

**Der Einfluss von ausgewählten Luftschadstoffen auf die Brennstoffzelle unter  
fahrzeugnahen Betriebsbedingungen**

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften, Abteilung Maschinenbau der  
Universität Duisburg-Essen  
zur Erlangung des akademischen Grades

DOKTOR-INGENIEURIN

genehmigte Dissertation

von

Anja Katharina Talke  
aus  
Bremen

Referent: Prof. Dr. Angelika Heinzl  
Korreferent: Prof. Dr. Werner Tillmetz  
Tag der mündlichen Prüfung: 16.11.2017



## Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Zeit als Doktorandin bei der Daimler AG am Standort Nabern und unter Betreuung der Universität Duisburg-Essen.

An dieser Stelle danke ich allen, die mir bei der Erstellung dieser Arbeit geholfen haben. Ganz besonders bedanke ich mich bei Frau Prof. Dr. Heinzel und Herrn Dr. Konrad für die hervorragende Betreuung und Unterstützung und bei Herrn Prof. Dr. Tillmetz für die Übernahme des Korreferats.

Ich danke allen meinen Kollegen und Vorgesetzten in Nabern, die mir immer mit Rat und Tat zur Seite gestanden und für ein sehr positives Arbeitsklima gesorgt haben. Ganz besonders danke ich Martin Heinen für seine Denkanstöße und Benjamin Steinhauser für die Unterstützung bei der Einarbeitung.

Weiterer Dank gilt auch meinen Doktorandenkollegen Tim Mitsch, Eduard Kessler, Simon Erbach, Alexander Kneer, Benedikt Hollweck und Thomas Mayer, die mir nicht nur inhaltlich und organisatorisch, sondern vor allem auch menschlich immer zur Seite standen.

Ich danke meinen Studenten Angela, Marten, Christian, Alexander, Michael, Patricia, Mariam, Anton, Jan, Jakob, Linda, Felix, Lucas und Richard, ohne deren Hilfe die vorliegende Arbeit in dieser Form nicht möglich gewesen wäre.

Außerdem danke ich Heiko Knaupp, Matthias Schätzle und Benjamin Wannewetsch vom ZSW für die großartige Zusammenarbeit über so lange Zeit und die vielen hilfreichen Hinweise und Ideen zur Versuchsdurchführung.

Mein besonderer Dank gilt Ulrich Misz für die hervorragende Zusammenarbeit, die Unterstützung und Motivation über mehr als vier Jahre.

Ich danke dem BMWi und dem Projektträger Jülich für die Unterstützung und Finanzierung des Projekts ALASKA.

Schließlich danke ich meiner Familie und meinem Freund Bernhard, die immer für mich da waren.

## Ehrenwörtliche Erklärung

hiermit erkläre ich, dass ich die beigefügte Dissertation selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel genutzt habe. Alle wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen habe ich als solche gekennzeichnet.

Ich versichere außerdem, dass ich die beigefügte Dissertation nur in diesem und keinem anderen Promotionsverfahren eingereicht habe und dass diesem Promotionsverfahren keine endgültig gescheiterten Promotionsverfahren vorausgegangen sind.

-----  
Ort, Datum

-----  
Unterschrift

## Kurzfassung

Im Rahmen des Klimaschutzes und des Schutzes der Bevölkerung vor Schadstoffen kommt der Elektromobilität in Deutschland und auch weltweit eine wachsende Bedeutung zu. Die Brennstoffzellentechnologie stellt hierbei einen wichtigen Baustein dar, da sie u.a. hohe Reichweiten mit kurzen Betankungszeiten vereint. Für eine erfolgreiche Markteinführung müssen allerdings die Kosten weiter gesenkt und die Robustheit sowie die Lebensdauer der Systeme weiter gesteigert werden. In diesem Zusammenhang ist bekannt, dass verschiedene Luftschadstoffe zu einem kurzfristigen Leistungsverlust von Brennstoffzellen führen und langfristig ihre Lebensdauer verringern.

Aus diesem Grunde wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit eine umfassende Untersuchung der Wirkung ausgewählter gasförmiger Luftschadstoffe auf Fahrzeug-Brennstoffzellen unter realistischen Bedingungen vorgenommen. Des Weiteren wurde eine Betriebsstrategie als geeignete Gegenmaßnahme gegen Schadstoffe entwickelt.

Dabei wurde zunächst detailliert der aktuelle Stand von Wissenschaft und Technik überprüft, wobei festgestellt wurde, dass vor allem grundlegende Erkenntnisse zu der Thematik vorliegen, die nicht geeignet sind, die Relevanz des Problems für Brennstoffzellenfahrzeuge zu quantifizieren und zu verhindern. Darüber hinaus waren die relevanten Schadstoffkonzentrationen unbekannt. Aus diesem Grund wurden eigene Versuche durchgeführt, die von grundlegenden Untersuchungen zu realistischen Versuchen mit Fahrzeugbetriebsbedingungen reichten. Hierzu wurden an drei verschiedenen Prüfständen 34 Einzelzellen und 18 zehnzellige Brennstoffzellenstacks insgesamt etwa 18.700 Stunden betrieben. Hierbei wurde die Wirkung der Schadstoffe NO, NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, Propan, Butan, Ethan, Ethen, Ethin, Toluol und Acetaldehyd untersucht und u.a. die Methoden Massentransportwiderstandsmessungen, Cyclovoltametrie, elektrochemische Impedanzspektroskopie, Stromverteilungsmessungen, Kontaktwinkelmessungen, und Rasterelektronenmikroskopie angewendet. Im Rahmen des vom BMWi geförderten Projekts „ALASKA“ wurden darüber hinaus Luftschadstoffmessungen in einem mobilen Messlabor im Straßenverkehr von der Forschungszentrum Jülich GmbH durchgeführt. Während dieser konnten die Konzentrationen relevanter Schadstoffe im Straßenverkehr ermittelt werden.

Es konnte gezeigt werden, dass mit Ausnahme der drei Alkane alle verwendeten Schadstoffe eine negative Wirkung auf die Brennstoffzelle ausüben und der resultierende Leistungsabfall auf eine Adsorption der Schadstoffe am Katalysator zurückzuführen ist. Diese Wirkung ist im Falle der Stickoxide und der Kohlenwasserstoffe auch ohne weitere Maßnahmen reversibel. Nur SO<sub>2</sub> und NH<sub>3</sub> zeigen direkt eine irreversible Wirkung. Hierbei wirkt NH<sub>3</sub> spontan am Katalysator und reagiert zusätzlich mit den Sulfonsäuregruppen des Ionomers, wodurch die Brennstoffzelle zunehmend irreversibel geschädigt wird. NO / NO<sub>2</sub> und wahrscheinlich auch weitere katalysatoraffine Schadstoffe können zudem nach mehr als 1.000 Betriebsstunden auch eine irreversible Leistungsschädigung der BZ verursachen. Die irreversiblen Leistungseinbußen sind nur schwer zu quantifizieren, aber aufgrund der Luftschadstoffmessungen kann in Deutschland von spontanen Leistungsverlusten von etwa 5 % im Normalfall und über 10 % in Sondersituationen durch die Stickoxide ausgegangen werden. NH<sub>3</sub> wird zu einem spontanen Leistungsverlust von weniger als 3 % führen, aber zusammen mit SO<sub>2</sub> eine fortschreitende irreversible Schädigung zur Folge haben.

Gegen diese Wirkungen wurde eine dreiteilige Betriebsstrategie entwickelt. Sie umfasst einen präventiven Teil, der das Eindringen aller Schadstoffe in den Stack verhindert, einen interventiven Teil, der den negativen Einfluss von NH<sub>3</sub> verhindern und sogar regenerieren kann sowie einen postventiven Teil, der während eines Werkstattaufenthalts vorangegangene Schädigungen der Brennstoffzelle regeneriert.

## Abstract

In terms of climate protection and the protection of the population against pollutants, electro mobility is becoming increasingly important in Germany and worldwide. Fuel cell technology is an important element in this respect since it includes high ranges with short refueling times for example. However, for a successful market launch costs must be further reduced, the robustness and the life expectancy of the systems must be further increased. In this context it is known that different air pollutants lead to a short-term loss of performance of fuel cells and reduce their life expectancy in the long term.

For this reason, a comprehensive study of the effect of selected gaseous airborne pollutants on vehicle fuel cells was carried out under realistic conditions. Furthermore, an operational strategy was developed as a suitable countermeasure against the negative effects of air pollutants.

At first the current state of science and technology was examined in detail, whereby it was detected that in particular fundamental findings on the influence of air contaminants are available. However, these were not suitable for quantifying the relevance of this issue and preventing the problem for fuel cell vehicles. In addition, the relevant pollutant concentrations in traffic situations were unknown. For this reason, own tests were carried out, which ranged from basic investigations to realistic tests under vehicle operating conditions. For this purpose, 34 single cells and 18 ten-cell fuel cell stacks were operated for a total of about 18700 hours at three different test stands. The effect of the pollutants NO, NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, propane, butane, ethane, ethene, ethyne, toluene and acetaldehyde was examined. The methods mass transport resistance measurements, cyclovoltametry, electrochemical impedance spectroscopy, current distribution measurements, contact angle measurements and scanning electron microscopy were utilized. As part of the "ALASKA" project, sponsored by the Federal Ministry of Economics and Technology, air pollution measurements in road traffic were carried out by the research center Jülich in a mobile laboratory. The concentrations of relevant pollutants were thereby determined.

It has been shown that, except the three alkanes, all the tested pollutants exhibit a negative effect on the fuel cell. The resulting performance loss is attributable to an adsorption of the pollutants on the catalyst. In the case of the nitrogen oxides and hydrocarbons, this effect is reversible without further procedures. Only SO<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> provoke an irreversible effect directly. NH<sub>3</sub> reacts spontaneously with the catalyst and additionally with the sulfonic acid groups of the ionomer. As a result the performance loss of the fuel cell is increasingly irreversible. NO / NO<sub>2</sub> and probably other catalyst-affine pollutants can cause an irreversible performance loss to the fuel cell as well after more than 1000 operating hours. Due to the results of the air pollution measurements, spontaneous power losses of about 5 % and over 10 % in special situations by the nitrogen oxides can be expected. NH<sub>3</sub> will lead to a spontaneous power loss of less than 3 %, but causes a progressive irreversible damage together with SO<sub>2</sub>.

A tripartite operating strategy was developed to minimize these negative effects. It includes a preventative part that prohibits the ingress of all pollutants into the stack, an interventive part that prevents and even regenerates the negative influence of NH<sub>3</sub>, as well as a post-active part that regenerates previous damage to the fuel cell during a workshop stay.

<b>DANKSAGUNG .....</b>	<b>3</b>
<b>EHRENWÖRTLICHE ERKLÄRUNG .....</b>	<b>4</b>
<b>KURZFASSUNG .....</b>	<b>5</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>6</b>
<b>EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG.....</b>	<b>9</b>
<b>1 GRUNDLAGEN.....</b>	<b>11</b>
<b>1.1 Entwicklung der Brennstoffzellentechnologie.....</b>	<b>11</b>
<b>1.2 Funktionsweise von Brennstoffzellen .....</b>	<b>11</b>
1.2.1 Aufbau einer PEMFC .....	12
1.2.2 Thermodynamik / Kinetik der Zelle .....	14
<b>1.3 Luftschadstoffe.....</b>	<b>15</b>
1.3.1 Stickstoffoxide (NO <sub>x</sub> ).....	16
1.3.2 Ammoniak (NH <sub>3</sub> ) .....	19
1.3.3 Schwefeldioxid (SO <sub>2</sub> ).....	22
1.3.4 Kohlenwasserstoffe.....	25
1.3.5 Zusammenfassung der Wirkungen auf die Brennstoffzelle und Übertragbarkeit .....	28
<b>2 VERSUCHSAUFBAU UND METHODEN .....</b>	<b>31</b>
<b>2.1 Versuchsaufbau der Brennstoffzellenprüfstände .....</b>	<b>31</b>
2.1.1 Prüfstand 2 – ein zehnzelliger Stack .....	32
2.1.2 Prüfstand 3 – vier zehnzellige Stacks .....	33
2.1.3 Prüfstand 1 – eine Einzelzelle .....	33
2.1.4 Verwendete Brennstoffzellen und Betriebsparameter .....	34
<b>2.2 Messmethoden – In-situ.....</b>	<b>35</b>
2.2.1 Cyclovoltametrie (CV) .....	35
2.2.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) .....	36
2.2.3 Stromverteilung - segmentierte Messplatte.....	37
<b>2.3 Messmethoden – Ex-situ .....</b>	<b>38</b>
2.3.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM) .....	38
2.3.2 Kontaktwinkelmessungen .....	38
2.3.3 Massentransportwiderstandsmessungen (Mass Transport Resistance - MAT).....	39
<b>2.4 Mobile Luftschadstoffmessungen .....</b>	<b>39</b>
<b>3 ERGEBNISSE DER VORUNTERSUCHUNGEN.....</b>	<b>41</b>
<b>3.1 Ergebnisse des Schadgasscreenings an Einzelzellen .....</b>	<b>41</b>
3.1.1 Referenzmessungen ohne Schadstoff.....	43
3.1.2 Stickstoffoxide .....	43
3.1.3 Ammoniak .....	46
3.1.4 Schwefeldioxid.....	50
3.1.5 Kohlenwasserstoffe.....	52
<b>3.2 Ergebnisse des Schadgasscreenings an zehnzelligen BZ-Stacks .....</b>	<b>53</b>
<b>3.3 Ergebnisse der semidynamischen Versuche .....</b>	<b>56</b>
3.3.1 Referenzstack ohne Schadstoff .....	62
3.3.2 Stickstoffmonoxid .....	64

3.3.3	Stickstoffdioxid .....	67
3.3.4	Ammoniak .....	70
3.3.5	Schwefeldioxid .....	74
3.3.6	Kohlenwasserstoffe.....	77
<b>3.4</b>	<b>Ergebnisse der Zusatzuntersuchungen zu Art und Ort der Schadwirkung .....</b>	<b>81</b>
3.4.1	Stromverteilungsmessungen .....	81
3.4.2	Kontaktwinkelmessungen .....	86
3.4.3	Rasterelektronenmikroskopie (REM) .....	89
3.4.4	Mass Transport Resistance (MAT) .....	90
<b>3.5</b>	<b>Ergebnisse der Luftschadstoffmessungen .....</b>	<b>92</b>
<b>3.6</b>	<b>Diskussion der Voruntersuchungen .....</b>	<b>94</b>
<b>4</b>	<b>ERGEBNISSE DER UNTERSUCHUNGEN UNTER AUTOMOTIVEN BEDINGUNGEN.....</b>	<b>98</b>
<b>4.1</b>	<b>Ergebnisse der dynamischen Versuche mit AMS-Zyklus .....</b>	<b>98</b>
4.1.1	AMS 1 - Typ 1-MEAs .....	101
4.1.2	AMS 2 - Typ 2-MEAs .....	108
4.1.3	AMS 3 - Typ 2-MEAs und angepasster Zyklus.....	116
<b>4.2</b>	<b>Diskussion der Untersuchungen unter automotiven Bedingungen .....</b>	<b>122</b>
<b>5</b>	<b>BETRIEBSSTRATEGIE FÜR BRENNSTOFFZELLENFAHRZEUGE.....</b>	<b>127</b>
5.1.1	Beschreibung der Betriebsstrategie.....	129
5.1.2	Verifikation des interventiven Teils der Betriebsstrategie .....	132
<b>6</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....</b>	<b>137</b>
<b>7</b>	<b>VERZEICHNISSE.....</b>	<b>142</b>
7.1	Literatur .....	142
7.2	Abkürzungen.....	149
<b>A</b>	<b>ANHANG.....</b>	<b>151</b>
<b>A.a</b>	<b>Ergänzungen .....</b>	<b>151</b>
A.a.1	Auswertung der Luftschadstoffmessdaten .....	151
A.a.2	Versuche zum postventiven Teil der Betriebsstrategie und Produktwasseranalyse .....	154
A.a.3	Abbildungen REM.....	160
<b>A.b</b>	<b>Berechnungen .....</b>	<b>164</b>
A.b.1	Gleichungen zu MAT .....	164
A.b.2	Berechnung der Schadstoffkonzentration bezogen auf feuchte Volumenströme .....	165
<b>A.c</b>	<b>Abbildungen.....</b>	<b>166</b>
A.c.1	RI-Fließbilder und Fotos der Prüfstände.....	166



## Einleitung und Problemstellung

Mit der stetig steigenden Bevölkerungszahl steigt auch der globale Ressourcen- und Energiebedarf. Die Endlichkeit der fossilen Energieträger, die nach wie vor einen Großteil der Energieversorgung sicherstellen, ist zunehmend in das Bewusstsein der Menschen gerückt. Zusammen mit einer gestiegenen Sensibilität für den Klimawandel und die Veränderung der Umwelt durch menschliche Aktivitäten, führt sie zu zahlreichen Bemühungen, alternative und vor allem nachhaltige Energiekonzepte zu entwickeln und umzusetzen.

In Deutschland ist der Verkehr für etwa 28 % des Gesamtenergieverbrauchs verantwortlich [1]. Er trägt dabei auch mit 20 % zu den Treibhausgasemissionen bei [2]. Zudem ist der Verkehr einer der Hauptemittenten von klassischen Luftschadstoffen wie Stickstoffoxiden (41 %) oder Kohlenmonoxid (27 %) [3]. So wurden im Rahmen des Aktionsprogramms Klimaschutz 2020 vom Bundeskabinett zwei Ziele speziell für den Verkehrssektor beschlossen [4]. Einerseits sollen 10 % des Endenergieverbrauchs im Verkehr bis 2020 eingespart werden. Andererseits soll der Marktanteil von Elektrofahrzeugen auf 1 Mio. Fahrzeuge bis 2020 und auf 6 Mio. bis 2030 erhöht werden. Brennstoffzellenfahrzeuge können hier einen wichtigen Beitrag leisten, da sie im Gegensatz zu rein batterieelektrischen Fahrzeugen deutlich höhere Reichweiten mit kürzeren Betankungszeiten kombinieren. Dementsprechend gibt es schon seit mehreren Jahrzehnten Forschungsprogramme bei diversen Automobilherstellern, um die Technik zur Großserienreife zu bringen. Mit dem Toyota Mirai gibt es seit 2015 den ersten, frei verkäuflichen Brennstoffzellen-PKW, andere Hersteller haben Serienstarts für die kommenden Jahre angekündigt.

Brennstoffzellenfahrzeuge müssen hohen Anforderungen genügen, um mit verbrennungsmotorischen Fahrzeugen konkurrieren zu können. Hierzu zählen eine Lebensdauer von mindestens 5.000 Betriebsstunden, die Zuverlässigkeit des Systems auch bei sehr niedrigen oder hohen Temperaturen und vor allem auch ein akzeptables Preisniveau der Fahrzeuge. Eine Kostenreduktion kann einerseits durch Skaleneffekte bei höheren Stückzahlen, andererseits aber auch durch technischen Fortschritt erreicht werden. Hierzu zählt z.B. die Verringerung des Platingehalts im Katalysator. Eine Platinmengenreduktion kann aber auf der anderen Seite wieder zu einer erhöhten Anfälligkeit der Technik und damit zu einer verringerten Lebensdauer führen.

Einer der Faktoren, der sich langfristig auf die Lebensdauer und kurzfristig auf die Leistung der Fahrzeuge auswirkt, ist der negative Einfluss von Luftschadstoffen. Es ist seit einigen Jahren bekannt, dass verschiedene Luftschadstoffe, wie Stickstoffoxide, Schwefeldioxid und Kohlenwasserstoffe einen negativen Einfluss auf die Brennstoffzelle haben. Die exakten Wirkungsmechanismen sind hierbei allerdings nur für die wenigstens Schadstoffe geklärt. Auch die relevanten Schadstoffkonzentrationen unterscheiden sich durch die Nähe zu den Fahrzeugen mit Verbrennungsmotoren deutlich von den bekannten Werten stationärer Messstellen.

Die vorliegende Arbeit hatte daher zum Ziel, den Einfluss verschiedener Schadstoffe auf automobile Brennstoffzellen genauer zu untersuchen und eine geeignete Gegenmaßnahme in Form einer Betriebsstrategie zu finden. Hierbei wurden verschiedene in-situ und ex-situ Versuche an Brennstoffzellen oder Brennstoffzellenkomponenten durchgeführt. Die Versuche gliedern sich einerseits in grundlegende Vorversuche, um die relevanten Schadstoffe und die relevanten Konzentrationen zu identifizieren. Andererseits wurden sukzessive realistischere Versuche durchgeführt, indem zuerst Betriebsparametervariationen durchgeführt und letztendlich realistische Fahrzyklen verwendet wurden. Auch das Regenerationsverhalten wurde detailliert untersucht. Darüber hinaus wurden verschiedene Zusatzuntersuchungen zur Art und dem Ort der Schadwirkung durchgeführt, um ein besseres Verständnis der Wirkungsweise auch in Hinblick auf eine Regenerationsstrategie zu generieren. Auf Grundlage der Erkenntnisse wurde eine Betriebsstrategie für Brennstoffzellenfahrzeuge der Daimler AG entwickelt und qualifiziert.

Die Versuche wurden teilweise im Rahmen des vom BMWi geförderten Projekts „ALASKA - Auswertung von Luftschadstoffszenerarien zur Auslegung von Schadgasfiltern und Kathodenregenerationszyklen für Automotiv-Brennstoffzellen“ durchgeführt (FKZ: 3ET6036A). Das Konsortium bestand aus der ZBT GmbH, der Daimler AG, MANN+HUMMEL Innenraumfilter GmbH & Co. KG und der Forschungszentrum Jülich GmbH. Von der Forschungszentrum Jülich GmbH wurden mobile Messfahrten durchgeführt, um die relevanten Luftschadstoffkonzentrationen zeitlich hochaufgelöst im Straßenverkehr zu bestimmen.

# 1 Grundlagen

## 1.1 Entwicklung der Brennstoffzellentechnologie

Anfang des 19. Jahrhunderts wurden in Europa die ersten Brennstoffzellen (BZ, englisch Fuel Cell, FC) durch Experimente mit galvanischen Elementen entwickelt [5]. 1839 wurden die ersten reproduzierbaren Ergebnisse durch gezielte Umkehr der  $H_2/O_2$ -Elektrolyse erzielt [6]. Dies kennzeichnet die Geburtsstunde der BZ. Sie konnte sich vorerst aber nicht gegen andere Technologien, wie z.B. Dynamomaschinen durchsetzen [7].

Erst in der Mitte des 20. Jahrhunderts wurde im Zuge der Entwicklung der Raumfahrt wieder der Fokus auf diese Technologie gelenkt [6]. Z.B. für die Gemini-Missionen (1963) und bei den Apollo-Mondflügen (1968) wurden BZ verwendet [5]. Auch die U-Boot Klasse 212A der deutschen Marine wird seit 2004 serienmäßig mit BZ-Antrieben gebaut [5]. Für die Allgemeinheit interessant wurde die BZ vor allem durch den fortschreitenden Diskurs über den Umweltschutz. Die Firma Ballard Power Systems begann 1983, BZ weiter zu entwickeln und durch deutlich gesteigerte Leistungen und sinkende Preise für weitere Anwendungen zu qualifizieren [8].

Seitdem forschen Automobilhersteller weltweit an der Technologie und haben bis heute große Fortschritte erzielt. Die Daimler AG hat z.B. 1994 ihr erstes Prototypenfahrzeug NECAR 1 vorgestellt. Es handelte sich hierbei um einen Transporter, der neben zwei Sitzen ausschließlich die Technik für den Brennstoffzellenantrieb beherbergte. Inzwischen existieren von mehreren Herstellern kleinere Serien von Brennstoffzellen-PKWs. Toyota ist der erste Hersteller, dessen Fahrzeug namens „Mirai“ seit 2014 in Japan und 2015 in Europa käuflich erworben werden kann. Das Fahrzeug ist mit einem 114 kW starken Elektromotor ausgestattet und verfügt über eine Reichweite von 500 km, die aus 5 kg Wasserstoff in einem 700 bar Tank bereitgestellt wird [9]. Hieraus wird ersichtlich, dass die automobilen Brennstoffzellentechnik durchaus schon serienreif ist. Allerdings sind die Fahrzeuge derzeit noch sehr teuer und auch die geringe Anzahl an Wasserstofftankstellen in Deutschland stellt nach wie vor ein Problem dar, das einer großflächigen Verbreitung der Technologie im Wege steht.

## 1.2 Funktionsweise von Brennstoffzellen

Allen Brennstoffzellen ist die direkte Produktion von elektrischem Strom durch die kontrollierte elektrochemische Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser gemein. Die BZ kehrt dabei das bekannte Prinzip der Elektrolyse um. Sie besteht aus einem galvanischen Element, also Zellen mit Elektroden als Elektronenleiter und einem Elektrolyten als Ionenleiter. Um die entstehende Energie nutzen zu können, muss die Reaktion mit getrenntem Stoff- und Ladungstransport ablaufen. Dies wird durch den Elektrolyten - eine semipermeable Membran - realisiert, die entweder Wasserstoffionen oder Sauerstoffionen leitet. Die Elektronen werden über die Elektroden umgeleitet und verrichten in einem Verbraucher elektrische Arbeit. Das Reaktionsprodukt ist Wasser.

Neben Anwendungen in der Automobilindustrie und der Raum- und Schifffahrt existieren noch zahlreiche andere Anwendungsgebiete für BZ. Sie reichen von Kleinstgeräten wie Ladegeräten für Handys bis hin zu Großanwendungen wie Kraftwerken im Megawattbereich [5]. Dementsprechend existieren auch zahlreiche verschiedene Formen, die sich z.B. durch ihre Edukte und die Arbeitstemperatur unterscheiden. In Fahrzeugen müssen BZ besonderen Anforderungen gerecht werden. Hierzu zählen nicht nur der dynamische Betrieb, sondern auch hohe Sicherheitsanforderungen. Dazu kommt, dass sie besonders effizient arbeiten müssen, da die Größe des Wasserstofftanks einen limitierenden Faktor darstellt. Darüber hinaus sollen sie leicht, kompakt und möglichst kostengünstig sein. Sie müssen auch unter widrigen Bedingungen, wie kalten oder heißen Außentemperaturen, stets funktionstüchtig sein und dabei eine Lebensdauer von mindestens 5.000 Betriebsstunden aufweisen [10]. Das Ende der Lebensdauer gilt als erreicht, wenn die Leistung um 10 % gesunken ist. In Fahrzeugen werden heute daher ausschließlich Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellen (PEMFC) verwendet, da sie über eine hohe Leistungsdichte, eine niedrige

Arbeitstemperatur und sehr gute Dynamikeigenschaften verfügen. Im Folgenden wird deshalb der Fokus auf diesen Brennstoffzellentyp gelegt.

### 1.2.1 Aufbau einer PEMFC

Eine PEMFC für mobile Anwendungen besteht typischerweise aus mehreren 100 Einzelzellen, die zu einem sogenannten Stack gestapelt und elektrisch verbunden sind. Die Zelle selbst besteht wieder aus verschiedenen Komponenten, die teilweise eng miteinander verbunden bzw. verpresst sind. Abbildung 1 zeigt eine schematische Darstellung einer Zelle.

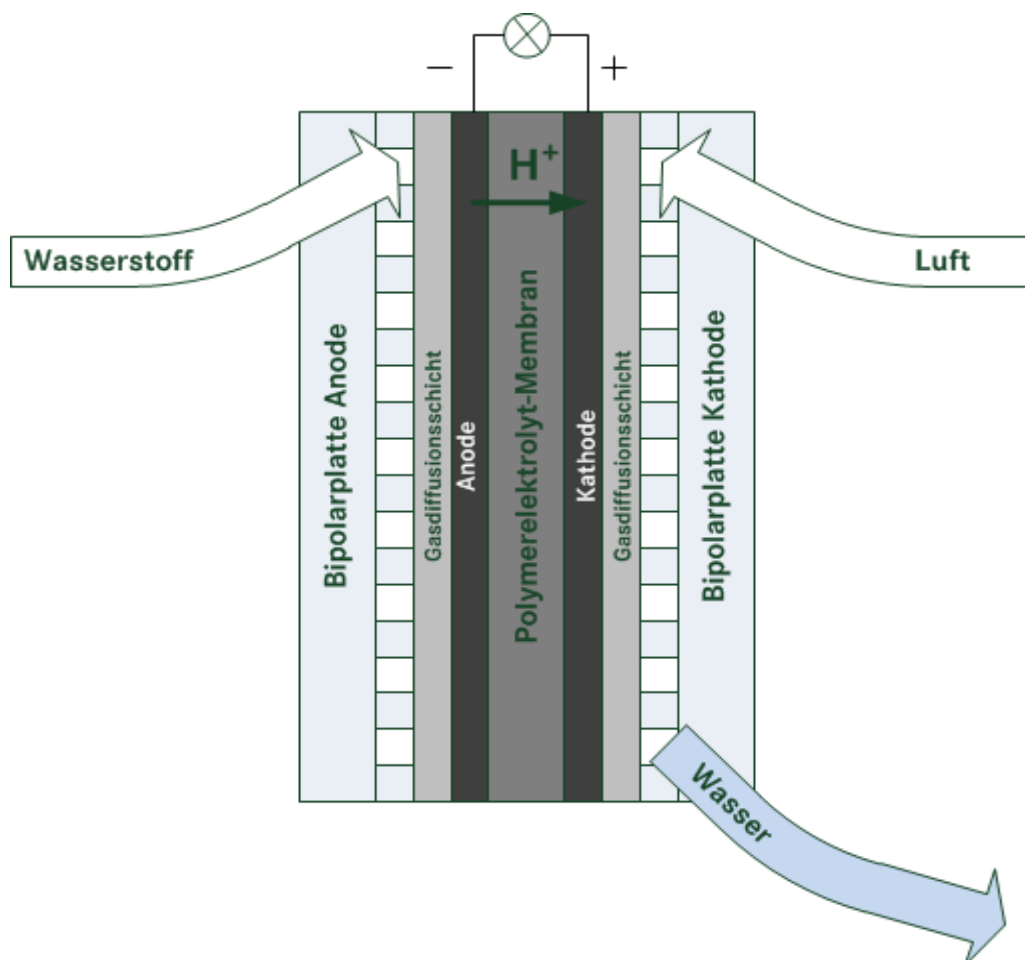


Abbildung 1: Schematische Darstellung einer PEMFC.

Die Komponenten einer Zelle sind in Abbildung 1 dargestellt. Es handelt sich hierbei um:

- Die Bipolarplatte gewährleistet die Zuführung der Reaktionsgase durch ihr so genanntes flow field (Strömungsfeld) [8]. Außerdem muss die Bipolarplatte aber auch die elektrische Verbindung zwischen den einzelnen Zellen herstellen, also eine hohe elektrische Leitfähigkeit aufweisen. Der Abfluss des Produktwassers muss zusätzlich sichergestellt werden und auch die Kühlung ist in der Platte untergebracht. Um allen Anforderungen bestmöglich gerecht zu werden, werden Bipolarplatten aus Graphit, Graphit-Polymer-Verbundstoffen oder beschichteten Metallen hergestellt [8].
- Die Gasdiffusionsschicht (GDL) dient oft als Träger für die Elektrode und hat gleichzeitig die Aufgabe, die Reaktionsgase zu den Elektroden zu leiten. Hierzu wird meist ein Gewebe aus Kohlenstofffasern verwendet. Die Kohlenstofffasern werden mit thermoplastischen Bindern verschweißt und so ein leitendes Gewebe gewonnen [11]. Dieses Gewebe wird vor dem Einsatz zusätzlich hydrophobiert, um den Verschluss der Schicht durch Wasser zu verhindern und den Wassergehalt in der Membran konstant zu halten. Für diesen Zweck wird eine hydrophobe Polytetrafluorethylen-Suspension (PTFE) eingesintert [11]. Obwohl PTFE sehr beständig ist, ist auch die GDL einer Degradation und dem Verlust von Hydrophobizität unterworfen. Dies

geschieht einerseits durch mechanischen Stress. Andererseits werden durch die aggressiven Bedingungen, wie Temperatur, Feuchte und auf der Kathodenseite hohe Potentiale, Zustände erzeugt, die geeignet sind, die Kohlenstofffasern zu oxidieren und den Binder zu lösen. Zusätzlich greifen Säuren und Oxidationsmittel, z.B. als Degradationsprodukte des Katalysators und der Membran, die Bindung zwischen Kohlenstoff und PTFE an und führen so zum Verlust der hydrophoben Deckschicht [12].

- Die Elektroden mit Katalysator sind die Bauteile, an denen die eigentliche Reaktion stattfindet. Sie müssen aus diesem Grunde katalytisch aktiv, stabil und porös sein, um eine große Oberfläche für die Reaktion zu bieten. Der Katalysator beider Elektroden besteht auch heutzutage hauptsächlich aus Platin, wobei derzeit vor allem geträgerte Katalysatoren verwendet werden. Hierzu wird auf graphitierten Rußpartikeln Platin abgeschieden [11]. Die Platinkohlenstoffpartikel werden dann mittels Siebdruck und z.B. einem Tetrafluorethylen-Polymer als Bindemittel zu einer Elektrode mit etwa 15 % Porosität verarbeitet [11]. Die entstehenden Elektroden haben heute Platingehalte von deutlich unter  $1 \text{ mg/cm}^2$ , wobei der Gehalt der Anode meist niedriger ist als der der Kathode. Bei den Anoden wird häufig noch Ruthenium als Zusatz verwendet, da das Metall die Empfindlichkeit der Anode gegen Kohlenmonoxid herabsetzt [11]. Auch mit den geringen Platinbeladungen von heute ist die Komponente noch verhältnismäßig teuer. Auf der anderen Seite werden durch die geringen Platinbeladungen die Lebensdauerziele gefährdet, da die Katalysatoren anfälliger für die Hauptdegradationsursachen sind. In Bezug auf Platin gehören hierzu vor allem die Partikel-Agglomeration, also das Zusammenwachsen mehrerer Partikel und die so genannte Ostwald-Reifung [13]. Hierbei gehen kleinere Partikel durch Platinlösung und Abscheidung in größeren auf und verringern somit die aktive Oberfläche. Der dritte wichtige Mechanismus ist die Wanderung der Platinpartikel zu der Membran, vor allem bei hohen Potentialen, durch die einerseits Platin für die Reaktion verloren geht und andererseits die Membran kontaminiert wird [14; 15]. Auch der Kohlenstoffträger des Platins kann bei hohen Potentialen letztlich zu  $\text{CO}_2$  oxidiert werden, wodurch eine Schädigung der Elektrode hervorgerufen wird [14].
- Die Membran besteht aus einem festen Elektrolyten und transportiert Protonen von der Anoden- zur Kathodenseite. Die Membran soll den Wasserstoff und den Sauerstoff getrennt halten, um eine unkontrollierte Reaktion zu vermeiden und einen Abgriff der Elektronen zu ermöglichen. Idealerweise muss die Membran deshalb eine gute Protonenleitfähigkeit aufweisen und gleichzeitig eine hohe Stabilität besitzen. Die am weitesten verbreitete Membran heutzutage ist Nafion® der Firma Du Pont [8]. Nafion® weist eine hohe mechanische Stabilität auf, die eine sehr dünne Ausfertigung der Membranen erlaubt (typisch: 15 - 175  $\mu\text{m}$ ), was die Leitfähigkeit erhöht [16]. Es handelt sich hierbei um ein PTFE, das eine Modifikation von Teflon darstellt [8]. Das Rückgrat aus PTFE verfügt über Seitenketten, die in flexiblen Sulfonsäuregruppen enden [11]. Die hydrophobe PTFE-Kette stößt die hydrophilen Sulfonsäuregruppen ab, wodurch sie sich zu Gruppen (Clustern) zusammen finden [17]. Wenn die Membran Wasser aufnimmt, schwellen die sauren Cluster an und bilden wassergefüllte Kanäle in der Membran, durch die Kationen transportiert werden können [11]. Der eigentliche Transport funktioniert durch die Hydratisierung der Wasserstoff-Ionen, die in dieser Form an die Sulfonsäuregruppen gebunden und wieder gelöst werden [11]. Dies kann über den sogenannten Grotthus-Mechanismus erfolgen, wobei die Protonen durch Auflösung und Neubildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wassermolekülen tunneln und hierbei nur kurzzeitig ein Oxonium-Ion ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) bilden [18]. Andererseits können, während des sogenannten Vehikel-Mechanismus, Protonen längere Zeit ein Oxonium-Ion mit Wasser bilden und durch die elektroosmotische Triebkraft durch die Membran geleitet werden [18]. Dadurch nimmt die Leitfähigkeit der Membran mit steigendem Wassergehalt und steigender Temperatur zu [8]. Steigt der Wassergehalt über einen gewissen Punkt an (etwa 50 %), kommt es zu einer Strukturinversion mit trockenen Hohlräumen und einem wassergesättigtem Polymer und die Protonenleitfähigkeit sinkt rapide ab [11].

### 1.2.2 Thermodynamik / Kinetik der Zelle

(aus: [5; 8; 11; 19; 20])

Die Basisreaktion in der Brennstoffzelle ist die Reaktion von Sauerstoff und Wasserstoff zu Wasser. Die Teilreaktionen finden jeweils getrennt an den Elektroden statt. Die Sauerstoff-Reduktions-Reaktion (ORR) an der Kathode und die Wasserstoff-Oxidations-Reaktion (HOR) an der Anode. In ihrer einfachsten Form können sie wie folgt dargestellt werden [21].

Kathodenreaktion



Anodenreaktion



Gesamtreaktion



Die Gesamtreaktion in Gleichung (3) wird auch als 4-Elektronen-Pfad bezeichnet. In der Realität existieren noch verschiedene mögliche Zwischenschritte. Einer der wichtigsten ist die Bildung von Wasserstoffperoxid ( $H_2O_2$ ) über den so genannten 2-Elektronen-Pfad [8]. Hierbei reagieren zwei Protonen mit einem Sauerstoffmolekül zu Wasserstoffperoxid, das dann freigesetzt wird oder mit zwei weiteren Protonen zu Wasser reagiert [22]. Wasserstoffperoxid kann als starkes Oxidationsmittel Schäden an der Membran verursachen, weshalb die weitestgehende Unterdrückung des Reaktionsweges Gegenstand der Forschung ist [8]. Es wird davon ausgegangen, dass Sauerstoffmoleküle bevorzugt mit einer Zweipunktbindung an Platin adsorbieren (Brücken-Model) [23]. Hierbei wird eine bessere Stabilisierung durch die Überlappung mit der Platinoberfläche erreicht und das Brechen der O-O-Bindung wird erleichtert. Darüber hinaus ist aber auch einseitige Adsorption möglich, die die Wahrscheinlichkeit der Bildung von Wasserstoffperoxid erhöht [23]. Dies kann z.B. bei einer verringerten Anzahl verfügbarer Platinplätze durch andere Moleküle vorkommen.

Anders als thermische Maschinen unterliegen BZ nicht dem Carnot-Faktor. BZ können somit theoretisch sehr hohe Wirkungsgrade erreichen. Die theoretische, maximale Spannung der Zelle wird reversible Zellspannung  $E^0$  genannt und wird mit Gleichung (4) zu 1,23 V berechnet. Hierbei ist  $\Delta G_0$  - die molare freie Reaktionsenthalpie (Gibbs Energie),  $z$  - die Anzahl der übertragenen Elektronen und  $F$  - die Faraday-Konstante.

$$E^0 = -\frac{\Delta G_0}{z * F} \quad (4)$$

Die reversible Zellspannung wird häufig zur Beurteilung einer BZ herangezogen und ist auch in Abbildung 2 als obere Grenze aufgeführt. Dieser definierte Standardzustand wird aber in der Realität nicht erreicht. Die Leerlaufspannung  $E_N$  kann über die Nernstgleichung berechnet werden, die die Temperatur und Aktivität der Reaktionspartner einbezieht.  $E_N$  wird über Gleichung (5) mit  $R$  - der universellen Gaskonstante,  $T$  - der absoluten Temperatur in Kelvin und  $a$  - der Aktivität des Reaktionspartners berechnet.

$$E_N = E^0 + \frac{R * T}{z * F} * \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad (5)$$

Wie in Abbildung 2 zu sehen ist, wird aber auch diese Spannung nur im Leerlauf erreicht. In anderen Arbeitspunkten treten in Abhängigkeit von der Stromstärke weitere Verluste auf, die in drei Bereiche aufgeteilt werden können. Im Aktivierungsbereich kommt es bei geringeren Strömen zu Überspannungen, die als Aktivierungsüberspannungen bezeichnet werden. Dies ist der hohen Aktivierungsenergie geschuldet, die für die Reduktion des Sauerstoffs und den Ladungsdurchtritt an der Kathode benötigt wird. Im Arbeitsbereich verläuft die Kennlinie deutlich flacher, hier treten vor allem ohmsche Verluste, z.B. durch den Innenwiderstand des Elektrolyten auf. Bei hohen Strömen im

Grenzstrombereich kann die Zuführung der Edukte zu den Reaktionszonen und der Abtransport des Produktwassers durch Diffusion nicht schnell genug erfolgen. Hierbei kommt es zu sogenannten Diffusionsüberspannungen.

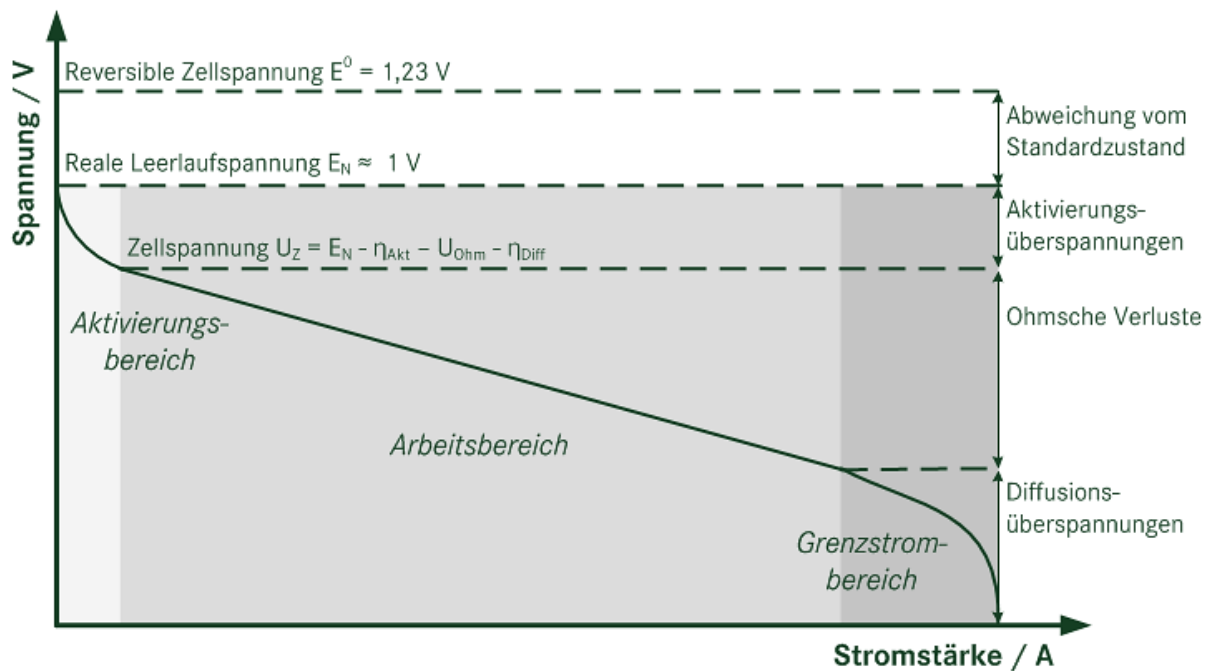


Abbildung 2: Qualitativer Verlauf der Zellspannung über der Stromstärke in BZ.

### 1.3 Luftschadstoffe

Luftschadstoffe können sowohl natürlichen Ursprungs (z.B. bei Vulkanausbrüchen), als auch anthropogen verursacht sein. Seit der industriellen Revolution ist der Anteil der anthropogenen Luftverschmutzungen signifikant angestiegen. In den Ballungsgebieten resultierten hieraus vielfach Gesundheitsschäden in der Bevölkerung. Im Zuge der Umweltbewegung in den 1960er Jahren wurden Luftschadstoffe zunehmend auch als Umweltproblem thematisiert. In Deutschland wurden seit den 1970er Jahren sukzessive Gesetze mit dem Ziel der Luftreinhaltung verabschiedet. Zu nennen ist hier vor allem das Bundes-Immissionsschutzgesetz von 1974, das den Stand der Technik für relevante Neuanlagen und Nachrüstung für Bestandsanlagen fordert [24]. In den 90er Jahren wurden die Emissionsquellen in den neuen Ländern grundlegend saniert oder stillgelegt und durch moderne Anlagen mit Emissionsminderungseinrichtungen nach dem Stand der Technik ersetzt [25]. Bis in die Gegenwart wurde die Luftreinhaltungspolitik zunehmend europäisiert, vereinheitlicht und verschärft, so dass seit 1990 ein deutlicher Rückgang für viele Schadstoffgruppen zu verzeichnen ist [26]. Andererseits zeigt sich an den Daten der wichtigsten Luftschadstoffe, dass die Emissionen seit 2010 annähernd konstant sind [27]. Hieran wird deutlich, dass eine weitere Verringerung von Luftschadstoffen nur noch mit gesteigertem Aufwand bzw. durch Verzicht oder Substitution von Emittenten erreicht werden kann.

Der Verkehr hat einen wesentlichen Anteil an den Emissionen von vielen Schadstoffen. In der EU ist seit 2007 die Verordnung (EG) Nr. 715/2007 gültig, die die Typgenehmigung von Kraftfahrzeugen hinsichtlich der Emissionen regelt. Im Anhang der Norm werden die Grenzwerte für verschiedene Luftschadstoffe konkret festgelegt (Euro 5 und Euro 6). Seit September 2015 gelten auch für alle neu zugelassenen Dieselfahrzeuge die strengeren Grenzwerte nach dem Euro 6-Standard, die in der Regel nur durch erweiterte Maßnahmen, wie neue Katalysortechnik erreicht werden können. Die Emissionen bzw. der Kraftstoffverbrauch werden hierbei auf Prüfständen mithilfe des neuen europäischen Fahrzyklus (NEFZ) ermittelt, der allerdings schon länger in der Kritik steht. Zudem sind den Herstellern erweiterte Maßnahmen, wie ein stark erhöhter Reifendruck oder das Abkleben von Karoseriespalten erlaubt, die zu einer Verfälschung der Ergebnisse führen. Der Zyklus liefert

nachweislich geringere Emissionswerte, als die Fahrzeuge im realen Fahrbetrieb aufweisen. Ein Nebeneffekt hiervon ist, dass der Verkehrssektor in Statistiken über den Anteil verschiedener Sektoren an Emissionen (z.B. [3]) unterschätzt wird [28]. Ab 2017 soll daher der Worldwide Harmonized Light-Duty Vehicles Test Procedure (WLTP) eingeführt werden, von dem realistischere Ergebnisse erwartet werden [29].

Der folgende Abschnitt gibt einen Überblick über die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Luftschadstoffe, ihre Entstehung und ihre Wirkungsweise. Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die Jahresdurchschnittskonzentrationen verschiedener Luftschadstoffe in Deutschland. Die Daten wurden aus 27 Veröffentlichungen entnommen. Die Werte wurden zur besseren Vergleichbarkeit teilweise unter der Annahme von 1013 hPa und 20 °C in ppb umgerechnet.

**Tabelle 1: Jahresdurchschnittskonzentrationen verschiedener Luftschadstoffe in Deutschland. Durchschnitt aus 27 Veröffentlichungen: [24; 26; 30–54].**

Luftschadstoff	Jahresdurchschnitt ländlich [ppb]	Jahresdurchschnitt städtisch [ppb]	Jahresdurchschnitt verkehrsnahe [ppb]
NO	1	15	40
NO <sub>2</sub>	5	13	24
SO <sub>2</sub>	0,8	1	1
NH <sub>3</sub>	3	5	14
Toluol	0,1	0,5	0,8

### 1.3.1 Stickstoffoxide (NO<sub>x</sub>)

Stickoxide werden hauptsächlich bei der Verbrennung fossiler Energieträger freigesetzt. Die wichtigsten Emissionsquellen sind demnach der Straßenverkehr, die Energieerzeugung, die Industrie allgemein, der Hausbrand, aber auch die Landwirtschaft [26]. Der Straßenverkehr allein zeigte sich 2013 in Deutschland für 41 % der Emissionen verantwortlich [3].

NO<sub>x</sub> werden primär hauptsächlich als Stickstoffmonoxid (NO) freigesetzt und sekundär in der Atmosphäre zu Stickstoffdioxid (NO<sub>2</sub>) umgewandelt. Die Bildung von NO<sub>x</sub> während Verbrennungsprozessen kann grundsätzlich kaum verhindert werden [55] deshalb gehören Rauchgasentstickungsanlagen wie Katalysatoren in Kraftwerken und Fahrzeugen schon seit Jahren zum Stand der Technik (z.B. BImSchG und Verordnung (EG) Nr. 715/2007). Auch die Immissionen werden gesetzlich durch die 39. BImSchV seit 2010 zum Schutz der menschlichen Gesundheit und der Vegetation begrenzt [56]. Die Verordnung fordert einen maximalen 1-Stunden-Grenzwert von 200 µg/m<sup>3</sup> NO<sub>x</sub> (18 Überschreitungen pro Jahr zulässig) und einen maximalen 1-Jahres-Grenzwert von 40 µg/m<sup>3</sup> NO<sub>x</sub> zum Schutz der menschlichen Gesundheit [57].

So konnten die NO<sub>x</sub>-Emissionen in Deutschland von 1990 bis 2010 um 54 % gesenkt werden [3]. Andererseits sind gerade die Konzentrationen von NO<sub>x</sub> in der Umgebungsluft stark von der Nähe zu Punktquellen abhängig und variieren somit räumlich und auch zeitlich (z.B. in Abhängigkeit von der Wirtschaftslage) deutlich [47]. Daher ist die Angabe einer mittleren Konzentration von NO<sub>x</sub> in der Umgebungsluft schwierig.

Die stärkste Abnahme ist seit 1990 im Verkehrssektor zu verzeichnen, wo sich die Emissionen um etwa die Hälfte reduziert haben [26]. Dementsprechend kann auch eine Reduzierung der NO<sub>x</sub>-Konzentrationen in der Luft verzeichnet werden (von 1997 - 2007 in den Belastungsregimes städtisch und verkehrsnahe um etwa 40 %) [26]. In diesen Belastungsregimes ist auch ein Rückgang der NO-Konzentrationen zu verzeichnen, während die NO<sub>2</sub>-Konzentrationen seit 2000 nahezu unverändert blieben [26]. Während Benzinfahrzeuge fast ausschließlich NO emittieren, besteht das von Dieselfahrzeugen ausgestoßene NO<sub>x</sub> zu bis zu 60 % aus NO<sub>2</sub> [28]. Dieselfahrzeuge sind in verkehrsnahen Gebieten für einen Großteil der NO<sub>x</sub>-Emissionen verantwortlich [28]. Zudem wird NO



über das photochemische Gleichgewicht in der Atmosphäre nach 30 bis 300 Sekunden in  $\text{NO}_2$  umgewandelt [28].

Trotz der Verringerung der  $\text{NO}_x$ -Emissionen werden die vorgeschriebenen Grenzwerte in vielen deutschen Städten häufig überschritten. Im Gegensatz zu anderen Ländern mit beispielsweise kennzeichenbezogenen Fahrverboten sind die Gegenmaßnahmen bis jetzt ausschließlich belohnend gestaltet (z.B. vergünstigte Fahrscheine für den Nahverkehr in Stuttgart bei Feinstaubalarm). 2015 hat deshalb die Deutsche Umwelthilfe Klage gegen mehrere Städte wie Frankfurt, Köln und Stuttgart eingereicht, um sie zu weiteren Maßnahmen zur Luftreinhaltung zu zwingen [58].

$\text{NO}_x$  tragen durch die Bildung von Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ) zur Versauerung bei und schädigen so die Vegetation und Gebäude [30]. Auf den Menschen wirken sie durch ihre oxidierenden Eigenschaften vor allem auf die Atemwege reizend und sind darüber hinaus giftig [26]. Infolgedessen können Entzündungsreaktionen auftreten [26]. Zusätzlich tragen  $\text{NO}_x$  durch die Bildung von Nitrat ( $\text{NO}_3$ ) wesentlich zur Eutrophierung empfindlicher aquatischer und terrestrischer Ökosysteme bei [30].

### **1.3.1.1 Auswirkungen auf die Brennstoffzelle**

$\text{NO}_x$  zeigen in den meisten Studien einen starken, aber reversiblen Einfluss. Häufig wurden Konzentrationen zwischen 1 und 25 ppm für 1 bis 24 Stunden in die Zuluft der betrachteten BZ eingespeist. Hierbei wurden Leistungseinbußen von 3 bis 60 % beobachtet [59–63]. Zwei Studien von Nagahara et al. und Moore et al. zeigten keinen signifikanten Einfluss auf die Leistung der Zelle [64; 65]. Moore et al. verwendeten allerdings auch nur 0,4 ppm  $\text{NO}_2$  für eine Stunde in ihrem in-situ Versuch. Auf der anderen Seite wurde von Uribe et. al. auch 0,4 ppm  $\text{NO}_2$  aber für 500 Stunden verwendet [66]. Hierbei wurde ein Leistungseinbruch festgestellt, der zudem nicht durch den Betrieb mit Reinluft regeneriert werden konnte. Ein weiterer in-situ Versuch mit 5 ppm  $\text{NO}_2$  für 15 Stunden von Uribe et. al. zeigte hingegen einen reversiblen Leistungsabfall [66]. Jing et. al. führten auch einen Langzeittest mit 1 ppm  $\text{NO}_2$  für 100 Stunden durch und beobachteten hierbei ebenso einen irreversiblen Leistungsabfall [67]. Zusätzliche Cyclovoltametrie-Messungen (CV – vgl. Abschnitt 2.2.1) und damit einhergehend hohe Potentiale waren geeignet, die Hälfte des Leistungsabfalls (von 10 auf 5 %) zurückzunehmen. Bei der ZBT GmbH wurde ein weiterer Langzeitversuch durchgeführt. Hier wurde über 24 Tage hinweg jeden Tag zweimal 1,5 ppm  $\text{NO}$  für 3 Stunden in die Zuluft dosiert [59]. Hierbei wurden ein Leistungseinbruch während der Injektion und eine Regeneration in der Reinluftphase beobachtet. Allerdings wurde die Regeneration ab dem vierten Tag zunehmend unvollständig. Aus diesem Grund wurde geschlussfolgert, dass eine wiederholte  $\text{NO}$ -Exposition von BZ in Fahrzeugen zu einer zunehmenden Degradation und letztlich einer verkürzten Lebensdauer führt [59]. Auf Grundlage dieser Erkenntnisse kann vermutet werden, dass eine lange oder wiederkehrende  $\text{NO}_x$ -Exposition von BZ zu einer irreversiblen Schädigung führt.

Zusätzlich wurde von der ZBT GmbH gezeigt, dass ein Spannungsabfall von 30 % infolge von 25 ppm  $\text{NO}_2$  nicht linear verläuft [60]. Vielmehr kommt es zu einem steilen Spannungsabfall ab Start der Injektion, der in eine Plateau-Phase ohne weitere Spannungsverluste übergeht. Dieses Verhalten wurde auch von St. Pierre et. al. bestätigt [68]. Dieser Spannungsverlauf lässt darauf schließen, dass nach einiger Zeit ein Gleichgewichtszustand von Adsorption und Desorption erreicht wird.

Darüber hinaus wurden die Einflüsse der Betriebsbedingungen der BZ untersucht. Eine höhere relative Feuchte führt zu einem verringerten Leistungsverlust durch  $\text{NO}_2$ , was wahrscheinlich durch die Wasserlöslichkeit von  $\text{NO}_2$  hervorgerufen wird [69]. Es konnte außerdem gezeigt werden, dass eine höhere Stromdichte zu erhöhten Leistungsverlusten durch  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  führt [59]. Dies liegt höchstwahrscheinlich an der höheren Masse an Schadstoff, die aus dem höheren Luftvolumenstrom resultiert. Auf der anderen Seite führen höhere Stromdichten aber auch zu einer beschleunigten Regeneration der Zelle nach der Schadstoffexposition [59]. Imamura et. al. und Mohtadi et. al. fanden wiederum heraus, dass  $\text{NO}_2$  bei einer höheren Konzentration, aber der gleichen Menge eine verstärkte negative Wirkung auf die Zelle ausübt [61; 63]. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass dieser

Zusammenhang nicht linear ist. Dies bedeutet gleichzeitig, dass verkürzte Tests mit erhöhten  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen kein exaktes Ergebnis liefern.

Mithilfe von zusätzlichen, elektrochemischen Messmethoden wie CV-Messungen oder elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS - vgl. Abschnitt 2.2.2) wurden die Degradationsmechanismen durch  $\text{NO}_x$  genauer untersucht. Im Rahmen von in-situ und ex-situ CV-Messungen konnten z.B. zusätzliche Peaks als Resultat einer Desorption von  $\text{NO}_x$  nachgewiesen werden [67; 70]. Deshalb wurde angenommen, dass  $\text{NO}_x$  direkt am Katalysator adsorbiert wird. Diese Adsorption konkurriert mit der Sauerstoffadsorption an Platin und ist damit für den Leistungsabfall der Zelle verantwortlich. Darüber hinaus wurde von Chen et. al. geschlossen, dass  $\text{NO}_x$  eher an metallischem Platin als an Platinoxid adsorbiert wird [70]. Ihre ex-situ CV-Messungen zeigten verringerte  $\text{NO}_x$ -Peaks bei hohen Potentialen, bei denen die Platinoxidation beginnt. Des Weiteren zeigten EIS-Messungen der ZBT GmbH mit  $\text{NO}_2$  eine Beeinflussung der Katalysator-Ionomer-Grenzfläche, wo es den Massentransportwiderstand erhöhte [59]. Auch Mohtadi et. al. schlossen auf die Beeinflussung der Katalysator-Ionomer-Grenzfläche, da ihre in-situ CV-Messungen mit  $\text{NO}_2$  keine zusätzlichen Peaks aufwiesen [63]. Trotzdem gehen sie davon aus, dass  $\text{NO}_2$  elektrochemisch zu  $\text{NH}_4^+$  reduziert wird, das wiederum im Verdacht steht, die Membran zu schädigen, indem es mit  $\text{H}^+$  um die freien Plätze konkurriert (z.B. [71]). Ein anderer Mechanismus, der die Membran schädigen kann, ist eine Verschiebung des Reaktionswegs der ORR vom 4-Elektronen-Pfad zum 2-Elektronen-Pfad, bei dem mehr Wasserstoffperoxid gebildet wird, das die Membran angreift. Diese Zersetzung führt zu erhöhten Fluoridgehalten im Produktwasser. Dem entgegen steht die Erkenntnis von Imamura et. al., die zeigten, dass die Fluoridbildungsraten während ihrer Versuche mit  $\text{NO}_2$  konstant blieben [62]. Sie gehen daher nicht von einer Zersetzung der Membran aus. Dies wird auch von Untersuchungen von Chen et. al. unterstützt, da ihre Ausgangs- und End-Tafelkurven parallel verschoben waren und die gleiche Steigung aufwiesen [70]. Dies deutet darauf hin, dass sich die Oberfläche des Katalysators verändert hat, aber der Reaktionsmechanismus unverändert geblieben ist.

Genau wie Mohtadi et. al. gehen auch andere Gruppen davon aus, dass das Hauptprodukt der Reduktion von  $\text{NO}$  an Platin  $\text{NH}_4^+$  ist [68; 72; 73]. Rosca et. al. demonstrierten mit einer kombinierten Studie mit Voltametrie und Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) -Messungen, dass  $\text{NO}$  in verschiedenen Orientierungen adsorbiert wird [72]. FTIR nutzt die spezifische Adsorption von Wellenlängen einer bekannten Lichtquelle durch verschiedenste Materialien. Aus der spektralen Zusammensetzung des Lichts nach der Probe kann diese bestimmt werden [74]. Bei der Adsorption von  $\text{NO}$  an Platin kann es zu einer ein-Punkt-, zwei-Punkt- oder drei-Punkt-Bindung kommen („atop“, „bridge“ oder „three fold hollow“), bei der ein, zwei oder drei Platin Plätze belegt werden [72; 75]. Die ausgebildete Orientierung hängt dabei von der  $\text{NO}$ -Bedeckung und der Kristallstruktur des Platins sowie des Potentials ab. Bei höheren Potentialen und Bedeckungsgraden überwiegt die ein-Punkt-Adsorption, da es zu verstärkter Abstoßung der Moleküle untereinander kommt. Niedrige Potentiale fördern wiederum niedrige Bedeckungsraten, da es zu einer vermehrten Reduktion des adsorbierten  $\text{NO}$  zu Ammoniak oder Ammonium kommt [72].

St. Pierre et. al. kommen aufgrund des Stabilitätsbereichs verschiedener Moleküle zu der Schlussfolgerung, dass im Potentialbereich von PEMFCs (0,6 - 1 V),  $\text{NO}_x$  fast ausschließlich als  $\text{NO}$  adsorbiert wird [68]. Lediglich ein kleiner Teil kann noch als  $\text{NO}_2$  oder Nitrat ( $\text{NO}_3^-$ ) vorliegen. Oxidationsprodukte von adsorbiertem  $\text{NO}$  können  $\text{NO}_2$ , Nitrit ( $\text{NO}_2^-$ ) oder  $\text{NO}_3^-$  sein. Eine Reduktion führt zu Stickstoff ( $\text{N}_2$ ), Distickstoffmonoxid ( $\text{N}_2\text{O}$ ),  $\text{NH}_4^+$  oder Hydroxylammonium ( $\text{NH}_3\text{OH}^+$ ) [68]. Sie gehen auch davon aus, dass gebildetes  $\text{NH}_4^+$  die Membran negativ beeinflusst und so nach einiger Zeit zu einer irreversiblen Schädigung der Zelle führt [68]. Die Untersuchungen, die eine irreversible Schädigung zeigten, waren verhältnismäßig lange Untersuchungen von mehr als 100 Stunden. Demnach könnte in diesen Fällen davon ausgegangen werden, dass hier eher gebildetes  $\text{NH}_4^+$  als eine direkte Schädigung durch  $\text{NO}_x$  die Ursache darstellt. Andererseits ist bei den relativ hohen Potentialen, die an der Kathode der BZ normalerweise vorliegen, eine Reduktionsreaktion eher unwahrscheinlich.

Yang et. al. beschreiben eine weitere mögliche Reaktion von  $\text{NO}_2$  [76]. Aufgrund der Wasserlöslichkeit kann  $\text{NO}_2$  zu salpetriger Säure ( $\text{HNO}_2$ ) und mit Sauerstoff weiter zu Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ) reagieren. Salpetersäure dissoziiert leicht und erhöht somit die Protonenkonzentration, was wiederum zu einem erhöhten Überpotential an der Kathode führt [76].

Franco et. al. beschreiben eine zweistufige Leistungsabnahme aufgrund von  $\text{NO}_2$  [77]. Sie kommen zu dem Schluss, dass  $\text{NO}_2$  in einem ersten Schritt am Katalysator adsorbiert und in einem zweiten Schritt zu  $\text{NO}_{\text{ads}}$  und  $\text{O}_{\text{ads}}$  dissoziiert. Diese Abgabe von Sauerstoff bewirkt eine kurzzeitige Verbesserung der Leistung der BZ und führt so zu der zweistufigen Degradation, die die Wirkung von  $\text{NO}_2$  etwas verzögert. Sie gehen auch von einer weiteren Reaktion zu  $\text{HNO}_3$  aus und beschreiben zusätzlich eine verbesserte Regeneration bei erhöhter Temperatur und erhöhter Stromdichte [77].

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass  $\text{NO}_x$  offensichtlich zu einem starken, aber meist reversiblen Leistungsabfall führt. Die Schädigung kann scheinbar irreversibel werden, wenn eine lange oder wiederkehrende Exposition vorliegt. Die exakten Reaktionsmechanismen und Wirkungsorte sind noch nicht vollständig nachgewiesen.

### 1.3.2 Ammoniak ( $\text{NH}_3$ )

Die wichtigste natürliche Quelle von Ammoniak ist die mikrobiologische Zersetzung von organischem Material. Die wichtigste anthropogene Quelle ist die Landwirtschaft mit der Intensivtierhaltung (etwa 89 % der Emissionen) [30]. Ammoniak ist in großem Umfang in Gülle und Mist enthalten und gelangt so oder auch durch die Abluft von Tierställen in die Atmosphäre. Eine weitere Emissionsquelle ist der Verkehr. Hier wird vor allem von benzinbetriebenen Fahrzeugen mit Drei-Wege-Katalysatoren durch unerwünschte Nebenreaktionen aus  $\text{NO}$  und  $\text{H}_2$  Ammoniak gebildet [78]. Die Emissionen liegen teilweise im hohen dreistelligen ppm-Bereich [79]. Ein weiterer Emissionsfaktor, der sich durch die neu geltende Euro 6 Norm ergibt, ist der sogenannte SCR-Katalysator. Während der selektiven katalytischen Reduktion (SCR) wird im Fahrzeug aus mitgeführtem Harnstoff  $\text{NH}_3$  gebildet, das die Stickoxide zu Stickstoff und Wasser reduziert. Hierbei kommt es allerdings in erheblichem Umfang zu Ammoniakschlupf, der quantitativ mit den Emissionen der Drei-Wege-Katalysatoren vergleichbar ist [80]. Aus diesen Gründen ist anzunehmen, dass die  $\text{NH}_3$ -Emissionen des Verkehrssektors in Zukunft steigen werden.

Im Gegensatz zu fast allen anderen wichtigen Luftschadstoffen, sind die  $\text{NH}_3$ -Emissionen in Deutschland im Vergleich zum Basisjahr 1990 kaum gesunken [3]. Bis 1994 haben sie um etwa 25 % abgenommen und sind seitdem annähernd konstant [3]. Die  $\text{NH}_3$ -Emissionen des Verkehrssektors haben sich allerdings in diesem Zeitraum verzehnfacht [3]. Die 33. BImSchV legt national eine maximale Emission von 550 Kilotonnen fest, die auf Berechnungen beruht und mit Unsicherheiten behaftet ist [78]. Darüber hinaus wird sie jedes Jahr um mehr als 100 Kilotonnen überschritten [3]. Die TA-Luft regelt Mindestabstände von Emittenten zu Schutzgütern [78]. Über die  $\text{NH}_3$ -Immissionen ist verhältnismäßig wenig bekannt, da es im Gegensatz zu anderen Schadstoffen an vielen Messstationen nicht erfasst wird.

Ammoniak ist ein reizendes Gas und wirkt sich negativ auf die Augen, die Schleimhäute und den Atemtrakt aus [30]. Es hat zudem ein hohes Aerosolbildungspotential, was zu einer Störung des photochemischen Gleichgewichts in der Atmosphäre führen kann [28]. Ein großes Problem geht aber auch von der starken Düngewirkung des Ammoniaks aus, das so Ökosysteme durch Eutrophierung schädigt. In der Atmosphäre liegt ein Großteil des Ammoniaks als Ammoniumverbindungen vor. Ammonium ist darüber hinaus stark fischgiftig und schädigt somit aquatische Ökosysteme zusätzlich zur eutrophierenden Wirkung.

#### 1.3.2.1 Auswirkungen auf die Brennstoffzelle

Bei in-situ Brennstoffzellenversuchen mit  $\text{NH}_3$  wurden Konzentrationen zwischen 1 und 100 ppm für 3 bis 400 Stunden verwendet [60; 62; 64; 81–84]. Hierbei wurden Leistungsverluste zwischen 4 und 77 % beobachtet. Im Vergleich zu anderen Schadstoffen verlief die Degradation relativ langsam, bzw.

es dauerte relativ lange, bis ein stationärer Schädigungszustand erreicht wurde [60; 83; 85]. Der negative Einfluss wird dabei widersprüchlich von manchen Gruppen als irreversibel [60; 83] und von manchen Gruppen als reversibel beschrieben [62; 84].

Es wurde auch der Einfluss der Betriebsbedingungen untersucht. Yuan et. al. beobachteten einen negativen Einfluss einer höheren Stromdichte [82]. Sie gehen davon aus, dass aufgrund der gesteigerten Luftzufuhr durch die gleichzeitig erhöhte Masse von eingetragendem  $\text{NH}_3$  eine verstärkte Degradation der Zelle hervorruft. Lopes et. al. konnten in ihren Versuchen zeigen, dass die Regeneration der Zelle mit Reinluft bei hohen Stromdichten schneller verläuft [84]. Dies führen sie vor allem auf ein verändertes  $\text{NH}_4^+$ -Wassergleichgewicht und damit eine verstärkte Auswaschung von  $\text{NH}_4^+$  aus der Zelle zurück [84].

Ein negativer Einfluss von verringerter Temperatur konnte von Yuan et. al. gezeigt werden [82]. Da sie gleichzeitig einen unveränderten Membranwiderstand beobachteten, schlussfolgerten sie, dass eine niedrigere Temperatur die Adsorption von  $\text{NH}_3$  am Katalysator steigert. Eine andere mögliche Erklärung wäre eine Verringerung der ORR durch die Temperatur und dadurch ein verhältnismäßig größerer Einfluss von  $\text{NH}_3$  [82]. Yuan et. al. konnten zusätzlich einen positiven Einfluss von erhöhter relativer Feuchte zeigen. Dies liegt sicherlich in der sehr guten Wasserlöslichkeit und dem damit verbundenen verstärkten Austrag aus der Zelle begründet. Bei einer Verringerung der Feuchte waren alle Widerstände erhöht und zeigten somit eine negative Beeinflussung aller Kompartimente der Zelle an. Dies passt zu der Tatsache, dass die ZBT GmbH bei ihren Versuchen ohne Befeuchtung der Zelle den höchsten Leistungsabfall von 77 % aller Untersuchungen beobachtete [60]. Zusätzlich wurde mit 100 ppm aber auch eine höhere Konzentration als bei anderen Gruppen verwendet. Darüber hinaus zeigten Imamura et. al. in ihren Versuchen mit verschiedenen Konzentrationen über verschiedene Zeitabschnitte, dass die Menge des eingespeisten  $\text{NH}_3$  in Abgrenzung zur Konzentration entscheidend ist [62].

In Hinblick auf die Wirkweise von  $\text{NH}_3$  in PEMFC wird von vielen Gruppen eine negative Beeinflussung der Membran postuliert. Garzon et. al. gehen z.B. davon aus, dass  $\text{NH}_3$  durch den niedrigen pH-Wert als  $\text{NH}_4^+$  in der Membran stark mit der Perfluorsulfonsäure reagiert [86]. So konnten Hongsirikarn et. al. in ihren ex-situ Membranversuchen mit zusätzlichen EIS-Messungen auch zeigen, dass  $\text{NH}_4^+$  eine etwas höhere Affinität zu den Sulfonsäuregruppen der Membran als  $\text{H}^+$  aufweist [87]. Zusätzlich zeigten sie, dass die Protonenleitfähigkeit der Membran umgekehrt proportional zu der  $\text{NH}_4^+$ -Konzentration sank. Der beobachtete Verlust der Protonenleitfähigkeit ist stark abhängig von der relativen Feuchte und nimmt Werte bis 98 % an [87]. Als Erklärung sehen sie die Blockade der Sulfonsäuregruppen durch die  $\text{NH}_4^+$ -Ionen [88]. Hierbei kommt es zu einer Veränderung des Transportmechanismus.  $\text{H}^+$  wird vorwiegend durch den so genannten Grothus-Mechanismus durch die Membran transportiert (siehe Abschnitt 1.2.1), während bei größeren Kationen der Vehikel-Mechanismus überwiegt, der wesentlich langsamer ist [87]. Des Weiteren konnte von Hongsirikarn et. al. eine Dickenabnahme der Membran durch die Aufnahme von  $\text{NH}_4^+$  gezeigt werden [87; 88]. Dies wird mit der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen  $\text{NH}_4^+$  und angrenzenden  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen erklärt, wodurch eine engere und kompaktere Struktur entsteht. Darüber wird ein deutlich verringerter Wassergehalt der Membran durch  $\text{NH}_3$  festgestellt, der Lopes et. al. zufolge aber nur für etwa 11 % des Gesamtleistungsabfalls verantwortlich ist [84; 89]. Ihrer Ansicht nach ist die verringerte Wasseraufnahmefähigkeit der Membran durch  $\text{NH}_4^+$  die Hauptursache für die verringerte Leitfähigkeit [88]. Eine verringerte Wasseraufnahmefähigkeit der Membran beobachten auch Coms et. al. [90]. Hierbei handelte es sich zwar um Befeuchtermembranen, die allerdings in der Zusammensetzung mit BZ-Membranen identisch sind. Diese wurden in den USA mit Umgebungsluft behandelt, wobei es zu einer weitgehend irreversiblen Degradation mit verringerter Wasseraufnahmefähigkeit kam [90]. Durch zusätzliche FTIR-Messungen konnte das  $\text{NH}_3$  in der Umgebungsluft (in Michigan etwa 0,1 bis 15 ppb) für die Degradation verantwortlich gemacht werden [90].

Darüber hinaus wurden speziell ungleich mit  $\text{NH}_4^+$  belastete Membranen untersucht [91]. Dieses Vorgehen sollte die realen Bedingungen besser widerspiegeln, da angenommen wird, dass  $\text{NH}_3$  von einer Seite in die Membran eingetragen, dort direkt abgeschieden und nicht verteilt wird. Hierbei wurde eine stark verringerte Protonenleitfähigkeit bei den EIS-Messungen beobachtet [91]. Dieser Effekt trat allerdings nur in den Messungen mit Gas als Medium auf, nicht bei den Messungen in Wasser. In Wasser erhöht sich die Beweglichkeit von  $\text{NH}_4^+$  stark, wodurch es sich besser in der Membran verteilt. Nichts desto trotz wird auch bei den Messungen in Wasser kein  $\text{NH}_4^+$  in das umliegende Wasserkompartiment ausgewaschen und verbleibt demnach komplett in der Membran [91]. Auch Lopes et. al. gehen aufgrund ihrer Ergebnisse davon aus, dass sich die  $\text{NH}_4^+$ -Ionen bevorzugt auf der Kathodenseite der Membran sammeln und so zu einer ungleich belasteten Membran mit lokal erhöhten Widerständen führen [84]. Diese Ungleichverteilung wird ihrer Ansicht nach davon hervorgerufen, dass durch die Potentialunterschiede im Betrieb  $\text{NH}_4^+$  und  $\text{H}^+$  zur Kathode gezogen werden. Hier reagiert bevorzugt  $\text{H}^+$  mit  $\text{O}_2$ , während sich  $\text{NH}_4^+$  anreichert [88]. Hierdurch kommt es zu Potentialgradienten, die die Bewegung von  $\text{H}^+$  zur Kathodenseite hemmen. Lopes et. al. gehen sogar davon aus, dass durch diese Gradienten eine schwächer, aber inhomogen belastete Membran eine niedrigere Leitfähigkeit aufweist als eine stärker, aber homogen belastete Membran [88].

Yuan et. al. konnten in CV-Messungen keine Veränderung der elektrochemisch aktiven Oberfläche (ECSA) erkennen und nehmen deshalb an, dass der Leistungsabfall nicht durch Platinbelegung, sondern vielmehr durch verringerte Ionenleitfähigkeit, einem erhöhtem Massentransportwiderstand und einer Verschiebung des ORR-Mechanismus hervorgerufen wird [82]. Übereinstimmend beobachteten Halseid et al. in ihren Untersuchungen eine erhöhte  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Produktionsrate, die auf eine verringerte Selektivität der ORR hinweist [92]. Auf der anderen Seite wurde von Imamura et al. kein erhöhter Fluoridgehalt im Produktwasser aufgrund von  $\text{NH}_3$  nachgewiesen, was allgemein als Indikator für eine erhöhte  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Produktionsrate und dem damit verbundenen Membranabbau angesehen wird [62]. Auch Uribe et. al. konnten in ihren in-situ Versuchen bei zusätzlichen CV-Messungen keine Anzeichen für bleibende Katalysatorbeeinflussung erkennen [85]. Sie gehen deshalb vor allem von einer Beeinflussung des Ionomers im Katalysator und der Membran aus. Hierbei postulieren sie eine zeitliche Abhängigkeit. Bei kürzeren Versuchen bleibt der Hochfrequenzwiderstand bzw. der Membranwiderstand unverändert, während nach mehrstündiger Beaufschlagung mit  $\text{NH}_3$  eine Verdopplung des Widerstands verzeichnet wird, die zudem auch mit erweiterten Maßnahmen (z.B. Verwendung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) nicht regeneriert werden kann [85].

Halseid et al. gehen auch von einer negativen Beeinflussung der Membran durch  $\text{NH}_3$  aus und konnten in ihren Untersuchungen einen durchschnittlich um 20 % erhöhten Membranwiderstand nachweisen [83]. Trotzdem argumentieren sie, dass der Membranwiderstand nur einen Teil der Erhöhung des Gesamtwiderstands erklären kann. Weitere Ursachen sind eine verringerte Ionenleitfähigkeit in der Katalysatorschicht und ein negativer Einfluss auf die Wasserstoffoxidationsreaktion (HOR) [83]. Für die Beeinflussung der HOR sind allerdings die exakten Reaktionen unbekannt. Endo et. al. gehen aufgrund ihrer ex-situ Voltametrie-Untersuchungen davon aus, dass auch anodenseitig adsorbierte Zwischenprodukte gebildet werden, die die HOR behindern [93].

Die Störung der ORR wird zumindest bei mittleren Stromdichten als Hauptgrund für den Leistungsabfall der Zelle angesehen [83]. Lopes et. al. argumentieren, dass dies durch die konkurrierende Oxidation von  $\text{NH}_3$  hervorgerufen wird [84]. Bei hohen Stromdichten wird die Beeinflussung der HOR zunehmend relevant [83]. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass es annähernd irrelevant ist, ob das  $\text{NH}_3$  von der Anoden- oder der Kathodenseite in die Zelle gelangt, da die Diffusion durch die Membran sehr schnell abläuft [83]. Tatsächlich wurde in der Untersuchung, in der sich die Beeinflussung der ORR als entscheidend präsentierte, das  $\text{NH}_3$  mit dem Wasserstoff in die Zelle eingebracht [83]. Übereinstimmend wurden Nafion-Membranen von Cussler et. al. für den Einsatz in der  $\text{NH}_3$ -produzierenden Industrie vorgeschlagen, da sie hohe  $\text{NH}_3$ -Flüsse ermöglichen und eine gute Selektivität besitzen [94; 95]. Von Jung et. al. wurde speziell die Diffusion von  $\text{NH}_3$  von der Anode zur Kathode in PEMFC unter verschiedenen Bedingungen untersucht [96]. Hierbei kommen sie

zu dem Schluss, dass eine hohe Feuchte der Membran, eine hohe  $\text{NH}_3$ -Konzentration und eine hohe Temperatur die Diffusion erleichtern. Sie gehen aufgrund ihrer Ergebnisse davon aus, dass zuerst ein irreversibler Ionenaustausch mit der Membran stattfindet und erst im Anschluss  $\text{NH}_3$  durch die Membran diffundiert [96]. Dies erklärt auch die Beobachtungen von Hongsirikarn et. al., die in ihren Messungen den Verbleib von  $\text{NH}_4^+$  in der Membran beobachteten (vgl. letzte Seite). Diese Gruppe hatte in Ihren Versuchen eine deutlich geringere  $\text{NH}_4^+$ -Menge verwendet, die komplett von der Membran zurückgehalten wurde.

Aus den oben genannten Gründen gehen Halseid et. al. davon aus, dass der Einfluss von  $\text{NH}_3$  auf die Kathode entscheidend für den Leitungsabfall ist [92]. Dies wurde genauer in saurem Medium ( $\text{HCl}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) und mithilfe von ATR-FTIR untersucht, um die entstehenden Adsorbate zu identifizieren. Bei diesen Untersuchungen konnte eine Verringerung der ORR oberhalb von 0,5 V gezeigt werden [92]. Die Selektivität der ORR wird schon oberhalb von 0,4 V gestört, wie die gesteigerte  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Produktionsrate nahelegt. Eine Steigerung der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Produktionsrate kann durch temporäre Adsorbate auf der Platinoberfläche hervorgerufen werden. Die maximale  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Produktionsrate wurde bei Potentialen zwischen 0,67 und 0,7 V beobachtet [92]. Eine ähnliche These stellen Lopes et. al. aufgrund von Peaks in ihren CV-Messungen auf [84]. Sie nehmen an, dass  $\text{NH}_3$  bei 0,7 V zu NO und dieses bei 1,1 V weiter zu  $\text{NO}_2^-$  oder  $\text{NO}_3^-$  oxidiert wird. Bei 0,6 V kommt es zu einer Reduktion zu  $\text{N}_2$  [84]. In dem Potentialfenster der maximalen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Produktionsrate wurden von Halseid et. al. so auch Hinweise auf zusätzlich adsorbierte Spezies gefunden. Die FTIR-Messungen zeigten die Anwesenheit von adsorbiertem  $\text{NH}_4^+$  am Platin in zwei verschiedenen Orientierungen. Ein weiterer Peak in der Messung wurde adsorbiertem NO zugeordnet [92]. NO konnte allerdings nicht für die erhöhte Produktion von  $\text{H}_2\text{O}_2$  verantwortlich sein, da es im Gegensatz zu dieser nur bei einem Teil der Messungen auftrat. Zusätzliche CV-Messungen legten die Gegenwart eines weiteren Adsorbats, nicht NO aber auch ein Stickoxid, nahe [92]. Dieses Adsorbat wurde bei hohen Potentialen gebildet, konnte nur bei sehr niedrigen Potentialen desorbiert werden und wurde für die erhöhte Produktion von  $\text{H}_2\text{O}_2$  verantwortlich gemacht [92].

Darüber hinaus konnte eine stabilisierende Co-Adsorption von  $\text{NH}_4^+$  mit (Bi-)Sulfat gezeigt werden [92], die gerade für eine mögliche Schadstoffmischung der Ansaugluft von Fahrzeugen relevant sein könnte.

Der Literatur zufolge ist der Einfluss von  $\text{NH}_3$  demnach teilweise reversibel und teilweise irreversibel. Die meisten Studien gehen von einer negativen Beeinflussung der Membran durch eine Konkurrenz zu  $\text{H}^+$  und einer Erhöhung des pH-Werts aus. Des Weiteren konnten aus  $\text{NH}_3$  gebildete Spezies als Adsorbate am Platin detektiert werden, die die ORR verringern und zu einer erhöhten  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Produktionsrate führen.

### 1.3.3 Schwefeldioxid ( $\text{SO}_2$ )

Natürliche Quellen für den Schwefeldioxidausstoß in die Atmosphäre sind vor allem Vulkane, aber auch Abbauprozesse in Sümpfen und Ozeanen [97]. Die wichtigste anthropogene Quelle ist die Verbrennung schwefelhaltiger Brennstoffe [30]. Der Schwefelgehalt in festen Rohbrennstoffen beträgt bis zu 4 % [97]. Viele Brennstoffe werden deshalb während der Aufbereitung entschwefelt. Zusätzlich gehören Rauchgasentschwefelungsanlagen in Kraftwerken schon seit langem zum geforderten Stand der Technik. Heutzutage ist Schiffstreibstoff, ein Abfallprodukt aus der Erdölraffination, der einzige Brennstoff, der mit signifikantem Schwefelanteil und ohne Entschwefelung verwendet wird.

Dementsprechend konnten die Emissionen seit 1990 auch um über 90 % gesenkt werden [3]. Gerade im Energiesektor konnten die Emissionen von etwa 3.140 tsd. t in 1990 auf 250 tsd. t in 2005 reduziert werden [3]. Seit 2005 sind die Gesamtemissionen allerdings unverändert.

Die Immissionsgrenzwerte zum Schutz der menschlichen Gesundheit nach der 39. BImSchV liegen bei  $350 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (Einstundenmittelwert, 24 Überschreitungen erlaubt) und  $125 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (Tagesmittelwert, 3

Überschreitungen erlaubt) sowie der kritische Wert zum Schutz der Ökosysteme bei 20 µg/m<sup>3</sup> (Jahresmittelwert) [56].

Schwefeldioxid führt in hohen Konzentrationen zu einer Schädigung der Bronchien und der Lunge [55]. Zusammen mit Stäuben verstärkt sich die Schädigung auf den Organismus erheblich [30]. Schwefeldioxid hat zudem eine negative Wirkung auf Pflanzen, vor allem auf Nadelhölzer, Flechten und Moose [30]. Des Weiteren bildet Schwefeldioxid in der Atmosphäre über schwefelige Säure (H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) Schwefelsäure (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und trägt so erheblich zur Versauerung von Ökosystemen und zu Korrosionsschäden bei.

#### **1.3.3.1 Auswirkungen auf die Brennstoffzelle**

SO<sub>2</sub> ist der mit Abstand am besten untersuchte Schadstoff in Bezug auf seine Wirkung auf BZ. Der Grund für diese intensive Untersuchung ist sicherlich die stark negative und irreversible Wirkung auf die Kathode. Eine irreversible Schädigung konnte in den meisten Studien gezeigt werden [22; 60–63; 66; 67; 86; 98–106]. Nur eine einzige Studie konnte keinen negativen Einfluss auf die Spannung der Zelle nachweisen [65].

Die hier ausgewerteten Untersuchungen verwendeten zwischen 0,05 und 250 ppm über 1 bis 100 Stunden. Hierbei kam es zu starken Spannungsabfällen zwischen 15 und 80 % der Ausgangsspannung [22; 60–63; 66; 67; 86; 98–106]. Die meisten Gruppen gehen aufgrund ihrer Untersuchungen davon aus, dass sich Schwefeldioxid direkt an den Platinkatalysator bindet und durch diesen Verbrauch von freien Plätzen die Leistung mindert, da weniger Sauerstoffmoleküle am Platin umgesetzt werden können [22; 59; 61–63; 66; 67; 98; 101; 105]. Häufig wird ein zweistufiger Leistungsabfall beobachtet, wobei die Spannung, bzw. der Strom erst stark abfällt und sich danach einem Sättigungszustand annähert. Hierauf folgt ein zweiter, steiler Abfall [22; 98; 105; 107]. Aufgrund dieser Beobachtungen wird allgemein davon ausgegangen, dass sich mindestens zwei verschiedene Schwefelspezies am Platin anlagern, wobei ein Teil irreversibel und ein Teil reversibel gebunden wird [63; 101]. Während des zweiten Abfalls (reversibler Teil) konnten zudem erhöhte Fluoridfreisetzungsraten und damit eine Verschiebung des ORR-Reaktionswegs nachgewiesen werden [98]. Zusätzlich wird angenommen, dass sich alle Schwefelverbindungen annähernd gleich verhalten, also nur das Schwefelatom des Moleküls für das Verhalten ausschlaggebend ist [64; 106]. Das exakte Verhalten des Schwefels am Platin ist noch nicht abschließend geklärt, es wird aber allgemein davon ausgegangen, dass die Form des gebundenen Schwefels potentialabhängig ist [101; 105; 106]. Hierbei kann die adsorbierte Spezies je nach Potential zwischen S<sup>0</sup> und S<sup>6+</sup> variieren [106] wobei niedrige Spannungen eine Reduktion und hohe Spannungen eine Oxidation des Schwefels hervorrufen. Bei mittleren Potentialen wie 0,6 V (systemabhängig) scheint die Belegung des Platins mit Schwefel ihr Maximum erreicht zu haben [61; 101]. In diesem Sättigungspunkt legen CV-Messungen eine Platinbelegung von etwa 45 % nahe [99]. Bei mittleren Potentialen wird wahrscheinlich undissoziiertes SO<sub>2</sub> gebunden [101; 106; 107], bei hohen Potentialen Sulfat bzw. Bisulfat und bei niedrigen Potentialen elementarer Schwefel [101; 106]. Zudem gibt es Hinweise darauf, dass bei gewissen Potentialen mehr als ein Schwefelatom oder -Molekül an einen Platinplatz gebunden ist und eine Doppelschicht ausgebildet wird [105; 106]. Aber auch während der Bindung an das Platin können verschiedene Reaktionen stattfinden und dadurch die Form des Schwefels ändern, z.B. nach Gleichungen (6) und (7), über die letztlich Schwefelsäure gebildet wird [67].



Punyawudho et. al. haben mithilfe der temperaturprogrammierten Desorption (TPD) die Adsorption und Desorption von SO<sub>2</sub> an Platin untersucht. Mit diesem Verfahren kann die Bindungsenergie von Adsorbaten auf Oberflächen untersucht werden. Hierbei wurden zwei verschiedene Peaks bei 140 °C und bei 300 °C gefunden und als Hinweis auf starke und schwache Adsorption von SO<sub>2</sub> gedeutet. Während der ersten Desorptionsphase konnte nur SO<sub>2</sub> als Produkt detektiert werden. Um die starke

Adsorption wieder aufzulösen, bedarf es im Gegensatz zur schwachen Adsorption nicht nur einer höheren Temperatur sondern auch Sauerstoff. Durch die Zugabe von O18-Isotopen konnten die Reaktionswege der starken Adsorption, bzw. Desorption genauer untersucht werden. Aus diesen Untersuchungen wurde abgeleitet, dass die Desorption nach folgenden Gleichungen (8)(9)(10) ablaufen sollte:



Zusammenfassend wird also deutlich, dass in einer ersten Desorptionsphase die schwach gebundenen  $\text{SO}_2$ -Moleküle gelöst werden. In einer zweiten Desorptionsphase und mit der Zugabe von Sauerstoff können auch die stärker gebundenen S- und SO-Reste durch verschiedene Oxidationsreaktionen entfernt werden [107].

Neben der Potentialabhängigkeit der Reaktion wurden verschiedene weitere Details zur Wirkung von  $\text{SO}_2$  untersucht. So konnte festgestellt werden, dass die Bindung an Platin bevorzugt an den Randatomen oder bei Unregelmäßigkeiten in der Platinschicht stattfindet [67; 106]. Zudem wurde gezeigt, dass die  $\text{SO}_2$ -Konzentration im Gegensatz zur eingespeisten Gesamtmenge entscheidend ist [63; 100; 104; 108]. Hierzu wurde jeweils die gleiche Gesamtmenge über verschiedene Zeiträume und somit in unterschiedlicher Konzentration in die Zuluft einer BZ eindosiert. Eine höhere Konzentration führte zu einem schnelleren und stärkeren Leistungsabfall der Zelle. Es wurde außerdem festgestellt, dass eine erhöhte Befeuchtung den Leistungsabfall reduzieren kann [64; 108]. Dies liegt sicherlich in der Tatsache begründet, dass  $\text{SO}_2$  gut wasserlöslich ist und so aus der Zelle ausgewaschen wird. Ein komplett trockener Betrieb von der Kathode und der Anode führt allerdings auch zu einer verminderten Leistungsdegradation [100]. Es konnte von Kaneko et. al. durch die Messung der aktiven Oberfläche der Anode gezeigt werden, dass sowohl ein sehr feuchter Betrieb, als auch ein sehr trockener Betrieb die Diffusion des Schwefeldioxids zur Anodenseite und somit eine Schädigung dieser begrenzen können [100]. Auch eine erhöhte Betriebstemperatur der Zelle verringert den Leistungsabfall [81]. Dies könnte an einer gesteigerten ORR und der gleichzeitigen Desorption von Schwefelverbindungen liegen.

