

UNTERSUCHUNGEN ZUM EINFLUSS VON
SCHWEFELVERBINDUNGEN AUF WIRKUNGSGRAD
UND DEGRADATION BIOGASBETRIEBENER
PEM-BRENNSTOFFZELLENSYSTEME

vorgelegt von

Dipl.-Ing.(FH) Janine Ellner
aus Berlin

Von der Fakultät III Prozesswissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften
- Dr.-Ing. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. Frank-Jürgen Methner
Gutachter: Univ. Prof. Dr. rer. nat. Frank Behrendt
Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Klaus Gottschalk

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 17. Oktober 2013

Berlin 2013
D 83

Vorwort

Die experimentellen Untersuchungen fanden sowohl am Leibniz-Institut für Agrartechnik Potsdam-Bornim als auch in nicht unerheblichem Maße bei inhouse engineering in Berlin statt. Ein großer Teil der Arbeit am ATB wurde von der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR) im Auftrag und aus Mitteln des Bundesministeriums für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (BMELV) gefördert. Die umfangreichen Umbaumaßnahmen am Brennstoffzellenversuchsstand wären ohne die finanzielle Unterstützung von inhouse engineering GmbH nicht realisierbar gewesen. In diesem Zusammenhang danke ich auch dem Geschäftsführer der inhouse engineering GmbH Christoph Hildebrandt und dem ATB, insbesondere Dr. rer. agr. Thomas Hoffmann. Sie haben durch die Leihgabe des in seinen Grundzügen am ATB entstandenen Brennstoffzellenversuchsstandes an inhouse engineering GmbH die Grundlage für die Fortsetzung meiner Promotion geschaffen.

Bei Dr.-Ing. Volkhard Scholz möchte ich mich für die Überlassung des Themas, die fortwährende Unterstützung sowie die vielen anregenden und ermutigenden Gespräche bedanken. Ein ganz besonderer Dank gilt auch Prof. Dr. rer. nat. Frank Behrendt, der mit der Übernahme der Betreuung und seinem Engagement erst die Entstehung der Dissertation im Wege des kooperativen Promotionsverfahrens ermöglichte.

Meinen Kolleginnen und Kollegen am ATB möchte ich für das angenehme Arbeitsumfeld und die stets anregenden Diskussionen meinen Dank aussprechen. Besonders hervorheben möchte ich Dr. Klaus Gottschalk, der mich auch in schwierigen Situationen mit fachlichen und persönlichen Ratschlägen immer ermutigte, meine Arbeit fortzusetzen, die „Bibliotheksfee“ Clelia Haschke, die selbst die ausgefallensten Veröffentlichungen besorgen konnte, Mandy Schönberg, Ingo Baumstark und Vincent Plogsties, die mich immer mit ausreichend Biogasproben versorgten und Christine Bronowski und Peter Kaulfuß, die mir immer ein offenes Ohr für die täglichen Probleme schenkten.

Nicht vergessen möchte ich natürlich meine Kollegen von inhouse engineering GmbH Frank Beckmann, Steffen Theuring, Bernd Schneider, Matthias Block, Christoph Schreck, Kersten Kröger und René Hannasky, die mir wertvolle Tipps und praktische Hilfestellung beim Versuchsaufbau gaben und vor allem eine Mehrbelastung an Arbeit auf sich nahmen, damit ich die zeitlichen Freiräume bekam, um die Arbeit fertigstellen zu können.

Die Masterstudentin Jeannette Müller und der Diplomand Wendelin Hoffmann-Wahlbeck leisteten mit ihren Abschlussarbeiten ebenfalls einen wichtigen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit.

Zum Abschluss bedanke ich mich herzlich bei meiner Familie für ihre Geduld und Hilfe. Insbesondere meine Mutti und mein Bruder Björn standen mir bei der Anfertigung der Promotionsschrift beratend zur Seite.

Berlin, im August 2013

Janine Ellner

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Motivation	1
1.2	Probleme und Zielstellung	2
2	Stand der Wissenschaft und Technik	4
2.1	Erzeugung und Eigenschaften von Biogas	4
2.1.1	Eigenschaften und Zusammensetzung von Biogas	4
2.1.2	Spurengase im Biogas	5
2.1.3	Einfluss der Substratzusammensetzung auf die Spurengasbildung	6
2.1.4	Einfluss des Gärverfahrens auf die Spurengasbildung	8
2.2	Analyse von Biogas	10
2.2.1	Grundbegriffe der Gaschromatographie und Massenspektrometrie	10
2.2.2	Methoden zur Messung von Spurengasen im Biogas	13
2.3	Biogasnutzung in PEM-Brennstoffzellen (PEMFC)	14
2.3.1	Brenngasaufbereitung	14
2.3.2	Aufbau und Funktionsweise von PEMFC	15
2.3.3	Thermodynamik der PEMFC	17
2.4	Einfluss von Schwefelverbindungen auf PEM-Brennstoffzellen	19
2.4.1	Einleitender Überblick über die bisherigen Forschungsaktivitäten	19

2.4.2	Einfluss von Betriebsparametern und Komponenteneigenschaften	20
2.4.3	Adsorption von Schwefel an Platin	23
2.4.4	Regeneration von schwefelvergiftetem Platin	28
2.4.5	Modellierung des Betriebsverhaltens von Brennstoffzellen	30
2.5	Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)	32
2.5.1	Grundlagen der EIS	32
2.5.2	Ersatzschaltbilder von PEM-Brennstoffzellen	35
2.5.3	EIS zur Analyse von PEM-Brennstoffzellen	37
2.5.4	Andere Methoden zur PEMFC-Diagnose	40
3	Präzisierte Aufgabenstellung	44
4	Material und Methoden	46
4.1	Gasanalysen	46
4.1.1	Untersuchte Gase und Ausgangssubstrate	46
4.1.2	Messprogramm zur Spurengasanalyse	47
4.1.3	Messeinrichtung zur Spurengasanalyse	48
4.1.4	Biogas: Probennahme und -aufgabe	50
4.1.5	Probenstabilität in PETP-Beuteln	50
4.1.6	GC-MS Methodenentwicklung	51
4.1.7	Kalibrierung, Nachweisgrenzen und Reproduzierbarkeit der GC-MS	52
4.1.8	Messdatenaufbereitung der Biogasanalysen	55
4.1.9	Fehleranalyse	55
4.2	Zellspannungs- und Degradationsuntersuchungen	57
4.2.1	Messprogramm zur Zellspannungs- und Degradationsanalyse	57
4.2.2	Medienversorgung des Versuchsstandes	57

4.2.3	Entwurf und Aufbau des Versuchsstandes	58
4.2.4	Spezifikation der Membran-Elektroden-Einheit (MEA)	66
4.2.5	Versuchsdurchführung	66
4.2.6	Messdatenaufbereitung	68
4.2.7	Fehleranalyse	68
5	Ergebnisse - Spurengase im Biogas	71
5.1	Messergebnisse der Biogasanalyse	71
5.1.1	Punktuelle Anlagenbeprobung	71
5.1.2	Gärverlaufsmessung	74
5.2	Einflussgrößen auf die Spurengasbildung	76
5.2.1	Substrate	76
5.2.2	Temperatur	79
5.2.3	Raumbelastung	81
5.2.4	Prozessstrennung	83
5.3	Zusammenfassung der Ergebnisse	86
6	Ergebnisse - Zellspannungs- und Degradationsuntersuchungen	87
6.1	Wirkung von Carbonylsulfid (COS) auf die PEMFC	87
6.1.1	Wirkung von 1 ppm COS	87
6.1.2	Vergleich der Schadwirkung von COS mit H ₂ S	90
6.1.3	Vergleich von verschiedenen Konzentrationen	92
6.1.4	Ergebnisse der Impedanzspektroskopie bei COS-Vergiftung	96
6.2	Wirkung von Methylmerkaptan (MeSH) auf die PEMFC	102
6.2.1	Wirkung von 1 ppm Methylmerkaptan	102
6.2.2	Vergleich der Schadwirkung von Methylmerkaptan mit COS und H ₂ S	104
6.2.3	Ergebnisse der Impedanzspektroskopie bei MeSH-Vergiftung	107

6.3	Vergleich der beiden eingesetzten MEA-Typen	110
6.3.1	Vergleich der Wirkung von COS und H ₂ S auf verschiedene MEAs	110
6.3.2	Vergleich der EIS-Messungen	112
6.4	Zusammenfassung der Ergebnisse	113
7	Zusammenfassung und Ausblick	115
	Literaturreferenzen	119

Abbildungsverzeichnis

2.1	Arbeitsschritte bei der Durchführung einer GC-MS-Analyse	10
2.2	Einzelzelle einer PEMFC [1]	16
2.3	Aufbau eines Brennstoffzellenstacks [2]	17
2.4	Chemisorbierte Form von COS an Platin [3]	26
2.5	a) Nyquist-Diagramm einer Parallelschaltung aus ohmschen Widerstand und Kapazität; b) Bode-Diagramm zu a)	34
2.6	a) Vereinfachtes, allgemeines Ersatzschaltbild eines elektrochemischen Systems, z.B. einer PEM-Brennstoffzelle [4]; b) Vereinfachtes EIS-Spektrum zu a)	36
2.7	Ersatzschaltbild einer Brennstoffzelle während der CO-Vergiftung . .	37
2.8	Kennliniencharakteristik einer PEM-Brennstoffzelle [5]	41
4.1	GC-MS Gasanalyse-System für die Spurengasmessung	49
4.2	Stabilität von Schwefelverbindungen bei der Speicherung in PETP-Probenbeuteln (H ₂ S: Schwefelwasserstoff, COS: Carbonylsulfid, MeSH: Methylmerkaptan, EtSH: Ethylmerkaptan, DMS: Dimethylsulfid, CS ₂ : Schwefelkohlenstoff)	51
4.3	Kalibrierfunktionen für CH ₄ am WLD und H ₂ S am MSD	54
4.4	Darstellung der Chromatogramme mit der Software MS Chemstation	55
4.5	Gasbündel zur Versorgung des Teststandes mit technischen Gasen . .	59
4.6	Fließbild des Einzelzellen-Versuchsstandes	60
4.7	Testzelle <i>quickCONNECTfixture FC 25/125</i> von baltic FuelCells . . .	63
4.8	Dosierungs- und Befeuchtungssystem der Gase [6], [7]	64

4.9	Gesamtansicht des Einzeller-Versuchsstandes	65
4.10	Übersicht über den zeitlichen Ablauf der Versuchsreihen	68
5.1	Verlauf der Vergärung von 100 % Roggen-GPS a) mesophil b) thermophil	74
5.2	Gärverlauf der zweistufigen Feststoffvergärung mit Bioleaching a) Hydrolysereaktor b) Anaerobfilter	75
5.3	Vergleich der Bildung von Schwefelverbindungen für verschiedene Substrate	77
5.4	Gehalt an Schwefelverbindungen bei der Batch-Vergärung von 100 % Roggen-GPS mit unterschiedlichen Prozesstemperaturen a) Schwefelwasserstoff b) Methylmerkaptan	80
5.5	Konzentrationen von COS und CS ₂ bei der Batch-Vergärung von 100 % Roggen-GPS bei unterschiedlichen Prozesstemperaturen	80
5.6	H ₂ S-Konzentration bei der kontinuierlichen Vergärung im Rührkesselreaktor bei verschiedenen Raumbelastungen	82
5.7	Verlauf der Konzentration bei Verfahren mit unterschiedlichen Prozessstufen a) H ₂ S, b) Methylmerkaptan	84
5.8	Verlauf der Konzentration von Dimethylsulfid (DMS) bei Verfahren mit unterschiedlichen Prozessstufen	85
6.1	a) zeitlicher Verlauf der Zellspannung bei COS-Vergiftung; b) zeitlicher Verlauf der normierten Zellspannung und des elektrischen Bruttowirkungsgrades bei COS-Vergiftung	88
6.2	BoT- und EoT-Kennlinien und der elektrische Bruttowirkungsgrad (MEA A.2) für die Vergiftung mit 1 ppm COS	89
6.3	Zeitlicher Verlauf der normierten Zellspannung bei Vergiftung von MEA A mit 1 ppm COS und 1 ppm H ₂ S	90
6.4	Vergleich der BoT- und EoT-Kennlinien für die Vergiftung mit 1 ppm COS und 1 ppm H ₂ S	91
6.5	Zellspannungsverlauf bei Vergiftung von MEA A mit verschiedenen COS-Konzentrationen	93

6.6	a) prozentualer Spannungsverlust in Abhängigkeit der Stoffmenge; b) Start- und End-Kennlinien der COS-Versuche von MEA A	94
6.7	Abhängigkeit der Zeit von der COS-Konzentration für das Erreichen verschiedener normierter Zellspannungen	94
6.8	Veränderung des Impedanzspektrums einer PEMFC bei fortschreitender Vergiftung mit 0,5 ppm COS	97
6.9	a) Veränderung des Betrages der Impedanz b) Veränderung des Phasenwinkels einer PEMFC bei fortschreitender Vergiftung mit 0,5 ppm COS	98
6.10	Vergleich der Impedanzspektren bei fortschreitender COS- und H ₂ S-Vergiftung mit einer Konzentration von jeweils 1 ppm	100
6.11	a) Veränderung des Betrages der Impedanz b) Veränderung des Phasenwinkels einer PEMFC bei fortschreitender Vergiftung mit 1 ppm COS und H ₂ S	100
6.12	Zeitliche Verlauf der normierten Zellspannung bei Vergiftung von MEA B mit 1 ppm MeSH	102
6.13	BoT- und EoT-Kennlinien und der elektrische Bruttowirkungsgrad (MEA B.8) für die Vergiftung mit 1 ppm MeSH	104
6.14	Zeitlicher Verlauf der normierten Zellspannung bei Vergiftung von MEA B mit jeweils 1 ppm MeSH, COS und H ₂ S	105
6.15	BoT- und EoT-Kennlinien für die Vergiftung mit 1 ppm MeSH, COS und H ₂ S	106
6.16	Vergleich der Impedanzspektren bei fortschreitender Methylmercaptan- und H ₂ S-Vergiftung mit einer Konzentration von jeweils 1 ppm	107
6.17	a) Veränderung des Betrages der Impedanz b) Veränderung des Phasenwinkels einer PEMFC bei fortschreitender Vergiftung mit 1 ppm MeSH und H ₂ S	108
6.18	Vergleich der Mittelwerte der Zellspannungen der BoT-Kennlinien von MEA A und MEA B	110
6.19	Vergleich des Verlaufes der normierten Zellspannungen bei COS- und H ₂ S-Vergiftung von MEA A und MEA B	111

6.20	Gegenüberstellung der EIS-Spektren von MEA A und MEA B zu Beginn der Versuchsreihen im Nyquist-Diagramm	112
6.21	Vergleich der EIS-Spektren von MEA A und MEA B zu Beginn der Versuchsreihen im Bode-Diagramm a) Betrag der Impedanz b) Phasenwinkel	113

Tabellenverzeichnis

2.1	Zusammensetzung von Biogas ([8], [9], [10])	4
2.2	Mit GC-MS-Analyse ermittelte VOCs im Biogas [8]	5
2.3	Mit GC-MS-Analyse ermittelte VSCs im Biogas [8]	6
2.4	Ausgewählte Aminosäuren und ihre Produkte beim anaeroben Abbau [11], [12]	7
2.5	Mittlere Konzentration von Methan und Schwefelwasserstoff bei der Vergärung verschiedener Substrate in zwei Reaktortypen [13]	9
2.6	Verfahren der Gasreformierung [14]	14
4.1	Probencharakteristik für die Durchführung punktueller Gasmessungen	47
4.2	Probencharakteristik der Gärverlaufsmessungen bei Vergärung im Batch- Betrieb	48
4.3	Eigenschaften der verwendeten GC-Säulen	49
4.4	Betriebsparameter des GC-MS-Systems	52
4.5	Eigenschaften wichtiger VSC und charakteristische Parameter der GC-MS-Analyse	53
4.6	Linearität, Nachweisgrenzen und Reproduzierbarkeit der Zielverbindungen	54
4.7	Messprogramm zur Zellspannungs- und Degradationsanalyse	58
4.8	Auslegungsbetriebspunkte des Einzeller-Versuchsstandes	62
4.9	Spezifikationen der Komponenten der Medienversorgung	64
4.10	Geräteparameter von elektronischer Last und Impedanzspektrometer	65

4.11	Eigenschaften der eingesetzten Membran-Elektroden-Einheit (MEA) [15]	66
4.12	Betriebsparameter der Zellspannungs- und Degradationsanalyse	67
4.13	Messgenauigkeit der Teststandskomponenten	69
5.1	Ergebnisübersicht der punktuellen Analysen der Laborreaktoren	72
5.2	Ergebnisübersicht der punktuellen Analysen der Praxisanlagen	73
5.3	Protein- und Fettgehalt sowie Verdaulichkeit verschiedener Substrate [13], [16]	78
5.4	Ergebnisse der am ATB durchgeführten Substratanalysen	78
6.1	Ermittelte Parameter aus Abbildung 6.7	95
6.2	Dauer bis zum Absinken der normierten Zellspannung auf ein be- stimmtes Maß für verschiedene COS-Konzentrationen (Prognose für 0,1 ppm und 0,01 ppm)	96
6.3	Vergleich der Änderung von Betrag (Z), Realteil ($\text{Re}(Z)$), Imaginärteil ($\text{Im}(Z)$) und Phasenverschiebung (φ) bei Vergiftung mit 1 ppm COS und H_2S	101
6.4	Vergleich der Änderung von Betrag (Z), Realteil ($\text{Re}(Z)$), Imaginärteil ($\text{Im}(Z)$) und Phasenverschiebung (φ) bei Vergiftung mit 1 ppm MeSH und H_2S	109

Nomenklatur

Lateinische Formelzeichen

Symbol	Bedeutung	Einheit/Wert
A	Fläche	cm ²
Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid	—
Au	Gold	—
B _y	Degradationsrate	%
b	Tafelparameter für die Sauerstoffreduktion	—
C	Kapazität	F
C ₂ H ₆ S	Ethylmerkaptan, Ethanthiol	—
CH ₄	Methan	—
CH ₄ S	Methylmerkaptan, Methanthiol	—
CO	Kohlenmonoxid	—
CO ₂	Kohlendioxid	—
COS	Carbonylsulfid	—
CS ₂	Schwefelkohlenstoff	—
Cu	Kupfer	—
D _i	Diffusionskoeffizient der Komponente i	$\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$
F	Faraday-Konstante	96485 $\frac{\text{A}\cdot\text{s}}{\text{mol}}$
f	Frequenz	Hz
ΔG	freie Reaktionsenthalpie	$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
H ₂	Wasserstoff	—
H ₂ O	Wasser	—
H ₂ S	Schwefelwasserstoff	—
HCN	Blausäure	—
H _i	Heizwert	$\frac{\text{kWh}}{\text{m}^3}$
ΔH _R	Reaktionsenthalpie	$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

Symbol	Bedeutung	Einheit/Wert
H_s	Brennwert	$\frac{\text{kWh}}{\text{m}^3}$
I	Stromstärke	A
i	Stromdichte	$\frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$
$\text{Im}(Z)$	Imaginärteil der Impedanz	Ω
j	imaginäre Einheit	—
L	Induktivität	H
m	Masse	kg
N_2	Stickstoff	—
n_{Zelle}	Anzahl der Zellen im Brennstoffzellenstack	—
NH_3	Ammoniak	—
O_2	Sauerstoff	—
p_i	Partialdruck der Komponente i	mbar
Pd	Palladium	—
Pt	Platin	—
R	ohmscher Widerstand	
R_m	allgemeine Gaskonstante	$8,3144 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$
$\text{Re}(Z)$	Realteil der Impedanz	Ω
ΔS	Differenz der Entropie	$\frac{\text{J}}{\text{mol}}$
SO_2	Schwefeldioxid	—
T_{CPE}	CPE-Parameter	—
t_R	Retentionszeit	s
t_y	Degradationszeit	s
U	Spannung	V
U_0	reversible Zellspannung	V
U_{th}	thermoneutrale Spannung	V
U_{Zell}	Zellspannung	V
\dot{V}	Volumenstrom	$\frac{\text{l}}{\text{min}}$
W	Warburg-Parameter	$\Omega \cdot \text{s}^{0,5}$
x_i	volumetrischer Anteil Komponente i	—
Z	Impedanz	Ω
z	Anzahl der ausgetauschten Elektronen	—

Griechische Formelzeichen

Symbol	Bedeutung	Einheit
γ	Exponentialfaktor	—
δ	Diffusionsschichtdicke	m
η_{act}	Aktivierungsüberspannung	V
η_{ohm}	Überspannung aufgrund des ohmschen Widerstandes	V
η_{trans}	Stofftransportüberspannung	v
Θ_S	Schwefelbedeckungsgrad	—, %
ϑ	Temperatur	°C
λ_{H_2}	Wasserstoffüberschusskoeffizient	—
λ_{Luft}	Luftüberschusskoeffizient	—
ν_i	Stoffmenge der Komponente i	mol
φ	Phasenwinkel	°
ϕ_{CPE}	CPE-Exponent	—
ω	Kreisfrequenz	s ⁻¹

Indices

Symbol	Bedeutung
AN	Anode
ads	adsorbiert
aq	wässrige Phase
CA	Kathode
fl	flüssig
gas	gasförmige Phase
max	maximal
N	Größe bei Normbedingungen
nutz	genutzt
TP	Taupunkt
Y	Schadgas Y
Zell	Zelle
zugef	zugeführt

Abkürzungen

Symbol	Bedeutung
A	Anmischbehälter
AC	Wechselstrom (alternating current)
AF	Anaerobfilter
ATB	Institut für Agrartechnik Potsdam-Bornim e.V.
B1 - B2	Batchversuche
BHKW	Blockheizkraftwerk
BL	Bioleaching
BLA	Bioleachinganlage
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
CEM	Flüssigkeitsdosiersystem mit geregelter Verdampfung (controlled evaporation mixing system)
CNLS	Komplexe nichtlineare kleinste Quadrate (complex nonlinear least squares)
CPE	Konstantphasenelement (constant phase element)
CSTR	Rührkesselreaktor (continuous stirred-tank reactor)
CV	Cyclovoltammetrie
DC	Gleichstrom (direct current)
DES	Diethylsulfid
DHE	Dynamische Wasserstoffelektrode
DMDS	Dimethyldisulfid
DMS	Dimethylsulfid
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
EMK	Elektromotorische Kraft
eps	Electrons per surface site
EtSH	Ethylmerkaptan, Ethanthiol
F	Fermenter
FAL	Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft
FF	Feststofffermentation
FM	Festmist
GC-MS	Gaschromatograph mit Massenspektrometer
GDL	Gasdiffusionsschicht
GK	Gerstenkörner
Gs	Grassilage
H	Hydrolysereaktor

Symbol	Bedeutung
HOR	Hydrogen Oxidation Reaction (Wasserstoffoxidationsreaktion)
KWK	Kraft-Wärme-Kopplung
L1 - L7	Laborfermenter 1 bis 7
LAN	Local Area Network
m	mesophil
MEA	Membrane electrode assembly (Membran-Elektroden-Einheit)
MFC	Massenflussregler
MeSH	Methylmerkaptan, Methanthiol
Ms	Maissilage
MS	Massenspektrometer
MSD	Massenspektrometrischer Detektor
N	Nachgärer
NF	Nassfermentation
ORR	Oxygen reduction reaction (Sauerstoffreduktionsreaktion)
oTS	Organische Trockensubstanz
P1 - P4	Praxisanlagen 1 bis 4
PEM	Proton exchange membrane
PEMFC	Proton exchange membrane fuel cell
PETP	Polyethylenterephthalat
PTFE	Polytetrafluorethylen
RDE	Rotating disc electrode
RG	Rindergülle
R-GPS	Roggen-Ganzpflanzensilage
RHE	Referenzwasserstoffelektrode
RK	Roggenkörner
RSD	Relative Standardabweichung
SG	Schweinegülle
SPE	Solid polymer electrolyte
SPME	Festphasenmikroextraktion
SPS	Speicherprogrammierbare Steuerung
t	thermophil
TS	Trockensubstanz
TVOC	Total volatile organic compounds
UV/VIS	Ultravioletvisible spectroscopy
VFA	Flüchtige Fettsäuren (volatile fatty acids)
VOC	Flüchtige organische Verbindungen (volatile organic compounds)

Symbol	Bedeutung
VSC	Flüchtige Schwefelverbindungen (volatile sulphur compounds)
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy (Röntgenphotoelektronenspektroskopie)

Abstract

Biogas is one of the most economical and greenhouse gas saving sources of renewable energy. In contrast to wind and solar power, biogas is capable for base load production. Because its characteristics are similar to natural gas, biogas can be used as a fuel in Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFC). PEM fuel cells offer promising options to generate electricity with higher electric efficiency, lower environmental pollution and lower noise emission, than conventional combustion engines in combined heat and power units (CHP).

The problem is that in addition to the main components, methane (CH_4) and carbon dioxide (CO_2), biogas contains various harmful trace compounds such as volatile organic compounds (VOC), nitrogen-containing compounds and volatile sulphur compounds (VSC). The exact biogas composition and the effect of these trace compounds on the components and performance of PEM fuel cells are still unclear. Up to now the research has mainly been focused on hydrogen sulphide (H_2S). It was identified as a strong catalyst poison. But only little information has been published on other volatile sulphur compounds.

The objectives of this work are: the identification of harmful trace compounds in biogas as well as the evaluation of their effects on the performance of PEMFCs. Furthermore develop a method measuring the degradation analysis and determine tolerance limits for PEMFCs.

In the first part of this work a methodology was established for the identification and quantification of volatile sulphur compounds in biogas. Six selected sulphur compounds were analyzed and quantified by gas chromatography and mass spectrometry (GC-MS). Biogas from different commercial biogas plants and laboratory fermenters, fed with various substrates were analyzed. The concentration of VSCs depends on substrate properties, process temperature, volumetric load and fermentation processes. The VSC content in samples from biogas plants were lower than in laboratory samples. Most of the investigated biogas plants use an internal biological

desulphurization by blowing small quantities of air into the fermenter. H_2S was the most abundant sulphur species. Its content ranged from 42 to 2589 ppmv. Methyl mercaptan and dimethyl sulphide were found in significant concentrations. Little amounts of carbonyl sulphide (COS) and carbon disulphide (CS_2) were also detected. However, the two stage fermentation with bioleaching can reduce such harmful trace compounds.

Furthermore, a single cell PEM fuel cell test stand was designed and tested, and also the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) for performance and degradation analysis was established. The effects of carbonyl sulphide and methyl mercaptan on PEMFC performance and degradation were investigated and compared with the effect of hydrogen sulphide. H_2S , COS and methyl mercaptan cause nearly the same cell voltage behavior. Even at very small concentrations the cell voltage and efficiency dropped very fast. The results of the impedance spectroscopy indicated an inhibition of hydrogen dissociation caused by sulphur adsorption onto the active catalyst sites.

Kurzfassung

Durch die Nutzung von Biogas können erhebliche Mengen an Treibhausgasemissionen vermieden werden. Zudem handelt es sich dabei um einen der wirtschaftlichsten Bioenergieträger, der im Gegensatz zur Solar- und Windenergie dazu geeignet ist, den Grundlastbereich abzudecken. Die Gaseigenschaften ähneln denen von Erdgas, so dass sich eine energetische Verwertung in Protonenaustauschmembran-Brennstoffzellen (PEMFC) anbietet. Brennstoffzellen stellen wegen ihrer hohen Wirkungsgrade sowie geringer Lärm- und Schadgasemissionen eine vielversprechende Alternative zur konventionellen Nutzung gasförmiger Kohlenwasserstoffe in Blockheizkraftwerken (BHKW) dar.

Biogas weist neben den Hauptkomponenten Methan und Kohlendioxid auch eine erhebliche Anzahl von Spurengasen auf. Dazu zählen flüchtige organische Verbindungen (VOC), stickstoffhaltige Verbindungen und flüchtige Schwefelverbindungen (VSC). Die genaue Gaszusammensetzung des Biogases und die Wirkung bestimmter Spurengase auf einzelne Zellkomponenten und die Leistungsfähigkeit von PEM-Brennstoffzellen sind noch unklar. In den bisherigen Forschungsarbeiten lag der Schwerpunkt auf der Wirkung von Schwefelwasserstoff (H_2S), der als starkes Katalysatorgift identifiziert werden konnte. Über die Wirkung anderer flüchtiger Schwefelverbindungen sind nur wenig Informationen verfügbar.

Das wissenschaftliche Ziel der Arbeit liegt in der Identifikation schädigender Spurengase im Biogas und die Ermittlung ihres Einflusses auf Wirkungsgrad und Degradation biogasbetriebener PEMFC. Weiterhin sollen eine Messmethode für die Degradationsanalyse entwickelt und Toleranzgrenzen für PEMFC bestimmt werden.

Im ersten Teil der Arbeit wurde eine Methode zur Identifikation und Quantifizierung von Schwefelverbindungen im Biogas entwickelt. Die Analyse von sechs ausgewählten Schwefelverbindungen erfolgte mit einem GC-MS-System. Dazu wurden Biogasproben aus Laborreaktoren und Praxisanlagen entnommen. Die Bildung volatiler Schwefelverbindungen hängt von der Zusammensetzung des zugeführten Substrates, der Prozesstemperatur, der Raumbelastung und des Fermentationsverfahrens

ab. Die Mengen an Schwefelverbindungen im durch biologische Entschwefelung gereinigten Biogas der Praxisanlagen lagen unter denen der Laborreaktoren. H_2S ist die am häufigsten nachgewiesene Verbindung. Die Konzentrationen bewegten sich in einem Bereich zwischen 42 und 2589 ppm. Weiterhin wurden Methylmerkaptan (MeSH) und Dimethylsulfid (DMS) in erheblichen Konzentrationen festgestellt. Geringe Mengen Schwefelkohlenstoff (CS_2) und Carbonylsulfid (COS) wurden ebenfalls detektiert. Allerdings könnte durch den Einsatz der zweistufigen Feststoffvergärung mit Bioleaching der Anteil an schädigenden Spurengasen reduziert werden.

Für die Zellspannungs- und Degradationsuntersuchungen an PEM-Brennstoffzellen wurde ein Einzellerversuchsstand mit elektrochemischer Impedanzspektroskopie entworfen, aufgebaut und getestet. Das Brennstoffzellenverhalten bei Vergiftung mit Schwefelverbindungen wurde beispielhaft an Carbonylsulfid und Methylmerkaptan untersucht. Als Referenzverbindung diente Schwefelwasserstoff. Alle drei Schwefelverbindungen verhielten sich im Vergiftungsverhalten ähnlich und bewirkten bereits bei sehr geringen Konzentrationen sehr starke Zellspannungs- und Wirkungsgradverluste. Die Ergebnisse der Impedanzspektroskopie lassen eine Hemmung der Wasserstoffdissoziation durch die Adsorption von Schwefel an den aktiven Zentren der Katalysatoroberfläche vermuten.

Einleitung

1.1 Motivation

Nachhaltiges Wirtschaften ist notwendig, um die Lebensgrundlage künftiger Generationen zu erhalten und ihnen eine hohe Lebensqualität zu ermöglichen. Zwar wurde der derzeitige Wohlstand in der Regel durch die nichtnachhaltige Nutzung endlicher Ressourcen erreicht, es ist jedoch bereits absehbar, dass viele dieser Ressourcen, bald knapp werden. Dies trifft auch und vor allem auf den Energiesektor zu. In den vergangenen zwei Jahrhunderten wurden zur Energiegewinnung meist fossile Brennstoffe oder die Kernenergie genutzt. Fossile Primärenergieträger sind jedoch nur in begrenztem Umfang auf der Erde vorhanden und setzen in einem verhältnismäßig kurzen Zeitraum den über Millionen von Jahren gebundenen Kohlenstoff frei. Die vor allem hierdurch resultierende Erhöhung der CO₂-Konzentration in der Atmosphäre spielt eine entscheidende Rolle bei der derzeit zu beobachtenden Klimaerwärmung, deren Folgen sowohl für den Menschen als auch für Flora und Fauna noch nicht abschätzbar sind.

Kernenergie birgt unbeherrschbare Gefahren, wie unter anderem die nuklearen Unfälle in Tschernobyl 1986 und Fukushima 2011 gezeigt haben. Hinzu kommt, dass die Endlagerung des entstehenden Atommülls bisher ungeklärt ist. Nicht zuletzt deshalb hat die Bundesregierung den Ausstieg aus der Kernenergie bis zum Jahr 2022 beschlossen und möchte den Ausbau regenerativer Energiequellen forcieren, die gute Möglichkeiten bieten, oben geschilderte Probleme zu vermeiden.

Bei der Umstellung der Energieversorgung auf die Nutzung nachhaltiger Energieresourcen müssen Probleme wie Verfügbarkeit, Energieverteilung und effizienter Umsatz der Energieträger gelöst werden. Biomasse spielt dabei eine entscheidende Rolle,

weil sie im Gegensatz zur Wind- und Solarenergie dazu geeignet ist, den Grundlastbereich abzudecken. Für die Biomasseverwertung eignen sich Energiepflanzen, Ernterückstände und organische Nebenprodukte genauso gut wie organische Abfälle. Sie werden auf thermochemischen, biochemischen oder physikalisch-chemischen Wege zu festen, flüssigen oder gasförmigen Brennstoffen umgesetzt.

Der gezielte Anbau von Energiepflanzen und der damit einhergehende Flächenverlust für die landwirtschaftliche Produktion von Nahrungsmitteln werden in der Gesellschaft durchaus kritisch gesehen. Deshalb sollte sich bei der energetischen Nutzung von Biomasse vor allem auf Neben- und Abfallprodukte konzentriert werden.

Biogas ist aufgrund des Erneuerbaren-Energien-Gesetzes derzeit der mit Abstand wirtschaftlichste Bioenergieträger für die Stromerzeugung. Die Gaseigenschaften ähneln denen von Erdgas, so dass sich eine energetische Verwertung in Brennstoffzellen anbietet. Im Erdgassektor sind bereits stationäre Brennstoffzellensysteme im Einsatz. Brennstoffzellen stellen wegen ihrer hohen Wirkungsgrade sowie geringer Lärm- und Schadgasemissionen eine viel versprechende Alternative zur konventionellen Nutzung gasförmiger Kohlenwasserstoffe in Blockheizkraftwerken (BHKW) dar. PEM-Brennstoffzellen (PEMFC) weisen eine vergleichsweise hohe Leistungsdichte auf und stellen durch die niedrigen Arbeitstemperaturen geringe Materialansprüche, was verhältnismäßig niedrige Kosten ermöglicht und damit ein erhebliches Wirtschaftlichkeitspotential bietet.

1.2 Probleme und Zielstellung

Biogas weist neben den Hauptkomponenten Methan und Kohlendioxid auch eine erhebliche Anzahl von Spurengasen auf. Dazu zählen flüchtige organische Verbindungen (VOC), stickstoffhaltige Verbindungen und flüchtige Schwefelverbindungen (VSC). Die Qualitätsanforderungen für Erdgas und Biomethan, welche in das öffentliche Netz eingespeist werden, sind in den DVGW-Arbeitsblättern (z.B. DVGW G 260, DVGW G 262, DVGW G 280-1, DVGW G 280-2) geregelt. Für die direkte Nutzung von Biogas werden die Anforderungen von der nachfolgenden KWK-Technologie vorgegeben.

