vermessen und zusätzlich auf Probenträger abgeschieden und mit Hilfe eines hochauflösenden Rasterelektronenmikroskops ausgewertet.

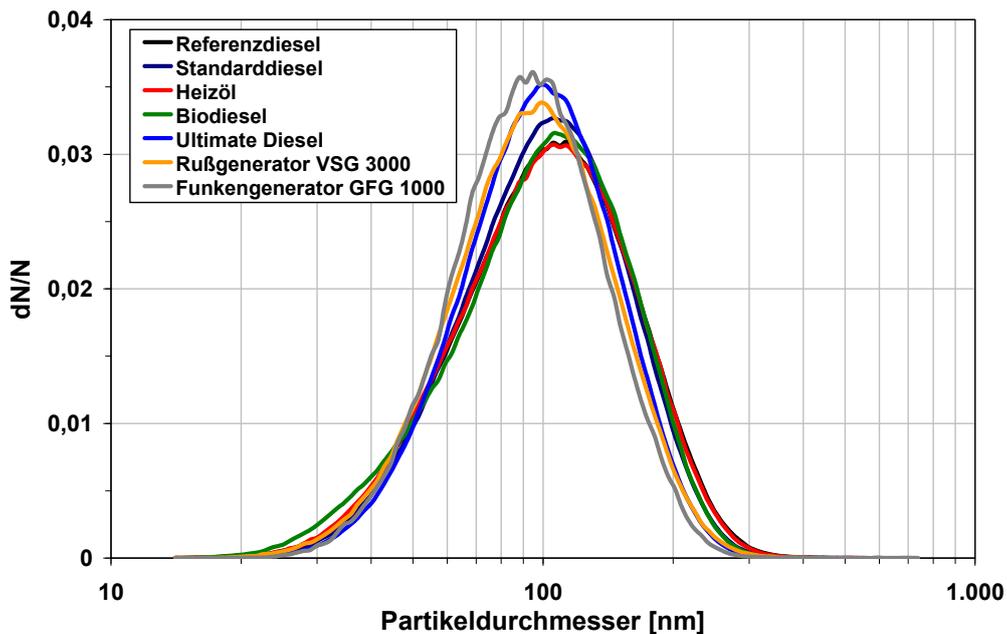


Abb. 3.25 Größenverteilung mit SMPS ermittelt

Der modale Partikeldurchmesser liegt bei allen verwendeten Kraftstoffsorten bei etwa 100 nm und gleicher Standardabweichung. Bei Betrieb des Graphitaerosolgenerators mit 300 Hz, einem Argonvolumenstrom von 5,5 l/min und einem Mischvolumenstrom von 34,5 l/min erzeugt man ebenfalls Partikel mit einem Mode von etwa 100 nm.

In Abb. 3.26 ist eine hochauflösende elektronenmikroskopische Aufnahme der mit dem Graphitaerosolgenerator erzeugten Partikel zu sehen und in Abb. 3.27 Partikel, aus der motorischen Verbrennung bei Betrieb mit Referenzdiesel. Der Funkengenerator erzeugt kleine Primärpartikel mit einer Größen von ca. 10 nm gegenüber den Durchmessern der Primärpartikel beim Referenzdiesel von ca. 20 nm.

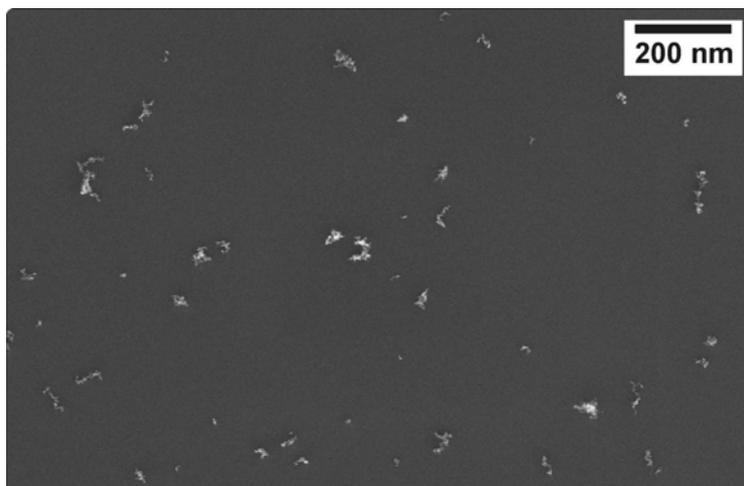
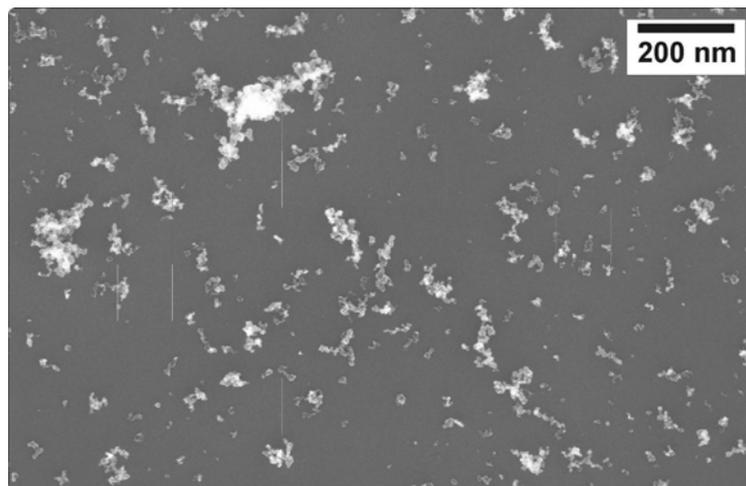
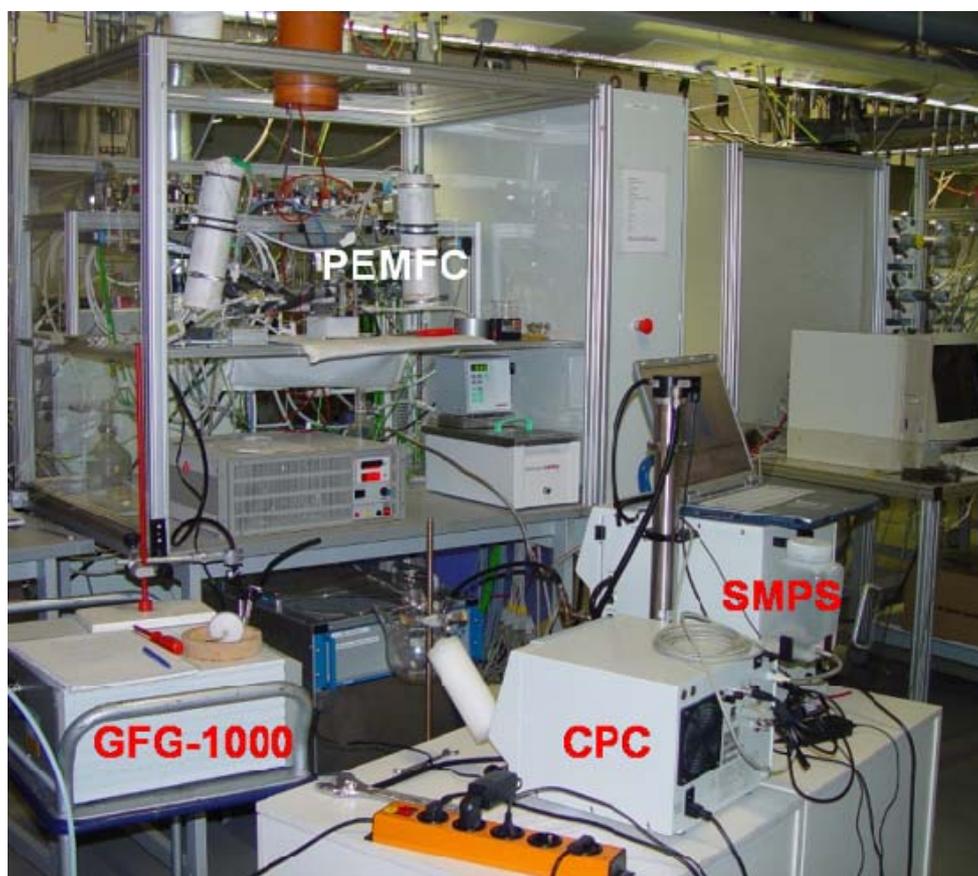


Abb. 3.26 REM-Aufnahme der mit Graphitaerosolgenerator erzeugten Partikel



**Abb. 3.27 REM-Aufnahme der mit Motor (Referenzdiesel) erzeugten Partikel**

Die Untersuchungen des Einflusses auf den Spannungsverlauf eines PEM-Einzellers bei Beaufschlagung mit Kohlenstoffpartikeln wurden an dem in Abb. 3.28 dargestellten Versuchstand durchgeführt. Hierzu wurden die Geräte zur Partikelgenerierung und -messung in den Versuchstand integriert.



**Abb. 3.28 Versuchstand mit Partikelgenerator und -messgerät für Graphit-Partikel**

Die Versuche wurden mit zwei unterschiedlichen modalen Partikeldurchmessern von ca. 40 nm und 100 nm und einer mittleren Partikelanzahlkonzentration von ca.  $1 \cdot 10^7 \text{ \#/cm}^3$  durchgeführt (s. Abb. 3.29).