Wenig überraschend ist die Feststellung, dass eine höhere Platinbeladung den Leistungsabfall reduzieren kann [81; 106]. Es wurde mithilfe eines Modells festgestellt, dass eine Verringerung der Platinbeladung von 0,4 auf 0,1 mg Pt/cm<sup>2</sup> eine 40 % erhöhte Leistungsdegradation zur Folge hat [106]. Mit diesem Modell wurde auch die These aufgestellt, dass für eine Minimierung der negativen Effekte von  $\text{SO}_2$  über eine gesamte Lebensdauer von 5.000 Betriebsstunden der Eintrag von  $\text{SO}_2$  auf 0,7 ppb begrenzt werden muss. Diese Annahme berücksichtigt allerdings nicht die partielle Regeneration der Zelle durch die Desorption des reversibel gebundenen Schwefels [106].

Neben der Untersuchung der Wirkungsweise wurden auch die Regenerationsmöglichkeiten untersucht. Grundsätzlich verläuft die Regeneration nach einer Vergiftung mit  $\text{SO}_2$  bei allen Konzentrationen gleich. Beim Vergleich der absoluten Werte erholen sich aber Zellen, die mit einer höheren Konzentration (aber der gleichen Masse) beaufschlagt wurden, schneller [104]. Eine erhöhte Stromdichte unterstützt diesen Vorgang zusätzlich [104].

Durch den erweiterten Potentialbereich von CV-Messungen konnte eine verbesserte Regeneration erreicht werden [101; 103; 108]. Schon das bloße Halten im OCV führte zu einer verbesserten Regeneration, allerdings ist dieser Zustand wiederum schädlich für den Platinkatalysator und führt zu einer negativen Veränderung der Korngrößenverteilung des Platins [101]. Gould et al. haben verschiedene Regenerationsmethoden getestet und verglichen. Ihr Ansatz ist, das adsorbierte  $\text{SO}_2$  bei niedrigem Potential zu  $\text{S}^0$  zu reduzieren, danach bei hohen Potentialen zu Sulfat  $\text{SO}_4^{2-}$  zu oxidieren und dieses wasserlösliche Anion bei niedrigen Potentialen zu desorbieren und auszuwaschen. Ein Problem ist die schädigende Wirkung von hohen Potentialen auf die Zelle, da hier Platin-Lösung und



Kohlenstoffoxidation auftritt. Das gefundene Kompromiss-Potential von 1,1 V ist systemspezifisch und nicht ohne weiteres auf andere Anwendungen übertragbar. Folgende Methoden wurden getestet:

1. Potentialzyklisierung zwischen 0,09 und 1,1 V mit Stickstoff
2. Konstantes Potential von 1,1 V mit Stickstoff
3. Potentialzyklisierung zwischen 0,09 und 1,1 V mit Luft
4. Konstantes Potential von 1,1 V mit Luft
5. Potentialzyklisierung mit der internen Last und Luft

Die Ergebnisse zeigen, dass nur die Methoden mit Potentiostaten in der Lage sind, den Spannungsabfall in einem befriedigenden Maß zu regenerieren. Das Halten von einem hohen Potential hat nicht den gewünschten Einfluss und die Potentialzyklisierung mit der internen Last und Luft führt nicht zu den benötigten Potentialen. Von den beiden anderen Methoden ist die Verwendung von Stickstoff die erfolgreichste. Hier kann 99 % des Spannungsabfalls in weniger als drei Minuten regeneriert werden. Der Stickstoff wurde in-situ durch den Verbrauch von Sauerstoff aus Luft gewonnen. Trotzdem wird für diese Methode mindestens ein Potentiostat benötigt, weshalb sie für den mobilen Einsatz in einem Fahrzeug ungeeignet ist [103]. Zusätzlich wurde eine fast vollständige Regeneration durch die Aufnahme einer U-I-Kennlinie und anschließend einer erhöhten Feuchte der Kathode erreicht [64]. Es wird angenommen, dass bei der U-I-Kennlinie (0,9 V) das SO<sub>2</sub> zu Sulfat oxidiert und in dieser Form von kondensierendem Wasser ausgewaschen wird [64].

Zuletzt wurden noch Versuche zur Abreinigung von SO<sub>2</sub> aus der Luft vor der BZ mithilfe von verschiedenen Filtern untersucht. Gute Ergebnisse erreichten Uribe et. al., die über 1.000 Stunden keinen negativen Effekt von 500 ppb SO<sub>2</sub> beobachteten [102]. Es handelte sich hierbei um den käuflichen Filter „Donaldson FC Test Filter FCX400027“. Weitere Erfolge wurden sowohl mit einer einfach imprägnierten Aktivkohleschüttung mit Kaliumcarbonat, einer Schüttung doppelt imprägnierter Aktivkohle mit Kaliumcarbonat und einer Schüttung aus Ionentauscher (Polyphenylensulfid) erzielt. Für die Ionentauscherlage wurde die Befeuchtung auf 80 % erhöht, da für dieses Material eine gewisse Feuchtigkeit notwendig ist. Bei allen Versuchen wurde durch eine Verzögerung von mehreren Stunden bis zum Durchbruch einer sehr hohen SO<sub>2</sub>-Konzentration von 10 ppm beobachtet, die Filterwirkung der Materialien für SO<sub>2</sub> ist somit prinzipiell als gut zu betrachten [60].

SO<sub>2</sub> hat einen irreversiblen, negativen Einfluss auf die Kathode von BZ schon bei sehr niedrigen Konzentrationen. Es wird direkt am Platinkatalysator adsorbiert und behindert so die ORR. Es existieren verschiedene mögliche Reaktionen von adsorbiertem SO<sub>2</sub>. Diese Reaktionen und Folgen scheinen dabei für alle Schwefelverbindungen zu gelten. Es existiert ein gewisser Einfluss der Betriebsbedingungen auf das Schädigungs- und Regenerationsverhalten von SO<sub>2</sub>, allerdings ist die komplette Verhinderung der negativen Wirkung nicht möglich. Es wurde auch keine einfache, bzw. im Fahrzeug umsetzbare Regenerationsstrategie gefunden. Dafür konnte gezeigt werden, dass die Filterung von SO<sub>2</sub> aus der Zuluft verhältnismäßig einfach mit verschiedenen Materialien umsetzbar ist.

#### **1.3.4 Kohlenwasserstoffe**

Alle organischen Verbindungen bestehen aus Kohlenwasserstoffen (KW). Es wird zwischen gesättigten KWs mit ausschließlich Einfachbindungen zwischen den C-Atomen, ungesättigten KWs mit Doppelbindungen und aromatischen KWs mit Ringstrukturen und delokalisierten Elektronen unterschieden. KWs sind in diversen technischen Prozessen, wie der organischen Synthese von großer Bedeutung. Alkane, d.h. gesättigte, acyclische Kohlenwasserstoffe, sind der Hauptbestandteil fossiler Energieträger. Für den Umweltschutz und die menschliche Gesundheit besonders relevant sind polyaromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) und flüchtige nicht-Methan Kohlenwasserstoffe (NMVOC - non methane volatile organic compounds).

Methan (CH<sub>4</sub>) ist das einfachste Alkan. Es ist der Hauptbestandteil vieler Brenngase, wie z.B. Erdgas und Biogas. Es hat ein besonders hohes Treibhauspotential und trägt so neben CO<sub>2</sub> wesentlich zur Erderwärmung bei. Für den Menschen ist Methan ungiftig.

Benzol (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) ist der einfachste Vertreter der aromatischen Kohlenwasserstoffe und kann durch seinen niedrigen Siedepunkt auch den NMVOC zugeordnet werden. Hauptemissionsquellen sind die Verbrennung von Benzin in Kraftfahrzeugen, Verdunstungsverluste beim Betankungsvorgang sowie Freisetzungen bei der industriellen Produktion. Aufgrund der Reduzierung der Benzolmischung im Benzin sowie der Einführung wirksamer Gasrückführungssysteme bei Tankanlagen sind die Benzolemissionen stark rückläufig. Gesundheitlich relevant ist die kanzerogene und mutagene Wirkung von Benzol [30].

Die Hauptemittenten von NMVOC sind der Verkehr und Industrieprozesse mit z.B. Verdunstung von Lösemitteln [3]. Die Industrieprozesse sollen dabei für etwa siebenmal mehr Emissionen als der Verkehr verantwortlich sein [3], wobei anzunehmen ist, dass der Anteil des Verkehrs unterschätzt wird. Hier werden die Emissionen über definierte Zyklen mit vorgewärmten Fahrzeugen auf Prüfständen ermittelt, was nachweislich zu falschen Ergebnissen führt ([28] – vgl. Abschnitt 1.3). Tatsächlich sind in verkehrsnahen Gebieten benzinbetriebene Fahrzeuge während des Kaltstarts für einen Großteil der NMVOC-Emissionen verantwortlich [28]. Zusätzlich unterscheidet sich während des Fahrens je nach Geschwindigkeit die Abgaszusammensetzung. Bei niedrigen Geschwindigkeiten werden vor allem kurzkettige Alkane, bei hohen Geschwindigkeiten Aromaten emittiert [28]. Dieselmotoren emittieren im Gegensatz zu Ottomotoren deutlich mehr Alkene, dafür aber weniger Aromaten [28]. Zwischen 1990 und 2005 wurden die NMVOC-Emissionen, im Verkehrssektor insbesondere durch Gasrückführungssysteme bei der Betankung („Gaspendelung“), um etwa 70 % gesenkt [3]. Allerdings sind auch bei dieser Schadstoffgruppe die Emissionen seit 2005 weitgehend unverändert [3].

#### **1.3.4.1 Auswirkungen auf die Brennstoffzelle**

Die Wirkung organischer Verbindungen auf die BZ ist im Vergleich zur Wirkung anorganischer Verbindungen deutlich weniger gut untersucht. Dies liegt wahrscheinlich in der Tatsache begründet, dass organische Verbindungen in der Umgebung in einem mehr oder weniger undefinierten Mix aus zahlreichen Einzelsubstanzen vorliegen. Die Konzentrationen der Einzelstoffe sind dabei sehr niedrig. In Summe können die Kohlenwasserstoffe aber trotzdem auch für BZ relevant sein, da sie von Fahrzeugen mit Verbrennungsmotoren emittiert werden. Gerade in der Nähe von Tankstellen oder auch in Tunneln liegen erhöhte Konzentrationen vor [109-111]. Dennoch stellt die große Zahl der Verbindungen eine Herausforderung dar. Es wurden verschiedene Versuche unternommen, die Wirkung der Stoffe einzuordnen. So stellten El-Deab et. al. auf Grund ihrer Versuche die These auf, dass das Dipolmoment für die Wirkung der Stoffe entscheidend ist [112]. Je größer das Dipolmoment und damit die Ladungstrennung des Moleküls, desto stärker ist die Schädigung der BZ. Dies soll die Oberflächenbedeckung durch die Stoffe beeinflussen. Diese These wurde allerdings von St-Pierre et. al. widerlegt [113]. St-Pierre et. al. ist die einzige Gruppe, die in größerem Umfang den Einfluss organischer Verbindungen auf die BZ untersucht hat. Sie haben Versuche mit 20 verschiedenen Stoffen durchgeführt und konnten dabei zeigen, dass die Adsorptionsenergie der Stoffe mit ihrer Wirkung korreliert ist [113]. Sie stellen die These auf, dass Stoffe mit einer Adsorptionsenergie < -24 kJ/mol eine negative Wirkung auf BZ haben, da sie in Konkurrenz zu O<sub>2</sub> (Adsorptionsenergie -28 bis -106 kJ/mol) stehen. Dieser Zusammenhang ist aber von verschiedenen Faktoren, wie den Betriebsbedingungen, der Oberflächenbedeckung des Platins und weiteren abhängig. Zusätzlich können die Verbindungen an Platin reagieren und Zwischenprodukte mit anderen Adsorptionsenergien bilden [113].

Im Folgenden werden die Erkenntnisse zu den am häufigsten untersuchten organischen Verbindungen dargestellt.

## Aromatische Verbindungen

Mit Toluol wurden in-situ Tests mit 1 bis 50 ppm Toluol für 50 bis 200 Minuten durchgeführt [114–116]. Die Leistungseinbußen waren konzentrationsabhängig und betragen zwischen 1 und 90 % [114–116]. Die Wirkung war reversibel [114; 116], teilweise sogar kurzzeitig über die Ausgangsleistung hinaus [116].

Li et al. haben dabei die Wirkung der Betriebsbedingungen untersucht. Sie konnten eine erhöhte, Toluol-induzierte Degradation bei höherer Toluol-Konzentration, höherer Stromdichte, höherem Druck und höherer Stöchiometrie feststellen [115]. Diesen Einfluss der Betriebsbedingungen führen sie direkt oder indirekt auf eine veränderte Wassermenge in der Zelle zurück. Eine erhöhte Stöchiometrie und ein erhöhter Druck führen zu einer geringeren Wassermenge am Katalysator. Ihrer Ansicht nach schützt ein dünner Wasserfilm den Katalysator durch Bedeckung und Lösung des Schadstoffs [115]. Andererseits konnten sie auch Probleme durch eine erhöhte Wassermenge in der Zelle feststellen [116]. Bei zusätzlichen Kontaktwinkelmessungen wurden hydrophilere Eigenschaften der GDL und CCM aufgrund des Toluols gezeigt, die zu einem erhöhten Massentransportwiderstand zur Folge hatten [116].

Daneben wurde von Li et al. eine schnelle Variation der Stromdichte mit Toluol durchgeführt, die den dynamischen Betrieb in einem Fahrzeug nachbilden sollte. Hierbei konnte eine signifikante, kontinuierliche Abnahme der Spannung über die 25 Stunden Stromvariation beobachtet werden [115].

Bezüglich der Reaktionsmechanismen gehen Li et al. davon aus, dass die Erhöhung des kinetischen Widerstands dominierend ist [116]. Dementsprechend wurde eine Verringerung der ECSA und eine erhöhte H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Produktionsrate in CV-Messungen beobachtet, die eine Toluoladsorption am Katalysator nahe legt [112; 117]. Übereinstimmend konnte gezeigt werden, dass eine erhöhte Platinbeladung die negative Wirkung abschwächt [116].

Darüber hinaus wurde bei hohen Potentialen mehrfach eine Oxidation von adsorbiertem Toluol über mehrere Zwischenprodukte zu CO<sub>2</sub> postuliert [114; 116; 117]. Hierbei scheint Toluol mehrheitlich undissoziiert an Platin zu adsorbieren [118]. Toluol kann in unterschiedlichen Orientierungen wie einem vertikalen  $\sigma$ -Komplex oder einem flachen  $\pi$ -Komplex adsorbieren. Dies ist abhängig von der Konzentration, der Temperatur und der Interaktion der Moleküle [116]. Die darauffolgende Oxidation zu CO<sub>2</sub> hinterlässt freie Platin-Plätze und könnte somit eine Möglichkeit zur Regeneration sein [112; 116; 117].

Zusätzlich zu Toluol wurden von zwei Gruppen in-situ Versuche mit Benzol durchgeführt [65; 81]. Hierbei wurden sogar bei 10 ppb Benzol Leistungsabnahmen bis zu 43 % festgestellt [81]. In beiden Versuchen ist die Leistungsabnahme durch Standardbetrieb mit Reinluft irreversibel. In einem Versuch konnte die BZ durch eine Minute im OCV, also bei sehr hohen Potentialen, regeneriert werden [65]. Bei kombinierten Versuchen mit Benzol und CO oder SO<sub>2</sub> ließen sich in beiden Fällen keine Effekte erkennen, die sich von den summierten Effekten der Einzelstoffe unterschieden [81].

## Aliphatische Verbindungen

Es existieren nur sehr wenige Studien mit aliphatischen Kohlenwasserstoffen. Solís et al. haben z.B. die potentiodynamische Elektrosorption von Ethan an Platin bei unterschiedlichen Temperaturen untersucht [119]. Hierbei fanden sie drei verschiedene Ethan-verwandte, adsorbierte Stoffe in Abhängigkeit des Potentials und der Temperatur. Bei den für die Kathode der BZ relevanten Bedingungen wurde allerdings keine Adsorption festgestellt (Adsorption nur bei < 0,6 V). Sie sehen ihre Ergebnisse als ein generelles Reaktionsschema für kurzkettige Aliphaten [119]. Demnach könnte davon ausgegangen werden, dass diese Verbindungen generell keinen negativen Einfluss auf die Kathode von Fahrzeug-BZ haben. Demgemäß haben St-Pierre et. al. in-situ Tests mit 100 ppm Butan über acht Stunden durchgeführt und dabei nur einen Leistungsabfall von etwa 2 % beobachtet [114]. Genauso konnten Moore et al. und Garzon et. al. bei ihren in-situ Versuchen mit 35 bis 90 ppm Propan

über 1 und 150 Stunden keinen Leistungsabfall feststellen [65; 69]. 20 ppm des Halogenalkans Brommethan erwiesen sich allerdings als irreversibel schädigend für die BZ in den Versuchen von St-Pierre et. al. [120]. Auf der Grundlage dieser Veröffentlichungen lässt sich vermuten, dass nicht substituierte Alkane für die BZ unschädlich sind.

Des Weiteren wurden Versuche mit Propen durchgeführt. In den in-situ Versuchen von St-Pierre et. al. an einer Einzelzelle und einem 36-zelligen Stack führten Konzentrationen zwischen 2 und 100 ppm zu einem starken, aber reversiblen Leistungsabfall [120; 121]. Dieser verstärkte sich bei verringerter Temperatur und erhöhter Stromdichte. Zudem wurde eine unterschiedlich starke Beeinflussung der einzelnen Zellen beobachtet [121]. Garzon et. al. konnten in ihren Versuchen mit 5 bis 25 ppm keinerlei Leistungsabfall feststellen [69]. Die Ursache der unterschiedlichen Ergebnisse ist unklar. Die verwendeten BZ und Betriebsbedingungen sind, soweit bekannt, relativ ähnlich. Die Platinbeladung der Kathode von Garzon et. al. ist zudem nur halb so hoch wie die von St-Pierre et. al.. Eine weitere Veröffentlichung von Mepsted et. al. untersucht den Einfluss von 1,3-Butadien, einem wichtigen Grundstoff der Polymerchemie. Bei 5 bis 20 ppm 1,3-Butadien traten irreversible Leistungsverluste zwischen 5 bis 60 % auf [81].

Zusätzlich zu den Alkanen und Alkenen existieren Versuche mit dem Alkin Ethin. Die Versuche mit relativ hohen Konzentrationen offenbarten alle eine negative Wirkung auf die BZ [23; 120; 122; 123]. Diese war nahezu komplett reversibel [120; 122; 123]. In den Versuchen von St-Pierre et. al. mit 5 bis 100 ppm Ethin konnte gezeigt werden, dass die Konzentration in Abgrenzung zu der verwendeten Menge einen Einfluss zeigte [120]. Je höher die Konzentration bei gleicher Menge, desto stärker war der Leistungsabfall ausgeprägt. Zusätzlich wirkten sich eine niedrigere Temperatur und eine hohe Stromdichte negativ aus. Die Einflüsse der verschiedenen Parameter hatten allerdings keine erkennbar linearen Effekte. Die negative Wirkung auf die Zellspannung war komplett reversibel [120]. In den Versuchen von Reshetenko et. al. mit einer segmentierten Zelle zeigten 300 ppm Ethin einen proportional mit der Stromdichte steigenden, negativen Einfluss [122]. Durch die orts aufgelöste Messung konnte außerdem gezeigt werden, dass vor allem der Eingang der Zelle geschädigt wurde und eine deutlich verringerte Stromdichte aufwies. Der Ausgang der Zelle glich dies mit einer erhöhten Stromdichte aus. Sie sehen in ihren Messungen genau wie Ge et. al. eine Erhöhung der Ladungsdurchtrittswiderstände und vermuten daher, dass die Reaktionen von Ethin an Platin in Konkurrenz zur ORR stehen und einen reversiblen Verlust der ECSA zur Folge haben.

Wie diese Auswertung zeigt, kann keine allgemeine Aussage zur Wirkung von Kohlenwasserstoffen auf die BZ gemacht werden. Nicht substituierte Alkane scheinen keinen Einfluss zu haben, Alkene, Alkine und aromatische Verbindungen hingegen schon. Grundsätzlich ist aber die Wirkung der großen Gruppe der organischen Verbindungen noch wenig untersucht.

### **1.3.5 Zusammenfassung der Wirkungen auf die Brennstoffzelle und Übertragbarkeit**

Für die Literaturrecherche wurden 55 Veröffentlichungen ausgewertet. Eine Auswertung der Betriebsbedingungen bzw. der verwendeten MEAs zeigt eine begrenzte Übertragbarkeit auf Fahrzeuge. Positiv fallen die häufig relativ niedrigen Platinbeladungen der Kathode auf. Die häufigste verwendete Platinbeladung ist 0,2 mg Pt/cm<sup>2</sup>. Auch die Zelltemperaturen, die Dauer der Versuche und die verwendeten Stromdichten bzw. Potentiale bewegen sich häufig in einem auf Fahrzeuge übertragbaren Rahmen. Negativ in Hinblick auf die Übertragbarkeit ist hingegen die Verwendung von MEAs mit sehr kleinen aktiven Flächen (durchschnittlich 36 cm<sup>2</sup> in 57 Einzelversuchen). Es wurde nur eine einzige Veröffentlichung gefunden, die einen mehrzelligen Stack verwendete. Zudem wird sehr häufig eine relative Feuchte von 100 % verwendet. Der Großteil der Versuche ist darüber hinaus bei atmosphärischem Druck durchgeführt worden.

Die folgende Tabelle 2 zeigt die wichtigsten Erkenntnisse aus der Auswertung der Literatur für die ausgewählten Schadstoffe als Übersicht.

**Tabelle 2: Zusammenfassung der wichtigsten Erkenntnisse zur Wirkung der Schadstoffe aus den 55 verwendeten Veröffentlichungen.**

Schadstoff	Einfluss auf die BZ	Wirkungsweise	Einfluss der Betriebsbedingungen	Sonstiges
NO <sub>x</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Stark negativer Einfluss, reversibel durch den Betrieb mit Reinluft [59–63].</li> <li>- Evtl. irreversibler Leistungsabfall nach langer oder wiederholter Exposition [59; 66; 67]</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Adsorption am Katalysator, Konkurrenz zu ORR [67; 70; 72]</li> <li>- Erhöhung des Massentransportwiderstands durch Wirkung an der Katalysator-Ionomer-Grenzfläche [59; 63]</li> <li>- Keine Verschiebung des Reaktionsweges [62; 70]</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Positiver Einfluss von erhöhter relativer Feuchte [69]</li> <li>- Negativer Einfluss von erhöhter Stromdichte [59; 77]</li> <li>- Beschleunigte Regeneration bei erhöhter Stromdichte [59; 77]</li> <li>- Beschleunigte Regeneration bei erhöhter Temperatur [77]</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Negativer Einfluss erhöhter Konzentration bei gleicher Menge [61; 63]</li> <li>- Hauptprodukt der Reduktion an Platin ist NH<sub>4</sub><sup>+</sup> [63; 68; 72; 73]</li> </ul>
NH <sub>3</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Negativer Einfluss ist reversibel [62; 84]</li> <li>- Negativer Einfluss ist irreversibel [60; 83]</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Negative Beeinflussung der Membran als NH<sub>4</sub><sup>+</sup> [84; 86–90]</li> <li>- Keine Verringerung der ECSA [82; 85].</li> <li>- Aber Beeinflussung der ORR [83; 92]</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Beschleunigte Regeneration bei erhöhter Stromdichte [84]</li> <li>- Negativer Einfluss von verringerter Temperatur [82]</li> <li>- Positiver Einfluss von erhöhter relativer Feuchte [82]</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Eintrittsseite ist annähernd irrelevant wegen guter Membrandurchgängigkeit [83; 96]</li> <li>- Oxidation zu NO und NO<sub>2</sub><sup>-</sup> oder NO<sub>3</sub><sup>-</sup> [84; 92]</li> <li>- stabilisierende Coadsorption von NH<sub>4</sub><sup>+</sup> mit (Bi-)Sulfat [92]</li> <li>- Menge in Abgrenzung zur Konzentration entscheidend [62]</li> </ul>
SO <sub>2</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Stark negativer Einfluss, irreversibel durch den Betrieb mit Reinluft [22; 60–63; 86; 98–104] , [66; 67; 105; 106]</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Direkte Adsorption am Katalysator, Belegung von Platinplätzen [22; 59; 61–63; 66; 67; 98; 101; 105]</li> <li>- Adsorption zwei verschiedener Schwefelspezies (irreversibel/reversibel) [63; 101]</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Positiver Einfluss von erhöhter relativer Feuchte [64; 108]</li> <li>- Positiver Einfluss erhöhter Temperatur [81]</li> <li>- Negativer Einfluss verringerter Platinbeladung [81; 106]</li> <li>- verbesserte Regeneration durch erweiterten Potentialbereich (CV-Messungen) [101; 103; 108]</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- alle Schwefelverbindungen zeigen annähernd gleiches Verhalten [64; 106]</li> <li>- Negativer Einfluss erhöhter Konzentration bei gleicher Menge [63; 100; 104; 108]</li> <li>- Gut filterbar mit Aktivkohle oder Ionentauscher [60; 102]</li> </ul>

Schadstoff	Einfluss auf die BZ	Wirkungsweise	Einfluss der Betriebsbedingungen	Sonstiges
Aromaten	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Negativer aber reversibler Einfluss von Toluol [114-116]</li> <li>- Negativer, irreversibler Einfluss von Benzol [65; 81]</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Adsorption von Toluol am Katalysator [112; 117]</li> <li>- Hydrophilisierung der GDL und CCM = erhöhter Massentransportwiderstand durch Toluol [116]</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Negativer Einfluss von höherer Konzentration, höherer Stromdichte, höherem Druck und höherer Stöchiometrie bei Toluol [115]</li> <li>- verbesserte Regeneration durch erhöhtes Potential bei Benzol [65]</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Oxidation von adsorbiertem Toluol über mehrere Zwischenprodukte zu CO<sub>2</sub> [114; 116; 117]</li> </ul>
Alkane	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Kein negativer Einfluss kurzkettiger, unsubstituierter Alkane [65; 69; 114; 119]</li> </ul>			
Alkene	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Negativer aber reversibler Einfluss von Propen [120; 121]</li> <li>- Kein negativer Einfluss von Propen [69]</li> <li>- Negativer, irreversibler Einfluss von 1,3-Butadien [81]</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>- Negativer Einfluss von verringerter Temperatur und erhöhter Stromdichte bei Propen [121]</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- unterschiedlich starke Beeinflussung von Zellen eines Stacks [121]</li> </ul>
Alkine	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Negativer aber reversibler Einfluss von Ethin [23; 120; 122; 123]</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Erhöhung der Ladungsdurchtrittswiderstände, Reaktionen von Ethin an Pt in Konkurrenz zur ORR [23; 122]</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>- Negativer Einfluss erhöhter Konzentration bei gleicher Menge Ethin [120]</li> <li>- Messung mit segmentierter Zelle zeigt stärkere Schädigung des Eingangs der Zelle [122]</li> </ul>

## 2 Versuchsaufbau und Methoden

Da die vorliegende Arbeit die Entwicklung einer implementierbaren Betriebsstrategie zum Ziel hat, musste einerseits die Situation im Fahrzeug möglichst genau abgebildet werden. Andererseits mussten möglichst viele Informationen zu der Relevanz einzelner Schadstoffe sowie der Art und dem Ort ihrer Wirkung gesammelt werden, um mit der Betriebsstrategie spezifisch eingreifen zu können. Die verwendeten Versuchsaufbauten und Methoden wurden daher so gewählt, dass aufeinander aufbauend zunächst grundlegende Versuche bis hin zu möglichst fahrzeugnahen Versuchen durchgeführt werden konnten. Zudem wurden verschiedene in- und ex-situ Messmethoden verwendet, um das beobachtete Verhalten adäquat erklären zu können. Beides wird im Folgenden beschrieben.

### 2.1 Versuchsaufbau der Brennstoffzellenprüfstände

Die Versuche dieser Arbeit wurden an drei verschiedenen Brennstoffzelleprüfständen durchgeführt. Abbildung 3 zeigt die logische Anordnung der Prüfstände sowie ihre Vor- und Nachteile.

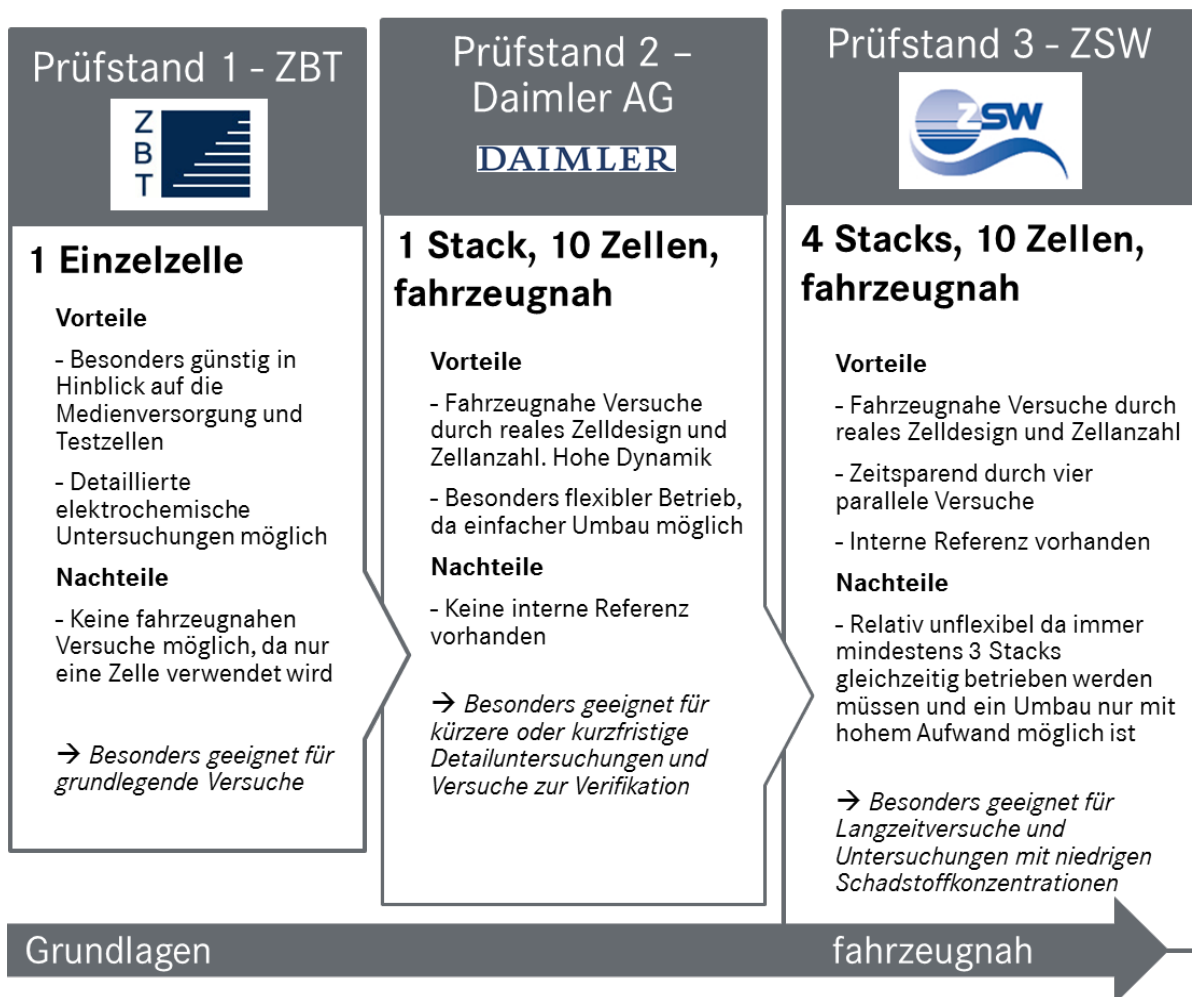


Abbildung 3: In der vorliegenden Arbeit verwendete Brennstoffzellenprüfstände mit Standort, Vorteilen und Nachteilen.

Durch die Wahl der Prüfstände konnten sowohl grundlagenorientierte Versuche mit erweiterten Messmethoden als auch fahrzeugnahe Versuche durchgeführt werden. Im Folgenden wird Prüfstand 2 genauer beschrieben, da er speziell für die vorliegende Arbeit aufgebaut wurde. Es wird vor allem auch auf die Unterschiede zu den anderen Prüfständen eingegangen.

### 2.1.1 Prüfstand 2 – ein zehnzelliger Stack

Der Prüfstand 2 ist ein Subsystemprüfstand, der die Zuluftstrecke im Fahrzeug mit Fokus auf die BZ möglichst gut abbilden soll. Es wird eine zehnzellige BZ in Fahrzeugkonfiguration mit 300 cm<sup>2</sup> aktiver Fläche verwendet. Zehn Zellen sind einerseits sowohl in der Anschaffung als auch im Betrieb verhältnismäßig kostengünstig und bieten andererseits genug Zellen, um eine Übertragbarkeit auf Fahrzeugstacks mit mehreren 100 Zellen zu gewährleisten. Abbildung 4 zeigt ein vereinfachtes Schema des Prüfstands. Detaillierte Fließbilder der Prüfstände finden sich im Anhang unter A.c.1.

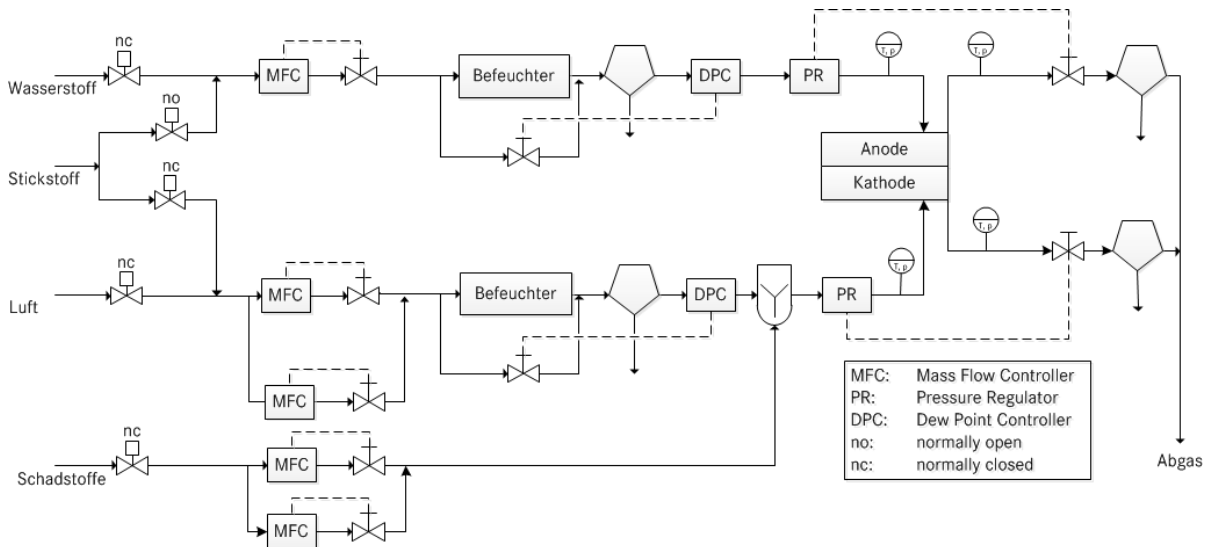


Abbildung 4: Vereinfachtes Fließbild von Prüfstand 2 bei der Daimler AG.

Die Gase werden mithilfe von Massendurchflussreglern aus den Hausleitungen zugeführt. Der Wasserstoff besitzt mindestens die Qualität 5.0. Die Luft wird durch einen Aktivkohlefilter geleitet, um die benötigte Reinheit sicherzustellen. Die Gase werden mittels Hohlfasermembranbefeuchtern befeuchtet. Ähnliche Befeuchter kommen auch im Fahrzeug zum Einsatz, wo feuchtes Abgas die trockene Zuluft befeuchtet. Im Prüfstand werden sie allerdings mit trockenem Gas auf der einen und temperiertem Wasser auf der anderen Seite betrieben. Die Befeuchtung wird durch einen Bypass mit regelbarem Ventil eingestellt. Die darauffolgenden Wasserabscheider und die Beheizung der Leitungen sollen flüssiges Wasser vermeiden. Erst nach den Abscheidern werden die zu testenden Schadgase aus vorgemischten Flaschen eingespeist. Dies unterscheidet sich stark von der Situation im Fahrzeug, ist aber notwendig, um eine möglichst exakte Menge zuführen zu können. Die Schadgase könnten sonst in undefinierten Anteilen im Befeuchter oder im Wasserabscheider zurückgehalten werden. Bei der Einspeisung kommt es zu einer Verdünnung durch den Wasserdampf, die bei der Angabe der Konzentration im Ergebnisteil berücksichtigt wird (Rechnung siehe Anhang A.b.2). Die BZ wird mithilfe eines Temperiergeräts wassergekühlt. Der Strom wird über eine elektronische Last kontrolliert. Das ganze System steht durch nachgeschaltete Druckregler unter Druck. Zusätzlich verfügt der Prüfstand über verschiedene Temperatur-, Druck-, Taupunkt- und Massendurchflusssensoren, die zur Regelung oder zur Überwachung des Systems verwendet werden. Die Spannung der BZ wird mithilfe einer Cell-Voltage-Monitoring (CVM) Einheit gemessen. Dazu sind Kontakte an jeder einzelnen Zelle angebracht.

Die Regelung des Prüfstands erfolgt über eine MSX-Box (ADDI-DATA, Typ 500). Hierbei ist es möglich, alle 10 ms Messdaten abzurufen und Stellglieder zu steuern. Um die Datenmengen zu begrenzen, wird ein Aufzeichnungsintervall von 0,5 s verwendet. Die Programmierung der MSX-Box erfolgt über eine Linux-basierte Workstation. Die Steuerung und die Darstellung der Daten erfolgen über eine eigene Software (C++). Mithilfe der Software kann der Prüfstand automatisiert



über vorher angefertigte Protokolle betrieben werden. Zusätzlich können in einem weiteren Modus alle Parameter händisch verändert werden.

Der Prüfstand wurde so konzipiert, dass er die Zustände im Fahrzeug möglichst genau abbildet. Hierbei wurde besonderes Augenmerk auf die Dynamik gelegt, d.h. die Möglichkeit alle Parameter schnell anzupassen. Gerade bei der Regelung der Feuchte und der Temperatur sind dieser Dynamik aber Grenzen gesetzt. Diese existieren im Fahrzeug auch, sind aber mitunter durch deutlich weniger Sensoren nicht zu vermeiden. In den vorliegenden Versuchen wurde immer ein Kompromiss zwischen hoher Dynamik und definierten Betriebsbedingungen gesucht. Dies war nötig, um den Einfluss der Schadstoffe genau beurteilen zu können und keine Überlagerung mit anderen Effekten, wie einer Unter-/Übersorgung der BZ zu provozieren.

### **2.1.2 Prüfstand 3 – vier zehnzellige Stacks**

Der Aufbau von Prüfstand 3 ähnelt stark Prüfstand 2. Auch hier werden fahrzeugnahe, zehnzellige BZ-Stacks verwendet. Der wesentliche Unterschied besteht darin, dass vier BZ-Stacks parallel in einem System betrieben werden. Alle Stacks teilen sich eine Druckregelung. Testplatz 2 - 4 haben darüber hinaus eine gemeinsame Kühlung. Testplatz 1 hat eine gesonderte Kühlung. Die Befeuchtung wird bei Testplatz 2 - 4 mit sogenannten Sprudelbefeuchtern durchgeführt, bei denen die Luft durch einen Behälter mit Wasser geleitet wird. Testplatz 1 wird hingegen mit einem Verdampfer befeuchtet. Die Schadgasdosierung erfolgt für jeden Testplatz getrennt. Die Steuerung wird mithilfe der Software LabVIEW® realisiert.

Durch die gemeinsame Druckregelung und die gemeinsame Kühlung ist der Prüfstand 3 weniger dynamisch als Prüfstand 2. Auf der anderen Seite können parallel vier Versuche mit dem gleichen Ablauf, aber beispielsweise unterschiedlichen Schadgasen oder Konzentrationen durchgeführt werden. Dabei kann ein Stack ohne Schadgas als direkte Referenz betrieben werden. Dies ist ein Vorteil, der den anderen Prüfständen fehlt. Hier können die Referenzmessungen immer nur zeitlich versetzt stattfinden. Dadurch besteht die Gefahr, dass unvorhersehbare Ereignisse die Ergebnisse verfälschen. Durch diese Tatsache eignet sich der Prüfstand besonders für vergleichende Messungen von verschiedenen Schadgasen und bei niedrigen Konzentrationen, um die Wirkung von der Basisdegradation zu unterscheiden.

### **2.1.3 Prüfstand 1 – eine Einzelzelle**

Prüfstand 1 unterscheidet sich vor allem durch die verwendeten BZ von den anderen beiden Prüfständen. Es handelt sich hierbei um eine einzelne Test-BZ mit kleiner aktiver Fläche ( $< 50 \text{ cm}^2$ ). Der grundsätzliche Aufbau ist davon abgesehen sehr ähnlich. Die Befeuchtung wurde während der ersten Testreihen auch mit einem Sprudelbefeuchter durchgeführt, später wurde auf einen Verdampfer umgerüstet. Die Gaszufuhr wird für die verwendete Test-BZ immer konstant gehalten und nicht, wie bei den anderen Prüfständen, der Stromdichte angepasst. Die Steuerung wird mithilfe der Software LabVIEW® realisiert.

Der Prüfstand kann durch die Verwendung einer einzelnen Zelle mit den vorgegebenen Betriebsbedingungen keine besonders fahrzeugnahen Versuche darstellen. Auf der anderen Seite bietet er die Möglichkeit, sehr kostengünstig viele Versuche zur Auswahl der Gase und Parameter für die anderen Prüfstände durchzuführen. Bei diesem Prüfstand wurde für jeden Versuch eine neue MEA verwendet, was bei den anderen Prüfständen auch aus Kostengründen nicht möglich war. Außerdem ist an Einzelzellen die Durchführung von zusätzlicher Analytik möglich. Hierdurch können an diesem Prüfstand grundlagenorientierte Versuche durchgeführt werden, die ein besseres Verständnis der Mechanismen der Schädigung ermöglichen.

### 2.1.4 Verwendete Brennstoffzellen und Betriebsparameter

Es wurden verschiedene Brennstoffzellentypen für die vorliegende Arbeit verwendet. Grundsätzlich kann zwischen den Testzellen für Prüfstand 1 und den Fahrzeugzellen für die Prüfstände 2 und 3 unterschieden werden. Die Test-BZ für Prüfstand 1 ist so konzipiert, dass sie einen bestimmten Ausschnitt einer mittleren Fahrzeugzelle darstellt. Je nach den Betriebsbedingungen kann dabei der Eingang, die Mitte oder der Ausgang der Zelle abgebildet werden. Durch die kleine aktive Fläche von 45,15 cm<sup>2</sup> kommt es kaum zu Gradienten. Bei den BZ der anderen beiden Prüfstände handelt es sich um reale Fahrzeugzellen mit 300 cm<sup>2</sup> aktiver Fläche. Für die Arbeit wurden zwei verschiedene Zelltypen verwendet: eine gut bekannte, aber etwas ältere Konfiguration und eine sehr neue. Tabelle 3 listet die wichtigsten Parameter der Zelltypen auf und zeigt Unterschiede der Test-BZ für Prüfstand 1 auf.

**Tabelle 3: Beschreibung der verwendete Brennstoffzellentypen mit Unterschieden.**

Parameter	Typ 1	Typ 2	Unterschiede Prüfstand 1
Kathodenbeladung	0,4 mg pro cm <sup>2</sup> Pt/C	0,25 mg pro cm <sup>2</sup> Pt/C	-
Anodenbeladung	0,1 mg pro cm <sup>2</sup> Pt/C + RuO <sub>2</sub>	0,1 mg pro cm <sup>2</sup> Pt/C	Bei Typ 2: 0,05 mg pro cm <sup>2</sup> Pt/C
Membran	Polytetrafluorethylen-basiertes Material mit Perfluorsulfonsäure, 18 µm Dicke	Polytetrafluorethylen-basiertes Material mit Perfluorsulfonsäure, 15 µm Dicke	-
Bipolarplatten	Graphit, gerade Kanäle	Metall, Serpentinakanäle	Beide Typen mit Graphit und Serpentinakanälen

Bei den Prüfständen 2 und 3 werden die Betriebsparameter in Abhängigkeit der Stromdichte eingestellt. Tabelle 4 zeigt die Stützpunkte der Stromdichte mit den dazugehörigen Standard-Betriebsbedingungen.

**Tabelle 4: Standard-Betriebsbedingungen für die Prüfstände 2 und 3 in Abhängigkeit von der Stromdichte.**

Parameter	Einheit	Standard-Betriebsbedingungen									
		OCV	3	18	30	60	150	210	300	360	450
Strom	A										
Stromdichte	A/cm <sup>2</sup>	0,00	0,01	0,06	0,10	0,20	0,50	0,70	1,00	1,20	1,50
<b>Wasserstoff</b>											
Stöchiometrie	-		15,00	3,40	2,60	1,90	1,65	1,65	1,65	1,65	1,65
Druck	bar <sub>a</sub>	1,2	1,24	1,27	1,30	1,45	1,77	2,05	2,45	2,70	2,90
Relative Feuchte	%	66	66	79	84	94	95	93	95	91	92
<b>Luft</b>											
Stöchiometrie	-		16,00	3,60	2,70	1,90	1,65	1,65	1,65	1,65	1,65
Druck	bar <sub>a</sub>	1,08	1,08	1,10	1,12	1,17	1,47	1,74	2,10	2,35	2,50
Relative Feuchte	%	63	63	66	68	74	83	83	78	75	70
<b>Kühlung</b>											
Temperatur des Stacks	°C	68	68	68	68	68	68	68	68	68	68
Temperaturdifferenz Einlass - Auslass	°C	0,0	0,3	1,5	2,5	7,0	11,0	12,0	13,0	13,0	13,0

## 2.2 Messmethoden – In-situ

An den Einzelzellen an Prüfstand 1 wurden in-situ zusätzliche, elektrochemische Messmethoden durchgeführt, um erweiterte Informationen zu der Wirkung der Schadstoffe zu erhalten. Die Messmethoden und der Versuchsaufbau werden im Folgenden kurz erläutert.

### 2.2.1 Cyclovoltammetrie (CV)

Bei der Cyclovoltammetrie handelt es sich um ein elektrochemisches Messverfahren, mit dem Elektrodenprozesse untersucht werden können. Das Potential wird hierbei als zeitliche Dreiecksrampe angelegt und der Strom als eine Funktion der Spannung betrachtet [11]. Dies geschieht meist zyklisch in einem bestimmten Potentialbereich mit einem bestimmten Spannungsvorschub (Scanrate), z.B. 100 mV/s. Praktisch geschieht dies über eine Drei-Elektroden-Anordnung, bei der die Arbeitselektrode die zu betrachtende Elektrode mit aufgeprägtem Potential darstellt. Die Gegenelektrode spendet den Strom und die Referenzelektrode wird zur Potentialkontrolle verwendet. Das Ergebnis der Messung ist ein Voltammogramm, mit verschiedenen charakteristischen Abschnitten, wie Abbildung 5 zeigt.

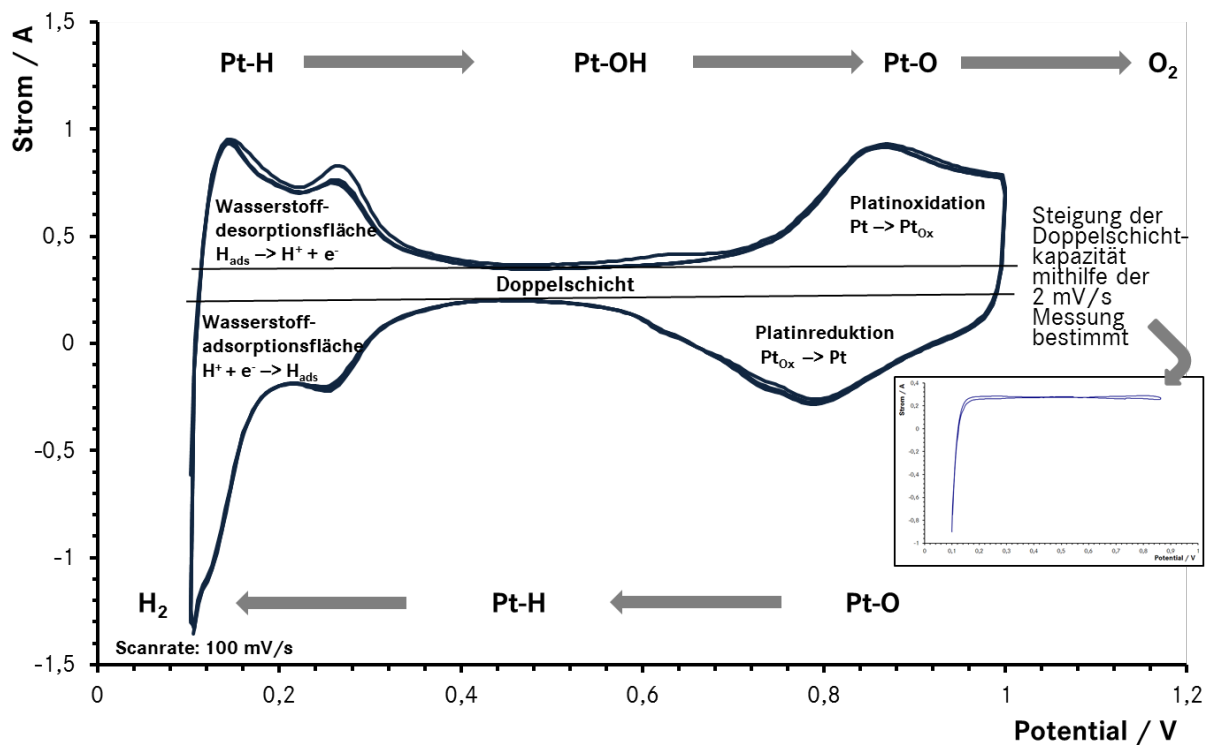


Abbildung 5: Typisches Brennstoffzellen-Voltammogramm mit charakteristischen Abschnitten und den ablaufenden Reaktionen (eigene Messung, angelehnt an [11]).

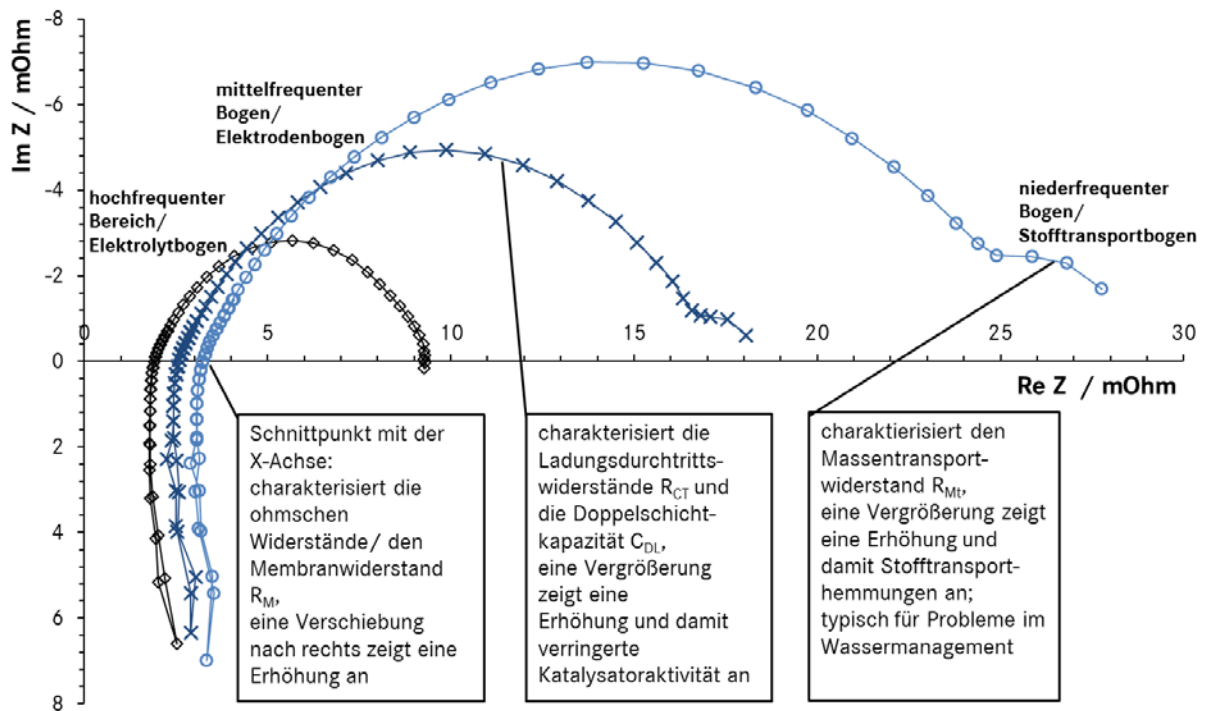
Der Scan in positiver Richtung zeigt die Oxidationsreaktionen, der Scan in negativer Richtung die Reduktionsreaktionen. Im Falle der BZ sind dies der Auf- und Abbau der verschiedenen Deckschichten, wie Abbildung 5 zeigt. Durch die Integration der Flächen der verschiedenen Abschnitte kann die Ladungsmenge des adsorbierten Wasserstoffs bestimmt werden. Hierzu wird meist die Fläche des Wasserstoffdesorptionspeaks abzüglich der Doppelschichtkapazität (Spannungsabnahmen durch gehemmten Ladungstransfer) herangezogen. Diese Fläche ist proportional zur elektrochemisch aktiven Oberfläche (ECSA) der Elektrode, die so berechnet werden kann [124]. Darüber hinaus können durch das Vorhandensein zusätzlicher Peaks Rückschlüsse auf weitere elektroaktive Spezies gezogen werden, was in Bezug auf Schadgase besonders interessant ist. Die CV-Messungen sind abhängig von der Temperatur und der Scangeschwindigkeit, weshalb die Bedingungen bei vergleichenden Messungen konstant gehalten werden müssen.

Die Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurden vollbefeuchtet mit Stickstoff auf der Kathode (Arbeitselektrode) und Wasserstoff auf der Anode durchgeführt. Hierzu wurde ein Potentiostat der Zahner® GmbH verwendet. Der Potentialbereich betrug 0,1 V - 1 V oder 0,856 V vs. SHE und die Scangeschwindigkeiten 2 und 100 mV/s. Die Messungen sollten das Vorhandensein zusätzlicher Peaks durch eventuelle Rückstände der Schadstoffe auf dem Katalysator zeigen. Zudem sollte die relative Veränderung der ECSA und die Durchgängigkeit der Membran für Wasserstoff betrachtet werden. Die H<sub>2</sub>-Permeation durch die Membran (H<sub>2</sub>-Crossover) kann in der 2 mV-CV-Messung abgelesen werden, indem der Mittelwert des Stroms bei jeweils 450 mV betrachtet wird [125]. Eine Zunahme des Stroms zeigt eine Erhöhung der Permeation. Eine Erhöhung um 10 % ist als eine deutliche Verschlechterung anzusehen.

### 2.2.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie ist eine Methode zur Messung der Impedanz, des Wechselstromwiderstandes. Durch die Aufprägung eines Wechselstroms mit kleiner Amplitude und der Messung der Systemantwort können der Real- und der Imaginäranteil der komplexen Impedanz  $\underline{Z}$  bestimmt werden [126]. Diese Bestimmung lässt Aussagen über die ohmschen Widerstände (z.B. der Widerstand der Membran) und Blindwiderstände, d.h. Induktivitäten und Kapazitäten (z.B. Elektrodenreaktionen) der Zelle zu [11]. Diese bestimmen das Verhältnis der Amplituden des Wechselstroms und der Wechselspannung (= Vektorlänge / Impedanzbetrag  $|Z|$ ) und die Phasenverschiebung der beiden (= Winkel  $\phi$ ) [126]. Der Impedanzbetrag ist frequenzabhängig, durch die Verwendung eines großen Frequenzbereichs von einigen mHz bis kHz können so die verschiedenen Reaktionen in der Zelle genauer aufgeschlüsselt und zugeordnet werden [11].

Für in-situ-Messungen an BZ kann die Methode mit verschiedenen Auswertungen genutzt werden. Im einfachsten Fall kann eine Änderung des Membranwiderstandes bestimmt werden. Bei unverändertem Versuchsaufbau wird davon ausgegangen, dass die ohmschen Widerstände des Systems, wie z.B. die Widerstände der Kabel, konstant sind. Nur der Membranwiderstand ändert sich im Falle einer Schädigung des Bauteils. Eine Möglichkeit der Auswertung ist die Darstellung im Nyquist-Diagramm. Der Realteil der Impedanz wird hierbei auf der X-Achse, der Imaginäranteil auf der Y-Achse aufgetragen (siehe Abbildung 6). Bei BZ ergeben sich hierdurch drei charakteristische Bereiche in Abhängigkeit von der Anregungsfrequenz. Der hochfrequente Bereich spiegelt die ohmschen Widerstände wieder. Der mittelfrequente Bereich zeigt die Ladungsdurchtrittswiderstände. Der niederfrequente Bereich zeigt den Massentransportwiderstand. Eine Vergrößerung der jeweiligen Bögen deutet auf eine Erhöhung der Widerstände hin. Abbildung 6 zeigt ein Nyquist-Diagramm mit drei Messungen und einer Erklärung der verschiedenen Abschnitte.



**Abbildung 6: Typisches Nyquist-Diagramm mit drei Brennstoffzellen-Messungen mit sukzessiver Schädigung der MEA. Erklärung der verschiedenen Bereiche und Interpretationsmöglichkeiten.**

Zusätzlich zu der Auswertung der EIS-Messungen mit dem Nyquist-Diagramm können noch Ersatzschaltbilder erstellt und angepasst werden. Hierbei werden die verschiedenen Bauteile, bzw. Reaktionen der Zelle als elektrotechnische Bauteile, wie Widerstände, Kondensatoren, etc. dargestellt und an die Messdaten angepasst. Dieser Ansatz lässt noch deutlich detailliertere Aussagen über die Art und Ursache der Beeinflussung der Zelle zu. Andererseits ist die Methode aufwändig und fehleranfällig.

EIS-Messungen werden in Hinblick auf BZ dazu verwendet, den Zustand der Zelle einzuschätzen. Der Einsatz von EIS-Messungen im Rahmen dieser Arbeit sollte Aufschluss über den Ort der Schädigung der Zelle durch die Schadstoffe geben.

### 2.2.3 Stromverteilung - segmentierte Messplatte

Bei Fahrzeugbrennstoffzellen mit relativ großen aktiven Flächen von etwa  $300 \text{ cm}^2$  kommt es zwangsläufig zu Inhomogenitäten über die Zellfläche. Dies ist einer ungleichen Verteilung der Temperatur, des Wassers und der Gase geschuldet. Schadstoffe können diese Inhomogenitäten verstärken [122]. Aus diesem Grund wurden im Rahmen dieser Arbeit ortsaufgelöste Messungen der Stromdichte mit einer Messplatte des Typs „current scan lin“ der Firma S++ durchgeführt. Es handelt sich hierbei um eine maßgefertigte Stromabnehmerplatte für eine interne Labor-BZ. Die Messplatte verfügt über  $15 \times 44 = 660$  Messfelder auf einer Fläche von  $10,7 \text{ cm} \times 30,9 \text{ cm} = 330,63 \text{ cm}^2$ . Sie wurde zwischen der kathodenseitigen Stromabnehmerplatte und der Endplatte in einen zehnzelligen Stack eingebaut, um mithilfe von acht verschalteten Spulen pro Messfeld den Strom zu messen. Hierdurch wurde eine sehr fein aufgelöste 2D-Ansicht der Stromverteilung in der Zelle generiert, was genauere Kenntnis über den Ort der Schädigung durch die Schadstoffe und Unterschiede zwischen verschiedenen Schadstoffen aufzeigen sollte.

Für die Versuche mit der segmentierten Messplatte wurden Fahrzeug-MEAs mit folgender Konfiguration verwendet: sie verfügten über eine aktive Fläche von  $300 \text{ cm}^2$ , eine Anodenbeladung von  $0,1 \text{ mg Pt/cm}^2$  und eine Kathodenbeladung von  $0,4 \text{ mg Pt/cm}^2$ . Bei der Membran handelte es sich um ein Polytetrafluorethylen-basiertes Material mit Perfluorsulfonsäure und einer Dicke von  $30 \text{ }\mu\text{m}$ .

## **2.3 Messmethoden – Ex-situ**

Zusätzlich zu den Brennstoffzellenversuchen an den Prüfständen wurden verschiedene weitere Messmethoden eingesetzt, um den Zustand der MEAs nach den in-situ Versuchen zu untersuchen. Hierdurch sollten vor allem irreversible Veränderungen der unterschiedlichen Kompartimente der BZ untersucht werden, um wie bei den in-situ Zusatzuntersuchungen mehr Informationen zu den Mechanismen der Schädigung zu gewinnen. Die Methoden werden im Folgenden beschrieben.

### **2.3.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM)**

(aus [127])

Bei der Rasterelektronenmikroskopie wird ein Elektronenstrahl im Vakuum über eine Probe geleitet und erzeugt so Wechselwirkungen mit den Atomen der Probe. Der Elektronenstrahl wird in einer Feldemissionskathode erzeugt, gebündelt und durch das Anlegen einer Beschleunigungsspannung (200 V – 50 kV) zur Anode hin beschleunigt. Ablenkspulen führen den Strahl kontrolliert über die Probe. Hierbei werden Sekundärelektronen und charakteristische Röntgenstrahlung durch die Probe emittiert. Zusätzlich werden Elektronen des Strahls in Abhängigkeit der Ordnungszahl des getroffenen Elements zurückgestreut. Die Sekundärelektronen erlauben eine Aufnahme der Topographie der Probe mit einer großen Tiefenschärfe. Es wird die Menge der emittierten Sekundärelektronen durch einen Detektor (SE-Detektor) über eine Spannung in ein Bild umgewandelt. Es werden Vergrößerungen zwischen 10- und 100.000-fach erreicht. Die charakteristische Röntgenstrahlung kann mittels eines weiteren Detektors nach dem EDX-Verfahren (energy dispersive X-ray spectroscopy) analysiert werden, um quantitative Informationen über die Zusammensetzung der Probe zu bekommen. Die Energie der Röntgenstrahlung ist charakteristisch für die getroffenen Elemente, die Signalintensität lässt Rückschlüsse auf die Menge der Elemente in der Probenoberfläche zu. Das Ergebnis ist letztlich ein EDX-Spektrum, mit dem über Peaklage und -Höhe die Zusammensetzung der Probe bestimmt werden kann. Die zurückgestrahlten Elektronen können mithilfe eines RBS-Detektors (Rutherford Backscattering Spectrometry) zu einem Bild mit Elementkontrast zusammen gefügt werden. Hierbei erscheinen die Bildareale umso heller je höher die Ordnungszahl des gezeigten Elements ist.

REM-Analysen erfordern in der Regel eine intensive Probenvorbereitung. Flüchtige Bestandteile der Probe müssen z.B. durch einfrieren fixiert werden, um sie im Vakuum zu erhalten. Nichtleitende Proben müssen z.B. mit Gold bedampft werden, um sie mit dem Elektronenstrahl vermessen zu können.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die REM-Analysen eingesetzt, um weitergehende Informationen zum post-mortem Zustand der MEAs zu erhalten. Hierbei wurden Querschnitte der gesamten MEA, sowie Aufsichten auf GDL und Katalysatorlage mithilfe von SE-, RBS- und EDX-Detektoren untersucht. Es wurden Beschleunigungsspannungen zwischen 4 und 10 kV verwendet und dabei Auflösungen zwischen 250 – 10.000 x erhalten. Die Proben wurden vorher mit flüssigem Stickstoff gefroren, gebrochen und die GDL beidseitig abgelöst.

### **2.3.2 Kontaktwinkelmessungen**

Der Kontaktwinkel, der sich an einer Dreiphasengrenze zwischen einem Wassertropfen auf einer festen Oberfläche in Luft ausbildet, ist ein Maß für die Benetzbarkeit, bzw. Hydrophobizität der Fläche [124]. Der Kontaktwinkel wird in der einfachsten Betrachtung von der Grenzflächenspannung fest-flüssig, der Oberflächenspannung, der Flüssigkeit und der Oberflächenspannung des Feststoffs bestimmt [124]. In der Realität spielen noch die Rauigkeit und eventuelle Luftkavitäten bei heterogener Benetzung der Oberfläche eine Rolle [124]. Hydrophobe Oberflächen weisen Kontaktwinkel  $> 90^\circ$  auf, bei denen der Abschluss des Wassertropfens also mindestens senkrecht auf der Oberfläche steht. Die Messung wird meist automatisiert

durchgeführt. Der Tropfen wird vergrößert fotografiert und die Kontur von einer Software angepasst, um den Kontaktwinkel zu berechnen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Kontaktwinkelmessungen eingesetzt, um in post-mortem Analysen eine Veränderung der GDL durch die Schadstoffe zu untersuchen. Die GDL wird mit PTFE hydrophobisiert, bei einem Verlust des PTFEs kommt es zu Problemen mit dem Wassermanagement und einer Erhöhung der Diffusionswiderstände der Zelle.

### **2.3.3 Massentransportwiderstandsmessungen (Mass Transport Resistance - MAT)**

Der so genannte MAT-Tester ist eine Vorrichtung, um den Massentransportwiderstand lokal zu bestimmen und damit Aussagen über den Zustand der GDL, MPL (Micro-porous Layer) und des Katalysators zu treffen. Bei hohen Stromdichten ist der Sauerstofffluss vom Kanal zum Katalysator der limitierende Faktor für den Betrieb einer BZ (abknickender Bereich der U-I-Kennlinie). Die Sauerstoffdiffusion verläuft in Abhängigkeit von der Porengröße der Gasdiffusionsmedien über die molekulare Diffusion (große Poren: 10 - 100  $\mu\text{m}$ , GDL) oder die Knudsen Diffusion (kleine Poren; 0,01 - 0,1  $\mu\text{m}$ , katalysatornah) [128]. Durch die Messung kann der Massentransportwiderstand  $R_{\text{Mt}}$  bestimmt werden (Gleichungen siehe Anhang A.b.1). Dieser ist ein wichtiger Faktor für die Leistung der BZ. Der Massentransportwiderstand verfügt über einen druckabhängigen und einen druckunabhängigen Anteil. Hierdurch kann zudem eine Aussage über die beeinflusste Lage der MEA gemacht werden, da nur die molekulare Diffusion, aber nicht die Knudsen Diffusion druckabhängig ist [129; 130]. Bei der Messung selbst werden die MEAs in die Vorrichtung eingespannt und ringförmig mit Stickstoff gespült. Der Stickstoff wird mit hohem Druck aufgebracht und dient dabei als Dichtung (Guard Ring) für die Reaktionsgase, die in der Mitte eingebracht werden. Der Stickstoffeingangsdruck folgt dem Wasserstoffeingangsdruck mit einer Differenz von +0,05 bar, sodass der Wasserstoff kreisförmig eingeschlossen wird und die MEA lokal auf einer Fläche von 3,14  $\text{cm}^2$  betrieben werden kann.

Die gesamte Messung dauert 20 Stunden, wobei diverse Einzelmessungen von etwa 5 Minuten durchgeführt werden. Hierdurch ergibt sich ein vollfaktorierter Versuchsplan, bei dem Temperatur, Druck, Sauerstoffkonzentration und die Stromdichte in jeder möglichen Kombination variiert werden, da der Massentransportwiderstand direkt von diesen Faktoren abhängig ist. Jede MEA wird bei den zwei Temperaturen von 80 und 68  $^{\circ}\text{C}$  betrieben. Bei jeder Temperatur wird der Druck schrittweise von 2 bar über 1,8; 1,5 und 1 zu 0,5 bar verringert. Bei jeder Druckstufe wird wiederum die Sauerstoffkonzentration in sieben Schritten von 22 auf 15 %  $\text{O}_2$  reduziert. Bei jeder Sauerstoffkonzentration wird eine Messung bei jeweils 200, 150 und 100 mV durchgeführt. Zwischendurch wird die MEA in regelmäßigen Abständen konditioniert und eine verkürzte U-I-Kennlinie aufgezeichnet. Diese dient der Überprüfung des Zustands der MEA. Eine detaillierte Beschreibung der Methode findet sich in [130-132].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden jeweils 8,5 x 8,5 cm Stücke vom Eingang, der Mitte und vom Ausgang der MEAs entnommen. Diese wurden untersucht, um Aussagen über den Zustand der GDL, MPL und des Katalysators nach Kontakt mit Luftschadstoffen zu erhalten. Hierdurch sollten genauere Informationen über den Ort der Schädigung gesammelt werden. Es wurden die relativen Änderungen und nicht die Absolutwerte betrachtet.

## **2.4 Mobile Luftschadstoffmessungen**

Im Rahmen des vom BMWi geförderten Projekts „ALASKA - Auswertung von Luftschadstoffszenerarien zur Auslegung von Schadgasfiltern und Kathodenregenerationszyklen für Automotiv-Brennstoffzellen“ (FKZ: 3ET6036A) wurden Messfahrten zur Bestimmung der Luftschadstoffkonzentrationen im Straßenverkehr von der Forschungszentrum Jülich GmbH unternommen. Das Institut für Energie und Klimaforschung - Troposphäre (IEK-8) verfügt über das

so genannte MOBILAB, ein mobiles Messlabor in einem Sprinter. Hiermit ist es möglich, sehr exakt und vor allem zeitlich hochaufgelöst die Konzentrationen verschiedener Schadstoffe während der Fahrt zu bestimmen. Die Tabelle 5 listet die zu bestimmenden Parameter und die verwendeten Messgeräte auf.

**Tabelle 5: Verwendete Messgeräte, bzw. Methoden im Mobilab der FZ Jülich GmbH im Rahmen des ö.g. Projekts ALASKA.**

<b>Bestimmter Parameter</b>	<b>Messgerät</b>
Position	Wintec WBT202
Temperatur und Feuchte	Vaisala HMT330
Windrichtung und -Geschwindigkeit	Vaisala WMT 50
NO, NO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub>	CLD 770 (Chemilumineszenz)
CO	UV-Resonanz-Fluoreszenz
CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>	Cavity-ringdown Spectrometer
NH <sub>3</sub>	Los Gatos off-axis ICOS
Gesamtkohlenwasserstoffe	ABB-MicroFID100
SO <sub>2</sub>	Thermo SCIENTIFIC Modell 43i-TLE

Die Bestimmung der tatsächlich für BZ-Fahrzeuge relevanten Konzentrationen ist notwendig, da diese nicht genau bekannt sind. Obwohl in Deutschland flächendeckend Messstationen zur Aufzeichnung verschiedener Schadstoffe betrieben werden, ist anzunehmen, dass diese Werte nur geringe Relevanz für Fahrzeuge im Straßenverkehr haben. Die Messstationen sind häufig relativ weit von Straßen entfernt aufgebaut, in jedem Fall bewegen sie sich nicht zwischen anderen Fahrzeugen auf der Straße. Die Notwendigkeit wird deutlich, wenn der Durchschnittswert für NO verkehrsnah von 40 ppb aus Tabelle 1 mit Emissionen von Fahrzeugen von bis zu mehreren 100 ppm verglichen wird [28]. Hier ist erkennbar, dass die relevanten Konzentrationen für BZ-Fahrzeuge zwischen diesen Werten liegen müssen. Zusätzlich ist auch die hohe zeitliche Auflösung zur Messung von Konzentrationsspitzen von Interesse, um die Wirkung auf die BZ möglichst realistisch testen zu können. Die Schadstoffbelastung setzt sich z.B. in Städten aus drei verschiedenen Teilen zusammen – dem ländlichen Hintergrundniveau, dem städtischen Hintergrund und den darüber gelagerten Konzentrationsspitzen. Messstationen zeichnen allerdings in der Regel nur Halbstunden-Messwerte auf. Des Weiteren werden einige, für die BZ relevante Schadstoffe nicht standardmäßig erfasst, sodass die Datengrundlage nicht befriedigend ist. Hierzu zählen vor allem NO und NH<sub>3</sub>.



### 3 Ergebnisse der Voruntersuchungen

Die durchgeführten Voruntersuchungen hatten das Ziel, die Erkenntnisse aus der Literatur zur Wirkung verschiedener Schadstoffe zu prüfen. Es wurde die Übertragbarkeit der Erkenntnisse auf Fahrzeug-BZ mit einer größeren aktiven Fläche, mehreren Zellen und realitätsnahen Betriebsbedingungen überprüft. Zudem wurde die Langzeitdegradation > 1.000 Betriebsstunden für verschiedene Schadstoffe untersucht. Die relevanten Schadstoffe für die realistischen Untersuchungen und die Entwicklung der Betriebsstrategie wurden auf Grundlage dieser Untersuchungen ausgewählt. Die Zusatzuntersuchungen zur Art und dem Ort der Schadwirkung ermöglichen ein tieferes Verständnis der Wirkmechanismen gerade in Hinblick auf Gegenmaßnahmen durch die Betriebsstrategie.

#### 3.1 Ergebnisse des Schadgasscreenings an Einzelzellen

(nach: [133])

Bei dem sogenannten Schadgasscreening handelt es sich um Voruntersuchungen, um die aus der Literatur bekannten Auswirkungen unter fahrzeugnäheren Bedingungen und auf eigenen MEAs zu überprüfen. Hierbei sollten die relevanten Schadstoffe, Schadstoffkonzentrationen und Betriebsbereiche vorselektiert werden. Dazu wurde eine vollfaktorielle Versuchsmatrix entwickelt, die den Einfluss der Schadstoffkonzentration, der Temperatur und des Potentials zeigen sollte. Die Versuche wurden am Prüfstand 1 mit Einzelzellen mit einer aktiven Fläche von 45,15 cm<sup>2</sup> durchgeführt. Die Versuche wurden für die Schadstoffe NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, Ethan und Toluol durchgeführt. Für jeden Schadstoff wurde eine Matrix mit 3x3x3 = 27 Versuche mit einer Dauer von etwa 6 Tagen durchgeführt. Während der Matrix wurde mit der niedrigsten Schadstoffkonzentration begonnen und bei dieser Konzentration mit der höchsten Temperatur und dem höchsten Potential der erste Versuch durchgeführt. Der zweite Versuch wurde mit der gleichen Konzentration und der gleichen Temperatur aber einem niedrigeren Potential durchgeführt. So wurden nacheinander alle Parameter gegeneinander variiert, wie Abbildung 7 zeigt.

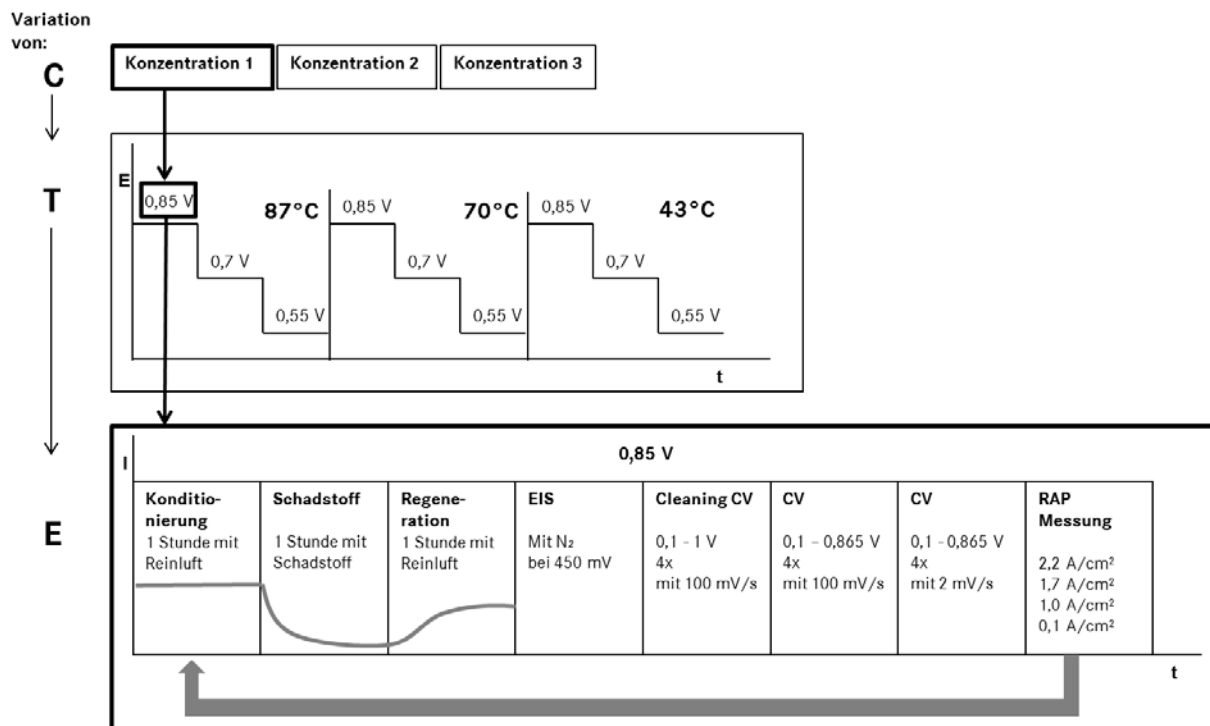


Abbildung 7: Ablaufschema je Schadstoff des vollfaktoriellen Versuchsplans des Schadgasscreenings an Prüfstand 1 (aus [133]).

Für jedes Schadgas wurde eine neue MEA verwendet. Jeder der 27 Versuche pro Schadgas wurde nach folgendem Schema durchgeführt.

- (Bei erstmaligem Einbau:
  - Konditionierung: 12 Stunden bei 1 A/cm<sup>2</sup> und 60 °C Zelltemperatur
  - Aufzeichnung einer U-I-Kennlinie an ausgewählten Strompunkten zwischen 0 A/cm<sup>2</sup> und 2,5 A/cm<sup>2</sup>, ebenfalls bei Zelltemperatur von 60 °C)
- 1 Stunde Konditionierung bei konstanter Spannung
- 1 Stunde Betrieb mit Schadgas
- 1 Stunde Regenerierung ohne Schadgas
- elektrochemische Messungen:
  - EIS unter N<sub>2</sub> / H<sub>2</sub> bei 4,5 V zur Bestimmung des Membranwiderstands
  - Cleaning-CV zur Untersuchung der Regeneration unter hohen Spannungen bis 1 V
  - CV-Messungen bis 0,865 V bei 100 mV/s und bei 2 mV/s, um den Zustand des Katalysators und die H<sub>2</sub>-Permeation zu bestimmen
  - Aufnahme RAP-Messungen (Rapid Assessment Points = verkürzte U-I-Kennlinie) bei 2,2 A/cm<sup>2</sup>, 1,7 A/cm<sup>2</sup>, 1 A/cm<sup>2</sup> und 0,1 A/cm<sup>2</sup> - nach einer halbstündigen Konditionierung für je 15 Minuten, um die Regeneration nach den erweiterten Maßnahmen zu untersuchen

Es wurden die Temperaturen 43 °C / 70 °C / 87 °C und die Potentiale 0,85 V / 0,7 V / 0,55 V verwendet, die sich an den Bedingungen im Fahrzeug orientieren. Die Konzentrationen reichten von 100 ppb bis 15 ppm. Die grundsätzlichen Betriebsbedingungen waren wie folgt.

- MEAs vom Typ 1, d.h. 0,4 mg pro cm<sup>2</sup> Pt/C auf der Kathode, siehe Tabelle 3
- überstöchiometrisch und bei 100 % Befeuchtung auf Anode und Kathode
- Befeuchtung mit Sprudelbefeuchtern
- Volumenströme konstant:
  - Anode 2 l/Min
  - Kathode 12 l/Min
- Druck:
  - Anode 2,7 bar<sub>a</sub>
  - Kathode 2,5 bar<sub>a</sub>
- Spannungsgeführter Betrieb

Zusätzlich zu der vollfaktoriellen Versuchsmatrix wurden Langzeitmessungen mit niedrigeren Konzentrationen durchgeführt. Diese wurden über 100 bis 200 Stunden bei den mittleren Betriebsbedingungen der Versuchsmatrix durchgeführt, d.h. 70 °C und potentiostatisch bei 0,7 V. Für die Versuche wurde für jedes Schadgas eine neue MEA vom Typ 1 verwendet. Die durchschnittliche Versuchsdauer pro MEA betrug 150 Stunden. In dieser Zeit wurden folgende Mengen Schadstoff in mg/cm<sup>2</sup> aktiver Oberfläche verwendet:

SO<sub>2</sub>: 1,99  
NO: 4,74  
NO<sub>2</sub>: 7,61  
NH<sub>3</sub>: 1,89  
Ethan: 2,24  
Toluol: 2,37

### 3.1.1 Referenzmessungen ohne Schadstoff

Es wurden zwei Referenzmessungen ohne Schadstoff durchgeführt, um die Basisdegradation beurteilen zu können. Dadurch, dass die Variation „Konzentration“ entfällt, handelt es sich um sechs identische Messungen, die zum Vergleich herangezogen werden können.

Durch die unterschiedlichen Potentiale können die resultierenden Ströme am besten prozentual miteinander verglichen werden. Die Basisdegradation weist eine Potentialabhängigkeit auf. Während die Messungen bei 0,55 und 0,7 V durchschnittliche Stromabfälle von < 1 % aufweisen, zeigen die Messungen bei 0,85 V durchschnittlich 9,3 % Stromabfall nach einer Stunde. Der Grund dafür ist einerseits der vergleichsweise niedrige resultierende Strom, durch den auch kleine Reduktionen prozentual stark ins Gewicht fallen. Vor allem kommt es bei diesem Potential aber zu einer verstärkten Platinoxidation, was zu einer erhöhten Leistungsreduktion führt (vgl. Abschnitt 1.2.1). Diese Reduktion ist allerdings fast gänzlich reversibel.

Neben der Potentialabhängigkeit der Basisdegradation zeigen die Ergebnisse durch höhere Standardabweichungen, dass die Messungen bei 43 °C insgesamt instabiler als bei höheren Temperaturen verlaufen. Eine Temperatur von 43 °C ist für Anwendungen der BZ in einem Fahrzeug eine sehr niedrige Temperatur. Sie wurde gewählt, um die Situation beim Start des Fahrzeugs abzubilden. Die verwendete MEA befindet sich hier aber nicht in ihrem optimalen Betriebsbereich, wodurch die Instabilität hervorgerufen wird.

### 3.1.2 Stickstoffoxide

Die verwendeten Stickoxid-Konzentrationen waren 1 ppm, 10 ppm und 15 ppm. Die Tabelle 6 listet die prozentuale Stromabnahme und die prozentuale Verbesserung nach der einstündigen Regeneration mit Reinluft für jede Konzentration für NO und NO<sub>2</sub> auf. Die Mittelwerte wurden aus jeweils 6 Messungen bei unterschiedlichen Potentialen und Temperaturen gebildet.

**Tabelle 6: Prozentualer Stromabfall und durchschnittliche, prozentuale Verbesserung nach der einstündigen Regeneration mit Reinluft für jede Konzentration während des Schadgasscreenings mit NO und NO<sub>2</sub>. Die Konzentrationen bezogen auf den feuchten Luftstrom sind temperaturabhängig. Die drei angegebenen Konzentrationen entsprechen den Temperaturen 87 / 70 / 43 °C.**

Konzentration trocken [ppm]	Konzentration feucht [ppm]	Maximaler Stromabfall [%]	Minimaler Stromabfall [%]	Durchschnittlicher Stromabfall [%]	Durchschnittliche Verbesserung [%]
<b>NO</b>					
1	0,76 / 0,87 / 0,95	63	11	33	21
10	7,55 / 8,67 / 9,47	96	36	67	63
15	11,45 / 13,13 / 14,34	97	43	72	73
<b>NO<sub>2</sub></b>					
1	0,75 / 0,88 / 0,98	13	1	4	-1
10	7,36 / 8,67 / 9,58	91	31	66	49
15	11,06 / 12,09 / 14,34	95	42	69	63

NO und NO<sub>2</sub> zeigen beide einen starken, negativen Einfluss auf die BZ. Der Einfluss ist dabei temperatur- und potentialabhängig. Je niedriger die Temperatur und je höher das Potential desto stärker ist der Stromabfall. Dies wird auch in den RAP-Messungen sichtbar, die bei beiden Stoffen nur bei 43 °C eine leichte Beeinflussung der Leistung auch nach den erweiterten Maßnahmen zur Regeneration zeigen. Die ECSA, der Membranwiderstand und die korrespondierende H<sub>2</sub>-Permeation werden demgegenüber durch beide Stoffe nicht beeinflusst. Grundsätzlich ist die Regenerationsfähigkeit der Zelle schon durch statischen Betrieb mit Reinfluft bei beiden Stoffen sehr gut. Die Regeneration ist dabei noch vor der Konzentration von der Temperatur abhängig, wie Abbildung 8 zeigt. Sie wird umso besser, je höher die Temperatur ist.

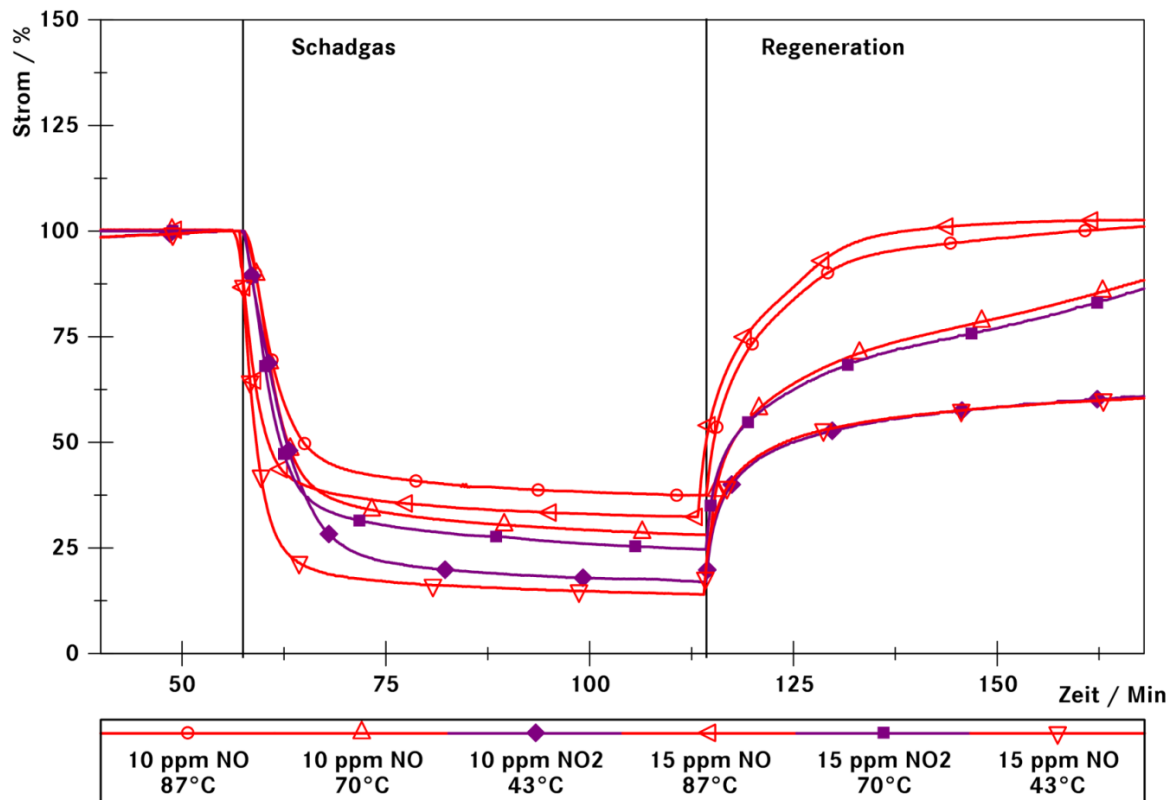


Abbildung 8: Temperaturabhängigkeit der Regeneration für NO und NO<sub>2</sub>. 6 Messungen bei 0,7 V mit unterschiedlichen Temperaturen und Konzentrationen (nach [133]).

Die Langzeitmessungen zeigen eine starke Leistungsreduktion schon bei 1 ppm NO und NO<sub>2</sub>. NO bewirkt einen Stromabfall von 54 % über 50 Betriebsstunden. NO<sub>2</sub> bewirkt einen sehr ähnlichen Stromabfall von 53 % über 50 Betriebsstunden. In Abbildung 9 sind die Stromreduktionen von drei Versuchen mit verschiedenen NO-Konzentrationen über die Gesamtmenge NO in Gramm aufgetragen. Deutlich sichtbar ist die exponentielle Abnahme bei allen Konzentrationen. Darüber hinaus zeigt sich, dass die beiden höheren Konzentrationen einen sehr ähnlichen Verlauf aufweisen, niedrige Konzentrationen aber zu einem verringerten Stromabfall führen. Wird der prozentuale Stromabfall über die Konzentration aufgetragen (oberes Diagramm Abbildung 9), zeigt sich ein flacher, hinreichend linearer Zusammenhang. Die Gerade verläuft zudem nicht durch den Ursprung und suggeriert somit, dass auch 0 ppm NO einen Stromabfall bewirken würden. Es ist aber sicher, dass eine unbekannte Konzentrationsgrenze existiert, unterhalb derer keine Wirkung eintritt. Hieraus kann abgeleitet werden, dass nicht die Menge allein, sondern auch die Konzentration einen Einfluss auf die Schädigungswirkung hat. Niedrige Konzentrationen führen zu kleineren absoluten Leistungsverlusten, verhältnismäßig sind sie aber schädlicher als hohe Konzentrationen, d.h. eine Halbierung der Konzentration führt nur zu einer um etwa 20 %

verringerten Wirkung. Dies liegt daran, dass bei hohen Konzentrationen ein zunehmender Teil des Schadstoffs den Wirkungsort nicht erreicht und somit die Zelle ohne Reaktion passiert.

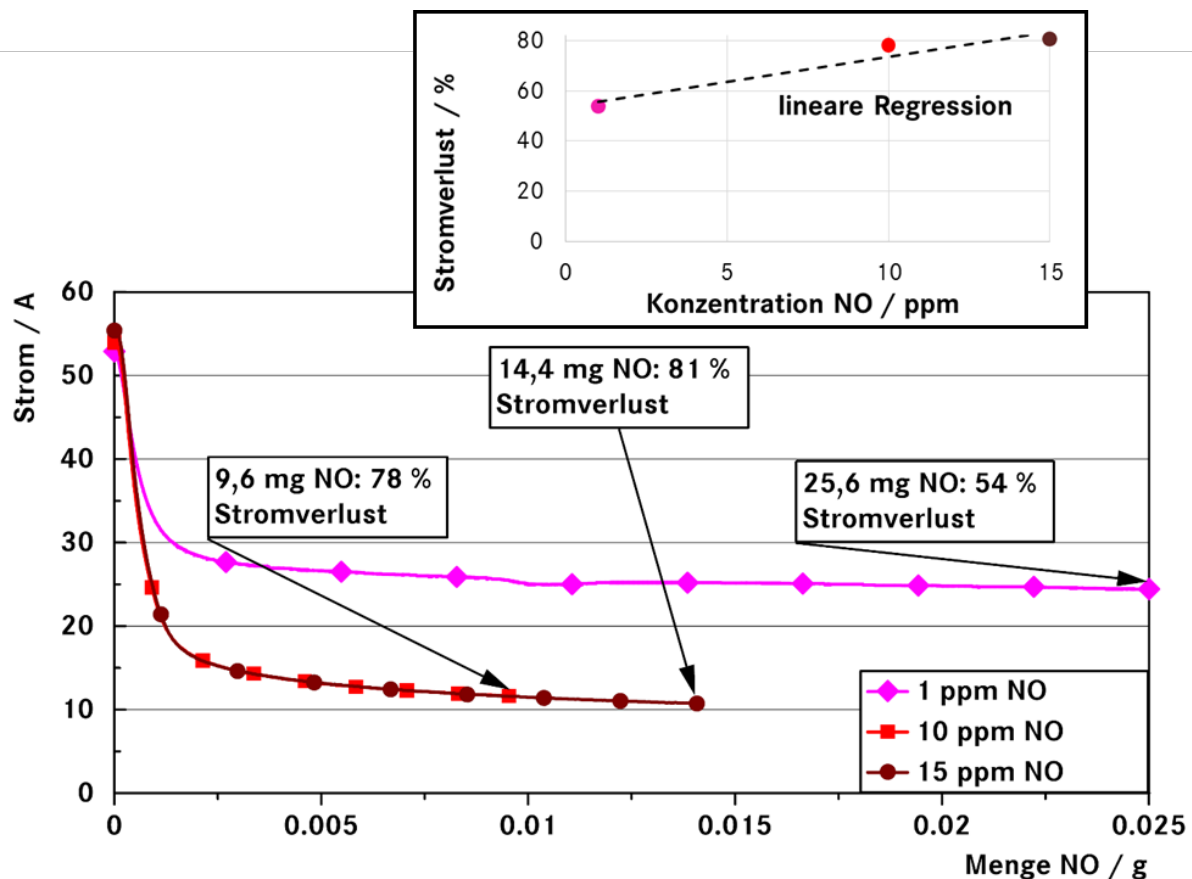


Abbildung 9: Stromabfall in Volt über die Gesamtmenge NO von drei Versuchen. Im oberen Diagramm ist der prozentuale Stromabfall am Ende der Versuche über die Konzentration aufgetragen.

