

**Auswirkungen, Schädigungscharakteristik und Regenerationspotential von
verkehrsbedingten Stickoxidemissionen bei PEM-Brennstoffzellen unter
variablen Betriebsbedingungen**

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

eines

Doktors der Ingenieurwissenschaften

Dr.-Ing.

genehmigte Dissertation

von
Ulrich Misz
aus
Bottrop

Gutachter: Prof. Dr. Angelika Heinzl
Zweitgutachter: Prof. Dr. Werner Lehnert
Tag der mündlichen Prüfung: 1. Februar 2018

Wir sind, was wir denken.
Alles, was wir sind, entsteht
aus unseren Gedanken. Mit
unseren Gedanken formen wir
die Welt.

Buddha (563 - 483 v. Chr.)

Kurzfassung

Im Rahmen des Klimawandels, der zunehmenden Globalisierung und Mobilität sowie der wachsenden Industrialisierung von Schwellenländern wie Indien und China erfährt der Umweltschutz eine noch nie dagewesene Bedeutung. Nicht zuletzt der Dieselskandal deckt die Probleme der Autoindustrie auf, die Emissionsgrenzwerte einzuhalten. Zu hohe Stickoxidemissionen der traditionellen Antriebe führen aufgrund von immer strengeren Grenzwerten zu erhöhten Kosten für die Abgasreinigung. Daher ist ein zunehmendes Umdenken in Richtung alternativer Antriebe, die auch die Brennstoffzellentechnik beinhalten, zu erkennen.

Da sich allerdings in naher Zukunft die Anzahl der Dieselfahrzeuge noch nicht drastisch verringern wird, ist die Brennstoffzelle insbesondere in Ballungsgebieten der belasteten Umgebungsluft ausgesetzt. Die Schadgase werden mit der Luft durch die Kathode der Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle (PEMBZ) geleitet, was zur Verunreinigung und Schädigung des Katalysators und der Membran führen kann.

Welche Auswirkungen Stickoxide (NO_x) unter real auftretenden Konzentrationen auf die PEMBZ haben, wird in der vorliegenden Arbeit ausführlich untersucht. Dabei wird zunächst eine Literaturrecherche durchgeführt, die die Entstehung, Verteilung und die auftretenden Konzentrationen von NO_x in der Umgebungsluft thematisiert und zudem die Auswirkungen von NO_x auf die PEMBZ offenlegt. Nachfolgend wird u.a. in einem Test mit BZ-Systemen neben einer Luftmessstation und mit einer Testzelle in Laborumgebung eine Vielzahl von Messreihen ermöglicht. Erstmals werden dabei Messungen unter realistischen NO_x -Konzentrationen vorgenommen.

Es kann festgestellt werden, dass auch real auftretende NO_x -Konzentrationen der Umgebungsluft die PEMBZ negativ beeinflussen und sowohl kurzfristig die Leistung verringern als auch langfristig die Degradation erhöhen und somit die Lebensdauer reduzieren. Es ist zwar eine Regeneration der PEMBZ nach vorheriger Kontaminierung möglich, diese dauert aber je nach Betriebsbedingungen bis zu mehrere Stunden und kann nur bei Beaufschlagung der PEMBZ mit Schadgas-freier Luft vollständig erfolgen.

Auffällig ist zudem, dass der negative Einfluss bei Kontaminierung mit NO sofort einsetzt, während er bei NO_2 -Beaufschlagung verzögert auftritt. Bei langfristiger Kontaminierung der PEMBZ sind die Leistungsverluste durch NO und NO_2 allerdings nahezu gleich hoch. Begründet wird dieser Effekt damit, dass NO an Platin die gleiche Bindungsstruktur wie der Sauerstoff auf dem Kathodenkatalysator bevorzugt und erst mit steigendem Bedeckungsgrad die Bindungsstruktur ändert. Im Gegensatz dazu besitzt NO_2 keine konkurrierende Bindungsstruktur an Platin und dissoziiert anschließend schnell in NO und O . Langfristig ist daher auch bei der NO_2 -Kontaminierung hauptsächlich NO am Katalysator gebunden, sodass der im Vergleich zu NO_2 verstärkte negative NO -Einfluss auf die PEMBZ sich nur innerhalb der ersten Minuten ereignet.

Eine beschleunigte vollständige Regeneration der PEMBZ nach NO_x -Kontaminierung kann nur bei niedrigen Zellpotentialen $< 0,3$ V erfolgen. Dabei wird NO_x reduziert und es bildet sich Ammonium (NH_4^+), was sich langfristig negativ auf die Membran auswirkt. Dementsprechend sollte insbesondere in Gegenden mit stark belasteter Umgebungsluft als Präventionsmaßnahme ein Schadgasfilter im BZ-Fahrzeug integriert werden, um die Lebensdauer der PEMBZ zu erhöhen.

Abstract

In the context of climate change, increasing globalization and mobility as well as growing industrialization of emerging countries such as India and China environmental protection receives an unprecedented importance. Not least the diesel scandal reveals the problems of the automotive industry to achieve the emission limit values. Excessively high nitrogen oxide emissions from traditional drives lead to increased costs for exhaust gas purification due to increasingly stringent limits of the European Union. Consequently, an increasing shift towards alternative drives, which also includes fuel cell technology, can be recognized.

However, the number of diesel vehicles will not reduce significantly in the near future. Thus the fuel cell is exposed to polluted ambient air, particularly in urban areas. The harmful gases are passed with the air through the cathode of the polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC), which can lead to contamination and damage of the catalyst and the membrane.

The effects of nitrogen oxides (NO_x) under realistic concentrations on PEMFC are investigated in detail in this work. First of all, a literature research is conducted, which deals with the formation, distribution and the occurring concentrations of NO_x in the ambient air and also reveals the effects of NO_x on PEMFC. Afterwards a large quantity of tests with fuel cell systems close to an air measurement station and single cells in lab environment has been performed. For the first time measurements are carried out under realistic NO_x concentrations.

It can be determined that even realistic NO_x concentrations in the ambient air can adversely affect the PEMFC and reduce its performance in short term tests as well as increase the degradation in long term tests, which leads to reduced life time. Although full recovery of the PEMFC is possible after prior contamination it takes up to several hours, depending on the operating conditions, and can only take place when the PEMFC is exposed to clean air.

It is also conspicuous that the negative influence of NO occurs immediately, whereas power losses caused by NO_2 appears delayed. In the case of long-term contamination of the PEMFC, however, the power losses by NO and NO_2 are almost identical. This effect is based on the fact that NO on platinum surface prefers the same bonding structure as oxygen on the cathode catalyst and changes the bonding structure only with increasing degree of coverage. In contrast, NO_2 prefers a different bonding structure and subsequently dissociates in NO and O. In the long term even in the case of NO_2 contamination NO is mainly bound on the catalyst so that the negative NO influence on the PEMFC, which is increased in comparison to NO_2 , occurs only within the first few minutes.

Accelerated complete recovery of the PEMFC after NO_x contamination can only be achieved at low cell potential ($< 0.3 \text{ V}$). In this case NO_x is reduced and ammonium (NH_4^+) is formed, which has a negative effect on the membrane in long term. Accordingly, a harmful gas filter should be integrated in a fuel cell vehicle, particularly in urban areas with high air pollution, in order to increase the life time of the fuel cell stack.

Danksagung

An erster Stelle gilt mein Dank Frau Prof. Dr. Heinzl für ihre Betreuung und Unterstützung während der gesamten Bearbeitungsphase meiner Dissertation. Zudem bedanke ich mich bei Herrn Dr. Beckhaus, der mich immer wieder ermutigt hat, das Thema der kathodenseitigen Umgebungseinflüsse mit einer Dissertation zu krönen.

Weiterhin danke ich Herrn Prof. Dr. Lehnert für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Außerdem gilt der Dank meiner Arbeitsgruppe „Brennstoffzellenbetrieb“ und der Gruppe „Systemintegration“ von Christian Heßke, die mir immer mit Rat und Tat zur Seite standen. Insbesondere bedanke ich mich in diesem Zusammenhang bei Thorsten Notthoff, der mich großartig bei der Umsetzung des Langzeittests neben der Luftmessstation unterstützt hat.

Zusätzlich bedanke ich mich bei Dr. Werner Strunz, mit dem ich über die elektrochemische Impedanz-Spektroskopie jederzeit intensiv und konstruktiv diskutieren konnte und er mir dadurch eine große Hilfe war. Auch bedanke ich mich bei meinem Bürokollegen Michael Schoemaker, der für mein Thema immer ein offenes Ohr und zumeist einen guten Ratschlag hatte. Zudem unterstützte er mich beim Teststandbau und der Inbetriebnahme der Testzelle.

Ich bedanke mich bei meinen Studenten Marcel, Richard, Marvin und Samir, die mir oft viel Arbeit, die zwangsläufig auch neben der Dissertation zu erledigen war, abgenommen haben.

Insbesondere bedanke ich mich bei Anja Talke für die außergewöhnlich gute Zusammenarbeit und das gegenseitige Aufbauen, wenn es mal nicht so rund lief; durch sie habe ich in der vierjährigen Zusammenarbeit die Motivation nie verloren.

Besonders möchte ich an dieser Stelle auch meiner Mutter Christel bedanken, die mich in allen Höhen und Tiefen sowohl im Studium als auch bei der Dissertation immer unterstützt und mir Mut zugesprochen hat. Zudem bedanke ich mich auch bei meinen beiden Brüdern, die zwar nicht unterstützend tätig waren, aber mir in regelmäßigen Abständen die dringend benötigte Ablenkung boten, sodass ich bei gemeinsamen Aktivitäten auch mal durchatmen und neue Kraft sammeln konnte.

Abschließend danke ich dem BMWi und dem Projektträger Jülich für die Unterstützung und Finanzierung des Projekts ALASKA mit der Fördernummer 03ET6036A.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	II
Abstract	III
Danksagung	IV
1 Einleitung	1
2 Die Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle	3
2.1 Das Funktionsprinzip der PEM-Brennstoffzelle	4
2.2 Thermodynamik und Kinetik der PEM-Brennstoffzelle	5
2.2.1 Reale Zellspannung und Überspannungen	6
2.2.2 Elektrodenprozesse der PEM-Brennstoffzelle	7
2.3 Die Kathode der PEM-Brennstoffzelle	9
2.3.1 Sauerstoffelektrode	10
2.3.2 Sauerstoffreduktion.....	11
2.3.3 Degradationsprozesse an der Kathode.....	11
2.4 Betriebsparameter	13
2.5 Charakterisierungsmethoden bei PEM-Brennstoffzellen	15
2.5.1 Elektrochemische Impedanzspektroskopie	15
3 Luftschadstoff NO_x	21
3.1 Herkunft, Bildung, Abbau und Verbreitung von Stickoxiden	22
3.1.1 Bildung der Stickoxide bei Verbrennungsprozessen	22
3.1.2 Reduzierung der Stickoxide durch Abgasnachbehandlung	23
3.1.3 Chemische Reaktionen von Stickoxiden in der Luft.....	24
3.1.4 Verbreitung der Stickoxide in der Luft.....	26
3.2 Messung von Stickoxiden in der Luft	27
3.2.1 Gesetzliche Grenzwerte bei Stickoxiden	27
3.2.2 Gasphasenmessung von Stickoxiden.....	29
3.2.3 Aktuelle Stickoxidkonzentrationen	29
4 Einfluss von NO_x auf PEM-Brennstoffzellen: Stand der Technik und Forschung	34
4.1 Adsorption und Desorption von Stickoxiden an Platin	34
4.2 Auswirkungen von Stickoxiden auf die PEM-Brennstoffzelle	36
4.2.1 Auswirkungen und Mechanismus von NO bei PEMBZ	37
4.2.2 Auswirkungen und Mechanismus von NO ₂ bei PEMBZ	38
4.2.3 Auswirkungen und Mechanismus von NO _x -Mischungen bei PEMBZ	39
4.2.4 Zusammenfassung der Einflüsse von NO _x bei PEMBZ	40

5	<i>Grundlegende Untersuchungen mit Stickoxiden auf der Kathode der PEMBZ</i>	42
5.1	Elektrochemische Impedanz-Messungen unter NO_x-Belastung	42
5.1.1	Versuchsaufbau und Zelldesign	43
5.1.2	Untersuchungen mit NO und NO ₂	45
5.1.3	Modellbildung und Auswertung	50
5.1.4	Zusammenfassung der elektrochemischen Impedanz-Messungen unter NO _x -Kontaminierung	58
5.2	Langzeittest NO-Peak Konzentrationen mit und ohne Luftfilter	60
5.2.1	Versuchsaufbau und Betriebsparameter	60
5.2.2	Versuchsdurchführung und Bewertung der Ergebnisse	61
6	<i>Langzeittest neben einer Luftmessstation zur Bewertung des Einflusses realer NO_x-Konzentrationen auf die PEMBZ</i>	67
6.1	Aufbau des PEMBZ-Systems	67
6.2	Vermessung des PEMBZ-Systems im Labor	69
6.3	Langzeittest der PEMBZ-Systeme mit und ohne Luftfilter neben einer Luftmessstation	71
6.4	Zusammenfassung	78
7	<i>Untersuchungen zum Schädigungs- und Regenerationspotential von NO_x bei PEMBZ unter variablen Betriebsbedingungen</i>	79
7.1	Versuchsaufbau, Zelldesign und Betriebsparameter	79
7.1.1	Versuchsaufbau	80
7.1.2	Beschreibung der Testzelle und der verwendeten MEAs	81
7.1.3	Betriebsparameter	82
7.1.4	Berechnung von trockenen und feuchten Schadgaskonzentrationen	82
7.2	Inbetriebnahme und Referenzmessungen mit der Testzelle	84
7.3	Einfluss von NO_x bei alter und neuer MEA-Charge	86
7.4	Einfluss von NO_x auf die PEMBZ bei Variation von Temperatur, Gasbefeuchtung und Zellpotential	89
7.4.1	Einfluss von NO und NO ₂ auf die PEMBZ bei Variation der Zelltemperatur	89
7.4.2	Einfluss von NO und NO ₂ auf die PEMBZ bei Variation der Gasbefeuchtung	91
7.4.3	Einfluss von NO auf die PEMBZ bei Variation des Zellpotentials	93
7.5	Grenzwertermittlung bei kurzfristiger NO- und NO₂-Kontaminierung der PEMBZ	95
7.6	Regeneration der PEMBZ unter NO und NO₂ Kontaminierung	97
7.7	Untersuchungen zur Auswirkung von Schadgas Peaks	106
7.8	Bewertung und Zusammenfassung der Untersuchungen mit der Testzelle	111

8	<i>Beschleunigte Regeneration der PEM-Brennstoffzelle nach Kontaminierung mit NO und NO₂</i>	113
8.1	Grundlagen der Zyklovoltammetrie	113
8.2	Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung zur beschleunigten Regeneration der PEMBZ nach NO_x-Kontaminierung	114
8.2.1	Beschleunigte Regenerationsmethoden der PEM-Brennstoffzelle in Abhängigkeit des Zellpotentials.....	115
8.2.2	Analyse der Regenerationsmechanismen mittels CV-Messungen	118
8.3	Bewertung der beschleunigten Regeneration nach NO_x-Kontaminierung	121
9	<i>Zusammenfassung und Ausblick</i>	122
	<i>Literaturverzeichnis</i>	126
A.	<i>Nomenklatur</i>	132
	Lateinische Symbole	132
	Griechische Symbole	134
	Abkürzungen.....	135
B.	<i>Diagramme</i>	137
C.	<i>Adsorptionsenergie und Bindungsstruktur von NO_x</i>	138

1 Einleitung

Lasst uns dafür sorgen, dass kommende Generationen mit Stolz auf uns zurückblicken. Mit diesen Worten unterzeichnete der Französische Präsident François Hollande im April 2016 den Pariser Klimavertrag [1]. Die Worte klingen auf den ersten Blick sehr pathetisch, zeigen aber auch die Erkenntnis der Politik, dass der Klimawandel global als ernsthafte Bedrohung angesehen werden muss und die Zeit zum Handeln fast abgelaufen ist.

Der Mobilitätssektor trägt zu einem großen Teil zur Emission von klimaschädlichen Treibhausgasen bei. So verursachte der Verkehr 2015 rund 18 % der Treibhausgasemissionen in Deutschland. Noch deutlicher werden die negativen Umwelteinflüsse des Mobilitätssektors bei Betrachtung der gesundheitsschädlichen Stickoxidemissionen. Mit einem Emissionsanteil von rund 40 % ist der Verkehrssektor der mit Abstand größte Verursacher von Stickoxiden (NO_x)¹ in Deutschland [2]. Insbesondere Dieselfahrzeuge sind dabei derzeit in der Kritik, da sie die von der EU festgelegten NO₂-Grenzwerte im Realbetrieb auf der Straße deutlich überschreiten.

Alternative Antriebe und Kraftstoffe werden daher als sinnvoll erachtet, um die Schadstoffemissionen im Verkehrssektor spürbar zu senken. Neben der Batterieelektrischen Mobilität, die lange Ladezeiten und eine geringe Reichweite mit sich bringt, wird der Brennstoffzelle ein großes Potential vorhergesagt. Das Tanken des Fahrzeugs mit Wasserstoff ist innerhalb von drei Minuten möglich und die Reichweiten sind deutlich höher als bei reinen Batteriefahrzeugen. Als Abgas entsteht lediglich Wasserdampf, sodass die Treibhausbilanz des Verkehrssektors bei Erzeugung des Wasserstoffes mit Strom aus erneuerbaren Energien deutlich positiv beeinflusst werden könnte.

Mit dem Toyota Mirai ist Ende 2015 das erste seriengefertigte Brennstoffzellenfahrzeug in kleiner Stückzahl auf den Markt gekommen. Der Preis des Fahrzeuges ist aber noch nicht konkurrenzfähig². Eine mögliche Kostensenkung ist neben der Erhöhung der Stückzahlen auch in der Reduzierung der Platinmenge des Katalysators zu finden. Gleichzeitig sollen aber die Robustheit und Lebensdauer des Fahrzeugs weiter gesteigert werden. Die Ansprüche an die Entwicklung sind dementsprechend hoch, aber ein erster Schritt in Richtung einer klimafreundlichen Antriebsalternative ist getan.

Dennoch werden auch in den nächsten Jahren die konservativen Antriebe das Straßenbild zum Großteil prägen, da der Wandel einer kompletten Antriebsstrategie viel Zeit sowie politische und gesellschaftliche Akzeptanz erfordert. Die Anwesenheit konservativ betriebener Fortbewegungsmittel und die damit verbunden hohen Abgaswerte, insbesondere der Stickoxide, sind allerdings auch problematisch für die Brennstoffzelle. Seit Jahren ist bekannt, dass externe Luftschadstoffe die Lebensdauer des Brennstoffzellenstacks negativ beeinflussen, da sie z.B. den Katalysator deaktivieren oder die Protonenleitfähigkeit der Elektrolyte senken. Bei einigen Schadstoffen herrscht aber nach wie vor Unklarheit über den genauen Schädigungsmechanismus im Verbund mit der Membran-Elektroden-Einheit (MEA)³. Insbesondere ist nicht bekannt, wie sich

¹ NO_x ist die Sammelbezeichnung für die gasförmigen Oxide des Stickstoffes. In der vorliegenden Arbeit wird NO_x definiert als Summe von NO und NO₂.

² Toyota Mirai, 114 kW, bis zu 500 km Reichweite, Auslieferung ab Dezember 2015, Preis in Deutschland ca. 78.500 € [3].

³ MEA ist die englische Abkürzung für Membrane Electrode Assembly, wird aber auch im deutschsprachigen Raum häufig als Abkürzung für die Membran-Elektroden-Einheit verwendet.

die Brennstoffzelle unter real auftretenden Schadgaskonzentrationen verhält und ob es Grenzwerte für Schadgaskonzentrationen in der Luft gibt, unterhalb derer keine negativen Auswirkungen auf die Zelle zu erwarten sind.

Die vorliegende Arbeit hat das Ziel, den Einfluss von Stickoxiden auf Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellen (PEMBZ) grundlegend zu untersuchen. Dabei gilt es, die Schädigungscharakteristik der Stickoxide zu analysieren und auf Basis dieser Ergebnisse eine Bewertung über das Schädigungsverhalten und das Regenerationspotential der PEMBZ unter variablen Betriebsbedingungen und in Abhängigkeit urbaner Luftqualität vorzunehmen. Letztendlich dient diese Analyse als Hilfestellung für die Auslegung von Kathodenluftfiltern und liefert Handlungsempfehlungen für beschleunigte Regeneriervorgänge der MEA.

Um diese Ziele zu erreichen, wird bei der PEMBZ zunächst unter erhöhten NO und NO₂-Konzentrationen mit Zuhilfenahme elektrochemischer Messmethoden und anschließender Analytik der aufgezeichneten Impedanz-Spektren die Schädigungscharakteristik ermittelt. Nachfolgend werden Untersuchungen unter realen NO_x-Konzentrationen durchgeführt. Dafür wird ein Langzeittest mit zwei Brennstoffzellensystemen direkt neben einer Luftmessstation ermöglicht, sodass die Degradation der Brennstoffzelle in direkten Zusammenhang mit den auftretenden NO_x-Konzentrationen gesetzt werden kann. Weiterhin wird in Laboruntersuchungen die Abhängigkeit der NO_x-Schädigung unter unterschiedlichen, anwendungsnahen Betriebsbedingungen analysiert. Der Fokus liegt zudem auf der Bewertung von NO_x-Konzentrationen, unterhalb derer kurz- und längerfristig keine negativen Auswirkungen auf die PEMBZ zu erwarten sind. Zudem wird das Regenerationspotential der PEMBZ bei Betrieb unter Schadgas belasteter Umgebungsluft analysiert. Abschließend werden Möglichkeiten zur beschleunigten Regeneration vorgestellt und deren Anwendung im Brennstoffzellenfahrzeug diskutiert.

2 Die Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle

Brennstoffzellen wandeln die chemische Energie eines Brennstoffes direkt in elektrische Energie um. Im Vergleich zu thermischen Maschinen, die dem Carnot-Kreisprozess und somit den Grenzen der Umwandlung von Wärme in mechanische Arbeit unterliegen, können höhere Wirkungsgrade erreicht werden. Der Vorteil der Brennstoffzelle gegenüber Batterien ist die Leistungsabgabe bei kontinuierlicher Brennstoffzugabe und demzufolge die Möglichkeit zum Betrieb ohne lange Ladezeiten [4]. Zu beachten ist in diesem Zusammenhang die derzeitige Entwicklung der Redox-Flow-Batterie, bei der unter externer chemischer Aufbereitung der Elektrolyten auch ein nahezu kontinuierlicher Einsatz möglich ist [5].

Die Brennstoffzellentechnik hat insbesondere in den letzten 10 Jahren enorme Entwicklungsschritte vollzogen; bis hin zum ersten seriengefertigten Brennstoffzellenfahrzeug, dem Toyota Mirai, der 2015 in kleiner Stückzahl global auf den Markt kam. Dabei liegt die Erfindung der Brennstoffzelle schon über 150 Jahre zurück. Die ersten richtungsweisenden Entdeckungen wurden von Professor Friedrich Schönbein bereits im Jahr 1839 gemacht, als er herausfand, dass Elektrizität freigesetzt werden kann, wenn Wasserstoff mit Sauerstoff reagiert. William Robert Grove führte die Untersuchungen fort und konnte noch im gleichen Jahr zeigen, dass dieses Phänomen als Umkehrung der Elektrolyse zu verstehen war und zur Elektrizitätserzeugung genutzt werden konnte. Grove gilt heute als Erfinder der Brennstoffzelle, auch wenn seine Arbeiten zur damaligen Zeit nicht groß beachtet wurden. Dies lag in erster Linie daran, dass parallele Entdeckungen größeres Interesse weckten. So wurde zunächst dem elektrodynamischen Prinzip zur Stromerzeugung und nachfolgend der Erfindung des Ottomotors größere Aufmerksamkeit geschenkt. Erst Mitte des 20. Jahrhunderts wurde die Brennstoffzelle in der Raumfahrt eingesetzt [6]. Im Rahmen des Klimawandels und der Energiewende gewinnt die Brennstoffzelle derzeit wieder an Ansehen, da sie, bei Erzeugung des Wasserstoffes auf Basis von Windenergie, eine nahezu CO₂-freie Antriebsalternative bietet⁴ [7].

Es gibt unterschiedliche Typen von Brennstoffzellen. Sie unterscheiden sich dabei hinsichtlich der Art ihres Elektrolyten, der Arbeitstemperatur und der Zellreaktionen. Für die mobilen Anwendungen hat sich die Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle (PEMBZ)⁵ etabliert. Der Vorteile der PEMBZ liegen in der Schnellstartfähigkeit und der Robustheit gegenüber Lastwechseln. Zusätzlich sind die Leistungsdichten mittlerweile so hoch, dass sich beispielsweise eine 100 kW PEMBZ problemlos im Frontbereich eines Autos unterbringen lässt [8]. Die PEMBZ wird vorzugsweise bei einer Temperatur zwischen 60 - 90 °C betrieben.

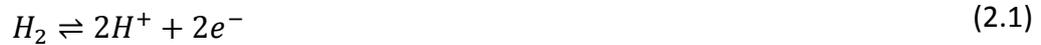
Nachfolgend wird die PEMBZ detailliert beschrieben, wobei der Fokus neben den elektrochemischen Grundlagen auch auf Degradationsprozesse, insbesondere auf der Kathode, gelegt wird.

⁴ Nahezu CO₂-frei bedeutet, dass z.B. der Bau einer Windanlage und eines Elektrolyseurs, der Transport von H₂ und auch die Herstellung des Fahrzeugs durchaus CO₂-behaftet sind; bei alleiniger Betrachtung des Brennstoffzellenfahrzeugs als Antrieb entsteht lediglich Wasserdampf.

⁵ Da die Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle Hauptgegenstand der vorliegenden, in Deutsch geschriebenen Arbeit ist, hat der Autor sich entschieden, die deutsche Abkürzung (PEMBZ) zu verwenden.

2.1 Das Funktionsprinzip der PEM-Brennstoffzelle

Bei der PEMBZ werden als Edukte Wasserstoff auf der Anode und Luft-(Sauerstoff) kathodenseitig kontinuierlich zugeführt. Anode und Kathode sind dabei durch eine Membran getrennt, die durchlässig für H^+ -Ionen ist. Die H^+ -Ionen entstehen auf der Anode durch eine katalytische Oxidation nach folgender Reaktionsgleichung (2.1):



An der Kathode wird der (Luft)-Sauerstoff am Katalysator reduziert. Während die Elektronen über einen externen, geschlossenen Stromkreislauf zur Kathode gelangen, erreichen die H^+ -Ionen die Kathode durch die Membran, sodass die Reaktionsgleichung (2.2) auf der Kathode lautet:



Somit ergibt sich aus den Teilreaktionen (2.1) und (2.2) die Gesamtreaktion (2.3) zu:



Abbildung 2.1 zeigt den Aufbau und das Funktionsprinzip einer PEMBZ. Das Kernstück ist die Membran-Elektroden-Einheit (MEA). Diese besteht aus einer Protonenaustauschmembran, die aus perfluorierten und sulfonierten Polymer (PFSA)⁶ gefertigt ist, sowie den beidseitig auf die Membran aufgebracht, porösen Elektroden mit Katalysator-schicht.

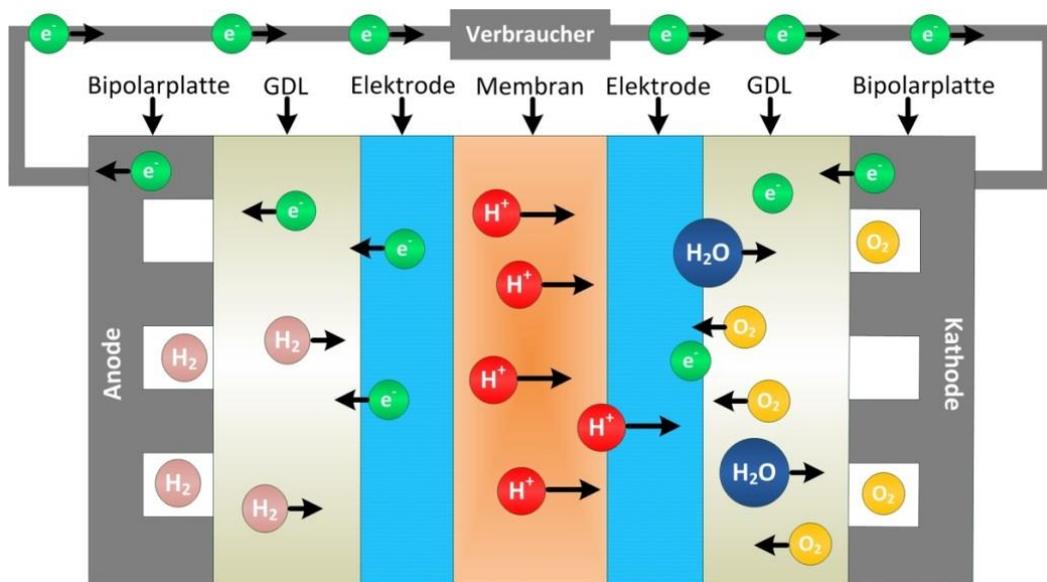


Abbildung 2.1: Funktionsprinzip der PEM-Brennstoffzelle

Das Trägermaterial des Katalysators ist poröser, elektrisch leitender Kohlenstoff. Die Porosität des Trägermaterials sowie die sehr kleinen Partikelgrößen des Katalysators sorgen dafür, dass eine große Dreiphasengrenze zwischen Katalysator, Elektrolyt und Gasraum entsteht. Dadurch werden Diffusionswiderstände verringert, da die Reaktionsgase den Katalysator nahezu ungehindert und auf großer aktiver Fläche erreichen

⁶ PFSA ist die englische Abkürzung für perfluorocarbon sulfonic acid.

können. Als Katalysatormaterial wird auf der Kathode zumeist Platin verwendet. Anodenseitig werden je nach Anwendung zusätzlich zu Platin auch Ruthenium oder andere Mischkatalysatoren eingesetzt. Auf den Elektroden befinden sich anoden- und kathodenseitig Gasdiffusionslagen (GDL)⁷. Die sehr gut leitenden GDLs bestehen aus dünnen, hydrophob beschichteten Kohlenstofffasern und haben die Aufgabe, (Luft)-Sauerstoff zur Kathode und Wasserstoff zur Anode zu führen und gleichzeitig den Abtransport des entstehenden Produktwassers zu garantieren [6].

Für die gleichmäßige Verteilung der Gase über die aktive Fläche der Brennstoffzelle sorgen mit Gaskanälen versehene Bipolarplatten (BPP). Zusätzlich sind diese für die elektrische Kontaktierung und somit für den Transport der Elektronen zum äußeren Stromkreis zuständig und bestehen dementsprechend aus gut leitenden Materialien (Graphit, leitende Kunststoffe oder Metall) [4].

Um die Gesamtspannung zu erhöhen, werden einzelne Zellen in Reihe geschaltet. Zwischen den Zellen ist eine Kühlstruktur integriert, sodass die Reaktionswärme abgeführt werden kann. Ein Brennstoffzellenstapel (Stack) kann aus mehreren hundert Zellen zusammengesetzt sein [9].

2.2 Thermodynamik und Kinetik der PEM-Brennstoffzelle

Die Thermodynamik von PEMBZ ist in zahlreicher Literatur zu finden. Für die Beschreibung der Thermodynamik in der vorliegenden Arbeit wurden die Quellen [4, 10–13] verwendet.

Die Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser ist stark exotherm, sodass Energie freigesetzt wird. Liegt das Produktwasser unter Standardbedingungen⁸ im flüssigen Zustand vor, so ergibt sich eine Reaktionsenthalpie ΔH^0 von $-285,13 \text{ kJ mol}^{-1}$. Aus ΔH^0 , der Zahl der ausgetauschten Elektronen in der Redoxgleichung ($z = 2$) und der Faraday-Konstante F lässt sich die thermoneutrale Spannung U_{th} einer Brennstoffzelle nach Gleichung (2.4) berechnen.

$$U_{th} = -\frac{\Delta H^0}{zF} = \frac{285,13 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{2 \cdot 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}} = 1,48 \text{ V} \quad (2.4)$$

Bei U_{th} handelt es sich allerdings um eine theoretische Spannung, die in der Praxis nicht erreicht werden kann, da alle natürlichen Vorgänge mit Verlusten behaftet sind. So wird die Reaktionsenthalpie ΔH^0 unterteilt in die nutzbare Freie Reaktionsenthalpie ΔG^0 (auch Gibbs-Energie genannt) und die gebundenen Reaktionsenthalpie $-T \Delta S^0$ mit ΔS^0 als Entropieänderung. Durch den Anteil der Entropie an der Reaktion nimmt die nutzbare Energie in der Brennstoffzelle ab. Den Zusammenhang zwischen ΔH^0 , ΔS^0 und ΔG^0 zeigt Gleichung (2.5)⁹.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 = -237,13 \text{ kJ/mol} \quad (2.5)$$

⁷ Neue Generationen der GDL enthalten zudem eine mikroporöse Schicht (MPL). MPL ist die Abkürzung für Micro-porous Layer. Diese Schicht befindet sich direkt an der Elektrode und sorgt für eine noch feinere Gasverteilung hin zu den aktiven Zentren.

⁸ Index⁰ entspricht nachfolgend dem Standardzustand bei 25°C und 1.013 mbar.

⁹ $\Delta H^0 = -285,13 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^0 = 0,16334 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $\Delta G^0 = -237,13 \text{ kJ mol}^{-1}$, $T^0 = 298,15 \text{ K}$ [4]

2 Die Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle

Der thermodynamische Wirkungsgrad ist das Verhältnis der Freien Enthalpie ΔG^0 zur Reaktionsenthalpie ΔH^0 .

$$\eta_{rev} = \frac{\Delta G^0}{\Delta H^0} = \frac{-237,13 \text{ kJ/mol}}{-285,83 \text{ kJ/mol}} = 0,83 \quad (2.6)$$

Die Umwandlung der chemischen Energie in elektrische Energie in einer Brennstoffzelle ist somit gleichzusetzen mit der Änderung der Freien Enthalpie ΔG^0 einer elektrochemischen Reaktion. Die reversible Spannung U_0 lässt sich berechnen, wenn in Gleichung (2.4) ΔH^0 durch ΔG^0 ausgetauscht wird. Dadurch ergibt sich nach (2.7):

$$U_0 = -\frac{\Delta G^0}{zF} = \frac{237,13 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{2 \cdot 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}} = 1,23 \text{ V} \quad (2.7)$$

Die reversible Spannung ist sowohl temperatur- als auch druckabhängig. Die druck- und temperaturabhängige reversible Zellspannung $U_0(p,T)$ wird durch die Nernst-Gleichung beschrieben. Die Form der Gleichung (2.8) gilt unter der Annahme, dass sich die Reaktionsgase wie ideale Gase verhalten.

$$U_0(T,p) = U_0^0 + (T - T^0) \frac{\Delta S^0}{2F} - \frac{RT^0}{2F} \ln \frac{p}{p^0} \quad (2.8)$$

Die Herleitung der Gleichung (2.8) ist z.B. unter [10] nachzulesen. Es ergibt sich eine Temperaturabhängigkeit von $-0,85 \text{ mV K}^{-1}$, sodass die reversible Spannung bei einer Temperaturerhöhung sinkt. Bei ansteigendem Druck dagegen erhöht sich die reversible Spannung; sie steigt z.B. bei einer Druckerhöhung von 1 auf 10 bar um 45 mV [11].

2.2.1 Reale Zellspannung und Überspannungen

In der Praxis werden Leerlaufspannungen¹⁰ um 1 V und somit deutlich unterhalb der berechneten reversiblen Spannung von 1,23 V erreicht. Der Grund dafür liegt in der Bildung von Mischpotentialen, insbesondere auf der Kathodenseite der Brennstoffzelle, da neben der Reduktion des Sauerstoffes parallel auch Oxidationsprozesse von Platin oder Verunreinigungen auftreten [4]. Mit zunehmendem äußerem Stromfluss sinkt die Spannung der Brennstoffzelle. Dabei verläuft die Strom-Spannungs-Kennlinie nicht linear, sondern lässt sich einteilen in drei markante Bereiche. Abbildung 2.2 zeigt den typischen Verlauf der Polarisationskurve (U-I-Kennlinie) einer PEMBZ. Bei geringen Stromdichten fällt die Spannung zunächst stark ab, bevor ein Übergang in eine gemäßigte Spannungsabnahme erfolgt. Dieser erste Abschnitt der Kennlinie wird Aktivierungsbereich genannt und maßgeblich durch die Sauerstoffreduktion auf der Kathode beeinflusst. Eine weitere Erhöhung der Stromdichte verursacht einen linearen Spannungsabfall, der deutlich geringer ist als der Spannungsverlust im Aktivierungsbereich. Dieser Teil der Kennlinie wird als Ohm'scher Bereich bezeichnet und ist dadurch gekennzeichnet, dass mit Erhöhung der Stromdichte die inneren Widerstände der Brennstoffzelle linear ansteigen. Bei sehr hohen Stromdichten sinkt die Spannung erneut stärker, bis sie, bei weiterer Erhöhung der Stromdichte, letztendlich ganz

¹⁰ Anstelle von Leerlaufspannung wird auch oft der Begriff „Open Circuit Voltage (OCV)“ verwendet.

2 Die Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle

zusammenbricht. Dieser hintere Bereich der Kennlinie wird Transport- oder auch Diffusionsbereich genannt. Der Grund für den starken Spannungsabfall in diesem Bereich liegt darin, dass die Reaktanten nicht mehr ausreichend schnell die reaktiven Zonen der Brennstoffzelle erreichen können.

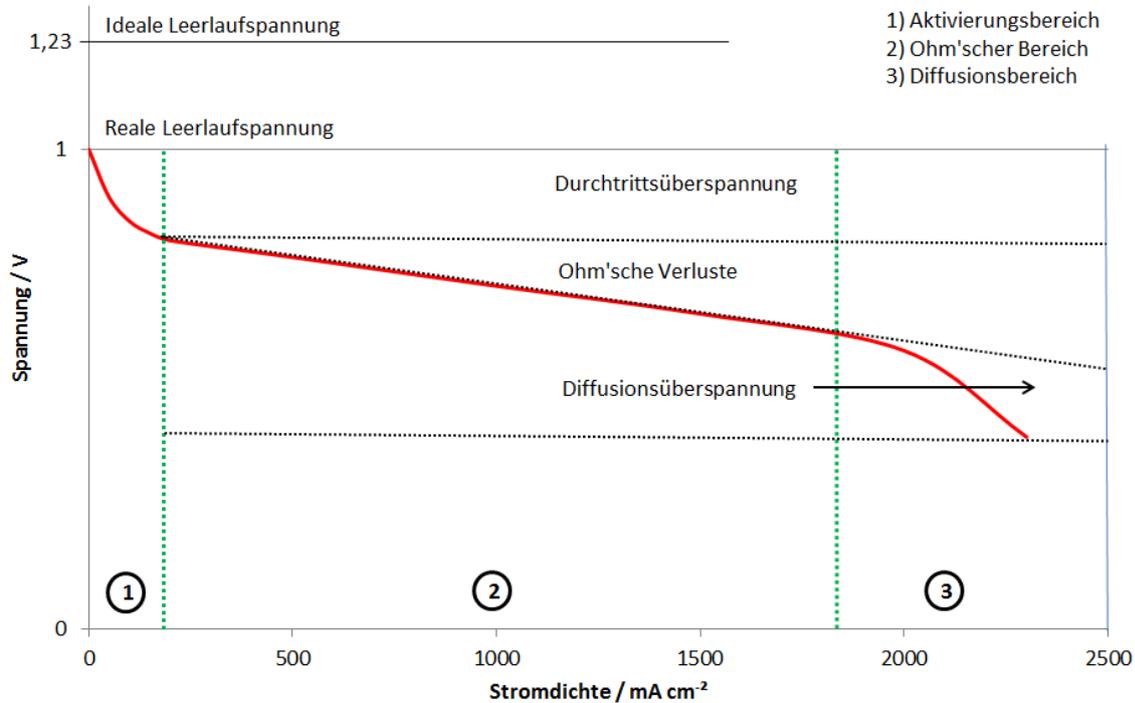


Abbildung 2.2: Polarisationskurve einer PEM-Brennstoffzelle

Die große Menge an Produktwasser durch die hohen Stromdichten erschwert den Prozess zusätzlich [4]. Die Spannungsverluste zwischen realer Leerlaufspannung und der Spannung unter Last werden mit Ausnahme des Ohm'schen Bereiches Überspannung genannt. So summieren sich bei hohen Stromdichten Durchtrittsüberspannung η_D , Ohm'sche Verluste sowie Diffusionsüberspannung η_{Diff} zum Gesamtspannungsverlust [14].

2.2.2 Elektrodenprozesse der PEM-Brennstoffzelle

Die Prozesse an den Elektroden sind durch viele Faktoren gehemmt. Dabei richtet sich die Gesamtreaktion nach der Geschwindigkeit der langsamsten Teilreaktion. Da Elektrode und Elektrolyt unterschiedliche elektrochemische Potentiale besitzen, entsteht beim Zusammenbringen dieser Komponenten durch eine Ladungstrennung an der Phasengrenze eine elektrolytische Doppelschicht. Durch die Phasengrenze ist die Geschwindigkeit des Ladungsdurchtritts begrenzt.

An der Phasengrenze findet bei Zugabe der Eduktgase ein Stromfluss statt. Dabei erfolgt eine permanenten Hin- und Rückreaktion (Oxidation und Reduktion), wie die Redoxreaktion (2.9) beispielhaft zeigt:



2 Die Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle

Die Geschwindigkeitskonstanten von Hin- und Rückreaktion werden als k_1 und k_2 bezeichnet. Die Stromdichte an der Phasengrenze ist abhängig von der Reaktionsgeschwindigkeit v und dem Ladungsdurchtritt, der sich aus Faraday-Konstante F und der Ladungszahl z zusammensetzt.

$$i = zFv \quad (2.10)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional zur Konzentration c an der Elektrodenoberfläche, sodass mit Einsetzen der Geschwindigkeitskonstante k folgender Zusammenhang besteht:

$$i = zFv = zFkc \quad (2.11)$$

Werden Hin- und Rückreaktion an der Phasengrenze betrachtet, so ergibt sich die Stromdichte nach (2.12) zu:

$$i = i_1 - i_2 = zF(k_1c_1 - k_2c_2) \quad (2.12)$$

Ohne äußeren Stromfluss stehen Hin- und Rückreaktion im elektrochemischen Gleichgewicht. Die Teilstromdichten lassen sich dann zur Austauschstromdichte i_0 zusammenfassen.

$$i_0 = i_1 = |i_2| = zF(k_1c_1) = zF(k_2c_2) \quad (2.13)$$

Die heterogene Kinetik der Durchtrittsreaktionen und der Stromfluss stehen im unmittelbaren Zusammenhang [12].

Wenn ein äußerer Strom fließt, dann findet in der Brennstoffzelle eine Potentialverschiebung statt. Die Potentialverschiebung und somit der Spannungsverlust wird als Überspannung bezeichnet, vgl. auch 2.2.1. Eine Elektrodenreaktion ist immer verbunden mit einer Durchtrittsreaktion und einem Ionentransport, wodurch eine Durchtrittsüberspannung η_D und eine Diffusionsüberspannung η_{Diff} entstehen. Im Aktivierungsbereich der U-I-Kennlinie und somit bei kleinen Stromdichten ist die Durchtrittsüberspannung η_D geschwindigkeitshemmend und die Diffusionsüberspannung η_{Diff} vernachlässigbar. Den Zusammenhang zwischen Durchtrittsstromdichte i_D und Durchtrittsüberspannung η_D beschreibt die Butler-Volmer-Gleichung, die nachfolgend dargestellt ist (2.14).

$$i_D = i_{D,ox} + i_{D,red} = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha z F \eta_D}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) z F \eta_D}{RT}\right) \right] \quad (2.14)$$

mit $i_{D,ox}$ und $i_{D,red}$ als Teilstromdichten der Oxidations- und Reduktionsreaktion, i_0 als Austauschstromdichte und α als Durchtrittsfaktor¹¹.

Für große Überspannungen $\gg 70$ mV kann die Rückreaktion vernachlässigt und die Tafel-Gleichung für Anode (2.15) und Kathode (2.16) angewendet werden.

$$\eta_{D,Anode} = \frac{RT}{\alpha z F} \cdot \ln \frac{i}{i_{0,A}} \quad (2.15)$$

¹¹ Der Durchtrittsfaktor α liegt zwischen 0 und 1. Er gibt den Anteil von μ_D an, der für die Aktivierungsenergie der anodischen Oxidation bzw. kathodischen Reduktion benötigt wird [4].

$$\eta_{D,Kathode} = \frac{RT}{(1-\alpha)zF} \cdot \ln \frac{i}{i_{0,K}} \quad (2.16)$$

Die Austauschstromdichte ist ein Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit und damit auch für die Durchtrittsüberspannung. Dabei unterscheiden sich die Austauschstromdichten zwischen Anode und Kathode erheblich. Für die Wasserstoff-Luft-PEMBZ werden in der Literatur Werte für $i_{0,A}$ mit 200 mA cm^{-2} und für $i_{0,K}$ mit $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$ angegeben [13]. Bei Betrieb mit Wasserstoff auf der Anode ist somit prinzipiell nur die Durchtrittsüberspannung auf der Kathode von Bedeutung.

Bei sehr hohen Stromdichten tritt in den Elektroden zusätzlich zur Durchtrittsüberspannung η_D auch eine Diffusionsüberspannung η_{Diff} auf. Dies hängt damit zusammen, dass bei hohen Stromdichten der Umsatz der Gase an den Elektroden schneller verläuft als der Stofftransport hin zu den Elektrodenoberflächen. Die Diffusion der Gase in den porösen Diffusionsschichten ist ein limitierter Prozess und bei hohen Stromdichten geschwindigkeitsbestimmend. Daher muss im Transportbereich der Polarisationskurve bei der Berechnung der Überspannung die Butler-Volmer-Gleichung um den Einfluss der Konzentrationsdifferenzen innerhalb der Grenzfläche mit berücksichtigt werden. Es ergibt sich (2.17) zu

$$i_D = i_0 \frac{c^0}{c^S} \left[\exp\left(\frac{\alpha z F \eta_D}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) z F \eta_D}{RT}\right) \right] \quad (2.17)$$

mit c^0 als Konzentration im Gaskanal und c^S als Konzentration an der Elektrodenoberfläche. Bei Betrieb der Brennstoffzelle mit reinem Wasserstoff auf der Anode ist die Diffusionsüberspannung der Kathode deutlich höher als die der Anode. Das liegt daran, dass Sauerstoff im Vergleich zu Wasserstoff langsamer diffundiert und zudem der verringerte Partialdruck von Sauerstoff bei Betrieb mit Luft das Diffusionsverhalten begrenzt. Stickstoff als Inertgas sowie das flüssige Wasser als Reaktionsprodukt, das auf der Kathode entsteht, verlangsamen die Diffusion zusätzlich.

Die Ohm'schen Verluste sind in der Brennstoffzelle hauptsächlich der Protonenleitung im Elektrolyten zuzuordnen und nehmen mit ansteigender Stromdichte linear zu.

2.3 Die Kathode der PEM-Brennstoffzelle

Der Einfluss von Luftschadstoffen auf die PEMBZ steht im Fokus der Arbeit. Daher gilt der Kathode der Brennstoffzelle eine besondere Aufmerksamkeit. Der folgende Abschnitt beschreibt die Vorgänge an der Kathode und nimmt Bezug auf Limitierungs- bzw. Degradationsfaktoren.

Die Komponenten auf der Kathodenseite sind die Gasdiffusionslage, die Elektrode mit Kohlenstoffträger und Platinkatalysator sowie die Polymermembran. Zusätzlich sorgt ein Ionomer in der Elektrode für eine gute Protonenleitung hin zu den aktiven Katalysatorflächen. Abbildung 2.3 zeigt graphisch die Dreiphasengrenze Gas, Elektrolyt und Katalysator.

2 Die Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle

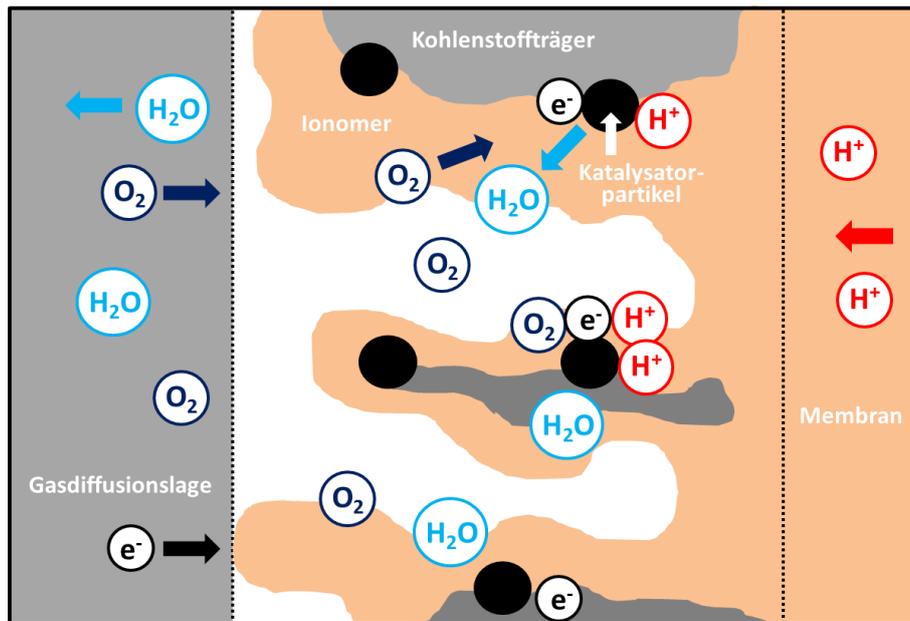


Abbildung 2.3: Dreiphasengrenze an der Kathodenelektrode

Die H⁺-Ionen erreichen durch die Membran und den Ionomer in der Elektrode die Katalysatorpartikel und reagieren dort mit Sauerstoff und den Elektronen zu Wasser, das wiederum durch die GDL geleitet und dann mit dem Gastrom aus der Zelle gelangt.

2.3.1 Sauerstoffelektrode

Wie bereits in Abschnitt 2.2.2 erwähnt, ist die Sauerstoffreduktion an der Kathode ein stark gehemmter Vorgang und somit im Vergleich zur Anode geschwindigkeitsbestimmend. Die Sauerstoffreduktion an der Kathode wird auch Oxygen Reduction Reaction (ORR) genannt. Damit der Prozess ausreichend schnell stattfinden kann, ist ein Katalysator zwingend erforderlich. Auf der Kathode werden als Katalysator zumeist fein dispergierte Platinpartikel verwendet. Als Trägermaterial für den Katalysator dient Kohlenstoff mit einer großen spezifischen Oberfläche. Die Kombination aus großer Oberfläche der Trägerschicht und einer Partikelgröße des Platins von 2 bis 5 nm ermöglicht eine Reduzierung der Platinmenge auf deutlich unter 0,4 mg cm⁻² Pt/C. Eine größere Oberfläche beschleunigt nicht die Reaktion, führt dagegen allerdings flächenbezogen zu höheren Stromdichten [4]. Eine weitere Reduzierung der Platinmenge wird aus Kostengründen angestrebt, was zur Folge hat, dass sich eine partielle Belegung der Katalysatorfläche, z.B. von extern eingetragenen Fremdstoffen, noch stärker negativ auswirken könnte.

Die Vernetzung von Platinpartikeln, Membran und Kohlenstoffträger in der Elektrode wird durch ein Ionomer erreicht. Das Ionomer besteht zumeist aus einem ähnlichen oder auch identischen Material wie die Membran. Standardmäßig wird als Polymer PFSA verwendet. Es sorgt in der Elektroden-schicht für einen erleichterten Transport der H⁺-Ionen zur aktiven Katalysatorfläche. Der Ionentransport erfolgt durch sogenannte Sulfonsäuregruppen (R-SO₃H), die an den Seitenketten des Polymers angelagert sind. Die Sulfonsäuregruppen sind hydrophil, da der Ionentransport mit Wasser einhergeht, das als Molekül für den Transport der Ionen dient. Je feuchter die

Membran und das Ionomer in der Elektrode sind, desto höher ist dementsprechend die Protonenleitfähigkeit [15].

2.3.2 Sauerstoffreduktion

An der Kathode treten zwei unterschiedliche Adsorptionsmechanismen des Sauerstoffes am Katalysator auf. Welcher Mechanismus überwiegt, hängt überwiegend von der Stromdichte und somit dem Bereich der Polarisationskurve bzw. dem Potential der Kathode ab. Der erste Mechanismus ist gekennzeichnet durch die direkte Reduktion des Sauerstoffes zu Wasser, wobei als Zwischenschritt O_2 eine Peroxid-Brücke an ein oder zwei Pt-Bindungsplätzen bildet. Dagegen unterliegt der alternative Mechanismus (indirekte Reduktion) der Zwischenstufe Wasserstoffperoxid (H_2O_2) bis letztendlich erneut die Reduktion zu Wasser erfolgt. Nachteilig beim zuletzt genannten Mechanismus ist, dass H_2O_2 teilweise chemisch an der Elektrolyt-Oberfläche reagiert und das Ionomer schädigen kann. Insbesondere bei längerer Standzeit in der Leerlaufspannung, auch Open Circuit Voltage (OCV) genannt, und somit unter hohem Potential auf der Kathode, findet eine erhöhte H_2O_2 -Bildung statt [16]. Die höchste Stromausbeute ist bei der direkten Reduktion des Sauerstoffes zu Wasser zu erzielen.

Das Potential der Sauerstoffelektrode liegt im stromlosen Zustand der PEMBZ bei ca. 1 V. Mit zunehmendem Stromfluss sinkt das Potential ab. Um eine Platinoxidation auf der Kathode zu vermeiden, sollte das Potential der Zelle im laufenden Betrieb unter 0,75 V liegen, da hohe Potentiale die Platinoxidation begünstigen. Die Platinoxidation erschwert die Reduktion des Sauerstoffes und führt dementsprechend zur erhöhten Überspannung im Aktivierungsbereich der Kennlinie [17].

2.3.3 Degradationsprozesse an der Kathode

Die Materialien der Kathode unterliegen naturgemäß einer Degradation über der Lebensdauer. Je nach Anwendung der PEMBZ muss die Zelle eine bestimmte Lebensdauer erreichen, um den Ansprüchen der Kunden gerecht zu werden. Im automobilen Bereich ist eine Haltbarkeit von mindestens 5.000 Betriebsstunden gefordert [18]. Folge der Degradation ist eine Spannungsabnahme im jeweiligen Strompunkt und dadurch ein Leistungsverlust. Die Leistungsabnahme innerhalb der Lebensdauer sollte nicht mehr als 10 % der Ausgangsleistung betragen [19]. Es wird unterschieden zwischen reversibler und irreversibler Degradation¹². Bei der irreversiblen Degradation finden Prozesse statt, die die PEMBZ dauerhaft schädigen. Dagegen kann die PEMBZ nach der reversiblen Degradation durch gezielte Maßnahmen wieder regeneriert und die Spannung auf den Ausgangswert gebracht werden.

Katalysator

Am Katalysator findet insbesondere in den ersten Betriebsstunden eine nicht unerhebliche, irreversible Degradation statt. Die sehr kleinen Katalysatorpartikel haben die Eigenschaft ihre Oberflächenspannung zu reduzieren, da Systeme allgemein dazu

¹² Reversible Degradation ist in sich ein Widerspruch, da eine Degradation definitionsgemäß immer irreversibel ist. In der Brennstoffzelle wird diese Bezeichnung allerdings verwendet, wenn ein Leistungsverlust aufgrund von Änderungen im Betrieb (Feuchtwechsel, Stillstand, u.sw....) wieder rückgängig gemacht werden kann.

2 Die Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle

streben, ihre innere Energie zu minimieren. Dadurch erfolgt ein Zusammenschluss der Nanopartikel zu Partikeln mit größerem Durchmesser. Dieser Prozess wird als Ostwald-Reifung bezeichnet und führt dazu, dass die aktive Katalysatorfläche zum Beginn der Lebensdauer abnimmt, bis die Partikel einen stabilen Zustand erreicht haben [20]. Verstärkt wird der Prozess durch hohe Temperaturen und häufige Lastwechsel.

Im sauren Umfeld des Katalysators und unter hohen Potentialen kann Platin in Lösung gehen und in die Membran wandern. Dies geht wiederum einher mit einer Abnahme von aktiven Oberflächen [21]. Eine weitere katalysatorbezogene Degradation tritt verstärkt nach längerer Betriebsdauer auf. Geschädigte Membranen können punktuell sehr hohe Temperaturen in der Zelle verursachen, da eine direkte Reaktion von Wasserstoff und Luft ermöglicht wird. Bei diesen hohen Temperaturen kann es zur Sinterung der Platinpartikel kommen. Ein zusätzlicher, wichtiger Degradationsaspekt des Katalysators ist der Eintrag von Fremdstoffen in die Kathode, die sich teilweise am Katalysator binden und aktive Zentren blockieren. Detailliert wird die Bindung von Stickoxiden an Platin in Abschnitt 4.1 beschrieben.

Trägermaterial

Eine Degradation im Bereich des Katalysatorträgermaterials führt in den meisten Fällen auch zu einer Reduzierung der aktiven Katalysatorfläche. In erster Linie ist die Korrosion des Kohlenstoffs zu nennen. Insbesondere bei hohen Potentialen auf der Kathode findet dieser Prozess verstärkt statt. Zusätzlich beschleunigen niedrige pH-Werte und hohe Temperaturen die Korrosion. Auch eine Unterversorgung von Sauerstoff auf der Kathode ist kritisch für das Trägermaterial, da in diesem Fall eine Rekombination der H^+ -Ionen zu Wasserstoff verstärkt wird. Die Folge dieses Prozesses ist ein Absinken der Zellspannung in sehr niedrige und teilweise negative Bereiche (Umpolung), was wiederum die Korrosion des Kohlenstoffs begünstigt. Bei der Korrosion des Kohlenstoffs werden Poren verschlossen sowie Trägermaterial abgelöst und aus der Zelle getragen. Die sich am Trägermaterial befindenden Katalysatorpartikel sind davon dementsprechend auch betroffen [22].

Membran und Ionomer der Elektrode

Die Membran- und Ionomerdegredation macht sich zum einen bemerkbar durch eine Verringerung der protonischen Leitfähigkeit und zum anderen durch Ausdünnung bis hin zur Bildung von Löchern und Rissen der verwendeten Polymere. Eine Reduzierung der Protonenleitfähigkeit ist verbunden mit einem Abbau der Sulfonsäuregruppen. Dieser wird begünstigt durch Radikalbildung auf der Anode bei Anwesenheit von Sauerstoff (z.B. bei Start-Stopp-Vorgängen) und durch den Eintrag von metallischen Ionen in die Zelle [23]. Die metallischen Ionen gehen Bindungen mit den Sulfonsäuregruppen ein. Dieser Vorgang ist zumeist irreversibel, da die Bindungskräfte der metallischen Ionen deutlich stärker als die der H^+ -Ionen sind. Die metallischen Ionen können aus Systemkomponenten stammen, aber auch durch belastete Umgebungsluft in die Zelle gelangen. Für die Ausdünnung der Membran sind zum großen Teil Radikale verantwortlich. Diese greifen die Fluorverbindungen im Membrangerüst an, das als Träger der Sulfonsäuregruppen dient [24].

Stark mechanisch beansprucht wird die Membran bei schnellen Temperatur- und Feuchtewechseln (z.B. Kaltstart oder Austrocknung). Dabei kann das Fluorgerüst der Membran geschädigt und teilweise zerstört werden. Auch hierbei werden bei

2 Die Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle

Ablösungen Sulfonsäuregruppen mit aus der Zelle getragen, was die Protonenleitfähigkeit der Membran reduziert [25].

Gasdiffusionslage

Die Gasdiffusionslage und die mikroporöse Schicht unterliegen Korrosionseffekten, da sie aus dünnen, hydrophob beschichteten Kohlenstofffasern bestehen. In der Literatur werden auch Eigenschaftsveränderungen der Beschichtung über der Lebensdauer beschrieben. In erster Linie lässt die Hydrophobizität nach. Die Folge ist ein erschwerter Wasseraustrag aus der Zelle und somit die Gefahr einer partiellen Flutung, was wiederum zur Sauerstoffunterversorgung führen kann. [17]. Die Unterversorgung hat Auswirkungen auf die Degradation des Trägermaterials, wie im Abschnitt zuvor beschrieben wurde.

Dieses letztgenannte Beispiel zeigt deutlich, dass jede Komponente der Kathode einer Degradation in Abhängigkeit der Betriebsbedingungen unterliegt. Die Degradation einer einzelnen Komponente hat aber immer auch negative Auswirkungen auf die weiteren Komponenten innerhalb der PEMBZ. Diese Interaktion verstärkt die Gesamtdegradation der Zelle.

2.4 Betriebsparameter

Zusätzlich zu einer geeigneten Materialauswahl der PEMBZ-Komponenten sind auch die Betriebsparameter maßgeblich für Beständigkeit und Lebensdauer von PEMBZ verantwortlich. Neben der Degradationsrate beeinflussen sie auch die Leistung der PEMBZ. Als wichtige Betriebsparameter werden die Temperatur, die Stöchiometrie¹³ der Gase sowie Befeuchtung und Druck genannt. Es gilt, kritische Betriebsbedingungen wie beispielsweise Austrocknen der Membran, Flutung von Anode oder Kathode mit Wasser, Betrieb der PEMBZ unter hohem Potential sowie Unterversorgung mit Gasen zu verhindern, um minimale Degradationsraten über die gesamte Lebensdauer zu erzielen.

Zellen für automobiler Anwendungen werden unter Druck betrieben, um höhere Leistungsdichten zu erreichen. Die Gründe für die erhöhten Leistungsdichten im Druckbetrieb sind zum einen mit der Nernst-Gleichung zu erklären (vgl. Abschnitt 2.2), die eine Erhöhung des Sauerstoffpartialdruckes mit der Erhöhung der reversiblen Zellspannung in Verbindung setzt. Zum anderen lässt sich die Leistungssteigerung durch eine Erhöhung der Konzentration der Reaktionsgase an den Elektroden begründen. Eine zu hohe Druckbeaufschlagung ist allerdings aufgrund der benötigten Energie für die Kompression der Luft nicht zweckmäßig. Eine Abwägung zwischen erhöhter Leistung der PEMBZ und externem Energieaufwand muss getroffen werden. In der Praxis wird ein Überdruckbetrieb zwischen 500 mbar und 1.500 mbar als energetisch sinnvoll erachtet [15].

Mit Erhöhung der Zelltemperatur sinkt bei alleiniger Betrachtung der Nernst-Gleichung das Zellpotential. Dem gegenüber steigen bei einer Erhöhung der Temperatur aber die Austauschstromdichten exponentiell an (vgl. Abschnitt 2.2.2) und die Massentransporteigenschaften verbessern sich [4]. Temperaturen über 90 °C werden zumeist

¹³ Die Stöchiometrie 1,0 gibt den Gasfluss an, bei dem der Sauerstoff bzw. H₂ vollständig in der Reaktion verbraucht wird. Als Zeichen wird auch oft λ (Lambda) angegeben. Beispielsweise bedeutet $\lambda(\text{Luft}) = 2,0$, dass doppelt so viel Sauerstoff auf der Kathode zur Verfügung steht, wie in der Reaktion verbraucht wird.

2 Die Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle

nicht verwendet, da der Energiebedarf und auch der Kostenaufwand der Systeme zur Befeuchtung der Zelle mit der Temperatur exponentiell ansteigen [26].

Eine gute Befeuchtung der Membran und des Ionomers in der Elektrode ist wichtig für eine hohe Protonenleitfähigkeit und somit eine hohe Leistungsdichte. Zu verhindern sind sowohl ein Austrocknen der Membran als auch eine Flutung der Zelle. Die Wasserverteilung innerhalb der PEMBZ wird durch unterschiedliche Mechanismen gesteuert. Aufgrund des Konzentrationsgradienten findet eine Rückdiffusion des Wassers von Kathode zur Anode statt. Demgegenüber steht wiederum der sogenannte Electro-Osmotic-Drag, der dadurch gekennzeichnet ist, dass H_2O als Trägermolekül für den Ionentransport von Anode zur Kathode dient. Zusätzlich wird auch Wasser durch die kontinuierlichen Gasvolumenströme aus der Kathode und der Anode geleitet [27].

Für die Gewährleistung einer ausreichenden Befeuchtung durch das Produktwasser der Reaktion muss die PEMBZ anodenseitig mit einer sogenannten H_2 -Rezirkulation betrieben werden. Das feuchte Anodenabgas wird dabei zurück zum Anodeneintritt geführt und dort mit frischem Wasserstoff vermischt. Dadurch ergibt sich ein ausreichend hoher Feuchtegehalt auf der Anode. Während dieses Prozesses sammelt sich mit der Zeit Stickstoff auf der Anode an, der von der Kathode zur Anode diffundiert. Daher wird in regelmäßigen Abständen ein kompletter Austausch des Gases vorgenommen, der dafür sorgt, dass Stickstoff und flüssiges Wasser vollständig aus dem Anodenkreis gelangen. Der Anodenkreis wird mit frischem Wasserstoff gespült und der Prozess beginnt von vorne. Durch die Anodenzirkulation ist immer ein relativ hoher Volumenstrom am Stackaustritt vorhanden. Das ist wichtig, damit ein ausreichend hoher Druckverlust und geringe Konzentrationsgradienten in den Gaskanälen vorliegen, um Wasser aus der Zelle zu treiben und eine gleichmäßige Stromdichte über der aktiven Fläche zu gewährleisten. Aufgrund der Zirkulation ist die Stöchiometrie auf der Anode relativ hoch. Allerdings ist ein nahezu vollständiger Wasserstoffumsatz möglich.

Bei der Befeuchtung der Kathode wird unterschiedlich verfahren. Eine Zirkulation auf der Kathode ist aufgrund des hohen Anteils an Inertgasen nicht möglich. In einigen Fällen wird mittlerweile auf eine zusätzliche Befeuchtung verzichtet. Alternativ kann eine Befeuchtung durch Membranbefeuchter erfolgen. Dabei wird der hohe Wassergehalt des Kathodenabgases zur Befeuchtung der trockenen Kathodenzuluft genutzt. Dies funktioniert mit einer semi-permeablen Membran, die die Gasströme trennt, aber durchlässig für Wassermoleküle ist. Der Konzentrationsgradient zwischen Kathodenabluft und Kathodenzuluft bestimmt die Richtung des Wassertransportes hin zur Kathodeneintrittsseite [28].

Auf der Kathode ist die Kinetik langsamer als auf der Anode. Dies liegt daran, dass die Reduktion des Sauerstoffes bekanntermaßen ein stark gehemmter Prozess ist und somit eine hohe Sauerstoffzufuhr gewährleistet sein muss. Zusätzlich erschweren der hohe Anteil von Inertgasen und das Produktwasser die Diffusion des Sauerstoffes zu den aktiven Katalysatorplätzen. Daher werden in der Regel Stöchiometrien zwischen 1,5 und 2,0 verwendet. Zu niedrige Stöchiometrien sind mit Leistungsverlusten und Unterversorgung verbunden, wogegen zu hohe Stöchiometrien wegen der Verdichterleistung energetisch nicht sinnvoll sind und auch zur Austrocknung der Kathode führen können [29].

2.5 Charakterisierungsmethoden bei PEM-Brennstoffzellen

Die Charakterisierungsmöglichkeiten von PEMBZ sind sehr vielfältig. Es wird unterschieden zwischen *ex situ* und *in situ* Analysen.

Ex situ meint in diesem Zusammenhang, dass die Analyse vor oder nach dem Brennstoffzellenbetrieb im ausgebauten Zustand der Zelle erfolgt. Zu dieser Methodik gehören insbesondere bildgebende Verfahren wie beispielsweise Rasterelektronenmikroskopie (REM) zur optischen Analyse von Materialien oder Komponenten. Auch Kontaktwinkelmessungen zur Bestimmung der Hydrophobizität der GDL sind den klassischen *ex situ* Analysen im PEMBZ Bereich zuzuordnen[17].

In situ dagegen bedeutet, dass die Charakterisierung innerhalb der Brennstoffzelle erfolgen kann. So gibt die Beobachtung des Spannungsverlaufes über der Zeit bei einem festen Strompunkt bereits erste Aussagen über das Degradationsverhalten und den Leistungszustand der PEMBZ. Wird die gesamte Polarisationskurve betrachtet und über der Lebensdauer der PEMBZ in regelmäßigen Abständen aufgezeichnet, so können verstärkte Spannungsabfälle in einzelnen Bereichen der Kennlinie die Ursachen der Degradation näher eingrenzen. Beispielsweise deutet ein verstärkter Spannungsabfall im Aktivierungsbereich der Kennlinie auf eine Degradation des Katalysators hin. Elektrochemische Messmethoden dienen zur exakteren Beschreibung von Materialeigenschaften sowie chemischen und physikalischen bzw. kinetischen Vorgängen innerhalb der Brennstoffzelle. Zu nennen sind dabei insbesondere die zyklische Voltammetrie (CV) und die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS). Bei der CV-Messung wird der Brennstoffzelle ein zyklisches Potential mit einem definierten Spannungsvorschub aufgeprägt und der zugehörige Strom gemessen. Dabei wird eine Elektrode mit Inertgas und die andere mit Wasserstoff beaufschlagt. Unter bestimmten Potentialen treten Stromspitzen auf, deren Auswertung Aufschluss über Elektrodenprozesse und somit auch die Qualität der Elektrode gibt. Die Stromspitzen sind die Folge von Stoffumsätzen an den Elektroden, die zeitlich stark begrenzt sind. Beim Vorschub hin zu positiven Potentialen laufen Oxidationsreaktionen ab, während der Rücklauf hin zu negativen Potentialen von Reduktionsreaktionen geprägt ist [4]. In Kapitel 8 werden bei den Untersuchungen zu beschleunigten Regenerationsmöglichkeiten CV-Messungen durchgeführt und in diesem Zusammenhang die Messmethode detaillierter beschrieben.

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie unterscheidet sich von der CV in der Hinsicht, dass diese Analysemethode im laufenden Zellbetrieb ohne Veränderungen der Betriebsparameter anwendbar ist. Zudem lassen sich neben Elektrodenvorgängen auch weitere Komponenten, wie z.B. Membran oder GDL analysieren. Bei Kontaminierung der PEMBZ durch Luftschadstoffe bietet die EIS eine umfangreiche Untersuchungsmöglichkeit, weshalb sie neben der standardmäßigen Bewertung der Zellspannung in der vorliegenden Arbeit auch verwendet wird. Aus diesem Grund wird die Methodik der EIS im folgenden Abschnitt 2.5.1 allgemein vorgestellt. Zusätzlich erfolgt in Abschnitt 5.1.3 eine detailliertere Beschreibung der Modellbildung- und Auswertung unter Schadgaseinfluss.