Klärungsbedarf besteht in diesem Zusammenhang hinsichtlich der genauen Gaszusammensetzung des Biogases. Ferner sind die Wirkungen bestimmter Spurengase auf einzelne Zellkomponenten und die Leistungsfähigkeit von PEM-Brennstoffzellen noch unklar. In der Literatur wurde sich in der Vergangenheit überwiegend auf die

Wirkung von Schwefelwasserstoff (H_2S) auf PEM-Brennstoffzellenanoden konzentriert. H_2S konnte dabei als starkes Katalysatorgift identifiziert werden. Über die Wirkung anderer flüchtiger Schwefelverbindungen sind nur wenige Informationen verfügbar. Es besteht die Vermutung, dass sie aufgrund ihrer hohen Reaktivität ebenfalls schädigend auf PEM-Brennstoffzellen wirken.

Die Dissertation besitzt den Charakter einer Übersichtsarbeit und besteht aus zwei Teilen, der Analyse von Biogas und der Zellspannungs- und Degradationsanalyse. Das wissenschaftliche Ziel liegt in der Identifikation schädigender Spurengase im Biogas und die Ermittlung ihres Einflusses auf Wirkungsgrad und Degradation biogasbetriebener PEM-Brennstoffzellen-Systeme. Weiterhin sollen eine Messmethode für die Degradationsanalyse entwickelt und Toleranzgrenzen für PEMFC bestimmt werden.

Stand der Wissenschaft und Technik

2.1 Erzeugung und Eigenschaften von Biogas

2.1.1 Eigenschaften und Zusammensetzung von Biogas

Die Hauptbestandteile des Biogases sind Methan, Kohlendioxid und Wasserdampf. Darüber hinaus enthält Biogas weitere Komponenten, die in Konzentrationen von unter 2 Vol.-% oder teilweise nur im Spurenbereich (ppm-Bereich) auftreten (Tab. 2.1). Die Gasqualität hängt von der Zusammensetzung der eingesetzten Substrate sowie von den Prozessgrößen der anaeroben Fermentation ab und ist dadurch Schwankungen unterworfen.

Tab. 2.1: *Zusammensetzung von Biogas ([8], [9], [10])*

Verbindung	Konzentration
Methan (CH ₄)	50-75 Vol.-%
Kohlendioxid (CO ₂)	25-45 Vol.-%
Wasser (H ₂ O)	2-7 Vol.-% (20-40 °C)
Schwefelwasserstoff (H ₂ S)	20-20000 ppm
Stickstoff (N ₂)	< 2 Vol.-%
Sauerstoff (O ₂)	< 2 Vol.-%
Wasserstoff (H ₂)	< 1 Vol.-%
Flüchtige organische Verbindungen (VOC)	1- bis 3-stelliger ppm-Bereich
Stickstoffhaltige Verbindungen	1- bis 3-stelliger ppm-Bereich
Flüchtige Schwefelverbindungen (VSC)	1- bis 4-stelliger ppm-Bereich

Aufgrund des niedrigeren Methangehaltes besitzt Biogas mit $6,5 \frac{\text{kWh}}{\text{m}^3}$ (65 Vol.-% CH_4) einen geringeren Heizwert als Erdgas (ca. $10 \frac{\text{kWh}}{\text{m}^3}$). Die Methanzahl beträgt 135 und die Zündtemperatur variiert zwischen 650 und 750 °C [17].

2.1.2 Spurengase im Biogas

Messungen von Andersson et al. (2004) [8] an einer schwedischen Biogasanlage wiesen eine Vielzahl verschiedener organische Verbindungen (VOC) im Biogas nach (Tab. 2.2). Als Substrate in dieser Biogasanlage kamen Schlachthofabfälle (ca. 94 %), Stallmist (ca. 5 %) und Pilzmyzelien (ca. 1 %) zum Einsatz. Neben den Biogashauptbestandteilen Methan und Kohlendioxid waren Aceton, 2-Propanol und Ethylacetat in nennenswerten Mengen nachweisbar (Tab. 2.2). Flüchtige Schwefelverbindungen (VSC) wurden mit Hilfe der Festphasenmikroextraktion aufkonzentriert, und neun ausgewählte Verbindungen per GC-MS quantifiziert. Darüber hinaus wurde die Wirkung der Zugabe von Eisen(II)-chlorid in den Biogasreaktor untersucht (Tab. 2.3).

Tab. 2.2: Mit GC-MS-Analyse ermittelte VOCs im Biogas [8]

Verbindung	Konzentration
Aceton ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$)	23-390 ppm
2-Propanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$)	2-140 ppm
Ethylacetat ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$)	2-5 ppm
2-Butanon ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$)	2-4 ppm
Essigsäurepropylester ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$)	1 ppm
4-Methyl-2-Pentanon ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$)	1 ppm
Diethylether ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$)	1-2 ppm
Acetylmerkaptan ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OS}$)	1 ppm
Pyridin ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$)	1 ppm
Essigsäure ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$)	0,1 ppm
2-Butanol ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$)	0,1 ppm
2-Methylfuran ($\text{C}_5\text{H}_6\text{O}$)	0,1 ppm

Teilweise überstiegen die Konzentrationen für Methylmerkaptan, Dimethylsulfid und Dimethyldisulfid die Werte von Schwefelwasserstoff. Einerseits wurde das auf die proteinreichen Schlachtabfälle zurückgeführt, die reich an schwefelhaltigen Aminosäuren sind. Andererseits wurde festgestellt, dass Dimethylsulfid nicht mit Eisen(II)-

chlorid reagiert. Untersuchungen von Nielsen und Jonsson (2002a) [18] an derselben schwedischen Biogasanlage wiesen H_2S , COS , CH_4S , $\text{C}_2\text{H}_6\text{S}$ und CS_2 auch in der Innenraumluft der Anlagenbetriebsräume nach. Die höchste Raumluft-Konzentration hatte COS mit 793 ppb.

Tab. 2.3: Mit GC-MS-Analyse ermittelte VSCs im Biogas [8]

Verbindung	Konzentration	Konzentration	Konzentration
	(bei 750 $\frac{\text{g}}{\text{m}^3}$ FeCl_2)	(bei 500 $\frac{\text{g}}{\text{m}^3}$ FeCl_2)	(bei 375 $\frac{\text{g}}{\text{m}^3}$ FeCl_2)
Schwefelwasserstoff (H_2S)	< 3 ppb	< 3-330 ppb	1180-32410 ppb
Carbonylsulfid (COS)	< 1 ppb	< 1-80 ppb	160-1190 ppb
Methylmerkaptan (CH_4S)	10-20 ppb	< 1-410 ppb	50-750 ppb
Dimethylsulfid ($\text{C}_2\text{H}_6\text{S}$)	240-1500 ppb	140-8770 ppb	100-9160 ppb
Schwefelkohlenstoff (CS_2)	3-5 ppb	3-7 ppb	4-20 ppb
Iso-Propylsulfid ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{S}$)	1-10 ppb	5-40 ppb	40-50 ppb
Ethylmethylsulfid ($\text{C}_3\text{H}_8\text{S}$)	< 1 ppb	< 1-40 ppb	7-1160 ppb
Diethylsulfid ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}$)	< 1 ppb	< 1 ppb	< 1-580 ppb
Dimethyldisulfid ($\text{C}_2\text{H}_6\text{S}_2$)	120-320 ppb	20-1020 ppb	< 1-3 ppb

Rasi et al. (2007) [19] verglichen die Gasqualität von Deponie-, Klär- sowie Biogas und ermittelten besonders bei den Spurengasen starke Schwankungen der Gasqualität. Der Gehalt an flüchtigen organischen Verbindungen (total volatile organic compounds - TVOCs) war im Biogas am niedrigsten. Schwefelwasserstoff und andere Schwefelverbindungen wiesen im Deponie- und Biogas größere Konzentrationen auf als im Klärgas. An der FAL in Braunschweig [20] wurden qualitative Messungen zum Spurengasspektrum im Biogas durchgeführt. Als Ergebnis der Untersuchungen wurden verschiedene Matrizen, in denen nachgewiesene Spurengase in Abhängigkeit vom Substrat aufgeführt sind, aufgestellt. Die Matrixerstellung erfolgte sowohl für Monovergärung als auch für Mischsubstratansätze.

2.1.3 Einfluss der Substratzusammensetzung auf die Spurengasbildung

Die Spurengasbildung beim anaeroben Abbau organischen Materials wurde in der Literatur bisher überwiegend unter dem Aspekt der Bildung geruchsintensiver Stoffe beleuchtet. Als mögliche Ausgangspunkte solcher Geruchsstoffe wurden Schweinemist, Klärschlammrückstände und Meeressedimente untersucht. Neben der Identifikation der verantwortlichen Verbindungen standen auch mögliche Abbaumechanis-

men im Mittelpunkt der Forschungsarbeiten. Die Spurengase im Biogas bestehen im Wesentlichen aus sauerstoffhaltigen Verbindungen (flüchtige Fettsäuren, Aldehyde, Ketone etc.), stickstoffhaltigen Verbindungen (Ammoniak, Amine) und Schwefelverbindungen.

Spoelstra (1980) [11] diskutierte Ursprung und Bildungswege der genannten Verbindungen. So stammen beispielsweise geradkettige flüchtige Fettsäuren (VFA) hauptsächlich aus dem Abbau von Pflanzenfasern und Proteinen. Zu geringen Anteilen ist auch eine Bildung aus anderen Komponenten möglich. Die verzweigten VFA Isobutan-, Isovalerian- und α -Methylbutansäure sind von den Aminosäuren Valin, Isoleucin und Leucin abgeleitet. Zahlreiche Alkohole, Ketone und Säuren können durch den Abbau von Aminosäuren entstehen. Bakterienaktivität an einfachen Kohlehydraten kann ebenso zur Bildung solcher Produkte führen. Weitere Abbauprodukte proteinhaltiger Substrate sind flüchtige Amine. Andere Quellen von Aminen wurden im Urin gefunden. Beispielsweise wird Methylamin durch die Aktivität der Darmflora aus den in Lebewesen allgemein verbreiteten Cholin gebildet.

Gasförmige Schwefelverbindungen können sich über verschiedene nacheinander oder gleichzeitig ablaufende Reaktionsmechanismen bilden. Eine Hauptquelle für die Entstehung gasförmiger organischer Schwefelverbindungen ist der anaerobe Abbau schwefelhaltiger Lipide und Aminosäuren [21], [11]. In Tabelle 2.4 sind einige Aminosäuren und ihre möglichen Abbauprodukte dargestellt.

Tab. 2.4: Ausgewählte Aminosäuren und ihre Produkte beim anaeroben Abbau [11], [12]

Aminosäure	Abbauprodukte
Cystein	Schwefelwasserstoff (H ₂ S), Schwefelkohlenstoff (CS ₂), Diethylsulfid (DES)
Cystin	Schwefelwasserstoff (H ₂ S)
Methionin	Methylmerkaptan (MeSH), Dimethylsulfid (DMS), Dimethyldisulfid (DMDS)

Novak et al. (2006) [22] stellten bei der anaeroben Fermentation von Klärschlamm fest, dass ein Abklingen der Methylmerkaptankonzentration mit einem Anstieg des Dimethyldisulfid-Gehaltes (DMDS) verbunden ist. Eine ähnliche Beobachtung machten Finster et al. (1992) [23], als sie einen in mineralischen Medien vorkommenden Bakterienstamm isolierten und den anaeroben Abbau von Methylmerkaptan beobachteten. Higgins et al. (2006) [24] und Visscher (1996) [21] vermuteten, dass Methylmerkaptan ein Vorbote für die Bildung von Dimethylsulfid sein könnte, das aufgrund einer Methylierung aus Methylmerkaptan entsteht. Gemäß Higgins et al. (2006) [24] sind ebenso ein Abbau von Methylmerkaptan über die Produktkette

DMDS \rightarrow DMS \rightarrow H₂S oder aber direkt zu Schwefelwasserstoff denkbar. Ferner wurde beim Abbau von Dimethylsulfid eine zwischenzeitliche Bildung von Methylmercaptan nachgewiesen [23], [25]. Eine weitere Bildungsmöglichkeit von gasförmigen organischen Schwefelverbindungen besteht in der Methylierung von anorganischem Schwefel (Sulfide) mit Hilfe enzymatischer Bakterien [26]. Schwefelwasserstoff entsteht wahrscheinlich auch in erheblichem Maße durch die mikrobiologische Reduktion von Sulfaten. Des Weiteren wurde festgestellt, dass sulfatreduzierende Bakterien Spuren von Schwefelkohlenstoff, Carbonylsulfid sowie Methyl-, Ethyl- und Propylmercaptanen erzeugen [11].

2.1.4 Einfluss des Gärverfahrens auf die Spurengasbildung

Die Erzeugung von Biogas durch anaerobe Vergärung erfolgt durch die Anwendung verschiedener Verfahren. Die Einteilung der Verfahren wird nach den Kriterien Anzahl der Prozessstufen, Prozesstemperatur, Art der Beschickung und Trockensubstanzgehalt vorgenommen [9]. Die bisherigen Forschungsarbeiten zur Auswirkung verschiedener Verfahren auf die Gasqualität konzentrierten sich im Wesentlichen auf die Kenngrößen Methangehalt, Biogasausbeute und Abbaugrad. Die Spurengasproblematik stand kaum im Mittelpunkt des Interesses.

Vergleichende Ergebnisse verschiedener Fermentationsverfahren sind bezüglich des Trockensubstanzgehaltes der Substrate in der Literatur zur Trockenfermentation zu finden. Die Trockenfermentation befindet sich derzeit noch in der Erprobungsphase. Die Veröffentlichungen befassen sich daher mit unterschiedlichen Trockenfermentationskonzepten und deren prozesstechnischer Optimierung. Wichtige Kenngrößen sind hierbei die Biogasausbeute, der Methangehalt und der Abbaugrad. So beschäftigten sich Kusch et al. (2006) [27] beispielsweise ausführlich mit einem diskontinuierlich betriebenen Boxenfermenter mit Perkolation. Probleme traten hierbei insbesondere bei der Durchmischung auf. Ferner wurden über die Höhe der Festkörperschüttung variierende Bedingungen und die Ausbildung von Totzonen festgestellt. Kraft et al. (2006) [28] untersuchten den Einfluss physikalischer Feststoffparameter auf die Trockenfermentation nachwachsender Rohstoffe. Die Untersuchungen wurden für ein perkoliertes und ein angeimpftes Haufwerk vorgenommen. Bei dem perkolierten Haufwerk wurde festgestellt, dass eine zunehmende Einbaudichte den Gasertrag mindert. Im Gegensatz dazu bestand im angeimpften Haufwerk kein signifikanter Zusammenhang zwischen Dichtevarianz und Gasertrag. Vollmer (2006) [29] verglich die Biogasausbeute einer kontinuierlichen Trockenfermentation

im Labormaßstab (Pfpfenstromreaktor) mit einer Nassfermentation (Rührkesselfermenter). Die Nassfermentation erzielte für geringe Raumbelastungen eine höhere Biogasausbeute. Einen langfristigen Einfluss auf die Biogasproduktion zeigte auch die Impfstrategie.

Linke et al. (2006) [30] begleiteten die Pilotanlagen in Pirow und Clausnitz wissenschaftlich. Dabei stellte sich heraus, dass flüssiger Gärrest aus dem Nachgärer einer konventionellen Nassvergärungsanlage als Inoculum für die Trockenfermentation sowohl bei Berieselung als auch bei Einstau aufgrund des zu hohen Feststoffgehaltes nicht geeignet ist. Die Zugabe von schüttfähigem Gärrest zum Substrat beschleunigte die Methanproduktion im Trockenfermenter. Der anfangs hohe Gehalt an organischen Säuren kann durch „Kreuzschaltung“ von mehreren Fermentern in verschiedenen Prozessphasen ausgeglichen werden. Der Abbau der organischen Säuren und anderer leicht umsetzbarer Verbindungen kann aber auch in einem Anaerobfilter mit hoher Leistungsfähigkeit erfolgen.

Schwefelverbindungen waren als Messgröße in der Form von Schwefelwasserstoff bei Sprenger et al. (2006) [13] und Gronauer (2006) [31] von Interesse. Sprenger et al. (2006) [13] führte Versuche in einem Rührkesselfermenter und einem Festbettfermenter mit Perkolation durch (Tab. 2.5). Beide Anlagen liefen im Batch-Betrieb. Neben dem Biogasertrag und der Methanausbeute wurden mittlere Methankonzentrationen sowie mittlere Schwefelwasserstoff-Gehalte für verschiedene Substrate untersucht.

Tab. 2.5: *Mittlere Konzentration von Methan und Schwefelwasserstoff bei der Vergärung verschiedener Substrate in zwei Reaktortypen [13]*

Verbindung	Maissilage	Rübenblatt	Weidegras	Klee gras
Methan (Rührkessel)	55 %	47 %	60 %	53 %
Schwefelwasserstoff (Rührkessel)	483 ppm	> 1000 ppm	—	—
Methan (Festbettfermenter)	55 %	47 %	60 %	43 %
Schwefelwasserstoff (Rührkessel)	575 ppm	> 1000 ppm	—	—

Die extrem hohen H_2S -Werte beim Substrat Rübenblatt wurden auf die Schwefeldüngung von $45 \frac{\text{kg}}{\text{ha}}$ unmittelbar vor der Vegetationsperiode zurückgeführt. Die allgemeine Aussage, dass der H_2S -Gehalt bei Anwendung der Trockenfermentation niedrig sei, konnte von Sprenger et al. (2006) [13] anhand der vorliegenden Ergebnisse nicht bestätigt werden.

Gronauer (2006) [31] beleuchtete Möglichkeiten und Grenzen des Batch-Verfahrens „Bioferm“. Die Anlage bestand aus Fertigbetonteilen, die über Dehnfugen miteinander

der verbunden waren. Das Substrat wurde mit Perkolationsflüssigkeit besprüht. Im Gegensatz zu Sprenger et al. [13] ermittelte Gronauer (2006) [31] bei den Substraten Grassilage, Landschaftspflegegrün, Rindermist, Maissilage, Hühnermist und Rinderfestmist Schwefelwasserstoffkonzentrationen von weniger als 100 ppm. Die Defizite des Verfahrens bestanden in sehr geringen Gaserträgen im Vergleich zur Nassfermentation sowie Literaturwerten zur Trockenfermentation. Weiterhin war eine schlechte Perkolatverteilung und ein geringer Abbaugrad (9-33 % der oTS) zu verzeichnen.

2.2 Analyse von Biogas

2.2.1 Grundbegriffe der Gaschromatographie und Massenspektrometrie

Die Gaschromatographie und Massenspektrometrie ist ein sehr umfangreiches und komplexes Themengebiet. Daher werden in diesem Kapitel nur knapp die Grundzüge dieser Analysemethode angerissen und später in der Arbeit verwendete Begriffe erläutert.

Grundsätzlich besteht die Analyse mit Hilfe der Gaschromatographie und Massenspektrometrie aus den Einzelschritten Probennahme, Probenvorbereitung, Probenaufnahme, der Trennung der Stoffe und der Detektion (Abb. 2.1).

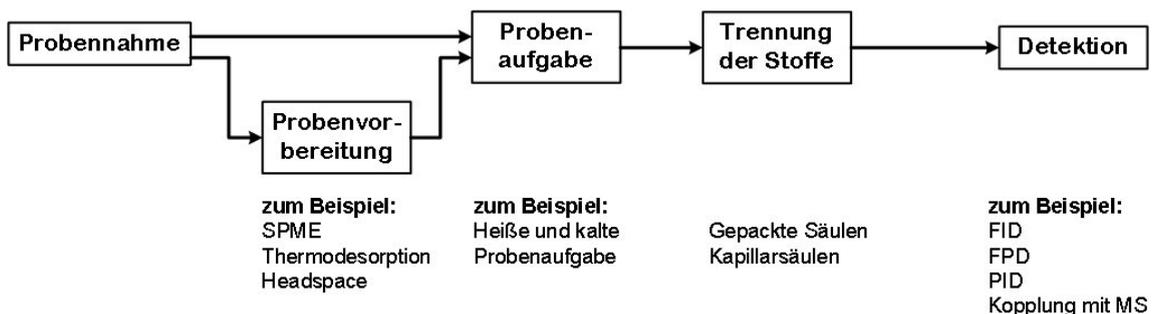


Abb. 2.1: Arbeitsschritte bei der Durchführung einer GC-MS-Analyse

Probenvorbereitung

Nach der Probennahme in geeigneten Gefäßen können die Proben entweder direkt oder mit Hilfe einer speziellen Probenvorbereitung der Probenaufnahme zugeführt werden. Die Probenvorbereitung dient dazu, die Zielsubstanzen besser für die Analyse zugänglich zu machen. Das kann beispielsweise im Wege der Headspace-Technik geschehen. Bei der Headspace-Analyse werden die Stoffe im Dampfraum analysiert,

was eine Trennung der flüchtigen Stoffe von der Matrix, die unter Analysebedingungen nicht flüchtig ist, erlaubt. Die dynamische Headspace-Technik (Purge and Trap) bietet neben der Trennung von leicht und weniger leicht flüchtigen Verbindungen durch kontinuierliche Extraktion weiterhin den Vorteil der Aufkonzentration in einer Adsorptionsfalle. Durch thermische Desorption gelangen die Stoffe zur Trennung und Detektion. Für Stoffe, die nur in sehr geringen Konzentrationen in der Probe anzutreffen sind, werden darüber hinaus die Festphasenmikroextraktion (SPME) und die Thermodesorption als Aufkonzentrationsmethoden eingesetzt. Bei der SPME-Technik erfolgt die Anreicherung der Zielsubstanzen auf einer mit Polydimethylsiloxan-Phase beschichteten Faser. Nach etwa 2 bis 15 Minuten stellt sich dabei ein Adsorptionsgleichgewicht ein. Die thermische Desorption wird anschließend in einem GC-Injektor durchgeführt. Nach ähnlichem Prinzip arbeitet die Thermodesorption. Die Adsorptionsmaterialien der Thermodesorption müssen hohe Durchbruchvolumina und eine geringe Affinität zu Wasser aufweisen. Als Adsorptionsmaterial kommen u.a. Tenax und Carbotrap zum Einsatz. Die Desorption muss vollständig und ohne thermische Veränderung der Zielsubstanzen ablaufen. [32]

Probenaufgabe und Trennung der Stoffe

Sehr häufig werden die Proben in konstant beheizten Injektoren aufgegeben (heiße Probenaufgabe). Die Probe und das Lösemittel verdampfen bei Temperaturen zwischen 200 und 300 °C in einem Verdampferrohr, das vom Trägergas durchströmt wird. Die Zuführung des Proben-Trägergas-Stroms zur GC-Säule erfolgt entweder aufgeteilt (Split-Modus) oder als Totalaufgabe (Splitlos-Modus). [32]

Für die Trennung der einzelnen zu analysierenden Substanzen ist die GC-Säule zuständig. Zuerst wurden in der Gaschromatographie und Massenspektrometrie gepackte Säulen eingesetzt, die aber mittlerweile oft durch Kapillarsäulen ersetzt wurden. Die Eigenschaften der Kapillarsäulen, wie beispielsweise Art der stationären Phase, Säuleninnendurchmesser, Säulenlänge und Filmdicke, bestimmen wesentlich das Trennverhalten mit. Grundsätzlich gilt, dass sich wenig polare Stoffe besser mit unpolaren stationären Phasen, polare Verbindungen mit entsprechend polaren Phasen trennen lassen. Die Analyse von leicht flüchtigen Verbindungen benötigt hohe Filmdicken. Der Säuleninnendurchmesser beeinflusst das Auflösungsvermögen und die Analysezeit. Geringere Innendurchmesser erzielen bei gleichbleibender Filmdicke eine höhere chromatographische Auflösung. Ebenso kann mit steigender Säulenlänge ein besseres Trennverhalten erreicht werden, was jedoch auf Kosten der Analysezeit geht. [32]

Detektoren

Die Auswahl der eingesetzten Detektoren orientiert sich an den jeweiligen Messaufgaben. Neben der Selektivität der Detektoren hinsichtlich bestimmter Substanzen spielt die zu erreichende Nachweisgrenze eine ebenso große Rolle. In der Umweltanalytik wurden für die Analyse von flüchtigen Spurengasen, insbesondere von Schwefelverbindungen, u.a. die unten genannten Detektoren eingesetzt [33], [18], [8], [19].

- **FID (Flammenionisationsdetektor):**

Die nachzuweisenden Substanzen werden beim FID in einer Wasserstoffflamme verbrannt und dadurch teilweise ionisiert. Die Leitfähigkeit der Flamme dient als Messsignal. Der FID zeichnet sich durch Robustheit, hohe Empfindlichkeit und Dynamik aus. Er wird u.a. zur Analyse von Kohlenwasserstoffen eingesetzt. Eher weniger eignet er sich für die Spurenanalytik in komplexer Matrix. [32], [34]

- **FPD (Flammenphotometrischer Detektor):**

Mit dem FPD können phosphor- und schwefelhaltige Verbindungen nachgewiesen werden. In einer wasserstoffreichen Flamme werden die Substanzen verbrannt. Die angeregten phosphor- und schwefelenthaltenden Radikale emittieren beim Übergang in den Grundzustand ein charakteristisches Bandenspektrum. Der FPD eignet sich beispielsweise zur Analyse von Schwefelverbindungen in komplexer Matrix. Die Empfindlichkeit genügt nicht immer für den Nachweis von Schwefelverbindungen im Spurenbereich. [32], [34]

- **PID (Photoionisationsdetektor):**

Beim PID werden die zu analysierenden Substanzen mit Hilfe von UV-Licht ionisiert. Der entstehende Ionisationsstrom wird gemessen. Er wird oft für die Luftanalytik eingesetzt. Analysierbar sind nur Substanzen mit einem relativ niedrigen Ionisierungspotential (≤ 10 eV). [32]

- **MS (Massenspektrometer):**

Im Massenspektrometer werden die Moleküle der Probe ionisiert und fragmentiert. Der Massenfilter selektiert die Ionen, die den Massenfilter passieren. Der Detektor erzeugt einen Signalstrom, der proportional zur Anzahl der Ionen ist. Das Fragmentierungsspektrum wird mit einer Spektrenbibliothek verglichen. Auf diese Weise ist auch die Detektion unbekannter Substanzen möglich. [35]

- **WLD (Wärmeleitfähigkeitsdetektor):**

Der Wärmeleitfähigkeitsdetektor vergleicht die Wärmeleitfähigkeit des reinen

Trägergases, das als Referenz dient, und des Trägergases mit den Probensubstanzen. Der WLD misst zerstörungsfrei, so dass er durchaus auch in Reihe vor einen anderen Detektor geschaltet werden kann. [34]

2.2.2 Methoden zur Messung von Spurengasen im Biogas

Der Nachweis von Spurengasen gestaltet sich aufgrund der hohen Reaktionsfreudigkeit dieser Komponenten oftmals recht schwierig. Die Messmethoden stammen überwiegend aus dem Bereich der Umweltanalytik und wurden hier mit entsprechender Anpassung auf die Biogasanalyse übertragen.

Zur Probennahme von gasförmigen Proben werden alle Typen von Behältern, Glasflaschen, Kanistern oder Gasprobenbeutel verwendet. Um mögliche Adsorptionen und chemische Reaktionen zu minimieren, sollten die Materialien so inert wie möglich sein. Dazu werden beispielsweise rostfreie Stahlkanister durch Erhitzen im Vakuum konditioniert. Wegen der Einfachheit und Inertheit kommen oftmals PTFE-Flaschen oder Probenbeutel aus Tedlar[®] (Polyvinylfluorid) zur Anwendung [33].

Die gasförmigen Probe werden entweder direkt oder über einen zusätzlichen Schritt der Aufkonzentration überführt. Die Aufkonzentration ist oftmals wegen der sehr geringen zu erwartenden Konzentrationen (< ppb-Bereich) notwendig [33]. Zur Aufkonzentration von flüchtigen Schwefelverbindungen sowie flüchtigen organischen Verbindungen kamen im Wesentlichen die Festphasenmikroextraktion (SPME) und die Thermodesorption zum Einsatz. Nielsen et al. (2002a) [18] qualifizierten und quantifizierten neun verschiedene Schwefelverbindungen in unterschiedlichen Gasmatrizen. Andersson et al. (2004) [8] nutzten für die Qualifizierung von verschiedenen im Biogas auftretenden Schwefelverbindungen die SPME. Die Gasprobe wurde ohne vorherige Aufkonzentration durch direkte Injektion in das Analysesystem quantifiziert. Im Gegensatz dazu setzten Rasi et al. (2007) [19] zur Aufkonzentration ein mit Tenax GR gefülltes und bei -18 °C gelagertes Probenröhrchen ein. Die Probenaufgabe wurde mit Hilfe der Thermodesorption durchgeführt.

Die Analyse der flüchtigen Schwefelverbindungen und flüchtigen organischen Verbindungen erfolgte am häufigsten mit Hilfe der Gaschromatographie [33], [36], [18], [8], [19]. Rasi et al. [19] nutzten für den Nachweis von Schwefelwasserstoff einen Infrarot-Gasanalysator, der mit einer elektrochemischen Zelle ausgestattet war.

Als chromatographische Säulen werden häufig gepackte Säulen, fused-silica Kapillarsäulen oder PLOT-Säulen (porous-layer open tubular) gewählt. In der Umwelt-

analytik kommen für den Nachweis von Schwefelverbindungen Flammenphotometrische Detektoren (FPD) zum Einsatz. FPD sind kostengünstig und zeichnen sich durch Einfachheit, Robustheit sowie eine hohe Selektivität aus. Allerdings liefert der Detektor für Schwefelverbindungen keine lineare sondern eine exponentielle Systemantwort. Schwefel-Chemilumineszenzdetektoren (SCD) bieten hinsichtlich Selektivität und Linearität eine gute Alternative zum FPD. Ebenso findet seit einiger Zeit der Atomemissionsdetektor (AED) bei der Analyse von VSC Anwendung [33]. Die Kopplung der Gaschromatographie mit der Massenspektrometrie ermöglicht die qualitative und quantitative Analyse von Proben verschiedenster Zusammensetzung und kommt für den Nachweis von VOCs und VSCs häufig zum Einsatz [8], [18], [19], [33]. Darüber hinaus setzten Rasi et al. (2007) [19] zum Nachweis der VSCs einen Photoionisationsdetektor (PID) ein, der aber hinsichtlich seiner Selektivität von Wardencki (1998) [33] eher als etwas nachteilig eingeschätzt wurde.

2.3 Biogasnutzung in PEM-Brennstoffzellen (PEMFC)

2.3.1 Brenngasaufbereitung

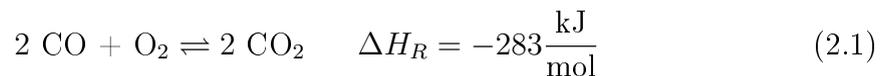
Kohlenwasserstoffe können nicht unmittelbar in der Brennstoffzelle eingesetzt werden. Für die Erzeugung von Strom und Wärme muss der Brennstoff mit Hilfe der Reformierung in ein wasserstoffreiches Gas umgewandelt werden. Drei Reformierungsverfahren können für diesen Prozess gewählt werden. Einen Überblick über die Unterschiede der Verfahren bietet Tabelle 2.6.

Tab. 2.6: Verfahren der Gasreformierung [14]

	Dampfreformierung	Autotherme Reformierung	Partielle Oxidation
<i>Reformer-Reaktion</i>	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3 \text{H}_2$	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3 \text{H}_2$	$2 \text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{CO} + \text{H}_2$
<i>CO-Konvertierung</i>		$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$	
<i>max. H₂-Gehalt</i>	80 %	45 %	34 %
<i>typ. H₂-Gehalt</i>	75 %	40 %	31 %
<i>Energiebedarf</i>	Q > 0	Q = 0	Q < 0

Nach der Reformierreaktion verbleibt noch ein erheblicher Anteil an Kohlenmonoxid im Reformat. Bei der CO-Konvertierung oder Shift-Reaktion reagiert das Kohlen-

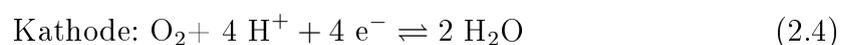
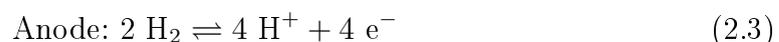
monoxid mit Wasserdampf bzw. der Restfeuchte aus dem Reformier zu Wasserstoff und Kohlendioxid. Der Prozess verläuft exotherm ($\Delta H_R = -41 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$) mit einer unteren Temperaturgrenze von ungefähr 200 °C. Nach der Shift-Reaktion werden CO-Gehalte von $< 0,5 \%$ im Prozessgas angestrebt. Das Gas erfüllt noch nicht die Reinheitsanforderungen für eine PEM-Brennstoffzelle von kleiner 15 ppm Kohlenmonoxid. Daher ist eine weitere CO-Feinreinigungsstufe erforderlich. Die Feinreinigung des Reformates kann entweder mit Hilfe der selektiven Oxidation (Gl. 2.1) oder der selektiven Methanisierung (Gl. 2.2) vorgenommen werden [14], [37], [38].



Ein wichtiger Prozessschritt beim Einsatz von PEM-Brennstoffzellen ist die Entschwefelung des Prozessgases. Sie kann grundsätzlich vor oder nach dem Reformier angeordnet sein. Schwefel wirkt als Katalysatorgift und schädigt somit die Brennstoffzelle. Für die Gasentschwefelung finden in der Regel die hydrierende Entschwefelung und die Adsorption von Schwefel mit Aktivkohle Anwendung. Alternativ können dem Reformier nachgeschaltete Hochtemperatur-Entschwefelungsverfahren mit ZnO-Absorbieren eingesetzt werden. Allerdings setzen diese Verfahren einen schwefelverträglichen Reformierkatalysator voraus [14], [37].

2.3.2 Aufbau und Funktionsweise von PEMFC

Brennstoffzellen sind elektrochemische Energiewandler, die chemische Energie ohne mechanische Wandlungsprozesse direkt in Elektrizität umwandeln. Jede Zelle besteht aus zwei in einen Elektrolyten getauchte Elektroden. Der Anode wird das Brenngas (H_2 oder Reformat) und der Kathode als Oxidationsmittel (Luft)-Sauerstoff zugeführt. An der Anode erfolgt die katalytische Dissoziation von Wasserstoff. Die Protonen (H^+) wandern durch die Membran und reagieren an der Kathode, ebenfalls unter Anwesenheit eines Katalysators, mit dem zugeführten Sauerstoff zu Wasser. Es laufen folgende Elektrodenreaktionen ab:





Die Elektronen wandern aufgrund der Potentialdifferenz über einen äußeren Stromkreis auf die Kathodenseite und sind daher in der Lage, elektrische Arbeit zu verrichten [37]. Die Besonderheit der PEM-Brennstoffzelle liegt darin, dass als Elektrolyt eine nur wenige μm dicke Polymermembran dient [39]. Außerdem arbeitet die Niedertemperatur-PEMFC bei vergleichsweise geringen Temperaturen (60-80 °C) [1].