Eine weitere Auffälligkeit ist der Unterschied zwischen NO und NO<sub>2</sub> bei 1 ppm. Hier zeigt sich eine stärkere Schädigung durch NO bei niedrigen Konzentrationen. NO<sub>2</sub> bewirkt bei 1 ppm keine über die Basisdegradation hinausgehende Schädigung der BZ. Durch die Zugabe von 1 ppm NO hingegen kommt es durchschnittlich zu einem Stromabfall von 33 %. Franco et. al. beobachteten in ihren Messungen eine verzögerte Wirkung mit einem zweigeteilten Leistungsabfall durch NO<sub>2</sub> [77]. Der erste steile Abfall wird durch die Adsorption von NO<sub>2</sub> am Platin hervorgerufen. Dieses dissoziiert dort und setzt Sauerstoff frei, was zu einer kurzzeitigen Verstärkung der ORR und damit einer Verbesserung der Leistung führen soll [77]. Diese Erklärung allein ist aufgrund der vergleichsweise vernachlässigbar kleinen Menge an freiwerdendem Sauerstoff eher fragwürdig. Es wird aber auch allgemein davon ausgegangen, dass NO<sub>2</sub> an Platinkatalysatoren dissoziiert und als NO adsorbiert wird (z.B. [134; 135]). Es wurde zudem beobachtet, dass das adsorbierte NO nach der Zugabe von NO<sub>2</sub> weniger stabil ist, als das Adsorbat nach der Zugabe von NO. Dies wurde mit dem zusätzlich adsorbierten Sauerstoff in nächster Umgebung begründet, durch den es zu verstärkten Abstoßungseffekten zwischen den Adsorbaten kommt [134]. Darüber hinaus kommt es mit steigendem NO<sub>2</sub>-Bedeckungsgrad zu einer Umwandlung der vorher favorisierten Zwei-Punkt-Bindung in eine Ein-Punkt-Bindung, da so die Abstoßungseffekte mit benachbarten Adsorbaten verringert werden [72; 134]. Hierdurch könnte kurzzeitig mehr NO<sub>2</sub> adsorbiert werden, ohne dass weitere Platinplätze belegt werden. Es wurde außerdem gezeigt, dass Sauerstoff durch die Dissoziation in einer anderen Struktur am Katalysator gebunden wird als im Falle der direkten Zugabe von O<sub>2</sub>. Durch die veränderte Struktur kann es zu höheren Sauerstoffbedeckungsgraden an Platin kommen [135]. Zusätzlich ist allerdings anzunehmen, dass die hohen Potentiale auf der Kathode dazu führen, dass zumindest ein Teil des NO<sub>2</sub> undissoziiert adsorbiert und weiter oxidiert

wird. Im Falle einer BZ kann demnach angenommen werden, dass eine Mischung der beschriebenen Effekte zu einer verzögerten bzw. verringerten Wirkung von NO<sub>2</sub> im Vergleich zu NO führt, die den beobachteten Unterschied erklärt.

### 3.1.3 Ammoniak

Die verwendeten NH<sub>3</sub>-Konzentrationen waren 0,5 ppm, 3 ppm und 8 ppm. Die Tabelle 7 listet die prozentualen Stromreduktionen und die prozentuale Verbesserung nach der einstündigen Regeneration mit Reinluft für jede Konzentration auf. Die Mittelwerte wurden aus jeweils 6 Messungen bei unterschiedlichen Potentialen und Temperaturen gebildet.

**Tabelle 7: Prozentuale Stromabnahmen und durchschnittliche, prozentuale Verbesserung nach der einstündigen Regeneration mit Reinluft jeder Konzentration während des Schadgasscreenings mit NH<sub>3</sub>. Die Konzentrationen bezogen auf den feuchten Luftstrom sind temperaturabhängig. Die drei angegebenen Konzentrationen entsprechen den Temperaturniveaus 87 / 70 / 43 °C.**

Konzentration trocken [ppm]	Konzentration feucht [ppm]	Maximaler Stromabfall [%]	Minimaler Stromabfall [%]	Durchschnittlicher Stromabfall [%]	Durchschnittliche Verbesserung [%]
0,5	0,36 / 0,43 / 0,47	4	0	1	-2
3	2,15 / 2,51 / 2,78	34	0	10	-3
8	5,7 / 6,67 / 7,39	75	30	51	22

NH<sub>3</sub> zeigt in den Messungen mit 0,5 ppm keinen negativen Einfluss auf die Zelle. Bei 3 ppm NH<sub>3</sub> kommt es nur bei niedrigen Temperaturen zu einem verstärkten Stromabfall. Bei 8 ppm sind die Abnahmen hingegen deutlich. Wie auch bei den anderen Stoffen zeichnen die Langzeitmessungen ein anderes Bild. Hier kommt es schon bei 1 ppm NH<sub>3</sub> nach 50 Stunden zu einem deutlichen Stromabfall von 41 %. Auch für NH<sub>3</sub> wurde die Stromreduktion von drei Versuchen über die dosierte Gesamtmenge in Abbildung 10 aufgetragen. Die nicht vorhandene Wirkung aufgrund von 3 ppm NH<sub>3</sub> ist im Vergleich zu den anderen Schadstoffen und zu folgenden Versuchen fragwürdig. Auch für NH<sub>3</sub> zeigt sich ein Einfluss der Konzentration auf die Schadwirkung mit einer schwächeren absoluten Wirkung von niedrigeren Konzentrationen, wie das obere Diagramm in Abbildung 10 zeigt. Es kann auch bei NH<sub>3</sub> davon ausgegangen werden, dass eine untere Wirkgrenze existiert. Zudem führen bei NH<sub>3</sub> niedrigere Konzentrationen ebenso zu einer verhältnismäßig höheren Stromabnahme.

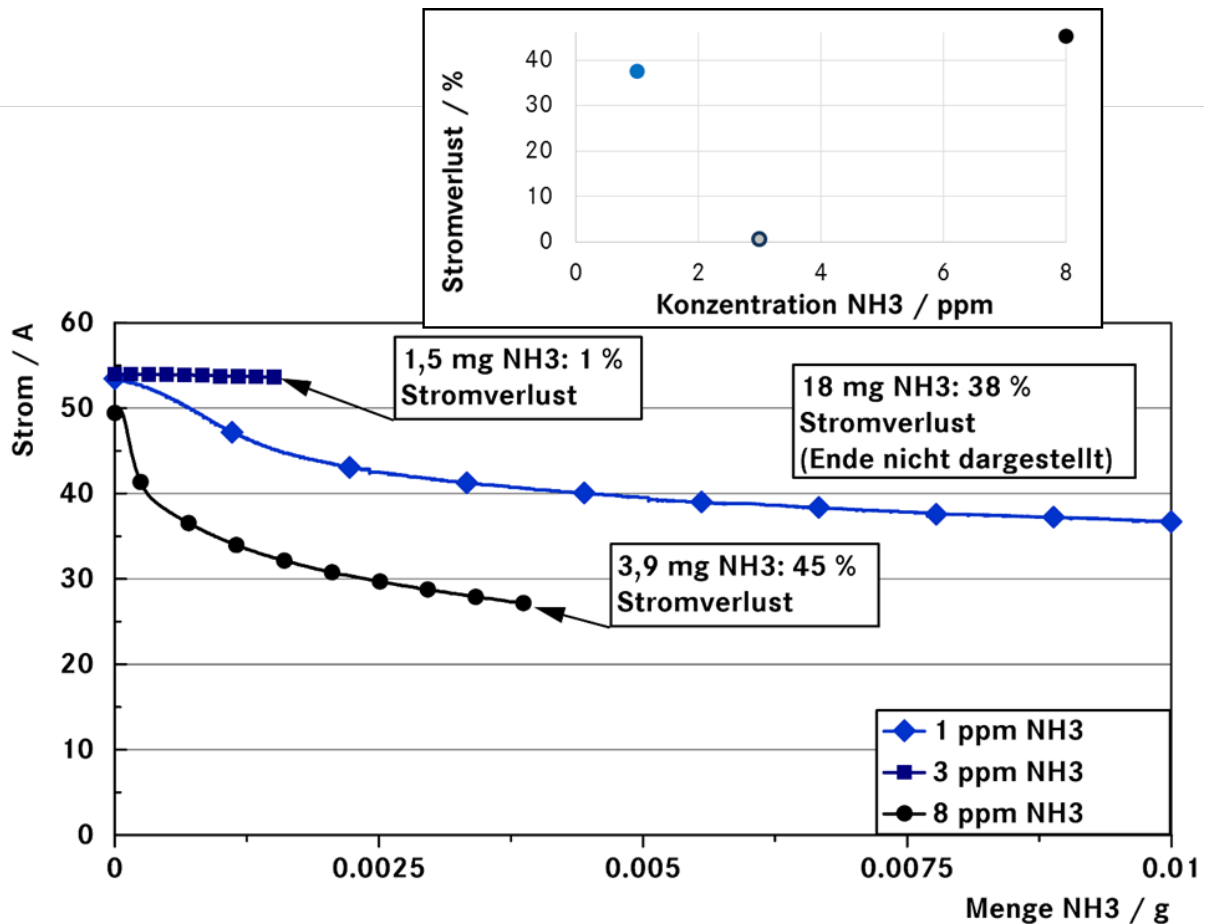
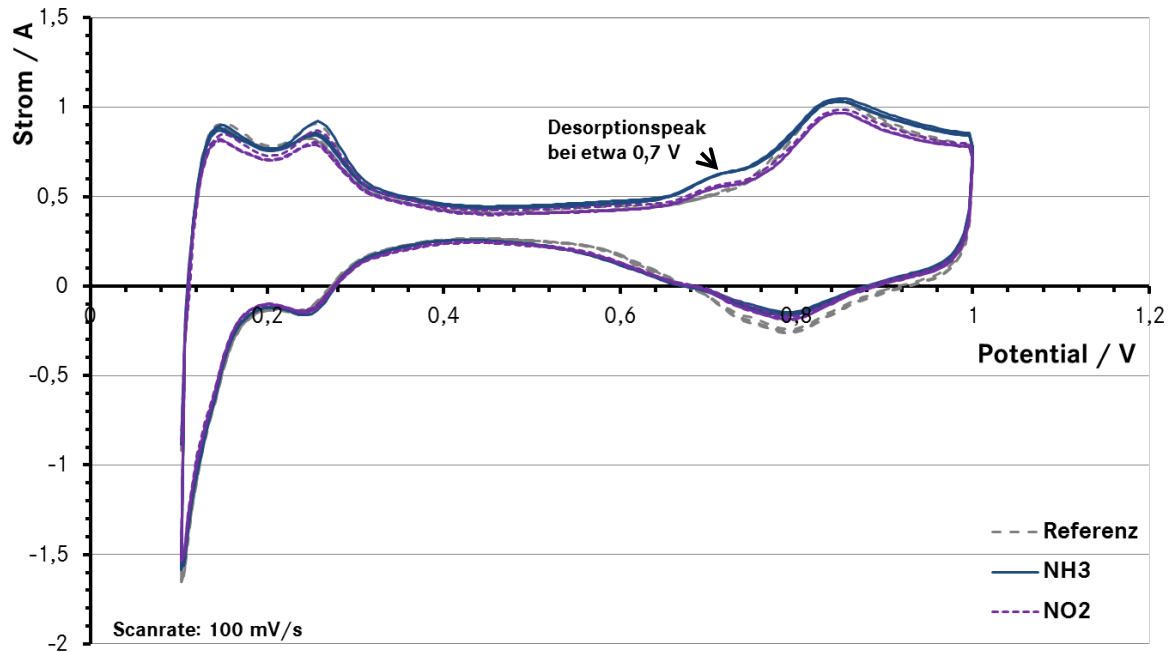


Abbildung 10: Stromabfall in Volt über die Gesamtmenge NH<sub>3</sub> von drei Versuchen. Im oberen Diagramm ist der prozentuale Stromabfall am Ende der Versuche über die Konzentration aufgetragen.

In Hinblick auf die Betriebsbedingungen kann bei den einstündigen Messungen ein positiver Einfluss erhöhter Temperatur und verringerten Potentials, sowohl während als auch nach der Schadstoffzugabe beobachtet werden.

Die ECSA, der Membranwiderstand, die H<sub>2</sub>-Permeation und die RAP-Messungen wurden durch die Zugabe von NH<sub>3</sub> in einer Stunde kaum negativ beeinflusst. Dies zeigt, dass NH<sub>3</sub> zumindest bei kurzer Zugabe keine irreversible Schädigung der Zelle hervorruft. Andererseits ist die Regeneration durch den einstündigen Betrieb mit Reिनluft relativ gering. Die Regeneration wird folglich durch die darauffolgenden CV-Messungen und U-I-Kennlinien mit erweitertem Potentialbereich hervorgerufen.

Dies wird auch durch die Betrachtung der ersten CV-Messungen nach der Schadstoffzugabe mit einem erweiterten Potentialbereich (0,1 - 1 V) deutlich. Die folgende Abbildung 11 zeigt eine CV-Messung nach dem Versuch mit 8 ppm NH<sub>3</sub> bei 87 °C und 0,7 V. Zum Vergleich sind zwei weitere CV-Messungen nach 87 °C und 0,7 V nach 15 ppm NO<sub>2</sub> und ohne Schadstoff eingefügt. Sichtbar nach beiden Schadstoffmessungen sind die Peaks bei etwa 0,7 V, die einer Desorption von adsorbierten Stickoxiden zugeordnet werden (vgl. [67; 84; 92]).



**Abbildung 11: 3 CV-Messungen nach Messungen bei 87 °C und 0,7 V mit 8 ppm NH<sub>3</sub> und 15 ppm NO<sub>2</sub> / ohne Schadstoff als Vergleich.**

Diese Beobachtungen zeigen, dass NH<sub>3</sub> auch am Katalysator reagiert, wo es zu einem Stickoxid oxidiert wird. Diese Oxidation steht in Konkurrenz zur ORR und ist für den kurzfristigen Leistungsabfall zumindest zum Teil verantwortlich.

Die EIS-Messungen der Langzeitmessungen zeigen darüber hinaus eine Erhöhung des Membranwiderstands durch die Zugabe von 1 ppm NH<sub>3</sub> über 50 Stunden. Dies ist in Abbildung 12 aus der Verschiebung des Schnittpunktes der Kurven mit der X-Achse nach rechts ersichtlich (vgl. Abschnitt 2.2.2). Zusätzlich wird eine Erhöhung der Ladungsdurchtrittswiderstände durch die Vergrößerung des mittelfrequenten Bogens sichtbar. Dies wird allgemein einer Beeinflussung des Katalysators zugeschrieben und deckt sich somit mit den CV-Messungen. Die Ladungsdurchtrittswiderstände sind darüber hinaus allgemein von der Stromdichte abhängig und steigen mit sinkendem Strom. Noch deutlicher ist daher die Vergrößerung des niederfrequenten Bogens, die eine Erhöhung des Massentransportwiderstands anzeigt. Dies wird auf Stofftransporthemmungen zurückgeführt, die häufig durch Probleme mit dem Wassermanagement der Zelle entstehen (vgl. Abschnitt 2.2.2).



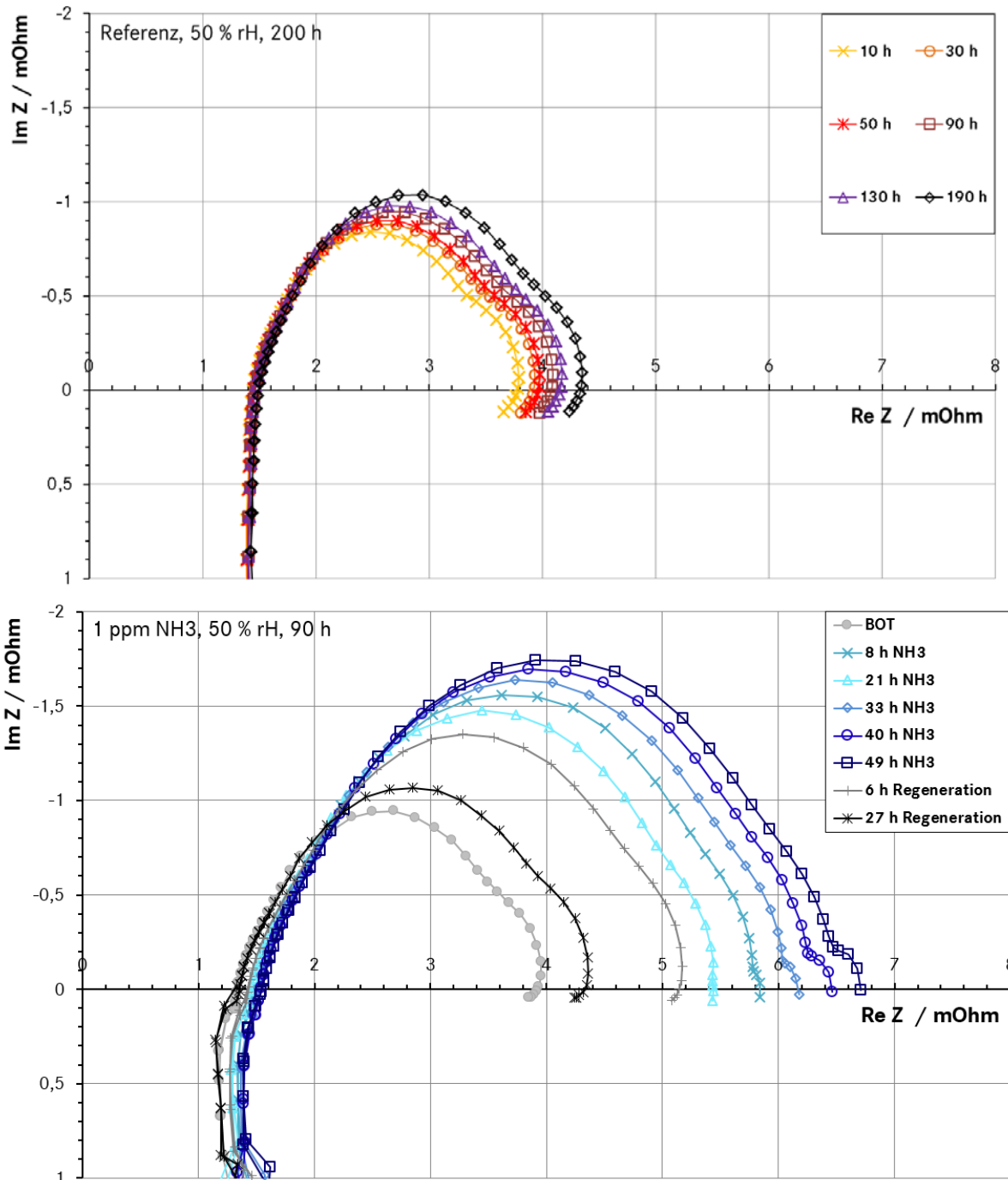


Abbildung 12: EIS-Messungen aus den Langzeitmessungen bei 50 % rH. Oben: Referenzmessung ohne Schadstoff – 200 Stunden, unten: Messung mit 1 ppm NH<sub>3</sub> (blau) und anschließender Regeneration (grau) – 90 Stunden.

Diese Beobachtungen können zusammen so interpretiert werden, dass die Wirkung von Ammoniak durch verschiedene, sich überlagernde Mechanismen hervorgerufen wird. Ammoniak wird reversibel am Katalysator adsorbiert und dort zu einer Stickoxidverbindung oxidiert. Dieser Vorgang ist konzentrationsabhängig und führt vor allem bei hohen Ammoniakkonzentrationen zu einer relativ spontanen Leistungsreduktion der Zelle. Des Weiteren reagiert Ammoniak mit den Perfluorsulfonsäuregruppen des Ionomers (vgl. Abschnitt 1.3.2.1). Diese Reaktion findet sowohl im Ionomer des Katalysators, als auch in der Membran statt und erhöht so mittelfristig die Ladungsdurchtrittswiderstände durch eine negative Beeinflussung der Katalysator-Ionomer-Zwischenfläche und langfristig den Massentransportwiderstand durch ein gestörtes Wassermanagement vor allem in der Membran. Die unterschiedlichen Zeiten bis zu einer

deutlichen Sichtbarkeit der Wirkung hängen einerseits mit der  $\text{NH}_3$ -Konzentration, andererseits mit den unterschiedlichen Mengen an Ionomer im Katalysator und der Membran zusammen. Hierdurch ergibt sich in der Summe ein annähernd linearer Abfall aufgrund von niedrigen  $\text{NH}_3$ -Konzentrationen, der einen reversiblen und einen zunehmend irreversiblen Anteil umfasst. Aus diesen Messungen wird auch ersichtlich, dass nach 200 Stunden noch keine irreversible Schäden an der Membran auftreten, da sich der Membranwiderstand komplett erholt.

### 3.1.4 Schwefeldioxid

Die verwendeten  $\text{SO}_2$ -Konzentrationen waren 0,1 ppm, 1 ppm und 4 ppm. Tabelle 8 listet die prozentuale Stromreduktion und die prozentuale Verbesserung nach der einstündigen Regeneration mit Reinluft für jede Konzentration auf. Die Mittelwerte wurden aus jeweils 6 Messungen bei unterschiedlichen Potentialen und Temperaturen gebildet.

**Tabelle 8: Prozentuale Stromreduktion und durchschnittliche, prozentuale Verbesserung nach der einstündigen Regeneration mit Reinluft jeder Konzentration während des Schadgasscreenings mit  $\text{SO}_2$ . Die Konzentrationen bezogen auf den feuchten Luftstrom sind temperaturabhängig. Die drei angegebenen Konzentrationen entsprechen den Temperaturniveaus 87 / 70 / 43 °C.**

Konzentration trocken [ppm]	Konzentration feucht [ppm]	Maximaler Stromabfall [%]	Minimaler Stromabfall [%]	Durchschnittlicher Stromabfall [%]	Durchschnittliche Verbesserung [%]
0,1	0,08 / 0,09 / 0,1	6	0	2	-3
1	0,75 / 0,88 / 0,97	88	53	62	23
4	2,98 / 3,49 / 3,85	95	66	85	54

Tabelle 8 zeigt den stark negativen Einfluss von  $\text{SO}_2$  auf die BZ. Die Degradation ist hierbei temperaturabhängig. Bei höheren Temperaturen wird die Zelle weniger stark geschädigt. 0,1 ppm in der Zuluft führen nur bei den Messungen bei 43 °C zu einer geringen Degradation. Die Messungen des Screenings sind allerdings mit einer Stunde sehr kurz. Da von einer Akkumulation des  $\text{SO}_2$  am Katalysator ausgegangen wird, muss bei einer längeren Exposition mit einer Schädigung gerechnet werden. Dies wird durch die Langzeitmessung mit 100 ppb über 70 Stunden bestätigt, bei der ein Stromabfall von über 80 % auftritt.

Wird der Stromabfall nicht über die Zeit, sondern über die Menge des dosierten  $\text{SO}_2$  in Gramm aufgetragen (Abbildung 13), zeigt sich, dass auch bei  $\text{SO}_2$  nicht allein die Menge, sondern zusätzlich die Konzentration bestimmend ist. Bei höheren Konzentrationen kommt es zu einem stärkeren Abfall des Stroms. Dieser Zusammenhang ist zumindest in den vorliegenden Versuchen linear, allerdings verläuft die Gerade sehr flach (dargestellt im oberen Diagramm in Abbildung 13). Bei den ausgewerteten Versuchen kommt es durch die vierfache Konzentration nur zu 13 % mehr Stromabfall. Die Gerade verläuft auch bei  $\text{SO}_2$  nicht durch den Ursprung, auch hier ist aber eine untere Wirkgrenze anzunehmen.

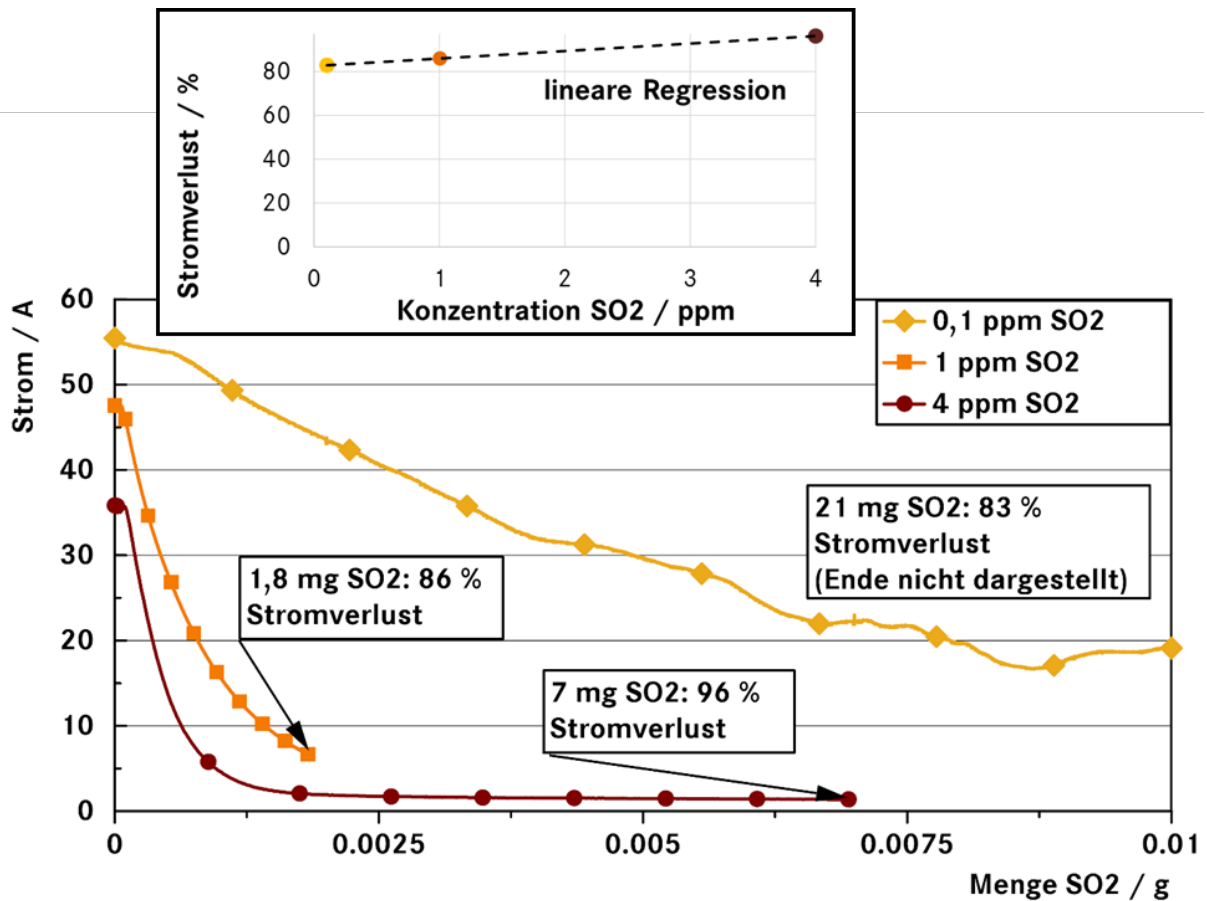


Abbildung 13: Stromabfall in Volt über die Gesamtmenge SO<sub>2</sub> von drei Versuchen. Im oberen Diagramm ist der prozentuale Stromabfall am Ende der Versuche über die Konzentration aufgetragen.

Die Regenerationsfähigkeit ist leicht potentialabhängig. Niedrigere Potentiale führen zu einer verbesserten Regeneration. Trotzdem kann die Schädigung auch durch die erweiterten Maßnahmen wie die CV-Messung bis 1 V nur unvollständig regeneriert werden. Dies wird vor allem auch daran deutlich, dass SO<sub>2</sub> der einzige Schadstoff des Screenings ist, der auch bei den RAP-Messungen bei allen Temperaturen eine deutliche Degradation zeigt (nach den erweiterten Maßnahmen). SO<sub>2</sub> ist der einzige Schadstoff, der eine deutliche Abnahme der ECSA bewirkt (siehe Abbildung 14). Der Membranwiderstand und die H<sub>2</sub>-Permeation zeigten sich hingegen von SO<sub>2</sub> unbeeinflusst, was darauf hindeutet, dass es nicht zu einer verstärkten H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Bildung kommt, was die Membran angreifen würde (vgl. Abschnitt 1.3.3). U. U. ist aber auch die Versuchsdauer zu kurz, um eine Degradation der Membran zu beobachten.

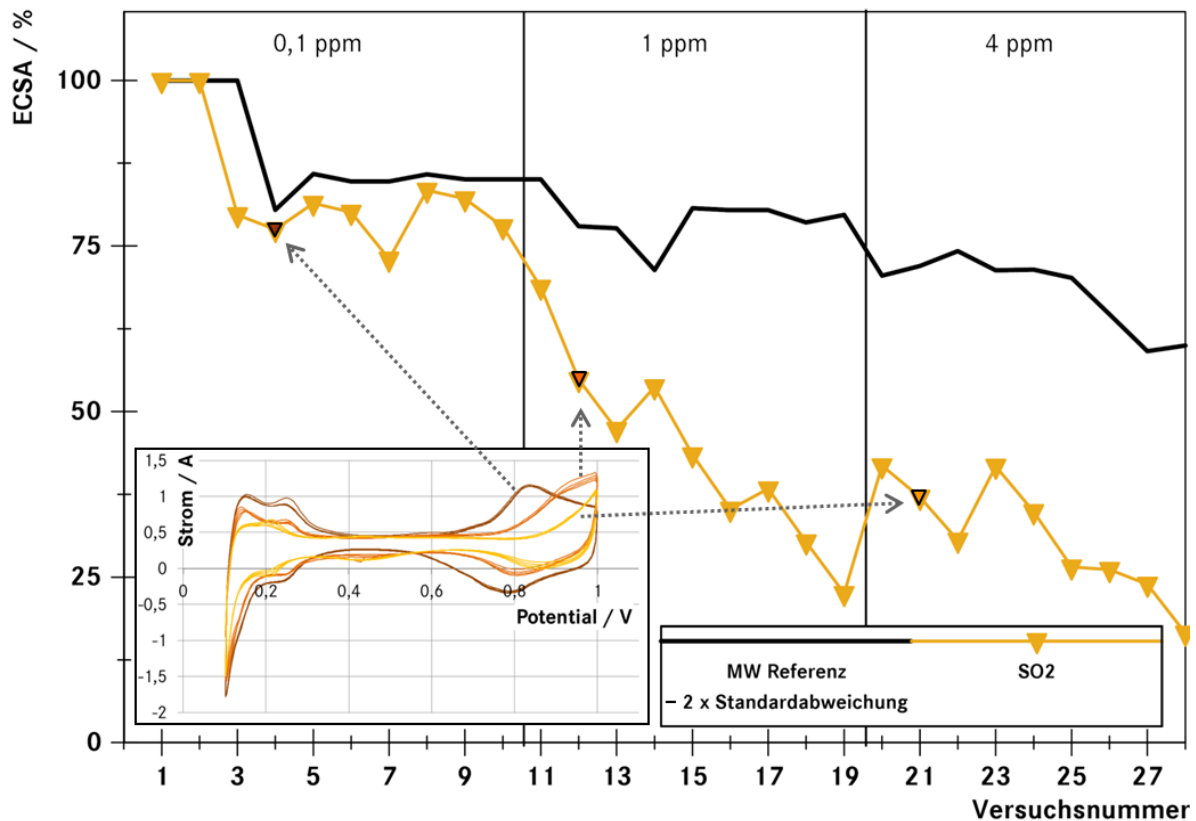


Abbildung 14: ECSA in Prozent über den 27 + 1 BOL Messungen des Schadgasscreenings mit SO<sub>2</sub> aufgetragen. Zum Vergleich ist die mittlere ECSA der Referenzmessungen abzüglich 2 x der Standardabweichung aufgetragen. Im Einsatz sind drei ausgewählte CV-Messungen dargestellt.

Im Gegensatz zu vielen in der Literatur beschriebenen Versuchen, konnte in dieser Messreihe keine zweistufige Degradation aufgrund reversibler und irreversibler Adsorption des SO<sub>2</sub> festgestellt werden (vgl. Abschnitt 1.3.3). Der Stromverlauf ist bei 1 ppm nahezu linear, bei 4 ppm hingegen stark exponentiell abfallend und erreicht schon nach kurzer Zeit einen Sättigungsbereich. Aufgrund der Erkenntnisse kann aber davon ausgegangen werden, dass die negative Wirkung von SO<sub>2</sub> vor allem durch die teils reversible und teils irreversible Belegung des Katalysators hervorgerufen wird.

### 3.1.5 Kohlenwasserstoffe

Die verwendeten Ethan-Konzentrationen waren 1 ppm, 3 ppm und 8 ppm. Die Ethan-Messung wird im Folgenden nicht näher beschrieben, weil es bei keinem Versuch zu einer sichtbaren Wirkung durch das Ethan kam. Es kann festgestellt werden, dass Ethan keinen Einfluss auf PEMFC hat.

Die verwendeten Toluol-Konzentrationen waren 0,1 ppm, 1 ppm und 3 ppm. Die Tabelle 9 listet die prozentuale Stromreduktion und die prozentuale Verbesserung nach der einstündigen Regeneration mit Reinfluft für jede Konzentration auf. Die Mittelwerte wurden aus jeweils 6 Messungen bei unterschiedlichen Potentialen und Temperaturen gebildet.

**Tabelle 9: Prozentuale Stromreduktion und durchschnittliche, prozentuale Verbesserung nach der einstündigen Regeneration mit Reinluft jeder Konzentration während des Schadgasscreenings mit Toluol. Die Konzentrationen bezogen auf den feuchten Luftstrom sind temperaturabhängig. Die drei angegebenen Konzentrationen entsprechen den Temperaturniveaus 87 / 70 / 43 °C.**

Konzentration trocken [ppm]	Konzentration feucht [ppm]	Maximaler Stromabfall [%]	Minimaler Stromabfall [%]	Durchschnittlicher Stromabfall [%]	Durchschnittliche Verbesserung [%]
0,1	0,08 / 0,09 / 0,1	3	0	2	-3
1	0,75 / 0,88 / 1,0	53	14	33	16
3	2,23 / 2,61 / 2,89	75	39	52	47

Toluol zeigt schon bei einer niedrigen Konzentration von 1 ppm einen deutlich negativen Einfluss auf die Zelle. Bei 3 ppm Toluol kommt es zu einem starken Stromabfall. Die Regeneration ist andererseits fast vollständig bei dieser Konzentration. Nur 0,1 ppm Toluol hat keinen negativen Einfluss auf die Zelle. Der Einfluss während der Toluolzugabe ist temperaturabhängig. Je niedriger die Temperatur desto stärker der Stromabfall. Bei der Regeneration ist nur ein geringer Einfluss der Temperatur erkennbar. Dafür kann eine deutliche Potentialabhängigkeit mit nur geringer Regeneration bei hohen Potentialen beobachtet werden.

Die ECSA, der Membranwiderstand, die H<sub>2</sub>-Permeation und die RAP-Messungen wurden nicht negativ durch die Zugabe von Toluol beeinflusst. Dies zeigt, dass Toluol zumindest bei kurzer Zugabe keine irreversible Schädigung der Zelle hervorruft. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus der Literatur. Hier wird die Wirkung als reversibel beschrieben und auf eine Adsorption am Katalysator zurückgeführt (vgl. 1.3.4.1). Da außer der temporären Stromabnahme keine weitere Beeinflussung in den vorliegenden Versuchen beobachtet werden konnte, ist auch in diesem Fall davon auszugehen, dass eine reversible Adsorption am Platin für die negative Wirkung des Toluols verantwortlich ist. Diese konkurriert mit der ORR und steht wahrscheinlich mit der Desorption in einem Gleichgewicht wie der exponentiell abfallende Strom zeigt.

### **3.2 Ergebnisse des Schadgasscreenings an zehnzelligen BZ-Stacks**

(aus [136])

Interessante Einzelversuche des Schadgasscreenings wurden auf dem Prüfstand 2 an zehnzelligen Stacks wiederholt, um die Unterschiede zwischen Einzelzellen und BZ-Stacks mit fahrzeugnahen Betriebsbedingungen zu untersuchen. Die Versuche wurden teilweise galvanostatisch und teilweise potentiostatisch durchgeführt. Es wurden Stacks mit zehn MEAs vom Typ 1 mit einer aktiven Fläche von 300 cm<sup>2</sup> 0,4 mg pro cm<sup>2</sup> Pt/C auf der Kathode verwendet (vgl. Tabelle 3).

Prüfstand 2 weist im Gegensatz zu Prüfstand 1 einige bauliche Unterschiede auf (vgl. Abschnitt 2.1). Der wesentliche Unterschied in der Betriebsführung von Prüfstand 2 liegt in der Änderung von Druck, Stöchiometrie und Gaszuführung auf Grundlage der Stromdichte. Hierdurch ergaben sich (jeweils für die Anode/ Kathode) Stöchiometrien von 1,65 bis 16, Drücke von 1,1 bis 2,9 bar<sub>a</sub>, Luftflüsse von 7,2 bis 288 l/min und Wasserstoffflüsse von 0,03 bis 0,65 l/min. Die Festlegung der Betriebsbedingungen auf Grundlage der Stromdichte bildet die Realität im Fahrzeug ab. Die Wiederholung der Versuche ist damit ein erstes wichtiges Bindeglied zwischen den grundlegenden und fahrzeugnahen Versuchen.

Tabelle 10 zeigt einen Vergleich ausgewählter potentialgeführter Versuche an Einzelzellen und an BZ-Stacks.

**Tabelle 10: Vergleich von 6 Versuchen an Einzelzellen und an BZ-Stacks. Darstellung der Stromreduktion und der Regenerationsfähigkeit. Darstellung der Schadstoffmenge und der Verweildauer des Gases, jeweils bezogen auf die aktive Fläche der Zelle / des Stacks.**

Zellanzahl	Versuch	Strom nach Schadgas [%]	Strom nach Regeneration [%]	Schadstoff -menge [mg/cm <sup>2</sup> ]	Gas-Verweildauer [ms/cm <sup>2</sup> ]
1	1ppm NO / 43 °C / 0,55 V	73	86	0,212	0,1
10	1ppm NO / 43 °C / 0,55 V	85	93	0,002	0,01
1	10ppm NO / 43 °C / 0,7 V	18	61	2,124	0,1
10	10ppm NO / 43 °C / 0,7 V	30	53	0,007	0,04
1	10ppm NO / 70 °C / 0,7 V	28	89	2,124	0,08
10	10ppm NO / 70 °C / 0,7 V	34	95	0,007	0,02

Wie Tabelle 10 zeigt, ist die Menge des Schadstoffs bei Prüfstand 1 mit Einzelzellen wesentlich höher als bei Prüfstand 2 mit einem zehnzelligen Stack. Dies liegt an der oben beschriebenen Betriebsführung der Prüfstände. Die konstanten Gasflüsse bei Prüfstand 1 führen in den meisten Betriebspunkten zu einem stark überstöchiometrischen Betrieb. Durch den wesentlich höheren Gasfluss wird in Prüfstand 1 auch mehr Schadstoff in die Zelle eingebracht. Wie Tabelle 10 verdeutlicht, beträgt die Schadstoffmenge in Bezug auf die aktive Fläche bei Prüfstand 2 weniger als 10 % der Schadstoffmenge von Prüfstand 1. Die Verweildauer des Gases in Bezug auf die aktive Fläche ist bei Prüfstand 1 kürzer, diese Differenz ist aber weniger stark ausgeprägt. Trotz der Unterschiede ist der negative Einfluss von NO bei beiden Prüfständen in spannungsgeführten Versuchen sehr ähnlich, wie Abbildung 15 zeigt. Bei stromgeführten Versuchen ist dies hingegen nicht zu beobachten. Hier ist die Leistungsdegradation an Prüfstand 1 mit der Einzelzelle deutlich ausgeprägter als an Prüfstand 2, wie die Schadstoffmenge vermuten lassen würde.

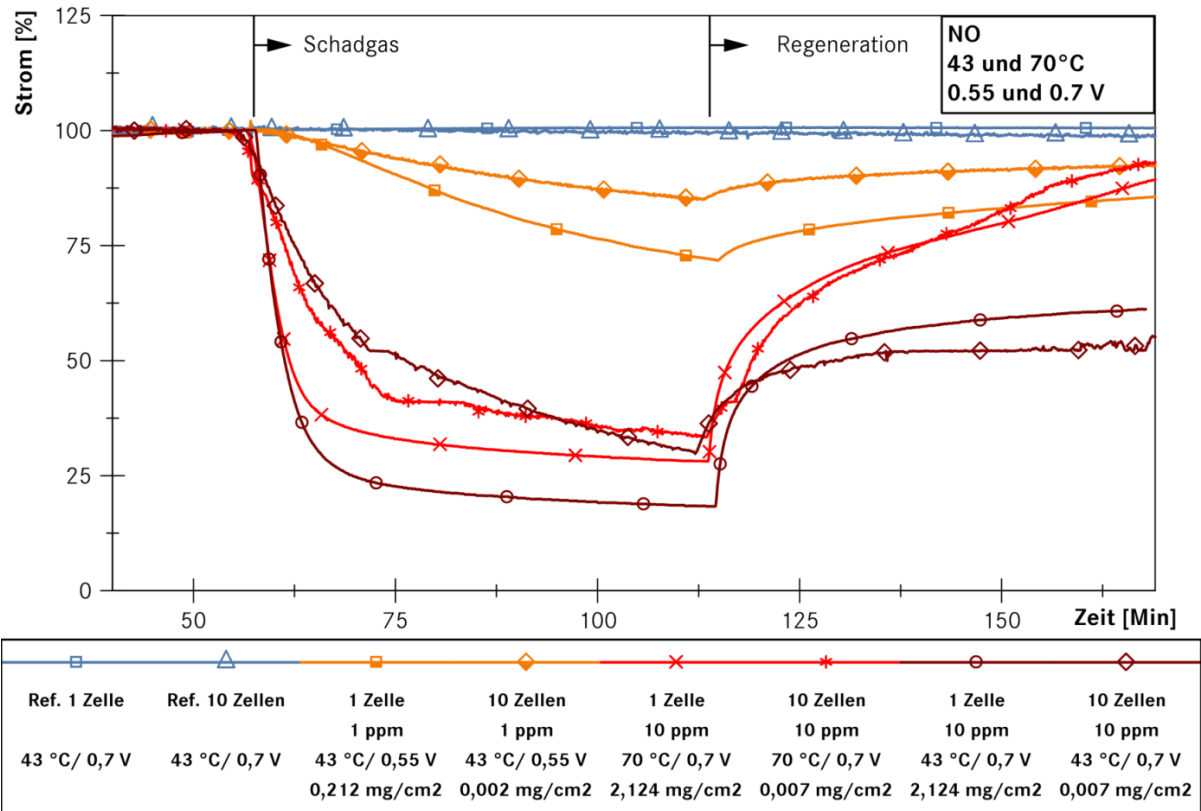


Abbildung 15: Vergleich verschiedener Messungen mit 1 / 10 ppm und ohne Schadstoff an einer Zelle und einem Stack mit zehn Zellen. Gleiche Konzentrationen sind in der gleichen Farbe dargestellt. Auffällig ist die ähnliche Wirkung trotz der deutlichen höheren NO-Menge pro aktiver Oberfläche an der Einzelzelle. Nach [136].

Die starke Wirkung am Prüfstand 2 bei den spannungsgeführten Messungen liegt in der Steuerung begründet. Die zugeführten Mengen an Wasserstoff und Luft werden über den Strom berechnet und geregelt. Im Falle von spannungsgeführten Versuchen fällt der Strom durch die negative Wirkung der Schadstoffe ab. Hierdurch werden gleichzeitig die Gasflüsse reduziert, wie Abbildung 16 zeigt. Die Reduktion der Gase führt zu einer Verschärfung der Situation, da nun nicht mehr genug Reaktanden zur Verfügung stehen, um höhere Ströme zu erreichen. Hierdurch sinkt der Strom noch weiter und auch die Gaszufuhr wird weiter verringert.

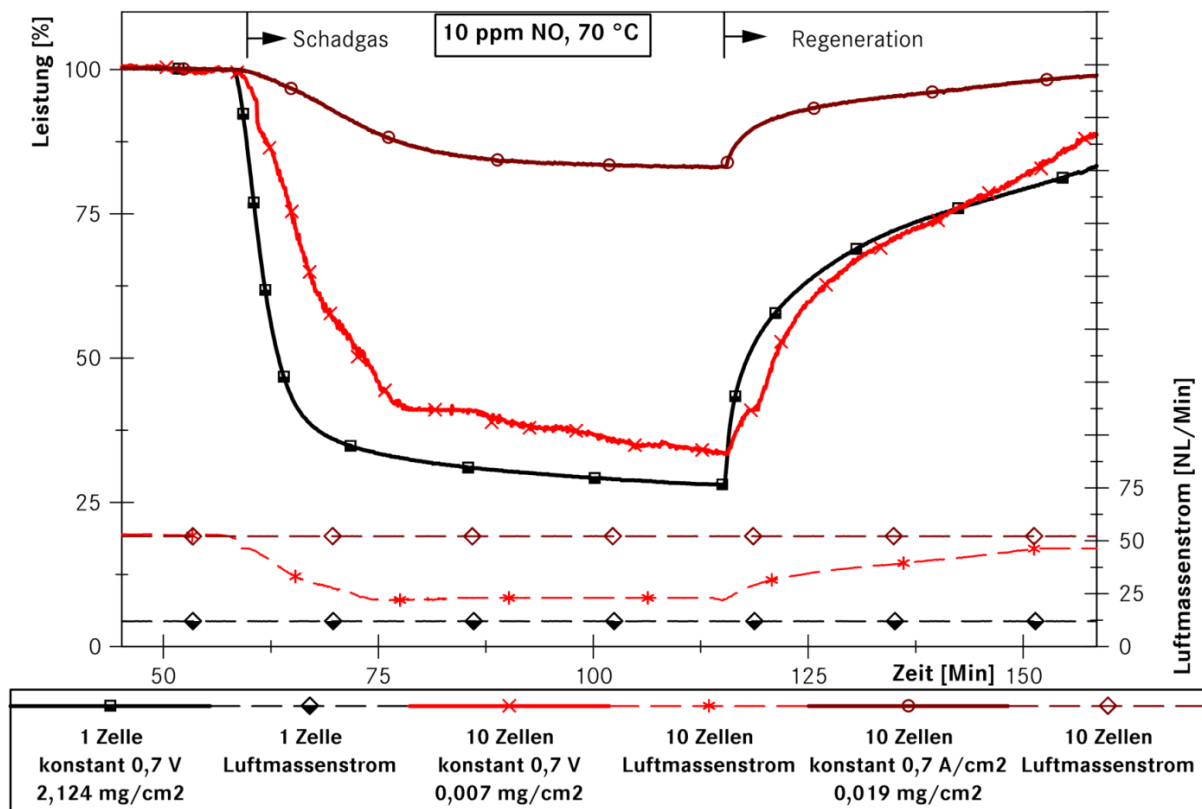


Abbildung 16: Prozentualer Leistungsabfall über der Zeit als Vergleich von drei verschiedenen Messungen mit 10 ppm NO. Dargestellt sind zwei Messungen an Stacks mit zehn Zellen (eine strom- / eine spannungsgeführt) und eine spannungsgeführte Messung an der Einzelzelle auf der linken Achse. Zusätzlich sind die dazugehörigen Luftmassenströme auf der rechten Achse dargestellt. Nach [136].

Diese Beobachtung besitzt direkte Relevanz für BZ-Fahrzeuge. Die Prüfstandssteuerung von Prüfstand 2 bildet die Steuerung des Fahrzeugs nach. Auch hier wird die Menge der zugeführten Gase über den angeforderten Strom berechnet. Darüber hinaus existieren im Fahrzeug feste Spannungsgrenzen, die nicht über- bzw. unterschritten werden. Wenn durch fortschreitende Degradation über die Lebensdauer der BZ die untere Spannungsgrenze in hohen Lastpunkten unterschritten wird, wird im Fahrzeug in einen spannungsgeführten Modus umgeschaltet und der Strom aktiv verringert. Dies führt auch im Fahrzeug zu einer erhöhten Sensitivität gegenüber Schadstoffen. Die Auftretswahrscheinlichkeit steigt zudem mit dem Alter der BZ und damit mit einer erhöhten Vorschädigung. Hierdurch ist von einem über die Lebensdauer zunehmendem Einfluss der Schadstoffe für BZ-Fahrzeuge auszugehen.

Diese Untersuchung verdeutlicht gleichzeitig die Notwendigkeit von realitätsnahen Versuchen, um den Einfluss von Luftschadstoffen auf BZ-Fahrzeuge quantifizieren zu können.

### 3.3 Ergebnisse der semidynamischen Versuche

Ein weiteres wichtiges Bindeglied zu den fahrzeugnahen Versuchen stellen die semidynamischen Versuche an Stacks mit zehn Zellen dar. Hier wurde jeweils einer der relevanten Betriebsparameter, wie z.B. die Temperatur, die im Schadgasscreening identifiziert wurden, einzeln variiert. Die übrigen Betriebsparameter wurden möglichst konstant gehalten. In den volldynamischen Folgeversuchen ist durch die parallele Variation mehrerer Parameter kein Rückschluss mehr auf die Wirkung einzelner Parameter möglich. Die Kenntnis über die Wirkung ist aber notwendig, um die Relevanz von Luftschadstoffen quantifizieren und eine Betriebsstrategie als geeignete Gegenmaßnahme entwickeln zu können.



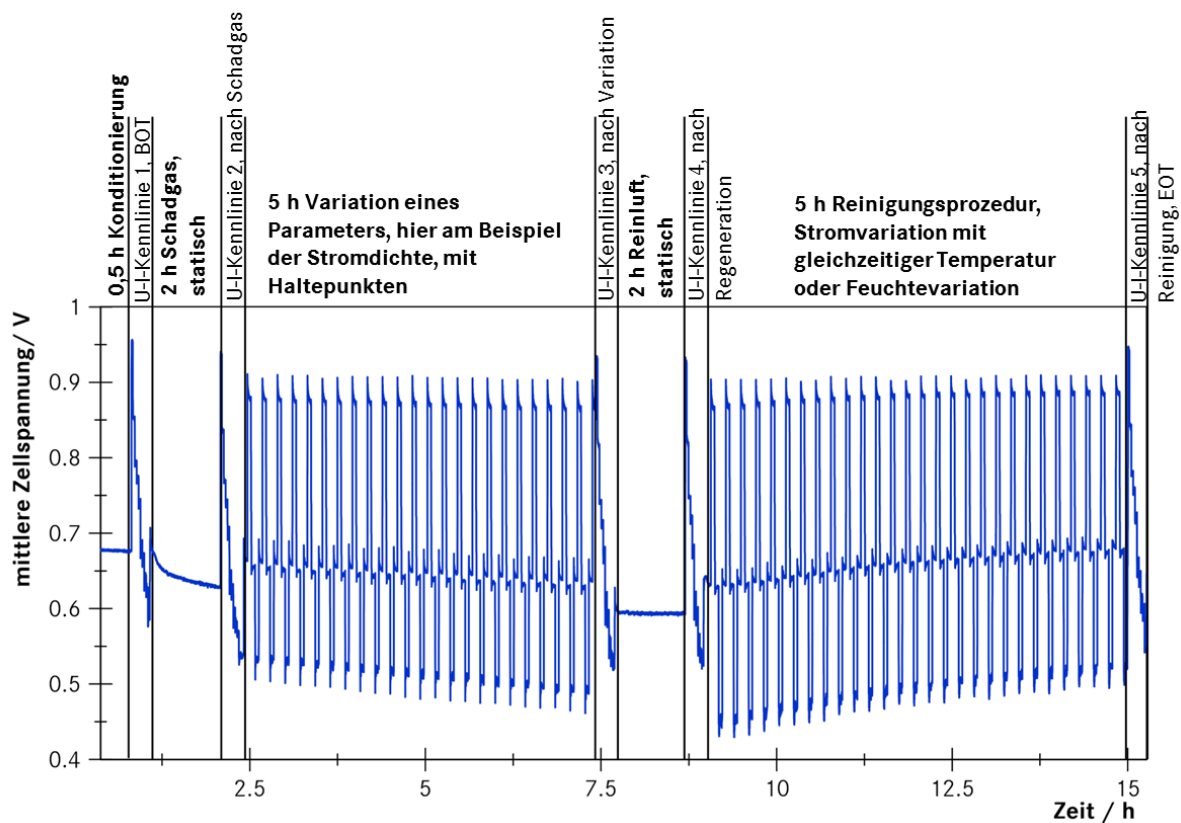
Die Versuche wurden an Prüfstand 3 an vier Stacks parallel mit einem Stack als Referenz ohne Schadstoff durchgeführt. Die verwendeten Schadstoffe waren NO, NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>. Es wurden zusätzlich Untersuchungen mit verschiedenen Kohlenwasserstoffen durchgeführt und hierbei Toluol und Acetaldehyd für die semidynamischen Versuche ausgewählt und verwendet (beschrieben in Abschnitt 3.3.6). Die variierten Parameter waren die Stromdichte, der Druck, die Temperatur und die relative Feuchte in den folgenden realitätsnahen Grenzen.

- Stromdichte 0,01 - 1,5 A/cm<sup>2</sup>
- Druck 1,1 - 2,5 bar<sub>a</sub> (Luft nachgeführt mit konstant -0,3 bar Delta zu H<sub>2</sub>)
- Temperatur 50 - 90 °C
- relative Feuchte 50 - 100 %

Die Stöchiometrie wurde bei 1,65 fixiert. Für alle Versuche wurden MEAs vom Typ 1 mit 0,4 mg/cm<sup>2</sup> Pt/C verwendet (vgl. Tabelle 3).

Die Versuche wurden mit einer Konditionierung bei Standardbedingungen (30 - 50 Minuten, vgl. Tabelle 4) gestartet. Danach folgten 70 - 120 Minuten statischer Betrieb bei 0,7 A/cm<sup>2</sup> mit Schadgas. Hierdurch sollten vergleichbare Ausgangsbedingungen geschaffen werden, um den Einfluss der Variation der Betriebsparameter besser beurteilen zu können.

Als nächstes wurde fünf Stunden lang einer der oben genannten Parameter in den aufgeführten Grenzen variiert. Die übrigen Parameter wurden in dieser Zeit bei Standardbedingungen gehalten. Die Variation wurde schnellstmöglich durchgeführt, wodurch sich je Parameter eine unterschiedliche Anzahl an Wiederholungen ergab. Jeweils an der unteren / oberen Grenze und der Mitte des jeweiligen Parameters wurde eine kurze Phase mit konstanten Bedingungen eingeführt, um Referenzpunkte zum Vergleich zu schaffen (Haltepunkte). Nach der Variationsphase folgten wieder 70 - 120 Minuten statischer Betrieb bei 0,7 A/cm<sup>2</sup> ohne Schadgas, um die Reversibilität der Wirkung ohne erweiterte Maßnahmen zu testen. Als Abschluss folgte eine sechsstündige Reinigungsprozedur, die aus einer Stromvariation mit gleichzeitiger Temperatur- oder Feuchtevariation bestand. Diese Reinigung wurde in Vorversuchen qualifiziert und sollte einerseits tatsächlich die MEAs vom Einfluss der Schadstoffe befreien, da diese nicht getauscht wurden. Andererseits wurde der Vergleich der Reinigungsprozeduren als Vorversuch für die Betriebsstrategie genutzt. Der Versuchsablauf ist in Abbildung 17 dargestellt.

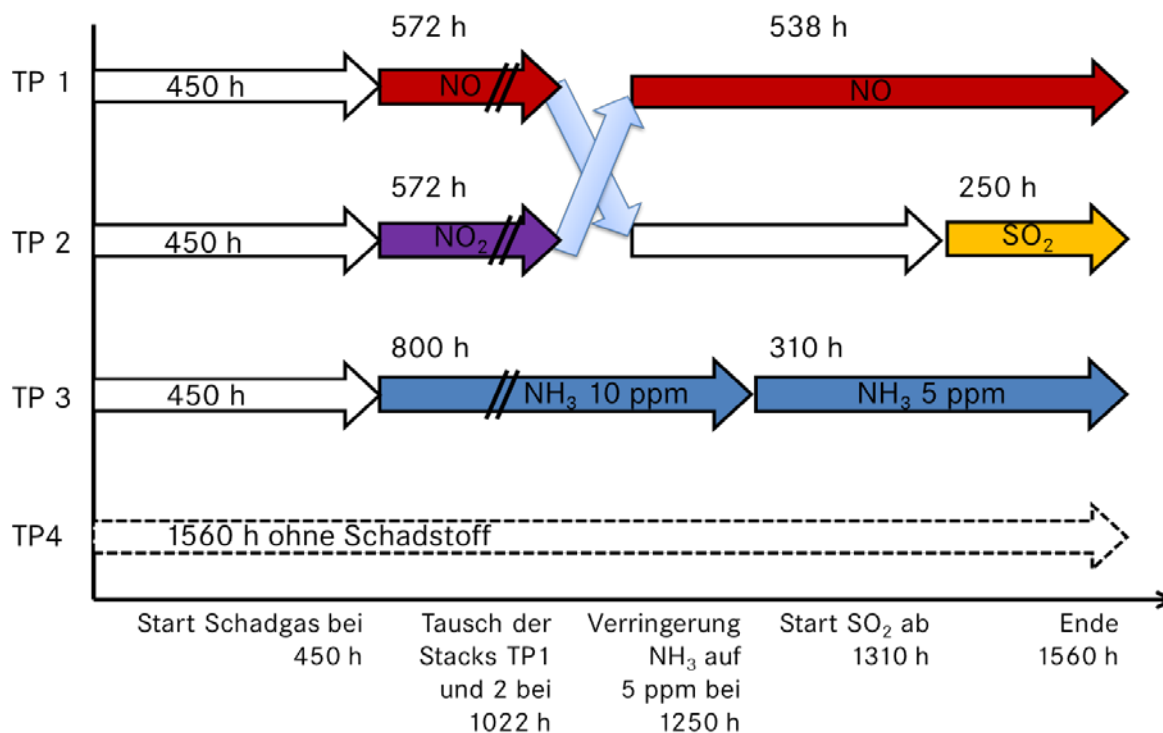


**Abbildung 17: Versuchsablauf der semidynamischen Messungen am Beispiel der Stromvariation an Prüfstand 3 mit Erklärung der einzelnen Abschnitte anhand der Spannung über der Zeit.**

Die vier Stacks wurden insgesamt 1.560 Stunden betrieben. Die ersten 450 Stunden wurden für den Einfahrbetrieb, die Steuerungsoptimierung und die Optimierung der Schadstoffdosierung genutzt. Durch die über 1.000 Betriebsstunden ergibt sich eine breite Datenbasis mit vielen Wiederholungen der einzelnen Versuche. Andererseits ergibt sich auch eine relativ hohe Streuung der Ergebnisse durch z.B. die zunehmende Alterung der BZ und teilweise Anpassung der Betriebsparameter oder Pausen. Für die Auswertung der Degradationsraten und der Effektivität der Reinigung wurden daher die Kennzahlen von jeweils mehreren Versuchen gemittelt und ihre Streuung bewertet. Die lange Betriebszeit der Stacks erlaubt aber insbesondere auch Rückschlüsse auf die irreversiblen Schädigung, bzw. die Langzeitwirkung der Schadstoffe.

Die angegebene Spannung ist immer die durchschnittliche Einzelzellspannung über alle 10 Zellen. Die Angaben der Konzentration bezogen auf den feuchten Gasvolumenstrom beziehen sich immer auf den Stackeingang. Das Produktwasser, das sich in der Zelle bildet, wird nicht mit einbezogen.

Ein Stack wurde als Referenz während der gesamten Laufzeit ohne Schadstoffe betrieben. Ein Stack wurde ausschließlich mit  $\text{NH}_3$  betrieben. Ein weiterer Stack wurde anfänglich mit  $\text{NO}_2$ , später mit  $\text{SO}_2$  betrieben. Vor dem Wechsel auf  $\text{SO}_2$  wurden zusätzlich die Stacks von Testplatz Nr. 1 ( $\text{NO}$ ) und Nr. 2 ( $\text{NO}_2$ ) getauscht, um einen Einfluss des Testplatzes auszuschließen. Hierdurch ergab sich, dass ein Stack zuerst mit  $\text{NO}_2$  später mit  $\text{NO}$  und ein Stack anfänglich mit  $\text{NO}$  und später mit  $\text{SO}_2$  betrieben wurden, wie Abbildung 18 zeigt.



**Abbildung 18: Gesamtversuchsablauf der semidynamischen Messungen mit verwendeten Schadstoffen und Betriebsdauer.**

Für die Auswertung der irreversiblen Schädigung wurden für jeden Stack jeweils drei unbeeinflusste, mittlere Spannungen der ersten und der letzten Versuche gemittelt. Hierfür wurden die Spannungen nach der Konditionierung zu Versuchsbeginn oder direkt vor der Schadgaszugabe gewählt, da diese am geringsten durch die vorher verwendeten Schadstoffe beeinflusst waren. Lediglich für SO<sub>2</sub> wurden nur zwei Spannungen gemittelt, da die Zellspannungen schon zu Beginn des dritten Versuchs deutlich gesunken waren. Folgende Tabelle 11 zeigt die irreversible Degradation über die gesamte Betriebsdauer.

**Tabelle 11: Übersicht über die irreversible Degradation jedes Stacks nach unterschiedlichen Betriebsstunden anhand der Spannungen und der verwendeten Schadstoffmenge.**

Stack / Dauer	Schadstoffmenge [g] / [mol]		Startspannung [V]	Endspannung [V]	Degrad. [%]	Degrad. [mV/g]
Referenz / 1.560 h	-		0,651	0,648	0,5	-
NO - Stack 1 (neu) / 572 h	9	0,3	0,678	0,672	1	0,7
NO - Stack 2 (nach NO <sub>2</sub> ) / 1.110 h	11,5	0,38	0,679	0,613	10	5,7
NO <sub>2</sub> / 572 h	11,3	0,25	0,668	0,656	2	1,1
SO <sub>2</sub> / 572 h	3,7	0,06	0,670	0,544	19	34,2
NH <sub>3</sub> / 1.110 h	9,6	0,56	0,680	0,632	7	5

Tabelle 11 zeigt, dass SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> und NO/ NO<sub>2</sub> nach längerem Betrieb eine irreversible Degradation der Zellspannung hervorrufen, die signifikant von der Basisdegradation des ohne Schadstoff betriebenen Stacks abweicht. Die Degradation durch SO<sub>2</sub> ist dabei mit 19 % am stärksten ausgeprägt. Dies zeigt abermals die stark irreversible Wirkung von SO<sub>2</sub>, vor allem weil die Stoffmenge von SO<sub>2</sub> über alle Versuche deutlich niedriger ist als bei allen anderen Schadstoffen (0,06 mol SO<sub>2</sub>, vgl. Tabelle 11). Die beiden anderen Stacks mit einer signifikanten irreversiblen Degradation wurden mit deutlich höheren Stoffmengen an Schadstoff beaufschlagt (0,63 mol NO<sub>x</sub> und 0,56 mol NH<sub>3</sub>). Trotzdem sind auch hier die irreversiblen Zellspannungsabnahmen als deutlich zu bewerten, wenn die Anforderung einer maximalen Leistungsreduktion von 10 % nach 5.000 Betriebsstunden beachtet wird.

Für eine differenzierte Betrachtung der Schädigung wurden die Einzelzellspannungen ausgewertet. Die Verteilung der Einzelzellspannungen weist einen zeitlichen Verlauf auf. Am Anfang der Versuche nach etwa 500 Betriebsstunden ist die Zellspannungsverteilung aller Stacks sehr ausgeglichen und auch das Niveau ist ähnlich, wie Abbildung 19 zeigt.

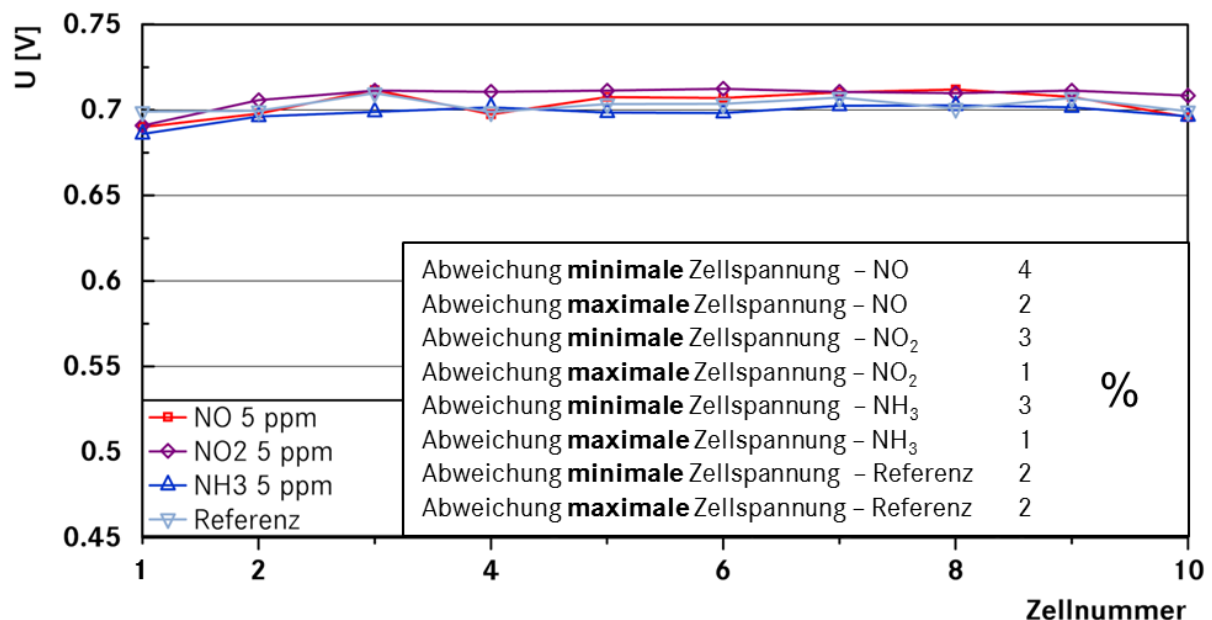


Abbildung 19: Mittlere Einzelzellspannungen eines Versuchs über sieben Stunden nach 540 Betriebsstunden. Zusätzlich sind die durchschnittlichen Abweichungen der niedrigsten und der höchsten Zellspannung zum Mittelwert der Zellspannung eingefügt.

Im Laufe der Versuche kommt es zu einer Ungleichverteilung. Vor allem die jeweils erste Zelle an der Anodenseite sinkt bei den Stacks, die mit Schadstoff betrieben wurden, ab, wie Abbildung 20 zeigt. An der Anodenseite des Stacks befinden sich die Zuführungen aller Medien (H<sub>2</sub>, Luft, Kühlwasser), die bei diesem BZ-Aufbau parallel durch den Stack geleitet werden.

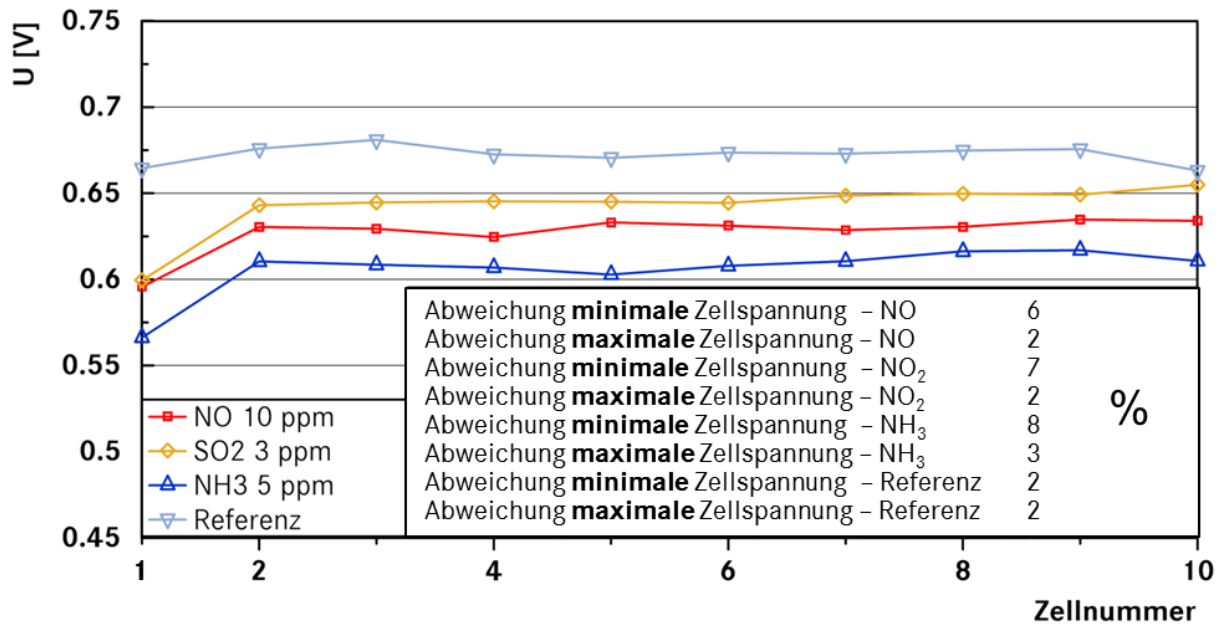


Abbildung 20: Mittlere Einzelzellspannungen eines Versuchs über 70 Stunden nach 1.540 Betriebsstunden. Zusätzlich sind die durchschnittlichen Abweichungen der niedrigsten und der höchsten Zellspannung zum Mittelwert der Zellspannung eingefügt.

Folgende Abbildung 21 zeigt den Verlauf der durchschnittlichen negativen Abweichung vom Mittelwert der Zellspannung in Prozent stichprobenhaft über alle Versuche. Der Verlauf bestätigt eine Zunahme der Ungleichverteilung durch die Schadstoffe, die durch das Abfallen von Zelle 1 bedingt wird. Vor allem hohe Konzentrationen von NH<sub>3</sub> und SO<sub>2</sub> führen zu Abweichungen der Einzelzellspannungen. Die positive Abweichung vom Mittelwert (nicht gezeigt) verläuft deutlich unauffälliger und ist nur im Fall von SO<sub>2</sub> signifikant erhöht. Differenzen bei den Einzelzellspannungen ohne Schadstoffzugabe sind ein Hinweis auf Probleme bei der Medienversorgung, aber vor allem auf eine ungleiche Temperaturverteilung. In Fahrzeugstacks ist die Ungleichverteilung der Zellspannungen der Erfahrung nach sehr gering. Im Falle der Schadstoffe ist dies ein Hinweis auf eine örtlich ungleich verteilte Schädigung. Diese wird wahrscheinlich nicht durch die Luftversorgung sondern eher durch hohe Temperaturunterschiede und damit einer stärkeren Schädwirkung an kalten Stellen hervorgerufen. Die Zuführung aller Medien auf der Anodenseite führt hier zu einer überdurchschnittlichen Kühlung, die Kathodenseite ist vergleichsweise stärker isoliert.

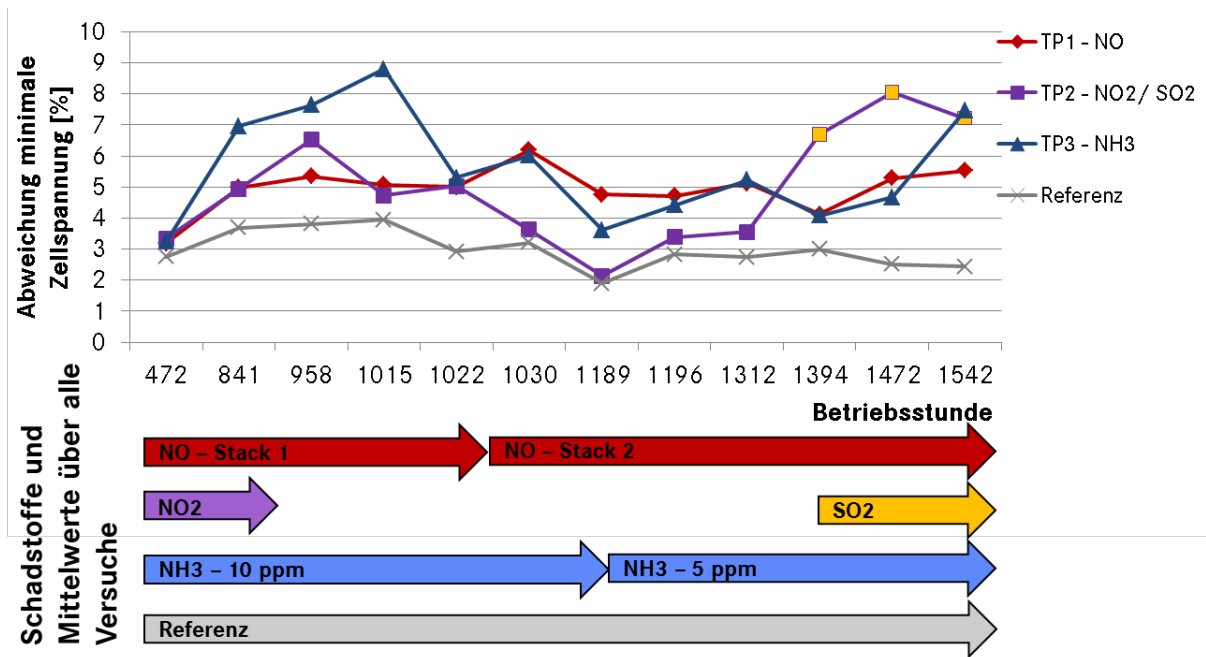


Abbildung 21: Verlauf der durchschnittlichen, negativen Abweichung vom Mittelwert der Zellspannung in % stichprobenhaft über die gesamte Betriebszeit oben. Verwendete Schadstoffe und Betriebszeit unten.

St-Pierre et al. beobachten in ihren Versuchen mit einem 36-zelligen Stack eine starke Ungleichverteilung der Einzelzellspannung aufgrund der Verwendung von 50 ppm Propen [121]. Diese ist auch an der Seite der Medienzuführung am stärksten ausgeprägt, zieht sich allerdings abnehmend durch den gesamten Stack. Sie empfehlen die Verteilung der Einzelzellspannungen als Diagnosekriterium für die Erkennung einer schadstoffbedingten Stackschädigung. Dies lässt sich im Fahrzeug aufgrund der fehlenden Einzelzellspannungsüberwachung nicht umsetzen. Darüber hinaus deuten diese Ergebnisse darauf hin, dass die Ungleichverteilung vor allem temperaturbedingt und in kommerziellen Fahrzeugstacks nur schwach ausgeprägt ist.

Im Folgenden werden die Auswirkungen der einzelnen Schadstoffe allgemein betrachtet und Besonderheiten aufgezeigt. Für die Auswertung der Variation der Betriebsparameter wurden jeweils die ersten und letzten Haltepunkte der hohen, mittleren und tiefen Niveaus des variierten Betriebsparameters miteinander verglichen.

### 3.3.1 Referenzstack ohne Schadstoff

Der Referenzstack wurde insgesamt 1.560 Stunden ohne Schadstoffe betrieben. Die durchschnittliche Zellspannung ist in dieser Zeit um 0,5 % gesunken.

#### 3.3.1.1 Degradation im statischen Versuchsabschnitt

Für die Auswertung der statischen Degradationsraten wurden 126 Einzelmessungen herangezogen. Die durchschnittliche Zellspannung zeigt vor allem in den statischen Bereichen eine deutliche Abnahme von 14 mV/h (minimal 8 bis maximal 23 mV/h). Die Zellspannungsabnahme verläuft hierbei meistens nicht linear sondern sinkt in etwa eine Stunde stärker und erreicht danach einen Bereich mit einer geringeren Steigung. Hierdurch ergeben sich Unterschiede der Degradationsraten der drei verschiedenen statischen Abschnitte (vgl. auch Abbildung 22). Die längeren statischen Phasen (70 - 120 Min.) zeigen niedrigere Degradationsraten zwischen 8 und 13 mV/h als kürzere (30 Min. = 19 und 23 mV/h). Abbildung 22 zeigt einen beispielhaften Versuchsablauf mit allen vier Parametervariationen und das Balkendiagramm der statischen Degradation des Referenzstacks.

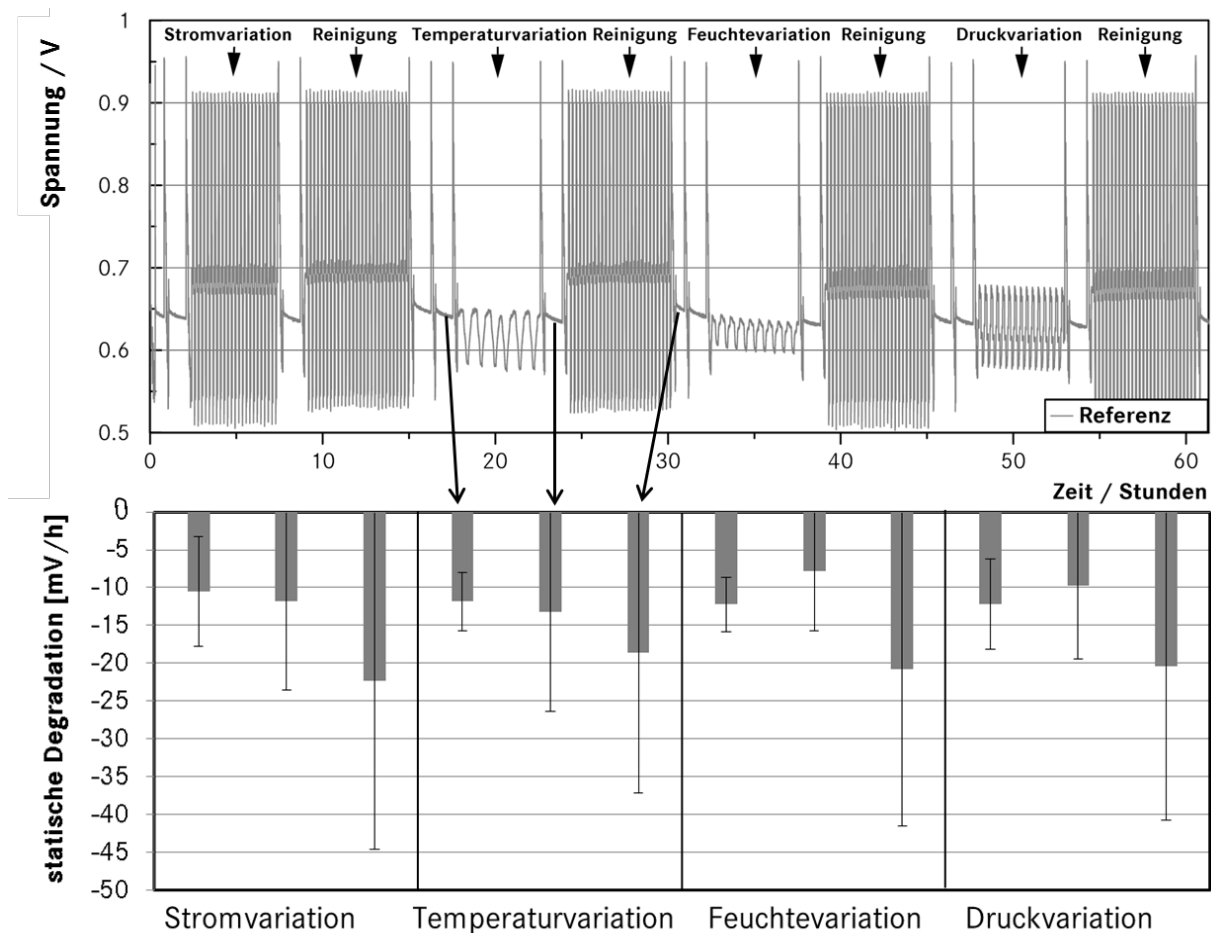


Abbildung 22: Übersicht über den Versuchsablauf anhand der Spannung eines Referenzversuchs mit den verschiedenen Versuchsabschnitten oben und der Spannungsabfall (Differenz der Start- und der Endspannung) der statischen Phasen aller Referenzversuche mit Standardabweichung.

### 3.3.1.2 Betriebsparametervariationen

Die dynamischen Phasen zeigen insgesamt deutlich niedrigere Degradationsraten von durchschnittlich 1,3 mV/h. Bei der detaillierteren Betrachtung der Einflüsse der Betriebsparameter wird deutlich, dass eine hohe Stromdichte tendenziell zu einem höheren Spannungsabfall führt, da der Abruf einer höheren Leistung auch eine höhere Beanspruchung der BZ, vor allem des Katalysators, bedingt. Zusätzlich sind eine niedrige Temperatur, ein niedriger Druck, vor allem aber eine niedrige relative Feuchte besonders schädlich für die BZ. Hierbei muss allerdings beachtet werden, dass die relative Feuchte bei der Temperaturvariation nicht konstant gehalten werden kann. Eine niedrige Temperatur führt daher zu einer verringerten Feuchte. Die Kennzahlen des Referenzstacks sind in die Diagramme der Schadstoffe als Vergleich eingefügt und können z.B. in Abbildung 24 betrachtet werden.

### 3.3.1.3 Reinigung

Zu einer Zunahme der Zellspannung kommt es durchschnittlich nur während der Reinigungsphasen mit besonders hoher relativer Feuchte. So lange es nicht zu Kondensation und dadurch zu einer Erhöhung des Massentransportwiderstands kommt, ist eine hohe relative Feuchte dafür bekannt, die Performance von BZ durch eine verbesserte Membranbefeuchtung zu erhöhen. Die Leistungsverbesserung tritt in diesen Versuchen speziell während der Abschnitte mit einer hohen Stromdichte auf. Es kann angenommen werden, dass die hohe Feuchte zusammen mit dem niedrigen Potential geeignet ist, negative Katalysatorveränderungen wie Oxide zurückzubilden. Die Kennzahlen des Referenzstacks während der Reinigung sind auch in die Diagramme der Schadstoffe als Vergleich eingefügt und können z.B. in Abbildung 25 betrachtet werden.

### **3.3.2 Stickstoffmonoxid**

Die Versuche wurden mit einer Konzentration von 10 ppm NO durchgeführt (entsprechend 8 ppm bezogen auf den befeuchteten Luftstrom). Ein Stack wurde 572 Stunden ausschließlich mit NO betrieben. Danach wurden die Stacks von NO und NO<sub>2</sub> getauscht, um einen Einfluss des Testplatzes auszuschließen. Die letzten 538 Stunden wurde daher der vormalige mit NO<sub>2</sub> betriebene Stack mit NO betrieben. Da die Auswertung aber eine sehr ähnliche Wirkung der Stoffe zeigt, wird nicht von einer gegenseitigen Beeinflussung der beiden Stoffe ausgegangen. Für die Bewertung der irreversiblen Degradation wurden beide Stacks getrennt betrachtet. Der erste, ausschließliche NO ausgesetzte Stack zeigte nach insgesamt 1.022 Betriebsstunden keine signifikant irreversible Degradation durch insgesamt 9 g NO. Der zweite Stack wies hingegen nach insgesamt 1.560 Betriebsstunden und 11,5 g NO (+22,3 g NO<sub>2</sub>) einen Zellspannungsabfall von 10 % auf. Daher zeigt nur der ältere Stack eine Degradation, die im Vergleich zur Referenz (0,5 %) erheblich ist. Der Unterschied liegt in der deutlichen höheren Gesamtmenge an NO(x) und der längeren Betriebsdauer des Stacks.

Grundsätzlich muss bei der folgenden Auswertung beachtet werden, dass die Angaben Spannungsabfall pro Stunde oder pro g Schadstoff für die Stickoxide nur bedingt aussagekräftig sind. NO und NO<sub>2</sub> zeigen einen stark exponentiellen Abfall der Spannung. Der Großteil der Spannung geht bei der statischen Verunreinigung während der ersten 20 Minuten verloren, danach wird ein Gleichgewichtszustand ausgebildet. Ebenso findet auch der Großteil der Regeneration zu Anfang der statischen Regeneration statt. In Abhängigkeit von der Versuchsdauer ergeben sich demnach sehr unterschiedliche Degradationsraten, zumindest für die statischen Abschnitte.

#### **3.3.2.1 Degradation im statischen Versuchsabschnitt**

Die beiden Stacks, die nur mit NO und mit NO und NO<sub>2</sub> betrieben wurden, wurden für die Auswertung zunächst getrennt betrachtet. Der ausschließlich mit NO betriebene Stack zeigt ein sehr einheitliches Bild. Die Degradationsraten liegen in der statischen Phase mit 10 ppm NO zwischen 57 und 65 mV/h. Der zweite Stack zeigt ein weniger einheitliches Bild mit Degradationsraten zwischen 60 und 120 mV/h. Dies liegt wieder in der Tatsache begründet, dass in den späteren Versuchen teilweise die Dauer der statischen Phase mit Schadstoff geändert wurde. Wird ein Mittelwert nur über zweistündige Versuche gebildet, ergibt sich unabhängig vom Stack eine gute Wiederholbarkeit mit Degradationsraten von 60 - 65 mV/h bei NO. Aus diesem Grunde wurden für die hier gezeigten Auswertungen die Versuche mit NO beider Stacks gemittelt und in Abbildung 23 dargestellt. NO weist im Mittel in rund 90 Minuten statischen Betriebs einen Leistungsabfall von etwa 20 % oder 88 mV/h auf.



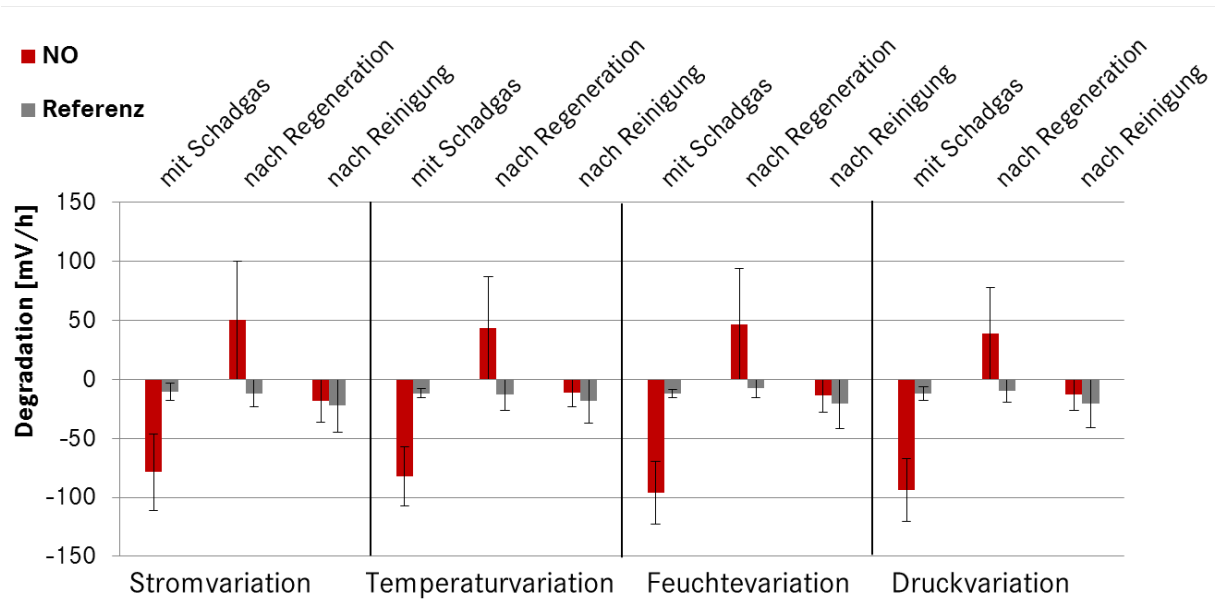


Abbildung 23: Gemittelte Spannungsabnahmen / -zunahmen der statischen Phasen aller Versuche mit NO und der Standardabweichung. Zum Vergleich ist zusätzlich die Referenz dargestellt.

### 3.3.2.2 Betriebsparametervariationen

Die Variation der Betriebsparameter bewirken bei 10 ppm durchschnittlich eine Verringerung der Spannung um 1,1 mV/h. Allgemein sind die Auswirkungen während der Variationen der Betriebsparameter aufgrund der schnellen, exponentiell abfallenden Wirkung schwach ausgeprägt. Bei der Stromdichtevariation zeigt sich als einzige Variation ein Muster. Je höher die Stromdichte desto höher ist die Degradation, wie Abbildung 24 zeigt. Der negative Einfluss einer hohen Stromdichte ist auf die höhere Schadstoffmenge zurückzuführen, die mit dem größeren Luftstrom eingespeist wird.

Die Auswirkungen der Variation der relativen Feuchte und der Temperatur folgen dem Verhalten des ohne Schadstoff betriebenen Stacks und entsprechen den Erkenntnissen aus dem Schadgasscreening an der Einzelzelle. Auffällig ist allerdings, dass die Degradation während der Variation der Betriebsparameter unter dem Niveau des ohne Schadstoff betriebenen Stacks liegt. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Bedeckung des Katalysators durch NO den reversiblen Leistungsabfall im Normalbetrieb für Teile der Oberfläche verringert. Gleichzeitig werden aber die nicht bedeckten Teile der Katalysatoroberfläche überproportional stark beansprucht. Hierdurch kommt es zu einem verringerten reversiblen Leistungsabfall während der Zugabe von NO, aber zu einer erhöhten irreversiblen Degradation über die Lebensdauer der BZ.