2.5.1 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Bei der Impedanzspektroskopie wird der Wechselstromwiderstand (Impedanz) eines elektrochemischen Systems über einen gewählten Frequenzbereich gemessen. Dazu wird dem System eine Wechselspannung oder ein Wechselstrom mit kleiner Amplitude aufgeprägt und die Antwort des Systems als Wechselstrom oder -spannung aufge-

2 Die Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle

zeichnet. Anwendbar ist die EIS bei allen Systemen, in denen eine Änderung der Spannung zu einer spezifischen Stromänderung führt. Brennstoffzellen sind für die Messmethode dementsprechend gut geeignet. Der große Vorteil der EIS besteht darin, dass durch Messungen über ein breites Frequenzspektrum unterschiedlich schnell ablaufende Prozesse, wie z.B. Ladungsdurchtritt, ORR, Diffusion oder Protonentransport innerhalb der Brennstoffzelle theoretisch weitgehend getrennt voneinander darstellbar sind und somit eine Charakterisierung der PEMBZ bei laufendem Betrieb möglich ist. In der Praxis überlagern sich allerdings teilweise die Prozesse, sodass eine quantitative Aussage nur über ein physikalisches Modell, wie z.B. ein elektrisches Ersatzschaltbild, erfolgen kann.

Mathematische Grundlagen und Darstellung der Impedanz-Messungen

Die mathematischen Grundlagen der Impedanz-Messung sind in der Literatur zu finden. Für die Beschreibung in diesem Abschnitt wurden die Quellen [4, 11, 30–32] verwendet. Bei der Impedanz Z handelt es sich um den Quotienten aus Wechselspannung und phasenverschobenen Wechselstrom. Aus

$$U_{\sim} = U_{\wedge} e^{i\omega t} \quad (2.18)$$

und

$$I_{\sim} = I_{\wedge} e^{i(\omega t - \varphi)} = I_{\wedge} (e^{i\omega t} + e^{-i\varphi}) \quad (2.19)$$

ergibt sich nach dem ohmschen Gesetz für Wechselstromtechnik die frequenzabhängige Impedanz für Zeigerlänge und Winkel zu

$$Z = \frac{U_{\sim}}{I_{\sim}} = \frac{U_{\wedge}}{I_{\wedge}} e^{i\varphi} \quad (2.20)$$

Die Schreibweise für Real- und Imaginärteil lautet

$$Z = Re(Z) + i Im(Z) \quad (2.21)$$

wobei Re für den Realteil und Im für den Imaginärteil der Impedanz stehen. Die Messung über einen bestimmten Frequenzbereich lässt sich grafisch in zwei unterschiedlichen Diagrammtypen darstellen. Abbildung 2.4 zeigt die Darstellung einer Impedanz-Messung im Nyquist- und Bode-Diagramm. Im Nyquist-Diagramm wird auf der X-Achse der Realteil und auf der Y-Achse der Imaginärteil der Impedanz aufgetragen. Die Frequenz ist im Nyquist-Diagramm nicht direkt ablesbar. Der linke Schnittpunkt des Bogens mit der X-Achse befindet sich aber häufig im hochfrequenten Bereich um 1 kHz. Die Mitte des Bogens repräsentiert die Vorgänge im Bereich um 100 Hz und der niederfrequente Bereich um 10 Hz ist am rechten Ende des Bogens zu finden. Demgegenüber ist der Vorteil des Bode-Diagramms, dass die Phase und der Betrag der Gesamtimpedanz über der Frequenz aufgetragen sind. Dadurch können die Messpunkte direkt der Frequenz zugeordnet werden. Die Messwerte im Bode-Diagramm sind zumeist logarithmisch dargestellt. Letztendlich sind beiden Diagrammtypen die wichtigsten qualitativen Aussagen der EIS zu entnehmen, sodass die Wahl der Ergebnisdarstellung nicht entscheidend für die Aussagekraft der Ergebnisse ist.

2 Die Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle

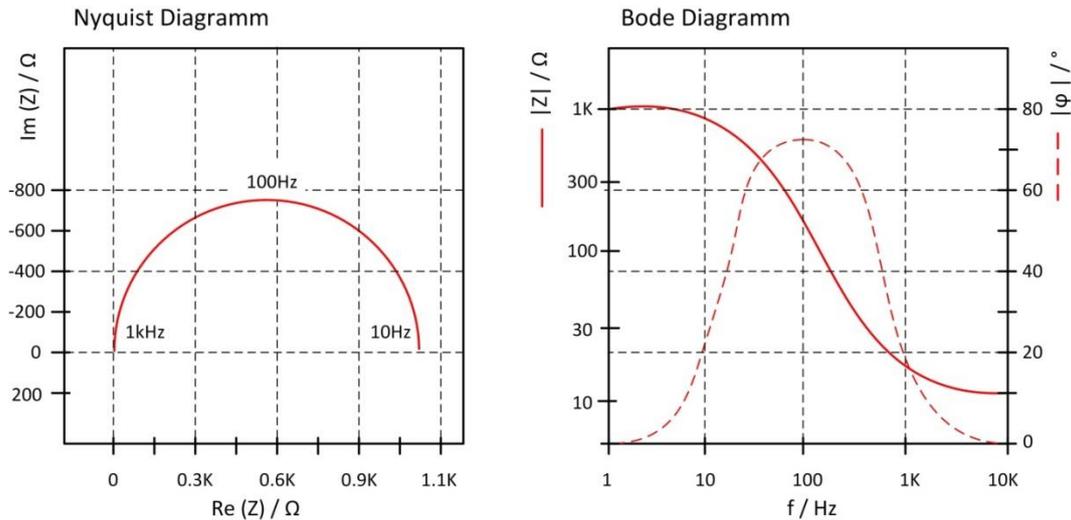


Abbildung 2.4: Darstellung der Impedanz-Messung nach Nyquist (links) oder Bode (rechts)

Wie zuvor erwähnt, finden in der PEMBZ unterschiedlich schnelle Prozesse statt. Ist die Geschwindigkeit der Prozesse näherungsweise bekannt, so lassen sich die Impedanzen zuordnen. Die Protonische Leitfähigkeit der Membran als Ohm'scher Widerstand ist im kHz-Bereich zu finden. Sie kann im Diagramm entweder an der Stelle abgelesen werden, an dem die imaginären Anteile der Impedanz gleich null sind (Nyquist) oder beim Nulldurchgang der Phase im hochfrequenten Bereich (Bode). Einen Anteil an den ohmschen Widerständen haben zusätzlich u.a. auch Stromabnehmer und Bipolarplatten. Änderungen des ohmschen Widerstandes im laufenden Betrieb werden in der Regel der Membran zugeordnet. Im hohen Frequenzbereich, insbesondere bei niederohmigen Systemen wie der Brennstoffzelle, werden auch Induktivitäten, die den Kabeln/Zuleitungen zwischen PEMBZ und Messgerät zuzuordnen sind, gemessen. Ein Verdrillen der Kabel verringert die induktiven Anteile. Der schnelle Ladungsdurchtritt an der Anode befindet sich in Frequenzbereich von ca. 1 kHz, wogegen Ladungsdurchtritt und Katalysatoraktivitäten an der Kathode in Bereichen von 1 bis 200 Hz auftreten. Bei niedrigen Frequenzen zwischen 100 mHz und 1 Hz werden Diffusionsprozesse dargestellt.

Ersatzschaltbilder

Die Darstellung der Messergebnisse im Nyquist oder Bode-Diagramm gibt einen ersten qualitativen Überblick über das Verhalten der PEMBZ. Es können bei wiederholender Aufzeichnung von Impedanz-Spektren in einem festgelegten Betriebspunkt Veränderungen der Impedanz des Systems erkannt und einzelnen Prozessen zugeordnet werden. Dies ist für eine erste Bewertung sehr nützlich. Ist allerdings eine detaillierte, quantitative Bewertung aufgrund von Überlagerungen einzelner Prozesse notwendig, so muss ein elektrisches Ersatzschaltbild erstellt werden, das alle Elemente enthält, die zur Impedanz der PEMBZ beitragen. Das Ersatzschaltbild muss dabei sowohl das gleiche Impedanzverhalten wie das gemessene System besitzen und gleichzeitig auch die physikalischen Eigenschaften darstellen können. In der Literatur sind zahlreiche Ersatzschaltbilder für Brennstoffzellen zu finden. Für die grundlegende Beschreibung des Aufbaus eines Ersatzschaltbildes für die PEMBZ werden die Quellen [11, 31, 32] verwendet. In Abschnitt 5.1.3 wird ein erweitertes Ersatzschaltbild vorgestellt, das für die Aus-

2 Die Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle

wertung der Impedanz-Messungen unter Einfluss der Schadgas-Kontaminierung angewendet wird.

Die verwendeten Elemente im Ersatzschaltbild sind Widerstände, Kapazitäten und sogenannte Diffusionselemente, die keine direkte physikalische Bedeutung haben. Abbildung 2.5 zeigt ein einfaches Ersatzschaltbild für eine PEMBZ und die zugehörige Darstellung im Nyquist-Diagramm, wobei das spezielle Diffusionselement im Ersatzschaltbild als Kreis dargestellt ist.

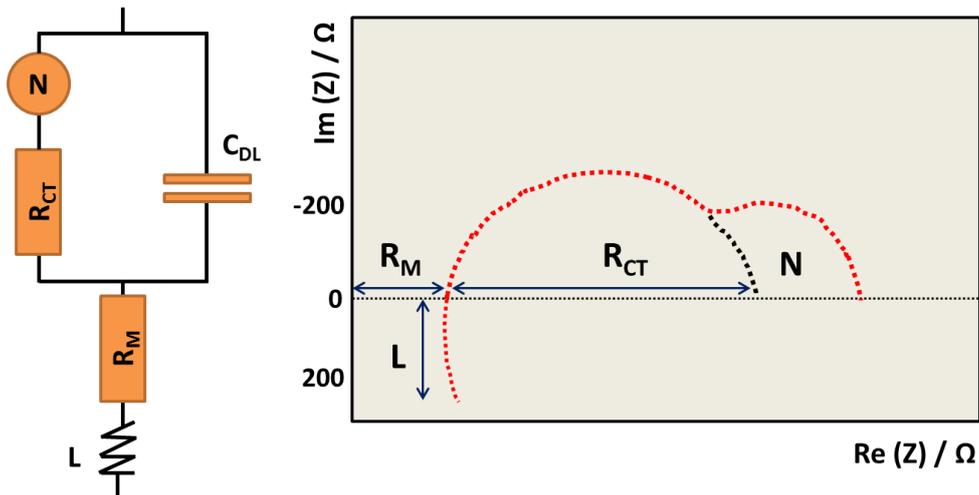


Abbildung 2.5: Einfaches Modell einer glatten Elektrode mit ohmschen Widerstand und Induktivität sowie dessen Darstellung im Nyquist Diagramm

Der ohmsche Widerstand des Elektrolyten (Membran) zwischen den Elektroden wird mit R_M dargestellt¹⁴. In Serie zu R_M wird ein sogenanntes RC-Glied geschaltet, das die Vorgänge innerhalb einer glatten Elektrode abbildet. Es besteht aus einer Parallelschaltung von Widerstand und Kapazität. Die Kapazität wird mit C_{DL} und der Widerstand mit R_{CT} gekennzeichnet¹⁵. Dabei beschreibt R_{CT} den Ladungsdurchtritt und C_{DL} kennzeichnet die Kapazität der elektrolytischen Doppelschicht zwischen Membran und Elektrode.

Von großer Bedeutung sind in der PEMBZ auch Diffusionsprozesse. Diese werden im Ersatzschaltbild durch spezielle Diffusionselemente integriert. Im einfachsten Fall wird die eindimensionale, endliche Diffusion beschrieben, die senkrecht zur Elektrodenfläche stattfindet. Beispielhaft wird nachfolgend die Nernst-Impedanz Z_N erläutert, die mit einem N im Kreis als Element im Ersatzschaltbild zu finden ist. Das Diffusionselement wird in Serie mit R_{CT} und dementsprechend parallel zu C_{DL} integriert. Die Diffusion beeinflusst auch Elektrodenprozesse, da diese von der Konzentration des diffundierenden Stoffes direkt abhängen.

Für die Komplettierung eines einfachen Ersatzschaltbildes sei noch die in Serie geschaltete Induktivität L zu erwähnen, die die Induktivitäten der PEMBZ und dem Messaufbau zwischen Zelle und Messgerät darstellt. Durch die Integration eines

¹⁴ Das M steht für Membran, sodass R_M oft auch als Membranwiderstand bezeichnet wird. Zu beachten ist dabei allerdings, dass das Widerstandselement neben dem Membranwiderstand immer noch weitere Widerstände, wie z.B. vom Stromabnehmer und den Bipolarplatten, repräsentiert. Veränderungen des Widerstandes können aber zumeist der Membran zugeordnet werden, da die anderen Widerstände nahezu konstant bleiben.

¹⁵ R_{CT} : CT ist die Abkürzung für Charge Transfer. C_{DL} : DL ist die Abkürzung für Double Layer.

2 Die Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle

weiteren RC-Gliedes kann zusätzlich die Anode abgebildet werden. Bei ausreichender Befeuchtung und Betrieb mit Wasserstoff ist die Anodenimpedanz allerdings im Vergleich zur Kathode zumeist vernachlässigbar gering und daher auch in Abbildung 2.5 nicht eingezeichnet.

Für die Verschiebung der Bögen auf der X-Achse ist R_M verantwortlich. Der Durchmesser des linken Bogens wird durch R_{CT} vorgegeben. Die Wölbung bzw. Stauchung dieses mittelfrequenten Bogens wird zudem durch C_{DL} beeinflusst. Ein zweiter Bogen wird durch Z_N im niederfrequenten Bereich sichtbar. Zusätzlich führt Z_N im hochfrequenten Bereich des ersten Bogens zu einer Steigung von 45° kurz vor dem Schnittpunkt mit der X-Achse. In diesem Frequenzbereich werden u.a. auch der protonische Widerstand R_p der porösen Katalysatorschicht sowie die Anodenkinetik dargestellt [33]. Diese Effekte sind aber oft überlagert und daher nicht immer direkt erkennbar. Aus diesem Grund werden sie in Abbildung 2.5 nicht beachtet.

Bei der Nernst Diffusion wird vereinfacht angenommen, dass die Diffusionslänge endlich ist und die Konzentration des diffundierenden Stoffes über die gesamte Länge konstant bleibt. Dementsprechend lässt sich die Nernst-Impedanz Z_N als Transferfunktion nach (2.22) aufstellen. Eine Herleitung ist z.B. in [34] nachzulesen.

$$Z_N = \frac{W}{\sqrt{i \cdot \omega}} \cdot \tanh \sqrt{\frac{i \cdot \omega}{k_N}} \quad (2.22)$$

Die Transferfunktion enthält den Warburg-Parameter W [$\Omega \text{ s}^{-0,5}$] und den Finiten Zeitparameter k_N [s^{-1}], der die relative Länge der Diffusion verglichen zur finiten Länge der Nernst-Diffusion darstellt. In (2.23) und (2.24) sind die Parameter näher definiert.

$$W = \frac{|v_k| \cdot p_k \cdot R \cdot T \cdot a}{n^2 \cdot F^2 \cdot c_k \cdot \sqrt{D_k} \cdot A} \quad (2.23)$$

$$k_N = \frac{D_k}{d_N^2} \quad (2.24)$$

mit	v_k	= Stöchiometrischer Faktor
	p_k	= Reaktionsordnung
	R	= Universelle Gaskonstante
	T	= Temperatur
	n	= Durchtrittsladungszahl
	F	= Faraday-Konstante
	c_k	= Konzentration des diffundierenden Stoffes
	A	= Elektrodenfläche
	d_N	= Diffusionslänge der Nernst-Diffusion
	D_k	= Diffusionskonstante
	a	= Kupplungsfaktor, der im Gleichgewichtszustand den Wert 1 annimmt

2 Die Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle

Diffusionseffekte haben insbesondere auf der Kathode eine große Bedeutung, da sie die Konzentration der diffundierenden Stoffe an der Elektrode bestimmen. Da der Prozess auf der Kathode schon aufgrund der Reaktionsgeschwindigkeit gehemmt ist, führt eine erhöhte Diffusionslänge, z.B. durch Verblockung von Poren oder Besetzung von Katalysatorstellen durch Fremdstoffe, dazu, dass die diffundierenden Stoffe langsamer die freien aktiven Flächen erreichen und somit die Überspannung der Zelle erhöht wird.

Die Nernst-Diffusion beschreibt lediglich den einfachen Fall einer eindimensionalen, endlichen Diffusion, die die realistischen Vorgänge in einer PEMBZ nur teilweise ausreichend darstellen kann. Innerhalb der PEMBZ befinden sich poröse Strukturen, wodurch sich vielfältige Diffusionsvorgänge ergeben. Aus diesem Grund werden häufig weitere Diffusionselemente verwendet, die die porösen Strukturen näher abbilden können. Dadurch können die Messergebnisse und das zugehörige Ersatzschaltbild besser angenähert werden.

Nachdem ein passendes Ersatzschaltbild erstellt und Startwerte festgelegt wurden, wird eine Datenannäherung (Datenfitting oder Ausgleichsrechnung) zwischen den Messergebnissen der EIS und dem erstellten Ersatzschaltbild durchgeführt. Die Ergebnisse des Datenfittings ermöglichen eine quantitative Bewertung der Impedanzmessungen. Für die elektrochemischen Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit werden Anpassungen und erweiterte Diffusionselemente bei der Erstellung eines Ersatzschaltbildes verwendet. Diese müssen je nach Anwendung hinterfragt werden, insbesondere bei der elektrochemischen Analyse von Kontaminierungsprozessen innerhalb der PEMBZ. Die Beschreibung des Modells, das für die Kontaminierungsversuche und die nachfolgende Auswertung der Daten genutzt wird, erfolgt detailliert in Abschnitt 5.1.3.

3 Luftschadstoff NO_x

Stickstoff und Sauerstoff sind die Hauptbestandteile der Luft, die zusammen einen Anteil von 99 % des Luftvolumens einnehmen. Weitere Komponenten sind Argon und Kohlendioxid. Regional befinden sich zusätzlich neben Partikeln auch Schadgase in der Luft, die für Mensch und Natur schädlich sein können [35]. Bei der Herkunft der Schadgase wird zwischen natürlichen und anthropogenen Quellen unterschieden. Natürliche Quellen sind z.B. Vulkane, die Schwefelkomponenten emittieren, mikrobiologische Reaktionen in Böden oder auch Gewitter, bei denen Stickoxide entstehen. Für den größten Anteil an Schadgasen in der Luft, insbesondere in hochbesiedelten Gebieten, sind aber die von Menschen verursachten Emissionsquellen verantwortlich [36]. Mit Beginn der Industrialisierung ab der zweiten Hälfte des 18. Jahrhunderts sind die Schadstoffbelastungen signifikant angestiegen. Die Folgen für die Bevölkerung und die Natur waren schwerwiegend. In Ballungsgebieten wurde ein starker Anstieg von atemwegsbezogenen Krankheiten, wie z.B. Asthma, festgestellt. Zudem nahmen die Umweltschäden zu, Smogbildung, saurer Regen und ein grauer Himmel waren keine Seltenheit. Der negative Höhepunkt wurde in den 1970er Jahren in Deutschland erreicht, als beispielsweise im Ruhrgebiet aufgrund der hohen Schadstoffbelastung tagelang keine Sonne zu sehen war, die gesundheitlichen Beschwerden extrem zunahmen und sich somit auch die Lebensqualität deutlich verringerte [37]. Die Erzählungen von Zeitzeugen wirken gut 40 Jahre später fast unvorstellbar, wenn heutzutage das grüne Ruhrgebiet besichtigt wird.

Das Umdenken hin zu sauberer Luft begann durch die Sensibilisierung der Bevölkerung aufgrund der zunehmenden gesundheitlichen Folgen der Umweltbelastungen. Es entwickelte sich bereits in den 1960er Jahren eine Umweltbewegung, die erstmalig die Umweltproblematik auf die politische Agenda gebracht hat. Dies hatte zur Folge, dass erste politische Gesetze zur Luftreinhaltung verabschiedet wurden. Zu nennen sei dabei insbesondere das Bundesimmissionsschutzgesetz von 1974, das als Grundstein der Umweltgesetze in Deutschland gilt [38]. Mittlerweile ist eine Vielzahl von Gesetzen zum Thema Luftreinhaltung vorhanden, die nicht nur deutschland- sondern auch europaweit Anwendung finden. Detailliert wird auf die wichtigsten Parameter und Grenzwerte in Abschnitt 3.2 eingegangen.

Trotz des starken Rückgangs der Schadgasemissionen seit Ende der 90er Jahre sind aber bei weitem noch nicht alle gesundheitsbelastenden Probleme gelöst. Insbesondere der Verkehrssektor weist nach wie vor zu hohe Emissionen auf. 40 % der in Deutschland emittierten Stickoxide sind verkehrsbedingter Natur [2]. Der hohe Anteil ist u.a. auch darauf zurückzuführen, dass aufgrund der nicht besonders strengen Kontrollen die Motivation zur Reduzierung von Emissionen bei der Entwicklung von Neufahrzeugen vergleichsweise gering ist. Zwar werden die Grenzwerte für CO₂ und NO₂ stetig verschärft¹⁶, allerdings findet die Emissionsüberprüfung auf Rollenprüfständen unter Bedingungen statt, die fernab der Realität liegen. Zusätzlich wird derzeit noch mit dem neuen europäischen Fahrzyklus (NEFZ) getestet, der den Betriebsbedingungen, denen das Fahrzeug in der Realität ausgesetzt ist, nicht gerecht wird. So sind z.B. geringe

¹⁶ Für NO gibt es keinen vorgeschriebenen Immissionsgrenzwert, da NO₂ im Vergleich zu NO als deutlich gesundheitsschädlicher für Mensch und Natur angesehen wird. Beim Menschen löst NO₂ bei Kontakt Reizeffekte aus und führt zu weiteren negativen Auswirkungen auf die Atemwege. Zusätzlich können menschliche Zellen nachträglich geschädigt werden [39].

Geschwindigkeiten und wenig Beschleunigungsphasen integriert. Klemp et al. zeigten durch ihre Schadgasmessungen an Rollenprüfständen und Vergleichsmessungen unter realen Bedingungen, dass der NEFZ die Realität nicht abbildet. So lagen die gemessenen Schadgasemissionen auf der Straße erheblich über den Ergebnissen im Rollenprüfstand [40].

Mit der nach wie vor kontinuierlichen Zunahme des Güterverkehrs auf der Straße ist es daher nicht verwunderlich, dass insbesondere in verkehrsbelasteten Gegenden die NO₂-Grenzwerte regelmäßig überschritten werden [41]. Ein zusätzliches Problem sind die Dieselfahrzeuge, die im Vergleich zu Benzinern einen hohen Ausstoß von bis zu 60% NO₂ am NO_x-Anteil besitzen [40]. Dass das Problem der hohen NO₂-Emissionen bei Dieselfahrzeugen technisch derzeit nicht oder nur unter hohem Kostenaufwand gelöst werden kann, zeigte nicht zuletzt der Abgasskandal im Jahr 2015, der weltweit die Schlagzeilen beherrschte und auch im Jahr 2017 weiterhin hochaktuell ist.

Für die Höhe der Stickoxidmissionen sind neben den reinen Emissionsquellen auch die nachgeschaltete Abgasbehandlung in Kraftfahrzeugen, chemische Luftprozesse sowie die Verbreitung der Schadstoffe in der Luft ausschlaggebend. In Abschnitt 3.1 werden diese Prozesse kompakt vorgestellt. Anschließend werden in Abschnitt 3.2 die Messmethoden von Stickoxiden in der Luft erläutert sowie aktuelle Messwerte der derzeit in Deutschland auftretenden NO_x-Konzentrationen präsentiert. Diese werden wiederum mit den derzeitigen Grenzwerten abgeglichen und bewertet.

3.1 Herkunft, Bildung, Abbau und Verbreitung von Stickoxiden

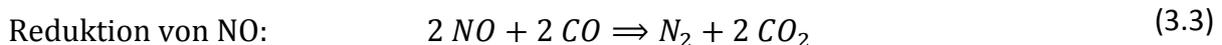
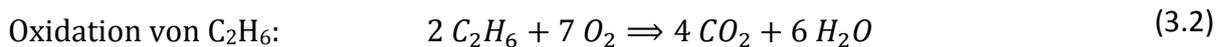
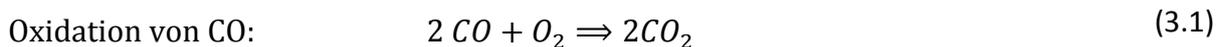
Stickoxide entstehen hauptsächlich als unerwünschtes Nebenprodukt bei der Verbrennung fossiler Energieträger, wie z.B. Kohle und Erdöl. Daher sind als bedeutendste Emittenten die Energieerzeugung, der Verkehrssektor sowie private Haushalte, die mit Holz, Öl, Gas oder Kohle heizen, zu nennen. In geringen Anteilen trägt auch die Landwirtschaft zu den NO_x-Emissionen bei, zum einen durch Feuerungsanlagen und zum anderen durch Viehhaltung und intensivem Ackerbau [36].

3.1.1 Bildung der Stickoxide bei Verbrennungsprozessen

Die Bildung von Stickoxiden bei der Verbrennung ereignet sich aus zwei Gründen. Zum einen beinhaltet der fossile Energieträger gebundenen Stickstoff, der bei der Verbrennung oxidiert. Dieser Bildungstyp wird als Brennstoff-NO_x bezeichnet. Er findet bei Temperaturen ab 800 °C bevorzugt in den Flammenfronten von Feuerungsanlagen statt. Zum anderen reagiert bei hohen Temperaturen über 1.200 °C der Luftstickstoff mit dem Luftsauerstoff. Thermisches NO_x ist der Begriff, der mit diesem Reaktionsverlauf in Verbindung gesetzt wird. Erhöhter Druck sowie nahezu stöchiometrische Bedingungen ($\lambda = 1,0$) intensivieren die thermische NO_x-Bildung. Daher ist diese Bildungsform verstärkt im Verbrennungsmotor zu finden. Neben diesen beiden Hauptreaktionswegen besteht eine weitere Möglichkeit der NO_x-Bildung, die promptes NO_x genannt wird. In diesem Fall findet eine Reaktion von Brennstoffradikalen mit Stickstoff statt. Dieser Vorgang wird durch überstöchiometrische Bedingungen ($\lambda = 1,2$ bis $1,6$) begünstigt, wie sie zum Beispiel in Dieselfahrzeugen vorliegen [42].

3.1.2 Reduzierung der Stickoxide durch Abgasnachbehandlung

Je nachdem welcher Bildungstyp überwiegt, stellt sich ein unterschiedliches Verhältnis zwischen NO- und NO₂-Bildung ein. In verkehrsbelasteten Gebieten ist in den letzten Jahren ein leichter Rückgang der NO-Emissionen zu beobachten. Dagegen stagnieren die NO₂-Emissionen auf einem hohen Niveau. Der Grund für diesen Trend ist die Zunahme von Dieselantrieben im Vergleich zu Benzinfahrzeugen in Deutschland. Aufgrund der überstöchiometrischen Verbrennung beim Dieselmotor werden mehr Stickoxide als bei Ottomotoren erzeugt, da erhöhte Luftmengen die chemischen Reaktionen, die zur Oxidation des Luftstickstoffs beitragen, begünstigen. Der hohe Luftüberschuss verhindert zudem den Einsatz von Dreiwegekatalysatoren bei der Abgasreinigung von Dieselfahrzeugen, da für die optimale Nutzung dieses Katalysatortyps ein konstant stöchiometrisches Kraftstoff/Luft-Verhältnis benötigt wird. Abweichungen in den überstöchiometrischen Bereich, wie es bei Dieselaabgasen üblich ist, führen zu einem sprunghaften Anstieg der NO_x-Emissionen, da in diesem Fall zu wenig CO für die Reduktion vorhanden ist. Die nachfolgenden chemischen Reaktionsgleichungen zeigen den Abbauprozess von Stickoxiden bei gleichzeitiger Oxidation von CO und Kohlenwasserstoffen innerhalb eines Dreiwegekatalysators [43].



Wurden bei Dieselfahrzeugen Emissionsminderungen in der Vergangenheit lediglich durch Maßnahmen innerhalb des Motors bewirkt, so reichen diese Schritte heutzutage bei weitem nicht mehr aus, um die gesetzlichen Grenzwerte bei Stickoxiden einzuhalten. Aus diesem Grund muss auch bei Dieselfahrzeugen neben dem Partikelfilter eine Abgasnachreinigung erfolgen. Daher werden vermehrt NO_x-Speicherkatalysatoren, SCR-Katalysatoren¹⁷ und Oxidationskatalysatoren eingesetzt. Speicherkatalysatoren bauen die Stickoxide in zwei Stufen ab. Zunächst wird NO_x bei Betrieb des Katalysators im mageren Abgas ($\lambda > 1$) eingespeichert. Diese Einspeicherung erfolgt durch eine Beschichtung der Katalysatorflächen mit chemischen Verbindungen, wie beispielsweise Bariumcarbonat (BaCO₃), die NO₂ stabil, aber reversibel binden können. Da nur NO₂ gebunden werden kann, ist vor dem Speicherkatalysator ein Oxidationskatalysator vorgeschaltet, der NO zu NO₂ oxidiert. Mit zunehmender Beladung des Speicherkatalysators nimmt die Speicherfähigkeit ab und der Katalysator muss regeneriert werden. Dies wird durch eine kurzzeitige Umschaltung in einen fetten Abgasstrom ($\lambda < 1$) erreicht. Als Reduktionsmittel dienen die im Abgas vorhandenen Komponenten CO, H₂ und Kohlenwasserstoffe. Es entstehen dabei in einem ersten Schritt CO₂ und NO. In einem weiteren Schritt wird NO mittels CO zu N₂ reduziert. Die Beladungsphase des Katalysators dauert mit bis zu 300 Sekunden länger als die Regeneration des Speichers (5 bis 30 s) [43].

Der SCR-Katalysator wird im Vergleich zum Speicherkatalysator kontinuierlich betrieben und erfordert keinen Eingriff in den Motorbetrieb. Daher ist der Kraftstoffverbrauch bei dieser Technologie geringer. Für die selektive Reduzierung der Stickoxide

¹⁷ SCR ist die Abkürzung für Selective Catalytic Reduction (Selektive Katalytische Reduktion).

wird allerdings ein Reduktionsmittel benötigt, aus dem Ammoniak erzeugt werden kann. Reines Ammoniak wird nicht im Auto mitgeführt, da es sich um einen sehr giftigen Stoff handelt. Das Reduktionsmittel wird AdBlue[®] genannt, ist eine wässrige Harnstofflösung und mittlerweile an vielen Tankstellen erhältlich. Dafür ist im Auto allerdings ein weiterer Tank notwendig. Bevor die SCR-Reaktion erfolgt, muss aus dem Harnstoff Ammoniak erzeugt werden. Dieser Vorgang wird als Hydrolyse-Reaktion bezeichnet und läuft bei Temperaturen oberhalb von 250 °C ab [44]. Anschließend findet die eigentliche Reaktion statt, in der letztendlich NO bzw. NO₂ mittels Ammoniak zu N₂ reduziert wird. Als Nebenprodukt entsteht Wasser. Auch beim SCR-Katalysator wird zumeist ein Oxidationskatalysator vorgeschaltet, um die Effizienz zu steigern [43]. Entscheidend für eine optimale NO_x-Verringerung sind die exakte Dosierung des Reduktionsmittels sowie die Einhaltung der benötigten Reaktionstemperaturen. Eine zu hohe Dosierung führt zu einem NH₃-Schlupf und somit zu einer erhöhten verkehrsbedingten NH₃-Belastung in der Umgebungsluft [45].

Trotz aller Maßnahmen zur NO_x-Abscheidung sind die NO₂-Emissionen bei Dieselfahrzeugen immer noch zu hoch. Das liegt u.a. auch daran, dass die Abgasbehandlung bei bestimmten Temperaturen oder Betriebsbedingungen deaktiviert wird, um Kraftstoff zu sparen oder den Motor zu schonen. Da einige Fahrzeughersteller diese sogenannten Thermofenster nutzen, die in Deutschland (noch) erlaubt sind, werden besonders bei niedrigen Umgebungstemperaturen oder bei hohen Geschwindigkeiten die NO₂-Emissionsgrenzwerte deutlich überschritten. Das Bundesministerium für Verkehr und digitale Infrastruktur stellte im April 2016 in einem ausführlichen Bericht die Ergebnisse zu dieser Thematik vor [46]. Solange diese Schlupflöcher existieren, werden die NO_x-Belastungen in den Städten hoch bleiben.

3.1.3 Chemische Reaktionen von Stickoxiden in der Luft

Neben den durch Verbrennungsprozesse emittierten Stickoxiden finden in der Atmosphäre chemische Reaktionen statt, bei denen auch Stickoxide entstehen oder abgebaut werden. Eine Verschiebung der Stickoxide hin zu höheren NO₂-Anteilen, wie sie durch den erhöhten Anteil an Dieselfahrzeugen auftritt, hat dementsprechend auch Auswirkungen auf die luftchemischen Prozesse in verkehrsbelasteten Gebieten. Es gibt zwei bedeutende Reaktionsmöglichkeiten zum Abbau von NO in der Luft. Zum einen kann NO mit Ozon reagieren und zum anderen findet eine Oxidation von NO durch Luftsauerstoff statt. In beiden Fällen entsteht dabei NO₂. Die beiden dominierenden Kreisläufe bzw. Reaktionen mit NO_x-Beteiligung werden nachfolgend vorgestellt. Für die Beschreibung werden die Quellen [40, 47–50] verwendet.

Die Ozonbildung ist in bodennahen Luftschichten nur durch die Photolyse von NO₂ möglich. Dabei wird durch Anwesenheit von Sonnenlicht NO₂ in NO und ein O-Atom aufgespalten. Dieses Atom, das sehr reaktiv ist, verbindet sich mit einem O₂-Molekül, so dass Ozon entsteht. Der Prozess der Umwandlung von NO, NO₂ und O₃ wird als photostatisches Gleichgewicht bezeichnet. Im photostatischen Gleichgewicht reagiert O₃ nun wiederum mit NO zu NO₂ und O₂. Somit findet bei diesem Reaktionsgleichgewicht keine Netto-Ozonproduktion statt. Abbildung 3.1 zeigt die komplexe photochemische Ozonbildung. Im rechten Teil ist das photostatische Gleichgewicht zu finden.

3 Luftschadstoff NO_x

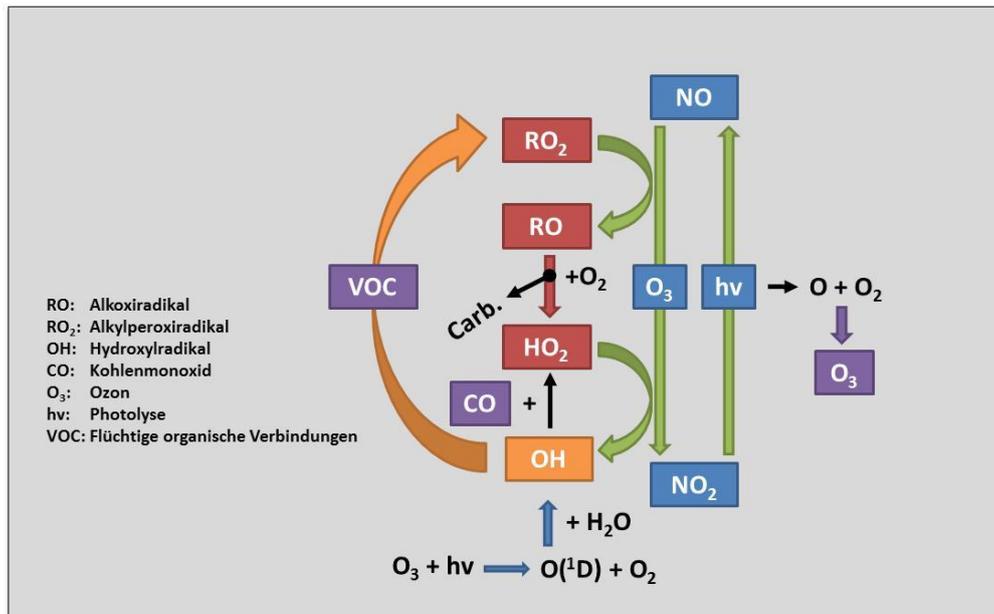


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der photochemischen Ozonbildung nach Klemp et al. [40]

Da sich neben den Stickoxiden in der verkehrsbelasteten Luft auch flüchtige organische Verbindungen, volatile organic compounds (VOC) genannt, und Kohlenmonoxid (CO) befinden, ergibt sich eine weitere Möglichkeit der Ozonbildung. VOC und CO werden durch Hydroxyl-Radikale (OH-Radikale) oxidiert¹⁸. Die Produkte dieser Oxidation sind RO₂- und HO₂-Radikale, die mit NO reagieren, wobei NO₂ entsteht. In diesem Fall wird NO₂ ohne Ozonbeteiligung gebildet. NO₂ steht wiederum als Quelle der Ozonproduktion zur Verfügung. Wird NO dementsprechend nicht durch Ozon sondern durch RO₂- und HO₂-Radikale zu NO₂ oxidiert, so erhöht sich die Ozonkonzentration in der Luft. Die entstandenen RO-Radikale reagieren mit O₂ zu Carbonylverbindungen, während durch die Reaktion der HO₂-Radikale erneut OH-Radikale produziert werden. Dieser Kreislauf ist in Abbildung 3.1 auf der linken Seite der schematischen Darstellung zu finden. Es ist dabei zu erwähnen, dass ein NO_x-Molekül diesen Kreislauf mehrfach durchlaufen kann, sodass die Ozonproduktion deutlich gesteigert wird. In den Städten ist in der Regel eine ausreichende NO-Konzentration vorhanden, um Ozon abzubauen. Verschiebt sich durch die Zunahme an Dieselfahrzeugen das NO/NO₂-Gleichgewicht in Richtung NO₂, so steht weniger NO für den Ozonabbau zur Verfügung, was zu einer Erhöhung der Ozonkonzentrationen in innerstädtischen Bereichen führen könnte [40].

Die Oxidation von NO durch Ozon ist aufgrund der schnellen Reaktionsgeschwindigkeit der wichtigste Umwandlungsprozess von NO. Allerdings ist die Ozonproduktion auch abhängig von der Intensität des Sonnenlichtes. Dadurch ergeben sich jahreszeitliche Schwankungen der NO_x-Konzentrationen in verkehrsbelasteter Luft. Bei intensiver Sonneneinstrahlung und langen Tagen in den Sommermonaten steigen die Ozonwerte an, während die NO_x-Konzentrationen relativ niedrig sind. In den dunklen, kurzen Wintertagen kann dagegen nicht so viel Ozon gebildet werden, das zur Oxidation von NO und auch zur Photolyse von NO₂ benötigt wird. Dementsprechend sind die NO_x-Konzentrationen zu dieser Jahreszeit deutlich erhöht.

¹⁸ OH-Radikale sind die häufigsten Radikale in der Atmosphäre und spielen eine wichtige Rolle bei vielen Abbauprozessen, z.B. von Treibhausgasen. Sie entstehen wiederum durch photolytische Spaltung von O₃.

Zusätzlich zu den bisher vorgestellten Kreisläufen mit NO_x-Beteiligung wird NO in der Luft zu NO₂ oxidiert. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist dabei stark abhängig von der NO-Konzentration, da die Oxidation von NO durch Luftsauerstoff zu NO₂ einer Reaktion dritter Ordnung zugrunde liegt. Dies bedeutet, dass die Reaktionsgeschwindigkeit quadratisch von der NO-Konzentration abhängt. Bei geringen Konzentrationen findet somit die Umwandlung sehr langsam statt [51]. Beispielsweise kann bei einer NO-Konzentration von 100 ppb in der Luft nur 0,2 % NO pro Stunde oxidiert werden [52]. Dies ist auch der Grund dafür, dass die NO-Konzentration in stark verkehrsbelasteten Gebieten höher als die NO₂-Konzentration sein kann und zumeist eine gewisse Basis-konzentration an NO der Luft vorhanden ist.

3.1.4 Verbreitung der Stickoxide in der Luft

Neben den Emissionen und den Reaktionsmechanismen der Stickoxide sind auch die meteorologischen Bedingungen für die Schadgaskonzentrationen in der Luft verantwortlich. Für die Beschreibung der Verbreitung von Stickoxiden werden die Quellen [35, 49, 53, 54] verwendet. Die höchsten NO-Konzentrationen sind in direkter Nähe der Verkehrsabgase zu finden, da trotz einer Verschiebung hin zu höheren NO₂-Emissionen im Kraftverkehr immer noch zu großen Teilen NO emittiert wird. Mit der Entfernung von der Abgasquelle sinken die NO-Konzentrationen aufgrund der zuvor beschriebenen Oxidationsvorgänge [55]. Die Durchmischung der unteren Schichten der Atmosphäre beeinflusst maßgeblich die Ausbreitung der Stickoxide. In städtischen Gebieten ist eine horizontale Durchmischung teilweise durch Häuserfronten (Straßenschluchten) blockiert, sodass in diesen Fällen die Durchmischung nur vertikal erfolgen kann. Bei gleichem Druck ist warme Luft leichter als kalte Luft, sodass wärmere Luftmassen nach oben steigen. Dementsprechend sind Temperaturgradienten für die vertikale Luftdurchmischung mit verantwortlich. Bei Inversionswetterlagen ist die Temperatur dagegen in den höheren Lagen größer als in den unteren Schichten, sodass der Luftaustausch verhindert wird und eine Ansammlung von Schadkomponenten erfolgt. Die Intensität der Inversionswetterlage wird zudem vom Wind bestimmt. Bei geringen Windgeschwindigkeiten kann dieser Zustand mehrere Tage andauern. Die Inversionswetterlage kann sowohl in Bodennähe als auch in höheren Schichten entstehen. In Bodennähe sammeln sich demnach besonders Verkehrsschadgase an, während Inversionen in den höheren Schichten dazu führen, dass in Ballungsgebieten auch der Einfluss von Schadstoffen aus Kraftwerken bemerkbar wird. Bevorzugte Jahreszeiten für Inversionswetterlagen sind Herbst und Winter. Abbildung 3.2 zeigt grafisch die Temperaturprofile der Inversionswetterlagen in Vergleich zur neutralen Schicht.

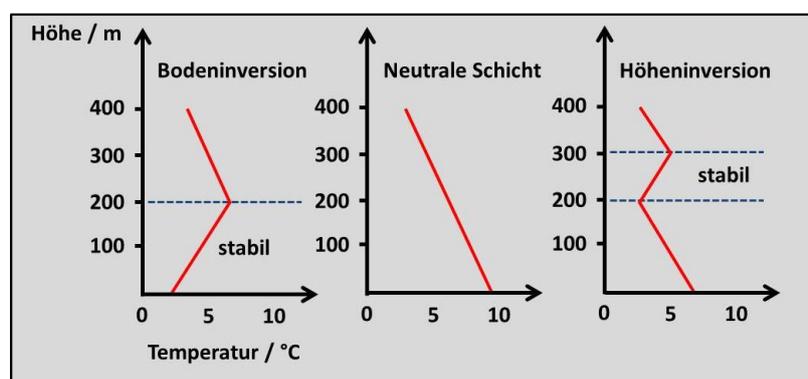


Abbildung 3.2: Gegenüberstellung von Inversionswetterlagen und neutraler Schicht

Neben den extremen Inversionswetterlagen wird unterschieden zwischen labilen, neutralen und stabilen Schichten. Labile Schichten fördern einen vertikalen Abtransport der Schadstoffe, da trotz Abkühlung der Luft mit der Höhe diese in kältere Schichten aufsteigen können. Dieser Prozess kann sich ereignen, wenn die Temperaturen der Luftschichten mit der Höhe stärker abnehmen als die Temperatur der aufsteigenden Luft. Bei neutralen Schichten verhalten sich Temperatur und Dichte der aufsteigenden Luft genauso wie die Umgebungsluft. Stabile Schichten wiederum erschweren den vertikalen Luftaustausch, da die aufsteigende Luft kälter als die Umgebungsluft ist und wieder absinkt. In diesem Fall erhöhen sich die Schadstoffkonzentrationen in bodennahen Bereichen.

Wind ist für eine Verbreitung und somit Verdünnung der Schadstoffe sehr bedeutend. Durch Erwärmung der Luft steigt diese auf, sodass Wind entsteht. Der Luftdruck am Boden sinkt, während er in der Höhe ansteigt. Ausgeglichen werden diese Unterschiede durch die Verbindung weiterer Luftmassen aus anderen Gebieten, sodass neben dem vertikalen auch ein horizontaler Luftaustausch entsteht. Es bilden sich unterschiedliche sogenannte Windsysteme. Zu nennen sind dabei z.B. Land- und Seewindsysteme sowie Berg- und Talwindsysteme. Aber auch zwischen städtischen und ländlichen Gegenden gibt es Windsysteme, da in den Städten die Temperatur aufgrund von hoher Bevölkerungs- und Baudichte in der Regel um bis zu 3 °C höher ist als in ländlichen Gegenden. Somit können Luftmassen und demzufolge auch Schadgase aus den Städten transportiert werden.

3.2 Messung von Stickoxiden in der Luft

Bei der Schadgasmessung wird zwischen Emission und Immission unterschieden. Emissionen bezeichnen den Ausstoß von Schadstoffen in die Luft. Bei den Immissionen dagegen handelt es sich um die Schadgasanteile, die tatsächlich auf Mensch, Tier und Pflanze einwirken. Die Immissionen sind niedriger als die Emission, da zwischen Emission und Immission die Verbreitungs- und Umwandlungsprozesse in der Luft stattfinden. Diese Vorgänge werden Transmission genannt [53]. Sowohl für Emissionen als auch für Immissionen gelten bezüglich der NO_x-Konzentrationen gesetzliche Grenzwerte, die in Abschnitt 3.2.1 näher vorgestellt werden. In Abschnitt 3.2.2 wird die Messmethodik zu Stickoxidmessung erläutert, bevor in Abschnitt 3.2.3 aktuell auftretende NO_x-Konzentrationen präsentiert werden.

3.2.1 Gesetzliche Grenzwerte bei Stickoxiden

Die Emissions- und Immissionsgrenzwerte für Stickoxide sind zahlreich dokumentiert und z.B. in [43] nachzulesen. Jeder neue Fahrzeugtyp muss für eine Zulassung Grenzwerte für den Ausstoß von Schadstoffen und Treibhausgasen einhalten. Zu diesen Schadstoffen zählen neben den Stickoxiden auch Kohlenwasserstoffe, Kohlenmonoxid und Partikel. Die Grenzwerte werden nach Fahrzeugtyp (PKW, LKW oder Motorrad) und Motortyp (Benziner, Diesel) unterschieden. Die Überprüfung erfolgt an Rollenprüfständen nach dem umstrittenen NEFZ (vgl. Einleitung von Abschnitt 3). Die Grenzwerte wurden in den letzten Jahren kontinuierlich verschärft. Tabelle 3.1 stellt die Entwicklung der NO_x-Emissionsgrenzwerte von Euro 1 bis Euro 6 Norm vor und unterscheidet dabei zwischen PKW mit Diesel- und Ottomotoren.

3 Luftschadstoff NO_x

Tabelle 3.1: Entwicklung NO_x-Emissionsgrenzwerte für PKW mit Otto- und Dieselmotoren

Stickoxid-Grenzwerte für PKW mit Dieselmotor [mg km ⁻¹]							
Norm	Euro1	Euro2	Euro3	Euro4	Euro5a	Euro5b	Euro6
Erstzulassung	ab 01.01.1993	ab 01.01.1997	ab 01.01.2001	ab 01.01.2006	ab 01.01.2011	ab 01.01.2013	ab 01.09.2015
NO _x	-	-	500	250	180	180	80
Stickoxid-Grenzwerte für PKW mit Ottomotor [mg km ⁻¹]							
Norm	Euro1	Euro2	Euro3	Euro4	Euro5	Euro6b	Euro6c
Erstzulassung	ab 01.01.1993	ab 01.01.1997	ab 01.01.2001	ab 01.01.2006	ab 01.01.2011	ab 01.09.2015	ab 01.09.2018
NO _x	-	-	150	80	60	60	60

Die Grenzwerte unterliegen genauso wie die Festlegung der Prüfverfahren der europäischen Richtlinie 2007/46/EG für die Typgenehmigung von Pkw, Lkw und Bussen. Die neuste Richtlinie 2007/715/EG aus dem Jahr 2007 regelt dabei die aktuell angewendeten Grenzwerte der Euro 5 und Euro 6 Norm. Auffällig ist die Verschärfung der NO_x-Grenzwerte bei Dieselfahrzeugen zwischen Euro 5b und Euro 6 Norm. Dies macht die in Abschnitt 3.1.2 beschriebenen kostspieligen Abgasnachbehandlungen notwendig.

Auch die Immissionsgrenzwerte unterliegen europäischen Richtlinien. Im Jahr 1996 wurde mit der 1996/62/EG die erste Luftqualitätsrahmenrichtlinie der europäischen Gemeinschaft verabschiedet, die zunächst nur den Rahmen für die EU-Luftqualitäts-gesetzgebung enthielt. Konkrete Grenzwerte für Immissionen wurden nachfolgend in vier Tochterrichtlinien ergänzt, wobei für NO₂ die erste Tochterrichtlinie 1999/30/EG Anwendung findet. Neben den Grenzwerten wurden einheitliche Messverfahren sowie Mindestanforderungen für die Anzahl von Luftmessstellen und die Qualität der Messungen festgelegt. Umgesetzt in nationales Recht wurde die Richtlinie in der 22. Verordnung des Bundesimmissionsschutzgesetzes (BImSchG). Durch stetige Weiterentwicklungen des Umweltschutzes wurden die Richtlinien verändert und angepasst. Im Jahr 2008 trat dabei die auch heute noch angewendete Richtlinie 2008/50/EG in Kraft. Die Umsetzung dieser Richtlinie in nationales Recht erfolgte im Jahre 2010 mit der 39. Verordnung des BImSchG. Tabelle 3.2 zeigt die Immissionsgrenzwerte für NO₂ in Deutschland. Wie schon erwähnt gibt es für NO keine Grenzwerte, da NO₂ als deutlich gesundheitsschädlicher für Mensch und Natur angesehen wird.

Tabelle 3.2: Immissionsgrenzwerte NO₂ in Deutschland nach EU-Richtlinie 2008/50/EG

1. Tochterrichtlinie (1999/30/EG vom 22. April 1999)				
Schadgas	Kenngroße	Einheit	Grenzwert (zulässige Überschreitungshäufigkeit pro Jahr)	einzuhalten ab
NO ₂	1-h-Wert	µg m ⁻³	200 (18-mal)	01.01.2010
	Jahresmittel	µg m ⁻³	40	01.01.2010

Bei den NO₂-Messungen werden stündliche Mittelwerte gebildet, die für die Grenzwerte relevant sind. Es muss ein 1-h-Mittelwert von 200 µg m⁻³ an der jeweiligen Messstation eingehalten werden. Dieser Wert darf allerdings an insgesamt 18 Stunden im Jahr überschritten werden. Der Grenzwert des Jahresmittelwertes liegt bei 40 µg m⁻³. Inwiefern die Grenzwerte, insbesondere an verkehrsbelasteten Messstationen eingehalten

werden können, wird in Abschnitt 3.2.3 bei der Bewertung der aktuell auftretenden NO_x-Konzentrationen gezeigt.

3.2.2 Gasphasenmessung von Stickoxiden

In der EU Richtlinie 2008/50/EG und den Tochterrichtlinien sind neben Angaben zu Immissionsgrenzwerten auch genaue Vorschriften zur Messmethode und Messdatenauswertung bezüglich der unterschiedlichen Schadstoffe vorgegeben. Die Messung von Stickoxiden erfolgt mit dem Chemilumineszenz-Verfahren.

Der Begriff Chemilumineszenz bedeutet allgemein die Energieabgabe von Molekülen mittels Lichtemission. Dafür müssen diese allerdings zunächst über eine chemische Reaktion in einen angeregten Zustand gebracht werden. Bei den in der Praxis verwendeten Messgeräten wird NO durch die Reaktion mit Ozon angeregt. Ozon wird dabei im Messgerät mittels Ozongenerator erzeugt. Das Produkt sind angeregte NO₂-Moleküle, die bei Rückkehr in den Grundzustand Energie in Form von Licht freisetzen. Die Lichtemissionen liegen im infraroten Spektralbereich von 600 bis 660 nm. Die Lichtintensität der Chemilumineszenz wird mittels eines Photomultipliers¹⁹ gemessen. Da bei dieser Messmethode O₃ nur mit NO reagiert, kann die NO₂-Konzentration nicht direkt gemessen werden. Um dennoch die NO₂-Konzentration zu ermitteln, wird zusätzlich die NO_x-Konzentration gemessen und die zuvor ermittelte NO-Konzentration abgezogen, sodass die Differenz zwischen NO und NO_x zur NO₂-Konzentration führt. Um NO_x zu messen, wird die Probenluft zunächst durch einen Photolyse-Konverter geleitet, sodass NO₂ mittels eines Reduktionsmittels, beispielsweise Molybdän, bei ca. 325 °C zu NO reduziert wird. Anschließend erfolgt die Messung analog der zuvor beschriebenen Chemilumineszenz-Messung. Die vom Photomultiplier detektierte Lichtintensität ist proportional zur NO_x-Konzentration [57].

Die Nachweisgrenze liegt je nach Messgerät im Bereich weniger parts per billion (ppb)²⁰. Da die Immissionen deutlich geringer als die Emissionen sind und dementsprechend sich auch die Grenzwerte im ppb-Bereich befinden, ist dieser genaue Messbereich notwendig. Die zeitliche Auflösung ist im Sekundenbereich möglich [56]. Die exakte Durchführung dieser Messmethode zur Bestimmung der NO_x-Konzentration in der Außenluft ist in der Norm DIN EN 14211:2012-11 beschrieben.

3.2.3 Aktuelle Stickoxidkonzentrationen

Im vorliegenden Abschnitt werden die aktuellen Stickoxidkonzentrationen aus dem Jahr 2015 vorgestellt. Zudem wird auf besonders hohe Konzentrationen aus den Vorjahren eingegangen, die an speziellen Orten, wie z.B. in Tunneln, aufgetreten sind. Zum besseren Verständnis wird dabei zunächst ein kurzer Überblick über das Luftmessnetz in Deutschland gegeben und Klassifizierung der regionalen Konzentrationsverteilung definiert.

Die Überwachung der Luftqualität ist in Deutschland Aufgabe der Bundesländer. Das Umweltbundesamt besitzt zwar auch ein Luftmessnetz, bewertet dabei allerdings eher den Transport von Luftverunreinigungen über weite Entfernungen. Die Bundes-

¹⁹ Ein Photomultiplier ist eine Elektronenröhre, die das Lichtsignal verstärkt und in elektrische Signale überführt [56].

²⁰ ppb ist die Abkürzung für parts per billion, entspricht der Zahl 10⁻⁹ und wird oft im Zusammenhang mit relativen Mengenangaben verwendet. Dementsprechend steht ppm für parts per million (10⁻⁶).

länder stellen dagegen stationäre Messstationen in der Nähe von Emissionsquellen auf. So sind diese Messstationen gehäuft in Städten und verkehrsbelasteten Gebieten zu finden, um die Menschen vor gesundheitlichen Schäden zu schützen [58]. Beispielhaft wird das Luftmessnetz vom bevölkerungs- und verkehrsreichsten Bundesland Nordrhein-Westfalen (NRW) vorgestellt, das vom Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz (LANUV) betrieben wird. Insgesamt befinden sich innerhalb dieses Messnetzes 58 stationäre Messstationen, die kontinuierlich NO- und NO₂-Immission messen. Die einzuhaltenden Messbedingungen sind dabei innerhalb der EU-Richtlinie 2008/50/EG festgelegt. Die Luft wird in der Regel in einer Höhe von 3,5 Metern angesaugt und den Messgeräten zugeführt. Die ausgewerteten Messwerte beziehen sich dabei auf eine Temperatur von 20 °C. Die Datenerfassung der Messgeräte besitzt eine 5-Sekunden-Taktung. Aus diesen Einzelwerten werden anschließend 1-h-Mittelwerte gebildet. Diese Mittelwerte sind in den Datenbanken vom LANUV veröffentlicht [59].

Bei der Emissionsbewertung von Schadgaskonzentrationen lassen sich drei Bereiche definieren. Der regionale Hintergrund entspricht den Konzentrationen, die in ländlichen Gegenden ohne den Einfluss relevanter Emissionsquellen gemessen werden. Dagegen umfasst der lokale Hintergrund auch Emissionen aus der Umgebung, die allerdings verdünnt vorliegen. So sind z.B. Messstationen im städtischen Hintergrund zu finden, die nicht in unmittelbarer Umgebung einer viel befahrenen Straße liegen. Schadgaspeaks werden in direkter Umgebung der Emissionsquelle gemessen [60]. Somit lassen sich Peak-Konzentrationen²¹ z.B. in direkten Zusammenhang zu vorbeifahrenden Autos setzen. Kurzfristig erhöhte Konzentrationen und somit auch Peaks treten beispielsweise direkt hinter Kraftfahrzeugen auf, die sich in der Beschleunigungsphase befinden [40]. Abbildung 3.3 zeigt die räumliche Konzentrationsverteilung der Schadgase. Auffällig sind dabei die großen Konzentrationsunterschiede zwischen Emissionspeaks und dem Lokalen Hintergrund.

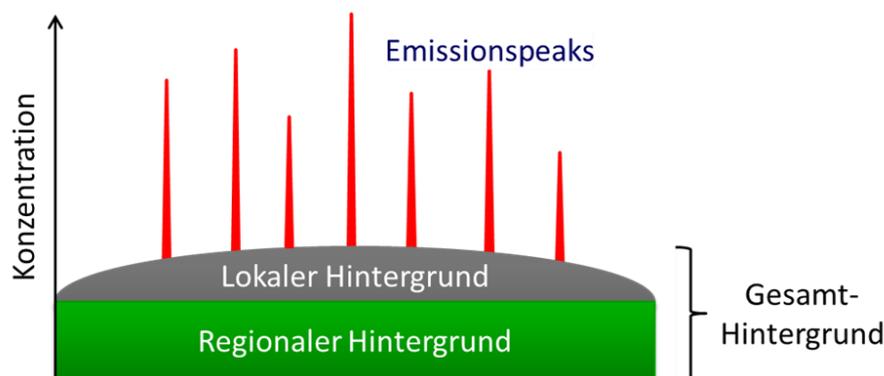


Abbildung 3.3: Darstellung der räumlichen Konzentrationsverteilung nach Lenschow [60]

An den stationären Verkehrsmessstationen gehen durch die Mittelung der Messdaten über eine Stunde auch wichtige Informationen verloren, da die kurzzeitig auftretenden Peak-Konzentrationen, die eine Zeitdauer von wenigen Sekunden bis zu einigen Minuten einnehmen, abgeschnitten werden. Aus diesem Grund werden für die Angabe der Konzentration von NO_x-Peaks die Ergebnisse eines mobilen Messlabors des Forschungszentrums Jülich hinzugezogen, bei dem tatsächlich auftretende Konzentra-

²¹ Der Begriff *Peak* bedeutet Spitze, Gipfel oder Scheitelwert. In der Messtechnik wird mit *Peak* ein signifikanter Spitzenwert bezeichnet.

3 Luftschadstoff NO_x

tionen in Sekundentaktung gemessen und ausgewertet werden. Ein weiterer Vorteil dieses Messlabors ist seine Mobilität. So können Schadgasmessungen beim Durchfahren eines Tunnels oder in Stausituationen erfolgen [57], [61].

Messwerte können zusätzlich in Jahreskenngrößen, Monatswerten, Tageswerten und 1-h-Messwerten klassifiziert werden. Jahreskenngrößen haben den Vorteil, dass sie meteorologische Bedingungen (Wind, Temperaturen, Jahreszeiten) ausgleichen. Daher können Schadgasmengen, die an einem Ort über das Jahr gesehen anfallen, gut berechnet werden. Dagegen zeigen Monatskenngrößen übersichtlich den Konzentrationsverlauf über die einzelnen Jahreszeiten. Mit Tageswerten lassen sich insbesondere innerhalb verkehrsbelasteter Gebiete gute Unterscheidungen zwischen Wochenend- und Berufsverkehr treffen, während Stundenwerte z.B. deutlich die Rush-Hour-Zeiten erkennen lassen. Abbildung 3.4 zeigt einen Jahres- und Tagesgang von NO_x-Immissionen einer Verkehrsmessstation in Aachen [59].

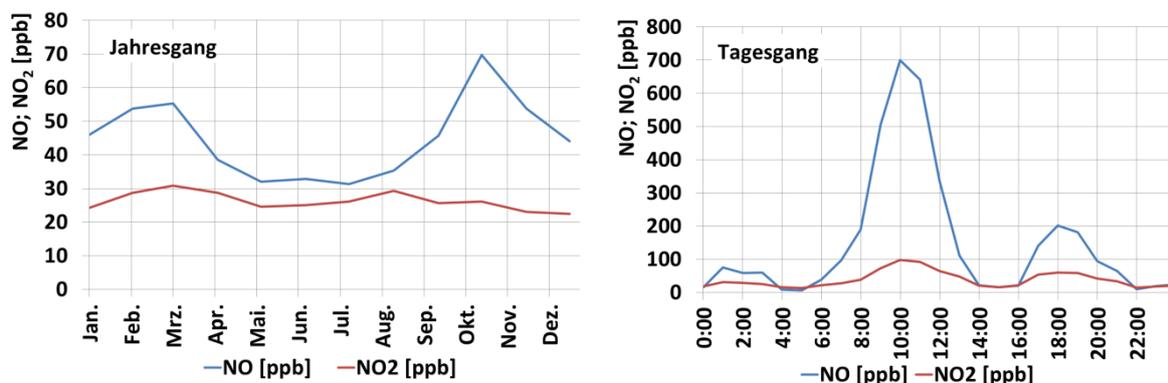


Abbildung 3.4: Jahresgang (links) und Tagesgang (rechts) von NO und NO₂ an einer Verkehrsmessstation in Aachen im Jahr 2015

Auffällig sind die jahreszeitlichen Schwankungen bei NO. In den Wintermonaten ist eine erhöhte NO-Konzentration festzustellen. Dies lässt sich damit erklären, dass weniger Ozon für die Oxidation des NO zur Verfügung steht, da die Intensität des Sonnenlichtes geringer und die Tage kürzer sind (vgl. Abschnitt 3.1.3). Allerdings ist bei diesem Beispiel aus dem Jahr 2015 auch ein Rückgang innerhalb der Wintermonate zu erkennen. Dies könnte an dem sehr milden Winter liegen, wodurch sich auch Schadgasemissionen im Mobilitätssektor und beim Heizen aufgrund weniger und kürzerer Kaltstartphasen und Heizperioden verringern.

Auch beim Tagesgang sind deutliche Schwankungen insbesondere bei der NO-Konzentration zu erkennen. Die NO-Konzentration steigt mit Beginn des Rush-Hour-Verkehrs am Morgen und erreicht Werte von über 700 ppb. Anschließend sinkt die Konzentration ab und steigt erst zum Feierabendverkehr wieder an. Dieses Konzentrationsprofil ist typisch für stark verkehrsbelastete Gebiete.

NO_x-Messwerte werden zumeist in µg m⁻³ angegeben. Zur Umrechnung in die relative Mengenangabe mit der Einheit *ppb* wird folgende Formel verwendet [62].

$$c \text{ [ppm]} = \frac{\text{Molvolumen}}{\text{molare Masse}} c \left[\frac{\text{mg}}{\text{cm}^3} \right] \quad (3.4)$$

3 Luftschadstoff NO_x

Als Bezugsparameter werden für die Umrechnung 20 °C und 1.013 hPa angenommen. Tabelle 3.3 zeigt die Umrechnungsfaktoren bei NO und NO₂ unter Angabe der molaren Massen und des Molvolumens [63].

Tabelle 3.3: Umrechnungsfaktoren und Molare Massen für NO und NO₂

Schadgas	Molare Masse [g mol ⁻¹]	Molvolumen [l] bei 20°C und 1.013 hPa	[ppb]	[µg m ⁻³]
NO	30,01	24,061	1	1,247
NO ₂	46,0055	24,061	1	1,912

Für die Ermittlung der NO- und NO₂-Konzentrationen werden die Quellen [57, 59, 61, 64–70] verwendet. Bewertet werden die NO und NO₂-Immissionen an 514 Messstationen in Deutschland. Unterschieden wird dabei zwischen Stationen im ländlichen Hintergrund, städtischen Hintergrund und im verkehrsnahen Bereich. Seit dem Jahr 2000 sind die NO₂-Jahresmittelwerte im jeweiligen Bereich nahezu stabil. Die NO-Konzentrationen sinken dagegen geringfügig. In Tabelle 3.4 sind die Jahresmittelwerte von NO und NO₂ nach Klassifizierung der Messstationen dargestellt.

Tabelle 3.4: Durchschnittliche NO- und NO₂-Jahresmittelwerte 2015 klassifiziert in die Immissionsbereiche ländlicher Hintergrund, städtischer Hintergrund und verkehrsreichen Gebiete

Schadgas	Einheit	Durchschnittlicher Jahresmittelwert der Messstationen im ländlichen Hintergrund	Durchschnittlicher Jahresmittelwert der Messstationen im städtischen Hintergrund	Durchschnittlicher Jahresmittelwert der Messstationen in verkehrsreichen Gebieten
NO	ppb	1	7	38
NO ₂	ppb	5	13	22

Sowohl bei NO als auch NO₂ sind die mit Abstand höchsten Konzentrationen in Verkehrsnähe zu finden. Im Jahr 2015 wurde an 60 % der deutschlandweiten Verkehrsmessstationen der Jahresmittelgrenzwert von 40 µg m⁻³ NO₂ überschritten. Weiterhin ist auffällig, dass an den Messstationen in verkehrsbelasteten Gebieten höhere NO-Konzentrationen im Vergleich zu den NO₂-Konzentrationen gemessen werden.

Neben den Durchschnittskonzentrationen sind für die PEMBZ aber auch die Maximalkonzentrationen von NO und NO₂ relevant. Aus diesem Grund werden zusätzlich zu den maximalen 1-h-Werten der Messstationen auch die Messergebnisse des mobilen Labors berücksichtigt. Außerdem werden kurzfristige Messkampagnen, auch außerhalb von Deutschland, hinzugezogen, um die tatsächlich auftretenden NO_x-Konzentrationen in verkehrsbelasteten Gegenden darzustellen. In Tabelle 3.5 sind übersichtlich die maximalen Konzentrationen von NO und NO₂ dargestellt. Insbesondere in Tunneln werden extrem hohe Konzentrationen von bis zu 2 ppm NO gemessen. Durch die oft nicht optimale Durchmischung der Luft bleiben die hohen Konzentrationen über einen langen Zeitraum bestehen. Dadurch können bei längerem Aufenthalt von Brennstoffzellenfahrzeugen in Tunnelanlagen, z.B. durch einen Stau, hohe Mengen an Stickoxiden in die Kathode der PEMBZ gelangen. Auch das Stehen hinter Bussen oder LKWs führt zu erhöhter Schadgasaufnahme der PEMBZ durch die zugeführte Luft.

3 Luftschadstoff NO_x

Tabelle 3.5: Übersicht über die maximalen NO- und NO₂-Immissionsmesswerte in verkehrsbelasteten Gebieten

Schadgas	Messintervall	Jahr	Bemerkung	Messwert
NO [ppb]	Jahresmittel	2015	Messwert einer Verkehrsmessstation in Köln	89
	Stundenmittel	2015	Messwert einer Verkehrsmessstation in Aachen	700
	Peak	2015	Messung in einem Tunnel in China [71]	2.000
	Peak	2012	Messwert des mobilen Labors vom FZJ auf Autobahn	700
	Peak	2009	Messwert des mobilen Labors vom FZJ im Düsseldorfer Rheintunnel	880
	Peak	2009	Messung in einem Tunnel in England [72]	1.300
	Peak	2009	Messwert des mobilen Labors vom FZJ in Ravensburg	1.000
NO ₂ [ppb]	Jahresmittel	2015	Messwert einer Verkehrsmessstation in Stuttgart	47
	Stundenmittel	2015	Messwert einer Verkehrsmessstation in Stuttgart	138
	Peak	2015	Messwert hinter einem anfahrenden Bus [73]	630
	Peak	2012	Messwert des mobilen Labors vom FZJ im Düsseldorfer Rheintunnel	600

Die Auswertung der Messwerte der Luftmessstationen erfolgte auf der Datenbasis von 2015. Aktuelle Werte aus dem Jahr 2016 wurden kurz vor Beendigung der Arbeit stichprobenartig analysiert. Es kann festgestellt werden, dass die Maximalwerte auf dem Niveau von 2015 liegen und auch die NO₂-Mittelwerte nach wie vor stabil sind. Ein Trend in Richtung deutlich sinkender NO_x-Konzentrationen ist nicht zu erkennen. Zusammenfassend lassen sich folgende Fakten zu den NO_x-Immissionen aufstellen:

- NO_x-Konzentrationen variieren je nach Region, Jahres- und Tageszeit.
- Die höchsten Konzentrationen werden in verkehrsbelasteten Gebieten erfasst.
- Es können NO-Konzentrationen von deutlich über 1.000 ppb auftreten.
- Die NO₂-Konzentration in der Luft kann bis zu 600 ppb erreichen.
- Hohe NO_x-Konzentrationen (> 300ppb) können über einen Zeitraum von mehreren Stunden bestehen bleiben.
- In verkehrsbelasteten Gebieten ist die NO-Konzentration deutlich höher als die NO₂-Konzentration (bezogen auf den gleichen Standort).

4 Einfluss von NO_x auf PEM-Brennstoffzellen: Stand der Technik und Forschung

Der Einfluss von verkehrsbedingten Schadgasen auf PEMBZ wird erst in den letzten Jahren vermehrt untersucht. Demgegenüber ist die NO-Oxidation an Platin (Pt) schon seit den 1980ern Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen und gilt nicht zuletzt durch den Einsatz von Oxidationskatalysatoren als wichtiger Reaktionsprozess. Da einzelne Abläufe der katalytischen NO-Oxidation durchaus auf die PEMBZ übertragen werden können, wird in Abschnitt 4.1 zunächst der Kenntnisstand der Wissenschaft über die NO-Oxidation beschrieben. Dadurch wird ein besseres Verständnis für die Ad- und Desorptionsvorgänge²² von Stickoxiden und Sauerstoff an Platin ermöglicht. Anschließend wird in Abschnitt 4.2 der Stand der Wissenschaft bezüglich der Auswirkungen von NO_x auf die Kathode von PEMBZ vorgestellt.