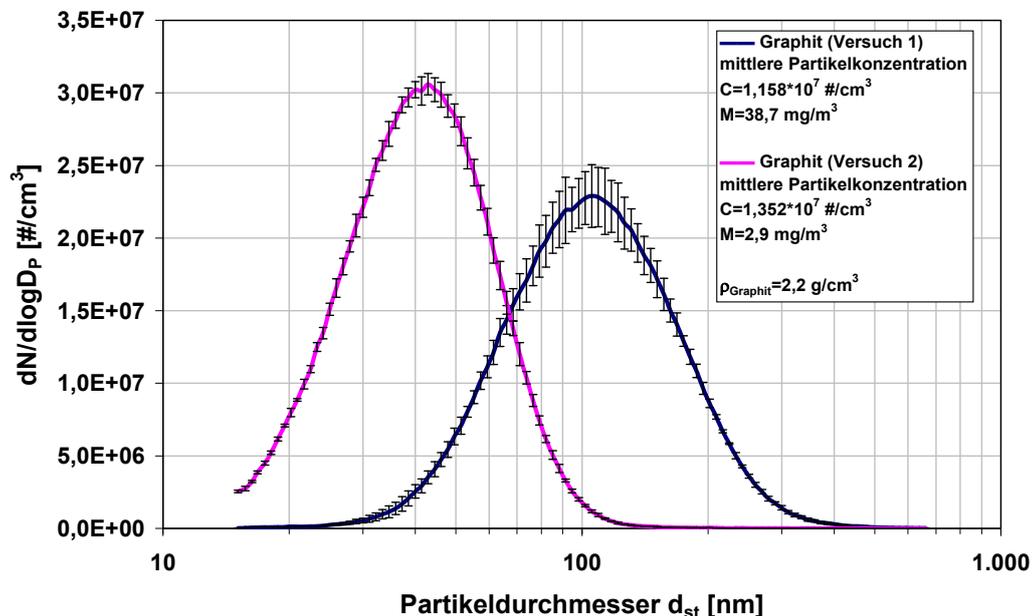
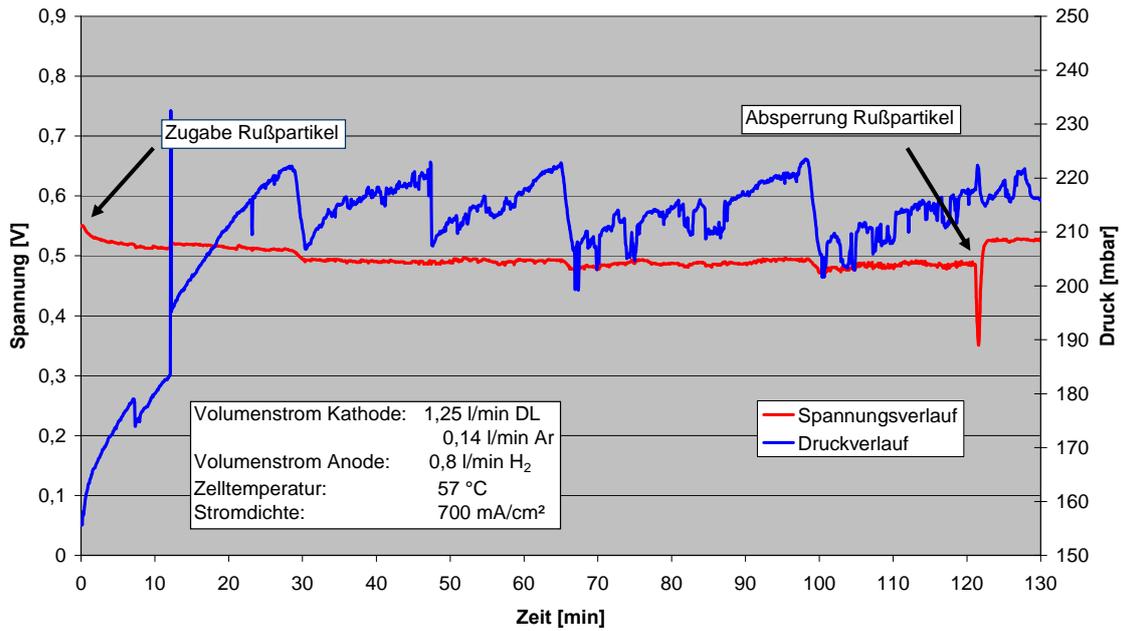


Abb. 3.29 Partikelanzahlkonzentrationen der verwendeten Kohlenstoffpartikel

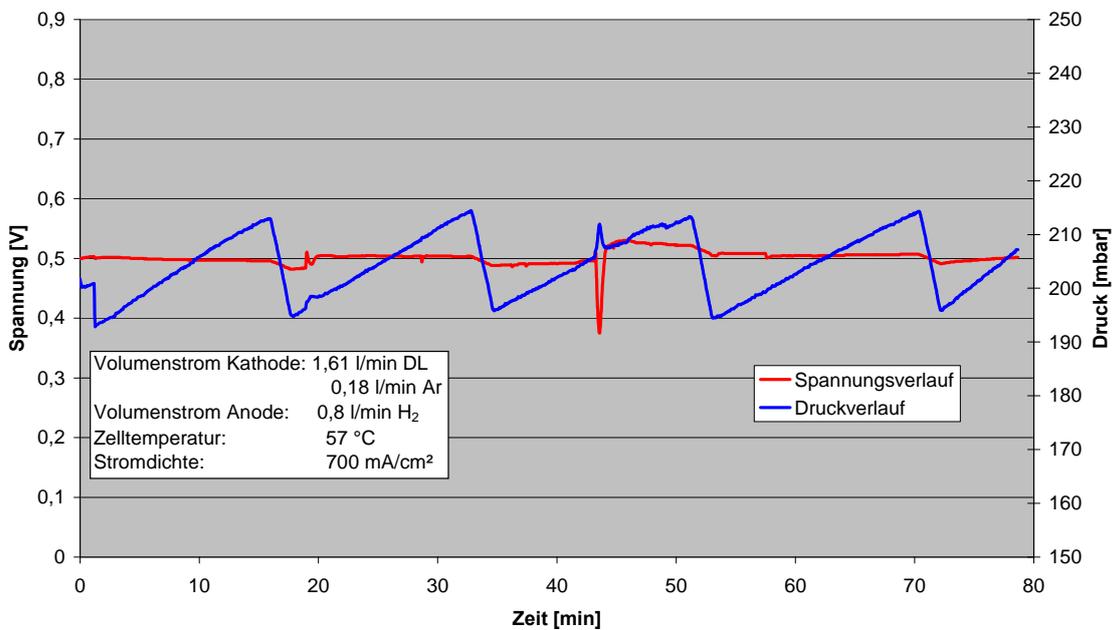
Der Versuch mit den Graphitpartikeln, die einen modalen Durchmesser von 100 nm hatten, wurde mit einem Wasserstoffvolumenstrom an der Anode von 0,8 l/min, einem Luftvolumenstrom von 1,25 l/min und einem Argonvolumenstrom von 0,14 l/min an der Kathode bei einer Stromdichte von  $700 \text{ mA/cm}^2$  durchgeführt.

Das Ergebnis des Versuches ist in Abb. 3.30 dargestellt. Die Spannung des Einzelers zum Zeitpunkt der Zuführung der Partikeln lag bei ca. 0,55 V. Nach einem Absinken der Spannung auf einen Wert von ca. 0,5 V blieb diese auch sehr konstant bei der weiteren Zuführung von Graphitpartikeln. Man konnte lediglich einen periodischen Druckanstieg und –abfall auf der Kathodenseite erkennen, was auf ein teilweise Zusetzen und Freiwerden der Strukturen der Bipolarplatte und der Membran hindeutet.



**Abb. 3.30** Spannungs- und Druckverlauf des PEM-Einzellers bei Beaufschlagung mit 100 nm-Graphit-Partikeln

Der Versuch mit den Graphitpartikeln, die einen modalen Durchmesser von 40 nm hatten, wurde mit einem Wasserstoffvolumenstrom an der Anode von 0,8 l/min, einem Luftvolumenstrom von 1,61 l/min und einem Argonvolumenstrom von 0,18 l/min an der Kathode bei einer Stromdichte von 700 mA/cm<sup>2</sup> durchgeführt.



**Abb. 3.31** Spannungs- und Druckverlauf des PEM-Einzellers bei Beaufschlagung mit 40 nm-Graphit-Partikeln

Der Spannungs- und Druckverlauf ist in Abb. 3.31 zu sehen. Wie bei dem Versuch mit den 100 nm-Partikeln ist auch hier kein Spannungsabfall der ursprünglichen 0,5 V über der Versuchszeit von 80 min zu beobachten. Es ist wiederum ein periodischer Druckanstieg und –abfall auf der Kathodenseite zu erkennen.

### 3.2.5 Versuchsdurchführung ohne Filter mit TiO<sub>2</sub>-Partikeln

Zur Untersuchung des Verhaltens eines PEM-Einzellers bei Beaufschlagung mit chemisch inerten Partikeln wurden TiO<sub>2</sub>-Partikel verwendet. Der komplette Versuchsaufbau mit den verwendeten Geräten ist in Abb. 3.32 dargestellt. Die TiO<sub>2</sub>-Partikel wurden mit einem Atomizer, der auch bei den Versuchen mit Salzpartikeln verwendet wurde, aus einer Suspension erzeugt. Die Partikelanzahlkonzentration wurde mit dem SMPS der Firma TSI vermessen, die Partikel hatten einen modalen Partikeldurchmesser von 122 nm und eine Standardabweichung von 1,78 (s. Abb. 3.33).

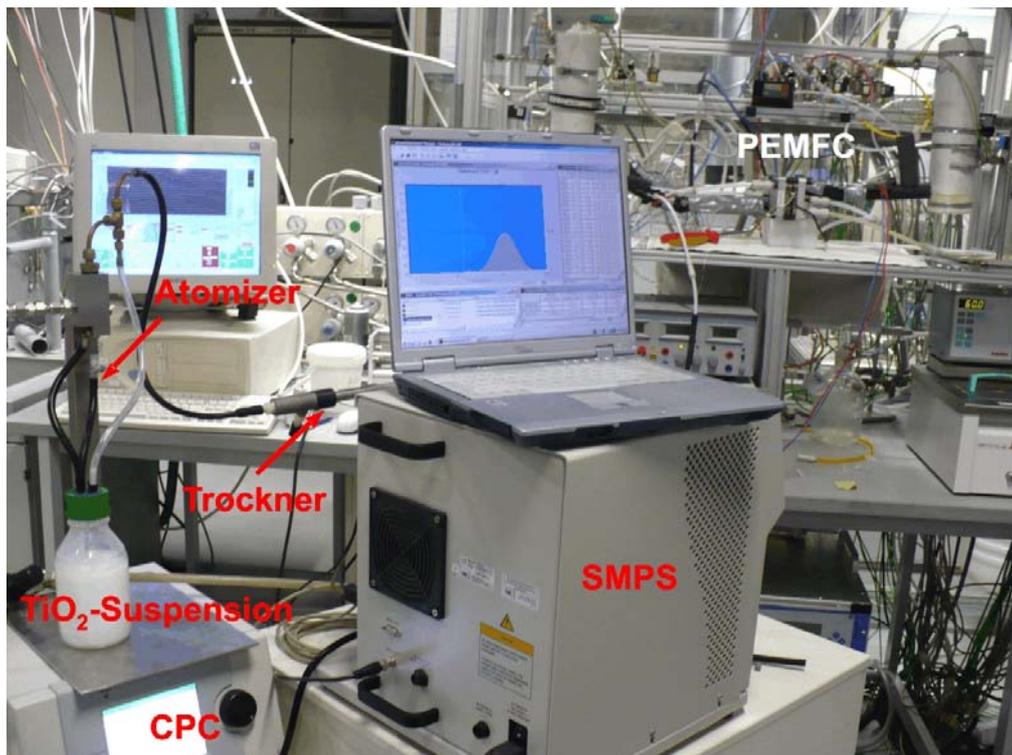


Abb. 3.32 Versuchsaufbau mit Partikelgenerator und -messgerät für TiO<sub>2</sub>-Partikel