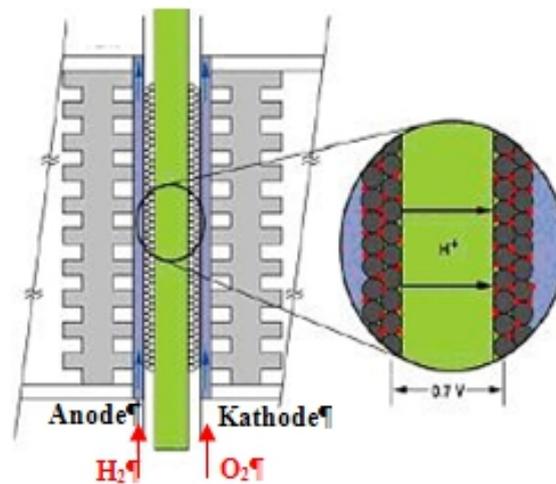


Abb. 2.2: Einzelzelle einer PEMFC [1]

Den Verbund aus Membran, Gasdiffusionsschicht und Elektrode nennt man Membran-Elektroden-Einheit (MEA). Herzstück der MEA ist eine wenige μm dicke ionenleitende Membran. Sie übernimmt die Aufgaben der Protonenleitung und trennt die Reaktionsgase voneinander. Die Membran besteht oftmals aus Nafion, ein sulfoniertes Polytetrafluorethylen (PTFE). Die Sulfongruppen hängen an einer losen Seitenkette des 6 bis 10 Einheiten langen PTFE-Polymers [39]. Die Protonenleitung findet über die ionischen SO_3H -Gruppen des Polymers statt [40]. Voraussetzung dafür ist, dass die Membran einen gewissen Wassergehalt aufweist. Die Leitfähigkeit steigt mit höherem Wassergehalt [39]. Die Katalysatoren stehen in direktem Kontakt zur Membran. Sie senken die Aktivierungsüberspannung, beschleunigen die Elektrodenreaktion und hemmen Nebenreaktionen. Als Trägermaterial für den Katalysator wird ein Kohlenstoffpulver verwendet [41]. An der Anode haben sich Platin oder eine Platin-Ruthenium-Legierung und an der Kathode Platin als Katalysatormaterial durchgesetzt. Da Platin sehr teuer ist, gibt es Bestrebungen, die Verwendung von Platin zu reduzieren. Den äußeren Abschluss der MEA bildet die Gasdiffusionsschicht. Sie fungiert als

- Gasverteiler
- elektrisch leitende Verbindung zur Katalysatorschicht sowie den Bipolarplatten
- Schutz für die dünne Katalysatorschicht und
- führt das gebildete Wasser von der Katalysatoroberfläche ab [41].

Das Grundmaterial der Gasdiffusionsschicht ist ein wenige μm starkes hochporöses Kohlenstofffasergewebe oder Kohlenstoffpapier [40]. Auf die Kohlenstoffschicht wird eine hydrophobe PTFE-Suspension aufgetragen [39]. Das PTFE verhindert eine Wassertropfenbildung in den Poren, so dass das Gas ungehinderten Kontakt zum Katalysator aufnehmen kann [1].

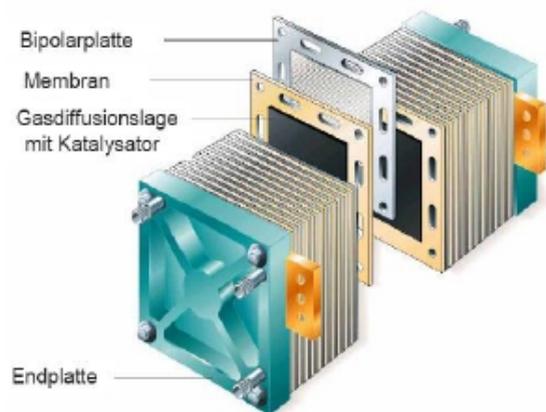


Abb. 2.3: Aufbau eines Brennstoffzellenstacks [2]

2.3.3 Thermodynamik der PEMFC

Zellspannung

Die im Brennstoff gespeicherte chemische Energie wird über eine elektrochemische Reaktion in elektrische Energie umgewandelt. Die theoretisch maximale, aber in der Praxis nicht erreichbare Spannung wird als thermoneutrale Zellspannung U_{th} bezeichnet. Ein Erreichen der thermoneutralen Zellspannung würde bedeuten, dass keine Wärme freigesetzt würde (Gl. 2.6).

$$U_{th} = \frac{\Delta H_R}{z \cdot F} \quad (2.6)$$

Hierin sind ΔH_R die Reaktionsenthalpie, z die Anzahl der ausgetauschten Elektronen und F die Faraday-Konstante ($96485 \frac{\text{A}\cdot\text{s}}{\text{mol}}$). Liegt das Reaktionsprodukt in flüssiger Form vor, beträgt $U_{th(fl)} = 1,48 \text{ V}$. Entsteht Wasserdampf wird eine Spannung von $U_{th(gas)} = 1,25 \text{ V}$ erreicht. Die Nutzenergie, die aus diesem Prozess gewonnen werden kann, entspricht der freien Reaktionsenthalpie ΔG der Zellreaktion. Sie lässt sich mit Hilfe der Reaktionsenthalpie, der Entropie ΔS und der Temperatur T berechnen. Bei Standardbedingungen ($T = 298,2 \text{ K}$; $p = 101,325 \text{ kPa}$) und der Entstehung von flüssigem Wasser als Reaktionsprodukt beträgt die freie Reaktionsenthalpie $-236,81 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Entsteht bei der Reaktion Wasserdampf, sinkt die freie Reaktionsenthalpie auf $-228,61 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ (Gl. 2.7). Die freie Reaktionsenthalpie bildet die Grundlage für die Berechnung der reversiblen Zellspannung U_0 . Sie entspricht der elektromotorischen Kraft (EMK) einer galvanischen Zelle im stromlosen Gleichgewichtszustand bzw. der thermodynamischen Zersetzungsspannung der Elektrolyse (Gl. 2.8).

$$\Delta G = \Delta H_R - T \cdot \Delta S \quad (2.7)$$

$$U_0 = -\frac{\Delta G}{z \cdot F} \quad (2.8)$$

Die reversible Zellspannung hängt von der Temperatur, dem Druck und der Gaszusammensetzung ab und kann mit Hilfe der Nernst-Gleichung beschrieben werden. Die gasförmigen Komponenten können bei niedrigen Drücken als ideale Gase behandelt werden (Gl. 2.9).

$$U_0(T, p) = -\frac{\Delta G(T)}{z \cdot F} - \frac{R_m \cdot T}{z \cdot F} \cdot \sum \ln \frac{p_i^{\nu_i, \text{Produkte}}}{p_i^{\nu_i, \text{Edukte}}} \quad (2.9)$$

R_m ist die allgemeine Gaskonstante ($8,3144 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$), p_i der Partialdruck der Komponente i und ν_i die Stoffmenge der Komponente i . Um einen Vergleich mit Wärmekraftmaschinen zu ermöglichen, wird oft der anwendungsbezogene Ansatz über den Brennwert verwendet. Entsteht Wasser in flüssiger Form, leitet sich die thermoneutrale Spannung vom Brennwert H_s ab. Entsteht als Reaktionsprodukt gasförmiges Wasser, wird der Heizwert H_i angesetzt (Gl. 2.10 und Gl. 2.11).

$$H_s = z \cdot F \cdot U_{th(fl)} \quad (2.10)$$

$$H_i = z \cdot F \cdot U_{th(gas)} \quad (2.11)$$

Wirkungsgrad

Anders als Wärmekraftmaschinen unterliegt die Brennstoffzelle nicht dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik. Ihr Wirkungsgrad wird somit auch nicht durch den Carnot-Wirkungsgrad begrenzt. Der Gesamtwirkungsgrad η_{ges} einer Brennstoffzelle setzt sich aus drei Teilen, dem thermodynamischen oder idealen Wirkungsgrad (η_{rev}), dem Spannungswirkungsgrad (η_U) sowie dem Umsatzwirkungsgrad (μ_f), zusammen und ergibt sich aus dem Produkt der Teilwirkungsgrade.

Der ideale Wirkungsgrad beschreibt das Verhältnis der produzierten elektrischen Energie zur Reaktionsenthalpie der Zellreaktion (Gl. 2.12).

Der Spannungswirkungsgrad ist das Verhältnis der gemessenen Zellspannung U zur reversiblen Zellspannung U_0 und ein Maß für die inneren Verluste der Zelle durch Elektrokatalyse, Elektrolyt sowie Zelldesign.

Der Umsatzwirkungsgrad charakterisiert die Brenngasausnutzung der Brennstoffzelle und berechnet sich aus dem Verhältnis der genutzten zur zugeführten Masse Wasserstoff (Gl. 2.13).

$$\eta_{rev} = \frac{\Delta G}{\Delta H_R} = -\frac{z \cdot F \cdot U_0}{\Delta H_R} \quad (2.12)$$

$$\mu_f = \frac{m_{\text{H}_2, \text{nutz}}}{m_{\text{H}_2, \text{zugef}}} \quad (2.13)$$

2.4 Einfluss von Schwefelverbindungen auf PEM-Brennstoffzellen

2.4.1 Einleitender Überblick über die bisherigen Forschungsaktivitäten

In den letzten 15 Jahren beschäftigten sich verschiedene Forschergruppen mit der Wirkung von Schwefelverbindungen auf die Leistung und das Degradationsverhalten von PEM-Brennstoffzellen. Im Mittelpunkt des Interesses standen dabei hauptsächlich die Verbindungen Schwefelwasserstoff (H_2S) und Schwefeldioxid (SO_2). Bei anodenseitiger Verunreinigung fanden die Untersuchungen überwiegend für H_2S statt. Auf der Kathodenseite wurden neben H_2S hauptsächlich die Wirkung des Luftschadstoffes SO_2 untersucht. Zu anderen Schwefelverbindungen wie z.B. Carbonylsulfid

(COS) sind nur vereinzelte Literaturquellen verfügbar [42], die sich mit kathodenseitiger Verunreinigung befassen. Zur Schadwirkung von COS an der PEMFC-Anode sind derzeit keine Veröffentlichungen vorhanden. Verschiedene Forschergruppen widmeten der Erforschung der Abhängigkeit der Schadwirkung von Schwefelverbindungen von verschiedenen Betriebsparametern große Aufmerksamkeit. Als Gasmatrix wurden für die Kathode fast ausschließlich Luft und für die Anode reiner Wasserstoff (H_2) gewählt. Eine Ausnahme stellt die Veröffentlichung von Lopes et al. (2011) [43] dar. Sie setzten als Anodengas ein Gemisch von 80 % Wasserstoff und 20 % Stickstoff (N_2) ein. Auch das Brennstoffzellenverhalten bei gleichzeitiger Kontamination mit mehreren Schadgasen betrachteten nur wenige Publikationen [44], [45], [46]. Parallel dazu wurden verschiedene Modelle entwickelt, um die Vergiftung durch Schwefelverbindungen zu beschreiben. Dabei verfolgten die Wissenschaftler verschiedene Ansätze. Knights et al. (2005) [44] benutzten die Polarisationskurve als Ausgangspunkt, die für den Vergiftungsfall modifiziert wurde. Andere Ansätze waren, die Adsorption von Schwefelverbindungen am Elektrodenkatalysator näher zu betrachten. Im Zusammenhang mit PEM-Brennstoffzellen begannen diese Arbeiten in etwa 2005. Bereits seit Anfang der 1970er Jahre wurden allgemein Reaktionsmechanismen und Reaktionskinetiken von Adsorption sowie Desorption verschiedener Schwefelverbindungen an Platin untersucht. Für den Brennstoffzellenbetrieb wurden Vermeidungsstrategien und das Regenerationsverhalten der Elektroden näher beleuchtet.

2.4.2 Einfluss von Betriebsparametern und Komponenteneigenschaften

Betriebsparameter

Die Abhängigkeit der Schadwirkung von Schwefelverbindungen von der Konzentration wurde an der Anode ausführlich mit H_2S in Wasserstoff [47], [48], [44], [49], [50], [51] und an der Kathode mit H_2S [49] sowie SO_2 [52], [53], [54], [55] in Luft untersucht. Alle Arbeiten berichteten übereinstimmend, dass schon geringste Mengen an Schwefelverbindungen (ab 0,5 ppm) zu starken Leistungsverlusten in der PEM-Brennstoffzelle führen. Dabei war es unerheblich, ob die Messungen im galvanostatischen oder potentiostatischen Modus erfolgten. Mit steigender Konzentration wurde eine Zunahme der Schädigung beobachtet. Grundsätzlich wurden die Versuche zur Konzentrationsabhängigkeit oftmals mit Konzentrationen von > 1 ppm über eine relativ kurze Versuchsdauer (wenige Stunden) vorgenommen. Einen Langzeittest beschrieben Uribe et al. (2001) [47] und vermuteten, dass die Vergiftung der Anode mit Schwefelwasserstoff ein kumulativer Effekt ist, da selbst bei so geringen

Konzentrationen wie 0,2 ppm nach 650 h ein Leistungsverlust von 20 % festzustellen war. [56], [49], [51] stützten diese These durch ihre Experimente, in denen ein steigender Zellspannungsverlust in direktem Zusammenhang mit der zugeführten H₂S-Menge stand. Jörisen et al. (2009) [49] ermittelten an der Brennstoffzellenkathode eine höhere Schädigung durch H₂S bei höheren Konzentrationen, obwohl die gleiche Stoffmenge der Schwefelverbindung zugeführt wurde. Eine detailliertere Beschreibung des Vergiftungsprozesses lieferten Zhai et al. (2010) [54]. Sie stellten bei ihren Versuchen zunächst einen sehr starken Leistungsverlust bei allen Konzentrationen fest, bevor ein stationärer Vergiftungszustand erreicht wurde. Es wurde die Vermutung geäußert, dass die Vergiftung aus einem reversiblen und irreversiblen Teil besteht. Der Leistungsverlust des reversiblen Teils ist konzentrationsabhängig.

Mohtadi et al. (2005) [57] ermittelten den H₂S-Bedeckungsgrad einer PEMFC-Anode während einer Kontamination mit 5 ppm H₂S bei verschiedenen Betriebstemperaturen. Bei 50 °C waren nach 800 Minuten 90 % der Platinatome bedeckt, während bei 90 °C bereits nach 600 Minuten eine vollständige Belegung der Katalysatoroberfläche eingetreten ist. Eine tendenziell gegenteilige Beobachtung ist in [48] beschrieben. Hiernach nimmt der Zellspannungsverlust mit steigender Betriebstemperatur ab. Allerdings betrug die Versuchsdauer nur etwas mehr als 3 Stunden. Urdampilleta et al. (2007) [51] bestätigten beide zuvor dargestellten Versuchsergebnisse. In den ersten 2,5 Stunden wiesen die Versuchsreihen bei erhöhten Betriebstemperaturen (80 und 90 °C) geringere Zellspannungsverluste auf. Im weiteren Versuchsverlauf stieg der Zellspannungsverlust bei 80 und 90 °C deutlich an und war am Ende größer als bei 43 und 60 °C. Bezüglich der relativen Feuchte stellten [48] kaum eine Beeinflussung der Vergiftung fest. [52], [51] und [55] kamen zu anderen Schlussfolgerungen und beobachteten bei geringerer Feuchte eine stärkere Schädigung.

In der Literatur wurde übereinstimmend ein steigender Vergiftungsgrad mit steigender Stromdichte ermittelt [44], [48], [58], [59], [55]. Garzon et al. (2006) [56] untersuchten die H₂S-Vergiftung als Funktion der Zellspannung. Dabei war ein klarer Trend erkennbar, der die zuvor erwähnten Ergebnisse der Stromdichteuntersuchungen bestätigte. Je niedriger die Betriebszellspannung, desto größer war der Effekt der Vergiftung.

Schadgasgemische und Crossover

Einige Quellen beschäftigten sich auch mit einem Vergleich verschiedener Schadgase bzw. mit der Wirkung von Schadgasgemischen. Gould et al. (2009) [42] verglichen

die Wirkung der drei Schwefelverbindungen SO_2 , H_2S und COS an der PEMFC-Kathode und stellten beim Kennlinienvergleich der vergifteten Membranen ähnliche Leistungsverluste bei allen drei Verbindungen fest. Bei Gemischen aus Stickstoffdioxid und Schwefeldioxid [44], [46] bzw. aus Schwefelwasserstoff und Kohlenmonoxid [45] findet keine Addition der Schadwirkungen statt. Das Vergiftungsverhalten ist durch Wechselwirkungen der Komponenten untereinander und konkurrierende Adsorption gekennzeichnet.

Qi et al. (2001, 2002) [60], [61] behandelten in ihren Veröffentlichungen das Phänomen des CO-Durchbruchs (Crossover) von der Anode zur Kathode. Der elektrochemische Nachweis von Kohlenmonoxid auf der Kathodenseite nach Vergiftung der Anode mit geringen CO-Konzentrationen bestätigte die Vermutung, dass Kohlenmonoxid durch die Membran von der Anode zur Kathode transportiert werden kann. Mohtadi et al. (2005) [57] und Urdampilleta et al. (2007) [51] vermuteten und diskutierten Crossover-Effekte auch für Schwefelwasserstoff. Das Crossover-Verhalten schrieben sie der relativ hohen Löslichkeit von H_2S in Wasser zu. Brosha et al. (2010) [62] gelangen die Ermittlung der H_2S -Crossover-Raten mit Hilfe von Sulfid-Antioxidationsfallen. Es wurde die Abhängigkeit der Crossover-Raten vom Membrantyp und der Membranfeuchte festgestellt. Zhai et al. (2011) [55] untersuchten elektrochemisch das Crossover-Verhalten von SO_2 von der Kathode zur Anode in Abhängigkeit von der SO_2 -Konzentration im Kathodengasstrom, der Anodenfeuchte und des Kathodengasdrucks. Aus allen durchgeführten Analysen schlossen die Autoren einen Co-Permeationseffekt von SO_2 mit Wasser.

Vergleich verschiedener Elektrodenkatalysatoren

Die Arbeiten zum Vergleich der Schwefelresistenz verschiedener Elektrodenkatalysatoren bezogen sich sowohl auf den Vergleich zwischen reinem Platin und Platin-Ruthenium als auch auf die Untersuchung von alternativen Katalysatoren. Im Gegensatz zur CO-Vergiftung weisen Platin-Ruthenium-Katalysatoren keine erhöhte Schwefeltoleranz im Vergleich zu reinem Platin auf [63], [64]. Pietron et al. (2006) [65] beschäftigten sich mit nanostrukturiertem Nickel-Wolfram-Carbid und Nickel-Molybdän-Carbid als alternatives Katalysatormaterial für den Einsatz in PEM-Brennstoffzellen. Die Untersuchungen der elektrokatalytischen Aktivität und der Schwefelresistenz wurden an einer rotierenden Scheibenelektrode vorgenommen. Die Carbide zeigten eine niedrige Aktivität im Vergleich zu Platin. Die nanostrukturierten Elektroden korrodierten sehr schnell und zeigten eine schlechte Schwefeltoleranz.

Lopes et al. (2011) [66] beschäftigten sich mit der H₂S-Toleranz von Palladium-Kupfer-Katalysatoren. In reinem Wasserstoff besaßen Pd/Cu-Legierungen eine geringere Leistungsfähigkeit als Platin. Ihre Toleranz gegenüber H₂S überstieg die von Platin, war aber stark vom Kupfergehalt der Legierung abhängig. Eine Regeneration des Pd/Cu-Katalysators gelang durch anodenseitige Luftspülung. Hintereinanderfolgende Vergiftungs- und Regenerationszyklen verursachten keine Leistungsdegradation.

2.4.3 Adsorption von Schwefel an Platin

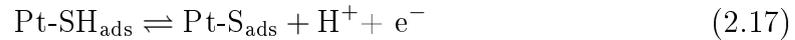
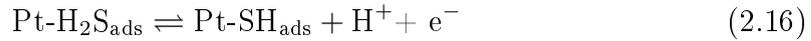
Grundlegende Untersuchungen zur Schwefeladsorption

Loučka (1971) [67] führte die ersten Untersuchungen zur Kinetik der Schwefelwasserstoff- und Schwefeldioxidadsorption an Platin-Elektroden in wässriger Lösung bei 25 °C durch. Dabei wurde festgestellt, dass Schwefelwasserstoff (H₂S) bei der Adsorption vollständig dehydriert. Unter der Annahme, dass ein freigesetztes Schwefelatom eine Bindung mit einem Platinoberflächenatom eingeht, war der gemessene Ladungsbetrag bei der Schwefeloxidation für die Ausbildung einer Monoschicht zu groß. Als mögliche Ursache dafür wurde ein Eindringen von Schwefel in die Elektrode oder die Bildung eines schwer reduzierbaren Oxides an der Elektrode vermutet. Die Bildung einer Schwefelmehrfachschicht konnte nicht nachgewiesen werden. In nachfolgenden Arbeiten stellte Loučka fest, dass die Adsorption von H₂S an rauhen Elektroden in gleicher Weise erfolgt wie an glatten [68].

Najdeker et al. (1973) [69] fanden bei der Adsorption von H₂S aus wässriger Lösung bei einem Potential von 0,625 V (RHE) heraus, dass die Bildung von elementarem Schwefel nicht die einzige Reaktion ist. Vermutet wurde auch die Bildung eines Disulfides der Form PtS₂.

Farooque et al. (1977, 1978) [70], [71] unterzogen die H₂S-Adsorption in wässriger Elektrolytlösung bei einem Potential von 0,51 V (RHE) [70] und in einem höheren Potentialbereich von 1,15-1,21 V (RHE) [71] einer Wahrscheinlichkeitsanalyse von verschiedenen Modellen und validierten sie mit experimentellen Ergebnissen. Sie kamen zu dem Schluss, dass bei niedrigen Potentialen der folgende Mechanismus der wahrscheinlichste ist:



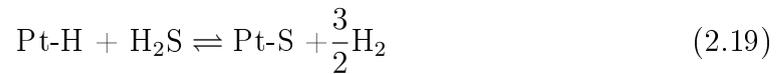


Für den hohen Potentialbereich beinhaltet der wahrscheinlichste Mechanismus Sulfowasserstoff und Schwefelchemisorbate an der Platinanode mit einer $\text{M-SH} \rightarrow \text{M-S}$ Rekombination.

Contractor et al. (1978, 1979) beschäftigten sich ebenfalls mit der Natur der an Platin adsorbierten Schwefelspezien. Bei der Adsorption aus SO_2 - und H_2S -Lösung wurden zwei chemisorbierte Formen von Schwefel nachgewiesen [72], [73]. Beide Formen unterscheiden sich gemäß Contractor et al. in der Anzahl der besetzten Platinatome. Die schwach gebundene Form besetzt ein Platinatom und erzeugt bei potentiodynamischer Oxidation bei 80 °C einen Oxidationspeak bei 0,97 V (RHE). Der Oxidationspeak bei 1,1 V (RHE) wurde einer stark gebundenen Form zugeschrieben, die zwei Platinatome besetzt. Mit dieser Ansicht widersprachen Contractor et al. der Vermutung der Bildung eines schwer reduzierbaren Oxides, die in [67] geäußert wurde. Außerdem kamen Contractor et al. [72] zu dem Schluss, dass die bei einem Schwefelbedeckungsgrad $\Theta_S < 0,9$ adsorbierte Spezies aus SO_2 - und H_2S -Lösung identisch sind. Wenig später zweifelten Szklarczyk et al. (1982) [74] an der Ansicht, dass zwei Formen adsorbierten Schwefeldioxids vorliegen [72], [73]. Bei Potentialen bis 0,5 V (RHE) gingen sie eher von der direkten Bildung von elementarem Schwefel aus.

Horanyi et al. (1986) [75] fanden mit Hilfe radiometrischer Messungen heraus, dass die Adsorption von H_2S vom Elektrodenpotential abhängig ist. Die Adsorption im Potentialbereich 400-500 mV (RHE) ist mit einem Elektronentransfer von 2 bis 2,5 Elektronen verbunden. Außerdem kommt es, unter der Annahme, dass ein Schwefelatom ein Platinatom besetzt, zur Ausbildung von 1-1,5 Monoschichten. Mobilitätsuntersuchungen der adsorbierten Spezies zeigten Unterschiede in der Natur der Adsorbate auf. Die bei 500 mV adsorbierten Spezies zeigten kaum Mobilität, so dass Horanyi et al. von einer sehr starken Bindung ausgingen. Lamy-Pitara et al. (1990) bestätigten durch Zyklovoltammetrie (CV) und UV/VIS-Spektroskopie die Ausbildung von Multischichten bei H_2S -Adsorption in wässriger Lösung [76]. Pietron et al. (2009) [77] bestimmten mit der RDE-Voltammetrie (Rotating Disc Electrode) Schwefelbedeckungsgrade von $\Theta_S > 1$. Die Messdaten wiesen darauf hin, dass Schwefel als Oligomer adsorbiert, während andere Platinatome unbesetzt bleiben und bestätigten damit die Vermutung von [69] sowie die Ergebnisse von [76] und [78].

Die Arbeiten von Mathieu et al. (1984) [79] beschäftigten sich mit der H₂S-Adsorption in der gasförmigen Phase an einer Pt/Al₂O₃-Elektrode und ergaben, dass die Adsorption von H₂S dissoziativ erfolgen muss, da gasförmiger Wasserstoff nachgewiesen wurde. Für die Dissoziation wurde folgender Mechanismus vorgeschlagen:



Die Adsorption von H₂S erfolgt an rauen Elektroden in gleicher Weise wie an glatten Elektroden [68]. Wang et al. (2001) [80] studierten die adsorbierten Produkte von H₂S an Festpolymerelektrolyt-Pt-Elektroden (SPE) durch elektrochemische und XPS-Methoden. Es wurde ermittelt, dass die adsorbierten Produkte potentialabhängig sind und denen an festen Metallelektroden mit Flüssigelektrolyten entsprechen.

Michaelides et al. (2001) [81] führten mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie Stabilitätsuntersuchungen von Schwefelderivaten durch und kamen zu dem Schluss, dass die Stabilität mit der Reihenfolge Pt-S > Pt-SH > Pt-H₂S abnimmt.

Loučka (1973) [82] und Chang et al. (1997, 1998) [83], [84] stellten Strukturveränderungen an der Elektrodenoberfläche fest. Das Herauslösen von Gitteratomen aus der Elektrodenstruktur wurde in [85] beschrieben. Von einer Schwefeladsorption am Elektrodenträger und eine Platinagglomeration berichteten [83] und [84]. Im Falle von SO₂ ermittelten Punyawudho et al. (2011) [86] mit XPS-Analyse eine Schwefeladsorption sowohl am Katalysator als auch am Trägermaterial. Die Bindung an den Kohleträger wurde als sehr stabil identifiziert.

Foral et al. (1988) [87] und Garsany et al. (2007, 2009) [88] beschäftigten sich auch mit dem Charakter von Schwefelschichten aufgrund von SO₂-Adsorption. Foral et al. (1988) vermuteten ebenfalls die Ausprägung von zwei Typen gebundenen SO₂, eine stark gebundene Form bis zu einem Bedeckungsgrad von 0,65 ($\Theta_S \leq 0,65$) und eine schwach gebundene für $0,65 \leq \Theta_S \leq 1$. Der oft in früheren Arbeiten für die Bewertung herangezogene eps-Wert könnte nach Meinung von Foral et al. möglicherweise von der Elektrodenrauigkeit abhängig sein. Garsany et al. (2007, 2009) [89], [88] stellten bei Untersuchungen zum Einfluss von SO₂ auf die Sauerstoff-Reduktionsreaktion (ORR) fest, dass ab einem Bedeckungsgrad von $\Theta_S = 0,35$ der Reaktionsmechanismus von einem 4-Elektronenprozess zu einem 2-Elektronenprozess wechselt.

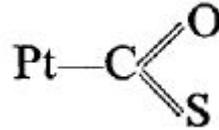
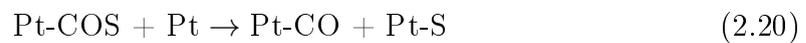
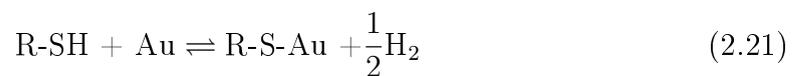


Abb. 2.4: Chemisorbierte Form von COS an Platin [3]

Über die Adsorptionsmechanismen von Carbonylsulfid (COS) an Platin ist sehr wenig Literatur verfügbar. Arango et al. (1969) [3] ermittelten mehrere Typen von physiosorbiertem COS mit verschiedenen Bindungsenergien und eine chemisorbierte Form von COS an aluminiumgeträgertem Platin. Die chemisorbierte Form wurde als Pt-COS-Komplex identifiziert (Abb. 2.4). Ein Teil der chemisorbierten Form dissoziiert in Kohlenmonoxid (CO) und Schwefel:



Mit dem Verhalten von organischen Schwefelverbindungen an Platin befassten sich ebenfalls nur wenige Arbeiten. Für die Adsorption von langkettigen Mercaptanen (Dodecanthiol) an Gold wurde die folgende Gesamtreaktionsgleichung angegeben [90]:



Chon et al. (2001) [91] verglichen das Verhalten von Platin mit dem von Gold und Silber nach Hinzugabe von organischen Schwefelverbindungen in die Lösung. An Platin findet keine elektrochemische Reaktion von Disulfiden und Mercaptanen statt. An Gold und Silber dagegen laufen im Falle der Mercaptane anodische und bei den Disulfiden kathodische Reaktionen ab. Addato et al. (2011) [92] untersuchten die Adsorption von kurz- und langkettigen Mercaptanen an Platin. Es wurde beobachtet, dass sich kurzkettige Mercaptane bevorzugt parallel zur Oberfläche anordnen, was zu starken Wechselwirkungen mit der Platin-Oberfläche führt. Daher wurde von den Autoren eine Mischung aus adsorbierten Sulfiden und Kohlenwasserstoffketten erwartet.

Schwefeladsorption unter PEMFC-Betriebsbedingungen

Die Schwefeladsorption unter Betriebsbedingungen der PEM-Brennstoffzelle an der Anode wurde fast ausschließlich unter dem Gesichtspunkt der H₂S-Vergiftung betrachtet. Messungen mit Hilfe der zyklischen Voltammetrie von Mohtadi et al. (2003) [63] scheinen die Adsorption von einem Schwefelatom an mehreren Platinatomen im Sinne von [72] und [73] eher zu bestätigen, als die Existenz von PtS₂ gemäß [69]. Die zwei beobachteten Oxidationspeaks unterstützten die Vermutung von [73] und [72], dass eine stark und eine schwach gebundene Schwefelspezies gebildet wurde. Die Schwefelbedeckung an der Elektrode ist von der H₂S-Menge und der Temperatur abhängig [57]. Die ermittelte Geschwindigkeitskonstante der H₂S-Adsorption bei 50 °C war etwa 69 % niedriger als bei 90 °C. Außerdem zeigten Messungen, dass der Schwefel bei Adsorption bei niedrigeren Temperaturen stärker gebunden wird [57].

Shi et al. (2007) [48] stellten fest, dass das Dissoziationspotential von Schwefelwasserstoff mit fallender Temperatur ansteigt. Bei Erreichen des Dissoziationspotentials beginnt sich, eine Schicht aus elementarem Schwefel am Katalysator zu bilden.



Sethuraman et al. (2010) [59] beleuchteten den Einfluss des Adsorptionspotentials im Bereich von 0-1200 mV (DHE) an einer SPE-Pt-Elektrode unter realen Betriebsbedingungen einer PEM-Brennstoffzelle und ermittelten einen bedeutenden Einfluss des Adsorptionspotentials auf den Bedeckungsgrad der verunreinigten Elektrode mit Schwefel. Bei Anodenüberpotentialen von über 500 mV (DHE) setzt die Schwefeloxidation ein und führt zu schwer oxidierbaren Spezies, die zu irreversiblen Verlusten von aktiven Katalysatorzentren führt. Das Startpotential für die Schwefeloxidation sinkt mit steigender Temperatur [48], [59]. Lopes et al. (2011) [43] bestätigten die dissoziative H₂S-Adsorption gemäß [79] auch unter PEMFC-Betriebsbedingungen. Ferner konnte in elektrochemischen Experimenten die oxidative Wechselwirkung von H₂S mit dem Platinkatalysator, die elementaren Schwefel und Protonen erzeugt, nachgewiesen werden.

Vom starken Einfluss des Adsorptionspotentials berichteten Fu et al. (2009) [93] auch für eine SO₂-Vergiftung an der Kathode. Bei niedrigen Potentialen (< 0,65 V (DHE)) ist die Schädigung nicht so stark, da SO₂ aufgrund von Brückenbindungen schwächer gebunden und so leichter zu oxidieren ist. Garsany et al. (2006) [56] ermittelten, dass

SO₂ bei hohen Stromdichten nur als elementarer Schwefel adsorbiert. Bei einem Bedeckungsgrad von $\Theta_S > 0,37$ ändert sich der Reaktionsmechanismus der ORR von einem Vierelektronen- zu einem Zweielektronen-Prozess, der mit verstärkter Bildung von Wasserstoffperoxid (H₂O₂) verbunden ist. Die Oberflächenbedeckung Θ_{SO_2} sinkt mit steigender Adsorptionstemperatur [94].

Gould et al. (2009) [42] verglich die Wirkung von SO₂, H₂S und COS an der Kathode einer PEM-Brennstoffzelle und stellte fest, dass die Zelle bei Vergiftung mit den verschiedenen Verbindungen einen ähnlichen Stromdichteverlust aufwies. Außerdem wurde eine Schwefelsättigung bei einem Bedeckungsgrad $\Theta_S = 0,45$ nach einer Expositionszeit von 24 h ermittelt.

2.4.4 Regeneration von schwefelvergiftetem Platin

Grundlegende Untersuchungen zur Schwefeldesorption

Für die Desorption von adsorbiertem Schwefel wurden verschiedene Strategien verfolgt. Loučka (1971) [67] stellte fest, dass das bloße Einstellen eines Elektrodenpotentials auf 1,6 V nicht zur Desorption der adsorbierten Spezies führt. Eine komplette Entfernung konnte nur über eine periodische Polarisierung von 0,375-1,6 V erreicht werden. Eine ähnliche Beobachtung machten Szklarczyk et al. [74] bei ihren Arbeiten. Horanyi et al. [75] führten zur Untersuchung der Desorption von an Platin adsorbierten H₂S verschiedene Polarisierungsexperimente im Potentialbereich von -100-1200 mV durch. Sie kamen zu dem Schluss, dass für eine vollständige Entfernung chemisorbierter Spezies Potentialänderungen lediglich im Bereich von 600-1200 mV nötig seien.

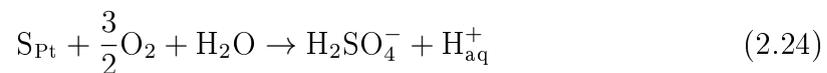
Mathieu et al. [79] untersuchten verschiedene Regenerationsstrategien. Die Entfernung des an einer Pt/Al₂O₃-Elektrode adsorbierten H₂S wurde bei Temperaturen von > 200 °C mit CO-Stripping versucht, was aber aufgrund der Neubildung von Schwefeladsorbaten nur geringen Erfolg brachte. Ähnliche Resultate ergab die Beaufschlagung mit Sauerstoff bis 300 °C und der anschließenden H₂S-Reduzierung bei 200 °C. Bei der Regeneration mit reinem Wasserstoff bei 400 °C konnte eine Reduzierung der Schwefeloberflächenbedeckung von 100 auf 20 % erreicht werden. Chang et al. [84] gelang die Katalysatorreaktivierung in H₂-Atmosphäre bei 450-550 °C. In Desorptionsexperimenten bei erhöhten Temperaturen wurde eine Desorptionstemperatur für adsorbierten Schwefel nach SO₂-Vergiftung an Platin von ca. 150 °C und für Schwefeladsorbate am Kohleträger für ca. 260 °C ermittelt [86].