4.1 Adsorption und Desorption von Stickoxiden an Platin

Die katalytische NO-Oxidation ist in der Abgasnachbehandlung ein häufig angewandter Prozess. So wird beispielsweise vor dem SCR-Katalysator oft ein Oxidationskatalysator integriert, da eine katalytische Reduktion von NO_x zu N₂ und H₂O bei einem NO zu NO₂ Verhältnis von 1:1 im verwendeten Temperaturbereich am effektivsten ist. Bei der Brennstoffzelle können dagegen durch Umgebungsluft eingetragene Stickoxide die katalytische Sauerstoffreduktion an der Kathode negativ beeinflussen. In beiden Fällen besteht der Katalysator aus fein dispergierten Platinpartikeln [4, 43]. Zudem ist sowohl im Dieselabgas als auch bei der PEMBZ ein Luftüberschuss ($\lambda > 1$) vorhanden. Adsorptions- und Desorptionsvorgänge von NO, NO₂ und O₂ an Pt können je nach Betriebsbedingung Auswirkungen auf den Gesamtprozess haben. Nachfolgend werden die wichtigsten Untersuchungsergebnisse zur NO-Oxidation aus der Literatur vorgestellt. Dabei liefert u.a. die Arbeit von Chan die Basis für die Quellenangaben des vorliegenden Abschnittes [75]. Das Reaktionsgleichgewicht von



ist stark temperaturabhängig. Aufgrund der niedrigen Reaktionsenthalpie verschiebt sich das thermodynamische Gleichgewicht der Reaktion bereits bei Temperaturen von über 300 °C hin zu den Edukten. Die höchste NO₂-Erzeugung wird zwischen 200 °C und 250 °C erzielt [43, 76]. Bei Temperaturen unter 100 °C, wie sie in der PEMBZ üblich sind, findet dagegen nahezu keine Oxidation zu NO₂ statt²³ [77, 78]. Die NO-Oxidation ist zudem abhängig von der Sauerstoffbedeckung des Katalysators. Eine erhöhte Sauerstoffkonzentration auf dem Katalysator begünstigt den NO-Umsatz, wobei bei geringen Sauerstoffbedeckungen keine NO-Oxidation festgestellt wurde [79–81]. Der genaue

²² Adsorption bezeichnet in diesem Fall die Bindung gasförmiger Moleküle an einen Festkörper (Pt). Das Ablösen der gasförmigen Moleküle vom Festkörper wird Desorption genannt. Adsorbate, sind Atome oder Moleküle, die sich bei der Adsorption an einer festen Oberfläche angelagert haben [74].

²³ Diese Aussage gilt nur, wenn das Potential der Kathode nicht berücksichtigt wird. Die Abhängigkeit der Oxidation vom Zellpotential wird u.a. in Kapitel 8 untersucht.

Mechanismus der NO-Oxidation ist nach wie vor unbekannt. Am realistischsten erscheint derzeit aber der Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus, bei dem sich das Reaktionsprodukt durch eine Reaktion zwischen den Adsorbaten bildet [74, 82, 83].

Die Bindungseigenschaften von NO an Platin wurden vielfach untersucht. Die neuesten Untersuchungen zeigen, dass sich NO bei unbelegter Platinoberfläche zunächst bevorzugt an fcc-Plätzen, dann an atop-Plätzen und zuletzt an hcp-Plätzen bindet²⁴ [79, 85, 86]. Die Anordnungen unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Adsorptionsenergien und der Anzahl der Adsorptionsplätze. In allen Fällen verläuft die Bindung molekular und über das N-Atom [78, 81, 87]. Bei der fcc-Bindung ist das N-Atom über drei Adsorptionsplätze an Platin gebunden (3-fach-Bindung), während bei der atop-Bindung lediglich eine Bindungsstelle benötigt wird (1-fach-Bindung). Die präferierte Bindungsstruktur ist stark abhängig von der NO-Bedeckung des Katalysators. Bis zu einer Bedeckung von 0,25 Monolagen²⁵ (ML) sind nur fcc-Strukturen erkennbar. Bei steigender Bedeckung bis zu 0,5 ML werden zudem atop-Plätze belegt. Eine zusätzliche Kontaminierung mit NO führt letztendlich zu einer Sättigungsbedeckung bei ca. 0,75 ML. Bei diesem hohen Bedeckungsgrad tritt zusätzlich die hcp-Bindungsstruktur auf, bei der auch drei Adsorptionsplätze an Platin besetzt werden. Die hcp-Struktur hat zwar grundsätzlich eine höhere Adsorptionsenergie als die atop-Bindung, nachteilig wirken sich aber die intensiven Wechselwirkungen zwischen den Adsorbaten aus. Aus diesem Grund wird die atop-Bindung bis zu einer Bedeckung von 0,5 ML zunächst bevorzugt, da sie thermodynamisch stabiler ist [79].

Befindet sich im Abgas Sauerstoff, so konkurriert allerdings NO mit O₂ um die bevorzugten fcc-Plätze. Da die Energie der Pt-O-Bindung ungefähr doppelt so hoch als die der Pt-NO-Bindung ist, verlagert sich bei einer Belegung der fcc-Plätze mit O-Atomen die Adsorption von NO an Platin auf atop-Plätze [78, 79]. Liegt dagegen keine vollständige Belegung mit O-Atomen vor, so binden sich auch unter Sauerstoffanwesenheit NO-Moleküle nach wie vor bevorzugt an den freien fcc-Plätzen und blockieren diese gegenüber den O-Atomen. Eine intensive Wechselwirkung zwischen O-Atomen und NO kann nicht erkannt werden [78]. Sowohl eine hohe Sauerstoffbedeckung (beispielsweise Pt-O Bildung bei hohen Potentialen auf der Kathode von PEMBZ) als auch ein hoher Bedeckungsgrad von NO auf Platin reduzieren die Adsorptionsenergien von NO [78]. Die Desorptionskinetik ist dagegen unabhängig vom Bedeckungsgrad und wird zudem durch hohe Temperaturen deutlich beschleunigt [88]. Während viele Untersuchungen bei sehr geringen Temperaturen von < 0 °C durchgeführt wurden, so zeigte Buchwald, dass NO sich auch unter Raumtemperatur insbesondere bei geringen Bedeckungsgraden bevorzugt in einer fcc-Struktur an Platin bindet und erst mit Erhöhung des Bedeckungsgrades auch atop-Plätze belegt werden [89].

Die Adsorption von NO₂ findet unter Anwesenheit von Sauerstoff zunächst molekular statt. Bei hohen Sauerstoffbedeckungsgraden werden NO₂-Bindungen begünstigt, die eine C_{2v}-Symmetrie²⁶ besitzen und somit nicht mit der von NO und O₂ bevorzugten fcc-

²⁴ fcc (face-centred cubic), atop und hcp (hexagonal close-packed) stehen für Bindungsstrukturen mit unterschiedlichen Adsorptionsenergien. Die höchste Bindungsadsorption von NO an Platin besitzen fcc-Plätze mit $E_{\text{ad}} = 2,0$ eV, gefolgt von hcp-Plätzen mit $E_{\text{ad}} = 1,86$ eV und atop-Plätzen mit $E_{\text{ad}} = 1,59$ eV [79, 84]. 1 eV entspricht $1,6 \cdot 10^{-19}$ Joule. Die Energien beziehen sich auf den Zustand einer freien Oberfläche des Katalysators.

²⁵ Eine Monolage (ML) definiert die Bedeckung der Oberfläche einer Kristallstruktur, z.B. eines Katalysators. 0,25 ML bedeutet demnach, dass 25 % der Katalysatoroberfläche mit dem Adsorbat belegt ist [84].

²⁶ C_{2v}-Symmetrie bezeichnet eine bestimmte geometrische Anordnung der Moleküle von NO₂ mit einem spezifischen Bindungswinkel. Dabei ist sowohl das N-Atom als auch ein O-Atom am Platin gebunden.

Bindungsstruktur konkurrieren. Die Adsorptionsenergie der metastabilen Bindung ist mit Werten zwischen 0,5 und 1,3 eV deutlich geringer als bei NO [79]. Zudem ist die schwache Bindung insbesondere in Anwesenheit von O-Atomen sehr instabil, sodass NO₂ schnell in adsorbiertes NO und O zerfällt [80, 90]. Unter den Bedingungen der NO-Oxidation befindet sich demnach kaum NO₂ auf der Katalysatoroberfläche, da sowohl die Dissoziation als auch die Desorption von NO₂ sehr hohe Geschwindigkeitskoeffizienten besitzen. Durch die Dissoziation führen schon geringe NO₂-Konzentrationen zu einer erheblichen Sauerstoffbedeckung des Platins. Der Sauerstoffbedeckungsgrad kann bei Beaufschlagung mit NO₂ zeitweise sogar deutlich höher liegen als bei Beaufschlagung des Katalysators mit reinem Sauerstoff. Dies liegt am höheren Sättigungsgrad des chemisorbierten Sauerstoffes im Vergleich zum dissoziierten O₂ [91–93]. Außerdem befindet sich bei niedrigen Temperaturen auch viel adsorbiertes NO auf der Oberfläche. Begründet wird dies damit, dass NO im Vergleich zu NO₂ eine größere Adsorptionsenergie besitzt [79, 94]. Zudem wurde aber auch beobachtet, dass das adsorbierte NO als Dissoziationsprodukt von NO₂ weniger stabil ist als das Adsorbat NO ohne vorherige NO₂-Dissoziation. Der Grund für dieses Phänomen nach der NO₂-Dissoziation liegt in dem zusätzlich chemisorbierten Sauerstoffatomen in nächster Umgebung, was zu starken Abstoßungseffekten zwischen den Adsorbaten führt [95].

Die Haftkoeffizienten von NO und NO₂ an Platin sind sehr hoch. Der Haftkoeffizient wird definiert als *Verhältnis der Teilchenstöße, die zu einem Adsorptionskomplex an der Oberfläche führen, zur Gesamtzahl der Stöße aus der Gasphase* [84]. Somit erhöht ein hoher Haftkoeffizient die Wahrscheinlichkeit, dass es zur Bindung von NO und NO₂ an Platin kommt.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die NO-Oxidation ein komplexer Vorgang ist, der deutlich von den Umgebungsbedingungen abhängt. Insbesondere der Einfluss der Sauerstoffkonzentration ist zu berücksichtigen. Durch die unterschiedlichen Betriebsbedingungen der NO-Oxidation in der Abgasreinigung und der PEMBZ lassen sich nicht alle Prozesse und Reaktionen übertragen. Dennoch geben die Abläufe der NO-Oxidation eine gute Wissensbasis für NO_x-bezogene Kontaminierungsvorgänge in der PEMBZ. Bezogen auf die PEMBZ sollten folgende Erkenntnisse beachtet werden, die sich unter dem Einfluss stickoxidbelasteter Luft negativ auf die Kathode auswirken könnten:

- Die hohen Haftkoeffizienten von NO und NO₂ erhöhen die Wahrscheinlichkeit von Bindungen zwischen NO bzw. NO₂ an Platin.
- Die NO-Bedeckung der Katalysatorfläche verringert die aktive Fläche für die ORR, insbesondere auch schon bei geringen NO-Bedeckungsgraden.
- Schon geringe NO₂-Konzentrationen in der Luft führen zeitweise zu hohen Sauerstoffbedeckungsgraden am Platin.
- Die Bindungseigenschaften und -geometrien von NO an Platin sind abhängig vom Bedeckungsgrad des Katalysators.

4.2 Auswirkungen von Stickoxiden auf die PEM-Brennstoffzelle

Der folgende Abschnitt gibt einen Überblick der bisher bekannten Studien und Untersuchungen über den Einfluss von Stickoxiden auf PEMBZ. Unterschieden wird dabei auch zwischen dem Einfluss von NO und NO₂ sowie Gasmischungen, da in Abschnitt 4.1 beschrieben ist, dass die Bindungseigenschaften von NO und NO₂ nicht identisch sind. Zumeist sind Untersuchungen an der PEMBZ nur mit NO₂ durchgeführt worden, da

davon ausgegangen wird, dass eine schnelle Oxidation von NO erfolgt. Sowohl die aktuellen NO-Konzentrationen in verkehrsbelasteten Gebieten als auch die Tatsache, dass eine Oxidation von NO beim Temperaturniveau der PEMBZ vernachlässigbar gering ist, zeigen allerdings auch die Notwendigkeit, Untersuchungen mit NO durchzuführen.

4.2.1 Auswirkungen und Mechanismus von NO bei PEMBZ

Nur drei Studien untersuchten den Einfluss von NO auf PEMBZ. Während Nagahara et al. [96] bei einer Kontaminierung von 2 ppm NO lediglich einen vernachlässigbar geringen Spannungsverlust feststellten, zeigten Talke et al., dass bereits bei 1 ppm NO in der Luft beim potentiostatischen Betrieb der PEMBZ innerhalb einer Stunde ein Stromverlust von über 25 % auftritt [97]. Wird die Kontaminierung auf 10 ppm NO erhöht, so verliert die PEMBZ innerhalb einer Stunde 75 % ihres Ausgangsstroms. Die Versuche wurden anschließend mit einem 10-Zellen-Stack unter automobilen Betriebsbedingungen wiederholt. Auch hier wurde ein starker Stromverlust bei 1 ppm NO festgestellt. In einigen Betriebsbereichen reagierte der Stack im Vergleich zur Einzelzelle sogar noch sensibler auf die Kontaminierung durch NO. Zusätzlich konnte in einer Studie von Misz et al. ein Einfluss der Temperatur sowohl auf das Degradations- als auch auf das Regenerationverhalten einer Einzelzelle während der Kontaminierung mit NO festgestellt werden [98]. Je höher die Temperatur, desto geringer ist der negative Einfluss von NO. Weiterhin ist bei erhöhten Temperaturen ($> 80\text{ °C}$) eine nahezu vollständige Regeneration der Zelle innerhalb einer Stunde zu erreichen.

Studien unter Brennstoffzellen-nahen Betriebsbedingungen wurden zum Verständnis des NO-Mechanismus am Platinkatalysator durchgeführt. Rosca et al. untersuchten dabei die NO-Reduktion unter sauren Medien mit Hilfe von CV-Messungen und Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR)²⁷ [100]. Neben den bereits bekannten Bindungsmöglichkeiten von NO an Platin aus Abschnitt 4.1, die von Rosca et al. weitgehend bestätigt wurden, entdeckten sie zudem, dass NO teilweise an Platin reduziert wird und dabei als Produkt Ammonium (NH_4^+) entsteht. Die Bindungsart von NO an Platin hängt sowohl vom NO-Bedeckungsgrad als auch vom Potential ab. Bei hohen Potentialen und Bedeckungsgraden wird eine 1-Punkt-Adsorption bevorzugt. Niedrige Potentiale dagegen begünstigen eine vermehrte Reduktion des NO zu Ammoniak (NH_3) oder NH_4^+ und dementsprechend auch niedrigere Bedeckungsgrade. Es wurde allerdings nur ein Potentialfenster zwischen 0 V und 0,5 V untersucht, das für den PEMBZ-Betrieb, der kathodenseitige Potentiale zwischen 0,6 V und 1,0 V aufweist, nicht relevant ist. Auch Cuesta et al., die ebenfalls Untersuchungen in sauren Medien durchgeführt haben, vermuten die Reduktion von NO an Platin mit dem resultierenden Hauptprodukt NH_4^+ [101]. St. Pierre et al. gehen davon aus, dass NH_4^+ die Membran der PEMBZ negativ beeinflusst und bei längerer Kontaminierung eine irreversible Schädigung auftritt [102].

²⁷ FTIR ist eine moderne Methode der Spektralanalyse, die neben den herkömmlichen Methoden der Infrarot-Spektroskopie zunehmend an Bedeutung gewinnt. Unter der Infrarot-Spektroskopie wird die wellenlängenabhängige Absorption von Infrarotem Licht durch eine Substanz bezeichnet. FTIR wird vermehrt für Untersuchungen von Elektrodenprozessen eingesetzt [99].

4.2.2 Auswirkungen und Mechanismus von NO₂ bei PEMBZ

NO₂ zeigt in den meisten Studien einen starken negativen Einfluss auf die PEMBZ. Die NO₂-Konzentrationen in der zugeführten Luft betragen je nach Untersuchung zwischen 1 und 25 ppm bei einer Kontaminierungszeit von 1 bis 30 Stunden. Die Leistungsverluste liegen dabei zwischen 3 bis 60 % der Ausgangsleistung. Allerdings konnte zumeist eine vollständige Regeneration bei anschließendem Betrieb mit Schadgas-freier Luft erreicht werden [97, 103–105]. In zwei Studien wurde kein signifikanter Einfluss von NO₂ auf die PEMBZ festgestellt [96, 106]. Moore et al. verwendeten allerdings mit 0,4 ppm NO₂ auch nur eine geringe Konzentration innerhalb eines kurzen Zeitintervalls von einer Stunde [106]. Dagegen stellten Uribe et al. bei der gleichen Konzentrationen, aber einer Laufzeit von über 500 Stunden, eine irreversible Degradation durch NO₂ fest [107]. Dies zeigte sich daran, dass bei anschließendem Betrieb mit Schadgas-freier Luft die Ausgangsleistung der Zelle nicht mehr erreicht werden konnte. Allerdings konnte nicht bewiesen werden, ob nur NO₂ oder auch weitere überlagerte Alterungseffekte verantwortlich für die irreversible Degradation sind. Demgegenüber konnte allerdings bei einem weiteren Versuch von Uribe et al. mit einer deutlich höheren Konzentration von 5 ppm NO₂ über 15 Stunden ein reversibler Leistungsabfall festgestellt werden. Jing et al. bestätigten mit ihren Versuch über 100 Stunden und 1 ppm NO₂ in der Zuluft den Trend, dass bei längerer Beaufschlagung der PEMBZ ein irreversibler Leistungsverlust auftritt [108]. CV-Messungen und somit hohe Potentiale auf der Kathode führten zumindest zu einer Halbierung des Leistungsverlustes von 10 % auf 5 %. Talke et al. zeigten bei potentiostatischen Messungen, dass bei erhöhten Konzentrationen zunächst ein starker Stromabfall auftritt und sich anschließend ein Gleichgewichtszustand ohne weitere Verluste einstellt [97]. Dieser Verlauf des Leistungsverlustes wurde auch von St. Pierre et al. und Franco et al. bei galvanostatischen Messungen entdeckt [102, 105]. Zudem machten Franco et al. die Beobachtung, dass je nach Konzentration früher oder später während des Spannungsverlustes eine kurze *Spannungswelle* auftritt. Sie vermuten, dass in diesem Moment die Zersetzung von NO₂ am Katalysator in NO und O mit anschließender HNO₃-Bildung stattfindet. Zunächst steigt daher die Spannung kurzfristig leicht an, da vermehrt adsorbiertes O für die ORR zur Verfügung steht. Die Bildung von HNO₃ konkurriert allerdings mit der ORR, sodass anschließend die Spannung wieder sinkt. Dieser Effekt scheint nur geringfügig temperaturabhängig zu sein.

Auch die Betriebsbedingungen haben einen Einfluss während der Kontaminierung der PEMBZ durch NO₂. Durch einen hohen Feuchtegehalt auf der Kathode konnte ein verringerter Leistungsverlust während der NO₂-Zugabe festgestellt werden [109]. Dies wird begründet mit der guten Wasserlöslichkeit von NO₂. Imamura et al. und Mothadi et al. stellten fest, dass NO₂ bei einer höheren Konzentration, aber der gleichen zugeführten Menge einen negativeren Effekt zeigt [103, 104]. Zudem konnte kein linearer Zusammenhang gefunden werden. Diese Beobachtungen lassen daher auch den Schluss zu, dass Schnelltests mit erhöhten Konzentrationen die Realität nicht abbilden können.

Untersuchungen zum NO₂-Einfluss auf PEMBZ wurden verstärkt mit elektrochemischen Messmethoden unterstützt. Insbesondere CV- und EIS-Messungen sind brauchbare Instrumente zur genaueren Betrachtung der Schädigungsmechanismen während der Kontaminierung. Mit CV-Messungen nach NO₂-Kontaminierung konnten Jing et al. zeigen, dass NO₂ am Platinkatalysator adsorbiert [108]. Demnach deuten zusätzliche Peaks im Voltammogramm auf eine Desorption von NO₂ hin. Die Bindung ist als schwach

und reversibel zu bezeichnen. Die Adsorption konkurriert dabei mit der ORR, weshalb es bei Kontaminierung der Zelle mit NO_2 zu Leistungsverlusten kommt. Mohtadi et al. konnten bei ihren CV-Messungen keine zusätzlichen Peaks durch NO_2 feststellen, weshalb sie der Meinung sind, dass der Leistungsverlust durch NO_2 eher durch Beeinflussung auf die Katalysator-Ionomer-Zwischenfläche erfolgt. Sie vermuten, dass NO_2 elektrochemisch zu NH_4^+ reduziert wird, welches die Membran bzw. das Ionomer schädigt, da es mit H^+ -Ionen um die freien Plätze konkurriert. Diese Vermutungen wurden im Abschnitt 4.2.1 bereits von [100–102] bezüglich NO erwähnt. St. Pierre et al. analysierten zusätzlich die Stabilität unterschiedlicher Moleküle im Potentialbereich der PEMBZ-Betriebsbedingungen (0,6 bis 1 V) [102]. Dabei stellten sie fest, dass NO_2 nahezu ausschließlich als NO und O am Katalysator adsorbiert. Oxidationsprodukte können NO_2 , NO_2^- oder NO_3^- sein, wogegen eine Reduktion, wie bereits erwähnt, u.a. zu NH_4^+ führen kann. Eine weitere Studie wurde unter brennstoffzellen-ähnlichen Betriebsbedingungen von Chen et al. durchgeführt [110]. Für die Untersuchungen wurde eine 3-Elektroden-Zelle hergestellt und in einem sauren, flüssigen Elektrolyten angewendet. Es erfolgte eine sehr hohe Kontaminierung von 500 ppm NO_2 in einem Zeitraum von 20 Minuten. Unterschiedliche elektrochemische Messmethoden, u.a. CV-Messungen wurden verwendet. Chen et al. kamen zu dem Ergebnis, dass die Adsorption von NO_x auf Platin hauptsächlich ein chemischer Prozess ist. Diese Adsorption ist eher schwach, aber verbunden mit deutlichen Leistungsverlusten. Der ORR-Mechanismus wird durch NO_x nicht verändert. Die Vergiftung bezieht sich daher nur auf die Reduzierung der aktiven Flächen. Der Leistungsverlust durch NO_x kann durch Oxidation von NO_x ($> 1,2$ V) komplett wiederhergestellt werden.

Ein weiterer möglicher Degradationsmechanismus durch NO_2 ist die Verschiebung des Reaktionsweges der ORR. Wird aufgrund des konkurrierenden Einflusses der NO_2 -Adsorption vermehrt bei der ORR die indirekte Reduktion mit dem Zwischenschritt der Wasserstoffperoxid-Bildung begünstigt, so kann dies zur erhöhten Membranzerstörung führen (vgl. Abschnitt 2.3.2), was den Fluoranteil im Produktwasser ansteigen ließe. Dies konnten Imamura et al. allerdings bei Ihren Untersuchungen nicht feststellen [104].

4.2.3 Auswirkungen und Mechanismus von NO_x -Mischungen bei PEMBZ

Neben den Auswirkungen der Schadgase NO und NO_2 auf die PEMBZ wurden vereinzelt auch Studien mit einer Mischung der beiden Komponenten durchgeführt. Yang et al. untersuchten die Auswirkung einer NO_x -Mischung auf die PEMBZ [111]. Das Verhältnis von NO zu NO_2 lag dabei bei 9:1, wobei die Schadgasbelastung variiert wurde (10 ppm, 140 ppm und 1480 ppm). Bei 1480 ppm NO_x konnte innerhalb von 5 Minuten ein Spannungsabfall von 0,67 V auf 0,37 V festgestellt werden. Anschließend fand eine Annäherung der Spannung an einen Grenzwert statt. Bei nachfolgender Beaufschlagung der Zelle mit Schadgas-freier Luft stieg die Spannung zunächst sprunghaft auf 0,48 V an. Eine vollständige Regeneration konnte aber erst durch N_2 -Spülung über Nacht erreicht werden. Einer Verringerung der NO_x -Konzentrationen folgten geringere Spannungsverluste, aber die Regeneration verlief nach einem ersten Spannungssprung ähnlich langsam und konnte wiederum nur durch N_2 -Spülung vollständig erfolgen. Yang et al. vermuten, dass der erste starke Spannungsabfall die Folge einer schnellen Adsorption von NO_x am Pt und somit einer Unterdrückung des ORR ist. Die Annäherung an den Grenzwert erklären sie durch einen gesättigten Adsorptionsprozess. Zudem ist die Adsorption von NO_x an Pt schwach und reversibel. Weiterhin wurde beobachtet, dass

4 Einfluss von Stickoxiden auf PEM-Brennstoffzellen

NO innerhalb der PEMZ mit Sauerstoff zu NO₂ oxidiert. Auch die Bildung von Salpetersäure (HNO₃) aufgrund der guten Wasserlöslichkeit von NO₂ wird als möglicher Mechanismus gesehen. Da Salpetersäure leicht dissoziiert, erhöht sich die Protonenkonzentration. Die Folge ist eine deutlich erhöhte Zellspannung auf der Kathode [111]. Diese Beschreibungen decken sich mit den Untersuchungen von Franco et al. [105]. Jing et al. untersuchten neben den Auswirkungen von NO₂ auch den Einfluss einer Gasmischung aus NO, NO₂ und SO₂ auf PEMZ. Es konnte festgestellt werden, dass die irreversible Degradation der Zelle durch SO₂ bei Anwesenheit von NO_x nicht so stark ausfällt wie bei alleiniger Kontaminierung von SO₂ mit identischer Konzentration. CV-Messungen mit dem Schadgasmix zeigten kein eindeutiges Ergebnis. Es wird vermutet, dass durch die Adsorption von NO₂ die Adsorptionsmenge von SO₂ an Platin abnimmt und dadurch die Degradation geringer ist.

4.2.4 Zusammenfassung der Einflüsse von NO_x bei PEMZ

Die aus der Literatur bekannten Studien zur Auswirkung von NO_x auf PEMZ zeigen deutlich die Komplexität der Vorgänge am Katalysator sowie der Elektrode allgemein. In Abbildung 4.1 sind die wichtigsten Mechanismen innerhalb der PEMZ dargestellt, die durch die Literaturstudie ermittelt wurden.

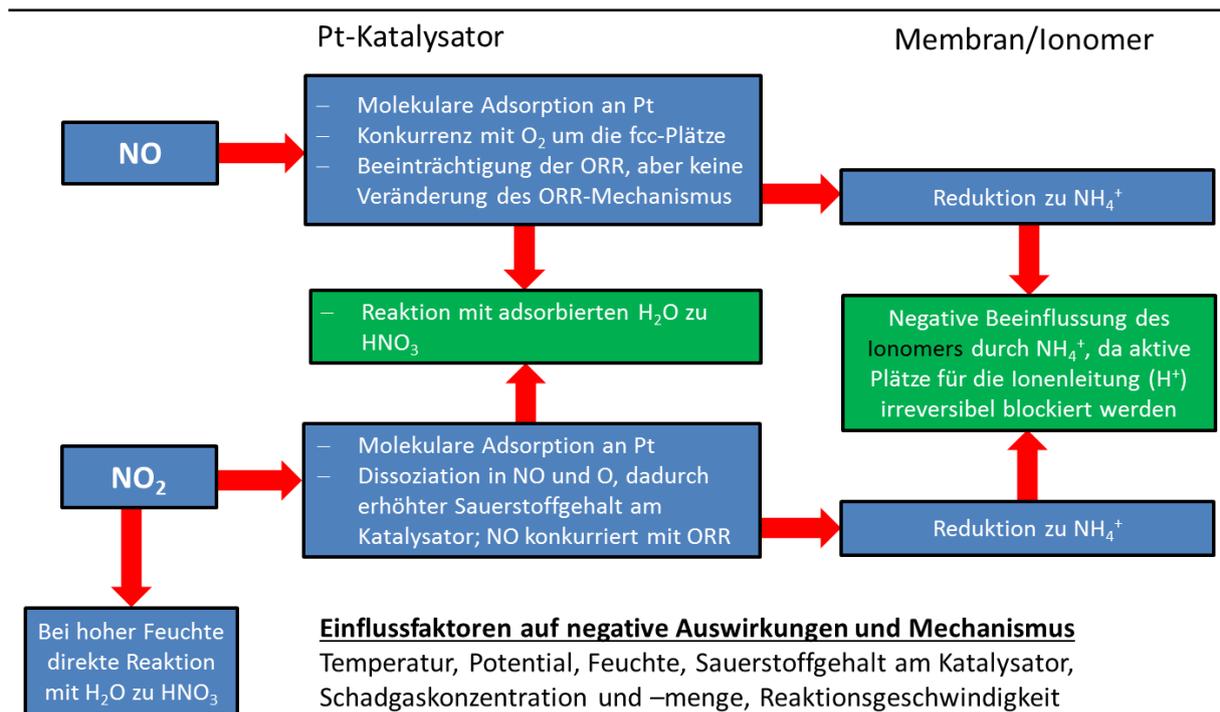


Abbildung 4.1: Grafische Übersicht der Ergebnisse der Literaturstudie über die möglichen Mechanismen unter NO- und NO₂-Kontaminierung innerhalb der PEMZ

Nicht alle Autoren sind bezüglich der Mechanismen der gleichen Meinung. Mit Ausnahme der guten Wasserlöslichkeit von NO₂ zur Bildung von Salpetersäure bei hoher Feuchte findet aber zunächst immer ein Kontakt von NO und NO₂ mit dem Katalysator statt. Die dort stattfindenden Mechanismen beeinflussen alle weiteren Reaktionen. Problematisch sind die oft unterschiedlichen Betriebsbedingungen der jeweiligen Studien, sodass sich die Arbeiten untereinander kaum vergleichen lassen. In einigen

4 Einfluss von Stickoxiden auf PEM-Brennstoffzellen

Fällen sind die verwendeten Betriebsparameter teilweise gar nicht vollständig angegeben. Zudem geben die bisher durchgeführten Studien wenig Information über den Einfluss von NO_x unter realen Betriebs- und Umgebungsbedingungen.

Dennoch bilden einige Arbeiten eine gute Basis für die nachfolgenden Untersuchungen, die als Ergebnis eine detaillierte Bewertung der Auswirkungen von verkehrsbedingten NO_x -Emissionen der PEMBZ unter realen Betriebsbedingungen zum Ziel haben.

5 Grundlegende Untersuchungen mit Stickoxiden auf der Kathode der PEMBZ

Im vorliegenden Kapitel 5 werden Untersuchungen zum Einfluss und den Schädigungsmechanismen von NO und NO₂ auf der Kathodenseite der PEMBZ beschrieben. Es wird dabei bewusst auch die Auswirkung von Stickstoffmonoxid analysiert, da in verkehrsbelasteten Gegenden die auftretenden NO-Konzentrationen in der Umgebungsluft zu meist deutlich höher sind als die NO₂-Konzentrationen am gleichen Messstandort, vgl. auch Abschnitt 3.2.3. Für die Analyse des Schädigungsmechanismus werden elektrochemische Impedanz-Messungen während der Kontaminierung durchgeführt. Die Ergebnisse können zunächst qualitativ und anschließend mit Hilfe von Ausgleichsrechnungen (Datenfitting) zwischen Messwerten und einem elektrischen Ersatzschaltbild quantitativ bewertet werden.

Abschnitt 5.1 beschreibt die Versuchsdurchführung unter erhöhter NO_x-Konzentration. Nach der Untersuchung und Bewertung der direkten Auswirkungen von NO und NO₂ auf die PEMBZ liegt in Abschnitt 5.2 der Fokus auf der Langzeitdegradation unter zyklischer NO-Belastung. Es wird ein Dauertest durchgeführt, bei dem zweimal täglich für je 3 Stunden eine Kontaminierung der PEMBZ mit 1,5 ppm NO und anschließender Regeneration unter Schadgas-freier Luft erfolgt. In den ersten 20 Tagen wird dabei die Zelle ohne Filter betrieben. Anschließend wird für die weiteren 9 Tage ein Filter integriert. Da der Versuch ohne zwischenzeitliche Unterbrechung mit derselben Zelle durchgeführt werden kann, ist es möglich, zusätzlich zu den direkten Auswirkungen durch NO, auch die Langzeitdegradation mit und ohne Filter zu analysieren. Dadurch kann neben der Beurteilung der Filtereffizienz auch eine Aussage über langfristige Auswirkungen von NO auf die PEMBZ erfolgen [112].

5.1 Elektrochemische Impedanz-Messungen unter NO_x-Belastung

Die grundlegenden Untersuchungen zur Auswirkung von NO und NO₂ auf die Kathode von PEMBZ werden unter erhöhter Schadgasbelastung durchgeführt, um innerhalb eines kurzen Zeitraumes deutliche Änderungen der Zelleigenschaften feststellen zu können. Dies erleichtert die Analyse des Schädigungsmechanismus mit Hilfe der elektrochemischen Impedanz-Spektroskopie (EIS). Da für die Messung allerdings ein stabiler Betrieb der PEMBZ notwendig ist, dürfen während des Messintervalls keine zu großen Spannungsabweichungen auftreten. Ein sogenannter Drift während der Messungen würde das Ergebnis der EIS verfälschen. Mittels eines ZHIT-Algorithmus²⁸ können allerdings die Stationarität der Messung überprüft und leichte Abweichungen durch eine Rückrechnung der gemessenen Impedanz-Daten auf Basis der Phasendaten aufgezeigt und korrigiert werden [113]. Eine ausführlichere Beschreibung der Methodik erfolgt im Zusammenhang mit der Auswertung der Impedanz-Messungen in Abschnitt 5.1.3.

Als Testzelle wird eine Standardzelle im ZBT-Design verwendet. Der Vorteil der Zelle ist die unkomplizierte Erweiterung von einer auf fünf Zellen im Stack, sodass mit identischem Design sowohl die Labormessungen als auch der Langzeittest neben einer Luftmessstation zur Ermittlung des Einflusses real auftretender NO_x-Konzentrationen auf die PEMBZ (Kapitel 6) durchgeführt werden können. Der Betrieb erfolgt mit Zufuhr

²⁸ ZHIT ist die Abkürzung für Zweipol-Hilbert-Transformation

5 Untersuchungen mit Stickoxiden auf der Kathode der PEMZ

trockener Gase auf der Kathode, um einen Einfluss der Feuchte auf NO_x vor Eintritt in den Stack zu vermeiden.

In Abschnitt 5.1.1 werden zunächst der Versuchsaufbau und das Stackdesign beschrieben, bevor in Abschnitt 5.1.2 der Versuch mit NO und NO_2 sowie die qualitative Bewertung der Impedanz-Messungen erfolgen. Anschließend werden in Abschnitt 5.1.3 die Modellbildung sowie die quantitative Auswertung der Impedanz-Messungen vorgestellt.

5.1.1 Versuchsaufbau und Zelldesign

Für die Versuchsdurchführung wird eine Testplattform aufgebaut, die es ermöglicht, eine Einzelzelle im ZBT-Design zu betreiben. In Abbildung 5.1 ist der Versuchsaufbau dargestellt. Die Beaufschlagung der Gase wird mit Massenflussreglern (MFC) realisiert. Auf der Kathode wird neben der Druckluft aus der Ringleitung des ZBT-Labors auch das Schadgas dosiert. Die Schadgase werden aus Druckgasflaschen entnommen. In den Flaschen liegen NO bzw. NO_2 bereits verdünnt in Stickstoff vor. Die Schadgaskonzentrationen in den Druckgasflaschen werden auf Basis des benötigten Luftvolumenstroms für die Einzelzelle und der gewünschten Schadgaskonzentration am Stackeintritt, berechnet. Der Volumenstrom des Mischgases darf nicht zu gering sein, da in diesem Fall keine vollständige und gleichmäßige Vermischung mit der Luft erfolgen kann und das Schadgas verzögert die Zelle erreichen würde. Aber auch ein zu hoher Volumenstrom des zu dosierenden Gasgemisches muss verhindert werden, weil dadurch der Sauerstoffgehalt durch Mischung der Druckluft mit Schadgas in Stickstoff zu stark sinken und dies neben den Schadgas-bedingten Auswirkungen auf die Zelle eine zusätzliche Änderung des Betriebsverhaltens bewirken würde.

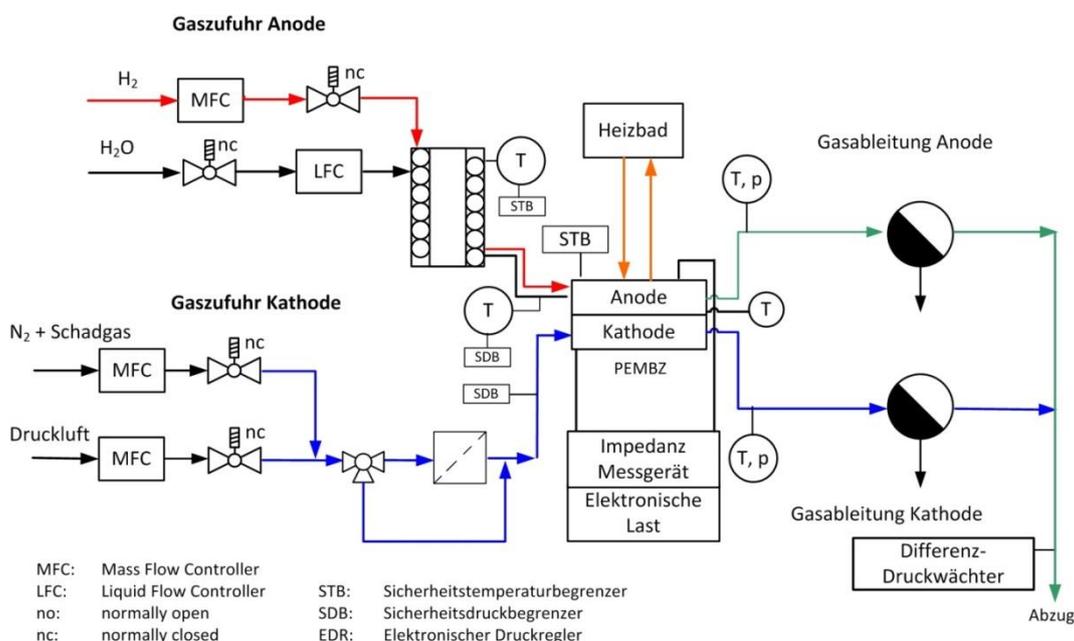


Abbildung 5.1: Grafische Darstellung des Versuchsaufbaus

Nach Zusammenführung der Gase ist innerhalb der Kathodenstrecke ein 3/2-Wege-Ventil integriert. So kann die Gasmischung entweder durch einen Kathodenluftfilter oder ohne Filtermedium direkt auf die Zelle geleitet werden. Da eine Anoden-

5 Untersuchungen mit Stickoxiden auf der Kathode der PEMBZ

rezirkulierung im Teststandbetrieb nicht angewendet wird, muss der Wasserstoff vor Eintritt in die Anode befeuchtet werden, damit eine ausreichend hohe Leitfähigkeit der Membran gewährleistet werden kann. Zusätzlich dient H_2O als Trägermolekül bei der Protonenleitung von Anode zur Kathode, vgl. auch Abschnitt 2.4. Die Befeuchtung des Wasserstoffes wird mit einem Direktbefeuchter realisiert, bei dem Wasser zunächst innerhalb von Kapillaren verdampft und anschließend mit dem H_2 -Volumenstrom vermischt wird. Die Strecke zwischen Verdampfer und Zelleintritt wird beheizt, um ein Auskondensieren vor dem Eintritt in die Zelle zu verhindern.

Bei der für die Untersuchungen eingesetzten PEMBZ handelt es sich um eine Einzelzelle im ZBT-Design. Es wird ein serpentinartiges Flow-Field Design verwendet, bei dem sechs Gaskanäle parallel verlaufen. Steg- und Kanalbreite und -tiefe sind auf der Anoden- und Kathodenseite identisch. Auf der gegenüberliegenden Seite der Gaskanalstruktur befindet sich die Kühlstruktur. Zur gleichmäßigen Temperierung wird für die Versuche mit elektrochemischen Impedanz-Messungen eine Flüssigkühlung mittels Thermobad realisiert. Als Temperier-Medium wird VE-Wasser²⁹ eingesetzt. Das Wasser wird mittels Umwälzpumpe, die sich innerhalb des Thermobades befindet, durch die PEMBZ geleitet. In Abbildung 5.2 sind das Bipolarhalbplatten Design auf der Gas-Seite und der Temperier-Seite sowie die Anodendraufsicht des Stacks dargestellt.



Abbildung 5.2: ZBT-Design der Bipolarhalbplatten und des Brennstoffzellen-Stacks

Alternativ zur Flüssigkühlung besteht auch die Möglichkeit der Luftkühlung. Kleine Einkerbungen für die Spannungs- und Temperaturmessungen sind seitlich an den Bipolarhalbplatten zu finden. Die Platten bestehen aus hochgefüllten, kohlenstoffbasierten Compound-Materialien. Als Füllmaterial wird unter anderem Polypropylen (PP) verwendet. Neben hohen elektrischen und thermischen Leitfähigkeiten weisen die Platten auch eine gute chemische Beständigkeit auf.

Sämtliche Untersuchungen werden galvanostatisch durchgeführt. Insbesondere bei den elektrochemischen Impedanz-Messungen ist dieser Betrieb sinnvoll, da sich bei Änderung des Stroms innerhalb einer Messreihe u.a. auch der Ladungsdurchtritt und die Produktwassermenge verändert. Diese Abweichungen sind in den Impedanz-Spektren zu erkennen und würden sich mit Veränderungen, die aufgrund der Kontaminierung mit NO_x auftreten, möglicherweise überlagern. Zusätzlich zur Lastsenke werden an den

²⁹ VE ist die Abkürzung für vollentsalztes Wasser. Es wird mit Hilfe von Ionentauschern oder Umkehrosmose hergestellt [48].

5 Untersuchungen mit Stickoxiden auf der Kathode der PEMBZ

Stromabnehmern die Messkabel für die elektrochemische Arbeitsstation angeschlossen. Die Kabel werden möglichst kurz gehalten und verdreht, um Kabelinduktivitäten, die das Impedanz-Spektrum stören, zu minimieren. Es handelt sich um ein Messgerät der Firma Zahner-elektrik mit der Bezeichnung IM6 [114]. Die Auswertung erfolgt mit der zugehörigen Software „Thales“.

Die verwendete MEA hat eine aktive Fläche von 50 cm^2 . Die Membran besteht aus einem PFSA-Polymer und weist eine Dicke von $30 \mu\text{m}$ auf. Die Katalysatorbeladung beträgt $0,6 \text{ mg cm}^{-2}$ Platin auf der Kathodenseite und $0,6 \text{ mg cm}^{-2}$ Platin/Ruthenium auf der Anodenseite. Die Gasdiffusionslage ist aus einem Kohlenstoffgewebe gefertigt.

5.1.2 Untersuchungen mit NO und NO₂

Für die Untersuchungen werden sowohl bei NO als auch bei NO₂ jeweils neue MEAs verwendet. Diese werden mit Hilfe von kontinuierlich durchgeführten Lastwechseln bei einer Zelltemperatur von 70°C und einer relativen Feuchte von 100 % auf der Anode aktiviert. Dabei wird der Strom so variiert, dass die Spannung durchgängig in einem Bereich zwischen 300 und 800 mV liegt. Nach einem Zeitintervall von einer Stunde wird die PEMBZ für 30 Minuten stromlos und ohne Zuführung von Gasen abgekühlt. Durch den Abkühlprozess kann sich die Membran intensiv befeuchten. Nach dieser Prozedur ist beim anschließenden Betrieb eine Leistungssteigerung festzustellen. Der Zyklus von Lastwechseln und Abkühlvorgängen wird so lange fortgesetzt, bis die Leistung nicht mehr erhöht werden kann. In der Regel reichen fünf Abkühlprozeduren aus, sodass die MEA innerhalb von 9 Stunden aktiviert und anschließend einsatzfähig ist.

Die Betriebsbedingungen während der Versuchsdurchführung sind in Tabelle 5.1 dargestellt. Die Untersuchungen erfolgen bei Umgebungsdruck. Auf der Anode wird mit 3.0 eine hohe Stöchiometrie gewählt, um eine anodenseitige Beeinflussung auf die Versuchsergebnisse zu minimieren. Die Schadgaskonzentration in der zugeführten Kathodenluft liegt bei 10 ppm NO bzw. NO₂. Als Stromdichte wird 400 mA cm^{-2} festgelegt, was nach Aktivierung der MEA zu einer Zellspannung im Bereich von 650 mV führt.

Tabelle 5.1: Versuchsbedingungen bei den Grundlagenuntersuchungen mit NO und NO₂

Versuchsbedingungen			
Stromdichte	400 mA cm^{-2}	Relative Feuchte Anode	100 % (bei 70°C)
Zelltemperatur	70°C	Relative Feuchte Kathode	unbefeuhtet
Stöchiometrie Anode	3.0	NO-Konzentration am Kathodeneintritt	10 ppm
Stöchiometrie Kathode	2.0	NO ₂ -Konzentration am Kathodeneintritt	10 ppm

Das für die Messungen ausgewählte Impedanz-Spektrum liegt zwischen 100 mHz und 10 kHz. Die Kabelinduktivitäten überlagern das Spektrum ab einer Frequenz von 10 kHz zunehmend, sodass höherfrequente Messungen nicht sinnvoll sind. Im niederfrequenten Bereich muss ein Kompromiss zwischen Stabilität und Länge der Messung getroffen werden. Die Vermessung eines Impedanz-Spektrums bis 100 mHz dauert ca. 4 Minuten. Bei Beachtung der 10 mHz Frequenz verlängert sich die Messzeit bereits auf über 20 Minuten. Da eine langfristige Stabilität der PEMBZ bei Kontaminierung mit NO_x nicht gegeben ist, wird entschieden, die 10 mHz-Frequenz nicht zu messen. Die Amplitude der Wechselstrombelastung durch das Impedanzmessgerät wird auf 1 A (5 % des Gesamtstroms) festgelegt und ist somit hinreichend klein. Zudem erzeugt sie bei dem vor-

5 Untersuchungen mit Stickoxiden auf der Kathode der PEMBZ

liegenden Versuchsaufbau eine stabile Sinusanregung. Der Abtastmodus der Impedanz-Messungen wird so eingestellt, dass die Startfrequenz bei 1 kHz liegt. Anschließend wird die Frequenz schrittweise auf 10 kHz gesteigert und nachfolgend wieder bis auf den Minimalwert von 100 mHz gesenkt. Pro Dekade werden mehrere Messpunkte aufgezeichnet. Durch die doppelte Messung des Frequenzbereiches zwischen 1 kHz und 10 kHz kann eine schnelle Erstbewertung über die Stabilität der Messung erfolgen. Eine Abweichung der Messwerte bei gleicher Frequenz deutet auf einen instabilen Betrieb hin.

Bevor die kathodenseitige Kontaminierung mit NO bzw. NO₂ erfolgt, wird die PEMBZ zunächst jeweils für einige Stunden bei 400 mA cm⁻² betrieben, bis sich eine nahezu konstante Spannung eingestellt hat. Während dieser Zeitspanne werden bereits regelmäßig Impedanz-Messungen durchgeführt, um die Stabilität der PEMBZ und die Reproduzierbarkeit der Messung zu überprüfen. Unmittelbar vor Beginn der Schadgas-beaufschlagung findet eine weitere Aufzeichnung eines Spektrums statt, das als Referenz verwendet wird. In Abbildung 5.3 sind die Spannungsverläufe sowohl bei Kontaminierung mit 10 ppm NO als auch mit 10 ppm NO₂ grafisch dargestellt.

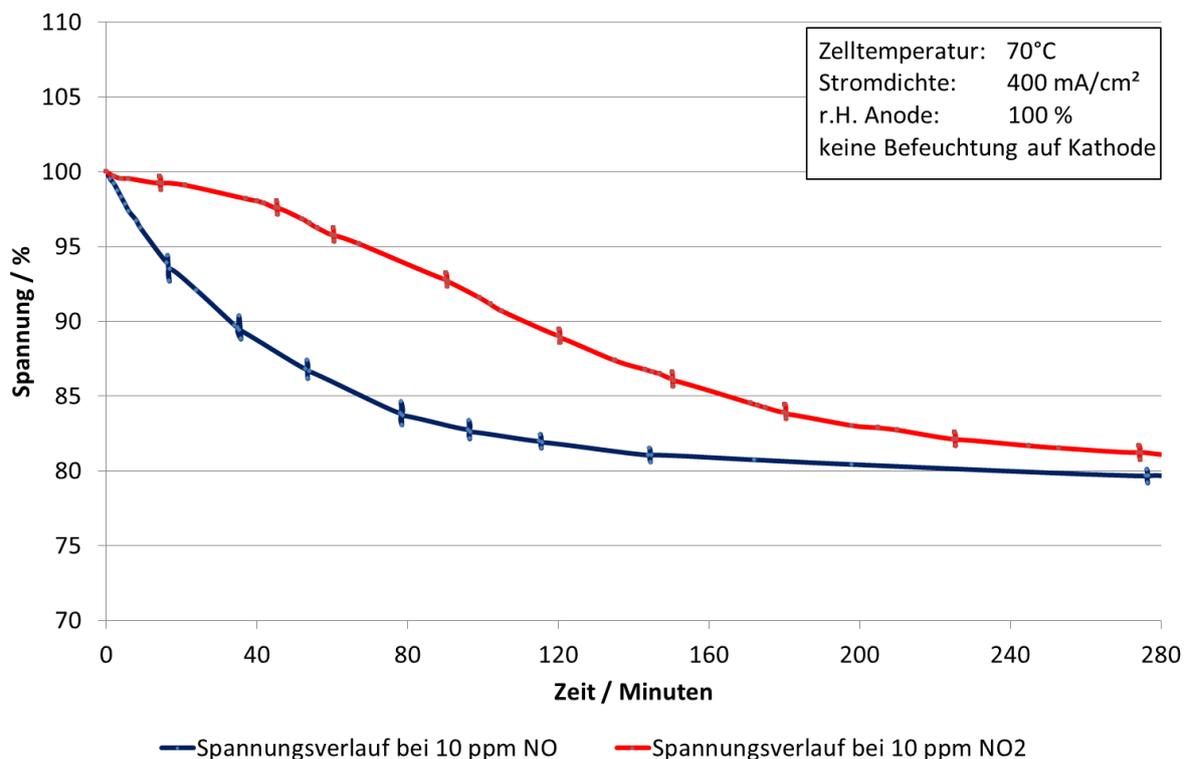


Abbildung 5.3: Spannungsverläufe bei Kontaminierung der Kathode mit 10 ppm NO/NO₂

Da die Spannung zu Versuchsbeginn bei den beiden Versuchsdurchgängen nicht identisch ist, sondern eine Differenz von 18 mV aufweist, sind die Spannungen zur besseren Vergleichbarkeit normiert worden. Die regelmäßig, kurzfristig auftretenden Spannungsabweichungen von wenigen Millivolt sind auf die Impedanz-Messungen zurückzuführen. Insbesondere während der Messung im niederfrequenten Bereich führt der vom Messgerät aufgelegte Sinusverlauf mit einer Amplitude von 1 A zu leichten Spannungsabweichungen der PEMBZ, die allerdings hinreichend klein sind, um ein stabiles Spektrum aufzuzeichnen. Es ist in Abbildung 5.3 zu erkennen, dass sich der Spannungsverlauf der PEMBZ während der Kontaminierung mit NO deutlich unterscheidet vom

5 Untersuchungen mit Stickoxiden auf der Kathode der PEMBZ

Verlauf der Spannung unter NO_2 -Belastung. Die Spannung sinkt direkt nach Beaufschlagung der Kathode mit NO in der Luft stark ab. In den ersten 35 Minuten ist ein nahezu linearer Spannungsabfall festzustellen. Nachfolgend verlangsamt sich die Abnahme der Spannung bis anschließend eine Annäherung an einen Gleichgewichtszustand erfolgt. Gegen Ende der Messung nach 280 Minuten liegt der Gesamtspannungsverlust bei über 20 %.

Die Messung mit 10 ppm NO_2 in der Umgebungsluft zeigt einen abweichenden Spannungsverlauf im Vergleich zur NO -Kontaminierung. In den ersten 30 Minuten nach Beginn der Belastung mit NO_2 sinkt die Spannung nur unwesentlich. Anschließend verstärkt sich der Spannungsabfall und verläuft zwischen Minute 40 und 120 nahezu linear. Nachfolgend nähert sich die Spannung auch bei der NO_2 -Kontaminierung einem Gleichgewichtszustand an, welcher allerdings auch nach 280 Minuten noch nicht vollständig erreicht ist. Zu dieser Zeit wird ein Spannungsverlust von ca. 18 % festgestellt.

Der unterschiedliche Spannungsverlauf rechtfertigt bereits die separate Betrachtung von NO und NO_2 . Es kann gezeigt werden, dass bei identischer Schadgaskonzentration die Kontaminierung mit NO im Vergleich zu NO_2 zu deutlich schnelleren und unmittelbaren Spannungsverlusten führt. Dieses Ergebnis ist insbesondere unter den Gesichtspunkten, dass NO -Peaks in verkehrsbelasteten Gegenden zum einen eine beachtlich höhere Konzentration im Vergleich zu NO_2 aufweisen können und zum anderen die erhöhte Konzentration über mehrere Stunden vorliegen kann, beachtenswert. Daher ist zu vermuten, dass erhöhte NO -Konzentrationen, auch wenn sie nur kurzfristig auftreten, problematisch für die PEMBZ sein könnten. Der Spannungsabfall setzt während der NO_2 -Kontaminierung zwar deutlich verzögert ein, liegt gegen Ende des Versuchs allerdings auf vergleichbarem Niveau mit den NO -bedingten Spannungsabfällen.

Einen Aufschluss über den Schädigungsmechanismus von NO und NO_2 innerhalb der PEMBZ können die Verläufe der Spannungen nicht geben. Aus diesem Grund werden die während der Kontaminierung aufgezeichneten Impedanz-Messungen ausgewertet. In Abbildung 5.4 sind fünf Impedanz-Spektren im Nyquist-Diagramm dargestellt.

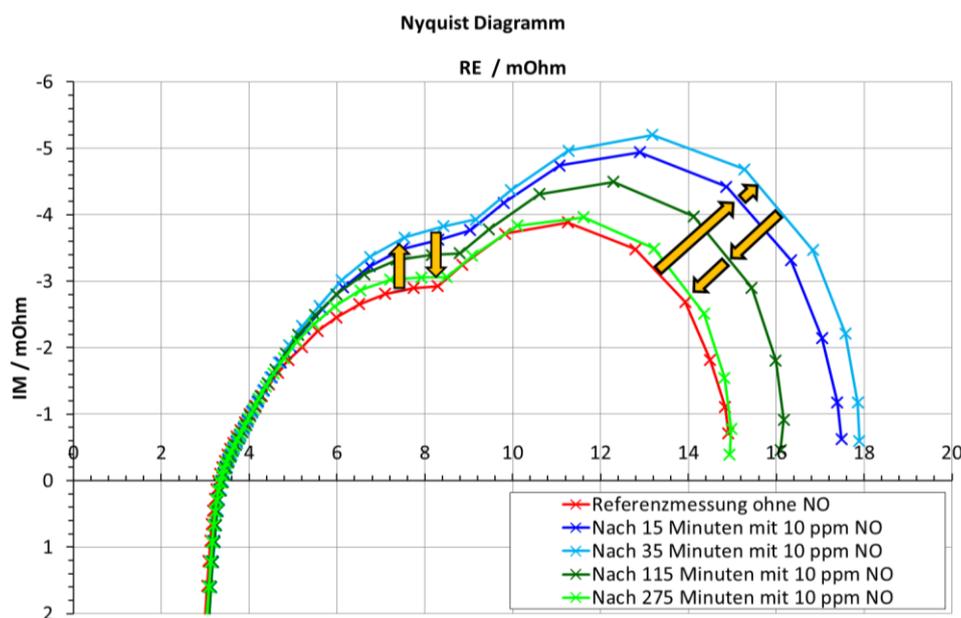


Abbildung 5.4: Impedanz-Messungen während der Kontaminierung mit 10 ppm NO in der Luft

5 Untersuchungen mit Stickoxiden auf der Kathode der PEMBZ

Das rote Spektrum zeigt die Referenzmessung ohne Kontaminierung, wogegen die weiteren vier Spektren während der NO-Beaufschlagung gemessen wurden. Zunächst fällt auf, dass keine Verschiebung der Spektren am linken Schnittpunkt mit der X-Achse erfolgt. Daran ist abzulesen, dass der rein ohmsche Widerstand der Zelle, der auch den Membranwiderstand beinhaltet, konstant bleibt. Veränderungen der Membran während der Kontaminierung von NO können daher bei dieser Versuchsreihe ausgeschlossen werden. Auch der Anodenbogen, der am linken Schnittpunkt des Spektrums mit der X-Achse beginnt, bleibt bei allen fünf Spektren nahezu unverändert. Es lässt demzufolge eine erste qualitative Bewertung den Schluss zu, dass durch NO in der Kathodenzuluft kurzfristig weder das Ionomer der Membran noch Anodenaktivitäten beeinträchtigt werden.

Demgegenüber sind bereits nach 15 Minuten NO-Beaufschlagung Veränderungen der mittel- und niederfrequenten Bereiche zu erkennen. Die Impedanzen steigen bis Minute 35 deutlich an und verringern sich anschließend, trotz weiterer Spannungsverluste, wieder. Während die mittelfrequenten Impedanzen nach 275 Minuten über den Werten der Referenzmessung liegen, sind die niederfrequenten Impedanzen zu diesem Zeitpunkt wieder nahezu identisch mit der Referenzmessung. Allerdings verschieben sich die Messpunkte der jeweiligen Frequenzbereiche, siehe rotes und grünes Spektrum in Abbildung 5.4. Eine Verringerung der Impedanzen während der Kontaminierung wurde nicht erwartet, da sich die Spannung zwischen den Impedanzmessungen von Minute 35 und Minute 275 um weitere 10 % (bezogen auf die Ausgangsspannung) reduziert. Der nicht lineare Spannungsverlauf mit nachfolgender Annäherung an einen Gleichgewichtszustand deutet bereits auf eine veränderte Kinetik während der NO-Kontaminierung hin. Dieser Verlauf beeinflusst das Impedanzspektrum erheblich.

Die mittelfrequenten Impedanzen spiegeln die Kinetik der Sauerstoffreduktion sowie Diffusionseffekte in der Katalysatorschicht wider [115]. Ein Anstieg der Impedanzen in diesem Bereich charakterisiert bei konstanten Betriebsbedingungen eine Abnahme der katalytisch aktiven Fläche. NO adsorbiert am Katalysator der Kathode und belegt dadurch aktive Katalysatorplätze, wodurch die Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) auf der Kathode erschwert wird. Dieser Prozess konnte auch von [78, 79, 81, 85, 100] beobachtet werden. Allerdings setzen nach einiger Zeit Prozesse ein, die eine leichte Verringerung der mittelfrequenten Impedanzen verursachen. Einen Grund könnte dabei die ungleichmäßige Stromdichte während der Kontaminierung sein. Unter konstantem Strom verschiebt sich die Stromdichte bei partieller Belegung der aktiven Katalysatorfläche. Während im Bereich des kontaminierten Katalysators die Stromdichte stark reduziert wird, so erhöht sich die Stromdichte auf den noch zur Verfügung stehenden aktiven Zentren. Diese Ungleichverteilung der Stromdichte könnte das Impedanzspektrum insbesondere bei instabilen Zuständen während der Kontaminierung beeinflussen.

Im niederfrequenten Bereich ist zu Beginn der Kontaminierung ebenfalls ein Anstieg der Impedanzen festzustellen. Der niederfrequente Bereich wird Diffusionsprozessen innerhalb der GDL und der Elektrode zugeordnet. Da sich die niederfrequenten Impedanzen bereits während der Kontaminierung nach Erreichen eines maximalen Durchmessers wieder zurückbilden und den Ausgangswert der Referenzmessung nahezu erreichen, scheint dieser Effekt unter den hohen NO-Konzentrationen im Gleichgewichtszustand nicht relevant zu sein.

5 Untersuchungen mit Stickoxiden auf der Kathode der PEMBZ

Die Impedanz-Spektren während Kontaminierung der PEMBZ mit NO_2 werden auch analysiert und mit den Spektren aus den Versuchen mit NO verglichen. In Abbildung 5.5 sind wiederum fünf Impedanz-Spektren im Nyquist-Diagramm abgebildet. Beim roten Spektrum handelt es sich erneut um die Referenzmessung vor Schadgaszugabe und die weiteren vier Spektren bilden die Messungen unter Kontaminierung mit 10 ppm NO_2 in der Zuluft nach 60, 120, 180 und 275 Minuten ab. Die maximalen Impedanzen im Nyquist-Diagramm werden sowohl im mittel- als auch im niederfrequenten Bereich erst nach 120 Minuten Kontaminierung mit NO_2 und somit deutlich später als bei den vergleichbaren Untersuchungen mit NO gemessen. Dies spiegelt wiederum die verzögerte Spannungsabnahme bei NO_2 -Kontaminierung im Vergleich zum Verlauf bei NO wider. Der weitere Verlauf gleicht den Ergebnissen mit NO in der Zuluft, allerdings ist die Abnahme der Impedanzen im Anschluss an das Erreichen der Maximalwerte nicht so stark wie bei den Messungen mit NO . Es ist aber zu beachten, dass im Vergleich zur Kontaminierung mit NO der Gleichgewichtszustand aufgrund der verzögerten Spannungsabnahme nach 275 Minuten NO_2 -Kontaminierung noch nicht vollständig erreicht ist, sodass eine weitere Abnahme der Impedanzen bei längerer Versuchsdurchführung zu vermuten ist.

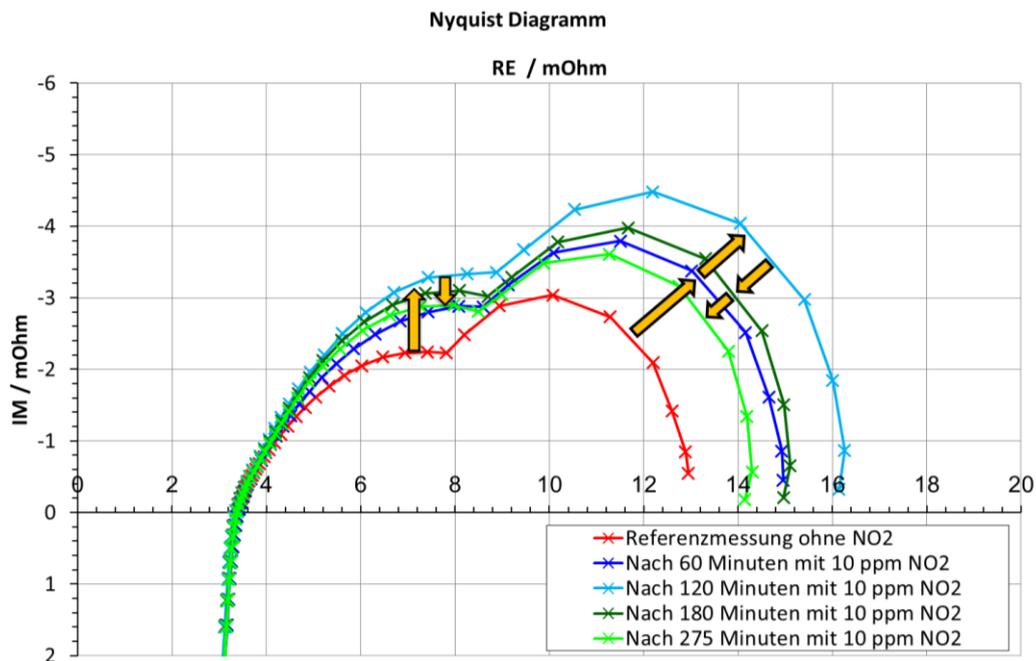


Abbildung 5.5: Impedanz-Messungen während der Kontaminierung mit 10 ppm NO_2 in der Luft

Die Spektren mit den maximalen Impedanzen treten sowohl bei NO - als auch bei NO_2 -Kontaminierung an einem charakteristischen Punkt des Spannungsverlaufes auf. Dieser lässt sich beschreiben als der Bereich des stärksten negativen Spannungsgradienten, bevor nachfolgend der Übergang in den gemäßigeren Spannungsabfall mit Annäherung an einen Gleichgewichtszustand erfolgt. Diese punktgenaue Korrelation zwischen Impedanz-Maximum und stärksten Spannungsverlust ist bemerkenswert. Unklar bleibt allerdings die anschließende Entwicklung der Diffusionsimpedanzen. Eine Abnahme der Diffusionshemmung bei steigender Bedeckung des Katalysators mit NO ist nicht erwartet worden.

Der Verlauf der Impedanz-Spektren während der Kontaminierung mit NO bzw. NO₂ lässt demnach noch keine ausreichende Bewertung über den Schädigungsmechanismus zu. Daher wird nachfolgend zunächst mit Hilfe der ZHIT-Algorithmus (siehe Abschnitt 5.1.3) beurteilt, ob die Impedanz-Messungen während der Kontaminierung stabil sind oder einen Drift zeigen. Bei Auftreten einer Verschiebung zwischen Impedanz und zugehöriger Phase ließen sich die aufgezeichneten Impedanz-Spektren für die Auswertung nicht verwenden. Anschließend wird mit Hilfe eines elektrischen Ersatzschaltbildes, das auch die poröse Elektrode der PEMBZ-Kathode vereinfacht abbilden kann, eine Ausgleichsrechnung zwischen Messdaten und Parametern des Modells durchgeführt, um die Prozesse, die während der Kontaminierung auftreten, möglicherweise besser separieren zu können.

5.1.3 Modellbildung und Auswertung

Das Erreichen eines Gleichgewichtszustandes nach vorherigem starkem Spannungsabfall während der Kontaminierung mit NO bzw. NO₂ lässt vermuten, dass die Adsorptionskinetik bzw. der Verlauf der Adsorption zunächst deutlich schneller ist als die Desorptionsprozesse. Zusätzlich hat der Bedeckungsgrad der aktiven Fläche grundlegend einen Einfluss auf den Verlauf der Degradation. Um weitere Details zum Schädigungsverlauf zu erhalten und möglicherweise Überlagerungen aufzudecken, wird nach Überprüfung der Stabilität der Messungen mittels ZHIT-Algorithmus ein elektrisches Ersatzschaltbild aufgestellt, das zusätzlich die poröse Kathode berücksichtigt, da in diesem Bereich ein negativer Einfluss von NO_x vermutet wird. Mit diesem Ersatzschaltbild werden die Modellparameter per Datenfitting ermittelt, die quantitativen Ergebnisse analysiert und mit der aktuellen Literatur zur NO_x-Bindung an Platin abgeglichen.

ZHIT-Algorithmus

Zur Beschreibung des ZHIT-Algorithmus werden die folgenden Quellen [113, 116–118] verwendet. Der ZHIT-Algorithmus, der auch in der Software „Thales“ der Firma Zahner-elektrik hinterlegt ist, dient dazu, die Stabilität der Impedanz-Messungen, insbesondere während der Kontaminierung mit NO bzw. NO₂ zu überprüfen und gegebenenfalls einen Drift anzuzeigen, der durch instabile und somit nicht-stationäre Zustände auftreten kann. Grundsätzlich ist dies auch durch eine Kramers-Kronig-Transformation möglich, da der reelle Teil und die imaginäre Komponente der Transferfunktion H der Impedanz-Messung über die sogenannte Kramers-Kronig-Beziehung miteinander verbunden sind. Diese Verknüpfung wurde Anfang des 20. Jahrhunderts unabhängig voneinander von Kramers und Kronig erstmals beschrieben. Für eine exakte Berechnung mittels Kramers-Kronig-Transformation ist allerdings der Verlauf der Transferfunktion H im Frequenzbereich von 0 bis ∞ notwendig. Diese Kenntnis ist aber bei den Impedanz-Messungen, die nur über einen begrenzten Frequenzbereich gemessen werden, nicht vorhanden. Aus diesem Grund wurde, aufbauend auf länger bekannten Beobachtungen, im Rahmen der Dissertation von Schiller eine Lösung gefunden, die eine genauere Berechnung zulässt. Bei Betrachtung der Impedanz-Spektren im Bode-Diagramm wurde festgestellt, dass der Verlauf des Phasenwinkels dem Verlauf der 1. Ableitung des Logarithmus des Impedanz-Betrages ähnelt. Daraufhin bewies Göhr im Jahr 1977, dass bei Impedanz-Elementen, deren Spektren über die gesamte, gemessene Frequenz den gleichen Phasenwinkel aufweisen, die folgenden Gleichungen (5.1) und (5.2) gelten.

$$H(j\omega) = C \cdot (j\omega)^\alpha \quad (5.1)$$

$$\alpha = \frac{2}{\pi} \cdot \varphi \quad \alpha = \frac{d \ln |H(\omega)|}{d \ln \omega} \quad (5.2)$$

Da diese Gleichungen allerdings nur für konstante Phasenwinkel gültig sind, vermutete Schiller, dass für die Anwendung allgemeiner Impedanz-Spektren durch die Erweiterung von Gleichung (5.2) um einen Korrekturfaktor, der proportional zur Ableitung des Phasenwinkels $d\varphi/d \ln\omega$ ist, eine anwendbare Näherung gefunden werden kann. Somit ergibt sich die ZHIT-Gleichung (5.3) zu

$$\ln |H(\omega_0)| \approx \text{const.} + \frac{2}{\pi} \int_{\omega_0}^{\omega_1} \varphi(\omega) d \ln \omega + \gamma \frac{d\varphi(\omega)}{d \ln(\omega)} \quad (5.3)$$

mit γ als Proportionalitätsfaktor. Es ist am Integral zu erkennen, dass dieses nun über beliebig gewählte Grenzen festgelegt werden kann und nicht der vollständige Frequenzbereich von 0 bis ∞ notwendig ist, um eine Berechnung durchzuführen. Bei einer Vielzahl von Qualitätstest hat Schiller herausgefunden, dass der Proportionalitätsfaktor γ näherungsweise konstant ist und ungefähr einen Wert -0,52 besitzt. Ehm konnte im Jahr 1998 per Beweis zeigen, dass der Proportionalitätsfaktor γ bei $-\pi/6$ liegt und damit mit dem empirischen Wert von Schiller übereinstimmt.

Alle Impedanz-Spektren in der vorliegenden Arbeit werden mit der ZHIT-Methode überprüft. Es kann bei jeder Messung ein ausreichend stabiler Zustand festgestellt werden, sodass innerhalb des Messzeitraum von ca. 4 Minuten, der einen Frequenzbereich von 100 mHz bis 10 kHz abdeckt, auch während der Kontaminierung von NO bzw. NO₂ verwendbare, unverfälschte Impedanz-Spektren aufgezeichnet werden. Der Verlauf der Impedanz-Spektren während der Kontaminierung mit NO bzw. NO₂ ist daher nicht auf eine instabile Messung zurückzuführen.

Poröse Elektrode

Im Abschnitt 2.5.1 wurde bereits ein einfaches elektrisches Ersatzschaltbild als Modell für eine glatte Elektrode vorgestellt. Neben der Induktivität und dem Ohm'schen Widerstand ist ein RC-Glied mit Nernst-Impedanz in Reihe zum Ladungsdurchtrittswiderstand R_{CT} und somit parallel zur Doppelschichtkapazität C_{DL} integriert. Allerdings bildet dieses vereinfachte Ersatzschaltbild die PEMBZ nur bedingt gut ab. Das liegt daran, dass innerhalb der PEMBZ, insbesondere in den Elektroden, poröse Materialien, wie z.B. der Kohlenstoffträger, vorliegen, die mit dem vereinfachten Modell nicht optimal dargestellt werden können. Aus diesem Grund wird das elektrische Ersatzschaltbild um ein zusätzliches Element erweitert, das die Porosität innerhalb der Elektrode auf der Kathodenseite, vereinfacht abbilden kann.