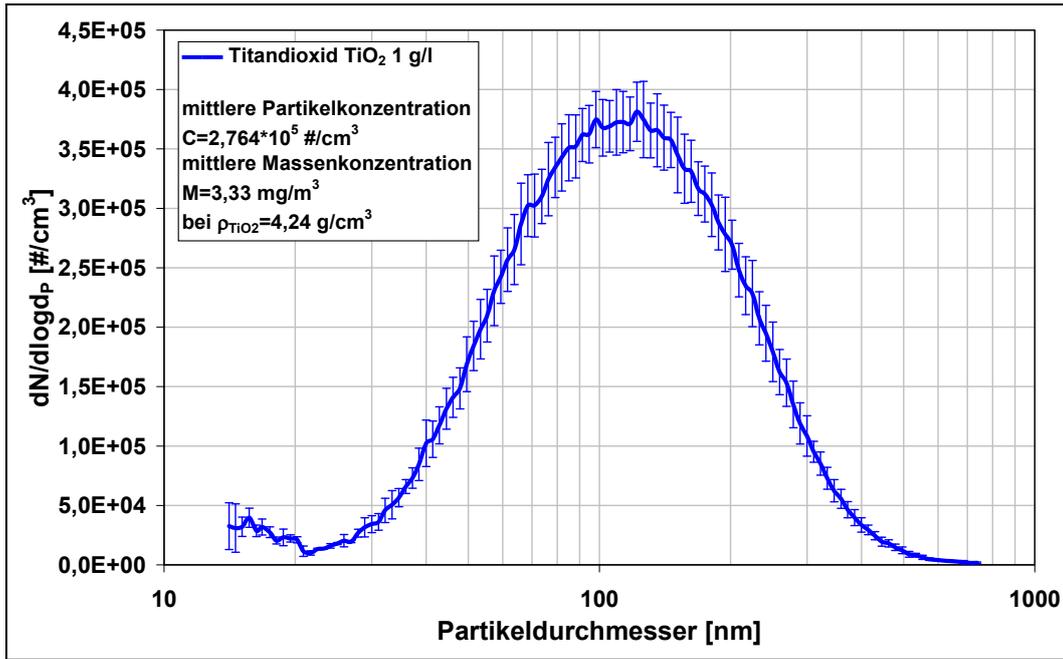


Abb. 3.33 Partikelgrößenverteilung TiO<sub>2</sub>

Zu Beginn des Versuches betrug die Spannung des Einzellers 0,595 V, direkt bei der Beaufschlagung der Zelle mit TiO<sub>2</sub>-Partikeln setzte eine Spannungsabnahme ein, die Spannung sank innerhalb von 205 Minuten auf einen Wert von 0,487 V (Abb. 3.34). Bei anschließendem Betrieb mit partikelfreier Druckluft über eine Zeitspanne von über 100 Minuten konnte die Zelle nicht regeneriert werden.

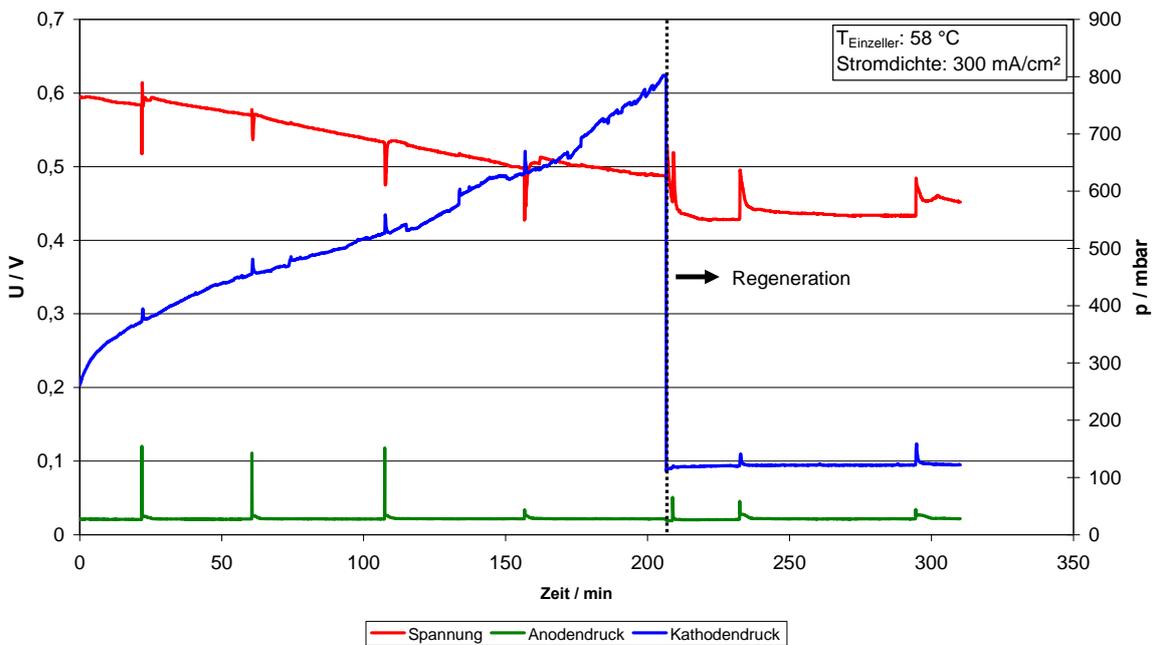


Abb. 3.34 Spannungs- und Druckverlauf des PEM-Einzellers bei Beaufschlagung mit TiO<sub>2</sub>-Partikeln

Nach der Beladung mit  $\text{TiO}_2$ -Partikeln und Regeneration des Einzelzellers wurde dieser zerlegt. Die Ablagerungen sind trotz Betrieb mit partikelfreier Luft direkt auf der Membran und der Bipolarplatte zu sehen (Abb. 3.35).

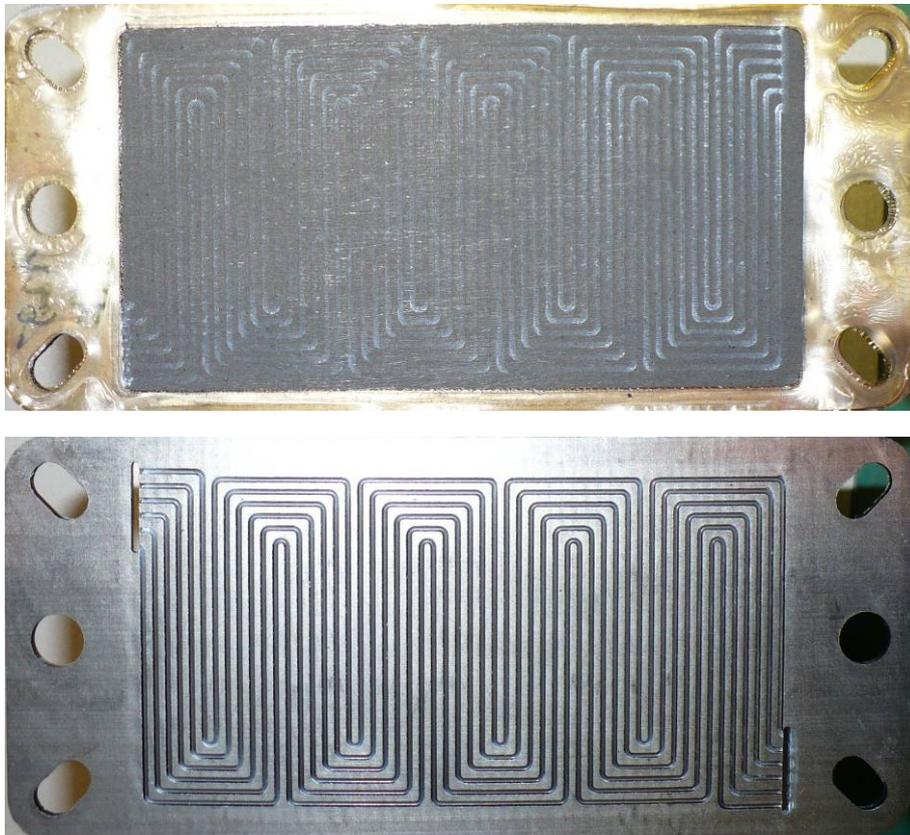


Abb. 3.35 Diffusionslage (MEA) und Platte des mit  $\text{TiO}_2$ -Partikeln beaufschlagten PEM-Einzellers

### 3.2.6 Versuchsdurchführung ohne Filter mit Latexpartikeln

Mit Hilfe fluoreszierender Latex-Partikel ( $d_p = 98 \text{ nm}$ ) wurde untersucht, wo und in welchem Umfang sich Partikel in der Brennstoffzelle angelagert haben. Nach einer kurzen Beaufschlagung des Einzelzellers mit Partikeln wurde dieser zerlegt und die Bipolarplatte und die Membran unter einem Fluoreszenzlicht-Mikroskop untersucht (s. Abb. 3.36 und Abb. 3.37). Es ist gut zu erkennen, dass sich einige Partikel an den Wänden der Nutstrukturen der Bipolarplatten anlagern, der Großteil sich aber an den einzelnen Fasern der Diffusionslage abscheidet. Bei einer längeren Beladung kommt es zu einem Verstopfen der Poren und einem entsprechendem Druckanstieg.