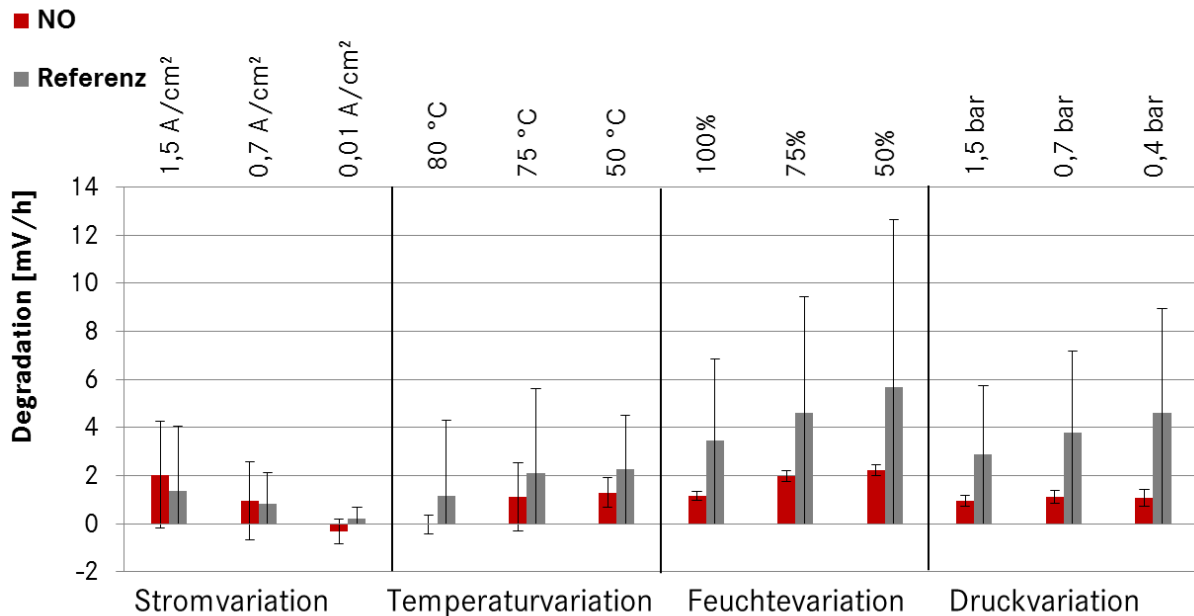


Abbildung 24: Gemittelte Spannungsabnahmen / -zunahmen der verschiedenen Variationen der Betriebsparameter während der Zugabe von 10 ppm NO mit Standardabweichung. Zum Vergleich ist zusätzlich die Referenz dargestellt.

### 3.3.2.3 Reinigung

Der größte Teil der Regeneration des Stacks findet in der ersten statischen Phase der Reinigung statt (vgl. Abbildung 23). Hier kommt es durchschnittlich zu einer Regeneration um 45 mV/h und damit 40 - 60 % der vorangegangenen Degradation in der statischen Phase. Die Regenerationsfähigkeit nimmt über die Gesamtbetriebszeit ab. Die frühen Versuche zeigen eher eine Regeneration um 60 %, während die späteren eher 40 % Regeneration aufweisen. Dies bestätigt die Annahme, dass es nach längerem Betrieb mit NO zu einer irreversiblen Degradation kommt.

Die Variation der Betriebsparameter zur Reinigung zeigt eine leicht positive Wirkung im Vergleich zur Referenz (Abbildung 25). Die erste Reinigung lässt sich aufgrund der hohen Streuung nicht eindeutig bewerten. Allgemein führen die dynamischen Reinigungsphasen aber zu einer Verbesserung um 3,7 mV/h. Die Temperatur und die relative Feuchte scheinen dabei weniger entscheidend zu sein als die Stromdichte. Die Regenerationswirkung ist jeweils bei der niedrigsten Stromdichte von 0,01 A/cm<sup>2</sup> am schwächsten ausgeprägt. Das Schadgasscreening an Einzelzellen hatte hingegen gezeigt, dass die Temperatur der entscheidende Faktor zur Regeneration der Stickoxide ist.

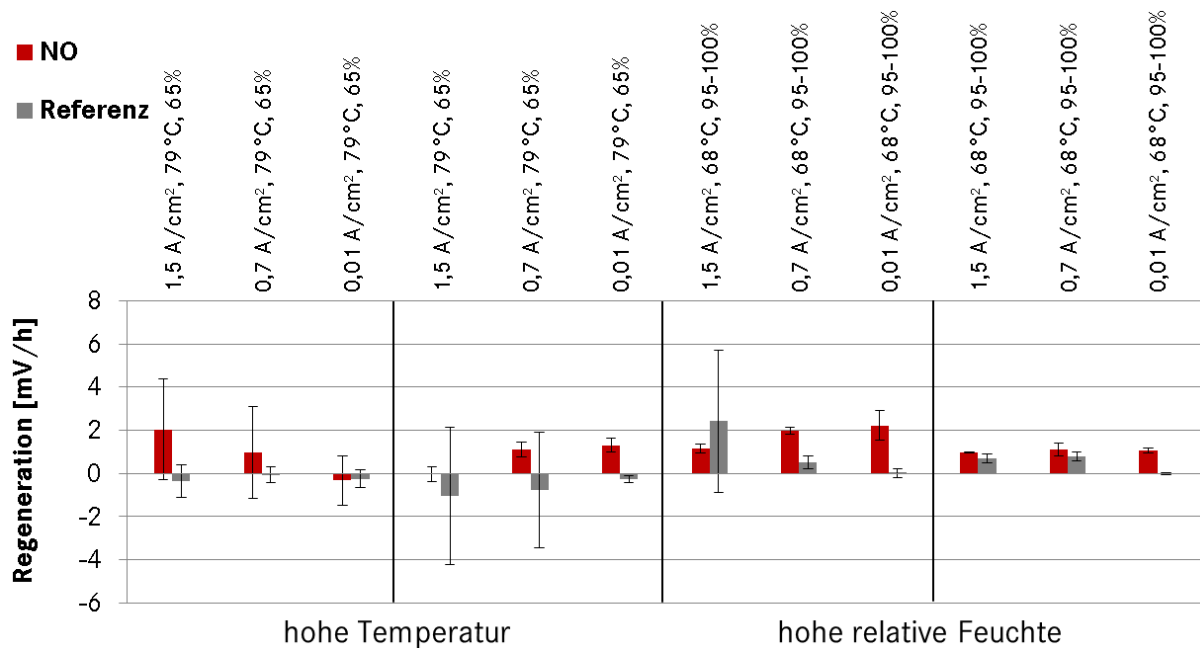


Abbildung 25: Spannungszunahme oder Abnahme der verschiedenen Reinigungsmaßnahmen mit der Standardabweichung. Während der Reinigung wurde die Stromdichte zwischen 0,01 und 1,5 A/cm<sup>2</sup> bei verschiedenen relativen Feuchten und Temperaturen zyklisiert.

### 3.3.3 Stickstoffdioxid

Der Stack wurde insgesamt 572 Stunden mit NO<sub>2</sub> betrieben. Die Gesamtmenge an zudosiertem NO<sub>2</sub> betrug 11,4 g. Die Versuche wurden mit einer Konzentration von 10 ppm NO<sub>2</sub> durchgeführt (entsprechend 8 ppm bezogen auf den befeuchteten Luftstrom). Die mittleren Zellspannungen nehmen in dieser Zeit um 2 % ab und zeigen damit kaum irreversible Degradation der Ausgangsspannung.

#### 3.3.3.1 Degradation im statischen Versuchsabschnitt

Die Degradationsraten sind in der ersten statischen Phase mit Schadstoff (ausschließlich zweistündige Phasen) konstant hoch und liegen zwischen 60 - 70 mV/h. Der Stack verliert daher - wie bei NO - etwa 20 % der Ausgangsspannung. Diese Werte sind gut vergleichbar und wiederholbar (Abbildung 26). Die Verringerung ist im Vergleich zu den anderen Schadstoffen, aber auch zu den Vorgaben (max. 10 % Leistungsabnahme über die BZ-Lebensdauer) als sehr hoch zu bewerten.

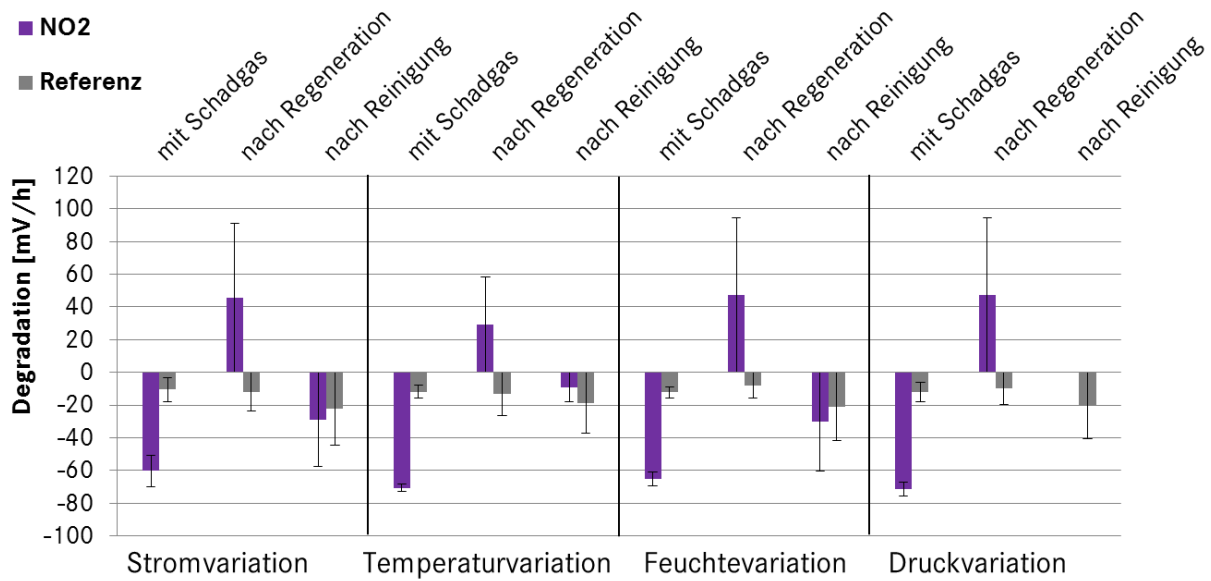


Abbildung 26: Gemittelte Spannungsabnahmen / -zunahmen der statischen Phasen aller Versuche mit NO<sub>2</sub> und der Standardabweichung. Zum Vergleich ist zusätzlich die Referenz dargestellt.

Während der statischen Phase mit Schadstoff kommt es in 9 von 12 betrachteten Versuchen zu der für NO<sub>2</sub> aus der Literatur bekannten zweistufigen Degradation (vgl. [77]). Folgende Abbildung 27 zeigt beispielhaft einen Versuch mit zweistufiger NO<sub>2</sub>-Degradation und den Vergleich der Spannungsverläufe des Referenzstacks und des mit NO betriebenen Stacks. Die verzögerte Wirkung von NO<sub>2</sub> ist klar erkennbar (vgl. Abschnitt 3.1.2).

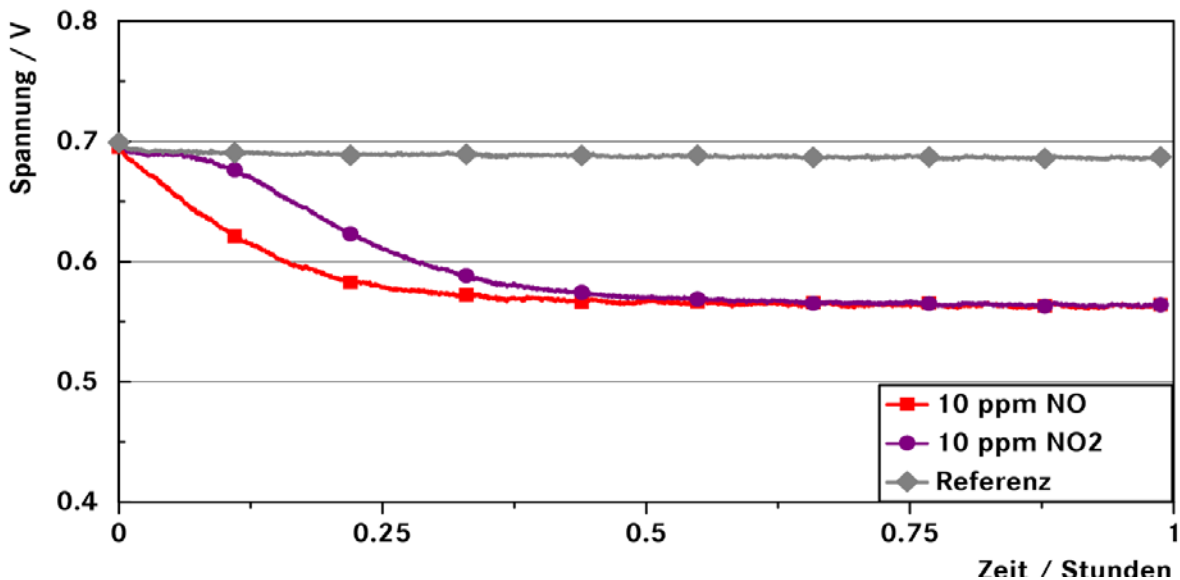


Abbildung 27: Spannungsverläufe während der Zugabe von NO und NO<sub>2</sub> sowie der Referenz eines Versuchs bei Betriebsstunde 820 zum Vergleich. Sichtbar ist die verzögerte Wirkung von NO<sub>2</sub>.

Die drei Versuche, die dieses Verhalten nicht zeigen, weisen alle eine verhältnismäßig hohe Startspannung von fast 0,7 V auf. Dies stimmt gut mit den Beobachtungen von Franco et. al. überein, wo ein hohes Potential zu einer Verringerung des Effekts führte [77]. Eine direkte Vergleichbarkeit ist allerdings durch die Fixierung der Spannung in diesen Versuchen nicht möglich. Eine denkbare Erklärung ist, dass hohe Potentiale, die eine Oxidation fördern, zu einer vermehrten Adsorption von undissoziiertem NO<sub>2</sub> führen, bei dem es nicht zu den in Abschnitt 3.1.2 beschriebenen Effekten kommt.

### 3.3.3.2 Betriebsparametervariationen

Die Parametervariationen haben, wie bei NO, keinen deutlichen Einfluss, da der Großteil der Degradation in den ersten 20 Minuten der Schadstoffbeaufschlagung auftritt. Im darauffolgenden Gleichgewichtszustand kommt es - analog zu NO - zu einem durchschnittlichen Zellspannungsabfall von nur 1,6 mV/h bei NO<sub>2</sub> (Abbildung 28).

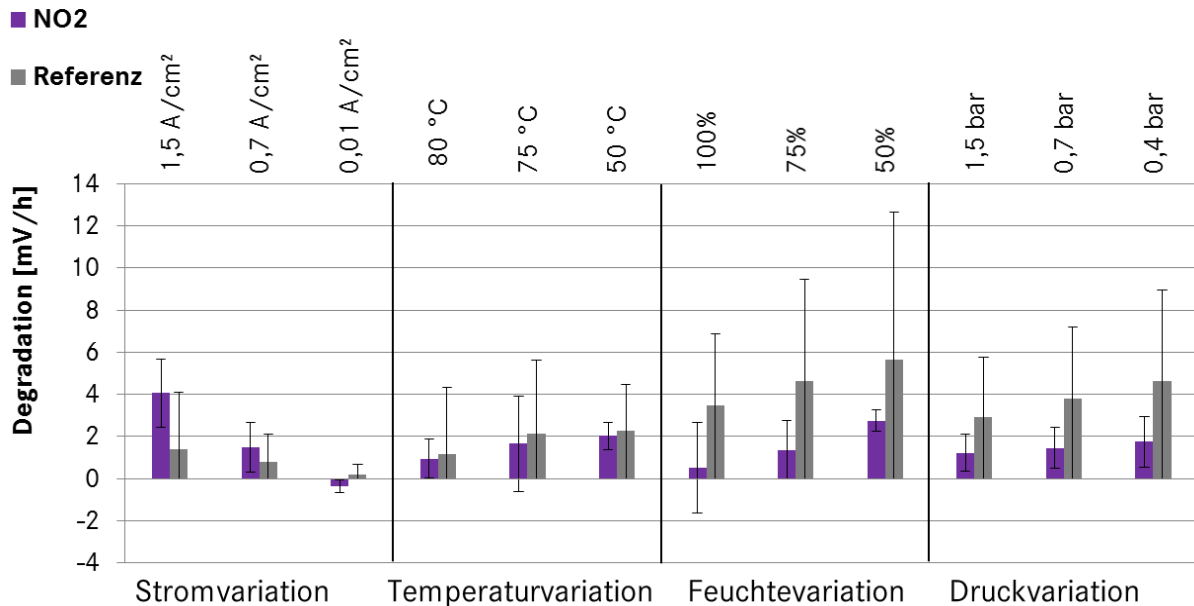
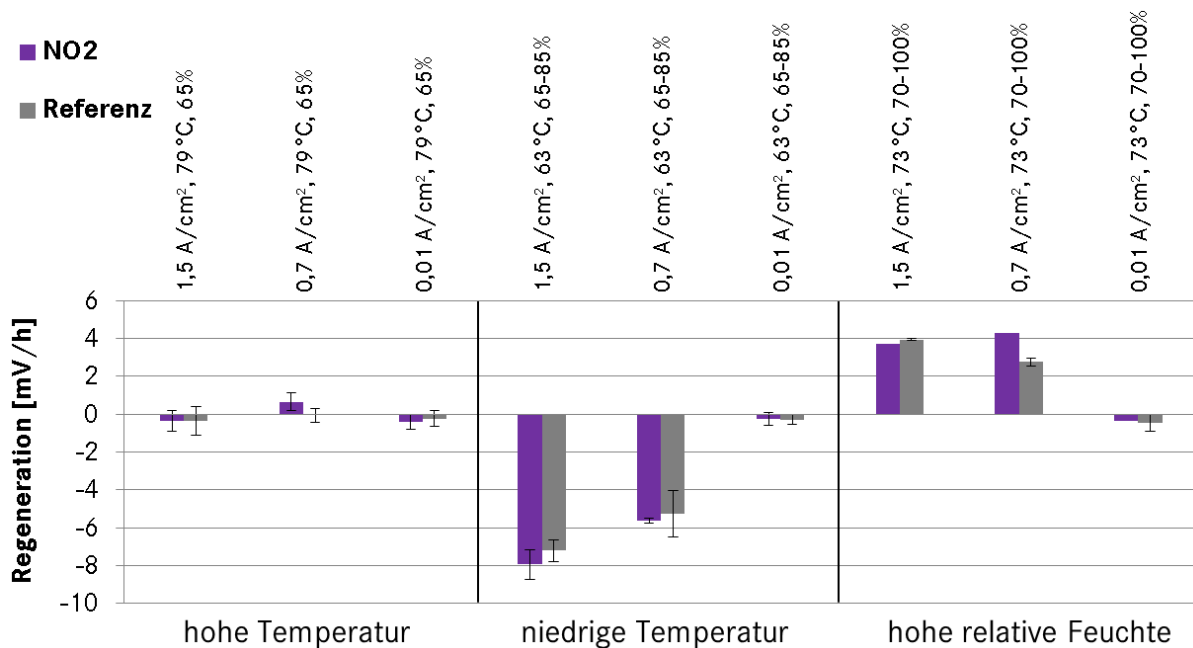


Abbildung 28: Gemittelte Spannungsabnahmen / -zunahmen während der Variationen der Betriebsparameter während der Zugabe von 10 ppm NO<sub>2</sub> mit Standardabweichung. Zum Vergleich ist zusätzlich die Referenz dargestellt.

Bei der Stromdichteveriation ist mit zunehmender Stromdichte eine leicht erhöhte Degradation sichtbar. Dies liegt wieder an der erhöhten Schadgasmenge, die mit dem größeren Luftstrom eingetragen wird. Die Auswirkungen der Variation der relativen Feuchte und der Temperatur folgen wie bei NO dem Verhalten des Referenzstacks. Sie entsprechen zudem den Ergebnissen des Schadgasscreenings an Einzelzellen, in dem auch eine positive Wirkung erhöhter Temperatur gezeigt werden konnte.

### 3.3.3.3 Reinigung

Der größte Teil der Regeneration (42 mV/h oder 12 %) findet in der ersten statischen Phase der Reinigung statt (Abbildung 26). Während der Zyklisierung des Stroms zur Reinigung wird die Zellspannung durchschnittlich um 0,7 mV/h gesenkt. Hier sind keine signifikanten Unterschiede zu dem ohne Schadstoff betriebenen Stack sichtbar (vgl. Abbildung 29). Diese Ergebnisse bestätigen die gute Reversibilität der Wirkung von NO<sub>2</sub>.



**Abbildung 29: Spannungszunahme oder Abnahme während der verschiedenen Reinigungsmaßnahmen mit der Standardabweichung. Während der Reinigung wurde die Stromdichte zwischen 0,01 und 1,5 A/cm<sup>2</sup> bei verschiedenen relativen Feuchten und Temperaturen zyklisiert.**

Im Vergleich zeigt sich eine sehr ähnliche Wirkung der beiden Stickoxide in den vorliegenden Versuchen. Die Degradationsraten in der ersten statischen Phase sind für NO etwas höher, zeigen aber auch eine höhere Standardabweichung.

### 3.3.4 Ammoniak

Der Stack wurde 800 Stunden mit 10 ppm NH<sub>3</sub> betrieben (entsprechend 8 ppm bezogen auf den befeuchteten Luftstrom). Nach insgesamt 1.250 Betriebsstunden wurde die Konzentration für die verbleibenden 310 Stunden auf 5 ppm (entsprechend 4,3 ppm bezogen auf den befeuchteten Luftstrom) verringert, da 10 ppm Abschaltungen des Prüfstands durch zu geringe Zellspannung hervorriefen. NH<sub>3</sub> hatte demnach eine augenscheinliche, irreversible negative Wirkung auf den Stack. Dementsprechend konnte über die Gesamtbetriebsdauer eine irreversible Degradation von 7 % durch 9,6 g NH<sub>3</sub> gezeigt werden. Die Degradation liegt somit signifikant über der Degradation des Referenzstacks.

#### 3.3.4.1 Degradation im statischen Versuchsabschnitt

Bei NH<sub>3</sub> verläuft der Spannungsabfall weniger stark exponentiell abfallend, wie in Abbildung 30 am Beispiel von drei Spannungsabfällen während der Zugabe von jeweils 10 ppm NO, NO<sub>2</sub> und NH<sub>3</sub> sichtbar ist. Die Messungen sind daher relativ gut wiederholbar.

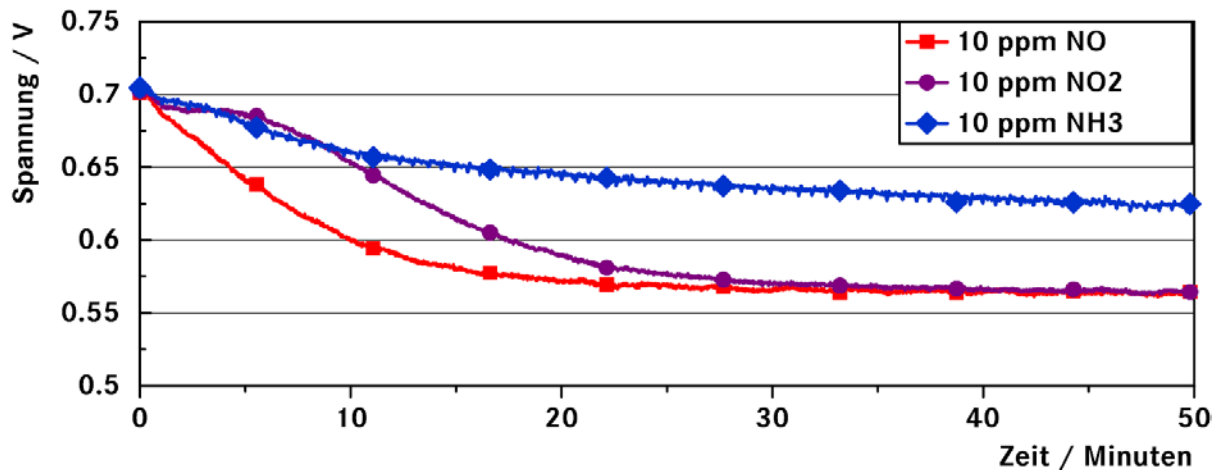


Abbildung 30: Beispielhafte Darstellung des Spannungsverlaufs einer Messung während der Schadgaszugabe von jeweils 10 ppm NO / NO<sub>2</sub> und NH<sub>3</sub>. Sichtbar sind der stark exponentielle Abfall aufgrund der Stickoxide und der deutlich flachere Verlauf durch NH<sub>3</sub>.

Der Spannungsabfall liegt in den statischen Phasen bei durchschnittlich 38 mV/h während der Zugabe von 10 ppm NH<sub>3</sub> (Abbildung 31). Bei 5 ppm NH<sub>3</sub> kommt es durchschnittlich zu einem Spannungsabfall von 29 mV/h NH<sub>3</sub>. Die Standardabweichungen sind relativ niedrig. Diese Zahlen verdeutlichen, dass kleine NH<sub>3</sub>-Konzentration zu einer verhältnismäßig stärkeren Zellspannungsabnahme führen (vgl. Abschnitt 3.1.3).

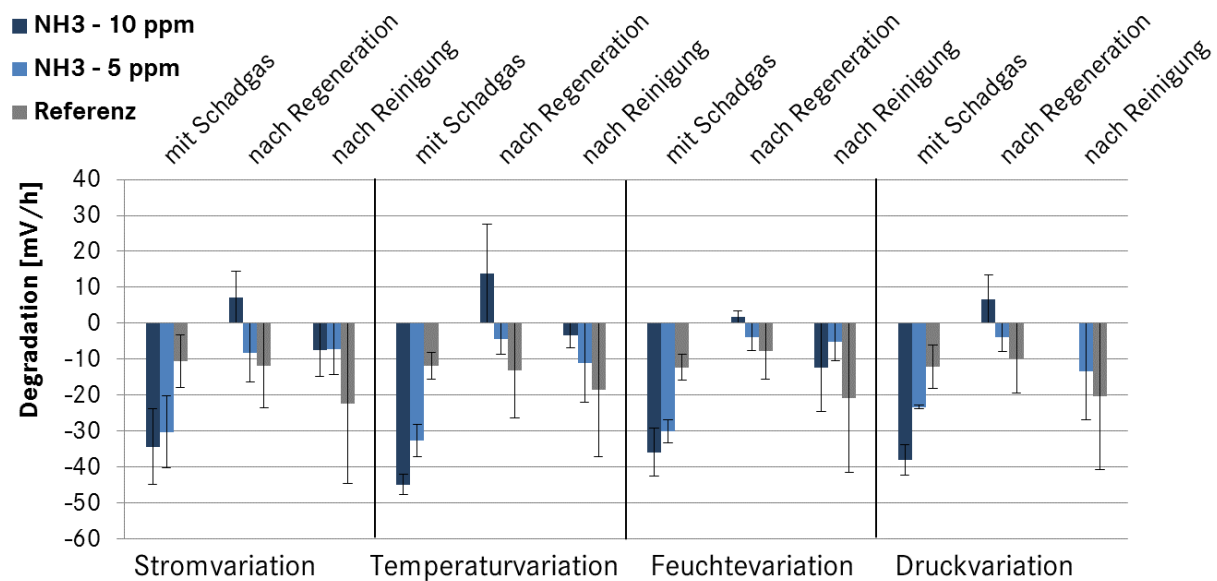
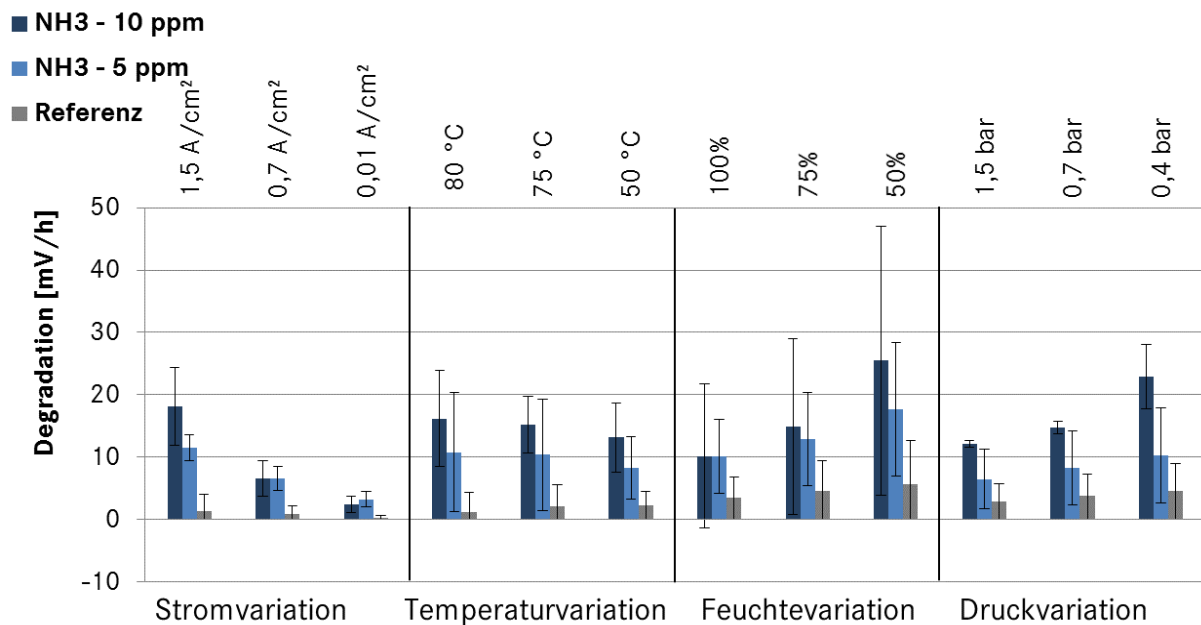


Abbildung 31: Gemittelte Spannungsabnahmen / -zunahmen der statischen Phasen aller Versuche mit 5 und 10 ppm NH<sub>3</sub> und der Standardabweichung. Zum Vergleich ist zusätzlich die Referenz dargestellt.

### 3.3.4.2 Betriebsparametervariationen

Die Variation der Betriebsparameter mit Schadgas führen bei NH<sub>3</sub> zu einer fortlaufenden Degradation wie Abbildung 32 zeigt. Es kommt bei allen Variationen zu Abnahmen von durchschnittlich 14 mV/h bei 10 ppm NH<sub>3</sub>. 5 ppm NH<sub>3</sub> bewirken eine Verringerung von 10 mV/h. Dies steht im Gegensatz zu den anderen Schadstoffen, bei denen relativ schnell ein Gleichgewichtszustand erreicht wird, wodurch die Schädigung während der Parametervariation nur noch gering ausfällt. Bei NH<sub>3</sub> treten die geringsten Spannungsminderungen bei beiden Konzentrationen während der Tiefpunkte der Stromdichteveriation auf. Wie bei den anderen

Schadstoffen führt die reduzierte Schadgasmenge durch den geringeren Luftstrom zu dem reduzierten Effekt.



**Abbildung 32: Gemittelte Spannungsabnahmen / -zunahmen während der Variationen der Betriebsparameter unter der Zugabe von 10 ppm NH<sub>3</sub> mit Standardabweichung. Zum Vergleich ist zusätzlich die Referenz dargestellt.**

Die Kennwerte der Temperaturvariation zeigen eine leichte Staffelung mit einem negativen Einfluss einer hohen Temperatur. Bei den Temperaturhochpunkten kommt es aufgrund der Prüfstandssteuerung zu einer leicht verringerten relativen Feuchtigkeit. Die hohe Temperatur führt gleichzeitig dazu, dass weniger Flüssigwasser zur Verfügung steht, um NH<sub>3</sub> zu lösen und auszuspülen. Bei der Betrachtung der Spannungsverläufe in den einzelnen Versuchen wird deutlich, dass diese exakt dem Verlauf der relativen Feuchtigkeit folgen. Demnach ist anzunehmen, dass ursächlich die geringere Flüssigwassermenge für den negativen Einfluss der hohen Temperatur verantwortlich ist.

Bei den Variationen der Feuchte und des Drucks gibt es eine klare Staffelung mit positivem Einfluss der jeweiligen Hochpunkte. Der positive Einfluss hoher relativer Feuchte liegt an der guten Wasserlöslichkeit des NH<sub>3</sub>. Aber auch bei der Variation des Drucks ist davon auszugehen, dass ein erhöhter Gesamtdruck durch eine Erhöhung des Ammoniakpartialdrucks zu einer gesteigerten Lösung des NH<sub>3</sub> in der Wasserphase führt. NH<sub>3</sub> hat von allen verwendeten Schadstoffen die beste Löslichkeit in Wasser. Zudem reagiert es mit Wasser zu NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, die saure Umgebung verschiebt das Reaktionsgleichgewicht, sodass noch mehr NH<sub>3</sub> gelöst werden kann. Zusammenfassend ist also für alle Parameter die Flüssigwassermenge der entscheidende Faktor für die Stärke der Wirkung von NH<sub>3</sub>.

Die Werte der Versuche mit 5 ppm NH<sub>3</sub> bestätigen dieses Bild, auch wenn die absoluten Abnahmen niedriger liegen, wie Abbildung 32 zeigt. Trotzdem liegen sie häufig über 10 mV/h und bezeugen damit den verhältnismäßig starken Einfluss niedriger NH<sub>3</sub>-Konzentrationen.

### 3.3.4.3 Reinigung

Die statische Phase nach der Parametervariation mit Schadgas bewirkt eine geringe Erholung der Zellspannung im Falle von 10 ppm NH<sub>3</sub> (vgl. Abbildung 31). Es kommt zu einer Zellspannungserhöhung um 7 mV/h, die den vorangegangenen Zellspannungsabfall aber nur um 3 % verringern kann. Bei den Versuchen mit 5 ppm NH<sub>3</sub> sinkt die Spannung in dieser Phase durchschnittlich weiter um 5 mV/h. Es ist davon auszugehen, dass ein Teil der Wirkung von NH<sub>3</sub>



durch eine Oxidation am Katalysator hervorgerufen wird. Hierbei wird  $\text{NH}_3$  als eine Stickoxidverbindung reversibel am Platin adsorbiert (vgl. Abschnitt 1.3.2 und 3.1.3). Bei einer Konzentration von 10 ppm ist ein höherer Bedeckungsgrad als durch 5 ppm  $\text{NH}_3$  zu erwarten. Da Stickoxide bekanntlich auch ohne weitere Maßnahmen vom Katalysator desorbieren, kommt es im Falle von 10 ppm zu einer schnellen Zellspannungserholung in der statischen Phase.

Die Parametervariation zur Regeneration hat im Falle hoher Temperatur oder hoher relativer Feuchte positive Auswirkungen auf die Zellspannungen, wie Abbildung 33 zeigt. Hier kann ein großer Teil der vorangegangenen Degradation regeneriert werden. Das höchste Regenerationspotential zeigen jeweils die Stromhochpunkte mit einer Erholung von durchschnittlich 15 und 17 mV/h bei 5 und 10 ppm  $\text{NH}_3$ . Während der Variation der Betriebsparameter zur Reinigung können nach 10 ppm  $\text{NH}_3$  durchschnittlich 10 %, nach 5 ppm durchschnittlich 12 % der Ausgangsleistung zurückgewonnen werden. Die Leistungsgewinne durch die Stromzyklisierung zur Reinigung nach 5 ppm  $\text{NH}_3$  sind alle relativ ähnlich, während die Stromzyklisierung bei niedriger Temperatur nach 10 ppm  $\text{NH}_3$  hervorsteht. Sie ist weniger effektiv als die anderen, weist allerdings auch die niedrigste Temperatur auf. Es kann demnach bestätigt werden, dass eine erhöhte Temperatur in Kombination mit hoher Stromdichte die wirkungsvollste Maßnahme zur Regeneration von  $\text{NH}_3$  ist. Das deckt sich exakt mit den Beobachtungen aus dem Schadgasscreening an Einzelzellen.

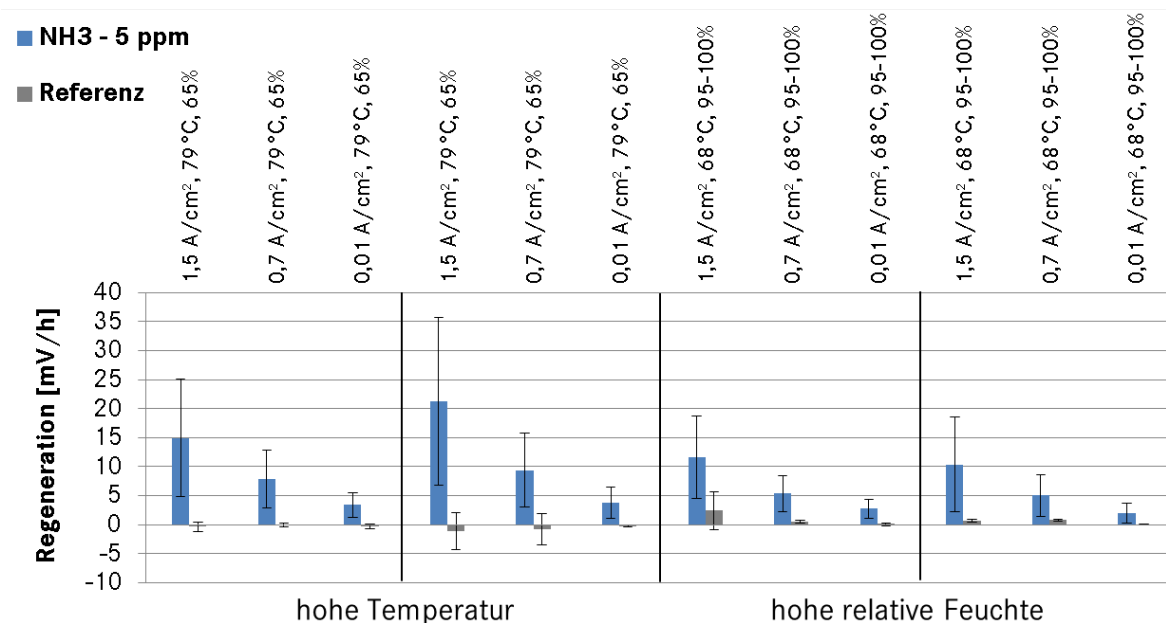
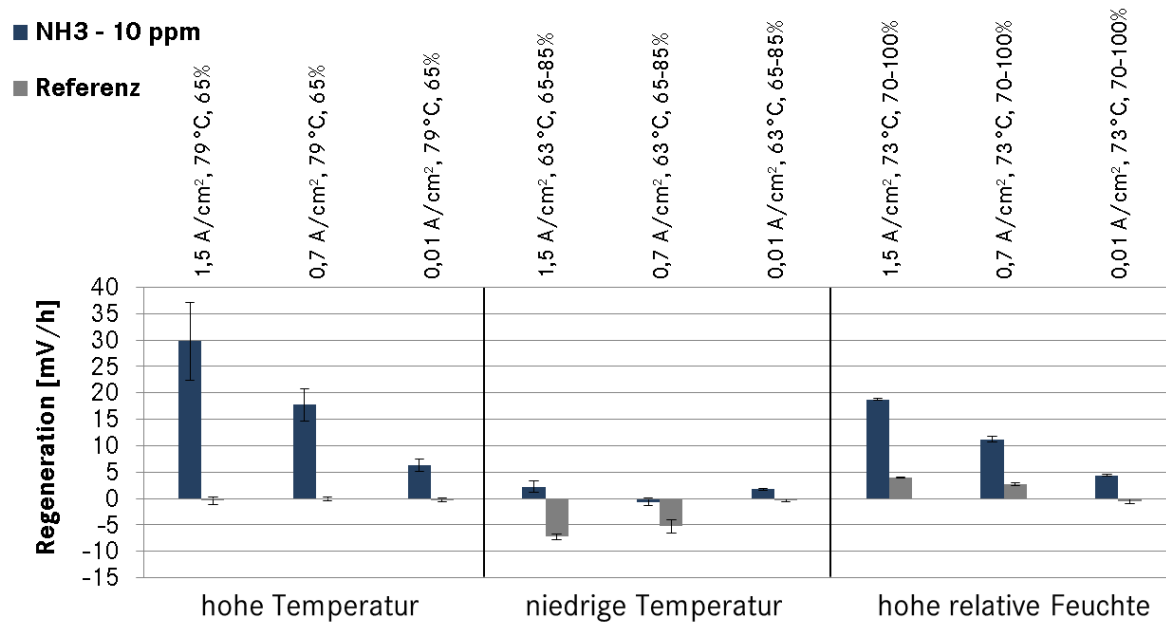


Abbildung 33: Spannungszunahme oder Abnahme während der verschiedenen Reinigungsmaßnahmen mit der Standardabweichung nach der Verwendung von 10 ppm NH<sub>3</sub> (oben) und 5 ppm NH<sub>3</sub> (unten). Während der Reinigung wurde die Stromdichte zwischen 0,01 und 1,5 A/cm<sup>2</sup> bei verschiedenen relativen Feuchten und Temperaturen zyklisiert.

In diesem Verhalten unterscheidet sich NH<sub>3</sub> sehr deutlich von den anderen Schadstoffen, bei denen die Parametervariation zur Reinigung entweder unnötig (Stickoxide) oder unwirksam (SO<sub>2</sub>) ist. Dies ist eine wichtige Erkenntnis in Hinblick auf die Entwicklung der Betriebsstrategie.

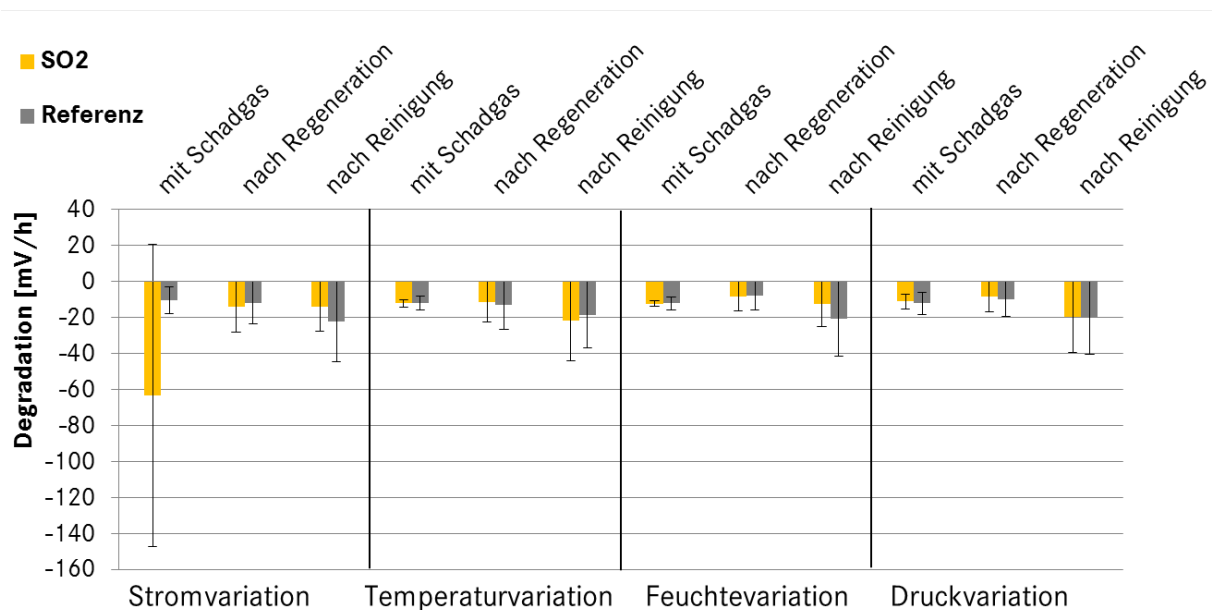
### 3.3.5 Schwefeldioxid

Der Stack wurde insgesamt 250 Stunden mit SO<sub>2</sub> betrieben. Vorher wurde der Stack 572 Stunden insgesamt 9 g NO ausgesetzt. Die Versuche wurden mit einer Konzentration von 3 ppm SO<sub>2</sub> durchgeführt (entsprechend 2,4 ppm bezogen auf den befeuchteten Luftstrom). Die Beaufschlagung mit NO führte dabei nicht zu einer signifikanten irreversiblen Degradation (vgl. Tabelle 11). Aufgrund der sehr starken Wirkung von SO<sub>2</sub> wird von einer vernachlässigbaren Wirkung des vorhergehenden Betriebs mit NO ausgegangen.

Die Gesamtmenge an SO<sub>2</sub> betrug 3,7 g, die absoluten Zellspannungen sind in dieser Zeit um durchschnittlich 19 % gesunken und zeigen damit eine starke irreversible Degradation.

### 3.3.5.1 Degradation im statischen Versuchsabschnitt

Auffällig bei SO<sub>2</sub> ist die hohe Degradationsrate von durchschnittlich 11 % bzw. 63 mV/h während der ersten Beaufschlagung eines Versuchs (Abbildung 34). Die weiteren statischen Phasen zeigen im Vergleich zur Referenz keine erhöhte Degradation. Die Parametervariationen wurden bei SO<sub>2</sub> ausschließlich direkt hintereinander ohne Abschaltung des Prüfstands durchgeführt. Es kann demnach gezeigt werden, dass die erste Beaufschlagung nach einer Abschaltung des Prüfstands besonders schädlich ist. Dies liegt daran, dass der erweiterte Potentialbereich und dabei vor allem die hohen Potentiale während des An- / Abschaltens geeignet sind, den reversibel gebundenen Teil des SO<sub>2</sub> vom Katalysator zu entfernen (vgl. Abschnitt 1.3.3). Im Laufe der Beaufschlagung mit SO<sub>2</sub> bildet sich offensichtlich ein Gleichgewichtszustand aus, in dem eine weitere SO<sub>2</sub>-Exposition keine Wirkung zeigt.



**Abbildung 34: Gemittelte Spannungsabnahmen/ -zunahmen der statischen Phasen aller Versuche mit SO<sub>2</sub> und der Standardabweichung. Zum Vergleich ist zusätzlich die Referenz dargestellt.**

Aber auch über alle Versuche kommt es zu einer Verringerung des Effekts von SO<sub>2</sub>, was die hohe Streuung der ersten Degradationsrate erklärt. Mit Ausnahme von zwei Versuchen können folgende gestaffelte Degradationsraten der ersten statischen Phase - in mV/h für die erste Stunde mit Schadgas - beobachtet werden: 234, 117, 21, 19, 15. Die ersten beiden Spannungsabnahmen weichen stark von den folgenden ab. In diesen Versuchen kommt es zu der in der Literatur beschriebenen, zweistufigen Degradation durch SO<sub>2</sub> mit irreversibler Adsorption am Anfang und darauf folgender reversibler Adsorption (vgl. Abschnitt 1.3.3). Die zweite Stufe der Degradation findet in den vorliegenden Versuchen ungefähr bei einem Zellpotential von 0,54 - 0,52 V statt. Die späteren Versuche starten aber aufgrund der starken Degradation durch SO<sub>2</sub> schon bei niedrigeren Potentialen, das Ausbleiben der zweistufigen Degradation ist demnach plausibel. Im Schadgasscreening an der einzelligen BZ konnte dieses Phänomen nicht beobachtet werden (vgl. Abschnitt 3.1.4). Allerdings wurde in diesen Versuchen das Potential bei minimal 0,55 V fixiert. In Hinblick auf die semidynamischen Versuche könnte dieses Potential noch zu hoch sein, um die zweite Stufe der Degradation beobachten zu können.

### 3.3.5.2 Betriebsparametervariationen

Die Parametervariationen haben keinen signifikanten Einfluss auf die Degradation während der SO<sub>2</sub>-Zugabe. Die Degradationsraten liegen durchschnittlich bei 0,9 mV/h und damit unter denen des Referenzstacks (1,3 mV/h), wie Abbildung 35 zeigt. Dies liegt an der Ausbildung eines Gleichgewichtszustands während der ersten Schadgaszugabe, der offensichtlich auch durch die Variation der Betriebsparameter nicht gestört werden kann.

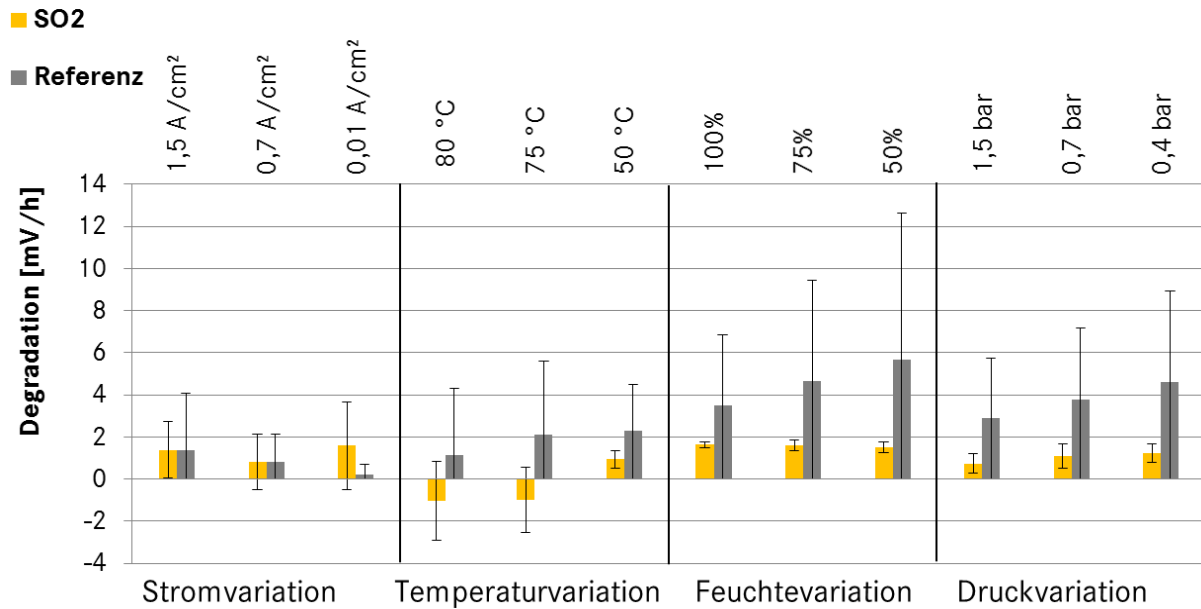


Abbildung 35: Gemittelte Spannungsabnahmen / -zunahmen während der Variationen der Betriebsparameter während der Zugabe von 10 ppm SO<sub>2</sub> mit Standardabweichung. Zum Vergleich ist zusätzlich die Referenz dargestellt.

### 3.3.5.3 Reinigung

Während der Stromdichtevariationen zur Reinigung kommt es lediglich im ersten Abschnitt zu einer leichten Verbesserung der Zellspannung (Abbildung 36). Allerdings weisen die Versuche auch eine sehr hohe Streuung auf. Die folgenden Reinigungsmaßnahmen zeigen nahezu keinen Effekt und bestätigen somit, dass eine Desorption von SO<sub>2</sub> nur durch erweiterte Maßnahmen erfolgen kann.

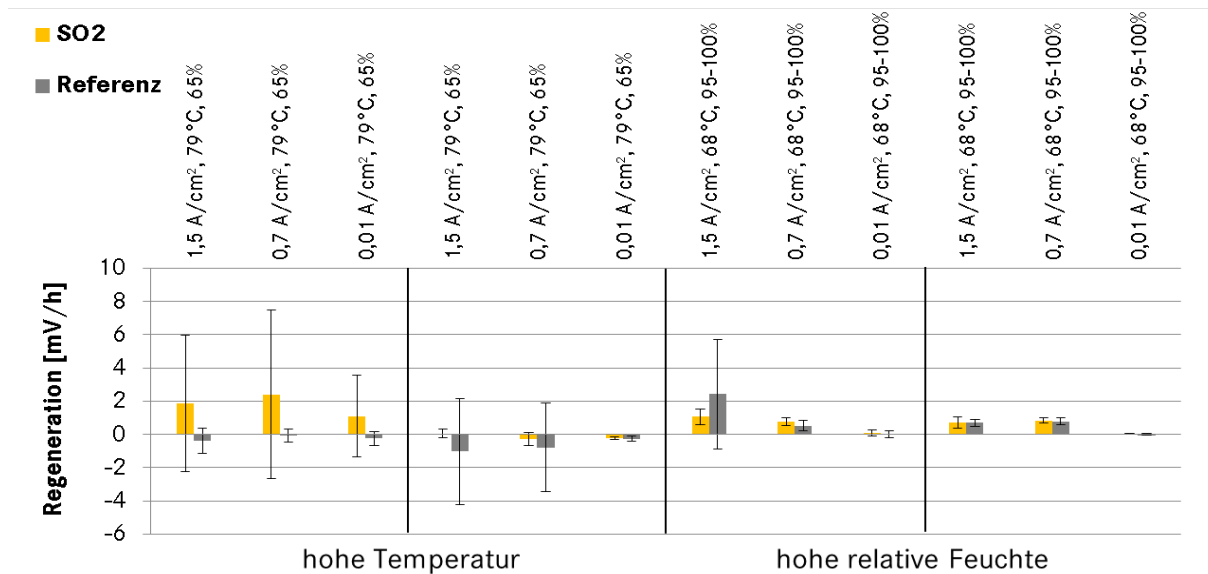


Abbildung 36: Spannungszunahme oder Abnahme während der verschiedenen Reinigungsmaßnahmen mit der Standardabweichung. Während der Reinigung wurde die Stromdichte zwischen 0,01 und 1,5 A/cm<sup>2</sup> bei verschiedenen relativen Feuchten und Temperaturen zyklisiert.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass über die Gesamtbetriebsdauer mit SO<sub>2</sub> die ersten Versuche mit hohen Startspannungen hohe Degradationsraten aufweisen. Hier kommt es zu einer zweistufigen Degradation. Alle folgenden Versuche weisen unabhängig von der Schadgaszugabe Degradationsraten zwischen 10 und 15 mV/h auf, die demnach im Bereich der Referenzdegradation liegen. Diese Beobachtung zeigt, dass die Wirkung von SO<sub>2</sub> ohne erweiterte Maßnahmen irreversibel ist. Nach der Ausbildung des Gleichgewichtszustands der Schädigung kommt es zu keinem weiteren Effekt durch SO<sub>2</sub> oder der Betriebsparameter. Deshalb ist der Einfluss der Betriebsbedingungen, die in den Versuchen an Einzelzellen beobachtet wurden, in diesen Messungen nicht überprüfbar. Die einzige wirksame Gegenmaßnahme stellt ein Neustart des Prüfstands mit einem erweiterten Potentialbereich dar.

### 3.3.6 Kohlenwasserstoffe

Die Stacks wurden mit neuen MEAs vom Typ 2 bestückt und 700 Stunden mit verschiedenen Kohlenwasserstoffen betrieben, um die Wirksamkeit auf BZ zu untersuchen und die relevanten Kohlenwasserstoffe für die semidynamischen Versuche auszuwählen. Tabelle 12 zeigt eine Übersicht der verwendeten Stoffe mit Betriebsdauer und verwendeter Schadstoffmenge.

Tabelle 12: Verwendete organische Schadstoffe mit Konzentration, Betriebsdauer und Gesamtmenge.

Testplatz	Schadstoff	Konzentrationen [ppm]	Betriebsdauer mit Schadstoff [h]	Schadstoffmenge [g] / [mol]	
1	Ethan	20 / 40 / 100	59	18,9	0,63
	Ethen	20	81	9,6	0,34
	Ethin	20	33	36	1,39
	Toluol	1	42	1,2	0,01
2	Propan	20 / 40 / 100	59	29,1	0,66
	Ethen	20	81	3,9	0,14
	Ethin	20	33	9	0,35
	Acetaldehyd	20	42	7,8	0,18
3	Butan	20 / 40 / 100	60	38,1	0,66
4	Referenz	-	700	-	-

Die Versuche wurden jeweils über mehrere Stunden bei den Standardbedingungen des MEA-Typs und bei drei verschiedenen Stromdichten von 0,05 / 0,7 und 1,3 A/cm<sup>2</sup> durchgeführt (vgl. Tabelle 4).

Die Alkane Ethan, Butan und Propan führten bei keiner der verwendeten Konzentrationen zu einem Zellspannungsabfall über dem Referenzniveau. Dies bestätigt die Erkenntnisse aus der Literatur (vgl. Abschnitt 1.3.4.1), zumal die verwendeten Konzentrationen weit über dem in der Realität zu erwartenden Niveau liegen. Selbst die Mittelwerte im vielbefahrenen Düsseldorfer Rheinfertunnel betragen nur 5 ppb Ethan und 4 ppb Propan [28]. Es kann daher festgestellt werden, dass die verwendeten Alkane keinen Einfluss auf die BZ ausüben.

20 ppm Ethen bzw. Ethin führten in sechs Stunden durchschnittlich zu einer Spannungsreduktion von 1,7 mV/h bzw. 1,5 mV/h bei 0,7 A/cm<sup>2</sup>. Der Zellspannungsabfall trat direkt nach dem Start der Schadgasdosierung auf. Nach dem Ende der Dosierung regenerierte sich die Zellspannung ebenso schnell, teilweise über das Ursprungsniveau hinaus. Auch in der Literatur wird die Wirkung der beiden Stoffe übereinstimmend als reversibel beschrieben. Meist wird allerdings ein deutlich stärkerer Spannungsabfall beobachtet (vgl. Abschnitt 1.3.4). Es wurden allerdings auch sehr hohe Konzentrationen bis zu 100 ppm verwendet. In der Realität sind Konzentrationen in dieser Größenordnung definitiv nicht zu erwarten. Ein durchschnittliches Fahrzeug mit Ottomotor und Drei-Wege-Katalysator emittiert bei 124 km/h 1,5 ppm Ethen und die durchschnittliche Ethenkonzentration im Düsseldorfer Rheinfertunnel beträgt nur 13 ppb [28]. Es kann demnach festgestellt werden, dass auch die beiden Verbindungen Ethen und Ethin im relevanten Konzentrationsbereich keinen nennenswerten Einfluss auf die BZ haben. Eine Langzeitschädigung, z.B. durch Sekundäreffekte oder Wechselwirkungen mit anderen Stoffen, ist aber nicht ausgeschlossen.

20 ppm Acetaldehyd führten bei 0,7 A/cm<sup>2</sup> in drei Stunden durchschnittlich zu einem Zellspannungsabfall von 28 mV/h oder 11 % der Ausgangsspannung. Die Zellspannung sinkt sehr schnell und erreicht innerhalb von etwa drei Minuten ein konstantes Niveau. Eine vollständige Erholung der Zellspannung wird fast ebenso schnell innerhalb von etwa zehn Minuten nach Ende der Schadgasdosierung erreicht. Zum Einfluss von Acetaldehyd auf die BZ existieren nur sehr wenige Studien. St. Pierre et al. beobachteten in guter Übereinstimmung aufgrund von 20 ppm einen Zellspannungsabfall von etwa 15 %, der auch sehr schnell einen Gleichgewichtszustand erreichte und komplett reversibel war [114]. Zusätzlich wurden mögliche Reaktionen von Acetaldehyd an Platin beschrieben. Bei BZ-relevanten Potentialen oberhalb von 0,5 V kommt es zu einer dissoziativen Adsorption von Acetaldehyd als CO- und C<sub>2</sub>-haltigen Strukturen an Platin [137]. Die Desorption erfolgt potentialabhängig als Oxidation zu CO<sub>2</sub> oder Essigsäure [137], bei Potentialen unter 0,6 V wird nur CO<sub>2</sub> gebildet [138]. Acetaldehyd hat also einen signifikanten Einfluss auf die BZ, allerdings ist auch hier anzunehmen, dass die relevanten Konzentrationen deutlich niedriger als 20 ppm liegen.

1 ppm Toluol führten bei 0,7 A/cm<sup>2</sup> in drei Stunden durchschnittlich zu einem Zellspannungsabfall von 69 mV/h oder 30 % der Ausgangsspannung. Der Zellspannungsabfall ist weniger abrupt und erreicht nach etwa 45 Minuten einen Gleichgewichtszustand. Nach der Schadgaszugabe erreicht die Spannung innerhalb von zehn Minuten annähernd ihr Ausgangsniveau. Toluol hat demnach eine relevante Wirkung auf die BZ, vor allem wenn beachtet wird, dass ein durchschnittliches Fahrzeug mit Ottomotor und Drei-Wege-Katalysator (Euro 4 Abgasnorm) bei 124 km/h 5 ppm Toluol emittiert. Im Falle eines Kaltstarts wurden sogar Konzentrationen über 100 ppm Toluol gemessen [28].

Für die semidynamischen Versuche wurden daher die Stoffe Acetaldehyd und Toluol ausgewählt. Es wurden nur drei Versuche mit drei unterschiedlichen Konzentrationen über insgesamt 190 Stunden durchgeführt, während der jeweils die Betriebsparameter Druck, Temperatur, Feuchtigkeit und Strom variiert wurden. Da keine Wiederholungsmessungen durchgeführt wurden, ist die Datenbasis für die Kohlenwasserstoffe deutlich geringer als für die übrigen Schadstoffe.

Die irreversible Degradation über 890 Betriebsstunden mit verschiedenen Kohlenwasserstoffen ist in folgender Tabelle 13 dargestellt. Der Referenzstack und der Stack, der nur mit Butan betrieben wurde, zeigen keine irreversible Degradation. Die beiden anderen Stacks zeigen eine leichte irreversible Degradation. Diese kann durch die gemischte Verwendung keinem einzelnen Schadstoff direkt zugeordnet werden. Trotzdem kann angenommen werden, dass die deutlich stärkere Wirkung von Toluol und Acetaldehyd auch einen größeren Teil zur irreversiblen Degradation beiträgt als die der anderen Stoffe.

**Tabelle 13: Übersicht über die irreversible Degradation für die organischen Schadgase je Testplatz anhand der Spannungen und der verwendeten Schadstoffmenge.**

Stack	Schadstoffmenge [g] / [mol]		Start- spannung [V]	End- spannung [V]	Degradation [%]	Degradation [mV/g]
Referenz	-		0,692	0,692	0	-
Toluol	18,9 Ethan, 9,6 Ethen, 36 Ethin, <b>1,2 Toluol</b>	0,63 0,34 1,39 <b>0,01</b>	0,695	0,691	0,6	3,3
Acet- aldehyd	29,1 Propan, 3,9 Ethen, 9 Ethin, <b>7,8 Acetaldehyd</b>	0,66 0,14 0,35 <b>0,18</b>	0,694	0,679	2,2	1,9
Butan	38,1 Butan	0,66	0,691	0,691	0	-

Die Verteilung der Einzelzellspannungen lässt sich aufgrund von drei Versuchen nur schwer beurteilen. Es kommt aber in diesen Versuchen nicht zu einer schadstoffinduzierten Unregelmäßigkeit. Bei allen Stacks inklusive der Referenz ohne Schadstoff zeigen die Randzellen und dabei vor allem die anodenseitig erste Zelle eine niedrigere Spannung als die restlichen (s. Abbildung 37). Hieraus kann abgeleitet werden, dass die Ungleichverteilung im Wesentlichen durch eine Ungleichverteilung der Temperatur hervorgerufen wird (vgl. Abschnitt 3.3).

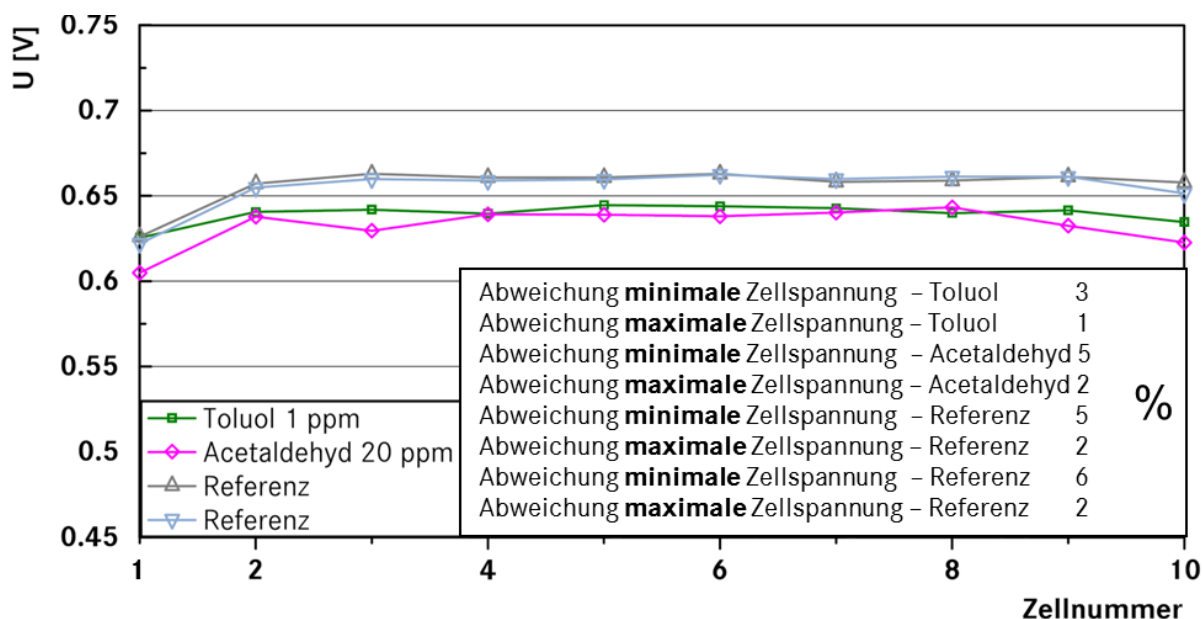


Abbildung 37: Mittlere Einzelzellspannungen der drei Versuche mit organischen Schadstoffen. Zusätzlich sind die durchschnittlichen Abweichungen der niedrigsten und der höchsten Zellspannung zum Mittelwert der Zellspannung eingefügt.

### 3.3.6.1 Toluol

Für Toluol wurden drei Versuche mit 1 / 0,5 / 0,25 ppm bezogen auf den trockenen Luftstrom, entsprechend 0,8 / 0,4 / 0,2 ppm bezogen auf den feuchten Luftstrom durchgeführt. Die dosierten Massen über die Versuche betragen 0,45 / 0,24 / 0,12 g Toluol.

Toluol zeigt bei jeder Konzentration eine sehr starke negative Wirkung und führt in den statischen Phasen zu Spannungsabfällen von durchschnittlich 164 / 133 und 98 mV/h bei 1 / 0,5 und 0,25 ppm. Toluol zeigt damit die stärkste Wirkung aller verwendeten Schadstoffe. Selbst bei nur 0,25 ppm beträgt der prozentuale Spannungsabfall 15 %. Deutlich wird, dass kleine Toluolkonzentrationen zu verhältnismäßig stärkeren Spannungsabnahmen führen. Dies wird auch durch die Spannungsreduktion bezogen auf die Toluolmasse bestätigt, die 9 / 15 und 20 mV/mg Toluol für 1 / 0,5 und 0,25 ppm beträgt.

In der dynamischen Phase zeigt eine weitere Toluolzugabe - wie bei fast allen Schadstoffen - keine Wirkung. Es können die gleichen Abhängigkeiten und auch die gleichen Spannungsabnahmen wie beim Referenzstack beobachtet werden.

Die Regeneration nach Ende der Schadgaszugabe findet auch bei Toluol in der ersten statischen Phase und nicht in der dynamischen Phase statt. Hier kann durchschnittlich über alle Konzentrationen 4 % der vorangegangenen Schädigung regeneriert werden. Ein großer Teil der Regeneration findet zudem während der Messung der U-I-Kennlinien statt, obwohl weiterhin Schadgas zugeführt wird. Der erweiterte Potentialbereich führt wahrscheinlich zu einer verstärkten Desorption des Toluols. Die dynamische Reinigung führt im Vergleich zur Referenz nicht zu einer erhöhten Regeneration und ist damit wirkungslos. Über die Gesamtversuche kommt es zu einem Spannungsabfall von durchschnittlich 6 %. Dieser kann aber durch eine Ab- und Anschaltung und eine Betriebspause des Prüfstands regeneriert werden.

### 3.3.6.2 Acetaldehyd

Die drei Versuche wurden mit 20 / 10 / 5 ppm Acetaldehyd bezogen auf den trockenen Luftstrom entsprechend 16,2 / 8,2 / 4 ppm bezogen auf den feuchten Luftstrom durchgeführt. Für die jeweiligen Versuche ergeben sich dadurch Mengen von 4,26 / 2,16 / 1,08 g Acetaldehyd.



Auch Acetaldehyd wirkt sich direkt nach Beginn der Dosierung stark negativ auf die Zellspannung aus. Der Zellspannungsabfall verläuft bei allen Konzentrationen sehr steil und erreicht nach weniger als zehn Minuten einen statischen Zustand ohne weitere Schädigung. Dementsprechend kommt es, wie bei fast allen anderen Stoffen, nur in der ersten statischen Phase zu einer Schädigung der BZ. Diese liegt bei 99 / 82 und 74 mV/h aufgrund von 20 / 10 und 5 ppm Acetaldehyd und liegt damit in etwa im Bereich von NO. Bei Acetaldehyd lässt sich, wie bei den anderen Schadstoffen, eine verhältnismäßig stärkere Wirkung aufgrund der kleinen Konzentrationen feststellen.

In der dynamischen Phase ist kein Unterschied zu dem ohne Schadstoff betriebenen Stack sichtbar. Die darauffolgende statische Phase ohne Schadstoff führt zu einer Verbesserung von durchschnittlich 4 % bei allen Konzentration. Wie bei Toluol kommt es aufgrund von Acetaldehyd zu einem Spannungsabfall von 10 % im Mittel über die Gesamtversuche. Auch hier stellen Ab- und Anschaltung und Betriebspausen geeignete Regenerationsmaßnahmen dar.

### 3.4 Ergebnisse der Zusatzuntersuchungen zu Art und Ort der Schädigung

#### 3.4.1 Stromverteilungsmessungen

Für die Stromverteilungsmessungen wurden eine andere BZ und andere MEAs verwendet (vgl. Abschnitt 2.2.3). Die BZ unterscheidet sich vor allem durch die goldbeschichteten Bipolarplatten mit einem Serpentina-Flowfield, wie in Abbildung 38 dargestellt.

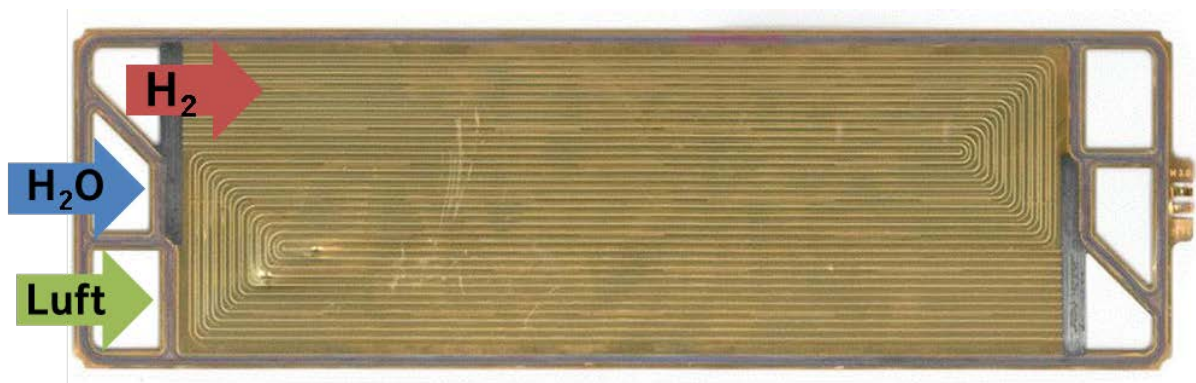


Abbildung 38: Foto einer Bipolarplatte für die Stromverteilungsmessungen mit Serpentina-Flowfield und Kennzeichnung der Medienzuführung.

Die Messungen wurden bei konstant 0,45 A/cm<sup>2</sup> für 0,25 / 1 / 3 Stunden ohne Schadstoffe und mit den Schadstoffen NO, NO<sub>2</sub> und NH<sub>3</sub> durchgeführt. Zu Beginn des Versuchs wurde der zehnzellige Stack 15 Minuten ohne Schadstoff zur Konditionierung betrieben. Nach der Schadstoffzugabe folgte immer eine Regenerationsphase. Alle Versuche wurden mit denselben MEAs durchgeführt. Tabelle 14 zeigt eine Übersicht aller durchgeführten Versuche.

**Tabelle 14: Übersicht der durchgeführten Stromverteilungsmessungen mit kurzer Beschreibung, verwendeten Schadstoffen, Konzentration und Anzahl der Wiederholungen.**

<b>Versuchsbeschreibung</b>	<b>Schadstoff</b>	<b>Anzahl und Konzentration</b>
15 Minuten Konditionierung, 15 Minuten Schadstoff, 15 Minuten Regeneration	Ohne als Referenz	3
	NO	2 x 10 ppm
	NO <sub>2</sub>	1 x 10 ppm, 1 x 20 ppm
	NH <sub>3</sub>	2 x 20 ppm
15 Minuten Konditionierung, 1 Stunde Schadstoff, 1 Stunde Regeneration	Ohne als Referenz	4
	NO	2 x 10 ppm
	NO <sub>2</sub>	2 x 10 ppm
	NH <sub>3</sub>	2 x 10 ppm
15 Minuten Konditionierung, 3 Stunden Schadstoff, 3 Stunden Regeneration	Ohne als Referenz	3
	NO	2 x 10 ppm
	NO <sub>2</sub>	2 x 10 ppm
	NH <sub>3</sub>	2 x 10 ppm

Die segmentierte Messplatte ist hinter der letzten MEA kathodenseitig und damit auf der gegenüberliegenden Seite der Medienzuführung verbaut. Sie misst den Strom von 660 Messfeldern mit jeweils etwa 0,7 x 0,7 cm. Durch die stromgeführte Messung ist die Summe der Ströme aller Messfelder konstant, nur die Verteilung ändert sich. Abbildung 39 zeigt drei Visualisierungen der Stromverteilung einer Referenzmessung ohne Schadstoff (Anfang, Mitte und Ende der Messung). Hohe Messwerte sind in rot und niedrige Messwerte in grün dargestellt. Die Luft wird in der linken unteren Ecke, der Wasserstoff in der rechten unteren Ecke zugeführt. Zusätzlich dargestellt sind der Verlauf der Spannung und der Verlauf der Standardabweichung der Messfelder als Maß für die Inhomogenität der Stromverteilung. Der Strom beträgt in Summe 150 A. Die einzelnen Messfelder haben im Mittel einen Strom von 0,228 A bei minimal 0,125 A bzw. maximal 0,313 A. Die Standardabweichung beträgt 0,032 A. Für die Berechnung der Kennwerte wurden die erste und letzte Reihe nicht betrachtet, da es in den Randbereichen zu einer unregelmäßigen Druckverteilung und somit zu einer unregelmäßigen Kontaktierung der Messplatte kommt, was die Messwerte verfälscht.

Stromverteilung über die MEA zu Beginn, in der Mitte und am Ende eines Versuchs ohne Schadstoff. Jedes Messfeld hat eine reale Größe von  $0,7 \times 0,7$  cm. Rote Felder kennzeichnen einen hohen, grüne einen niedrigen Strom.

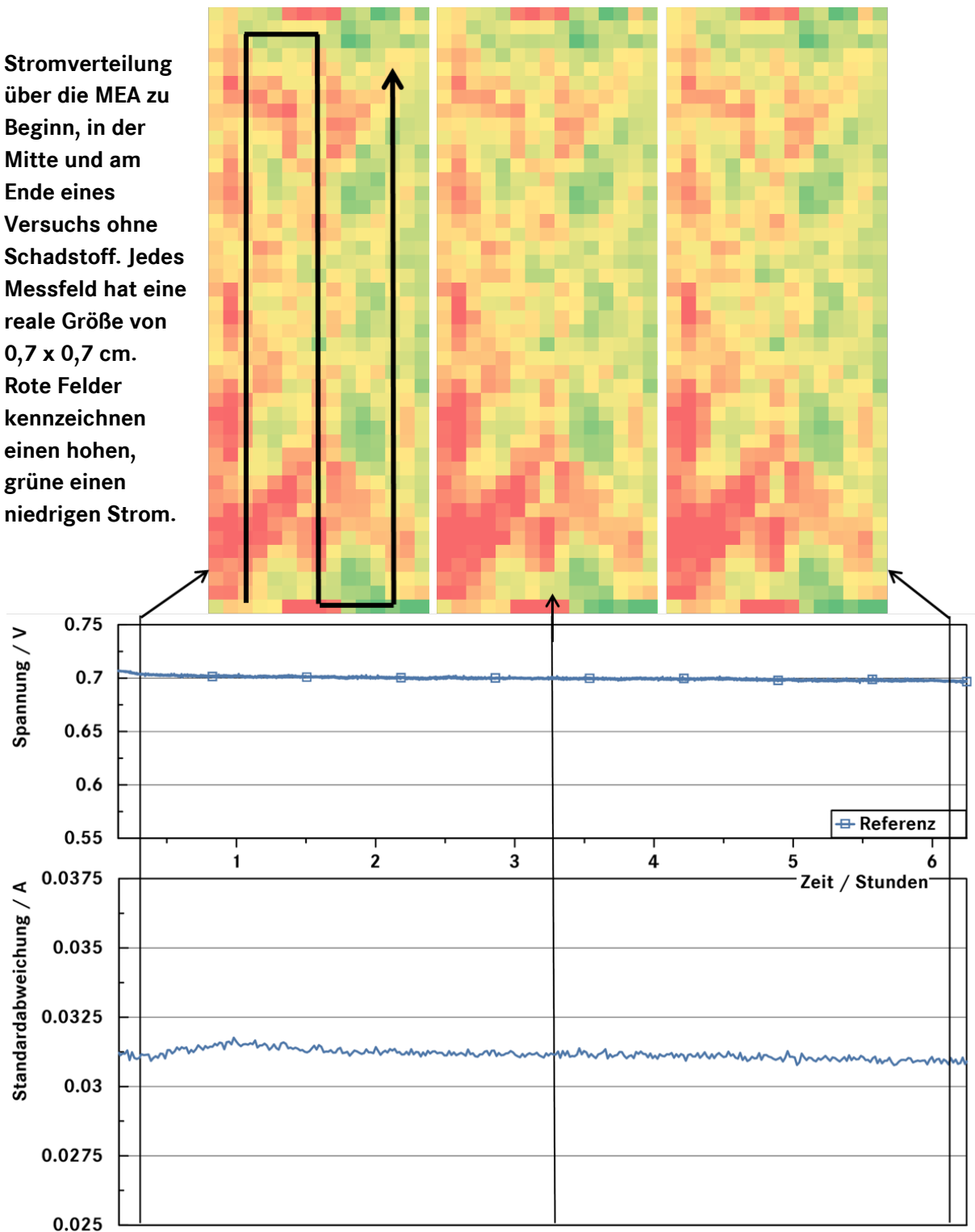
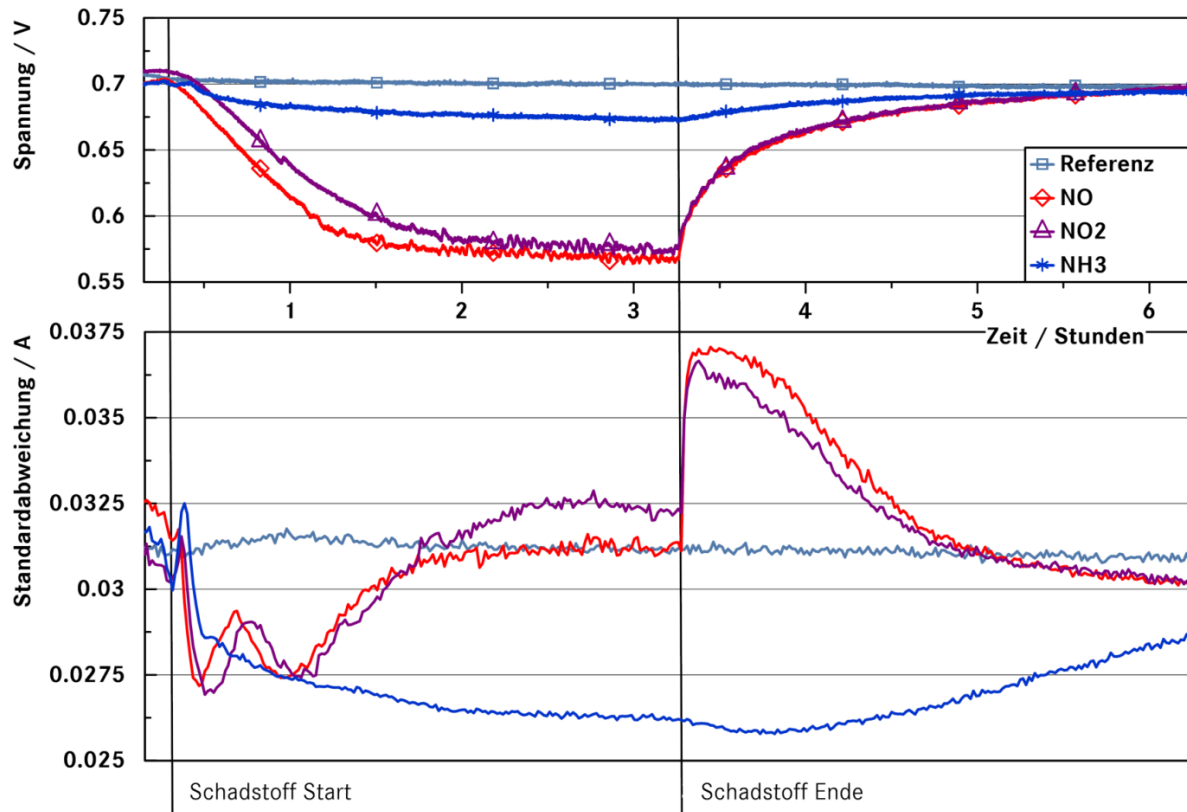


Abbildung 39: Stromverteilungsmessung ohne Schadstoff. Dargestellt von oben sind die Visualisierung der Stromverteilung über die Fläche der MEA an den gekennzeichneten Stellen des Versuchs, der Spannungsverlauf während der Messung und die Standardabweichung der einzelnen Messfelder im unteren Diagramm. Der Mittelwert des Stroms aller Messfelder beträgt  $22,8$  mA auf einer Fläche von  $0,7 \times 0,7$  cm. Messfelder mit vergleichsweise hohem Strom sind in rot, mit niedrigem Strom in grün dargestellt (die Grenzen für die Zuordnung der Farben sind  $0,15$  und  $0,28$  A).

Deutlich sichtbar ist der Gradient des Stroms mit hohen Werten am Lufteingang und sinkenden Werten zum Ausgang hin. Diese deutliche Inhomogenität deutet darauf hin, dass das Flowfield nicht optimal konstruiert ist. Es handelt sich bei den Bipolarplatten um Labor-BZ, die nicht dem neusten Stand der Technik entsprechen.

Die Spannung zeigt in den sechs Stunden keine wesentliche Änderung. Die Standardabweichung zwischen den einzelnen Messfeldern ist relativ konstant.

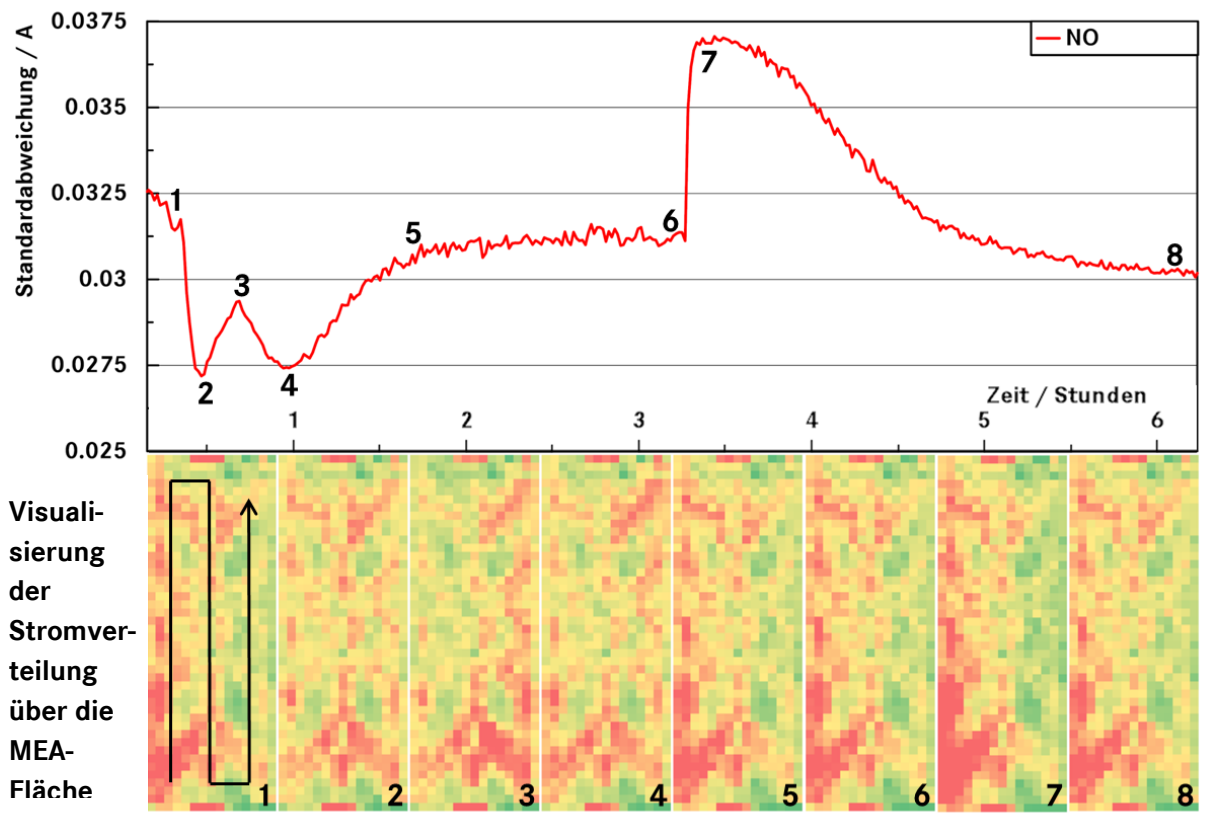
Folgende Abbildung 40 zeigt beispielhaft vier Messungen, eine ohne Schadstoff und je eine mit 10 ppm NO, NO<sub>2</sub> und NH<sub>3</sub>. Dargestellt sind wieder der Spannungsverlauf (oben) und der Verlauf der Standardabweichung (unten).



**Abbildung 40: Vergleich von vier Stromverteilungsmessungen anhand der Spannung (oben) und der dazugehörigen Standardabweichung des Stroms der einzelnen Messfelder.**

Generell lässt sich in allen Messungen beobachten, dass die Schadstoffzugabe zu einer verringerten Inhomogenität des Stroms über die Fläche der MEA führt. Dies liegt daran, dass die Schadstoffe offensichtlich stärker am Lufteingang wirken und hier den vorher verhältnismäßig hohen Strom senken. Zum Ausgang hin kommt es zwangsläufig zu einer Erhöhung des Stroms, wodurch die Verteilung insgesamt homogener ausfällt. Es ist allerdings anzunehmen, dass die Stromverteilung bei Fahrzeug-BZ ohne Schadstoffe deutlich homogener ist und eine Schadstoffzugabe in diesem Fall eher zu einer Ungleichverteilung führen wird.

Bei NH<sub>3</sub> folgt die Standardabweichung in etwa dem Verlauf der Spannung mit einer langsamen Abnahme während der Zugabe und einer ebenso langsamen Zunahme während der Regeneration. Gemittelt über den gesamten Versuch ergibt sich eine leicht verringerte Standardabweichung des Stroms im Vergleich zur Referenz (30,9 zu 32,2 mA). NO und NO<sub>2</sub> zeigen hingegen einen anderen Verlauf mit zwei Tiefpunkten der Standardabweichung und anschließendem Gleichgewichtszustand auf Referenzniveau während der Schadstoffzugabe. Während der Regeneration kommt es zu einer kurzzeitigen Zunahme der Ungleichverteilung des Stroms deutlich über das Referenzniveau hinaus. Dieser Verlauf trat in allen Messungen mit NO und NO<sub>2</sub> auf. Gemittelt über den gesamten Versuch ergibt sich keine Veränderung der Standardabweichung des Stroms im Vergleich zur Referenz (32,4 zu 32,2 mA). Abbildung 41 zeigt den Verlauf der Standardabweichung von NO mit der dazugehörigen Visualisierung der Stromverteilung.



**Abbildung 41: Stromverteilung während und nach der Zugabe von 10 ppm NO. Standardabweichung des Stroms der einzelnen Messfelder über die Versuchsdauer im oberen Diagramm. Visualisierung der Stromverteilung über die MEA-Fläche an den gekennzeichneten Stellen des Versuchs unten.**

Die erste Visualisierung am Ende der Konditionierung zeigt die Situation ohne Schadstoff mit einem deutlichen Stromgradienten. Die zweite Visualisierung beim ersten Tiefpunkt der Standardabweichung zeigt die Belegung und damit einhergehende Inaktivität der MEA am Lufteingang und eine Zunahme des Stroms Richtung Ausgang. Die kurzfristige Zunahme der Standardabweichung wird durch eine verstärkte Aktivierung der MEA am Luftausgang hervorgerufen, wie Visualisierung 3 zeigt. Der zweite Tiefpunkt der Standardabweichung wird durch die langsame Deaktivierung der MEA am Lufteingang hervorgerufen. Nach ungefähr 1,5 Stunden hat sich ein Gleichgewichtszustand auf Referenzniveau ausgebildet, der bis zum Ende der Schadstoffzugabe anhält. Die Stromverteilung ist zu ihrem Ausgangszustand zurückgekehrt, wie Visualisierungen 5 und 6 zeigen. Direkt nach dem Ende der Schadstoffzugabe kommt es zu einer verstärkten Ungleichverteilung durch eine überdurchschnittliche Aktivierung am Lufteingang (Visualisierung 7). Nach wiederum etwa 1,5 Stunden befindet sich die MEA wieder in ihrem Ausgangszustand.

Die Visualisierungen der Messung mit  $\text{NH}_3$  (nicht dargestellt) zeigen ein ähnliches Verhalten ohne die Dynamik. Es kommt zu einer fortschreitenden Deaktivierung am Lufteingang und verstärkter Aktivität am Ausgang. Nach dem Ende der Schadstoffzugabe bildet sich langsam der Ausgangszustand zurück.

Diese Ergebnisse zeigen, dass es aufgrund der Stickoxide zu einem dynamischen Gleichgewicht kommt. Sie scheinen vornehmlich an besonders aktiven Stellen der MEA zu wirken. Dies wird wahrscheinlich durch die positiven Randbedingungen, wie einem ausgeglichenen Feuchtehaushalt an diesen Stellen, hervorgerufen. Durch die Belegung der vormals aktiven Zone verschieben sich die positiven Bedingungen hin zum Zellausgang, kurzfristig kommt es hier zu einer gesteigerten ORR, bis die Stickoxide auch diesen Teil der MEA belegen. Der Vorgang dauert bei dieser BZ etwa

30 Minuten. Es ist anzunehmen, dass die Dauer stark von der Größe und der Art der Bipolarplatte abhängt und nicht ohne weiteres auf andere BZ übertragen werden kann.

Danach bildet sich sukzessive die ursprüngliche Verteilung des Stroms mit einem aktiveren Katalysator am Lufteingang heraus. Dies deutet darauf hin, dass sich jetzt auf der gesamten MEA-Fläche ein Gleichgewicht von Adsorption und Desorption der Stickoxide ausgebildet hat. Nach Ende der Schadstoffzugabe kommt es zu einer überproportionalen Erholung am Lufteingang. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass Sauerstoffmoleküle durch die Belegung der oberen Katalysatorpartikel durch  $\text{NO}_x$  auch an schwerer erreichbaren Platinplätzen adsorbiert wurden und der Katalysator so stärker aktiviert wurde. Durch die schnelle Desorption des  $\text{NO}_x$  steht kurzfristig eine größere Katalysatoroberfläche für die ORR zu Verfügung und führt zu einem erhöhten Strom an dieser Stelle. Dieses Phänomen ist auch die Begründung für die bei verschiedenen Stoffen beobachtete kurzfristige Supererholung über den Ausgangszustand heraus (vgl. [114; 121]). Diese Supererholung wurde in eigenen Messungen während des Schadgasscreenings und den Vorversuchen zur Wahl der Kohlenwasserstoffe teilweise beobachtet. Es tritt höchstwahrscheinlich dann auf, wenn die MEA durch die reversible Belegung mit besonders platinaffinen Schadstoffen nicht nur am Lufteingang, sondern auch über die Fläche stärker aktiviert wird. Zudem werden während der parallelen Reaktion von Schadstoff und Sauerstoff am Katalysator auch eher ungünstige Platinplätze genutzt [75], die wahrscheinlich auch nach der Schadstoffzugabe vorübergehend für die ORR zur Verfügung stehen. Nach der Schadstoffzugabe kommt es dadurch kurzzeitig zu einer verbesserten Leistung.