Verwendet wird in der vorliegenden Arbeit das Homogene Porenmodell nach De Levie aus dem Jahr 1967 [11, 119–121]. Es wird dabei vereinfacht angenommen, dass es sich bei der Katalysatorschicht um zylindrische Poren handelt, die homogen angeordnet sind, sodass sich das Verhalten der gesamten Elektrode auch durch eine einzelne Pore gut beschreiben lässt. Das Gas diffundiert entlang der Porenwand und durch das Ionomer hin zu den aktiven Katalysatorplätzen. Die Ionen erreichen die aktiven Zentren

ebenfalls durch das Ionomer. Auch den Elektronen wird auf dem Weg zu den aktiven Zentren ein Widerstand entgegengesetzt. Durch das Modell lassen sich dementsprechend effektive Werte für die elektronische und protonische Leitfähigkeit innerhalb der Elektrode finden. Da der elektronische (Bulk)Widerstand in der porösen Schicht im Vergleich zu den anderen Einflussgrößen sehr gering ist, wird dem effektiven protonischen Widerstand R_p in der Katalysatorschicht die größere Beachtung zugeteilt. Es handelt sich dabei um den Widerstand, den die Protonen auf dem Weg durch das leitfähige Ionomer bis hin zu den Reaktionsstätten überwinden müssen.

Das Modell von De Levie lässt sich als unendliche Übertragungskette darstellen und repräsentiert dabei die Kathodenvorgänge in der porösen Elektrode. Es ergibt sich als Impedanz für die Elektrode der Kathode folgende Gleichung (5.4) nach De Levie:

$$Z_{Kathode} = \sqrt{R_p \cdot Z_0} \cdot \coth \left(l \sqrt{\frac{R_p}{Z_0}} \right) \quad (5.4)$$

mit R_p als effektivem protonischen Widerstand mit der Einheit Ω , l als Porenlänge in cm und Z_0 im einfachsten Fall als differentielle Doppelschichtkapazität ΔC_{DL} . Ergänzt wird Z_0 allerdings um einen parallel zu ΔC_{DL} im Ersatzschaltbild integrierten differentiellen Ladungsdurchtritt ΔR_{CT} . Zudem wird eine Nernst-Diffusion in Reihe zu ΔR_{CT} hinzugefügt, da die Impedanz-Spektren zu Beginn der NO_x -Kontaminierung einen großen Einfluss der Diffusion zeigen. Durch die Nernst-Diffusion können demnach auch Diffusionsprozesse abgebildet werden, die innerhalb der Elektrode stattfinden. Eine exakte Trennung sämtlicher Diffusionsprozesse innerhalb der Elektrode ist allerdings im Rahmen dieses Modells nicht möglich. Durch die Integration der beschriebenen Elemente erweitert sich Z_0 in (5.5) zu

$$Z_0 = \frac{(R_{CT} + Z_N) \cdot C_{DL}}{R_{CT} + Z_N + C_{DL}} \quad (5.5)$$

Die Transferfunktion der Nernst-Impedanz ist Gleichung (2.22) zu entnehmen. In Abbildung 5.6 ist die erweiterte Übertragungskette dargestellt.

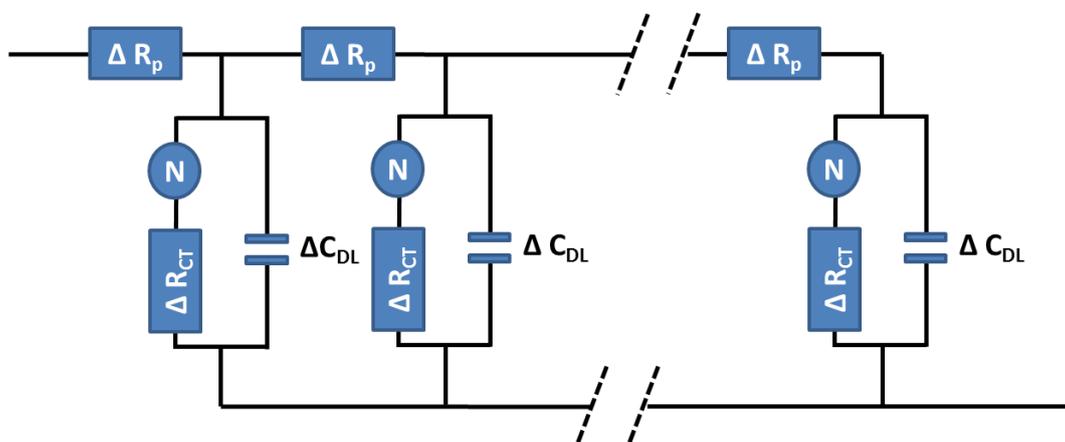


Abbildung 5.6: Übertragungskette nach De Levie mit integriertem differentiellen RC-Glied und der Nernst-Diffusion

Darstellung der Anode

Die Impedanz der Anode ist bei hoher Stöchiometrie unter Anwendung von gut befeuchtem Wasserstoff im Vergleich zur Kathodenimpedanz sehr gering. Dennoch wird im verwendeten Modell ein weiteres RC-Glied integriert, das die Elektrodenvorgänge auf der Anodenseite repräsentiert. Auf zusätzliche Diffusionselemente, wie sie auf der Kathode durch die Nernst-Diffusion und das Modell der porösen Elektrode zu finden sind, kann auf der Anodenseite dagegen verzichtet werden.

Das Gesamtmodell

Das in Abschnitt 2.5.1 vorgestellte elektrische Ersatzschaltbild für eine glatte Elektrode wird um die poröse Elektrode sowie einem weiteren RC-Glied zur Darstellung der Anode ergänzt und ist in Abbildung 5.7 dargestellt. Mit diesem Modell werden die Modellparameter per Datenfitting mit den aufgezeichneten Messergebnissen ermittelt.

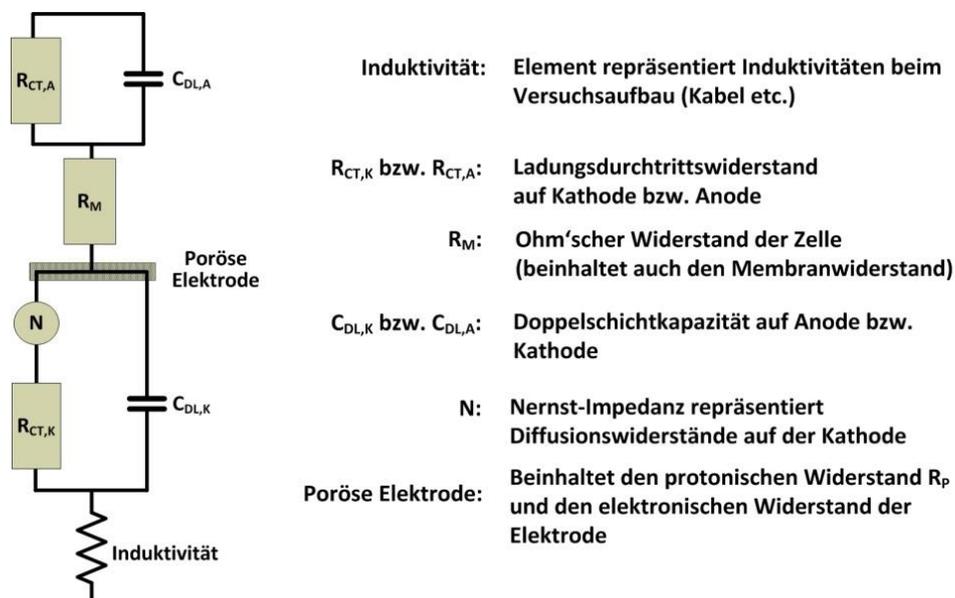


Abbildung 5.7: Verwendetes Gesamtmodell als elektrisches Ersatzschaltbild mit Beschreibung der einzelnen Modellparameter

Anwendung des Modells zum Datenfitting mit den gemessenen Impedanz-Spektren

Für die Anwendung des Modells wird die Software „Thales“ der Firma Zahner-elektrik verwendet. Dort kann das Modell als elektrisches Ersatzschaltbild erstellt und den jeweiligen Elementen Startwerte für das Datenfitting vorgegeben werden. Bei den Startwerten ist zu beachten, dass sie nicht zu weit entfernt von den tatsächlich berechneten Werten liegen sollten. Einige Werte lassen sich bereits aus dem Nyquist-Diagramm näherungsweise ablesen, vgl. auch Abschnitt 2.5.1. Durch die Integration der porösen Elektrode finden allerdings zusätzlich Verschiebungen statt, sodass sich nicht alle Werte vorgeben lassen, sondern oft nur Annahmen getroffen werden können. Weitere Startwerte basieren auf der Erfahrung einer Vielzahl von Impedanz-Messungen mit identischem Zelldesign und ähnlichen Betriebsbedingungen, die am ZBT durchgeführt wurden. In der Tabelle 5.2 sind die Startwerte der einzelnen Elemente im elektrischen Ersatzschaltbild, das für die Datenannäherung mit den Impedanz-Spektren verwendet wird, dargestellt.

Tabelle 5.2: Startwerte der einzelnen Elemente im Ersatzschaltbild für das Datenfitting

Element im Ersatzschaltbild	Bezeichnung	Startwert	Einheit
L	Induktivität	20	nH
R _{CT, Kathode}	Ladungsdurchtrittswiderstand Kathode	3	mΩ
W	Warburg-Parameter	13	mΩs ^{-1/2}
k _N (D _K / d _n ²)	Finiter Zeitparameter der Nernst-Diffusion	5	s ⁻¹
C _{DL, Kathode}	Doppelschichtkapazität Kathode	1,5	F
R _p	Protonischer Widerstand der porösen Elektrode	2	mΩ
R _e	Elektronischer Widerstand der porösen Elektrode	1,2	mΩ
R _M	Ohmscher Zellwiderstand (beinhaltet auch den Membranwiderstand)	3	mΩ
C _{DL, Anode}	Doppelschichtkapazität Anode	1	mF
R _{CT, Anode}	Ladungsdurchtrittswiderstand Anode	0,5	mΩ

In der Software „Thales“ wird für das Datenfitting die CNRLS-Methode³⁰ verwendet [122, 123]. Der Fitting-Algorithmus arbeitet sehr genau und stabil. Er beachtet individuell die einzelnen Elemente des Ersatzschaltbildes und minimiert die Abweichungen des Gesamtmodells von den gemessenen Impedanz-Spektren. Zudem wird eine logarithmische Abstandsfunktion *wgt* eingeführt, um die komplexe Abweichung zwischen der berechneten und der experimentellen Übertragungsfunktion bei einer bestimmten Frequenz ω zu messen. Der Gesamtfehler E wird aus der kleinsten Quadratsumme der Abstände zwischen den N -fach gemessenen Impedanzen $Z_{exp}(\omega_N)$ und den berechneten Datenabtastungen $Z_{theo}(\omega_N)$ bei den jeweiligen Frequenzen ω_n berechnet. Die nachfolgenden Gleichungen (5.6) und (5.7) stellen die Fehlerberechnung sowie die logarithmische Abstandsfunktion dar.

$$E = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N wgt[clog] \frac{Z_{theo}(\omega_N)}{Z_{exp}(\omega_N)}}{N}} \quad (5.6)$$

$$wgt(real, imag) = \frac{real^2}{weight} + imag^2 \cdot weight \quad (5.7)$$

$$n = 1, 2, \dots, N \text{ gewählte Messungen} \quad Z_{theo} = f(\omega, P_1, P_2, \dots, P_{k-1}, P_k)$$

Das Datenfitting wird gestoppt, sobald mindestens eine der folgenden Bedingungen eingetreten ist:

- Der absolute Fehler E ist kleiner als 0,1 % ($E < 0,001$)
- Die relative Verbesserung der letzten Iterationsschleife ist kleiner als 10^{-7}

Neben der Betrachtung des absoluten Fehlers ist die Signifikanz von großer Bedeutung. Bei der Signifikanz wird die Wichtigkeit jedes einzelnen Elementes im elektrischen Ersatzschaltbild gemessen und dessen Einfluss auf das gesamte Netzwerk bewertet. Sie

³⁰ CNRLS ist die Abkürzung für „complex non-linear regression least squares fitting“.

wird berechnet aus der Variation des relativen Impedanz-Betrags, der durch die relative Änderung eines Parameters bei einer bestimmten Frequenz verursacht wird. Die Signifikanz ergibt sich aus dem Maximalwert aller Messwerte und ermittelt dementsprechend die Frequenz, bei der das jeweilige Element den größten Einfluss auf den Impedanz-Verlauf hat.

Auswertung der Impedanz-Spektren während der Kontaminierung mit NO

Für das Datenfitting wird der Frequenzbereich von 100 mHz bis 3 kHz festgelegt. Innerhalb dieses Bereiches werden 32 Datenpunkte benannt, die beim Fitten von der Software beachtet werden sollen. Es werden die Impedanz-Spektren ausgewählt, die in Abbildung 5.4 bereits dargestellt wurden. Dabei handelt es sich um die Referenzmessung ohne Schadgaszugabe sowie die Spektren nach 15, 35, 115 und 275 Minuten NO-Kontaminierung. In Abbildung 5.8 sind die Ergebnisse des Datenfittings von den wichtigsten Elementen des Modells sowie der Spannungsverlauf der PEMBZ über den Versuchsablauf zu sehen. Die Darstellung erfolgt normiert, sodass die Veränderungen der jeweiligen Parameter besser verglichen werden können.

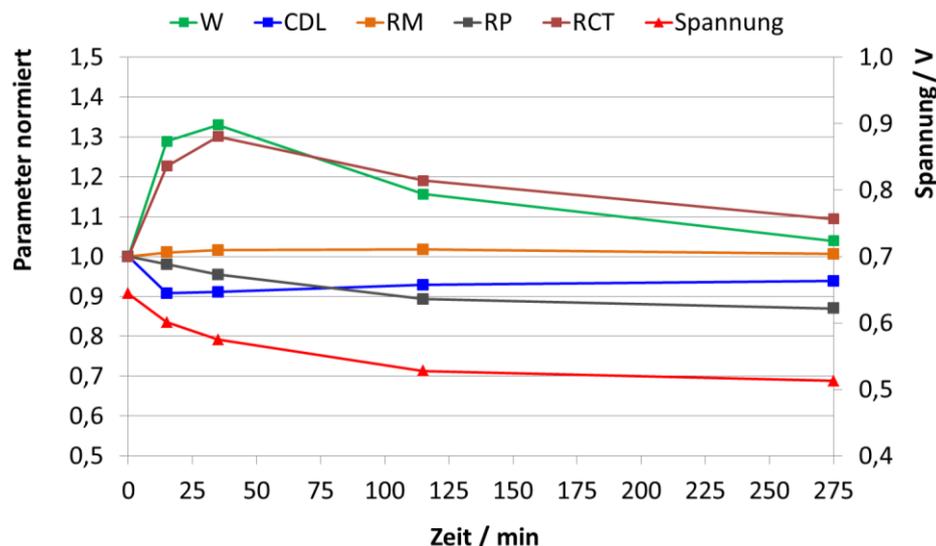


Abbildung 5.8: Normierte Ergebnisse des Datenfittings von Modell und Impedanzspektren während der Kontaminierung mit 10 ppm NO auf der Kathode

Der Gesamtfehler liegt bei allen Spektren, die hintereinander gefittet wurden, im Bereich von unter 2 %. Bei Betrachtung der einzelnen Elemente weist lediglich der k_N -Wert einen relativ großen Fehler von bis zu 9 % auf, weswegen er für die Bewertung nur tendenziell berücksichtigt wird. Bei allen anderen Elementen liegt der Fehler unterhalb von 4 %. Die Signifikanz ist mit Ausnahme der Kapazität der Anodenseite bei allen Elementen relevant. Die höchste Signifikanz zeigen der Ohm'sche Widerstand R_M im Frequenzbereich von 1-3 kHz sowie der Warburg-Parameter W im Frequenzbereich um 100 mHz. Aber auch der Ladungsdurchtritt R_{CT} ist im niederfrequenten Bereich noch relevant und beeinflusst das Spektrum.

Wie erwartet liegen die Werte der Anoden-Impedanz deutlich unterhalb der Werte für die Kathodenseite und sind daher in Abbildung 5.8 nicht abgebildet. Zudem bleiben sie während des Versuchsverlaufes konstant, sodass bei Kontaminierung der Kathoden-

seite keine negativen Auswirkungen auf der Anode festgestellt werden können. Auch die Induktivität bleibt stabil bei einem sehr niedrigen Wert im nH-Bereich.

Dagegen steigen allerdings direkt ab Beginn der Kontaminierung mit NO auf der Kathode der Ladungsdurchtrittswiderstand R_{CT} und der Warburg-Parameter W deutlich an und sinken nach dem Erreichen der Maximalwerte in Minute 35 wieder. Demgegenüber verringert sich die Doppelschichtkapazität C_{DL} innerhalb der ersten 15 Minuten und nimmt anschließend während der weiteren Versuchslaufzeit einen näherungsweise konstanten Wert an. Auffällig ist auch die leichte Abnahme des Protonischen Widerstandes R_P über einen Zeitraum von mehr als 2 Stunden. Der ohmsche Zellwiderstand R_M bleibt während der gesamten Versuchsdauer nahezu konstant, sodass kein negativer Einfluss von NO auf die Membran der PEMBZ zu erwarten ist.

Bis hin zur stärksten Spannungsabnahme in Minute 35 ist auf Basis der Auswertung die Schädigungscharakteristik von NO in der PEMBZ gut zu beschreiben. Bei konstantem Strom wird eine Zunahme von R_{CT} mit einer Abnahme der aktiven Katalysatorfläche bzw. Katalysatorschichtdicke begründet [124]. NO adsorbiert an den aktiven Platin-Plätzen und konkurriert dabei mit der ORR. Bestätigt wird dies auch mit der Abnahme der Doppelschichtkapazität C_{DL} bei konstanten Versuchsbedingungen, wodurch die Sauerstoffreduktion gehemmt wird [125, 126]. Die Diffusionswiderstände steigen an, da aufgrund der zunehmenden Katalysatorbedeckung die Sauerstoffdiffusion bzw. das Erreichen des Sauerstoffs hin zu freien, aktiven Reaktionszentren erschwert wird. Interessant ist auch die leichte Abnahme des Protonischen Widerstandes R_P in der porösen Elektrode. Ein möglicher Grund für die Abnahme könnte eine verstärkte Aktivierung der Membran-nahen Katalysatorpartikel sein, wodurch die H^+ -Ionen einen kürzeren Weg hin zu den aktiven Zentren überwinden müssen. Die verstärkte Aktivierung könnte sich dadurch ereignen, dass die bevorzugten, primär erreichbaren Pt-Plätze mit NO belegt sind und dadurch der Sauerstoff in tiefere Zonen eindringt.

Nachdem die maximalen Impedanzen bzw. die minimale Doppelschichtkapazität in Minute 35 erreicht sind, sinken die Werte wieder ab bzw. bleiben bei der Doppelschichtkapazität konstant. Dies ist überraschend, da die Spannung weiterhin abnimmt. Bei einem genaueren Blick in die Literatur, insbesondere zur Thematik der NO-Bindung an Platin unter sauerstoffhaltiger Umgebung, lässt sich aber interpretieren, wie sich der weitere Verlauf der Schädigungscharakteristik im Vergleich zur Entwicklung der Impedanzen während der NO-Kontaminierung ereignet.

Mit zusätzlicher Belegung der aktiven Zentren ändert sich die Bindungsstruktur von NO am Platin. Da sich überstöchiometrisch Sauerstoff in der Elektrode befindet und die Energie der Pt- O_2 -Bindung deutlich höher liegt als die der Pt-NO-Bindung, verschiebt sich die Adsorption von NO an Platin im weiteren Versuchsablauf und mit ansteigenden Bedeckungsgraden weitgehend von den fcc-Plätzen auf atop-Plätze und somit von 3-fach-Bindungen auf 1-fach-Bindungen. Die Adsorptionsenergie sowie die Adsorptionskinetik verringert sich dabei mit zunehmendem NO-Bedeckungsgrad der Katalysatorfläche [78, 79]. Dadurch sinken bei Erhöhung der 1-fach-Bindungen von NO an Platin die Diffusionswiderstände, da zwischen 3-fach gebundenem NO stärkere Wechselwirkungen mit dem Sauerstoff der Elektrode auftreten [95]. Die leichte Abnahme von R_P deutet auf die Aktivierung tieferer Zentren hin. Demzufolge sinkt auch R_{CT} leicht ab. Zudem steigt bei konstantem Strom und abnehmender aktiver Fläche die Stromdichte partiell stark an, was auch zu einer Abnahme von R_{CT} führt [115]. C_{DL} bleibt zunächst annähernd auf einem niedrigen Wert, da durch Anwesenheit von NO in der Elektrode die Sauerstoffreduktion weiterhin gehemmt ist. Parallel zur Abnahme des Warburg-

5 Untersuchungen mit Stickoxiden auf der Kathode der PEMBZ

parameters W steigt C_{DL} leicht an. Erst die Änderung der Bindungseigenschaften von NO und die Aktivierung tiefer gelegener Zentren wirkt sich leicht positiv auf C_{DL} aus.

Da die Impedanz-Spektren nur die gesamte aktive Fläche der PEMBZ darstellen, lässt sich nicht bewerten, ob es während der Kontaminierung zu Verschiebungen über der Fläche kommt. So könnte sich z.B. die Adsorption möglicherweise zunächst verstärkt am Eintritt ereignen und mit fortschreitender NO-Beaufschlagung anschließend aktive Zentren bis hin zum Gasausstritt der BPP belegt werden. Auch die ungleiche Verteilung der Stromdichte innerhalb der Elektrode beeinflusst das Impedanz-Spektrum. Weil auch bei nahezu konstanter Zellspannung während der Kontaminierung noch leichte Verschiebungen der Impedanz-Spektren auftreten, ist zu vermuten, dass ein vollständiges Gleichgewicht erst nach einigen Stunden erreicht wird.

Auswertung der Impedanz-Spektren während der Kontaminierung mit NO₂

Beim Datenfitting von NO₂ wird der gleiche Frequenzbereich wie bei der Datenannäherung des NO-Versuchs gewählt. Es werden die Impedanz-Spektren ausgewählt, die in Abbildung 5.5 dargestellt sind. Dazu gehören die Referenzmessung ohne Schadgaszugabe sowie die Spektren nach 60, 120, 180 und 275 Minuten NO₂-Kontaminierung. In Abbildung 5.9 sind die normierten Ergebnisse der wichtigsten Modell-Elemente des Datenfittings sowie der Spannungsverlauf der PEMBZ über den Versuchsablauf zu sehen.

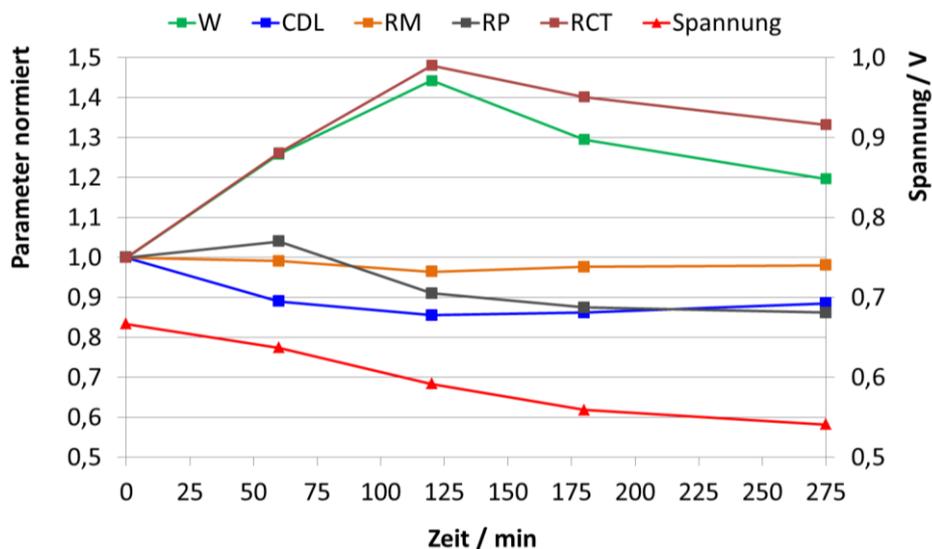


Abbildung 5.9: Normierte Ergebnisse des Datenfittings von Modell und Impedanzspektren während der Kontaminierung mit 10 ppm NO₂ auf der Kathode

Der Gesamtfehler liegt bei allen Spektren, die hintereinander die Annäherungsrechnung mit dem Modell durchlaufen, bei unter 3 %. Bei Betrachtung der einzelnen Elemente zeigt sich erneut nur beim der k_N -Wert ein relativ großen Fehler von bis zu 15 %. Die Signifikanz ist mit Ausnahme der Kapazität der Anodenseite bei allen Elementen relevant. Die höchste Signifikanz ist dabei erneut beim Ohm'sche Widerstand R_M im Frequenzbereich von 1-3 kHz sowie beim Warburg-Parameter W im Frequenzbereich um 100 mHz festzustellen. Die Ergebnisse des Datenfittings von Modell und den Impedanz-Spektren während der Kontaminierung mit NO₂ zeigen einen ähnlichen Verlauf wie die zuvor beschriebenen Ergebnisse des Versuchsablaufes mit NO-

Kontaminierung. Eine Abweichung liegt im verzögerten Anstieg von R_{CT} und dem Warburg-Parameter. Zudem sinkt die Doppelschichtkapazität C_{DL} erheblich langsamer und nimmt nach erst nach 120 Minuten einen Minimalwert ein. Anschließend steigt C_{DL} bis zum Versuchsende nach 275 Minuten Kontaminierung wieder leicht an. Beim Zeitpunkt des stärksten Spannungsabfalls nach 120 Minuten Kontaminierung mit NO_2 erreichen R_{CT} und W maximale Werte und sinken anschließend wieder leicht ab. Im Vergleich zur Messung mit NO ist zu beachten, dass aufgrund des deutlich verzögerten Spannungsabfalls bei der Kontaminierung mit NO_2 zum Zeitpunkt des Versuchsendes nach 275 Minuten noch kein Gleichgewichtszustand erreicht ist. Es ist daher zu vermuten, dass bei einer längeren Versuchszeit tendenziell zumindest der Warburg-Parameter W noch weiter absinken würde.

Mit Ausnahme des verzögerten Spannungsabfalls, bedingt durch den langsameren Anstieg der Impedanzen, scheint die Schädigungscharakteristik bei Kontaminierung mit NO_2 vergleichbar mit der Charakteristik bei Beaufschlagung von NO auf der Kathode der PEMBZ zu sein. Für den verzögerten Spannungsabfall im Vergleich zu NO können Annahmen getroffen, die sich durch die Literatur belegen lassen. Grundsätzlich ist die Adsorptionsenergie von NO_2 an Platin geringer als die von NO an Platin [79, 127]. Zudem adsorbiert NO_2 aufgrund der Betriebsparameter der PEMBZ (Temperatur, Sauerstoffgehalt) molekular am Platin [80, 102]. Im Gegensatz zu NO steht die metastabile Bindungsgeometrie von NO_2 nicht in direkter Konkurrenz zu den Sauerstoffatomen, die bevorzugt fcc-Plätze belegen [78, 79, 128]. Durch die geringe NO_2 -Adsorptionswärme ist das adsorbierte NO_2 zudem instabil und dissoziiert in NO - und O -Atome. Da die Dissoziation als auch die Desorption hohe Geschwindigkeitskoeffizienten aufweisen, befindet sich kaum NO_2 auf der Pt-Oberfläche [91, 92, 94]. NO als Dissoziationsprodukt bindet sich an fcc-Plätze und mit zunehmenden Bedeckungsgrad an atop-Plätze. Im Unterschied zur Kontaminierung mit NO befindet sich nun aber auch chemisorbierter Sauerstoff an Platin, der im Vergleich zur Beaufschlagung der PEMBZ mit reinem (Luft)-Sauerstoff eine deutlich höhere Sättigungsbedeckung erreichen kann, da die dissoziative Adsorption von O_2 kinetisch gehemmt ist. Dadurch steigt der Sauerstoffpartialdruck innerhalb der Elektrode geringfügig an. Somit verzögern sich die Erhöhung von R_{CT} und insbesondere auch die Zunahme der Impedanzen im Diffusionsbereich. Ein möglicher weiterer Anhaltspunkt für den verzögerten Spannungsabfall ist darin zu sehen, dass das dissoziierte NO nach der Zugabe von NO_2 weniger stabil ist, als das NO bei direkter NO -Kontaminierung. Der Grund für dieses Phänomen liegt in dem zusätzlich adsorbierten Sauerstoff in nächster Umgebung, was zu starken Abstoßungseffekten zwischen den Adsorbaten führt [95].

5.1.4 Zusammenfassung der elektrochemischen Impedanz-Messungen unter NO_x -Kontaminierung

In Abschnitt 5.1 sind die grundlegenden Untersuchungen zum Einfluss von NO und NO_2 auf der Kathodenseite der PEMBZ beschrieben. Dabei wurden die Messungen zunächst nur auf einen durchschnittlichen Betriebspunkt (Stromdichte 400 mA cm^{-2} , Zelltemperatur $70 \text{ }^\circ\text{C}$, Schadgaskonzentration 10 ppm) begrenzt. Für die Analyse dienten die Zellspannung sowie Impedanz-Messungen, die zunächst qualitativ und anschließend quantitativ durch eine Datenannäherung zwischen den Messwerten und einem elektrischem Ersatzschaltbild als Modell bewertet wurden.

Obwohl sich auf Basis der Impedanz-Messungen die Schädigung der MEA durch NO und NO_2 gut analysieren lässt, werfen die Ergebnisse dennoch einige Fragen auf. Da die

5 Untersuchungen mit Stickoxiden auf der Kathode der PEMBZ

Messung über die gesamte aktive Fläche der PEMBZ stattfindet, lassen sich Verschiebungen von Stromdichte und Platin-Belegung innerhalb der aktiven Fläche nicht bewerten. Zudem geht die Zu- und anschließende Abnahme der Impedanzen während der Kontaminierung nicht mit der Spannung der PEMBZ einher. So gibt es innerhalb der Kontaminierungsphase zwei nahezu identische Impedanz-Spektren, wogegen die gemessene Spannung der PEMBZ zum Zeitpunkt der Aufnahme des jeweiligen Spektrums sich aber stark unterscheidet. Lediglich die Messpunkte im jeweiligen Frequenzbereich haben sich leicht verschoben. Daher ist eine exakte Bewertung des Zellzustandes bei Kontaminierung der Zelle mit NO bzw. NO₂ auf Basis der Impedanz-Spektren nicht möglich. Der Einfluss der Spannungsänderung auf das Impedanz-Spektrum muss untersucht werden. Die Ergebnisse der Messungen sind in Kapitel 7 dargelegt. Zusammenfassend können folgende Aussagen getroffen werden:

- Bei Kontaminierung mit 10 ppm NO auf der Kathode reduziert sich die Zellspannung unmittelbar, erreicht einen maximalen negativen Gradienten und nähert sich anschließend nach einiger Zeit einem Gleichgewichtszustand an.
- Bei Kontaminierung mit 10 ppm NO₂ auf der Kathode sinkt die Zellspannung deutlich verzögert, erreicht anschließend auch einen maximalen Spannungsgradienten und nähert sich nach einiger Zeit einem Gleichgewichtszustand an.
- Der Gesamtspannungsverlust durch Kontaminierung mit NO bzw. NO₂ ist nahezu identisch.

Auf Basis der Literatur und dem Abgleich mit den Ergebnissen der Impedanz-Messungen werden zudem folgende Annahmen getroffen:

- Die Abnahme der aktiven Fläche wird durch Adsorption von NO an Platin hervorgerufen. Auch bei Kontaminierung durch NO₂ befindet sich hauptsächlich NO am Katalysator, da NO₂ direkt nach molekularer Adsorption in NO und O dissoziiert.
- Die Bindungseigenschaft und -geometrie von NO an Platin ist abhängig vom Bedeckungsgrad des Katalysators.
- Der verzögerte Spannungsabfall bei Kontaminierung von NO₂ wird hervorgerufen durch
 - geringere Adsorptionsenergie von NO₂ im Vergleich zu NO
 - erhöhten Sauerstoffgehalt in der Elektrode
 - eine Bindungsgeometrie, die nicht mit der von Sauerstoff konkurriert
 - adsorbiertes NO als Produkt der Dissoziation von NO₂, das weniger stabil ist als das adsorbierte NO bei direkter NO-Kontaminierung

5.2 Langzeittest NO-Peak Konzentrationen mit und ohne Luftfilter

In Abschnitt 5.1 wird gezeigt, dass sowohl NO als auch NO₂ unter erhöhten Konzentrationen in der Umgebungsluft zu deutlichen Spannungsverlusten bei Beaufschlagung der Kathode führen. Bei den Untersuchungen ist aufgefallen, dass der Spannungsverlust bei langfristiger Kontaminierung der PEMBZ mit NO im Vergleich zur Belastung mit NO₂ zwar nahezu identisch ist, aber die Abnahme der Spannung bei NO-Kontaminierung deutlich schneller und unmittelbar auftritt. Aus diesem Grund liegt der Fokus im aktuellen Abschnitt auf den Auswirkungen von zyklischer NO-Kontaminierung der Kathode mit Regenerations-Intervallen ohne Schadgasbelastung. Um die Untersuchungen realitätsnäher zu gestalten, wird die NO-Konzentration in der Umgebungsluft im Vergleich zu den Untersuchungen in Abschnitt 5.1 deutlich gesenkt und zweimal täglich für je drei Stunden auf die Kathode der PEMBZ geleitet. Dieser Belastungszyklus ist angepasst an die typischen NO-Konzentrationsverläufe an verkehrsbelasteten Messstationen, die täglich zwei Zeitfenster mit erhöhter Schadgasbelastung aufweisen.

Zunächst soll der Versuch Aufschluss über das Regenerationspotential der PEMBZ im Anschluss einer NO-Kontaminierung geben. Gleichzeitig kann eine Basisdegradation unter den gegebenen Betriebsbedingungen ermittelt werden. Im letzten Abschnitt des Versuchs wird dann vor Eintritt der Schadgase in die Kathode ein NO_x- und Partikelfilter integriert. Durch die Integration des Filters wird neben der Filtereffizienz auch die Basisdegradation mit Filter ermittelt und mit der Degradation der PEMBZ beim Betrieb ohne Filter verglichen. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit, eine Bewertung über den langfristigen Einfluss von zyklischer NO-Belastung auf die PEMBZ vorzunehmen. Bevor in Abschnitt 5.2.2 die Versuchsergebnisse erläutert und analysiert werden, sind in Abschnitt 5.2.1 zunächst der Versuchsaufbau und die Betriebsparameter der PEMBZ beschrieben.

5.2.1 Versuchsaufbau und Betriebsparameter

Für die Untersuchungen wird der gleiche Versuchsaufbau wie in Abschnitt 5.1 verwendet. Der Wasserstoff auf der Anodenseite wird befeuchtet, während der Kathode ein trockener Gasvolumenstrom zugeführt wird. Die graphische Darstellung des Versuchsaufbaus ist bereits in Abbildung 5.1 illustriert. Die Einzelzelle wird für den Versuch nicht extern temperiert, sondern die Stromdichte experimentell so festgelegt, dass die resultierende Reaktionswärme den Stack selbstständig auf einer Temperatur zwischen 60 und 65 °C halten kann. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit, neben der Spannungsänderung bei Kontaminierung der PEMBZ mit NO gleichzeitig eine Temperaturabweichung zu beobachten. Für den Stack werden daher Bipolarhalbplatten mit einer Kühlstruktur für Luftkühlung verwendet. Die MEA ist identisch mit der aus den Untersuchungen aus Abschnitt 5.1. Der Filter wird von der Firma Freudenberg Filtration Technologies SE & Co. KG zur Verfügung gestellt und besteht aus zwei Vlieslagen zur Partikelabscheidung sowie imprägnierten Aktivkohlelagen zur Abscheidung der Stickoxide. Genaue Details über Beladung und Materialien sind von dem noch in der Entwicklung befindlichen Filter nicht zugänglich [129]. Das Filtergehäuse und die verwendete PEMBZ sind in Abbildung 5.10 zu sehen. Um die Wärmeverluste während des Betriebs der PEMBZ zu reduzieren, werden die Aluminiumplatten seitlich isoliert. Die Einzelspannungsabnahme erfolgt direkt an den Bipolarhalbplatten. Die Temperaturmessstelle befindet sich auf der Kathode innerhalb der Luftkühlstruktur.

5 Untersuchungen mit Stickoxiden auf der Kathode der PEMBZ

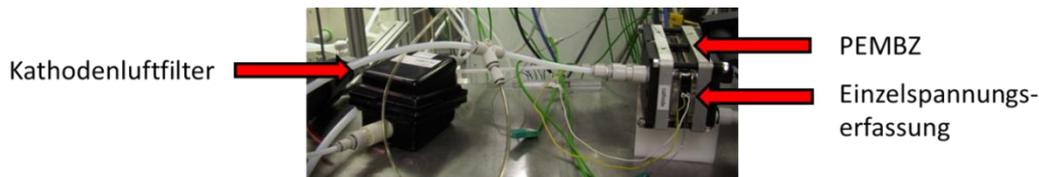


Abbildung 5.10: Versuchsaufbau mit Kathodenluftfilter

Zunächst wird die MEA im Stack aktiviert, vgl. Abschnitt 5.1.2. Da keine externe Temperierung integriert ist, schwankt die Zelltemperatur während der Aktivierung aufgrund der Lastwechsel um ± 15 K. Nachdem die MEA ihr Leistungsmaximum erreicht hat, wird experimentell die Stromdichte bestimmt, bei der die Zelle ohne externe Temperierung konstant auf einer Temperatur von leicht über 60 °C betrieben werden kann. Die ermittelte Stromdichte liegt bei 480 mA cm^{-2} . Die resultierende Zellspannung bei der definierten Stromdichte stellt sich zu Beginn des Versuchs bei rund 620 mV ein. Der Tabelle 5.3 sind die weiteren Betriebsparameter zu entnehmen.

Tabelle 5.3: Versuchsparameter für den Langzeittest mit NO-Peaks

Versuchsbedingungen			
Stromdichte	480 mA cm^{-2}	Relative Feuchte Anode	100 % (bei 60 °C)
Zelltemperatur	$60 - 64$ °C	Relative Feuchte Kathode	unbefeuchtet
Stöchiometrie Anode	3.0	NO-Konzentration in der Luft am Kathodeneintritt für 2 x 3 Stunden pro Tag	1,5 ppm
Stöchiometrie Kathode	2.2		

Der Versuch wird unter Umgebungsdruck durchgeführt. Täglich werden zwei Polarisationskurven aufgezeichnet; eine Kurve nach zwei Stunden Kontaminierung mit $1,5 \text{ ppm NO}$ in der Luft und eine weitere Kurve nach ca. 5 Stunden Regeneration unter Schadgas-freier Luftzufuhr. Vor Versuchsbeginn wird die Zelle zunächst für 5 Tage bei einer konstanten Stromdichte ohne Schadgaszufuhr betrieben, bis sich eine stabile Basisdegradation eingestellt hat. In den ersten beiden Betriebstagen nach der Aktivierung der MEA ist noch ein leichter Spannungsanstieg zu verzeichnen. Anschließend kann eine lineare Degradation von $45 \mu\text{V h}^{-1}$ gemessen werden. Die Zelltemperatur liegt zu Beginn des Dauerversuches bei 61 °C.

5.2.2 Versuchsdurchführung und Bewertung der Ergebnisse

Die Versuchsdurchführung ohne Filter erfolgt über einen Zeitraum von 480 Stunden. Innerhalb dieser Zeitspanne wird die Kathode 40-mal über je 3 Stunden mit $1,5 \text{ ppm NO}$ in der Zuluft kontaminiert. Die Kontaminierungsphasen sind über einen Versuchstag so verteilt, dass nach der ersten Kontaminierung ein Betrieb von 6 Stunden und nach der zweiten Kontaminierung ein Betrieb von 12 Stunden unter Schadgas-freier Luft ermöglicht wird. Nach den ersten 480 Betriebsstunden ohne Filter wird anschließend ohne zwischenzeitliche Unterbrechung der Filter vor der Kathode zugeschaltet und die PEMBZ über weitere 216 Stunden betrieben. Während des Betriebes mit Filter wird 18-mal für je 3 Stunden $1,5 \text{ ppm NO}$ in der Luft durch den Filter geleitet. Die Abstände zwischen den Kontaminierungsphasen sind identisch mit den Abständen beim Versuch ohne Filter. In Abbildung 5.11 ist eine Kontaminierungsphase mit anschließender Regeneration ohne Filter dargestellt.

5 Untersuchungen mit Stickoxiden auf der Kathode der PEMBZ

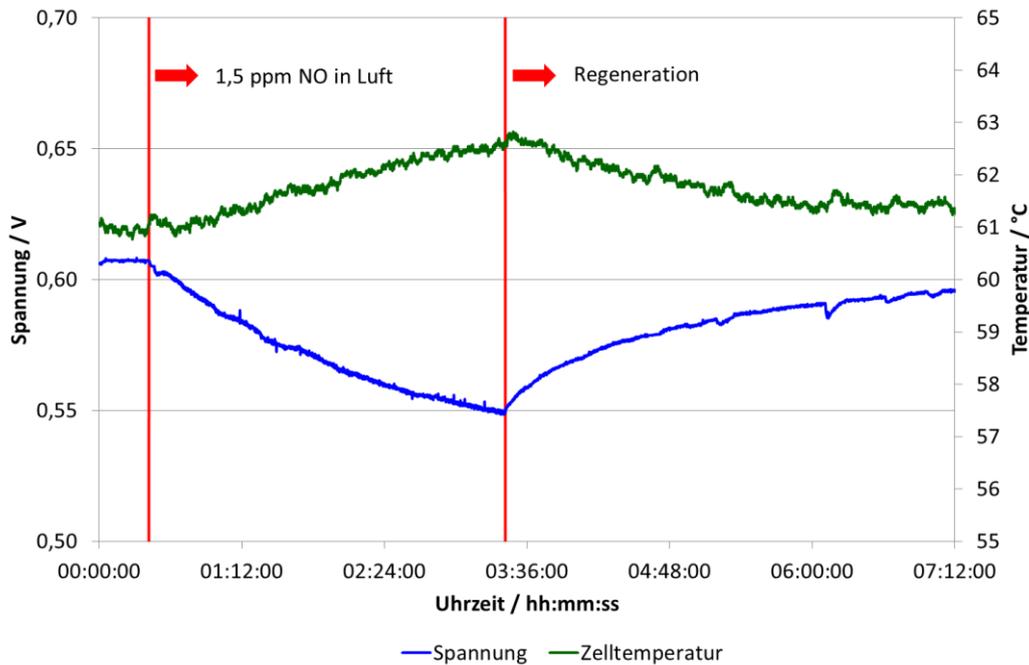


Abbildung 5.11: Spannungs- und Temperaturverlauf der PEMBZ bei Kontaminierung der Kathode mit 1,5 ppm NO in Luft und anschließender Regeneration ohne Filter

Bei Zugabe von 1,5 ppm NO in der Luft ist ein sofortiger Spannungseinbruch zu verzeichnen. Innerhalb der 3-stündigen Kontaminierung sinkt die Spannung um 55 mV. Ein Gleichgewichtszustand stellt sich während dieses Zeitintervalls nicht ein, allerdings verringert sich die Spannungsabnahme gegen Ende der Kontaminierungsphase. Unmittelbar nachdem die NO-Zugabe in der Luft unterbrochen wird und eine Beaufschlagung der Kathode mit Schadgas-freier Luft erfolgt, steigt die Spannung wieder deutlich an. Auf einen zunächst starken folgt ein gemäßiger Anstieg der Spannung. Mit zunehmender Dauer der Regeneration verlangsamt sich die Spannungszunahme. Eine vollständige Wiederherstellung der Ausgangsspannung vor Kontaminierung kann während der gut vierstündigen Regeneration, die in Abbildung 5.11 dargestellt ist, nicht erreicht werden. Die Spannungsabweichungen während der Kontaminierung und Regeneration sind dem Feuchtehaushalt der PEMBZ geschuldet. Die hohe Anodenbefeuchtung führt zu vereinzelter Tropfenbildung mit anschließender Austragung aus den Anodenkanälen, was mit kurzzeitigen Spannungsveränderungen einhergeht.

Interessant ist die Entwicklung der Zelltemperatur (grüne Kurve) während Kontaminierung und anschließender Regeneration der PEMBZ. Mit Abnahme der Spannung kann ein Anstieg der Zelltemperatur beobachten werden. Während der dreistündigen Kontaminierung der Kathode mit NO steigt die Temperatur um gut 2 °C an. Dies deutet auf eine Zunahme von Überspannungen in der PEMBZ hin. Dadurch verringert sich der elektrische Wirkungsgrad der PEMBZ mit der Folge einer erhöhten Wärmeproduktion im Stack. Eine Zunahme der Überspannungen kann auch beim Vergleich der Polarisationskurven nach zwei Stunden Kontaminierung und nach neunstündiger Regeneration unter Schadgas-freier Luft festgestellt werden. In Abbildung 5.12 sind diese zwei Polarisationskurven an einem Messtag gegenübergestellt. Es ist zu erkennen, dass während der Kontaminierung mit NO die negative Abweichungen der Polarisationskurve im Aktivierungsbereich bei geringen Stromdichten aufgetreten sind.

5 Untersuchungen mit Stickoxiden auf der Kathode der PEMBZ

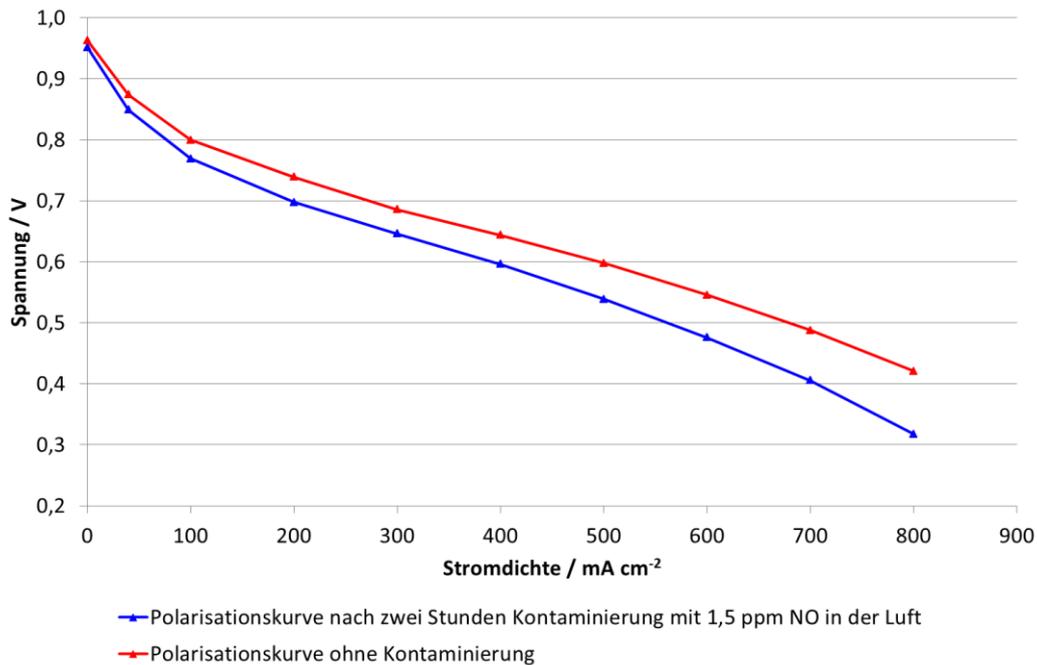


Abbildung 5.12: Vergleich der Polarisationskurven nach zwei Stunden Kontaminierung und nach 9 Stunden Regeneration mit Schadgas-freier Luft

Die Überspannungen nehmen in diesem Bereich, der der Sauerstoffreduktion an der Kathode zugeordnet wird, zu. Der Ohm'sche Bereich der Polarisationskurven zwischen einer Stromdichte von 200 und 450 mA cm⁻² verläuft dagegen bei beiden Kurven nahezu identisch und wird von der Kontaminierung durch NO nicht negativ beeinflusst. Im Diffusionsbereich treten ab einer Stromdichte von 500 mA cm⁻² erneut größere Überspannungen während der Kontaminierung im Vergleich zur Polarisationskurve ohne NO auf. Die Veränderungen der Polarisationskurve während der NO-Beaufschlagung der Kathode decken sich weitgehend mit den in Abschnitt 5.1 aufgezeichneten Impedanz-Spektren. Der Aktivierungsbereich wird durch NO negativ beeinflusst, was auf eine Adsorption von NO mit Verringerung der aktiven Katalysatorfläche für die ORR hindeutet. Aber auch im Diffusionsbereich der Polarisationskurve werden leicht erhöhte Überspannungen festgestellt. Dies korrespondiert wiederum mit den erhöhten Impedanzen im niederfrequenten Bereich während der Impedanz-Messungen unter NO-Einfluss auf der Kathode. Da sich innerhalb der dreistündigen Kontaminierung noch keine Gleichgewichtsspannung eingestellt hat, sind die erhöhten Überspannungen auch in der Polarisationskurve sichtbar. Änderungen im Ohm'schen Bereich, der unter anderem auch den Membranwiderstand beinhaltet, sind vernachlässigbar gering.

In Abbildung 5.11 wird bereits gezeigt, dass sich die Zellspannung nach einer Kontaminierung mit NO beim Betrieb unter Schadgas-freier Luft wieder regenerieren kann, auch wenn nach gut vier Stunden Regeneration die Ausgangsspannung vor der NO-Beaufschlagung noch nicht wieder hergestellt ist. Abbildung 5.13 stellt, unter besonderer Betrachtung der möglichen Regeneration, den Spannungs- und Temperaturverlauf der PEMBZ über eine Zeitspanne von zwei Messtagen ohne Filter dar. Der Temperaturverlauf ist in grün, der Spannungsverlauf in blau und die NO-Konzentration in der Luft in rot dargestellt. Die gestrichelte schwarze Linie markiert zum Vergleich den Wert der Ausgangsspannung vor der ersten NO-Beaufschlagung am dargestellten Messtag. Zusätzlich sind die vier Polarisationskurven innerhalb der beiden Messtage zu

5 Untersuchungen mit Stickoxiden auf der Kathode der PEMBZ

erkennen. Bei Dosierung von 1,5 ppm NO in der Luft setzt jeweils ein sofortiger Spannungsverlust ein, der zunächst linear auftritt, bevor der Übergang in einen gemäßigteren Verlauf erfolgt.

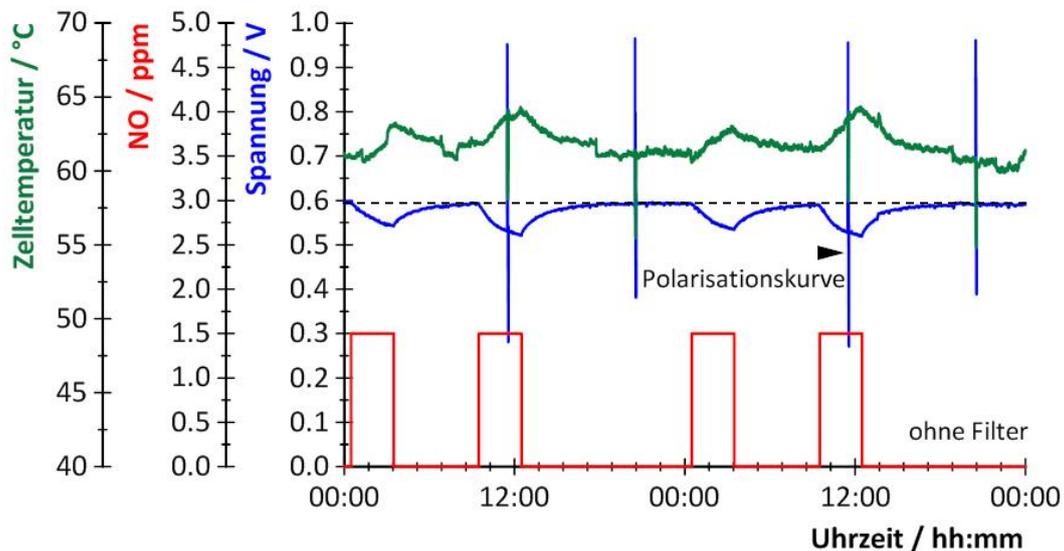


Abbildung 5.13: Ausschnitt des Dauerversuches mit zyklischer NO-Kontaminierung der Kathode über eine Zeitspanne von zwei Messtagen ohne Filter

Anschließend kann sich die Spannung bei Beaufschlagung der Kathode mit Schadgasfreier Luft wieder regenerieren. Allerdings dauert die Regeneration verglichen mit der vorherigen Kontaminierungsphase nahezu doppelt so lange. Erst nach ca. 6 Stunden kann die Ausgangsspannung wieder nahezu erreicht werden. Der Prozess der Regeneration verläuft analog zur Kontaminierung. Zunächst erhöht sich die Spannung stark bevor ein Übergang in einen gemäßigteren Anstieg sichtbar wird. Wiederum ist bei Kontaminierung ein Temperaturanstieg innerhalb der Zelle zu erkennen. Während der Regeneration sinkt die Temperatur wieder ab. Die maximale Temperaturdifferenz liegt bei ca. 2,5 K. Der Spannungsverlauf während der Kontaminierung und der anschließenden Regeneration ist reproduzierbar und verändert sich während der Versuchsdauer nicht. Der Spannungsverlust durch die NO-Belastung liegt nach 3 Stunden Kontaminierung immer in einem Bereich zwischen 52 und 56 mV. Das Regenerationsintervall von 6 Stunden ohne Schadgasbelastung zwischen den Kontaminierungsphasen ist dagegen eng bemessen. Der Versuchsablauf zeigt, dass sich bei Verdopplung der Schadgas-freien Zeit von 6 auf 12 Stunden die Spannung um durchschnittlich weitere 3 mV erhöhen kann und somit die Regeneration nach 6 Stunden noch nicht vollständig abgeschlossen ist.

Nach 480 Betriebsstunden ohne Filter werden die zugeführten Kathodengase für weitere 216 Stunden vor Eintritt in die PEMBZ durch einen Kathodenluftfilter geleitet. Der Wechsel auf den Filter erfolgt ohne Unterbrechung des Betriebes 10 Stunden nach einer Kontaminierungsphase und somit zu einem Zeitpunkt, an dem die Zellspannung sich bereits wieder regeneriert hat. Der Druckverlust, der sich durch die Integration des Filters einstellt, ist vernachlässigbar gering. In Abbildung 5.14 ist ein Ausschnitt des Dauerversuches mit integriertem Filter dargestellt. Im Vergleich zum Spannungs- und Temperaturverlauf ohne Filter sind deutliche Unterschiede festzustellen. Die Spannung bleibt auch während der Kontaminierung mit NO konstant. Ein Spannungsabfall im direkten Zusammenhang mit der NO-Belastung tritt nicht auf. Die beiden Polarisations-

5 Untersuchungen mit Stickoxiden auf der Kathode der PEMBZ

kurven nach zwei Stunden Kontaminierung und nach 9 Stunden Regeneration sind identisch. Der Filter ist somit in der Lage, NO aus der Kathodenzuluft zu filtern. Die Filtereffizienz ist dabei ausreichend hoch, sodass während der 216 Stunden Betriebszeit kein Einfluss auf die Zellspannung zu erkennen ist.

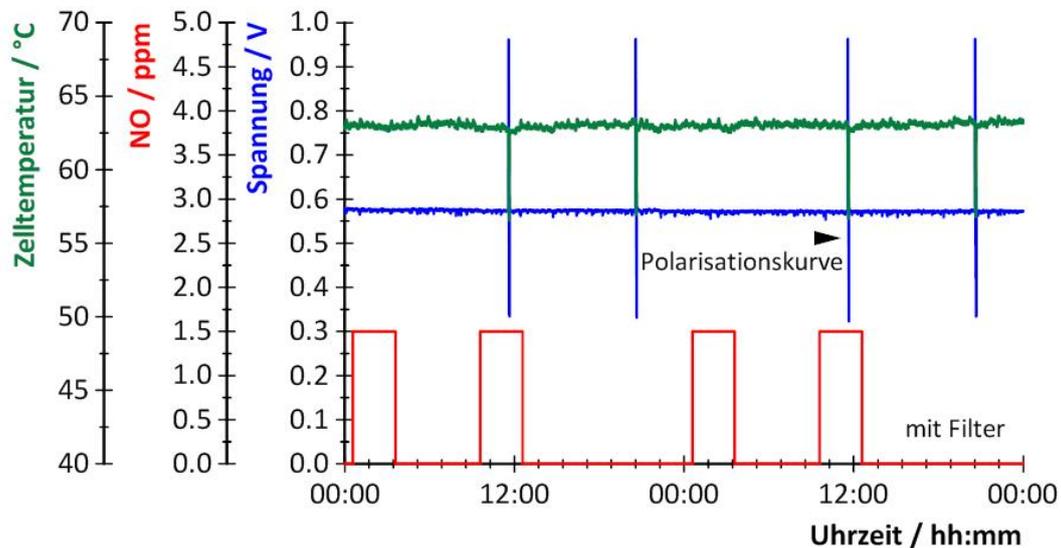


Abbildung 5.14: Ausschnitt des Dauerversuches mit zyklischer NO-Kontaminierung der Kathode über eine Zeitspanne von zwei Messtagen mit Filter

Welche NO-Konzentration sich hinter dem Filter noch in der Luft befindet, kann nicht ermittelt werden. Analog zum Verlauf der Zellspannung mit Filter nimmt die Zelltemperatur einen stabilen Wert von ca. 63 °C an, der auch während der Kontaminierung mit NO konstant bleibt. Die Temperatur der PEMBZ liegt zu Beginn des Dauerversuches bei 61,5 °C, sodass während des Versuches ein Temperaturanstieg von 1,5 °C aufgetreten ist. Die Temperaturerhöhung über die 696 Betriebsstunden lässt sich damit begründen, dass neben der NO-Kontaminierung auch eine Basisdegradation der PEMBZ vorliegt und sich somit der elektrische Wirkungsgrad der Zelle über die Versuchszeit verringert.

Für eine detailliertere Analyse der langfristigen Auswirkungen zyklischer NO-Belastungen wird die Basisdegradation des Dauerversuches näher betrachtet. Da es im Laufe eines Versuchstages aufgrund der Kontaminierung zu Spannungsschwankungen kommt, wird für die Bewertung der Basisdegradation täglich ein definierter Zeitpunkt für die Spannungserfassung bestimmt, der als Grundlage der Degradationsbewertung dient. Dieser Zeitpunkt liegt 11 Stunden nach Beendigung der letzten Kontaminierungsphase, sodass von einer vollständigen Regeneration nach Kontaminierung ausgegangen werden kann. Berücksichtigt werden auch Spannungsschwankungen, sodass für die Spannungsermittlung der Mittelwert eines zweiminütigen Messzeitraums dient. In Tabelle 5.4 sind die Degradationen der jeweiligen Versuchsabschnitte dargestellt. Wie bereits in Abschnitt 5.2.1 erwähnt, liegt die Basisdegradation innerhalb einer Zeitspanne von 72 Stunden vor dem Start des Dauerversuches mit zyklischer Kontaminierung bei linearem Verlauf im Bereich von $45 \mu\text{V h}^{-1}$. Beim Dauerversuch ohne Filter erhöht sich die Degradation auf $85 \mu\text{V h}^{-1}$, was fast einer Verdopplung entspricht. Da die Versuchsbedingungen konstant bleiben, kann die verstärkte Degradation der zyklischen NO-Belastung auf der Kathode zugeschrieben werden. Nach Integration des Kathodenfilters verringert sich die Degradation deutlich und nimmt innerhalb der Versuchsdauer von

5 Untersuchungen mit Stickoxiden auf der Kathode der PEMBZ

216 Stunden einen Wert von $32 \mu\text{V h}^{-1}$ ein. Dieser Wert liegt sogar noch unter der Basisdegradation vor Beginn der zyklischen Kontaminierung. Somit können durch den Filter neben NO auch weitere, unbekannte Komponenten, die sich möglicherweise in der Kathodenzuluft befanden, zurückgehalten werden³¹.

Tabelle 5.4: Basisdegradation der PEMBZ bei Betrieb mit und ohne Kathodenfilter

Abschnitt des Dauerversuches	Basisdegradation
Zeitspanne von 72 Stunden vor der ersten Kontaminierung mit NO	$45 \mu\text{V h}^{-1}$
Zeitspanne von 480 Stunden mit zyklischer NO-Belastung ohne Filter	$85 \mu\text{V h}^{-1}$
Zeitspanne der ersten 216 Stunden mit zyklischer NO-Belastung ohne Filter	$60 \mu\text{V h}^{-1}$
Zeitspanne von 216 Stunden mit zyklischer NO-Belastung mit Filter	$32 \mu\text{V h}^{-1}$

Da die Messung mit Filter nur über einen Zeitraum von 216 Stunden erfolgt, werden zum besseren Vergleich auch beim Versuch ohne Filter die ersten 216 Stunden betrachtet. Innerhalb dieses Versuchszeitraumes liegt die Degradation bei $60 \mu\text{V h}^{-1}$. Diese Analyse zeigt, dass bei zyklischer NO-Belastung die Degradation der PEMBZ über der Zeit sogar noch zugenommen hat. Erst durch die Integration eines Schadgasfilters kann die Degradation wieder deutlich verringert werden.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass auch geringere NO-Konzentrationen von 1,5 ppm NO in der Luft zu erheblichen Spannungsverlusten innerhalb kurzer Zeit führen. Zwar regeneriert sich die PEMBZ anschließend wieder, doch es benötigt bis zu 6 Stunden, bis die Ausgangsspannung vor Kontaminierung wieder erreicht wird. Zudem kann gezeigt werden, dass eine regelmäßige Beaufschlagung der PEMBZ mit NO die Langzeitdegradation erhöht. Dies wird mit Hilfe eines Schadgas- und Partikelfilters ermittelt, der vor dem Kathodeneintritt installiert ist. Durch den Filter kann NO abgefangen werden, sodass die Spannung der PEMBZ auch während der Kontaminationsphase stabil bleibt. Die Langzeitdegradation verringert sich durch den Einsatz des Filters erheblich.

³¹ Die Kathodenluft des ZBT-Labors gelangt über eine Ringleitung zu den jeweiligen Testständen. Vor Eintritt in die Ringleitung wird die angesaugte Luft lediglich durch einen Öl- und Partikelfilter geleitet, sodass durchaus weitere Schadkomponenten in der Umgebungsluft auf die Kathode der Brennstoffzelle gelangen können.

6 Langzeittest neben einer Luftmessstation zur Bewertung des Einflusses realer NO_x-Konzentrationen auf die PEMBZ

In Kapitel 5 wurden grundlegende Untersuchungen durchgeführt, die den negativen Einfluss von NO und NO₂ auf die Brennstoffzelle sowohl durch deutliche Spannungsverluste während der Kontaminierung als auch hinsichtlich der Langzeitdegradation aufzeigen. Während bei den elektrochemischen Messungen mit 10 ppm NO bzw. NO₂ in der Kathodenzuluft noch stark erhöhte Konzentrationen auf die PEMBZ geleitet wurden, lag bei den Untersuchungen mit zyklischer 3-stündiger NO-Kontaminierung die Konzentration bei 1,5 ppm. Diese Konzentration kann durchaus kurzfristig in stark verkehrsbelasteten Gegenden auftreten. Eine Belastung über mehrere Stunden ist in dieser Größenordnung allerdings nur als Worst-Case-Szenario, z.B. bei Stau in einem Tunnel, zu erwarten.

Um die Auswirkungen real auftretender NO_x-Konzentrationen auf die PEMBZ besser einschätzen zu können, wird ein Versuchsaufbau außerhalb des Labors realisiert. Es werden zwei Brennstoffzellensysteme entwickelt und neben einer Luftmessstation betrieben. Somit kann ein direkter Zusammenhang zwischen der Zellspannung und den auftretenden Schadgaskonzentrationen hergestellt werden. Ein System wird mit einem Partikel- und Schadgasfilter ausgestattet, während dem zweiten System die Umgebungsluft ohne vorherige Luftreinigung zugeführt wird [112].

In Abschnitt 6.1 wird zunächst der Systemaufbau beschrieben, bevor in Abschnitt 6.2 die Inbetriebnahme des Systems im Labor vorgestellt wird. Diese wird durch Messung der NO_x-Konzentrationen in der Laborluft unterstützt, um erste Ergebnisse schon bei der Inbetriebnahme zu sammeln. Anschließend wird in Abschnitt 6.3 die Durchführung des Langzeittests an der Luftmessstation in Mülheim-Styrum gezeigt und die Ergebnisse bewertet.

6.1 Aufbau des PEMBZ-Systems

Es wird zunächst nur eins von zwei BZ-Systemen im Labor aufgebaut und vermessen. Nach erfolgreicher Inbetriebnahme erfolgt anschließend der Aufbau eines weiteren Systems. Beide Systeme sollen identisch sein, um systembedingte Unterschiede möglichst auszuschließen und damit einen direkten Rückschluss auf die Umgebungsbedingungen zu ermöglichen. Da die Systeme ohne externe Befeuchtung betrieben werden, ist eine Anodenrezirkulierung erforderlich (siehe auch Abschnitt 2.4). Zudem ist bekannt, dass am späteren Aufstellungsort keine Möglichkeit zur Druckwasserstoffversorgung gegeben ist, sodass ein Elektrolyseur der Firma SylaTech als Wasserstoffproduzent eingesetzt wird. Dieser funktioniert auf Basis der PEM-Membrantechnik und stellt eine ausreichende Menge an Wasserstoff auf nutzbarem Druckniveau von ca. 3 bar_ü zur Verfügung, um beide Systeme jeweils mit einem 5-Zellen-Stack betreiben zu können [130]. Der Wasserstoff liegt bei Austritt aus dem Elektrolyseur feucht vor. Daher wird hinter dem Elektrolyseur eine Trocknungsstufe integriert. Die Regelung des Elektrolyseurbetriebs erfolgt über den Anodendruck der Zelle. Mittels eines Druckminderers, gesteuert durch einen Mikrocontroller, wird der Wasserstoff auf einem Druckniveau von 150 mbar_ü am Anodeneingang konstant gehalten. Der Anodenausgang bleibt über ein Ventil geschlossen und wird periodisch kurz geöffnet, um die Anodenseite zu spülen (purgieren). Dieser Purge-Betrieb ist notwendig, um Kondensat und

6 Test neben Luftmessstation zur Bewertung realer NO_x-Konzentrationen auf die PEMBZ

Inertgase, die sich auf der Anodenseite ansammeln, aus dem Stack zu bekommen. Dadurch wird die Druckregelung deutlich aufwändiger, kann aber zufriedenstellend realisiert werden. Der Wasserstoffkreislauf auf der Anode wird mit Begleitheizungen versehen, um die relative Feuchte im Kreis anzuheben und somit ein Auskondensieren weitgehend zu verhindern. Dadurch kann ein möglicher Degradationsaspekt ausgeschlossen werden, da durch flüssige Medienströme eine erhöhte Affinität zur Extraktion von Substanzen aus den Systemkomponenten entsteht, die sich dann im Anodenkreis ansammeln und in die Brennstoffzelle gelangen können.

Die Kathodenseite des Brennstoffzellensystems wird mit Hilfe einer stöchiometrisch geregelten Membranpumpe versorgt. In diesem Fall erfolgt die Ansaugung direkt aus der Laborluft bzw. bei der Außenaufstellung aus der Umgebungsluft des Aufstellungsortes. Die Temperierung des Stacks wird zunächst durch einen internen Kühlkreis realisiert. Dieser besteht aus einer Pumpe und einem Radiator. Da die Systemkomponenten nicht aus Edelstahl sind, kann kein VE-Wasser eingesetzt werden. Alternativ wird als Kühlmedium ein Glykol/Wasser-Gemisch verwendet. Abbildung 6.1 zeigt das System mit internem Kühlkreislauf.

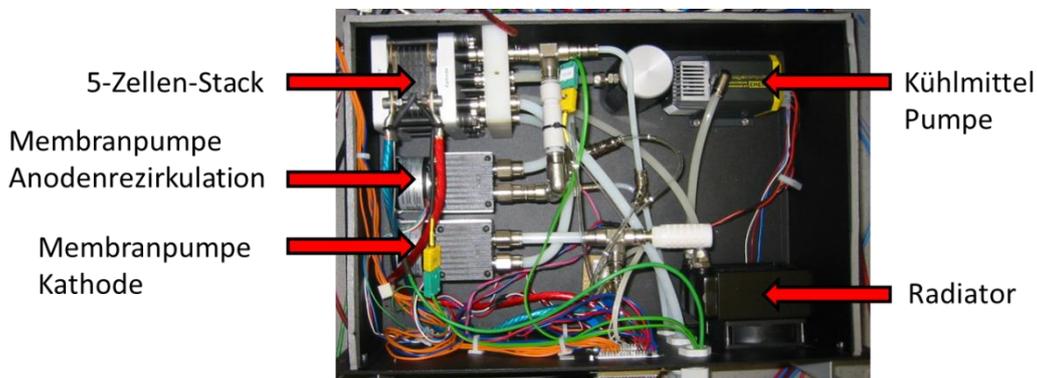


Abbildung 6.1: Systemaufbau mit internem Kühlkreislauf und Anodenrezirkulierung

Die eingesetzten 5-Zellen-Stacks sind identisch mit den Stacks, die in Kapitel 5 ausführlich vorgestellt wurden. Lediglich die Anzahl der Zellen ist erhöht. Für jede Zelle wird die Spannung einzeln gemessen. Die Datenaufzeichnung von Spannung, Strom, Temperaturen und Drücken sowie der Betrieb des Systems erfolgen über die Software Labview® des Unternehmens National Instruments. Zusätzlich werden Mikrocontroller eingesetzt, die am ZBT speziell für Betrieb und Steuerung von Brennstoffzellensystemen entwickelt werden. Für einen konstanten Strombetrieb des 5-Zellen-Stack wird das System mit einer elektronischen Last der Firma Elektro-Automatik EA ausgestattet.

Während der ersten Inbetriebnahme des Systems ist eine unerwartet starke Degradation aufgetreten. Nach Überprüfung von Anode, Kathode und Kühlkreislauf wird schnell ersichtlich, dass der Kühlkreislauf eine Ursache für die starke Degradation ist. Es sind Veränderungen der eingesetzten Materialien festgestellt worden, u.a. lösten sich Nickellegierungen auf. Dadurch können zweifach positiv geladene Kupfer-Ionen an den Ein- und Austritten des Kühlkreislaufes innerhalb der BPP in Kontakt mit der Membran des Stacks treten, da an diesen Stellen keine Trennung von Kühlmedium und Membran möglich ist. Dies führt zur Zersetzung der Membran. Dieser Prozess wurde allgemein im Zusammenhang mit Membrandegradation häufig beobachtet und ist u.a. in [17] beschrieben. Aus diesem Grund wird sicherheitshalber anstelle von zwei internen Kühlkreisläufen nur ein externer Kühlkreis für beide Systeme eingesetzt. Dafür wird ein

6 Test neben Luftmessstation zur Bewertung realer NO_x-Konzentrationen auf die PEMBZ

Thermobad aus Edelstahlkomponenten mit interner Umwälzpumpe integriert, sodass Radiator und Kühlmittelpumpe nicht mehr benötigt werden. Als Kühlmedium kann dadurch VE-Wasser eingesetzt werden. Ein weiterer Vorteil dieses Anlagenkonzepts liegt darin, dass beide Systeme und Stacks mit einer nahezu identischen Temperatur betrieben werden können. Dies verbessert wiederum die Vergleichbarkeit für die nachfolgenden Tests.