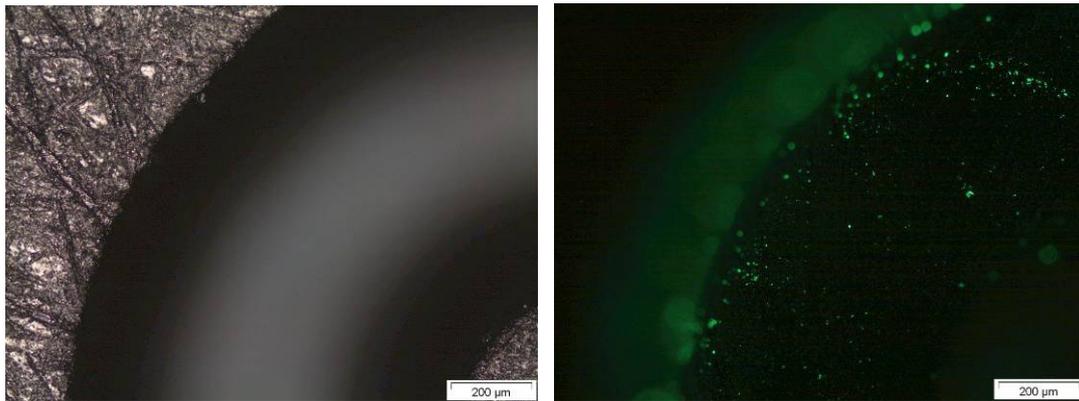


Abb. 3.36 Nut einer Bipolarplatte im Auflicht und abgeschiedene Partikel im Fluoreszenzlicht

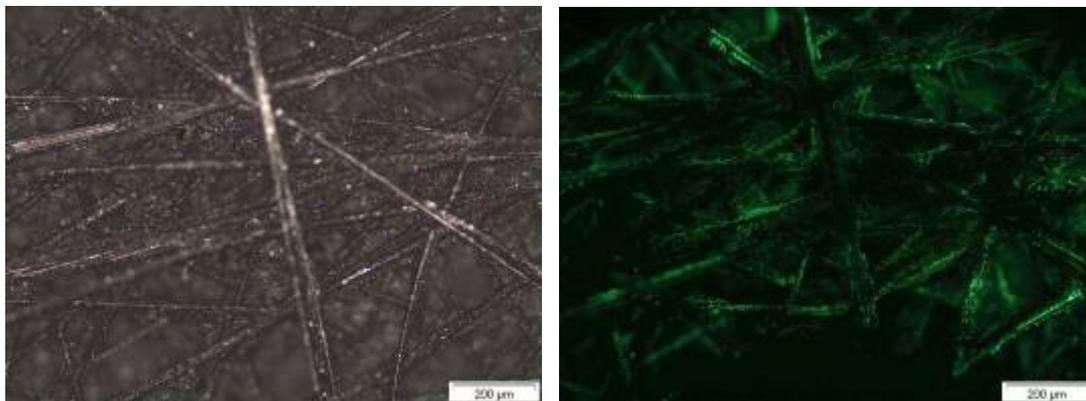


Abb. 3.37 Diffusionslage im Auflicht und abgeschiedene Partikel im Fluoreszenzlicht

### 3.2.7 Bestimmung des Fraktionsabscheidegrades von Flachfiltermedien

Die Bestimmung des Fraktionsabscheidegrades wurde mit dem Filtermedienprüfstand MFP 1000 der Firma Palas GmbH durchgeführt (Abb. 3.28). Als Prüfaerosol wurde DEHS (Di-Ethyl-Hexyl-Sebacat) verwendet, das mit dem Aerosolgenerator AGF 2.0 der Firma Palas GmbH erzeugt wurde. Zu den Vorteilen von DEHS als Material zählt die hohe Standzeit der Partikel und die Partikelgröße zum überwiegenden Teil im Bereich der Most Penetration Particle Size (MPPS). Der Differenzdruck wurde mit dem testo 454 der Firma Testo AG gemessen. Es wurden zwei unterschiedliche Filtermedien A und B untersucht. Ein Messzyklus umfasste eine Rohgasmessung ohne Filtermedium, eine Reingasmessung mit Filtermedium und eine Rohgasmessung ohne Filtermedium. Die Filtermedien A und B wurden jeweils zweimal vermessen.

Der Betriebsvolumenstrom des AGF betrug 8,4 l/min und der Mischluftvolumenstrom des MFP 16,6 l/min. Mit einer Filteranströmfläche von 100 cm<sup>2</sup> ergab sich hieraus eine Filteranströmgeschwindigkeit von 0,0667 m/s.



**Abb. 3.38 Filtermedienprüfstand MFP 1000 mit Aerosolgenerator AGF 2.0**

Aus der Partikelanzahl in den entsprechenden Größenkanälen des SMPS bei Roh- und Reingas wurde der Abscheidegrad der jeweiligen Größenklasse mit folgender Gleichung berechnet:

$$\text{Abscheidegrad} = 1 - \frac{N_{\text{Reingas}}}{N_{\text{Rohgas}}}$$

$N_{\text{Reingas}}$  = Partikelanzahl der Reingasmessung (mit Filter)

$N_{\text{Rohgas}}$  = Partikelanzahl der Rohgasmessung (ohne Filter)

Die gemittelte Partikelgrößenverteilung des Rohgases ist in Abb. 3.39 dargestellt. Bei der Berechnung der jeweiligen Abscheidekurven wurde ein Messzyklus herangezogen, der aus einer Rohgasmessung, der Reingasmessung und abschließend wieder einer Reingasmessung bestand. Je Filtermedium konnten somit zwei Abscheidekurven ermittelt werden. Aus diesen Abscheidekurven wurde dann eine mittlere Abscheidekurve berechnet.

In Abb. 3.40 ist der gemittelte Fraktionsabscheidegrad für den Filter A aufgetragen und in Abb. 3.41 für Filter B.

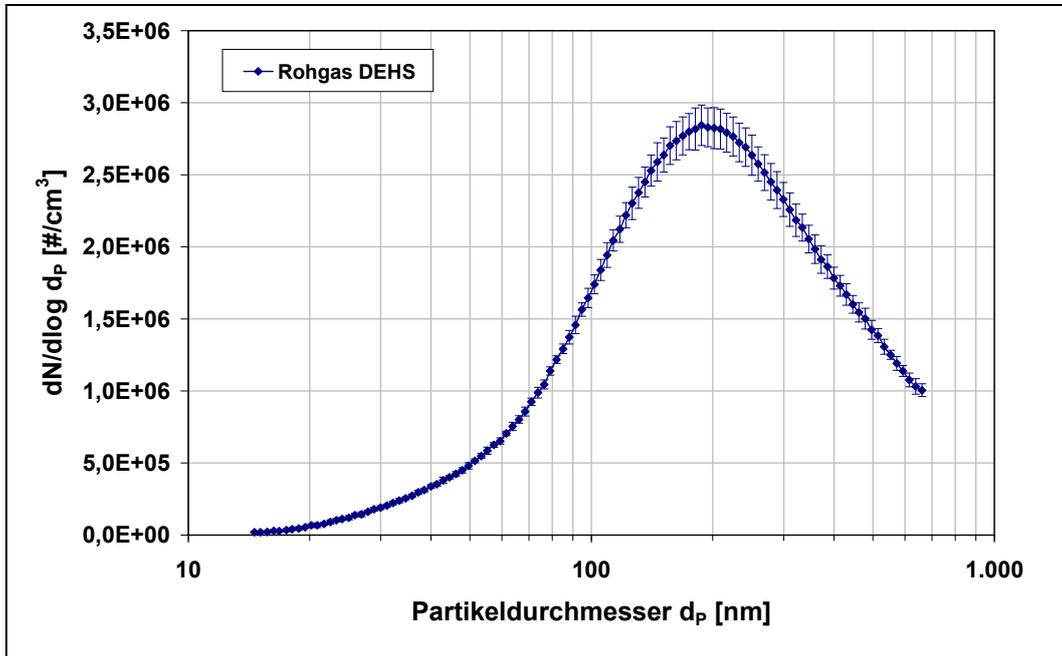


Abb. 3.39 Gemittelte Partikelgrößenverteilung des Rohgases

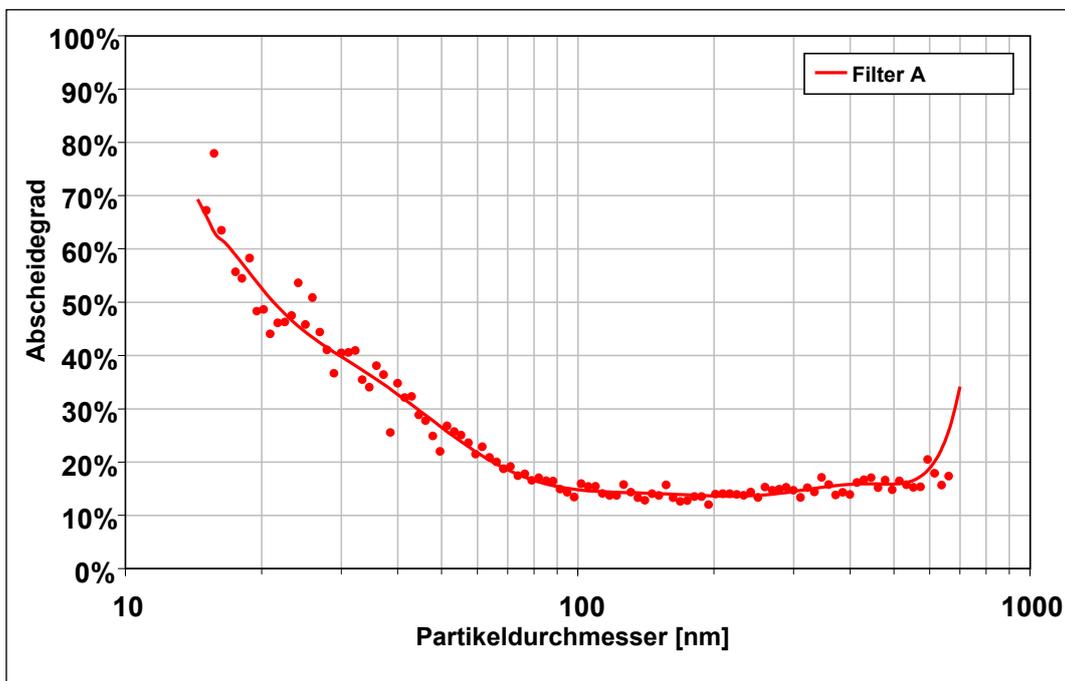


Abb. 3.40 Gemittelter Fraktionsabscheidegrad für Filter A

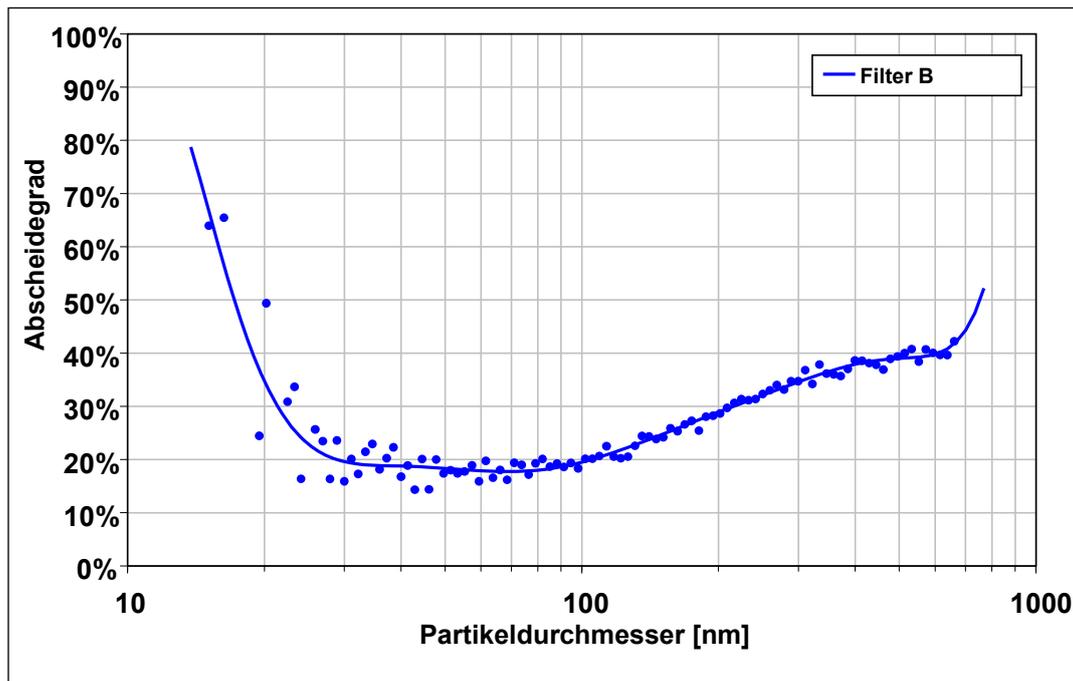


Abb. 3.41 Gemittelter Fraktionsabscheidegrad für Filter B

Filter A hat bei einer Filteranströmgeschwindigkeit von 0,0667 m/s einen Abscheidegrad von ca. 15 % im MPPS bei einem Druckverlust von 17 Pa, Filter B hat bei derselben Anströmgeschwindigkeit einen niedrigeren Druckverlust von 9 Pa und einen etwas höheren Abscheidegrad von ca. 19 %.