$\text{NH}_3$  zeigt ein anderes Verhalten. Die Deaktivierung und Reaktivierung verläuft deutlich langsamer. Es ist anzunehmen, dass es sich hierbei um eine Mischung verschiedener Effekte handelt. Einerseits wird ein Teil des  $\text{NH}_3$  am Katalysator zu einer Stickoxidverbindung oxidiert und belegt diesen. Dies ist durch die geringere Menge weniger stark ausgeprägt, wird aber trotzdem höchstwahrscheinlich vornehmlich am Lufteingang auftreten. Andererseits reagiert das  $\text{NH}_3$  mit dem Ionomer und führt so zu einer Erhöhung des Massentransportwiderstands. Diese Reaktion ist deutlich langsamer als die Adsorption am Katalysator, führt aber auch nach der Beendigung der Schadstoffzugabe noch länger zu einer Verschiebung der ORR zum Stackausgang.

### **3.4.2 Kontaktwinkelmessungen**

Für die Kontaktwinkelmessungen im Rahmen der Arbeit wurden MEAs nach dem Ende der semidynamischen Versuche eingesetzt (vgl. Abschnitt 3.3). Es wurde jeweils eine MEA aus den acht Stacks verwendet. Zusätzlich wurde eine unbenutzte MEA aus dieser Fertigungscharge zum Vergleich untersucht. Tabelle 15 listet die verwendeten MEAs und den vorangegangenen Betrieb auf.

**Tabelle 15: Für die ex-situ Zusatzuntersuchungen verwendeten MEAs mit Betriebsdauer und verwendeten Schadstoffen.**

<b>Bezeichnung</b>	<b>Vorangegangener Betrieb</b>
Referenz neu	0 Betriebsstunden
Referenz semidynamisch	1.560 Betriebsstunden ohne Schadstoff
NO <sub>2</sub> / NO	1.560 Betriebsstunden mit 11,3 g NO <sub>2</sub> und 11,5 g NO
NO / SO <sub>2</sub>	1.560 Betriebsstunden mit 9 g NO und 3,7 g SO <sub>2</sub>
NH <sub>3</sub>	1.560 Betriebsstunden mit 9,6 g NH <sub>3</sub>
Referenz Kohlenwasserstoffe	890 Betriebsstunden ohne Schadstoff
Toluol	890 Betriebsstunden mit 18,9 g Ethan, 9,6 g Ethen, 36 g Ethin, 1,2 g Toluol
Acetaldehyd	890 Betriebsstunden mit 29,1 g Propan, 3,9 g Ethen, 9 g Ethin, 7,8 g Acetaldehyd
Butan	890 Betriebsstunden mit 38,1 g Butan

Für die Kontaktwinkelmessungen wurden auf jeder MEA 15 Wassertropfen aufgebracht und die Ergebnisse gemittelt. Tabelle 16 zeigt die Ergebnisse als Übersicht.

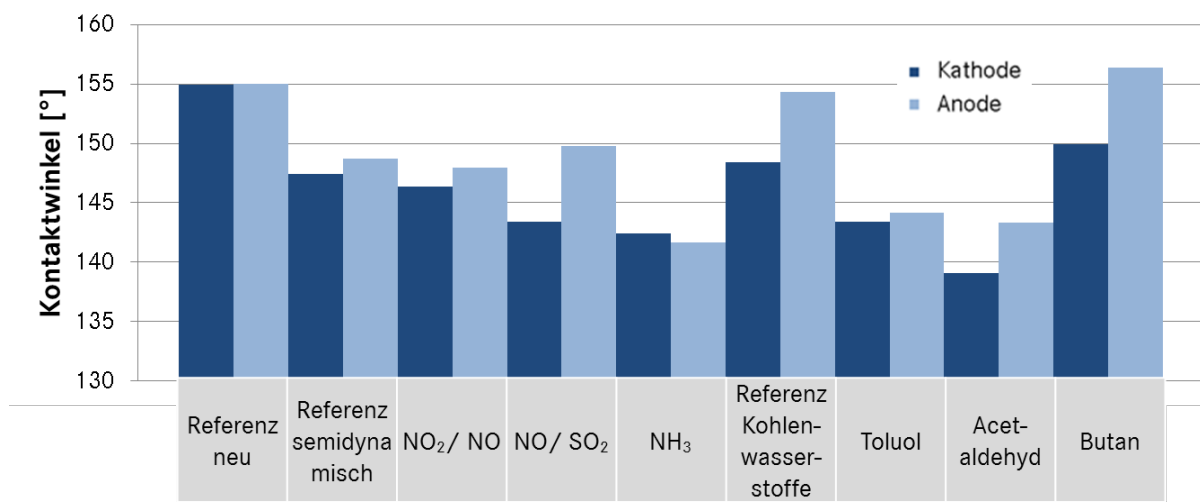
**Tabelle 16: Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen auf der Kathoden und Anodenseite, gemittelt mit Standardabweichung.**

<b>Bezeichnung</b>	<b>Kontaktwinkel Kathode [°]</b>	<b>Standardabweichung</b>	<b>Kontaktwinkel Anode [°]</b>	<b>Standardabweichung</b>
Referenz neu	155	7,2	155	8,1
Referenz semidynamisch	147	6,9	149	7,0
NO <sub>2</sub> / NO	146	7,8	148	6,3
NO / SO <sub>2</sub>	143	5,3	150	9,2
NH <sub>3</sub>	142	6,6	142	6,7
Referenz Kohlenwasserstoffe	148	8,3	154	4,1
Toluol	143	2,1	144	6,6
Acetaldehyd	139	4,7	143	2,5
Butan	150	7,8	156	7,5

Die Daten zeigen, dass alle MEAs, die 1.560 Stunden betrieben wurden, einen Teil ihrer Hydrophobizität der GDL eingebüßt haben. Dieser Effekt ist bei allen MEAs, außer bei NH<sub>3</sub>, auf der Kathodenseite stärker ausgeprägt. Dies ist plausibel, da die kathodenseitige GDL durch die hohen Potentiale und das Produktwasser einer stärkeren Belastung ausgesetzt ist [12]. Die mit NH<sub>3</sub> betriebene MEA zeigt neben dem kleinsten Anodenwinkel gleichzeitig auch den stärksten Effekt

der mit Schadstoff betriebenen MEAs im Vergleich zur betriebenen Referenz-MEA. Hier hat der Kontaktwinkel kathodenseitig um knapp 1 % abgenommen. Da der Kontaktwinkel allgemein wesentlich von der Rauigkeit der Oberfläche bestimmt wird und diese bei GDLs natürlicherweise hoch ist, ist diese Veränderung schon als deutlich zu bewerten. Die mit NO<sub>2</sub> / NO betriebene MEA zeigt keine signifikante Beeinflussung der Hydrophobizität, die mit NO / SO<sub>2</sub> betriebene MEA nur kathodenseitig.

In der zweiten Versuchsreihe nach Beaufschlagung mit organischen Schadstoffen über 890 Betriebsstunden zeigt sich, dass auch hier bei der Referenz die Hydrophobizität der Kathodenseite stärker abgenommen hat als auf der Anodenseite. Ein sehr ähnliches Verhalten zeigt die MEA, die ausschließlich mit Butan betrieben wurde, d.h., es ist hier von keiner Beeinflussung auszugehen. Die MEAs, die mit Aliphaten, Toluol und Acetaldehyd betrieben wurden, zeigen eine deutliche Beeinflussung beider Seiten. Bei beiden ist die Kathodenseite stärker betroffen. Der Effekt wird jeweils eher Toluol und Acetaldehyd zugeschrieben, da die Alkane, Ethen und Ethin in den Vorversuchen nur vernachlässigbare Effekte auf die Leistung der BZ gezeigt haben (vgl. Abschnitt 3.3.6).



**Abbildung 42: Vergleichende Darstellung der mittleren Kontaktwinkel auf der Kathodenseite (dunkelblau) und der Anodenseite (hellblau) für jeden Schadstoff.**

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass NH<sub>3</sub> im Vergleich zur Referenz den stärksten Einfluss auf die Hydrophobizität der GDL ausübt (vgl. Abbildung 42). Da NH<sub>3</sub> die Membran angreift, ist davon auszugehen, dass dies vor allem durch Zersetzungsprodukte der Perfluorsulfonsäuregruppen wie Fluss- und Schwefelsäure hervorgerufen wird [12] (vgl. Abschnitt 1.2.1). Hierdurch wird auch die Wirkung auf beiden Seiten plausibel. Die mit NO und SO<sub>2</sub> betriebene MEA hat auf der Kathoden-GDL auch deutlich an Hydrophobizität verloren, die Anodenseite zeigt sich unbeeinflusst. Hier kann angenommen werden, dass SO<sub>2</sub> teilweise zu H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> reagiert und so die GDL schädigt [12]. Des Weiteren ist aus der Literatur bekannt, dass die Belegung des Katalysators mit Schwefelverbindungen den Reaktionsweg der ORR beeinflusst und so zur vermehrten Bildung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> führt (vgl. Abschnitt 1.3.3.1), das wiederum zu einer starken Degradation der GDL führt [139]. Toluol und Acetaldehyd führen unter Berücksichtigung der Betriebsdauer zu einem verhältnismäßig starken Abfall der Hydrophobizität. Acetaldehyd wirkt stärker auf der Kathodenseite, zeigt aber auch einen deutlichen Einfluss der Anodenseite, was auf die Oxidation zu Essigsäure (CH<sub>3</sub>COOH) zurückzuführen sein könnte. Toluol beeinflusst beide Seiten gleichermaßen, was wiederum eher die indirekte Wirkung durch Verschiebung des Reaktionsweges und Bildung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nahelegt, wie in der Literatur beschrieben (vgl. Abschnitt 1.3.4.1). Die Werte der Kontaktwinkelmessungen sind im Vergleich zu Literaturwerten relativ hoch



und zeigen damit auch für die betriebenen MEAs noch eine hohe Hydrophobizität bzw. Rauigkeit der Oberfläche an [140].

### 3.4.3 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Für die REM-Messungen im Rahmen der Arbeit wurden die gleichen MEAs wie für die Kontaktwinkelmessungen nach den semidynamischen Versuchen verwendet. Tabelle 16 in Abschnitt 3.4.1 listet die verwendeten MEAs und den vorangegangenen Betrieb auf. Die Grafiken finden sich im Anhang A.a.3.

Die REM-Untersuchungen besitzen nur eingeschränkte Aussagekraft, da jeweils nur eine MEA untersucht wurde und es sich daher bei den Aufnahmen um Stichproben handelt. Dazu kommt, dass eine aufwendige Probenvorbereitung nötig ist und die Untersuchung im Vakuum durchgeführt wird, wodurch eine Beeinflussung der Proben durch die Methode selbst nicht ausgeschlossen werden kann. Einige grundsätzliche Trends sind im Vergleich der Proben dennoch erkennbar.

Die unbenutzte Referenz-MEA als Maßstab für die anderen Proben zeigt ein unauffälliges Bild beider GDLs. Der Anodenkatalysator ist ebenmäßig und weist keine Fehlstellen auf. Der Kathodenkatalysator hingegen zeigt auch schon im unbenutzten Zustand deutliche Risse von einigen Mikrometern Breite.

Werden die Proben der semidynamischen Versuche mit der unbenutzten MEA verglichen, werden die Spuren der 1.560 Betriebsstunden sichtbar. Die Aufsicht auf die GDL der Anodenseite ist bei den Proben unauffällig. Bei der MEA, die mit NO / SO<sub>2</sub> betrieben wurde, scheint die Rissbildung etwas zugenommen zu haben, bei NH<sub>3</sub> ist sie eher etwas schwächer ausgeprägt. Diese Annahme kann aber durch die einzelnen Aufnahmen nicht belegt werden und widerspricht zudem den Erkenntnissen der Kontaktwinkelmessungen, bei denen gerade NH<sub>3</sub> eine beidseitig reduzierte Hydrophobizität aufwies.

Die kathodenseitige GDL wurde hingegen bei allen Proben stark geschädigt. Es sind deutlich vergrößerte Risse und eine partielle Ablösung des Binders von den Kohlenstofffasern erkennbar. Dies passt wiederum zu den Erkenntnissen aus den Kontaktwinkelmessungen, bei denen auch die Kathodenseite generell eine stärkere Beeinträchtigung aufwies (vgl. Abschnitt 3.4.2). Eine besonders hohe Beeinflussung durch die Schadstoffe im Vergleich zur betriebenen Referenz kann allerdings anhand der REM-Aufnahmen nicht gezeigt werden.

Die Aufnahmen der Katalysatorschichten zeigen ein ähnliches Bild. Auch hier kommt es vor allem kathodenseitig zu einer deutlich erhöhten Rissbildung bei allen Proben. Ein Unterschied zwischen den mit Schadstoff betriebenen MEAs und der Referenz kann nicht festgestellt werden. Die Anodenkatalysatoren sind nur leicht beschädigt, hier fehlen aber auch die Aufnahmen der Referenz und der mit NH<sub>3</sub> betriebenen MEA.

Die EDX-Analyse zeigt in keinem Fall Rückstände der Schadstoffe in den MEAs, was allerdings auch an der intensiven Probenvorbereitung liegen kann. Die REM-Aufnahmen können daher für keine MEA nach den semidynamischen Versuchen eine bleibende Beeinflussung speziell durch die Schadstoffe zeigen.

Die zweite Messreihe, die die MEAs nach der Behandlung mit den Kohlenwasserstoffen umfasst, zeigt für alle Proben keine deutliche Beeinflussung der anodenseitigen GDLs. Die Rissbildung der kathodenseitigen GDLs hat im Vergleich zur unbenutzten Referenz leicht zugenommen. Ein Einfluss der Schadstoffe ist nicht erkennbar und die Schäden sind weniger stark ausgeprägt als bei der ersten Messreihe, was an der kürzeren Betriebszeit liegt. Die Anodenkatalysatoren weisen nur geringe Schäden auf (sehr kleine Risse, Anhaftungen der MPL). Auch hier ist kein Einfluss der Schadstoffe sichtbar.

Die Kathodenkatalysatoren zeigen hingegen deutliche Unterschiede. Die Aufnahmen der Referenz und der mit Butan betriebenen MEA weisen keinerlei Risse auf. Die Aufnahmen der MEAs, die mit Toluol und Acetaldehyd betrieben wurden, zeigen hingegen starke Risse, vergleichbar mit den Aufnahmen der ersten Messreihe. Aufgrund dieser Beobachtung ist anzunehmen, dass die MEAs schon im Neuzustand einen unterschiedlichen Beschädigungsgrad aufwiesen, der durch den Betrieb jeweils verstärkt wurde.

Die EDX-Analyse konnte auch bei der zweiten Messreihe bei keiner Probe Rückstände der Schadstoffe nachweisen. Zusammenfassend kann daher festgestellt werden, dass die REM-Messungen keine spezifische Schädigung durch die Schadstoffe zeigen konnten. Es konnte nur generell gezeigt werden, dass die Kathodenseite der GDL und des Katalysators im Betrieb allgemein stärker geschädigt wird als die Anodenseite.

#### **3.4.4 Mass Transport Resistance (MAT)**

Für die MAT-Messungen im Rahmen der Arbeit wurden die gleichen MEAs wie für die Kontaktwinkelmessungen und REM-Messungen nach den semidynamischen Versuchen verwendet. Es wurde keine unbenutzte MEA zum Vergleich untersucht. Tabelle 16 in Abschnitt 3.4.1 listet die verwendeten MEAs und den vorangegangenen Betrieb auf. Es wurden jeweils eine bis vier MEAs pro Stack untersucht. Hierbei wurden Randzellen und mittlere Zellen verglichen. Die Position der MEA im Stack zeigt keinen Einfluss auf das Ergebnis der Messungen, d.h. eine Mittelwertbildung ist zulässig.

##### **3.4.4.1 Anorganische Schadstoffe**

Für die Untersuchung der Ausgangssituation wurden aus dem Referenzstack, der ohne Schadstoff betrieben wurde, vier MEAs nach 1.560 Betriebsstunden aus der Mitte und dem Rand des zehnzelligen Stacks entnommen. Der druckunabhängige Anteil des Massentransportwiderstands, der der Knudsen-Diffusion und damit den katalysatornahen, kleinen Poren zugeschrieben wird, zeigt einen Gradienten über die Fläche der MEA. Trotz einer verhältnismäßig großen Streuung der Ergebnisse kann eine Zunahme des Widerstands vom Eingang zum Ausgang des Kanals um 10 % beobachtet werden. Dieses Ergebnis ist typisch für betriebene MEAs und wird häufig als Folge einer verstärkten Katalysatoralterung am Kanalausgang angesehen [141]. Diese wird wiederum wesentlich durch den Temperaturgradienten in der MEA hervorgerufen. Durch die höhere Kühlwassertemperatur am Kanalausgang werden die Alterungsvorgänge im Vergleich zum Eingang beschleunigt. Der druckabhängige Anteil, der der molekularen Diffusion zugeschrieben wird, zeigt keinen Gradienten. Dieses Ergebnis zeigt, dass die GDL über die Kanallänge eine etwa gleichmäßige Alterung erfahren hat.

Die MEAs, die mit Schadstoffen betrieben wurden, zeigen aufgrund von  $\text{NO}_2$  /  $\text{NO}$  (vier untersuchte MEAs) und  $\text{NO}$  /  $\text{SO}_2$  (zwei untersuchte MEAs) eine Erhöhung des mittleren Transportwiderstands. Die mittlere Erhöhung ist bei den MEAs, die mit  $\text{NO}$  /  $\text{SO}_2$  betrieben wurden mit durchschnittlich 7 % am höchsten. Bei dem mit  $\text{NO}_2$  /  $\text{NO}$  betriebenen Stack beträgt sie 5 % im Vergleich zur Referenz. Die Werte der mit  $\text{NH}_3$  betriebenen MEAs liegen hingegen auf Referenzniveau (zwei untersuchte MEAs).

Die Betrachtung des druckunabhängigen Anteils des Transportwiderstands (Knudsen-Diffusion) zeigt für alle untersuchten MEAs einen Gradienten mit einer Zunahme zum Ausgang hin. Dies deutet für alle MEAs auf eine stärkere Schädigung des Katalysators am Ausgang der MEA hin. Aufgrund von  $\text{NO}_2$  /  $\text{NO}$  und  $\text{NO}$  /  $\text{SO}_2$  kommt es darüber hinaus zu einer Erhöhung der Werte im Vergleich zur Referenz, die eine verstärkte Katalysatorschädigung aufgrund der Schadstoffe anzeigt. Für  $\text{NH}_3$  ist dies nicht der Fall. Diese Ergebnisse deuten übereinstimmend mit den semidynamischen Messungen darauf hin, dass die irreversible Leistungsabnahme durch  $\text{NO}_2$  /  $\text{NO}$  und  $\text{NO}$  /  $\text{SO}_2$  auf eine Schädigung des Katalysators zurückzuführen ist, bei  $\text{NH}_3$  hingegen nicht.

Dabei scheinen  $\text{NO}_2 / \text{NO}$  und  $\text{NO} / \text{SO}_2$  aber nicht den Mechanismus der Schädigung geändert, sondern nur verstärkt zu haben, da diese an der gleichen Stelle auftritt. In Verbindung mit den Stromverteilungsmessungen ist anzunehmen, dass die vornehmliche Belegung des Katalysators mit Schadstoff am Stackeingang und die darauffolgende stärkere Beanspruchung des Katalysators am Stackausgang durch die ORR zu einer zusätzlich beschleunigten Degradation an dieser Stelle führen (vgl. Abschnitt 3.4.1). Bis zur Ausbildung eines Gleichgewichts mit der ursprünglichen Stromverteilung dauert es in den vorliegenden Versuchen unter Abschnitt 3.4.1 über 1,5 Stunden, in denen der Katalysator überproportional am Stackausgang belastet wird. Auch wenn diese Versuche durch die geänderte BZ und vor allem das Serpentin-Flowfield nicht direkt übertragbar sind, ist anzunehmen, dass hierin die Begründung für die langfristig irreversible Schädigung durch  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  liegt. Die partielle Belegung des Katalysators am Eingang führt zu einer intensiveren Belastung des Katalysators am Ausgang, was die vorhandene Degradation verstärkt.

Die Betrachtung des druckabhängigen Anteils des Transportwiderstands (molekulare Diffusion) zeigt für alle betrachteten MEAs, die mit Schadstoff betrieben wurden, einen umgekehrten Gradienten mit einer Abnahme zum Ausgang hin. Bei der Referenz konnte hingegen kein Gradient über die Kanallänge beobachtet werden. Die Diffusion durch die großen Poren, vornehmlich der GDL, wurde daher aufgrund der Schadstoffe am Eingang stärker als am Ausgang behindert. Die Erhöhung des Transportwiderstands in den großen Poren ist damit auch gegenläufig zu der Erhöhung in den kleinen Poren.

Die stärkere Beeinflussung der GDL am Stackeingang könnte durch die geringere Temperatur hervorgerufen werden. Obwohl die MEA am Eingang tendenziell trockener ist als am Ausgang, da das entstehende Produktwasser diesen mitbefeuchtet [142], ist bei dieser BZ anzunehmen, dass das vorhandene Wasser hier eher flüssig vorliegt. Bei diesem Stackaufbau verlaufen die Zuleitungen für das Kühlwasser und die Luft sehr nah aneinander. Die kalte Wasserleitung kühlt die warme Luftleitung, hierdurch kann Wasser aus dem befeuchteten Gas auskondensieren und mit den Schadstoffen zu Säuren reagieren, die wiederum die GDL schädigen (vgl. Abschnitt 3.4.2). Die Ergebnisse entsprechen den Erkenntnissen der Kontaktwinkelmessungen, die eine verringerte Hydrophobizität der GDL aufgrund von  $\text{NO} / \text{SO}_2$  und  $\text{NH}_3$  zeigen konnten. Nur im Falle von  $\text{NO}_2 / \text{NO}$  konnte keine Verringerung des Kontaktwinkels beobachtet werden. Dies widerspricht der vorliegenden Messung nicht zwangsläufig, da die Kontaktwinkelmessung ausschließlich die Oberfläche der GDL betrachtet, während der Massentransportwiderstand den Zustand der innenliegenden Poren abbildet.

#### **3.4.4.2 Organische Schadstoffe**

Für die MAT-Untersuchung der Stacks, die mit organischen Schadstoffen betrieben wurden, wurde jeweils nur eine MEA aus den zehnzelligen Stacks verwendet. Dadurch ist die Aussagekraft der Ergebnisse eingeschränkt. Die grundsätzlichen Erkenntnisse, die aus der Untersuchung des Referenzstacks der semidynamischen Versuche gezogen wurden, können für diese MEA bestätigt werden. Die Absolutwerte des Transportwiderstands liegen im Mittel etwas niedriger als bei dem ersten Referenzstack, was an der geringeren Anzahl an Betriebsstunden liegt. Trotzdem kann auch bei dieser MEA eine verstärkte Alterung am Ausgang beobachtet werden, die auf einen erhöhten Transportwiderstand in den kleinen und damit katalysatornahen Poren zurückzuführen ist.

#### **3.4.4.3 Toluol / Acetaldehyd / Butan**

Die Transportwiderstände zeigen im Vergleich zur Referenz keine signifikanten Unterschiede. Die grundsätzlichen Trends werden bestätigt. Diese Messung zeigt daher keine verstärkte Alterung der GDL oder des Katalysators durch die organischen Schadstoffe in Hinblick auf den Massentransportwiderstand. Der irreversible Leistungsabfall über 890 Betriebsstunden betrug entsprechend nur 0,6 % aufgrund von Toluol und 2,2 % aufgrund von Acetaldehyd (vgl. Abschnitt

3.3.6). Da bei beiden Stoffen vorrangig von einer Wirkung am Katalysator ausgegangen wird, ist anzunehmen, dass es sich hierbei um kinetische Effekte handelt. Im Vergleich mit den anorganischen Schadstoffen kann geschlussfolgert werden, dass eine Erhöhung der Massentransportwiderstände eher eine Sekundärfolge darstellt, die nach relativ langer Betriebsdauer auftritt. Die MEAs der anorganischen Schadstoffe wurden mit 1.560 Betriebsstunden etwa 40 % länger betrieben als die der organischen Schadstoffe (890 Betriebsstunden). Die Kontaktwinkelmessungen zeigen hingegen einen Verlust der Hydrophobizität der GDL aufgrund von Toluol und Acetaldehyd (Abschnitt 3.4.2). Hierbei muss allerdings wieder zwischen der oberflächlichen Betrachtung der Kontaktwinkelmessung und der Darstellung der inneren Poren der MAT-Messungen differenziert werden.

### 3.5 Ergebnisse der Luftschadstoffmessungen

Im Rahmen des vom BMWi geförderten Projekts „ALASKA“ (FKZ: 3ET6036A) wurden mit dem so genannten MOBILAB Messfahrten zur Bestimmung der Luftschadstoffkonzentrationen im öffentlichen Straßenverkehr von der Forschungszentrum Jülich GmbH durchgeführt (vgl. Abschnitt 2.4). Hierbei wurden u.a. Messfahrten im November 2016 im Raum Stuttgart durchgeführt. Die Messfahrten wurden an fünf Tagen durchgeführt, wobei zwei Tage auf die Hin- und Rückfahrt von Jülich nach Stuttgart entfielen. An den übrigen drei Tagen wurde die Strecke des AMS-Zyklus (vgl. Abbildung 43) und andere Routen, z.B. durch die Stuttgarter Innenstadt, befahren. Hierbei wurden insgesamt rund 33 Stunden Schadstoffkonzentrationen aufgezeichnet, die im Folgenden beschrieben werden.

Zur besseren Beurteilung der Daten wurden die Konzentrationen nach Straßentypen differenziert (vgl. Anhang A.a.1).

Tabelle 17 listet die Mittel-, Minimal- und Maximalwerte der relevanten Schadstoffe für die unterschiedenen Straßentypen auf.

**Tabelle 17: Mittel- / Minimal- und Maximalwerte der Luftschadstoffmessungen der FZ Jülich GmbH nach Straßentypen [pers. Mitteilung R. Wegener, 10.03.2017: vorläufige Resultate der mobilen Messungen].**

Stoff	Autobahn	Autobahn-tunnel	Bundes-str.	Land-str.	Haupt-str.	Neben-str.	sonstige	Tunnel
	ppb							
<b>NO</b>	174	1033	136	149	229	76	17	566
Min.	3	47	1	1	40	13	5	81
Max.	994	1716	1047	1401	373	330	243	1672
<b>NO<sub>2</sub></b>	79	332	68	81	76	44	59	219
Min.	8	96	17	4	46	28	24	64
Max.	406	575	371	490	108	114	236	984
<b>NH<sub>3</sub></b>	8	21	9	10	10	6	-	17
Min.	2	10	3	4	8	2	-	7
Max.	14	33	21	31	12	8	-	49
<b>SO<sub>2</sub></b>	2	6	2	2	2	2	2	8
Min.	0	1	0	0	1	0	0	1
Max.	9	12	23	20	4	5	5	32

Anhand der Werte wird deutlich, dass die Konzentrationen je nach Straßentyp stark variieren. Die niedrigsten Konzentrationen treten in wenig befahrenen Nebenstraßen, die höchsten in schlecht belüfteten Tunneln auf. Die Messfahrten bestätigen, dass die Schadstoffkonzentrationen ganz wesentlich von den direkt benachbarten Fahrzeugen beeinflusst werden. So werden auf Autobahnen aufgrund des hohen Kraftstoffdurchsatzes besonders hohe Konzentrationen erreicht. Ein weiteres wesentliches Element ist die Möglichkeit der ungehinderten Ausbreitung der Luftschadstoffe. Eine schlechte Belüftung führt so z.B. zu besonders hohen Konzentrationen in unbelüfteten Tunneln. Darüber hinaus konnte gerade bei SO<sub>2</sub> ein deutlicher Zusammenhang der Konzentration mit vorausfahrenden LKWs festgestellt werden [pers. Mitteilung D. Klemp, FZ Jülich, 08.12.2016]. Der Schwefelgehalt von Diesel wird durch die Norm EN 590 auf 10 ppm Schwefel in allen Ländern der EU sowie Island, Norwegen und der Schweiz begrenzt. Trotzdem ist bekannt, dass es teilweise starke regionale Unterschiede in der Zusammensetzung von Kraftstoffen gibt, die zu diesem Effekt führen. Bei NH<sub>3</sub> sind hohe Konzentrationen direkt auf benachbarte Fahrzeuge mit SCR-Technik zurückzuführen. Hierbei ist von einem deutlichen Anstieg der Konzentrationen in den nächsten Jahren auszugehen. Laut einer Prognose des VDA wird sich die Anzahl der PKW mit SCR (nur deutsche Konzernmarken) von 5 Mio. in 2015 auf 23 Mio. in 2020 vervielfachen [143]. Da diese Technik neben unerwünschten Reaktionen in Drei-Wege-Katalysatoren (vgl. Abschnitt 1.3.2) den Hauptverursacher der Ammoniakemissionen im Straßenverkehr darstellt, ist von einer analogen Entwicklung der Konzentrationen auszugehen.

Im Vergleich zu der Auswertung der Jahresdurchschnittskonzentrationen von Messstationen (Abschnitt 1.3) wird der große Unterschied deutlich. Die Mittelwerte der Konzentrationen aller Straßentypen liegen mindestens dreimal höher als die der verkehrsnahen Messstationen. Dies zeigt, dass, wie erwartet, Fahrzeuge mit Verbrennungsmotor die einzig relevante Quelle auf der Straße darstellen und unterstreicht die Notwendigkeit derartiger Messkampagnen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sind die Messwerte zur Beurteilung der Relevanz der Schadstoffe für BZ-Anwendungen notwendig. Anhand der Konzentrationen in Verbindung mit den Versuchen soll der Leistungsabfall der BZ, aber auch die Wirksamkeit der Betriebsstrategie bewertet werden. Aus diesem Grund wurden die Luftschadstoffdaten mithilfe von Veröffentlichungen und Annahmen ausgewertet, um die Schadstofflast in Gramm pro Jahr zu bestimmen, die für den Betrieb von BZ-Fahrzeugen in Deutschland zu erwarten sind. Folgender Abschnitt skizziert die Auswertung mit den wichtigsten Annahmen, eine detaillierte Beschreibung findet sich im Anhang A.a.1.

Die Straßentypen wurden in die drei Regime „Land“, „Stadt“ und „Autobahn“ unterteilt, die sich aus den verschiedenen Straßentypen zusammensetzen und durch unterschiedliche Schadstoffkonzentration sowie Durchschnittsgeschwindigkeiten (d.h. Luftdurchsätze) auszeichnen. Die Luftdurchsätze der BZ wurden anhand des AMS-Zyklus ermittelt, bei dem die verschiedenen Streckenabschnitte gut den drei Regimen zugeordnet werden können. Die Anteile der Straßentypen wurden auf Grundlage verschiedener Veröffentlichungen und Annahmen bestimmt. Die gemessenen Schadstoffkonzentrationen wurden danach anteilig eingerechnet. Das Regime Autobahn setzt sich beispielsweise aus den Straßentypen Autobahn und Autobahntunnel zusammen. Die Länge der deutschen Autobahnen ist aus einer Veröffentlichung des Bundesministeriums für Verkehr und digitale Infrastruktur (BMVI) bekannt [144]. Für den Anteil der Autobahntunnel wurde die Länge der längsten Autobahntunnel summiert (aus [145]), wodurch sich ein Anteil von 0,5 % ergibt. Dementsprechend wurde die durchschnittliche Schadstoffkonzentration des Regimes berechnet.

Für die Bewertung der Schadstofflast wurden darüber hinaus Annahmen zur Aufenthaltshäufigkeit von Fahrzeugen getroffen. Für den absoluten Durchschnitt wurde angenommen, dass sich Fahrzeuge jeweils 33 % in den drei Regimen bewegen [pers. Mitteilung ADAC, 2013]. Aus Veröffentlichungen des Instituts für Verkehrswesen am KIT (Karlsruher Institut für Technologie) sind diverse Informationen zur Nutzung von Fahrzeugen bekannt [146]. So ist bekannt, dass ein durchschnittlicher Nutzer ein Fahrzeug 365 Tage im Jahr 39 Minuten pro Tag bewegt und dabei überwiegend für den Weg zur Arbeit und für Besorgungen verwendet. Hieraus wird deutlich, dass die durchschnittliche Last für einzelne Fahrzeuge nur geringe Aussagekraft besitzt, da die meisten Fahrzeuge auf wenigen Einzelstrecken bewegt werden. Deshalb wurden zusätzlich die drei verschiedenen Nutztypen „Landbewohner“, „Stadtbewohner“ und „Dienstwagen“ definiert und die Schadstofflast spezifischer berechnet. Darüber hinaus wurde die Schadstoffbelastung während des AMS-Zyklus und für eine fiktive Person berechnet, die in Stuttgart wohnt und in Sindelfingen arbeitet. Die berechneten Schadstofflasten sind in den folgenden Tabellen aufgeführt, die Angabe g/Jahr bezieht sich auf eine automobile BZ der Leistungsklasse 100 kW.

**Tabelle 18: Schadstofflasten für BZ-Fahrzeuge in den verschiedenen Regimen und durchschnittliche Schadstofflast pro Jahr.**

Stoff	Last Autobahn [mg/min]	Last Land [mg/min]	Last Stadt [mg/min]	Durchschnittl. Last [g/Jahr]
NO	0,32	0,17	0,12	2,9
NO <sub>2</sub>	0,22	0,14	0,07	2
NH <sub>3</sub>	0,08	0,01	-	0,1
SO <sub>2</sub>	0,01	0,01	-	0,1

**Tabelle 19: Schadstofflasten der verschiedenen Nutztypen / während des AMS-Zyklus (in mg/Jahr) und einer fiktiven Person – wohnhaft in Stuttgart, beschäftigt in Sindelfingen in g/Jahr.**

Stoff	Dienstwagen [g/Jahr]	Stadt-Bew. [g/Jahr]	Land-Bew. [g/Jahr]	AMS [mg/Jahr]	Stuttgart - Sindelfingen [g/Jahr]
NO	2,9	3,3	2,3	16,5	3,7
NO <sub>2</sub>	2,3	1,5	1,7	11,8	2,6
NH <sub>3</sub>	0,1	0,1	0,1	0,5	0,1
SO <sub>2</sub>	0,1	0,1	0,1	0,5	0,1

Die berechneten Konzentrationen werden im Folgenden zur Beurteilung der Versuchsergebnisse verwendet.

### 3.6 Diskussion der Voruntersuchungen

Die Voruntersuchungen wurden durchgeführt, um detailliertere Kenntnisse zu Art und Ort der Schädigung durch verschiedene Schadstoffe zu gewinnen. Zudem sollten sie ein besseres Verständnis der Relevanz der verschiedenen Schadstoffe für fahrzeugnahe BZ und semirealistische Betriebsbedingungen ermöglichen.

Es wurde die Wirkung der Schadstoffe NO, NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, Propan, Butan, Ethan, Ethen, Ethin, Toluol und Acetaldehyd untersucht. Mit Ausnahme der drei Alkane zeigen alle verwendeten Schadstoffe eine negative Wirkung auf die BZ. Bei den negativ wirkenden Stoffen wird von einer Wirkung am Katalysator ausgegangen.

Hierbei ist SO<sub>2</sub> der einzige Stoff, der zumindest teilweise eine irreversible Bindung mit dem Platin eingeht, was durch eine verringerte ECSA bestätigt wird und in guter Übereinstimmung mit der Literatur steht. SO<sub>2</sub> führt demnach als einziger Stoff auch schon nach kurzer Zugabe zu einem hohen irreversiblen Leistungsabfall der BZ.

NH<sub>3</sub> stellt einen weiteren Sonderfall dar. Hier wird von einer Überlagerung verschiedener Wirkmechanismen ausgegangen. Ein Teil des NH<sub>3</sub> wird am Katalysator zu einer Stickoxidverbindung oxidiert und führt so zu einem kurzfristigen Leistungsabfall. Langfristig reagiert es zudem mit den Sulfonsäuregruppen des Ionomers in der Membran / im Katalysator und schädigt die BZ so zunehmend irreversibel. Die Spannung fällt als Reaktion auf die Mechanismen langsamer als bei den anderen Schadstoffen, die Regeneration ist ohne eine Variation der Betriebsparameter oft unvollständig.

Die übrigen Schadstoffe bewirken einen exponentiellen Abfall der Spannung, da sie reversibel am Platin adsorbiert werden. Es bildet sich nach einiger Zeit ein Gleichgewicht von Adsorption und Desorption aus, das durch eine Zyklisierung der Betriebsparameter nicht wesentlich beeinflusst wird. Sobald die Schadstoffzufuhr gestoppt wird, erholt sich die Spannung relativ schnell bis annähernd zum Niveau der Referenz. Eine Reinigungsmaßnahme ist dementsprechend unnötig. Trotzdem konnte auch für NO und NO<sub>2</sub> eine irreversible Leistungsschädigung der BZ von 10 % nach mehr als 1.000 Betriebsstunden gezeigt werden. Diese ist auf eine Verschiebung der ORR Richtung Stackausgang durch die vornehmliche Katalysatorbelegung am Stackeingang zurückzuführen. Die Degradationsmechanismen sind am Stackausgang durch die höhere Temperatur ohnehin stärker ausgeprägt und werden durch die intensivere Nutzung weiter beschleunigt. Es ist anzunehmen, dass dieses Phänomen bei allen katalysatoraffinen Schadstoffen und damit auch bei den untersuchten Kohlenwasserstoffe nach ausreichender Betriebsdauer auftritt.

Darüber hinaus konnte eine verstärkte Degradation der GDL durch NO, NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> und eingeschränkt durch Toluol und Acetaldehyd gezeigt werden. Diese tritt vor allem nach längerer Betriebszeit aufgrund von Reaktionsprodukten der Stoffe oder sekundären Reaktionsprodukten der Membran auf und äußert sich in einem Abfall der Hydrophobizität vor allem am Stackeingang. Zum Ort der Schädigung konnte neben einer dynamischen Verteilung über die Fläche der MEA gezeigt werden, dass eine ungleiche Verteilung der Einzelzellspannungen über den Stack nur eine untergeordnete Rolle spielt.

Aufgrund dieser Erkenntnisse kann abgeleitet werden, dass in Hinblick auf einen kurzzeitigen Leistungsabfall die stärkste negative Wirkung von Toluol, gefolgt von SO<sub>2</sub>, NO, Acetaldehyd und NO<sub>2</sub> ausgeht. In allen Fällen führen hierbei kleine Konzentrationen zu einem verhältnismäßig stärkeren Leistungsabfall als hohe Konzentrationen. Gerade in Hinblick auf die Lebensdauer der BZ ist die irreversible Degradation aber als relevanter zu bewerten. Hier müssen vor allem SO<sub>2</sub> und NH<sub>3</sub> herausgestellt werden, die im Gegensatz zu den anderen Schadstoffen eine direkte, irreversible Schädigung bewirken.

Im Vergleich zu den ermittelten Schadstoffkonzentrationen auf der Straße zeigt die Gegenüberstellung in Tabelle 20, dass die verwendeten Konzentrationen und Mengen in den meisten Fällen deutlich zu hoch gewählt waren. Die hohen Konzentrationen wurden verwendet, um eine Raffung der Tests zu ermöglichen. Hierbei wurde in Kauf genommen, dass dadurch die Möglichkeit zur Quantifizierung der Wirkung erschwert wird. Der spontane Leistungsabfall kann durch eine Extrapolation des Zusammenhangs zwischen Spannungsabfall und Konzentration

berechnet werden (vgl. z.B. Abschnitt 3.1.2), über die irreversible Leistungsabnahme kann dagegen keine quantitative Aussage getroffen werden.

**Tabelle 20: Vergleich der verwendeten Schadstoffmengen und Konzentrationen in den semidynamischen Versuchen und den Luftschadstoffkonzentrationsmessungen. Zum Vergleich sind die Mengen in mg/cm<sup>2</sup> aktiver Elektrodenoberfläche angegeben. Die Ergebnisse der Konzentrationsmessungen wurden zudem von 237 Betriebsstunden pro Jahr [146] auf die 1.560 Betriebsstunden der semidynamischen Messungen umgerechnet.**

Stoff	Schadstoffmenge semidyn. Versuche [mg/cm <sup>2</sup> ] / [mmol/cm <sup>2</sup> ]		Verwendete Konzentration semidyn. Versuche [ppb]	Durchschn. Schadstoffmenge 1.560 h [mg/cm <sup>2</sup> ] / [mmol/cm <sup>2</sup> ]		Durchschn. Konzentration alle Regime [ppb]
NO	6,83	0,23	10.000	1,85	0,06	254
NO <sub>2</sub>	3,78	0,08	10.000	1,31	0,03	108
SO <sub>2</sub>	1,23	0,02	3.000	0,05	-	3
NH <sub>3</sub>	3,2	0,19	5.000/10.000	0,05	-	11

In Hinblick auf die Betriebsbedingungen zeigt sich ein positiver Einfluss erhöhter Temperatur während der Schadstoffzugabe für alle verwendeten Schadstoffe. Allerdings muss hierbei beachtet werden, dass eine höhere Temperatur bei der fixierten relativen Luftfeuchtigkeit zu einer erhöhten Wassermenge führt. Diese verdünnt die Schadstoffe und bedingt so gleichzeitig auch eine verringerte Konzentration. Im Falle von Toluol, NH<sub>3</sub> und den Stickoxiden ist die Regeneration ohne Schadstoff eindeutig temperaturabhängig, wobei eine erhöhte Temperatur zu einer verbesserten Regeneration führt. Bei den Stickoxiden ist dieser Einfluss sogar entscheidender als die vorher verwendeten Konzentrationen.

Eine höhere Spannung führt bei allen Schadstoffen zu einer leicht verstärkten Schädigung und einer verringerten Regenerationsfähigkeit. In diesem Verhalten unterscheiden sich die Versuche mit Schadstoff allerdings nicht wesentlich von den Versuchen ohne Schadstoff. Auch hier wird bei 0,85 V aufgrund verstärkter Platinoxidation ein erhöhter reversibler Leistungsabfall beobachtet. Diese Beobachtung ist allerdings für die Anwendung im Fahrzeug irrelevant, da die Spannung über die Lastanforderung bestimmt wird und darüber hinaus zum Schutz der BZ begrenzt ist.

Eine erhöhte relative Feuchtigkeit führt bei NH<sub>3</sub> zu einer Verringerung der Schädigung während Schadgaszugabe und Regeneration. Bei den anderen Schadstoffen sind die Ergebnisse nur schwer zu bewerten, da sich der Versuchsaufbau des Schadgasscreenings und die verwendeten MEAs nur bedingt eignen, den Einfluss verringerter Feuchte zu beurteilen. In den semidynamischen Versuchen erschwert der Versuchsablauf die Bewertung des Einflusses der Feuchte. Aufgrund der Ergebnisse kann allerdings davon ausgegangen werden, dass die relative Feuchtigkeit vor allem die Wirkung von NH<sub>3</sub> reduzieren kann, da eine hohe Wasserpermeation zur Kathode das Eindringen von NH<sub>4</sub><sup>+</sup> in die Membran verhindert. Darüber hinaus kann angenommen werden, dass eine höhere Feuchtigkeit grundsätzlich geeignet ist, wasserlösliche Stoffe teilweise auszuwaschen, bevor sie ihren Schädigungsort erreichen [147].

Ein Einfluss des Drucks konnte nur bei NH<sub>3</sub> gezeigt werden. Hier führt ein höherer Druck während der Schadgaszugabe zu einer verringerten Schädigung, da er den Partialdruck von NH<sub>3</sub> erhöht und so eine verstärkte Lösung im vorliegenden Flüssigwasser bewirkt.

In Hinblick auf die Betriebsstrategie für NH<sub>3</sub> hat sich eine Zyklisierung des Stroms bei gleichzeitiger Erhöhung der Feuchte und der Temperatur nach der Schadgaszugabe bewährt.



Hierbei werden durch die unterschiedlichen Potentiale Adsorbate von der Katalysatoroberfläche entfernt und die größere Wassermenge wäscht verbleibendes  $\text{NH}_3$  und Reaktionsprodukte aus der Zelle aus. Für alle Schadstoffe erweist sich darüber hinaus eine Betriebspause als geeignete Regenerationsmaßnahme, da durch eine Abschaltung des Prüfstands ein erweiterter Potentialbereich durchschritten wird. Dies ist speziell bei Betriebspausen der Fall, in denen Luft auf die Anodenseite diffundiert und durch die direkte Reaktion von Sauerstoff und Wasserstoff hohe Potentiale entstehen lässt. Diese Potentiale sind offensichtlich geeignet, verbleibende Adsorbate, sogar von  $\text{SO}_2$ , vom Platin zu entfernen.

Grundsätzlich sind die Voruntersuchungen aber nicht geeignet, die Relevanz der Schadstoffe unter realen Bedingungen abschließend zu beurteilen. Die Notwendigkeit realistischer Versuche konnte vor allem unter Abschnitt 3.2 gezeigt werden. Hier wurde deutlich, dass ein möglichst realistischer Prüfaufbau und eine an Fahrzeuge angelehnte Prüfstandssteuerung notwendig sind. Ebenso besteht die Notwendigkeit, fahrzeugnahe BZ und Lastzyklen zu verwenden und über mehrere 100 Stunden zu betreiben, um auch Sekundäreffekte betrachten zu können. Aus diesem Grund wurden fahrzeugnahe Versuche durchgeführt, die im Folgenden beschrieben werden.

## 4 Ergebnisse der Untersuchungen unter automotiven Bedingungen

### 4.1 Ergebnisse der dynamischen Versuche mit AMS-Zyklus

Für die dynamischen Versuche wurde ein Zyklus der Zeitschrift „auto motor und sport“ (AMS) aus Stuttgart verwendet. Für die Ermittlung des Kraftstoffverbrauchs und der Emissionen wird derzeit standardmäßig der NEFZ verwendet. Dieser steht allerdings in der Kritik, da er nachweislich zu niedrige Werte hervorbringt. Ab 2017 ist daher die Einführung des WLTP geplant (vgl. Abschnitt 1.3). Es handelt sich bei beiden Zyklen um künstliche Zyklen, der AMS-Zyklus ist hingegen eine real existierende Strecke, die in der Nähe von Stuttgart verläuft (siehe Abbildung 43).

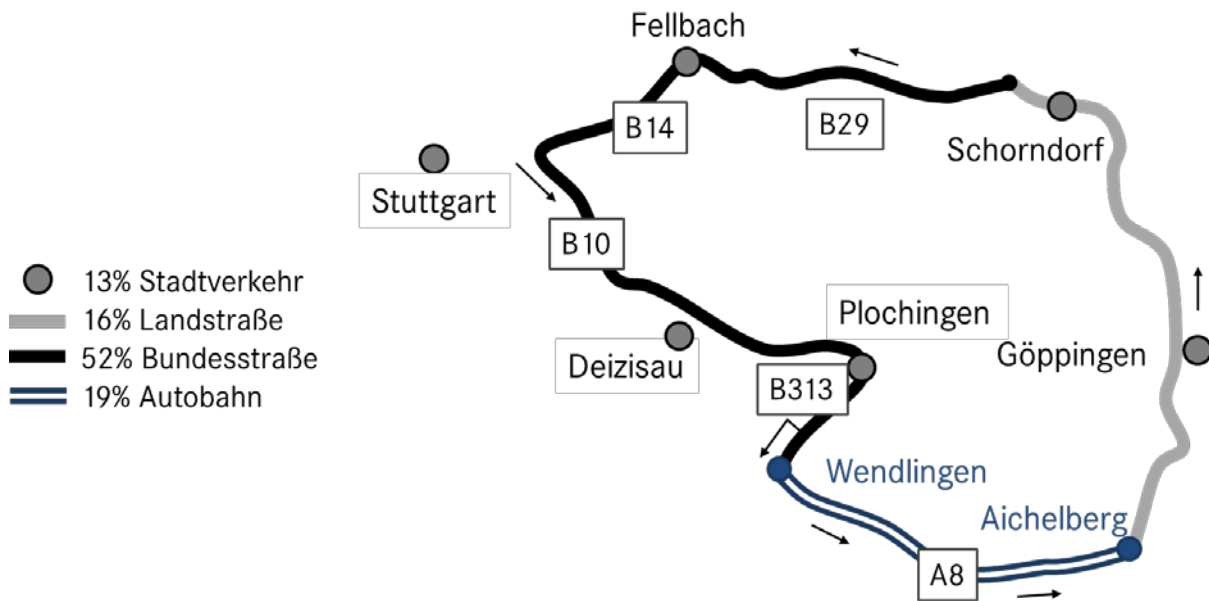


Abbildung 43: Verlauf des Testzyklus der Zeitschrift auto motor und sport (Grafik angelehnt an [148]).

Im Vergleich zum WLTP ist der AMS-Zyklus deutlich länger (23 km / 93 km) [149]. Auch die mittlere Geschwindigkeit und die Höchstgeschwindigkeit sind höher (47 und 66 km/h; 131 und 140 km/h) [149]. Daneben verfügt der AMS-Zyklus über eine höhere Dynamik.

Der vorhandene Zyklus wurde über das Geschwindigkeits- und Steigungsprofil (siehe Abbildung 44) in einen Prüfstandszyklus übersetzt, der nur den Beitrag der BZ abbildet.

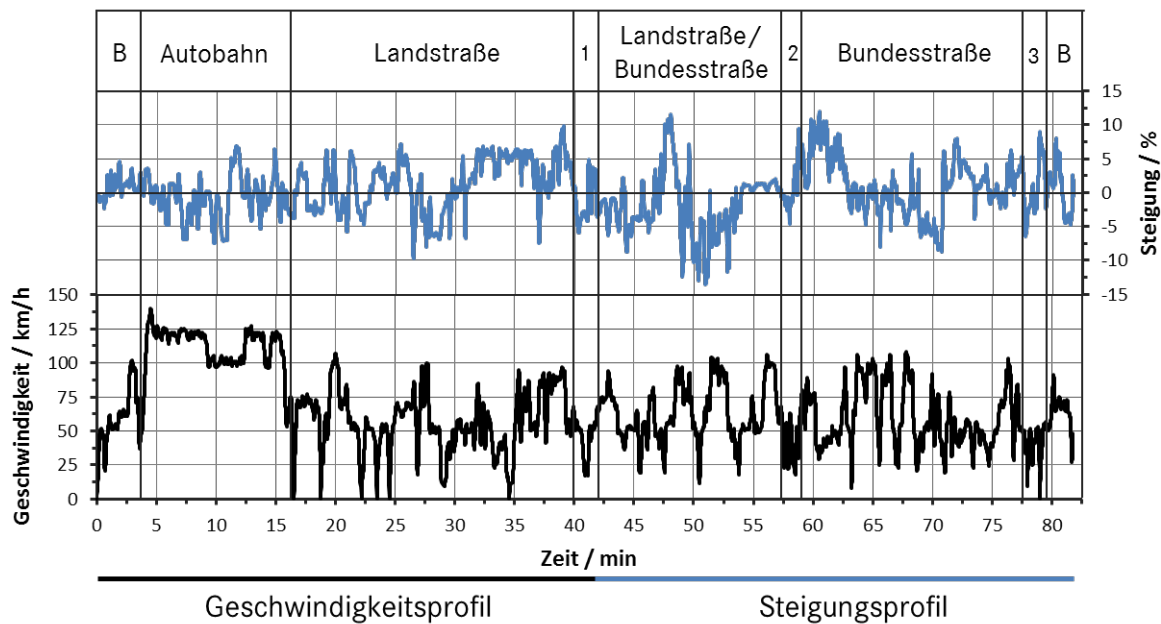


Abbildung 44: Geschwindigkeits- und Steigungsprofil des AMS-Zyklus. B = Bundesstraße, 1 = Schorndorf, 2 = Fellbach, 3 = Plochingen. Entnommen aus der Masterarbeit von Verena Binder, Hochschule Augsburg.

Der Prüfstandszyklus wurde noch deutlich auf 360 Minuten gestreckt. Dies wurde durchgeführt, um jederzeit definierte Bedingungen zu gewährleisten und Verarmungszustände zu verhindern. Zusätzlich wurde der Zyklus teilweise mit Haltepunkten versehen. Hierbei wurde stündlich eine fünfminütige Phase bei konstant  $0,7 \text{ A/cm}^2$  eingefügt, um eine detailliertere Darstellung des Spannungsverlaufs über den dynamischen Teil zu ermöglichen. Wie bei den anderen Versuchen an den Prüfständen 2 und 3 wurden die Betriebsparameter anhand der Stromdichte festgelegt (vgl. Tabelle 4)

Der AMS-Zyklus wurde mit den Schadstoffen  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , Toluol und mit MEAs vom Typ 1 und Typ 2 an den Prüfständen 2 und 3 durchgeführt. Die Ergebnisse von Prüfstand 2 wurden zur Verifikation genutzt und bestätigen, dass der Prüfstand keinen Einfluss hat. Die Versuche wurden in drei verschiedenen Konfigurationen durchgeführt, wie Tabelle 21 zeigt. Hierdurch sollten der Einfluss der Dynamik (in Fortführung der semidynamischen Versuche) und der Einfluss der geänderten MEAs, vor allem der verringerten Platinbeladung ermittelt werden.

Tabelle 21: Übersicht über die durchgeführten dynamischen Versuche mit den unterschiedlichen Versuchsbedingungen. Gleichbleibende Parameter sind jeweils grau hinterlegt.

Parameter	AMS 1	AMS 2	AMS 3
MEAs	Typ 1	Typ 2	Typ 2
Statischer Abschnitt	10 Minuten	10 Minuten	-
Haltepunkte	-	ja	ja
Betriebsparameter	Standard	Standard	Angepasst – gespreizte Temperatur, verringerte Feuchte
Stacks	neu	200 h Betrieb	400 h Betrieb
Schadgaskonzentration	hoch	hoch	niedrig

Der Spannungsverlauf des AMS-Zyklus ist aus Abbildung 47 ersichtlich. Als Regenerationsmaßnahme diente ein identischer Zyklus ohne Schadstoffzugabe, um eine möglichst gute Abbildung der Realität zu ermöglichen. Die Versuche wurden in unterschiedlicher Reihenfolge durchgeführt. Nicht auf jeden Zyklus mit Schadstoff folgte ein Regenerationszyklus, andererseits folgten teilweise bis zu vier Regenerationszyklen aufeinander. Dieses Vorgehen sollte den Einfluss der Versuchsreihenfolge minimieren und zu einer möglichst exakten Abbildung der Realität beitragen. Es führt andererseits aber auch zu einer relativ starken Streuung der Ergebnisse.

Zur Bewertung der dynamischen Degradation über die einzelnen Versuche wurden Spannungsniveaus bei den drei Stromdichten  $0,09 / 0,7 / 1,5 \text{ A/cm}^2$  am Anfang und am Ende des dynamischen Teils betrachtet und die prozentuale Differenz gemittelt. Zusätzlich wurden Spannungsniveaus in der Mitte des Zyklus zur Verifikation ermittelt. Die ersten zehn Minuten im statischen Bereich können nicht in  $\text{mV/h}$  dargestellt werden, da die Extrapolation durch ein häufig nicht-lineares Verhalten nicht zulässig ist.

Zur Bewertung der irreversiblen Degradation wurden jeweils die Startspannungen bei  $0,7 \text{ A/cm}^2$  vor der Schadstoffzugabe verwendet. Diese Spannungen wurden so ausgewählt, dass sie durch vorangegangene Versuche nicht beeinflusst wurden. Die gewählten Spannungspunkte folgen direkt auf die Messung einer U-I-Kennlinie, die auch zur Bewertung herangezogen wurde. Wenn möglich, wurden die Spannungen von bis zu vier Versuchen gemittelt.

Für die Auswertung der Versuche mit Schadgas wurde die Spannungsabnahme nicht um die Basisdegradation korrigiert. Es kann nicht davon ausgegangen werden, dass die Vorgänge, die zu der Basisdegradation führen durch die Anwesenheit der Schadstoffe nicht beeinflusst werden. Bei der Angabe der irreversiblen Degradation in  $\text{mV/mg}$  Schadstoff wird dadurch der Einfluss der Schadstoffe überschätzt.

Während des dynamischen Betriebs kommt es zwangsläufig zu einer unregelmäßigen Schadgasdosierung (siehe Abbildung 45). Dies lässt sich durch die Verwendung von mehreren Massendurchflussreglern, die die Dosierung je nach Konzentration übernehmen, nicht ganz vermeiden. Die durchschnittliche Konzentration entspricht dabei der eingestellten Konzentration, aber es kommt teilweise zu hohen Ausschlägen in beide Richtungen. Dies stellt bei möglichst realitätsnahen Versuchen allerdings keinen Nachteil dar, da es die Situation der realen Fahrzeugumgebung sogar besser abbildet.

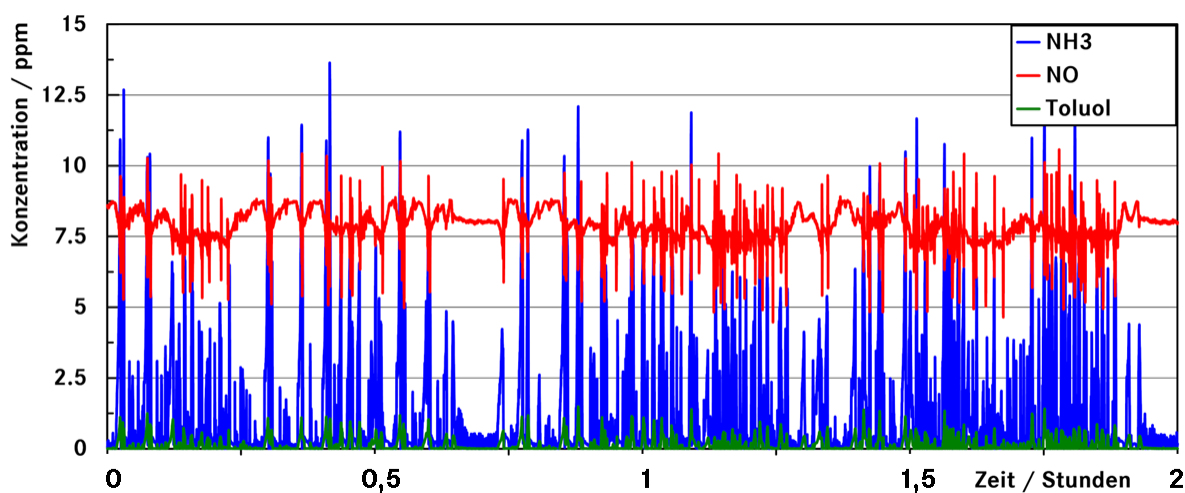


Abbildung 45: Unregelmäßige Dosierung aufgrund des dynamischen Betriebs mit Konzentration der Schadstoffe in ppm bezogen auf den feuchten Luftstrom über zwei Stunden Versuchsdauer.

#### 4.1.1 AMS 1 - Typ 1-MEAs

Die Stacks wurden für die Versuche mit neuen MEAs bestückt und dann 365 Stunden betrieben, wobei ein einzelner Versuch 6,1 Stunden dauerte. Die dargestellten Versuche wurden mit vier Stacks mit den Gasen NH<sub>3</sub>, NO und NO<sub>2</sub> sowie einem Referenzstack ohne Schadgas durchgeführt.

Nach 165 Betriebsstunden und bei allen folgenden Versuchen wurden die Stacks mit nur noch 91 % H<sub>2</sub> und zusätzlich 9 % N<sub>2</sub> auf der Anode betrieben. Dies sollte die Abreicherung des Wasserstoffs durch die Anodenrezirkulation im Fahrzeug simulieren. Die Verwendung von verdünntem Wasserstoff zeigt keinerlei Einfluss auf den Referenzstack oder die Wirkung der Schadstoffe. Aus diesem Grunde wurden die Versuche im Folgenden nicht getrennt betrachtet.

Folgende Tabelle 22 zeigt die irreversible Degradation über die 365 Betriebsstunden.

**Tabelle 22: Übersicht über die irreversible Degradation für jedes Schadgas anhand der Spannungen und der verwendeten Schadstoffmenge.**

Stack	Schadstoffmenge [g] / [mol]		Startspannung [V]	Endspannung [V]	Degradation [%]	Degradation [mV/g]
Referenz	-		0,701	0,683	2,5	-
NO	3	0,1	0,700	0,691	1,3	0
NO <sub>2</sub>	3,2	0,07	0,699	0,688	1,6	0
NH <sub>3</sub>	1,4	0,08	0,695	0,666	4,2	20

Der Referenzstack zeigt eine relativ hohe Degradation von 2,5 %. Die ist vor allem auch im Vergleich zu den semidynamischen Versuchen hoch (0,5 %). Dies liegt darin begründet, dass bei den semidynamischen Versuchen die ersten knapp 500 Betriebsstunden nicht betrachtet wurden. In den ersten 200 - 500 Betriebsstunden kommt es häufig zu einer erhöhten Basisdegradation. Dies wird durch verstärkte Platinagglomeration u. ä. Vorgänge hervorgerufen, bis sich ein stabiler Zustand des Katalysators ausgebildet hat.

NO und NO<sub>2</sub> bewirken in 496 Betriebsstunden keine, über die Basisdegradation hinausgehende, irreversible Degradation. Dies bestätigt die Ergebnisse der semidynamischen Versuche, bei denen eine irreversible Degradation aufgrund der Stickoxide erst nach über 1.000 Betriebsstunden zu beobachten war. NH<sub>3</sub> zeigt eine Spannungsabnahme von über 4 % und damit eine leichte irreversible Degradation. Diese liegt unter den 7 % der semidynamischen Versuche. Die semidynamischen Versuche umfassen allerdings auch deutlich mehr Betriebsstunden und eine höhere Schadstoffmasse in g. Der Vergleich wird erleichtert, wenn die Degradation in mV/g Schadstoff betrachtet wird. Für NH<sub>3</sub> ergibt sich in diesen Versuchen ein Spannungsabfall von 20 mV/g NH<sub>3</sub>. Auch um die Basisdegradation korrigiert liegt der Wert mit 8 mV/g NH<sub>3</sub> noch über dem Wert der semidynamischen Versuche von 5 mV/g NH<sub>3</sub>. Aufgrund von NH<sub>3</sub> kommt es also in diesen Versuchen zu einer erhöhten irreversiblen Degradation.

Die U-I-Kennlinien bestätigen dieses Bild, wie folgende Abbildung 46 zeigt. Es wurden jeweils zwei U-I-Kennlinien aus den ersten und aus den letzten Versuchen gegenüber gestellt.

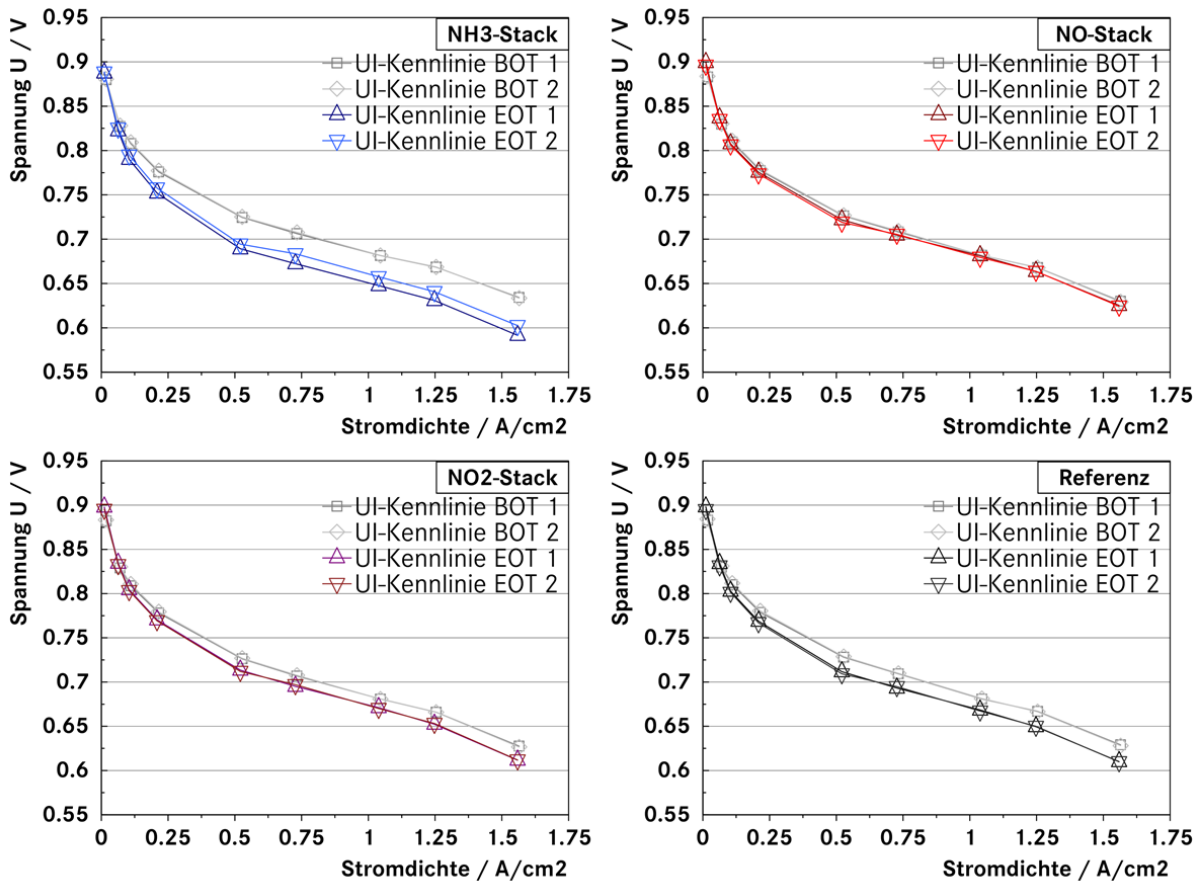


Abbildung 46: Darstellung von je zwei U-I-Kennlinien pro Schadstoff am Anfang (BOT) und am Ende (EOT) der Versuche zur Bewertung der irreversiblen Degradation.

Um einen quantitativen Vergleich zu ermöglichen, wurde die Fläche unter der U-I-Kennlinie integriert. Die Flächenreduktion ohne Schadstoffe beträgt 2 %. Die U-I-Kennlinien der mit NO und NO<sub>2</sub> betriebenen Stacks weisen hingegen nur eine Flächenreduktion um 0,5 % und 1,5 % auf. Die U-I-Kennlinien des mit NH<sub>3</sub> betriebenen Stacks verlieren mit 4 % am meisten der Fläche. Diese Ergebnisse decken sich demnach sehr gut mit den Ergebnissen der Spannungsreduktion und den Ergebnissen aus den semidynamischen Versuchen. Aus diesem Grund kann trotz der erhöhten Basisdegradation eine irreversible Degradation bei Typ 1-MEAs unter realistischen Betriebsbedingungen nach 496 Betriebsstunden durch NH<sub>3</sub> festgestellt werden.

#### 4.1.1.1 Referenzstack

Abbildung 47 zeigt den typischen Spannungsverlauf während eines dynamischen Versuchs im AMS-Zyklus. Zu sehen sind die ersten zehn Minuten im statischen Bereich am Anfang, in denen je nach Testplatz und Versuch schon Schadgas zudosiert wurde. Darauf folgen eine U-I-Kennlinie, dynamischer Betrieb und eine weitere U-I-Kennlinie.

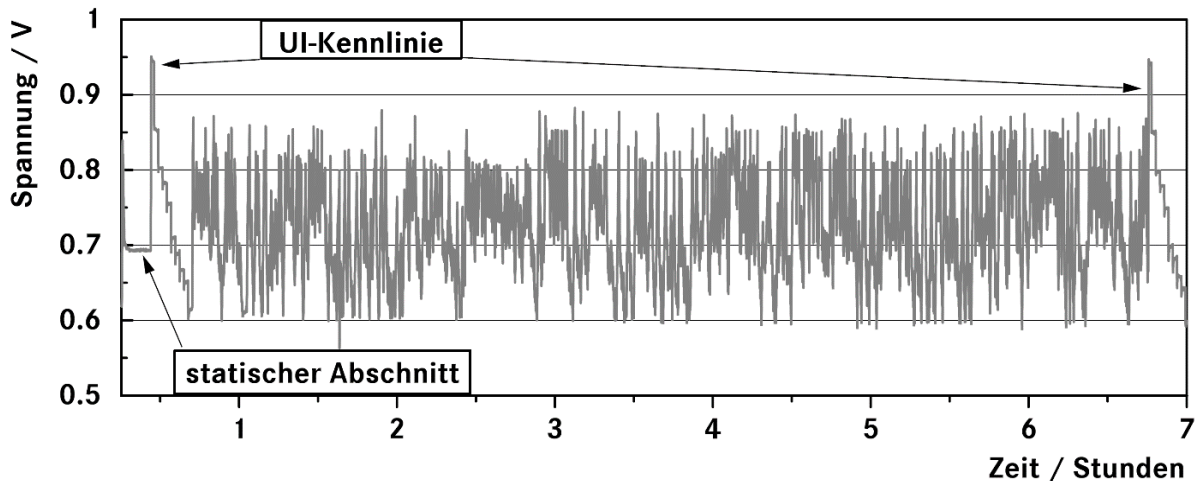


Abbildung 47: Spannungsverlauf während des AMS-Zyklus mit statischem Abschnitt und zwei U-I-Kennlinien.

### Degradation im statischen Versuchsabschnitt

Bei dem Referenzstack kommt es während 44 durchgeführter Versuche in den ersten zehn Minuten in der statischen Betriebsphase zu einem durchschnittlichen Spannungsabfall von 12 mV mit einer Standardabweichung von 4 mV. Dies entspricht 1,7 % der Ausgangsspannung und ist als hoch zu bewerten. Dies liegt in der Tatsache begründet, dass es sich um die ersten 10 Minuten jedes Versuchs handelte, in denen der Spannungsabfall häufig überdurchschnittlich hoch ist (vgl. Abschnitt 3.3.1.1). Es handelt sich aber um einen überwiegend reversiblen Spannungsabfall.

### Degradation im dynamischen Versuchsabschnitt

Im dynamischen Teil kommt es durchschnittlich zu einem Spannungsabfall von 1,4 mV/h oder 1,2 % der Ausgangsspannung mit einer Standardabweichung von 1,6 mV/h. Wie die Auswertung der irreversiblen Stackdegradation in Tabelle 22 zeigt, handelt es sich auch hierbei um eine reversible Spannungsreduktion. Bemerkenswert ist, dass es offensichtlich durchschnittlich zu einer höheren Abnahme in der statischen Phase als im dynamischen Teil kommt, obwohl dieser 90 % der Gesamtversuchsdauer ausmacht. Von 360 Minuten entfallen 320 auf den dynamischen Teil, zweimal 15 Minuten auf die U-I-Kennlinien und nur 10 Minuten (2,8 % der Zeit) auf die statische Betriebsphase. Hier wird abermals deutlich, dass die Stacks besonders sensitiv auf statischen Betrieb reagieren. Entsprechend höher liegt der mittlere Zellspannungsabfall während der semidynamischen Versuche mit deutlich längeren statischen Betriebsphasen (2 % Zellspannungsabfall).

#### 4.1.1.2 Stickstoffmonoxid

Die Versuche wurden mit 1 / 5 und 10 ppm NO bezogen auf den trockenen Luftstrom durchgeführt. Hieraus ergeben sich durchschnittlich 0,7 / 3,9 und 7,8 ppm bezogen auf den feuchten Luftstrom und Massen von 0,03 / 0,15 und 0,3 g NO pro Versuch, die jeweils getrennt ausgewertet wurden. 16 Versuche mit Schadstoff und 25 Versuche ohne Schadstoff zur Regeneration wurden für die Auswertung herangezogen.

### Degradation im statischen Versuchsabschnitt

In den ersten zehn Minuten in der statischen Betriebsphase kommt es zu einer Spannungsabnahme von 54 mV (8 %) bei 5 ppm NO. Bei 10 ppm beträgt der Spannungsabfall in den ersten zehn Minuten 110 mV, was 16 % der Ausgangsspannung ausmacht. Die Wirkung von 1 ppm NO liegt mit 13 mV (1,8 %) im Bereich der Basisdegradation.

Der Zellspannungsabfall aufgrund von 10 ppm NO kann direkt mit den semidynamischen Versuchen verglichen werden. In den semidynamischen Versuchen kam es in 90 Minuten nur zu einem vergleichbaren Zellspannungsabfall von 20 % der Ausgangsspannung oder 88 mV/h. Dies bestätigt, dass der Großteil der Wirkung in den ersten zehn bis zwanzig Minuten stattfindet.

#### **Degradation im dynamischen Versuchsabschnitt**

Im dynamischen Teil des Versuchs setzt sich die Spannungsabnahme aufgrund von NO nur bei 1 ppm fort. Hier kommt es zu einer weiteren Abnahme um 5,5 mV/h (4,8 %). Die Spannungsabnahmen aufgrund von 5 und 10 ppm NO liegen im Bereich der Basisdegradation. Aus vorherigen Versuchen ist bekannt, dass hohe Stickoxidkonzentrationen schon nach etwa 20 Minuten zu einer Degradation im Gleichgewicht ohne weitere Schädigungswirkung führen. Bei kleinen Konzentrationen bildet sich das Gleichgewicht später aus, wodurch ein größerer Teil der Spannungsreduktion in den späteren, dynamischen Teil des Versuchs fällt. Bei einer BZ, die sich im Gleichgewichtszustand der Schädigung befindet, führt eine weitere NO-Zugabe demnach bei den volldynamischen, genauso wie bei den semidynamischen Versuchen, nicht zu einer weiteren Degradation.

Wird der gesamte Versuch betrachtet, zeigt sich, dass höhere Konzentrationen trotzdem zu höheren Spannungsabnahmen führen. Bei 1 ppm NO sinkt die Spannung in rund 400 Minuten um 74 mV. Bei 5 ppm beträgt der Spannungsabfall 134 mV, bei 10 ppm 151 mV. Dies sind durchschnittlich jeweils 11 % / 19 % und 22 % Reduktion in Bezug auf die Ausgangsspannung.

#### **Regeneration**

Bei einer differenzierten Betrachtung der ersten 10 Minuten, die statisch ohne Schadstoffzugabe durchgeführt wurden, kommt es nach der Verwendung von 1 ppm NO zu einer Regeneration von 3 mV (0,6 %). Nach 5 ppm beträgt die Regeneration 21 mV (3,5 %), nach 10 ppm 22 mV (3,6 %). Diese Ergebnisse sind plausibel, da aus vorangegangenen Versuchen bekannt ist, dass die Wirkung von NO schon durch statischen Betrieb sehr gut zu regenerieren ist. Eine stärkere Erholung nach den beiden höheren Konzentrationen ist durch ihre stärkere Schädigung nachvollziehbar.

Die darauffolgende dynamische Phase der Versuche ohne Schadstoff führt nach 1 ppm NO durchschnittlich zu einer Spannungserholung von 1,5 mV/h. Nach 10 ppm kommt es im Versuchsverlauf zu einer Erholung von 1,9 mV/h. Diese Ergebnisse zeigen, dass die ersten zehn Minuten im statischen Betrieb nicht ausreichen, um die vorherige Schädigung zu regenerieren. Wird ein kompletter Versuch ohne Schadstoff betrachtet, kommt es zu einer Erholung von 5 / 8 und 10 % nach 1 / 5 und 10 ppm NO. Es kann demnach auch durch den sechsständigen dynamischen Betrieb ohne Schadstoff nicht der komplette Leistungsabfall regeneriert werden. Bei einer Betrachtung des Spannungsverlaufs zeigt sich, dass eine weitere Regeneration vor allem durch die An- und Abschaltvorgänge mit erweitertem Potentialbereich hervorgerufen wird. Die U-I-Kennlinien sind nicht zur Regeneration geeignet. In den semidynamischen Versuchen konnte hingegen meist eine vollständige Regeneration vor der Abschaltung des Prüfstands erreicht werden. In diesen Versuchen war die Betriebsdauer ohne Schadstoffe allerdings länger und es wurden erweiterte Maßnahmen zur Regeneration angewendet.

#### **4.1.1.3 Stickstoffdioxid**

##### **Degradation im statischen Versuchsabschnitt**

Es wurden jeweils sechs Versuche mit 1 und 10 ppm NO<sub>2</sub> bezogen auf den trockenen Luftstrom durchgeführt. Bei NO<sub>2</sub> ergeben sich hierbei durchschnittlich 0,8 und 7,9 ppm bezogen auf den feuchten Luftstrom und Massen von 0,06 und 0,42 g NO<sub>2</sub> pro Versuchsdurchlauf. Im Falle von NO<sub>2</sub> kommt es bei 1 und 10 ppm zu Spannungsabfällen von durchschnittlich 12 und 41 mV (2 und 6 %)



in den ersten 10 Minuten in der statischen Betriebsphase. Der Spannungsverlust aufgrund von 10 ppm NO<sub>2</sub> liegt demnach deutlich niedriger als die 110 mV oder 16 % durch 10 ppm NO.

Abbildung 48 zeigt beispielhaft Spannungsverläufe von 10 ppm NO und NO<sub>2</sub> der vorliegenden Messungen und der semidynamischen Messungen. Die Spannungsverläufe zeigen die typische verzögerte Wirkung von NO<sub>2</sub> im Vergleich zu NO, die im Falle der semidynamischen Versuche nach 15-30 Minuten in einem vergleichbaren Zellspannungsabfall mündete (vgl. Abschnitt 3.3.3.1). Durch die kürzere statische Betriebsphase in den vorliegenden Versuchen wird der Gleichgewichtspunkt von NO<sub>2</sub> erst in der dynamischen Phase erreicht, was die verringerte Wirkung im statischen Versuchsabschnitt erklärt.

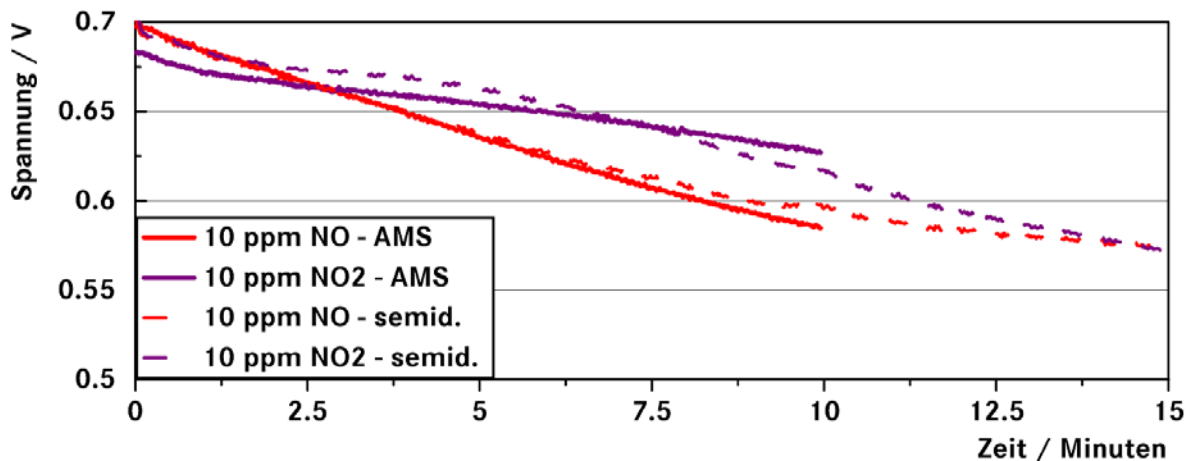


Abbildung 48: Vergleich der Spannungsverläufe bei statisch 0,7 A/cm<sup>2</sup> und 10 ppm NO (rot) / NO<sub>2</sub> (lila) in den vorliegenden Versuchen und den semidynamischen Versuchen (gestrichelte Linien).

### Degradation im dynamischen Versuchsabschnitt

Im dynamischen Teil des Versuchs kommt es zu einem Spannungsabfall von 2,9 mV/h (2,5 %) bei einer Zugabe von 1 ppm NO<sub>2</sub>. 10 ppm bewirken durchschnittlich eine Spannungsabnahme von 7 mV/h (7 %).

Die Betrachtung der Gesamtversuchsdegradation bestätigt, dass die Wirkung von NO<sub>2</sub> verzögert auftritt und sich dadurch im Gegensatz zu dem mit NO beaufschlagten Stack weiter in die dynamische Phase verschiebt. Am Ende des Versuchs ist die Wirkung der Stoffe sehr ähnlich. 1 und 10 ppm NO<sub>2</sub> bewirken 8 und 20 % Spannungsabfall im Vergleich zu 11 und 22 % Spannungsreduktion aufgrund von 1 und 10 ppm NO. Die Ergebnisse entsprechen demnach auch wieder den Ergebnissen aus den semidynamischen Versuchen (etwa 20 % Spannungsabfall aufgrund von 10 ppm NO/ NO<sub>2</sub>, fast ausschließlich in der statischen Phase).

Hieraus kann abgeleitet werden, dass 10 ppm NO und NO<sub>2</sub> bei Typ 1-MEAs relativ unabhängig von den Betriebsbedingungen zu einem Spannungsabfall von etwa 20 % führen, der bei NO<sub>2</sub> verzögert auftritt.

### Regeneration

Die ersten zehn Minuten in der statischen Betriebsphase der Versuche ohne Schadstoff nach der Verwendung von 10 ppm NO<sub>2</sub> zeigen eine Zellspannungszunahme von durchschnittlich 5 mV (1,1 %). Die dynamischen Phasen führen zu einer Erholung von 2,2 mV/h nach 10 ppm NO<sub>2</sub>. Bei 1 ppm NO<sub>2</sub> kommt es während beider Abschnitte zu einer leichten Zellspannungsabnahme im Bereich der Basisdegradation. Bei näherer Betrachtung zeigt sich analog zu NO, dass die weitere Regeneration bei allen Konzentrationsniveaus vor allem durch die An- und Abschaltvorgänge hervorgerufen wird und so eine irreversible Degradation verhindert.

#### **4.1.1.4 Ammoniak**

##### **Degradation im statischen Versuchsabschnitt**

Mit NH<sub>3</sub> wurden insgesamt 19 Versuche mit 1 / 5 und 10 ppm bezogen auf den trockenen Luftstrom durchgeführt. Hieraus ergeben sich durchschnittlich 0,7 / 4,1 und 8,1 ppm NH<sub>3</sub> bezogen auf den feuchten Luftstrom und Massen von 0,03 / 0,09 und 0,15 g NH<sub>3</sub>, die jeweils getrennt ausgewertet wurden.

In den ersten zehn Minuten des Versuchs in der statischen Betriebsphase kommt es zu Spannungsabnahmen von 27 mV bei 5 ppm NH<sub>3</sub> und 38 mV bei 10 ppm NH<sub>3</sub>, was 4 % und 6 % der Ausgangsspannung ausmacht. Die Wirkung von 1 ppm NH<sub>3</sub> liegt wie beim Schadgasscreening an Einzelzellen im Bereich der Basisdegradation. Die semidynamischen Versuche führten bei 5 und 10 ppm NH<sub>3</sub> trotz der längeren statischen Betriebsphase von mindestens einer Stunde zu annähernd identischen Zellspannungsabnahmen von 29 und 38 mV. Dies ist auch bei NH<sub>3</sub> auf einen leicht exponentiellen Spannungsabfall mit einer verstärkten Schadwirkung in den ersten Minuten zurückzuführen.

##### **Degradation im dynamischen Versuchsabschnitt**

Auch im dynamischen Teil des Versuchs zeigen erst Konzentrationen oberhalb von 1 ppm NH<sub>3</sub> eine signifikante, negative Wirkung auf die BZ. Bei 5 ppm beträgt die durchschnittliche Spannungsreduktion 11 mV/h. Bei 10 ppm sind es 15 mV/h NH<sub>3</sub>. Dies entspricht 10 und 14 % der Ausgangsspannung und gleicht zudem der beobachteten Degradation aus den semidynamischen Versuchen (10 und 14 mV/h Reduktion durch 5 und 10 ppm NH<sub>3</sub>). Es konnte gezeigt werden, dass die spontane Leistungsabnahme durch Reaktionen von NH<sub>3</sub> am Katalysator, dem Ionomer oder entsprechenden Zwischenflächen auftritt. Schon bei vorangegangenen Versuchen konnte für diese Reaktion eine untere Konzentrationsgrenze beobachtet werden (vgl. Abschnitt 3.1.3). Dies kann auch daran liegen, dass ein Teil des NH<sub>3</sub> vor Eintritt in den Stack ausgewaschen oder an Oberflächen im Prüfstand zurück gehalten wird. Die Langzeitschädigung durch NH<sub>3</sub> wird aber Reaktionen mit dem Ionomer in der Membran bzw. dem Katalysator zugeschrieben. Bei diesen ist wiederum anzunehmen, dass sie nach längerer Wirkdauer auch schon ab niedrigeren Konzentrationen auftreten (vgl. Abschnitt 3.1.3).

##### **Regeneration**

In der statischen Betriebsphase ohne Schadstoff nach der Verwendung von NH<sub>3</sub> kommt es nach allen Konzentrationen zu einer Zellspannungsabnahme, die im Bereich der Basisdegradation liegt. Während der semidynamischen Versuche kam es in der statischen Betriebsphase zumindest nach der Verwendung der höchsten Konzentration von 10 ppm NH<sub>3</sub> zu einer Erholung der Zellspannung um 7 mV/h.

Im darauffolgenden, dynamischen Teil nach der Schadstoffverwendung kommt es zu einer Erholung nach allen Konzentrationsniveaus. Nach 1 ppm NH<sub>3</sub> wird eine Erholung von 0,7 mV/h im Folgeversuch ohne Schadstoff erreicht. Nach 5 ppm kommt es zu einem Zellspannungsgewinn von 3,3 mV/h (3,4 %) und nach 10 ppm werden 5,5 mV/h (5,9 %) Verbesserung erreicht. Die Regeneration erstreckt sich dabei über mehr als einen Versuch ohne Schadstoff. Diese Beobachtungen bestätigen, dass NH<sub>3</sub> offensichtlich auch schon ab niedrigen Konzentrationen wirkt und die dynamischen Phasen dabei für die Regeneration besonders relevant sind. Zudem kann im Vergleich mit den semidynamischen Versuchen gezeigt werden, dass die dort angewandten, erweiterten Regenerationsmaßnahmen zu einer verbesserten Zellspannungserholung nach NH<sub>3</sub> führen.

#### **4.1.1.5 Vergleich und Bewertung**

Die Ergebnisse des dynamischen AMS-Zyklus zeigen im Vergleich zu den semidynamischen Messungen ein ähnliches Verhalten. Der Referenzstack weist eine etwas höhere Basisdegradation auf, was durch die anfänglich erhöhte Basisdegradation der neueren MEAs hervorgerufen wird. Analog zu den semidynamischen Messungen kommt es in dem kurzen statischen Versuchsabschnitt zu einer verhältnismäßig höheren Degradation als im dynamischen Versuchsabschnitt.

10 ppm der Stickoxide führen bei beiden Versuchsarten zu etwa 20 % Reduktion, danach erreichen die Stacks einen Gleichgewichtszustand ohne weitere Schädigung. Dieses Verhalten ist demnach weitgehend unabhängig von den Betriebsbedingungen. NO<sub>2</sub> zeigt auch in den volldynamischen Versuchen eine verzögerte Wirkung im Vergleich zu NO. Dadurch verschiebt sich ein Teil der Schädigung in den dynamischen Bereich des Versuchs. Ein Teil der Regeneration wird auch in diesen Versuchen durch die An- und Abschaltvorgänge hervorgerufen, die hohen Potentiale der U-I-Kennlinien sind hier hingegen nicht als Regenerationsmaßnahme geeignet. Die Stickoxide führen in den vorliegenden Versuchen über 365 Betriebsstunden nicht zu einer irreversiblen Degradation. Dies passt zu den Erkenntnissen der semidynamischen Versuche, bei denen eine irreversible Degradation auch erst nach mehr als 1.000 Betriebsstunden beobachtet werden konnte.

NH<sub>3</sub> führt in den AMS-, genauso wie in den semidynamischen Versuchen, zu einer sehr ähnlichen Schädigung. Die volldynamischen Versuche umfassen aber im Gegensatz zu den semidynamischen keine erweiterten Regenerationsmaßnahmen, wodurch nur eine verringerte Regeneration erreicht werden kann. Dies zeigt sich auch in der erhöhten irreversiblen Degradation in Bezug auf die verwendete Menge von NH<sub>3</sub>. In den AMS-Versuchen ergeben sich 20 mV/g NH<sub>3</sub> Spannungsreduktion (8 mV/g NH<sub>3</sub>, wenn um die Basisdegradation korrigiert wird) gegenüber 5 mV/g NH<sub>3</sub> in den semidynamischen Messungen.

#### 4.1.2 AMS 2 - Typ 2-MEAs

Die Stacks wurden für die Versuche mit neuen MEAs bestückt und dann zur Konditionierung 35 Stunden ohne Schadstoff betrieben. Danach wurden vier Versuche komplett ohne Schadstoff durchgeführt, diese werden gemittelt als Basis betrachtet. Im Anschluss wurden 164 Stunden lang Vorversuche zur Betriebsstrategie durchgeführt. Hierbei wurden insgesamt 0,27 g NH<sub>3</sub> / 0,48 g NO und 0,15 g Toluol als Schadstoffe zugeführt. Alle Stacks inklusive der Referenz haben hierbei schon eine verhältnismäßig hohe Leistungsabnahme erfahren, die durch die erhöhte Basisdegradation der ersten Betriebsstunden hervorgerufen wird. Die höchste Degradation weist der Stack auf, der mit NH<sub>3</sub> betrieben wurde, wie die folgende Tabelle 23 zeigt.

**Tabelle 23: Übersicht über die irreversible Degradation während der durchgeführten Vorversuche zur Betriebsstrategie für die vier Stacks anhand der Spannungen und der verwendeten Schadstoffmenge.**

Stack	Schadstoffmenge [g] / [mol]		Startspannung [V]	Endspannung [V]	Degradation %
Referenz	-		0,745	0,713	4,3
NO	0,47	0,02	0,740	0,711	3,9
Toluol	0,14	0,002	0,739	0,710	3,9
NH <sub>3</sub>	0,26	0,02	0,736	0,696	5,4

Die AMS 2-Versuche wurden mit den Gasen NH<sub>3</sub>, NO und Toluol sowie einem Referenzstack ohne Schadgas durchgeführt. Die Zellspannungen nach den Versuchen zur Betriebsstrategie (Endspannung in Tabelle 23) werden als Startspannungen für die AMS 2-Versuche betrachtet. Die Versuche mit Typ 2-MEAs wurden über 194 Betriebsstunden durchgeführt, wobei ein einzelner Versuch 6,8 Stunden dauerte. Alle Versuche wurden mit 91 % H<sub>2</sub> durchgeführt. Ein wesentlicher Unterschied zwischen den Versuchen mit Typ 1- und Typ 2-Stacks besteht darin, dass bei den Typ 2-Stacks jeweils zwei oder drei Versuche hintereinander durchgeführt wurden, ohne die Schadstoffdosierung dazwischen zu beenden. Hierdurch ergeben sich teilweise höhere Standardabweichungen, vor allem in den ersten zehn Minuten im statischen Bereich des Versuchs.

Die irreversible Degradation über die 194 Betriebsstunden wird in folgender Tabelle 24 dargestellt.