Nach den Systemanpassungen, insbesondere des Kühlkreislaufes, und der Integration eines neuen Stack wird das System erneut in Betrieb genommen. Die Degradation kann durch die Umbaumaßnahmen deutlich gesenkt werden. Während der Inbetriebnahme wird das System sowohl mit Wasserstoff aus der Elektrolyse als auch zum Vergleich mit Wasserstoff aus der Ringleitung des Labors gespeist. Es ergeben sich im Rahmen dieser Untersuchung keine Unterschiede im Betriebsverhalten, sodass der Elektrolyseur ohne negative Effekte eingesetzt werden kann.

6.2 Vermessung des PEMBZ-Systems im Labor

Bevor das zweite System nachgebaut wird, sollen zunächst Betriebserfahrungen mit dem vorhandenen System erfolgen. Für den Betrieb des Systems wird die Laborluft des ZBT der Kathode zugeführt. Diese wird auf dem Dach des Gebäudes in ca. 10 Meter Höhe angesaugt und anschließend durch einen Partikel- und Ölfilter geleitet. Um eine Einschätzung über die Luftqualität und die Ansaughöhe der Laborluft zu bekommen, ist Abbildung 6.2 der Standort des ZBT-Labors sowie eine Darstellung des Gebäudes zu entnehmen.



Abbildung 6.2: Standort ZBT (links) und ZBT-Hauptgebäude mit Labor (rechts)³²

Das ca. 3 km entfernte Autobahnkreuz Kaiserberg verbindet die A3 mit der A40 und gehört zu den am stärksten frequentierten Autobahnabschnitten in Deutschland. In unmittelbarer Umgebung des ZBT befindet sich zudem der Duisburger Zoo. Ca. 4 km westlich des ZBT liegen die Stadtautobahn A59 sowie die Duisburger Innenstadt.

Während der Betriebszeit im Labor werden unerwartete Spannungsschwankungen festgestellt. Aufgrund dieser Beobachtungen, die nicht mit den Betriebsparametern und Messdaten des Systems in Verbindung gebracht werden können, wird kurzfristig entschieden, die NO_x-Werte der Laborluft zu messen. Die Messung der NO_x-Werte erfolgt

³² Kartenmaterial von openstreetmap.de, Foto: www.eventfotograf.in/ © JRF e.V.

6 Test neben Luftmessstation zur Bewertung realer NO_x -Konzentrationen auf die PEMBZ

direkt neben dem System im Labor und wird vom Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. (IUTA) nach dem Chemilumineszenz-Verfahren durchgeführt (siehe auch Abschnitt 3.2.2). Das Messgerät stammt von der Firma MLU und hatte die Typenbezeichnung 200A. Es handelt sich um einen 2-Kanaltyp mit einer Reaktionskammer. Abbildung 6.3 zeigt den während der Inbetriebnahme aufgezeichneten Spannungsverlauf über vier Tage in Abhängigkeit der NO_x -Konzentration der zugeführten Laborluft. Die Stacktemperatur liegt während der Messung bei 60 °C.

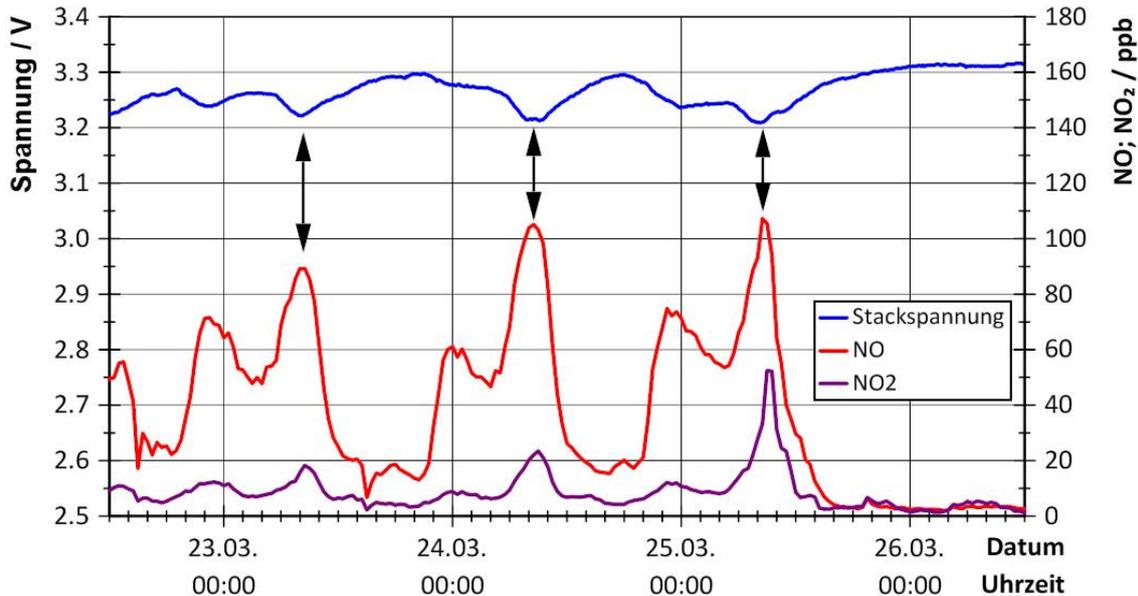


Abbildung 6.3: Vergleich zwischen Spannungsverlauf des 5-Zellen-Stacks und der NO_x -Konzentration in der Laborluft. Stromdichte 400 mA cm^{-2} , Zelltemperatur 60 °C

Dargestellt sind die Gesamtspannung des 5-Zellen-Stack bei einer Stromdichte von 400 mA cm^{-2} sowie der Konzentrationsverlauf von NO und NO_2 in der Laborluft. Es ist zu erkennen, dass ein direkter Zusammenhang zwischen der Spannung und der NO_x -Konzentration besteht. Mit steigender NO_x -Konzentration sinkt die Stackspannung. Fällt die Schadgaskonzentration anschließend wieder, so kann eine Regeneration des Stacks festgestellt werden und die Spannung steigt wieder an. Innerhalb des Messzeitraumes werden Spannungsverluste von bis zu 100 mV (3 %) beobachtet. Die maximal aufgetretene NO_x -Konzentration liegt bei 107 ppb NO und 52 ppb NO_2 . Bei den Messwerten handelt es sich um gemittelte Halbstunden-Werte. Während der ersten drei Tage sind die charakteristischen NO-Peaks zu erkennen, wie sie als Tagesgang in verkehrsbelasteten Gegenden auftreten (vgl. auch Abbildung 3.4). Dabei ist die NO_2 -Konzentration nicht so stark ausgeprägt und liegt deutlich unterhalb der NO-Konzentration. Auffällig ist auch die Dauer der erhöhten Konzentrationen. So treten erhöhte Konzentrationen durchaus über einen Zeitraum von mehreren Stunden auf. Die wiederkehrenden Peaks der ersten drei Tage werden am vierten Tag nicht mehr gemessen. Möglicherweise ergibt sich ein Zusammenhang mit der Verkehrsdichte, da es sich an dem Tag ohne ausgeprägte Peaks um einen Samstag handelt. Allerdings hängt die Schadgaskonzentration auch von weiteren Umwelteinflüssen ab, sodass dieser Zusammenhang nicht trivial gezogen werden kann. Bei sehr niedrigen Schadgaskonzentrationen über einen längeren Zeitraum regeneriert sich der Stack und die Spannung steigt um 100 mV an. Dieser Vorgang dauert mehrere Stunden.

Die Vermessung des Systems bei gleichzeitiger Aufzeichnung der NO_x-Werte zeigt bereits innerhalb eines kurzen Zeitabschnittes den negativen Einfluss von real auftretenden NO_x-Konzentrationen in der Umgebungsluft auf PEMBZ-Systeme. Im anschließenden Test neben einer Luftmessstation werden die Auswirkungen über einen längeren Zeitraum betrachtet. Zudem kann durch ein identisches Referenzsystem, das vor dem Kathodeneintritt mit einem Schadgas- und Partikelfilter ausgestattet ist, eine gute Abschätzung erfolgen, welche negativen Auswirkungen sowohl kurzfristig durch Spannungsverluste als auch bei der Betrachtung der Langzeitdegradation explizit durch Einflüsse aus der Umgebungsluft auftreten.

6.3 Langzeittest der PEMBZ-Systeme mit und ohne Luftfilter neben einer Luftmessstation

Nachdem in den Labortests das erste Brennstoffzellensystem kontinuierlich optimiert und erfolgreich getestet wurde, wird das zweite System für den Langzeittest nachgebaut. Nach Aufbau des zweiten Systems wird auch das erste System mit einem neuen 5-Zellen-Stack ausgestattet. Anschließend werden die Systeme zum geplanten Aufstellungsort gebracht. Dort erfolgt die Anbindung der Kühlkreisläufe an das gemeinsam genutzte Thermobad. In Abbildung 6.4 ist der Systemaufbau graphisch dargestellt, wobei auf die Einzeichnung von Messstellen verzichtet wird. System A wird ohne Filter ausgestattet. Bei System B dagegen befindet sich ein Kathodenluftfilter vor dem Systemeintritt. Beim Filter handelt es sich um einen speziell für Brennstoffzellenanwendungen ausgelegten Partikel- und Schadgasfilter. Informationen über die eingesetzten Filtermedien werden vom Hersteller nicht zur Verfügung gestellt.

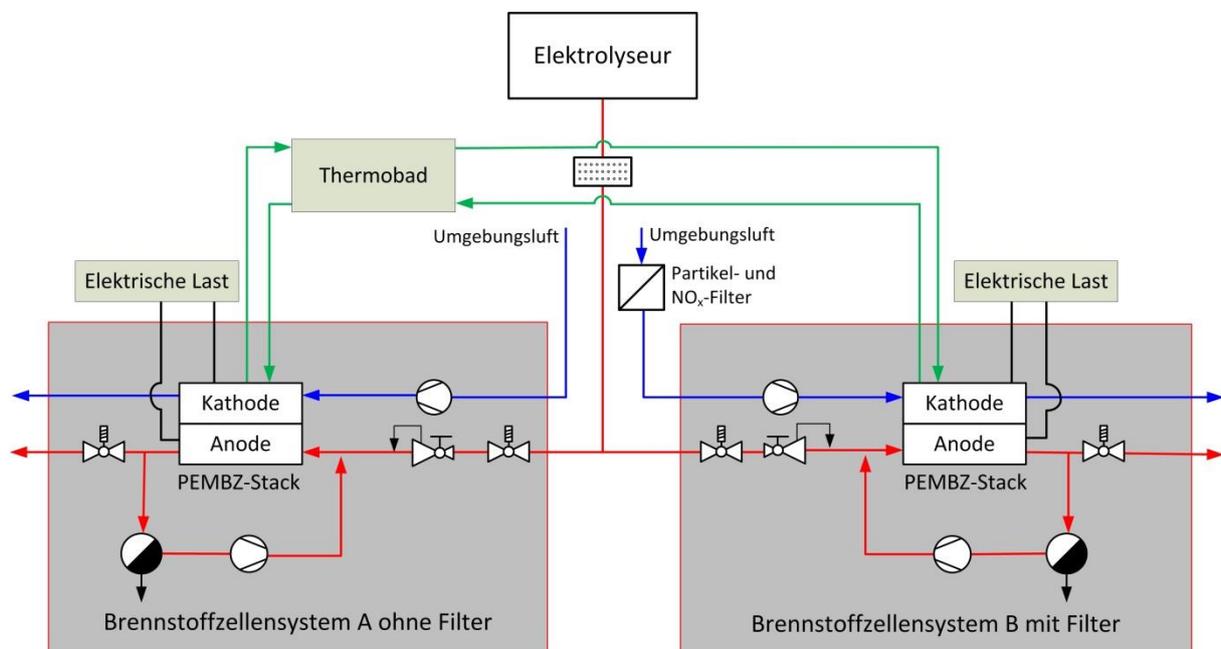


Abbildung 6.4: Grafische Darstellung der Brennstoffzellensysteme für den Langzeittest

Aufstellungsort und Systemintegration

Der vom IUTA betriebene Messcontainer, in dem das Brennstoffzellensystem untergebracht werden soll, befindet sich direkt neben einer Station des Luftqualitätsmessnetzes vom Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW (LANUV). Neben NO und NO₂ werden an diesem Standort auch Immissionsmessungen von PM10-Partikeln³³ durchgeführt. Wiederum werden gemittelte Halbstunden-Messwerte zur Verfügung gestellt. Der Container liegt in einem Wohngebiet direkt neben einem Sportplatz. Die Autobahn A40 verläuft ca. 250 m nördlich des Standortes; 400 m westlich von Nord nach Süd befindet sich die Bundesstraße B223. In ca. 1 km Entfernung sind östlich und südöstlich Industrieanlagen, zum Teil aus der Stahlindustrie, und Gewerbegebiete zu finden. Der Stationstyp wird als „städtischer Hintergrund“ definiert [131], siehe auch Abschnitt 3.2.3. Der Aufstellungsort liegt damit nicht im stark verkehrsbelasteten Bereich. Daher sollten die Schadgaskonzentrationen deutlich unterhalb der Konzentrationen von stark frequentierten Verkehrsmessstationen liegen. Da aber bereits im Labor der Einfluss von NO_x auf das Brennstoffzellensystem erkennbar ist, können auch bei dem vorgesehenen Standort negative Auswirkungen erwartet werden. Die Kenn- und Daten sowie der Standort der Station sind in Abbildung 6.5 zu finden.

	Stationskürzel:	STYR
	Stationsadresse:	Neustadtstraße 45476 Mülheim a. d. Ruhr
	Gebietstyp:	Städtisches Gebiet
	Stationstyp:	Hintergrund
	Rechts-/Hochwert:	2560,175 / 5702,450
	Höhe über NN:	37 Meter
	Längengrad:	6°51min56sec
	Breitengrad:	51°27min17sec

Abbildung 6.5: Standort der BZ-Systeme und zugehörige Stationsdaten [131]

Beide Systeme sowie ein zugehöriger Schaltschrank werden im klimatisierten Container des IUTA untergebracht, in dem sich auch die Luftmessgeräte befinden. Der Aufbau des Elektrolyseurs erfolgt in einem weiteren Schaltschrank, der direkt neben dem Container platziert wird. Da die Untersuchungen im Herbst stattfinden, werden entsprechende Begleitheizungen für den Elektrolyseur und die Zusatzkomponenten vorgesehen, um Schäden durch theoretisch auftretende Frostperioden zu vermeiden. Dementsprechend werden der Wassertank für den Elektrolyseur, stoffführende Leitungen und die Tankentlüftung mit Begleitheizungen versehen. Zusätzlich wird auch der Schrank, in dem sich der Elektrolyseur befindet, mit einer Heizung ausgestattet. In Abbildung 6.6 sind der Elektrolyseur, der Wassertank und die Zuleitungen zu sehen. Die Ansaugung der Umgebungsluft erfolgt über einen gemeinsamen Luftansaugstutzen auf dem Dach des Messcontainers in ca. 3 m Höhe. Über diesen Stutzen werden auch die Immissionsmessgeräte des Containers gespeist.

³³ Die Bezeichnung PM10 wird für Partikel mit einem aerodynamischen Durchmesser von weniger als 10 µm verwendet.

6 Test neben Luftmesstation zur Bewertung realer NO_x-Konzentrationen auf die PEMBZ



Abbildung 6.6: Außenaufstellung des Elektrolyseurs neben dem Messcontainer

Der Systemaufbau im Container ist in Abbildung 6.7 illustriert. Beim Betrieb der Systeme ist es, wie schon zuvor erwähnt, notwendig, den Anodenraum regelmäßig mit Wasserstoff zu spülen (purgieren), um Inertgase und Kondensat auszutragen. Um innerhalb des geschlossenen Containers eine Gefährdung aufgrund möglicher Leckagen auszuschließen, wird im Container eine Gaswarnanlage der Firma Draeger installiert.

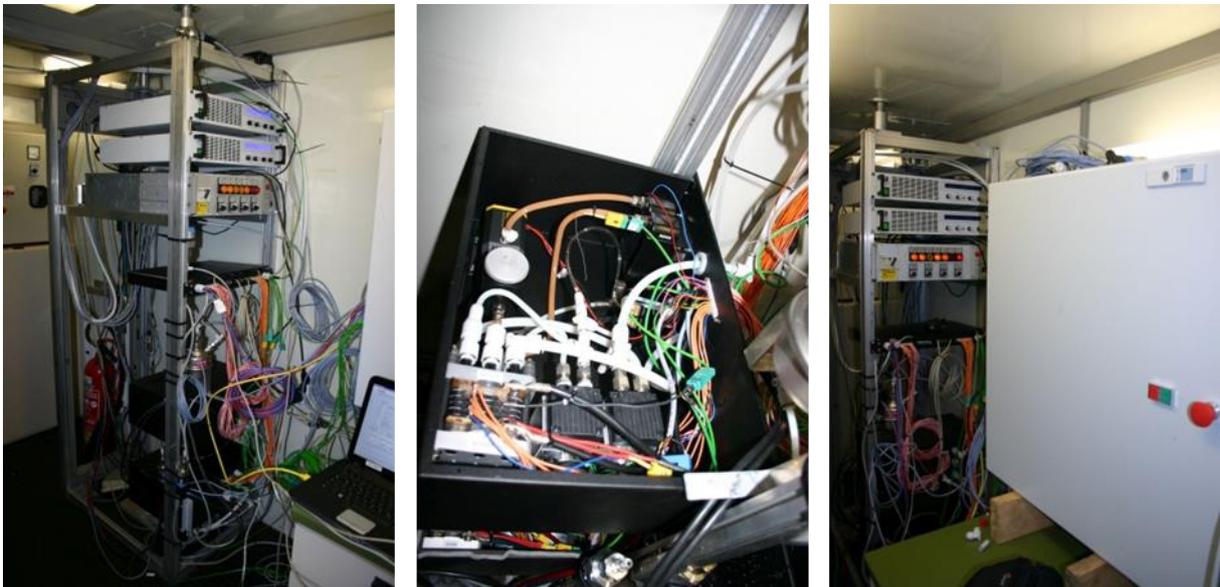


Abbildung 6.7: Aufbau der beiden BZ-Systeme mit Schaltschrank im Container

Auf Basis sicherheitstechnischer Überlegungen erfolgt bewusst keine Zwischenspeicherung von Wasserstoff, damit sich im Falle einer Betriebsstörung das System ohne Verzögerung abschalten lässt und keine größeren im System befindlichen Wasserstoffmengen ausströmen können. Die Abschaltgrenze liegt bei 1 % der unteren Explosionsgrenze von Wasserstoff. Aus Sicherheitsgründen müssen die Brennstoffzellensysteme sowie alle Zu- und Ableitungen regelmäßig auf Dichtigkeit überprüft werden.

Versuchsdurchführung

Nachdem der Aufbau und die Überprüfung der BZ-Systeme abgeschlossen sind, können diese in Betrieb genommen werden. Für den Test wird eine konstante Stromdichte von 400 mA cm^{-2} gewählt. Vereinzelt werden Polarisationskennlinien aufgezeichnet. Die Stacktemperatur liegt bei 65 °C und kann mit Hilfe des Thermobades während der gesamten Versuchsdurchführung konstant gehalten werden. Bevor bei System B der Kathodenluftfilter integriert wird, erfolgt zunächst eine Vermessung beider Systeme ohne Filter, um eine Basisdegradation zu ermitteln. Diese liegt mit ca. $100 \text{ } \mu\text{V h}^{-1}$ deutlich höher als bei standardisierten Dauerversuchen in Labortestständen. Auffällig ist bei Betrachtung der Einzelzellspannungen die große Abweichung zwischen der ersten und den nachfolgenden vier Zellen. So liegt die Spannung der ersten Zelle bei beiden Stacks rund 40 mV unterhalb der anderen Einzelzellspannungen. Mögliche Gründe für diese Abweichung könnten sowohl eine geringere Temperatur der Randzelle als auch ungünstige Strömungsverhältnisse sein. Bei der Analyse des Degradationsverlaufes der Einzelzellen wird aber festgestellt, dass die erste Zelle die gleichen Degradationsraten wie die weiteren Zellen aufweist. Eine verstärkte Degradation wird nicht festgestellt. Daher kann der Langzeittest durchgeführt werden, da auch die Gesamtdegradation über den Testzeitraum von zwei Wochen nahezu konstant bleibt und bei beiden Systemen identisch ist.

Nach der Bewertung der Basisdegradation wird der Kathodenluftfilter vor dem Kathodeneintritt von System B installiert. Der Langzeitversuch erfolgt über einen Zeitraum von 27 Tagen. Dabei werden an den Tagen 11 und 13 die Stacks jeweils für zwei Minuten im OCV-Bereich betrieben, um Verunreinigungen am Katalysator abzulösen. Der nachfolgende Betrieb wird davon nicht beeinflusst. Für die Darstellung der Versuchsergebnisse ist in Abbildung 6.8 und Abbildung 6.9 die hohe Basisdegradation beim Spannungsverlauf abgezogen, sodass ein besserer Zusammenhang zwischen NO_x-Konzentrationen und Spannungsverlauf sichtbar wird. In Abbildung 6.8 sind die ersten 10 Tage des Tests dargestellt.

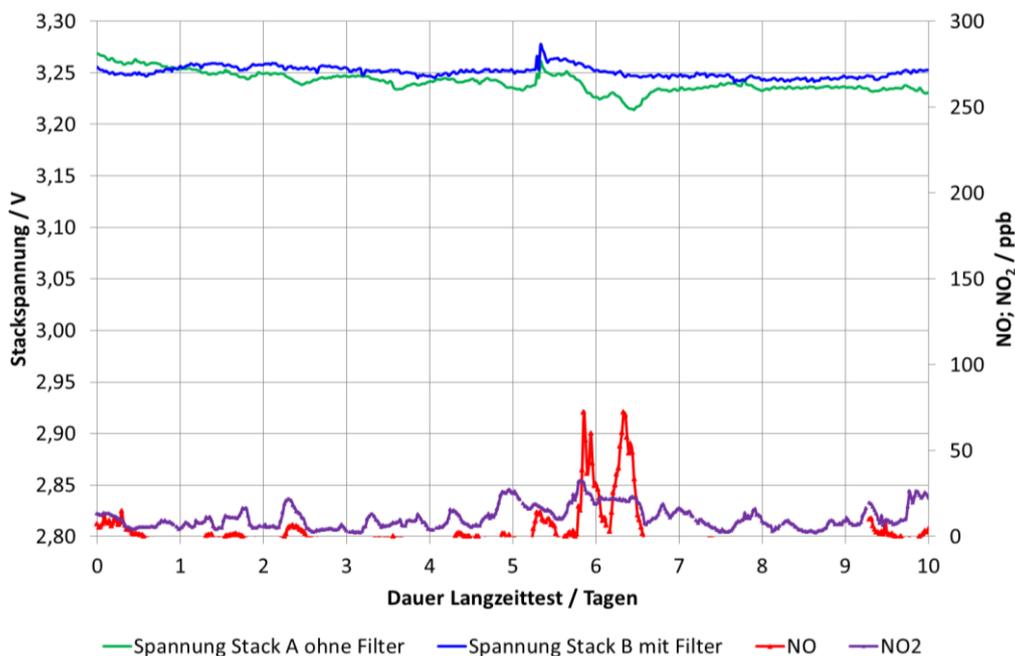


Abbildung 6.8: Teil 1 des Langzeittests. Spannungsverläufe von System A und System B verglichen mit der NO_x-Konzentration der Umgebungsluft. Stromdichte 400 mA cm^{-2} . Zelltemperatur 65 °C .

6 Test neben Luftmessstation zur Bewertung realer NO_x-Konzentrationen auf die PEMBZ

Der grüne Verlauf zeigt die Spannung des Stacks ohne Filter (System A) und der blaue Spannungsverlauf repräsentiert den Stack mit Filter (System B). Der Verlauf der NO- und NO₂-Konzentration ist in rot bzw. violett dargestellt. Während der ersten 10 Messtage liegen die Schadgaskonzentrationen auf einem niedrigen Niveau vor. An den Tagen 6 und 7 sind zwei charakteristische NO-Peaks von jeweils 72 ppb aufgetreten. Während der Spannungsverlauf von Stack B darauf keine Auswirkungen zeigt, kann bei Stack A ohne Filter während der Peaks eine Spannungsabnahme von 20 mV (ca. 0,6 % der Gesamtspannung) festgestellt werden. Nachdem die Peaks abgeklungen waren, erhöht sich die Spannung von Stack A wieder. Die NO₂-Konzentration bleibt während der ersten Messtage unterhalb von 30 ppb. Ein Zusammenhang zwischen NO- und NO₂-Verlauf kann nicht gezogen werden. Die Spannungen der beiden Systeme liegen innerhalb der ersten 10 Messtage noch eng beieinander, allerdings ist bereits eine höhere Degradation beim Stack ohne Filter zu erkennen. In Abbildung 6.9 sind die Messtage 14 bis 27 dargestellt. Wiederum sind die Spannungen von Stack A ohne Filter in grün und Stack B mit Filter in blau abgebildet.

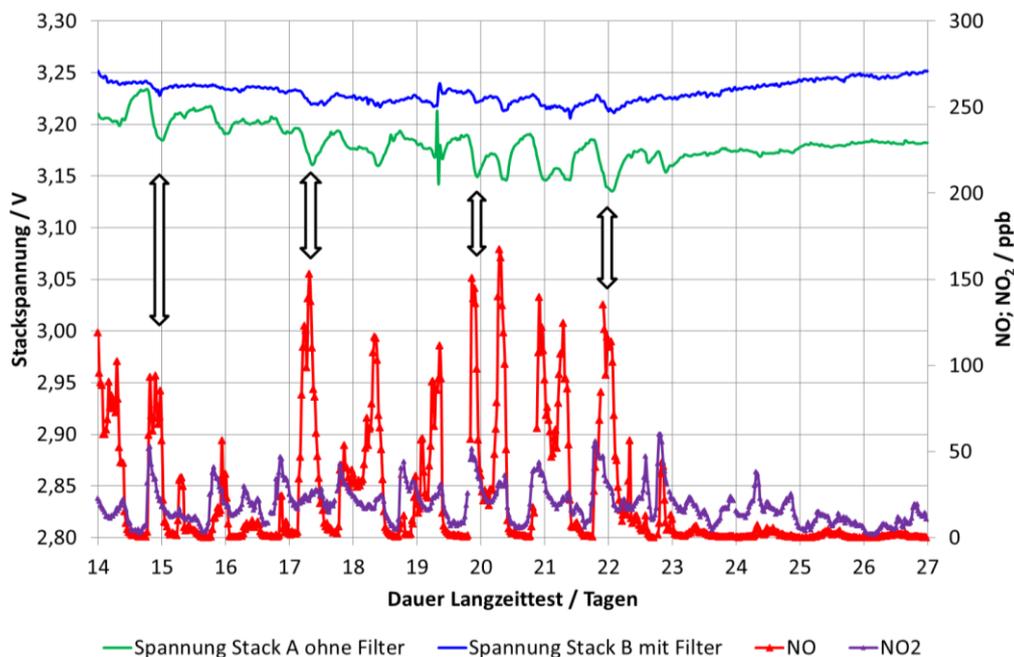


Abbildung 6.9: Teil 2 des Langzeittests. Spannungsverläufe von System A und System B verglichen mit der NO_x-Konzentration der Umgebungsluft. Stromdichte 400 mA cm⁻². Zelltemperatur 65 °C.

Der zweite Teil des Langzeittests kennzeichnet sich durch deutlich höhere NO_x-Konzentrationen aus. Die NO-Peaks erreichen Werte bis zu 170 ppb, während maximale NO₂-Konzentrationen von 50 ppb gemessen werden. Verglichen mit den Konzentrationen stark frequentierter Verkehrsmessstationen, bei denen NO-Stundenmittelwerte von bis zu 700 ppb aufgezeichnet werden, sind die Werte während des Langzeittests allerdings noch relativ gering. Dennoch zeigt sich insbesondere bei der Spannung des Stacks ohne Filter ein erheblicher negativer Einfluss durch die Umgebungsluft. Auffällig ist der Spannungsunterschied zwischen den Systemen A und B. Lagen zu Beginn des Tests die Spannungen noch eng beieinander, so ist in Abbildung 6.9 bereits eine Abweichung von 42 mV festzustellen. Der Spannungsverlauf von Stack A ohne Filter zeigt eine deutliche Abhängigkeit von den NO-Peaks. Durch die NO-Peaks treten

Spannungsverluste von bis zu 48 mV (ca. 1,7 % der Gesamtspannung) auf. Bei Abnahme der Schadgaskonzentration findet wiederum eine Regeneration statt und die Stackspannung steigt an. Deutlich erkennbar ist die Regeneration der Stacks während der letzten vier Versuchstage ohne nennenswerte Schadgaskonzentration in der Umgebungsluft. Allerdings regeneriert sich die Spannung beim Stack ohne Filter im Vergleich zu Stack B langsamer und nicht vollständig, sodass bei Ende des Tests die Spannungsdifferenz bereits 70 mV beträgt.

Auch beim Stack B mit Filter zeigt sich ein Zusammenhang zwischen Spannung und NO-Peaks. Der Spannungsverlauf während den Tagen 14 und 27 ist ähnlich wie bei System A ohne Filter, die Spannungsschwankungen bedingt durch NO-Peaks allerdings deutlich geringer. Dennoch ist der Spannungsverlauf von Stack B mit Filter ein Indiz dafür, dass der Filter zwar die negativen Auswirkungen durch NO_x abschwächen, aber nicht vollständig verhindern kann. Dieses Ergebnis unterscheidet sich von den Ergebnissen des Langzeittestes in Abschnitt 5.2, bei dem der Spannungsverlauf der Einzelzelle bei Einsatz eines Kathodenluftfilters über die komplette Versuchslaufzeit stabil ist.

Die NO₂-Konzentration in der Umgebungsluft ist auch während des Langzeittestes deutlich geringer ausgeprägt als die NO-Konzentration. Es kann kein direkter Zusammenhang zwischen der Höhe der NO₂-Konzentration und den Spannungsverläufen festgestellt werden. Daher kann davon ausgegangen werden, dass für die schnellen Spannungsabnahmen hauptsächlich die NO-Peaks ausschlaggebend sind. Insbesondere zwischen den Tagen 17 und 18 ist dieser Trend erkennbar.

Neben der Gesamtspannung der Stacks werden auch die Einzelspannungen ausgewertet. Die Stackgeometrie ist so konstruiert, dass alle Einzelzellen über einen seitlichen Strömungskanal mit Luft versorgt werden. Die Luft wird parallel durch die Gaskanäle der einzelnen Zellen geleitet. Der überstöchiometrische Luftanteil sowie Stickstoff und Wasserdampf werden anschließend hinter den Gaskanälen wieder zusammengeführt und aus dem Stack geleitet. Daher sollten alle Einzelzellen mit nahezu identischer Luftqualität versorgt werden. In Abbildung 6.10 sind die Verläufe der Einzelspannungen von Stack A ohne Filter am 21. Tag des Langzeittestes dargestellt.

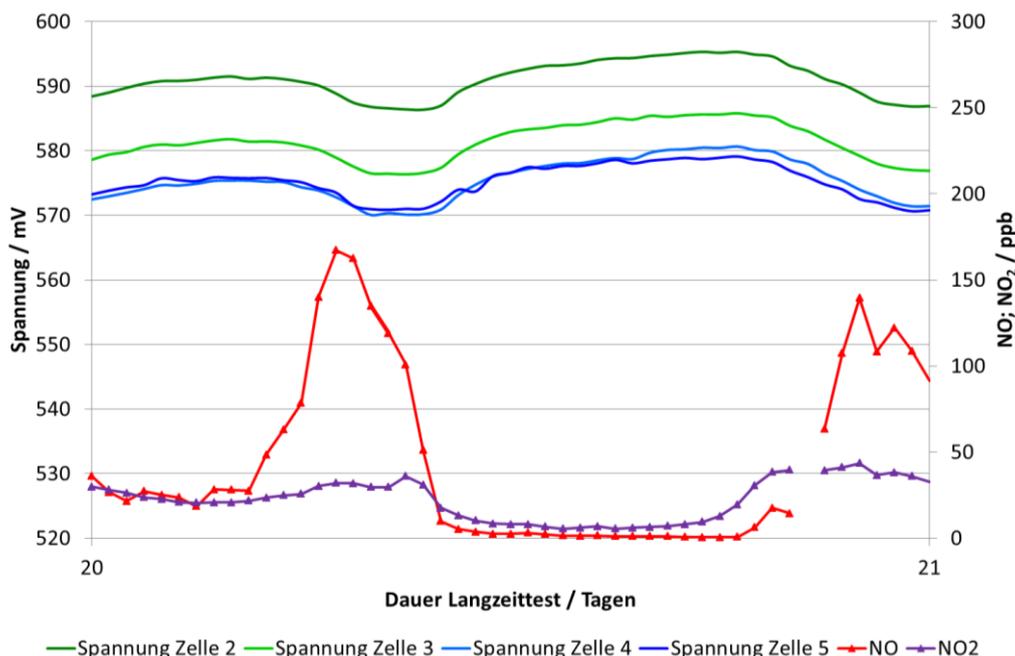


Abbildung 6.10: Verlauf der Einzelzellspannungen von System A ohne Filter während der NO-Peaks

6 Test neben Luftmessstation zur Bewertung realer NO_x-Konzentrationen auf die PEMBZ

In der Darstellung wird Zelle 1 zur besseren Übersichtlichkeit nicht berücksichtigt, da die Zellspannung, wie zuvor beschrieben, deutlich unterhalb der weiteren Einzelspannungen liegt. Der Verlauf der Spannung ist aber identisch mit den Spannungsverläufen in Abbildung 6.10. Es ist zu erkennen, dass die Verläufe der Einzelspannungen weitgehend ähnlich sind. Mit Anstieg der NO-Konzentration sinken die Spannungen und regenerieren sich erst, nachdem die NO-Konzentration wieder deutlich unter 30 ppb gefallen ist. Der identische Verlauf der Spannungen konnte aufgrund der zuvor beschriebenen Stackgeometrie erwartet werden.

Neben den Stickoxiden ist die Umgebungsluft während des Langzeittests mit weiteren Schadstoffen belastet, die insbesondere Stack A kathodenseitig ungefiltert erreichen können. Ein Einfluss weiterer Schadkomponenten auf die Langzeitdegradation ist daher nicht ausgeschlossen. Da am Standort der BZ-Systeme neben NO_x auch die PM10-Konzentration gemessen wird, lässt sich zumindest bei einer weiteren möglichen Kontaminierungsquelle ein Vergleich zwischen Spannungsverlauf und Höhe der Konzentration ziehen. Abbildung 6.11 zeigt einen dreitägigen Ausschnitt des Langzeittests während erhöhter PM10-Konzentrationen. Zum Vergleich sind in Abbildung 6.11 neben der PM10-Konzentration in blau auch die NO und NO₂-Konzentration in rot bzw. violett abgebildet.

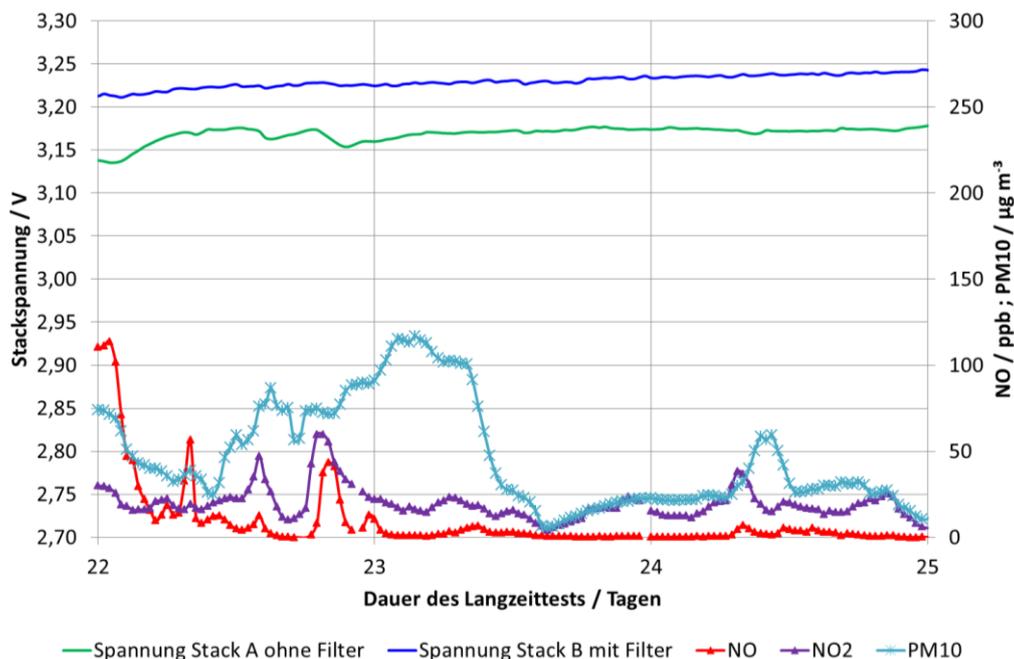


Abbildung 6.11: Spannungsverläufe von System A und B verglichen mit der PM10-Konzentration in der Umgebungsluft

Die maximale PM10-Konzentration während des Tests liegt bei $117 \mu\text{g m}^{-3}$ und tritt zu Beginn des 24. Tages auf. Eine erhöhte Konzentration der PM10-Werte von über $50 \mu\text{g m}^{-3}$ wird dabei über einen langen Zeitraum von 20 Stunden gemessen. Die Spannungen von Stack A und Stack B zeigen weder bei kontinuierlich hoher PM10-Konzentration noch bei den Maximalwerten einen negativen Einfluss. Die Spannung von Stack A ohne Filter regeneriert sich nach einem zuvor aufgetretenen NO-Peak und steigt trotz hoher PM10-Belastung weiter an. Am Tag 25 ereignet sich erneut ein PM10-Peak mit einem Maximalwert von $60 \mu\text{g m}^{-3}$. Da die Spannung von Stack A ohne Filter aber schon vor Auftreten dieses Peaks leicht abnimmt, ist der minimale Spannungsverlust

von 4 mV eher der erhöhten NO₂-Konzentration zuzuordnen. Ein direkter kurzfristiger Einfluss von PM10-Konzentration auf die Spannung der Stacks kann nicht beobachtet werden. Der langfristige Einfluss von PM10 ist schwer einzuschätzen, da weitere Schadkomponenten in der Umgebungsluft vorhanden sind. Die Filterung von Partikeln ist bei Brennstoffzellensystemen bereits standardmäßig vorgesehen und erfolgreich umgesetzt, sodass weitere Untersuchungen zu PM10-Partikeln, auch gestützt durch die Ergebnisse des Tests, nicht notwendig erscheinen. Neben den Stickoxiden und PM10-Partikeln werden an der Luftmessstation keine weiteren Schadkomponenten erfasst.

6.4 Zusammenfassung

Nachdem in Kapitel 5 der negative Einfluss und der Schädigungsmechanismus von NO_x auf die PEMBZ in Laboruntersuchungen gezeigt wurden, beschäftigte sich Kapitel 6 mit den Auswirkungen von real auftretenden NO_x-Konzentrationen in der Umgebungsluft. Es wurde ein Langzeittest realisiert, bei dem zwei identische Brennstoffzellensysteme über 27 Tage mit der schadstoffbelasteten Umgebungsluft an einem städtischen Standort direkt neben einer Luftmessstation betrieben wurden. Dabei wurde bei einem System vor Eintritt in den Stack ein Kathodenluftfilter integriert, um explizit die Unterschiede zwischen dem Betrieb mit gefilterter gegenüber Schadgas-belasteter Luft zu analysieren.

Bei Betrachtung der Langzeitdegradation können deutliche Unterschiede festgestellt werden. Der Stack mit Filter weist nach Abschluss des Tests im Gegensatz zum Stack ohne Filter einen um 70 mV höheren Gesamtspannungsverlust auf. Bezogen auf die identischen Spannungen der beiden Systeme zu Beginn des Tests liegt die Spannung beim Stack mit Filter nach Versuchsende um 2,2 % über der Spannung des Stacks ohne Filter. Bei der Bewertung der Langzeitdegradation muss allerdings beachtet werden, dass neben den Stickoxiden auch weitere Schadkomponenten aus der Umgebungsluft einen Einfluss haben können. Die Art der Komponenten und die jeweilige Konzentration in der Luft kann nicht ermittelt werden. Zusammenfassend lassen sich folgende Aussagen formulieren:

- Es ist ein direkter Einfluss von NO-Peaks auf die Spannung auch unter real auftretenden Konzentrationen festzustellen. Die Spannung sinkt unmittelbar mit erhöhter NO-Konzentration. Bei Abnahme der NO-Konzentration unterhalb von 30 ppb regeneriert sich der Stack beim Langzeittest und die Spannung steigt wieder an.
- Bei NO-Konzentrationen < 180 ppb sind Spannungsverluste von bis zu 48 mV (3 % der Gesamtspannung) zu erwarten.
- Die NO₂-Konzentration war während des Tests verglichen mit den NO-Werten deutlich geringer. Ein kurzfristiger negativer Einfluss von NO₂ auf die Zellspannung ist minimal bzw. zumeist gar nicht feststellbar.
- Auch beim Stack mit Filter sind Spannungsschwankungen abgeschwächt erkennbar. Der Filter kann NO_x nicht vollständig filtern.
- Die Langzeitdegradation ohne Filter ist erkennbar höher als beim Stack mit Filter. Der Spannungsverlust beim Stack ohne Filter ist verglichen mit dem Stack mit Filter nach dem Langzeittest um 2,2 % höher (bezogen auf die jeweilige Ausgangsspannung).

7 Untersuchungen zum Schädigungs- und Regenerationspotential von NO_x bei PEMBZ unter variablen Betriebsbedingungen

Im vorliegenden Kapitel 7 werden die Untersuchungen zum Schädigungs- und Regenerationspotential von NO und NO₂ bei der PEMBZ unter variablen Betriebsbedingungen beschrieben. Es soll analysiert werden, welchen Einfluss die Betriebsparameter auf die NO_x-bedingte Degradation der PEMBZ haben. Dadurch kann ermittelt werden, unter welchen Betriebsbedingungen die geringsten negativen Auswirkungen durch NO_x zu erwarten sind. Variiert werden dabei die Zelltemperatur, das Zellpotential, die Befeuchtung der Kathode und die Schadgaskonzentration. Zudem liegt der Fokus auch auf der Regeneration nach Schadgasbeaufschlagung. Insbesondere wird dabei die Regeneration der PEMBZ unter NO_x-belasteter Luft untersucht, da dieses Szenario in verkehrsbelasteten Gebieten hauptsächlich auftritt. Abschließend werden zudem die Auswirkungen von kurzfristig auftretenden Schadgas-Peaks auf das Betriebsverhalten der PEMBZ analysiert.

Für eine fokussierte Analyse der NO_x-bedingten Degradation wird eine Testzelle eingesetzt, die auf die Untersuchung von MEAs für automobiler Anwendungen als Vorstadium zu Systemversuchen ausgelegt ist. Dabei soll sie einen nahezu Gradienten-freien Ausschnitt aus einer größeren Zelle darstellen. Im Vergleich zum ZBT-Design hat die Testzelle die Vorteile, dass sie unter erhöhtem Druck eingesetzt werden kann und zudem deutlich flexibler in der Variation der Betriebsparameter ist.

In Abschnitt 7.1 werden die Testzelle, der angepasste Versuchsaufbau sowie die Betriebsparameter beschrieben. Nachfolgend sind in den Abschnitten 7.2 und 7.3 die Inbetriebnahme, erste Referenz-Messungen und der Vergleich zwischen zwei MEA-Typen dargestellt. Anschließend werden die Untersuchungen unter Variation von Temperatur, Feuchte und Zellpotential (Abschnitt 7.4), sowie der Schadgaskonzentration (Abschnitt 7.5) vorgestellt und die Ergebnisse analysiert. Zusätzlich liegt der Fokus auf der Regeneration der PEMBZ unter Schadgas-belasteter Luft (Abschnitt 7.6) und dem Einfluss von Schadgas-Konzentrationspeaks während des laufenden Zellbetriebes (Abschnitt 7.7). Das Kapitel 7 wird mit einer Zusammenfassung und Bewertung der Ergebnisse abgeschlossen.

7.1 Versuchsaufbau, Zelldesign und Betriebsparameter

Die eingesetzte Testzelle für die variablen Untersuchungen unterscheidet sich grundlegend von der in den Kapiteln 5 und 6 verwendeten PEMBZ. Daher sind auch Anpassungen an die Testplattform notwendig, insbesondere bei der Befeuchtung der Gase sowie der Regelung des Betriebsdrucks.

Zunächst werden der Versuchsaufbau, das Zelldesign und die eingesetzten MEAs beschrieben (Abschnitte 7.1.1 und 7.1.2). Anschließend erfolgt die Darstellung der Betriebsparameter (Abschnitt 7.1.3), bevor die Berechnung zur Ermittlung der Differenz zwischen trockener und feuchter Schadgaskonzentration von NO und NO₂ erläutert wird (Abschnitt 7.1.4).

7.1.1 Versuchsaufbau

Für die geplanten Versuche sind Anpassungen an den Versuchsaufbau erforderlich. In Abbildung 7.1 ist der Versuchsaufbau grafisch dargestellt. Bei den Untersuchungen werden sehr hohe Stöchiometrien auf der Anode und der Kathode verwendet, um einen nahezu Gradienten-freien Betrieb zu ermöglichen. Zudem sind die Gase beidseitig hoch befeuchtet.

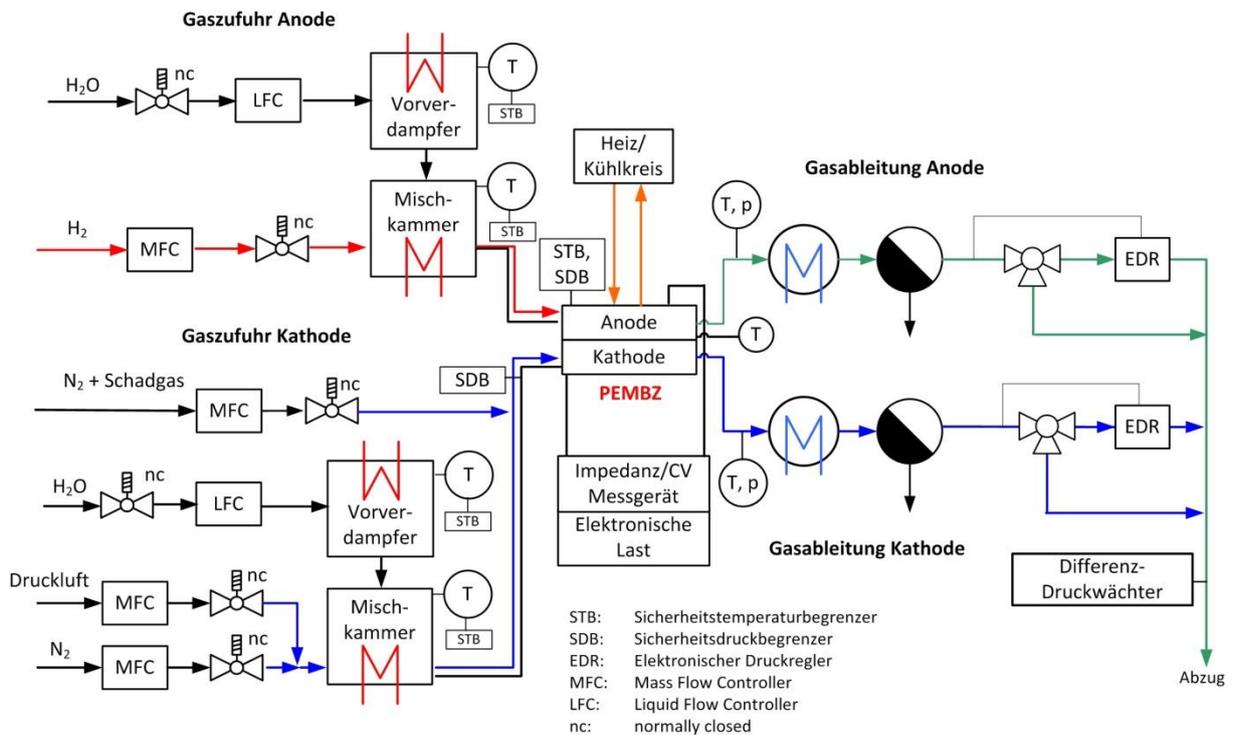


Abbildung 7.1: Grafische Darstellung des angepassten Versuchsaufbaus

Um eine hohe Flexibilität bei der Befeuchtung der PEMZ zu erzielen, werden vor der Kathode und der Anode neue Direktverdampfer der Firma IAS integriert. Diese bestehen aus einem Vorverdampfer und einer Mischkammer. Im Vorverdampfer wird das VE-Wasser durch Kapillaren geleitet, die von zwei Metallplatten mit integrierten Heizpatronen umgeben sind, und geht dabei von der flüssigen in die gasförmige Phase über. Der Wasserdampf sowie Restmengen an flüssigem Wasser gelangen anschließend in die Mischkammer, in der das Wasser nun vollständig verdampft. Der Wasserdampf vermischt sich in der Mischkammer mit den zugeführten Gasen, Luft auf der Kathode und Wasserstoff auf der Anode. Die benötigte Wassermenge ist dabei abhängig vom Volumenstrom des jeweiligen Gases, von der Zelltemperatur und dem Druck, sowie der gewünschten relativen Feuchte. Diese kann über den Partialdruck des Wasser(dampfes) und dem Sättigungsdampfdruck in Abhängigkeit von Temperatur und Druck berechnet werden. Das Gas/Dampfgemisch wird über beheizte Rohrleitungen zum Anoden- bzw. Kathodeneintritt der Testzelle geleitet. Das in Stickstoff verdünnte Schadgas wird erst kurz vor Zelleintritt mit dem Luftvolumenstrom gemischt. Da der dosierte trockene Schadgasvolumenstrom im Vergleich zum feuchten Luftvolumenstrom sehr gering ist, können Feuchteänderungen durch Mischung der Gase als vernachlässigbar angesehen werden. Der Druck auf Anode und Kathode wird durch elektronische Druckregler der Firma Alicat Scientific®, die stromabwärts der Testzelle integriert sind, eingestellt. Weil

die empfindlichen Regler nur mit trockenen Abgasen betrieben werden dürfen, wird das Gas/Wasser(dampf)-Gemisch zunächst nach Austritt aus der Kathode bzw. Anode durch gekühlte Wärmetauscher auf 7 °C heruntergekühlt und das auskondensierte Wasser in Kondensatabscheidern vom Gasstrom getrennt. Für die Druckregelung wird der Wasserstoff- und Sauerstoffverbrauch als Funktion der Stromdichte in die Teststandsoftware LabVIEW® integriert, um die Volumenströme korrekt einstellen zu können. Zudem wird auch der Druckverlust der Kathodenseite von ca. 300 mbar beachtet, der hauptsächlich auf ein zu eng dimensioniertes Magnetventil stromabwärts der Testzelle zurückzuführen ist. Die elektronischen Druckregler werden als Massenflussregler eingesetzt, die einen konstanten Druck am Zelleintritt durch Variierung der Volumenströme stromabwärts der Zelle einregeln können. Durch die konstanten Volumenströme bei allen Untersuchungen treten nahezu keine Druckschwankungen auf. Lediglich bei schnellen Feuchtwechseln sind kurzfristig leichte Druckschwankungen von wenigen Millibar erkennbar.

7.1.2 Beschreibung der Testzelle und der verwendeten MEAs

Die Untersuchungen werden auf Basis von Wasserstoff und Druckluft an einer Testzelle durchgeführt, die im Rahmen eines Forschungsprojektes von der Daimler AG zur Verfügung gestellt wird. Die Hardware der Testzelle stammt von AFCC³⁴ und dient als Standard-PEMBZ für die Untersuchung von MEAs, die für den mobilen Einsatz (PKW, Bus) entwickelt werden. Die Testzelle kann nahezu Gradienten-frei betrieben werden und simuliert somit einen Ausschnitt einer großen Brennstoffzelle ohne kritische Unterversorgung. Das Strömungskanalprofil der graphitischen Bipolarplatten besteht aus geraden, parallel verlaufenden Kanälen. Dabei sind die Kanäle auf der Kathodenseite doppelt so breit wie auf der Anode, um die hohen Volumenströme auf der Kathode ohne große Druckverluste durch das Flow-Field leiten zu können. Auf der Rückseite der jeweiligen BPP ist ein Profil für die Flüssigkühlung integriert. Die Spannungserfassungen der Testzelle befinden sich links und rechts seitlich an den Bipolarplatten, sodass die Gleichmäßigkeit der Spannung über die gesamte Fläche bewertet werden kann. Die aktive Fläche der Testzelle beträgt 45,15 cm². Die Temperatur der PEMBZ wird am Eintritt und Austritt des Kühlwassers gemessen und geregelt. Als Kühlmedium wird VE-Wasser verwendet. Der Kühlkreislauf steht unter einem Druck von 1,2 bar_ü und wird entweder mit einer Heizpatrone erwärmt oder mit einem Wärmetauscher, der durch ein Magnetventil vom Kühlkreislauf getrennt werden kann und mit dem Kaltwasserkreislauf des ZBT-Labors verbunden ist, gekühlt. Die Testzelle wird mittels Druckkissen, das mit 6 bar_ü Druckluft beaufschlagt ist und sich in der Anodenendplatte befindet, verpresst. An den Stromabnehmern werden die Lastsenke, die sowohl galvanostatisch als auch potentiostatisch betrieben werden kann, als Verbraucher sowie die elektrochemische Arbeitsstation der Firma Zahner-elektrik als Impedanz-Messgerät angeschlossen.

Es werden während den Untersuchungen zwei unterschiedliche MEAs eingesetzt, da kurze Zeit nach Beginn der Untersuchungsreihe eine neuartige MEA-Charge zur Verfügung stand. Mit der alten MEA-Charge werden daher nur der Teststand in Betrieb genommen, erste Referenzmessungen durchgeführt und letztendlich die ersten Messungen mit NO und NO₂ bei zwei unterschiedlichen Konzentrationen mit der neuen MEA abgeglichen. Tabelle 7.1 stellt die wichtigsten Kenndaten der MEAs gegenüber.

³⁴ AFCC ist die Abkürzung für „automotive fuel cell cooperation“. Das Unternehmen AFCC mit Sitz in Kanada kooperiert mit Daimler und Ford mit dem Ziel, Brennstoffzellenfahrzeuge zu kommerzialisieren.

7 Schädigungs- und Regenerationspotential von NO_x unter variablen Bedingungen

Tabelle 7.1: Vergleich der beiden verwendeten MEA-Chargen

Temperatur [°C]	MEA 1 (alte Charge)	MEA 2 (neue Charge)
Beladung Anode	0.1 mg cm ⁻² Pt/C + RuO ₂	0.1 mg cm ⁻² Pt/C
Beladung Kathode	0.4 mg cm ⁻² Pt/C	0,25 mg cm ⁻² Pt/C
Membrandicke	18 μm	15 μm
Membranmaterial	Polytetrafluorethylen-basiertes Material mit Perfluorsulfonsäure (PFSA)	Polytetrafluorethylen-basiertes Material mit Perfluorsulfonsäure (PFSA)

Für die meisten Versuche wird jeweils eine neue MEA verwendet. Bei Nutzung von einer MEA für mehrere Versuche ist dies bei den jeweiligen Untersuchungen in den nachfolgenden Abschnitten vermerkt.

7.1.3 Betriebsparameter

Durch die Betriebsweise der Testzelle (Druckbetrieb, hohe Befeuchtung auf Anode und Kathode) und die neuartigen MEAs können bei den Untersuchungen mit variablen Betriebsparametern im Vergleich zur PEMBZ im ZBT-Design deutlich höhere Stromdichten erzielt werden. Begrenzt wird die Stromdichte durch die Lastsenke, die für einen maximalen Strom von 100 A ausgelegt ist, was einer Stromdichte von ca. 2,2 A cm⁻² entspricht. Um auch bei dieser hohen Stromdichte einen nahezu Gradienten-freien Betrieb zu ermöglichen, wird auf der Kathode ein Luftvolumenstrom von 12 l min⁻¹ und auf der Anode ein H₂-Volumenstrom von 2 l min⁻¹ fest eingestellt. Die Stöchiometrien auf der Anode und der Kathode sind demnach abhängig von der Stromdichte. In Tabelle 7.2 ist die Stöchiometrie auf Anode und Kathode beispielhaft für drei unterschiedliche Stromdichten dargestellt.

Tabelle 7.2: Stöchiometrie auf Anode und Kathode in Abhängigkeit der Stromdichte

Stromdichte [A cm ⁻²]	Stöchiometrie Anode	Stöchiometrie Kathode
0,5	12,68	31,92
1,0	6,34	15,96
2,2	2,88	7,25

Das zugeführte Schadgas/Stickstoff-Gemisch variiert je nach gewünschter NO_x-Konzentration und Mischung in den Druckgasflaschen zwischen 10 und 60 ml min⁻¹. Der Eintrittsdruck auf der Kathodenseite liegt bei 1,5 bar_ü. Auf der Anodenseite wird der Druck auf konstant 1,7 bar_ü geregelt. Die meisten galvanostatischen Versuche werden bei einer Stromdichte von 1 A cm⁻² durchgeführt. Bei den potentiostatischen Versuchen erfolgt ein Großteil der Messungen bei einer Spannung von 0,7 V. Mit Ausnahme der Messungen, bei denen der Einfluss der Temperatur analysiert wird, finden die Untersuchungen bei einer Zelltemperatur von 70°C statt.

7.1.4 Berechnung von trockenen und feuchten Schadgaskonzentrationen

Bei den Untersuchungen in den Kapiteln 5 und 6 werden die Gase auf der Kathodenseite der PEMBZ unbefeuchtet zugeführt. Dagegen werden bei den Versuchen mit variablen Parametern neben dem Wasserstoff auch die Kathodengase befeuchtet. Aus diesem

7 Schädigungs- und Regenerationspotential von NO_x unter variablen Bedingungen

Grund muss beachtet werden, dass sich die Schadgaskonzentrationen der trockenen Luft von den Konzentrationen der feuchten Luft unterscheiden, da sich der Gesamtvolumenstrom durch die Beimischung von Wasserdampf deutlich erhöht. Dies macht sich insbesondere bei hohen Zelltemperaturen bemerkbar. Bei der Berechnung der NO_x-Konzentrationen wird trotzdem die trockene Luft als Maßstab genommen, weil sich auch sämtliche Messwerte der Luftmessstationen auf die trockene Luft beziehen. Da die Abweichungen allerdings durchaus relevant sind, werden nachfolgend die Umrechnung der Schadgaskonzentrationen von trockener zu feuchter Luft kurz beschrieben und zusätzlich vor jeder Untersuchung tabellarisch sowohl die Konzentration der feuchten als auch der trockenen Luft angegeben. Bei den Diagrammen in Kapitel 7 beziehen sich die angegebenen NO_x-Konzentrationen dagegen immer auf die trockene Luft.

Für die Berechnung ist die Kenntnis über den Sättigungsdampfdruck in Abhängigkeit von Temperatur und Druck notwendig, der entweder in Wasserdampf-Tabellen abgelesen oder beispielsweise durch die Antoine-Gleichung berechnet werden kann [132]. Nach (7.1) ist

$$p_{\text{Sat}} = 10^{A - \frac{B}{C+T}} \quad (7.1)$$

mit $A = 5,19625$, $B = 1730,63$ und $C = 233,426$ als Antoine-Parameter im für die Untersuchungen gewählten Temperatur- und Druckbereich [132]. Der Wasseranteil berechnet sich nach Gleichung (7.2) zu

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{RH \cdot p_{\text{Sat}}}{p_{\text{ges}}} \quad \text{mit } p_{\text{ges}} = 2,5 \text{ bar}_{\text{abs}} \text{ (Druck auf Kathode)} \quad (7.2)$$

Bei Kenntnis über den Wasseranteil lässt sich der Volumenanteil des Wasser(dampfes) nach Gleichung (7.3) berechnen.

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{x_{\text{H}_2\text{O}} \cdot V_{\text{Luft}}}{(1 - x_{\text{H}_2\text{O}})} \quad (7.3)$$

Um die Schadgaskonzentrationen zu ermitteln, ist zudem noch der Anteil des Schadgasvolumenstroms nach Gleichung (7.4) zu bestimmen.

$$V_{\text{SG}} = V_{\text{Luft}} \cdot \frac{1}{\frac{C_{\text{Flasche}}}{C_{\text{SG}}} - 1} \quad (7.4)$$

Dabei ist C_{Flasche} die Schadgaskonzentration in der Druckflasche und C_{SG} die gewünschte Schadgaskonzentration im Gesamtvolumenstrom auf der Kathodenseite. Für die Berechnung der Schadgaskonzentration im trockenen und feuchten Volumenstrom lassen sich nachfolgend die Gleichungen (7.5) und (7.6) verwenden.

$$C_{\text{trocken}} = \frac{V_{\text{SG}} \cdot C_{\text{Flasche}}}{V_{\text{Luft}} + V_{\text{SG}}} \quad (7.5)$$

$$C_{\text{feucht}} = \frac{V_{\text{SG}} \cdot C_{\text{Flasche}}}{V_{\text{Luft}} + V_{\text{SG}} + V_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (7.6)$$

7 Schädigungs- und Regenerationspotential von NO_x unter variablen Bedingungen

In der Tabelle 7.3 sind die feuchte und die trockene Schadgaskonzentration für drei unterschiedliche Temperaturen bei einem Druck von 2,5 bar_{abs} und 100 % relativer Feuchte auf der Kathodenseite gegenübergestellt. Es ist zu erkennen, dass die Abweichungen mit steigender Temperatur größer werden, da sich der Volumenanteil des Wasserdampfes bei linearer Anhebung der Temperatur exponentiell erhöht.

Tabelle 7.3: Vergleich zwischen trockener und feuchter Schadgaskonzentration bei einem Luftvolumenstrom von 12 l min⁻¹, 2,5 bar_{abs} und 100 % relativer Feuchte

Temperatur [°C]	Trockene Schadgaskonzentration [ppm]	Feuchte Schadgaskonzentration [ppm]
60	1	0,92
70	1	0,88
80	1	0,81

7.2 Inbetriebnahme und Referenzmessungen mit der Testzelle

Nach mehrtägiger Spülung der Anoden- und Kathoden Zu- und Ableitungen wird die Testzelle in Betrieb genommen und eine MEA konditioniert. Die Prozedur der Konditionierung ist vom Hersteller vorgegeben. Anschließend wird eine Polarisationskurve bei 70 °C aufgezeichnet und mit den Leistungsdaten des Herstellers abgeglichen, siehe Abbildung 7.2. Auffällig ist der breite und flach abfallende ohmsche Bereich zwischen den Stromdichten 0,5 und 1,9 A cm⁻², dessen Verlauf das Erreichen der deutlich höheren Stromdichten ermöglicht.

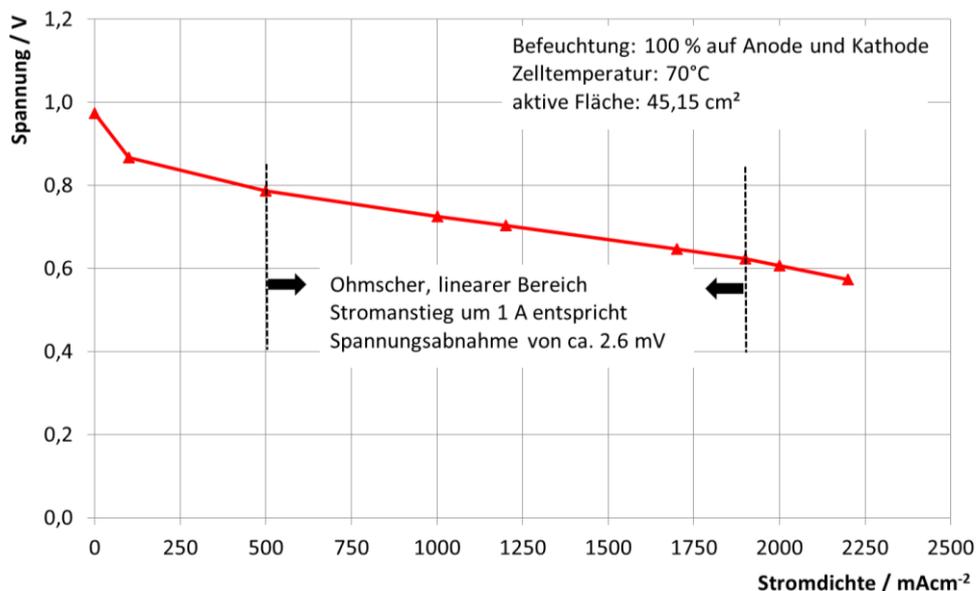


Abbildung 7.2: Polarisationskurve einer MEA aus der neuen MEA-Charge

Um die Basisdegradation der MEA zu ermitteln, werden zunächst zwei Messungen über 200 h bei einer Zelltemperatur von 70 °C und einer Zellspannung von 0,7 V durchgeführt. Während der Messungen werden gelegentlich Impedanz-Spektren aufgezeichnet. Die erste Messung erfolgt ohne Schadgasbelastung, während bei der zweiten

7 Schädigungs- und Regenerationspotential von NO_x unter variablen Bedingungen

Messung die Zelle mit 10 ppb SO₂ in der Zuluft beaufschlagt wird³⁵. Neben einem linearen Stromabfall von 35 mA h⁻¹ bei der Messung ohne Schadgas bzw. 37 mA h⁻¹ während der Zugabe von 10 ppb SO₂ werden unregelmäßig deutlich stärkere Stromverluste mit anschließenden Stromanstiegen festgestellt. Dieser Verlauf ähnelt den Ergebnissen des Labortests aus Kapitel 6, bei dem ein Zusammenhang zwischen Spannungsabfall und Höhe der NO_x-Konzentration festgestellt wurde. Aus diesem Grund werden die NO_x-Messwerte der zwei nächstgelegenen Luftmessstationen zum Vergleich herangezogen und analysiert. Es kann erneut ein Zusammenhang zwischen der NO_x-Konzentration und dem Stromverlauf der PEMBZ diagnostiziert werden. Abbildung 7.3 zeigt den Einfluss der NO_x-Konzentrationen auf den Stromverlauf der PEMBZ.

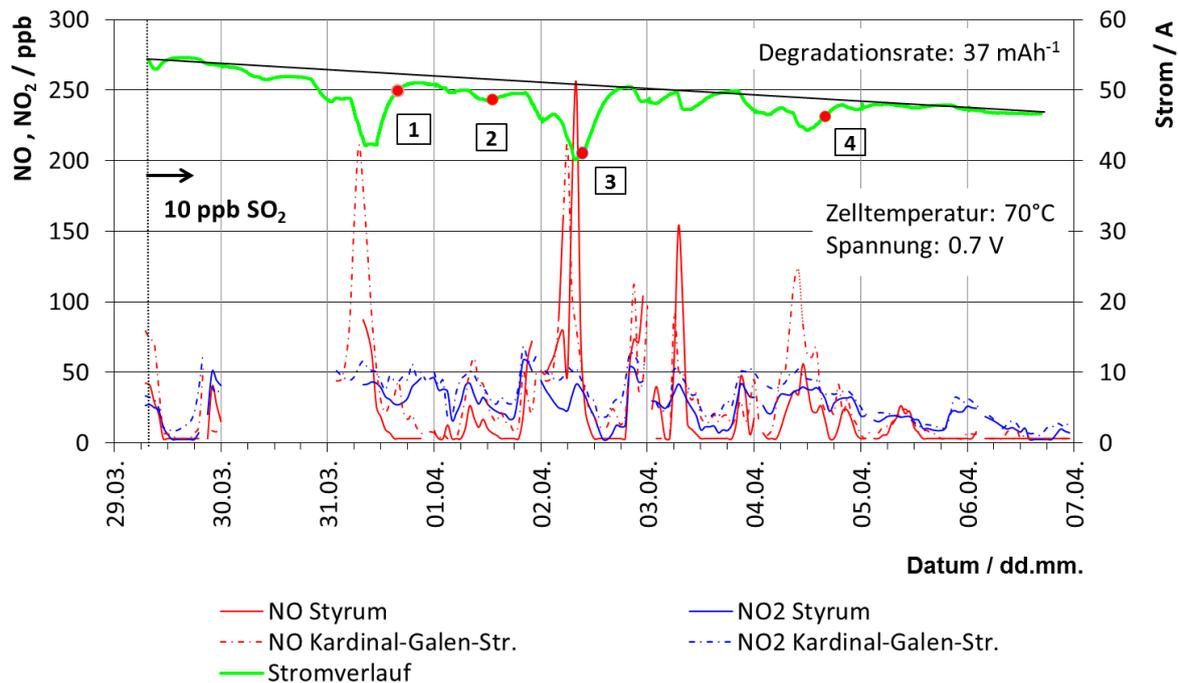


Abbildung 7.3: Einfluss der NO_x-Konzentrationen auf den Stromverlauf der PEMBZ bei Beaufschlagung mit Luft aus dem Labor

Es wird deutlich, dass bereits ein NO-Level im Bereich von bis zu 250 ppb zu erheblichen Stromverlusten innerhalb weniger Stunden führt. Die genaue NO_x-Konzentration in der Kathodenzuluft der PEMBZ ist allerdings nicht bekannt, da sich die nächste Luftmessstation ca. 4 km entfernt vom ZBT-Labor befindet.

Es werden zudem vier Impedanz-Spektren, die zu unterschiedlichen Zeitpunkten der Messung aufgezeichnet wurden, bewertet, siehe rote Punkte in Abbildung 7.3. Die Spektren sind in Abbildung 7.4 dargestellt und korrelieren gut mit dem Stromverlauf der PEMBZ. Es sind insbesondere Änderungen der mittelfrequenten Impedanzen zu erkennen. Die größten Impedanzen treten bei Messung 3 auf, die zum Zeitpunkt der höchsten NO-Konzentration erfolgt. Anschließend verringern sich mit Abnahme der NO-Konzentration und dem daraus resultierenden Stromanstieg folglich auch wieder die Impedanzen (Messung 4). Als Konsequenz auf die Ergebnisse wird hinter dem Luftkompressor, der für die Luftversorgung der Testplattform eingesetzt wird, ein Kathodenluftfilter der Firma Mann & Hummel integriert, der neben NO_x auch SO₂ und NH₃ filtern

³⁵ Die Messung mit SO₂ wurde für ein parallel laufendes Forschungsprojekt als Abgleich durchgeführt.