### 3.2.8 Zusammenfassung

Die Untersuchungen zeigten, dass eine Beaufschlagung mit NaCl-Partikeln die PEM-BZ reversibel und eine Beaufschlagung mit CaCl<sub>2</sub>-Partikeln die PEM-BZ irreversibel schädigt. Die Zugabe von Partikeln aus Graphit führte hingegen nicht zu einer Abnahme der Zellspannung sondern nur zu einem starken Druckanstieg auf der Kathodenseite. Ein ähnlicher Druckanstieg war bei TiO<sub>2</sub> zu beobachten, jedoch wurde hier die Zelle irreversibel geschädigt.

Die untersuchten Filter waren Grobfilter mit einem sehr niedrigen Druckverlust. Mit diesen Filtern würden z. B. Salzpartikel eines maritimen Aerosols mit Partikeldurchmessern von 60 nm bis 200 nm nur zu ca. 20 bis 30 % abgeschieden. HEPA- oder ULPA-Filter mit einer sehr viel größeren Filtereffizienz würden einen so hohen Druckverlust erzeugen und damit einen zusätzlichen Energiebedarf für die Pumpen/Gebälse verursachen, dass ein Einsatz aus energietechnischer Sicht nicht sinnvoll ist.

### 3.3 Untersuchungen mit gasförmigen und partikulären Schadstoffen

Zum Abschluss des Projektes „Kathodenluft I“ wurde ein Stack mit vier Zellen am IUTA mit verdünntem Dieselabgas vermessen. Hierbei wurde der Stack gleichzeitig mit gasförmigen und partikulären Luftschadstoffen beaufschlagt. Das Dieselabgas wird mit einem Notstromaggregat (16 kW, 1248 cm<sup>3</sup>, 2-Zylinder-4-Takt, s. Abb. 3.42) erzeugt. Zur Lasterzeugung ist der Dieselmotor mit einem Generator gekoppelt. Die Lastabnahme erfolgt über 1000 W- bzw. 1500 W-Strahler, die in Gruppen zugeschaltet werden können.

Das aus einer isolierten Edelstahlleitung bestehende Abgasrohr ist über ein fest installiertes Venturirohr mit einem Filterprüfstand verbunden. Die Abgasdosierung erfolgt über einen Kugelhahn. Das Abgas wird im Prüfkanal mit einem klimatisierten Trägergasstrom gemischt, der zuvor eine Luftaufbereitung aus mehreren Partikel- und Gasfiltern passiert hat. Mit Hilfe eines Vollklimageräts wird der Volumenstrom auf die Normbedingungen (23 °C und 50 % relative Luftfeuchte) konditioniert. Der Versuchsaufbau zur Untersuchungen des Einflusses auf den Spannungsverlauf des Stacks bei Beaufschlagung mit verdünntem Dieselabgas ist in Abb. 3.43 zu sehen.



Abb. 3.42 Notstromaggregat mit Dieselmotor (offen und geschlossen)

Das verdünnte Dieselabgas (Verdünnungsverhältnis 1:70), mit dem die Kathode des Stacks beaufschlagt wurde, wurde mit einem testo 360 analysiert. Es wurden Schadgasmittelwerte von 0,9 ppm SO<sub>2</sub>, 7,9 ppm CO, 7,5 ppm NO und unter 1 ppm NO<sub>2</sub> gemessen. Die Dieselrußpartikel wurden mit dem SMPS der Firma TSI vermessen (s. Abb. 3.44). Die Partikel hatten einen mittleren Durchmesser von 117 nm bei einer mittleren Partikelanzahlkonzentration von  $3,433 \cdot 10^5 \text{ \#/cm}^3$ .

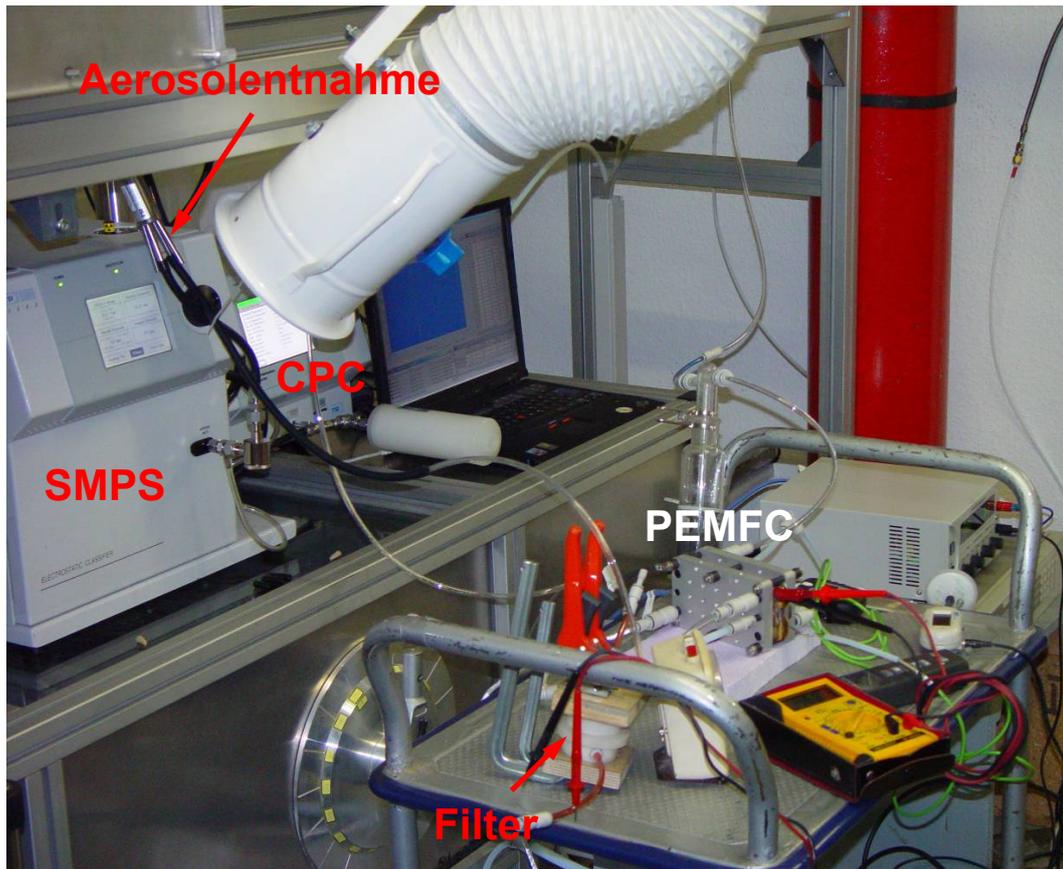


Abb. 3.43 Versuchsaufbau zur Beaufschlagung mit Dieselabgas

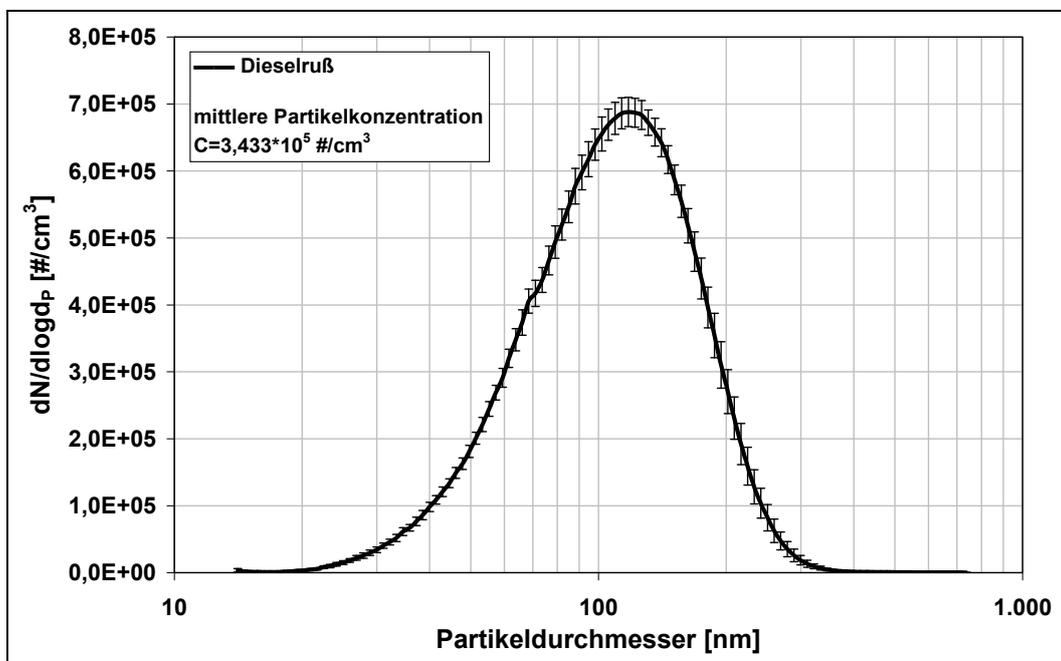


Abb. 3.44 Partikelanzahlkonzentration des Dieselabgases

Der Stack wurde einmal mit Filtersystem, bestehend aus Partikelfilter, Ionentauschermedium und imprägnierter Aktivkohle, und einmal ohne Filter vermessen. Abb.

3.45 zeigt den Vergleich des Spannungsverlaufes mit und ohne Filter.