Schwefeldesorption unter PEMFC-Betriebsbedingungen

Für die Regeneration von vergifteten Brennstoffzellen-Elektroden wurden unter Betriebsbedingungen zahlreiche Strategien getestet. Der Betrieb mit „sauberem Gas“ nach Schwefelkontamination sowohl der Anode als auch der Kathode ergab keine oder nur geringfügige Leistungsverbesserungen [50], [63], [95], [44], [51], [45], [96], [94], [49], [54]. Nach der Vergiftung mit H₂S an der Anode oder SO₂ an der Kathode gelang eine Teilregeneration mit mehrstündigem Halten der Brennstoffzelle im Leerlauf [51], [97], [49]. Borup et al. (2007) [97] vermuteten als möglichen Regenerationsmechanismus an der Anode den Ablauf der folgenden Reaktion:



Ferner führten Borup et al. eine Luftspülung der vergifteten Anode über Nacht durch und ermittelten eine fast vollständige Regeneration. Ein möglich ablaufender Mechanismus wurde vorgestellt:



Gould et al. (2009) [42] testeten die wiederholte Anwendung von Polarisationskurven im Spannungsbereich von 0,5-0,9 V und erreichten eine Regeneration von 85 %. Die meist verbreitetste Regenerationsmethode in der Literatur ist die zyklische Voltammetrie (CV), die meist im Potentialbereich von 0,05-1,4 V durchgeführt wurde. Sowohl für anodische H₂S- als auch für kathodische SO₂-Vergiftung berichteten alle Forschergruppen übereinstimmend bei Anwendung von mehreren CV-Zyklen eine fast vollständige Regeneration [95], [47], [52], [98], [48], [46], [51], [42], [93], [53], [54]. Allerdings stellten Shi et al. (2007a) [98] und Sethuraman et al. (2010) [59] fest, dass der Leistungsverlust bei mehreren Vergiftungs- und Regenerationszyklen mit jedem Zyklus zunimmt. Die Polarisationskurven dagegen wiesen bei den verschiedenen Zyklen nur geringe Leistungsunterschiede auf. Die Bestimmung der aktiven Katalysatoroberfläche ergab mit jedem Zyklus voranschreitende Katalysatorverluste. Die Aussagekraft der Polarisationskurve als Maß für die Regeneration wurde daher in [59] in Frage gestellt. Lopes et al. (2011) [43] bezeichneten die Katalysatordegradation als kumulativen Prozess und führten dies auf die von [83], [84] beschriebene Platin-Agglomeration zurück. In einer früheren Arbeit bemerkten Quijada et al.

(1994) [99] eine Veränderung der Platinoberfläche bei der elektrochemischen Oxidation von SO_2 -Adsorbaten. Die Anwendung des Airbleeds als mögliche Vermeidungsstrategie bei anodischer Schwefelvergiftung erwies sich als wirkungslos [51], [49], [43].

2.4.5 Modellierung des Betriebsverhaltens von Brennstoffzellen

Allgemeine empirische Modelle, die das Kennlinienverhalten der PEM-Brennstoffzelle abbilden, wurden Mitte der 1990er Jahre durch Amphlett et al. [100], [101] und Kim et al. [102] entwickelt. Die Zellspannung der Brennstoffzelle kann durch die folgende Form beschrieben werden:

$$U_{Zell} = U_0 - \eta_{act} - \eta_{ohm} - \eta_{trans} \quad (2.25)$$

U_0 repräsentiert dabei die Leerlaufspannung und η die jeweils auftretenden Überpotentiale bei Belastung der Brennstoffzelle mit einem Strom. Für die bei geringen Stromdichten dominierende Aktivierungsüberspannung (η_{act}), die Überspannung aufgrund des ohmschen Widerstandes (η_{ohm}) und für die besonders bei hohen Stromdichten auftretende Stofftransportüberspannung (η_{trans}) finden sich bei Kim et al. [102] die Zusammenhänge:

$$\eta_{act} = b \cdot \log i \quad (2.26)$$

$$\eta_{ohm} = R_{int} \cdot i \quad (2.27)$$

$$\eta_{trans} = m \cdot e^{n \cdot i} \quad (2.28)$$

R_{int} ist der Widerstand, der die Variation der Zellspannung mit der Stromdichte i verursacht. Die Parameter n und m sind Konstanten, b der Tafelparameter für die Sauerstoffreduktion.

Kim et al. [102] ermittelten die Parameter bei verschiedenen Temperaturen, Drücken und Kathodengaszusammensetzungen. Laurencelle et al. [103] benutzten später diesen Ansatz, um einen PEM-Brennstoffzellenstack zu charakterisieren. Knights et al. [44] griffen dieses Modell einige Zeit später erneut auf, um das Kennlinienverhalten bei Vergiftungen mit Schadgasen darzustellen. Die Modifikation der Modellparameter erfolgte anhand umfangreicher experimenteller Daten.

Für die Berechnung der Degradationszeit in Abhängigkeit von der H_2S -Konzentration im Anodengasstrom fanden Heinzl et al. [50] einen empirischen hyperbolischen Zusammenhang in der Form

$$t_y(x_{\text{H}_2\text{S}}) = B_y \cdot \frac{1}{x_{\text{H}_2\text{S}}^{\gamma(x)}} \quad (2.29)$$

Dabei bedeuten B_y die Degradationsrate in %, $x_{\text{H}_2\text{S}}$ die H_2S -Konzentration in Wasserstoff in ppmv und $\gamma(x)$ der Exponentialfaktor der H_2S -Konzentration.

2007 veröffentlichten Shi et al. [58] ein transient-kinetisches Modell, das zur Beschreibung des Spannungsverlustes bei einer anodenseitigen H_2S -Vergiftung entwickelt wurde. Grundlage des Modells bilden die in [73], [79], [81], [57] beschriebenen Vorgänge zur H_2S -Chemisorption. Das Modell von Zhang et al. (2005) [104] wurde verwendet, um für die Teilschritte die Geschwindigkeitskonstanten zu ermitteln. Nachdem die Anwendung des Langmuir-Isotherms nur schlechte Ergebnisse bei der Kurvenanpassung lieferte, griffen die Autoren auf das Temkin-Isotherm zurück. Die Reaktionsgeschwindigkeit wurden als Funktion der Stromdichte und der H_2S -Konzentration berücksichtigt. Das vereinfachte Modell vernachlässigt die Effekte des Stofftransportes in der Gasdiffusionsschicht (GDL) und den damit verbundenen Konzentrationsgradienten. Gemäß den Modellvorhersagen erreichen sowohl die Zellspannungen als auch die Oberflächenbedeckung mit adsorbiertem Schwefel einen stationären Zustand. Shi et al. [58] wiesen darauf hin, dass die Beziehungen zwischen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, Kontaminationskonzentration und Stromdichte trotz guter Kurvenanpassungsergebnisse strikt empirisch sind.

Im Gegensatz zu [58] dienten Massen-, Energie- und Impulsbilanzen als Grundlage für die Modellentwicklung von Shah et al. (2008) [105]. Transportmechanismen sowie detaillierte Kinetikmechanismen wurden einbezogen. Das Modell ermöglicht Simulationen sowohl im galvanostatischen als auch im potentiostatischen Betrieb bezüglich der Variation von H_2S -Konzentration, Zellspannung und Stromstärke. Außerdem können der Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit der Wasserstoffoxidaionsreaktion (HOR) und die Schwefeloberflächenbedeckung ermittelt werden. Shah et al. gingen ebenfalls von dem Erreichen eines stationären Zustandes aus.

In beiden Modellen werden kumulative und irreversible Effekte der H_2S -Vergiftung nicht berücksichtigt. Eine ausführliche Diskussion der Veröffentlichungen [58], [105] nahmen Sethuraman et al. [59] vor.

St. Pierre (2009) [106] erstellte ein nicht stationäres Kontaminationsmodell, das sich mit den kinetischen Verlusten befasst, die verschiedene Schlüsselkomponenten im Anoden- und Kathodengasstrom verursachen könnten. Ausgangspunkt für das Modell sind Stoffbilanzen für alle adsorbierenden und desorbierenden Spezies. Die Validierung des Modells erfolgte mit Literaturdaten [95], [57], wobei festgestellt wurde, dass teilweise die verfügbare Datenmenge nicht ausreichend war. Außerdem zeigten die Untersuchungen, dass es Anhaltspunkte gibt, dass die Langmuir-Kinetik nicht gültig sein könnte. Das Auftreten von Flüssigwasser wurde nicht berücksichtigt, könnte aber für die Prozesse bedeutsam sein. In [107] wurde das Modell um die Entstehung von teilweise irreversibel adsorbierten Produkten erweitert. Die Simulation beinhaltete eine H₂S-, SO₂- und COS-Vergiftung an der Kathode. Eine weitere Validierung müsste aufgrund mangelnder experimenteller Daten noch vorgenommen werden.

2.5 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

2.5.1 Grundlagen der EIS

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) ist eine nicht-invasive Methode, die es ermöglicht elektrochemische Systeme zu untersuchen. In den vergangenen Jahren kam die EIS auch vermehrt auf dem Gebiet der Brennstoffzellenforschung zum Einsatz. Mit ihrer Hilfe können einzelne Brennstoffzellenkomponenten charakterisiert und wertvolle Daten über das Betriebsverhalten gewonnen werden. Die Erkenntnisse können u.a. zur Optimierung der Betriebsbedingungen und zur Identifizierung von Problemen eingesetzt werden.

Bei der elektrochemischen Impedanzspektroskopie wird ein sinusförmiges Signal je nach Messmodus entweder auf die konstante Stromstärke (galvanostatischer Modus) oder auf die Spannung (potentiostatischer Modus) aufmoduliert. Gleichung 2.30 zeigt die Anregung des elektrochemischen Systems durch eine sinusförmige Spannung. Der resultierende Strom entspricht der Systemantwort (Gl. 2.31). [108] [109]

$$u(t) = U_{max} \cdot \sin \omega t \quad (2.30)$$

$$i(t) = I_{max} \cdot \sin \omega t + \varphi \quad (2.31)$$

Die Anwendung der Fourier-Transformation überführt die Daten in den Frequenzbereich und erlaubt eine bedeutende Vereinfachung der mathematischen Beschreibung des Systems. Im Zeitbereich sind die Zusammenhänge zwischen Systemeigenschaften und Antwort auf ein periodisches Signal sehr komplex und erfordern die Lösung von komplizierten Differentialgleichungssystemen. Im Falle einer sinusförmigen Anregung führt die Fourier-Transformation von Strom und Spannung zu einem Strom-Spannungs-Zusammenhang, der dem ohmschen Gesetz ähnelt (Gl. 2.32). Die komplexe Größe $Z(j\omega)$ ist als Impedanzfunktion definiert. Ihr Wert entspricht bei einer bestimmten Frequenz der Impedanz des Stromkreises. Üblicherweise wird aus Vereinfachungsgründen statt $Z(j\omega)$ die Schreibweise $Z(\omega)$ bevorzugt. Als Messwerte werden Impedanzbetrag und Phasenverschiebung oder Real- und Imaginärteil in Abhängigkeit von der Frequenz erfasst. [108]

$$Z(\omega) = \frac{U(\omega)}{I(\omega)} \quad (2.32)$$

Um ein „gültiges“ Impedanzspektrum des Systems zu erhalten, müssen drei Anforderungen während der Messung erfüllt sein:

1. **Linearität:** Linearität bedeutet, dass die Systemantwort eine lineare oder quasi-lineare Funktion der Anregung sein muss, um eine aussagekräftige mathematische Analyse zu ermöglichen [109].
2. **Stabilität:** Allgemein formuliert heißt Stabilität, dass das System nach der Anregung in seinen Ausgangszustand zurückkehren muss. Die Anregung darf also nicht zu einer bleibenden Änderung des Systemzustandes führen. Weiterhin muss das analysierte elektrochemische System selbst einen stabilen Betriebszustand während der Messung aufweisen. Bei der Analyse von PEM-Brennstoffzellen bedeutet das beispielsweise, dass konstante Betriebsbedingungen vorliegen müssen. Nach Parameteränderungen sollte vor dem Start einer EIS-Messung solange gewartet werden, bis sich wieder ein stabiler Zustand eingestellt hat [108], [109].
3. **Kausalität:** Die Antwort des Systems darf nur aufgrund der Anregung erfolgen [108], [109].

Die Darstellung der gewonnenen Impedanzdaten wird üblicherweise in zwei verschiedenen Formen vorgenommen, dem Nyquist-Diagramm und dem Bode-Diagramm. Im

Nyquist-Diagramm werden der Realteil der Impedanz auf der Abszisse und der Imaginärteil auf der Ordinate aufgetragen (Abb. 2.5 a). Informationen zur Frequenzabhängigkeit der Messwerte sind dieser Darstellungsform nur mühsam zu entnehmen. Das Bode-Diagramm bietet hinsichtlich der Darstellung der Frequenzabhängigkeit eine gute Alternative. Meist werden die Impedanz und der Phasenwinkel über der Frequenz aufgetragen. Bewährt hat sich dabei die logarithmische Darstellungsform, da oftmals eine logarithmische Verteilung der Datenpunkte bei der EIS-Messung gewählt wird (Abb. 2.5 b).

Die Auswertung der Impedanzmessungen kann auf verschiedene Art und Weise erfolgen:

- Qualitative Analyse der Messdaten
- Beschreibung des Systems durch Ersatzschaltbilder und anschließender Kurvenanpassung, z.B. mit der Methode der komplexen nichtlinearen kleinsten Quadrate (CNLS)
- Beschreibung des Systems mit Hilfe physikalisch-mathematischer Modelle und anschließender Kurvenanpassung

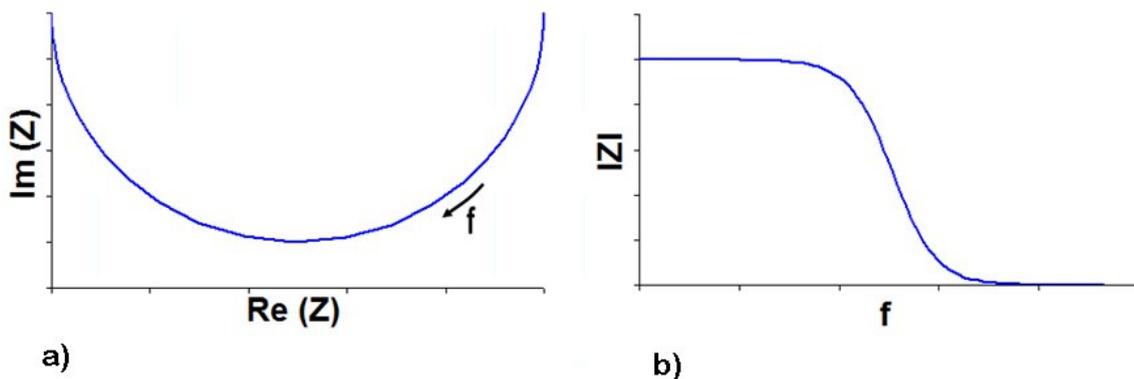


Abb. 2.5: a) Nyquist-Diagramm einer Parallelschaltung aus ohmschen Widerstand und Kapazität;
b) Bode-Diagramm zu a)

Die Analyse von Impedanzspektren mit Hilfe von physikalischen Modellen besitzt den Vorteil, dass sie auf physikalischen Vorgängen beruht und sich mit ihr allgemeine Probleme beschreiben lassen. Nachteilig ist, dass z.T. Versuchsaufbauten nötig sind, um wichtige Informationen zu erlangen, die keinen regulären Brennstoffzellenbetrieb zulassen. Die Anwendung von Ersatzschaltbildern ist grundsätzlich eine recht einfache Methode. Solange die angewendeten Ersatzschaltbilder auf physikalischen Grundlagen beruhen, bietet diese Analyse eine gute Alternative zur erstgenannten.

Nachteilig sind vor allem zwei Punkte. Zum einen lassen sich die Vorgänge nicht immer mit einem elektrischen Bauelement beschreiben, sondern es müssen verlustbehaftete Elemente eingeführt werden, wodurch sich die Anzahl der in die Kurvenanpassung einzubeziehenden „freien Parameter“ deutlich erhöht. Zum anderen besitzen die Impedanzdaten eine Mehrdeutigkeit, die es ermöglicht, die Messdaten mehreren verschiedenen Stromkreisen zuzuordnen. Die qualitative Analyse der Messdaten ist mit dem geringsten Aufwand verbunden und eignet sich besonders dazu, einen raschen Überblick über Veränderungen im System zu erhalten.

2.5.2 Ersatzschaltbilder von PEM-Brennstoffzellen

Die Modellierung der Elektrodenvorgänge mit Hilfe von elektrischen Ersatzschaltbildern wurde bereits frühzeitig in der Literatur beschrieben. Ausgangspunkt für die Modellierung der Abläufe in PEM-Brennstoffzellen ist das sogenannte Randles-Ersatzschaltbild, das im einfachsten Fall eine Kombination aus Widerständen und Kondensatoren ist. In der nachfolgenden Zeit wurden die Ersatzschaltbilder stetig weiterentwickelt und modifiziert [108], [109]. Abbildung 2.6 zeigt einen allgemeinen, vereinfachten Ersatzschaltkreis für ein elektrochemisches System, wie z.B. einer PEM-Brennstoffzelle, und das dazugehörige vereinfachte typische EIS-Spektrum, das aus drei kapazitiven Bögen besteht [4]. Die Impedanzen im Wechselstromkreis für einen ohmschen Widerstand und einen Kondensator sind in den Gleichungen 2.33 und 2.34 gegeben. Dabei sind Z die Impedanz, R der ohmsche Widerstand, ω die Kreisfrequenz, C die Kapazität des Kondensators und j die imaginäre Einheit. Die Parallelschaltung beider Elemente ergibt einen kapazitiven Halbkreis.

$$Z_R = R \quad (2.33)$$

$$Z_C = \frac{1}{j\omega C} \quad (2.34)$$

Kurzweil et al. (2004) [4] ordneten die drei Bögen im Nyquist-Diagramm den Elektrolyteigenschaften der Membran, der Elektrodenreaktion (Ladungstransfer) an der Phasengrenzfläche Membran/Katalysator und den Stofftransportvorgängen zu. Die Elektrolytmembran stellten Kurzweil et al. (2004) [4] nicht nur als ohmschen Widerstand dar, sondern ordneten ihr auch kapazitive Eigenschaften zu. Die Elektrodenreaktion wurde mit Hilfe einer Parallelschaltung aus der Doppelschichtkapazität C_{ct} und des Ladungstransferwiderstandes R_{ct} beschrieben. Der Elektrodenbogen charakterisiert die Geschwindigkeit der Elektrodenreaktion und ist somit ein Maß für

die Aktivität des Katalysators [39]. Der niederfrequente Stofftransportbogen bildet den Stofftransport der Reaktionspartner ab. Die Diffusionsvorgänge wurden durch eine Parallelschaltung aus der Kapazität der Diffusionsschicht C_d und der Diffusionsimpedanz Z_d modelliert. Die Diffusionsimpedanz entspricht einer Nernst-Impedanz Z_N (Gl. 2.36) und ist durch eine endliche Diffusionsschichtdicke δ_N gekennzeichnet [39], [4].

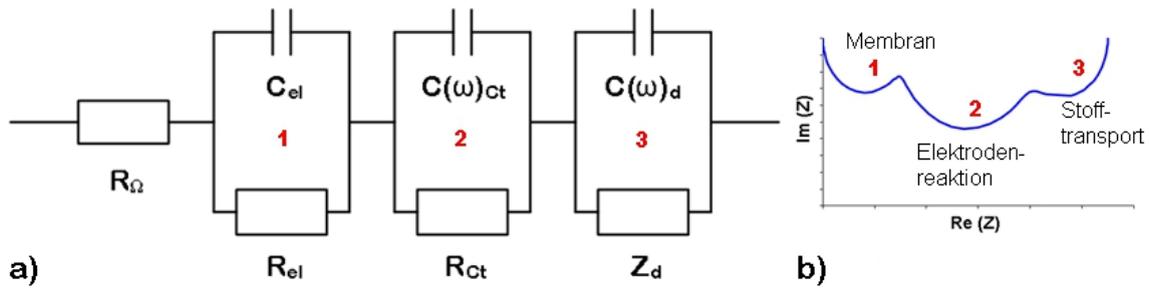


Abb. 2.6: a) Vereinfachtes, allgemeines Ersatzschaltbild eines elektrochemischen Systems, z.B. einer PEM-Brennstoffzelle [4]; b) Vereinfachtes EIS-Spektrum zu a)

In den unterschiedlichen Arbeiten modifizierten die Forschergruppen die Ersatzschaltbilder für ihren jeweiligen Anwendungsfall. So entwickelte beispielsweise Wagner (2002) [110] Ersatzschaltbilder für eine H_2/O_2 -Zelle bei unterschiedlichen Stromdichten. Schiller et al. (2001) stellten Modifikationen für die anodenseitige CO-Vergiftung (Abb. 2.7) und die Flutung der Kathode vor [111], [112].

In Abbildung 2.7 beschrieben Schiller et al. (2001a) [111] die Leitungsinduktivitäten des Versuchsaufbaus mit der Induktivität L . Die Membran wurde hier als rein ohmscher Widerstand betrachtet. R_{el} repräsentiert daher die Summe der ohmschen Kontaktwiderstände und des Membranwiderstandes. Die poröse Elektrodenstruktur schlägt sich im Ersatzschaltbild in der Verwendung eines Konstantphasenelements (CPE) [108] anstelle eines Kondensators zur Modellierung der Doppelschichtkapazitäten der Elektroden (CPE_{dl}) nieder. Für die Darstellung des Einflusses der Kohlenmonoxid-Adsorption wählten Schiller et al. (2001a) [111] eine Nernst-Impedanz. Die Impedanzen des Konstantphasenelements Z_{CPE} und der Nernst-Impedanz Z_N zeigen Gleichung 2.35 und 2.36 [39], [113], [108], [109].

$$Z_{CPE} = \frac{1}{T_{CPE} \cdot (j\omega)^{\phi_{CPE}}} \quad (2.35)$$

$$Z_d = Z_N = \frac{W}{\sqrt{j\omega}} \cdot \tanh \sqrt{\frac{j\omega}{D_i \cdot \delta_N^{-2}}} \quad (2.36)$$

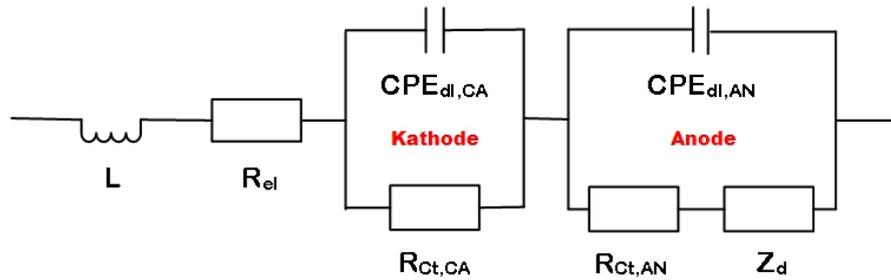


Abb. 2.7: Ersatzschaltbild einer Brennstoffzelle während der CO-Vergiftung

Dabei sind ω die Kreisfrequenz, D_i der Diffusionskoeffizient der Komponente i , δ_N die Diffusionsschichtdicke, W der Warburg-Parameter sowie T_{CPE} und ϕ_{CPE} die CPE-Parameter. Der Warburg-Parameter W ist ein Maß für den Diffusionswiderstand [39]. Der CPE-Parameter T_{CPE} beschreibt in Abhängigkeit des Wertes ϕ_{CPE} verschiedene Vorgänge an den Elektroden. Eine poröse Elektrodenoberfläche spiegelt sich beispielsweise in T_{CPE} wider, wenn ϕ_{CPE} im Bereich von 0,8 bis 1 liegt [109].

Ciureanu et al. (2003) [114] und Andreas et al. (2002) [115] veröffentlichten einfache Modelle, die die Impedanzantwort der gesamten Zelle beschreiben. Latham (2004) [113] verglich in ihrer Masterarbeit verschiedene Modelle. Der Vergleich fand hinsichtlich ihrer Eignung zur Beschreibung von verschiedenen Phänomenen im Brennstoffzellenbetrieb, wie z.B. CO-Vergiftung und Flutung, statt. Die Auswahl erfolgte nach Auswertung des „Chi-Quadrat-Tests“.

2.5.3 EIS zur Analyse von PEM-Brennstoffzellen

In der Praxis weichen die gemessenen Impedanzspektren oftmals von der theoretischen Form von drei gut trennbaren Halbkreisen ab. Das reale Impedanzspektrum hängt stark von der Betriebsart (z.B. Zusammensetzung der Reaktionsgase), den Betriebsbedingungen und auch von den Komponenteneigenschaften ab. Verschiedene Versuchsbedingungen und Komponenteneigenschaften sorgen nicht nur für abweichende Formen der Halbkreise, sondern auch teilweise dafür, dass einzelne Bögen nicht im Spektrum sichtbar sind.

Allgemeines Verhalten des Impedanzspektrums

Der hochfrequente Schnittpunkt mit der Realachse repräsentiert die Summe der ohmschen Widerstände der Brennstoffzellenmembran, Zuleitungen und Kontaktwi-

derstände [39]. Er ist unabhängig vom Brennstoffzellenpotential [116], [117] aber abhängig von der Temperatur [116]. Der hochfrequente Membranbogen, der sich etwa im Frequenzbereich > 1 kHz [118] im Spektrum zeigt, verhält sich unabhängig vom Zellpotential [118], [119]. Teilweise wird dieser Bogen nur undeutlich bzw. überhaupt nicht beobachtet. Pourcelly et al. (1990) [120] ermittelten für die Erscheinungsform des Membranbogens eine starke Abhängigkeit vom Feuchtegehalt der Membran. Ist die Membran gut durchfeuchtet, wirkt sie wie ein rein ohmscher Widerstand. Sinkt der Wassergehalt kommt ein kapazitiver Effekt hinzu, den Pourcelly et al. [120] besonders bei hohen Stromdichten feststellten. Liegt die charakteristische Frequenz zu dicht am Ladungstransferbogen ist eine Trennung der Bögen nicht mehr oder nur noch schwer möglich [121], [122].

Der mittlere Bogen (Elektrodenbogen), der bei Frequenzen zwischen 1 Hz und 1 kHz auftritt [4], charakterisiert die Vorgänge an den Elektroden und ist eine Kombination von Ladungstransferwiderstand und Doppelschichtkapazität in der Katalysatorschicht [109]. Gemäß Ciureanu et al. (2001) [122] zeigen sich im Elektrodenbogen auch der Stofftransport von Luft in den Katalysatorporen und die Diffusion im Nafion-Film. Bei Impedanzmessungen im realen Brennstoffzellenbetrieb beschreibt dieser Bogen die Gesamtvorgänge sowohl an der Kathode, als auch an der Anode. Da der Durchtrittswiderstand der Wasserstoffelektrode vergleichsweise gering ist, wird die Impedanzantwort überwiegend von der Sauerstoffelektrode bestimmt [39]. Das individuelle Verhalten von Anode und Kathode kann jeweils mit Halbzelleexperimenten (H_2/H_2 -Zelle bzw. O_2/O_2 -Zelle) untersucht werden [123]. Der Durchmesser des Elektrodenbogens ist potentialabhängig und sinkt mit fallendem Elektrodenpotential [118], [119], [116], [114], [124].

Im niederfrequenten Bereich kann ein weiterer Bogen erscheinen, der der Stofftransporthemmung zugeschrieben wird. Er wird im allgemeinen bei höheren Stromdichten bzw. höheren Überpotentialen sichtbar [118], [119], [125], [116], [122], [114], [124]. Viele Studien befassten sich mit der Erklärung der Effekte im niederfrequenten Bereich. Paganin et al. (1998) [118] und Fischer et al. (1998) [119] vermuteten beim Brennstoffzellenbetrieb mit reinem Sauerstoff die Wasserbilanz als einzigen diffusionshemmenden Faktor. Freire et al. (2001) [116] brachten neben der Sauerstofftransporthemmung auch eine mögliche Protonentransporthemmung als weitere Ursache ins Spiel. Sie kamen jedoch aufgrund der Versuchsergebnisse zu dem Schluss, dass es sich in ihrem Fall um eine Sauerstofftransporthemmung handeln muss. Besonders ausgeprägt zeigt sich dieser Bogen bei der Verwendung von Luft anstelle von reinem Sauerstoff als Kathodengas. Wagner et al. (1998) [125] identifizierten die Diffusion

von Wasser im Inneren der Kathode als Auslöser. Nach Ansicht von Paganin et al. (1998) [118] kommt neben Wasser auch die Diffusion von Sauerstoff in der Gasphase in Betracht. Ciureanu et al. (2001) ermittelten eine Stofftransporthemmung aufgrund einer Flüssigwasserakkumulation an der Kathode. Boillot et al. (2006) [121] führten ihre Versuche mit unterschiedlichen Sauerstoffgehalten im Kathodengasstrom bei konstanter Wasserbilanz durch und stellten eine Zunahme des Durchmessers des niederfrequenten Bogens mit sinkendem Sauerstoffpartialdruck fest. Daher ordneten sie den Bogen der Sauerstoffdiffusion in Stickstoff zu.

Einfluss von Betriebsbedingungen und Komponenteneigenschaften

Latham (2004) [113] beleuchtete in ihrer Masterarbeit u.a. den Einfluss des Einsatzes von Reformatgas an der Anode auf das Impedanzspektrum. Der Reformatbetrieb schlug sich im Elektrodenbogen nieder, der größer ausfiel als bei reinem Wasserstoff. Boillot et al. (2006) [121] untersuchten die Auswirkung der „H₂-Verdünnung“ mit reinem Sauerstoff, um die Impedanzantwort der Kathode zu minimieren. Die „H₂-Verdünnung“ mit Stickstoff schlug sich im Hochfrequenzbogen nieder. Der Bogenradius stieg mit abnehmendem H₂-Gehalt. Beim Gasgemisch H₂/CO₂ zeigte sich auch eine Vergrößerung des Ladungstransferwiderstandes im Vergleich zum H₂/N₂-Gemisch, was einer Bildung von Kohlenmonoxid durch die Reverse-Wassergas-Shift-Reaktion zugeschrieben wurde.

Eine erhöhte Zelltemperatur führt zu einer Verringerung des ohmschen Widerstandes [116], [117] und des Ladungstransferwiderstandes [117]. Ciureanu et al. (2001) [122] beobachteten eine Verschiebung der charakteristischen Frequenz des Elektrodenbogens zu höheren Frequenzen. Die relative Feuchte der Reaktionsgase wirkt sich in allen drei Bögen des EIS-Spektrums aus. Der Hochfrequenzwiderstand sinkt mit gut befeuchteten Reaktionsgasen [116], [124]. Der Ionenwiderstand in der Katalysatorschicht sinkt ebenfalls mit steigender Feuchte der Gase [126]. Bei einer Absenkung der relativen Feuchte von 100 auf 40 % verzeichnete Malevich et al. [124] einen Anstieg des Ladungstransferwiderstandes. Freire et al. (2001) stellten eine Verringerung des niederfrequenten Bogens mit steigender Feuchte fest und schlussfolgerten daher, dass auch die Hydratation der MEA im niederfrequenten Bogen abgebildet wird. Bei einer Flutung reagierten der Elektroden- und Stofftransportbogen am meisten [127].

Dickere Membranen zeigen im EIS-Spektrum im Allgemeinen größere Bogendurchmesser im hoch- und niederfrequenten Bereich. Der Durchmesser des Membranbogens korreliert mit der Hydratation der Membran und ist bei dickeren MEAs aus-

geprägter. Der Stofftransportbogen nimmt ebenfalls mit größerer MEA-Dicke zu, was mit der schlechteren Rückdiffusion des Wassers von der Kathode zur Anode begründet wird [120], [116], [115]. Die Durchmesser von Elektroden- und Stofftransportbogen sinken mit ansteigender Porosität [119]. Die Platinbeladung der Elektrode wirkt sich bei Frequenzen zwischen 1-20 kHz aus. Je niedriger die Platinbeladung ist, desto geringer ist der Durchmesser des Membranbogens [118].

Einfluss von Schadgasen

Die meisten Untersuchungen zur Wirkung von Schadgasen auf PEM-Brennstoffzellen wurden mit Kohlenmonoxid durchgeführt. Im EIS-Spektrum von Halbzelleexperimenten zeigte sich, dass Kohlenmonoxid durch Adsorption insbesondere die Chemisorption von Wasserstoff am Platinkatalysator behindert [128], [114]. Die Chemisorption von Wasserstoff zeigt sich in den Halbzelleexperimenten eher im einstelligen Frequenzbereich [129]. Latham (2004) [113] ermittelte bei drei ausgewählten Frequenzen (5 kHz, 500 Hz, 50 Hz) eine Erhöhung der Impedanz und des Phasenwinkels bei CO-Vergiftung. Im Vergleich zum unvergifteten Zustand stieg die Impedanz mit fallender Frequenz stärker an. Der Anstieg des Phasenwinkels war bei 50 Hz am größten. Eine ähnliche Beobachtung bezüglich des Phasenwinkels machten Ciureanu et al. (1999) [128]. Übereinstimmend wurde weiterhin ein pseudo-induktives Verhalten im unteren Frequenzbereich festgestellt. Vermutlich steht es mit der beginnenden CO-Oxidation in Verbindung, wodurch aktive Katalysatorzentren wieder vom CO befreit werden [130], [114], [129]. Die erhöhte Kohlenmonoxidtoleranz eines Platin-Ruthenium-Katalysators wird der zum einen schneller verlaufenden [131] und zum anderen bei höheren Potentialen einsetzten CO-Oxidation zugerechnet [130], [114].

Die Arbeiten zur Wirkung von Schwefelvergiftung auf das EIS-Spektrum ergaben ein ähnliches Bild wie die CO-Untersuchungen. Da Schwefelverbindungen ebenfalls durch Adsorption die Dissoziation von Wasserstoff am Katalysator behindern, wurde auch hierbei ein starker Anstieg des Ladungstransferwiderstandes ermittelt [48], [93].

2.5.4 Andere Methoden zur PEMFC-Diagnose

Brennstoffzellenkennlinie

Die Brennstoffzellenkennlinie oder auch Polarisationskurve bildet die Spannungsänderung mit der Änderung der Stromdichte ab und stellt damit wichtige Informatio-

nen zur Charakterisierung der Brennstoffzellenleistung zur Verfügung. Die Brennstoffzellenkennlinie lässt sich in drei markante Bereiche untergliedern, die in Abbildung 2.8 veranschaulicht sind.