7 Schädigungs- und Regenerationspotential von NO_x unter variablen Bedingungen

kann. Der sicherheitshalber deutlich überdimensionierte Filter garantiert eine Schadgas-freie Luftzufuhr für die nachfolgenden NO_x-Untersuchungen. Dies zeigt sich auch bei der Wiederholung der Langzeitmessung zur Ermittlung der Basisdegradation. Es werden keine stärkeren Stromab- und zunahmen mehr detektiert. Die lineare Degradation der Testzelle verringert sich aber auch nur unwesentlich auf 33 mA h⁻¹.

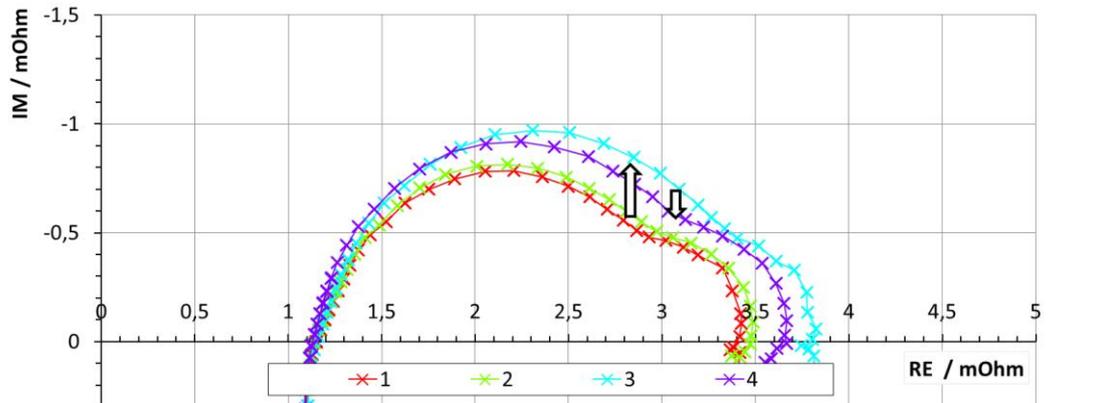


Abbildung 7.4: Verlauf der Impedanz-Spektren durch Einfluss realer NO_x-Konzentrationen in der Laborluft

Nachfolgend wird auch die Basisdegradation unter galvanostatischen Bedingungen bei einer Stromdichte von 1 A cm⁻¹ über einen Zeitraum von 200 h ermittelt. Es wird eine lineare, aber ziemlich hohe Degradation von ca. 100 μV h⁻¹ gemessen. Bei den kürzeren Untersuchungen mit variablen Betriebsparametern, insbesondere bei Variation von Zelltemperatur, Zellspannung und Feuchte, wird die Degradation nach Einstellung eines stabilen Strom- bzw. Spannungsverlustes beim jeweiligen Betriebspunkt über einen Zeitraum von 3 Stunden gemessen. Um die Schadgas-bedingte Degradation zu separieren, wird die Basisdegradation anschließend vom Strom- bzw. Spannungsverlust abgezogen.

7.3 Einfluss von NO_x bei alter und neuer MEA-Charge

Nach erfolgreicher Inbetriebnahme und Ermittlung der Basisdegradation wird in einer ersten Versuchsreihe der Einfluss von NO und NO₂ auf die PEMBZ mit der alten MEA-Charge analysiert. Anschließend werden die Untersuchungen mit NO bei einer MEA aus der neuen Charge wiederholt. Die Untersuchungen finden unter potentiostatischen Bedingungen statt, um zunächst mögliche Auswirkungen, die durch Änderungen des Kathodenpotentials hervorgerufen werden könnten, zu verhindern. In Tabelle 7.4 sind die Betriebsparameter dargestellt.

Tabelle 7.4: Betriebsparameter für die Untersuchungen zum Einfluss von NO und NO₂ bei alter und neuer MEA-Charge

Temperatur [°C]	Spannung [V]	RH [%]	NO/NO ₂ -Konzentration trocken [ppm]	NO/NO ₂ Konzentration feucht [ppm]
70	0,7	100	1	0,88
			10	8,79

7 Schädigungs- und Regenerationspotential von NO_x unter variablen Bedingungen

Nachdem eine stabile Stromdichte bei einer Spannung von 0,7 V erreicht ist, wird die PEMBZ für eine Stunde mit Schadgas beaufschlagt und anschließend für eine weitere Stunde mit Schadgas-freier Luft regeneriert. In Abbildung 7.5 ist der Stromverlauf unter Kontaminierung und anschließender Regeneration dargestellt. Zur besseren Vergleichbarkeit wird der Strom in Prozent angegeben.

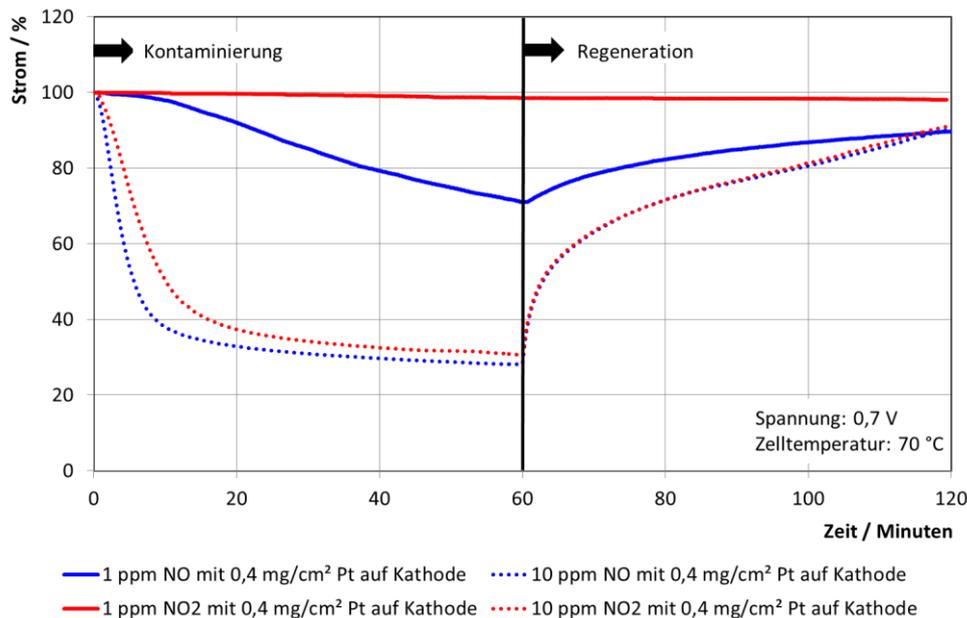


Abbildung 7.5: Vergleich des Stromverlaufs während Kontaminierung mit NO und NO₂ bei zwei unterschiedlichen Konzentration und anschließender Regeneration

Wie bereits in den Kapiteln 5 und 6 beobachtet, so unterscheidet sich der Degradationsverlauf zwischen der Kontaminierung mit NO und NO₂ deutlich. Der Strom sinkt bei Zugabe von 1 ppm NO bereits nach wenigen Minuten verstärkt, erreicht einen linearen Abfall und nähert sich anschließend langsam einem Gleichgewicht an, das aber nach 60 Minuten bei weitem noch nicht erreicht ist. Innerhalb von 60 Minuten wird ein Stromverlust von 30 % festgestellt. Dagegen führt die Kontaminierung mit 1 ppm NO₂ innerhalb von einer Stunde lediglich zu einer geringen Stromabnahme. Erheblich schnellere und höhere Stromverluste können bei Beaufschlagung der Kathode mit 10 ppm sowohl bei NO als auch bei NO₂ gemessen werden. In 10 Minuten reduziert sich der Strom bei NO um 60 % und bei NO₂ um 40 %. Anschließend wird näherungsweise ein Gleichgewichtszustand erreicht. Der Gesamtstromverlust der PEMBZ liegt nach 60 Minuten unabhängig vom Schadgas bei ca. 70 %. Bei Beaufschlagung mit Schadgas-freier Luft steigt der Strom wieder an. Dabei wird zunächst ein starker und im weiteren Verlauf ein gemäßigter Anstieg festgestellt. Den Ausgangsstrom kann die PEMBZ, unabhängig von Schadgastyp und Konzentration, nach 60 Minuten Regeneration nicht wieder erreichen. Diese Beobachtung deckt sich mit den Untersuchungen in Abschnitt 5.2, bei denen festgestellt wurde, dass die Regeneration der Zellspannung deutlich langsamer verläuft als die vorherige Spannungsabnahme während der Kontaminierung.

In Abbildung 7.6 ist der Vergleich zwischen den MEAs aus alter und neuer Charge bei Kontaminierung mit NO und anschließender Regeneration zu sehen. Die Platinbeladung der Kathode auf der neuen MEA ist um 37,5 % geringer im Vergleich zur alten MEA. Es ist allerdings zu beachten, dass sich nur aufgrund der Platinmenge keine Aus-

7 Schädigungs- und Regenerationspotential von NO_x unter variablen Bedingungen

sage über die aktive Katalysatorfläche treffen lässt, da die Entwicklung hin zu immer feinporigeren Materialien und innovativen Herstellungsverfahren der MEAs geht. Dadurch lassen sich größere Kontaktflächen bei gleichbleibender Katalysatormenge erzielen.

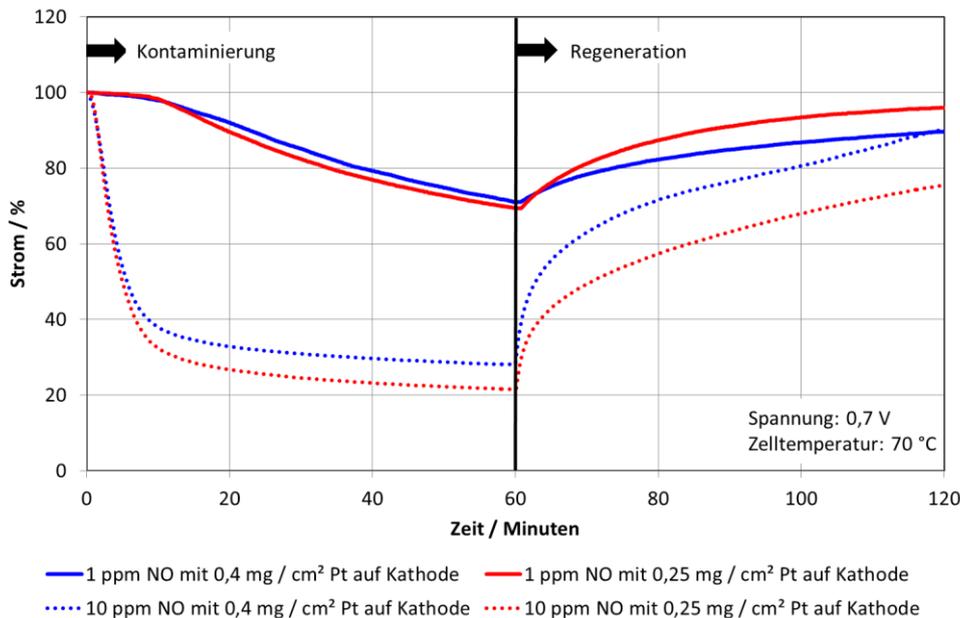


Abbildung 7.6: Vergleich des Einflusses von NO bei alter und neuer MEA-Charge

Der Vergleich der beiden MEAs zeigt, dass die Unterschiede bei Kontaminierung mit 1 ppm NO als auch bei Beaufschlagung mit 10 ppm NO zwischen den beiden MEA-Typen relativ gering sind. Die Stromverläufe sind nahezu identisch. Bei der MEA mit der geringeren Beladung ist der Gesamtstromverlust bei Kontaminierung mit 10 ppm NO im Vergleich zur alten MEA-Charge geringfügig höher. Die neue MEA regeneriert sich nach der niedrigen NO-Konzentration schneller und nach der hohen NO-Beaufschlagung langsamer als die alte MEA. Eine vollständige Wiederherstellung des Stroms kann nach 60 Minuten allerdings auch bei der neuen MEA nicht erreicht werden. Die Verringerung der Platinmenge führt somit nur zu einer leicht verstärkten NO-bedingten Degradation. Es sind zusätzlich die aktive Fläche und die Zusammensetzung des Katalysators von großer Bedeutung. Da sich die MEAs zumindest bei der Untersuchung mit 1 ppm NO nicht erheblich unterscheiden und sowohl in Bezug auf die Basisdegradation und Leistung nahezu identisch sind, werden alle nachfolgenden Versuche mit der neuen MEA-Charge durchgeführt.

Die Stromabnahme der Testzelle verläuft bei Kontaminierung mit NO_x insgesamt schneller als der Spannungsabfall der Zellen im ZBT-Design. Ein möglicher Grund ist der erheblich höhere Volumenstrom der Luft, durch den sich auch die Schadgasmenge bezogen auf die aktive Katalysatorfläche erhöht. Zudem ist bei den MEAs im ZBT-Design eine deutlich höhere Pt-Beladung auf der Kathode zu finden. Die Ergebnisse der Testzelle lassen sich daher aufgrund der hohen Stöchiometrien nicht direkt auf reale Anwendungen übertragen. Allerdings bieten die Messungen unter konstantem Volumenstrom den großen Vorteil, dass trotz Variation von Zellpotential bzw. Stromdichte immer die gleiche Schadgasmenge auf die Zelle gelangt. Dadurch können Änderungen der Auswir-

kungen von NO_x aufgrund der Variation von Betriebsparametern besser separiert werden.

7.4 Einfluss von NO_x auf die PEMBZ bei Variation von Temperatur, Gasbefeuchtung und Zellpotential

Bei den bisher durchgeführten Untersuchungen blieben mit Ausnahme der Schadgaskonzentration die Betriebsparameter unverändert. Nachfolgend werden die Parameter Temperatur, Feuchte und Zellpotential variiert und dabei untersucht, inwiefern sich das Ausmaß der Kontaminierung durch NO und NO₂ bei der PEMBZ verändert. Zudem werden die Schadgaskonzentrationen weiter gesenkt, um Messungen unter real auftretenden Konzentrationslevel zu bewerten.

7.4.1 Einfluss von NO und NO₂ auf die PEMBZ bei Variation der Zelltemperatur

Eine Temperaturerhöhung bei gleichbleibender Befeuchtung wirkt sich positiv auf die Leistungseigenschaften der PEMBZ aus, da die Austauschstromdichte exponentiell ansteigt, vgl. Abschnitt 2.2.2. Ob mit steigender Temperatur auch die Empfindlichkeit des Katalysators gegenüber NO und NO₂ abnimmt, wird nachfolgend bei vier unterschiedlichen Zelltemperaturen untersucht. Dabei ist zu beachten, dass mit steigender Temperatur unter gleichbleibender relativer Feuchte, aber zunehmender absoluter H₂O-Menge bei Zugabe einer konstanten trockenen Schadgaskonzentration die feuchte Konzentration abnimmt. In Tabelle 7.5 sind die Versuchsparameter dargestellt.

Tabelle 7.5: Versuchsparameter für die Untersuchungen zum Einfluss von NO und NO₂ in Abhängigkeit der Zelltemperatur

Temperatur [°C]	Spannung [V]	RH [%]	NO/NO ₂ -Konzentration trocken [ppm]	NO/NO ₂ Konzentration feucht [ppm]
50	0,7	100	0.5, 1.0, 1.5, 2.0 und 2.5	0.48, 0.95, 1.44, 1.90 und 2.38
60			0.5, 1.0, 1.5, 2.0 und 2.5	0.46, 0.92, 1.38, 1.84 und 2.30
70			0.5, 1.0, 1.5, 2.0 und 2.5	0.44, 0.88, 1.31, 1.75 und 2.19
80			0.5, 1.0, 1.5, 2.0 und 2.5	0.41, 0.81, 1.22, 1.62 und 2.03

Nach Stabilisierung der Stromdichte wird die Schadgaskonzentration stündlich von 0,5 ppm als Startwert bis auf 2,5 ppm als höchste Konzentration in 0,5 ppm-Schritten erhöht und anschließend mit identischem Schrittverlauf wieder gesenkt. Danach folgt ein dreistündiger Betrieb mit Schadgas-freier Luft zur Bewertung der Regeneration nach Schadgasbeaufschlagung. Die Gesamtmenge an Schadgas während des Versuches beträgt bei NO 12 mg und bei NO₂ 18,5 mg. Für die Untersuchung mit NO und anschließend NO₂ wird dieselbe MEA eingesetzt. In Abbildung 7.7 ist der Verlauf der Stromdichten bei unterschiedlichen Temperaturen dargestellt. Wie erwartet ist die Ausgangsstromdichte temperaturabhängig. Die höchste Stromdichte wird bei einer Zelltemperatur von 80 °C erreicht. Bei Zugabe von 0,5 ppm NO sinken die Stromdichten bei allen vier Temperaturniveaus ungefähr mit gleicher Geschwindigkeit ab und erreichen den stärksten Spannungsabfall nach 60 Minuten.

7 Schädigungs- und Regenerationspotential von NO_x unter variablen Bedingungen

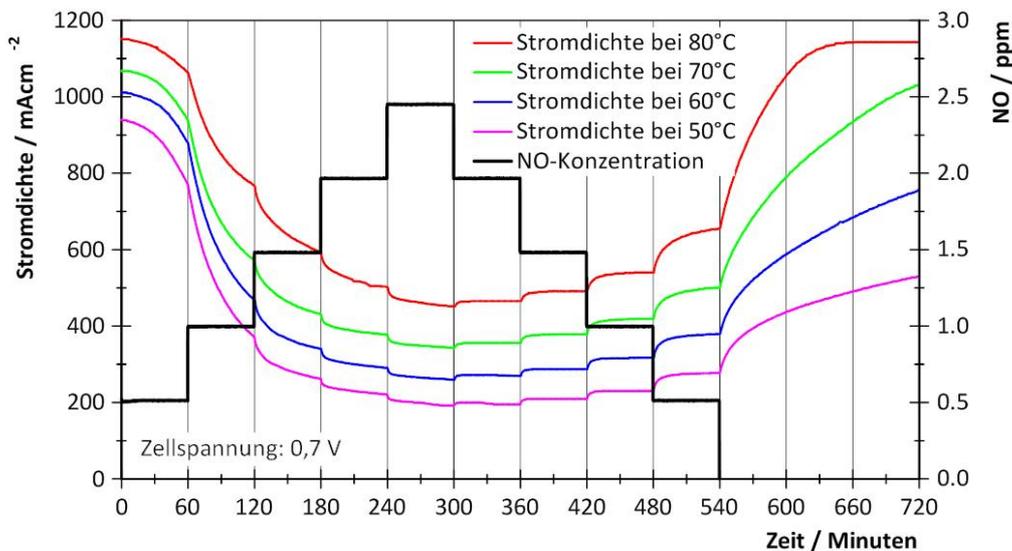


Abbildung 7.7: Verlauf der Stromdichten während der Kontaminierung mit NO bei unterschiedlichen Zelltemperaturen

Mit Erhöhung der NO-Konzentration auf 1 ppm stellt sich kurzfristig eine noch stärkere Stromabnahme ein, bevor anschließend eine gemäßigte Verringerung der Ströme zu beobachten ist. Der größte Verlust der Stromdichte tritt bei der niedrigsten Zelltemperatur von 50 °C auf. Mit steigender NO-Konzentration sinken die Stromdichten zunächst kurzfristig stärker ab, nähern sich aber anschließend schnell einem Gleichgewichtszustand an. Auffällig ist bei den Untersuchungen, dass die Stromabnahme nicht linear zur Höhe der Schadgaskonzentration verläuft. Die höchsten Stromverluste werden anfänglich zwar im Bereich zwischen 0,5 ppm und 1,5 ppm NO festgestellt, anschließend verlangsamt sich der Verlauf aber deutlich.

Beim Übergang von 2,5 ppm auf 1,0 ppm NO regeneriert sich die Stromdichte unabhängig von der Zelltemperatur nur minimal. Erst bei einer weiteren Verringerung auf 0,5 ppm NO ist eine geringfügig stärkere Regeneration bei hohen Temperaturen festzustellen. Allerdings sind selbst bei dieser relativ geringen Konzentration die Stromverluste noch sehr hoch. So liegt die Stromdichte bei einer Zelltemperatur von 80 °C immer noch um 40 % unterhalb der Ausgangsstromdichte, bei der niedrigsten Zelltemperatur von 50 °C stellt sich sogar eine Stromdichte ein, die 68 % unterhalb der Ausgangsstromdichte liegt. Erst bei Beaufschlagung der Testzelle mit Schadgas-freier Luft steigen die Stromdichten wieder deutlich an. Die Steigung ist dabei stark temperaturabhängig. Eine vollständige Regeneration kann bei 80 °C nach knapp 2 Stunden erzielt werden, während bei den niedrigeren Zelltemperaturen auch nach 3 Stunden die Ausgangsstromdichte noch nicht wieder erreicht ist. Bei 50 °C ist es sehr fraglich, ob die Ausgangswerte überhaupt wieder annähernd erreicht werden können.

Wie zuvor erwähnt, wird bei den Untersuchungen mit NO₂ dieselbe MEA verwendet, sodass erkennbar niedrigere Ausgangsstromdichten zu Versuchsbeginn vorliegen. Der Grund liegt in der Basisdegradation während der Betriebszeit der MEA. In Abbildung 7.8 ist der Verlauf der Stromdichten unter NO₂-Kontaminierung dargestellt. Erneut stellt sich bei der höchsten Zelltemperatur auch die größte Stromdichte ein. Das Verhalten der Zelle gleicht tendenziell den Untersuchungen mit NO-Kontaminierung. Der Einfluss der Temperatur ist allerdings nicht so hoch und die Spannungsverluste sind insbesondere bei geringen NO₂-Konzentrationen deutlich geringer als bei NO.

7 Schädigungs- und Regenerationspotential von NO_x unter variablen Bedingungen

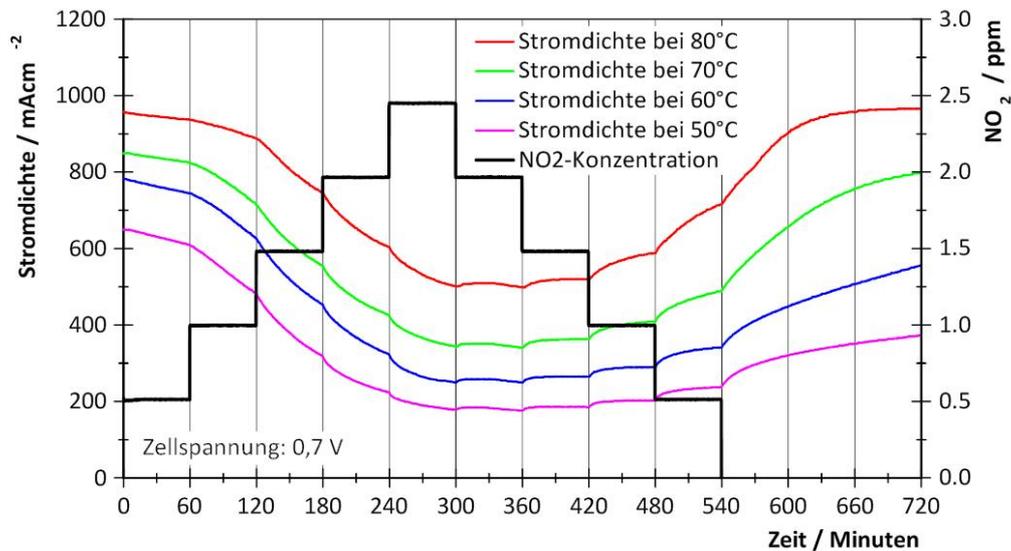


Abbildung 7.8: Verlauf der Stromdichte während der Kontaminierung mit NO₂ bei unterschiedlichen Zelltemperaturen

Zusätzlich zu den gezeigten Ergebnissen werden zudem Messungen mit 10 ppm NO bzw. NO₂ bei 43 °C, 70 °C und 87 °C Zelltemperatur durchgeführt, die den Trend der vorherigen Untersuchungen bestätigen. Mit abnehmender Zelltemperatur sinkt die Stromdichte stärker. Die anschließende Regeneration ist bei der höchsten Zelltemperatur am schnellsten. Bei 43 °C kann keine vollständige Regeneration erzielt werden. Die zugehörigen Diagramme sind im Anhang zu finden.

Es ist bei den Untersuchungen auffällig, dass eine vollständige Regeneration, auch unter der höchsten Zelltemperatur, nur mit Schadgas-freier Luft möglich ist. Da bei realen Umgebungsbedingungen dieser Zustand insbesondere in Ballungszentren nicht oft eintritt, wäre bei Anwendung der PEMBZ in verkehrsbelasteten Gebieten immer mit Leistungseinbußen zu rechnen. Aus diesem Grund wird diese Thematik in Abschnitt 7.6 unter Zuhilfenahme von Impedanz-Messungen und bei niedrigeren Schadgaskonzentrationen fokussiert analysiert.

7.4.2 Einfluss von NO und NO₂ auf die PEMBZ bei Variation der Gasbefeuchtung

Die Variation der Temperatur zeigt bereits, dass der Einfluss von NO_x auf die PEMBZ abhängig von den Betriebsparametern ist. Bei der Befeuchtung der Gase wurden bislang die beiden Extrema untersucht. So wurde bei den Untersuchungen mit der PEMBZ im ZBT-Design die Kathodenzuluft nicht befeuchtet, während bei den Messungen mit der Testzelle die relative Feuchte der Kathodengase bei 100 % lag. Die Befeuchtung der Kathodengase könnte insbesondere die Auswirkung von NO₂ auf die PEMBZ beeinflussen, da aufgrund der guten Wasserlöslichkeit von NO₂ die Bildung von Salpetersäure (HNO₃) als ein möglicher Mechanismus gesehen wird [105, 111].

Daher wird nachfolgend die relative Feuchte der Kathodenzuluft schrittweise reduziert und der Spannungsverlauf analysiert. Die relative Feuchte bezieht sich dabei immer auf die Zelltemperatur von 70 °C. Tabelle 7.6 sind die Versuchparameter bei Variation der relativen Kathodenbefeuchtung zu entnehmen.

7 Schädigungs- und Regenerationspotential von NO_x unter variablen Bedingungen

Tabelle 7.6: Versuchsparameter für die Untersuchungen zum Einfluss von NO und NO₂ in Abhängigkeit der Gasbefeuchtung auf der Kathode

Temperatur [°C]	Stromdichte [A cm ⁻²]	RH [%]	NO/NO ₂ -Konzentration trocken [ppm]	NO/NO ₂ Konzentration feucht [ppm]
70	1,0	100	1	0,88
		90	1	0,89
		80	1	0,90
		70	1	0,91
		60	1	0,93
		40	1	0,95

Die Testzelle wird bei der jeweiligen Gasbefeuchtung für je 17 Stunden bei einer Stromdichte von 1 A cm⁻² betrieben. Die ersten 5 Stunden dienen zur Stabilisierung der Zellspannung. Danach wird die Kathode für eine Stunde mit 1 ppm NO bzw. NO₂ in der Zuluft beaufschlagt und anschließend für 3 Stunden unter Schadgas-freier Luft regeneriert. Die Kontaminierung mit anschließender Regeneration wird bei jeder Befeuchtungsstufe dreimal wiederholt. Die Gesamtmenge an Schadgas während des Versuches beträgt 14,4 mg NO bzw. 14,2 mg NO₂. Die Anodenbefeuchtung wird nicht variiert und liegt während der gesamten Versuchsdauer bei 100 %.

In Abbildung 7.9 ist der Spannungsverlauf sowohl bei Kontaminierung mit NO als auch mit NO₂ dargestellt. Auf den ersten Blick fällt auf, dass es wieder erhebliche Unterschiede zwischen der Kontaminierung mit NO und NO₂ gibt. Unmittelbar nach NO-Bbeaufschlagung sinkt die Spannung, unabhängig von der relativen Feuchte auf der Kathode, stark ab. Der Spannungsverlust nach 60 Minuten Kontaminierung liegt dabei immer im Bereich von ca. 60 mV. Eine Reduzierung der Feuchte auf der Kathode zeigt weder einen Einfluss bei der Kontaminierung noch bei der anschließenden Regeneration der MEA mit Schadgas-freier Luft. Innerhalb von drei Stunden Regeneration kann die Ausgangsspannung vor Kontaminierung wieder erreicht werden. Mit zunehmender Reduzierung der Feuchte von 100 % auf 60 % sinkt die Zellspannung minimal. Dennoch erzielt die neue MEA-Charge auch bei der deutlich verringerten Kathodenbefeuchtung noch eine hohe Leistung, was unter anderem auch auf die sehr dünne Membran zurückzuführen ist.

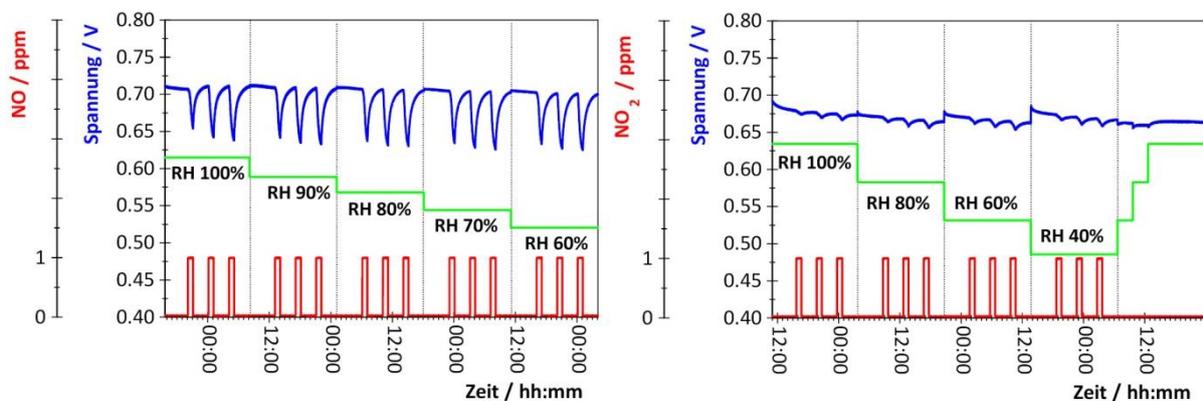


Abbildung 7.9: Verlauf der Zellspannung bei Einfluss von NO (links) und NO₂ (rechts) in Abhängigkeit der Gasbefeuchtung auf der Kathode bei einer Stromdichte von 1 A cm⁻² und einer Zelltemperatur von 70 °C

Bei der Variation der Feuchte unter NO₂-Kontaminierung wird wiederholt festgestellt, dass der negative Einfluss auf die PEMBZ bei der NO₂-Kontaminierung, zumindest während der kurzzeitigen Beaufschlagung von einer Stunde, deutlich geringer ist als bei Kontaminierung mit NO. Der maximale Spannungsverlust liegt unabhängig der Befeuchtung bei ca. 10 mV. Die MEA kann sich anschließend unter Schadgas-freier Luftzufuhr wieder regenerieren. Obwohl die Reduzierung der relativen Gasbefeuchtung bei NO₂ in 20 %-Schritten erfolgt und bis auf 40 % gesenkt wird, können beim Grad der Kontaminierung keine Unterschiede zwischen hoher und niedriger Befeuchtung erkannt werden. Ein Einfluss der Gasbefeuchtung auf die NO_x-bedingten Auswirkungen kann daher sowohl bei NO als auch bei NO₂ ausgeschlossen werden.

7.4.3 Einfluss von NO auf die PEMBZ bei Variation des Zellpotentials

Die Untersuchungen zum Einfluss von Schadgasen bei Variation des Zellpotentials werden nur mit NO durchgeführt. Eine Abnahme des Zellpotentials ist verbunden mit einem Anstieg der Stromdichte, was wiederum aufgrund der höheren Produktwassermenge auch den Feuchtehaushalt der Testzelle verändert. Zudem ist zu beachten, dass ein hohes Zellpotential (> 750 mV) sowohl die Platinoxid-Bildung als auch Kohlenstoffkorrosion fördert und daher auch ohne Schadgas-Kontaminierung eine verstärkte reversible oder auch teilweise irreversible Degradation der MEA in Abhängigkeit des Zellpotentials auftreten kann. Es werden bei der Versuchsreihe vier unterschiedliche Zellpotentiale untersucht. In Tabelle 7.7 sind die Versuchsparameter dargestellt.

Tabelle 7.7: Versuchsparameter für die Untersuchungen zum Einfluss von NO in Abhängigkeit des Zellpotentials auf der Kathode

Temperatur [°C]	Zellpotential [mV]	RH [%]	NO-Konzentration trocken [ppm]	NO-Konzentration feucht [ppm]
70	810, 730, 650 und 570	100	0,25 und 0,5	0,22 und 0,44

Die Zelltemperatur liegt bei 70 °C und die Kathodengasbefeuchtung bei 100 %. Es werden mit 0,25 und 0,5 ppm NO niedrige Schadgaskonzentrationen gewählt. Zunächst erfolgt eine Erhöhung von 0,25 auf 0,5 ppm bevor nachfolgend die Konzentration wieder auf 0,25 ppm NO gesenkt wird. Die Testzelle wird bei jeder Konzentrationsstufe unter dem jeweiligen Zellpotential für 5 Stunden betrieben und anschließend für 2,5 Stunden mit Schadgas-freier Luft regeneriert. Die Gesamtmenge an Schadgas während des Versuches liegt bei 4,8 mg NO. In Abbildung 7.10 sind die Verläufe der Stromdichten beim jeweiligen Zellpotential dargestellt. Die gestrichelten Linien zeigen den Ausgangswert der Stromdichte beim jeweiligen Zellpotential an. Es ist zu erkennen, dass bei allen vier Zellpotentialen bereits bei einer NO-Konzentration von 0,25 ppm die Stromdichte deutlich abnimmt, sich aber innerhalb von 5 Stunden einem Gleichgewichtszustand annähert. Die prozentual geringste Abnahme ist beim niedrigsten Zellpotential von 570 mV zu verzeichnen. Mit Verdopplung der NO-Konzentration auf 0,5 ppm sinken die Stromdichten kurzzeitig verstärkt ab und nähern sich anschließend erneut einem Gleichgewichtszustand an. Bei den beiden höchsten Zellpotentialen (810 mV und 730 mV) halbiert sich die Stromdichte, während sich bei 650 mV die Stromdichte um 30 % verringert. Eine Abnahme der Stromdichte um 20 % wird beim Zellpotential von 570 mV registriert.

7 Schädigungs- und Regenerationspotential von NO_x unter variablen Bedingungen

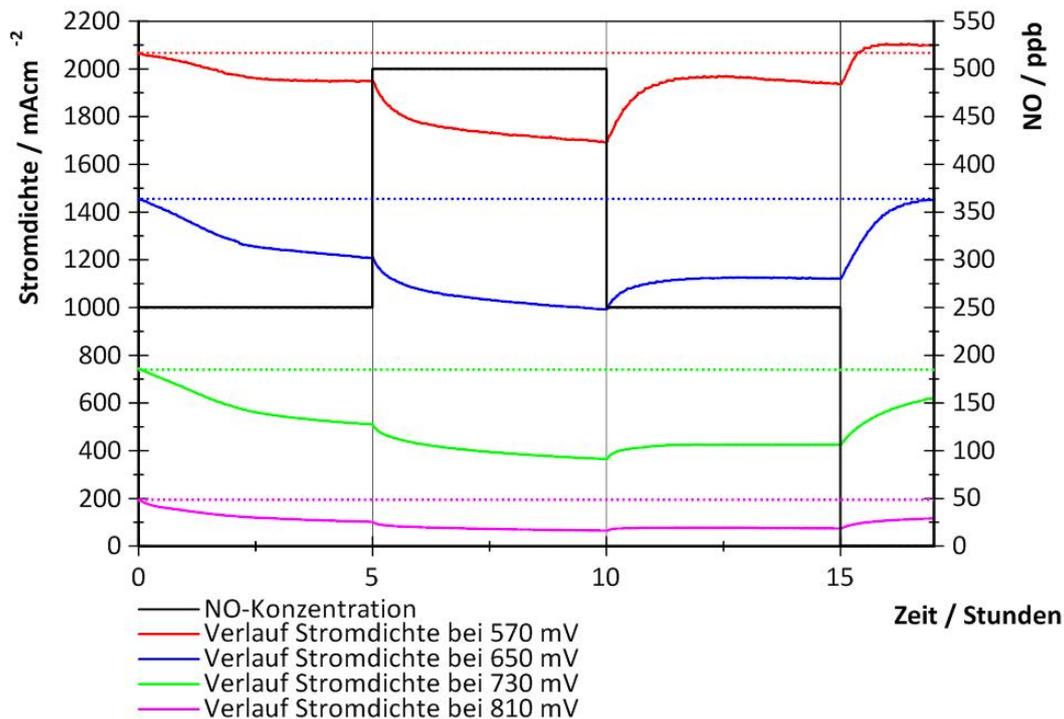


Abbildung 7.10: Vergleich Einfluss von NO auf die PEMBZ bei unterschiedlichem Zellpotential

Werden allerdings die absoluten Stromverluste betrachtet, so liegen diese bei den drei niedrigen Zellpotentialen in der gleichen Größenordnung vor. Daher lässt sich bei den kleinen NO-Konzentrationen im untersuchten Potentialfenster nur ein sehr geringer Einfluss des Zellpotentials feststellen. Das ist nicht überraschend, da die Untersuchungen von Cheng et al. in sauren Lösungen gezeigt haben, dass NO-Oxidations- und Reduktionsprozesse an Platin nur bei sehr hohen bzw. niedrigen Zellpotentialen ($> 1,2\text{ V}$ und $< 0,2\text{ V}$) auftreten [110]. Auch Vooy's et al. behaupten, dass NO in einem breiten Potentialfenster zwischen $0,5\text{ V}$ und $0,9\text{ V}$ ziemlich stabil ist [133]. Da auch die Stromabnahme bei den unterschiedlichen Potentialen in etwa mit gleicher Geschwindigkeit auftritt, ist zudem die Adsorptionskinetik von NO im gewählten Potentialfenster eher nicht potentialabhängig.

Bei der Regeneration der PEMBZ zeigt sich allerdings eine Abhängigkeit vom Zellpotential oder der Stromdichte. Es sei in diesem Zusammenhang noch einmal angemerkt, dass Zellpotential und Stromdichte gekoppelt sind und demnach eine Separation der Effekte nicht möglich ist. Bereits mit Halbierung der NO-Konzentration auf $0,25\text{ ppm}$ findet bei 570 mV eine deutliche Erhöhung der Stromdichte statt, während der Anstieg der Stromdichte mit zunehmendem Potential geringer ausfällt. Die Regeneration unter Schadgas-freier Luft verläuft ähnlich. Bei 570 mV erreicht die Stromdichte bereits nach 30 Minuten einen Wert, der sogar geringfügig über der Ausgangstromdichte liegt, während bei 650 mV die Ausgangstromdichte nach 2,5 Stunden wieder erzielt wird. Mit zunehmendem Zellpotential regeneriert sich die PEMBZ immer langsamer und unvollständiger. Eine vollständige Regeneration ist bei 810 mV nicht zu erreichen, was allerdings, wie bereits erwähnt, teilweise auch durch die verstärkte Basisdegradation u.a. aufgrund von Pt-Oxidation auf der Kathode bedingt ist. Eine Erhöhung der Stromdichte verbunden mit niedrigeren Potentialen baut die Oxidschicht wieder ab, sodass eine vollständige Regeneration erreicht wird.

Es liegt die Vermutung nahe, dass höhere Stromdichten und nicht das Zellpotential im untersuchten Potentialfenster für die beschleunigte Regeneration der Zelle verantwortlich sind. Eine schnellere Regeneration der Zellspannung bei hohen Stromdichten wurde auch von Franco et al. festgestellt, die allerdings die Zelle mit NO₂ kontaminiert hatten. Sie behaupten, dass mit erhöhter Stromdichte eine größere Bedeckung des Katalysators mit O₂H-Zwischenstufen der ORR vorliegt, die wiederum adsorbiertes NO zu HNO₃ wandeln und dadurch aktive Zentren wieder für die ORR frei werden [105]. Auch wenn der exakte Mechanismus dieses Phänomens nicht geklärt ist, so bleibt dennoch festzuhalten, dass eine Erhöhung der Stromdichte nach Kontaminierung mit NO zu einer beschleunigten Regeneration der PEMBZ führt.

7.5 Grenzwertermittlung bei kurzfristiger NO- und NO₂-Kontaminierung der PEMBZ

Zielsetzung der Untersuchungen im vorliegenden Abschnitt ist eine Ermittlung von Konzentrationslevel, die bei kurzfristiger Beaufschlagung der PEMBZ mit NO und NO₂ auf der Kathode nicht zu merkbaren Leistungseinbußen führen. Bei der Variation der Temperatur wurde bereits festgestellt, dass Konzentrationen von 250 ppb, insbesondere bei NO, innerhalb von 60 Minuten eine Abnahme der Stromdichte verursachen. Daher wird nun untersucht, ob auch bei geringeren NO_x-Konzentrationen und kurzfristiger Beaufschlagung ein negativer Einfluss auf die PEMBZ zu erwarten ist. In Tabelle 7.8 sind die Betriebsparameter dargestellt.

Tabelle 7.8: Versuchsparameter für die Untersuchungen zum Einfluss von NO in Abhängigkeit des der Schadgaskonzentration

Temperatur [°C]	Stromdichte [A cm ⁻²]	RH [%]	NO-Konzentration trocken [ppm]	NO-Konzentration feucht [ppm]
70	1,0	100	0.1, 0.15, 0.2, 0.25 und 0.3	0.09, 0.13, 0.18, 0.22 und 0.26

Für die Kurzzeitmessungen mit geringen Konzentrationen werden eine konstante Stromdichte und Zelltemperatur (1 A cm⁻², 70 °C) gewählt. Die Schadgaskonzentration wird stündlich um 50 ppb erhöht. Der Startwert liegt bei 100 ppb und als höchste Konzentration wird 300 ppb vorgegeben. Die Gesamtmenge an Schadgas während des Versuches liegt bei 0,96 mg NO und 1,48 mg NO₂. Um auch bei diesen geringen Konzentrationen ausreichend hohe Schadgasvolumenströme zu erreichen, wird eine Druckgasflasche mit deutlich geringerer Schadgaskonzentration verwendet. Zudem wird die Zuleitung vor dem Versuchsstart für mehrere Stunden mit dem Schadgas/N₂-Mix gesättigt, um zu Beginn der Dosierung die gewünschte Schadgaskonzentration ohne Verzögerung auf die Testzelle leiten zu können. In Abbildung 7.11 sind die Spannungsverluste bei Kontaminierung mit NO und NO₂ dargestellt. Zur besseren Vergleichbarkeit ist die Spannung in Prozent angegeben, da zwischen den beiden Ausgangsspannungen eine Differenz von 11 mV liegt. Bei einer Konzentration von 100 ppb ist weder bei NO noch bei NO₂ innerhalb von 60 Minuten ein Spannungsabfall zu beobachten. Direkt nach Erhöhung der Konzentration auf 150 ppb sinkt bei Kontaminierung mit NO die Zellspannung linear und verringert sich innerhalb von 60 Minuten um ca. 1 %. Mit weiterer Erhöhung auf 200 ppb nimmt die Spannung stärker ab. Demgegenüber bleibt die Spannung sowohl bei Zugabe von 150 ppb als auch bei 200 ppb NO₂ nahezu konstant.

7 Schädigungs- und Regenerationspotential von NO_x unter variablen Bedingungen

Erst mit weiterer Erhöhung auf 250 ppb NO₂ sinkt die Spannung leicht ab. Nach 60 Minuten mit 250 ppb NO₂ wird ein Spannungsverlust von 1 % registriert. Zu diesem Zeitpunkt liegt der Spannungsverlust bei NO-Kontaminierung bereits bei 3 %.

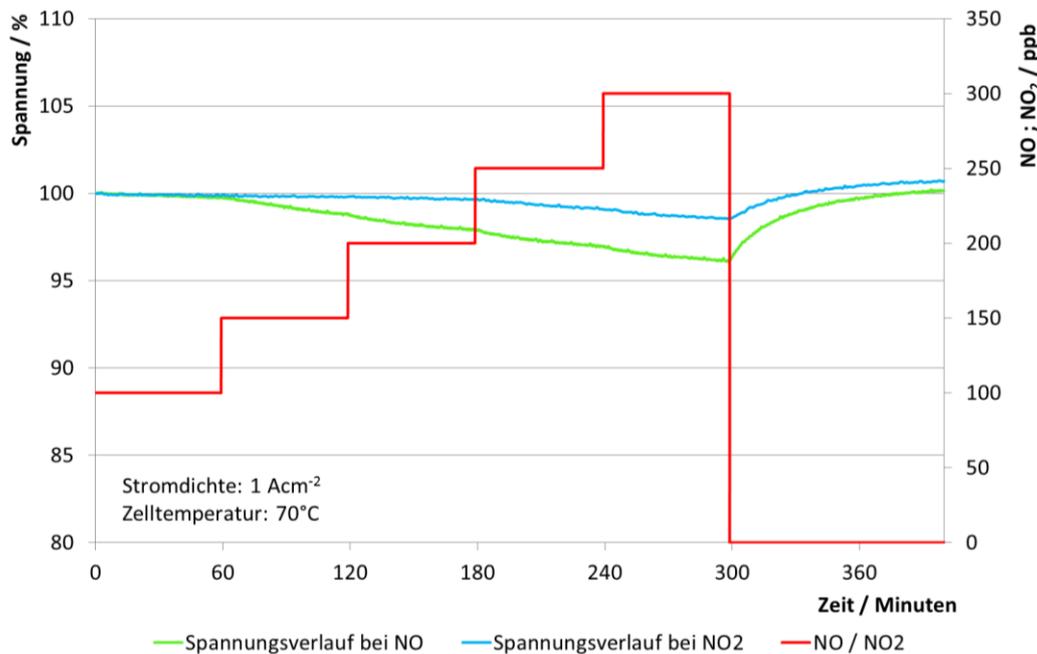


Abbildung 7.11: Vergleich Spannungsverlust bei Kontaminierung von NO und NO₂

Mit steigender Konzentration werden die negativen Steigungen größer. Ein Gleichgewichtszustand kann bei keiner Konzentration innerhalb der einstündigen Kontaminierung erreicht werden.

Das Regenerationsverhalten der Zellspannung nach Unterbrechung der Kontaminierung und der Beaufschlagung mit Schadgas-freier Luft verläuft unabhängig vom Schadgastyp identisch. Einem zunächst steilen Anstieg folgt eine gemäßigte Spannungserhöhung je kleiner die Differenz zur Ausgangsspannung wird. Nach zwei Stunden wird beim Versuch mit NO die Ausgangsspannung wieder erreicht. Dagegen verbessert sich die Spannung bei Regeneration nach NO₂-Kontaminierung noch über die Ausgangsspannung hinaus. Die Spannung ist beim Versuchsende leicht höher als zum Versuchsbeginn. Dieser Effekt wird bei einigen Messungen mit NO₂, aber auch NO festgestellt. Ein Grund könnte die Begebenheit sein, dass sich bei der NO₂-Kontaminierung durch Dissoziation von NO₂ in NO und O kurzfristig mehr Sauerstoff-Atome in der Elektrode befinden und somit den Sauerstoffpartialdruck erhöhen. Dieses Phänomen wurde bereits von Dahlgren und Segner als auch von Franco beobachtet und damit begründet, dass chemisorbierter Sauerstoff im Vergleich zum dissoziierten O₂ an Platin einen deutlich höheren Sättigungsgrad besitzt [91, 92, 105]. Nach Regeneration bleibt dieser Zustand noch einige Zeit bestehen, bevor der Sauerstoffanteil wieder auf das Ausgangsniveau sinkt. Ob dieser Effekt, insbesondere auch aufgrund der niedrigen Konzentrationen und somit auch geringen Menge an dissoziiertem Sauerstoff, für die höhere Spannung verantwortlich ist, kann allerdings als fraglich angesehen werden. Da auch nach NO-Kontaminierung die Zellspannung bei der anschließenden Regeneration gelegentlich Werte über der Ausgangsspannung einnimmt, liegt es eher nahe, dass bei partieller oberflächiger Bedeckung des Katalysators mit NO_x für die ORR tieferliegende Platin-Plätze aktiviert werden, die nach vollständiger Desorption von NO_x noch

kurzfristig aktiv bleiben. Dies würde auch die leichte Abnahme des Protonischen Widerstandes der porösen Elektrode erklären, wie er in Abschnitt 5.1.3 bei der Annäherungsrechnung ermittelt wurde, da bei diesem Phänomen die H⁺-Ionen schneller die aktiven Zentren erreichen. Grundlegend beweisen lässt sich das Phänomen innerhalb dieser Arbeit allerdings nicht.

Es bleibt festzuhalten, dass bereits ab 150 ppb NO in der Umgebungsluft innerhalb von einer Stunde ein Leistungsverlust von 1 % zu erwarten ist. Da der Gleichgewichtszustand nach einer Stunde noch nicht erreicht ist, kann bei längerer Kontaminierung von weiteren Spannungsabnahmen ausgegangen werden.

7.6 Regeneration der PEMBZ unter NO und NO₂ Kontaminierung

Bei Betrachtung der aktuellen NO_x-Konzentrationen in städtischen Gebieten fällt auf, dass es Phasen von mehreren Stunden bis hin zu Tagen gibt, in denen permanent erhöhte NO_x-Werte in der Umgebungsluft vorliegen, vgl. auch Abbildung 3.4. Zudem ist zu meist ein Grundlevel bis zu 10 ppb NO dauerhaft in der Luft vorzufinden. Aus diesem Grund ist es erforderlich, neben der Regeneration mit Schadgas-freier Luft, auch die Regeneration der PEMBZ unter NO_x-belasteter Luft zu untersuchen. Dadurch lässt sich feststellen, ob es Schadgas-Konzentrationslevel gibt, unterhalb derer eine vollständige Wiederherstellung der Zellspannung bzw. der Stromdichte möglich ist. Bei den Untersuchungen mit Variation der Temperatur und des Zellpotentials wurde nach Erreichen eines Maximalwertes die Schadgaskonzentration schrittweise auf 0,5 bzw. 0,25 ppm gesenkt. Dabei konnte bereits festgestellt werden, dass sich die Stromdichte nur geringfügig regeneriert und die Ausgangsstromdichten bei weitem nicht wieder erreicht werden. Eine vollständige Regeneration war nur unter Schadgas-freier Luft zu erzielen.

In den nachfolgenden Untersuchungen wird die Konzentration weiter verringert und der Verlauf der Regeneration der PEMBZ analysiert. Die Messungen werden zunächst galvanostatisch mit NO und anschließend NO₂ bei einer Stromdichte von 1 A cm⁻² durchgeführt. Anschließend werden die Messungen bei den Stromdichten 500 mA cm⁻² und 1500 mA cm⁻² wiederholt. Um zusätzlich die Abhängigkeit der Regeneration vom Zellpotential zu ermitteln, erfolgen zudem Messungen bei drei unterschiedlichen Zellspannungen. Die potentiostatischen Untersuchungen finden nur unter NO-Kontaminierung statt, da dieses Schadgas insbesondere bei kurzzeitiger Kontaminierung im Vergleich zu NO₂ den größeren negativen Einfluss auf die PEMBZ zeigt. In Tabelle 7.9 sind die Versuchsparameter der galvanostatischen Messung dargestellt.

Tabelle 7.9: Versuchsparameter bei den galvanostatischen Untersuchungen zur Regenerationsmöglichkeit der PEMBZ unter NO_x-belasteter Zuluft

Temperatur [°C]	Stromdichte [A cm ⁻²]	RH [%]	NO/NO ₂ -Konzentration trocken [ppm]	NO/NO ₂ Konzentration feucht [ppm]
70	1,0	100	2,0, 1,5, 1,0 und 0,5, 0,4, 0,3, 0,2 und 0,1	1,75, 1,31, 0,88 und 0,44 0,35, 0,26, 0,18 und 0,09

Sowohl bei den galvanostatischen als auch bei den potentiostatischen Versuchen wird die Testzelle nach Erreichen einer stabilen Spannung zunächst für 10 Stunden mit 2 ppm Schadgas beaufschlagt. Anschließend wird die Schadgaskonzentration schrittweise verringert und die Testzelle nach jeder Reduzierung der Konzentration 7 Stunden

7 Schädigungs- und Regenerationspotential von NO_x unter variablen Bedingungen

lang unter konstanten Bedingungen betrieben. Die Schadgasreduzierung erfolgt zunächst bis zu einer Konzentration von 0,5 ppm in 0,5 ppm-Schritten und anschließend in 0,1 ppm-Schritten. Nach Beaufschlagung der geringsten Schadgaskonzentration von 0,1 ppm wird die Testzelle für weitere 3 Stunden mit Schadgas-freier Luft betrieben. Während des gesamten Versuchsablaufes werden stündlich Impedanz-Messungen aufgezeichnet. In Abbildung 7.12 ist der Spannungsverlauf mit NO und NO₂ bei kontinuierlicher Reduzierung der Schadgaskonzentration auf der Kathode der PEMBZ abgebildet. Auch in diesem Fall sind die Spannungen normiert, da die Ausgangsspannungen der beiden Versuche um 18 mV voneinander abweichen.

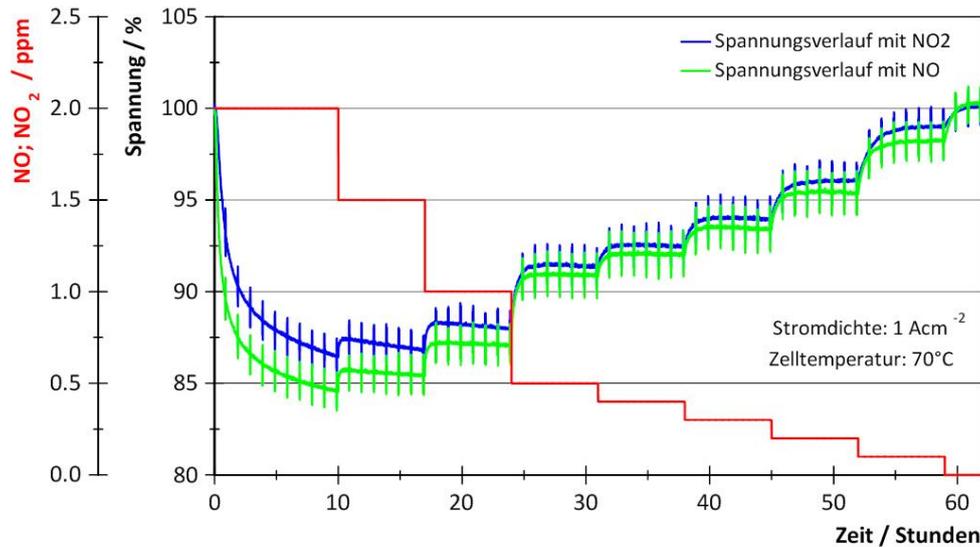


Abbildung 7.12: Spannungsverlauf mit NO und NO₂ bei schrittweiser Reduzierung der Schadgaskonzentration auf der Kathode der PEMBZ

Die stündlich auftretenden Spannungsabweichungen sind den Impedanz-Messungen geschuldet. Der Zugabe von 2 ppm NO bzw. NO₂ folgt ein starker Spannungseinbruch, wobei der Spannungsverlust bei NO direkt und bei NO₂ ca. 7 Minuten verzögert beginnt. Innerhalb der ersten Stunde verringert sich die Spannung bei NO sowie bei NO₂ sehr stark und nahezu linear. Anschließend nähern sich die Spannungsverläufe einem Gleichgewichtszustand an, der nach 10 Stunden Kontaminierung aber noch nicht vollständig erreicht wird. Der Spannungsverlust der PEMBZ durch NO liegt leicht über dem Wert bei Kontaminierung mit NO₂. Mit Reduzierung der Konzentration auf 1,5 ppm steigen die Spannungen sprunghaft kurzfristig an und nehmen anschließend einen nahezu stabilen Wert ein. Der Anstieg ist aber sehr gering und die Zellspannung liegt bei Kontaminierung von NO weiterhin leicht unterhalb der Zellspannung bei NO₂-Beaufschlagung. Dieser Verlauf wiederholt sich bei weiterer Reduzierung der Schadgaskonzentration. Allerdings vergrößert sich der Spannungssprung je geringer die Konzentration in der Zuluft wird. Mit Ausnahme der höchsten Konzentration von 2 ppm stellt sich bei allen Konzentrationsstufen nach ca. 3 Stunden eine stabile Spannung ein. Eine vollständige Regeneration der MEA kann nur bei anschließender Beaufschlagung mit Schadgas-freier Luft nach 3 Stunden erzielt werden. Selbst unter Beaufschlagung mit einer geringen Konzentration von 100 ppb NO bzw. NO₂, die kurzfristig keine negativen Auswirkungen auf die MEA zeigt (vgl. Abschnitt 7.5), kann die Ausgangsspannung nicht wieder erreicht werden. Es zeigt sich, dass auch diese geringe Konzentration auf Dauer die Leistung der PEMBZ reduziert.

7 Schädigungs- und Regenerationspotential von NO_x unter variablen Bedingungen

Das Erreichen eines Gleichgewichtszustandes bei jedem Konzentrationslevel spricht für ein konzentrationsabhängiges dynamisches Gleichgewicht. Die akkumulierte Schadgasmenge über der Versuchsdauer ist demnach nicht entscheidend für die Leistungsreduzierung. Auffällig ist der nicht lineare Verlauf der Spannung bei linearer Schadgasreduzierung. Insbesondere bei den Sprüngen von 1,0 auf 0,5 ppm und 0,2 auf 0,1 ppm sind stärkere Spannungsanstiege zu beobachten. Es gibt einen Bereich zwischen 0,2 ppm und 0,5 ppm NO bzw. NO₂, innerhalb dessen Vorgänge ablaufen, die zu deutlich stärkeren Spannungs- bzw. Stromverlusten führen. Die verstärkte Abnahme in diesem Bereich ist weitgehend auch temperatur- und potentialunabhängig, wie die vorherigen Messungen bereits gezeigt haben.

Für eine tiefere Analyse werden die Impedanz-Messungen ausgewertet. Dabei werden jeweils die Spektren analysiert, bei denen sich die Spannung bereits für einige Stunden im Gleichgewichtszustand befindet. Dadurch kann ausgeschlossen werden, dass die Messungen durch instabile Zustände, wie z.B. Verschiebung der Stromdichte innerhalb der aktiven Fläche, beeinflusst werden. Es werden die Impedanzspektren nach 10 Stunden mit 2 ppm NO bzw. NO₂ sowie jeweils nach 7 Stunden mit verringerter Konzentration miteinander verglichen. Zudem erfolgt anschließend auf Basis des elektrischen Ersatzschaltbildes aus Abschnitt 5.1.3 eine Ausgleichsrechnung mit den Impedanz-Messdaten. In Abbildung 7.13 sind die Impedanzspektren im Nyquist-Diagramm unter NO-Kontaminierung dargestellt.

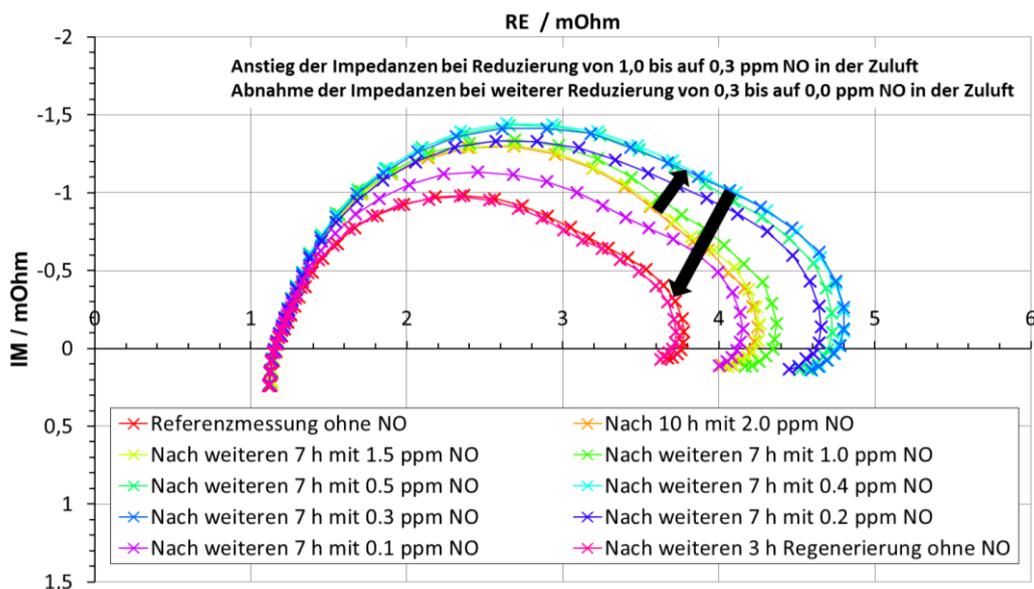


Abbildung 7.13: Verlauf der Impedanz-Spektren der PEMBZ bei schrittweiser Reduzierung der NO-Konzentration von 2,0 ppm auf 0 ppm

Aufgrund der Zelleigenschaften, u.a. sehr hohe Stöchiometrie auf der Kathode, ist die Impedanz im niederfrequenten Bereich bei der Referenzmessung nur gering ausgeprägt. Zudem ist ein pseudo-induktiver Anteil im Niederfrequenzbereich zu erkennen. Ein deutlich steigender induktiver Anteil in diesem Frequenzbereich wurde auch von Schiller et al. bei der Kontaminierung der Anode mit Kohlenmonoxid beobachtet [134]. Weitgehend herrscht aber noch Unklarheit über die genaue Bedeutung dieser Induktivität. So wird auch angenommen, dass Nebenreaktionen bei der ORR oder Wassertransportmechanismen diesen Effekt verursachen könnten [135]. Da allerdings der induktive Anteil im Niederfrequenzbereich bereits bei der Referenzmessung auftritt

7 Schädigungs- und Regenerationspotential von NO_x unter variablen Bedingungen

und während der Kontaminierung weitgehend unverändert bleibt, wird dieser nicht weiter beachtet. Nach 10 Stunden Kontaminierung mit 2 ppm NO ist ein deutlicher Anstieg der mittelfrequenten Impedanzen sichtbar, während die niederfrequenten Impedanzen nahezu keine Veränderung zeigen. Trotz anschließender Reduzierung auf 1,0 ppm NO treten nahezu keine Abweichungen der Spektren auf. Erst mit weiterer Verringerung der Konzentration ist eine Zu- und Wiederabnahme der Impedanzen im mittel- und niederfrequenten Bereich erkennbar. Dieses Ergebnis ähnelt stark dem Verlauf der Impedanz-Spektren aus Abschnitt 5.1.2, die während der Kontaminierung mit 10 ppm NO aufgezeichnet wurden. Dort ist während der ersten 35 Minuten Kontaminierung ein starker Anstieg der Impedanzen festgestellt worden. Anschließend sanken trotz weiterem Spannungsverlust insbesondere die niederfrequenten Impedanzen wieder deutlich. Die hohen Impedanzen treten demnach zu Beginn einer Kontaminierung mit hohen NO_x-Konzentrationen als auch bei längerfristiger Kontaminierung unter sehr niedrigen Konzentrationen auf. In beiden Fällen ist der Bedeckungsgrad des Katalysators noch gering, wirkt sich aber verstärkt auf die Prozesse innerhalb der Kathodenelektrode aus.

Die Impedanz-Spektren werden zur näheren Analyse erneut mit dem bereits in Abschnitt 5.1 verwendeten Modell gefittet. Dafür werden die gleichen Startparameter wie bei den Messungen mit der PEMBZ im ZBT-Design verwendet, siehe Tabelle 5.2. Da die Testzelle einen pseudo-induktiven Anteil im Bereich von 50 bis 100 mHz aufweist, der schwer zu fitten ist, wird die Datenannäherung nur zwischen 1 Hz und 3 kHz durchgeführt. Der Gesamtfehler liegt bei jedem der hintereinander durchgeführten Datenannäherungen bei unter 2 %. In Abbildung 7.14 sind die einzelnen Parameter bei den jeweiligen Konzentrationen dargestellt. Zusätzlich ist zum Vergleich die Spannung abgebildet.

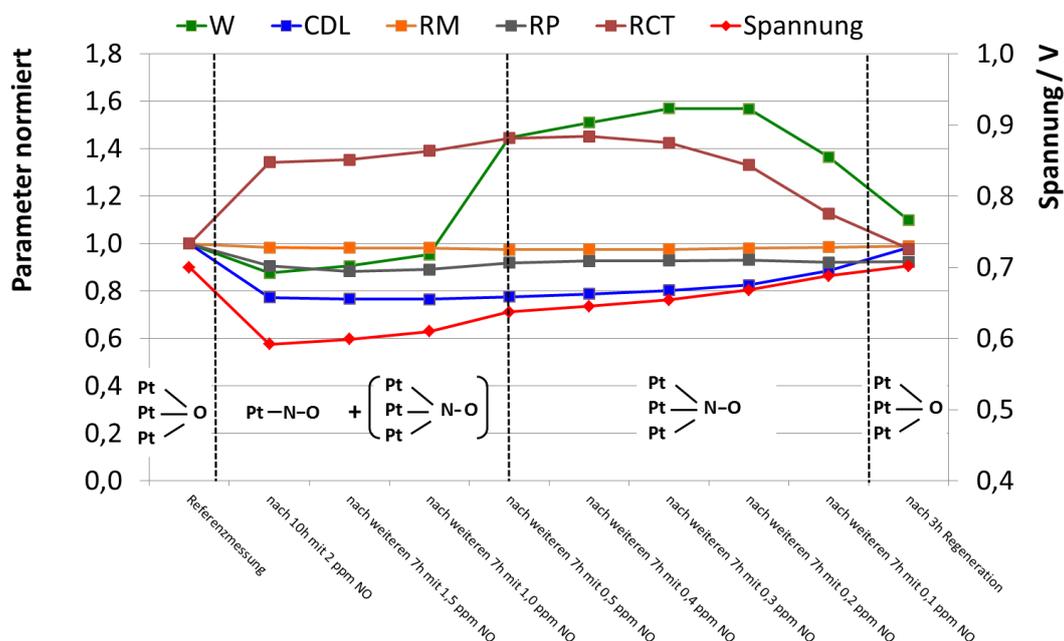


Abbildung 7.14: Normierter Verlauf der einzelnen Parameter bei der Datenannäherung und Darstellung der Zellspannung sowie der bevorzugten Bindungsstruktur von NO an Platin in Abhängigkeit des Konzentrationsgleichgewichts

Der größte Fehler eines Einzelparameters tritt beim finiten Zeitparameter k_N auf, der nicht dargestellt ist. Auch die Parameter der Anode sind nicht abgebildet, da sie zum einen deutlich geringere Werte als die Kathodenparameter einnehmen und zudem über der gesamten Versuchsdauer konstant bleiben. Der ohmsche (Membran)widerstand R_M bleibt ebenfalls stabil, sodass ein negativer Einfluss auf die Membran ausgeschlossen werden kann.

Nach 10 Stunden Kontaminierung mit 2 ppm NO ist ein Anstieg des Ladungsdurchtrittswiderstandes R_{CT} bei gleichzeitiger Abnahme der Doppelschichtkapazität C_{DL} erkennbar. Dieser Verlauf repräsentiert die Verringerung der aktiven Katalysatorfläche. Der Warburg-Parameter W nimmt geringfügig ab, wogegen der protonische Widerstand R_P in der Elektrode während der gesamten Versuchsdauer nahezu konstant bleibt. Mit Verringerung der NO-Konzentration bis hin zu 0,3 ppm ändert sich R_{CT} kaum, während C_{DL} leicht ansteigt. Die größte Veränderung zeigt der Warburg-Parameter W , der zwischen 1,0 und 0,2 ppm stark steigt und erst ab 0,1 ppm wieder deutlich sinkt. Bei 0,1 ppm NO nehmen auch R_{CT} ab und C_{DL} zu. Die Belegung des Katalysators mit NO wird zwischen 0,2 und 0,1 ppm deutlich verringert. Nach dreistündiger Regeneration mit Schadgas-freier Luft werden die Ausgangswerte wieder nahezu erreicht.

R_{CT} und C_{DL} bleiben während der Verringerung von 2,0 auf 0,3 ppm NO nahezu konstant. Die Veränderungen der Diffusionseigenschaften in der Elektrode finden demgegenüber bei niedrigen Konzentrationen zwischen 0,5 und 0,2 ppm statt. Bei diesen Gleichgewichtszuständen ist der Bedeckungsgrad von NO auf Platin noch nicht sehr ausgeprägt. Werden die Ergebnisse mit der Literatur abgeglichen, so kann der Anstieg der Diffusionsimpedanzen damit begründet werden, dass bei geringen Bedeckungsgraden von $< 0,25$ ML die fcc-Struktur (3-fach Bindung) von NO an Pt bevorzugt wird. In diesem Fall steht NO in Konkurrenz mit der ORR des Sauerstoffes, die auch eine 3-fach-Bindung bevorzugt [78, 79, 88, 89]. Dadurch werden zunächst vermehrt aktive Plätze für die ORR von NO geblockt, mit der Folge, dass der Sauerstoff in GDL und Elektrode längere Wege überwinden muss und es zudem zu Abstoßungseffekten zwischen NO und O kommen kann. Mit höherer Bedeckung des Platins ($> 0,25$ ML) bevorzugt NO vermehrt atop-Plätze (1-fach Bindungen), sodass keine verstärkten negativen Effekte für die ORR auftreten und die Diffusionswiderstände bei erhöhten Bedeckungsgraden niedriger sind. Zudem verringert sich mit steigendem Bedeckungsgrad auch die Adsorptionsenergie von NO und ein Sättigungseffekt setzt ein [79].

Die Versuchsauswertung zeigt, dass bei Kontaminierung mit NO bereits geringe Bedeckungsgrade zu erheblichen Auswirkungen bei den Diffusionsimpedanzen führen. Dies erklärt die relativ schnelle Spannungs- bzw. Stromabnahme schon unter geringen Konzentrationen, wie sie beispielsweise in Kapitel 6 gemessen werden. Die Kinetik der Adsorption ist zudem auch abhängig von der NO-Konzentration in der Zuluft. Daher sinkt die Spannung mit Erhöhung der Konzentration schneller und die Gesamtspannungsverluste der PEMBZ erhöhen sich. Der verstärkte negative Einfluss bei geringen Bedeckungsgraden aufgrund der Bindungsstruktur sowie Sättigungseffekte bei hohen Bedeckungsgraden sind demnach die Gründe dafür, dass es keinen linearen Zusammenhang zwischen Leistungsverlust und der NO-Konzentration gibt.

In Abbildung 7.15 ist der Verlauf der Impedanz-Spektren im Nyquist-Diagramm während der Kontaminierung mit NO₂ dargestellt. Die Ergebnisse ähneln unverkennbar den NO-Messungen, was wiederum die Vermutung aus Abschnitt 5.1 bestätigt, dass sich nach einiger Zeit im stabilen Gleichgewichtszustand hauptsächlich NO am Katalysator befindet, da die geringe Adsorptionsenergie von NO₂ an Platin die schnelle Dissoziation in NO und O fördert [79, 136, 137]. Bis zu einer Konzentration von 0,1 ppm NO₂ sind

7 Schädigungs- und Regenerationspotential von NO_x unter variablen Bedingungen

sowohl Verlauf der Spektren als auch die quantitativen Ergebnisse nahezu identisch mit den NO-Messungen. Einzig das Spektrum nach der Regeneration unter Schadgas-freier Luft weicht ab, da trotz Erreichung der Ausgangsspannung insbesondere im mittelfrequenten Bereich noch höhere Werte als bei der Referenzmessung auftreten.