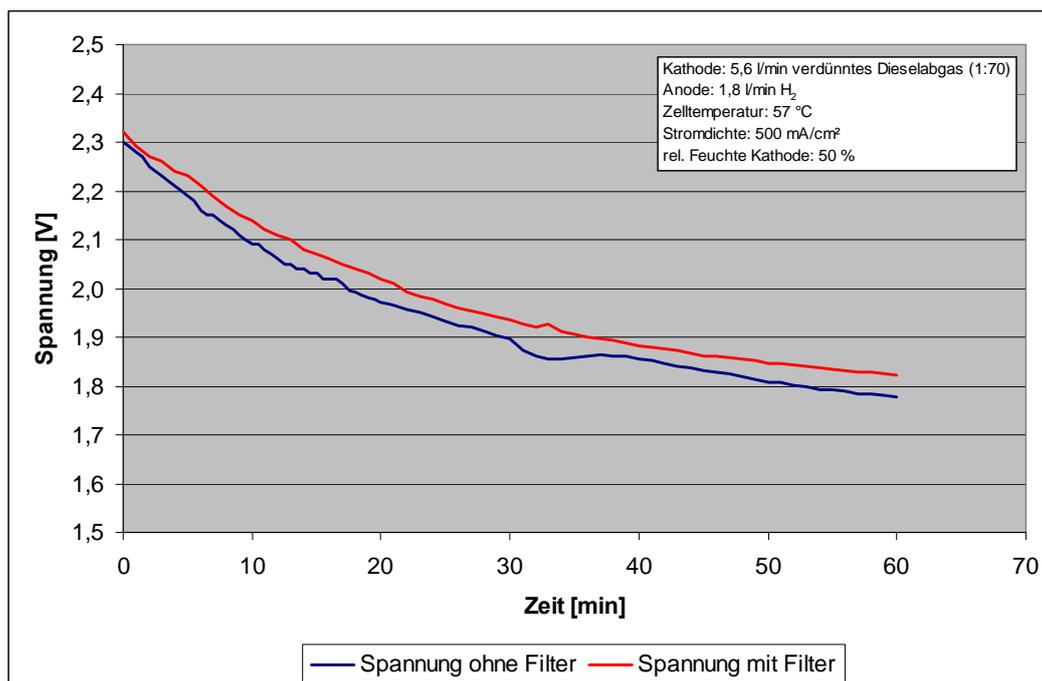


Abb. 3.45 Vergleich Spannungsverlauf mit und ohne Filter bei verdünntem Dieselabgas

Es ist zu erkennen, dass der Spannungsverlauf fast identisch verläuft und der Stack auch mit Filter innerhalb von 60 Minuten einen Spannungsabfall von rund 20 % erfährt. Durch anschließende Regeneration des Stacks mit Raumluft und Stillstand über Nacht konnte aber am nächsten Tag die Ausgangsspannung wieder erreicht werden, so dass angenommen werden kann, dass die Stickoxide für den Spannungsabfall verantwortlich sind, da deren Schädigung reversibel ist. Es ist festzuhalten, dass das verdünnte Dieselabgas einen hohen Anteil an NO aufweist. Inwiefern sich der Schädigungsmechanismen von NO und NO<sub>2</sub> sich unterscheiden, könnte durch Messungen im Labor im Laufe des Folgevorhabens festgestellt werden.

Bei den Partikeln handelt es sich um Rußpartikel, die, wie in Abschnitt 5.2.3 untersucht, nicht zu einem Leistungsverlust der Zelle führen. Das Foto in Abb. 3.46 zeigt deutlich, dass die Partikel am Filter abgeschieden werden. Eine langfristige Beaufschlagung mit Dieselabgas wird dazu führen, dass sich der Partikelfilter zusetzt und somit der Druckverlust stark ansteigt.

Abschließend wurde das Dieselabgas in unterschiedlichen Konzentrationen auf einen Einzeller ohne Filter gegeben und der Spannungsverlauf miteinander verglichen. Bei der hohen Verdünnung (Verdünnungsverhältnis 1:70) hatte das Dieselabgas die oben angegebenen Schadgasmittelwerte von 0,9 ppm SO<sub>2</sub>, 7,9 ppm CO, 7,5 ppm NO und unter 1 ppm NO<sub>2</sub>. Bei einer niedrigeren Verdünnung wurden Schadgasmittelwerte von 1,8 ppm SO<sub>2</sub>, 10,6 ppm CO, 11,4 ppm NO und ca. 1 ppm NO<sub>2</sub> gemessen. Die Dieselrußpartikel hatten einen mittleren Durchmesser von 209 nm bei einer mittleren Partikelanzahlkonzentration von  $1,635 \cdot 10^6 \text{ \#/cm}^3$  (Abb.

3.47).

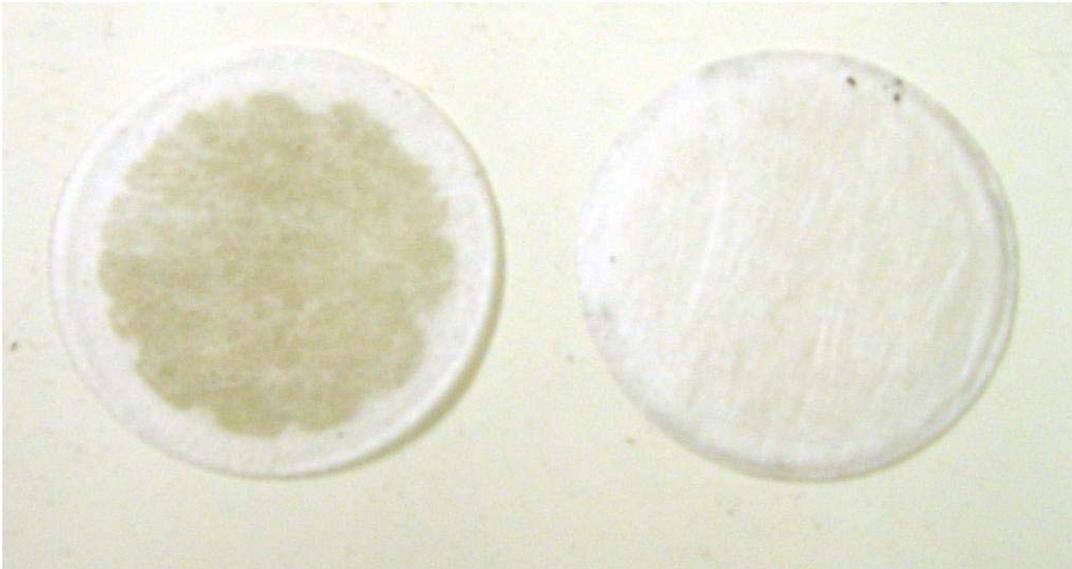


Abb. 3.46 Partikelbeladener Filter (links), unbelasteter Filter (rechts)

In Abb. 3.48 sind die Versuchsergebnisse dargestellt. Wie erwartet, fällt die Spannung bei höherer Schadstoffbelastung stärker ab. Allerdings nähert sie sich nach etwa einer Stunde einem Grenzwert. Der Spannungsverlust liegt bei einer Verdünnung von 1:70 bei 23 %. Bei der höheren Konzentration tritt ein Spannungsverlust von knapp 40 % auf.

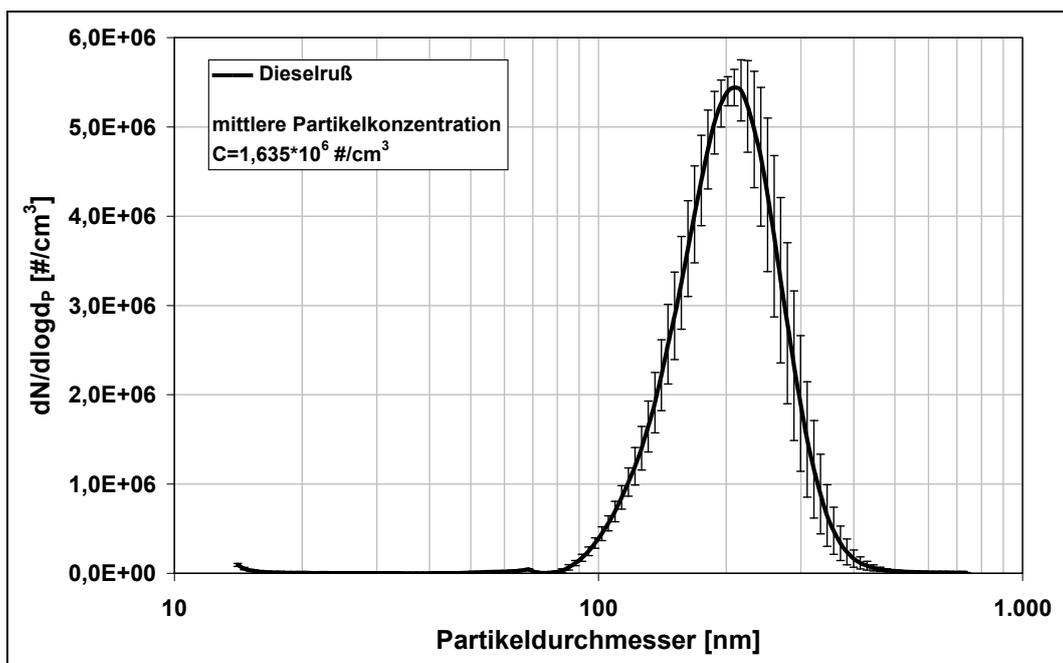


Abb. 3.47 Partikelanzahlkonzentration des Dieselabgases bei niedrigerer Verdünnung

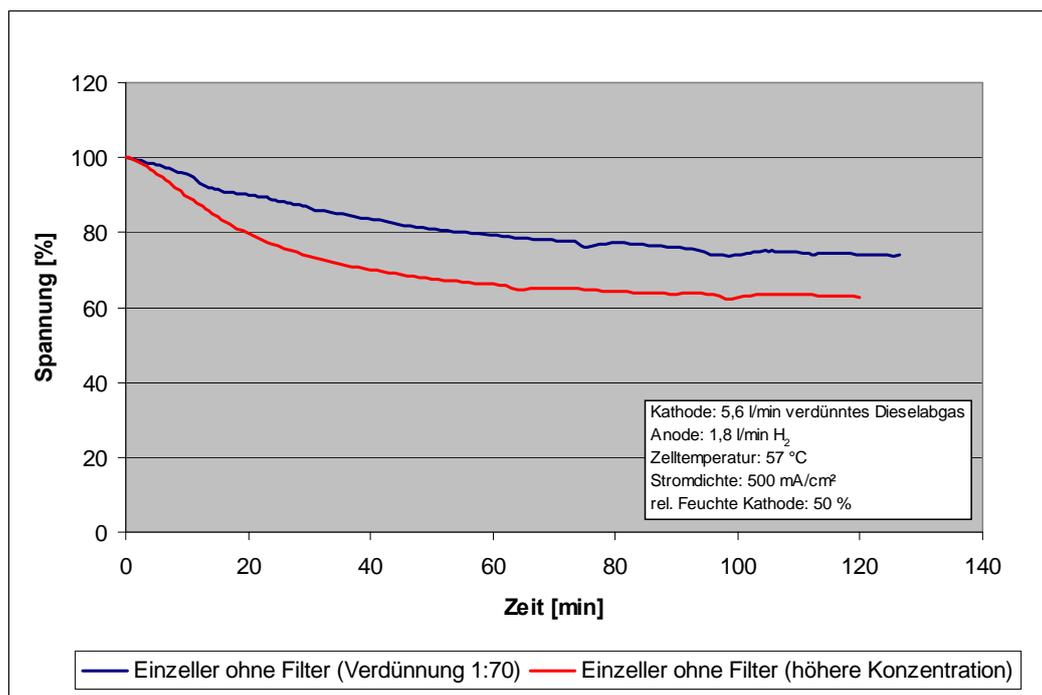


Abb. 3.48 Vergleich Spannungsverlauf bei unterschiedlichen Konzentrationen

Es lässt sich festhalten, dass das Filtersystem den geforderten Ansprüchen insbesondere bei Dieselabgasen nicht standhält. Ein Spannungsabfall von rund 20 % innerhalb von einer Stunde ist für den praktischen Einsatz nicht akzeptabel.