**Tabelle 24: Übersicht über die irreversible Degradation während der Messungen im AMS-Zyklus mit den Typ 2 MEAs für die vier Stacks anhand der Spannungen und der verwendeten Schadstoffmenge.**

Stack	Schadstoffmenge [g] / [mol]		Startspannung [V]	Endspannung [V]	Degradation %
Referenz	-		0,713	0,690	3,2
NO	4,37	0,15	0,711	0,677	4,8
Toluol	0,55	0,01	0,710	0,692	2,5
NH <sub>3</sub>	1,33	0,08	0,696	0,623	10,5

Der Referenzstack zeigt auch bei Typ 2-MEAs eine relativ hohe Basisdegradation von 3,2 %. Dies ist bemerkenswert, da anders als bei Typ 1-MEAs für diese Auswertung die ersten 200 Betriebsstunden abgeschnitten wurden. Andererseits ist der MEA Typ 2 dafür bekannt, dass die erhöhte Basisdegradation zu Beginn der Verwendung länger anhält als bei anderen MEA-Typen.

Insofern kann angenommen werden, dass nach 200 Betriebsstunden die stabile Phase der Basisdegradation noch nicht erreicht wurde. Die Basisdegradation ist vor allem auch im Vergleich zu den semidynamischen Versuchen (0,5 %) hoch. NO und Toluol zeigen übereinstimmend mit vorherigen Versuchen keine signifikant erhöhte Degradation im Vergleich zur Referenz.

NH<sub>3</sub> zeigt eine Spannungsabnahme von über 10 % (in 393 Betriebsstunden bei 1,3 g NH<sub>3</sub>) und damit auch über die hohe Basisdegradation hinaus eine starke irreversible Degradation. Diese liegt über den 7 % der semidynamischen Versuche (1.110 Betriebsstunden / 9,6 g NH<sub>3</sub>) und deutlich über den 4 % Degradation der Versuche mit dem AMS-Zyklus und Typ 1-MEA (365 Betriebsstunden / 1,4 g NH<sub>3</sub>). Dies wird weiter verdeutlicht, wenn die Degradation in mV/g Schadstoff betrachtet wird. Hier ergeben sich 5 mV/g Reduktion in den semidynamischen Versuchen, 20 mV/g (8 mV/g, wenn um die Basisdegradation korrigiert wird) in den AMS-Versuchen mit Typ 1-MEAs und schließlich 55 mV/g Reduktion (38 mV/g, wenn um die Basisdegradation korrigiert wird) in den vorliegenden Versuchen. Die Typ 2-MEAs sind also offensichtlich empfindlicher gegenüber NH<sub>3</sub> als die Typ 1-MEAs. In Hinblick auf die irreversible Schädigung ist vor allem ein Einfluss der dünneren Membran (15 vs. 18 µm) anzunehmen.

Die U-I-Kennlinien bestätigen dieses Bild, wie Abbildung 49 zeigt. Es wurden jeweils zwei U-I-Kennlinien aus den ersten und aus den letzten AMS 2-Versuchen gegenüber gestellt. Zusätzlich wurden zwei U-I-Kennlinien aus den ersten Versuchen vor jeglicher Schadstoffzugabe zum Vergleich eingefügt.

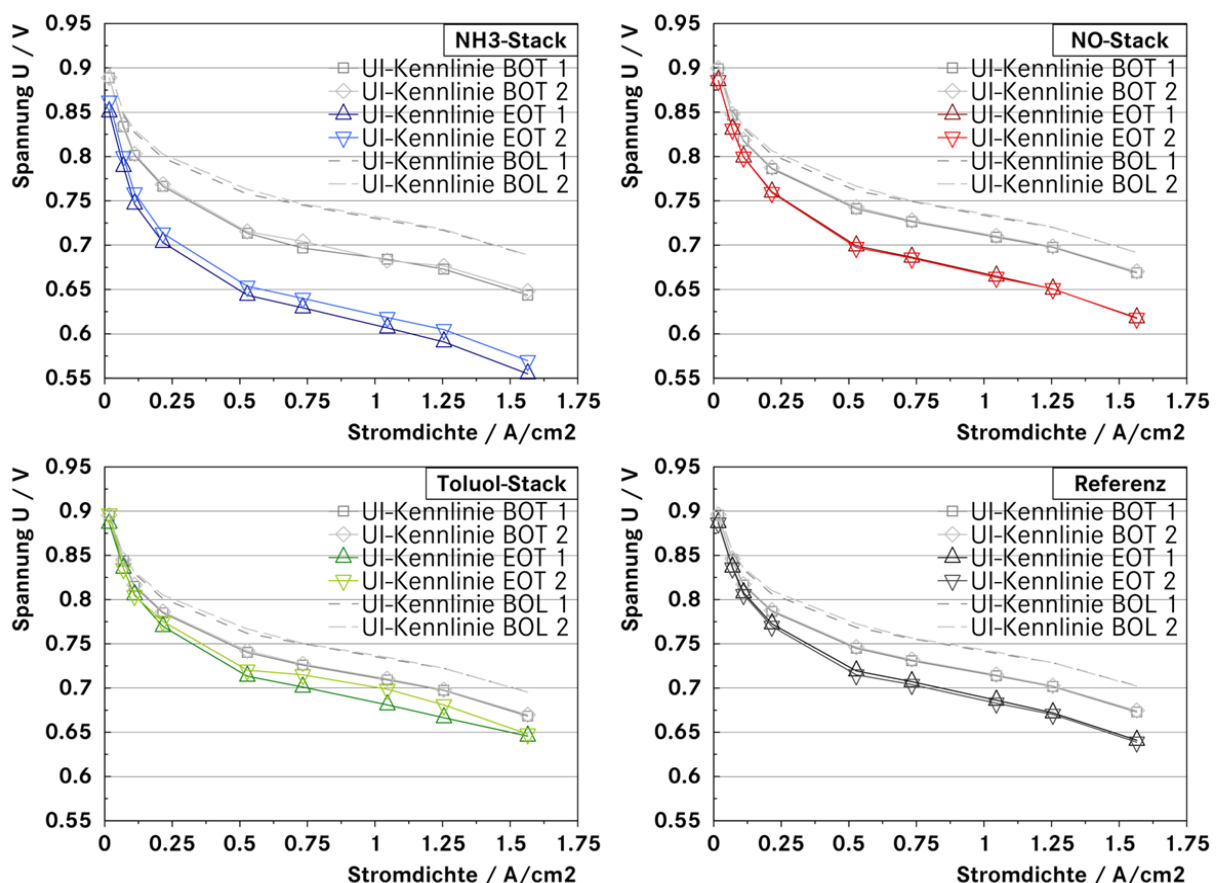


Abbildung 49: Darstellung von je zwei U-I-Kennlinien pro Schadstoff am Anfang (BOT: 164 Betriebsstunden) und am Ende (EOT: 358 Betriebsstunden) der Versuche zur Bewertung der irreversiblen Degradation. Zum Vergleich sind zusätzlich je zwei U-I-Kennlinien der ersten Betriebsstunden der Stacks (BOL) eingefügt.

Die Fläche unter den U-I-Kennlinien wurde zum Vergleich integriert. Die Flächenreduktion in 194 Betriebsstunden ohne Schadstoffe beträgt 3,6 %. Die U-I-Kennlinien des mit Toluol betriebenen

Stacks weist hingegen nur eine Flächenreduktion um 2,8 % auf. Im Fall von NO verlieren die U-I-Kennlinien 5,6 % der Fläche. Die U-I-Kennlinien des mit NH<sub>3</sub> betriebenen Stacks zeigen mit 9,3 % die höchste Flächenreduktion. Diese Ergebnisse decken sich demnach sehr gut mit den Ergebnissen der Spannungsabnahmen. Eine irreversible Degradation wird bei Typ 2-MEAs unter realistischen Betriebsbedingungen nach 196 Betriebsstunden vor allem durch NH<sub>3</sub> hervorgerufen.

#### 4.1.2.1 Referenzstack

##### Degradation im statischen Versuchsabschnitt

Bei dem Referenzstack mit Typ 2-MEAs kam es während 29 durchgeführter Versuche zu einem durchschnittlichen Spannungsabfall von 8 mV der Ausgangsspannung mit einer Standardabweichung von 6 mV in den ersten zehn Minuten in der statischen Betriebsphase. Dies entspricht 1,1 % der Ausgangsspannung und ist als hoch zu bewerten, auch wenn die Basisdegradation unter den durchschnittlichen 12 mV der Typ 1-MEAs liegt. Dieser hohe Spannungsabfall wird wie bei den Typ 1-MEAs dadurch begründet, dass es sich um die ersten 10 Minuten jedes Versuchs handelt, in denen die Spannungsabnahme häufig überdurchschnittlich hoch ist. Es handelt sich aber um eine überwiegend reversible Spannungsreduktion.

##### Degradation im dynamischen Versuchsabschnitt

Im dynamischen Teil der 29 Versuche kommt es durchschnittlich zu einem Spannungsabfall von 0,8 mV/h oder 0,7 % der Ausgangsspannung. Wie die Auswertung der irreversiblen Degradation zeigt (3,2 % über alle Versuche), handelt es sich hierbei überwiegend um eine reversible Reduktion. Auch die Typ 2-MEAs reagieren somit sensibler auf statischen Betrieb, da die Spannungsabnahme in der statischen Betriebsphase höher ausfällt als in der dynamischen Phase obwohl diese 90 % der Gesamtversuchsdauer ausmacht.

Die Haltepunkte mit der Stromdichte sind in Abbildung 50 dargestellt. Sie zeigen nur einen leichten Zellspannungsabfall innerhalb der sechs Stunden des dynamischen Zyklus. Zu sehen ist eine leicht verstärkte Degradation innerhalb der ersten drei Stunden. Dies liegt am spezifischen Ablauf des AMS-Zyklus, da in diesem Abschnitt die Autobahnfahrt mit besonders hohen Stromdichten liegt (vgl. Abbildung 44). Hierdurch wird der Stack stärker belastet.

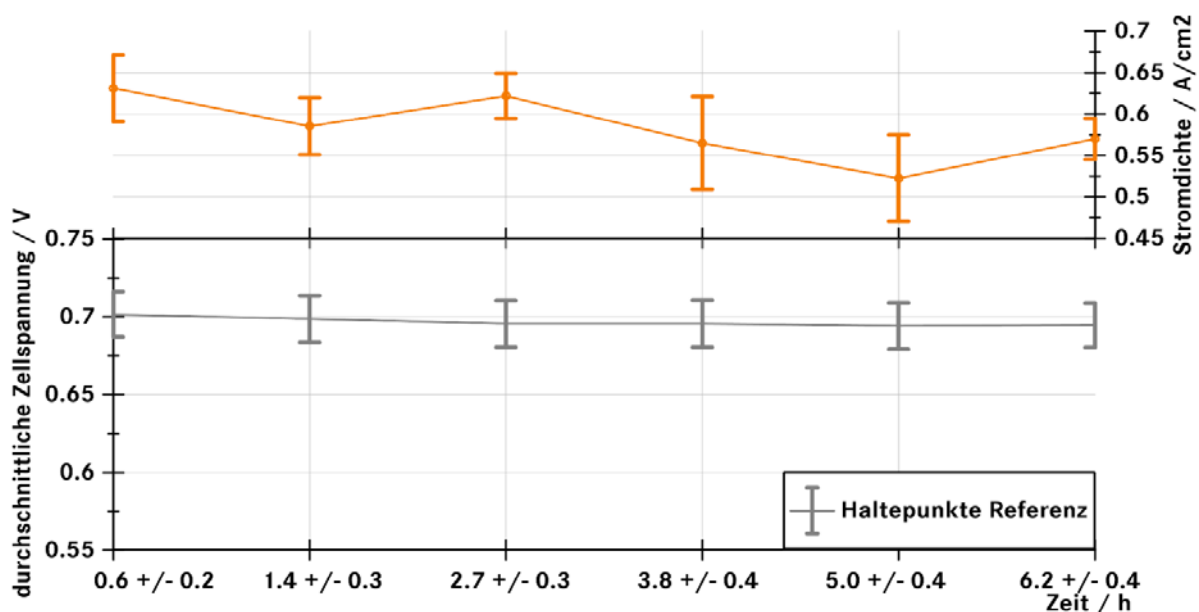


Abbildung 50: Mittlere Zellspannung der Haltepunkte während des AMS-Zyklus mit Standardabweichung ohne Schadstoffzugabe (graue Kurve). Zusätzlich ist die durchschnittliche Stromdichte des Zyklusabschnitts vor dem Haltepunkt im oberen Diagramm aufgetragen (orangene Kurve). Die X-Achse zeigt die Zeit des Haltepunkts im AMS-Zyklus, die Abweichungen werden durch die unterschiedliche Versuchsdurchführung bedingt.

#### 4.1.2.2 Stickstoffmonoxid

##### Degradation im statischen Versuchsabschnitt

Die zwölf Versuche mit NO und Typ 2-MEAs wurden ausschließlich mit 10 ppm durchgeführt. Hieraus ergeben sich 7,9 ppm bezogen auf den feuchten Luftstrom und eine durchschnittliche Masse von 0,36 g NO.

In den ersten zehn Minuten in der statischen Betriebsphase kommt es zu einer Spannungsabnahme von 35 mV bei 10 ppm NO. Dies sind 6 % der Ausgangsspannung. Damit ist der Spannungsabfall zwar deutlich, aber auch wesentlich niedriger als bei den Typ 1-MEAs (110 mV). Die Versuche können allerdings nur begrenzt miteinander verglichen werden. Die Zellspannungsabnahme wird bei Typ 2-MEAs im Vergleich zu Typ 1-MEAs unterbewertet, da immer zwei oder drei Versuche hintereinander durchgeführt wurden, ohne die Schadstoffdosierung zu unterbrechen. Der jeweils erste Versuch weist einen höheren Zellspannungsabfall von durchschnittlich 62 mV auf, dieser ist damit aber immer noch nur halb so hoch wie bei den Typ 1-MEAs.

##### Degradation im dynamischen Versuchsabschnitt

Die Typ 2-MEAs zeigen bei 10 ppm NO ein analoges Verhalten zu den Typ 1-MEAs mit einem Großteil der Schädigung in der statischen Phase und einem nicht signifikanten Spannungsabfall in der dynamischen Phase. Der Zellspannungsabfall, zu sehen in Abbildung 51, verläuft somit auch unauffällig analog zur Referenz. Nur das Niveau ist durch die Schädigung in der vorherigen statischen Phase schon zu Beginn niedriger.

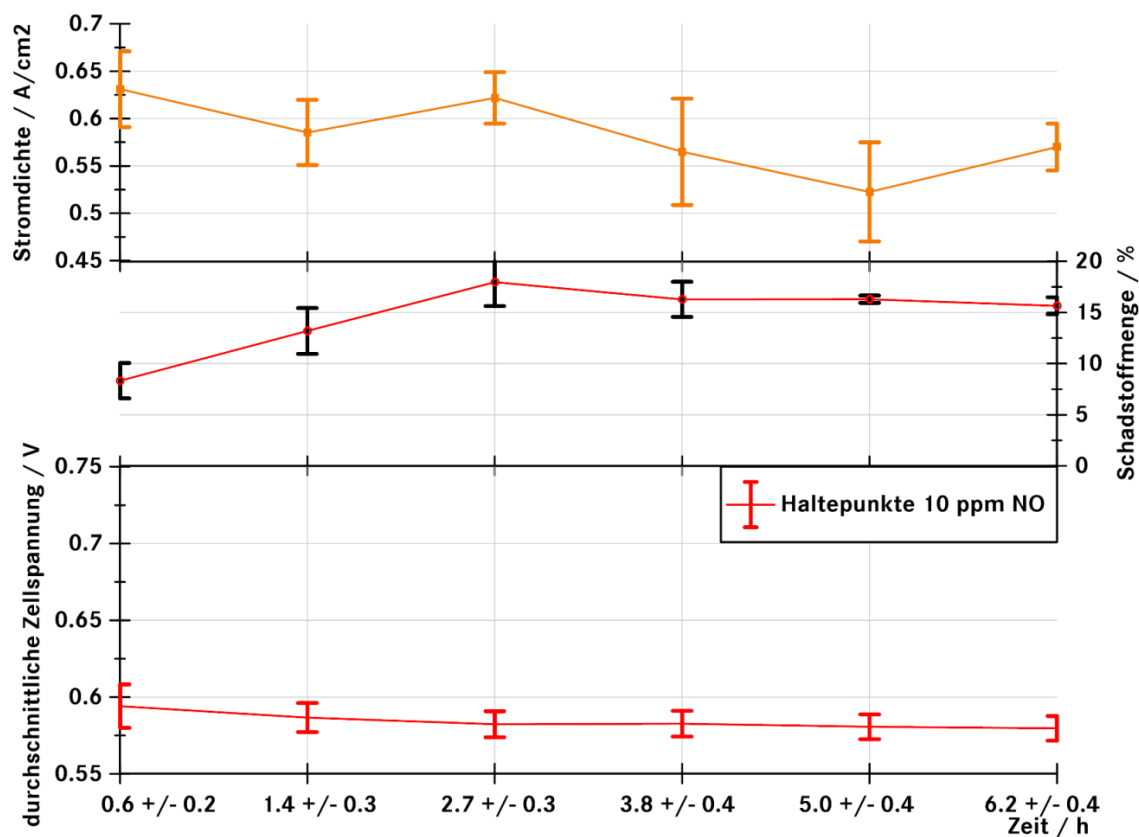


Abbildung 51: Mittlere Zellspannung der Haltepunkte während des AMS-Zyklus mit Standardabweichung bei 10 ppm NO (rote Kurve). Zusätzlich sind die durchschnittliche Stromdichte des Zyklusabschnitts vor dem Haltepunkt im oberen Diagramm und die durchschnittliche Schadstoffzugabe in % aufgetragen. Die X-Achse zeigt die Zeit des Haltepunkts im AMS-Zyklus, die Abweichungen werden durch die unterschiedliche Versuchsdurchführung bedingt.

## **Regeneration**

Die Regenerationsversuche ohne Schadstoff weichen mit einer leichten Spannungsreduktion durchschnittlich nicht signifikant von dem Verhalten des Referenzstacks ab. Diese Ergebnisse unterscheiden sich von allen vorangegangenen Versuchen mit NO, in denen immer ein deutlicher Zellspannungsgewinn und damit eine gute Reversibilität der Schädigung unabhängig von den Betriebsbedingungen gezeigt werden konnte.

Bei einem Vergleich mit den Typ 1-MEAs zeigt sich demnach zusammenfassend, dass der Zellspannungsabfall durch NO bei den Typ 2-MEAs verringert ist. Es kommt allerdings auch zu einer verringerten Regeneration, die ganz wesentlich erst während der Messung der U-I-Kennlinien und den An- und Abschaltvorgängen abläuft.

### **4.1.2.3 Ammoniak**

#### **Degradation im statischen Versuchsabschnitt**

Elf Versuche wurden mit 10 ppm NH<sub>3</sub> bezogen auf den trockenen Luftstrom, bzw. 1,3 und 7,7 ppm bezogen auf den feuchten Luftstrom ausgewertet. Die 1,3 ppm ergaben sich durch einen Fehler in der Dosierung und sind der Mittelwert des stark schwankenden Schadstoffstroms. Die resultierenden Massen betragen 0,02 und 0,21 g NH<sub>3</sub>, die jeweils getrennt ausgewertet wurden.

In den ersten zehn Minuten in der statischen Betriebsphase kommt es zu einer Spannungsabnahme von 18 mV bei 1,3 ppm. Dies sind 2,7 % der Ausgangsspannung. Bei 7,7 ppm beträgt der Spannungsabfall in den ersten zehn Minuten 24 mV, was 3,7 % der Ausgangsspannung ausmacht. Bei den Typ 2-MEAs ist die Wirkung von 1,3 ppm NH<sub>3</sub> im Vergleich zur Basisdegradation demnach leicht verstärkt. Die Reduktion aufgrund der 7,7 ppm ist deutlich erhöht, beträgt aber nur 60 % der Zellspannungsreduktion bei den Typ 1-MEAs und gleicher Konzentration (38 mV Reduktion).

#### **Degradation im dynamischen Versuchsabschnitt**

Im dynamischen Teil des Versuchs kommt es aufgrund von 1,3 ppm NH<sub>3</sub> zu einem Zellspannungsgewinn von 0,4 mV/h. Bei 7,7 ppm kommt es zu einer weiteren Spannungsreduktion um 4,3 mV/h. Die Erholung während der Zugabe von 1,3 ppm NH<sub>3</sub> wird maßgeblich durch den Gesamtversuchsablauf bestimmt. Drei der Versuche mit verringerter Konzentration wurden nach der Verwendung von 7,7 ppm NH<sub>3</sub> durchgeführt. Die Zellspannungen zeigen über die drei Versuche mit verringerter Konzentration eine fortschreitende Erholung nach vorheriger Verwendung der hohen Konzentration. Die Darstellung der Haltepunkte, der Stromdichte und der Schadstoffmenge in Abbildung 52 zeigt die Zellspannungsabnahmen.



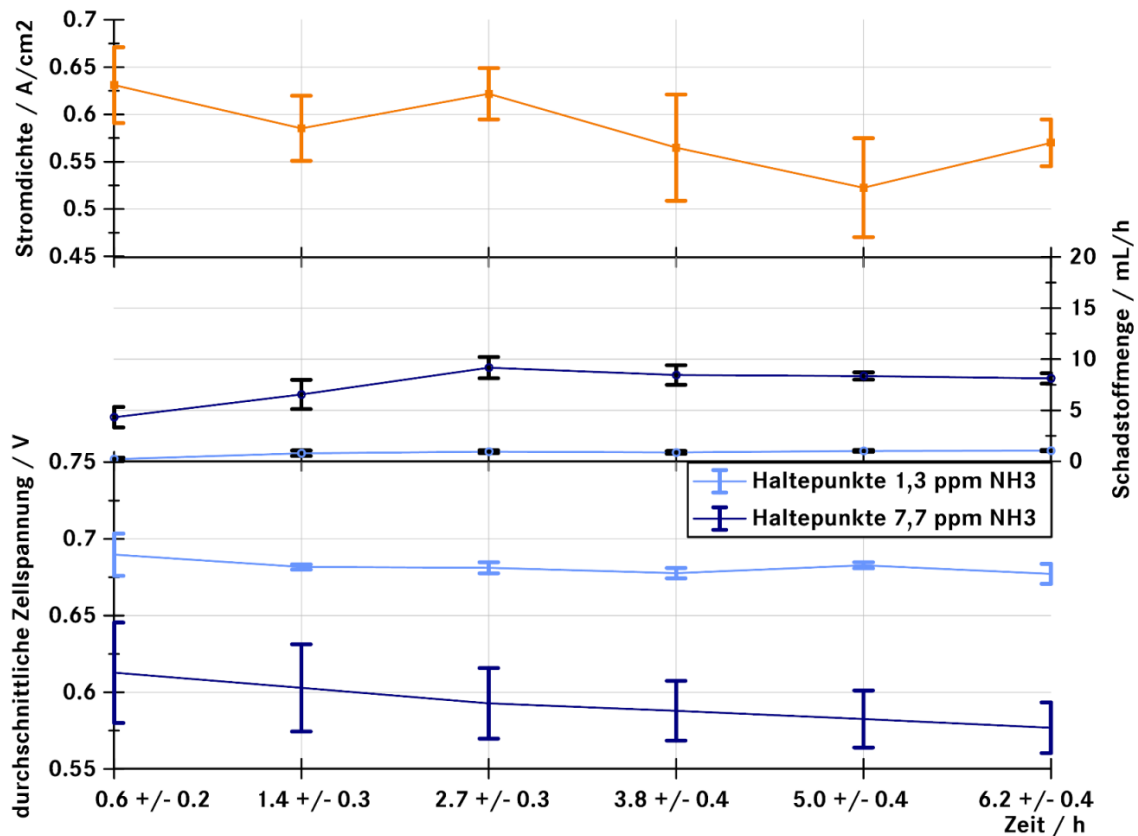


Abbildung 52: Mittlere Zellspannung der Haltepunkte während des AMS-Zyklus mit Standardabweichung bei 1,3 und 7,7 ppm NH<sub>3</sub> (bezogen auf den feuchten Luftstrom). Zusätzlich sind die durchschnittliche Stromdichte des Zyklusabschnitts vor dem Haltepunkt im oberen Diagramm und die durchschnittliche Schadstoffzugabe in ml/h aufgetragen. Die X-Achse zeigt die Zeit des Haltepunkts im AMS-Zyklus, die Abweichungen werden durch die unterschiedliche Versuchsdurchführung bedingt.

Die Betrachtung der Gesamtversuchsdegradation bestätigt den Eindruck, dass die schwankende Dosierung mit durchschnittlich 1,3 ppm nur zu einer schwachen Beeinflussung der BZ führt, die Zellspannung aber durch 7,7 ppm NH<sub>3</sub> signifikant um 55 mV oder 9 % verringert wird. Im Vergleich zu den Typ 1-MEAs liegen die Spannungsabfälle analog zu NO damit nur etwa halb so hoch (20 % Zellspannungsabfall bei 10 ppm NH<sub>3</sub>).

### Regeneration

Die 14 Versuche, die nach der Dosierung von NH<sub>3</sub> ohne Schadstoff durchgeführt wurden, zeigen für beide Konzentrationen durchschnittlich eine Spannungsabnahme im Bereich der Basisdegradation in der statischen Betriebsphase.

Während der dynamischen Phase ohne Schadstoff kommt es zu einer Verbesserung der Zellspannung um durchschnittlich 34 mV oder 5 % nach den Versuchen mit 7,7 ppm. Dieser Wert ist identisch mit der Erholung der Typ 1-MEAs nach 10 ppm NH<sub>3</sub>. Auch die Wiederholungen nach Versuchen ohne Schadstoff führen noch zu einer deutlichen Verbesserung der Zellspannung. Dieses Verhalten gleicht den Typ 1-MEAs. Die Versuche nach 1,3 ppm NH<sub>3</sub> zeigen eine nicht signifikante Reduktion der Zellspannung.

Zusammenfassend kommt es demnach aufgrund von NH<sub>3</sub> zu einer verringerten Schadwirkung bei einer gleichbleibend guten Regeneration im Vergleich zu Typ 1-MEAs. Diese Erkenntnis steht im Widerspruch zu der erhöhten irreversiblen Leistungsabnahme, die der Stack über alle Versuche erfahren hat.

#### **4.1.2.4 Toluol**

##### **Degradation im statischen Versuchsabschnitt**

Es wurden insgesamt 12 Versuche mit den Konzentrationen 0,14 / 0,38 und 0,77 ppm, jeweils bezogen auf den feuchten Luftstrom und Massen von 0,01 / 0,06 und 0,12 g Toluol durchgeführt, die getrennt ausgewertet wurden. Die beiden niedrigeren Konzentrationen ergeben sich durch einen Fehler in der Dosierung und sind der Mittelwert des schwankenden Schadstoffstroms.

Durch die Zugabe von 0,14 ppm Toluol kommt es in den ersten zehn Minuten in der statischen Betriebsphase zu einer Zellspannungsreduktion im Bereich der Basisdegradation. Bei 0,38 ppm Toluol beträgt der Spannungsabfall in den ersten zehn Minuten 29 mV (4,3%) und bei 0,77 ppm Toluol 53 mV (7,7%). Die Spannungsabnahmen durch die beiden höheren Konzentrationen sind damit signifikant erhöht und zeigen auch nur sehr niedrige Schwankungen in den einzelnen Versuchen. Im Vergleich zu den semidynamischen Messungen mit Typ 1-MEAs liegen die Spannungsabnahmen auch für Toluol bei den Typ 2-MEAs niedriger. Bei einer Konzentration von 0,8 ppm Toluol bezogen auf den feuchten Luftstrom kam es in den semidynamischen Versuchen zu einem Spannungsabfall von 20 mV/mg Toluol im Vergleich zu 0,7 mV/mg in den vorliegenden Versuchen.

##### **Degradation im dynamischen Versuchsabschnitt**

Im dynamischen Teil des Versuchs bewegen sich die Spannungsabnahmen im Bereich der Basisdegradation. Auch die Degradation über die gesamte Versuchsdauer ist bei 0,14 ppm Toluol gegenüber der Basisdegradation nicht erhöht. Bei 0,38 ppm und 0,77 ppm betragen die Gesamtversuchsdegradationen hingegen 42 mV und 73 mV und sind damit signifikant erhöht gegenüber 12 +/- 5 mV Basisdegradation. Die Haltepunkte zeigen die Reversibilität der Wirkung. Aufgrund von 0,38 und 0,77 ppm Toluol kommt es vor allem im ersten Drittel der dynamischen Phase zu einem Spannungsabfall. Hier sind die Stromdichte und damit auch der Schadstoffmassenstrom besonders hoch und das Potential niedrig (vgl. Abbildung 53). Im weiteren Versuchsverlauf kommt es schon während der Schadgaszugabe zu einer leichten Erholung, vor allem bei 0,77 ppm Toluol. Die Zellspannung folgt schneller als bei den anderen Schadstoffen der zudosierten Menge des Schadstoffs.

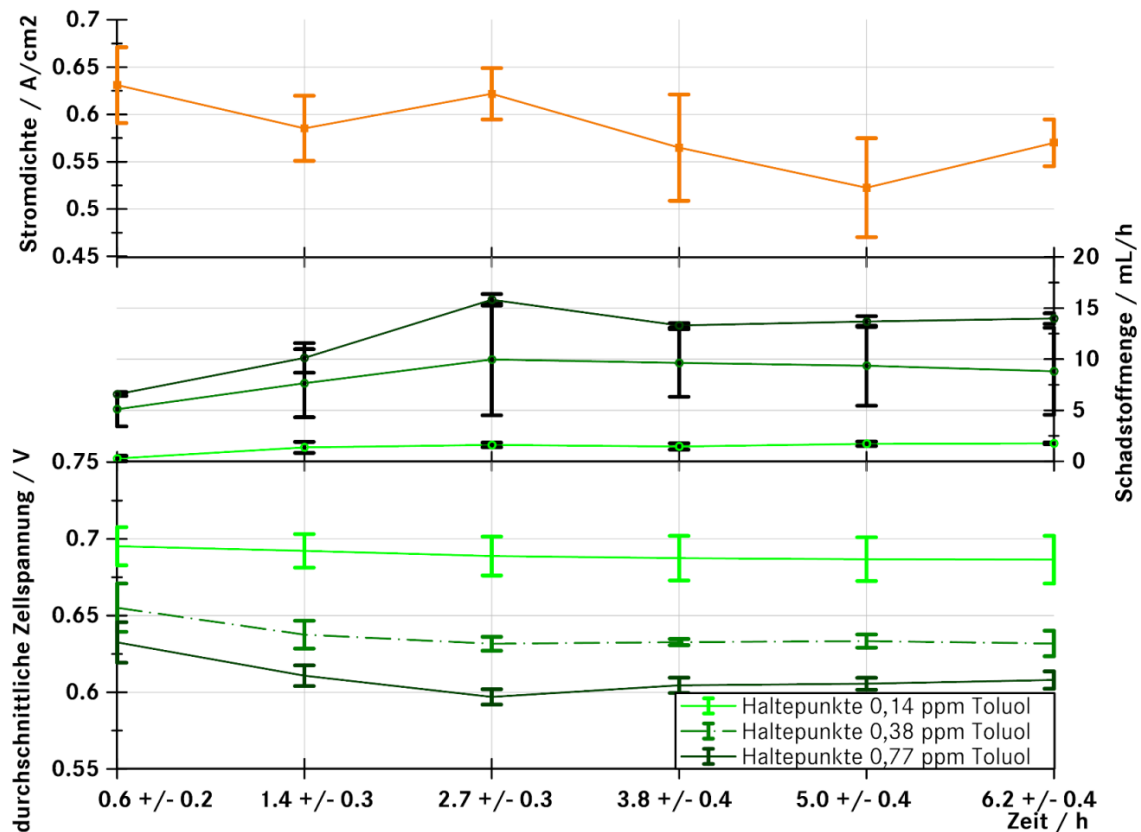


Abbildung 53: Mittlere Zellspannung der Haltepunkte während des AMS-Zyklus mit Standardabweichung mit 0,14 / 0,38 / 0,77 ppm Toluol (bezogen auf den feuchten Luftstrom). Zusätzlich sind die durchschnittliche Stromdichte des Zyklusabschnitts vor dem Haltepunkt im oberen Diagramm und die durchschnittliche Schadstoffzugabe in ml/h aufgetragen. Die X-Achse zeigt die Zeit des Haltepunkts im AMS-Zyklus, die Abweichungen werden durch die unterschiedliche Versuchsdurchführung bedingt.

## Regeneration

Nur die statischen Phasen der Versuche nach der höchsten Konzentration von 0,77 ppm Toluol bewirken eine leichte Verbesserung von 2 mV oder 0,3 %, alle anderen Versuche ohne Schadstoff führen zu einer Spannungsreduktion im Bereich der Basisdegradation. Analog zu den Stickoxiden findet auch bei Toluol mit Typ 2-MEAs ein wesentlicher Teil der Regeneration während der U-I-Kennlinien und der An- und Abschaltvorgänge statt. Dieses Verhalten entspricht den Beobachtungen aus den semidynamischen Versuchen.

### 4.1.2.5 Vergleich und Bewertung

Im Vergleich zu den Messungen mit den Typ 1-MEAs zeigen die Typ 2-MEAs deutliche Unterschiede in der Wirkung der Schadstoffe. Der Referenzstack verhält sich ähnlich, weist auch eine hohe Basisdegradation auf und reagiert empfindlich auf statischen Betrieb.

Die Schadstoffe hingegen führen alle zu einem ungefähr halbierten, reversiblen Zellspannungsabfall. So bewirken 10 ppm NO nur etwa 10 % Zellspannungsabnahme, bevor ein Gleichgewichtszustand ohne weitere Schädigung eintritt. Auf der anderen Seite ist dafür die Regeneration deutlich schwächer ausgeprägt und findet fast ausschließlich während der An- und Abschaltvorgänge statt. In diesen Versuchen kommt es zudem auch während der Messung der U-I-Kennlinien zu einer Regeneration.

NH<sub>3</sub> zeigt wie die anderen Stoffe eine um etwa 60 % verringerte Schadwirkung, allerdings bei einer gleichbleibend guten Regeneration im Vergleich zu den Typ 1-MEAs. Diese Erkenntnis steht im Widerspruch zu der erhöhten irreversiblen Leistungsabnahme, die der Stack über alle Versuche erfahren hat. Analog zu den Typ 1-MEAs zeigen die anderen Schadstoffe höchstens eine leicht

erhöhte irreversible Degradation.  $\text{NH}_3$  weist hingegen trotz der kurzen Betriebsdauer von 393 Stunden einen deutlich höheren irreversiblen Leistungsabfall auf. Hier ergeben sich 5 mV/g Reduktion in den semidynamischen Versuchen, 20 mV/g (8 mV/g, wenn um die Basisdegradation korrigiert wird) in den AMS-Versuchen mit Typ 1-MEAs und 55 mV/g (38 mV/g, wenn um die Basisdegradation korrigiert wird) in den vorliegenden AMS-Versuchen mit Typ 2-MEAs.

Demnach kommt es also trotz der verringerten Platinbeladung bei allen Schadstoffen zu einer verringerten spontanen Leistungsabnahme. Auf der anderen Seite ist bei den vornehmlich am Katalysator wirkenden Stoffen aber auch die Regeneration gehemmt. Diese Erkenntnis widerspricht zunächst der Annahme, dass eine verringerte Platinbeladung zu einer erhöhten Schädigung führt. So wurde z.B. im Fall von 10 ppb  $\text{SO}_2$  gezeigt, dass eine Verringerung der Platinbeladung von 0,4 mg Pt/cm<sup>2</sup> auf 0,3 mg Pt/cm<sup>2</sup> eine mehr als doppelt so hohe Schädigung der BZ bewirkt [150]. Die MEAs, die in der vorliegenden Arbeit verwendet wurden, unterscheiden sich allerdings nicht nur durch die Platinbeladung, die von 0,4 mg Pt/cm<sup>2</sup> auf 0,25 mg Pt/cm<sup>2</sup> reduziert ist, sondern darüber hinaus auch im Kohlenstoffträger: Die Typ 1-MEAs haben einen Kohlenstoffträger mit kleinerer, aber dafür sehr gut definierter Oberfläche und wenigen Fehlstellen. Es ist auch mehr Ionomer im Katalysator vorhanden, der durch eine andere Struktur eine niedrigere Leitfähigkeit besitzt. Die Typ 2-MEAs haben im Vergleich dazu einen Kohlenstoffträger mit deutlich größerer Oberfläche und weniger Ionomer mit einer höheren Leitfähigkeit. Wie die Referenzversuche zeigen, wird hierdurch grundsätzlich eine bessere Performance ermöglicht, andererseits leidet die Stabilität des Katalysators, woraus sich eine erhöhte Basisdegradation auch ohne Schadstoffe ergibt.

In Hinblick auf die Struktur des Kohlenstoffträgers ist bekannt, dass diese großen Einfluss auf die Eigenschaften des Katalysators hat [151; 152]. Dies bezieht sich einerseits auf den Herstellungsprozess der Elektroden, aber auch auf den Betrieb und beeinflusst hier vor allem den Elektronentransport vom Platin zum Kohlenstoff [151]. Es konnte gezeigt werden, dass die Aktivität von Katalysatoren stärker von der Erreichbarkeit gewisser Platinoberflächenregionen abhängt als z.B. von der Partikelgröße des Platins [153].

Darüber hinaus ist für  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  bekannt, dass die vorherrschenden Reaktionen am Katalysator von der Kristallstruktur des Platins abhängen [72; 134]. Es konnte gezeigt werden, dass die Adsorption von  $\text{NO}_2$  als  $\text{NO}$  an Platin geeignet ist, die Struktur des Platins zumindest kurzfristig zu ändern [135]. Auch wenn diese Untersuchungen nicht direkt auf die Situation in BZ übertragbar sind, kann zusammen mit dem Stellenwert der Struktur des Kohlenstoffträgers allgemein davon ausgegangen werden, dass hier die Begründung für die Verringerung der Wirkung der Schadstoffe zu suchen ist.

Die veränderte Oberfläche des Kohlenstoffträgers bietet einerseits mehr zugängliche Stellen, die so auch während der Schadgaszugabe eine verhältnismäßig hohe ORR-Rate ermöglichen. Andererseits werden durch veränderte Kristallstrukturen auch andere Platinstrukturen und mehr Fehlstellen bedingt, an denen die Schadstoffe in anderen Konfigurationen Bindungen eingehen, die schwerer gelöst werden können. In Kombination kommt es so bei Typ 2-MEAs einerseits zu einem verringerten spontanen Leistungsabfall, andererseits aber auch zu einer gehemmten Regeneration. Bei  $\text{NH}_3$  kommt es aus denselben Gründen zu einem verringerten spontanen Leistungsabfall. Dieser ist aber offensichtlich im Gegensatz zu dem Leistungsverlust durch die anderen Schadstoffe gut regenerierbar. Zusätzlich ist anzunehmen, dass der verringerte Ionomergehalt im Katalysator und der Membran zu der verstärkten irreversiblen Degradation führt.

#### **4.1.3 AMS 3 - Typ 2-MEAs und angepasster Zyklus**

Die Versuche wurden mit denselben Stacks aber mit leicht geänderten Betriebsbedingungen durchgeführt (vgl. Tabelle 4). Die Kathodengastemperatur wurde weiter gespreizt (65 - 81 °C), sodass in niedrigen Lastpunkten eine niedrigere Temperatur, in hohen Lastpunkten eine höhere

Temperatur vorherrschte. Die Anodengastemperatur wurde hingegen um etwa 4 °C herabgesetzt. Die Gasbefeuchtung wurde auf beiden Seiten um durchschnittlich 10 % reduziert. Der Betriebsdruck wurde nicht verändert.

Die im Folgenden dokumentierten Versuche wurden ohne eine statische Betriebsphase durchgeführt. Ein kompletter Versuchsdurchgang dauerte 7,1 Stunden. Es wurden, wie zuvor, mehrere Versuche in unterschiedlicher Reihenfolge durchgeführt, ohne den Prüfstand abzuschalten. Hierbei wurden jeweils 2 ppm der Gase NO, NO<sub>2</sub> und NH<sub>3</sub> bezogen auf den trockenen Luftstrom zugeführt. Über den Gesamtversuchsablauf von 312 Stunden wurden dabei 1,08 g NO / 1,53 g NO<sub>2</sub> / 0,6 g NH<sub>3</sub> zudosiert.

Zwischen den Versuchen aus Abschnitt 4.1.2 und 4.1.3 wurden die Stacks geöffnet und pro Stack ein bis drei Zellen getauscht. Zusätzlich wurden die Stacks zehn Stunden betrieben, um den Zyklus anzupassen. Diese Pause und der Einbau von bis zu drei neuen MEAs mit höherer Zellspannung hat zu einer deutlichen Leistungsverbesserung bei allen Stacks geführt, wie Tabelle 25 zeigt.

**Tabelle 25: Vergleich der mittleren Zellspannungen vor der Betriebspause (393 Betriebsstunden) und nach der Betriebspause (403 Betriebsstunden) zum Tausch der MEAs. Spannungen bei Betriebsstunde 0 - 20 (BOL) zum Vergleich in grau.**

Stack	Referenzspannung BOL [V]	Spannung vor Pause [V]	Spannung nach Pause [V]	Delta Pause [V]	Delta Pause [%]
Referenz	0,745	0,690	0,728	0,038	5,5
NO	0,74	0,677	0,727	0,05	7,4
Toluol / NO <sub>2</sub>	0,739	0,692	0,718	0,026	3,6
NH <sub>3</sub>	0,736	0,623	0,705	0,082	13,2

Wird die Veränderung der Zellspannung über die 312 Betriebsstunden auf die Spannung vor der Pause bezogen, ergeben sich nur für den mit NH<sub>3</sub> und den mit NO<sub>2</sub> betriebenen Stack irreversible Leistungsabnahmen, wie Tabelle 26 zeigt. Wird die Degradation in Bezug auf die Spannungen nach der Pause berechnet, ergeben sich durch die besonders gute Erholung der Stacks auch höhere irreversible Leistungsabnahmen. Im Vergleich der Schadstoffe untereinander zeigt der mit NH<sub>3</sub> betriebene Stack eine deutlich verringerte Zellspannung. Im Vergleich zur BOL-Referenzspannung hat dieser Stack nach Beaufschlagung mit 2,19 g NH<sub>3</sub> und 716 Betriebsstunden 19 % seiner Leistung verloren. Auch nach Abzug der Basisdegradation von 7 % bleiben 12 % Leistungsreduktion, womit der Stack per Definition das Ende seiner Nutzung erreicht hat. Selbst nach Abzug der Basisdegradation liegt der Leistungsabfall mit 40 mV/g immer noch doppelt so hoch wie nach den Versuchen mit den Typ 1-MEAs (20 mV/g) und bestätigt die höhere Sensitivität der Typ 2-MEAs gegenüber NH<sub>3</sub>.

Tabelle 26: Übersicht über die irreversible Degradation während der Messungen im AMS-Zyklus mit den Typ 2-MEAs nach 716 Betriebsstunden für die vier Stacks anhand der Spannungen vor und nach der Betriebspause und der verwendeten Schadstoffmenge.

Stack	Schadstoffmenge [g] / [mol]		Spannung vor Pause [V]	Spannung nach Pause [V]	Endspannung [V]	Degradation vor Pause [%]	Degradation nach Pause [%]
Referenz	-		0,690	0,728	0,690	0	5
NO	1,08	0,04	0,677	0,727	0,685	-	6
NO <sub>2</sub>	1,53	0,03	0,692	0,718	0,682	1,4	5
NH <sub>3</sub>	0,6	0,04	0,623	0,705	0,593	4,8	16

Dieses Bild wird auch von den U-I-Kennlinien bestätigt. Abbildung 54 zeigt jeweils die U-I-Kennlinien vor der Pause, nach der Pause und nach allen Versuchen im angepassten AMS-Zyklus für die verwendeten Schadstoffe.

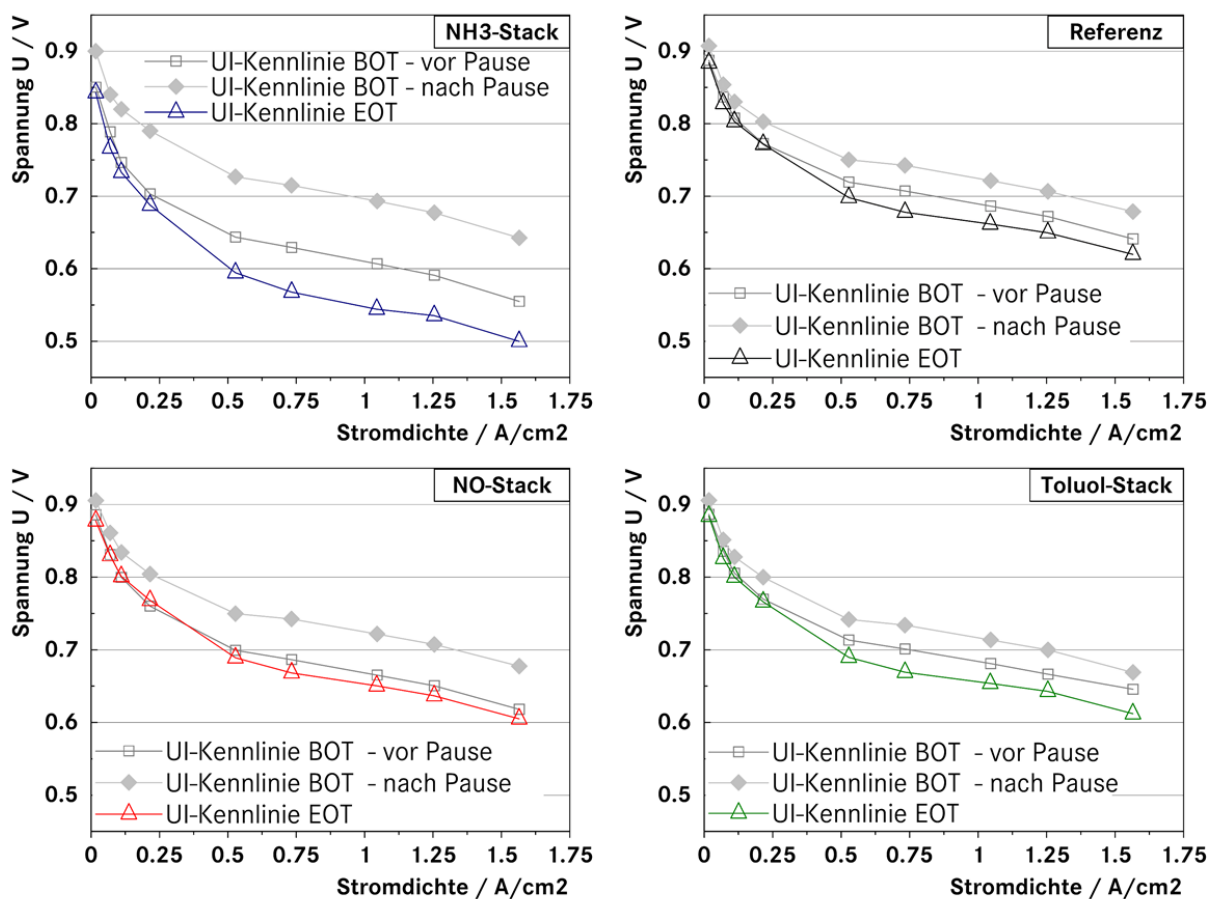


Abbildung 54: U-I-Kennlinien vor der Pause (393 Betriebsstunden), nach der Pause (403 Betriebsstunden) und nach weiteren 312 Betriebsstunden im angepassten AMS-Zyklus mit den verschiedenen Schadstoffen.

Für einen besseren Vergleich wurden die Flächen unter den U-I-Kennlinien integriert. Es bestätigt sich, dass der mit NH<sub>3</sub> betriebene Stack sowohl in Bezug auf die Startspannung vor der Pause als auch nach der Pause am meisten Leistung verloren hat. Die Flächenreduktion der U-I-Kennlinie beträgt knapp 8 % (vor Pause) und 18 % (nach Pause). Der Referenzstack, der NO-Stack und der mit

Toluol betriebene Stack haben im Vergleich 3 / 2 und 3 % (vor Pause) sowie 7 / 8 und 7 % (nach Pause) der Fläche unter den U-I-Kennlinien eingebüßt. Demnach zeigt sich auch im angepassten AMS-Zyklus eine irreversible Degradation vor allem durch  $\text{NH}_3$ .

#### 4.1.3.1 Referenzstack

Über die 39 durchgeführten Einzelversuche kommt es bei dem Stack ohne Schadgas durchschnittlich zu einem Zellspannungsabfall von 0,9 mV/h bzw. 0,9 % der Ausgangsspannung. Die Reduktion liegt damit im Bereich der vorhergehenden Versuche. In der folgenden Abbildung sind die gemittelten Haltepunkte mit der Standardabweichung für die Versuche nach einem Neustart des Prüfstands und die Folgeversuche getrennt dargestellt. Die Versuche direkt nach einem Neustart weisen ein höheres Spannungsniveau auf. Sie zeigen aber auch eine leicht verstärkte Degradation (1,3 % zu 0,8 %). Ein Neustart des Prüfstands bewirkt durchschnittlich einen Spannungsgewinn von 4 %. Dies liegt am erweiterten Potentialbereich, der durch den Luft-Luft-Start hervorgerufen wird und aufgrund hoher Potentiale geeignet ist, den Katalysator zu reinigen und neu zu aktivieren.

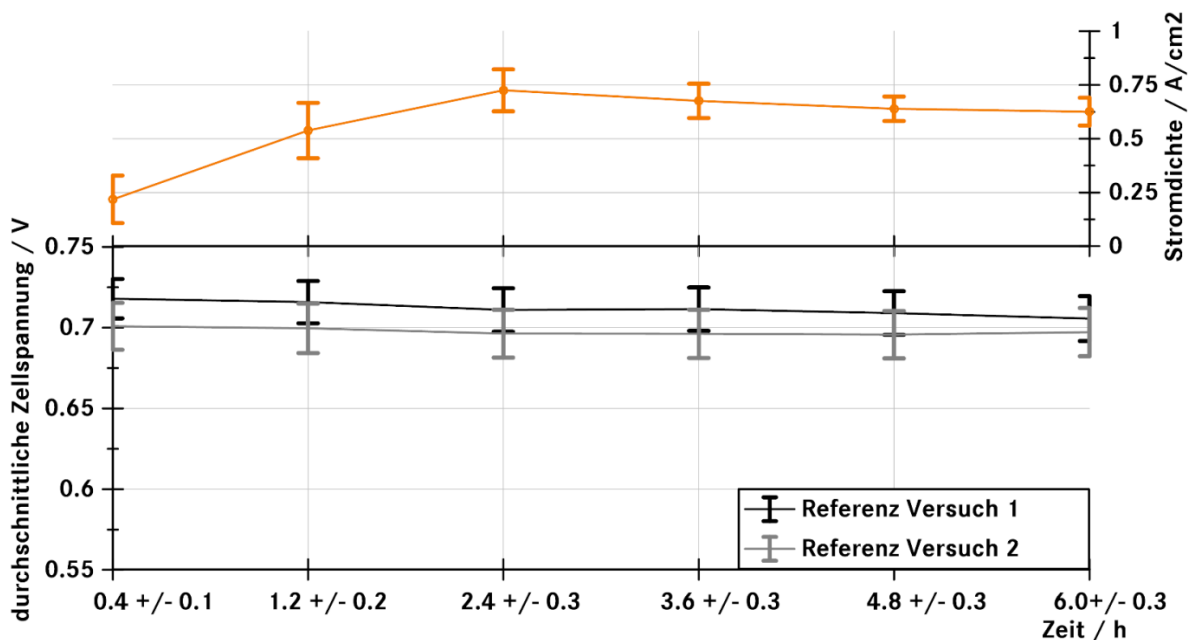


Abbildung 55: Mittlere Zellspannung der Haltepunkte während des AMS-Zyklus mit Standardabweichung ohne Schadstoffzugabe. Die schwarze Kurve (Versuch 1) mittelt Versuche nach einem Neustart des Systems, die graue Kurve (Versuch 2) mittelt alle anderen. Zusätzlich ist die durchschnittliche Stromdichte des Zyklusabschnitts vor dem Haltepunkt im oberen Diagramm aufgetragen (orangefarbene Kurve). Die X-Achse zeigt die Zeit des Haltepunkts im AMS-Zyklus, die Abweichungen werden durch die unterschiedliche Versuchsdurchführung bedingt.

#### 4.1.3.2 Stickoxide

Es wurden jeweils 15 Versuche mit 2 ppm  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  bezogen auf den trockenen Luftstrom durchgeführt. Hieraus resultieren durchschnittlich 1,68 ppm  $\text{NO}$  und 1,53 ppm  $\text{NO}_2$  bezogen auf den feuchten Luftstrom. Auch in diesen Versuchen ohne statische Phase kommt es zu einem schnellen Spannungsabfall durch die Stickoxide, der im Falle von  $\text{NO}$  nach etwa 2,5 Stunden und im Falle von  $\text{NO}_2$  nach etwa 5 Stunden in einem Gleichgewichtszustand ohne weitere Degradation mündet. Dies wird in Abbildung 56 deutlich, wo die gemittelten Haltepunkte der ersten Versuche mit Schadstoff und der folgenden Versuche mit Schadstoff getrennt dargestellt sind. In den jeweils ersten Versuchen mit Schadgas kommt es in sieben Stunden durch  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  zu einem Zellspannungsabfall von rund 9 mV/h oder 10 %. Diese Reduktion gleicht der Gesamtversuchsabnahme in den dynamischen Versuchen mit denselben MEAs vom Typ 2 aber im alten Zyklus. Dies ist bemerkenswert, da die Konzentration mit 10 ppm deutlich höher lag und

zeigt, dass auch in diesem Fall kleine Konzentrationen zu verhältnismäßig höheren Spannungsabfällen führen. Beim jeweils zweiten Versuch mit Schadgas kommt es nur noch zu einer Reduktion von etwa 1 mV/h oder etwas mehr als 1 %, was im Bereich der Basisdegradation liegt. D.h. sobald der Gleichgewichtszustand erreicht ist, kommt es zu keinem weiteren schadstoffindizierten Zellspannungsabfall. (vgl. Abbildung 56, Versuch 2).

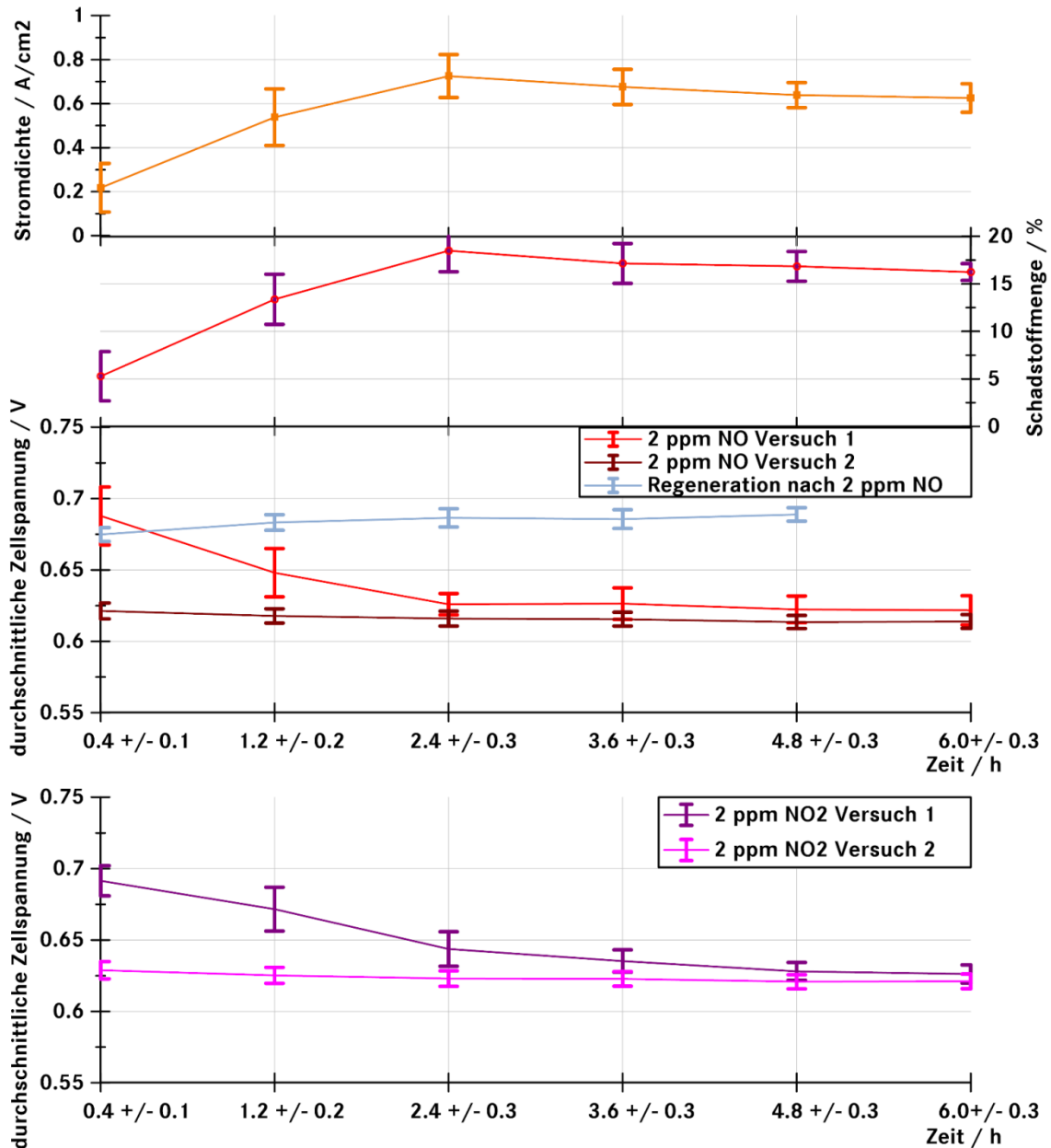


Abbildung 56: Mittlere Zellspannung der Haltepunkte während des AMS-Zyklus mit Standardabweichung mit 2 ppm NO (oben) und 2 ppm NO<sub>2</sub> (unten). Die Versuche nach einem Systemneustart sind getrennt dargestellt (Versuch 1). Bei NO ist zudem eine Regenerationskurve ohne Schadstoff eingefügt. Zusätzlich sind die durchschnittliche Stromdichte des Zyklusabschnitts vor dem Haltepunkt im oberen Diagramm und die durchschnittliche Schadstoffzugabe in % aufgetragen. Die X-Achse zeigt die Zeit des Haltepunkts im AMS-Zyklus, die Abweichungen werden durch die unterschiedliche Versuchsdurchführung bedingt.

Ebenso wie der Zellspannungsabfall ist auch die Erholung der Zellspannung innerhalb des ersten Drittels der Versuche ohne Schadstoff abgeschlossen. Diese beträgt bei beiden Stoffen nur etwa 1,5 % und ist damit nicht geeignet, die vorangegangene Schädigung zu regenerieren. Wie bei dem Referenzstack führen allerdings die Messung der U-I-Kennlinien und eine Abschaltung des Prüfstands zu einer Zellspannungserholung von 9 % im Fall von NO und 8 % im Fall von NO<sub>2</sub>. Die



Wirkung der Stickoxide ist demnach, wie in den vorangegangenen Versuchen, vor allem durch die Betriebspausen komplett reversibel.

#### 4.1.3.3 Ammoniak

NH<sub>3</sub> zeigt in den 15 vorliegenden Versuchen mit je 2 ppm ein ähnliches Verhalten wie in den vorhergehenden Versuchen. Schon zu Versuchsbeginn zeigt der mit NH<sub>3</sub> betriebene Stack eine steilere Degradation auch ohne die Zugabe von Schadstoff. Dies liegt an der starken Vorbelastung und der irreversiblen Degradation der vorhergehenden Versuche. Im Versuchsverlauf zeigt NH<sub>3</sub> einen geringeren, aber stetigen Zellspannungsabfall während der Schadgaszugabe (Abbildung 57). Der gemittelte Zellspannungsabfall liegt im jeweils ersten Versuch mit Schadgas bei 4,3 mV/h (5 %), in den Folgeversuchen bei 2,1 mV/h (3 %) und damit doppelt so hoch wie die Basisdegradation. Im Vergleich zu der Gesamtversuchsabnahme der dynamischen Versuche mit denselben MEAs aber altem Zyklus liegt die Reduktion höher als durch 1 ppm (2 %) und niedriger als durch 10 ppm (9 %). Eine Regeneration kann in den vorliegenden Versuchen ohne weitere Maßnahmen kaum erreicht werden. In den jeweils ersten Versuchen nach der Schadgaszugabe kommt es durchschnittlich zu einer Verbesserung der Spannung um < 1 %, in den Folgeversuchen sinkt die Spannung mit einer ähnlichen Rate wie die des Referenzstacks. Nur ein Neustart des Prüfstands ist geeignet, durchschnittlich 7 % der Zellspannung zu regenerieren. In den AMS 1- und 2-Versuchen kam es während des dynamischen Teils ohne Schadstoff zumindest nach 10 ppm zu einem Anstieg der Spannung um 5 %. Die zunehmend schlechte Regenerationsfähigkeit liegt an der starken Vorschädigung der MEAs.

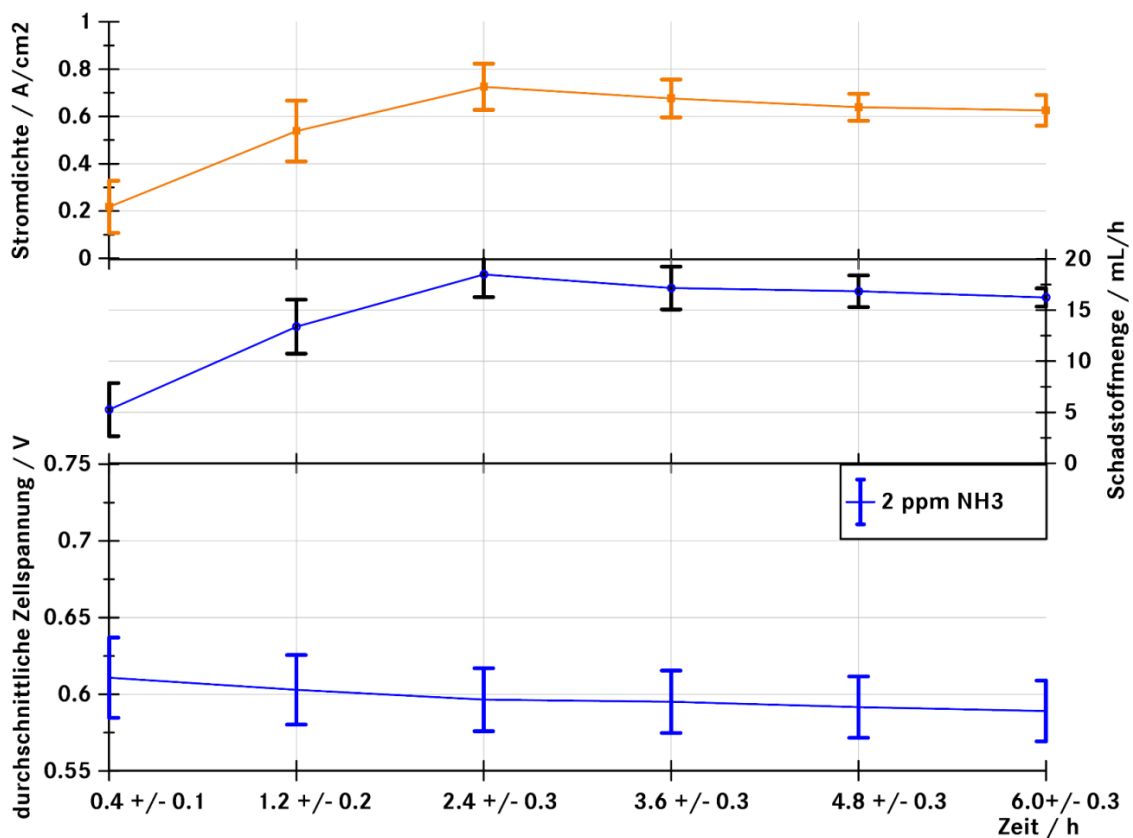


Abbildung 57: Mittlere Zellspannung der Haltepunkte während des AMS-Zyklus mit Standardabweichung mit 2 ppm NH<sub>3</sub>. Zusätzlich sind die durchschnittliche Stromdichte des Zyklusabschnitts vor dem Haltepunkt im oberen Diagramm und die durchschnittliche Schadstoffzugabe in ml/h aufgetragen. Die X-Achse zeigt die Zeit des Haltepunkts im AMS-Zyklus, die Abweichungen werden durch die unterschiedliche Versuchsdurchführung bedingt.

#### 4.1.3.4 Vergleich und Bewertung

Für die vorliegenden Versuche wurden die Betriebsparameter angepasst. Im Wesentlichen wurde auf den statischen Versuchsabschnitt vor dem dynamischen Teil verzichtet. Im Vergleich zu den vorhergehenden Versuchen – AMS 2 mit denselben MEAs vom Typ 2 - zeigen sich keine großen Unterschiede in der Wirkung der Schadstoffe. Aufgrund von 2 ppm der Stickoxide kommt es zu einem Zellspannungsabfall von etwa 10 %, der dem Zellspannungsabfall der AMS 2-Versuche gleicht, obwohl hier 10 ppm NO verwendet wurden. In den Voruntersuchungen in Abschnitt 3.1.2 konnte bereits gezeigt werden, dass niedrige Konzentrationen eine verhältnismäßig stärkere Wirkung zeigen, was dieses Ergebnis plausibilisiert. Auch in den vorliegenden Versuchen ist die Wirkung von NO<sub>2</sub> im Vergleich zu NO leicht verzögert.

NH<sub>3</sub> zeigt im Vergleich zu den AMS 2-Versuchen auch ein sehr ähnliches Verhalten mit vergleichbaren Spannungsabnahmen unter 10 %. Lediglich die Regeneration ist schwächer ausgeprägt und kann in den vorliegenden Versuchen nur durch An- und Abschaltprozeduren erreicht werden. Die verringerte Regenerationsfähigkeit liegt an der fortschreitenden irreversiblen Degradation, da es sich um denselben Stack handelt, der sukzessive geschädigt wird.

## 4.2 Diskussion der Untersuchungen unter automotiven Bedingungen

Die Untersuchungen unter automotiven Bedingungen umfassen 365 Betriebsstunden im volldynamischen AMS-Zyklus mit jeweils vier Stacks mit Typ 1-MEAs sowie 716 Betriebsstunden mit jeweils vier Stacks mit Typ 2-MEAs. Die Versuche wurden ohne Schadstoff und mit den Schadstoffen NO, NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> und Toluol durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, dass die Typ 2-MEAs bei allen Schadstoffen einen annähernd halbierten, spontanen Leistungsabfall aufweisen. Andererseits ist aber auch die Regeneration gerade bei den katalysatoraffinen Schadstoffen gehemmt. Beides wird vor allem durch die Unterschiede des Kohlenstoffträgers im Katalysator bedingt (vgl. Abschnitt 4.1.2.5). Tabelle 27 stellt die verwendeten Mengen und Konzentrationen der Schadstoffe im AMS 3-Versuch mit den gemessenen Konzentrationen und berechneten Mengen der Luftschadstoffmessungen aus Abschnitt 3.5 gegenüber. Die verwendeten Mengen aber vor allem die Konzentrationen lagen auch in diesen Versuchen höher als die zu erwartenden Mengen und Konzentrationen im öffentlichen Verkehr in Deutschland.

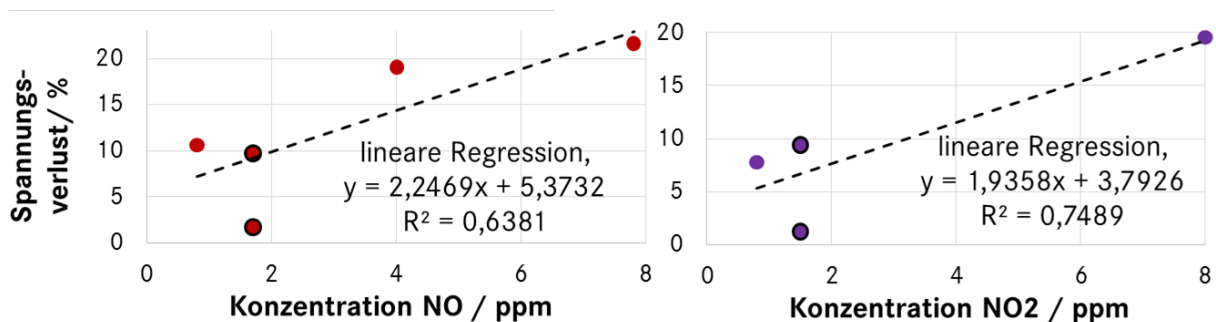
**Tabelle 27: Vergleich der verwendeten Schadstoffmengen und Konzentrationen im AMS 3-Versuch und den Luftschadstoffkonzentrationsmessungen. Zum Vergleich sind die Mengen in mg/cm<sup>2</sup> aktiver Elektrodenoberfläche angegeben. Die Ergebnisse der Konzentrationsmessungen wurden zudem von 237 Betriebsstunden pro Jahr [146] auf die 312 Betriebsstunden der AMS 3 Versuche umgerechnet.**

Stoff	Schadstoffmenge AMS 3-Versuch		Verwendete Konzentration AMS 3-Versuch [ppb]	Durchschn. Schadstoffmenge 312 h		Durchschn. Konzentration alle Regime [ppb]
	[mg/cm <sup>2</sup> ]	[mmol/cm <sup>2</sup> ]		[mg/cm <sup>2</sup> ]	[mmol/cm <sup>2</sup> ]	
NO	0,36	0,01	2.000	0,37	0,01	254
NO <sub>2</sub>	0,51	0,01	2.000	0,26	0,01	108
NH <sub>3</sub>	0,2	0,01	2.000	0,01	-	11

Die Erkenntnisse aus den vorliegenden Versuchen können trotzdem genutzt werden, um eine Annahme zu der zu erwartenden Schädigung zu treffen. Abbildung 58 zeigt den mittleren, prozentualen Spannungsabfall der AMS-Versuche für NO und NO<sub>2</sub>. Bei den schwarz umrandeten Punkten handelt es sich jeweils um den Mittelwert aller Messungen der AMS-Versuche mit Typ 2-MEAs, während die restlichen Punkte Mittelwerte der AMS-Versuche mit Typ 1-MEAs darstellen.

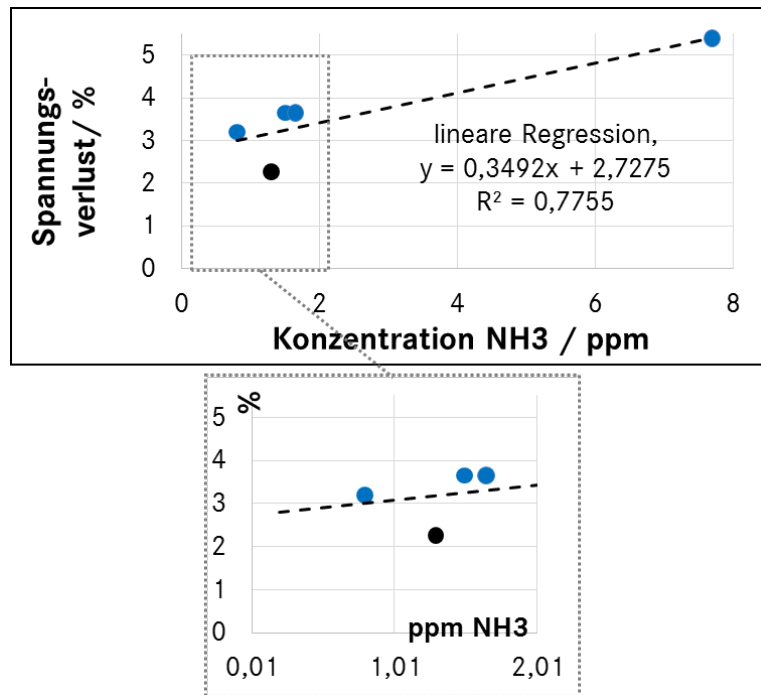
Die beiden übereinanderliegenden Punkte der Typ 2-MEAs zeigen den Mittelwert der ersten Versuche nach einer Abschaltung (hohe Schadwirkung) und den Mittelwert aller folgenden Versuche (niedrige Schadwirkung). Die Konzentrationen sind jeweils auf den feuchten Gasmassenstrom bezogen.

Wie die Grafiken zeigen, kommt es aufgrund von 8 ppm der Stickoxide zu einem Spannungsabfall von etwa 20 % bei beiden Stoffen. 1 ppm der Stickoxide führen immer noch zu rund 10 % Reduktion. In Verknüpfung mit den Luftschadstoffkonzentrationsdaten lässt sich aus den Regressionsgeraden ablesen, dass aufgrund von durchschnittlich 254 ppb NO und 108 ppb NO<sub>2</sub> im Straßenverkehr mit einem spontanen Leistungsabfall von etwa 5 % der Spannung zu rechnen ist. Nur in Ausnahmesituationen, wie z.B. einem längeren Aufenthalt im Stau oder in einem Tunnel können NO<sub>x</sub>-Konzentrationen über 2 ppm auftreten, wodurch hier auch kurzfristige Leistungsabnahmen von über 10 % erwartet werden können.



**Abbildung 58:** mittlerer, prozentualer Spannungsabfall in allen AMS-Versuchen über die verwendete Konzentration aufgetragen. Die nicht umrandeten Datenpunkte sind Typ 1-MEAs, die jeweils schwarz umrandeten Datenpunkte sind Ergebnisse mit Typ 2-MEAs. Es handelt sich hierbei um Versuche nach einem Neustart des Prüfstands (jeweils oben) und Folgeversuche (jeweils unten).

Für NH<sub>3</sub> liegen mehr Messungen vor, die zudem an zwei verschiedenen Stacks durchgeführt wurden. Deshalb sind in Abbildung 59 nur die gemittelten prozentualen Spannungsabnahmen von Messungen mit Typ 2-MEAs dargestellt. Die blauen Messpunkte sind die Mittelwerte der Messungen an dem stark vorgeschädigten Stack, während der schwarze Punkt die Messungen an dem weniger stark geschädigten Stack abbildet. Auch hier zeigt sich wieder ein sehr flacher Verlauf der Regressionsgeraden mit einer verhältnismäßig starken Wirkung kleiner Konzentrationen. In Verknüpfung mit den Luftschadstoffkonzentrationsdaten lässt sich aus der Regressionsgeraden ablesen, dass aufgrund von durchschnittlich 11 ppb NH<sub>3</sub> im Straßenverkehr mit einer spontanen Reduktion von weniger als 3 % der Spannung zu rechnen ist.



**Abbildung 59:** mittlerer, prozentualer Spannungsabfall aller AMS-Versuche mit Typ 2-MEAs über die verwendete Konzentration aufgetragen. Der schwarze Datenpunkt ist der Mittelwert der Messungen, die mit dem weniger stark geschädigten Stack durchgeführt wurden. Die Vergrößerung im unteren Diagramm zeigt eine Extrapolation der linearen Regression.

Der Einfluss der übrigen Schadstoffe kann aufgrund der vorliegenden Messergebnisse nicht genau bestimmt werden, da entweder die Konzentrationen unbekannt sind (Toluol) oder realistische Prüfstandsmessungen fehlen (SO<sub>2</sub>). Trotzdem können folgende Annahmen getroffen werden:

Im Fall von Toluol kann von einer etwa vergleichbaren Wirkung wie der der Stickoxide ausgegangen werden. Die Konzentrationen im Straßenverkehr liegen einerseits deutlich niedriger als die der Stickoxide, wie Stichprobenmessungen zeigten. So wurden im Düsseldorfer Rheinfertunnel beispielsweise Toluolkonzentrationen von etwa 5 ppb gemessen [28]. Auf der anderen Seite konnten in den vorliegenden Messungen aufgrund von Toluol die stärksten spontanen Leistungsabnahmen aller untersuchten Schadstoffe gezeigt werden (vgl. Abschnitt 3.6).

Für SO<sub>2</sub> ist auch bei den sehr niedrigen ermittelten Konzentrationen im Straßenverkehr auf Dauer von einer schädigenden Wirkung auszugehen, da gezeigt wurde, dass sich die Wirkung kumuliert. Ein Teil des SO<sub>2</sub> wird irreversibel an den Katalysator gebunden und verringert so sukzessive die Leistung der BZ (vgl. Abschnitt 3.1.4). Deshalb wird aufgrund von SO<sub>2</sub> eher ein fortschreitender irreversibler Leistungsabfall als eine starke, spontane Reaktion der Spannung erwartet.

Die irreversible Leistungsabnahme durch die Schadstoffe wird als relevanter als die spontane reversible Leistungsabnahme bewertet, da sie die Betriebszeit der BZ verkürzt und so die Lebensdauer- und Kostenziele gefährdet. Um diese genauer zu bestimmen, zeigt Abbildung 60 die irreversiblen Leistungsabnahmen über die Betriebsstunden der AMS 1-, AMS 2- und AMS 3-Versuche. Unten im Diagramm sind zusätzlich die zudosierten Schadgasmengen in mmol aufgetragen.

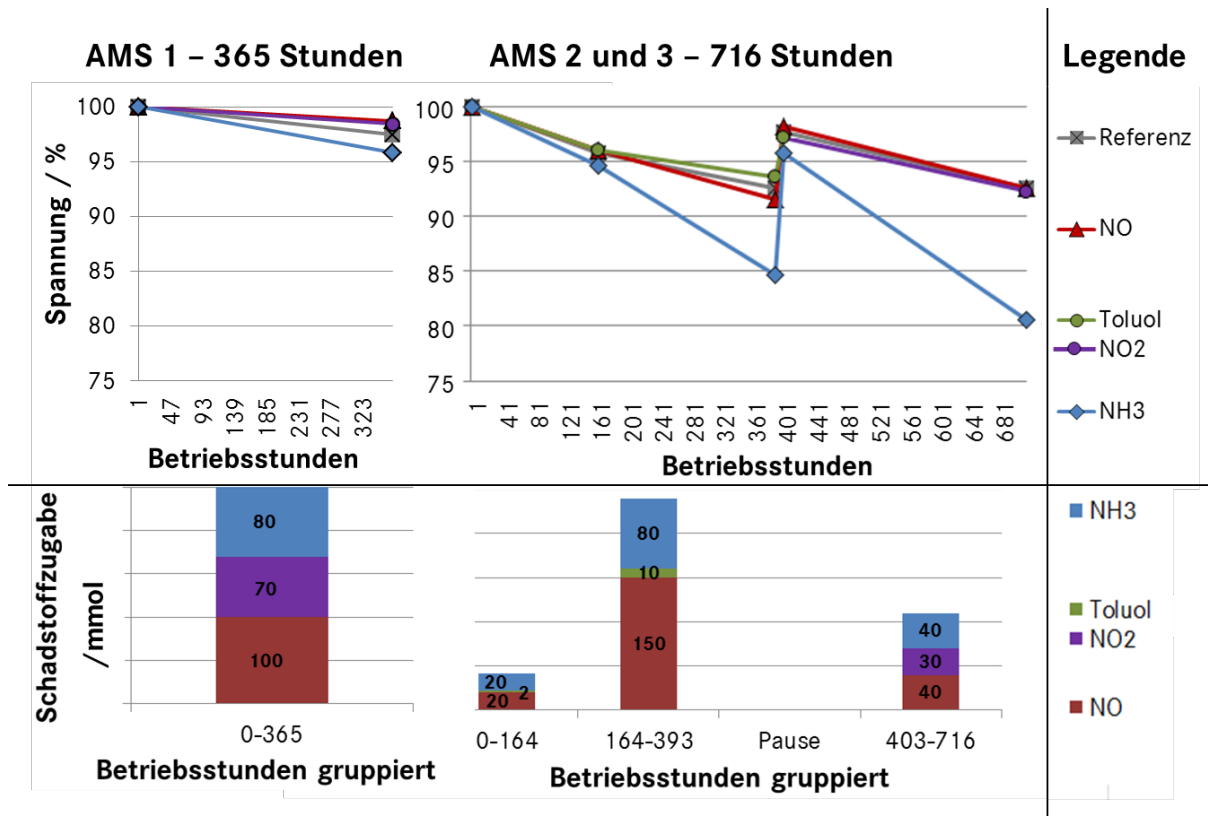


Abbildung 60: Irreversible Leistungsreduktion in % über die Betriebsstunden der 2x4 Stacks in den AMS 1 / 2 / 3 Versuchen. Unten im Diagramm sind die jeweils dosierten Schadstoffmengen im mmol dargestellt.

Wie Abbildung 60 zeigt, kam es während der 365 Betriebsstunden mit Typ 1-MEAs im AMS 1 nur zu einer geringen irreversiblen Degradation von etwa 4 % durch 80 mmol NH<sub>3</sub>. Die Typ 2-MEAs zeigen hingegen nach 391 Betriebsstunden auch ohne Schadstoff eine höhere Degradation von etwa 7 %. 100 mmol NH<sub>3</sub> führen zu einer sichtbar verstärkten Schädigung von etwa 15 %. Am Ende der Versuche, nach 716 Betriebsstunden, hat der Stack, der mit NH<sub>3</sub> betrieben wurde, 20 % der Leistung verloren, die anderen Stacks zeigen analog zum Referenzstack eine Reduktion um etwa 7 %. Eine irreversible Degradation aufgrund der Stickoxide konnte demnach in den vorliegenden Versuchen nicht beobachtet werden. Allerdings zeigt NO auch in diesen Versuchen eine zunehmende Degradationstendenz, während die irreversible Reduktion der anderen beiden Stacks schwankt.

Hieran wird deutlich, dass NH<sub>3</sub> als einziger der untersuchten Stoffe zu einer signifikanten irreversiblen Degradation bei < 1.000 Betriebsstunden führt. Auffällig ist zudem, dass sich der Leistungsabfall bei jedem Versuch etwa verdoppelt. Dies kann an der Steigung der Geraden abgelesen werden, die bei den anderen Stacks zwischen -4 und -6 %/h liegt. Die Geraden, die die Endspannungen der Versuche mit NH<sub>3</sub> verbinden, zeigen hingegen Steigungen von -5 / -10 und -15 %/h, wenn die Pause nicht mitbetrachtet wird.

Dieser Anstieg der Degradation erschwert zusätzlich zu den verwendeten, unrealistisch hohen Konzentrationen die Quantifizierung der irreversiblen Degradation. In den 716 Betriebsstunden hat der Stack aufgrund von insgesamt 2,19 g NH<sub>3</sub> 20 % seiner Leistung eingebüßt. Wird dies mit den Ergebnissen der Luftschadstoffmessungen verglichen, wird aus Tabelle 18 ersichtlich, dass 2,19 g NH<sub>3</sub> einer durchschnittlichen NH<sub>3</sub>-Belastung von 22 Jahren entsprechen. Fahrzeuge werden allerdings für eine Nutzungsdauer von zehn Jahren ausgelegt, in denen insgesamt 10 % der Leistung verloren werden dürfen. Die entsprechende Menge von 1 g NH<sub>3</sub> wird aufgrund der hohen Konzentrationen schon während der Vorversuche zur Regenerationsstrategie, etwa bei Betriebsstunde 150 erreicht. Aus Abbildung 60 ist ersichtlich, dass der Stack zu diesem Zeitpunkt

etwa 5 % seiner Leistung verloren hatte. Dies lässt sich aber aufgrund der steigenden irreversiblen Degradation über die Betriebsdauer und des Einflusses der Konzentrationen nicht direkt auf die Realität übertragen. Es kann dennoch anhand der vorliegenden Ergebnisse angenommen werden, dass  $\text{NH}_3$  zu einer für BZ-Fahrzeuge relevanten irreversiblen Degradation in Deutschland führen wird. Aufgrund dieser Erkenntnisse wurde eine Betriebsstrategie entwickelt, die im Folgenden beschrieben wird.

## 5 Betriebsstrategie für Brennstoffzellenfahrzeuge

Die Betriebsstrategie soll in erster Linie eine irreversible Leistungsabnahme der BZ verhindern. Daher wurde sie vor allem in Hinblick auf  $\text{NH}_3$  ausgelegt. Aus den durchgeführten Untersuchungen ist zwar bekannt, dass  $\text{SO}_2$  als einziger der untersuchten Schadstoffe eine direkte irreversible Leistungsabnahme durch die Adsorption am Katalysator zur Folge hat. Diese Leistungsabnahme ist jedoch durch keine, im normalen Fahrbetrieb umsetzbare Maßnahme, zu verhindern. Andere Schadstoffe, wie  $\text{NO}_x$  und Toluol, haben einen starken aber reversiblen Leistungsabfall zur Folge. Eine besondere Strategie ist zur Regeneration nicht nötig. Trotzdem soll nach Möglichkeit auch für diese Stoffe ein reversibler Leistungsabfall verhindert werden.

Die Betriebsstrategie hat einen präventiven, einen interventiven und einen postventiven Anteil, um die Wirkung der Schadstoffe so effektiv wie möglich zu vermeiden, zu vermindern und zu regenerieren. Ein weiterer Anspruch ist, dass sie in den normalen Fahrzeugbetrieb integriert werden kann, ohne diesen zu stören. Daher kann ausschließlich auf vorhandene Komponenten des Fahrzeugsystems zurückgegriffen und die Betriebsparameter können nur in engen Grenzen variiert werden. Abbildung 61 zeigt ein stark vereinfachtes Schema eines Brennstoffzellensystems mit seinen wichtigsten Komponenten, die im Folgenden kurz beschrieben werden, um die Ausgangssituation darzustellen.

Der benötigte Druck auf der Zuluftseite wird durch einen Verdichter, z.B. einen elektrischen Turbolader (ETC) bereitgestellt. Die verdichtete Zuluft wird im Gegenstrom durch die nasse Abluft befeuchtet, bevor sie in den Brennstoffzellenstack geleitet wird. Der Wasserstoff wird nicht aktiv befeuchtet, sondern stattdessen im Kreis geführt, sodass Feuchtigkeit vom Ausgang zum Eingang des Stacks gelangt. Um eine starke Abreicherung des Gases zu verhindern, wird die Anode in regelmäßigen Abständen gespült (Purge-Ventil). Der erzeugte Gleichstrom wird mittels einer Leistungselektronik auf das Spannungsniveau der Batterie gebracht, die so geladen werden kann. Für den Betrieb des Turboladers und des Elektromotors wird der Gleichstrom zu Wechselstrom umgespannt.

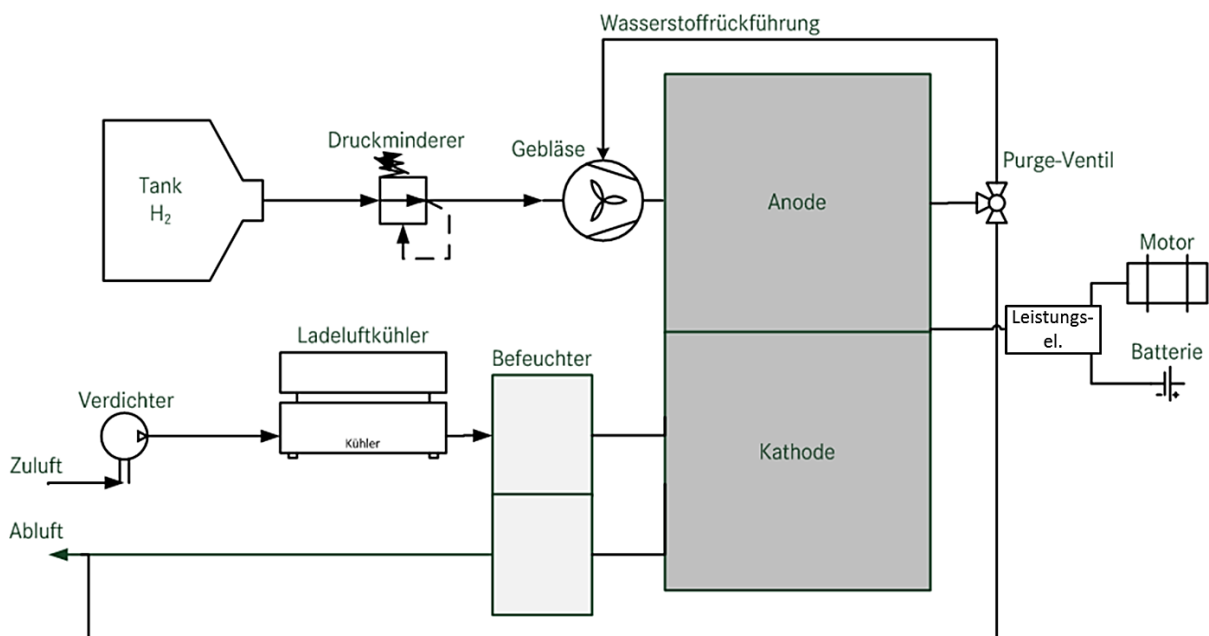


Abbildung 61: Schematische Darstellung eines Brennstoffzellensystems in einem Fahrzeug.

Um das Zusammenspiel der Komponenten zu ermöglichen, bedarf es der Regelung mittels einer Betriebsstrategie, die über ein Steuergerät umgesetzt wird. Das Steuergerät der BZ steuert alle Komponenten des Antriebsstrangs, die direkt mit der BZ in Verbindung stehen. Es überwacht auch

die spezifischen Grenzwerte, wie zum Beispiel Spannungsgrenzen etc., meist anhand von hinterlegten Tabellen und internen Berechnungen. Darüber hinaus existiert ein Steuergerät des Gesamtsystems, das das Zusammenspiel der Subsysteme, wie BZ, Batterie, Elektronik, etc. steuert.

Es existieren verschiedene Betriebszustände, die jeder für sich einen eindeutig definierten Ablauf und meist auch eigene Ziel- und Grenzwerte besitzen. Die wichtigsten Modi sind:

- *Start:* das System wird elektrisch gestartet. Es wird überprüft, ob die Startparameter, vor allem die Temperatur, im gewünschten Rahmen liegen. Anhand der Startparameter werden verschiedene Maßnahmen eingeleitet, die die Bedingungen für den Betrieb der BZ bereitstellen sollen. Der ETC wird gestartet und das System wird bedruckt, beheizt, usw. Wenn die Sensoren anzeigen, dass die Mindestbedingungen erreicht sind, werden die Kontakte zur BZ geschlossen und in den nächsten Betriebszustand gewechselt. Bevor dies geschieht, können kurzzeitig relativ hohe Leerlaufspannungen anliegen, da das System betriebsbereit ist, aber kein Strom abgerufen wird.
- *Betrieb:* Hierbei handelt es sich um den normalen Betriebsmodus der BZ. Über das Gaspedal wird eine Leistungsanforderung an das Steuergerät gesendet. Diese wird in den benötigten Strom übersetzt und die Bedingungen für die Bereitstellung des Stroms werden geschaffen. Wenn die Leistung durch einen Tritt auf das Gaspedal erhöht werden soll, müssen mehr Medien zugeführt werden. Dies geschieht nicht sprunghaft, sondern über eine geglättete Rampe. Die benötigte Luft wird beispielsweise prinzipiell über die Faraday Gleichung berechnet. Zusätzlich werden noch gewisse Luftverluste und Zusatzverbräuche miteingerechnet. Nach dieser automatischen Berechnung wird der Luftvolumenstrom eingestellt. Zusätzlich wird die Kühlung intensiviert. Während des Betriebs werden jederzeit die Grenzwerte überwacht und bei Bedarf Parameter angepasst. So existieren z.B. untere und obere Spannungsgrenzen für den Stack. Werden diese überschritten, wird der Strom angepasst. Des Weiteren wird an mehreren Stellen die Temperatur überwacht. Die BZ selbst, aber auch der ETC dürfen nicht zu warm werden. Wenn das System keine ausreichende Kühlleistung bereitstellen kann, wird die Leistung begrenzt. Darüber hinaus wird jederzeit versucht, eine Unterversorgung der BZ zu verhindern. So wird nicht nur der benötigte Luftstrom berechnet, sondern auch, wieviel Strom mit dem vorhandenen Luftstrom erzeugt werden kann.
- *Stopp-Modus:* Wird die Leistung der BZ eine Zeit lang nicht oder nur wenig benötigt, wird der sogenannte Stopp-Modus aktiviert. Dieser ähnelt stark einer Abschaltung, das System wird in einen Ruhezustand versetzt, um Wasserstoff zu sparen. Der ETC wird gestoppt oder auf Leerlauf zurück gefahren und es werden eine gewisse Zeit keine Medien zugeführt. Hierdurch werden die verbleibenden Medien langsam verbraucht. Nach einiger Zeit, anhand gewisser Schwellwerte, wird eine erneute Versorgung der BZ mit Medien veranlasst. Dies ist notwendig, um jederzeit sehr schnell wieder Leistung aus der BZ beziehen zu können.
- *Abschaltung:* Die Abschaltung verläuft ähnlich wie der Stopp-Modus. Es werden keine neuen Medien zugeführt, die vorhandenen werden verbraucht. Es werden je nach Temperatur verschiedene Maßnahmen getroffen, um einen Neustart des Systems auch bei Minustemperaturen zu ermöglichen. Hierzu zählt vor allem, dass möglichst viel Wasser aus dem System entfernt wird. Danach wird das System bis zum nächsten Start in einen Ruhemodus versetzt. Während der Zeit des Stillstands ist eine möglichst lange Verweilzeit des Wasserstoffs auf der Anode gewünscht. Wenn sich Luft in der Anode ausbreitet, kommt es beim nächsten Start zu einer reagierenden Luft / Wasserstofffront, die die BZ schädigen kann. Durch die Maßnahmen der langen Verweilzeit des Wasserstoffs auf der Anode kommt es andererseits aber dazu, dass dieser auch auf die Kathodenseite diffundiert.