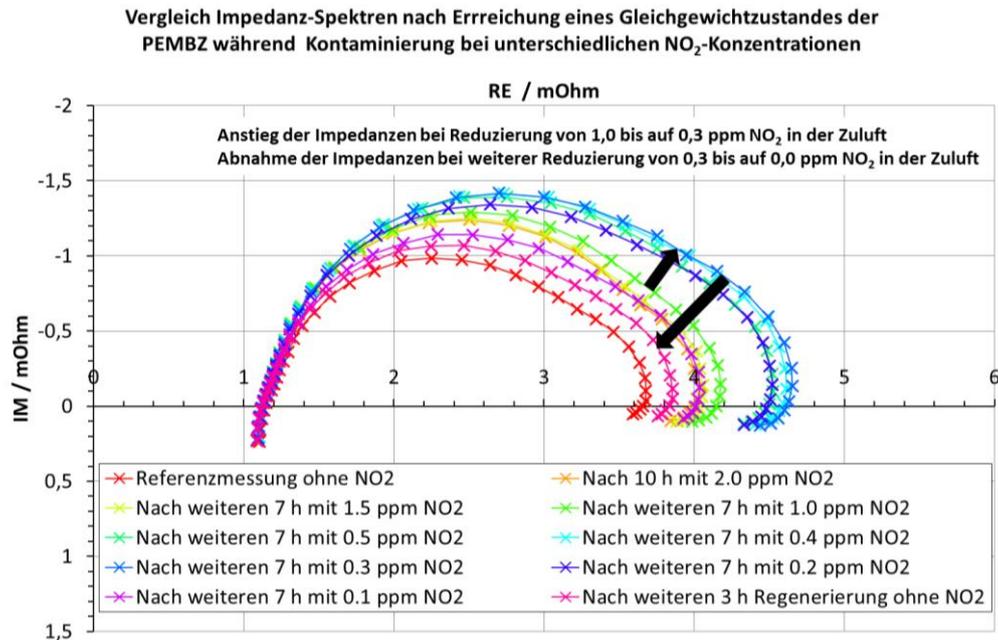


Abbildung 7.15: Verlauf der Impedanz-Spektren der PEMBZ bei schrittweiser Reduzierung der NO₂-Konzentrationen

In Abbildung 7.16 ist der Verlauf der Parameter der Ausgleichsrechnung zwischen Impedanz-Spektren während der NO₂-Kontaminierung und dem bereits bekannten Modell dargestellt. Zudem ist zum Vergleich der Spannungsverlauf mit abgebildet.

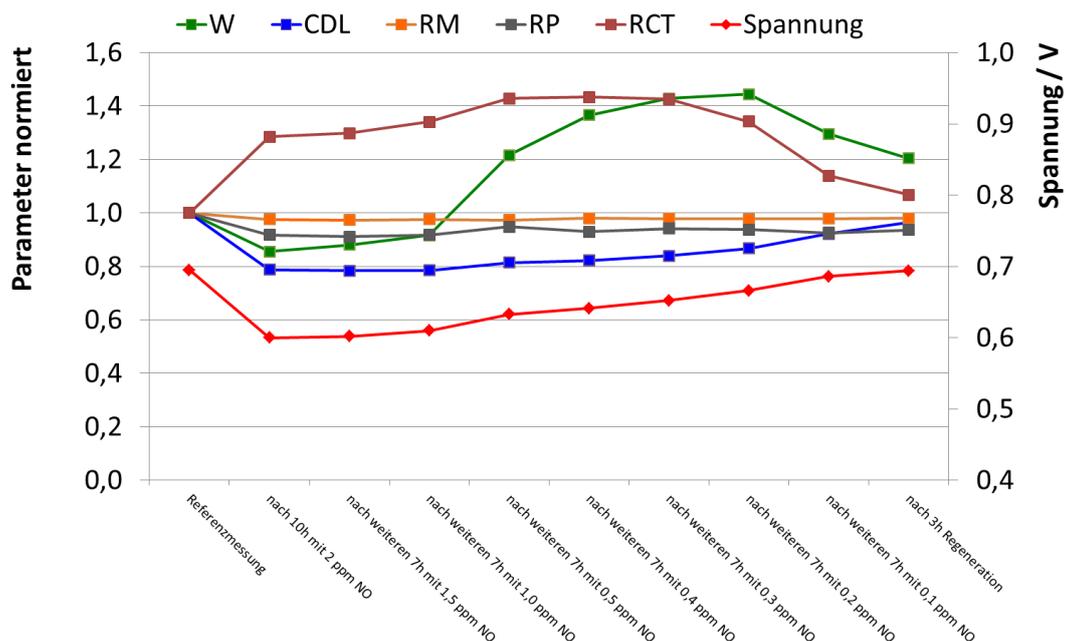


Abbildung 7.16: Normierter Verlauf der einzelnen Parameter bei der Datenannäherung und Darstellung der Zellspannung in Abhängigkeit des NO₂-Konzentrationsgleichgewichts

7 Schädigungs- und Regenerationspotential von NO_x unter variablen Bedingungen

Erneut erfolgt die Datenannäherung nur zwischen 1 Hz und 3 kHz. Der Gesamtfehler liegt bei jedem der hintereinander durchgeführten Datenannäherungen bei unter 3 %. Die Ergebnisse des Datenfittings der NO₂-Untersuchungen ähneln denen der NO-Testreihe. Die Ähnlichkeiten zwischen NO und NO₂ sowohl bei den Impedanz-Spektren als auch bei den Ergebnissen der Datenannäherung deuten an, dass bei langfristiger Kontaminierung die Schädigungscharakteristik nahezu identisch ist. Zudem ist bei langfristiger Kontaminierung auch eine Verschiebung des Einflusses beim jeweiligen Konzentrationslevel sichtbar. So kann sich die MEA selbst bei der geringen Konzentration von 100 ppb NO₂ nicht vollständig regenerieren, obwohl bei kurzfristiger Kontaminierung mit NO₂ unter dieser Konzentration keine negativen Auswirkungen sichtbar werden.

Der Versuchsablauf wird mit neuen MEAs und bei veränderten Stromdichten (500 mA cm⁻² und 1.500 mA cm⁻²) wiederholt, um den Einfluss der Stromdichte auf die Regeneration zu bewerten. Es zeigt sich, dass unter einer hohen Stromdichte und 2 ppm NO ein erhöhter Spannungsverlust auftritt. Demgegenüber wird bei der anschließenden Reduzierung der Schadgaskonzentration ab 1,0 ppm eine bessere Regeneration erzielt. Die Spannungsverluste sind zwischen 2,0 bis 0,4 ppm NO bei hoher Stromdichte größer, während bei kleinen Konzentrationen von < 0,4 ppm NO geringere Verluste im Vergleich zur Messung unter 1.000 mA cm⁻² auftreten.

Das Ergebnis deckt sich sehr gut mit den eigenen Messungen aus Abschnitt 7.4.3, die bei geringen NO-Konzentrationen unter hohen Stromdichten die beste Regeneration der Spannung zeigen. Andererseits bestätigt der Verlauf auch die Ergebnisse von Franco et al., die bei erhöhten Konzentrationen von 1,5 ppm NO₂ die größten Spannungsverluste bei hohen Stromdichten gemessen haben [105]. Das Schädigungsprofil ändert sich durch Variation der Stromdichte allerdings nicht. Erneut treten zwischen 0,5 und 0,2 ppm deutliche Anstiege der Diffusionsimpedanzen auf. Zudem kann auch bei der höchsten Stromdichte unter der niedrigsten Konzentration von 100 ppb NO keine vollständige Regeneration der PEMBZ erzielt werden. Die Messung mit einer Stromdichte von 500 mA cm⁻² ergibt zwar bei 2 ppm NO den geringsten Spannungsverlust, jedoch ist die Regeneration bei Verringerung der Konzentration am schwächsten und langsamsten.

Durch die Untersuchungen bei unterschiedlichen Stromdichten, die dementsprechend auch ein verändertes Potential auf der Kathode verursachen, wird bereits erkennbar, dass sich der Schadmechanismus von NO in Abhängigkeit des Zellpotentials nicht verändert. Dennoch werden weitere Messungen unter potentiostatischen Bedingungen mit dem Schadgas NO durchgeführt, um diese Ergebnisse zu bekräftigen. Die Versuchslänge sowie das Kontaminierungsprofil werden nicht verändert. In Tabelle 7.10 sind die Versuchsparameter abzulesen.

Tabelle 7.10: Versuchsparameter bei den potentiostatischen Untersuchungen zur Regenerationsmöglichkeit der PEMBZ unter NO-belasteter Zuluft

Temperatur [°C]	Zellpotential [mV]	RH [%]	NO-Konzentration trocken [ppm]	NO-Konzentration feucht [ppm]
70	600	100	2.0, 1.5, 1.0 und 0.5, 0.4, 0.3, 0.2 und 0.1	1.75, 1.31, 0.88, 0.44 0.35, 0.26, 0.18, 0.09
	700			
	750			

7 Schädigungs- und Regenerationspotential von NO_x unter variablen Bedingungen

Die Analyse der Regeneration erfolgt bei drei unterschiedlichen Zellpotentialen. Bei dieser Versuchsreihe werden erneut Impedanz-Messungen durchgeführt. Allerdings ist die Auswertung schwierig, da wegen der großen Abweichungen der Stromdichten aufgrund des potentiostatischen Betriebs alle anderen Prozesse im Impedanz-Spektrum überlagert werden. Zudem ist eine deutliche Veränderung der Stromdichte auch mit Veränderungen des Wasserhaushaltes der Testzelle verbunden, da mit sinkendem Strom auch die Produktwassermenge reduziert wird. In Abbildung 7.17 ist der Stromverlauf während der Kontaminierung mit NO bei den drei Zellpotentialen dargestellt. Es wird dabei die Stromdichte und die normierte Stromdichte in Prozent gegenübergestellt.

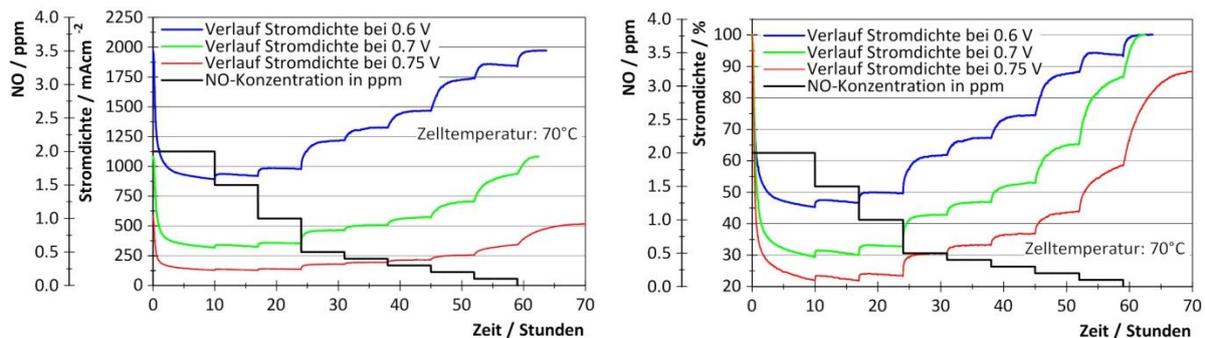


Abbildung 7.17: Vergleich Stromverlauf unter drei unterschiedlichen Zellpotentialen mit NO bei schrittweiser Reduzierung der Schadgaskonzentration auf der Kathode der PEMBZ. Darstellung der Stromdichte (links) und der Stromdichte in Prozent (rechts)

Die Verluste der Stromdichten bei Kontaminierung mit 2 ppm NO sind sehr hoch. Die höchsten Stromverluste mit über 1.000 mA cm⁻² werden beim Zellpotential von 0,6 V erzielt. Mit abnehmendem Zellpotential sind die Stromverluste zwar geringer, allerdings verliert die PEMBZ beispielsweise unter dem höchsten Potential von 0,75 V knapp 80 % des Ausgangsstroms. Die anschließende Regeneration bei Reduzierung der NO-Konzentration in der Zuluft ist vergleichbar mit den galvanostatischen Messungen. Bis zu einer Konzentration von 1 ppm NO ist die Erhöhung der Stromdichten sehr gering. Erst nach weiterer Verringerung auf 0,5 ppm NO kann ein verstärkter Stromanstieg festgestellt werden. Der größte Anstieg wird beim niedrigsten Zellpotential von 0,6 V erzielt. Wie schon bei den galvanostatischen Messungen ist kein linearer Anstieg der Stromdichte in Abhängigkeit der NO-Konzentration zu erkennen. Zudem kann trotz der erhöhten Stromanstiege unter niedrigen Zellpotentialen eine vollständige Regeneration erst durch Beaufschlagung von Schadgas-freier Luft erfolgen.

Wie zuvor erwähnt ist die Bewertung der Impedanz-Spektren nicht trivial, da durch die großen Abweichungen der Stromdichten während des Versuchsablaufes die mittelfrequenten Impedanzen starken Veränderungen unterlaufen sind, die weitere Prozesse, insbesondere auch im niederfrequenten Bereich überlagern. Paganin et al. zeigte bereits in seinen Untersuchungen, dass bei einer verringerten aktiven Katalysatorfläche die mittelfrequenten Impedanzen stark ansteigen [138]. Beispielhaft sind in Abbildung 7.18 die Impedanz-Spektren beim potentiostatischen Versuchsablauf mit 700 mV dargestellt. Die größten mittelfrequenten Impedanzen treten bei der höchsten Konzentration von 2 ppm NO auf. Dieses Ergebnis unterscheidet sich deutlich von den galvanostatischen Messungen, bei denen die mittelfrequenten Impedanzen bis zu einer Konzentration von 0,5 ppm weiterhin leicht ansteigen. Die niederfrequenten Impedanzen werden weitgehend von den mittelfrequenten Einflüssen überdeckt. Während die maximalen Werte bei den galvanostatischen Messungen im imaginären Anteil bei -1,5 mΩ und im realen

7 Schädigungs- und Regenerationspotential von NO_x unter variablen Bedingungen

Anteil bei 4,8 mΩ liegen, so werden aufgrund der starken mittelfrequenten Effekte bei den potentiostatischen Messungen Werte von bis zu -2,5 mΩ als imaginärer Anteil und 6,5 mΩ als realer Anteil erreicht. Dennoch lassen sich auch die potentiostatischen Messungen in Bereiche unterteilen, die die unterschiedlich schnell ablaufende Regeneration in Abhängigkeit der Schadgaskonzentration zeigen, siehe Abbildung 7.18.

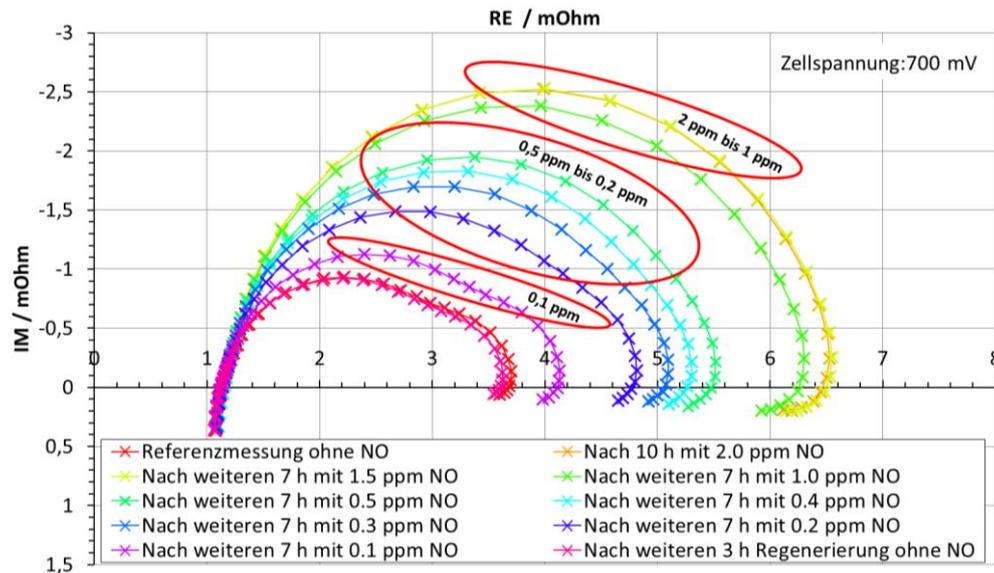


Abbildung 7.18: Verlauf der Impedanz-Spektren bei 700 mV während der schrittweisen Verringerung der Kontamination mit NO

Kaum Veränderungen treten bei Reduzierung der Konzentration von 2 ppm auf 1 ppm auf. Demgegenüber findet eine starke Verringerung der Impedanzen mit Reduzierung der NO-Kontamination von 1 ppm auf 0,2 ppm statt. Eine weitere deutliche Abnahme der mittelfrequenten Impedanzen ist erst bei einer Reduzierung auf 100 ppb NO feststellbar. Dies zeigt erneut, dass die PEMBZ bereits bei einem geringen Konzentrationslevel zwischen 100 und 500 ppb NO große Leistungseinbußen erfährt. Es ist zwar ein Einfluss des Zellpotentials sichtbar, der Schadmechanismus in Abhängigkeit der NO-Konzentration ändert sich durch ein verändertes Zellpotential dabei aber nicht.

Die Untersuchungen zur Regeneration der PEMBZ unter NO_x-Belastung ergaben folgende Erkenntnisse:

- Eine vollständige Regeneration nach längerfristiger Kontamination ist sowohl bei NO als auch bei NO₂ nur unter Schadgas-freier Umgebungsluft möglich.
- Unter jeder Schadgaskonzentration stellt sich nach einiger Zeit ein Gleichgewichtszustand ein. Dabei liegt der Spannungsverlust von NO bei der jeweiligen Konzentration nur geringfügig über dem NO₂-bedingten Spannungsabfall.
- Die Regeneration verläuft nicht linear mit der Schadgasreduzierung. Zwischen 0,5 ppm und 0,2 ppm treten Diffusionsprozesse auf, die die niederfrequenten Impedanzen der PEMBZ deutlich ansteigen lassen.
- Es ist anzunehmen, dass die Bindungsstruktur abhängig von der Bedeckung ist und insbesondere bei geringen Bedeckungsgraden NO eine 3-fach-Bindung anstrebt, die in Konkurrenz zur ORR steht und somit verstärkte Leistungseinbußen fördert.

7.7 Untersuchungen zur Auswirkung von Schadgas Peaks

Die Untersuchungen in Kapitel 7 werden abgeschlossen mit der Analyse zum Einfluss von NO- und NO₂-Peaks auf die MEA. Schadgaspeaks sind definiert als kurzfristig auftretende hohe Konzentrationen in der Umgebungsluft. Die Länge der Peaks ist dabei variabel und liegt zwischen wenigen Sekunden und einigen Minuten. Deutlich erhöhte NO_x-Werte treten beispielsweise hinter einem anfahrenden Auto oder LKW auf. Befindet sich das Fahrzeug noch im Kaltstartmodus, können erhöhte Konzentrationen auch über einige Minuten vorliegen. Dabei werden die hohen Peaks zumeist in direkter Nähe des Schadgas-Emittenten gemessen. Mit zunehmender Entfernung findet eine schnelle Verdünnung mit der Umgebungsluft statt. Allerdings gibt es auch Orte, z.B. lange, schlecht belüftete Tunnel, an denen die Verdünnung stark eingeschränkt ist, sodass dort hohe Konzentrationen in größerer Entfernung zur Schadgasquelle und über einen längeren Zeitraum vorliegen können. Ähnlich verhält es sich z.B. wenn ein BZ-Fahrzeug eine gewisse Zeitspanne im Stau hinter einem Dieselfahrzeug steht. Die NO_x-Immissionen können dann längerfristig Werte von mehreren ppm in der angesaugten Kathodenzuluft einnehmen, vgl. auch Abschnitt 3.2. Aus diesem Grund werden nachfolgend Untersuchungen mit definierten Schadgaspeaks unterschiedlicher Länge und Konzentration durchgeführt und die Auswirkung auf die PEMBZ bewertet.

In einer ersten Versuchsreihe wird untersucht, wie sich die Länge der Schadgaspeaks sowie das Zeitintervall zwischen den Peaks auf die MEA auswirken. Die Kathode wird für insgesamt 6 Stunden mit Peaks in der Größenordnung von 1 ppm beaufschlagt. Pro Stunde werden 60 Peaks realisiert. In den ersten zwei Stunden haben die Peaks eine Länge von 5 Sekunden. Nach jedem Peak erfolgt eine Regeneration über 55 s. Anschließend wird die Peak-Länge auf 15 s erweitert, was zu einer Reduzierung der nachfolgenden Regenerationszeit auf 45 s führt. In den letzten zwei Stunden wird die Peak-Länge auf 30 s erhöht und dementsprechend der Abstand zwischen den Peaks auf 30 s verringert. In Tabelle 7.11 sind die weiteren Versuchsparameter abzulesen.

Tabelle 7.11: Versuchsparameter der Untersuchungen mit unterschiedlicher Peak-Länge

Temperatur [°C]	Stromdichte [A cm ⁻²]	RH [%]	NO/NO ₂ -Konzentration trocken [ppm]	NO/NO ₂ Konzentration feucht [ppm]
70	1,0	100	1.0	0.88

Die Peaks werden mit MFCs dosiert, die eine sehr schnelle Ansprechzeit besitzen und innerhalb von 500 ms den Volumenstrom exakt einregeln können. In Abbildung 7.19 ist der Spannungsverlauf während der Peak-Untersuchungen mit NO dargestellt. Die 5-s-Peaks zeigen nur einen geringen negativen Einfluss auf den Spannungsverlauf. Innerhalb der zweistündigen Belastung wird ein Spannungsverlust von insgesamt 4 mV registriert. Mit Verlängerung der Peak-Dauer auf 15 s, was auch eine kürzere Regeneration zwischen den Peaks bedeutet, sind höhere Spannungsverluste zu registrieren. Zunächst erfolgt ein moderater und mit zunehmender Dauer ein stärkerer Spannungsabfall, der in den letzten 50 Minuten einen linearen Verlauf einnimmt. Gegen Ende der zweistündigen Peak-Belastung ist keine Annäherung an einen Gleichgewichtszustand zu erkennen. Es wird deutlich, dass bei wiederholter Belastung mit 1 ppm NO-Peaks die Zeitspanne zwischen den Peaks für eine Regeneration der Spannung nicht ausreicht, obwohl sie mit 45 s dreimal so lang ist wie die Schadgasbeaufschlagung. Eine weitere Erhöhung der Peak-Dauer auf 30 s führt zu einer verschärften Spannungsreduzierung. Die Spannung

7 Schädigungs- und Regenerationspotential von NO_x unter variablen Bedingungen

sinkt in den ersten 30 Minuten zunächst linear ab und nähert sich anschließend einem Gleichgewichtszustand an, der allerdings nach 2 Stunden Peak-Beaufschlagung noch nicht vollständig erreicht ist.

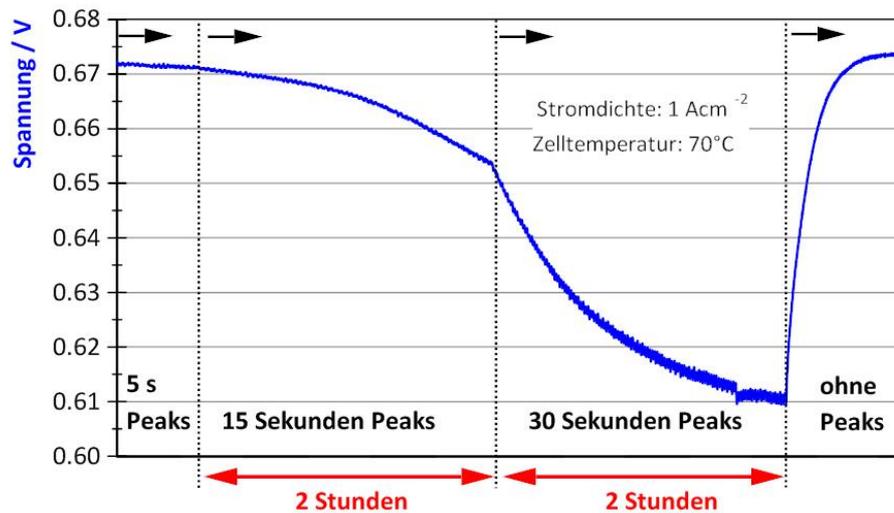


Abbildung 7.19: Spannungsverlauf während der NO-Peak-Belastung mit zunehmender Länge der Schadgas-Peaks und anschließender Regeneration

Die kurze Zeitspanne zwischen den Peaks reicht nicht aus, um die Zelle auch nur geringfügig zu regenerieren. In Abbildung 7.20 sind die Übergänge zwischen 5- und 15-s-Peaks sowie 15- und 30-s-Peaks dargestellt. Insbesondere bei den 30-s-Peaks ist der sofortige Spannungsverlust bei Schadgasbeaufschlagung zu erkennen, wobei die anschließende Spannungserhöhung bei Betrieb unter Schadgas-freier Luft nicht so stark ist wie der zuvor aufgetretene Spannungsabfall.

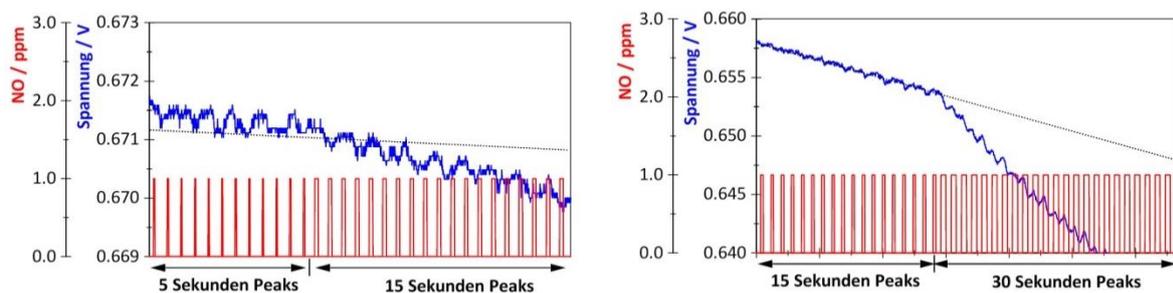


Abbildung 7.20: Spannungsverlauf an den Übergängen zwischen 5- und 15-s-Peaks (links) sowie 15- und 30-s-Peaks (rechts) bei Kontaminierung mit NO

Der Gesamtspannungsverlust nach sechsständiger Peak-Belastung liegt bei 75 mV und beträgt somit ca. 11 % der Ausgangsspannung. Dieser Spannungsverlust deckt sich in etwa mit den vorherigen Messungen unter 1 ppm NO-Kontaminierung bei gleichen Betriebsbedingungen (Temperatur, Stromdichte). Das dynamische, konzentrationsabhängige Gleichgewicht tritt auch bei den Peak-Messungen ein, wird aber aufgrund der Schadgas-freien Abschnitte im Vergleich zur kontinuierlichen Kontaminierung erst später erreicht. Mit Beendigung der Peak-Kontaminierung und anschließender Beaufschlagung der Testzelle mit Schadgas-freier Luft ist ein sofortiger starker Spannungs-

7 Schädigungs- und Regenerationspotential von NO_x unter variablen Bedingungen

anstieg zu erkennen. Innerhalb von einer Stunde kann die Ausgangsspannung wieder erreicht werden.

Nach Abschluss der Versuchsreihe mit NO werden die Versuche mit einer neuen MEA und NO₂ unter identischen Versuchsbedingungen wiederholt. Abbildung 7.21 zeigt den Spannungsverlauf während der Peak-Untersuchung mit NO₂.

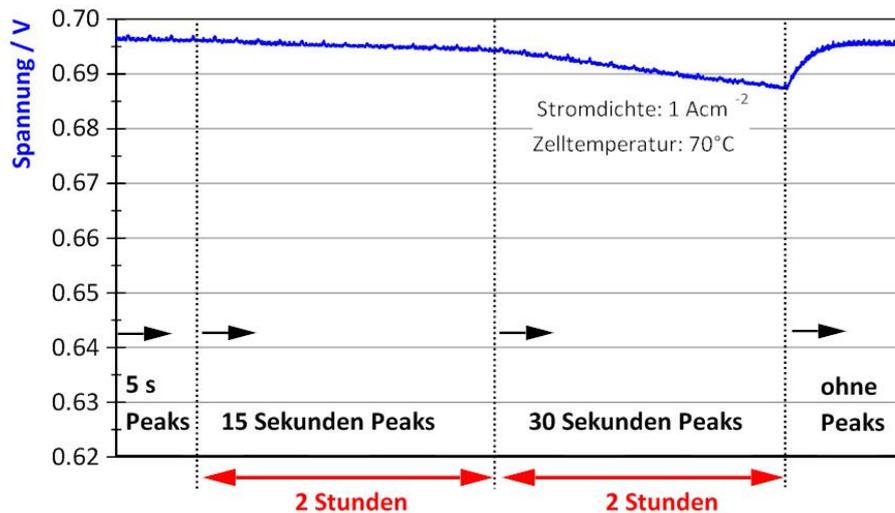


Abbildung 7.21: Spannungsverlauf während der NO₂-Peak-Belastung mit zunehmender Länge der Schadgas-Peaks und anschließender Regeneration

Wie bereits bei den Versuchen mit kontinuierlicher Schadgaszugabe festgestellt, ist der Einfluss der kurzfristigen Belastung mit NO₂ auf die MEA im Vergleich zu NO deutlich geringer. So zeigen die 5-s-Peaks mit 1 ppm NO₂ keine negativen Auswirkungen auf die Spannung der Testzelle. Mit Erhöhung der Peak-Dauer auf 15 s tritt innerhalb der zwei-stündigen Peak-Belastung lediglich eine geringfügige Spannungsabnahme von insgesamt 2 mV auf. Erst mit weiterer Anhebung der Peak-Dauer auf 30 s, verbunden mit einer verringerten Zeitspanne zwischen den Peaks, kann ein erhöhter Spannungsverlust beobachtet werden. Der Spannungsabfall verläuft linear und beträgt innerhalb der zwei-stündigen Peak-Phase 7 mV. Dieses Ergebnis bestätigt erneut, dass der Leistungsverlust der PEMBZ bei kurzfristig auftretenden hohen NO_x-Konzentrationen im Straßenverkehr hauptsächlich NO zuzuordnen ist. Der negative Einfluss von NO₂ auf die PEMBZ macht sich erst bei längerer Kontaminierung bemerkbar. Der Gesamtspannungsverlust nach 6 Stunden diskontinuierlicher Beaufschlagung liegt bei 8 mV. Dieser Spannungsverlust ist etwas geringer als bei kontinuierlicher NO₂-Beaufschlagung von 1 ppm NO₂ unter gleicher Schadgasmenge. Ein Grund für dieses Ergebnis ist der verzögerte negative Einfluss von NO₂ auf den Spannungsverlauf, wie er bei allen Versuchen mit NO₂ festgestellt wurde. Durch die regelmäßige Unterbrechung der Kontaminierung wird erst zu einem deutlich späteren Zeitpunkt ein negativer Effekt bemerkbar. Dies ist auch zum Zeitpunkt des Versuchsendes nach sechs Stunden erkennbar, da im Vergleich zu NO bei NO₂ noch kein Gleichgewichtszustand angestrebt wird.

Eine weitere Versuchsreihe mit NO- und nachfolgend NO₂-Kontaminierung auf der Kathode der PEMBZ soll Erkenntnisse liefern, inwiefern sich bei identischer Menge an dosiertem Schadgas der Einfluss von Peaks im Vergleich zu einer konstanten Schadgasbelastung bemerkbar macht. Der Unterschied zum vorherigen Versuch ist darin zu finden, dass es zwischen den Peaks keine Phasen mit Schadgas-freier Zuluft gibt. Die

7 Schädigungs- und Regenerationspotential von NO_x unter variablen Bedingungen

Kontaminierung wird dabei bewusst hoch angesetzt, um Unterschiede herausarbeiten zu können. Der Tabelle 7.12 sind die Versuchsparameter zu entnehmen.

Tabelle 7.12: Versuchsparameter der Untersuchungen mit unterschiedlichem Profil der Schadgas-Kontaminierung auf der Kathode

Temperatur [°C]	Stromdichte [A cm ⁻²]	RH [%]	NO/NO ₂ -Konzentration trocken [ppm]	NO/NO ₂ Konzentration feucht [ppm]
70	1,0	100	5.0	4.4
Peak-Konzentrationen				
			1.0, 3.0, 10.0 und 15.0	0.88, 2.64, 8.8 und 13.2

Die Testzelle wird jeweils für eine Stunde mit NO bzw. NO₂ kontaminiert. Zunächst erfolgt eine konstante Beaufschlagung der Kathode mit 5 ppm Schadgas in der Zuluft. Nach einer Regeneration wird die Zelle anschließend für eine Stunde wiederum mit 5 ppm Schadgas belastet, aber es werden zusätzlich insgesamt 69 Peaks in das Schadgasprofil integriert. Die Peaks haben eine Dauer von jeweils 3 s. Damit die Schadgasmenge durch die Peaks im Vergleich zum Durchgang ohne Peaks nicht erhöht wird, sind neben den Peaks mit Konzentrationen von 10 und 15 ppm auch Phasen mit geringeren Konzentrationen von 1 und 3 ppm vorhanden. Der zeitliche Verlauf der Peaks während der Kontaminierung ist in Abbildung 7.22 zu sehen.

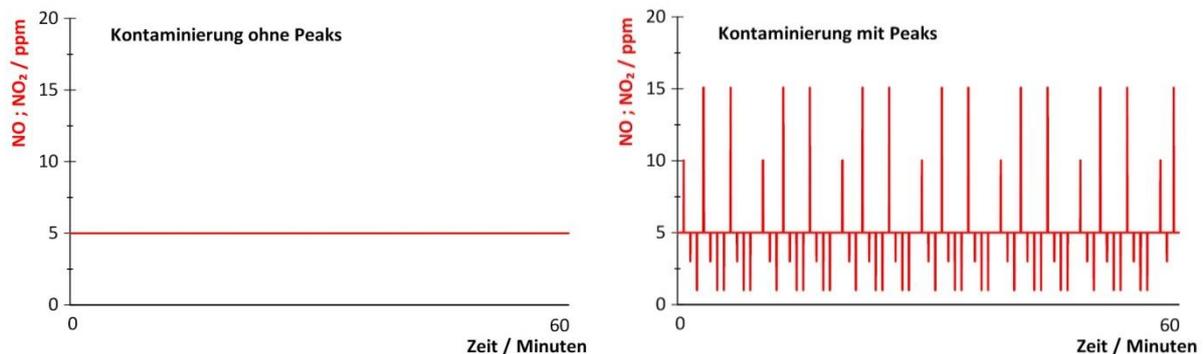


Abbildung 7.22: Versuchsablauf bei Kontaminierung ohne (links) und mit Peaks (rechts)

Insgesamt werden sowohl bei der stationären Kontaminierung als auch bei der Kontaminierung mit Peaks eine Menge von 4,82 mg NO bzw. 7,39 mg NO₂ pro Stunde der Kathode zugeführt. In Abbildung 7.23 sind die Spannungsverläufe von NO und NO₂ mit und ohne zusätzliche Peak-Belastung dargestellt. Es kann wiederholt festgestellt werden, dass der Spannungsverlauf bei Beaufschlagung mit NO unmittelbar nach Schadgaszugabe erfolgt, während bei NO₂ der Spannungsabfall verzögert beginnt und nach 60 Minuten nicht so hoch ist wie bei NO. Die Auswirkungen der Peaks sind sowohl bei NO als auch bei NO₂ zu erkennen. Innerhalb der ersten 10 Minuten verlaufen die Spannungen der PEMBZ unabhängig des Kontaminierungsprofils identisch. Mit zunehmender Annäherung an einen Gleichgewichtszustand und somit einer geringeren Spannungsabnahme, werden die Einflüsse der Peaks deutlicher. Der Spannungsverlauf mit Peaks verläuft erheblich unruhiger und die Spannungsabnahme wird durch die Peaks verstärkt. Der Spannungsverlust ist nach einer Stunde Kontaminierung bei den Peak-Messungen höher als bei der gleichmäßigen Schadgaszugabe.

7 Schädigungs- und Regenerationspotential von NO_x unter variablen Bedingungen

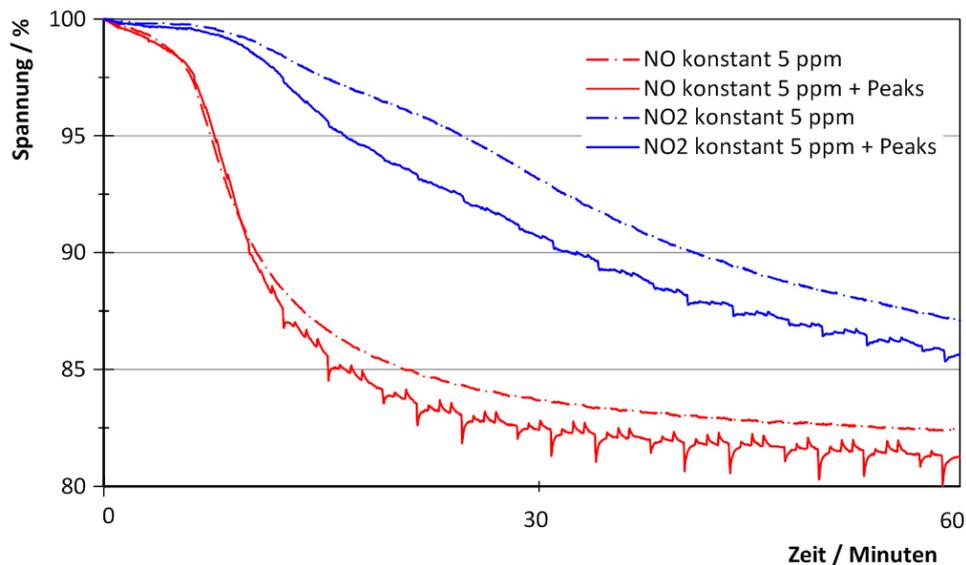


Abbildung 7.23: Vergleich des Einflusses von Peaks gegenüber konstanter Schadgas-Kontaminierung bei NO und NO₂. Stromdichte: 1 A cm⁻², Zelltemperatur 70 °C

Ein ähnliches Bild zeigen die Ergebnisse mit NO₂. Der verstärkte Einfluss der Peaks setzt auch bei NO₂ nach ca. 10 Minuten ein. Zu diesem Zeitpunkt liegt der Spannungsverlust allerdings erst bei 1 % der Ausgangsspannung. Anschließend sinkt die Spannung unter dem Peak-Profil zunächst für einige Minuten stärker ab. Ab der 20. Minute verlaufen die Spannungen des Peak-Profiles und der stabilen Schadgaszugabe parallel und nähern sich nach 60 Minuten langsam einem Gleichgewichtszustand an. Auch bei NO₂ ist der Spannungsverlust nach einer Stunde Kontaminierung bei den Peak-Messungen höher als bei der gleichmäßigen Schadgaszugabe. Der direkte Einfluss der einzelnen Peaks auf den Spannungsverlauf ist bei NO₂ allerdings deutlich geringer ausgeprägt und tritt erst nach ca. 40 Minuten verstärkt auf. Der maximale Spannungsverlust während eines 3-s-Peaks mit 15 ppm beträgt 4 mV.

Bei der Kontaminierung mit NO können insbesondere bei den Peaks mit einer hohen Konzentration von 15 ppm Spannungsverluste von bis 12 mV gemessen werden. Beispielhaft wird in der Abbildung 7.24 der Spannungsverlauf von NO bei einem hohen Peak und zwei Phasen mit reduzierter Schadgasbelastung angezeigt.

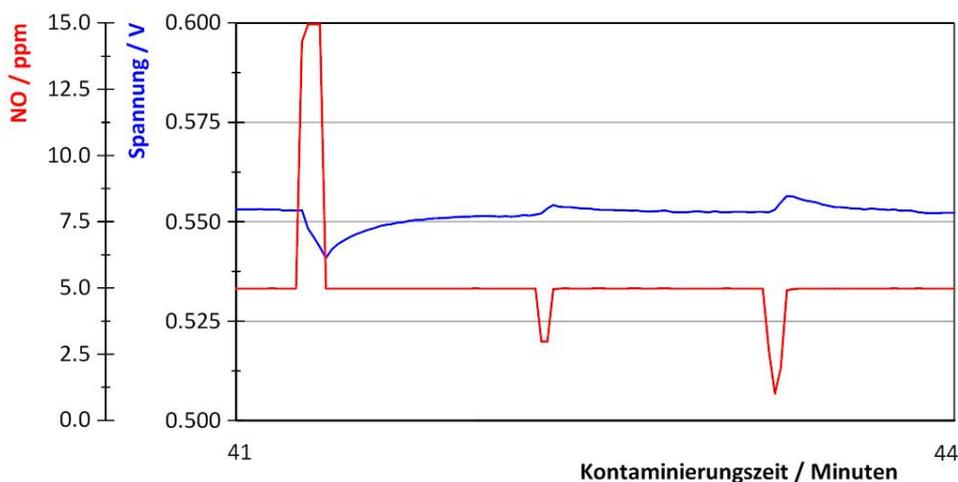


Abbildung 7.24: Spannungsverlauf während der Peak-Beaufschlagung bei NO

Die Spannung befindet sich zu diesem Zeitpunkt schon nahezu in einem dynamischen Gleichgewichtszustand für die NO-Konzentration von 5 ppm, sodass die zusätzlichen Einflüsse bei Änderung der Konzentration bereits stark ausgebildet sind. Neben dem starken Spannungsverlust unter 15 ppm NO kann sich bei der Reduzierung der Konzentration auf 3 und 1 ppm die Spannung kurzzeitig wieder erhöhen. Je tiefer sie gesenkt wird, desto stärker ist der Spannungsanstieg während dieser Phase. Es wird aber deutlich, dass die Spannungsverluste bei Erhöhung der Konzentration deutlich schneller sind als die anschließende Regeneration unter verringerter Kontaminierung. Die Adsorptionskinetik ist demnach schneller als die Desorption, sodass die Phasen der geringen Kontaminierung die durch die hohen Peaks bedingten Verluste nicht kompensieren können. Dementsprechend sind die Spannungsverluste unter Peak-Belastung trotz gleicher Schadgasmengen höher als bei kontinuierlicher Kontaminierung.

Die Messungen mit NO_x-Peaks zeigen, dass auch kurzfristige, hohe Konzentrationspitzen die PEMBZ negativ beeinflussen. Treten diese Schadgasspitzen in regelmäßigen Abständen auf, so ist mit Leistungseinbußen zu rechnen, da die Zeitspanne für eine vollständige Regeneration der PEMBZ zwischen den Peaks zu kurz sein könnte.

7.8 Bewertung und Zusammenfassung der Untersuchungen mit der Testzelle

Durch die Anwendung der Testzelle mit hochstöchiometrischer Gasversorgung konnte eine Vielzahl von Messungen unter variablen Betriebsbedingungen durchgeführt werden. Dabei lag der Fokus zum einen auf der Veränderung des Kontaminierungsgrades durch Variation von Zelltemperatur, Zellpotential und Feuchte und zum anderen auf der Regenerationsmöglichkeit unter Schadgas-freier sowie NO_x-belasteter Kathodenzuluft.

Es konnte gezeigt werden, dass die Wahl der Betriebsparameter durchaus von Bedeutung ist. Insbesondere bei der Regeneration nach NO_x-Kontaminierung sind die Auswirkungen sichtbar. So kann durch eine hohe Temperatur oder ein niedriges Zellpotential die Regeneration beschleunigt werden. Bei niedrigen Temperaturen und hohen Zellpotentialen ist häufig keine vollständige Regeneration zu erzielen. Die Verringerung der Kathodenbefeuchtung zeigt dagegen keine Auswirkung auf die Höhe der Kontaminierung. Auffällig ist zudem, dass schon bei Dosierung von sehr geringen NO_x-Konzentrationen erhöhte Strom- bzw. Spannungsverluste auftreten. Dabei wird erneut deutlich, dass bei geringen Konzentrationen von < 1 ppm die negativen Auswirkungen von NO auf die PEMBZ im Vergleich zu NO₂ stärker ausgeprägt sind. Insbesondere bei kurzzeitiger Beaufschlagung ist dieser Effekt sichtbar. Dagegen liegen die Leistungsverluste bei längerfristiger Kontaminierung mit NO und NO₂ auf einem nahezu identischen Niveau.

Untersuchungen zur Regeneration unter Schadgas-belasteter Luft zeigen zwei Trends. Zunächst ist der Spannungs- bzw. Stromverlust nicht linear zur beaufschlagten NO bzw. NO₂-Konzentration. Insbesondere im Bereich zwischen 0,2 und 0,5 ppm treten verstärkte Leistungsverluste auf, was wahrscheinlich mit dem Bedeckungsgrad und somit auch kinetischen Effekten sowie der Bindungsstruktur von NO an Platin einhergeht. Die Ergebnisse der Impedanz-Messungen zeigen in diesem Konzentrationsfenster deutlich erhöhte Diffusions- und Ladungstransportimpedanzen. Dies könnte auf eine Bindungsstruktur von NO hindeuten, die in direkter Konkurrenz zur ORR steht und daher den Zugang von Sauerstoff an aktive Zentren erschwert. Zudem kann gezeigt werden, dass innerhalb weniger Stunden ein konzentrationsabhängiges Gleichgewicht

7 Schädigungs- und Regenerationspotential von NO_x unter variablen Bedingungen

erreicht wird. Es wird aber auch deutlich, dass eine vollständige Regeneration der PEMBZ erst bei NO_x-freier Umgebungsluft möglich ist. Dies ist insbesondere in Ballungsräumen problematisch für die PEMBZ, da dort die Luft längerfristig mit NO_x belastet sein kann.

8 Beschleunigte Regeneration der PEM-Brennstoffzelle nach Kontaminierung mit NO und NO₂

Die Untersuchungen mit der Testzelle in Kapitel 7 haben gezeigt, dass es Betriebsparameter gibt, unter denen eine schnellere Regeneration der PEMBZ nach vorheriger NO_x-Kontaminierung möglich ist. Dennoch dauert auch bei optimalen Betriebsbedingungen die Regeneration mit bis zu einigen Stunden viel zu lange. Ein Leistungsverlust im BZ-Fahrzeug über diese lange Zeitspanne ist nicht akzeptabel. Der Grund für die langsame Regeneration ist darin zu finden, dass im laufenden Zellbetrieb eine Variation der Zellspannung nur im typischen Betriebsbereich der PEMBZ zwischen 0,6 und 0,95 V Anwendung findet. St. Pierre et al. und de Vooy et al. zeigen in ihren Veröffentlichungen allerdings, dass gerade in diesem Potentialbereich NO und NO₂ relativ stabil sind und nicht zur Oxidation oder Reduktion neigen [102, 133]. Um die weniger stabilen Bereiche und somit möglicherweise eine beschleunigte Regeneration zu erreichen, müssen besondere Betriebspunkte kurzfristig angefahren werden, die außerhalb des typischen Betriebsbereichs liegen. Dabei ist aber auch zu beachten, dass dadurch möglicherweise weitere betriebsbedingte Degradationen der PEMBZ auftreten können.

Der vorliegende Abschnitt beschreibt die Untersuchungen zur beschleunigten Regeneration der PEMBZ nach NO_x-Kontaminierung. Nach der Ermittlung der Regenerationsmöglichkeiten werden die Mechanismen mit Hilfe von CV-Messungen analysiert. Zunächst sind in Abschnitt 8.1 die benötigten Grundkenntnisse der Zyklovoltammetrie (CV) kompakt dargestellt, bevor in Abschnitt 8.2 der Versuchsaufbau und die Versuchsdurchführung beschrieben sowie die Versuchsergebnisse analysiert werden. Abschließend werden in Abschnitt 8.3 die Versuchsergebnisse bewertet und die Anwendbarkeit in realen BZ-Fahrzeugen diskutiert.

8.1 Grundlagen der Zyklovoltammetrie

Die CV ist ein elektrochemisches Messverfahren, mit dem Elektrodenprozesse am Katalysator analysiert werden können. Dabei wird der PEMBZ ein Potential aufgeprägt, das als Dreiecksrampe verläuft, und der Strom als Funktion der Spannung gemessen. Für die Analyse der Elektrodenprozesse auf der Kathode wird in der PEMBZ die Anode als Referenz- und Gegenelektrode genutzt. Als Startwert wird standardmäßig ein niedriges Potential verwendet, das dann mit einer vorgegebenen Scanrate (mV s^{-1}) bis zu einem Maximalwert, der in der Regel zwischen 1,0 bis 1,5 V liegt, gesteigert wird. Anschließend wird das Potential wieder bis zum Startwert gesenkt. Dieser Vorgang wird mehrfach pro Messung wiederholt. Bei gewissen Potentialen treten infolge eines Stoffumsatzes Stromspitzen auf [4]. Der Potentialverlauf in positiver Richtung bildet Oxidationsprozesse ab, während der Verlauf in negativer Richtung Reduktionsprozesse zeigt. Bei der PEMBZ wird dies durch den Auf- bzw. Abbau verschiedener Deckschichten sichtbar. Grafisch lässt sich die CV-Messung in einem Voltammogramm darstellen. In Abbildung 8.1 ist ein typisches Voltammogramm einer Platinelektrode der Testzelle bei einer Scanrate von 100 mV s^{-1} zu sehen. Zur Bewertung lassen sich die Flächen integrieren. Dadurch kann die Ladungsmenge des adsorbierten Wasserstoffs bestimmt werden. Zumeist wird dabei die Wasserstoffdesorptionsfläche abzüglich der Doppelschicht integriert, siehe auch Abbildung 8.1. Zusätzliche Peaks im Voltammogramm weisen auf weitere aktive Spezies, wie z.B. Schadgase, hin, die an der aktiven Fläche reagieren.

8 Beschleunigte Regenerationsmöglichkeiten der PEMBZ nach NO_x-Kontaminierung

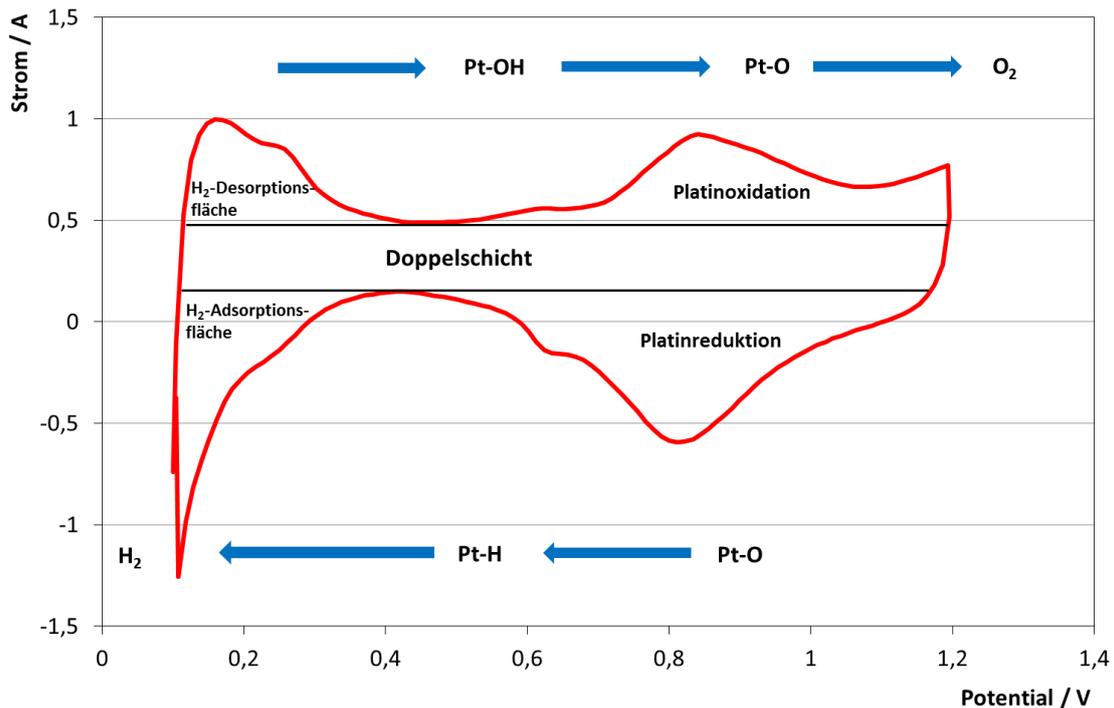


Abbildung 8.1: Darstellung einer Referenz-Messung der Testzelle im Voltammogramm

Ladungsvorgänge innerhalb der Doppelschicht lassen sich gut im Bereich zwischen 450 bis 550 mV separieren, siehe auch Abschnitt 2.2.2. Die integrierte H₂-Desorptionsfläche ist proportional zur elektrochemischen aktiven Oberfläche (ECSA) der Kathode [32].

Für die CV-Untersuchungen wird die PEMBZ auf der Anode mit befeuchtetem Wasserstoff und der Kathode mit befeuchtetem Stickstoff betrieben. Dabei stellt sich eine Leerlaufspannung von ca. 120 mV ein. Durch die vorherige Kontaminierung der PEMBZ mit Stickoxiden, die die aktiven Flächen des Katalysators belegen, könnten zusätzliche Stromspitzen im Voltammogramm auftreten, die Oxidations- oder Reduktionsvorgänge an der elektrochemisch aktiven Oberfläche darstellen. Dadurch können wichtige Rückschlüsse auf Regenerationsprozesse bei spezifischen Potentialen gezogen werden.

8.2 Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung zur beschleunigten Regeneration der PEMBZ nach NO_x-Kontaminierung

Die Untersuchungen werden mit der nahezu Gradienten-freien Testzelle und der Teststandumgebung durchgeführt, die bereits in Kapitel 7 Anwendung finden. Da mit der elektrochemischen Messstation neben den EIS-Messungen auch CV-Messungen praktiziert werden können, wird der Teststand lediglich um einen Potentiostaten ergänzt. Es handelt sich dabei um das Messgerät EL300 der Firma Zahner-elektrik. Der Einsatz des Potentiostaten ist für die Analyse mittels CV notwendig, um die Spannung der PEMBZ beim Wechsel von Druckluft auf Stickstoff stabil auf 0,7 V zu halten. Die PEMBZ wird bei der CV-Messreihe zunächst bei einem typischen Zellpotential von 0,7 V mit NO bzw. NO₂ kontaminiert. Anschließend wird die Schadgaszufuhr unterbrochen und für die CV-Messung die Kathode mit Stickstoff beaufschlagt. Ohne den Potentiostaten würde die Zellspannung beim Wechsel von Luft auf Stickstoff schnell sinken und sich, wie zuvor

erwähnt, bei ca. 120 mV stabilisieren. Möglicherweise führt dieses niedrigere Potential allerdings bereits zur Reduktion von NO bzw. NO₂, sodass sich bei der anschließenden CV-Messung bereits deutlich weniger oder gar kein NO_x mehr auf dem Katalysator befindet. Durch den Potentiostaten kann demnach ein Spannungseinbruch verhindert und die anschließende CV-Messung entweder bei niedrigem oder dementsprechend auch bei höheren Potentialen gestartet werden. Die Versuchsbeschreibung und Durchführung der Messreihen mit und ohne anschließende CV-Messung werden nachfolgend detaillierter vorgestellt.

8.2.1 Beschleunigte Regenerationsmethoden der PEM-Brennstoffzelle in Abhängigkeit des Zellpotentials

In einer ersten Versuchsreihe soll ohne zusätzliche elektrochemische Analyse untersucht werden, ob unter bestimmten Betriebspunkten, insbesondere bei stark verändertem Kathodenpotential, eine beschleunigte Regeneration der PEMBZ auftritt. Es werden dabei drei verschiedene Szenarien untersucht: Zunächst wird der Einfluss von hohen Potentialen auf die Regeneration bewertet, indem die PEMBZ für 60 Sekunden im OCV betrieben wird. Anschließend erfolgen Untersuchungen bei niedrigem Zellpotential. Einerseits wird im laufenden Betrieb die Stromdichte auf 2,2 A cm⁻² erhöht, was zu einer resultierenden Zellspannung der kontaminierten PEMBZ im Bereich von 440 bis 480 mV führt. Andererseits soll die Zellspannung kurzfristig noch weiter reduziert werden. Dies ist durch einen potentiostatischen Betrieb möglich, bei dem kurzfristig die Kathodenversorgung unterbrochen wird. Dadurch setzen starke Spannungsschwankungen ein, deren Minimalwerte unterhalb von 20 mV liegen. Der Grund für die Schwankungen der Spannung ist auf die Lastsenke zurückzuführen. Die Regelung der Last ist nicht sehr schnell und präzise. Erreicht demnach die Spannung Werte unterhalb von 20 mV, so wird der Strom vollständig auf null gesetzt. Die Folge ist ein sofortiger Spannungsanstieg, da sich trotz der unterbrochenen Kathodenversorgung noch Restmengen an Luft im System befinden. Mit erhöhter Spannung wird von der Last wieder ein Strom gezogen, sodass die Spannung sinkt. Dieser Vorgang wiederholt sich ein paar Mal während der kurzfristigen Unterbrechung der Kathodenversorgung. Eine Spannungsumkehr wird durch den potentiostatischen Betrieb jedoch verhindert.

Nach jedem Regenerationsschritt wird die PEMBZ wieder auf die Standardspannung von 0,7 V gesetzt und der resultierende Strom mit dem Ausgangsstrom der PEMBZ vor Kontaminierung verglichen. In Tabelle 8.1 sind die Versuchsparameter dargestellt. Die Untersuchungen erfolgen mit NO und NO₂. Es wird mit 3 ppm bewusst eine hohe Schadgaskonzentration gewählt, um innerhalb der Kontaminierungszeit von 90 Minuten mit beiden Schadgasen einen deutlichen Stromabfall bei der PEMBZ zu erzielen.

Tabelle 8.1: Versuchsparameter der Untersuchungen zur beschleunigten Regeneration

Temperatur [°C]	Spannung [V]	RH [%]	NO/NO ₂ -Konzentration trocken [ppm]	NO/NO ₂ -Konzentration feucht [ppm]
70	0,7	100	3.0	2.64

8 Beschleunigte Regenerationsmöglichkeiten der PEMBZ nach NO_x-Kontaminierung

Der Versuchsablauf sieht folgendermaßen aus:

1. Kontaminierung der PEMBZ mit 3 ppm NO bzw. NO₂ über 90 min bei 0,7 V
2. Betrieb der PEMBZ für 60 s im OCV ohne Schadgasdosierung
3. Anfahren der Referenzspannung
4. Kurzfristige Volumenstromunterbrechung auf der Kathode
5. Anfahren der Referenzspannung
6. MEA-Tausch und Konditionierung
7. Kontaminierung der PEMBZ mit 3 ppm NO bzw. NO₂ über 90 min bei 0,7 V
8. Anschließend Schadgaszufuhr stoppen und Strom für 30 s auf 100 A setzen
9. Anfahren der Referenzspannung
10. Kurzfristige Volumenstromunterbrechung auf der Kathode
11. Anfahren der Referenzspannung

In Abbildung 8.2 ist der erste Teil des Versuchsablaufs bis zum MEA-Tausch dargestellt, wobei lediglich die letzten 80 Sekunden der NO-Kontaminierung sichtbar sind.

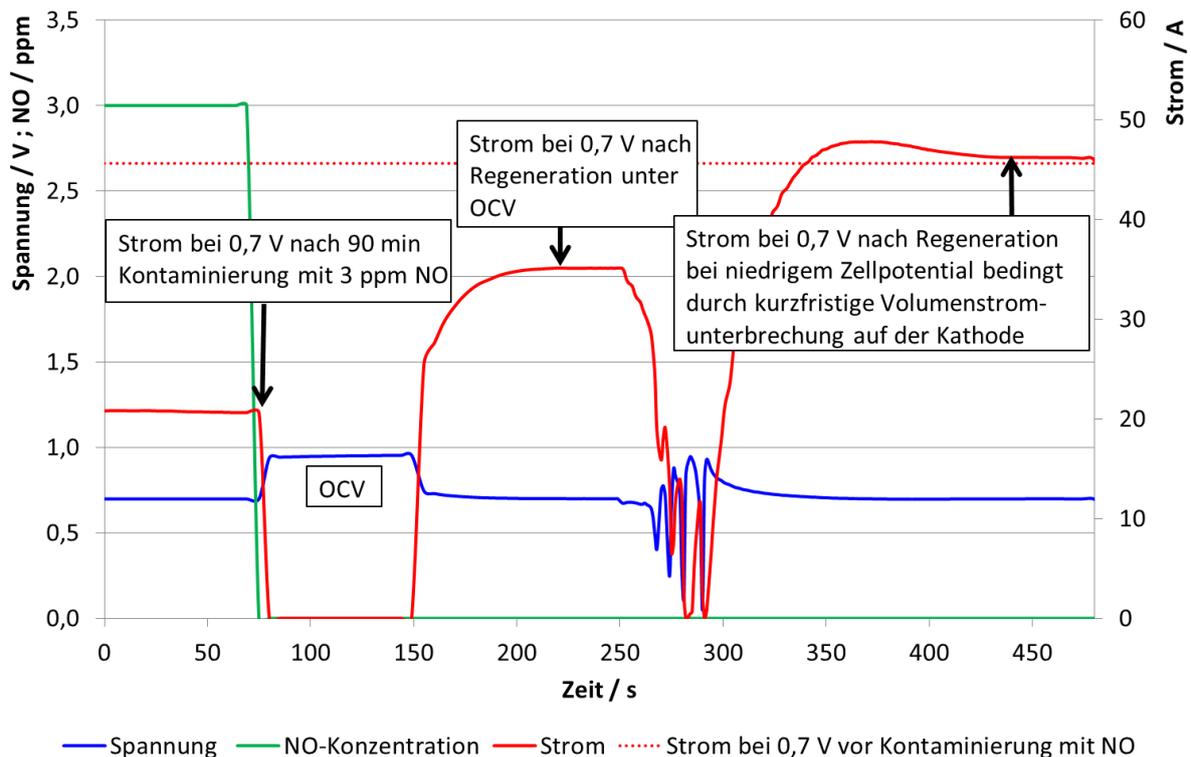


Abbildung 8.2: Untersuchungen zur beschleunigten Regeneration der PEMBZ nach Kontaminierung mit NO

Durch die Kontaminierung mit 3 ppm NO hat sich der Strom um 55 % verringert. Der anschließende Betrieb im OCV führt zu einer Erhöhung des Stroms von 20 auf 35 A. Eine vollständige Regeneration kann durch den Betrieb im OCV nicht erreicht werden. Ein längerer Betrieb im OCV ist nicht empfehlenswert, da in diesem Fall eine beschleunigte Alterung des Katalysatorträgermaterials zu erwarten ist, siehe auch Abschnitt 2.3.3. Nach dem Betrieb im OCV wird als weitere Maßnahme zur beschleunigten Regeneration der Volumenstrom der Kathode für rund 30 Sekunden unterbrochen. Dadurch können

8 Beschleunigte Regenerationsmöglichkeiten der PEMBZ nach NO_x-Kontaminierung

kurzfristig Zellspannungen von < 20 mV erzielt werden. Beim anschließenden Betrieb unter Standardbedingungen erreicht der Strom wieder den Ausgangswert vor Kontaminierung der PEMBZ. Demnach ist eine schnelle Regeneration der Kathode durch ein sehr niedriges Potential innerhalb weniger Sekunden möglich. Allerdings ist nicht erkennbar, wie niedrig das Potential für die Desorption des NO sein muss. Möglicherweise reichen auch kurzfristig hohe Stromdichten mit den resultierenden niedrigen Zellspannungen aus, um eine beschleunigte vollständige Regeneration zu erzielen. Dies wird nachfolgend untersucht.

In Abbildung 8.3 ist die Regeneration zunächst unter hohen Stromdichten sowie anschließend wiederholt durch Unterbrechung des Kathodenvolumenstroms dargestellt. Erneut wird die PEMBZ zuvor für 90 Minuten mit 3 ppm NO kontaminiert. Durch den im Teststand maximal einstellbaren Strom von 100 A sinkt die Zellspannung der kontaminierten PEMBZ auf 440 mV und steigt innerhalb von 30 Sekunden auf 460 mV an. Anschließend wird wiederum ein potentiostatischer Betriebspunkt bei 0,7 V eingestellt. Der Strom ist lediglich von 20 auf 30 A angestiegen. Der Ausgangsstrom von 45 A kann bei weitem nicht wieder erreicht werden. Anschließend wird der Volumenstrom der Kathode für ca. 30 Sekunden unterbrochen, sodass die Zellspannung kurzfristig unterhalb von 20 mV liegt. Erneut kann durch diesen Betriebszustand eine vollständige Regeneration erzielt werden. Demnach muss zur kompletten Regeneration kurzfristig eine Zellspannung von deutlich unterhalb 400 mV vorliegen.

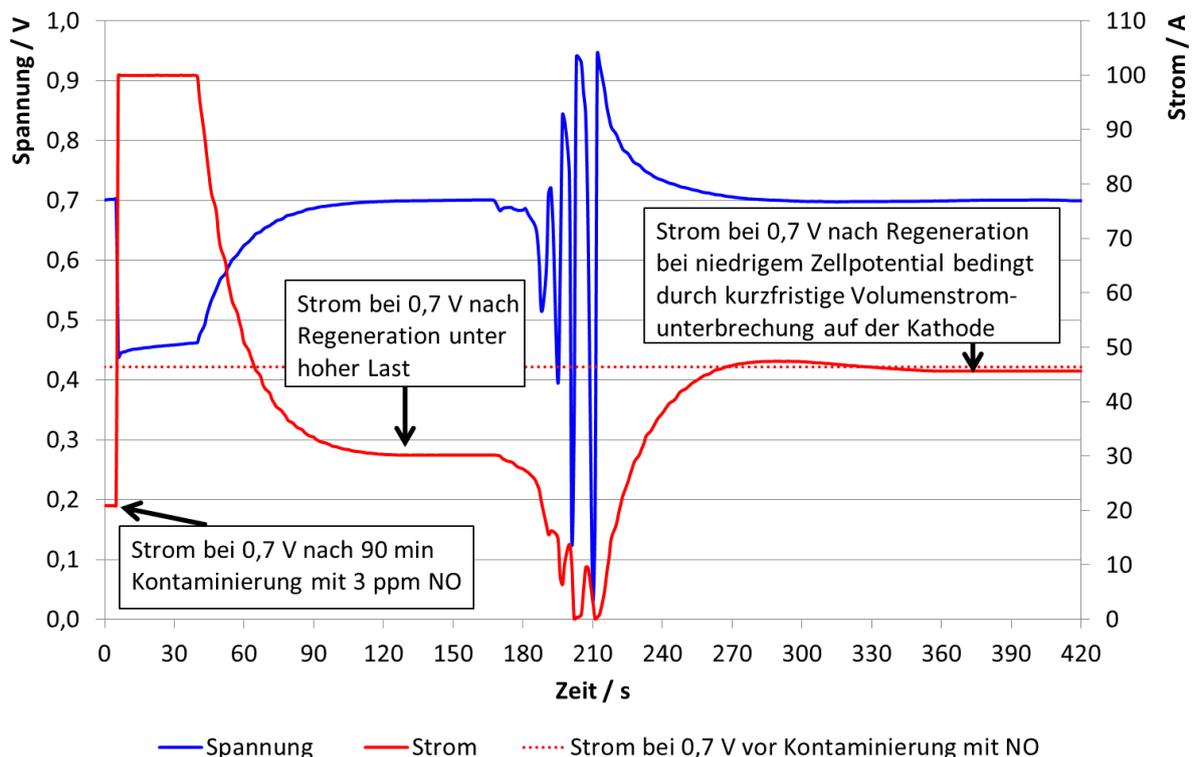


Abbildung 8.3: Untersuchungen zur beschleunigten Regeneration der PEMBZ bei niedrigen Potentialen nach Kontaminierung mit NO

Die Messungen werden mit NO₂ in der Zuluft wiederholt. Der Versuchsablauf ist identisch mit den Untersuchungen nach NO-Kontaminierung. In Abbildung 8.4 sind die Ergebnisse dargestellt.

8 Beschleunigte Regenerationsmöglichkeiten der PEMBZ nach NO_x-Kontaminierung

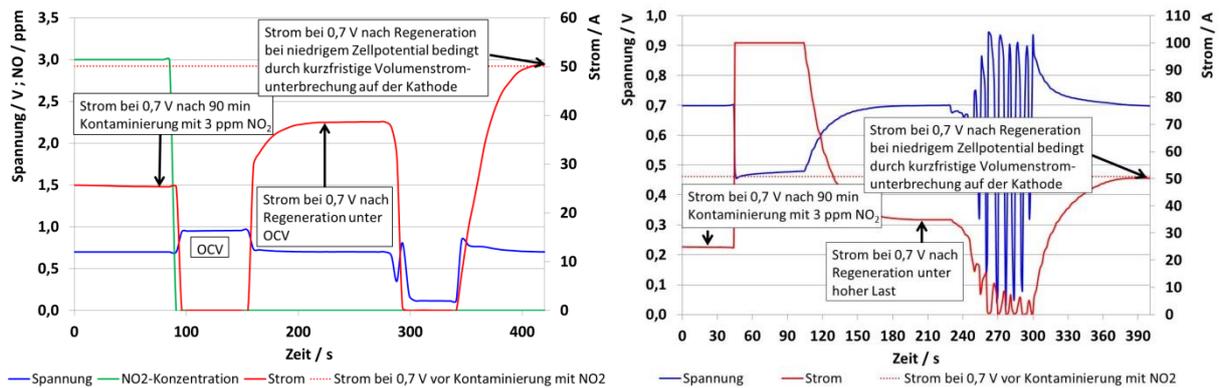


Abbildung 8.4: Untersuchungen zur beschleunigten Regeneration der PEMBZ nach Kontaminierung mit NO₂

Es zeigt sich, dass die Messergebnisse den Untersuchungen nach NO-Kontaminierung gleichen. Wiederum lässt sich die PEMBZ bei Betrieb im OCV und bei hohem Strom von 100 A, was einer Zellspannung von ca. 460 mV entspricht, nicht vollständig regenerieren. Dagegen kann bei kurzzeitiger Unterbrechung der Kathodengase innerhalb von wenigen Sekunden der Ausgangsstrom der PEMBZ vor Kontaminierung wieder erreicht werden. Die nahezu identischen Ergebnisse belegen erneut, dass bei längerfristiger, hoher Kontaminierung mit NO₂ letztendlich hauptsächlich NO am Katalysator vorliegt.