## **4 Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den Zielsetzungen des Forschungsantrages**

Im Rahmen der Antragstellung wurde ein Zeit- und Personalplan erstellt (siehe Anhang), auf dessen Basis der Finanzierungsplan erarbeitet wurde.

Im Projektzeitraum sind planmäßig folgende Arbeitspakete bearbeitet worden:

### **ZBT**

Der Versuchsstand wurde angepasst. Es wurde ein Gasdosiersystem integriert, das Schadgase im Bereich bis zu 1 ppm zudosieren kann. Geringere Konzentrationen konnten am vorhandenen Teststand auch nach Umbau nicht eingestellt werden, so dass eine Grenzwertbestimmung unter 1 ppm nicht möglich war. Allerdings wurde festgestellt, dass bei allen Schadgasen schon eine Konzentration von 1 ppm im Volumenstrom der Kathode eine Spannungsabnahme des Einzelllers erfolgte. Dieses sensible Verhalten des Stacks wurde bei Antragsstellung so nicht erwartet. Es wurden mehrere wassergekühlte Einzeller gebaut, bei denen nach jedem Versuchsdurchgang die MEA ausgetauscht wurde, um repräsentative Messergebnisse zu erzielen. Die im Antrag erwähnten Schadgase wurden mit Ausnahme von Toluol untersucht. Die Zugabe von Toluol in geringe Konzentrationen erwies sich als problematisch, da es sich um eine Flüssigkeit handelt, die in den benötigten Konzentrationen nicht ohne erheblichen Mehraufwand und Zusatzkosten dem Volumenstrom der Kathode zugeführt werden konnte.

Laut Rücksprache mit dem Projektbegleitenden Ausschuss wurde  $N_2O$  durch  $NO_2$  ersetzt, da eine Schädigung des Einzelllers durch  $N_2O$  ausgeschlossen wurde, während  $NO_2$  zu einer Schädigung der Zelle führt.

Die Auswahl der Filter erfolgte in Zusammenarbeit mit Filterherstellern. Es wurden vielfältige Untersuchungen durchgeführt. Verwendet wurden Aktivkohlefilter sowie Ionentauschermedien für saure bzw. basische Schadgase. Während für  $SO_2$  und  $NH_3$  akzeptable Filtermedien aufgefunden und erfolgreich untersucht wurden, so lässt sich das Schadgas  $NO_2$  durch die vorhandenen Filtermöglichkeiten nicht abtrennen.

Eine Ermittlung der Standzeit der Filter konnte bei den Schadgasen  $SO_2$  und  $NH_3$  aufgestellt werden. Allerdings sind die Standzeiten nicht exakt, da keine gleichmäßige Anströmung der Filterfläche gewährleistet werden konnte. Der Druckverlust erwies sich bei den verwendeten Filtern als unbedeutend und musste nicht weiter untersucht werden.

Die Untersuchungen mit und ohne Filter verliefen planmäßig und ergaben eine hohe Erkenntnis über das Verhalten des PEM-Einzellers bei kathodenseitiger Beaufschlagung mit Schadgasen.

## **IUTA**

Die Untersuchungen zum Einfluss der partikulären Luftschadstoffe auf die Leistung einer Brennstoffzelle wurden am Versuchsstand des ZBT durchgeführt. Hierzu wurden jeweils die Geräte zur Partikelgenerierung und –messung in den Teststand integriert. In Absprache mit den Mitgliedern des Projektbegleitenden Ausschusses wurde eine relativ große Partikelkonzentration gewählt, um Effekte, wie den Spannungsabfall der Zelle, deutlich zu erkennen und eindeutig der Partikelbeaufschlagung zuordnen zu können.

Der Einfluss von Salzen auf einen PEM-Einzeller wurde anhand von NaCl- und CaCl<sub>2</sub>-Partikeln untersucht.

Weiterhin wurde die Brennstoffzelle mit Kohlenstoff-Partikeln beaufschlagt, als partikulärer Hauptbestandteil von Verbrennungsaerosolen. Um die Wirkung dieser Partikel auf die Brennstoffzelle unbeeinflusst von Verbrennungsgasen untersuchen zu können, wurden diese mit einem Graphitaerosolgenerator erzeugt.

Aufgrund der einfacheren Partikelgenerierung wurde als chemisch inertes Partikelmaterial TiO<sub>2</sub> statt SiO<sub>2</sub> verwendet.

Auf die Untersuchung metallischer Partikel wurde verzichtet, da diese nur in oxidiert Form vorliegen.

Die Untersuchungen mit partikulären Luftschadstoffen wurden planmäßig durchgeführt und lieferten Erkenntnisse über das Degradationsverhalten eines PEM-Einzellers.

Mittels fluoreszierender Latex-Partikel konnte gezeigt werden, wo und in welchem Umfang sich Partikel in den Bipolarplatten und den Membranen abgeschieden haben.

Die Fraktionsabscheidegradkurven für ausgewählte Filter wurden an einem Prüfstand für Flachfiltermedien bestimmt. Die Filtermedien haben zwar einen vorteilhaften niedrigen Druckverlust aber auch einen niedrigen Abscheidegrad im MPPS.

Zum Abschluss des Projektes wurde ein 4-Zeller mit Dieselabgas vermessen. Somit konnten Untersuchungen zu Schadgasgemischen (NO, NO<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub>) mit und ohne Filter vorgenommen werden. Das Ergebnis dieser Untersuchungen führte zur Erkenntnis, dass kein effektives Filtersystem zur Abtrennung von Schadgasen, insbesondere bei Mitwirken von NO<sub>x</sub>, vorliegt.

Hinsichtlich der Personal- und Gerätekosten ergaben sich keine Änderungen. Der Einsatz des wissenschaftlichen Personals war gerechtfertigt durch den zeitlichen Aufwand der Literaturrecherche, des Aufbaus und der Inbetriebnahme des Teststands, dem mehrfachen Bau von Einzellern und dem regelmäßigen Tausch der MEAs sowie der Durchführung der Experimente zur Filterperformance. Die Mittel für die Gerätebeschaffung wurden gemäß Bewilligung der Einzelfinanzierungspläne verausgabt. Das Projekt wurde wie geplant durchgeführt.

## **5 Wirtschaftliche Bedeutung des Forschungsthemas für kleine und mittlere Unternehmen (kmU)**

Die im Projekt ermittelten Ergebnisse liefern wichtige Aussagen für den Praxiseinsatz künftiger PEM-Brennstoffzellensysteme. Es konnte gezeigt werden, dass schon sehr geringe Schadstoffkonzentrationen (unterer ppm-Bereich) zu einer nicht akzeptablen Leistungsminderung des Systems führen. Aus diesem Grund ist es zwingend erforderlich, Brennstoffzellen kathodenseitig vor Schadgaseinflüssen zu schützen. Ein Filter kann einige Schadgase effizient adsorbieren, allerdings können nicht alle Schadgase abgetrennt werden.

Die im Vorläufervorhaben untersuchten Filterkonzepte zeigten für die mehrphasige Multikomponentenbeaufschlagung der Brennstoffzelle keine ausreichende Filtereffizienz. Dem gegenüber konnte aber gezeigt werden, dass sowohl Ammoniak als auch Schwefeldioxid effizient adsorbiert werden kann.

Die Ergebnisse der im Forschungsvorhaben durchgeführten Untersuchungen geben kleineren und mittleren Unternehmen wichtige Informationen zum Verhalten von PEM-BZ unter belasteter Luft und können für zielgerichtete Weiterentwicklungen genutzt werden. Es sind zwingend weitere Untersuchungen, insbesondere im Hinblick auf das Verhalten von PEM-BZ unter verkehrsbelasteter Luft, durchzuführen. Weiterhin fehlt die Kenntnis zum Schädigungsmechanismus der Schadgase an der MEA. Durch ein Folgeprojekt können somit für diese Ansatzpunkte wichtige Erkenntnisse zur Steigerung ihrer Leistungs- und Wettbewerbsfähigkeit erfolgen. Denn um den sicheren, zuverlässigen und langlebigen Betrieb von PEM-Brennstoffzellen zu gewährleisten, müssen für konkrete Einsatzzwecke und Einsatzorte die lokalen Gegebenheiten berücksichtigt werden, die dann insbesondere auch zur Bereitstellung geeigneter Aufbereitungssysteme der Umgebungsluft führen werden. Gerade die Bereitstellung der Peripherie ist originäre Aufgabe kleiner und mittlerer Unternehmen.

Auf der Grundlage der Ergebnisse dieses Projektes sind ergänzende elektrochemische Untersuchungen durchzuführen, mit denen speziell die Schädigungsmechanismen an der MEA identifiziert werden können. Die Problematik der belasteten Luft für PEM-BZ und somit der große Handlungsbedarf geben KMU die Möglichkeit, in einer Zukunftsbranche innovativ tätig zu werden.

Von den Ergebnissen profitieren daher in erster Linie innovationsfähige und -bereite KMU.

- Apparatehersteller, welche zum großen Teil KMU sind, haben die Möglichkeit, eine verbesserte Peripherie für BZ-Systeme zu projektieren, zu fertigen und zu liefern.
- Ingenieurbüros profitieren von dem Know-how und werden in die Lage versetzt, Brennstoffzellensysteme exakter zu projektieren, insbesondere in Hinblick auf den Aufstellungsort.