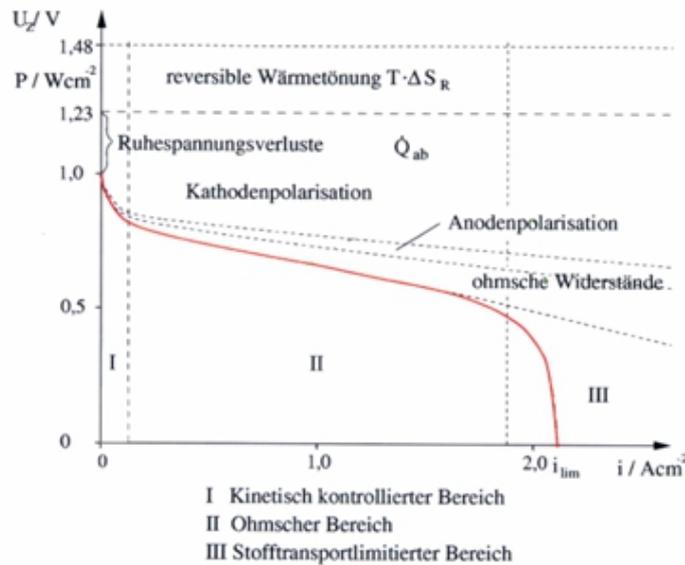


Abb. 2.8: Kennliniencharakteristik einer PEM-Brennstoffzelle [5]

Den Bereich bei niedrigen Stromdichten bezeichnet man als kinetisch kontrollierten Bereich oder als Aktivierungsbereich. Die Aktivierungsüberspannung tritt aufgrund der Durchtrittsreaktion der Elektronen durch die Elektroden-Elektrolyt-Grenzfläche auf [39], [109]. Im mittleren Stromdichtebereich verursachen hauptsächlich der Protonenfluss durch die Membran und den Ionomer innerhalb der Katalysatorschicht die ohmschen Verluste. Außerdem beinhaltet diese Überspannung Kontaktwiderstände der Elektroden [109]. Die Stofftransportüberspannung tritt überwiegend im hohen Stromdichtebereich auf und hängt eng mit den Konzentrationsgradienten in den Kanälen der Katalysatorschicht zusammen. Bei hohen Stromdichten kann es zu Engpässen bei der Versorgung der Brennstoffzelle mit Reaktionsgasen kommen. Anhand der Brennstoffzellenkennlinie lassen sich die einzelnen Anteile am Spannungsverlust nicht eindeutig unterscheiden, weil sich die Prozesse überlagern und der Spannungsverlust somit eine Summe aus verschiedenen Einflüssen ist. [109].

Der Anstieg der Tangente der Brennstoffzellenkennlinie charakterisiert den Polarisationswiderstand der Zelle. Im Impedanzspektrum entspricht dieser Wert dem Widerstand bei sehr niedrigen Frequenzen ($\omega \rightarrow 0$), wo nur ohmsche Komponenten in Erscheinung treten. Aus dem Impedanzspektrum wird dieser Wert oftmals durch Extrapolation erhalten [110].

Stromunterbrechung

Die Stromunterbrechungsmethode wird im Allgemeinen verwendet, um den inneren ohmschen Widerstand eines elektrochemischen Systems zu bestimmen. Im Falle einer Brennstoffzelle dient sie zur Messung des Membranwiderstandes. Dabei wird der zeitliche Verlauf der Zellspannungsänderung bei plötzlicher Änderung des Stromes erfasst [109]. Die ohmschen Verluste reagieren bei dieser Methode schneller als die Überpotentiale der anderen Prozesse [132]. Die Ausführung der Messungen kann mit Hilfe einer einzelnen Unterbrechung erfolgen oder aber unter Nutzung von periodischen Strompulsen [109]. Büchi et al. (1995) [133] arbeiteten mit einer extrem schnellen Stromänderung (5 ns), um die Spannungsänderung in einem Zeitfenster von 200-700 ns nach Ende des Strompulses zu erfassen. Die Stromunterbrechungsmethode und die elektrochemische Impedanzspektroskopie ermitteln nicht den reinen Membranwiderstand, sondern den ohmschen Gesamtwiderstand über die Membran-Elektroden-Einheit (MEA) [109]. In der Praxis hat sich erwiesen, dass die Werte, die mit der Stromunterbrechungsmethode gemessen wurden, niedriger sind, als die mit EIS gewonnenen Werte [134]. Die mit EIS ermittelten Werte beinhalten aufgrund der begrenzten zeitlichen Auflösung auch nichtohmsche Anteile des Membranwiderstandes, so dass die Stromunterbrechungsmethode besser den realen Widerstand abbildet [133], [134], [109].

Zyklovoltammetrie

Die Zyklovoltammetrie ist eine weitverbreitete Methode, mit der sich Informationen über die elektrochemischen Reaktionen gewinnen lassen. Bei der Zyklovoltammetrie wird das Potential der Arbeitselektrode von einem Startwert (für PEMFC ≈ 50 mV) bis zu einem Maximalwert (für PEMFC $\approx 1,2$ - $1,4$ V) linear erhöht (Vorwärtsscan oder anodischer Scan) und anschließend wieder abgesenkt (Rückwärtsscan oder kathodischer Scan). Der aus der Potentialänderung resultierende Stromfluss wird ermittelt. Die Informationen, die aus einem Zyklovoltogramm erhalten werden können, sind von der Reversibilität des Prozesses abhängig. Ein reversibler elektrochemischer Prozess ist durch die folgenden Eigenschaften gekennzeichnet:

- Der maximale Strom ist proportional zur Wurzel der Spannungsänderungsrate (Spannungsvorschubgeschwindigkeit). Das Verhältnis der Maximalstromstärken aus Vorwärts- und Rückwärtsscan ist 1.
- Das Peakpotential ist unabhängig von der Spannungsvorschubgeschwindigkeit.

- Die Differenz des anodischen und kathodischen Peakpotentials ist konstant.

Aus dem Zyklovoltogramm können die Anzahl der Elektronen, der Diffusionskoeffizient, die Elektrodenoberfläche und die Konzentration der elektroaktiven Spezies entnommen werden. Eine Reaktionsgeschwindigkeit kann mit dieser Methode für reversible Reaktionen nicht ermittelt werden, weil die Vorwärts- und Rückwärtsreaktion extrem schnell verlaufen.

Bei irreversiblen Reaktionen reduziert sich die Maximalstromstärke. Weiterhin ist das Peakpotential abhängig von der Spannungsvorschubgeschwindigkeit. Aus den Zusammenhängen zwischen Maximalstrom und Maximalpotential können Informationen über die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der elektrochemischen Reaktion, den Ladungstransferkoeffizienten und die Anzahl der involvierten Elektronen gewonnen werden.

Die Zyklovoltammetrie ist nicht während eines regulären Brennstoffzellenbetriebes anwendbar. [109]

Chronoamperometrie

Die Chronoamperometrie ist eine Methode, um den Diffusionskoeffizienten zu ermitteln. In der Brennstoffzellenforschung wird sie zur Messung von Gascrossovereffekten genutzt. Das Potential der Arbeitselektrode wird auf einem Niveau gehalten, wo keine elektrochemischen Reaktionen stattfinden. Durch Anhebung des Potentials auf Werte, bei denen die Reaktion diffusionskontrolliert ist, sinkt die Oberflächenkonzentration der elektroaktiven Komponenten. Die Diffusionsschicht dehnt sich mit der Zeit aufgrund des Verbrauches der Reaktanden aus. Dieser Vorgang verursacht ein Absinken der Stromstärke. Die zeitliche Änderung der Stromstärke wird messtechnisch erfasst [109].

Präzisierte Aufgabenstellung

Im ersten Teil der Arbeit wird eine Methode zur Identifikation und Quantifizierung von Schwefelverbindungen im Biogas mit Hilfe eines GC-MS-Systems entwickelt. Für die Quantifizierung sind sechs ausgewählte Schwefelverbindungen vorgesehen. Bei den Schwefelverbindungen handelt es sich um Schwefelwasserstoff (H_2S), Carbonylsulfid (COS), Methylmerkaptan (MeSH), Ethylmerkaptan (EtSH), Dimethylsulfid (DMS) und Schwefelkohlenstoff (CS_2). Im Anschluss erfolgt die Analyse von Biogasproben aus Laborreaktoren und Praxisanlagen. Als Substrate kommen verschiedene nachwachsende Rohstoffe und Wirtschaftsdünger zum Einsatz. Die Auswahl der Laborreaktoren und Praxisanlagen wird so gestaltet, dass die Wirkung von verschiedenen Prozessparametern, wie zum Beispiel Temperatur, Raumbelastung und Substratzusammensetzung, untersucht werden können. Außerdem wird die Biogaszusammensetzung aus verschiedenen Fermentationsverfahren verglichen. Besondere Aufmerksamkeit wird dabei der zweistufigen Feststoffvergärung mit Bioleaching gewidmet. Neben der punktuellen Probennahme aus Laborreaktoren und Praxisanlagen werden Batch-Versuche gemäß der VDI-Richtlinie 4630 zur Aufzeichnung des Gärverlaufes angesetzt.

Für die Zellspannungs- und Degradationsuntersuchungen an PEM-Brennstoffzellen wird ein Einzellerversuchsstand mit elektrochemischer Impedanzspektroskopie entworfen und aufgebaut. Die Versuche werden mit technischem Reformat durchgeführt. Die Gasstrecken sind mit Massenflussreglern ausgestattet, so dass definierte Gaszusammensetzungen erzeugt werden können. Außerdem stehen Verdampfersysteme (CEM) für die gezielte Befeuchtung der Gase zur Verfügung.

Der methodische Ansatz beinhaltet die Durchführung mehrerer Versuchsreihen, um die Wirkung verschiedener Schwefelverbindungen auf die Leistung einer PEM-Brennstoffzelle vergleichend zu untersuchen. Für die Versuche werden Carbonylsulfid als

Vertreter der anorganischen und Methylmercaptan als organische Schwefelverbindung ausgewählt. Als Referenzverbindung dient Schwefelwasserstoff, da seine Wirkung auf PEMFC-Anoden in der Literatur am umfassendsten dargelegt wurde. Die Vergiftungsversuche werden bei einer Stromdichte von $0,4 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$ und mit konstanten Betriebsparametern durchgeführt. Die Konzentration der Schwefelverbindungen beträgt 1 ppm. Mit Carbonylsulfid finden weiterhin Versuche bei Konzentrationen von 0,5 und 0,3 ppm statt. Für H_2S und COS werden zwei verschiedene Membran-Elektroden-Einheiten (MEA) getestet. Für jede Versuchsreihe wird eine frische MEA eingesetzt. Um die unvergiftete und die vergiftete MEA miteinander vergleichen zu können, werden vor den Vergiftungen Basistests ohne den Zusatz von Schwefelverbindungen vorgenommen. Die Auswertung der Versuchsreihen beinhaltet Zellspannungs- und Wirkungsgradverläufe, Brennstoffzellenkennlinien sowie Impedanzspektren. Die Kennlinien charakterisieren den Zustand der MEA zu Beginn und am Ende der Messreihe. Die Messung der Impedanzspektren erfolgt nicht nur zu Beginn und am Ende, sondern auch in regelmäßigen Abständen während der Tests.

Material und Methoden

4.1 Gasanalysen

4.1.1 Untersuchte Gase und Ausgangssubstrate

Die Gasproben für die Biogasanalyse wurden aus Laborfermentern des ATB (L1-L7) sowie aus vier Praxisanlagen (P1-4) in Nordostdeutschland entnommen. Bei den Laborfermentern L1-L4 handelt es sich um 60 l Rührkesselreaktoren mit kontinuierlicher Betriebsweise. Die Versuchsanlage ist Teil des Verbundprojekts zur dynamischen Regelung von Vergärungsprozessen [135]. Die Reaktoren der zweistufigen Feststofffermentation mit Bioleaching (L5-L7) sind Bestandteil eines vom BMBF und vom Projektträger Jülich geförderten Verbundprojektes zur Biogasgewinnung aus pflanzlicher Biomasse [136]. Die Reaktoren laufen prinzipiell im Batch-Betrieb, wobei die Perkolatation quasi-kontinuierlich erfolgt. Bei den Praxisanlagen handelt es sich um kommerzielle landwirtschaftliche Biogasanlagen mit kontinuierlicher Betriebsweise, die teilweise (P1-P3) in das von der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe (FNR) initiierte Bundesmessprogramm zur Bewertung neuartiger Biomasse-Biogasanlagen [137] eingebunden sind. Die in dieser Arbeit vorgenommenen Probenahmen und Untersuchungen erfolgten jedoch unabhängig vom Bundesmessprogramm. Die Fermentergröße der Anlagen bewegt sich zwischen 1.250-2.650 m³. Bis auf Anlage P4 sind alle Anlagen neben dem Hauptfermenter auch mit einem geschlossenen Nachgärbehälter ausgestattet. Zusätzlich verfügt Anlage P3 über einen geschlossenen Anmischbehälter. Die angeschlossenen Blockheizkraftwerke (BHKW) besitzen eine elektrische Leistung von 300 bis 500 kW.

Als Substrate kamen verschiedene nachwachsende Rohstoffe und Wirtschaftsdünger zum Einsatz, die sowohl auf dem Wege der Monofermentation als auch der Kofermentation vergoren wurden.

4.1.2 Messprogramm zur Spurengasanalyse

Die Beprobung der Laboranlagen wurde zwischen Mai 2007 und Mai 2008 vorgenommen. Dabei wurde Gas aus den Fermentern (L1-L4) und bei der zweistufigen Feststofffermentation aus dem Hydrolysebehälter sowie dem Anaerobfilter analysiert.

Tab. 4.1: Probencharakteristik für die Durchführung punktueller Gasmessungen

Probe	Substrat	Prozess	Probennahme	Probenzahl
L1	Ms	einstufig, NF, m	Fermenter	2
L2	Ms	einstufig, NF, t	Fermenter	2
L3	50 % Ms, 50 % RGü	einstufig, NF, m	Fermenter	4
L4	50 % Ms, 50 % SGü	einstufig, NF, m	Fermenter	6
L5	R-GPS	zweistufig, FF mit BL, m/m	Anaerobfilter	3
			Hydrolysereaktor	1
L6	R-GPS	zweistufig, FF mit BL, m/m	Anaerobfilter	3
			Hydrolysereaktor	1
L7	R-GPS	zweistufig, FF mit BL, t/m	Anaerobfilter	2
			Hydrolysereaktor	1
P1	81 % RG, 13 % Ms, 3 % Gs, 2 % RK, GK	zweistufig, NF, m	Fermenter	3
			Nachgärer	4
P2	41 % RG, 58 % Ms	dreistufig, NF, m	Fermenter,	3
			Nachgärer	2
P3	72 % RG, 27 % Ms, 1 % RK	dreistufig, NF, m	Fermenter	2
			Nachgärer	2
			Anmaische	2
P4	90 % RG, 10 % Ms	einstufig, NF, m	Fermenter	1

NF: Nassfermentation, FF: Feststofffermentation, BL: Bioleaching, Ms: Maissilage, Gs:Grassilage

R-GPS: Roggenganzpflanzensilage, SG: Schweinegülle, RG: Rindergülle, RK: Roggenkörner, GK: Gerstenkörner

m: mesophil (35-40 °C), t: thermophil (55-57 °C)

Die Probennahme in den Biogasanlagen wurde im Zeitraum von Juli 2007 bis Februar 2008 durchgeführt. Neben den Fermentern wurde ebenfalls Gas aus den Nachgärbehältern vergleichend in die Analysen einbezogen. Zur Vervollständigung der Messungen wurden bei einer Anlage (P3) auch zwei Proben des geschlossenen Anmischbehälters analysiert. Die vierte Praxisanlage (P4) wurde nur einmal im März 2008 beprobt. Tabelle 4.1 bietet einen Überblick über Substrate, Prozessbedingungen und Probenort.

Darüber hinaus wurden ab März 2008 Batch-Versuche zur Aufzeichnung des Gärverlaufes angesetzt (B1 und B2). Die Gärtests erfolgten gemäß VDI 4630. Als Inoculum kamen Gärreste aus verschiedenen mesophilen bzw. thermophilen Reaktoren des ATB zum Einsatz. Außerdem wurde der Gärverlauf beider Prozessstufen der zweistufigen Feststoffvergärung mit Bioleaching aufgenommen (BLA). Dabei liefen die Hydrolyse im thermophilen und die Methanbildung im mesophilen Temperaturbereich. Tabelle 4.2 fasst die Eigenschaften der Proben für die Gärverlaufsmessungen zusammen.

Tab. 4.2: Probencharakteristik der Gärverlaufsmessungen bei Vergärung im Batch-Betrieb

Probe	Substrat	Prozess	Probennahme
B1	R-GPS	einstufig, NF, m	Fermenter
B2	R-GPS	einstufig, NF, t	Fermenter
BLA	R-GPS	zweistufig, FF mit BL, t/m	Hydrolysereaktor, Anaerobfilter

4.1.3 Messeinrichtung zur Spurengasanalyse

Für die Spurengasanalyse wird ein Agilent 6890 Gaschromatograph eingesetzt, der mit einem Agilent 5975 inert Massenspektrometer (MS) gekoppelt ist (Abb.4.1). Bei dem Massenspektrometer handelt es sich um ein Quadrupolgerät mit Elektronenstoßionisierung. Ferner verfügt das GC-MS über einen zweiten Kanal mit Wärmeleitfähigkeitssensor (WLD) für die quantitative Analyse der Permanentgase.

Die Trennung der Spurengase für die massenspektrometrische Analyse erfolgte mit einer Kapillarsäule vom Typ DB-1. Die DB-1 deckt einen sehr weiten Applikationsbereich ab und lässt sich daher ausgezeichnet mit dieser Detektorart kombinieren. Die Auftrennung der Verbindungen für die Wärmeleitfähigkeitsmessung wurde mit einer PLOT-Säule und einer Molsiebsäule für die Aufspaltung von in der Gasprobe enthaltender Luft in ihre Bestandteile realisiert. PLOT-Säulen eignen sich gut



Abb. 4.1: GC-MS Gasanalyse-System für die Spurengasmessung

zur Trennung von Verbindungen, die bei Raumtemperatur gasförmig sind, wie zum Beispiel niedrigmolekulare Kohlenwasserstoffisomere, Alkane, Wasser und Schwefelverbindungen. Die Eigenschaften der verwendeten GC-Säulen fasst Tabelle 4.3 zusammen. Als Trägergase wurden für das Massenspektrometer Helium und für den Wärmeleitfähigkeitsdetektor Argon gewählt.

Tab. 4.3: Eigenschaften der verwendeten GC-Säulen

Parameter	DB-1	HP-PLOT Q	HP-MOLSIV
Länge	60 m	30 m	30 m
Durchmesser	0,53 mm	0,53 mm	0,53 mm
Filmdicke	5 μ m	40 μ m	25 μ m
Stationäre Phase	Dimethylpolysiloxan	Polystyrol-Divinylbenzol	Molsieb 5A-Zeolithe
Temperaturbereich	-60 - 260 °C	-60 - 270 °C	-60 - 300 °C

4.1.4 Biogas: Probennahme und -aufgabe

Die Proben wurden in PETP-Gasprobenbeuteln von Tesseraux (Bürstadt, Deutschland) gesammelt. Der Probenbeutel besteht aus drei verschiedenen Materialschichten, PETP (Polyethylenterephthalat) mit einer Stärke von 12 μm außen, 12 μm Aluminium in der Mitte und 75 μm Polyethylen als Innenbeschichtung. Für die Biogasproben aus den Biogasanlagen und den Laborfermentern wurden 20 l-Beutel verwendet. Für die Gasproben aus den Batchversuchen wurden 5 l und 2 l-Beutel eingesetzt.

Die Probennahme in den Praxisanlagen erfolgte direkt an den Gasspeichern von Fermentern und Nachgärbehältern. An den Laborfermentern wurden die Proben aus den jeweils an den Reaktor angeschlossenen Speicherbehältern entnommen. In allen Fällen wurde das Gas aus den Speichern direkt in den Gasprobenbeutel gepumpt. Bei den Batch-Ansätzen strömte das Gas aus den Gärbehältern direkt in die Probenbeutel, die in regelmäßigen Abständen ausgetauscht und der Analyse zugeführt wurden. Zur Probenaufgabe am GC-MS wurden die Gasbeutel direkt mit dem automatischem Gasprobeneinlass verbunden.

4.1.5 Probenstabilität in PETP-Beuteln

Um die Eignung der PETP-Probenbeutel für die Speicherung der Biogasproben zu ermitteln, wurden Versuche zur Stabilität der Schwefelverbindungen durchgeführt. Dazu wurden die Beutel mit Prüfgasen (279 ppm H_2S in CH_4/CO_2 -Matrix und 30 ppm der anderen Schwefelverbindungen in N_2) gefüllt. Die Probenbeutel wurden bei Raumtemperatur im Labor gelagert. Insgesamt wurden zwei Proben eines jeden Gemisches über eine Speicherperiode von einer Woche analysiert.

Nach einer Speicherperiode von 8 Tagen waren bedeutende Konzentrationsverluste aller sechs Schwefelverbindungen zu verzeichnen. Sie bewegten sich in einem Rahmen von 20 bis 37 %. Ethylmerkaptan und Schwefelkohlenstoff verloren in den ersten drei Tagen mehr als 20 % und Methylmerkaptan ungefähr 17 % ihrer ursprünglichen Konzentration. Die Konzentrationsabnahme bei Carbonylsulfid und Schwefelwasserstoff waren deutlich niedriger (weniger als 10 %). Innerhalb von 8 Tagen fiel der COS-Gehalt in den Probenbeuteln um 20 %. Die Konzentrationsverluste aller anderen Komponenten lagen bei 31-37 % (Abb. 4.2).

Stabilitätsstudien von VSCs in Tedlar-Probenbeuteln wurden von Wardencki (1998) [33] und Nielsen et al. (2002b) [138] veröffentlicht. In ungefähr 10 Tagen verlor H_2S

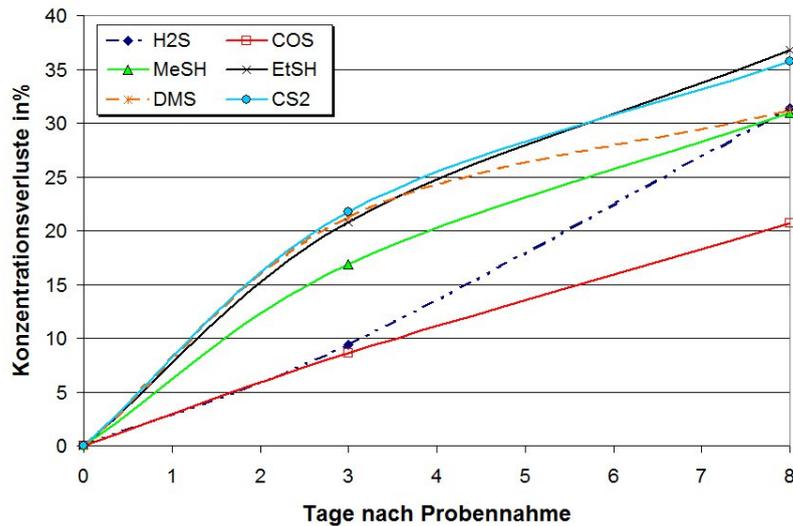


Abb. 4.2: Stabilität von Schwefelverbindungen bei der Speicherung in PETP-Probenbeuteln (H_2S : Schwefelwasserstoff, COS : Carbonylsulfid, $MeSH$: Methylmerkaptan, $EtSH$: Ethylmerkaptan, DMS : Dimethylsulfid, CS_2 : Schwefelkohlenstoff)

die Hälfte der Ausgangskonzentration. Die Stabilität anderer schwefelhaltigen Gase war innerhalb eines Zeitraumes von zwei Wochen selbst im ppb-Bereich zufriedenstellend [33]. In den PETP-Gasprobenbeuteln sanken die H_2S -Konzentration weniger und der VSC-Gehalt deutlich mehr als in Tedlar-Beuteln. Im Gegensatz zu Wardencki [33] beobachteten Nielsen et al. [138] keine detektierbaren Verluste innerhalb einer Versuchsdauer von 20 Stunden.

4.1.6 GC-MS Methodenentwicklung

Sämtliche Messungen zur Gasanalyse wurden mit derselben Methode durchgeführt. Die Betriebsparameter des GC-MS-Systems für die entwickelte Methode sind in Tabelle 4.4 dargestellt.

Tab. 4.4: Betriebsparameter des GC-MS-Systems

	Spurengase	Permanentgase
Einlass	Temperatur: 250 °C	Temperatur: 250 °C
	Druck: 4 kPa	Druck: 42,3 kPa
	Splitrate: ohne	Splitrate: 5:1
	Durchfluss 29,5 $\frac{\text{ml}}{\text{min}}$	Durchfluss 26,2 $\frac{\text{ml}}{\text{min}}$
Säulen	DB-1	HP-PLOT Q
	Druck: 4 kPa	Druck: 42,3 kPa
	Durchfluss 4,4 $\frac{\text{ml}}{\text{min}}$	Durchfluss 4,0 $\frac{\text{ml}}{\text{min}}$
	Fließgeschwindigkeit: 54 $\frac{\text{cm}}{\text{s}}$	Fließgeschwindigkeit: 37 $\frac{\text{cm}}{\text{s}}$
Detektor	MS	WLD
	Interface: 250 °C	Temperatur: 200 °C
	MS Quad: 150 °C	Referenz-Durchfluss: 20,0 $\frac{\text{ml}}{\text{min}}$
	MS Source: 230 °C	Makeup-Gas-Durchfluss: 9,0 $\frac{\text{ml}}{\text{min}}$
	Modus: Full Scan	
Temperaturprogramm	Start-Temperatur: 50 °C, 4 min, Rate: 20 $\frac{^\circ\text{C}}{\text{min}}$	
	Zwischen-Temperatur: 120 °C, Rate: 25 $\frac{^\circ\text{C}}{\text{min}}$	
	End-Temperatur: 220 °C	

Die Bestimmung der Permanentgase CH₄ und CO₂ wurde mit Hilfe des Wärmeleitfähigkeitssensors realisiert. Zur Identifikation der Gasbestandteile wurde der Gaschromatograph jeweils mit den Reingasen beaufschlagt und die Retentionszeiten der Komponenten ermittelt. Für Methan ergab sich eine Retentionszeit (t_R) von 5,290 min und für Kohlendioxid 6,025 min. Die Qualifizierung der Spurengase mit dem Massenspektrometer erfolgte in ähnlicher Weise. Schwefelwasserstoff wurde in einem CH₄/CO₂-Gemisch injiziert. Ein weiteres Prüfgas enthielt alle anderen Schwefelverbindungen in Stickstoff. Jede Verbindung zeigt bei der Massenspektrometrie ein charakteristisches Fragmentationsmuster. Darüber hinaus ermöglicht ein Spektrenvergleich mit der Spektrenbibliothek die Identifikation und die Zuordnung der Retentionszeiten (Tab. 4.5). Die Fragmente, die für die Quantifizierung benutzt wurden, sind fett markiert.

4.1.7 Kalibrierung, Nachweisgrenzen und Reproduzierbarkeit der GC-MS

Bei der quantitativen Analyse wurde für alle Verbindungen die Methode des „externen Standards“ gewählt, da nur eine Auswahl von einigen Spurengasen in der

Tab. 4.5: *Eigenschaften wichtiger VSC und charakteristische Parameter der GC-MS-Analyse*

Komponente	Formel	Molekülmasse	Siedepunkt [°C]	t_R [min]	m/z
Schwefelwasserstoff	H ₂ S	34,1	-60	2,25	32, 33, 34
Carbonylsulfid	COS	60,1	-50	2,43	32, 44, 60 , 62
Methylmercaptan	CH ₃ SH	48,1	6	3,32	45, 47, 48
Ethylmercaptan	CH ₃ CH ₂ SH	62,1	36,2	4,78	47, 62
Dimethylsulfid	(CH ₃) ₂ S	62,1	38	5,14	45, 47 , 62, 64
Schwefelkohlenstoff	CS ₂	76,1	46	5,68	44, 76 , 78

m/z: charakteristisches Masse-Ladungs-Verhältnis, t_R : Retentionszeit

Gasprobe quantitativ bestimmt wurde. Andere Methoden zur Quantifizierung ließen sich entweder nur unter sehr hohem Arbeitsaufwand realisieren oder boten zusätzliche Quellen, die zur Erhöhung des Messfehlers führen könnten. Die Reproduzierbarkeit der Probeninjektion aufgrund schwankender Probenvolumina könnte bei der Anwendung von externen Standards problematisch sein, weil Fehler direkt in das Ergebnis eingehen. Durch die Präzision des automatischen Gasprobeneinlasses kann diese Fehlerquelle jedoch als minimal angesehen werden. Zur Auswertung der quantitativen Analyse wurde die Peakfläche eines Peaks herangezogen, weil sie weniger anfällig für Schwankungen in den chromatographischen Bedingungen und für Überladungen als die Peakhöhe ist. Bei Überladungen wächst die Peakhöhe nicht mehr proportional mit der Menge. Die Peakfläche dagegen wächst weiterhin proportional, indem eine Peakverbreiterung eintritt [139]. Um den Zusammenhang zwischen Probenmenge und Peakfläche zu ermitteln, wurde für alle Verbindungen eine Mehrpunkt-Kalibration durchgeführt (Abb. 4.3).

Schwefelwasserstoff wurde als Prüfgas in einer Konzentration von 279 ppm bezogen. Das restliche Prüfgas bestand aus 60 % Methan und 40 % Kohlendioxid. Alle anderen Schwefelverbindungen wurden mit einer Konzentration von 30 ppm in einer Stickstoffmatrix geliefert. Für die Erstellung weiterer Kalibrierpunkte wurden die entsprechenden Prüfgasmischungen mit Stickstoff verdünnt. Zur Reduzierung der Konzentrationen kam ein spezielles Gasversorgungssystem zum Einsatz. Die Gasflüsse wurden über Massenflussregler (red-y smart, Vögtlin) gesteuert. Die Ermittlung der Nachweisgrenzen erfolgte durch die Reduzierung der jeweiligen Konzentration einer Verbindung, bis sie nicht mehr detektiert werden konnte. Die Kalibrierung des Wärmeleitfähigkeitsdetektors für die Permanentgase wurde mit dem H₂S-haltigen 60/40-Gemisch sowie von Reingasen, die mit Hilfe des Gasversorgungssystems in

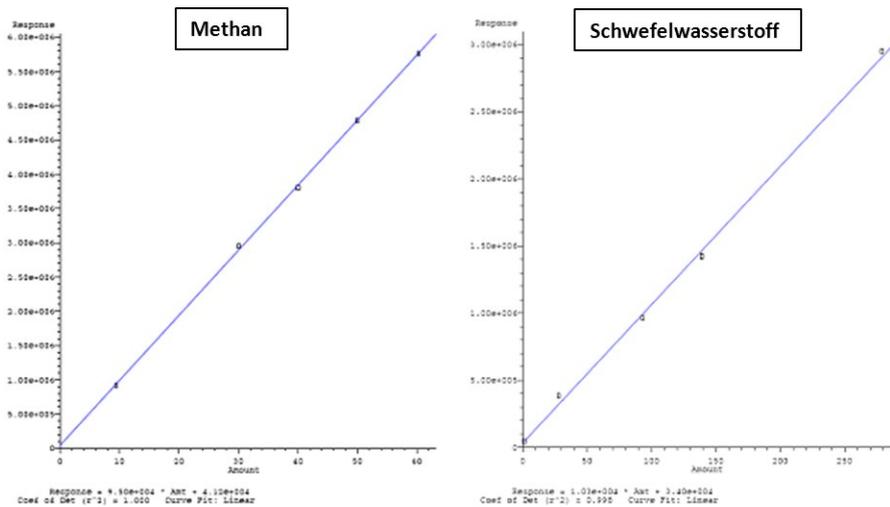


Abb. 4.3: Kalibrierfunktionen für CH_4 am WLD und H_2S am MSD

unterschiedlichen CH_4/CO_2 -Verhältnissen abgemischt wurden, vorgenommen. Die Nachweisgrenzen für Methan und Kohlendioxid wurden nicht ermittelt, weil diese Verbindungen als Biogashaupbestandteile in wesentlich größeren Mengen enthalten waren. Für die Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Methode wurden je drei individuell vorbereitete Proben analysiert und die relative Standardabweichung (RSD) berechnet.

Tab. 4.6: Linearität, Nachweisgrenzen und Reproduzierbarkeit der Zielverbindungen

Komponente	Regressionskoeffizient R^2	Nachweisgrenze	Reproduzierbarkeit (RSD)
CH_4	1,000	—	0,99 %
CO_2	0,999	—	0,81 %
H_2S	0,998	1 ppm	0,82 %
COS	0,933	1 ppm	5,42 %
MeSH	0,913	2 ppm	10,23 %
EtSH	0,985	9 ppm	16,12 %
DMS	0,990	10 ppm	12,91 %
CS_2	0,931	500 ppb	11,32 %

Der Verlauf der Kalibrierfunktion war für alle sechs Schwefelverbindungen und die Permanentgase linear (Tab. 4.6). Dieses Verhalten zeigt nicht nur, dass sich sowohl der MSD als auch der WLD linear verhalten, sondern auch, dass die durch das Gasversorgungssystem hergestellten Konzentrationen akkurat waren. Da jede Komponente ihre eigene Response-Charakteristik besitzt, wurde der Response-Faktor für jede Verbindung ermittelt. Außerdem ergaben sich für Verbindungen mit höheren

Siedepunkten bei der Analyse größere relative Standardabweichungen. Die Ursache wird in den inkonstanten Probeaufgabetemperaturern vermutet, da der Aufstellort des GC-MS Systems nicht klimatisiert ist.

4.1.8 Messdatenaufbereitung der Biogasanalysen

Die Datenaufbereitung unterstützte eine Auswerteeinheit (PC) mit Software. Massenspektrometer, Gaschromatograph und Messplatz-PC waren über eine LAN-Verbindung miteinander verknüpft. Die Aufbereitung der Daten erfolgte mit Hilfe der Software MS Chemstation. Die Software ermöglichte in zwei getrennten Fenstern die Gerätesteuerung und die Auswertung der akquirierten Daten. Zahlreiche Werkzeuge wie zum Beispiel die Spektrenbibliothek NIST standen für die qualitative Auswertung zur Verfügung. Für die Quantifizierung wurden die verschiedenen Kalibrationsdaten in der Software hinterlegt. Die Ergebnisse der Quantifizierung wurden anschließend in einem Ergebnisreport zusammengefasst.