8.2.2 Analyse der Regenerationsmechanismen mittels CV-Messungen

Die in Abschnitt 8.2.1 untersuchten Regenerationsmethoden führen zu dem Ergebnis, dass es durch ein niedriges Zellpotential möglich ist, die PEMBZ nach Kontaminierung mit NO bzw. NO₂ innerhalb weniger Sekunden vollständig zu regenerieren. Liegt das Zellpotential bei ca. 450 mV oder wird die Zelle im OCV betrieben, so kann nur eine partielle Regeneration der Kathode erfolgen. Im vorliegenden Abschnitt wird dieses Resultat mit Hilfe von CV-Messungen analysiert. Da von den Untersuchungen aus Abschnitt 8.2.1 bekannt ist, dass insbesondere bei niedrigen Potentialen eine schnelle Desorption des NO_x stattfindet, werden jeweils zwei CV-Messungen durchgeführt und miteinander verglichen. Die erste CV-Messung startet bei einem Potential von 100 mV, während die zweite CV bei einem Potential von 600 mV beginnt. Das maximale Potential wird jeweils mit 1,2 V festgelegt. Damit die Zellspannung beim Wechsel von Luft auf N₂ nicht absinkt, wird der in Abschnitt 8.1 beschriebene Potentiostat eingesetzt. Insgesamt werden pro Messung jeweils fünf Zyklen hintereinander durchlaufen. Die PEMBZ wird vor jeder CV-Messreihe für 90 Minuten bei einem Zellpotential von 0,7 V mit 3 ppm NO bzw. NO₂ kontaminiert. In Tabelle 8.2 sind die Versuchsparameter dargestellt.

Tabelle 8.2: Versuchsparameter der CV-Analysen nach Kontaminierung mit NO und NO₂

Temperatur [°C]	Spannung [V]	RH [%]	NO-Konzentration trocken [ppm]	NO-Konzentration feucht [ppm]
70	0,7	100	3.0	2.64
Startpotential CV [mV]	Max. Potential CV [mV]	Min. Potential CV [mV]	Scanrate [mV s ⁻¹]	Zyklen pro Messung
100 und 600	1200	100	100	5

8 Beschleunigte Regenerationsmöglichkeiten der PEMBZ nach NO_x-Kontaminierung

In Abbildung 8.5 sind die CV-Messungen nach Kontaminierung mit NO dargestellt. Zudem ist die Referenzmessung vor Kontaminierung in rot gekennzeichnet.

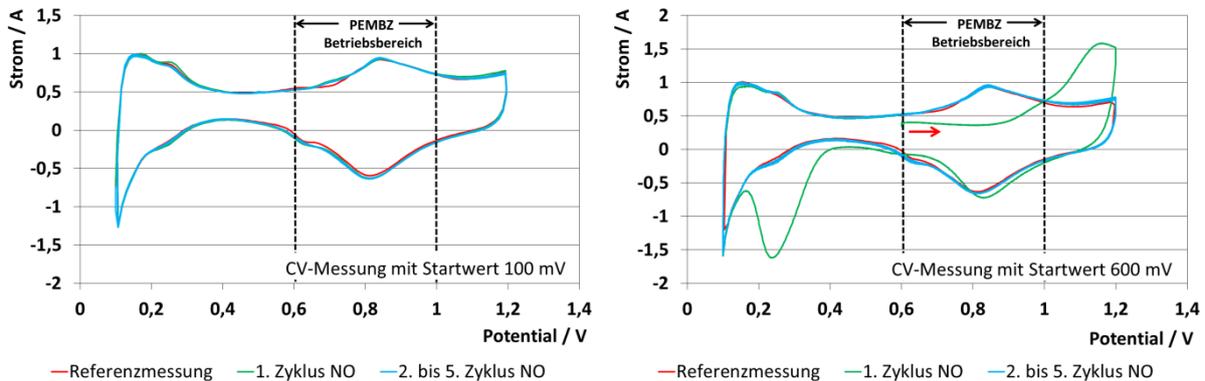
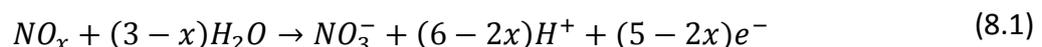


Abbildung 8.5: Vergleich der CV-Messungen nach NO-Kontaminierung mit den Startwerten 100 mV (links) und 600 mV (rechts)

Der erste Zyklus der CV-Messung ist in grün hervorgehoben, während die weiteren Zyklen in blau abgebildet sind. Je nach Startwert der CV unterscheidet sich insbesondere der erste Zyklus der jeweiligen Messung. So sind beim Startwert von 100 mV nahezu keine Veränderungen gegenüber der Referenzmessung zu erkennen. Aufgrund der Erkenntnisse aus Abschnitt 8.2.1 ist dieses Ergebnis nicht unerwartet. Die wenigen Sekunden im niedrigen Potentialbereich reichen bereits aus, um NO vollständig vom Katalysator zu lösen.

Demgegenüber treten bei den CV-Messungen mit einem Startwert bei 600 mV zwei markante Peaks auf, die bei der Referenzmessung nicht zu sehen sind und demnach NO zugeordnet werden können. Der erste Peak ereignet sich im Potentialbereich zwischen 1,0 und 1,2 V. In diesem Bereich finden Oxidationsprozesse statt. Es ist zu vermuten, dass der Peak aufgrund einer Oxidation von NO oder auch NO₂ zu HNO₃⁻ entsteht. Chen et al. und Jing et al. nehmen an, dass eine Oxidation von NO_x in diesem Bereich nach Gleichung (8.1) stattfindet [108, 110].



Chen et al. führten bei ihren Arbeiten CV-Messungen in saurer Lösung unter BZ-ähnlichen Bedingungen und mit einer sehr hohen Kontaminierung von 500 ppm NO₂ durch. Sie entdeckten ebenfalls den ausgeprägten Oxidationspeak nach NO_x-Schädigung, allerdings erst bei einem Potential von 1,25 V. Durch die Oxidierung wird ein Teil des NO vom Katalysator desorbiert. Die Ergebnisse von St. Pierre et al. und Vooy's et al. bestätigen, dass unter BZ-Bedingungen erst oberhalb von 1,0 V eine Oxidierung von NO_x erfolgt [102, 108]. Dies ist auch der Grund dafür, dass durch den Betrieb im OCV bei ca. 0,9 bis 0,95 V nur eine partielle Regeneration nach NO_x-Kontaminierung möglich ist.

Ein weiterer Peak tritt im negativen Halbkreis im Bereich von 0,3 bis 0,2 V auf. Dieser kann wiederum NO_x zugeordnet werden. Auch Chen et al. konnten diesen Peak detektieren, aber in einem niedrigeren Potentialbereich zwischen 0,25 und 0,0 V. Der Bereich des negativen Zyklus zwischen 0,0 und 0,3 V wird Reduktionsprozessen zugeordnet [4]. NO_x könnte in diesem Fall nach Gleichung (8.2) reduziert werden zu NH₄⁺.



8 Beschleunigte Regenerationsmöglichkeiten der PEMBZ nach NO_x-Kontaminierung

Die Lage des Reduktionspeaks erklärt den Verlauf der Regeneration bei niedrigen Potentialen. Die Einstellung auf den maximalen Strom von 100 A verringert die Zellspannung nur auf einen Wert um 460 mV. In diesem Potentialbereich findet keine vollständige Regeneration statt, da der Reduktionspeak erst bei niedrigeren Potentialen ausgeprägt ist. Daher ist die beschleunigte, vollständige Regeneration der PEMBZ nur durch einen Betriebszustand unterhalb von 400 mV zu erzielen. Weiterhin ist bei der CV-Messung mit Startwert 600 mV der H₂-Oxidationspeak im ersten Zyklus kaum vorhanden. Dies deutet auf eine nahezu vollständige Belegung der ECSA durch NO hin.

Bei Betrachtung der nachfolgenden Zyklen 2 bis 5 wird festgestellt, dass diese wieder nahezu mit der Referenzmessung übereinstimmen. Die ausgeprägten NO_x-bedingten Peaks sind verschwunden. Dies zeigt unverkennbar, dass die NO-Adsorption sehr schwach ist und bereits eine Verweilzeit von wenigen Sekunden genügt, um eine vollständige Regeneration zu erzielen.

Die Messungen werden mit dem Schadgas NO₂ wiederholt. In Abbildung 8.6 sind die CV-Messungen bei den Startwerten 100 mV und 600 mV dargestellt.

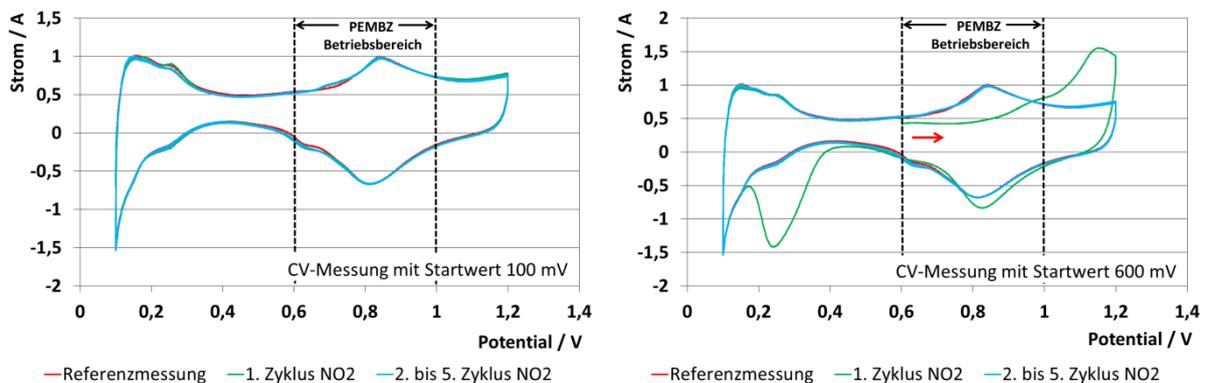


Abbildung 8.6: Vergleich der CV-Messungen nach NO₂-Kontaminierung mit den Startwerten 100 mV (links) und 600 mV (rechts)

Wiederum ist die Referenzmessung vor Kontaminierung in rot zum Vergleich mit abgebildet. Der erste Zyklus der CV-Messung ist grün gekennzeichnet. Die weiteren Zyklen sind in blau hervorgehoben. Die Ergebnisse sind nahezu identisch mit den CV-Messungen nach NO-Beaufschlagung. Dies deckt sich auch mit den Untersuchungen in Abschnitt 8.2.1. Erneut lässt die Analyse der CV-Messungen darauf schließen, dass bei längerfristiger Kontaminierung mit hohen NO₂-Konzentrationen sich größtenteils NO am Katalysator befindet bzw. die Bindung der Stickoxide ähnlich schwach ist wie bei der Kontaminierung mit NO.

Werden die Ergebnisse von Chan et al. mit den Messungen in der PEMBZ verglichen, so fällt ein großer Unterschied auf. Chen et al. konnten eine vollständige Regeneration des Katalysators nur durch eine Oxidation erreichen. Durch die Reduktion war eine komplette Wiederherstellung nicht möglich. Demgegenüber zeigen die Versuche mit der Testzelle, dass auch mit der NO-Reduktion der Ausgangsstrom wieder erzielt werden kann.

8.3 Bewertung der beschleunigten Regeneration nach NO_x-Kontaminierung

Im vorliegenden Kapitel 8 wurden Untersuchungen zur beschleunigten Regeneration der PEMBZ nach NO_x-Kontaminierung durchgeführt. Dabei wurden Potentialbereiche der PEMBZ eingestellt, unter denen die Stabilität von NO bzw. NO₂ schwach ist und daher Oxidations- bzw. Reduktionsprozesse überwiegen. Die Untersuchungen ergaben zunächst die wichtige Erkenntnis, dass es möglich ist, innerhalb weniger Sekunden die PEMBZ nach vorheriger Kontaminierung vollständig zu regenerieren. Dies kann allerdings nur bei einem sehr niedrigen Potential von < 300 mV erfolgen. Dieser Zustand lässt sich im Standardbetrieb aber nicht einstellen, sodass die Regeneration nur möglich ist, wenn das BZ-Fahrzeug für einen längeren Zeitpunkt abgestellt und die PEMBZ nicht mehr in Betrieb ist. Soll dieser Reinigungsprozess auch im laufenden Zellbetrieb Anwendung finden, z.B. beim Stehen vor einer roten Ampel, so muss die Betriebsstrategie der BZ-Fahrzeuge geändert werden. Dabei sind Aufwand und Nutzen gegenüberzustellen. Eine Abwägung zwischen akzeptablen Leistungsverlusten durch NO_x und Mehrkosten bzw. gegebenenfalls auch verkürzte Lebensdauer des Stacks durch Anpassungen der Betriebsstrategie muss erfolgen.

Problematisch könnte zudem das bei der Reduktion von NO_x möglicherweise entstehende NH₄⁺ sein, welches im Verdacht steht, die Membran anzugreifen und chemische Bindungen zu zersetzen. Dies würde langfristig zur irreversiblen Schädigung der Membran führen [100–102]. Vermutlich ist die Bildung von NH₄⁺ auch ein Grund für die verstärkte Degradation bei langfristiger, wiederkehrender NO-Beaufschlagung der PEMBZ, wie sie u.a. in den Abschnitten 5.2.2 und 6.3 beobachtet wurde.

Eine Regeneration durch den Betrieb im OCV und somit unter hohen Potentialen wird als wenig sinnvoll angesehen. Zum einen führen die hohen Potentiale zu erhöhter irreversibler Degradation der PEMBZ und zum anderen setzen die NO_x-beteiligten Oxidationsprozesse zur Reinigung des Katalysators erst oberhalb von 1 V ein. Dieser Zustand lässt sich im Betrieb mit OCV gar nicht erreichen, sodass lediglich eine partielle Regeneration mit den verbundenen negativen Nebeneffekten erzielt werden kann.

Allgemein stellt sich die Frage nach den negativen Langzeitfolgen einer NO_x-Kontaminierung, auch wenn durch beschleunigte Regenerationsmethoden die kurzfristig auftretenden Leistungsverluste schnell wieder aufgehoben werden können. Selbst ohne schnelle Regeneration ist die PEMBZ innerhalb ihrer Lebensdauer wiederholt niedrigen Potentialen ausgesetzt, sodass zwangsläufig eine Reduktion von am Katalysator befindlichen NO_x ermöglicht wird. Aus diesem Grund ist eine Präventionsmaßnahme wie die Integration eines Kathodenluftfilters eine sinnvolle Systemergänzung zur Erhöhung der Lebensdauer, da zudem auch weitere schädliche Gase gefiltert werden könnten.

9 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit beschäftigte sich mit einer umfassenden Analyse zum Einfluss von verkehrsbedingten Stickoxiden auf die Kathode der PEMBZ. Im Anschluss an die Grundlagen der PEMBZ erfolgte für ein besseres Verständnis zunächst eine ausführliche Beschreibung über die Entstehung, die Verteilung und die Wirkweise der Stickoxide. Zudem wurden in einer Literaturrecherche sowohl die aktuell auftretenden NO_x -Konzentrationen in der Umgebungsluft als auch die bisher bekannten Auswirkungen von NO_x auf die PEMBZ ermittelt.

Aus der Literatur ist zwar bekannt, dass eine NO_x -Kontaminierung auf der Kathode zu erheblichen Leistungsverlusten der PEMBZ führen kann. Allerdings wurden die Untersuchungen zumeist unter sehr hohen Schadgaskonzentrationen durchgeführt. Zudem herrscht nach wie vor Unklarheit über den genauen Schadmechanismus. Außerdem erfolgten hauptsächlich Messungen mit NO_2 , obwohl in verkehrsbelasteten Gegenden die NO -Konzentrationen im Vergleich zu NO_2 deutlich höhere Werte annehmen.

Unter Beachtung dieser Punkte wurden zunächst die Schädigungsmechanismen von NO und NO_2 unter erhöhten Konzentrationen ermittelt und miteinander verglichen. Als elektrochemische Messunterstützung diente dabei die Impedanz-Spektroskopie. Anschließend wurde in Labortests sowie bei einem Langzeittest an einer Luftmessstation der Einfluss von NO_x unter real auftretenden Konzentrationen und einem längerem Kontaminierungszeitraum analysiert. Dadurch konnten die Spannungsschwankungen der BZ-Stacks direkt mit der Höhe der Schadgaskonzentration in Zusammenhang gesetzt werden. Zur Ermittlung der langfristigen Degradation unter NO_x wurden zwei identische BZ-Systeme eingesetzt, wobei bei einem System ein Schadgas-Luftfilter vor Eintritt der Kathode integriert wurde.

Der Einfluss unterschiedlicher Betriebsbedingungen der PEMBZ (Temperatur, Gasbefeuchtung, Zellpotential) auf die NO_x -verursachte Degradation wurde mit einer nahezu Gradienten-freien Testzelle unter erhöhtem Betriebsdruck untersucht. Zudem diente diese Testzelle auch als Plattform für die Ermittlung der Regenerationsmöglichkeiten der PEMBZ nach Kontaminierung mit NO_x . Es wurde dabei die Regeneration zum einen unter variablen Betriebsbedingungen und zum anderen sowohl unter Schadgas-freier als auch unter NO_x -kontaminierter Luftzufuhr auf der Kathode getestet.

Abschließend wurden auf den Erkenntnissen der Untersuchungen mit Hilfe von CV-Messungen als Analysetool beschleunigte Regenerationsmöglichkeiten erprobt und deren Anwendbarkeit im BZ-Fahrzeug diskutiert.

Die aufwendigen und vielfältigen Messreihen mit der Testzelle vom AFCC erfolgten größtenteils im Rahmen eines vom BMWi geförderten Projektes mit dem Kurztitel „ALASKA“ und dem Förderkennzeichen 03ET6036A.

Bereits in der ersten Messreihe wurde deutlich, dass der Einfluss von NO auf die PEMBZ nicht mit der Wirkweise von NO_2 übereinstimmt. Während bei Kontaminierung mit NO die Zellspannung der PEMBZ sofort sinkt, so tritt der negative NO_2 -bedingte Effekt verzögert auf. Bei langfristiger Kontaminierung liegen allerdings die negativen Auswirkungen von NO und NO_2 auf die PEMBZ in einer gleichen Größenordnung vor. Dieser Trend war bei allen weiteren Messreihen innerhalb dieser Arbeit sichtbar. Da in städtischen, verkehrsbelasteten Gegenden die NO -Konzentrationen deutliche höhere Werte im Vergleich zu NO_2 erreichen, ist diese Erkenntnis von großer Bedeutung. So sind kurzfristig auftretende Leistungsverluste der PEMBZ hauptsächlich NO und nicht NO_2

zuzuordnen. Dies zeigte sich auch deutlich im Langzeittest. Die dort auftretenden Spannungsverluste von bis zu 3 % der Gesamtspannung stehen in direktem Zusammenhang mit der vor Ort gemessenen NO-Konzentration. Beachtenswert ist zudem, dass die Spannungsverluste unter real auftretender Konzentration im Bereich von 100 bis 200 ppb in der Umgebungsluft gemessen werden. Diese Konzentrationen sind relativ niedrig im Vergleich zu den in Tunneln und direkt hinter Fahrzeugen gemessenen NO- und NO₂-Konzentration, die kurzfristig Werte von bis zu 2 ppm erreichen können. Die Messungen mit der Testzelle unter variablen Betriebsbedingungen bestätigten, dass bereits geringe NO-Konzentrationen < 1 ppm innerhalb kurzer Zeit zu hohen Leistungsverlusten führen können. Messungen unter real auftretenden NO_x-Konzentrationen wurden erstmals innerhalb dieser Arbeit ausführlich praktiziert. Die wichtigen Erkenntnisse rechtfertigten den hohen Messaufwand, insbesondere beim Langzeittest an der Luftmessstation.

Die Messungen mit der Testzelle ergaben zudem, dass es bei Variation der Betriebsparameter zwar teilweise Abschwächungen beim negativen NO_x-bedingten Einfluss auf die PEMBZ gibt, allerdings auch unter optimalen Betriebsbedingungen deutliche Leistungsverluste sogar bei geringen Konzentrationen nicht verhindert werden können. Abschwächend wirken insbesondere hohe Temperaturen, während die Gasbefeuchtung auf der Kathode nicht relevant ist. Einen leichten Einfluss zeigt auch das Zellpotential. Die Stromverluste sind bei niedrigem Zellpotential und demnach hoher Stromdichte (bei gleicher NO_x-Konzentration in der Zuluft) höher.

Grundsätzlich ist eine vollständige Regeneration der PEMBZ nach vorheriger NO bzw. NO₂-Kontaminierung bei Beaufschlagung der Kathode mit Schadgas-freier Luft möglich. Der Regenerationsprozess kann durch eine erhöhte Zelltemperatur und hohe Stromdichten beschleunigt werden. Dennoch dauert die Regeneration unter den Betriebsbedingungen der PEMBZ, insbesondere im Potentialbereich zwischen 0,5 und 0,9 V länger als die vorherigen Leistungsreduzierungen durch NO_x. Je nach Betrieb kann das Erreichen des Ausgangszustandes der PEMBZ vor Kontaminierung mehrere Stunden andauern. Zudem wurde beobachtet, dass bei geringen Temperaturen von < 50°C eine vollständige Regeneration nicht möglich ist.

Das Erreichen der Ausgangsleistung kann nur unter Betrieb mit Schadgas-freier Luft garantiert werden. Die Untersuchungsreihe zur Regeneration der PEMBZ unter NO- bzw. NO₂ kontaminierter Zuluft auf der Kathode zeigte, dass selbst bei der geringen Kontaminierung von 100 ppb keine vollständige Regeneration auftritt. Die Leistungsverluste stabilisieren sich bei ca. 3 %. Dies ist beachtenswert, da bei kurzfristiger Kontaminierung mit 100 ppb NO und NO₂ keine Degradation zu erkennen ist. Dort setzt erst oberhalb von 100 ppb ein Spannungsverlust ein. Weiterhin konnte bei der Messreihe festgestellt werden, dass sich bei stufenweiser Reduzierung der NO_x-Kontaminierung nach einiger Zeit unter der jeweiligen Konzentration ein stabiler Spannungs- oder Stromwert einstellt. Es entwickelt sich ein konzentrationsabhängiges dynamisches Gleichgewicht, das auch bei weiterer Kontaminierung bestehen bleibt. Diese Ergebnisse verdeutlichen, dass der Leistungsabfall nicht von der dosierten Schadgasmenge, sondern von der Konzentration in der Zuluft abhängt. Allerdings ist der Spannungsverlauf in Abhängigkeit von der Schadgaskonzentration nicht linear. Insbesondere im Bereich zwischen 200 und < 1.000 ppb sind die Leistungsverluste in Abhängigkeit der NO_x-Konzentration höher, bis letztendlich auch bei diesen geringen Konzentrationen ein Gleichgewicht erreicht wird.

Der Schädigungsmechanismus wurde mit Hilfe von Impedanz-Messungen und bei der Entwicklung der beschleunigten Regenerationsverfahren auch mit Unterstützung

von CV-Messungen ermittelt und bewertet. Neben der Bewertung der Impedanzspektren wurden auch Ausgleichsrechnungen zwischen einem elektrischen Ersatzschaltbild als BZ-Modell und den ermittelten Messdaten durchgeführt. Der Verlauf der Spektren ist, trotz kontinuierlich zugeführter Schadgaskonzentration, nicht linear. Die mittelfrequenten Impedanzen, die die Prozesse am Katalysator widerspiegeln, steigen zunächst an, verringern sich anschließend wieder leicht und stabilisieren sich letztendlich. Auffällig ist die vorübergehend starke Zunahme der Impedanzen im niederfrequenten Bereich, der Diffusionsvorgänge repräsentiert. Nach einem Anstieg verringern sich die Impedanzen wieder stark und nehmen im Gleichgewichtszustand Werte an, die nur noch minimal über denen der Referenzmessung vor NO_x -Kontaminierung liegen. Der Verlauf der Impedanzspektren während der Kontaminierung ist bei NO und NO_2 gleich. Lediglich treten bei NO_2 -Kontaminierung die Veränderungen verzögert auf, was dem Spannungsverlauf entspricht. Die Impedanz-Messungen, die während der Messreihe zur Regeneration unter Schadgas-belasteter Luft durchgeführt wurden, zeigen einen ähnlichen Verlauf. Insbesondere bei den Gleichgewichtszuständen im Konzentrationsbereich zwischen 200 und 500 ppb nehmen die Diffusionsimpedanzen maximale Werte an. Der Membranwiderstand sowie die Anodenimpedanz bleiben bei allen Messungen konstant, sodass kein negativer Einfluss von NO_x auf die Membran oder eine Diffusion von NO_x auf die Anode zu erwarten ist.

Die Ausgleichsrechnung ergab, dass im Konzentrationsbereich zwischen 200 ppb und 500 ppb der Warburg-Parameter der Nernst-Diffusion die höchsten Werte einnimmt. Es wird angenommen, dass der Bedeckungsgrad des Katalysators einen großen Einfluss auf den Leistungsverlust der PEMBZ hat. Insbesondere bei niedrigen Bedeckungsgraden konkurriert NO mit der ORR um freie aktive Zentren, was eine Anhebung der Diffusionsimpedanzen fördert. Das liegt daran, dass NO bei geringen Bedeckungen genau wie Sauerstoff eine fcc-Struktur (3-fach-Bindung) an Platin favorisiert. Mit höheren Bedeckungsgraden verlagert sich bei Anwesenheit von O_2 die Adsorption von NO an Platin weitgehend auf atop-Plätze (1-fach-Bindungen) [78, 79]. Die Belegung der aktiven Zentren ist zwischen 200 ppb und 2 ppm relativ stabil, was die konstanten Werte des Ladungsdurchtrittswiderstandes und der Doppelschichtkapazität bestätigten. Erst unterhalb von 200 ppb löst sich NO wieder von Platin. Ein Ausgangszustand der Modellwerte kann erst nach Beaufschlagung mit Schadgas-freier Luft erfolgen.

NO_2 führt zu einem verzögerten Einfluss auf die PEMBZ. Es wird angenommen, dass NO_2 nach molekularer Bindung an Platin sofort in NO und O dissoziiert. Zudem besitzt NO_2 eine Bindungsgeometrie, die nicht mit der von Sauerstoff konkurriert. Weiterhin wird vermutet, dass adsorbiertes NO nach der Zugabe von NO_2 weniger stabil ist als das nach Zugabe von NO [78, 79, 95, 128]. Da die Dissoziation als auch die Desorption hohe Geschwindigkeitskoeffizienten aufweisen, befindet sich demnach bei langfristiger Kontaminierung kaum NO_2 auf der Pt-Oberfläche [91, 92, 94]. Bestätigt wird diese These dadurch, dass sich bei sämtlichen Versuchen die Leistungsverluste bei langfristiger Kontaminierung zwischen NO und NO_2 nahezu nicht unterschieden. Auch der Verlauf der Regeneration ist annähernd identisch.

Die Impedanz-Messungen mit anschließender Auswertung geben einen detaillierten Aufschluss über den Mechanismus bei NO_x -Kontaminierung der PEMBZ. Es kann gezeigt werden, dass die Membran nicht betroffen ist und eine schwache Adsorption von NO_x am Katalysator stattfindet. Zudem war ein beschleunigter Einfluss bei niedrigen Konzentrationen sichtbar, da sich bei geringen Bedeckungsgraden die Bindungseigenschaften zwischen NO und O ähnelten. Die Gesamtleistungsverluste steigen aller-

dings mit zunehmender NO_x Konzentration in der Zuluft. Die Ergebnisse der Impedanz-Messungen sind aber auch mit einigen Fragestellungen versehen, die in der vorliegenden Arbeit nicht ausreichend gelöst werden konnten. So geht die Zu- und anschließende Abnahme der Impedanzen, insbesondere im niederfrequenten Bereich, während der Kontaminierung nicht mit dem Spannungsverlauf der PEMBZ einher. Aufgrund dieses Phänomens können innerhalb der Kontaminierungsphase zwei nahezu identische Impedanz-Spektren auftreten, wogegen sich die gemessene Spannung der PEMBZ zum Zeitpunkt der Aufnahme des jeweiligen Spektrums aber stark unterscheidet. Lediglich die Messpunkte im jeweiligen Frequenzbereich haben sich leicht verschoben. Daher ist eine exakte Bewertung des Zellzustandes bei Kontaminierung der Zelle mit NO bzw. NO_2 auf Basis der Impedanz-Spektren nicht trivial möglich.

Das abschließende Kapitel 8 beschäftigte sich mit der beschleunigten Regeneration der PEMBZ nach NO_x -Beaufschlagung, da zuvor festgestellt wurde, dass auch bei optimalen Betriebsbedingungen eine Regeneration zum einen nur unter Schadgas-freier Luft erfolgen und zum anderen bis zu einigen Stunden andauern kann. Dieser Zustand ist im BZ-Fahrzeug nicht vertretbar. Zur beschleunigten Regeneration wurden Potentialbereiche der PEMBZ angefahren, unter denen die Stabilität von NO bzw. NO_2 schwach ist und daher Oxidations- bzw. Reduktionsprozesse überwiegen. Es konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, innerhalb weniger Sekunden die PEMBZ nach vorheriger Kontaminierung vollständig zu regenerieren. Dies wird bei einem sehr niedrigen Potential von < 300 mV erreicht. Die Ergebnisse der CV-Messungen zeigen in diesem Bereich einen ausgeprägten Reduktionspeak, der NO zugeordnet werden kann.

Der niedrige Potentialbereich weicht vom Standardbetrieb ab, sodass die Regeneration nur möglich ist, wenn das BZ-Fahrzeug für einen längeren Zeitpunkt abgestellt und die PEMBZ nicht mehr in Betrieb ist. Problematisch bei der Regeneration könnte zudem das bei der Reduktion von NO_x möglicherweise entstehende NH_4^+ sein, welches im Verdacht steht, die Membran anzugreifen und chemische Bindungen zu zersetzen. Dies würde langfristig zur irreversiblen Schädigung der Membran führen [100–102]. Die langfristig verstärkte Degradation der PEMBZ konnte sowohl beim Langzeittest als auch bei der Messreihe mit diskontinuierlichen NO -Kontaminierungsintervallen auf die PEMBZ ermittelt werden.

Aus diesem Grund ist der Einbau eines Kathodenluftfilters im BZ-Fahrzeug zu empfehlen, da Worst-Case Szenarien, wie z.B. Stau in Tunneln oder auch der Fahrbetrieb in asiatischen Metropolen mit höherer Schadgasbelastung nicht ausgeschlossen werden können. Eine beschleunigte Regeneration ist bei niedrigen Kathodenpotentialen zwar möglich, müsste aber im laufenden Zellbetrieb Anwendung finden, z.B. beim Stehen vor einer roten Ampel. Dies ist durch eine Anpassung der Betriebsstrategie der BZ-Fahrzeuge durchaus denkbar. Dabei sind Aufwand und Nutzen von Filter und Reinigungsstrategie gegenüberzustellen. Grundsätzlich gilt unabhängig vom Regenerationspotential: Je sauberer die zugeführte Umgebungsluft desto länger die Lebensdauer des BZ-Stacks. In diesem Sinne sollte neben der Anwendung von Präventionsmaßnahmen auch der Umweltschutzgedanke der Automobilindustrie in den Vordergrund rücken, um auch nachfolgenden Generationen eine umweltfreundliche Mobilität unter blauem Himmel zur Verfügung stellen zu können.

Literaturverzeichnis

- [1] Brackel, B. von. 2016. *Ab heute sind wir auf dem Vormarsch*. <http://www.klimaretter.info/politik/hintergrund/21102-ab-heute-sind-wir-auf-dem-vormarsch>. Accessed 30 April 2016.
- [2] Umweltbundesamt Fachgebiet I 1.5. 2015. UBA Bericht Umwelt Daten 2015. Umwelttrends in Deutschland 2015.
- [3] Toyota Deutschland GmbH. 2015. *Der Toyota Mirai*. <https://www.toyota.de/automobile/der-toyota-mirai.json>. Accessed 28 February 2016.
- [4] Kurzweil, P. 2013. *Brennstoffzellentechnik. Grundlagen, Komponenten, Systeme, Anwendungen*. Springer, Wiesbaden.
- [5] Trueb, L. F. and Rüetschi, P. 1998. *Batterien und Akkumulatoren. Mobile Energiequellen für heute und morgen*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, s.l.
- [6] Heinzl, A., Ed. 2006. *Brennstoffzellen. Entwicklung, Technologie, Anwendung*. Energietechnik. Müller, Heidelberg.
- [7] Lehner, M. 2014. *Power-to-Gas. Technology and business models*. Springer briefs in energy. Springer, Cham, Heidelberg.
- [8] Grünweg. 2016. Brennstoffzellenauto Honda Clarity. Zweiter so. *Spiegel online* 2016 (Apr. 2016).
- [9] Corbo, P., Migliardini, F., and Veneri, O. 2011. *Hydrogen Fuel Cells for Road Vehicles*. Springer London, London.
- [10] Zhang, J., Ed. 2008. *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers. Fundamentals and Applications*. Springer-Verlag, London.
- [11] Markus Backes. 2006. *Impedanzbasierte online-Diagnose des Zustandes von Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellen*. Dissertation, Technische Universität.
- [12] Hamann, C. H. and Vielstich, W. 2005. *Elektrochemie*. Wiley-VCH-Verl., Weinheim.
- [13] Jonas, K. 2009. *Online-Alterungsdiagnose und belastungsabhängige Lebensdauerprognose von Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen*. Techn. Univ., Diss.--Dresden, 2009. Fortschritt-Berichte VDI Reihe 12, Verkehrstechnik/Fahrzeugtechnik 702. VDI-Verl., Düsseldorf.
- [14] Siemer, M. 2007. *Lokale Entropieproduktionsraten in der Polymerelektrolyt-Membran-Brennstoffzelle*. Dissertation, Helmut-Schmidt-Universität.
- [15] Barbir, F. 2005. *PEM fuel cells. Theory and practice*. Sustainable world series. Elsevier Academic, Amsterdam, London.
- [16] Markovic, N. 2002. Surface science studies of model fuel cell electrocatalysts. *Surface Science Reports* 45, 4-6, 117–229.
- [17] Büchi, F. N., Inaba, M., and Schmidt, T. J. 2009. *Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability*. Springer-Verlag, s.l.
- [18] U.S. Department Of Energy. The Department of Energy Hydrogen and Fuel Cells Program Plan 2011, 51.
- [19] U.S. Department Of Energy. 2012. Fuel Cell Technologies Program Multi-Year Research, Development and Demonstration Plan - 3.4 Fuel Cells, 3.4 - 2.
- [20] Maaß, S. 2007. *Langzeitstabilität der Kathoden-Katalysatorschicht in Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen*. Univ., Dissertation, Stuttgart, 2007. Cuvillier, Göttingen.
- [21] Bi, W. and Fuller, T. F. 2008. Modeling of PEM fuel cell Pt/C catalyst degradation. *Journal of Power Sources* 178, 1, 188–196.
- [22] Knights, S. D., Colbow, K. M., St-Pierre, J., and Wilkinson, D. P. 2004. Aging mechanisms and lifetime of PEFC and DMFC. *Journal of Power Sources* 127, 1-2, 127–134.
- [23] Tang, H., Peikang, S., Jiang, S. P., Wang, F., and Pan, M. 2007. A degradation study of Nafion proton exchange membrane of PEM fuel cells. *Journal of Power Sources* 170, 1, 85–92.
- [24] Scherer, G. G. and Gürsel, S. A., Eds. 2008. *Fuel cells I*. Advances in polymer science 215. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg.
- [25] Collier, A., Wang, H. H., Ziyuan X., Zhang, J., and Wilkinson, D. P. 2006. Degradation of polymer electrolyte membranes. *International Journal of Hydrogen Energy* 31, 13, 1838–1854.
- [26] Baehr, H. D. and Kabelac, S. 2006. *Thermodynamik. Grundlagen und technische Anwendungen : mit zahlreichen Tabellen*. Springer-Lehrbuch. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg.
- [27] Andreaus, B. 2004. Proton-conducting polymer membranes in fuel cells—humidification aspects. *Solid State Ionics* 168, 3-4, 311–320.
- [28] Chen, D., Li, W., and Peng, H. 2008. An experimental study and model validation of a membrane humidifier for PEM fuel cell humidification control. *Journal of Power Sources* 180, 1, 461–467.

- [29] Töpler, J. and Lehmann, J. 2014. *Wasserstoff und Brennstoffzelle. Technologien und Marktperspektiven*. SpringerLink. Springer Vieweg, Berlin.
- [30] Asghari, S., Mokmeli, A., and Samavati, M. 2010. Study of PEM fuel cell performance by electrochemical impedance spectroscopy. *International Journal of Hydrogen Energy* 35, 17, 9283–9290.
- [31] Yuan, X.-Z. 2010. *Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells. Fundamentals and Applications*. Springer-Verlag London, London.
- [32] Wang, H. H., Li, H., and Yuan, X.-Z., Eds. 2012. *PEM fuel cell diagnostic tools*. Taylor & Francis/CRC Press, Boca Raton, Fla.
- [33] Gerteisen, D. 2015. Impact of Inhomogeneous Catalyst Layer Properties on Impedance Spectra of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. *J. Electrochem. Soc.* 162, 14, F1431-F1438.
- [34] Göhr, H. 1981. Über Beiträge einzelner Elektrodenprozesse zur Impedanz. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 85, 4, 274–280.
- [35] Bayrisches Landesamt für Umwelt. *Umweltmedium Luft*.
- [36] Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie. Stickstoffdioxid (NO₂). Quellen – Emissionen – Auswirkungen auf Gesundheit und Ökosystem – Bewertungen – Immissionen 2012.
- [37] Rathmann et al. *PI-2011-25 Umweltbundesamt - Der Himmel über der Ruhr ist wieder blau*.
- [38] Bundesgesetz. *Bundes-Immissionsschutzgesetz. BImSchG* 1974.
- [39] Lippmann, M., Ed. 2000. *Environmental toxicants. Human exposures and their health effects*. Wiley, New York.
- [40] Klemp, D., Mihelcic, D., and Mittermaier, B. 2012. *Messung und Bewertung von Verkehrsemissionen*. Schriften des Forschungszentrums Jülich Reihe Energie & Umwelt Bd. 21. Forschungszentrum Jülich, Jülich.
- [41] Bundesministerium für Verkehr und digitale Infrastruktur. *Verkehrsprognose 2030*.
- [42] Joos, F. 2006. *Technische Verbrennung. Verbrennungstechnik, Verbrennungsmodellierung, Emissionen : mit 65 Tabellen*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg.
- [43] Reif, K., Ed. 2015. *Abgastechnik für Verbrennungsmotoren*. Bosch Fachinformation Automobil. Springer Vieweg, Wiesbaden.
- [44] Dietsche, K.-H. and Reif, K., Eds. 2014. *Kraftfahrtechnisches Taschenbuch. [Kfz-Fachwissen kompakt]*. Studium und Praxis. Springer Vieweg, Wiesbaden.
- [45] 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., and Mayer, A. 2011. Reactive nitrogen compounds (RNCs) in exhaust of advanced PM–NO_x abatement technologies for future diesel applications. *Atmospheric Environment* 45, 18, 3203–3209.
- [46] Bundesministerium für Verkehr und digitale Infrastruktur. *Bericht der Untersuchungskommission „Volkswagen“*.
- [47] Möller, D. 2011. *Luft. Chemie, Physik, Biologie, Reinhaltung, Recht*. de Gruyter, Berlin.
- [48] Bliefert, C. 2012. *Umweltchemie*. Wiley, Weinheim.
- [49] Roedel, W. and Wagner, T. 2011. *Physik unserer Umwelt. Die Atmosphäre*. Springer, Berlin.
- [50] Atkinson, R. 2000. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x. *Atmospheric Environment* 34, 12-14, 2063–2101.
- [51] Helbig, A., Baumüller, J., and Kerschgens, M. J., Eds. 2013. *Stadtklima und Luftreinhaltung*. Springer, Berlin.
- [52] Baumbach, G. 1994. *Luftreinhaltung. Entstehung, Ausbreitung und Wirkung von Luftverunreinigungen - Meßtechnik, Emissionsminderung und Vorschriften*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, s.l.
- [53] Förstner, U. 2012. *Umweltschutztechnik*. Springer, Berlin.
- [54] Warnecke, G. 1997. *Meteorologie und Umwelt. Eine Einführung*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, s.l.
- [55] Minoura, H. and Ito, A. 2010. Observation of the primary NO₂ and NO oxidation near the trunk road in Tokyo. *Atmospheric Environment* 44, 1, 23–29.
- [56] Eco Physics. *CDL 800 Series. Technisches Datenblatt*.
- [57] Urban, S. 2010. *Charakterisierung der Quellverteilung von Feinstaub und Stickoxiden in ländlichem und städtischem Gebiet*. Univ., Diss.–Wuppertal, 2010. Schriften des Forschungszentrums Jülich Reihe Energie & Umwelt Bd. 84. Forschungszentrum Jülich, Jülich.
- [58] Schleyer et al. 2013. *Das Luftmessnetz des Umweltbundesamtes*.
- [59] Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW. 2016. *Jahreskenngrößen kontinuierlicher Messungen 2015*. <http://www.lanuv.nrw.de/umwelt/luft/immissionen/berichte-und-trends/jahreskenngrößen-und-jahresberichte/2015/>. Accessed 19 May 2016.
- [60] Lenschow, P. 2001. Some ideas about the sources of PM₁₀. *Atmospheric Environment* 35, 23–33.

- [61] Ehlers, C. 2014. *Mobile Messungen - Messung und Bewertung von Verkehrsemissionen*. Univ., Diss.-- Köln, 2014. Schriften des Forschungszentrums Jülich Reihe Energie & Umwelt Bd. 229. Forschungszentrum Jülich Zentralbibliothek, Jülich.
- [62] Dräger Safety AG & Co. KGaA. *Einführung in die tragbare Gasmesstechnik*. www.draeger.com/.../9046554_Infoflip_Inhalt_Tragbare_Gasmessgeraete_de.pdf. Accessed 19 May 2016.
- [63] Latscha, H. P., Klein, H. A., and Mutz, M. 2011. *Allgemeine Chemie. Chemie-Basiswissen I*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin/Heidelberg.
- [64] Minkos et al. 2016. *Luftqualität 2015. Vorläufige Auswertung*. www.umweltbundesamt.de/publikationen/luftqualitaet-2015. Accessed 30 April 2016.
- [65] Hemfler et al. 2016. *Lufthygienischer Jahresbericht 2015*. http://www.hlnug.de/fileadmin/dokumente/luft/jahresberichte/2015/LJB2015_v1_FINAL_DRUCK.pdf.
- [66] Staatliches Gewebeaufsichtsamt Hildesheim. 2016. *Luftqualitätsüberwachung in Niedersachsen. Tabellarische Zusammenstellung der Messergebnisse 2015*. <http://www.umwelt.niedersachsen.de/luft/LUEN/jahresberichte/9127.html>. Accessed 20 May 2015.
- [67] Pausch. 2016. *Daten zur Luftqualität in Sachsen 2015*. https://www.umwelt.sachsen.de/umwelt/download/luft/Daten_zur_Luftqualitaet_2015_ohne_PM10_Inhalt.pdf.
- [68] Bayerisches Landesamt für Umwelt. 2016. *Umweltbericht Bayern 2015*. <http://www.lfu.bayern.de/umweltqualitaet/umweltbewertung/index.htm>. Accessed 20 May 2016.
- [69] Landesamt für Umwelt Rheinland-Pfalz. 2016. *Monats- und Jahresberichte. Luftmessnetz Ziemer*. <http://www.luft-rlp.de/aktuell/monatsberichte/2015/>.
- [70] Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg. 2016. *Ergebnisse der Spotmessungen in Baden-Württemberg 2015*. http://mnz.lubw.baden-wuerttemberg.de/messwerte/aktuell/static_pages/spot/spot_result15.htm. Accessed 13 May 2016.
- [71] Deng, Y., Chen, C., Li, Q., Hu, Q., Yuan, H., Li, J., and Li, Y. 2015. Measurements of real-world vehicle CO and NOx fleet average emissions in urban tunnels of two cities in China. *Atmospheric Environment* 122, 417–426.
- [72] Simmons, W. A. and Seakins, P. W. 2012. Estimations of primary nitrogen dioxide exhaust emissions from chemiluminescence NOx measurements in a UK road tunnel. *The Science of the total environment* 438, 248–259.
- [73] Braun. 2015. Stickoxid-Messung in Stuttgart. Luftbelastung im Talkessel ist extrem. *Stuttgarter Zeitung* 2015, Online-Ausgabe (Dec. 2015).
- [74] Job, G. and Rüffler, R. 2011. *Physikalische Chemie. Eine Einführung nach neuem Konzept mit zahlreichen Experimenten*. Vieweg+Teubner Verlag / Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH Wiesbaden, Wiesbaden.
- [75] Chan, D. 2014. *Thermische Alterung von Dieseloxydationskatalysatoren und NOx-Speicherkatalysatoren. Korrelierung von Aktivität und Speichereigenschaft mit physikalischen und chemischen Katalysatoreigenschaften*. KIT, Diss.--Karlsruhe, 2013. KIT Scientific Publishing; Technische Informationsbibliothek u. Universitätsbibliothek, Karlsruhe, Hannover.
- [76] Smeltz, A. D., Getman, R. B., Schneider, W. F., and Ribeiro, F. H. 2008. Coupled theoretical and experimental analysis of surface coverage effects in Pt-catalyzed NO and O₂ reaction to NO₂ on Pt(111). *Catalysis Today* 136, 1-2, 84–92.
- [77] Crocoll, M. 2003. *Modellierung und Simulation der Pt-katalysierten NO-Oxidation in sauerstoffreichen Abgasen*. Dissertation, Universität Karlsruhe.
- [78] Zhu, J. F., Kinne, M., Fuhrmann, T., Tränkenschuh, B., Denecke, R., and Steinrück, H.-P. 2003. 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, 3, 410–420.
- [79] Getman, R. B. and Schneider, W. F. 2007. DFT-Based Characterization of the Multiple Adsorption Modes of Nitrogen Oxides on Pt(111). *J. Phys. Chem. C* 111, 1, 389–397.
- [80] Bartram, M. E., Windham, R. G., and Koel, B. E. 1988. Coadsorption of nitrogen dioxide and oxygen on platinum(111). *Langmuir* 4, 2, 240–246.
- [81] Mudiyansele, K., Yi, C.-W., and Szanyi, J. 2009. Oxygen Coverage Dependence of NO Oxidation on Pt(111). *J. Phys. Chem. C* 113, 14, 5766–5776.
- [82] Mulla, S. S., Chen, N., Delgass, W. N., Epling, W. S., and Ribeiro, F. H. 2005. NO₂ inhibits the catalytic reaction of NO and O₂ over Pt. *Catal Lett* 100, 3-4, 267–270.
- [83] Mulla, S. S., Chen, N., Cumaranatunge, Blau, G., Delgass, W. N., Epling, W. S., and Ribeiro, F. H. 2006. Reaction of NO and O₂ to NO₂ on Pt. Kinetics and catalyst deactivation. *Journal of Catalysis* 241, 2, 389–399.
- [84] Henzler, M. and Göpel, W. 1994. *Oberflächenphysik des Festkörpers*. Teubner Studienbücher Physik. Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden.

- [85] Aizawa, H., Morikawa, Y., Tsuneyuki, S., Fukutani, K., and Ohno, T. 2002. A density-functional study of the atomic structures and vibrational spectra of NO/Pt(111). *Surface Science* 514, 1-3, 394–403.
- [86] Zhu, J. F., Kinne, M., Fuhrmann, T., Denecke, R., and Steinrück, H.-P. 2003. In situ high-resolution XPS studies on adsorption of NO on Pt(111). *Surface Science* 529, 3, 384–396.
- [87] Matsumoto, M., Tatsumi, N., Fukutani, K., and Okano, T. 2002. Dynamical low-energy electron diffraction analysis of the structure of nitric oxide on Pt. *Surface Science* 513, 3, 485–500.
- [88] Campbell, C. T., Ertl, G., and Segner, J. 1982. A molecular beam study on the interaction of NO with a Pt(111) surface. *Surface Science* 115, 2, 309–322.
- [89] Buchwald, R. 2003. *NO-Adsorption und laserinduzierte Adsorbatplatzänderungen an Platin-Nanopartikeln und Aufbau einer STM-UHV-Kammer*. Dissertation, Universität Oldenburg.
- [90] Ovesson, S., Lundqvist, B. I., Schneider, W. F., and Bogicevic, A. 2005. NO oxidation properties of Pt(111) revealed by ab initio kinetic simulations. *Phys. Rev. B* 71, 11.
- [91] Dahlgren, D. and Hemminger, J. C. 1982. Decomposition of NO₂ to NO and O on Pt(111). *Surface Science* 123, 2-3, L739-L742.
- [92] Segner, J., Vielhaber, W., and Ertl, G. 1982. Interaction of NO₂ with a Pt(111) Surface. *Isr. J. Chem.* 22, 4, 375–379.
- [93] Weiss, B. M. and Iglesia, E. 2009. NO Oxidation Catalysis on Pt Clusters. Elementary Steps, Structural Requirements, and Synergistic Effects of NO₂ Adsorption Sites. *J. Phys. Chem. C* 113, 30, 13331–13340.
- [94] Bhatia, D., McCabe, R. W., Harold, M. P., and Balakotaiah, V. 2009. Experimental and kinetic study of NO oxidation on model Pt catalysts. *Journal of Catalysis* 266, 1, 106–119.
- [95] Jiang, Z., Huang, W., Tan, D., Zhai, R., and Bao, X. 2006. Surface chemistry of NO and NO₂ on the Pt(110)-(1×2) surface. A comparative study. *Surface Science* 600, 21, 4860–4869.
- [96] Nagahara, Y., Sugawara, S., and Shinohara, K. 2008. The impact of air contaminants on PEMFC performance and durability. *Journal of Power Sources* 182, 2, 422–428.
- [97] Talke, A., Misz, U., Konrad, G., and Heinzl, A. 2015. Impact of Air Contaminants on Subscale Single Fuel Cells and an Automotive Short Stack. *JEE* 3, 2.
- [98] Misz, U., Talke, A., Heinzl, A., and Konrad, G. 2016. Sensitivity Analyses on the Impact of Air Contaminants on Automotive Fuel Cells. *Fuel Cells* 16, 4, 444–462.
- [99] Iwasita, T. and Nart, F. 1997. In situ infrared spectroscopy at electrochemical interfaces. *Progress in Surface Science* 55, 4, 271–340.
- [100] Rosca, V., Beltramo, G. L., and Koper, M. T. M. 2005. 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, 4, 1448–1456.
- [101] Cuesta, A. and Escudero, M. 2008. 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 : PCCP* 10, 25, 3628–3634.
- [102] St-Pierre, J., Jia, N., and Rahmani, R. 2008. PEMFC Contamination Model. Competitive Adsorption Demonstrated with NO₂. *J. Electrochem. Soc.* 155, 4, B315.
- [103] Mohtadi, R., Lee, W.-k., and van Zee, J. W. 2004. Assessing durability of cathodes exposed to common air impurities. *Journal of Power Sources* 138, 1-2, 216–225.
- [104] Imamura, D. and Yamaguchi, E. Effect of Air Contaminants on the Electrolyte Degradation in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. *ECS Trans.* 2009, volume 25, issue 1, 813–819.
- [105] Franco et al. Mechanistic investigations of NO₂ impact on ORR in PEM fuel cells: a coupled experimental and multi-scale modeling approach. *ECS Trans.* 2009, volume 25, issue 1, 1595–1604.
- [106] Moore, J. M., Adcock, P. L., Lakeman, J., and Mepsted, G. O. 2000. The effects of battlefield contaminants on PEMFC performance. *Journal of Power Sources* 85, 2, 254–260.
- [107] Uribe et al. 2003. *Electrodes for Polymer Electrolyte Membrane Operation on Hydrogen/Air and Reformate/Air. FY 2003 Progress Report*, Los Alamos, New Mexico.
- [108] Jing, F., Hou, M., Shi, W., Fu, J., Yu, H., Ming, P., and Yi, B. 2007. The effect of ambient contamination on PEMFC performance. *Journal of Power Sources* 166, 1, 172–176.
- [109] Garzon, F. 2009. *Effects of Fuel and Air Impurities on PEM Fuel Cell Performance*. www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review09/fc_22_garzon.pdf. Accessed 31 May 2016.
- [110] Chen, M., Du, C., Zhang, J., Wang, P., and Zhu, T. 2011. Effect, mechanism and recovery of nitrogen oxides poisoning on oxygen reduction reaction at Pt/C catalysts. *Journal of Power Sources* 196, 2, 620–626.
- [111] Yang, D., Ma, J., Xu, L., Wu, M., and Wang, H. 2006. The effect of nitrogen oxides in air on the performance of proton exchange membrane fuel cell. *Electrochimica Acta* 51, 19, 4039–4044.

- [112] Misz, U., Hugo, A. 2012. *Abschlussbericht - Kathodenluft II. IGF-Forschungsvorhaben AiF-FV Nummer: 16325.*
- [113] Schiller, C. A., Richter, F., Gülzow, E., and Wagner, N. 2001. Validation and evaluation of electrochemical impedance spectra of systems with states that change with time. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3, 3, 374–378.
- [114] Zahner Elektrik GmbH. 2016. *Scientific Instrumentation for Photons and Electrochemistry. Produktdatenblatt IM6.* <http://zahner.de/products/electrochemistry/im6.html>.
- [115] Springer, T. E. 1996. Characterization of Polymer Electrolyte Fuel Cells Using AC Impedance Spectroscopy. *J. Electrochem. Soc.* 143, 2, 587.
- [116] van Meirhaeghe, R. L., Dutoit, E. C., Cardon, F., and Gomes, W. P. 1976. On the application of the Kramers-Kronig relations to problems concerning the frequency dependence of electrode impedance. *Electrochimica Acta* 21, 1, 39–43.
- [117] Mansfeld, F., Ed. 2001. *New trends in electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and electrochemical noise analysis (ENA). Proceedings of the international symposium.* Proceedings volume / Electrochemical Society 2000-24. Electrochemical Society, Pennington, NJ.
- [118] Schiller, C. A. 2012. *Optimierung der dynamischen Transferfunktionsanalyse für die Impedanzspektroskopie und die intensitätsmodulierte Photospektroskopie zur Anwendung an instationären und verteilten elektrochemischen Systemen.* Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg.
- [119] De Levie, R. 1967. Electrochemical response of porous and rough electrodes. *Advances in electrochemistry and electrochemical engineering*, 6, 329–397.
- [120] Barcia, O. E., D'Elia, E., Frateur, I., Mattos, O. R., Pébère, N., and Tribollet, B. 2002. Application of the impedance model of de Levie for the characterization of porous electrodes. *Electrochimica Acta* 47, 13-14, 2109–2116.
- [121] Barsoukov, E. and Macdonald, J. R., Eds. 2005. *Impedance spectroscopy. Theory, experiment, and applications.* Wiley-Interscience a John Wiley & Sons Inc. publication, Hoboken, New Jersey.
- [122] Röseler, D. B. *SIM - Simulation and Fitting. IM6 - Bedienungsanleitung.* <http://zahner.de/support/thales-manual.html>. Accessed 3 December 2016.
- [123] Zahner-Elektrik. 2016. *Thales 04: SIM - Simulation and Fitting.* www.zahner.de/support/thales-manual.html. Accessed 14 December 2016.
- [124] Gerteisen, D. 2016. *Analyse und Auswertung von Impedanzspektren an Brennstoffzellen.* Workshop Elektrochemische Impedanzspektroskopie an Brennstoffzellen, Freiburg.
- [125] Gottesfeld, S. 1987. Oxygen Reduction Kinetics on a Platinum RDE Coated with a Recast Nafion Film. *J. Electrochem. Soc.* 134, 6, 1455.
- [126] Uribe, F. A. 1992. A Microelectrode Study of Oxygen Reduction at the Platinum/Recast-Nafion Film Interface. *J. Electrochem. Soc.* 139, 3, 765.
- [127] Olsson, L., Westerberg, B., Persson, H., Fridell, E., Skoglundh, M., and Andersson, B. 1999. A Kinetic Study of Oxygen Adsorption/Desorption and NO Oxidation over Pt/Al₂O₃ Catalysts. *J. Phys. Chem. B* 103, 47, 10433–10439.
- [128] Atkins, P. W. and Paula, J. de. 2014. *Physikalische Chemie.* Wiley-VCH-Lehrbuchkollektion 1. Wiley-VCH, Place of publication not identified.
- [129] Freudenberg Filtration Technologies SE & Co. KG. 2016. Datenblatt micronAir fuel cell filters.
- [130] SylaTech GmbH. 2011. *Wasserstoffelektrolyseure. Übersicht.* <http://www.sylatech.de/wasserstoff.html>. Accessed 8 August 2016.
- [131] Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen. 2016. *Übersicht Stationen und Messwerte.* <https://www.lanuv.nrw.de/umwelt/luft/immissionen/stationen-und-messwerte/>. Accessed 8 August 2016.
- [132] Beuth Hochschule für Technik Berlin. *Antoine-Parameter.* public.beuth-hochschule.de/~wseifert/lmr/thermo/BilderThermo/Theorie/Antoine_Parameter.pdf. Accessed 28 December 2016.
- [133] Vooy, A. de, Beltramo, G. L., van Riet, B., van Veen, J., and Koper, M. 2004. Mechanisms of electrochemical reduction and oxidation of nitric oxide. *Electrochimica Acta* 49, 8, 1307–1314.
- [134] Schiller, C. A., Richter, F., Gülzow, E., and Wagner, N. 2001. Relaxation impedance as a model for the deactivation mechanism of fuel cells due to carbon monoxide poisoning. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3, 11, 2113–2116.
- [135] Pivac, I. and Barbir, F. 2016. Inductive phenomena at low frequencies in impedance spectra of proton exchange membrane fuel cells – A review. *Journal of Power Sources* 326, 112–119.
- [136] Bartram, Windham, and Koel. 1987. The molecular adsorption of nitrogen dioxide on Pt(111) studied by temperature programmed desorption and Vibrational spectroscopy SPECTROSCOPY. *Surface Science* 184, 57–74.

- [137] Bartram, M. E., Koel, B. E., and Carter, E. A. 1989. Electronic effects of surface oxygen on the bonding of NO to Pt(111). *Surface Science* 219, 3, 467–489.
- [138] Paganin, V., Oliveira, C., Ticianelli, E., Springer, T., and Gonzalez, E. 1998. Modelistic interpretation of the impedance response of a polymer electrolyte fuel cell. *Electrochimica Acta* 43, 24, 3761–3766.

A. Nomenklatur

Lateinische Symbole

Notation	Bezeichnung	Einheit
a	Kupplungsfaktor	-
A	Elektrodenfläche	cm ²
c	Konzentration	mol m ⁻² , mol m ⁻³
c ⁰	Konzentration im Gaskanal	mol m ⁻² , mol m ⁻³
c _k	Konzentration des diffundierenden Stoffes	mol m ⁻² , mol m ⁻³
c ^S	Konzentration an der Elektrodenoberfläche	mol m ⁻² , mol m ⁻³
C _{DL}	Kapazität der elektrolytischen Doppelschicht zwischen Membran und Elektrode	F
C _{feucht}	Schadgaskonzentration in der feuchten Zuluft	mol m ⁻² , mol m ⁻³
C _{Flasche}	Schadgaskonzentration in der Druckgasflasche	mol m ⁻² , mol m ⁻³
C _{SG}	gewünschte Schadgaskonzentration im Gesamtvolumenstrom auf der Kathodenseite	mol m ⁻² , mol m ⁻³
C _{trocken}	Schadgaskonzentration in der trockenen Zuluft	mol m ⁻² , mol m ⁻³
d	Diffusionslänge	m
D _k	Diffusionskonstante	-
eV	Elektronenvolt	1,6·10 ⁻¹⁹ Joule
E	Absoluter Fehler beim Datenfitting	-
f	Frequenz	s ⁻¹
F	Faraday-Konstante	C mol ⁻¹
ΔG ⁰	Freie Reaktionsenthalpie / Gibbs-Energie	J mol ⁻¹
H	Transferfunktion	-
ΔH ⁰	Reaktionsenthalpie	J mol ⁻¹
i	Stromdichte	A cm ⁻²
i ₀	Austauschstromdichte	A cm ⁻²
i _D	Durchtrittsströmungsdichte	A cm ⁻²
i _{D,ox}	Teilstromdichte der Oxidationsreaktion	A cm ⁻²
i _{D,red}	Teilstromdichte der Reduktionsreaktion	A cm ⁻²
I	Strom	A
I _~	Wechselstrom	A
I _Λ	Effektivwert des Stroms	A
j	Imaginäre Einheit	-
L	Induktivität	H
k ₁ , k ₂	Geschwindigkeitskonstanten bei Redoxreaktionen	-
k _N	Finiter Zeitparameter der Nernst-Diffusion	s ⁻¹
n	Durchtrittsladungszahl	-
p	Druck	bar = 10 ⁵ kg m ⁻¹ s ⁻²
p _k	Reaktionsordnung	-
p _{sat}	Sättigungsdampfdruck	bar = 10 ⁵ kg m ⁻¹ s ⁻²
R	Universelle Gaskonstante	J mol ⁻¹ K ⁻¹
R _{CT}	Ladungsdurchtrittswiderstand	Ω = V A ⁻¹
R _e	Elektronischer Widerstand der porösen Elektrode	Ω = V A ⁻¹
R _M	Ohmsche Gesamtwiderstand der Zelle	Ω = V A ⁻¹
R _p	Protonischer Widerstand der porösen Katalysatorschicht	Ω = V A ⁻¹
ΔS ⁰	Entropieänderung	J K ⁻¹
T	Temperatur	K, °C
U	Spannung	V

Notation	Bezeichnung	Einheit
U_{th}	thermoneutrale Spannung	V
U_{\sim}	Wechselspannung	V
U_{\wedge}	Effektivwert der Spannung	V
V_{SG}	Volumenanteil Schadgas	m^3
V_{H_2O}	Volumenanteil Wasser	m^3
V_{Luft}	Volumenanteil Luft	m^3
wgt	logarithmische Abstandsfunktion	-
W	Warburg-Parameter	$\Omega (s^{-0,5})^{-1}$
x_{H_2O}	Wasseranteil	-
z	Zahl der ausgetauschten Elektronen in der Redoxgleichung / Ladungszahl	-
Z	Impedanz	$\Omega = V A^{-1}$
Z_{exp}	gemessene Impedanz	$\Omega = V A^{-1}$
Z_F	Faraday-Impedanz	$\Omega = V A^{-1}$
$Z_{N,N}$	Nernst-Impedanz	$\Omega = V A^{-1}$
Z_{theo}	Berechnete Impedanz beim Datenfitting	$\Omega = V A^{-1}$

Griechische Symbole

Notation	Bezeichnung	Einheit
α	Durchtrittsfaktor	-
η_D	Durchtrittsüberspannung	V
η_{Diff}	Diffusionsüberspannung	V
η_{rev}	Thermodynamischer Wirkungsgrad der PEMBZ	-
v	Reaktionsgeschwindigkeit	$\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$
λ	Stöchiometrie	-
ν_k	Stöchiometrischer Faktor	-
π	Kreiszahl Pi (3,14159)	-
φ	Phasenwinkel	rad
ω	Kreisfrequenz	s^{-1}

Abkürzungen

Abkürzungen	Bedeutung
BaCO ₃	Bariumcarbonat
BPP	Bipolarplatte
C	carbon /Kohlenstoff
C ₂ H ₆	Ethan
CNRLS	complex non-linear regression least squares fitting
CO	Kohlenmonoxid
CO ₂	Kohlendioxid
CV	cyclic voltammetry /Zyklovoltammetrie
e ⁻	Elektron
EDR	Elektronischer Druckregler
fcc	face-centred cubic
GDL	Gas-Diffusions-Lage
hcp	hexagonal close-packed
hv	Photolyse
H ⁺	Wasserstoff-Proton
H ₂	Wasserstoff
H ₂ O	Wasser
H ₂ O ₂	Wasserstoffperoxid
HNO ₃	Salpetersäure
Im	Imaginärteil der Impedanz
LANUV	Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz
LFC	Liquid Flow Controller
LKW	Lastkraftwagen
MFC	Mass Flow Controller
MEA	membrane electrode assembly / Membran-Elektroden-Einheit
MPL	Micro Porous Layer / Mikroporöse Schicht
NEFZ	Neuer europäischer Fahrzyklus
N ₂	Stickstoff
NH ₃	Ammoniak
NH ₄ ⁺	Ammonium
NO _x	Sammelbezeichnung für Stickoxide (NO + NO ₂)
NO	Stickstoffmonoxid
NO ₂	Stickstoffdioxid
O ₂	Sauerstoff
O ₃	Ozon
OH	Hydroxylradikal
OCV	Open Circuit Voltage /Leerlaufspannung
ORR	Oxygen Reduction Reaction / Sauerstoff-Reduktions-Reaktion
ppb	parts per billion
ppm	parts per million
PEMBZ	Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle
PFSA	perfluorosulfonic acid / Perfluorsulfonsäure
PKW	Personenkraftwagen
PM10	Partikel mit einem aerodynamischen Durchmesser von weniger als 10 µm
Pt	Platin
Re	Realteil der Impedanz
RH	Relative Humidity / Relative Feuchte
RO	Alkoxiradikal

Abkürzungen	Bedeutung
RO ₂	Alkylperoxidradikal
R-SO ₃ H	Sulfonsäuregruppen
RuO ₂	Rutheniumoxid
SCR	Selektive Katalytische Reduktion
SDB	Sicherheitsdruckbegrenzer
STB	Sicherheitstemperaturbegrenzer
VE-Wasser	Vollentsalztes Wasser
VOC	Flüchtige Organische Verbindungen
ZBT	Zentrum für Brennstoffzellentechnik

B. Diagramme

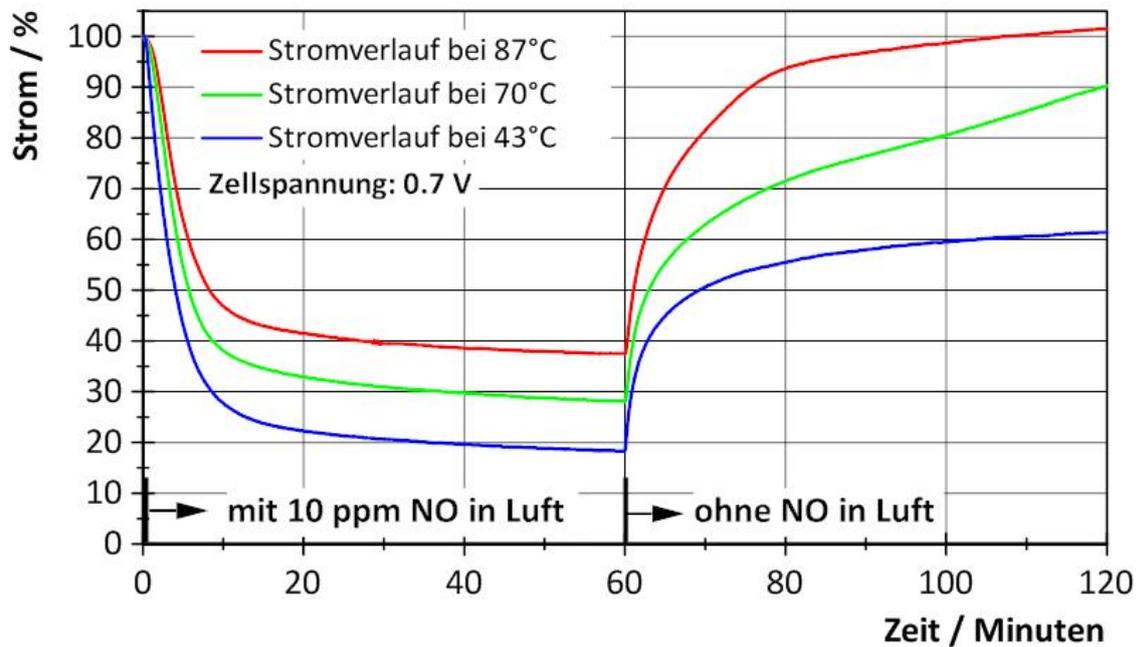


Abbildung B1: Einfluss der Temperatur bei Kontaminierung der PEMZ mit NO und anschließender Regeneration mit Schadgas-freier Luft

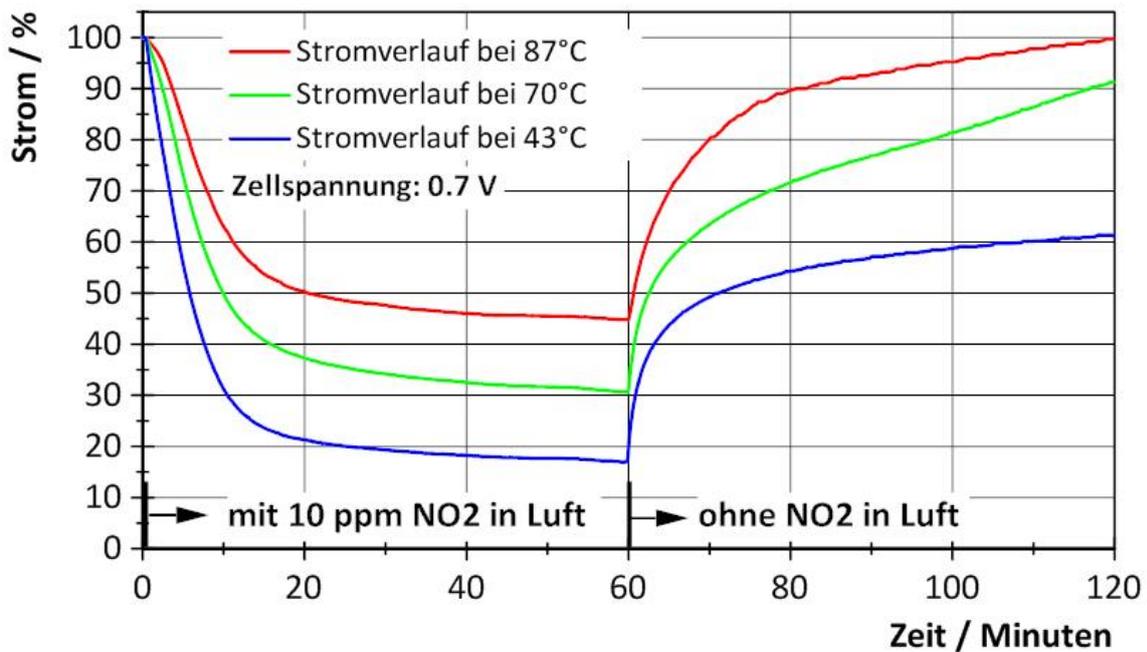


Abbildung B2: Einfluss der Temperatur bei Kontaminierung der PEMZ mit NO₂ und anschließender Regeneration mit Schadgas-freier Luft

C. Adsorptionsenergie und Bindungsstruktur von NO_x

Bindungsstrukturen von NO in Abhängigkeit der Bedeckung [78, 79, 137]:

fcc (3-fach-Bindung) bei Bedeckung $\Theta_{\text{NO}} < 0,25 \text{ ML}$

fcc + atop (1-fach-Bindung) bei $0,25 \text{ ML} < \Theta_{\text{NO}} < 0,5 \text{ ML}$

fcc + atop + hcp (3-fach-Bindung) bei $\Theta_{\text{NO}} > 0,5 \text{ ML}$

Sättigungsbedeckung zwischen 0,7 und 0,8 ML

Adsorptionsenergie für NO und NO₂ [79, 136]

NO: fcc = 2,0 eV

hcp = 1,86 eV

atop = 1,59 eV

Die Werte beziehen sich auf eine unbedeckte Katalysatorfläche. Mit steigendem Bedeckungsgrad sinken die Werte leicht.

NO₂: 0,46 bis 1,35 eV