Diese verschiedenen Betriebsmodi und die vorhandenen Systemkomponenten mit ihren spezifischen Grenzen wurden bei der Entwicklung der Betriebsstrategie berücksichtigt. Es wurde



auf die Erkenntnisse der Regenerationsmaßnahmen aus den semidynamischen Versuchen zurückgegriffen. Zusätzlich wurden Vorversuche durchgeführt, die die identifizierten Maßnahmen auf ihre Wirksamkeit untersuchen sollten. Hierbei handelte es sich um Versuche zum postventiven Teil der Strategie, d.h. die Maßnahmen werden nach einer Schadstoffbelastung angewendet. Sie werden im Anhang unter A.a.2 beschrieben. Darüber hinaus wurden qualifizierende Versuche durchgeführt, um den interventiven Teil der Strategie zu erproben, die unter Abschnitt 5.1.2 dargestellt werden.

### **5.1.1 Beschreibung der Betriebsstrategie**

#### **5.1.1.1 Präventiver Teil (Patentantrag eingereicht [154])**

Der präventive Teil umfasst eine Strategie, die den Kontakt mit Luftschadstoffen minimieren soll. Diese Strategie stellt eine Weiterentwicklung vorhandener Steuerungen von Hybridfahrzeugen dar, die selbstlernend Fahrstrecken erfassen und z.B. den Ladestand von Batterien vorausschauend optimieren kann. Im Zusammenhang mit einem satellitengestützten Navigationssystem kann z.B. bei einer Bergauffahrt rein elektrisch gefahren werden, wenn die Steuerung erfasst, dass die anschließende Bergabfahrt die Batterie durch Rekuperation wieder auflädt.

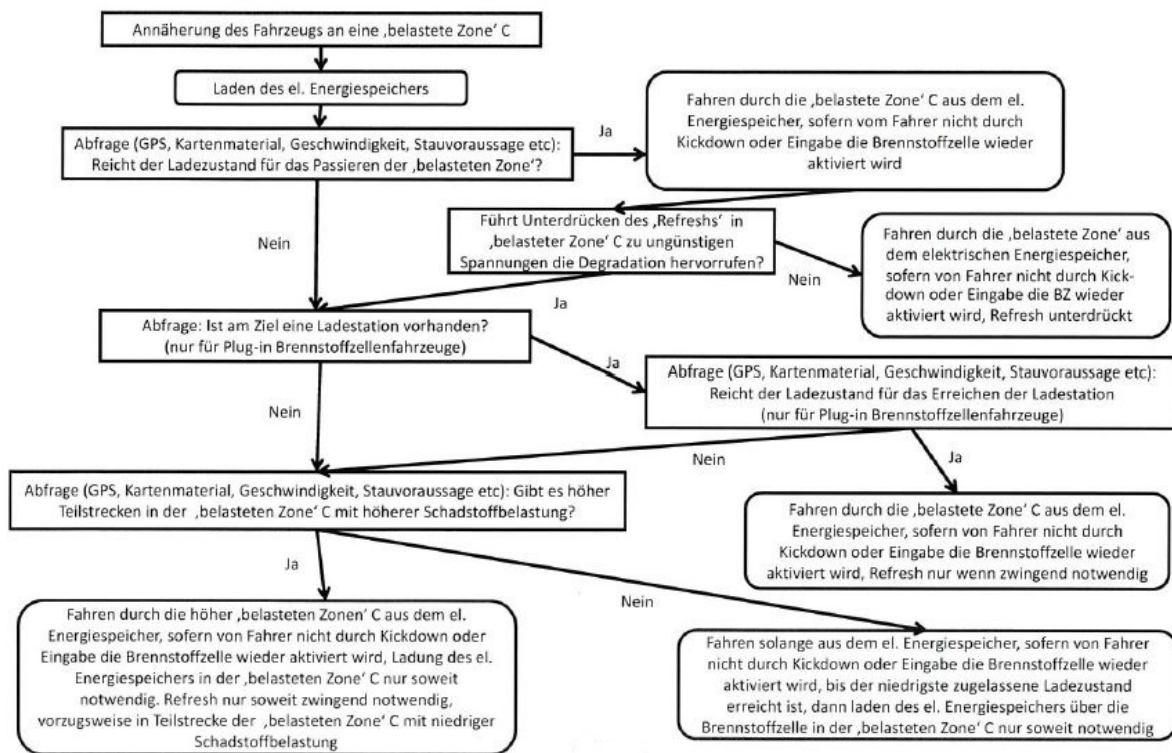
In Anlehnung an dieses Verfahren sieht die präventive Strategie vor, die BZ in bekanntermaßen stark mit Schadstoffen belasteten Zonen wie Tunneln in den Stopp-Modus zu versetzen und die Energie nur aus der Batterie zu beziehen. Hierbei werden Straßen in die bekannten Typen

- Autobahn
- Autobahntunnel
- Landstraßen
- Bundesstraßen
- Hauptstraßen
- Nebenstraßen
- Tunnel

unterteilt. Die präventive Strategie sieht vor, das Fahrzeug vorausschauend zu betreiben und im Falle eines nahenden Tunnels die Batterie mindestens so weit zu laden, dass der Tunnel durchquert werden kann, ohne die BZ zu betreiben. Diese wird dann in den Stopp-Modus versetzt. Die Versorgung mit Medien zum schnellen Starten wird zusätzlich unterdrückt. Diese Strategie ist für alle Tunnel und Stausituationen vorgesehen. Hier kann das Navigationssystem analog über Verkehrsdaten einen vorausliegenden Stau erkennen und der Ladezustand der Batterie kann angepasst werden. Die präventive Betriebsstrategie kann im Falle eines unzureichenden Batterieladestands oder einer besonders hohen Lastanforderung des Nutzers („kick-down“) außer Kraft gesetzt werden.

Zusätzlich umfasst der Patentantrag die Möglichkeit, je nach Fahrzeug vorhandene Kameras zu nutzen, um besondere Situationen zu erkennen und zu bewerten. Z.B. kann nach der gleichen Logik ein vorausfahrender LKW an einem Berghang identifiziert werden und die BZ auch in dieser oder ähnlicher Situation gestoppt werden.

Abbildung 62 zeigt die Logik der präventiven Betriebsstrategie.



**Abbildung 62: detaillierte Logik der Steuerung des präventiven Teils der Betriebsstrategie aus [154].**

Im Rahmen der Luftschadstoffmessungen konnte gezeigt werden, dass die Schadstoffbelastung ganz wesentlich von direkt benachbarten Fahrzeugen abhängt. Hieraus kann geschlossen werden, dass vor allem Fahrsituationen in dichtem Verkehr und Stausituationen für einen großen Teil der Schadstoffbelastung von BZ-Fahrzeugen verantwortlich sind. Auch wenn die Auftretshäufigkeit dieser Situationen individuell sehr verschieden und nicht generell quantifizierbar ist, kann trotzdem angenommen werden, dass durch die Implementierung des präventiven Teils der Betriebsstrategie ein signifikanter Teil der Leistungsabnahme durch Luftschadstoffe verhindert werden kann.

### 5.1.1.2 Interventiver Teil (Patentantrag eingereicht – [155])

Der interventive Teil der Betriebsstrategie stellt das Kernstück dar. Hierbei werden im laufenden Betrieb verschiedene Parameter periodisch angepasst, um den Einfluss der Schadstoffe – vor allem von  $\text{NH}_3$  – zu minimieren. Die Betriebsstrategie soll dabei den normalen Betrieb nicht stören, weshalb verschiedene Einschränkungen zu beachten sind:

- Die Temperatur des Kühlmittelauslass kann max. auf 95 °C angehoben werden.
- Die Lufttemperatur kann nicht beeinflusst werden.
- Eine Erhöhung der Stacktemperatur führt zwangsläufig zu einer Verringerung der relativen Feuchtigkeit.
- Bei 90 °C Stacktemperatur können maximal 50 % relative Feuchtigkeit realisiert werden.
- 100 % relative Feuchtigkeit können bis max. 50 % der BZ Leistung dargestellt werden.
- Bei einer BZ Leistung > 50 % können max. 2,5 bar<sub>a</sub> realisiert werden, bei kleineren Leistungen kann der Druck aufgrund von Einschränkungen des ETCs nicht angepasst werden.

Unter Beachtung dieser Einschränkungen wurde auf Grundlage der verschiedenen Vorversuche der interventive Teil der Betriebsstrategie entwickelt. Dieser besteht aus zwei Zuständen, die sich mindestens einmal abwechseln. Im ersten Schritt wird die relative Feuchtigkeit auf das temperaturabhängige Maximum angehoben, indem der Befeuchter-Bypass geschlossen wird.

Dadurch wird  $\text{NH}_3$  im Produktwasser gelöst. Im zweiten Schritt wird die Stacktemperatur auf ein Maximum angehoben, in dem die Kühlwasservorlauftemperatur angepasst wird. Gleichzeitig wird der Druck lastpunktabhängig maximiert. Diese Maßnahmen führen einerseits zu einer verbesserten Performance der BZ, wodurch die ORR unterstützt und die Desorption von Schadstoffen auf der Katalysatoroberfläche gesteigert wird. Zusätzlich beeinflusst der Druck die Verteilung von  $\text{NH}_3$  in der Wasser- und der Gasphase (vgl. Abschnitt 3.3.4.2), wodurch weiteres  $\text{NH}_3$  gelöst wird. Ein positiver Nebeneffekt ist der gesteigerte Wasseraustrag aus der Zelle, womit der Austrag des gelösten  $\text{NH}_3$  beschleunigt und ein Fluten der BZ verhindert wird.

Beide Maßnahmen werden mindestens einmal pro Fahrt für jeweils etwa fünf Minuten angewendet, vorzugsweise kurz vor der Abschaltung des Fahrzeugs, was über das Navigationssystem realisiert wird. Bei längerer Fahrt werden die Maßnahmen alternativ einmal pro Stunde angewendet. Im Falle der Verwendung des Navigationssystems kann zudem eine Kombination mit dem präventiven Teil der Strategie erfolgen. Hierbei wird die interventive Strategie im Falle einer Durchquerung höher belasteter Strecken ohne Schutz der BZ bis zu einmal pro Viertelstunde ausgeführt. Dies geschieht vorzugsweise am Ende des belasteten Streckenabschnitts.

Die Qualifizierung der Strategie wurde durch Versuche vorgenommen, die in Abschnitt 5.1.2 beschrieben sind.

#### **5.1.1.3 Postventiver Teil (Patentantrag eingereicht [156])**

Der postventive Teil der Betriebsstrategie quantifiziert die Schadstoffbelastung der jeweiligen BZ und leitet aus dieser Information Maßnahmen ab. Hierzu wird in die Fahrzeugsteuerung ein Zähler implementiert, der mithilfe des Navigationssystems den Aufenthalt auf verschiedenen Straßentypen speichert. Diese werden anhand der bekannten Typen aus Abschnitt 5.1.1.1 klassifiziert. Im Zähler ist die durchschnittliche Konzentration der verschiedenen Luftschadstoffe hinterlegt. Diese werden mit dem Luftdurchsatz zu einer spezifischen Belastung kombiniert, die von der Steuerung aufsummiert wird. Das Erreichen der hinterlegten, schadstoffspezifischen Grenzwerte kann dabei einen Werkstattaufenthalt anfordern.

Im Falle des Einsatzes eines Aktivkohlefilters orientieren sich die Grenzwerte an der Kapazität für die Schadstoffe. Der Filter kann so bedarfsgerecht gewechselt und ein Durchbruch verhindert werden. Falls kein Filter eingesetzt oder dieser deutlich zu spät gewechselt wird, wird in der Werkstatt eine Regenerationsprozedur für die BZ durchgeführt, die sich an den erprobten Regenerationsmaßnahmen aus den semidynamischen Versuchen und den Vorversuchen orientiert (vgl. Abschnitt 3.3 und Anhang A.a.2). Hierbei wird dem Fahrzeug schadstofffreie Luft zugeführt und für mindestens fünf Stunden die Stromdichte in drei Stufen zwischen 0,01 / 0,7 und 1,5 A/cm<sup>2</sup> zyklisiert. Gleichzeitig werden der Druck abgesenkt, die relative Feuchtigkeit und die Temperatur angehoben. Die elektrische Leistung wird dabei vorzugsweise über netzrückspeisende Lasten abgenommen, um die Energie zu nutzen. Zusätzlich zu dieser Regenerationsmaßnahme werden vorher und nachher U-I-Kennlinien aufgezeichnet, um die Wirksamkeit der Maßnahme zu beurteilen und diese im Zweifel zu wiederholen. Zudem ist der erweiterte Potentialbereich der U-I-Kennlinien geeignet, zumindest einen Teil der Schädigung durch andere Schadstoffe wie Acetaldehyd, NO / NO<sub>2</sub>, Toluol und auch SO<sub>2</sub> zu regenerieren (vgl. Abschnitte 3.3.6.2 / 4.1.3 / 3.1.4). Die U-I-Kennlinien sind demnach zugleich eine Möglichkeit zur Diagnose und zur Regeneration.

In den durchgeführten, semidynamischen Messungen waren diese Maßnahmen geeignet, einen Großteil des Leistungsabfalls zu regenerieren. Gerade im Falle von 5 ppm  $\text{NH}_3$  konnte der Leistungsabfall von 13,5 % auf 1,5 % reduziert werden (vgl. Abschnitt 3.3.4.3). Für SO<sub>2</sub> konnte vor allem eine positive Wirkung der Messung von U-I-Kennlinien und der An- /Abschaltvorgänge gezeigt werden.

Die qualifizierenden Untersuchungen zum postventiven Teil der Betriebsstrategie werden im Anhang unter A.a.2 beschrieben und bestätigten die positive Wirkung der Maßnahmen auch nach Schädigung durch NO und Toluol, vor allem durch eine erhöhte Temperatur. Es wird von einer deutlichen Erholung durch den Einsatz des postventiven Teils der Betriebsstrategie ausgegangen, da z.B. auch in den AMS 3-Versuchen gezeigt werden konnte, dass ein längerer Betrieb mit Reinluft und U-I-Kennlinien gerade bei vorheriger NH<sub>3</sub>-Zugabe einen Großteil der vermeintlich irreversiblen Degradation regenerieren kann.

### **5.1.2 Verifikation des interventiven Teils der Betriebsstrategie**

Zur Verifikation des interventiven Teils der Betriebsstrategie wurden volldynamische Versuche mit dem AMS-Zyklus durchgeführt. Während des etwa siebenstündigen Zyklus wurden die Betriebsparameter nach etwa 1 / 3,5 und 6 Stunden für je acht Minuten in realistischer Weise angepasst. Hierzu wurde zunächst die relative Feuchte für etwa vier Minuten lastpunktabhängig auf bis zu 100 % angehoben. Danach wurden für etwa vier Minuten die Stacktemperatur auf maximal 95 °C und der Druck auf maximal 2,5 bar<sub>a</sub> angehoben.

Die Versuche wurden am Prüfstand 3 mit Typ 2-MEAs über 176 Stunden mit NH<sub>3</sub>, NO und ohne Schadstoff durchgeführt. Hierbei wurden 1 ppm NH<sub>3</sub> / 2 ppm NH<sub>3</sub> und 2 ppm NO bezogen auf den trockenen Luftstrom (entsprechend 0,8 ppm / 1,5 ppm und 1,7 ppm bezogen auf den feuchten Luftstrom) verwendet. Die über alle Versuche verwendeten Schadstoffmengen betragen 0,23 g NH<sub>3</sub> bei 1 ppm / 0,38 g NH<sub>3</sub> bei 2 ppm und 0,74 g NO.

Die Stacks wurden zuvor 716 Stunden mit verschiedenen Schadstoffen betrieben. Die irreversible Degradation ist in Abschnitt 4.1.3 dargestellt. Der Stack, der vorher mit insgesamt 2,19 g NH<sub>3</sub> betrieben worden war, hatte schon zu Versuchsbeginn 20 % seiner Leistung verloren und hat damit per Definition das Ende seiner Nutzung erreicht. Zum Vergleich wurde zusätzlich ein weniger stark geschädigter Stack mit NH<sub>3</sub> betrieben. Dies eröffnete die Möglichkeit, die Betriebsstrategie für verschiedene Nutzungsabschnitte von BZ zu qualifizieren.

Für die vorliegende Auswertung wurden 21 Versuchswiederholungen ausgewertet. Diese werden im Folgenden mit den AMS-Versuchen ohne Betriebsstrategie aus Abschnitt 4.1.3 verglichen.

Der stark vorgeschädigte Stack wurde in den vorliegenden Versuchen mit 1 ppm NH<sub>3</sub> betrieben, der weniger stark geschädigte Stack wurde zum Vergleich mit 2 ppm NH<sub>3</sub> betrieben. Die Versuche mit der Betriebsstrategie zeigen im Mittel einen ähnlichen Verlauf wie die Versuche ohne Anwendung der Betriebsstrategie, wie Abbildung 65 veranschaulicht. Die Kennzahlen bestätigen dies. Der Spannungsabfall über die einzelnen Versuche lag mit 3,4 % bei 2 ppm NH<sub>3</sub> etwas niedriger als in den Versuchen ohne Betriebsstrategie (4,8 % bei 2 ppm NH<sub>3</sub>). Aber auch aufgrund von 1 ppm NH<sub>3</sub> betrug die Spannungsabnahme pro Versuch durchschnittlich 3,8 %.

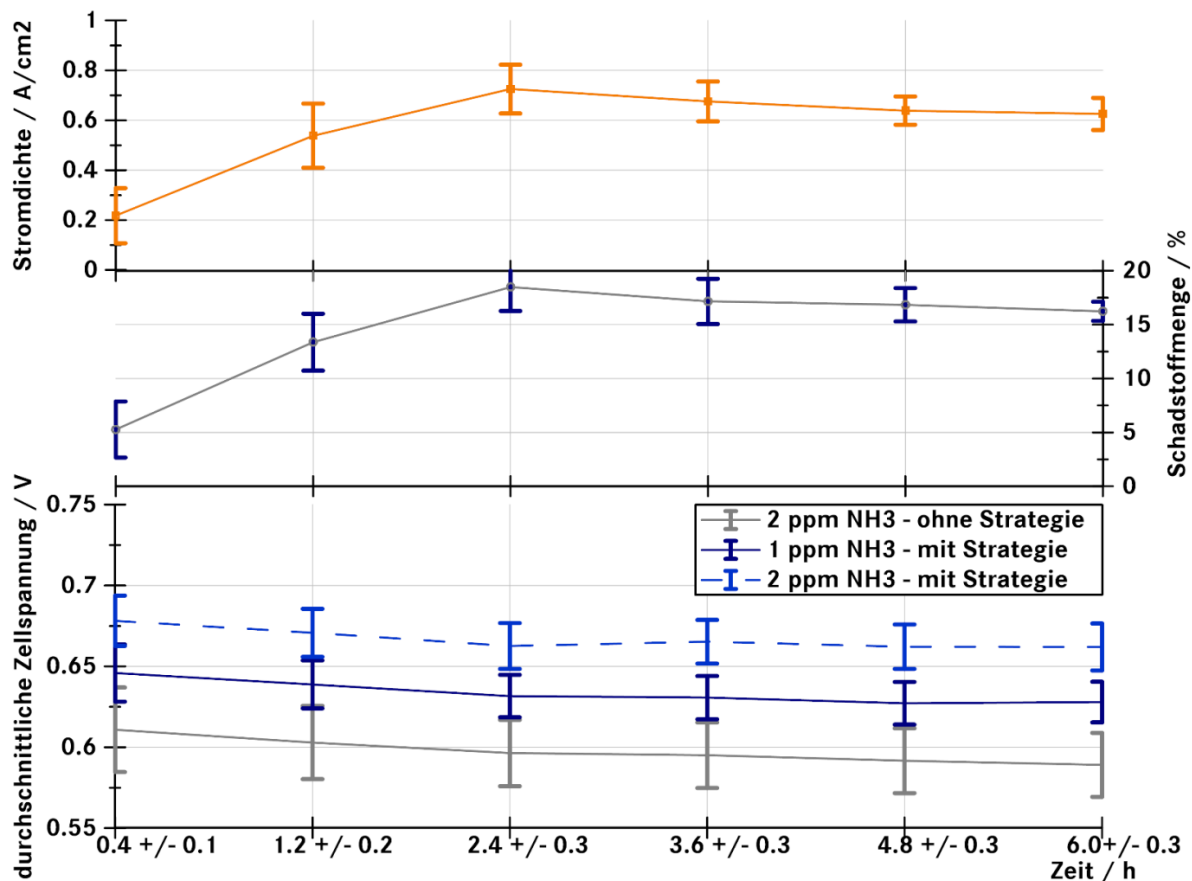


Abbildung 63: Mittlere Zellspannung der Haltepunkte während des AMS-Zyklus (graue Kurve) und des AMS-Zyklus mit Betriebsstrategie (blaue Kurven) mit Standardabweichung und NH<sub>3</sub>-Zugabe. Zusätzlich sind die durchschnittliche Stromdichte und die Schadstoffmenge des Zyklusabschnitts vor dem Haltepunkt in den oberen Diagrammen aufgetragen. Die x-Achse zeigt die Zeit des Haltepunkts im AMS-Zyklus.

Auffällig ist das insgesamt höhere Niveau der Spannung bei beiden Konzentrationen bei Anwendung der Betriebsstrategie. Die Spannung des stärker vorgeschädigten Stacks liegt durch die Anwendung der Betriebsstrategie durchschnittlich 6 % höher. Der weniger stark geschädigte Stack, der mit 2 ppm NH<sub>3</sub> betrieben wurde, zeigt sogar eine durchschnittlich 12 % höhere Spannung als ohne die Betriebsstrategie. Die etwas niedrigere Spannung des Stacks, der mit 1 ppm betrieben wurde, ergibt sich aus der starken Vorschädigung.

Der interventive Teil der Betriebsstrategie ist demnach offensichtlich geeignet, das NH<sub>3</sub> aus dem Ionomer auszutragen, wodurch es nicht zu einem spontanen Leistungsgewinn, sondern einer langsamen Verbesserung kommt. Der Wechsel von hoher Feuchte und hohem Druck, zusammen mit hoher Temperatur, sorgt einerseits dafür, dass NH<sub>3</sub> aus der Gasphase gelöst wird und ohne Reaktion mit dem Ionomer aus der Zelle ausgetragen wird. Andererseits kann offensichtlich auch NH<sub>3</sub>, das in vorherigen Versuchen mit dem Ionomer reagiert hat, gelöst und ausgetragen werden. Hierdurch kommt es nicht nur zu einer Verringerung der laufenden Degradation, sondern es kann auch ein Teil des vermeintlich irreversiblen Leistungsabfalls regeneriert werden. Auf die Adsorbate am Katalysator hat der interventive Teil der Betriebsstrategie keinen Einfluss, weshalb der reversible Leistungsabfall nicht verhindert wird und die Haltepunkte einen sehr ähnlichen Verlauf zeigen.

Die Verifikation der Betriebsstrategie mit NO und ohne Schadstoff zeigt, dass die Strategie in diesen Fällen keine Wirkung zeigt. Dies ist plausibel, da NO vor allem am Katalysator wirkt und die Strategie keinen Einfluss auf Adsorbate hat. Im Falle von 2 ppm NO liegt das Spannungsniveau im ersten Versuch nach einer Abschaltung durchschnittlich 2 % niedriger, im zweiten Versuch etwa

1 %. Wie Abbildung 64 zeigt, bewegen sich die Unterschiede aber noch im Bereich der Standardabweichung. Die durchschnittliche Reduktion pro Versuch durch 2 ppm NO liegt bei den Versuchen ohne Betriebsstrategie bei 9,6 %, bei den Versuchen mit Betriebsstrategie bei 9,9 %.

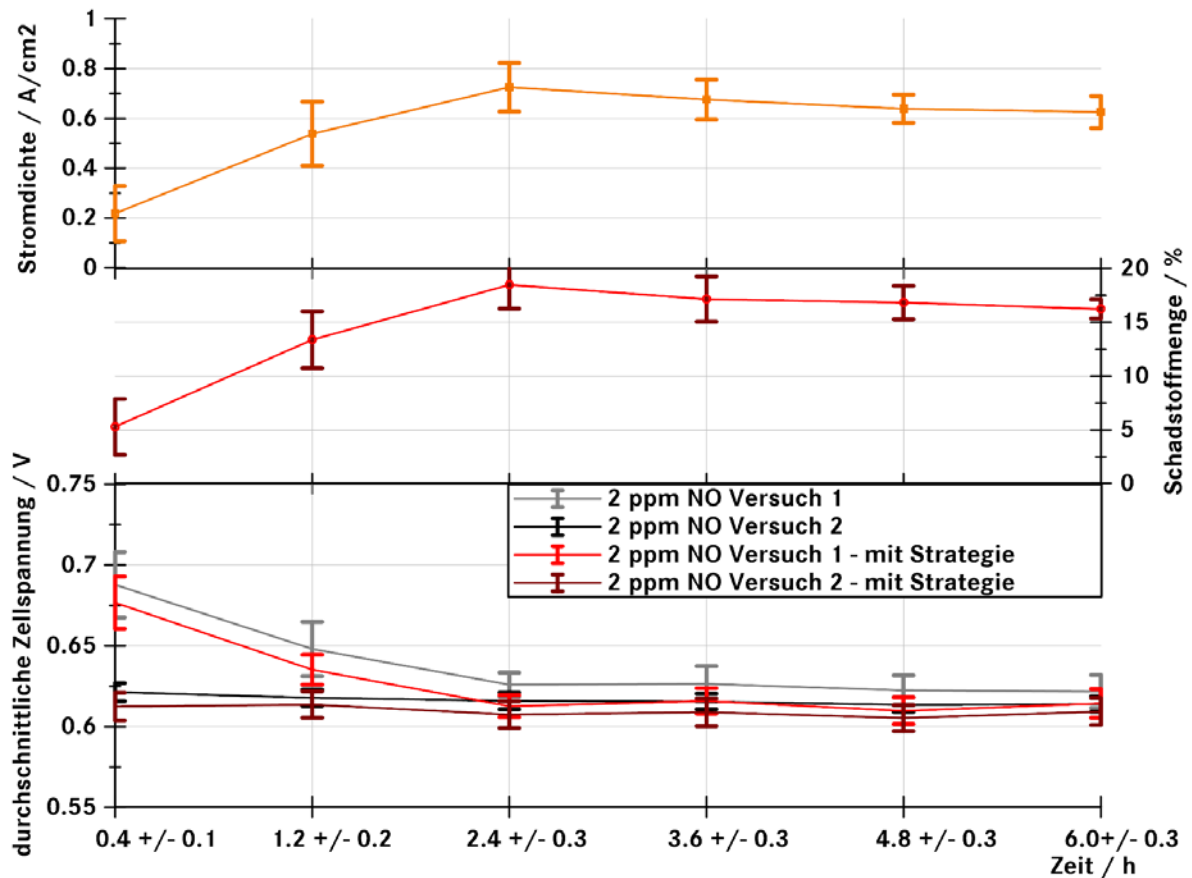


Abbildung 64: Mittlere Zellspannung der Haltepunkte während des AMS-Zyklus (graue Kurven) und des AMS-Zyklus mit Betriebsstrategie (rote Kurven) mit Standardabweichung und NO-Zugabe. Versuch 1 ist der jeweils erste Versuch mit Schadgaszugabe nach einer Abschaltung, Versuch 2 ein folgender. Zusätzlich sind die durchschnittliche Stromdichte und die Schadstoffmenge des Zyklusabschnitts vor dem Haltepunkt in den oberen Diagrammen aufgetragen.

Auch der ohne Schadstoff betriebene Stack zeigt ein sehr ähnliches Verhalten wie in den vorangegangenen Versuchen ohne Betriebsstrategie, wie Abbildung 65 zeigt. Der Spannungsabfall beträgt durchschnittlich 0,9 % ohne Betriebsstrategie und 1,2 % mit der Betriebsstrategie. Das Spannungsniveau ist bei der Verwendung der Betriebsstrategie um 0,5 % erhöht. In Hinblick auf den Versuchsverlauf ist die Betriebsstrategie demnach für NH<sub>3</sub> wirksam, entfaltet aber bei NO oder ohne Schadstoffzugabe keine negative Wirkung.

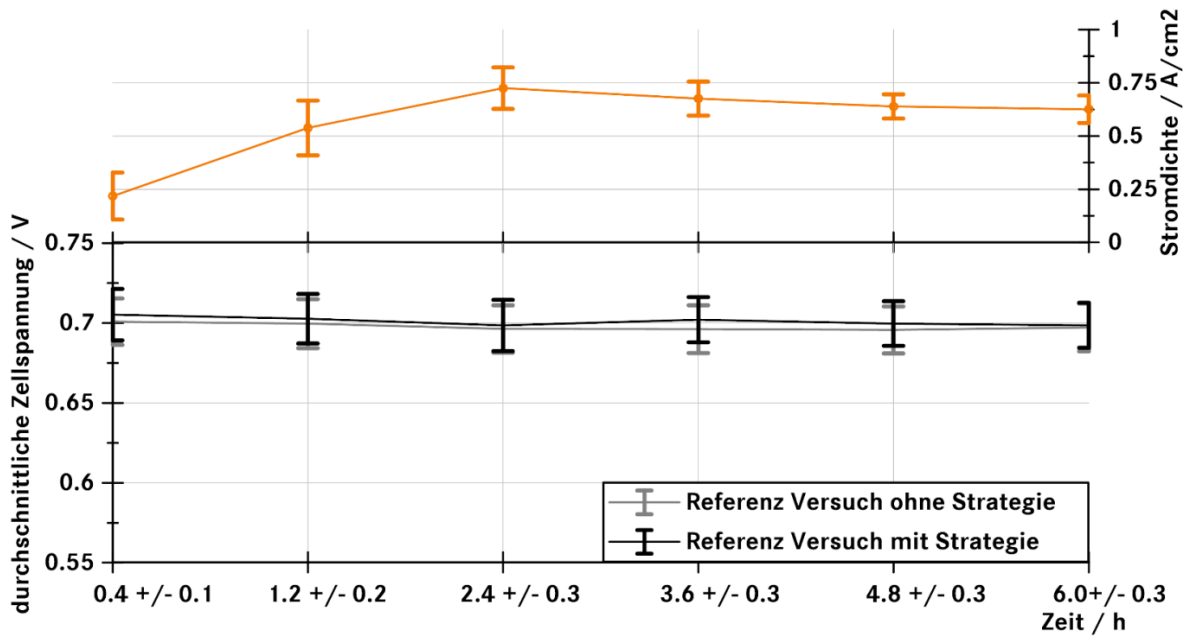


Abbildung 65: Mittlere Zellspannung der Haltepunkte während des AMS-Zyklus (graue Kurve) und des AMS-Zyklus mit Betriebsstrategie (schwarze Kurve) mit Standardabweichung ohne Schadstoff. Zusätzlich ist die durchschnittliche Stromdichte des Zyklusabschnitts vor dem Haltepunkt im oberen Diagramm aufgetragen.

Der Vergleich der U-I-Kennlinien zu Beginn und zum Ende der 176 Stunden Gesamtversuchsdauer mit Betriebsstrategie zeigen hingegen eine deutliche Verbesserung bei allen Stacks, wie Abbildung 66 zeigt.

Die Integration der Flächen unter den Kurven verdeutlicht die besonders positive Wirkung auf den stark vorgeschädigten mit  $\text{NH}_3$  betriebenen Stack. Hier kommt es zu einer Zunahme der Fläche um 19 %. Bei den übrigen Stacks bewirkt die Verwendung der Betriebsstrategie zumindest eine Zunahme der Fläche von 7 - 8 %.

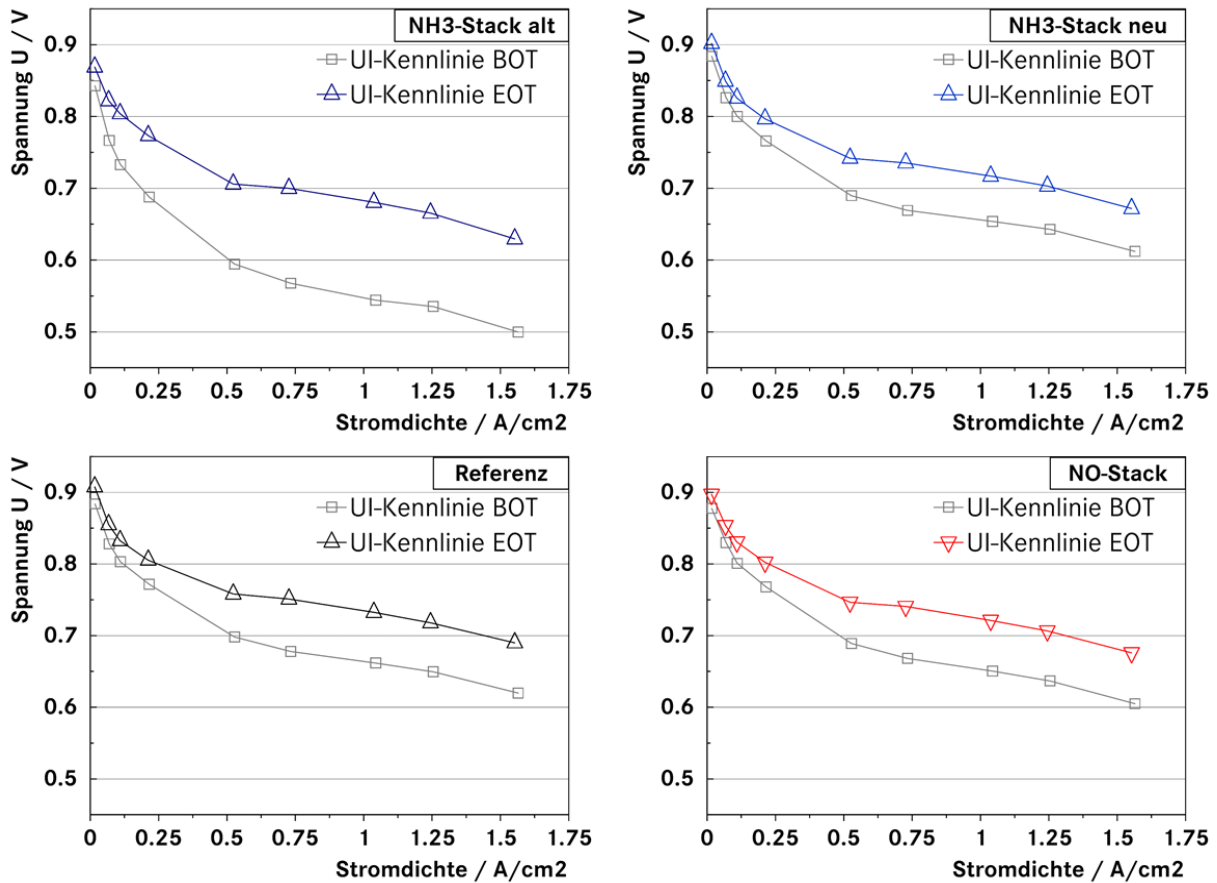


Abbildung 66: U-I-Kennlinien vor und nach 176 Stunden Betrieb im AMS-Zyklus mit Betriebsstrategie und verschiedenen Schadstoffen.

Zusammenfassend kann demnach festgestellt werden, dass der interventive Teil der Betriebsstrategie geeignet ist, die irreversible Leistungsabnahme aufgrund von  $\text{NH}_3$  zu verhindern und sogar einen Teil zu regenerieren. Die Betriebsstrategie ist hierbei allgemein gegen eine schadstoffbedingte Degradation des Ionomers wirksam. Es kann davon ausgegangen werden, dass auch die Wirkung anderer ionischer Verbindungen wie Salze, die das Ionomer schädigen, hierdurch verhindert, bzw. regeneriert werden kann.



## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit behandelt eine umfassende Untersuchung der Wirkung verschiedener gasförmiger Luftschadstoffe auf Brennstoffzellenfahrzeuge und beschreibt wirksame Gegenmaßnahmen.

Aus der Literatur war bekannt, dass verschiedene Luftschadstoffe einen negativen Einfluss auf BZ haben, kurzfristig zu Leistungsabnahmen führen und langfristig die Lebenszeit verringern. Dies steht einer erfolgreichen Markteinführung der BZ-Technologie im Automobilssektor im Wege.

Bei der ausführlichen Auswertung des Stands der Wissenschaft und Technik zum Einfluss der Luftschadstoffe wurde deutlich, dass trotz diverser Untersuchungen zu diesem Thema vor allem grundlegende Kenntnisse gewonnen wurden, die nur bedingt geeignet sind, den Einfluss von Luftschadstoffen unter realen Betriebsbedingungen zu quantifizieren. Die in der Literatur verwendeten BZ und Betriebsbedingungen waren zumeist relativ weit von Fahrzeug-BZ und Betriebsbedingungen entfernt. Ein weiterer, ganz wesentlicher Faktor war die Unkenntnis der relevanten Schadstoffkonzentrationen im Straßenverkehr.

Die vorliegende Arbeit umfasst daher einerseits grundlegende Vorversuche, die zum Ziel hatten, detailliertere Kenntnisse zu Art und Ort der Schädigung durch die verschiedenen Schadstoffe zu gewinnen. Diese Versuche wurden an insgesamt 34 BZ über 3.185 Betriebsstunden an einem Prüfstand der ZBT GmbH durchgeführt. Dabei wurden Einzelzellen verwendet, da diese die Möglichkeit bieten, zusätzliche Techniken, wie Cyclovoltametrie und elektrochemische Impedanzspektroskopie zu verwenden. Darüber hinaus wurden Stromverteilungsmessungen, Kontaktwinkelmessungen, Massentransportwiderstandsmessungen und Rasterelektronenmikroskopie verwendet, um weitere Informationen über die Schädigungsmechanismen zu gewinnen. Im Rahmen des vom BMWi geförderten Projekts „ALASKA“, wurden zusätzlich Luftschadstoffmessungen in einem mobilen Messlabor im Straßenverkehr von der Forschungszentrum Jülich GmbH durchgeführt. Hierbei konnten die Konzentrationen relevanter Schadstoffe ermittelt werden.

Anschließend an die grundlegenden Untersuchungen wurden sukzessive realitätsnahe, fahrzeugrelevante Versuche durchgeführt. Dazu wurde ein Prüfstand aufgebaut, der an den Aufbau bzw. die Steuerung von Fahrzeugen angelehnt und dadurch in der Lage ist, dynamische Lastprofile abzubilden.

Zusätzlich wurde ein weiterer Prüfstand am ZSW verwendet, in dem vier BZ-Stacks parallel betrieben wurden und der besonders für vergleichende Messungen mit niedrigen Konzentrationen geeignet ist, da ein Stack ohne Schadstoff als Referenz betrieben werden kann.

Im Rahmen der Arbeit wurden 18 Stacks in Fahrzeugkonfiguration mit jeweils 10 Zellen für insgesamt etwa 15.500 Stunden an beiden Prüfständen betrieben. Die Versuche an den BZ-Stacks umfassten zunächst einige Wiederholungen der Versuche an den einzelligen BZ, um den Einfluss der BZ-Konfiguration und der Betriebsbedingungen zu untersuchen. Des Weiteren wurden semidynamische Messungen durchgeführt, bei denen jeweils einer der Parameter Druck, Temperatur, Feuchtigkeit und Stromdichte zyklisch variiert wurde. Sie stellen das Bindeglied von den statischen zu den darauffolgenden voll-dynamischen Versuchen dar.

Die voll-dynamischen Versuche wurden anhand eines Lastprofils der Zeitschrift „auto motor und sport“ durchgeführt (AMS-Versuche). Dieses Lastprofil gilt als allgemein anerkannt und bietet den Vorteil, dass es eine real existierende Strecke um Stuttgart abbildet, die verschiedene Straßentypen wie Autobahn, Landstraße und Stadt vereint. Für die voll-dynamischen Versuche wurde der Ablauf dreimal leicht variiert und es wurden zwei verschiedene MEA-Typen verwendet – eine ältere, gut bekannte MEA und eine neuere mit verringerter Platinbeladung und dünnerer Membran. Die

Stacks wurden bis zu 1.560 Stunden betrieben, um auch Langzeitdegradationseffekte erfassen zu können.

Aufbauend auf den Erkenntnissen der grundlegenden Vorversuche und der Versuche unter automotiven Bedingungen wurde eine dreiteilige Betriebsstrategie entwickelt. Diese kann ohne Einschränkungen des normalen Betriebs im Fahrzeug implementiert werden und ist geeignet, einen signifikanten Teil der Schädigung durch Luftschadstoffe zu vermeiden, zu vermindern und zu regenerieren.

In den grundlegenden Vorversuchen wurde die Wirkung der Schadstoffe NO, NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, Propan, Butan, Ethan, Ethen, Ethin, Toluol und Acetaldehyd untersucht. Die folgenden wesentlichen Erkenntnisse konnten gewonnen werden:

- Mit Ausnahme der drei Alkane zeigen alle verwendeten Schadstoffe eine negative Wirkung auf die BZ.
- Eine spontane Leistungsreduktion ist auf eine Adsorption der Schadstoffe am Katalysator und eine Verminderung der ORR zurückzuführen. Die katalysatoraffinen Schadstoffe führen zu einer exponentiellen Abnahme der Leistung mit einem anschließenden Gleichgewichtszustand. Den stärksten spontanen Leistungsabfall bewirkt Toluol, gefolgt von SO<sub>2</sub>, NO, Acetaldehyd und NO<sub>2</sub>. Diese Wirkung ist im Falle der Stickoxide und der KWs ohne weitere Maßnahmen reversibel.
- SO<sub>2</sub> ist der einzige Stoff, der zumindest teilweise direkt eine irreversible Bindung mit dem Platin des Katalysators eingeht, was durch eine verringerte ECSA bestätigt wird. Ein Teil dieses Leistungsabfalls ist auch durch erweiterte Maßnahmen nicht reversibel.
- NH<sub>3</sub> zeigt eine Überlagerung verschiedener Wirkmechanismen: Ein Teil des NH<sub>3</sub> wird am Katalysator zu einer Stickoxidverbindung oxidiert und führt so zu einer kurzfristigen Leistungsreduktion. Langfristig reagiert NH<sub>3</sub> zudem mit den Sulfonsäuregruppen des Ionomers und schädigt die BZ so zunehmend irreversibel.
- NO / NO<sub>2</sub> können nach mehr als 1.000 Betriebsstunden auch eine irreversible Leistungsschädigung der BZ verursachen. Diese ist auf eine Verschiebung der ORR Richtung Stackausgang durch die vornehmliche Katalysatorbelegung durch die Stickoxide am Stackeingang zurückzuführen. Es ist anzunehmen, dass dieses Phänomen bei allen katalysatoraffinen Schadstoffen und damit auch bei den untersuchten Kohlenwasserstoffen nach ausreichender Betriebsdauer auftritt.
- Die Schadstoffe NO, NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> und eingeschränkt Toluol und Acetaldehyd führen darüber hinaus zu einer Degradation der GDL. Diese tritt vor allem nach längerer Betriebszeit aufgrund von Reaktionsprodukten der Stoffe oder sekundären Reaktionsprodukten der Membran auf und äußert sich in einem Verlust der Hydrophobizität, vor allem am Stackeingang.
- Eine ungleiche Verteilung der Einzelzellspannungen über den Stack spielt im Vergleich zu der Ungleichverteilung der Stromdichte über die Fläche der einzelnen MEAs nur eine untergeordnete Rolle.
- In allen Fällen führen kleine Schadstoffkonzentrationen zu einem verhältnismäßig stärkeren Leistungsabfall als hohe Konzentrationen, da bei hohen Konzentrationen ein zunehmender Teil des Stoffes nicht an den Wirkungsort gelangt.
- Eine erhöhte Temperatur führt bei allen Schadstoffen zu einer verringerten negativen Wirkung.
- Eine höhere Spannung führt allgemein mit und ohne Schadstoff zu einer leicht verstärkten Schädigung und auch einer verringerten Regenerationsfähigkeit.

- Eine erhöhte relative Feuchtigkeit führt vor allem bei  $\text{NH}_3$  zu einer Verringerung der Schädigung während der Schadgaszugabe und während der Regeneration.
- Ein höherer Druck führt bei  $\text{NH}_3$  während der Schadgaszugabe zu einer verringerten Schädigung, da er den Partialdruck von  $\text{NH}_3$  erhöht und so eine verstärkte Lösung im vorliegenden Flüssigwasser bewirkt. Ein verringerter Druck führt hingegen nach der Schadgaszugabe zu einem vermehrten Austrag von  $\text{NH}_3$  aus der Zelle.
- An- und Abschaltungen des Prüfstands und Betriebspausen sind durch den erweiterten Potentialbereich bei allen Schadstoffen geeignet, einen Teil der Schädigung zu regenerieren.
- Die Notwendigkeit realistischer Versuche in Hinblick auf den Prüfstandsaufbau und eine an Fahrzeuge angelehnte Prüfstandssteuerung konnte in den vergleichenden Messungen gezeigt werden.

Auf der Grundlage dieser Ergebnisse wurde in den Versuchen unter automotiven Bedingungen die Wirkung der Schadstoffe  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , und Toluol näher untersucht. Folgende wesentlichen Erkenntnisse konnten gewonnen werden:

- Die Typ 2-MEAs mit verringerter Platinbeladung zeigen bei allen Schadstoffen eine etwa halbierte spontane Leistungsabnahme. Andererseits ist aber auch die Regeneration gerade bei den katalysatoraffinen Schadstoffen gehemmt. Dies wird wahrscheinlich durch eine veränderte Struktur des Kohlenstoffträgers hervorgerufen, die zwar eine höhere Leistung auch während der Schadstoffzugabe ermöglicht, aber demgegenüber auch stärkere Bindungen der Stoffe an z.B. Fehlstellen des Katalysators verursacht. Bei  $\text{NH}_3$  kommt es zu einer verstärkten irreversiblen Degradation durch die dünnere Membran und weniger Ionomer im Katalysator.
- Aufgrund von durchschnittlich 254 ppb  $\text{NO}$  und 108 ppb  $\text{NO}_2$  im Straßenverkehr in Deutschland ist unter realistischen Bedingungen mit einem spontanen Leistungsabfall von etwa 5 % zu rechnen ist. Bei einem längeren Aufenthalt z.B. bei Stau in einem Tunnel können  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen über 2 ppm auftreten, wodurch hier Leistungsabnahmen von über 10 % erwartet werden können.
- Durch durchschnittlich 11 ppb  $\text{NH}_3$  im Straßenverkehr in Deutschland ist unter realistischen Bedingungen mit einem spontanen Leistungsabfall von weniger als 3 % der Spannung zu rechnen.
- Aufgrund von durchschnittlich 3 ppb  $\text{SO}_2$  im Straßenverkehr in Deutschland ist unter realistischen Bedingungen eher mit einer fortschreitenden, irreversiblen Leistungsreduktion als einem starken, spontanen Fallen der Spannung zu rechnen.
- Der irreversible Leistungsabfall durch die Schadstoffe kann nicht quantifiziert werden.  $\text{SO}_2$  und  $\text{NH}_3$  führen direkt zu einer fortschreitenden irreversiblen Reduktion der Leistung. Bei  $\text{NH}_3$  zeigt diese zudem einen exponentiellen Anstieg. Aufgrund der zu erwartenden  $\text{NH}_3$  Belastung von durchschnittlich 1 g in zehn Jahren Fahrzeugbetrieb ist anzunehmen, dass die hierdurch hervorgerufene irreversible Leistungsabnahme die Lebensdauerziele der BZ ohne weitere Maßnahmen relevant gefährdet.

Die gewonnen Erkenntnisse wurden genutzt, um eine Betriebsstrategie gegen den Einfluss von  $\text{NH}_3$  zu entwickeln, die aus drei Teilen besteht.

Der präventive Teil soll die Wirkung aller Luftschadstoffe verhindern, indem die BZ im Fahrzeug situationsbedingt abgeschaltet wird. Wird durch das Navigationssystem erkannt, dass ein stark belasteter Streckenabschnitt, wie ein Tunnel, naht, wird die Batterie stärker geladen und in dem belasteten Abschnitt ausschließlich verwendet. Hierdurch wird die BZ gerade im dichten Verkehr deutlich geschont.

Der interventive Teil besteht aus einer periodischen Anpassung der Betriebsbedingungen. Zunächst wird die Feuchtigkeit maximal angehoben, danach werden der Druck und die Temperatur erhöht. Hierdurch wird mehr  $\text{NH}_3$  aus der Gasphase / aus dem Ionomer gelöst und im zweiten Schritt aus der BZ ausgetragen. Die Qualifikation durch Versuche mit dem AMS-Zyklus und der Betriebsstrategie konnte die Wirksamkeit beweisen. Zudem konnte gezeigt werden, dass die Strategie geeignet ist, einen Teil der vorangegangenen Schädigung zu regenerieren.

Der postventive Teil der Betriebsstrategie ist in der Lage über einen in die Steuerung des Fahrzeugs implementierten Zähler die Schadstoffbelastung zu erfassen. Bei der Überschreitung gewisser Grenzwerte kann so ein Werkstattaufenthalt angefordert werden. Beim Werkstattaufenthalt wird eine Regenerationsprozedur angewandt, die aus einer Zyklisierung des Stroms mit reiner Luft in den Grenzen 0,01 bis 1,5 A/cm<sup>2</sup> bei gleichzeitiger Absenkung von Druck und Anhebung der relativen Feuchtigkeit und Temperatur besteht. Zudem werden U-I-Kennlinien zur Diagnose, aber auch zur erweiterten Regeneration eingesetzt.

Die drei Teile der Betriebsstrategie sind geeignet einen signifikanten Teil der Schädigung durch Luftschadstoffe zu verhindern bzw. zurückzunehmen.

Obwohl die vorliegende Arbeit wesentlich zu einem besseren Verständnis der Wirkung von Luftschadstoffen auf Fahrzeug-BZ und geeignete Gegenmaßnahmen unter realistischen Bedingungen beiträgt, bleiben einige Fragen ungeklärt. Die untersuchten Schadstoffe stellen keine abschließende Liste aller für Brennstoffzellenfahrzeuge maßgeblichen Schadstoffe dar. Es ist anzunehmen, dass es weitere Stoffe gibt, die in relevanten Konzentrationen im Straßenverkehr vorkommen und eine negative Wirkung auf BZ haben. Zu nennen sind hier vor allem die diversen Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Alkohole. Diese wurden nicht betrachtet und ihre Konzentrationen im Straßenverkehr sind unbekannt. Hierzu wären weitere Untersuchungen zu begrüßen. Die Arbeit umfasst zudem nur gasförmige Schadstoffe. Es ist bekannt, dass auch diverse flüssige und feste Stoffe eine negative Wirkung auf BZ ausüben. Salze können z.B. als Aerosole in die BZ gelangen und als Ionen das Ionomer schädigen.

Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die Wirkung von Schadstoffmischungen. In der Realität kommen Schadstoffe nie als Reinstoffe sondern immer zusammen im Gemisch mit anderen Stoffen vor. Hierbei können andere Reaktionen erwartet werden. Leider existieren zu dieser Thematik kaum Untersuchungen. Es konnte aber von Jing et al. bei der gleichzeitigen Verwendung von  $\text{NO}_2$  und  $\text{SO}_2$  eine verringerte Wirkung als die der Einzelstoffe gezeigt werden [67]. Girault et al. beobachteten in ihren Messungen mit  $\text{NO}_2$  und  $\text{SO}_2$  genau das Gegenteil, d.h. einen über die Summe der Einzelwirkungen hinaus verstärkten Effekt [150]. Hieran wird deutlich, dass zu der gemischten Wirkung von Schadstoffen noch weitere Untersuchungen durchgeführt werden müssen.

Abschließend ist anzumerken, dass in fast allen bekannten Untersuchungen wie auch in der vorliegenden Arbeit deutlich zu hohe Schadstoffkonzentrationen und Mengen verwendet wurden. Gleichzeitig konnte gezeigt werden, dass es sich hierbei um einen unzulässigen Raffungsfaktor handelt, da kein proportionaler Zusammenhang der Wirkung mit der Menge oder der Konzentration besteht. Hierdurch kann aufgrund der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit weder die zu erwartende irreversible Degradation durch die Luftschadstoffe noch der genaue Vorteil durch die Betriebsstrategie exakt quantifiziert werden. Im Rahmen des vom BMWi geförderten Projekts „ALASKA“ wurde in Zusammenarbeit mit der Mann+Hummel GmbH ein Aktivkohlefilter für BZ-Fahrzeuge entwickelt und ausgelegt. Er befindet sich noch in der Erprobung, ist aber grundsätzlich geeignet, die relevanten Schadstoffe in hinreichendem Maß zurück zu halten. Der Filter kann ohne weitere Anpassungen in die ab 2017 produzierten BZ-Fahrzeuge der Daimler AG eingebaut werden. Der Einsatz dieses Filters wird aus heutiger Sicht gerade aufgrund der verbleibenden Unsicherheiten und vor allem auch für den Einsatz der Fahrzeuge im Ausland empfohlen.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte die Relevanz der negativen Wirkung von Luftschadstoffen auf BZ-Fahrzeuge gezeigt werden. Gleichzeitig wurden geeignete Gegenmaßnahmen entwickelt. Hierdurch kann die Lebensdauer von BZ gesteigert werden, was neben der weiteren Senkung der Kosten eine wichtige Maßnahme für eine erfolgreiche Markteinführung von BZ-Fahrzeugen ist. Letztlich kann davon ausgegangen werden, dass die Elektromobilität in Zukunft durch steigende Anforderungen an den Umweltschutz relativ schnell größere Marktanteile erreichen wird. Die Brennstoffzellentechnologie stellt hierbei gerade in Hinblick auf hohe Reichweiten und Hochlastanwendungen einen wichtigen Baustein dar.

## 7 Verzeichnisse

### 7.1 Literatur

- [1] *Umweltbundesamt: Energieverbrauch nach Energieträgern und Sektoren* | Umweltbundesamt. <http://www.umweltbundesamt.de/daten/energiebereitstellung-verbrauch/energieverbrauch-nach-energetraegern-sektoren>, 05.02.2016.
- [2] *Umweltbundesamt: Energiebedingte Emissionen und ihre Auswirkungen* | Umweltbundesamt. <https://www.umweltbundesamt.de/daten/energiebereitstellung-verbrauch/energiebedingte-emissionen>, 04.07.2016.
- [3] *Umweltbundesamt: Luftschadstoff-Emissionen in Deutschland* | Umweltbundesamt. <https://www.umweltbundesamt.de/daten/luftbelastung/luftschadstoff-emissionen-in-deutschland>, 05.02.2016.
- [4] *Bundesministerium für Umwelt, N. u. R.: Aktionsprogramm Klimaschutz 2020* 3. Dezember 2014.
- [5] *Schelling, U.: Brennstoffzellen*. In: Zahoransky, R. (Hg.): *Energietechnik*. Wiesbaden: Vieweg + Teubner, S. 173–195.
- [6] *Zahoransky, R. (Hg.): Energietechnik: Vieweg + Teubner* 2010.
- [7] *Eichseder, H.: Wasserstoff in der Fahrzeugtechnik: Vieweg+Teubner Verlag* 2012.
- [8] *Zhang, J.: PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers: Springer* 2008.
- [9] *Toyota Deutschland GmbH: Der Toyota Mirai. Die erste Wasserstofflimousine in Groß-Serie*. [https://www.toyota.de/automobile/der-toyota-mirai.json?gclid=CJL32Jrh3coCFYU\\_GwodTbcIgA#](https://www.toyota.de/automobile/der-toyota-mirai.json?gclid=CJL32Jrh3coCFYU_GwodTbcIgA#), 04.02.2016.
- [10] *US Department of energy: DOE Technical Targets for Fuel Cell Systems and Stacks for Transportation Applications*. <http://energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-fuel-cell-systems-and-stacks-transportation-applications>, 24.09.2016.
- [11] *Kurzweil, P.: Brennstoffzellentechnik: Springer Vieweg* 2013.
- [12] *David L. Wood III and Rodney L. Borup: Durability Aspects of Gas-Diffusion and Microporous Layers*. In: Büchi, F., Inaba, M., Schmidt, T. (Hg.): *Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability: Springer New York*, S. 159–195.
- [13] *Shao, Y., Yin, G., Gao, Y.: Understanding and approaches for the durability issues of Pt-based catalysts for PEM fuel cell*. *Journal of Power Sources* 171 (2007), S. 558–566.
- [14] *Zhang, S., Yuan, X.-Z., Hin, J. N. C., Wang, H., Friedrich, K. A., Schulze, M.: A review of platinum-based catalyst layer degradation in proton exchange membrane fuel cells*. *Journal of Power Sources* 194 (2009), S. 588–600.
- [15] *Rama, P., Chen, R., Andrews, J.: A review of performance degradation and failure modes for hydrogen-fuelled polymer electrolyte fuel cells*. [https://dspace.lboro.ac.uk/dspace-jspui/bitstream/2134/3948/3/08\\_IMechA\\_PerfDeg\\_PR%252cRC%2526JDA.pdf](https://dspace.lboro.ac.uk/dspace-jspui/bitstream/2134/3948/3/08_IMechA_PerfDeg_PR%252cRC%2526JDA.pdf), 21.11.2012.
- [16] *DuPont Fuel Cells: Nafion® Membranes*. [http://www2.dupont.com/FuelCells/en\\_US/assets/downloads/dfc201.pdf](http://www2.dupont.com/FuelCells/en_US/assets/downloads/dfc201.pdf), 21.02.2013.
- [17] *University of Cambridge: DoITPoMS - Membran*. [http://www.google.de/imgres?q=nafion&hl=de&sa=X&biw=1680&bih=822&tbm=isch&tbnid=T4L5JI1NfFJGuM:&imgrefurl=http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/fuel-cells/pem\\_membrane.php&docid=jKzDmkCOETcftM&imgurl=http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/fuel-cells/figures/nafion.png&w=280&h=267&ei=iiknUc3fCsOD4AT0vYHYDQ&zoom=1&iact=hc&vpx=901&vpy=116&dur=4129&hovh=213&hovw=224&tx=111&ty=117&sig=101357528437240747427&page=1&tbnh=140&tbnw=147&start=0&ndsp=43&ved=1t:429,i:97](http://www.google.de/imgres?q=nafion&hl=de&sa=X&biw=1680&bih=822&tbm=isch&tbnid=T4L5JI1NfFJGuM:&imgrefurl=http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/fuel-cells/pem_membrane.php&docid=jKzDmkCOETcftM&imgurl=http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/fuel-cells/figures/nafion.png&w=280&h=267&ei=iiknUc3fCsOD4AT0vYHYDQ&zoom=1&iact=hc&vpx=901&vpy=116&dur=4129&hovh=213&hovw=224&tx=111&ty=117&sig=101357528437240747427&page=1&tbnh=140&tbnw=147&start=0&ndsp=43&ved=1t:429,i:97), 22.02.2013.
- [18] *Kreuer, K.-D., Rabenau, A., Weppner, W.: Vehikel-Mechanismus, ein neues Modell zur Deutung der Leitfähigkeit schneller Protonenleiter*. *Angewandte Chemie* 94 (1982), S. 224–225.
- [19] *Srinivasan, S.: Fuel cells: Springer* op. 2006.
- [20] *Durek, C.: Immissionsschutzkonzept für mobile Brennstoffzellensysteme* 14.09.2005.
- [21] *Heinzel, A., Mahlendorf, F., Roes, J. (Hg.): Brennstoffzellen: Müller* 2006.
- [22] *Zhai, Y., Bethune, K., Dorn, S., Bender, G., Rocheleau, R.: Electrochemical Impedance Spectroscopy Analysis on SO<sub>2</sub> Contamination in PEMFCs*. *ECS Transactions* 28 (2010), S. 313–323.
- [23] *Ge, J., St-Pierre, J., Zhai, Y.: PEMFC Cathode Catalyst Contamination Evaluation with a RRDE-Acetylene*. *Electrochimica Acta* 133 (2014), S. 65–72.

- [24] *Umweltbundesamt*: UBA - Luft und Luftreinhaltung - Luftreinhaltestrategien.  
<http://www.umweltbundesamt.de/luft/reinhaltestrategien/index.htm>, 04.12.2012.
- [25] *Umweltbundesamt*: Daten zur Umwelt. <http://www.umweltbundesamt-daten-zur-umwelt.de/umweltdaten/public/theme.do?nodeIdent=2359>, 04.12.2012.
- [26] *Umweltbundesamt*: Entwicklung der Luftqualität in Deutschland 20.11.2009.
- [27] *Umweltbundesamt*: Luftschaadstoff-Emissionen in Deutschland | Umweltbundesamt.  
<http://www.umweltbundesamt.de/daten/luftbelastung/luftschaadstoff-emissionen-in-deutschland>, 05.02.2016.
- [28] *Klemp, D., Mihelcic, D., Mittermaier, B.*: Messung und Bewertung von Verkehrsemissionen: Forschungszentrum Jülich GmbH Zentralbibliothek Verlag 2012.
- [29] *VDA*: Der WLTP für realitätsnahe Testprozeduren - VDA.  
<https://www.vda.de/de/themen/umwelt-und-klima/abgasemissionen/wltp-weltweit-harmonisierter-zyklus-fuer-leichte-fahrzeuge.html>, 21.02.2016.
- [30] *Landesanstalt für Umwelt, M. u. N. B. W.*: Kenngrößen der Luftqualität 26.10.2012.
- [31] *Referat Kommunikation und Öffentlichkeitsarbeit*: Luftqualität in Sachsen 27.08.2012.
- [32] *Zentrale Unterstützungsstelle Luftreinhaltung, L. u. G.-Z. L. N.*: Luftqualitätsüberwachung in Niedersachsen 11.06.2012.
- [33] *Landesamt für Natur, U. u. V. N.-W.-L.*: Bericht über die Luftqualität im Jahre 2011.  
<http://www.lanuv.nrw.de/veroeffentlichungen/fachberichte/fabe42/Fabe42.pdf>, 11.12.2012.
- [34] *Freie und Hansestadt Hamburg - Behörde für Gesundheit und Verbraucherschutz - Institut für Hygiene und Umwelt*: Hamburger Luftmessnetz 08.06.2012.
- [35] *Landesamt für Umweltschutz Sachsen-Anhalt*: Untersuchungen zum Einfluss der neu gebauten Bundesautobahn A14 im Bereich Halle (Saale) auf die Immissionen im Umfeld 21.04.2006.
- [36] *Senator für Umwelt, B. u. V.*: BLUES - Das Bremer Luftüberwachungssystem 19.10.2012.
- [37] *Senatsverwaltung für Stadtentwicklung und Umwelt Berlin*: Luftgütemessdaten 2011 06.06.2012.
- [38] *Institut für Hygiene und Umwelt Hamburg*: Luftmessungen Hamburg Flughafen Nord 2011.  
[http://www.airport.de/resources/downloads/Luftmessung\\_Flughafen-Nord.pdf](http://www.airport.de/resources/downloads/Luftmessung_Flughafen-Nord.pdf), 12.12.2012.
- [39] *Matzen, D.*: Ergebnisse des Stichproben - Messprogramms Schnelsen 29.08.2008.
- [40] *Landesamt für Umwelt, G. u. V.-L. B.*: Luftqualität in Brandenburg 26.09.2012.
- [41] *Landesamt für Landwirtschaft, U. u. l. R. S.-H.*: Luftqualität in Schleswig-Holstein 01.06.2012.
- [42] *Ingenieurbüro Lohmeyer GmbH & Co KG*: Grobscreening der Luftschaadstoffbelastung an stark belasteten Hauptverkehrsstraßen der Stadt Bremerhaven 30.11.2005.
- [43] *Landesamt für Landwirtschaft, U. u. l. R. S.-H.*: Orientierende Luftschaadstoffmessungen im Bereich von Kaianlagen in Kiel 07.01.2009.
- [44] *Ingenieurbüro Lohmeyer GmbH & Co KG*: Auswertung der Luftschaadstoffmessungen Cherbourger Starbe Bremerhaven und Vergleich mit Modellberechnungen 01.09.2008.
- [45] *Eidgenössische Materialprüfung- und Forschungsanstalt*: Ammoniakmessungen im Gubristunnel 24.02.2003.
- [46] *Des Amt für Abfall, W. E. u. L. K. Z.*: Verkehrs- und Schaadstoffmessungen 2008 im Gubristunnel 25.05.2010.
- [47] *Umweltbundesamt*: Luftqualität 2011 28.06.2012.
- [48] *Landesamt für Umwelt, W. u. G. R.-P.*: Luftmessnetz ZIMEN - Jahresauswertung 2011.  
[http://www.luft-rlp.de/aktuell/monatsberichte/2011/13/jahresbericht\\_mess\\_stadt\\_wald\\_11.pdf](http://www.luft-rlp.de/aktuell/monatsberichte/2011/13/jahresbericht_mess_stadt_wald_11.pdf), 20.12.2012.
- [49] *Bayerisches Landesamt für Umwelt*: Lufthygienischer Jahreskurzbericht 2011 16.05.2012.
- [50] *Bayerisches Landesamt für Umwelt*: Messbericht über Luftschaadstoffmessungen an der BAB A 8 bei Zusmarshausen und Vergleich mit der Berechnung nach MLuS 02, geänderte Fassung 2005.  
[http://www.bast.de/nn\\_42254/DE/Publikationen/Veranstaltungen/V3-Luftqualitaet-2011/luftqualit\\_C3\\_A4t-poster-nitzinger,templateId=raw,property=publicationFile.pdf/luftqualit%C3%A4t-poster-nitzinger.pdf](http://www.bast.de/nn_42254/DE/Publikationen/Veranstaltungen/V3-Luftqualitaet-2011/luftqualit_C3_A4t-poster-nitzinger,templateId=raw,property=publicationFile.pdf/luftqualit%C3%A4t-poster-nitzinger.pdf), 11.12.2012.
- [51] *Umweltbundesamt*: Jahresmittel Kohlendioxid.  
[http://www.umweltbundesamt.de/luft/luftmessnetze/jahresmittel/JM\\_CO2.pdf](http://www.umweltbundesamt.de/luft/luftmessnetze/jahresmittel/JM_CO2.pdf), 10.01.2013.
- [52] *Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen*: Mobile Immissionsmessung Nr. 341 Dorsten-Wulfen August 2000 bis Oktober 2000 2001.
- [53] *Umweltbundesamt*: Jahresbericht 2002 aus dem Messnetz des Umweltbundesamtes 18.12.2003.

- [54] *Umweltbundesamt*: Luft und Luftreinhaltung - Luftmessnetze - Messnetz des UBA - Berichte. <http://www.umweltbundesamt.de/luft/luftmessnetze/berichte.htm#jb>, 23.10.2012.
- [55] *Joos, F.*: Technische Verbrennung: Springer 2006.
- [56] Neununddreißigste Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes Verordnung über Luftqualitätsstandards und Emissionshöchstmengen 02.08.2010.
- [57] *Landesanstalt für Umwelt, M. u. N. B. W.*: Stickstoffoxide. <http://www.lubw.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/18622/>, 02.10.2016.
- [58] *Deutsche Umwelthilfe - DUH*: Dieselabgase: Deutsche Umwelthilfe startet bisher größte Klagewelle für „Saubere Luft in Deutschland“. [http://www.duh.de/pressemitteilung.html?&tx\\_ttnews%5Btt\\_news%5D=3675](http://www.duh.de/pressemitteilung.html?&tx_ttnews%5Btt_news%5D=3675), 17.03.2016.
- [59] *ZBT, IUTA*: Evaluierung der kathodenseitigen Schädigungsmechanismen durch partikuläre und gasförmige Luftschadstoffe mit Hilfe von elektrochemischen Messmethoden zur Standzeiterhöhung von PEM-Brennstoffzellen 14.08.2012.
- [60] *ZBT, IUTA*: Entwicklung eines Filtersystems für partikuläre und gasförmige Luftschadstoffe zur Erhöhung der Standzeit von 29.05.2009.
- [61] *Imamura, D.*: Influence of impurities in the air on Fuel Cell Performance. [http://www.fctedi.eu/symposia/fqaspects/organizercontact/090911\\_2\\_1\\_JRC\\_workshop\\_JARI\\_Iamura\\_air\\_PEMFC.pdf](http://www.fctedi.eu/symposia/fqaspects/organizercontact/090911_2_1_JRC_workshop_JARI_Iamura_air_PEMFC.pdf), 04.10.2012.
- [62] *Imamura, D., Yamaguchi, E.*: Effect of Air Contaminants on the Electrolyte Degradation in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. *ECS Transactions* 25 (2009), S. 813–819.
- [63] *Mohtadi, R., Lee, W.-k., van Zee, J.*: Assessing durability of cathodes exposed to common air impurities. *Journal of Power Sources* 138 (2004), S. 216–225.
- [64] *Nagahara, Y., Sugawara, S., Shinohara, K.*: The impact of air contaminants on PEMFC performance and durability. *Journal of Power Sources* 182 (2008), S. 422–428.
- [65] *Moore, J. M., Adcock, P. L., Lakeman, J. B., Mepsted, G. O.*: The effects of battlefield contaminants on PEMFC performance. *Journal of Power Sources* 85 (2000), S. 254–260.
- [66] *Uribe, F., Smith, W., Wilson, M., Valerio, J., Rockward, T.*: Electrodes for Polymer Electrolyte Membrane Operation on Hydrogen/Air and Reformate/Air 02.10.2003.
- [67] *Jing, F., Hou, M., Shi, W., Fu, J., Yu, H., Ming, P., Yi, B.*: The effect of ambient contamination on PEMFC performance. *Journal of Power Sources* 166 (2007), S. 172–176.
- [68] *St-Pierre, J., Jia, N., Rahmani, R.*: PEMFC Contamination Model: Competitive Adsorption Demonstrated with NO<sub>2</sub>. *Journal of The Electrochemical Society* 155 (2008), S. B315-B320.
- [69] *Garzon, F.*: Effects of Fuel and Air Impurities on PEM Fuel Cell Performance. [http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review09/fc\\_22\\_garzon.pdf](http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review09/fc_22_garzon.pdf), 04.10.2012.
- [70] *Chen, M., Du, C., Zhang, J., Wang, P., Zhu, T.*: Effect, mechanism and recovery of nitrogen oxides poisoning on oxygen reduction reaction at Pt/C catalysts. *Journal of Power Sources* 196 (2011), S. 620–626.
- [71] *St-Pierre, J.*: PEMFC contamination model: Foreign cation exchange with ionomer protons. *Journal of Power Sources* 196 (2011), S. 6274–6283.
- [72] *Rosca, V., Beltramo, G. L., Koper, M. T. M.*: Reduction of NO adlayers on Pt(110) and Pt(111) in acidic media: evidence for adsorption site-specific reduction. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* 21 (2005), S. 1448–1456.
- [73] *Cuesta, A., Escudero, M.*: Electrochemical and FTIRS characterisation of NO adlayers on cyanide-modified Pt(111) electrodes: the mechanism of nitric oxide electroreduction on Pt. *Physical Chemistry Chemical Physics* 10 (2008), S. 3628.
- [74] *Löffler-Mang, M.* (Hg.): *Optische Sensorik*: Vieweg+Teubner Verlag 2012.
- [75] *Zhu, J., Kinne, M., Fuhrmann, T., Tränkenschuh, B., Denecke, R., Steinrück, H.-P.*: The adsorption of NO on an oxygen pre-covered Pt(111) surface: in situ high-resolution XPS combined with molecular beam studies. *Surface Science* 547 (2003), S. 410–420.
- [76] *Yang, D., Ma, J., Xu, L., Wu, M., Wang, H.*: The effect of nitrogen oxides in air on the performance of proton exchange membrane fuel cell. *Electrochimica Acta* 51 (2006), S. 4039–4044.
- [77] *Lemaire, O., Barthe, B., Rouillon, L., Franco, A. A.*: Mechanistic Investigations of NO: *ECS Transactions: ECS*, S. 1595–1604.
- [78] *LUBW Landesanstalt für Umwelt, M. u. N. B.-W.*: Ammoniak in der Umwelt Dezember 2008.
- [79] *Suarez-Bertoa, R., Zardini, A., Astorga, C.*: Ammonia exhaust emissions from spark ignition vehicles over the New European Driving Cycle. *Atmospheric Environment* 97 (2014), S. 43–53.



- [80] Heeb, N. V., Zimmerli, Y., Czerwinski, J., Schmid, P., Zennegg, M., Haag, R., Seiler, C., Wichser, A., Ulrich, A., Honegger, P., Zeyer, K., Emmenegger, L., Mosimann, T., Kasper, M., Mayer, A.: Reactive nitrogen compounds (RNCs) in exhaust of advanced PM-NOx abatement technologies for future diesel applications. *Atmospheric Environment* 45 (2011), S. 3203-3209.
- [81] Mepsted, G.: Investigation of the effects of air contaminants on SPFC performance. <http://webarchive.nationalarchives.gov.uk/+/http://www.berr.gov.uk/files/file15289.pdf>, 12.11.2012.
- [82] Yuan, X.-Z., Li, H., Yu, Y., Jiang, M., Qian, W., Zhang, S., Wang, H., Wessel, S., Cheng, T. T.: Diagnosis of contamination introduced by ammonia at the cathode in a polymer electrolyte membrane fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012), S. 12464-12473.
- [83] Halseid, R., Vie, P. J., Tunold, R.: Effect of ammonia on the performance of polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources* 154 (2006), S. 343-350.
- [84] Lopes, T., Sansinena, J.-M., Mukundan, R., Hussey, D. S., Jacobson, D. L., Garzon, F. H.: Diagnosing the Effects of Ammonia Exposure on PEFC Cathodes. *Journal of The Electrochemical Society* 161 (2014), S. F703.
- [85] Uribe, F. A., Gottesfeld, S., Zawodzinski, T. A.: Effect of Ammonia as Potential Fuel Impurity on Proton Exchange Membrane Fuel Cell Performance. *Journal of The Electrochemical Society* 149 (2002), S. A293.
- [86] Garzon, F.: Effects of Fuel and Air Impurities on PEM Fuel Cell Performance. [http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/progress09/v\\_c\\_1\\_garzon.pdf](http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/progress09/v_c_1_garzon.pdf), 04.10.2012.
- [87] Hongsirakarn, K., Goodwin, J. G., Greenway, S., Creager, S.: Influence of ammonia on the conductivity of Nafion membranes. *Journal of Power Sources* 195 (2010), S. 30-38.
- [88] Lopes, T., Kim, D. S., Kim, Y. S., Garzon, F. H.: Ionic Transport and Water Vapor Uptake of Ammonium Exchanged Perfluorosulfonic Acid Membranes. *Journal of The Electrochemical Society* 159 (2012), S. B265.
- [89] Halseid, R., Vie, P. J. S., Tunold, R.: Influence of Ammonium on Conductivity and Water Content of Nafion 117 Membranes. *Journal of The Electrochemical Society* 151 (2004), S. A381.
- [90] Coms, F. D., Fuller, T. J., Schaffer, C. P.: A Mechanistic Study of Perfluorosulfonic Acid Membrane Water Permeance Degradation in Air. *ECS Transactions* 69 (2015), S. 189-204.
- [91] Hongsirakarn, K., Napapruekchart, T., Mo, X., Goodwin, J. G.: Effect of ammonium ion distribution on Nafion® conductivity. *Journal of Power Sources* 196 (2011), S. 644-651.
- [92] Halseid, R., Heinen, M., Jusys, Z., Jürgen Behm, R.: The effect of ammonium ions on oxygen reduction and hydrogen peroxide formation on polycrystalline Pt electrodes. *Journal of Power Sources* 176 (2008), S. 435-443.
- [93] Endo, K., Katayama, Y., Miura, T.: A rotating disk electrode study on the ammonia oxidation. *Electrochimica Acta* 50 (2005), S. 2181-2185.
- [94] He, Y., Cussler, E.: Ammonia permeabilities of perfluorosulfonic membranes in various ionic forms. *Journal of Membrane Science* 68 (1992), S. 43-52.
- [95] Tricoli, V., Cussler, E.: Ammonia selective hollow fibers. *Journal of Membrane Science* 104 (1995), S. 19-26.
- [96] Jung, R. M., Cho, H.-S., Park, S., van Zee, J.: An experimental approach to investigate the transport of ammonia as a fuel contaminant in proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources* 275 (2015), S. 14-21.
- [97] Förstner, U.: *Umweltschutztechnik*: Springer 2012.
- [98] Zhai, Y., Bethune, K., Bender, G., Rocheleau, R.: Analysis of the SO<sub>2</sub> Contamination Effect on the Oxygen Reduction Reaction in PEMFCs by Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Journal of The Electrochemical Society* 159 (2012), S. B524-B530.
- [99] Gould, B. D., Baturina, O. A., Swider-Lyons, K. E.: Deactivation of Pt/VC proton exchange membrane fuel cell cathodes by SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S and COS. *Journal of Power Sources* 188 (2009), S. 89-95.
- [100] Kaneko, K., Tsushima, S., Hirai, S.: Effect of SO<sub>2</sub> Concentration and Relative Humidity on Contamination of Cathode and Anode in PEMFC. *ECS Transactions* 25 (2009), S. 1279-1287.
- [101] Baturina, O. A., Swider-Lyons, K. E.: Effect of SO<sub>2</sub> on the Performance of the Cathode of a PEM Fuel Cell at 0.5-0.7 V. *Journal of The Electrochemical Society* 156 (2009), S. B1423-B1430.
- [102] Uribe, F.: Electrodes for Hydrogen-Air PEM Fuel Cells. [http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/progress04/ivb2\\_uribe.pdf](http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/progress04/ivb2_uribe.pdf), 04.10.2012.

- [103] Gould, B. D., Bender, G., Bethune, K., Dorn, S., Baturina, O. A., Rocheleau, R., Swider-Lyons, K. E.: Operational Performance Recovery of SO<sub>2</sub>-Contaminated Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society* 157 (2010), S. B1569-B1577.
- [104] St-Pierre, J., Zhai, Y., Angelo, M.: Quantitative ranking criteria for PEMFC contaminants. *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012), S. 6784–6789.
- [105] Tsushima, S., Kaneko, K., Hirai, S.: Two-stage Degradation of PEMFC Performance Due to Sulfur Dioxide Contamination. *ECS Transactions* 33 (2010), S. 1645–1652.
- [106] St-Pierre, J.: Proton exchange membrane fuel cell contamination model: Competitive adsorption followed by a surface segregated electrochemical reaction leading to an irreversibly adsorbed product. *Journal of Power Sources* 195 (2010), S. 6379–6388.
- [107] Punyawudho, K., Monnier, J., van Zee, J. W.: SO<sub>2</sub> adsorption on carbon-supported Pt electrocatalysts. *ECS Transactions* 25 (2009), S. 1289–1298.
- [108] Garzon, F.: Effects of Fuel and Air Impurities on PEM Fuel Cell Performance. [http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/new\\_fc\\_garzon\\_lanl.pdf](http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/new_fc_garzon_lanl.pdf), 04.10.2012.
- [109] *National Health and Medical Research Council Australia*: Air Quality in and Around Traffic Tunnels 03.11.2008.
- [110] Oliveira, K. M. P. G. de, Martins, E. M., Arbilla, G., Gatti, L. V.: Exposure to volatile organic compounds in an ethanol and gasoline service station. *Bulletin of environmental contamination and toxicology* 79 (2007), S. 237–241.
- [111] Borille, B. T., Fiorentin, T. R., Coppe, B. C., Comiran, E., Bemvenuti Jacques, A. L., Vieira Sousa, T. R., Pasa, G. G., Pechansky, F., Maris de Jesus Castro, S., Limberger, R. P.: Detection of ethanol in Brazilian gasoline station attendants. *Anal. Methods* 7 (2015), S. 2936–2942.
- [112] El-Deab, M. S., Kitamura, F., Ohsaka, T.: Poisoning Effect of Selected Hydrocarbon Impurities on the Catalytic Performance of Pt/C Catalysts towards the Oxygen Reduction Reaction. *Journal of The Electrochemical Society* 160 (2013), S. F651.
- [113] St-Pierre, J., Zhai, Y., Ge, J.: Relationships between PEMFC Cathode Kinetic Losses and Contaminants' Dipole Moment and Adsorption Energy on Pt. *Journal of The Electrochemical Society* 163 (2016), S. F247.
- [114] St-Pierre, J., Zhai, Y., Angelo, M. S.: Effect of Selected Airborne Contaminants on PEMFC Performance. *Journal of The Electrochemical Society* 161, 162 (2014, 2015), S. F280, X7.
- [115] Li, H., Zhang, J., Shi, Z., Song, D., Fatih, K., Wu, S., Wang, H., Zhang, J., Jia, N., Wessel, S., Abouatallah, R., Joos, N.: PEM Fuel Cell Contamination: Effects of Operating Conditions on Toluene-Induced Cathode Degradation. *Journal of The Electrochemical Society* 156 (2009), S. B252-B257.
- [116] Li, H., Zhang, J., Fatih, K., Wang, Z., Tang, Y., Shi, Z., Wu, S., Song, D., Zhang, J., Jia, N., Wessel, S., Abouatallah, R., Joos, N.: Polymer electrolyte membrane fuel cell contamination: Testing and diagnosis of toluene-induced cathode degradation. *Journal of Power Sources* 185 (2008), S. 272–279.
- [117] Zhu, J., Hartung, T., Tegtmeier, D., Baltruschat, H., Heitbaum, J.: The electrochemical reactivity of toluene at porous Pt electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 244 (1988), S. 273–286.
- [118] Rodríguez, J. L., Pastor, E.: A comparative study on the adsorption of benzyl alcohol, toluene and benzene on platinum. *Electrochimica Acta* 45 (2000), S. 4279–4289.
- [119] Solís, V., Castro Luna, A., Triaca, W., Arvia, A.: The Electrosorption and the Potentiodynamic Electrooxidation of Ethane on Platinum at Different Temperatures. *Journal of The Electrochemical Society* 128 (1981), S. 2115.
- [120] St-Pierre, J.: The Effect of Airborne Contaminants on Fuel Cell Performance and Durability 16.05.2012.
- [121] St-Pierre, J., Virji, M. B. V.: Cell performance distribution in a low-temperature proton exchange membrane fuel cell stack during propene contamination. *Journal of Applied Electrochemistry* 46 (2016), S. 169–181.
- [122] Reshetenko, T. V., St-Pierre, J.: Study of acetylene poisoning of Pt cathode on proton exchange membrane fuel cell spatial performance using a segmented cell system. *Journal of Power Sources* 287 (2015), S. 401–415.
- [123] Zhai, Y., St-Pierre, J.: Proton exchange membrane fuel cell cathode contamination – Acetylene. *Journal of Power Sources* 279 (2015), S. 165–171.

- [124] Keller, V.: Gasdiffusionselektroden für PEM - Brennstoffzellen durch In Situ - Elektrodeposition 10.02.2009.
- [125] Gasteiger, H. A., Kocha, S. S., Sompalli, B., Wagner, F. T.: Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs. *Applied Catalysis B: Environmental* 56 (2005), S. 9–35.
- [126] Mazurek, M.: Impedanzspektroskopie an Anodenkatalysatoren für Membranbrennstoffzellen 30.01.2006.
- [127] Mulisch, M., Welsch, U. (Hg.): *Romeis - Mikroskopische Technik*: Springer Berlin 2015.
- [128] Jomori, S., Nonoyama, N., Yoshida, T.: Analysis and modeling of PEMFC degradation: Effect on oxygen transport. *Journal of Power Sources* 215 (2012), S. 18–27.
- [129] Nonoyama, N., Okazaki, S., Weber, A. Z., Ikogi, Y., Yoshida, T.: Analysis of Oxygen-Transport Diffusion Resistance in Proton-Exchange-Membrane Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society* 158 (2011), S. B416.
- [130] Baker, D. R., Caulk, D. A., Neyerlin, K. C., Murphy, M. W.: Measurement of Oxygen Transport Resistance in PEM Fuel Cells by Limiting Current Methods. *Journal of The Electrochemical Society* 156 (2009), S. B991.
- [131] Baker, D. R., Wieser, C., Neyerlin, K. C., Murphy, M. W.: The Use of Limiting Current to Determine Transport Resistance in PEM Fuel Cells: *ECS Transactions: ECS*, S. 989–999.
- [132] Caulk, D. A., Baker, D. R.: Heat and Water Transport in Hydrophobic Diffusion Media of PEM Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society* 157 (2010), S. B1237.
- [133] Misz, U., Talke, A., Heinzl, A., Konrad, G.: Sensitivity Analyses on the Impact of Air Contaminants on Automotive Fuel Cells. *Fuel Cells* 16 (2016), S. 444–462.
- [134] Jiang, Z., Huang, W., Tan, D., Zhai, R., Bao, X.: Surface chemistry of NO and NO<sub>2</sub> on the Pt(110)-(1×2) surface: A comparative study. *Surface Science* 600 (2006), S. 4860–4869.
- [135] Huang, W., Jiang, Z., Jiao, J., Tan, D., Zhai, R., Bao, X.: Decomposition of NO<sub>2</sub> on Pt(110): formation of a new oxygen adsorption state. *Surface Science* 506 (2002), S. L287.
- [136] Talke, A., Misz, U., Konrad, G., Heinzl, A.: Impact of Air Contaminants on Subscale Single Fuel Cells and an Automotive Short Stack. *J. of Electrical Engineering* 3 (2015).
- [137] Rodríguez, J. L., Pastor, E., Xia, X. H., Iwasita, T.: Reaction Intermediates of Acetaldehyde Oxidation on Pt(111) and Pt(100). An in Situ FTIR Study. *Langmuir* 16 (2000), S. 5479–5486.
- [138] Farias, M., Camara, G., Tanaka, A., Iwasita, T.: Acetaldehyde electrooxidation: The influence of concentration on the yields of parallel pathways. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 600 (2007), S. 236–242.
- [139] Kätzel, J., Markötter, H., Arlt, T., Klages, M., Haußmann, J., Messerschmidt, M., Kardjilov, N., Scholta, J., Banhart, J., Manke, I.: Effect of ageing of gas diffusion layers on the water distribution in flow field channels of polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources* 301 (2016), S. 386–391.
- [140] El-kharouf, A., Mason, T. J., Brett, D. J., Pollet, B. G.: Ex-situ characterisation of gas diffusion layers for proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources* 218 (2012), S. 393–404.
- [141] Eттingshausen, F., Kleemann, J., Michel, M., Quintus, M., Fuess, H., Roth, C.: Spatially resolved degradation effects in membrane-electrode-assemblies of vehicle aged polymer electrolyte membrane fuel cell stacks. *Journal of Power Sources* 194 (2009), S. 899–907.
- [142] Reshetenko, T. V., Bender, G., Bethune, K., Rocheleau, R.: Systematic studies of the gas humidification effects on spatial PEMFC performance distributions. *Electrochimica Acta* 69 (2012), S. 220–229.
- [143] VDA: AdBlue.  
[https://www.google.de/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=2&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKewjHupSgqOnQAhWFVSwKHBCpUQFgggMAE&url=https%3A%2F%2Fwww.vda.de%2Fdam%2Fvda%2FMedien%2FDE%2FThemen%2FInnovation-und-Technik%2FAdBlue%2FAdBlue-Markenliste-und-Lizenznehmerliste%2FVDA\\_01648\\_AdBlue\\_Brosch-re\\_DE\\_Web%2FVDA\\_01648\\_AdBlue\\_Brosch%25C3%25BCre\\_DE\\_Web.pdf&usg=AFQjCNEMf\\_G2QKSWIlt2vQ8gssnYg6B5BQ&bvm=bv.141320020,d.bGg](https://www.google.de/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=2&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKewjHupSgqOnQAhWFVSwKHBCpUQFgggMAE&url=https%3A%2F%2Fwww.vda.de%2Fdam%2Fvda%2FMedien%2FDE%2FThemen%2FInnovation-und-Technik%2FAdBlue%2FAdBlue-Markenliste-und-Lizenznehmerliste%2FVDA_01648_AdBlue_Brosch-re_DE_Web%2FVDA_01648_AdBlue_Brosch%25C3%25BCre_DE_Web.pdf&usg=AFQjCNEMf_G2QKSWIlt2vQ8gssnYg6B5BQ&bvm=bv.141320020,d.bGg)
- [144] *Bundesministerium für Verkehr und digitale Infrastruktur*: Verkehrsinvestitionsbericht für das Berichtsjahr 2013 Juli 2015.
- [145] Henning Maruhn: Autobahntunnel in Deutschland. <http://www.autobahn-online.de/tunnel.html>, 23.08.2016.

- [146] *INSTITUT FÜR VERKEHRSWESEN - Karlsruher Institut für Technologie (KIT)*: Deutsches Mobilitätspanel (MOP) – Wissenschaftliche Begleitung und Auswertungen 28.01.2015.
- [147] *St-Pierre, J., Wetton, B., Zhai, Y., Ge, J.*: Liquid Water Scavenging of PEMFC Contaminants. *Journal of The Electrochemical Society* 161 (2014), S. E3357.
- [148] *Leyrer, G.*: Wie wir testen. *auto motor und sport* (2010), S. 46–47.
- [149] *VDA - Verband der Automobilindustrie e.V.*: Fakten und Argumente zum Kraftstoffverbrauch 2014.
- [150] *Valeo, C. L. L. (Hg.)*: High Performance Air Filter for Automotive Fuel Cell 2016.
- [151] *Yu, X., Ye, S.*: Recent advances in activity and durability enhancement of Pt/C catalytic cathode in PEMFC. *Journal of Power Sources* 172 (2007), S. 133–144.
- [152] *Yu, X., Ye, S.*: Recent advances in activity and durability enhancement of Pt/C catalytic cathode in PEMFC. *Journal of Power Sources* 172 (2007), S. 145–154.
- [153] *Kim, M., Park, J.-N., Kim, H., Song, S., Lee, W.-H.*: The preparation of Pt/C catalysts using various carbon materials for the cathode of PEMFC. *Journal of Power Sources* 163 (2006), S. 93–97.
- [154] *Erbach, S., Talke, A., Kneer, A.*: Betriebsstrategie für den Hybridantrieb (Batterie und Brennstoffzelle) von Brennstoffzellenfahrzeugen zur Verlängerung der Lebensdauer der Brennstoffzelle mit positionsgestützter (GPS) Vorhersage (16.08.2016).
- [155] *Talke, A., Konrad, G., Bitzer, B.*: Betriebsstrategie gegen einen Leistungsverlust durch Luftschadstoffe mit automatischer Aufforderung für Brennstoffzellenfahrzeuge (10.10.2017).
- [156] *Talke, A., Erbach, S., Kneer, A.*: Regenerationsprozedur (Werkstatt) gegen die Verunreinigung durch Luftschadstoffe mit automatischer Aufforderung für Brennstoffzellenfahrzeuge (19.08.2016).