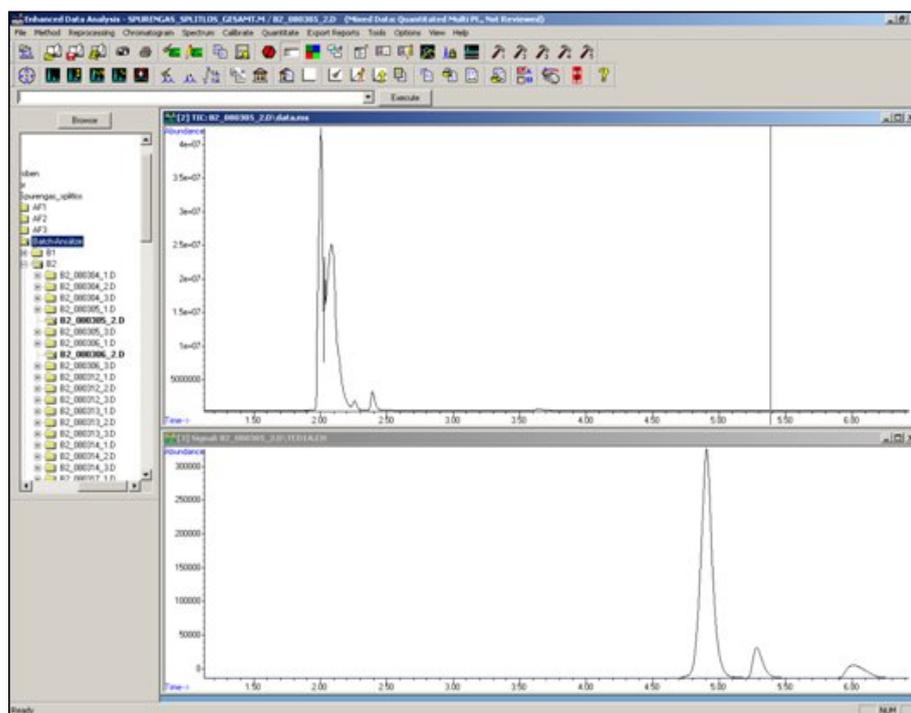


Abb. 4.4: Darstellung der Chromatogramme mit der Software MS Chemstation

4.1.9 Fehleranalyse

Bei den vorgestellten Versuchen handelte es sich in erster Linie um Vergleichsmessungen. Die Messungen sind statistisch allerdings nicht abgesichert, weil die Ver-

suche nicht häufig genug wiederholt wurden. Die kritischsten Arbeitsschritte der Biogasanalyse bezüglich des Fehlereintrages sind Probennahme und -aufgabe. Bei der Probennahme muss gewährleistet werden, dass möglichst wenig Umgebungsluft in den Gasprobenbeutel gelangt. Dazu wurden die Schlauchverbindungen so kurz wie möglich gehalten und relativ große Probenvolumina angestrebt, um die Auswirkungen eines eventuellen Lufteintrages so gering wie möglich zu halten. Die Probennahme bei den Batch-Ansätzen gestaltete sich besonders mit nachlassender Gasproduktion gegen Ende der Versuchsreihe problematisch, da die Diffusion von Umgebungsluft in den Probenbeutel nicht auszuschließen war. Als problematisch war auch die Instabilität der Schwefelverbindungen in den eingesetzten Gasprobenbeuteln einzustufen. Dieser Erscheinung wurde mit einer zeitnahen Analyse innerhalb von 24 Stunden entgegengetreten. Der wichtigste Einflussfaktor während der Probenaufgabe gasförmiger Proben war die Raumtemperatur. Für die Analysen wurde sie zwar weitgehend konstant gehalten, geringe Schwankungen waren jedoch nicht vollständig auszuschließen, was die Ergebnisse der Quantifizierung beeinflusst haben könnte.

Der Gaschromatograph mit Massenspektrometer (GC-MS) zeichnete sich durch sehr gute Linearität und Stabilität der Kalibrierung an beiden Detektoren aus. Das Massenspektrometer erreichte vergleichsweise nur ungünstige Vakuumwerte, die die Nachweisempfindlichkeit des Gerätes direkt beeinflussen. Ursache für diese Erscheinung ist der große Durchmesser der verwendeten Chromatographie-Säule. Um ein optimales Trennverhalten zu erreichen, kam eine Säule mit hoher Filmdicke zum Einsatz, was eine Vergrößerung des Durchmessers und damit wegen der nicht optimalen Vakuumwerte eine Verschlechterung der Nachweisempfindlichkeit nach sich zieht. Entsprechend würde ein geringerer Säulendurchmesser zu einer besseren Nachweisempfindlichkeit auf Kosten des Trennverhaltens führen. Die Messungen mit dem GC-MS wurden außerdem von einem recht hohen Untergrund-Signal begleitet. Der Grund hierfür könnte an den Metallverschraubungen an den Ventilen liegen, die keine 100 %ige Dichtheit gewährleisten, aber aufgrund der hohen Temperaturen erforderlich waren. Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Linearität und Stabilität des GC-MS sehr zufriedenstellend war. Im Vorfeld der Versuche wurde zwar eine höhere Nachweisempfindlichkeit erhofft, die aber mit den für die Messaufgabe gewählten Gerätekonfigurationen nicht erreichbar war.

Für weiterführende Arbeiten kann eine Senkung der Nachweiskennlinien für flüchtige Schwefelverbindungen um mehrere Größenordnungen durch eine Aufkonzentrierung

in der Probenaufgabe erreicht werden. Geeignete Verfahren hierfür sind die Thermodesorption und die Festphasenmikroextraktion (SPME).

4.2 Zellspannungs- und Degradationsuntersuchungen

4.2.1 Messprogramm zur Zellspannungs- und Degradationsanalyse

Das Ziel des Versuchsprogramms zur Zellspannungs- und Degradationsanalyse besteht darin, die Wirkung verschiedener Schwefelverbindungen auf die Leistung einer PEM-Brennstoffzelle vergleichend zu untersuchen. Für die Versuche wurden drei Schwefelverbindungen ausgewählt, die auch zuvor bei der Analyse von Biogas nachgewiesen werden konnten. Als Referenzverbindung diente Schwefelwasserstoff (H_2S), da seine Wirkung in der Literatur, zumindest für den Betrieb mit reinem Wasserstoff, am umfassendsten dargestellt ist. Carbonylsulfid (COS) wurde als Vertreter der anorganischen und Methylmerkaptan (MeSH) als Vertreter der organischen Schwefelverbindungen untersucht. Die Vergleichskonzentration, bei der Testreihen mit allen drei Schwefelverbindungen durchgeführt wurden, betrug 1 ppm. 1 ppm wurde als sinnvoller Kompromiss zwischen einer geringen Konzentration und einer akzeptablen Versuchsdauer erachtet. Für H_2S und COS wurden bei der Vergleichskonzentration zwei verschiedene Membran-Elektroden-Einheiten (MEA) getestet. MEA A und B besaßen dabei die gleichen Eigenschaften, stammten aber aus verschiedenen Produktionschargen. Um eine Vergleichsbasis zwischen der unvergifteten und der vergifteten MEA zu schaffen, wurde sowohl für MEA A als auch MEA B ein 100 h-Basistest mit technischem Reformat ohne Zusatz einer Schwefelverbindung durchgeführt (Versuchsreihe I und VI). Untersuchungen zur Abhängigkeit des Zellspannungsverhaltens von der Schadgaskonzentration wurden für COS-Konzentrationen von 0,5 und 0,3 ppm vorgenommen (Versuchsreihen IV und V). Alle Versuchsreihen mit Ausnahme von Versuchsreihe IV und V wurden zweimal durchgeführt, um die Reproduzierbarkeit der Tests zu überprüfen. Eine Übersicht des Messprogramms bietet Tabelle 4.7.

4.2.2 Medienversorgung des Versuchsstandes

Die Medienversorgung des Versuchsstandes beinhaltet die Gas- und Wasseranschlüsse. Handelsübliche Flaschengasbündel versorgten den Teststand mit synthetischem

Tab. 4.7: Messprogramm zur Zellspannungs- und Degradationsanalyse

Versuch	Gasart	MEA	Anzahl	Abbruchbedingung	Messgröße
I	—	A	2	$t \geq 100$ h	U_{Zell} , EIS
II	1,0 ppm H ₂ S	A	2	$U_{Zell} \leq 500$ mV	U_{Zell} , EIS
III	1,0 ppm COS	A	2	$U_{Zell} \leq 500$ mV	U_{Zell} , EIS
IV	0,5 ppm COS	A	1	$U_{Zell} \leq 500$ mV	U_{Zell} , EIS
V	0,3 ppm COS	A	1	$U_{Zell} \leq 500$ mV	U_{Zell} , EIS
VI	—	B	2	$t \geq 100$ h	U_{Zell} , EIS
VII	1,0 ppm H ₂ S	B	2	$U_{Zell} \leq 500$ mV	U_{Zell} , EIS
VIII	1,0 ppm COS	B	2	$U_{Zell} \leq 500$ mV	U_{Zell} , EIS
IX	1,0 ppm MeSH	B	2	$U_{Zell} \leq 500$ mV	U_{Zell} , EIS

Reformat. Wasserstoff wurde verdichtet mit 300 bar und Kohlendioxid in verflüssigter Form geliefert. Bei Wasserstoff handelte es sich um einen Reinheitsgrad von 5,0, bei Kohlendioxid um technische Qualität. Für die Kathodenluftversorgung kam gefilterte Umgebungsluft zum Einsatz. Ein kombinierter Partikel- und Schadgasfilter für Brennstoffzellenanwendungen von Freudenberg FCCT KG diente als Luftfilter. Für die Dosierung der Schwefelverbindungen wurden spezielle Prüfgasmischungen angefertigt. Jeweils 2,5 ppm der Schwefelverbindungen wurden mit Kohlendioxid der Qualität N45 verdichtet in einer 40 Liter Flasche bereitgestellt. Alle Gase werden von Air Liquide bezogen.

Die Befeuchtung der Prozessgase erfolgte mit deionisiertem Wasser (Leitfähigkeit $< 5 \frac{\mu\text{S}}{\text{cm}}$). Eine mit Mischbettharz bestückte Ionenaustauscher-Patrone aus Edelstahl ermöglicht die Herstellung von vollentsalztem Wasser aus üblichem Stadtwasser.

4.2.3 Entwurf und Aufbau des Versuchsstandes

Bei den Zellspannungs- und Degradationsuntersuchungen wird für jede Versuchsreihe eine neue, unbenutzte MEA eingesetzt. Daher sind die Experimente von häufigen Umbaumaßnahmen und erhöhtem Materialeinsatz begleitet. Eine kostengünstige Möglichkeit, Brennstoffzellenmembranen auszutauschen, bietet der Einsatz eines Einzeller-Versuchsstandes. Um die Umbauzeiten zwischen den Versuchsreihen so kurz wie möglich zu halten, liegt eine Hauptanforderung an den Versuchsstand darin, den MEA-Wechsel unkompliziert und zügig durchführen zu können. Der konzipierte Teststand besteht aus vier Hauptkomponenten:



Abb. 4.5: Gasbündel zur Versorgung des Teststandes mit technischen Gasen

- Testzelle und Steuerungssystem
- Medienversorgungssystem
- Impedanzspektrometer
- elektronischer Last

Der Versuchsaufbau ist schematisch in Abbildung 4.6 dargestellt. Mit Hilfe von Flaschengasen und der Gasdosierung mit Massendurchflussreglern (MFC) ist es möglich, auf der Anodenseite definierte Gaszusammensetzungen zu erzeugen. Das Gasgemisch wird anschließend im Flüssigkeitsdosiersystem mit geregelter Verdampfung (CEM) befeuchtet. Für die Dosierung des deionisierten Wassers zur Gasbefeuchtung dient ebenfalls ein MFC. Nach der Befeuchtung wird der Brenngasstrom über eine wärmeisolierte Rohrleitung der Brennstoffzelle zugeführt. Auf der Kathodenseite kommt gefilterte Umgebungsluft zum Einsatz. Ein Kompressor erzeugt den für die Dosierung durch den Luft-MFC benötigten Vordruck. Die Befeuchtung und die Zuführung der Kathodenluft zur Brennstoffzelle erfolgt auf die gleiche Weise wie auf der Anodenseite. Anoden- und Kathodenausgang sind mit jeweils einem Absperrventil versehen. Das an den Ausgängen entstehende Kondensat wird mit einer Kondensatfalle aufgefangen und in das Abwassersystem eingeleitet. Die Abgase werden in separaten Leitungen aus dem Gebäude geführt.

Die Steuerung und Regelung des Teststandes übernimmt eine speicherprogrammierbare Steuerung (SPS). Die SPS realisiert übergeordnete Funktionen wie die Initialisierung von Start- und Stopprozeduren und die Lastvorgabe. Darüber hinaus kön-

nen verschiedene Betriebsarten ausgewählt und Betriebsparameter festgelegt werden. In den Steuerungsprozess ist beispielsweise die Nachführung der Volumenströme in Abhängigkeit der Stromstärke bzw. des Taupunktes integriert.

Die Messung der Brennstoffzellenimpedanz wird mit einem Impedanzspektrometer durchgeführt. Das Impedanzspektrometer ist über Lastkabel und Senseleitungen mit der Brennstoffzelle verbunden. Außerdem besteht eine Verbindung über die Lastkabel zur elektronischen Last. Die Kommunikation mit der SPS und der elektronischen Last erfolgt über eine RS232-Schnittstelle. Für die Messdatenerfassung steht ein Mess-PC zur Verfügung.

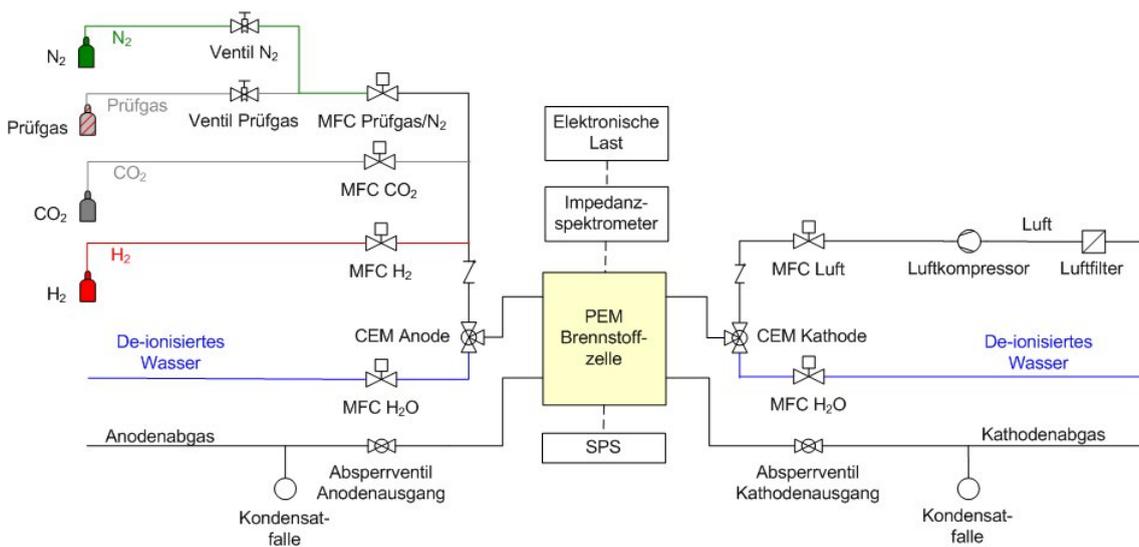


Abb. 4.6: Fließbild des Einzelzellen-Versuchsstandes

Auslegung

Ausgangspunkt für die Auslegung des Versuchsstandes sind der gewünschte Lastpunkt (Stromstärke I), bei dem die Brennstoffzelle betrieben werden soll, und die aktive Zellfläche (A) der MEA. Aus beiden Größen leitet sich die Stromdichte gemäß Gleichung 4.1 ab. Der benötigte Wasserstoffvolumenstrom \dot{V}_{N,H_2} lässt sich mit Hilfe des Faraday'schen Gesetzes multipliziert mit dem Wasserstoffüberschusskoeffizienten (λ_{H_2}) und der Anzahl der Zellen (n_{Zelle}) berechnen (Gl. 4.2). Die Volumenströme der Nichtreaktionsgase, wie beispielsweise CO₂, errechnen sich anhand des H₂-Anteils (x_{H_2}) im Anodengas (Gl. 4.3).

$$i = \frac{I}{A} \quad (4.1)$$

$$\dot{V}_{N,H_2} = \frac{\lambda_{H_2} \cdot V_m \cdot n_{Zelle} \cdot I}{2 \cdot F} \quad (4.2)$$

$$\dot{V}_{N,CO_2} = \frac{1 - x_{H_2}}{x_{H_2}} \cdot \dot{V}_{N,H_2} \quad (4.3)$$

$$\dot{V}_{N,Y} = \frac{(\dot{V}_{N,H_2} + \dot{V}_{N,CO_2}) \cdot x_Y}{1 - x_Y} \quad (4.4)$$

Ausgehend vom gewünschten Volumenanteil des Schadgases Y im Anodengasstrom, berechnet sich der Volumenstrom des Schadgases Y aus dem Gesamtvolumenstrom an der Anode (Gl. 4.4). Im vorliegenden Fall bestand das synthetische Biogasreformat nur aus Wasserstoff und Kohlendioxid. Etwaige Restmethananteile wurden hierbei vernachlässigt.

Die Berechnung des Luftbedarfs der Brennstoffzelle geschieht mit Gleichung 4.5, wobei ein Sauerstoffgehalt in der Luft von 21 % angenommen wird. Alle Angaben zu den Volumenströmen beziehen sich auf den Normzustand.

$$\dot{V}_{N,Luft} = \frac{\lambda_{Luft} \cdot V_m \cdot n_{Zelle} \cdot I}{4 \cdot 0,21 \cdot F} \quad (4.5)$$

Die Befeuchtung der Reaktionsgase erfolgt durch Vorgabe eines Wassermassenstromes (\dot{m}_{H_2O}). Ausgangswerte für die Berechnung sind der Volumenstrom des trockenen Gases ($\dot{V}_{N,Gas}$) und die gewünschte Taupunkttemperatur (ϑ_{TP}). Am Leibniz-Institut für Agrartechnik Potsdam-Bornim (ATB) wurde eine auf thermodynamischen Grundsätzen beruhende Bemessungsgleichung für die taupunktgeführte Feuchteregelung entwickelt [140]. Dabei steht p_{IN} für den jeweiligen Eingangsdruck an Anode oder Kathode (Gl. 4.6). Die physikalische Einheit des Wassermassenstroms ist $[\dot{m}] = \frac{g}{h}$.

$$\dot{m}_{H_2O} = \frac{48,225 \cdot \dot{V}_{N,Gas}}{\frac{p_{IN} + 1013}{6,11 \cdot e^{17,2799 - \frac{4102,99}{\vartheta_{TP} + 237,431}}} - 1} \quad (4.6)$$

Als Basis bei der Auslegung der Medienversorgung diente der Betriebspunkt mit maximaler Stromdichte. Als Obergrenze für die Stromdichte wurde $1,2 \frac{A}{cm^2}$ festgelegt. Gleichzeitig sollte die Brennstoffzelle an diesem Lastpunkt mit hohen Überströmungen an beiden Elektroden ($\lambda_{H_2} = 2,5$ und $\lambda_{Luft} = 3,0$) sowie einem Taupunkt von 70 °C betreibbar sein. Beispielhaft für die Dimensionierung der Medienversorgung sind in Tabelle 4.8 ein Betriebspunkt im unteren Auslegungsbereich (BP 1) und der maximale Auslegungspunkt (BP 2) dargestellt.

Tab. 4.8: Auslegungsbetriebspunkte des Einzeller-Versuchsstandes

Betriebsparameter	Einheit	BP 1	BP 2
Stromdichte	$\frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$	0,2	1,2
Stromstärke	A	5,0	27,5
H ₂ -Überschusskoeffizient	—	1,2	2,5
Luft überschusskoeffizient	—	2,0	3,0
Taupunkt	°C	50,0	70,0
H ₂ -Anteil	%	70,0	60,0
\dot{V}_{H_2}	$\frac{\text{ml}}{\text{min}}$	41,8	478,5
\dot{V}_{CO_2}	$\frac{\text{ml}}{\text{min}}$	17,9	319,0
\dot{V}_{Luft}	$\frac{\text{ml}}{\text{min}}$	166,0	1370,0
$\dot{m}_{H_2O,AN}$	$\frac{\text{g}}{\text{h}}$	0,4	17,2
$\dot{m}_{H_2O,KA}$	$\frac{\text{g}}{\text{h}}$	1,1	29,5

Beschreibung der Teststandskomponenten

Testzelle und Steuerung

Das Herzstück des Teststandes ist die Testzelle *quickCONNECTfixture FC 25/125* von *baltic FuelCells*, die speziell für Forschungszwecke an PEM- und Direktmethanolbrennstoffzellen entwickelt wurde. Die Beheizung der Testzelle erfolgt durch eine integrierte elektrische Heizung, deren Überwachung und Regelung die SPS übernimmt. Ein Pneumatiksystem verpresst die eingebaute Membran-Elektroden-Einheit bei definierten Druckverhältnissen und hält den Anpressdruck auch während der Versuchsreihen konstant. Der maximal einstellbare Druck beträgt $2,5 \frac{\text{N}}{\text{mm}^2}$. Für den PEMFC-Betrieb werden Werte von 1,0 bis $1,5 \frac{\text{N}}{\text{mm}^2}$, was einem Druck von 2 bis 3 bar entspricht, empfohlen. Eine spezielle Konstruktion ermöglicht den einfachen und schnellen Wechsel der MEA. Die aktive Zellfläche der MEA beträgt 25 cm^2 . Die Bipolarplatten bestehen aus Graphit und die Endplatten aus goldbeschichtetem Edelstahl.

Die Betriebstemperatur der Testzelle kann zwischen Raumtemperatur und 130 °C gewählt werden. Die Medienzuführung auf der Anodenseite besteht aus Edelstahlrohr und auf der Kathodenseite aus medien- und temperaturbeständigen PTFE-Schläuchen. Die Senseleitungen werden mit der elektronischen Last und dem Impe-

danzspektrometer über eine 4-mm-Bananensteckerbuchse verbunden. Für die Lastkabel steht ein 6-mm-Hochstromsteckverbinder zur Verfügung.

Bei der SPS handelt es sich um eine PCD2 von *Saia Burgess*. Sie ist mit Universalmodulen für analoge Ein- und Ausgänge, einem analogen Eingangsmodul für Temperatursensoren sowie digitalen Ein- und Ausgangsmodulen bestückt. Die Auflösung der Analogmodule beträgt 12 bit. Die Kommunikation für die Messdatenerfassung auf dem Mess-PC ist über eine serielle RS232-Schnittstelle realisiert.

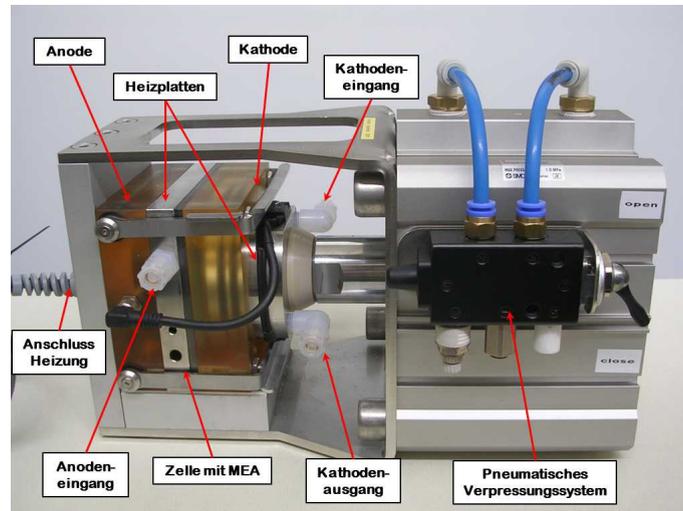


Abb. 4.7: Testzelle quickCONNECTfixture FC 25/125 von *baltic FuelCells*

Medienversorgung

Die Dosierung und Regelung der Prozessgase erfolgt mit Hilfe von Massenflussreglern (MFC) *red-y smart controller GSC* von *Vögtlin*. Die Geräte arbeiten nach dem Prinzip der thermischen Massenflussmessung, was eine temperatur- und druckunabhängige Messung ermöglicht. Die Kalibration wurde vom Hersteller mit Echtgas durchgeführt. Bei einigen MFCs wurden mehrere Kalibrierungsdatensätze für verschiedene Gasarten in der Gerätesoftware hinterlegt, so dass ein und dasselbe Gerät für verschiedene Gase einsetzbar ist. Die Auswahl des gewünschten Datensatzes kann mit einer vom Hersteller bereitgestellten Software vorgenommen werden. Da die Einsatzbedingungen korrosionsbeständige Materialien erfordern, kommen MFC aus Edelstahl zum Einsatz. Mit Ausnahme des MFC für die Luftdosierung handelt es sich um die Ausführungsvariante „hi-performance“, die höchste Genauigkeit und Dynamik (1:100) bietet. So können selbst im unteren Messbereich die Volumenströme noch sehr präzise ausgeregelt werden. Für den Luft-MFC genügt die Standardausführung (Dynamik 1:50). Die Reaktionszeit der Geräte beträgt 50 ms.

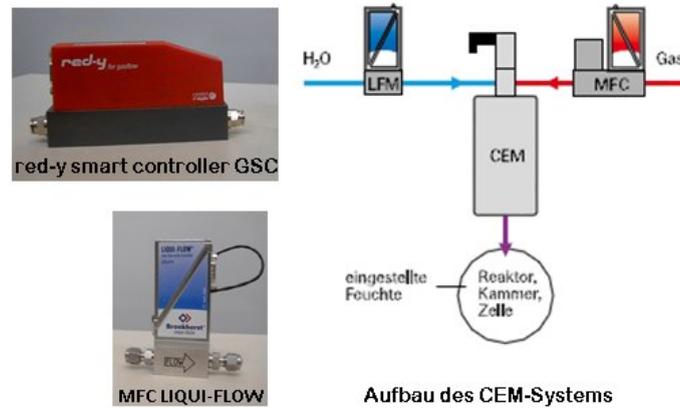


Abb. 4.8: Dosierungs- und Befeuchtungssystem der Gase [6], [7]

Die Befeuchtung der Prozessgase wird mit dem Flüssigkeitsdosiersystem mit geregelter Verdampfung (CEM) von *Bronkhorst HIGH-TECH* vorgenommen. Das CEM-System besteht aus einem Regelventil für die Flüssigkeitsdosierung, einem Mischgerät und einem Wärmetauscher, in dem das Wasser-Gas-Gemisch verdampft wird. Die Temperatur des Wärmetauschers misst ein PT-100 Temperatursensor und regelt eine dazugehörige Auswerte- und Regeleinheit. Die Regelung des Wassermassenstroms übernimmt der MFC *LIQUI-FLOW* von *Bronkhorst HIGH-TECH*. Ebenso wie die Gas-MFC von *Vögtlin* arbeiten die Wasser-MFC nach dem Prinzip der thermischen Massenstrommessung (Abb. 4.8).

Tab. 4.9: Spezifikationen der Komponenten der Medienversorgung

Name	Typ	Messbereich	min. Durchfluss
MFC H ₂	red-y smart controller GSC Typ A9	0 - 500 $\frac{\text{ml}}{\text{min}}$	5,0 $\frac{\text{ml}}{\text{min}}$
MFC CO ₂	red-y smart controller GSC Typ B9	0 - 500 $\frac{\text{ml}}{\text{min}}$	5,0 $\frac{\text{ml}}{\text{min}}$
MFC Prüfgas	red-y smart controller GSC Typ B9	0 - 300 $\frac{\text{ml}}{\text{min}}$	3,0 $\frac{\text{ml}}{\text{min}}$
MFC Luft	red-y smart controller GSC Typ B4	0 - 2000 $\frac{\text{ml}}{\text{min}}$	40,0 $\frac{\text{ml}}{\text{min}}$
MFC H ₂ O Anode	LIQUI-FLOW Typ L13	0 - 20 $\frac{\text{g}}{\text{h}}$	1,0 $\frac{\text{g}}{\text{h}}$
MFC H ₂ O Kathode	LIQUI-FLOW Typ L13	0 - 30 $\frac{\text{g}}{\text{h}}$	1,5 $\frac{\text{g}}{\text{h}}$
CEM Anode	CEM Typ 102A	0 - 20 $\frac{\text{g}}{\text{h}}$	1,0 $\frac{\text{g}}{\text{h}}$
CEM Kathode	CEM Typ 102A	0 - 30 $\frac{\text{g}}{\text{h}}$	1,5 $\frac{\text{g}}{\text{h}}$
CEM Regeleinheit	CEM Regeleinheit Typ E7110	0 - 200 °C	5,0 °C

Impedanzspektrometer und elektronische Last

Als elektronische Last für den Versuchstand wird die *TrueData Load SN* von *FuelCon* eingesetzt. Die Regelung der Last übernimmt das Impedanzspektrometer, wobei über eine RS232-Schnittstelle kommuniziert wird. Daher besteht zur Brennstoffzelle nur eine direkte Verbindung über Senseleitungen. Die Lastkabel führen über das Impedanzspektrometer zur Testzelle.

Tab. 4.10: Geräteparameter von elektronischer Last und Impedanzspektrometer

Gerätetyp	max. Strom	max. Spannung	max. Leistung	Frequenz
TrueData Load SN	50 A	100 V	500 W	—
TrueData EIS 20	100 A	10 V	—	200 μ Hz - 50 kHz

Für die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) steht die *TrueData EIS* von *FuelCon* zur Verfügung. Es handelt sich dabei um einen Hochstromimpedanzmeter mit einem maximalen Gleichstrom von 100 A. Neben aktiven Komponenten wie Brennstoffzellen oder Batterien können auch passive Elemente wie Widerstände und Kondensatoren analysiert werden. Die Impedanzmessungen sind bei Frequenzen von 200 μ Hz bis 20 kHz sowohl als Einzelmessung als auch als Messung in einem definierten Frequenzbereich möglich.

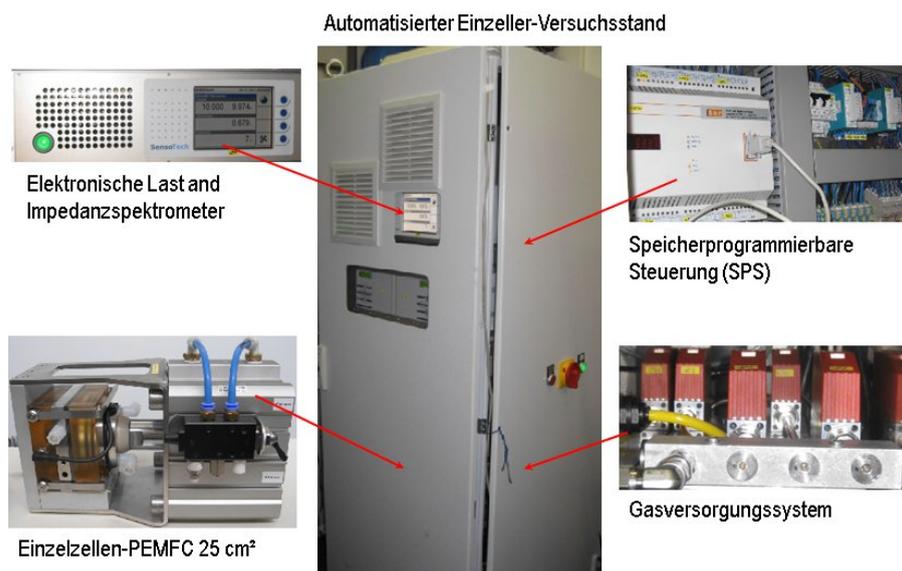


Abb. 4.9: Gesamtansicht des Einzeller-Versuchsstandes

Die *TrueData EIS* bietet verschiedene komfortable Funktionen. So erfolgt beispielsweise die Auswahl eines günstigen Messbereiches für Stromstärke und Spannung

automatisch. Eine automatische Driftkompensation ist ebenso integriert wie die Überwachung der Signalqualität der AC-Kanäle. Tabelle 4.10 fasst die wichtigsten Geräteparameter zusammen. In Abbildung 4.9 ist der komplette Versuchsstand dargestellt.

4.2.4 Spezifikation der Membran-Elektroden-Einheit (MEA)

Für die Versuche kamen zwei verschiedene Membran-Elektroden-Einheiten von *SolviCore* (MEA A und MEA B) vom Typ pMembrain R300 zum Einsatz. Beide MEAs besitzen die gleichen Eigenschaften, entstammen aber unterschiedlichen Produktionschargen. Bei den eingesetzten MEAs handelt es sich um reformattaugliche Produkte. Auf der Anode wird Platin-Ruthenium als Elektrokatalysator und auf der Kathode reines Platin verwendet. Die aktive Zellfläche und die Katalysatorbeladungen sind in Tabelle 4.11 dargestellt.

Tab. 4.11: *Eigenschaften der eingesetzten Membran-Elektroden-Einheit (MEA) [15]*

Parameter	Eigenschaft
Aktive Zellfläche	25 cm ²
Anoden-Katalysator	Platin/Ruthenium: 1,5 $\frac{\text{mg}}{\text{cm}^2}$
Kathoden-Katalysator	Platin: 0,5 $\frac{\text{mg}}{\text{cm}^2}$

4.2.5 Versuchsdurchführung

Für die Durchführung der einzelnen Versuchsreihen wurden die Betriebsparameter und ein einheitlicher Testablauf festgelegt, um die Reproduzierbarkeit zu gewährleisten. Für die Versuche zur Zellspannungs- und Degradationsanalyse wurde als Prozessgas auf der Anodenseite ein technisches Biogasreformat mit einer Gaszusammensetzung von 60 % Wasserstoff und 40 % Kohlendioxid eingesetzt. Auf der Kathodenseite kam Umgebungsluft zum Einsatz. Die Betriebstemperatur der Brennstoffzelle wurde konstant auf 70 °C gehalten. Die zugeführten Gase waren vollständig befeuchtet, d.h. die Taupunkttemperatur betrug 70 °C. Die Testzelle wurde mit einem Wasserstoffüberschuss (λ_{H_2}) von 1,4 und einem Luftüberschuss (λ_{Luft}) von 2,8 betrieben. Die Dauertests wurden bei einer konstanten Stromdichte von 0,4 $\frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$ durchgeführt. In Tabelle 4.12 sind die Betriebsparameter noch einmal übersichtlich zusammengefasst.

Tab. 4.12: Betriebsparameter der Zellspannungs- und Degradationsanalyse

	Anode	Kathode
Gas	Gemisch aus H ₂ /CO ₂ : 60/40	Luft
Überschusskoeffizient	1,4	2,8
Taupunkttemperatur	70 °C	70 °C

Am Beginn eines jeden Versuches standen die Installation einer frischen MEA und die anschließende Einfahrprozedur. Nach Abschluss des Einfahrens folgte eine Abkühlungsphase von einer Stunde, in der die Zelltemperatur bei 40 °C konstant gehalten wurde. In der Stabilisierungsphase nach dem Neustart des Teststandes wurde die Brennstoffzelle eine Stunde bei den festgelegten Betriebsparametern betrieben, bevor die Aufnahme der Start-Kennlinie (BoT) zur Charakterisierung des Anfangszustandes der MEA erfolgte. Nach Beendigung der Kennlinie und der einstündigen Stabilisierung schloss sich der 100-stündige Basistest an. Der Basistest diente zur Aufnahme einer Referenzlinie der jeweiligen MEA, die später für die Beurteilung der Reproduzierbarkeit des Messaufbaus sowie des Degradationsverhaltens herangezogen wurde. Nach dem 100 h-Test wurde die End-Kennlinie (EoT) zur Charakterisierung des Endzustandes der MEA aufgenommen. An den Basistest schlossen sich die Vergiftungsversuche an. Dazu wurde der Teststand wieder für 1 h auf 40 °C abgekühlt, bevor er erneut die Stabilisierungsphase und die Start-Kennlinie absolvierte. Nachdem sich die Zellspannung nach der BoT-Kennlinie stabilisiert hatte, wurde dem Anodengasstrom das Schadgas dazu dosiert. Der Kontaminationstest endete durch Abschaltung, wenn die Zellspannung einen Wert von 500 mV erreichte. Je nach Anfangszellspannung entsprach diese Abschaltgrenze einem Zellspannungsverlust von ca. 25 %. Nach der Abschaltung wurde der Teststand zur Aufnahme der End-Kennlinie wieder angefahren. Abbildung 4.10 bietet einen Überblick über den zeitlichen Ablauf der Versuchsreihen.