- Das in dem Vorhaben erarbeitete Know-how ist für die Hersteller zukünftiger BZ-Energiesysteme (Heizgerätehersteller, Hersteller von portabler Elektronik und von Bordstromversorgungen) wesentlich zur Beurteilung von potenziellen standortabhängigen Faktoren hinsichtlich der BZ-Belastung. Hierdurch kann gezielt durch technische Maßnahmen reagiert werden.

Die im Vorhaben erzielten Ergebnisse und Erkenntnisse

- leisten einen Beitrag zum besseren Verständnis der schädigenden Wirkung von partikulären und gasförmigen Luftbestandteilen auf PEM-Brennstoffzellen
- bilden einen Beitrag zur Erleichterung der Markteinführung der BZ-Technologie, da sie die Grundlage und den Anstoß geben, um den langzeitstabilen und effizienten Betrieb von PEM-BZ-Systemen, besonders auch im Bereich verkehrsbelasteter Luft, zu fördern.
- haben gezeigt, dass eine Filterung von CO kathodenseitig nicht erforderlich ist

Somit ist ein weiterer wichtiger Schritt in Richtung Markteinführung erfolgt. Allein das mögliche zu erschließende Marktsegment im Bereich der Hausenergieversorgung wird auf knapp 900.000 Einheiten pro Jahr geschätzt.

## **6 Beabsichtigte Umsetzung der Forschungsergebnisse**

Die beteiligten Forschungsstellen betreiben FuE mit dem Ziel eines Praxistransfers zur industriellen Nutzung der erzielten Ergebnisse. Um dies sicherzustellen, wird im Rahmen des Projektabschlusses eine ergänzende Dokumentation erarbeitet und bereitgestellt, die Interessenten den Zugang zum inhaltlichen Technologietransfer erleichtert.

Darüber hinaus haben die beiden Forschungsstellen von sich aus Unternehmen aus dem Kreis potentieller Interessenten aktiv auf eine Weiterführung der begonnenen Entwicklung angesprochen. Da der Kreis (potentieller) Anbieter von BZ-Systemen auf verbesserte Lösungen angewiesen ist, um markt- und wettbewerbsfähige Systeme anbieten zu können, besteht nachfrageseitig großes potentiell Transferinteresse, auf das die Forschungsstellen als Lösungsanbieter treffen.

Der Kontakt zur Praxis ist an beiden Forschungsstellen sehr ausgeprägt. Das ZBT ist aktives Mitglied der VDMA AG BZ, in der die BZ-Industrie Deutschlands für die Etablierung der BZ arbeitet. Schwerpunkt der Aktivitäten ist die Gewährleistung einer hohen Wertschöpfungskette Deutscher Produktkomponenten. ZBT ist des weiteren Mitglied im Netzwerk Brennstoffzelle NRW. Die Ergebnisse werden im Rahmen der künftigen Workshops der AiF-Brennstoffzellen-Allianz kommuniziert

und erreichen damit auch Nutzer in anderen Branchen und Technologiebereichen. Weiterhin werden die Ergebnisse des durchgeführten Vorhabens publiziert auf der „Hydrogen + Fuel Cells 2009 International Conference & Trade Show“ in Vancouver. Im Vorfeld der Konferenz findet die „HyFC Academy School on Fuel Cells and Hydrogen. PEMFC's: Degradation Mechanisms and their Mitigation“ statt. Auch diese Plattform wird genutzt, um die Ergebnisse angehenden Doktoranten aus dem Bereich der Brennstoffzelle sowie deren unterstützenden Unternehmen zu präsentieren.

Eine weitere Publikation ist geplant beim “International Workshop on the Effects of Fuel & Air Quality to the Performance of Fuel Cells”, der vom 9-11 September 2009 auf Kreta stattfindet.

Das IUTA verbreitet die Ergebnisse seitens seines Tätigkeitsbereiches im Kreise von Unternehmen, die sich mit Adsorption und Absorption von Schadstoffen befassen und nach verbesserten Lösungen derartiger Probleme sowie neuen Anwendungsfeldern suchen. Zu diesen Unternehmen steht IUTA in intensivem Kontakt. Weiterhin ist das ZBT in zahlreichen industriegeführten Projekten zur Komponenten und Systementwicklung eingebunden. Die Übernahme der Forschungsergebnisse in die akademische Lehre wird in Duisburg über den mit dem ZBT zusammenarbeitenden „Lehrstuhl für Energietechnik“ sowie dem Lehrstuhl thermischer Verfahrenstechnik der Universität Duisburg-Essen erfolgen.

Aufgrund der Ergebnisse des Projektes und der vielen verbleibenden offenen Fragen wird ein Folgevorhaben eingereicht. Der Projektbegleitende Ausschuss konnte erweitert werden durch die KMU N2telligence GmbH, enymotion GmbH, h-tec und ZAHNER-elektrik GmbH. Weiterhin unterstützen der Filterhersteller Freudenberg, das Unternehmen 3M sowie BAXI INNOTEC, die bereits Feldtests zu Brennstoffzellenheizgeräten für Eigenheime durchführen, den Projektbegleitenden Ausschuss bei der geplanten Fortsetzung des Projektes.

## **7 Fazit**

Die durchgeführten Untersuchungen ergaben wichtige Erkenntnisse über das Verhalten bei kathodenseitiger Schadstoffbelastung. Es wurde in diesem Vorhaben deutlich gezeigt, dass ein Filter bzw. Alternativen zur Reinigung der Umgebungsluft vor Eintritt in die PEM-Brennstoffzelle gerade beim Betrieb eines PEM-BZ-Systems in verkehrsreichen Gegenden unbedingt erforderlich ist. Wider Erwarten konnte das im Vorhaben verwendete Filtersystem allerdings nicht alle Schadgase im erforderlichen Rahmen abscheiden, so dass der PEM-BZ-Stack bei Beaufschlagung mit verdünntem Dieselabgas, das die Schadgase NO, NO<sub>2</sub> und Schwefeldioxid sowie Russpartikel enthielt, auch mit Filter deutlich geschädigt wurde. Die Adsorption von NO<sub>2</sub> in Laborversuchen war nicht möglich. Weiterhin

konnte bestätigt werden, dass CO kathodenseitig aufgrund der sauerstoffreichen Umgebung nicht schädlich für die PEM-BZ ist und somit Methoden zur Abtrennung des CO vernachlässigt werden können. Eine zuverlässige Adsorption von Ammoniak und Schwefeldioxid konnte erzielt werden.

Zwar zeigte sich im Verlauf des Vorhabens, dass einige Schadgase und auch Partikel die PEM-BZ schädigen, aber die Art der Schädigung konnte nicht nachgewiesen werden. Aus diesem Grund soll in einem Folgevorhaben mittels elektrochemischer Messmethoden der Schädigungsmechanismus einzelner Schadstoffe identifiziert und analysiert werden. Diese grundlegenden Ergebnisse sollen als Handlungsanleitung für weitere Entwicklungen zur Schadstoffabscheidung im Bereich von kathodenseitig benötigter Umgebungsluft dienen.

## **8 Durchführende Forschungsstellen**

### Forschungsstelle 1

Zentrum für BrennstoffzellenTechnik GmbH (ZBT)

Carl-Benz-Str. 201

47057 Duisburg

Leiter der Forschungsstelle: Prof. Dr. rer. nat. A. Heinzl / Dipl.-Volksw. G. Schöppe

Projektleiter: Dr. J. Burfeind

### Forschungsstelle 2

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

Bliersheimer Str. 60

47229 Duisburg

Leiter der Forschungsstelle: Prof. Dr.-Ing. D. Bathen u. Dr.-Ing. S. Haep

Projektleiter: Dr. S. Peil

## 9 Literatur

- [1] Heinzl, A.; Mahlendorf, F.; Roes, J. (2005): Brennstoffzellen: Entwicklung, Technologie, Anwendung. 3. Auflage, C. F. Müller Verlag, Heidelberg
- [2] Zhanga, S.; Yuana, X.; Wanga, H.; Me´ridaa, W.; Zhuc, H.; Shena, J.; Wua, S.; Zhanga, J. (2009): A review of accelerated stress tests of MEA durability in PEM fuel cells, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 34, No. 1, 2009, pp. 388-404
- [3] Schmittinger, W.; Vahidi, A.: "A review of the main parameters influencing long-term performance and durability of PEM fuel cells" Department of Mechanical Engineering, Clemson University, Clemson, SC 29634-0921, USA, January 2008.
- [4] Burfeind, J. ; Heinzl, A. (2005): Untersuchung von Luftschadstoffen auf die Leistungsfähigkeit von Brennstoffzellensystemen, ZBT Januar 2005.
- [5] <http://www.lua.nrw.de/>, Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen.
- [6] <http://www.lfu.bayern.de/luft/daten/jahreskenngroessen/index.htm> Bayerisches Landesamt für Umweltschutz.
- [7] <http://www.luft.zh.ch/internet/bd/awel/lufthygiene/de/aktivities/immi.html>, Kanton Zürich
- [8] [www.ballard.com](http://www.ballard.com), weitere Informationen zur Studie unter Ballard European Offices: Neue Straße 95 D-73230 Kirchheim Tel: (49)7021.89.2800
- [9] Benz, W., Dissertation: Einfluss von Schwefelverbindungen in flüssigen Kohlenwasserstoffen auf ein Brennstoffzellen-Gesamtsystem am Beispiel eines Katalytischen Crackers mit nachgeschalteter PEMFC, Universität Duisburg-Essen 07/2007
- [10] Fahlenkamp, H. (05/06): Skriptum Umweltverfahrenstechnik, Universität Dortmund, Lehrstuhl Umwelttechnik
- [11] Patent No. EP19940925452: Filter Material and a Method of Removing Nitrogen Oxides From Gases and Liquids. Ticona GmbH (An der B 43, Kelsterbach, 65451, DE), Juni 1999.
- [12] <http://www.hlug.de/> (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geographie)
- [13] Ministerium für Umwelt, Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen, PMx\_Quellenidentifizierung: Methoden und Ergebnisse, Konferenzbericht, Universität Duisburg, 12. und 13. September 2001
- [14] Seinfeld, J. H.; Pandis, S. N.: Atmospheric Chemistry and Physics – Air pollution to Climate Change; Willey & Sons, 1997
- [15] Umweltbundesamt: Räumliche Verteilung, Eigenschaften und Verhalten ultrafeiner Aerosolpartikel (<100nm) in der Atmosphäre, sowie die Entwicklung von Empfehlungen zu ihrer systematischen Überwachung in Deutschland; Texte 26/06, Forschungsbericht 203 43 257/05 UBA-FB 000942