## 7.2 Abkürzungen

AMS	Lastprofil der Zeitschrift auto motor und sport, reale Strecke im Raum Stuttgart
BImSchG	Bundes-Immissionsschutzgesetz
BMWi	Bundesministerium für Wirtschaft
BOL	Beginn of Life
BOT	Beginn of Test
CCL	cathode catalyst layer / Kathodenkatalysator Schicht
CVM	Cell-Voltage-Monitoring-Einheit zur Messung der Zellspannung
ECSA	electrochemical surface area / elektrochemisch active Oberfläche
EDX	energy dispersive X-ray spectroscopy / Energiedispersive Röntgenspektroskopie - Methode zur Materialanalytik
EOL	End of Life
EOT	End of Test
ETC	Electric turbocharger, elektrischer Turboverdichter
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
GDL	Gasdiffusionsschicht
HOR	Wasserstoff-Oxidations-Reaktion
Impedanz $\underline{Z}$	Imaginärer Anteil des komplexen Wechselstromwiderstands
LSV	Linear sweep voltametrie
MEA	Membranelektrodeneinheit (membrane electrode assembly)
MPL	Micro-porous Layer
NMVOG	Flüchtige organische Verbindungen ohne Methan (non methane volatile organic compounds)
ORR	Sauerstoff-Reduktions-Reaktion
PEMFC	Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell / Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellen
PTFE	Polytetrafluoroethylen - hier zur Hydrophobisierung der GDL
RAP	Rapid Assessment Points = verkürzte U-I-Kennlinie
RBS	Rutherford Backscattering Spectrometry / Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie - Methode zur Untersuchung von oberflächennahen

	Schichten mittels Ionenstrahlen
REM	Rasterelektronenmikroskopie
$R_{CT}$	Ladungsdurchtrittswiderstand
$R_M$	Membranwiderstand
$R_{Mt}$	Massentransportwiderstand
SE	Sekundärelektronen
SEM	Sekundärelektronenmikroskopie = Standardbetriebsart des Rasterelektronenmikroskops
SHE	Standardwasserstoffelektrode
TA-Luft	Erste allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz, Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft
TPD	Temperatur-programmierte Desorption - Methode zur Untersuchung der Bindungsenergie von Adsorbaten auf Oberflächen
XRD	Röntgendiffraktometrie - Methode zur Untersuchung von Kristallstrukturen

## A Anhang

### A.a Ergänzungen

#### A.a.1 Auswertung der Luftschadstoffmessdaten

Die Messwerte wurden auf Grundlage verschiedener Veröffentlichungen und Annahmen ausgewertet, die im Folgenden detailliert dargestellt werden.

Die ermittelten Konzentrationen während der Messfahrten wurden nach Straßentypen differenziert ausgewertet. Die Basisdaten der vorliegenden Messfahrten umfassen jeweils etwa 33 Messstunden und sind in folgende Kategorien mit Aufenthaltsanteilen des Messfahrzeugs unterteilt:

- *Autobahn* 41 %
- *Autobahntunnel* < 1 %
- *Bundesstraßen* 11 %
- *Schnellstraßen* 22 %
- *Auffahrt zur Schnellstraße* < 1 %
- *Innerorts* < 1 %
- *Landstraßen* 19 %
- *Kreisstraßen* 2 %
- *sonstige Straßen* 2 %
- *Tunnel* 4 %

Es wurden die drei verschiedenen Regime Autobahn, Land und Stadt identifiziert, die sich sowohl durch die Schadstoffbelastung, als auch durch die Fahrgeschwindigkeit deutlich unterscheiden. Diese setzen sich in Bezug auf die Schadstoffbelastung aus unterschiedlichen Abschnitten zusammen, die wie folgt definiert wurden:

#### Regime Autobahn

Straßentypen *Autobahn* + *Autobahntunnel*. Berechnung der Gesamtlänge der deutschen Bundesautobahnen: Bundesfernstraßennetz 230.377 km \* 5,6 % Bundesautobahnen [144]. Anteil der Tunnel: Summierung der längsten Autobahntunnel [145] ergibt 0,5 % der Autobahngesamtlänge.

#### Regime Land

Landstraßen + Bundesstraßen, wobei sich Bundesstraßen aus 99 Anteilen *Bundesstraße* und einem Anteil *Auffahrt* zusammensetzen. Landstraßen wurden zu je 50 % aus den Messwerten von *Landstraßen* und *Schnellstraßen* zusammengesetzt. Das Bundesfernstraßennetz besteht laut Bundesministerium für Verkehr und digitale Infrastruktur zu 77 % aus Landstraßen und zu 17 % aus Bundesstraßen [144]. Es wird angenommen, dass sich das Regime Land aus den gleichen Anteilen zusammensetzt.

#### Regime Stadt

Hauptstraßen, die *innerörtlichen Straßen* entsprechen + Nebenstraßen, die *Kreisstraßen* entsprechen + *Tunnel* + *sonstige Straßen*. Während die Länge der Bundesstraßen genau bekannt ist, existieren nur wenige Informationen zu Landesstraßen. Es wurde daher von einem gleichen Tunnel/ Straßenverhältnis von 0,5 % wie auf Autobahnen ausgegangen. Zudem wurde davon ausgegangen, dass sich das Regime Stadt zu jeweils 50 % aus viel befahrenen Hauptstraßen und weniger befahrenen Nebenstraßen zusammensetzt.

Der durchschnittliche Luftverbrauch einer automobilen BZ (ca. 100 kW) wurde durch Mittelung der verschiedenen Abschnitte des AMS-Zyklus berechnet. Hieraus ergeben sich 22 NI/s für das Regime Autobahn, 14 NI/s für das Regime Land und 10 NI/s für das Regime Stadt.

Verweilzeit und zurückgelegte Strecke wurden über geschätzte, bzw. abgeleitete Durchschnittsgeschwindigkeiten für die verschiedenen Regime ineinander umgerechnet. Angenommen wurden eine Durchschnittsgeschwindigkeit von 100 km/h für das Regime Autobahn, eine Durchschnittsgeschwindigkeit von 60 km/h für das Regime Land und eine Durchschnittsgeschwindigkeit von 40 km/h für das Regime Stadt.

Aus diesen Annahmen wurde die durchschnittliche Schadstofflast für jedes Regime berechnet. Unter der einfachsten Annahme, dass sich Fahrzeuge im Mittel zu je 33 % in den Regimen aufhalten [pers. Mitteilung ADAC, 2013], wurde die durchschnittliche Jahreslast berechnet. Hierzu wurde angenommen, dass ein Fahrzeug durchschnittlich 39 Min pro Tag an 365 Tagen oder insgesamt 237 Betriebsstunden im Jahr bewegt wird [146].

Fahrzeuge werden allerdings im Einzelfall sehr unterschiedlich bewegt. Deswegen wurden zusätzlich drei verschiedene Nutztypen definiert und auf Grundlage der folgenden Annahmen berechnet.

### **Nutztyp Dienstwagen**

Dienstwagen legen laut dem Institut für Verkehrswesen am Karlsruher Institut für Technologie mehr Kilometer pro Monat zurück als anderweitig genutzte Fahrzeuge (1.512 km für Dienstwagen und 1.085 km für alle Fahrzeuge) [146]. Für die Auswertung wurde zudem angenommen, dass 2/3 der mit einem Dienstwagen zurückgelegten Strecken auf Autobahnen entfallen. Zusätzlich wurde eine anteilig gleiche Nutzung der Regime Land und Stadt angenommen (je 17 %).

### **Nutztyp Stadtbewohner**

Es wurde angenommen, dass ein Bewohner einer urbanen Gegend ein Fahrzeug zu ¾ innerorts, zu 18 % auf Autobahnen und zu 7 % auf Landstraßen bewegt.

### **Nutztyp Landbewohner**

Es wurde angenommen, dass ein Bewohner einer ländlichen Gegend ein Fahrzeug zu 15 % innerorts, zu 25 % auf Autobahnen und zu 60 % auf Landstraßen bewegt.

Aus dem Unterschied der Nutztypen (vgl. Abschnitt 3.5) wird deutlich, dass der Autobahnanteil mit einer deutlich erhöhten Schadstoffbelastung ganz wesentlich für die Gesamtbelastung verantwortlich ist. Es wird allerdings auch klar, dass die Auswertung aufgrund der vielen nicht beweisbaren Annahmen für das einzelne Fahrzeug wenig aussagekräftig ist. Fahrzeuge werden durchschnittlich überwiegend für Wege zur Arbeit und für Besorgungen genutzt [146]. Es kann davon ausgegangen werden, dass einzelne Fahrzeuge daher hauptsächlich auf wenigen Einzelstrecken bewegt werden. Je nach Lage der Arbeitsstelle und der Einkaufsmöglichkeiten kann daher die Schadstofflast sehr stark variieren. Aus diesem Grund wurde zusätzlich die Schadstofflast des AMS-Zyklus und einer fiktiven Person wohnhaft in Stuttgart und beschäftigt in Sindelfingen ausgewertet.

### **AMS-Zyklus**

Der AMS-Zyklus setzt sich aus 93 km, bzw. 82 Minuten Fahrt mit genau bekannten Anteilen an verschiedenen Straßentypen zusammen (vgl. Abschnitt 3.5).



Die Anteile betragen

- 13 % Stadt
- 19 % Autobahn
- 16 % Landstraße
- 52 % Bundesstraße

### Einzelstrecke Stuttgart – Sindelfingen

Abbildung 67 zeigt den Streckenverlauf von der Bopserstr. in Stuttgart zum Mercedes-Benz Werk in Sindelfingen. Die Distanz beträgt 20 km und ist im besten Fall in 23 Minuten zu überwinden. Hierbei werden folgende Straßentypen durchquert:

- Tunnel 2,3 km
- Bundesstr. 8 km
- Autobahn 8,4 km
- Stadt 1,3 km

Zusätzlich wurde angenommen, dass die fiktive Person die Strecke an 251 Tagen pro Jahr zurücklegt (Arbeitstage 2016 abzüglich 30 Tage Urlaub). Aus der Veröffentlichung des Instituts für Verkehrswesen - Karlsruher Institut für Technologie werden Fahrzeuge zu etwa 60 % für Wege genutzt, die nicht zur Arbeitsstätte oder zurückführen [146]. Daher wurde die Gesamtschadstofflast aus 40 % des Ergebnisses oben und zu 60 % aus der berechneten durchschnittlichen Last zusammengesetzt.

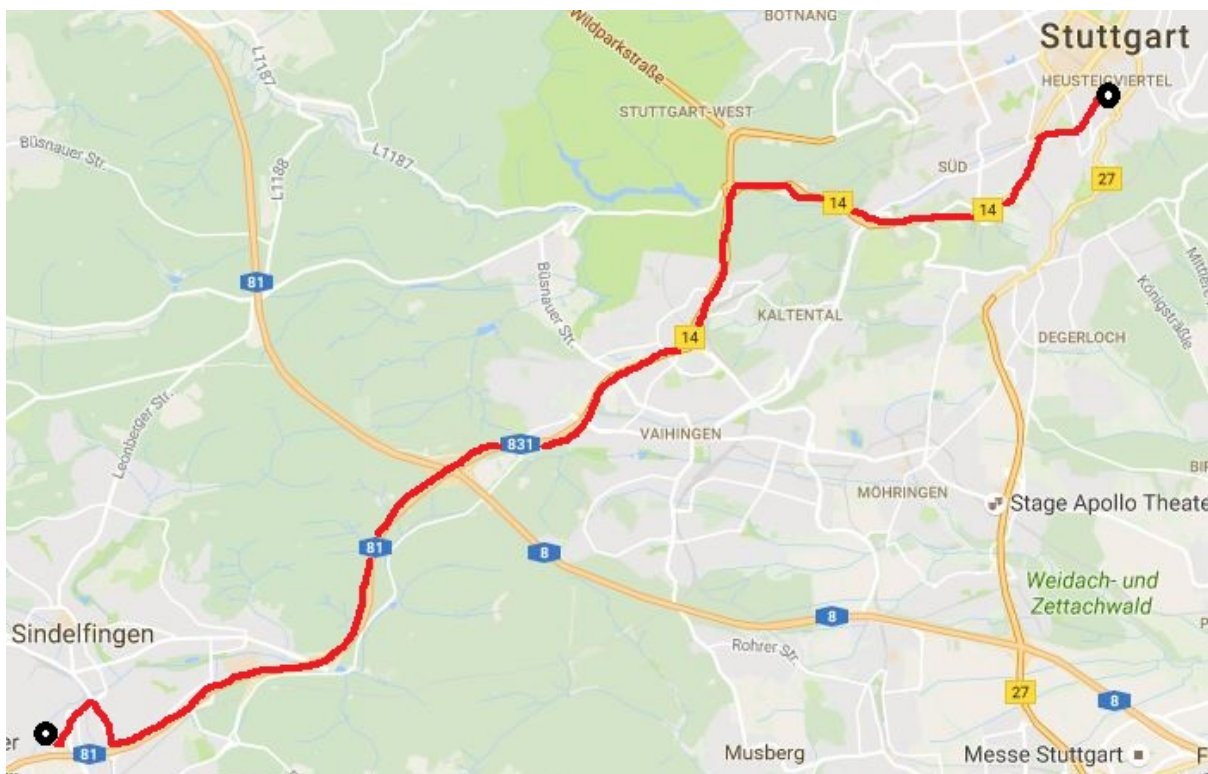


Abbildung 67: Streckenverlauf von Stuttgart, Bopserstr. nach Sindelfingen, Mercedes-Benz-Werk.

### **A.a.2 Versuche zum postventiven Teil der Betriebsstrategie und Produktwasseranalyse**

In den Vorversuchen zum postventiven Teil der Betriebsstrategie wurden verschiedene Maßnahmen für fünf bis zehn Minuten nach der Schadstoffzugabe getestet. Die Maßnahmen wurden auf Grundlage der Erkenntnisse aus den semidynamischen Versuchen für  $\text{NH}_3$  ausgewählt und außerdem ohne Schadstoff / für NO und Toluol qualifiziert. Die Versuche wurden an allen drei Prüfständen mit beiden MEA Typen durchgeführt. Die Versuche mit Typ 1-MEAs an Prüfstand 3 wurden nach den Versuchen im AMS-Zyklus, d.h., nach 365 Betriebsstunden durchgeführt.

Die verwendeten Schadgasmassen und die irreversible Degradation der AMS-Versuche ist in Abschnitt 4.1.1 beschrieben. Die Regenerationsversuche dauerten insgesamt 75 Stunden. Die Versuche mit Typ 2-MEAs an Prüfstand 3 wurden mit neuen MEAs durchgeführt. Die Gesamtversuchszeit betrug 164 Stunden. Die irreversible Degradation ist in Abschnitt 4.1.2 dargestellt. Die Regenerationsvorversuche wurden wie folgt durchgeführt:

- Vermessung einer U-I-Kennlinie
- 10 Minuten statischer Betrieb bei  $0,7 \text{ A/cm}^2$  ohne Schadgas zur Konditionierung
- 15 Minuten statischer Betrieb bei  $0,7 \text{ A/cm}^2$  mit festgelegten Schadstoffkonzentrationen
- 5 - 10 Minuten Regeneration
- Vermessung einer U-I-Kennlinie
- 105 Minuten Standardregeneration

Die fünf- bis zehnminütige Regenerationsphase erfolgte bei konstanten  $0,7 \text{ A/cm}^2$  und Standardbetriebsbedingungen. Aufbauend auf den Erkenntnissen aus den vorhergehenden Versuchen wurde jeweils einer der Parameter Druck, Temperatur oder relative Feuchtigkeit in den folgenden Grenzen variiert:

- Druck 1,5 - 2,5 bar<sub>a</sub>
- Temperatur 55 - 90 °C
- Relative Feuchtigkeit 40 - 100 %

Zusätzlich wurden spezielle Betriebszustände getestet, da sich diese in den Vorversuchen als besonders wirkungsvoll erwiesen hatten. Getestet wurden:

- kurzes Halten in der Leerlaufspannung (d.h. hohes Potential)
- der Stopp-Modus
- Systemabschaltung

Diese Versuche wurden jeweils viermal am Prüfstand 1 mit einer Zelle durchgeführt.

Bei dem Test der speziellen Betriebszustände konnte in keinem Fall eine Regeneration erreicht werden. Da aber in den Vorversuchen übereinstimmend für alle Schadstoffe eine positive Wirkung der Zustände gezeigt werden konnte ist anzunehmen, dass die vorliegenden Versuche die Betriebszustände nicht korrekt abbilden konnten.

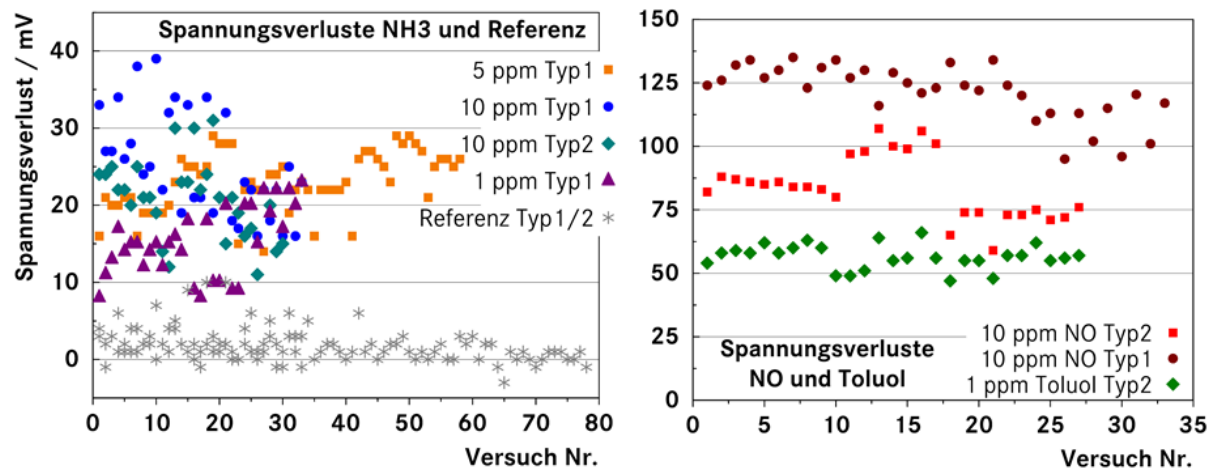
Es ist bekannt, dass die Regenerationswirkung derartiger Betriebszustände auch im Fahrzeug sehr stark von den Randbedingungen abhängt (u.a. von der Wassermenge, die nach der Abschaltung im Stack verbleibt). Die Wirkung der speziellen Betriebszustände kann demnach aufgrund der vorliegenden Versuche nicht evaluiert werden. Es kann eine positive Wirkung angenommen werden, für eine abschließende Beurteilung sind aber Versuche an Fahrzeugsystemen notwendig.

Tabelle 28 zeigt die durchgeführten Versuche und die durchschnittlichen Spannungsabnahmen während der fünfzehnminütigen Beaufschlagung unter Standardbedingungen mit Standardabweichung. Die Versuche zu den speziellen Betriebszuständen wurden jeweils viermal mit Typ 2-MEAs an Prüfstand 1 durchgeführt.

**Tabelle 28: Spannungsabnahme durch 15 Minuten Schadgas mit Angabe des MEA-Typs, der Konzentration und Anzahl der Wiederholungen.**

MEA	Schadstoff	Konzentration [ppm]	Versuchsanzahl	Mittlere Spannungsabnahme [mV]	Standardabweichung [mV]	Mittlere Spannungsabnahme [%]
Typ 1	NH <sub>3</sub>	1	33	15	4,5	2,2
Typ 1	NH <sub>3</sub>	5	58	23	3,8	3,4
Typ 1	NH <sub>3</sub>	10	33	25	6,7	3,8
Typ 2	NH <sub>3</sub>	10	26	21	4,9	3
Typ 1	NO	10	33	121	10,9	17,6
Typ 2	NO	10	27	84	12,5	11,6
Typ 2	Toluol	1	27	57	4,8	7,9
Typ 1	Referenz	-	33	3	2,8	0,45
Typ 2	Referenz	-	78	1,3	1,6	0,18

Abbildung 68 zeigt eine Übersicht aller Spannungsabnahmen aufgrund verschiedener Konzentrationen und Schadstoffe. Wie in den vorherigen Versuchen unterscheiden sich die Spannungsabnahmen durch die verschiedenen NH<sub>3</sub> Konzentrationen nicht sehr deutlich. Zusätzlich zeigt sich wieder ein höherer Spannungsabfall bei Typ 1-MEAs für NH<sub>3</sub> und NO. Toluol zeigt schon bei niedriger Konzentration eine besonders starke Wirkung, die Referenz verhält sich unauffällig.



**Abbildung 68: Spannungsreduktion in mV aufgrund von 15 Minuten Schadgaszugabe. Links sind alle Versuche mit NH<sub>3</sub> und ohne Schadstoff als Referenz abgebildet; rechts die Versuche mit NO und Toluol.**

Abbildung 69 zeigt die Spannungszunahmen durch die Regenerationsmaßnahmen bei NH<sub>3</sub> und der Referenz. Die Werte wurden teilweise mit einer linearen oder nichtlinearen Approximation verbunden, was ausschließlich der optischen Verdeutlichung dient.

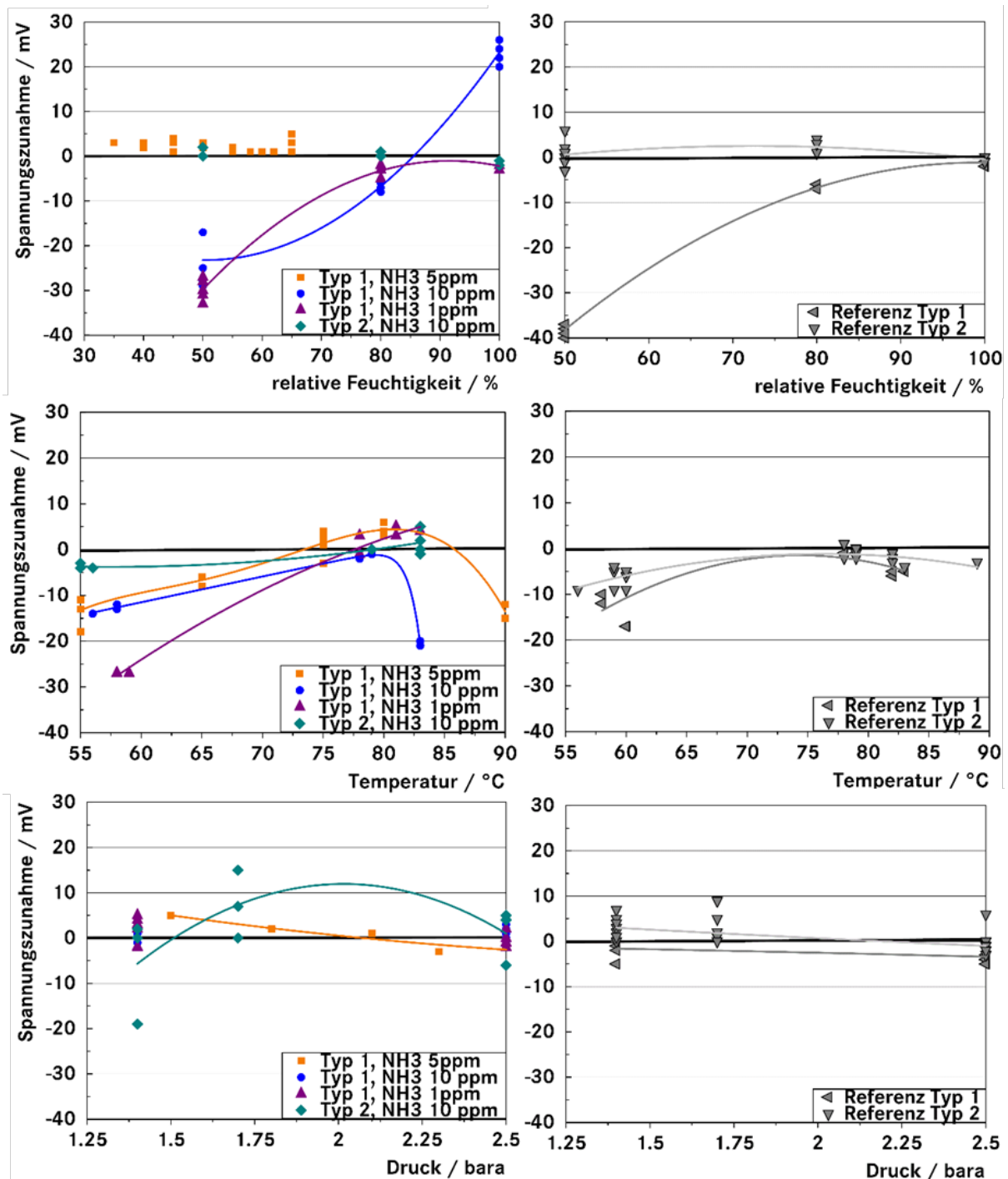


Abbildung 69: Spannungszunahmen in mV nach verschiedenen NH<sub>3</sub>-Konzentrationen (links) und ohne Schadstoff als Referenz (rechts). Die Regenerationsmaßnahmen sind eine Variation der relativen Feuchtigkeit (oben), eine Variation der Temperatur (Mitte) sowie eine Druckvariation (unten). Die Ergebnisse wurden teilweise mit einer linearen oder nicht linearen Approximation verbunden, die ausschließlich der optischen Verdeutlichung dient.

Die Auswirkungen der Betriebsparameter, die in den semidynamischen Versuchen beobachtet wurden, konnten auch in den vorliegenden, kürzeren Versuchen grundsätzlich bestätigt werden. Vor allem die Typ 1-Stacks zeigen eine positive Reaktion auf eine hohe relative Feuchtigkeit. Eine erhöhte Temperatur zwischen 75 und 85 °C bewirkt in den meisten Fällen eine Zellspannungserholung nach der NH<sub>3</sub>-Zugabe. Bei der Druckvariation kommt es zu einer hohen Streuung der Ergebnisse, eine starke Abhängigkeit ist in keinem Fall sichtbar. Aber die besten absoluten Ergebnisse liegen sowohl bei der Referenz, als auch nach der NH<sub>3</sub>-Zugabe, bei 1,6 bar<sub>a</sub> oder niedriger.

Die Versuche wurden neben  $\text{NH}_3$  auch mit 10 ppm NO und Typ 1-MEAs / Typ 2-MEAs sowie 1 ppm Toluol und Typ 2-MEAs verifiziert, um eine negative Wirkung durch diese Schadgase auszuschließen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 70 dargestellt.

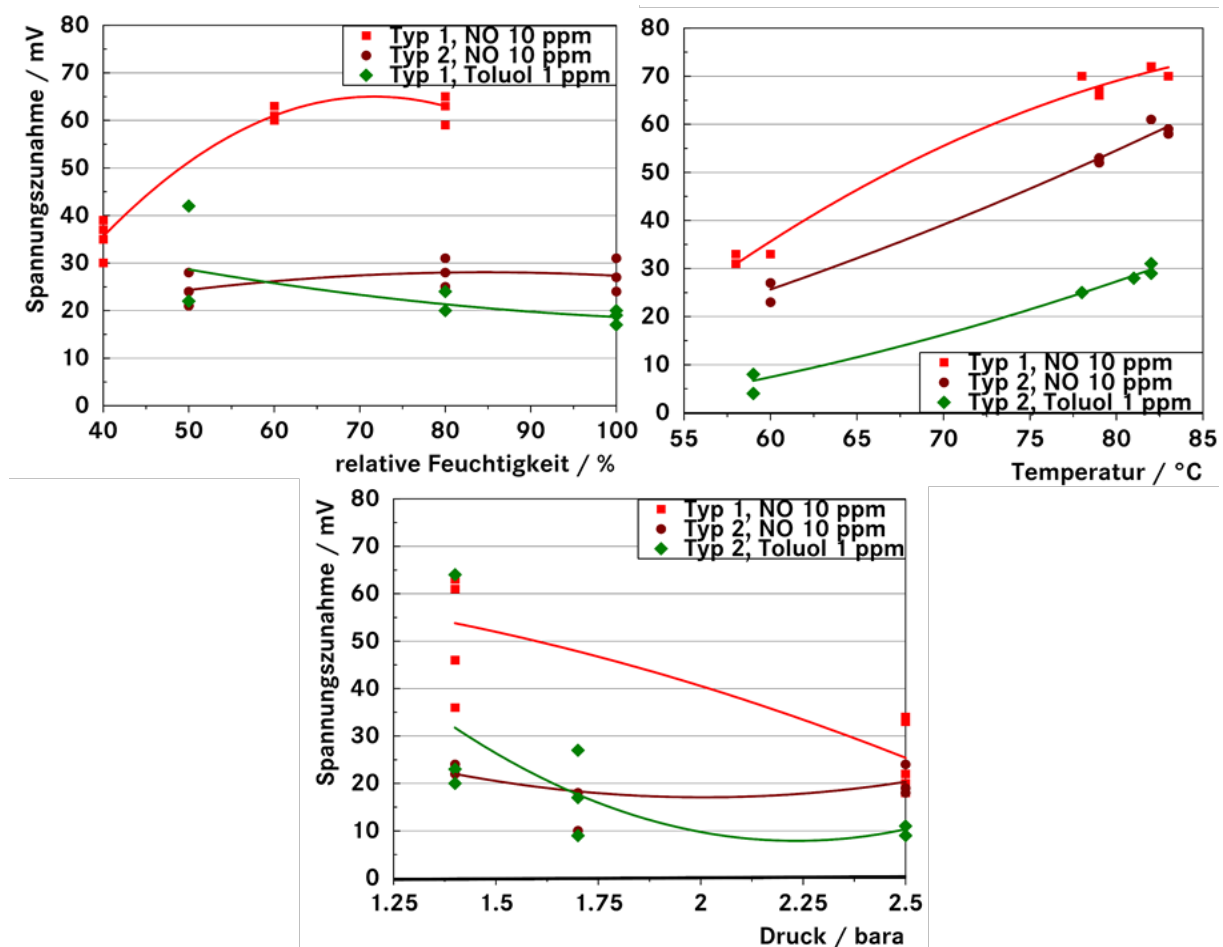


Abbildung 70: Regenerationsmaßnahmen (Variation der relativen Feuchtigkeit, der Temperatur und des Drucks) nach 10 ppm NO mit Typ 1- sowie 1 / 2 ppm Toluol mit Typ 2-MEAs.

Bei allen Versuchen zeigen sich sehr deutliche Spannungsanstiege unabhängig von den Betriebsbedingungen. Eine Änderung der relativen Feuchtigkeit zeigt nur nach NO und Typ 1-MEAs eine verstärkte positive Wirkung. Eine Erhöhung der Temperatur von knapp 60 auf etwa 83 °C ist bei allen Schadstoffen geeignet, die Spannungserholung zu verdoppeln. Ein verringerter Druck führt auch bei diesen Stoffen zu tendenziell verbesserten Ergebnissen.

Die positive Wirkung der Betriebsparameter nach der  $\text{NH}_3$ -Zugabe ist auf einen beschleunigten Austrag des  $\text{NH}_3$  aus dem Ionomer und einer Desorption vom Katalysator zurückzuführen. Der tendenziell positive Einfluss eines verringerten Drucks gilt nur nach der Schadgaszugabe. Während der Zugabe führt ein höherer Druck zu einer stärkeren Lösung des gasförmigen Ammoniaks in der Wasserphase und einem Austrag aus dem System (vgl. Abschnitt 3.3.4). Nach der Zugabe von  $\text{NH}_3$  führt ein niedrigerer Druck zu einem höheren Flüssigwasseranteil in der Zelle, der verbleibendes Ammoniak schneller aus der Membran oder anderen Kompartimenten austragen kann.

Um diesen Einfluss zu verifizieren, wurden nach der Schadgaszugabe Proben des Produktwassers bei sechs verschiedenen Druckniveaus genommen und auf die Parameter pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit, TOC sowie diverse Ionen und Elemente untersucht, die im Folgenden beschrieben werden

### A.a.2.1 Produktwasseranalyse

Die Kondensatproben wurden an Prüfstand Nr. 2 gesammelt, nachdem der Stack für 70 Minuten unter Standard-Bedingungen mit 5 ppm NH<sub>3</sub> beaufschlagt wurde (0,016 g NH<sub>3</sub>). Danach wurde der Stack bei verschiedenen Drücken zwei Stunden lang bei 0,7 A/cm<sup>2</sup> betrieben und derweil die Kondensatproben gesammelt. Die verwendeten Druckniveaus waren 2,5 / 2,3 / 2,1 / 1,9 / 1,7 / 1,6 bar<sub>a</sub>. Zuvor wurden bereits Proben ohne Schadstoffzugabe und nach NH<sub>3</sub>-Zugabe bei Standardbedingungen untersucht, um eine Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Die Kondensatproben wurden auf die Parameter pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit, Metalle (30 Elemente ppb-Bereich), Anionen (Fluorid, Chlorid, Sulfat, Nitrat, Nitrit, Phosphat), Ammonium und TOC untersucht.

Die Untersuchungen wurden im Labor „ATU Labor für Technik und Umwelt Herrenberg“ durchgeführt. Folgenden Verfahren und Geräte wurden hierzu verwendet:

Metalle: Optische Plasma Emissionsspektrometrie „ICP-OES“ (Agilent 720)  
 Anionen: Ionenchromatographie „IC“ (Dionex)  
 Ammonium: Ionenchromatographie „IC“ (Dionex)  
 TOC: Dünnfilm-UV-Oxidation / IR Detektion (Gräntzel)  
 pH Wert: El. pH-Meter mit NaCl Animpfung (WTW+Hausverfahren)  
 elektrische Leitfähigkeit: Konduktometer (WTW)

Für die Kalibrierung wurden zertifizierte Prüflösungen verwendet.

Folgende Tabelle listet die relevanten Ergebnisse, d.h. die Parameter, die über der Nachweisgrenze bestimmt werden konnten (uDL = unter der Nachweisgrenze).

**Tabelle 29: Ergebnisse verschiedener Parameter der Produktwasseranalyse von Wasserproben nach NH<sub>3</sub>-Zugabe und der Referenz ohne Schadstoff.**

Druck bar <sub>a</sub>	pH	el.Lf. μS/cm	TOC	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	μg/L					
							SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Al	Ca	Mg	S	Si
Ref.	6,1	2,2	219	15	11	33	86	4	45	9	28	555
2,5	6,2	1,7	140	93	17	24	38	1	4	1	22	440
2,3	6,2	1,5	175	67	13	14	65	1	2	1	22	490
2,1	6,3	1,9	168	195	19	10	140	2	2	1	45	355
1,9	6,4	1,7	140	93	21	16	138	1	7	2	43	410
1,7	6,5	2	135	216	27	uDL	95	2	2	1	30	280
1,5	6,4	2,5	705	146	26	uDL	280	1	6	2	90	630

Im Vergleich zu vergangenen Produktwasseruntersuchungen sind einige Parameter auffällig erhöht, wobei die Ursache teilweise unklar ist. Z.B. finden sich hohe Gehalte an organischem Kohlenstoff. Größere TOC-Gehalte werden häufig durch Auswaschungen aus Schläuchen hervorgerufen. Im Prüfstand 2 sind aber alle Leitungen in Metall ausgeführt. Ähnlich verhält es sich bei Chlorid, dessen Ursprung nicht bestimmt werden kann. Die erhöhten Gehalte von Silizium, Schwefel und Fluorid sind als Stackabbauprodukte bekannt. Schwefel und Fluorid werden speziell einer Membrandegradation zugeschrieben, die in diesem Fall durch  $\text{NH}_3$  verstärkt wird. Besonderes Augenmerk liegt auf dem Zusammenhang zwischen dem Druck und dem Ammoniumgehalt im Produktwasser. Dieser schwankt über die Proben, ein Trend ist trotzdem erkennbar, wie folgende Abbildung 71 zeigt. Ein geringeres Druckniveau führt tendenziell zu höheren Ammoniumgehalten im Produktwasser und deutet demnach eine verbesserte Löslichkeit an. Als Grund hierfür wird angenommen, dass nach der Zugabe von  $\text{NH}_3$  ein niedrigerer Druck zu einem höheren Flüssigwasseranteil in der Zelle führt. Verbleibendes Ammoniak kann so schneller aus der Membran oder anderen Kompartimenten austragen werden.

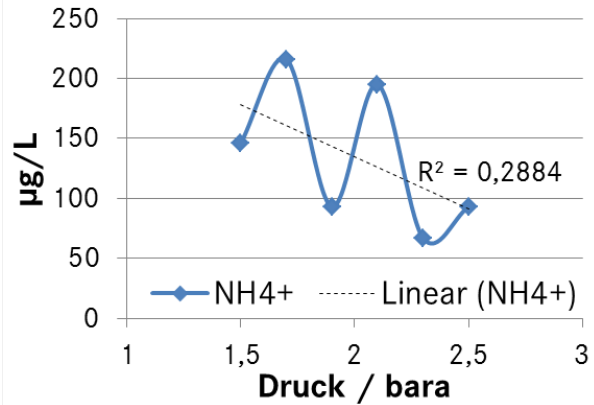


Abbildung 71: Ammoniumgehalt im Produktwasser nach der Verwendung von 5 ppm  $\text{NH}_3$  in Abhängigkeit des Betriebsdrucks des Prüfstands.

Die Ergebnisse bestätigen somit die vorher getroffenen Annahmen und verifizieren zusätzlich den postventiven Teil der Betriebsstrategie.

### A.a.3 Abbildungen REM

#### A.a.3.1 1. Messreihe

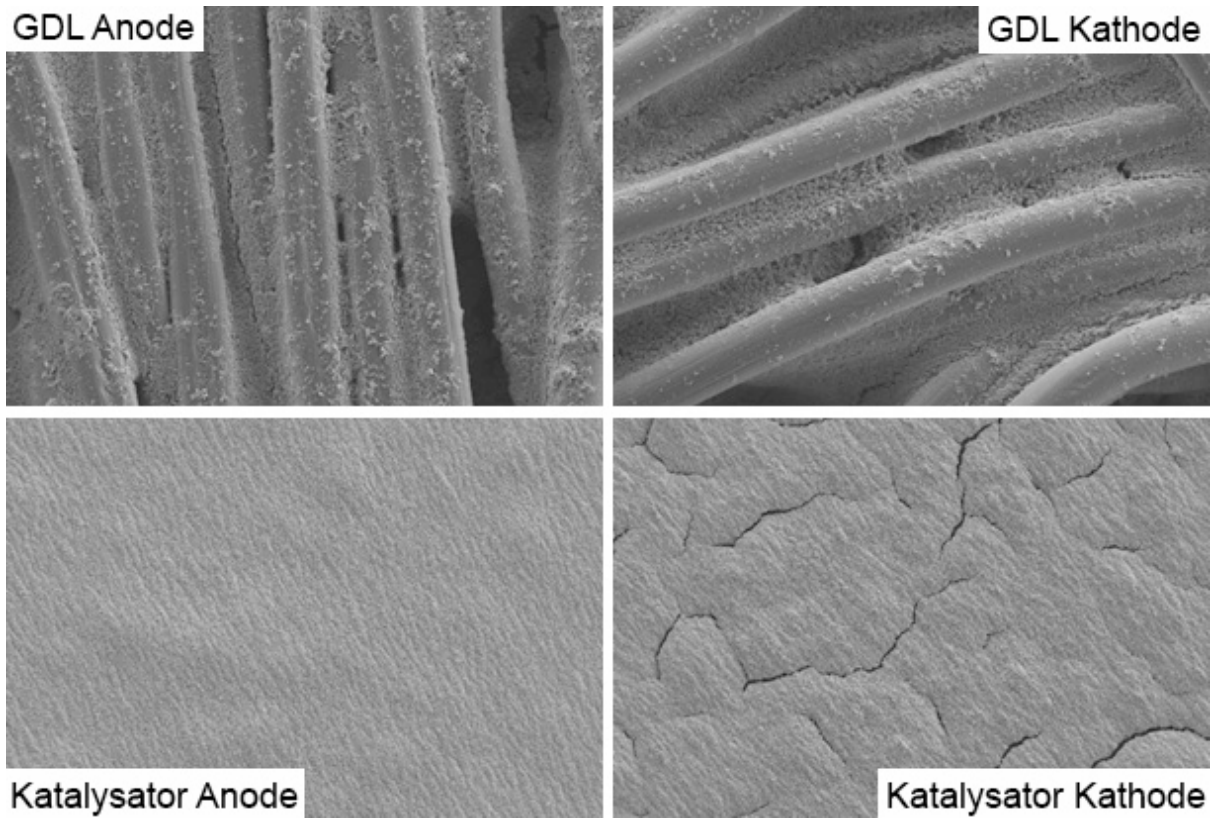


Abbildung 72: Alle Aufsichten der unbetriebenen Referenz. Beschleunigungsspannung: 4 kV, Vergrößerung GDL-Aufsichten: 3.000 x, Katalysator-Aufsichten: 500 x.

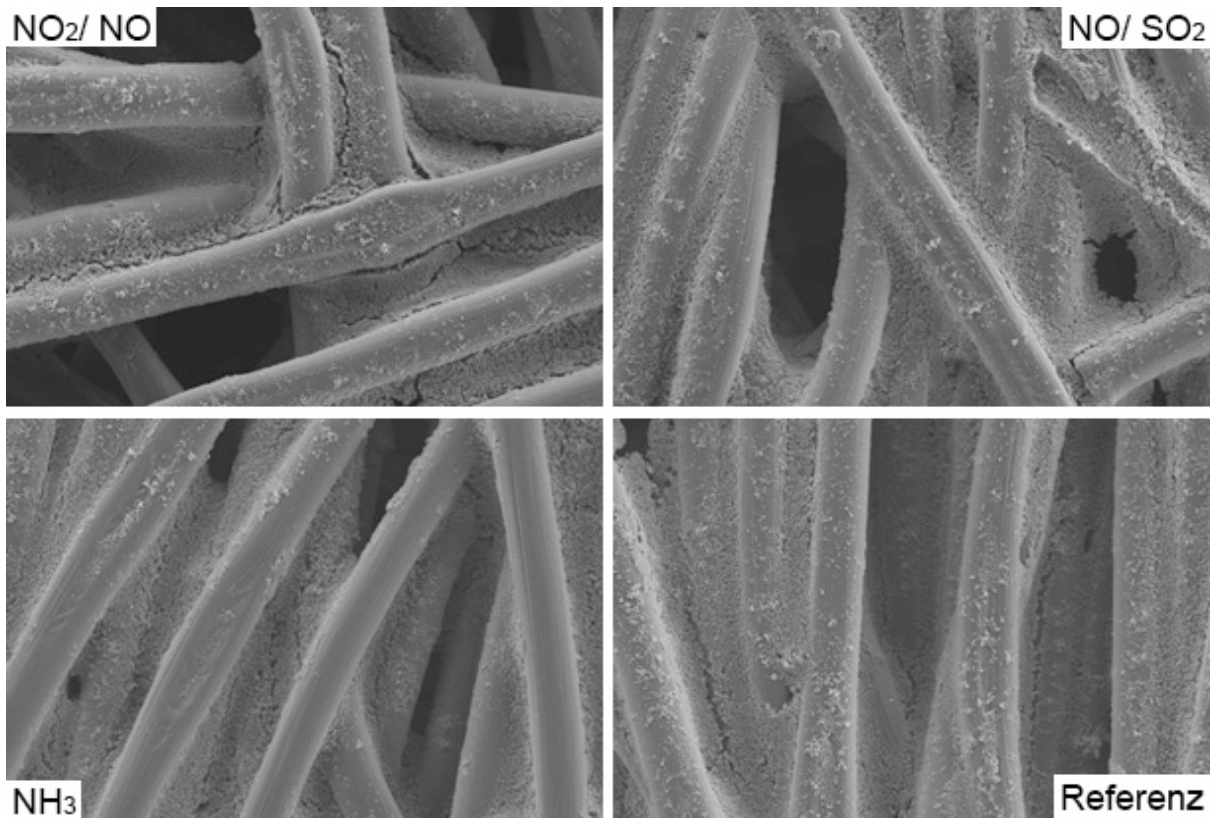


Abbildung 73: GDL-Aufsichten Anodenseite. Beschleunigungsspannung: 4 kV, Vergrößerung: 3.000 x.



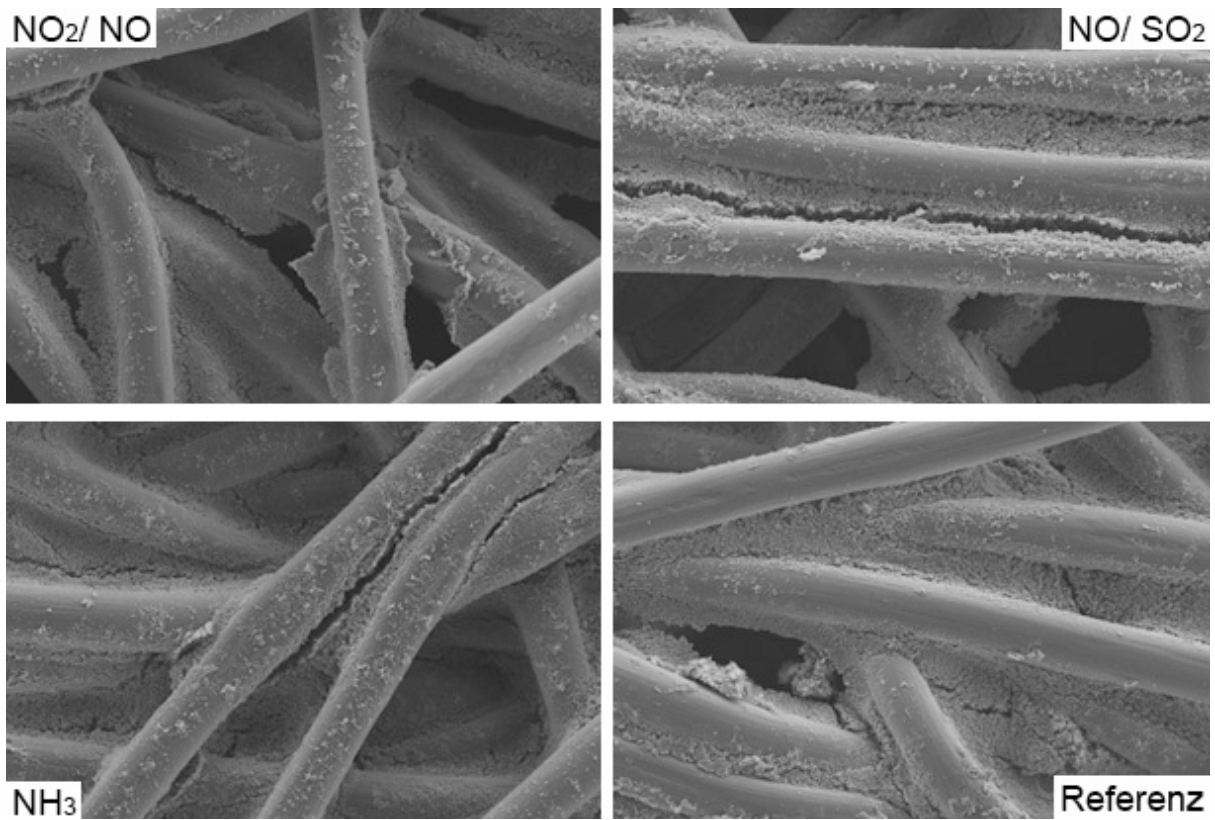


Abbildung 74: GDL-Aufsichten Kathodenseite. Beschleunigungsspannung: 4 kV, Vergrößerung: 3.000 x.

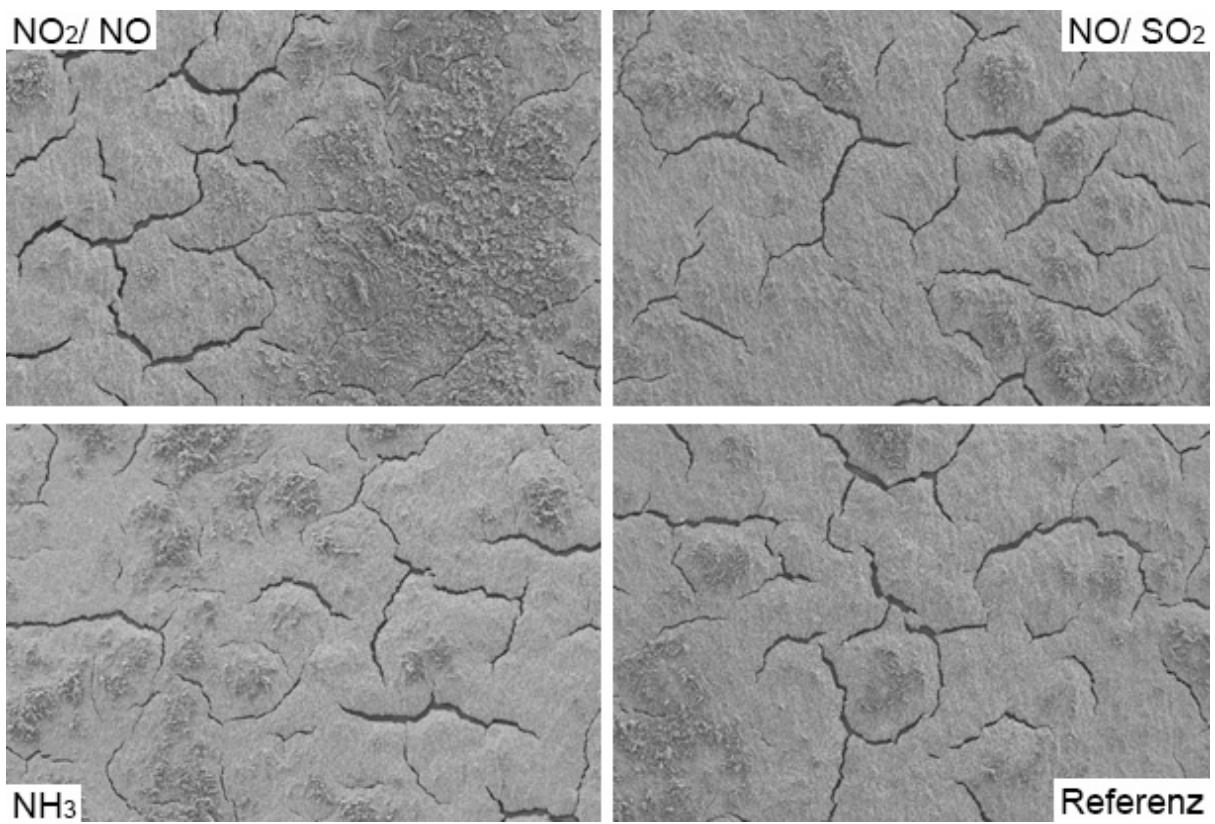


Abbildung 75: Katalysator-Aufsichten Kathodenseite. Beschleunigungsspannung: 4 kV, Vergrößerung: 500 x.

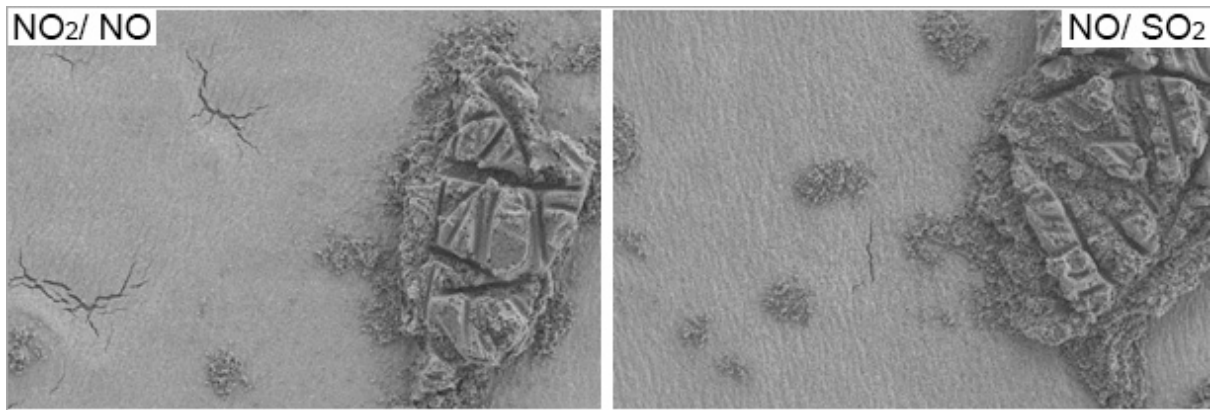


Abbildung 76: Katalysator-Aufsichten Anodenseite. Beschleunigungsspannung: 4 kV, Vergrößerung: 500 x.

**A.a.3.2 2. Messreihe**

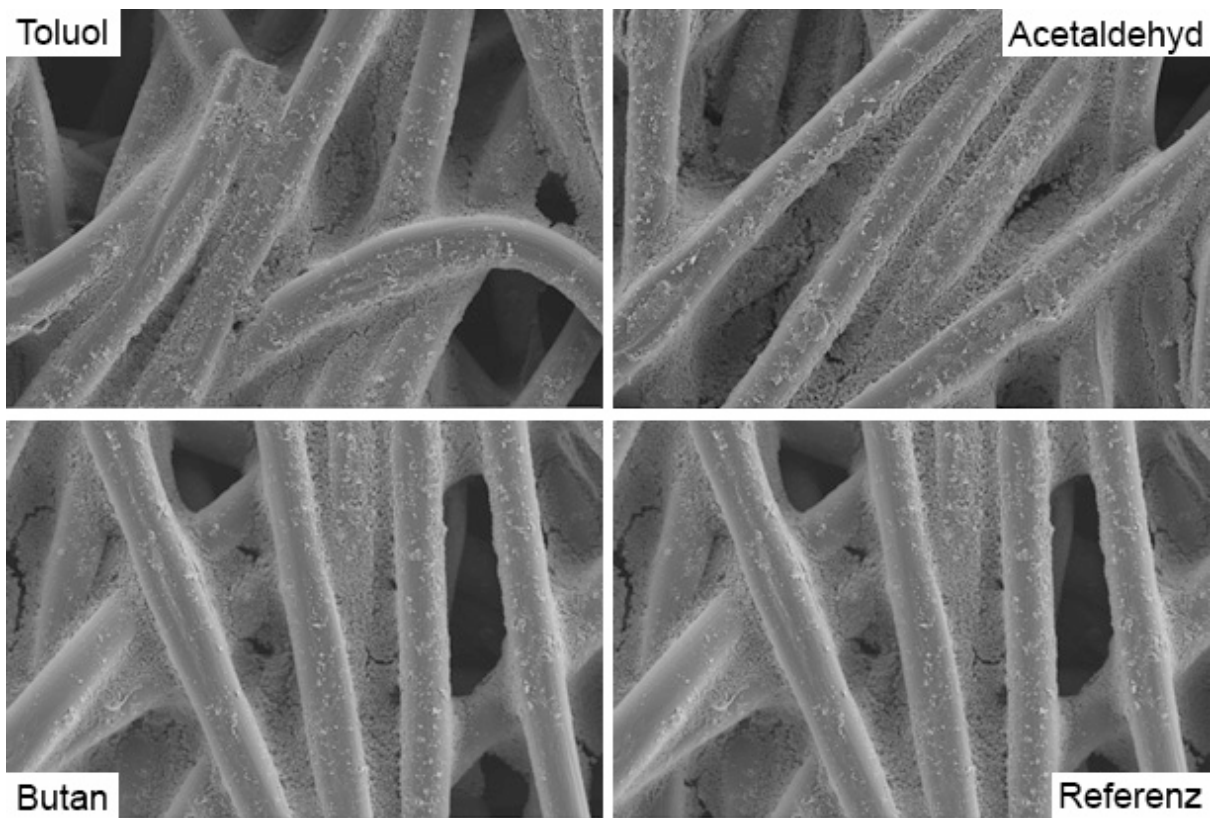


Abbildung 77: GDL-Aufsichten Anodenseite. Beschleunigungsspannung: 4 kV, Vergrößerung: 3.000 x.

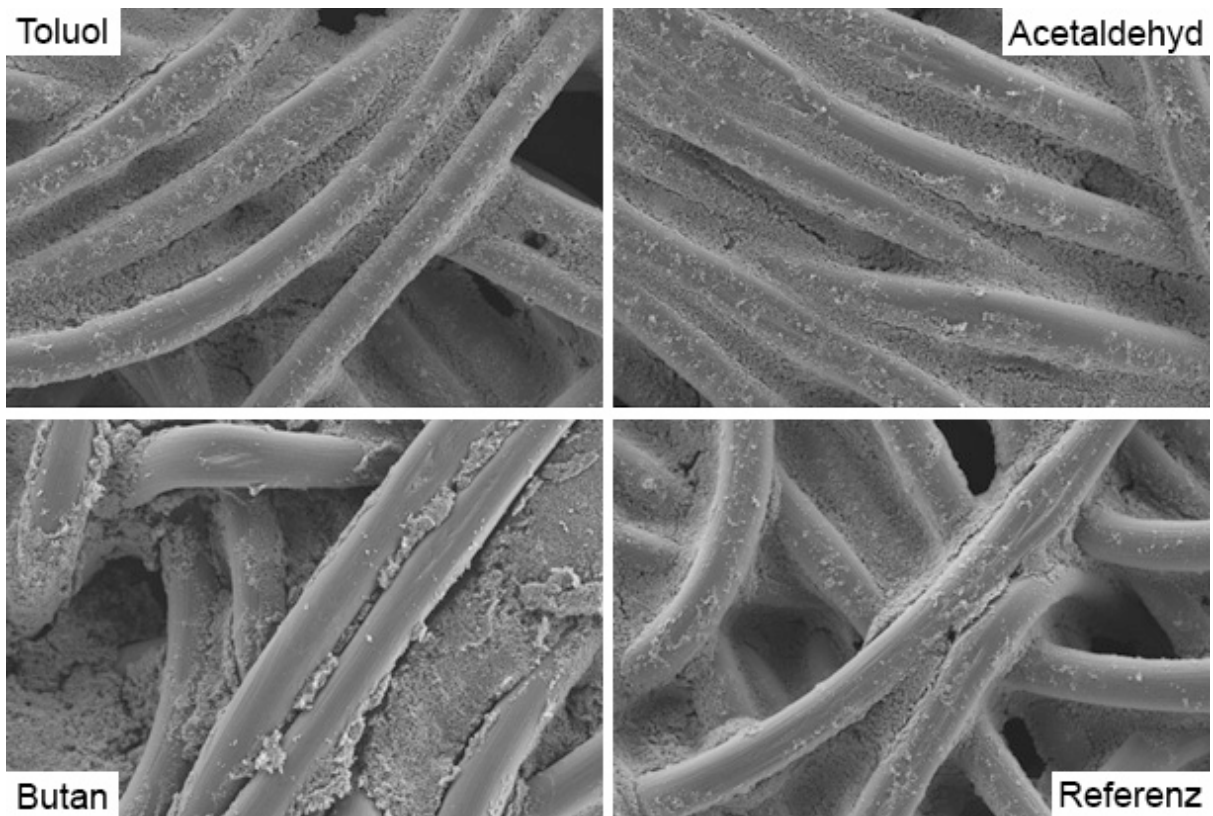


Abbildung 78: GDL-Aufsichten Kathodenseite. Beschleunigungsspannung: 4 kV, Vergrößerung: 3.000 x.

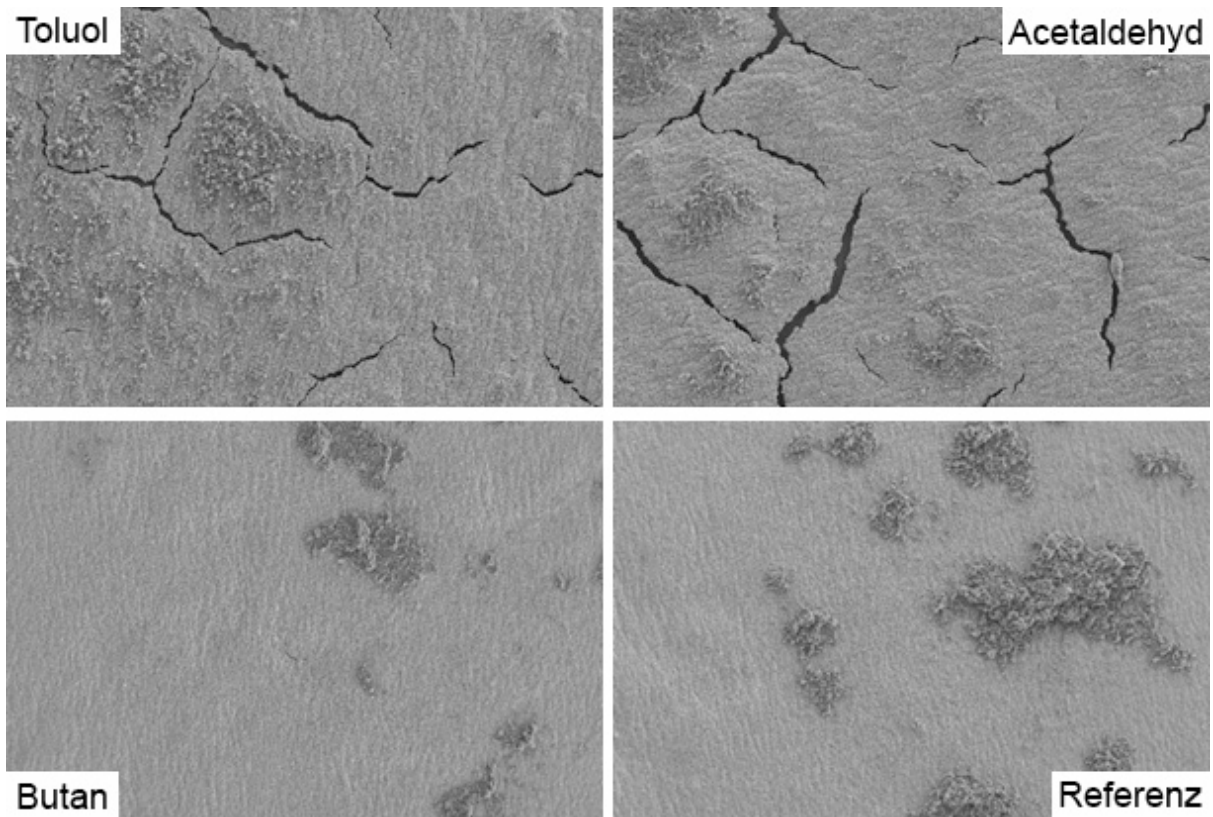


Abbildung 79: Katalysator-Aufsichten Kathodenseite. Beschleunigungsspannung: 4 kV, Vergrößerung: 500 x.

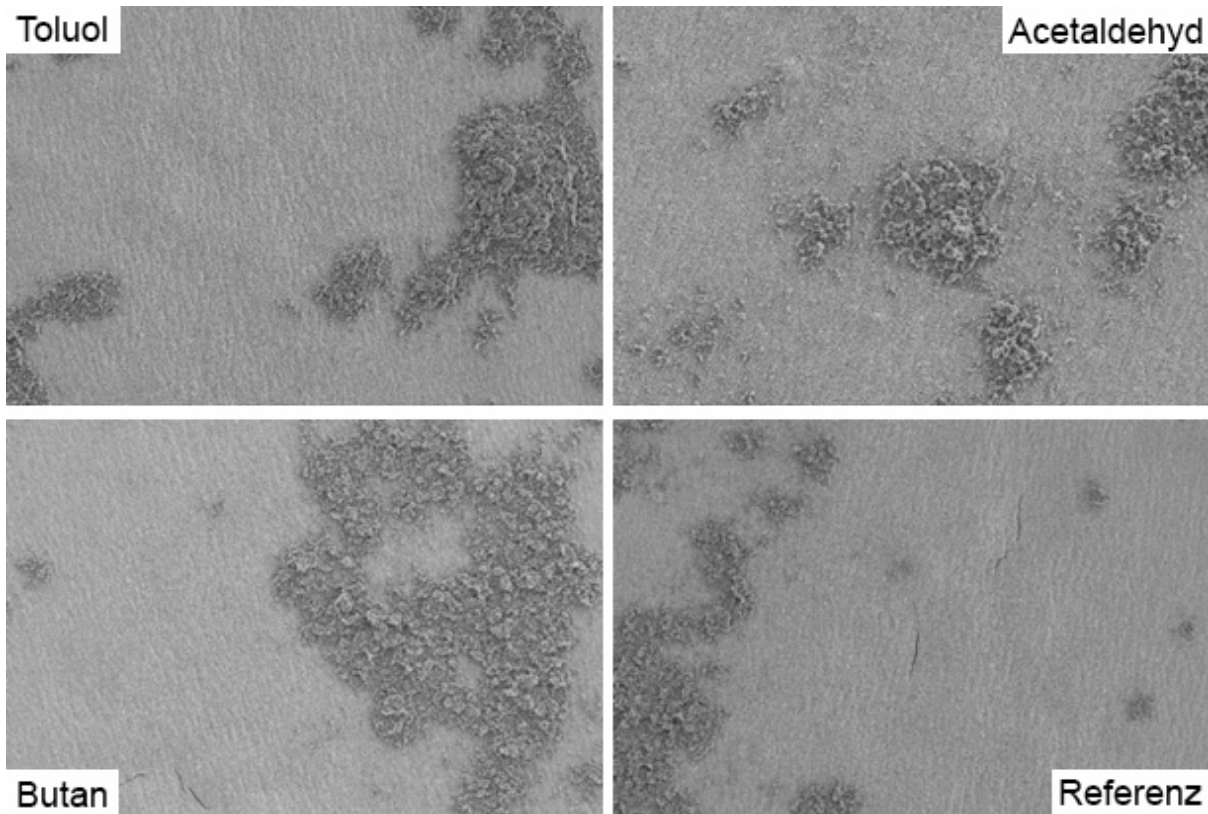


Abbildung 80: Katalysator-Aufsichten Anodenseite. Beschleunigungsspannung: 4 kV, Vergrößerung: 500 x.

## A.b Berechnungen

### A.b.1 Gleichungen zu MAT

Der Massentransportwiderstand  $R_{Mt}$  wird in diesem Zusammenhang über die Änderung der Sauerstoffkonzentration von den Kanälen der Bipolarplatte zum Kathodenkatalysator definiert. Der Widerstand ist dabei ganz wesentlich von den Partialdrücken, der Stromdichte, der Temperatur und der Feuchtigkeit abhängig, wie die folgenden Gleichungen zeigen. Eine detaillierte Beschreibung zur Etablierung der Messmethode findet sich in [130-132].

$$R_{Mt} = \frac{L_{eff} * f}{D_{tertiär}}$$

$$L_{eff} = \frac{D_{tertiär} * (p * x_{O_2}) * 4 * F}{f * R * T * i_{lim}}$$

$$D_{tertiär} = \frac{1}{\frac{1 - x_{H_2O}}{D_{O_2, N_2}} + \frac{x_{H_2O}}{D_{O_2, H_2O}}}$$

$$x_{H_2O} = \frac{Dampfdruck(T, TP)}{p_{total}}$$

$$D_{O_2, N_2} = 3,14 * 10^{-4} \frac{T^{1,75}}{p_{total} * (\sqrt[3]{\vartheta_{O_2}} + \sqrt[3]{\vartheta_{N_2}})} \sqrt{\frac{1}{M_{O_2}} + \frac{1}{M_{N_2}}}$$

$$D_{O_2,H_2O} = 3,14 * 10^{-4} \frac{T^{1,75}}{p_{total} * (\sqrt[3]{\vartheta_{O_2}} + \sqrt[3]{\vartheta_{H_2O}})} \sqrt{\frac{1}{M_{O_2}} + \frac{1}{M_{H_2O}}}$$

wobei

$R_{Mt}$	Massentransportwiderstand [s/cm]
$L_{eff}$	Effektive Diffusionslänge [ $\mu\text{m}$ ]
$F$	Faraday Konstante [C/mol]
$p$	Absolutdruck [Pa]
$\vartheta$	Diffusionsvolumen [ $\text{m}^3/\text{mol}$ ]
$M$	Molmasse [g/mol]
$f$	Faktor für Land/Kanal Verhältnis und Dicke der GDL = 1,1838
$i_{lim}$	Grenzstromdichte [ $\text{mA}/\text{cm}^2$ ]
$D$	Druck/ Partialdruck
$T$	Temperatur
$R$	Universelle Gaskonstante [J/mol*K]

$i_{lim}$  steigt mit steigender Sauerstoffkonzentration.

### A.b.2 Berechnung der Schadstoffkonzentration bezogen auf feuchte Volumenströme

Wasserdampfdruckberechnung mittels der Antoine Gleichung

$$P_{H_2O} = 10^{A - \frac{B}{C+T}}$$

Berechnung des Wasseranteils und des Wasservolumens

$$x_{H_2O} = \frac{rH * (P_{H_2O} + 1,01325 \text{ bar})}{P_{ges}}$$

$$V_{H_2O} = \frac{x_{H_2O} * (V_{Luft} + V_{S.Gas})}{(1 - x_{H_2O})}$$

Berechnung der Schadgaskonzentration

$$C_{S.Gas} = C_{Flasche} * \frac{V_{S.Gas}}{V_{ges}}$$

wobei

$P_{H_2O}$	Wasserdampfdruck [bar $\bar{u}$ ], $P_{ges}$ = Systemdruck gemessen
$T$	Lufttemperatur [ $^{\circ}\text{C}$ ]
$A$	8,07131 - stoffspezifischer Parameter für bar/ $^{\circ}\text{C}$
$B$	1730,63 - stoffspezifischer Parameter für bar/ $^{\circ}\text{C}$
$C$	233,426 - stoffspezifischer Parameter für bar/ $^{\circ}\text{C}$
$x_{H_2O}$	Wasseranteil

$V_{H_2O}$

Wasservolumen,  $V_{S, Gas}$  = Schadgasvolumen,  $V_{ges}$  = Gesamtvolumen

$C_{Flasche}$

Konzentration Schadgas in der Gasflasche

## A.c Abbildungen

### A.c.1 RI-Fließbilder und Fotos der Prüfstände

#### A.c.1.1 Prüfstand 1

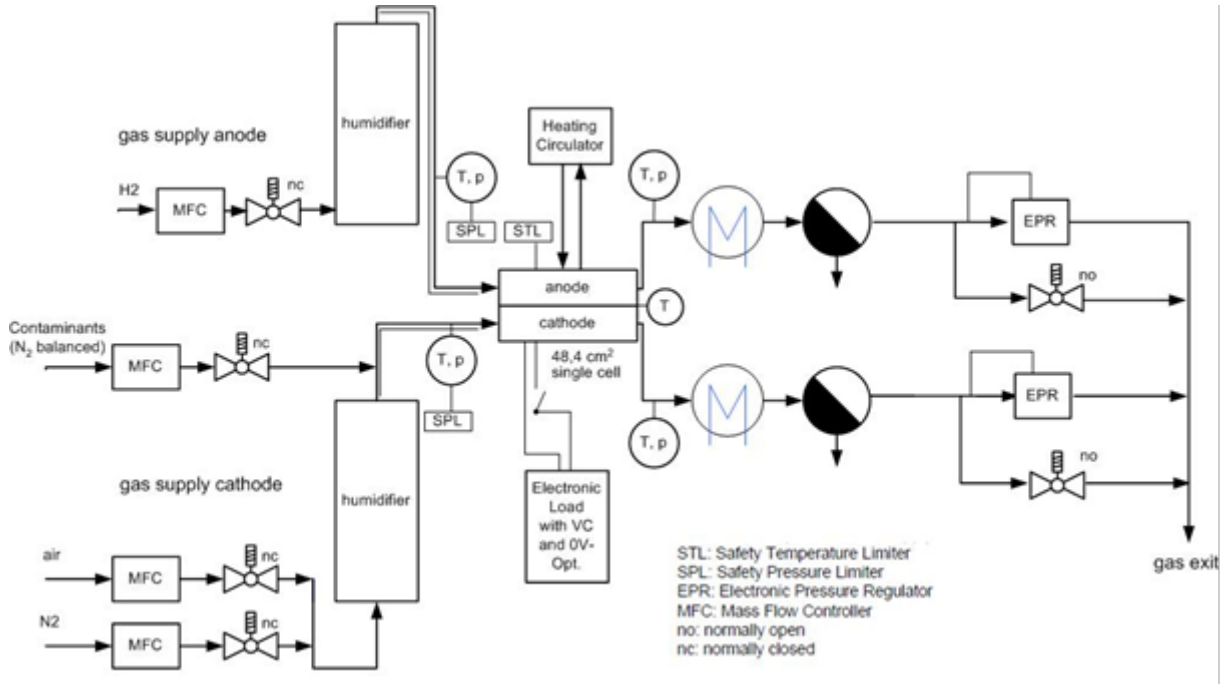


Abbildung 81: Verfahrensfließbild von Prüfstand 1 bei der ZBT GmbH.

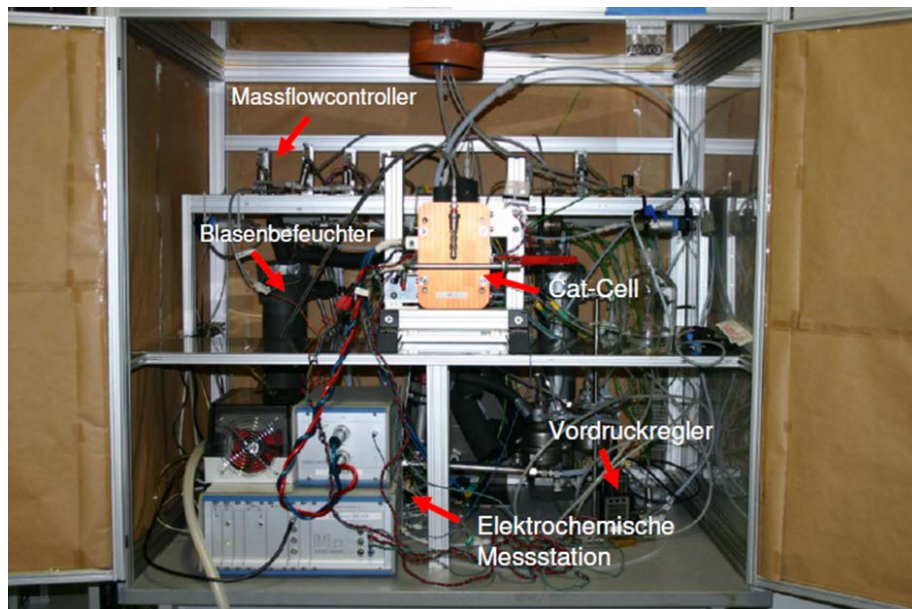


Abbildung 82: Foto von Prüfstand 1 bei der ZBT GmbH.

A.c.1.2 Prüfstand 2

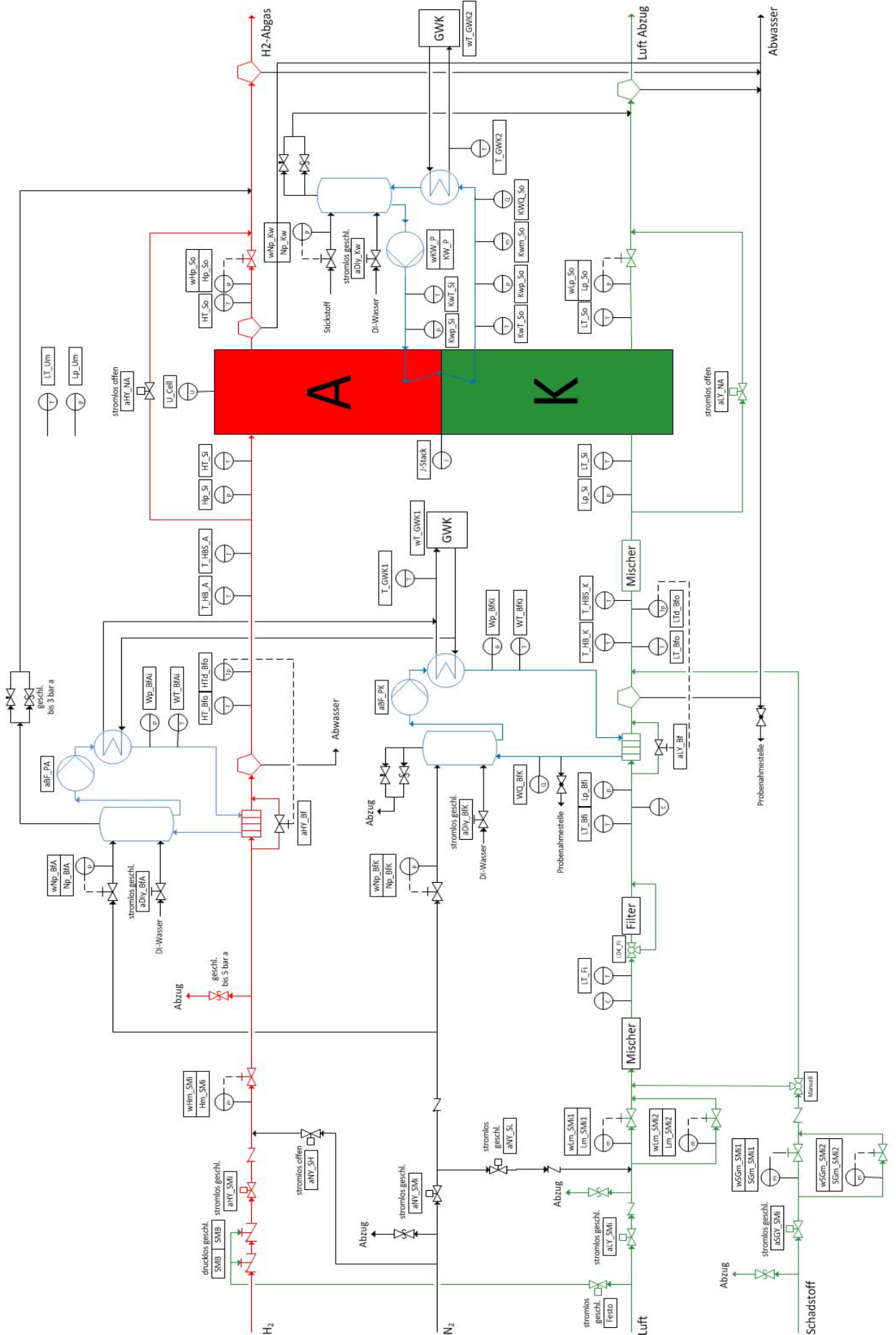


Abbildung 83: Verfahrensfließbild von Prüfstand 2 bei der Daimler AG.

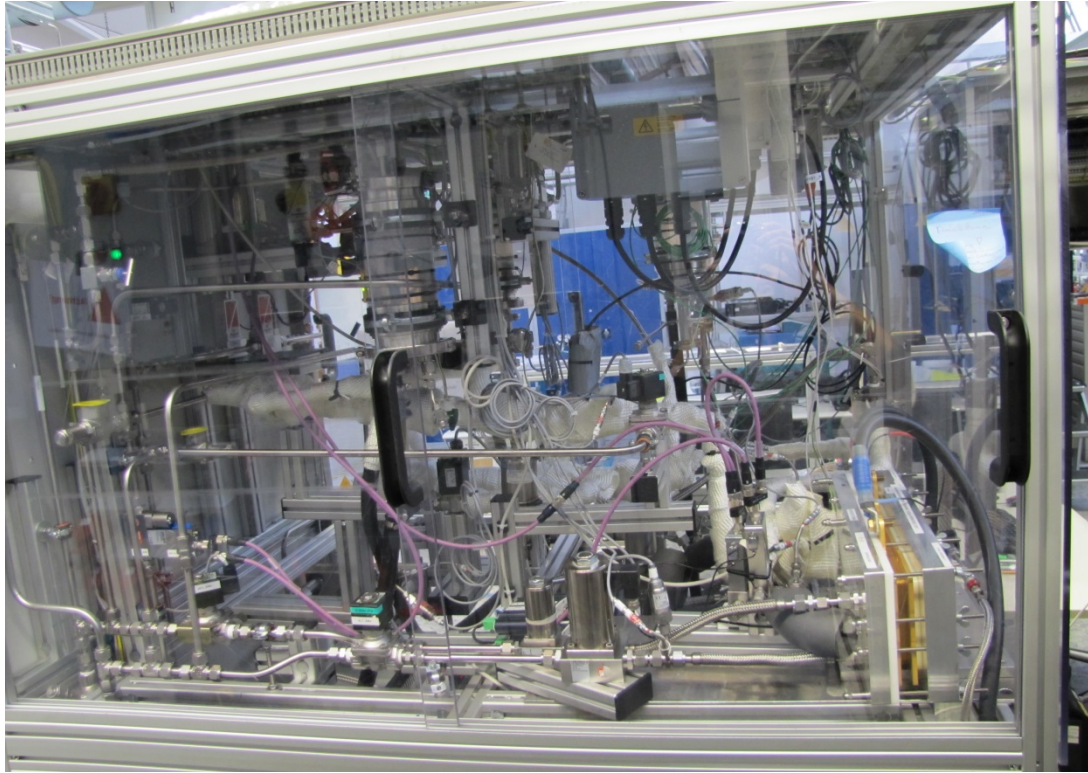


Abbildung 84: Foto von Prüfstand 2 bei der Daimler AG – Detailansicht.



Abbildung 86: Foto von Prüfstand 2 bei der Daimler AG – Gasflaschenschrank.

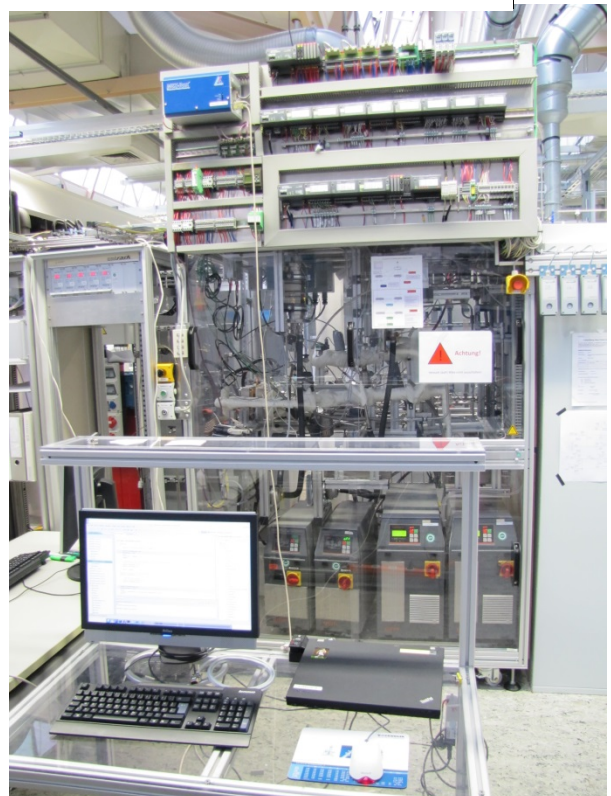
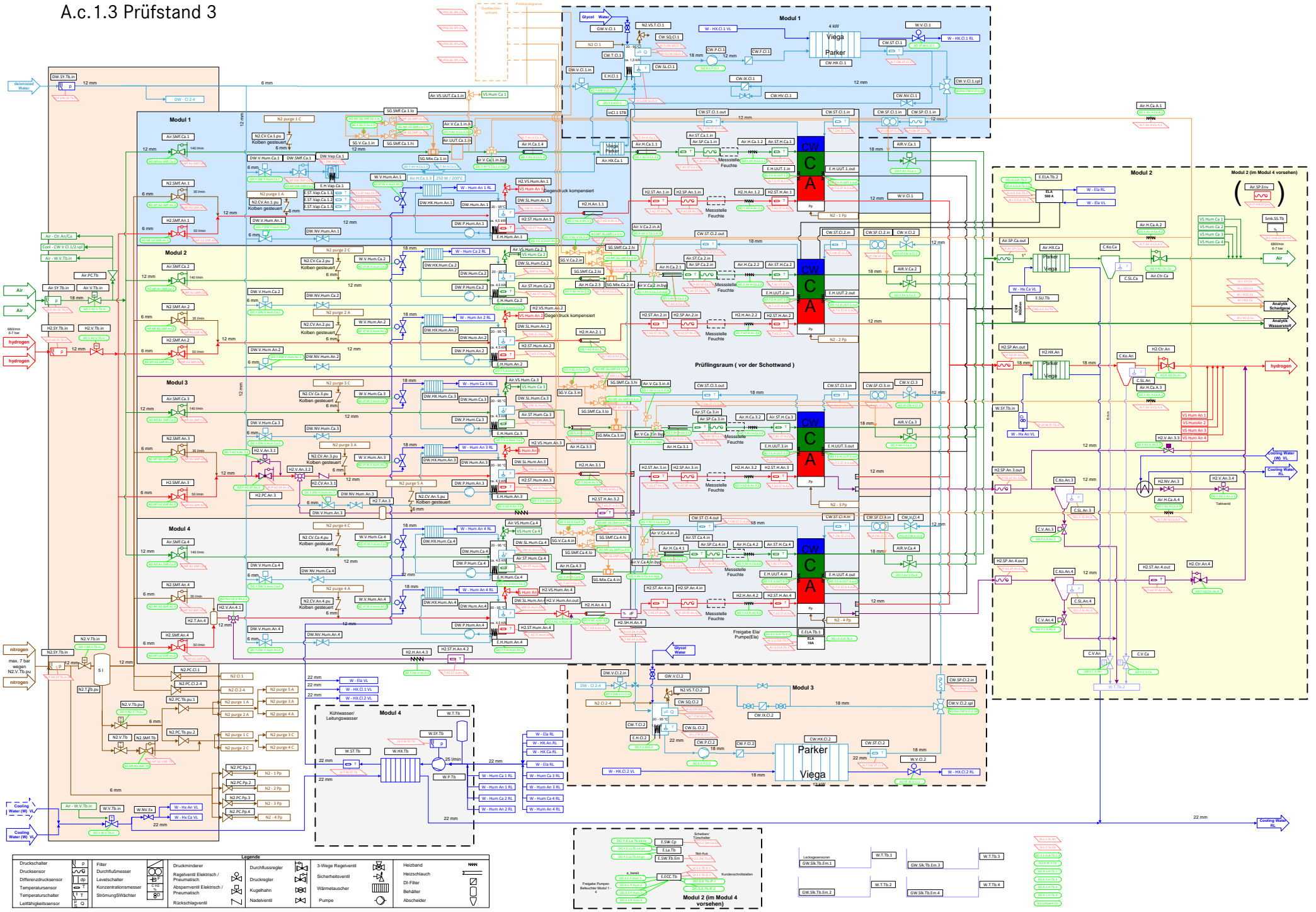


Abbildung 85: Foto von Prüfstand 2 bei der Daimler AG – Gesamtansicht.

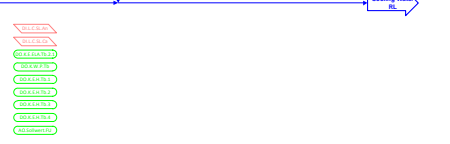
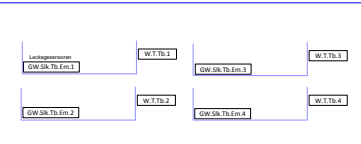
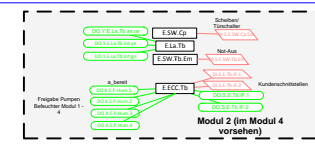


# A.c.1.3 Prüfstand 3



**Legende**

	Druckschalter		Druckminderer		3-Wege Regelventil		Heizband
	Drucksensor		Regelventil Elektrisch / Pneumatisch		Druckregler		Heizstrahl
	Differenzdrucksensor		Levelschalter		Sicherheitsventil		Dr. Filter
	Temperatursensor		Absorptionsmessgerät Elektrisch / Pneumatisch		Kugelhahn		Wärmetauscher
	Temperaturschalter		Stromwächter		Nadelventil		Pumpe
	Leitfähigkeitssensor		Rückschlagventil		Nicht angeschlossen		Abschleifer





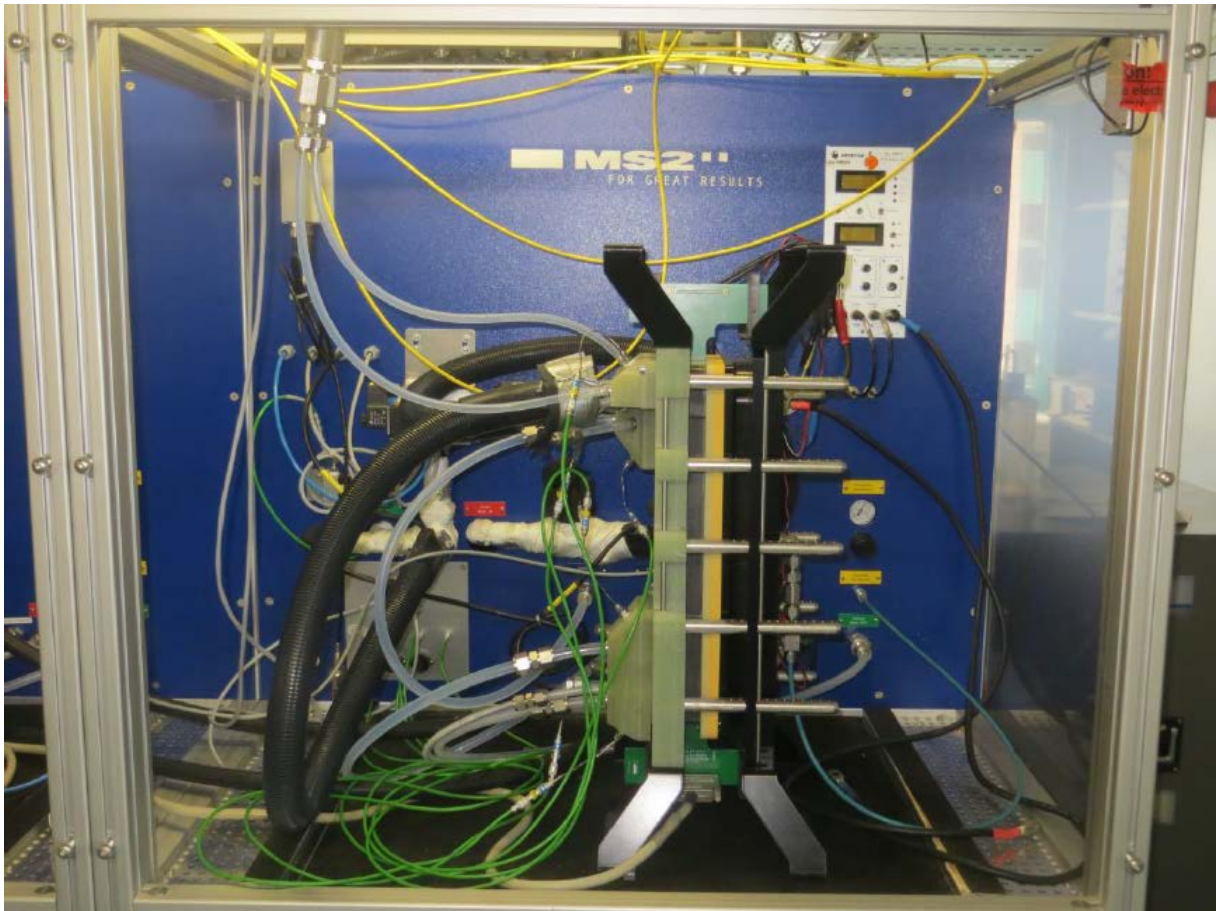


Abbildung 88: Foto von Prüfstand 3 beim ZSW – ein Testplatz.