Die Messung aller Betriebsgrößen, wie beispielsweise der Zellspannung, erfolgte permanent im Betrieb. Die EIS-Messungen wurden jeweils nach Aufnahme der Start-Kennlinie und vor der End-Kennlinie durchgeführt. Während des Basistests wurde das Impedanzspektrum der Brennstoffzelle alle 24 h und während des Kontaminationstests alle 6-12 h gemessen. Dabei wurde das Impedanzspektrum an 60 logarithmisch verteilten Messpunkten in einem Frequenzbereich von 0,1-20.000 Hz aufgenommen.

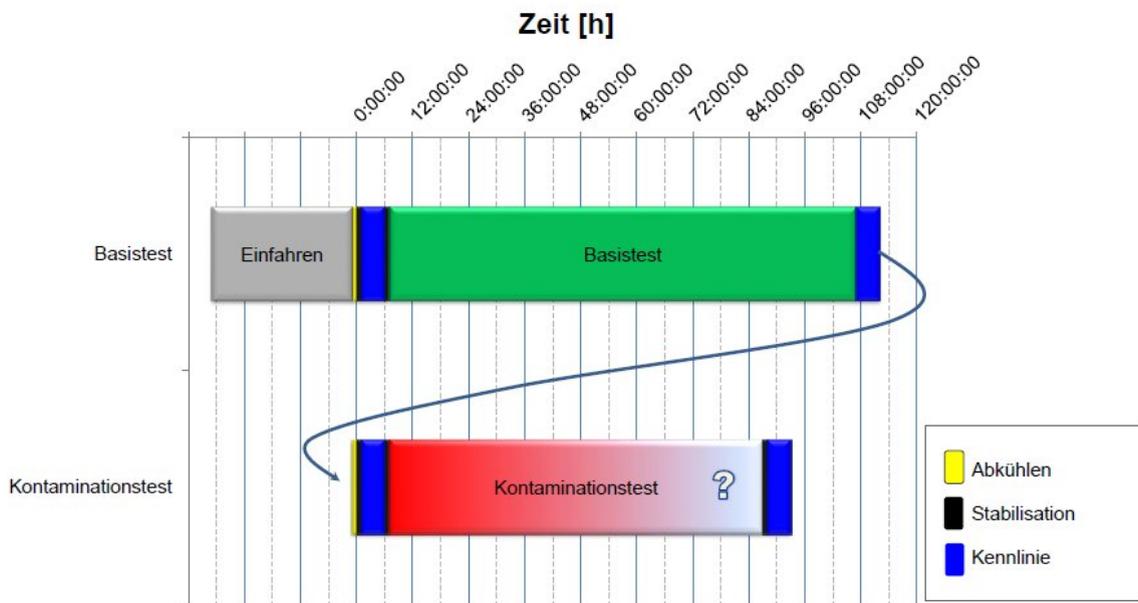


Abb. 4.10: Übersicht über den zeitlichen Ablauf der Versuchsreihen

4.2.6 Messdatenaufbereitung

Die Messdatenaufbereitung unterstützte ein Mess-PC mit entsprechender Software. Die SPS und das Impedanzspektrometer sind mit dem Mess-PC jeweils über eine serielle RS232-Schnittstelle verbunden. Die Software *Fuel-Cell-Test* ist ein universelles Programm zur Messdatenerfassung, Protokollierung und zur Überwachung von Versuchsaufbauten. Vom Programm werden mehrere Messkarten unterstützt, so dass es sowohl den Zugriff auf die SPS als auch auf das Impedanzspektrometer und die elektronische Last gestattet. Die Anbindung an die Messkarte erfolgt mit Hilfe von Datenpunkten. Durch die Einbindung aller wichtigen Datenpunkte ermöglicht *Fuel-Cell-Test* den automatischen oder manuellen Teststandsbetrieb. Die Messdaten werden in einer Protokolldatei gespeichert, wobei bei jedem Datenpunkt einzeln entschieden werden kann, ob dieser in die Protokolldatei aufgenommen werden soll. Außerdem können mit der Bedienoberfläche aktuelle Messwerte angezeigt und in einer Trendkurve dargestellt werden. Der Trendkurvenspeicher bietet für jede Messgröße 10.000 Speicherplätze.

4.2.7 Fehleranalyse

Bei den Versuchen zur Zellspannungs- und Degradationsuntersuchung handelt es sich um Übersichts- und Vergleichsmessungen. Aufgrund der zu geringen Anzahl

an Testreihenwiederholungen sind die Messungen statistisch nicht abgesichert. Die während der Testreihen verarbeiteten Messgrößen sind jeweils mit einem Messfehler behaftet. Die Genauigkeiten der eingesetzten Messgeräte sind in Tabelle 4.13 aufgelistet.

Darüber hinaus beeinflussten Außentemperaturschwankungen an heißen Sommertagen den Zellspannungsverlauf bei der Aufnahme der Basislinie. Bei moderaten Außentemperaturen traten diese Tag-Nacht-Schwankungen nicht auf. Die Kontaminationsversuche wurden von diesen Schwankungen nicht beeinträchtigt, da der Einfluss des Schadgases deutlich überwog. Als Ursache dieser Tag-Nacht-Schwankungen konnten nach umfangreichen Tests die Gasleitungen von den Gasflaschenbündeln zur Verteilerstation identifiziert werden. Die Leitungen wurden daraufhin durch andere Materialien ersetzt. Lediglich die Wiederholung der Testreihe IX wurde mit den neuen Schlauchmaterialien durchgeführt.

Tab. 4.13: Messgenauigkeit der Teststandskomponenten

Name	Typ	Messbereich	Messgenauigkeit
MFC H ₂	red-y smart controller GSC	0 - 500 $\frac{\text{ml}}{\text{min}}$	± 0,3 % v. Endwert und
	Typ A9		± 0,5 % v. Messwert
MFC CO ₂	red-y smart controller GSC	0 - 500 $\frac{\text{ml}}{\text{min}}$	± 0,3 % v. Endwert und
	Typ B9		± 0,5 % v. Messwert
MFC Prüfgas	red-y smart controller GSC	0 - 300 $\frac{\text{ml}}{\text{min}}$	± 0,3 % v. Endwert und
	Typ B9		± 0,5 % v. Messwert
MFC Luft	red-y smart controller GSC	0 - 2000 $\frac{\text{ml}}{\text{min}}$	± 1,0 % v. Endwert
	Typ B4		
MFC H ₂ O Anode	LIQUI-FLOW Typ L13	0 - 20 $\frac{\text{g}}{\text{h}}$	± 1,0 % v. Endwert
MFC H ₂ O Kathode	LIQUI-FLOW Typ L13	0 - 30 $\frac{\text{g}}{\text{h}}$	± 1,0 % v. Endwert
CEM Regeleinheit	CEM Regeleinheit	0 - 200 °C	± 0,1 % v. Endwert
	Typ E7110		
Elektronische Last	TrueData Load SN	0 - 50 A	± 0,2 % v. Messwert und
			± 0,05 % v. Endwert
Impedanzspektrometer	TrueData EIS 20	DC-Strom: 0 - 100 A;	AC-Spannung: ± 1,0 %;
		DC-Spannung: 0 - 10 V;	Frequenz: ± 1,0 %;
		Frequenz: 200 µHz - 50 kHz	Phasenwinkel: ± 1,0 °;
			Impedanz: ± 1,0 %

Bei den EIS-Messungen an der Brennstoffzelle kristallisierte sich ein unruhiges Zellspannungsverhalten besonders bei stark durch Schwefelverbindungen geschädigten MEAs als Hauptursache für eine schlechte Messqualität der Impedanzanalysen heraus. Die verminderte Messqualität trat verstärkt bei Frequenzen von < 1 Hz auf. Daher besitzen die betroffenen Messungen nur verminderte Aussagekraft.

Ergebnisse - Spurengase im Biogas

5.1 Messergebnisse der Biogasanalyse

5.1.1 Punktuelle Anlagenbeprobung

Die Gasproben für die Biogasanalyse wurden sowohl aus Laborfermentern des ATB als auch aus Praxisanlagen entnommen. Für die Laborproben wurden vier 60-Liter Rührkesselreaktoren (CSTR) mit unterschiedlichen Substraten und kontinuierlicher Betriebsweise sowie drei Reaktoren einer zweistufigen Feststoffvergärung mit Bioleaching ausgewählt. Als Substrat der zweistufigen Feststoffvergärung kam 100 % Roggen-GPS zum Einsatz. Die Frischsubstratzufuhr wurde zu Beginn der jeweiligen Versuchsreihe durchgeführt. Die Überstauung oder Berieselung des Substrates mit dem Perkolat erfolgte in regelmäßigen Abständen von 30 Minuten. Die Beprobung aller Laborreaktoren wurde im Zeitraum von Juni 2007 bis Mai 2008 vorgenommen. Tabelle 5.1 stellt die Messergebnisse der punktuellen Beprobung der Laborreaktoren dar.

Den geringsten Spurengasgehalt lieferten die Proben der kontinuierlichen, mesophilen Monofermentation von Maissilage. Es wurde lediglich Schwefelwasserstoff (H_2S) mit einer maximalen Konzentration von 223 ppm nachgewiesen. Eine ähnliche Gasqualität wiesen die Proben der thermophilen Monovergärung von Maissilage auf. Neben H_2S wurde in einer Probe eine geringe Menge Methylmerkaptan (MeSH) detektiert. Deutlich mehr Schwefelwasserstoff enthielten die Gasproben der Kofermentation von Maissilage und Rindergülle bzw. Schweinegülle. Darüber hinaus konnten Spuren von Carbonylsulfid (COS) nachgewiesen werden. Die breiteste Spurengaspalette boten die Proben der zweistufigen Feststofffermentation mit Bioleaching. Neben

Tab. 5.1: Ergebnisübersicht der punktuellen Analysen der Laborreaktoren

Probe	Substrat	Prozess	H ₂ S [ppm]	CS ₂ [ppm]	DMS [ppm]	EtSH [ppm]	MeSH [ppm]	COS [ppm]
L1	Ms	einstufig, NF, m	79-223	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
L2	Ms	einstufig, NF, t	234-236	n.d.	n.d.	n.d.	≤ 7	n.d.
L3	50 % Ms, 50 % RGü	einstufig, NF, m	694-915	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	≤ 3
L4	50 % Ms, 50 % SGü	einstufig, NF, m	1200-2309	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	≤ 3
L5	R-GPS	zweistufig, FF mit BL, m/m	662-2589	n.d.	≤ 60	n.d.	≤ 396	≤ 3
L5.H	R-GPS	zweistufig, FF mit BL, m/m	684	n.d.	12	n.d.	53	8
L6	R-GPS	zweistufig, FF mit BL, m/m	830-1931	n.d.	≤ 71	n.d.	≤ 177	≤ 3
L6.H	R-GPS	zweistufig, FF mit BL, m/m	843	n.d.	53	n.d.	180	7
L7	R-GPS	zweistufig, FF mit BL, t/m	580-1336	n.d.	≤ 23	n.d.	9-22	n.d.
L7.H	R-GPS	zweistufig, FF mit BL, t/m	816	n.d.	11	n.d.	53	8

NF: Nassfermentation, FF: Feststofffermentation, BL: Bioleaching, Ms: Maissilage, Gs: Grassilage

R-GPS: Roggenganzpflanzensilage, SG: Schweinegülle, RG: Rindergülle, RK: Roggenkörner, GK: Gerstenkörner

H: Hydrolysereaktor, m: mesophil (35-40 °C), t: thermophil (55-57 °C), n.d.: nicht detektiert

großen Mengen H₂S, von teilweise mehr als 2000 ppm, enthielten die Gasproben Methylmerkaptan im dreistelligen ppm-Bereich und Dimethylsulfid (DMS) im mittleren zweistelligen ppm-Bereich. Ebenso waren teilweise geringe Konzentrationen von Carbonylsulfid nachweisbar. Dabei gab es zwischen Hydrolyse- (L5.H-L7.H) und Biogas hinsichtlich der Komponentenvielfalt keine Unterschiede. Schwefelkohlenstoff und Ethylmerkaptan (EtSH) konnten in keiner Probe aus den Laborreaktoren detektiert werden.

Bei drei der beprobten Praxisanlagen handelte es sich um Anlagen, die im Rahmen des Bundesmessprogramms zur Bewertung neuartiger Biomasse-Biogasanlagen [137] untersucht wurden (P1-P3). Die vierte Anlage (P4) befindet sich in der näheren Umgebung des Institutes. Als Hauptsubstrate kamen Rindergülle bzw. -mist und Maissilage in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen zum Einsatz. Außerdem wurden zusätzlich in zwei Anlagen in geringen Mengen Getreidekörner und Grassilage vergoren. Alle Anlagen arbeiteten kontinuierlich nach dem Prinzip der Nassfermentation. In einer Anlage (P4) erfolgte die Vergärung der Substrate in nur einem Behälter und in einer anderen Anlage (P2) in zwei Behältern, dem Fermenter und dem Nachgärer. Die Anlagen (P2, P3) waren zusätzlich mit einem geschlossenen Anmischbehälter ausgestattet. Einer dieser Behälter (P3.A) wurde zur Vervollständigung der Un-

tersuchungen ebenfalls in die Analysen einbezogen. Im Zeitraum Oktober 2007 bis Februar 2008 wurde jeder Behälter zwei- bis viermal beprobt (Tab. 5.2).

Tab. 5.2: Ergebnisübersicht der punktuellen Analysen der Praxisanlagen

Probe	Substrat	Prozess	H ₂ S [ppm]	CS ₂ [ppm]	DMS [ppm]	EtSH [ppm]	MeSH [ppm]	COS [ppm]
P1.F	81 % RG, 13 % Ms, 3 % Gs, 2 % RK, GK	zweistufig, NF, m	68-334	≤ 4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
P1.N	81 % RG, 13 % Ms, 3 % Gs, 2 % RK, GK	zweistufig, NF, m	48-219	≤ 3	n.d.	n.d.	≤ 7	≤ 2
P2.F	41 % RG, 58 % Ms	dreistufig, NF, m	68-88	≤ 0,6	≤ 11	n.d.	n.d.	n.d.
P2.N	41 % RG, 58 % Ms	dreistufig, NF, m	42-56	n.d.	≤ 11	n.d.	n.d.	n.d.
P3.F	72 % RG, 27 % Ms, 1 % RK	dreistufig, NF, m	350-525	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	≤ 2
P3.N	72 % RG, 27 % Ms, 1 % RK	dreistufig, NF, m	343-534	n.d.	n.d.	n.d.	≤ 6	n.d.
P3.A	72 % RG, 27 % Ms, 1 % RK	dreistufig, NF, m	450-2576	n.d.	n.d.	n.d.	≤ 7	≤ 4-8
P4.F	90 % RG, 10 % Ms	einstufig, NF, m	1748	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

NF: Nassfermentation, Ms: Maissilage, RG: Rindergülle, RK: Roggenkörner, GK: Gerstenkörner

A: Anmischbehälter, F: Fermenter, N: Nachgärer

m: mesophil (35-40 °C), t: thermophil (55-57 °C), n.d.: nicht detektiert

Der höchste H₂S-Gehalt wurde im Fermenter P4.F mit 1748 ppm gemessen. Die nächst niedrigeren H₂S-Konzentrationen traten in Fermenter P3.F und Nachgärer P3.N mit 525 bzw. 534 ppm auf. Die geringste Schwefelwasserstoffkonzentration stammten aus dem Fermenter P2.F (68 ppm) und aus dem Nachgärbehälter P2.N (42 ppm). Im Gas aus der Anlage P2 waren insgesamt vergleichsweise niedrige H₂S-Werte zu verzeichnen. Die durchschnittlich höchsten H₂S-Gehalte lieferte die Anlage P3. Ferner wurden in einigen Proben geringe Mengen Schwefelkohlenstoff (CS₂) festgestellt (P1, P2.F). Spuren von Methylmerkaptan wiesen je eine Probe aus dem Nachgärer der Anlagen P1 und P3 auf. Carbonylsulfid konnte lediglich einmal im Fermentergas nachgewiesen werden (P3.F). Erfolgte die Probennahme aus Fermenter und Nachgärbehälter, ergab die Analyse eine sehr ähnliche Gasqualität beider Proben. Die Ursache dafür ist, dass beide Behälter gastechnisch über Rohrleitungen miteinander verbunden sind. Außerdem lagen die gemessenen Spurengaskonzentra-

tionen mit Ausnahme einer Probe aus dem Fermenter P4.F deutlich unter denen der Laborreaktoren. In allen beprobten Praxisanlagen findet durch das Einblasen geringer Mengen Luft in die Gärbehälter bereits eine biologische Entschwefelung statt. Die Proben aus dem Anmischbehälter ähnelten in ihrer Zusammensetzung der eines Hydrolysegases (ca. 20 % CH_4 und 75 % CO_2). Die H_2S -Gehalte waren hoch (bis 2576 ppm). Das Gas enthielt auch Methylmercaptan und Carbonylsulfid im 1-stelligen ppm-Bereich.

5.1.2 Gärverlaufsmessung

Über einen Zeitraum von 31 Tagen wurde die Konzentration von H_2S und anderen Schwefelverbindungen für je einen mesophilen und thermophilen Batch-Gäransatz von 100 % Roggen-GPS gemessen (Abb. 5.1).

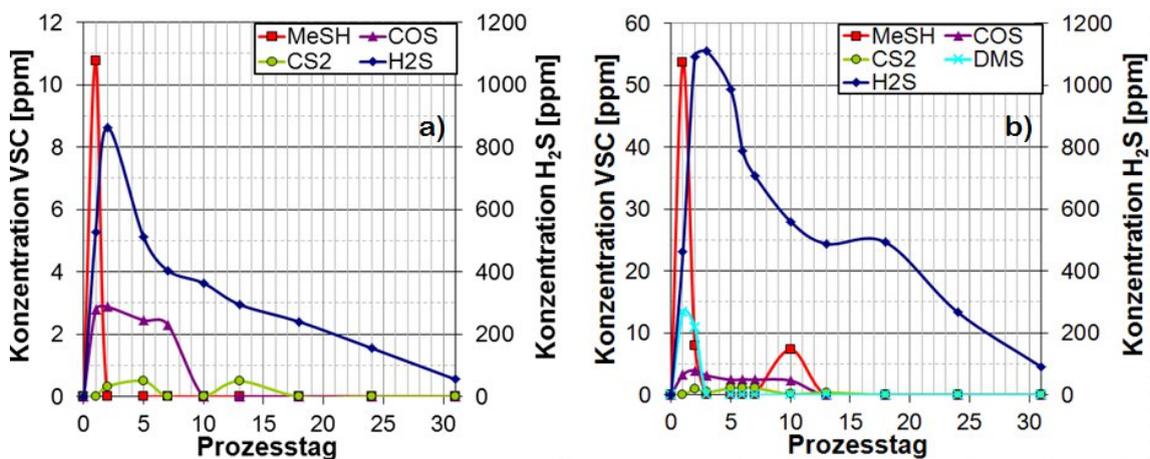


Abb. 5.1: Verlauf der Vergärung von 100 % Roggen-GPS a) mesophil b) thermophil

Die Analyse des Biogases wurde immer durchgeführt, wenn sich genügend Gas im Probenbeutel für die GC-MS-Analysen gesammelt hatte. Zu Beginn des Versuches betragen die Analyseabstände ein bis drei Tage. Nach einer Versuchsdauer von ungefähr zwei Wochen vergrößerten sich die Intervalle aufgrund der zurückgehenden Gasproduktion. Sowohl beim mesophilen als auch beim thermophilen Versuch war H_2S mit 869 bzw. 1109 ppm die höchst konzentrierte Schwefelkomponente. Die Konzentrationsmaxima stellten sich am zweiten Prozesstag bei mesophiler Vergärung und am dritten beim thermophilen Ansatz ein. Nach Erreichen der Maxima sanken die H_2S -Gehalte zunächst rasch. Ab Beginn der zweiten Versuchswoche bildete die Verlaufskurve ein Plateau aus, und die Konzentrationen nahmen deutlich langsamer ab. Während des Gärprozesses im mesophilen Temperaturbereich wurden weiterhin

Methylmerkaptan (MeSH), Carbonylsulfid (COS) und Schwefelkohlenstoff (CS₂) detektiert. MeSH wurde dabei nur am ersten Prozesstag mit 11 ppm gemessen. COS befand sich während der gesamten ersten Versuchswoche mit einer Konzentration von 2 bis 3 ppm im Gas. Die Kurvenform ähnelte dem Verlauf von Schwefelwasserstoff. Das Maximum war zwar weniger deutlich ausgeprägt, aber das Abklingen des Graphen erfolgte ebenfalls über ein Plateau. CS₂ trat an zwei Tagen in der ersten Woche und an einem Tag am Ende der zweiten Woche im Bereich der Nachweisgrenze von 500 ppb auf (Abb. 5.1a).

Im thermophilen Gärversuch traten die einzelnen Verbindungen in ähnlicher Weise auf. Prinzipiell lagen aber die Konzentrationen leicht über denen des mesophilen Ansatzes. So wurde Methylmerkaptan am ersten Gärtag mit der Spitzenkonzentration von 54 ppm registriert. Außerdem erfolgte eine Detektion mit 8 ppm am zweiten Tag und 7 ppm am zehnten Tag. COS war an den ersten zehn Prozesstagen im Gas präsent und erreichte sein Maximum am zweiten Tag mit 4 ppm. Beim Abklingen der Substanz war wie beim mesophilen Versuch die Ausprägung eines Plateaus zu beobachten. Schwefelkohlenstoff wurde vom zweiten bis zum 13. Prozesstag im Konzentrationsbereich von 0,5 bis 1 ppm nachgewiesen. Zusätzlich wurde Dimethylsulfid an den ersten beiden Tagen mit 13 bzw. 11 ppm detektiert (Abb. 5.1b).

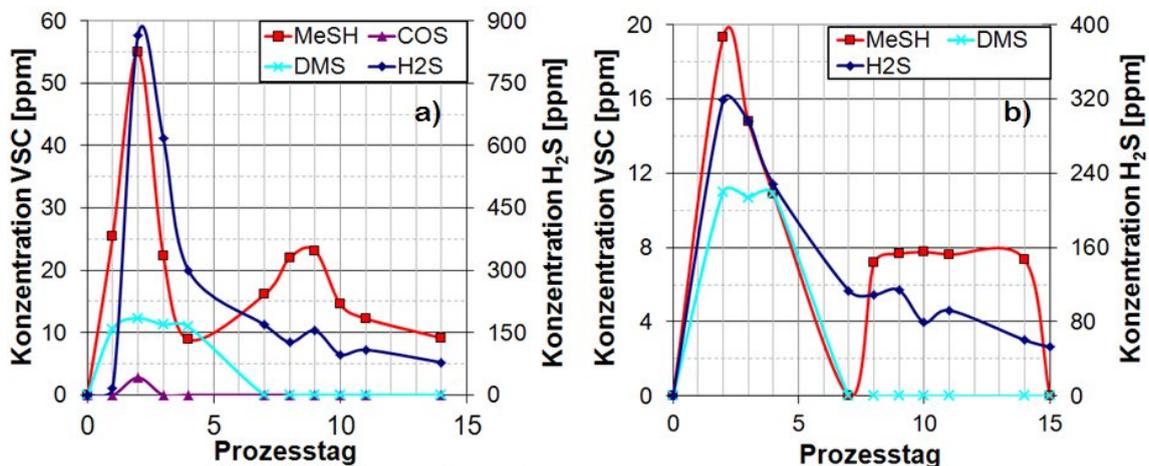


Abb. 5.2: Gärverlauf der zweistufigen Feststoffvergärung mit Bioleaching a) Hydrolysereaktor b) Anaerobfilter

An der Laboranlage der zweistufigen Feststoffvergärung mit Bioleaching erfolgte die Probenahme in kurzen Intervallen über einen Zeitraum von zwei Wochen. Beprobte wurden der Hydrolysereaktor (H) sowie der Anaerobfilter (AF), in dem der Methanbildungsprozess stattfand. Der Hydrolysereaktor wurde im thermophilen Temperaturbereich und der Anaerobfilter im mesophilen Bereich betrieben. In beiden Reaktoren war Schwefelwasserstoff die Komponente mit der höchsten Konzentra-

tion. Im Hydrolysereaktor wurde als Spitzenwert 864 ppm und im Anaerobfilter 319 ppm gemessen. Die Kurvenformen sind mit denen der Batch-Versuche zu vergleichen. Die Maxima wurden am zweiten Prozesstag erreicht. Anschließend sanken die H_2S -Gehalte rasch ab. Ab Beginn der zweiten Versuchswoche verlangsamte sich das Abklingen deutlich, und es war wieder die Ausbildung eines Plateaus zu verzeichnen (Abb. 5.2).

Ein ähnliches Verhalten zeigte Methylmerkaptan (MeSH). Nach 55 ppm am zweiten Tag und raschem Absinken am vierten Tag auf 9 ppm, war in der zweiten Prozesswoche die Ausprägung eines zweiten Maximums festzustellen. Die Konzentration stieg wieder bis auf 23 ppm an und sank anschließend allmählich auf 9 ppm ab. Dimethylsulfid war in der ersten Woche mit einer recht konstanten Konzentration von 11 bis 12 ppm im Gas enthalten. In der zweiten Woche konnte es nicht mehr nachgewiesen werden. COS wurde nur am zweiten Prozesstag mit 3 ppm im Hydrolysegas detektiert (Abb. 5.2a). Im Anaerobfilter erreichte Methylmerkaptan am zweiten Tag mit 19 ppm sein Maximum. Die MeSH -Kurve fiel danach schnell ab, wobei am siebten Tag keinerlei Methylmerkaptan nachgewiesen werden konnte. Ab dem achten Tag stieg die Konzentration wieder auf ca. 8 ppm und blieb bis zum 14. Prozesstag nahezu konstant. Am 15. Tag konnte kein MeSH mehr detektiert werden. Dimethylsulfid trat in den ersten vier Prozesstagen im Biogas mit einer gleich bleibenden Menge von 11 ppm auf. In der zweiten Woche wurde diese Substanz nicht mehr registriert (Abb. 5.2b).

5.2 Einflussgrößen auf die Spurengasbildung

5.2.1 Substrate

Die Menge und die Zusammensetzung des produzierten Biogases hängen entscheidend von den Inhaltsstoffen der Substrate ab. Abschätzungen zur Gasqualität, die sich aufgrund von Parallelen im Abbauprozess an den Verdauungsvorgängen bei Wiederkäuern orientieren, gestalten sich in der Praxis schwierig, weil einerseits die genaue Substratzusammensetzung nicht bekannt ist und andererseits von einem vollständigen Abbau ausgegangen wird, der aber kaum erreicht wird [9], [16]. Außerdem berücksichtigen die Berechnungen nicht, dass sich die Gase zum Teil in der Prozessflüssigkeit lösen. So liegt der Methangehalt meistens über den Erwartungen, weil Kohlendioxid und Ammoniak eine recht gute Löslichkeit besitzen und Schwefelwasserstoff zum Teil durch im Substrat befindliche Schwermetalle ausgefällt wird [16].

Der Einfluss der Substrate wurde anhand der kontinuierlich, im mesophilen Temperaturbereich betriebenen Rührkesselreaktoren untersucht. Bei den eingesetzten Substraten handelte es sich um eine Monovergärung von Maissilage und jeweils 50 % Mischungen von Maissilage und Rindergülle bzw. Schweinegülle.

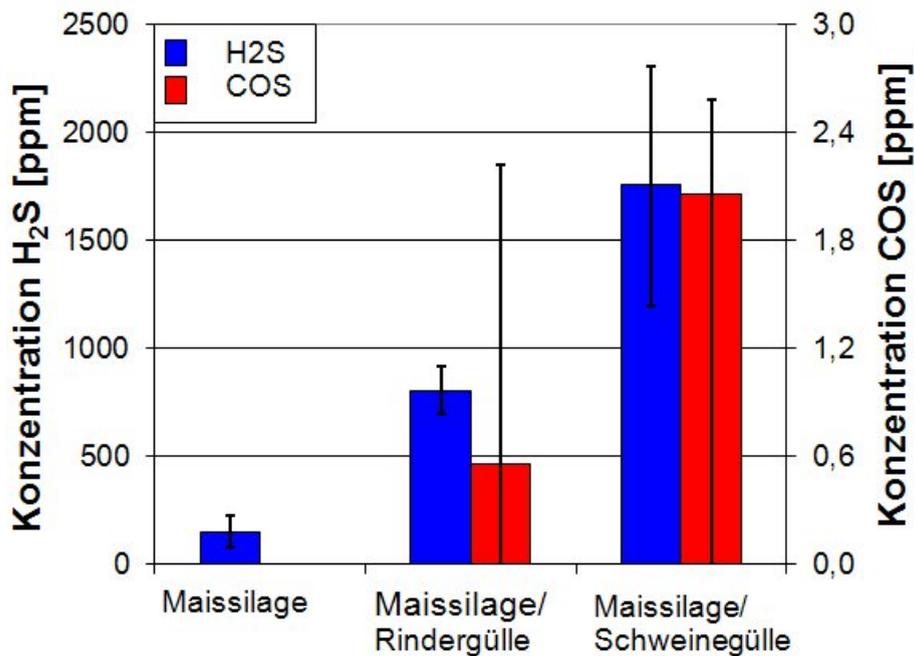


Abb. 5.3: Vergleich der Bildung von Schwefelverbindungen für verschiedene Substrate

In Abbildung 5.3 sind die durchschnittlich gebildeten Schwefelwasserstoff- und Carbonylsulfidmengen dieser Substrate dargestellt. Die schwarzen Linien charakterisieren jeweils die gemessenen Minimal- und Maximalwerte. Die Monofermentation mit Maissilage enthielt mit 151 ppm im Mittel die geringsten Schwefelwasserstoffkonzentrationen. Die Maissilage/Rindergülle-Kombination lieferte zwischen 694 und 915 ppm H₂S. Darüber hinaus konnten Spuren von Carbonylsulfid in einigen Messungen nachgewiesen werden. Im Maissilage/Schweinegülle-Reaktor bildeten sich mit 2309 ppm maximal und 1760 ppm im Durchschnitt die größten Mengen Schwefelwasserstoff. Mit einer Ausnahme wurde auch Carbonylsulfid mit einer Maximalkonzentration von 2,6 ppm detektiert.

Gasförmige Schwefelverbindungen entstehen hauptsächlich durch die Reduktion von Sulfaten oder durch den mikrobiologischen Abbau schwefelhaltiger Proteine [21], [11]. Neben den allgemeinen Inhaltsstoffen der Substrate, wie zum Beispiel Rohfett-, Rohprotein- und Rohfaseranteil, spielt beim Einsatz von nachwachsenden Rohstoffen ebenso die Düngung der Anbauflächen für die chemische Zusammensetzung eine bedeutende Rolle. So soll eine Schwefeldüngung der Anbaufläche vor der Vegetationsperiode den Schwefelwasserstoffgehalt des Biogases erhöhen [13].

Tab. 5.3: Protein- und Fettgehalt sowie Verdaulichkeit verschiedener Substrate [13], [16]

Substrat	Rohprotein	Verdaulichkeit	Rohfett	Verdaulichkeit
	[g/kg TS]	[%]	[g/kg TS]	[%]
Maissilage	88	56	36	79
Rindergülle	156	14,4	7,5	27,6
Schweinegülle	160	47	12,3	69

TS: Trockensubstanz

Maissilage enthält die geringsten Mengen an Rohprotein, das für die Bildung von flüchtigen Schwefelverbindungen von entscheidender Bedeutung ist. Im Vergleich dazu beträgt der Anteil an Rohprotein in der Trockensubstanz für Schweine- und Rindergülle fast das Doppelte (Tab. 5.3). Auffällig ist dabei der niedrige abbaubare Anteil (Verdaulichkeit) bei Rindergülle, was Wellinger et al. (1991) [16] auf eine vorherige anaerobe Fermentation im Rinderpannen zurückführten, wodurch weniger leicht abbaubare Substanzen verbleiben. Berücksichtigt man Rohproteingehalt und Abbaubarkeit, erscheinen die deutlich höheren H₂S-Gehalte im Gas von Rindergülle im Vergleich zu Maissilage zunächst überraschend (Abb. 5.3). Spoelstra (1980) [11] identifizierte den Urin als eine weitere wichtige Quelle von Schwefelverbindungen, die überwiegend in der Form von Sulfaten vorliegen. Für eine grobe Abschätzung des zu erwartenden Anteils an schwefelhaltigen Gasen, müssen daher sowohl organische als auch anorganische Bestandteile berücksichtigt werden.

Tab. 5.4: Ergebnisse der am ATB durchgeführten Substratanalysen

Substrat	TS	oTS	NH ₄ -N	C	N	S
	[%]	[% TS]	[g/t FM]	[% TS]	[% TS]	[% TS]
Maissilage	26,2	95,6	306,7	47,5	1,5	0,185
Rindergülle	9,9	70,1	1638,4	36,2	2,3	0,417
Schweinegülle	7,6	72,4	2453,8	41,1	2,7	0,551

TS: Trockensubstanz, oTS: organische Trockensubstanz, FM: Frischmasse

N: Stickstoff, C: Kohlenstoff, S: Schwefel, NH₄-N: Ammonium-Stickstoff

In der vor jedem Versuch durchgeführten Substratanalyse wurde der Gesamtschwefelgehalt bestimmt (Tab. 5.4). Der Schwefelgehalt in der Trockensubstanz von Maissilage betrug nur rund ein Drittel der in den beiden Güllearten ermittelten Anteile, und Schweinegülle enthielt 17 % mehr Schwefel als Rindergülle. Die Substrateigen-

schaften korrespondierten damit in Reihenfolge und Größenordnung recht gut mit den Ergebnissen der Gasanalyse. Die extrem hohen H_2S -Werte und die kontinuierliche Präsenz von Carbonylsulfid im Maissilage/Schweinegülle-Fermenter sind vermutlich mit dem hohen und gut abbaubaren Rohproteinanteil sowie dem hohen Sulfatanteil zu erklären.

5.2.2 Temperatur

Der Einfluss der Temperatur auf die Spurengasbildung bei der anaeroben Vergärung von landwirtschaftlichen Produkten wurde anhand der durchgeführten Batch-Versuche untersucht. Für jedes Substrat erfolgte der parallele Ansatz eines mesophilen und thermophilen Versuchs. Um einen optimalen Prozessverlauf zu gewährleisten, kamen mesophile und thermophile Gärrückstände aus verschiedenen Reaktoren als Impfmaterialeinsatz zum Einsatz. Beispielfähig werden an dieser Stelle die Vergärung von 100 % Roggen-GPS im mesophilen und thermophilen Temperaturbereich miteinander verglichen.

Mit Ausnahme des ersten Gärtages erzielte der Versuch bei thermophilen Temperaturen deutlich höhere Schwefelwasserstoffwerte als der mesophile Ansatz. Sein Maximum erreichte der mesophile Versuch am zweiten Prozesstag mit 863 ppm und der thermophile am dritten Tag mit 1109 ppm. Nach Erreichen des Maximums klang die H_2S -Konzentration des mesophilen Versuches zunächst rasch und ab Beginn der zweiten Woche deutlich langsamer ab. In der zweiten Woche verlief das Abklingen unter Ausbildung eines kleinen Plateaus. Der Graph des thermophilen Ansatzes ist durch ein breiteres Maximum gekennzeichnet. Das Abklingen zeigte zu Beginn einen ähnlichen Verlauf wie die mesophile Kurve. Die Ausprägung eines Plateaus fiel deutlich stärker aus und zeigte sich etwas später (dritte Woche). Am Ende des Batch-Versuches näherten sich beide H_2S -Werte an und erreichten mit 56 bzw. 91 ppm ähnliche Niveaus (Abb. 5.4a).

Methylmerkaptan (MeSH) wurde im mesophilen Experiment nur am ersten Gärtag mit 11 ppm detektiert. Im thermophilen Ansatz erreichte Methylmerkaptan einen Spitzenwert von 54 ppm. Die Konzentration fiel bereits am dritten Tag unter die Nachweisgrenze. Am zehnten Versuchstag konnte noch einmal eine MeSH -Konzentration von 7 ppm im Biogas nachgewiesen werden (Abb. 5.4b).

Die Carbonylsulfid-Konzentration (COS) des thermophilen Ansatzes war größer als die des mesophilen Versuches. Beide erreichten das Maximum mit 4 bzw. 3 ppm am dritten Versuchstag. Das Abklingen beider Graphen erfolgte über die Bildung eines

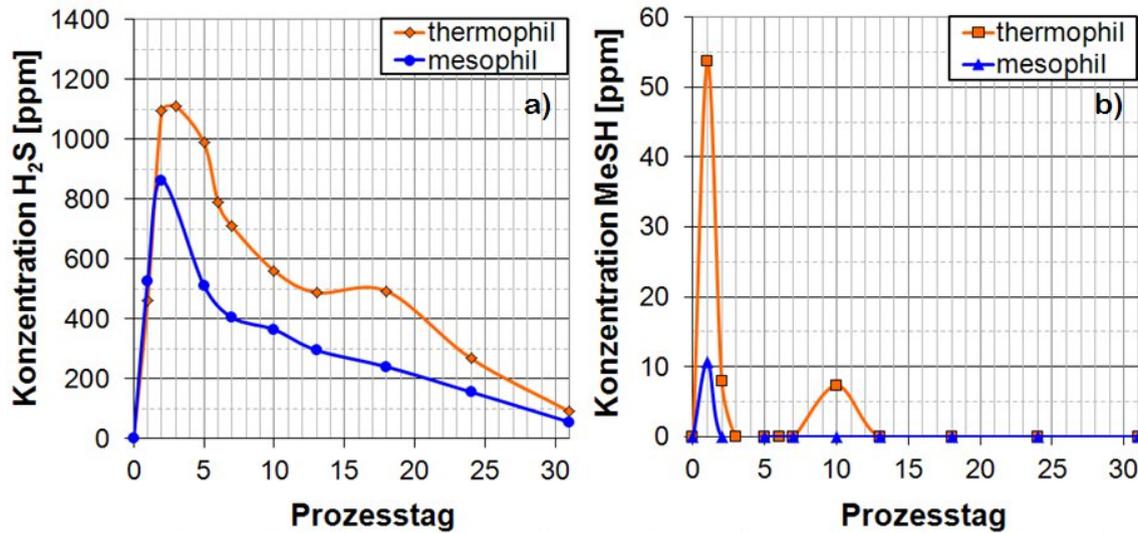


Abb. 5.4: Gehalt an Schwefelverbindungen bei der Batch-Vergärung von 100 % Roggen-GPS mit unterschiedlichen Prozesstemperaturen a) Schwefelwasserstoff b) Methylmerkaptan

Sattels zwischen 2 und 3 ppm. Ab dem 10. Tag konnte COS nicht mehr im mesophilen Gas und ab dem 13. Tag auch nicht mehr im thermophilen nachgewiesen werden. Schwefelkohlenstoff trat im Bereich der Nachweisgrenze in den mesophilen Proben bis zum fünften Prozesstag und noch einmal am 13. Tag auf. In den thermophilen Gasproben lag die Konzentration etwas höher. Ein Nachweis von CS₂ konnte bis zum 13. Prozesstag erbracht werden (Abb. 5.5).

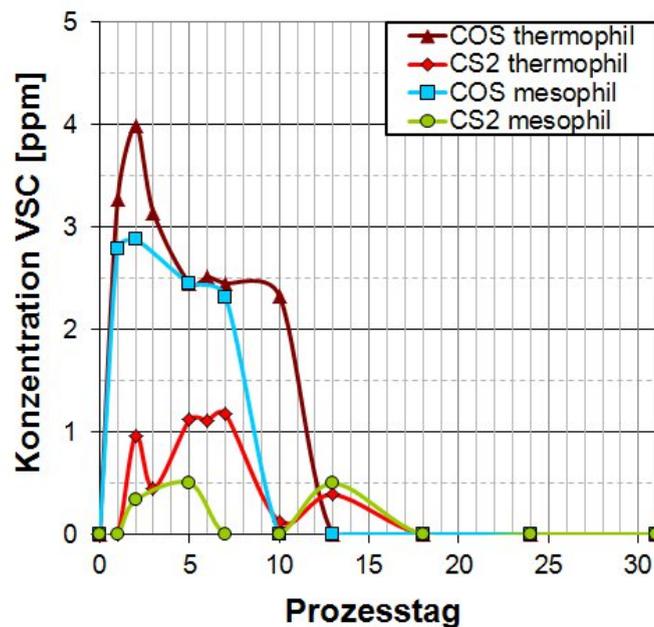


Abb. 5.5: Konzentrationen von COS und CS₂ bei der Batch-Vergärung von 100 % Roggen-GPS bei unterschiedlichen Prozesstemperaturen

Die Konzentrationen sämtlicher Schwefelverbindungen des thermophilen Versuches überstiegen die Werte des mesophilen Ansatzes. Oftmals waren die Substanzen in den thermophilen Proben länger präsent. Mit steigender Temperatur erhöht sich gemäß der Arrhenius-Gleichung die Reaktionsgeschwindigkeit vieler chemischer Reaktionen [9], [141]. Außerdem steigen oftmals die Wachstumsraten der anaeroben Bakterien bis zu einem bestimmten Maß [141]. Höhere Temperaturen bewirken einen schnelleren anaeroben Abbau des Substrates. Ferner führt eine thermophile Prozessführung zu einer schnelleren und effektiveren Hydrolyse fester und fetthaltiger Substratbestandteile. Dadurch werden mit der thermophilen Vergärung deutlich höhere Abbauraten erzielt [141], [142]. Der effizientere Abbau von schwefelhaltigen Verbindungen bei höheren Prozesstemperaturen könnte daher auch zu höheren Konzentrationen von Schwefelverbindungen im Biogas führen. Außerdem nimmt bei höheren Prozesstemperaturen die Löslichkeit von Gasen, also auch von Schwefelwasserstoff und anderen flüchtigen Schwefelverbindungen, ab. Folglich befindet sich bei thermophilen Verhältnissen mehr H_2S in der Gasphase, während bei mesophilen Temperaturen ein deutlich größerer Teil in dissoziierter gelöster Form (HS^- , S_2^-) oder als undissoziierter Schwefelwasserstoff in der Flüssigphase vorliegt [142].

5.2.3 Raumbelastung

Beim Betrieb von Biogasanlagen stehen vor allem ökonomische Überlegungen im Vordergrund. Daraus ergibt sich eine Konkurrenz zwischen maximaler Gasausbeute und Fermentergröße. Ein vollständiger Abbau organischen Materials erfordert mitunter lange Verweilzeiten im Fermenter, da einige Stoffe erst nach längeren Zeiträumen abgebaut werden. Entsprechend groß müsste das Behältervolumen gewählt werden, was sowohl bei Bau als auch bei Betrieb höhere Kosten verursachen würde. Aus diesem Grund wird eine Optimierung zwischen wirtschaftlichem Aufwand und Abbauleistung angestrebt. In Angesicht dieser Tatsache besitzt die Raumbelastung eine gewisse Bedeutung. Sie gibt an, wie viel Masse organischer Trockensubstanz dem Fermenter je Volumen- und Zeiteinheit zugeführt wird [9].

Der Einfluss der Raumbelastung auf die Konzentration von flüchtigen Schwefelverbindungen im Biogas wurde an zwei mesophilen, kontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktoren untersucht. Als Substrate kamen Mischungen aus Maissilage/Schweinegülle sowie Maissilage/Rindergülle zum Einsatz, wobei die Anteile jeweils 50 % betragen. Die Raumbelastungen erhöhten sich beim Maissilage/Rindergülle-Reaktor von 2 auf $5,75 \frac{\text{g}}{\text{l}\cdot\text{d}}$ und beim Maissilage/Schweinegülle-Reaktor von 2 auf $7,25 \frac{\text{g}}{\text{l}\cdot\text{d}}$.

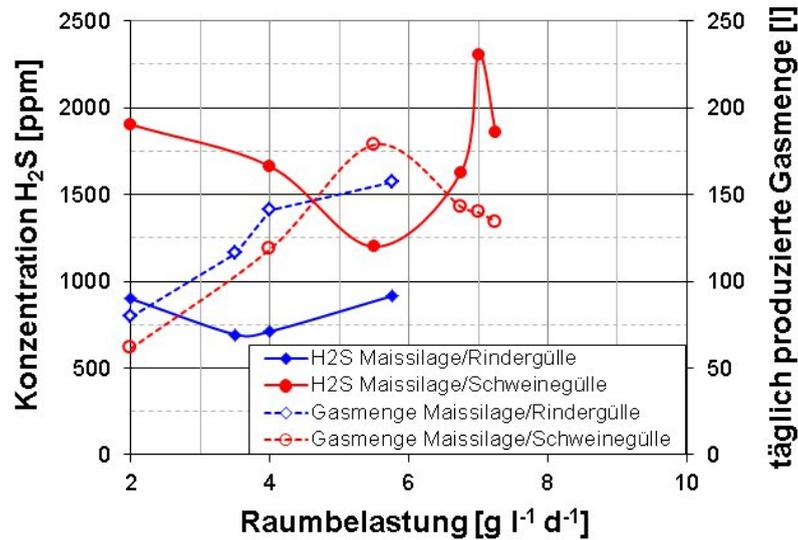


Abb. 5.6: H_2S -Konzentration bei der kontinuierlichen Vergärung im Rührkesselreaktor bei verschiedenen Raumbelastungen

Für die graphische Darstellung des Verhaltens der Fermenter bei Steigerung der Raumbelastung wurde Schwefelwasserstoff ausgewählt (Abb. 5.6). Bei beiden Reaktoren zeigte sich bei Erhöhung der Raumbelastung zunächst eine Reduzierung des H_2S -Gehaltes. Im weiteren Verlauf der Experimente stieg die H_2S -Konzentration des Maissilage/Rindergülle-Reaktors mit wachsender Raumbelastung leicht an und erreichte bei einer Belastung von $5,75 \frac{g}{l \cdot d}$ mit 915 ppm seinen höchsten Wert. Der Maissilage/Schweinegülle-Reaktor war bis zu einer Raumbelastung von $5,5 \frac{g}{l \cdot d}$ durch ein Absinken des H_2S -Gehaltes gekennzeichnet. Erst bei einer Steigerung von $5,5$ auf $7,0 \frac{g}{l \cdot d}$ gab es einen starken Anstieg des Schwefelwasserstoffanteils. Eine weitere Belastungssteigerung auf $7,25 \frac{g}{l \cdot d}$ bewirkte eine nicht zu erklärende H_2S -Verringerung. Außerdem wurden zu Beginn der Versuche im Gas des Maissilage/Rindergülle-Reaktors Spuren von Carbonylsulfid detektiert. Im Maissilage/Schweinegülle-Fermenter wurde mit Ausnahme von $4,0 \frac{g}{l \cdot d}$ bei allen Belastungsstufen etwa 2,5 ppm Carbonylsulfid nachgewiesen.

Möglicherweise könnten Schwefelwasserstoff und bestimmte andere flüchtige Schwefelverbindungen Indikatoren für die Effizienz eines Biogasprozesses sein [142], [8]. Sulfatreduzierende Bakterien und Methanbakterien konkurrieren teilweise um dieselben Stoffe wie zum Beispiel Wasserstoff, Essigsäure und Methanol. Sulfatreduzierende Bakterien sind gegenüber den Methanbakterien energetisch begünstigt, so dass Wasserstoff und Essigsäure bevorzugt für die Sulfatreduktion verwendet werden. Für die Methanproduktion steht nur noch der Rest der Ausgangsstoffe zur Verfügung [142], [143]. Im Vergleich zu Methanbakterien sind sulfatreduzierende Bakterien deutlich vielseitiger. Propion- und Buttersäure können von einzelnen Arten

sulfatreduzierender Bakterien direkt abgebaut werden [143]. Tritt eine Hemmung der Methanbakterien infolge zu hoher Substratzugaben auf, reichern sich im Reaktor organische Säuren an. Daraus resultieren ein Abfall des pH-Wertes und ein Rückgang der Gasproduktion. Die geringere Gasproduktion führt zu einem Anstieg des Schwefelwasserstoffgehaltes. Im Extremfall verstärkt die Anwesenheit einer zu großen Menge H_2S noch die Hemmwirkung, so dass es zum totalen Erliegen der Methanbildung aus Essigsäure kommen kann [142].

Das Absinken der H_2S -Konzentration in Abbildung 5.6 könnte mit einer Prozessstabilisierung zusammenhängen. Die niedrigen Raumbelastungen von 2 bis $4 \frac{\text{g}}{\text{l}\cdot\text{d}}$ beim Maissilage-Rindergülle-Reaktor wurden über einen längeren Zeitraum beibehalten, so dass den Methanbakterien ausreichend Zeit für das Wachstum blieb. Die weitere Steigerung der Raumbelastung erfolgte in deutlich geringeren zeitlichen Abständen. Die Stufen $6,75$ bis $7,25 \frac{\text{g}}{\text{l}\cdot\text{d}}$ wurden jeweils nur eine Woche beibehalten. Vermutlich führte die rasche Erhöhung der Substratmenge zu einem unzureichendem Abbau der Zwischenprodukte aus den vorangegangenen Prozessstufen, so dass möglicherweise eine leichte Substrathemmung eintrat, die sich in einer deutlichen Erhöhung des H_2S -Gehaltes äußerte [9], [142]. Der niedrigere H_2S -Wert der letzten dargestellten Belastungsstufe lässt sich nur über eine erneute Stabilisierung des Prozesses erklären. Die detektierten Spuren von Carbonylsulfid könnten gemäß Spoelstra (1980) [11] von sulfatreduzierenden Bakterien erzeugt worden sein.

Andersson et al. (2004) [8] stellten bei ihren Untersuchungen fest, dass der Gehalt an Dimethylsulfid immer dann besonders niedrig war, wenn der Biogasprozess effektiv arbeitete. Allerdings bedarf die Bestätigung dieser These noch weiterer Untersuchungen. Der anaerobe Abbau schwefelhaltiger Substrate kann über viele verschiedene Abbauewege verlaufen, wobei Methylmerkaptan und Dimethylsulfid Zwischenprodukte in der Abbaukette mit dem Endprodukt Schwefelwasserstoff darstellen [22], [23], [21], [25] [24]. Bei den durchgeführten Versuchen wurden weder Dimethylsulfid noch Methylmerkaptan detektiert, was vermutlich auf den noch einwandfrei funktionierenden Gärprozess zurückzuführen ist. Die gute Gasbildung und Gasqualität deuten ebenfalls auf einen ausgewogenen Abbauprozess hin.

5.2.4 Prozesstrennung

In landwirtschaftlichen Biogasanlagen kommen meist ein- oder zweistufige Fermentationsverfahren zum Einsatz. Bei den zweistufigen Verfahren wird eine räumliche Trennung der Abbauphasen vorgenommen. Im ersten Behälter finden die Hydroly-

se sowie die Versäuerung und im zweiten Reaktor die Acetatbildung und Methanisierung statt. Die Trennung der Abbauphasen ermöglicht die Entwicklung von spezialisierten, leistungsfähigen Biozönosen bei gleichzeitiger Ausschaltung von Beeinträchtigungen, die aus den unterschiedlichen Milieuanforderungen der einzelnen Mikroorganismen erwachsen.

Für den Vergleich einer einstufigen und zweistufigen Fermentation wurden die thermophilen und mesophilen Batch-Versuche sowie die zweistufige Feststoffvergärung mit Biobleaching herangezogen. Als Substrat wurde 100 % Roggen-GPS eingesetzt. Die Hydrolysestufe der zweistufigen Anlage arbeitet thermophil und der Anaerobfilter mesophil. Die Berieselung des Substrates mit dem Perkolat erfolgte alle 30 Minuten für eine Dauer von einer Minute.

Die H_2S -Werte beider Batch-Ansätze lagen über denen des zweistufigen Verfahrens, wobei der thermophile mit 1109 ppm den Spitzenwert lieferte. Der Hydrolysereaktor erreichte hinsichtlich des Maximums das Niveau des mesophilen Batch-Versuchs, war aber durch ein deutlich schnelleres Abklingen der H_2S -Konzentrationen gekennzeichnet. Die deutlich geringsten H_2S -Gehalte erzielte der Anaerobfilter mit 319 ppm. Bereits nach zwei Versuchswochen war das Substrat in der zweistufigen Versuchsanordnung weitgehend abgebaut und die Gasproduktion ging deutlich zurück (Abb. 5.7a).

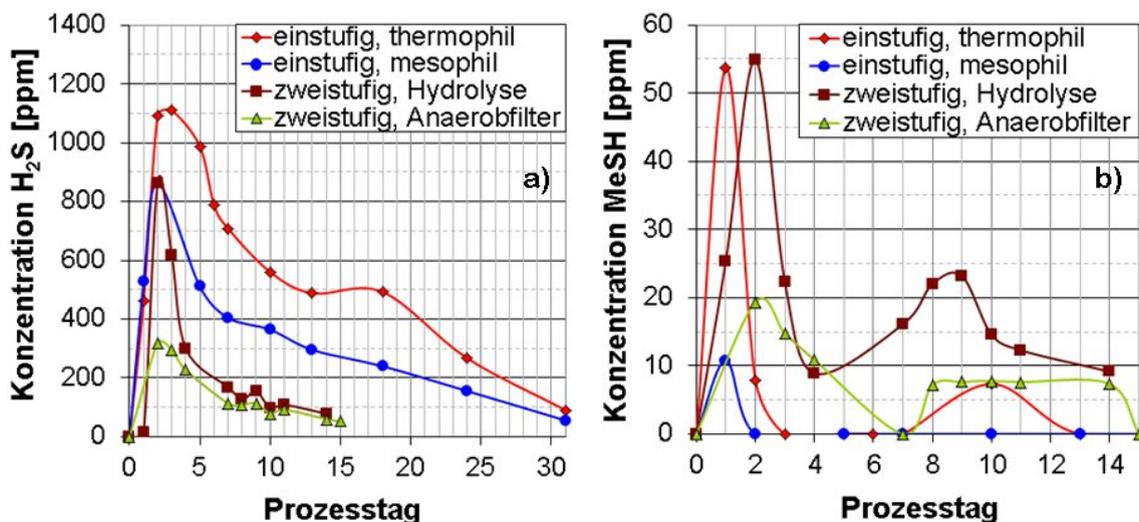


Abb. 5.7: Verlauf der Konzentration bei Verfahren mit unterschiedlichen Prozessstufen a) H_2S , b) Methylmerkaptan

Der thermophile Batch- und der Hydrolysereaktor bildeten das meiste Methylmerkaptan, wobei der Hydrolysebehälter einen Tag später sein Maximum erreichte. Deutlich geringere Methylmerkaptan-Werte zeigten Anaerobfilter und mesophiler Batch-Ansatz, bei dem sogar nur am ersten Tag Methylmerkaptan detektiert wurde. Methylmerkaptan war in beiden Behältern des zweistufigen Verfahrens bis zum

Ende der Versuchsreihe im Gas präsent, während beim thermophilen Batch-Versuch diese Substanz nach dem dritten Tag nur noch einmal am zehnten Versuchstag detektiert wurde (Abb. 5.7b). Dimethylsulfid konnte bei den Batch-Ansätzen nur am ersten Prozesstag im thermophilen Behälter (13 ppm) nachgewiesen werden. Die Gasproben beider Prozessstufen der Feststoffvergärung enthielten bis zum fünften Versuchstag Dimethylsulfid in einer Konzentration von 11-12 ppm (Abb. 5.8).

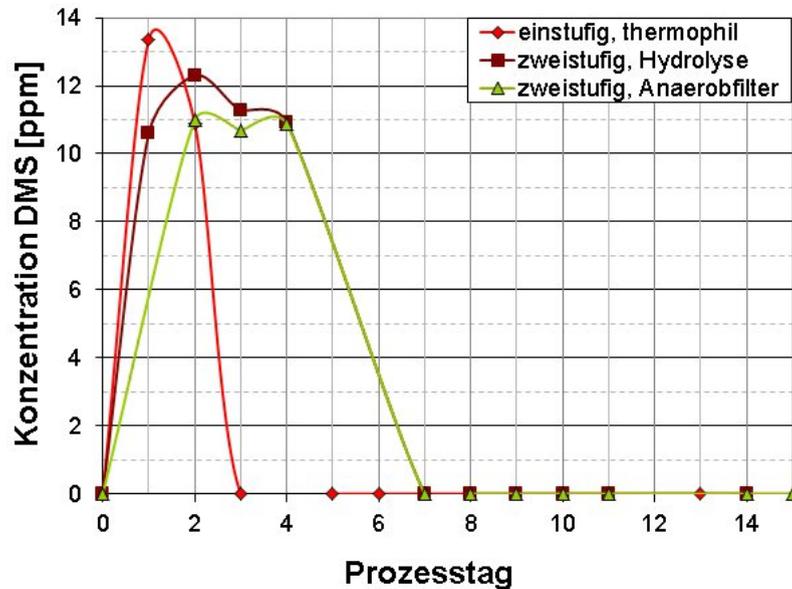


Abb. 5.8: Verlauf der Konzentration von Dimethylsulfid (DMS) bei Verfahren mit unterschiedlichen Prozessstufen

Die nur geringen Mengen an Schwefelwasserstoff im Gas des Anaerobfilters, das für eine energetische Nutzung relevant ist, könnten auf eine ausgewogene Prozessführung hindeuten. Dem widerspricht aber, dass im Gegensatz zum mesophilen Batch-Ansatz hier deutlich größere Mengen Methylmerkaptan und Dimethylsulfid detektiert wurden. Bemerkenswert ist vor allem, dass Methylmerkaptan mit einer Ausnahme über die gesamte Versuchsdauer nachgewiesen werden konnte. In vorangegangenen Arbeiten zum anaeroben Abbau organischen Materials wurden Methylmerkaptan und Dimethylsulfid als Zwischenprodukte schwefelhaltiger Ausgangsprodukte identifiziert [22], [23], [21], [25] [24]. Dies lässt die Vermutung zu, dass der Abbauprozess im Anaerobfilter Möglichkeiten zur Optimierung bietet. Zukünftig könnte die zweistufige Feststoffvergärung mit Bioleaching wegen des insgesamt niedrigeren Gehaltes an Schwefelverbindungen im Biogas durchaus eine interessante Verfahrensvariante für die energetische Nutzung in schadgasempfindlichen Technologien sein.

5.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

Bei den Spurengasanalysen wurden im Biogas neben großen Mengen H_2S (42-2589 ppm) weitere Schwefelverbindungen, wie zum Beispiel Methylmerkaptan, Dimethylsulfid und Carbonylsulfid, nachgewiesen. Vor allem im Rohbiogas der Laborreaktoren konnten erhebliche Konzentrationen von Methylmerkaptan im dreistelligen ppm-Bereich (bis maximal 396 ppm) und Dimethylsulfid im zweistelligen ppm-Bereich (bis maximal 71 ppm) bestimmt werden. Selbst im durch biologische Entschwefelung gereinigten Biogas der Praxisanlagen wurden zum Teil H_2S -Konzentrationen über 1000 ppm und Spuren von Methylmerkaptan, Dimethylsulfid, Schwefelkohlenstoff und Carbonylsulfid gemessen.

Die Bildung volatiler Schwefelverbindungen hängt stark von der Zusammensetzung des zugeführten Substrates ab. Ein hoher Gesamtschwefelanteil führt auch zu einem erhöhten Anteil Schwefelverbindungen im Biogas.

Die Temperatur, bei der der Prozess abläuft, beeinflusst die Gasqualität ebenso. Höhere Temperaturen bewirken eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit und einen schnelleren anaeroben Abbau des Substrates. Ferner führt eine thermophile Prozessführung zu einer schnelleren und effektiveren Hydrolyse fester sowie fetthaltiger Substratbestandteile. Der effizientere Abbau von schwefelhaltigen Verbindungen bei höheren Prozesstemperaturen könnte daher auch zu höheren Konzentrationen von Schwefelverbindungen im Biogas führen.

Außerdem ist die Menge des zugegebenen Substrates ein wichtiger Einflussfaktor auf den Prozessverlauf. Eine zu hohe Substratmenge oder deren zu rasche Erhöhung können leicht zu Störungen im Prozessablauf führen, was sich u.a. in einem Anstieg des H_2S -Gehaltes niederschlagen kann.

Diskontinuierliche Verfahren zeichnen sich durch einen typischen Gärverlauf und damit stark schwankende Gaszusammensetzung aus. Bei der zweistufigen Feststoffvergärung traten im Gas des für die Biogasnutzung relevanten Anaerobfilters deutlich geringere H_2S -Werte auf. Allerdings befanden sich fast über die gesamte Versuchsdauer Methylmerkaptan und Dimethylsulfid im zweistelligen ppm-Bereich im Gas. Insgesamt könnte bei weiterer Verfahrensoptimierung zukünftig die zweistufige Feststoffvergärung mit Bioleaching wegen des insgesamt niedrigeren Gehaltes an Schwefelverbindungen im Biogas durchaus eine interessante Verfahrensvariante für die energetische Verwertung durch schadgasempfindliche Technologien sein.

Ergebnisse - Zellspannungs- und Degradationsuntersuchungen

6.1 Wirkung von Carbonylsulfid (COS) auf die PEMFC

6.1.1 Wirkung von 1 ppm COS

Die Untersuchungen zur allgemeinen Wirkung von Carbonylsulfid auf PEM-Brennstoffzellen wurden bei einer Konzentration von 1 ppm COS im Anodengasstrom durchgeführt. Vor dem Kontaminationstest erfolgte zunächst der Basistest, um eine Referenz für den Zellspannungsverlauf zu ermitteln. Im Anschluss daran wurde die Zelle mit COS beaufschlagt. Bei Erreichen einer Zellspannung von 500 mV schaltete der Versuchsstand automatisch ab. Die Stromdichte bei den Langzeitversuchen betrug jeweils $0,4 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$. Die Start-Kennlinien (BoT-Kennlinien) wurden jeweils unmittelbar vor Beginn der Messreihen aufgenommen. Die End-Kennlinien (EoT-Kennlinien) schlossen sich ohne Abschaltung direkt an den 100-stündigen Basistest an. Die Aufnahme der End-Kennlinie des Kontaminationstests erfolgte nach dem Wiederanfahren des Versuchsstandes (Kapitel 4.2.5).

In Abbildung 6.1a) ist die Wirkung von 1 ppm COS auf die Zellspannung dargestellt. Als Referenzzellspannungsverlauf diente hier der Basistest von MEA A.2. Die Wirkung von 1 ppm COS wurde an zwei MEAs (MEA A.1 und MEA A.2) untersucht, um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu überprüfen. Die anodenseitige Kontamination der Brennstoffzelle führte zu einem sehr starken Zellspannungsverlust. Innerhalb von 60 Stunden COS-Exposition sank die Zellspannung auf die Abschaltgrenze von 500 mV ab, was einem Leistungsverlust von mehr als 25 % entsprach. Die Ausgangszellspannungen des Basistests und der beiden Kontaminationstests wiesen

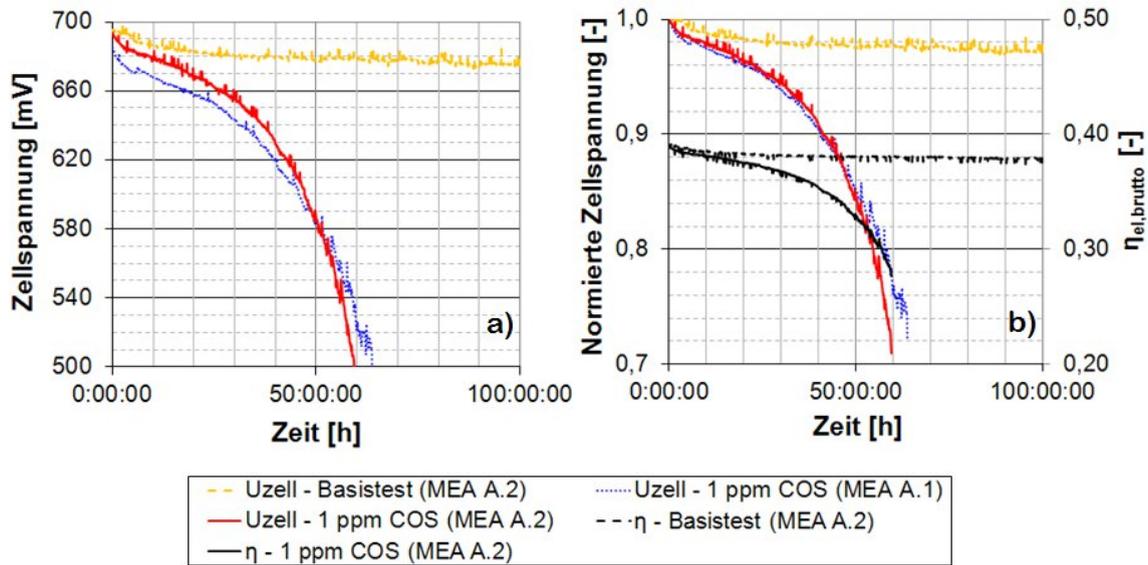


Abb. 6.1: a) zeitlicher Verlauf der Zellspannung bei COS-Vergiftung; b) zeitlicher Verlauf der normierten Zellspannung und des elektrischen Bruttowirkungsgrades bei COS-Vergiftung

eine Differenz von ca. 10 mV auf (Abb. 6.1a). Um trotz der konstanten Abschaltgrenze von 500 mV eine Vergleichbarkeit des Zellspannungsverlaufes in Abhängigkeit der Zeit zu schaffen, wurde auf die Darstellung der „normierten Zellspannung“ zurückgegriffen (Abb. 6.1b).

Für die Darstellung des Brennstoffzellenwirkungsgrades wurde der elektrische Bruttowirkungsgrad ($\eta_{el,brutto}$) herangezogen, der sich aus dem Quotienten von elektrischer Leistung P_{el} und zugeführter Brennstoffleistung \dot{Q}_{H_2} ergibt (Gl. 6.1). Dabei sind U die gemessene Zellspannung, I die Stromstärke, \dot{V}_{H_2} der zugeführte Wasserstoffvolumenstrom und H_{i,H_2} der Heizwert von Wasserstoff.

$$\eta_{el,brutto} = \frac{P_{el}}{\dot{Q}_{H_2}} = \frac{U \cdot I}{\dot{V}_{H_2} \cdot H_{i,H_2}} \quad (6.1)$$

Während des Versuches ohne COS-Vergiftung wurde ein elektrischer Bruttowirkungsgrad ($\eta_{el,brutto}$) des Einzelllers von 38 % ermittelt. Im Verlauf des Vergiftungstests nahm der Wirkungsgrad auf 28 % ab (Abb. 6.1b).

Sowohl die Start-Kennlinien (BoT) als auch die End-Kennlinien (EoT) nach der Vergiftung mit Carbonylsulfid zeigen eine gute Übereinstimmung beider eingesetzten MEAs. Die End-Kennlinien weisen bei der gleichen Stromdichte eine deutlich geringere Zellspannung auf als die Start-Kennlinien. Durch die COS-Vergiftung haben die MEAs deutlich an Leistungsfähigkeit verloren. Während bei einer Strom-

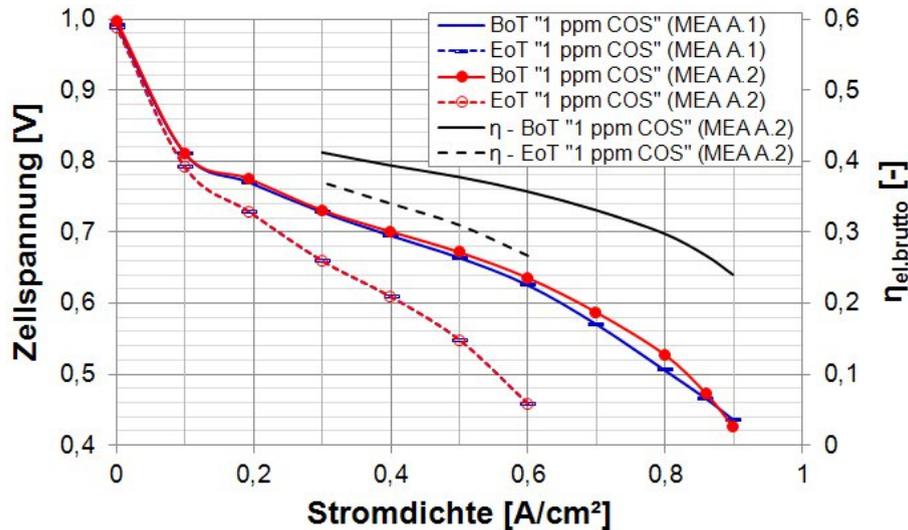


Abb. 6.2: BoT- und EoT-Kennlinien und der elektrische Bruttowirkungsgrad (MEA A.2) für die Vergiftung mit 1 ppm COS

dichte von $0,1 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$ nur geringe Spannungsunterschiede zu verzeichnen sind, steigt der Zellspannungsverlust mit zunehmender Stromdichte.

Aus strömungstechnischen Gründen wurde der Versuchsstand mit bestimmten Mindestvolumenströmen betrieben. Die Mindestvolumenströme entsprechen für die in Tabelle 4.12 genannten Betriebsparameter einer Stromdichte von $0,3 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$. Daher ist der elektrische Bruttowirkungsgrad auch erst ab einer Stromdichte von $0,3 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$ im Diagramm dargestellt. Ähnlich dem Verhalten der Zellspannungen nimmt auch der Wirkungsgradverlust bei COS-Vergiftung im höheren Stromdichtebereich zu (Abb. 6.2). Außerdem fällt auf, dass der ermittelte Wirkungsgrad bei der Nennstromdichte von $0,4 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$ während der Kennlinienaufnahme mit 32 % deutlich besser ist als zum Abschaltzeitpunkt des Vergiftungstests. Die Ursachen könnten in der Aufnahme der End-Kennlinie erst nach Abschaltung des Versuchsstandes liegen. Bei der Abschaltung durchlaufen die Brennstoffzellenelektroden unterschiedliche Potentialzustände. Gould et al. (2009) [42] verzeichneten eine Teilregeneration der vergifteten Elektrode durch mehrmaliges Anwenden der Polarisationskurven im Spannungsbereich von 0,5-0,9 V. Dieser Spannungsbereich wurde auch von der Testzelle bei jeder Abschaltung passiert. Ebenfalls von Teilregenerationen berichteten [51], [97], [49] beim Auftreten von Leerlaufpotential in Wasserstoffatmosphäre. Ferner kann auch das Eindringen von Luft aufgrund einer Unterdruckbildung bei Abkühlung der Zelle nach der Abschaltung nicht ausgeschlossen werden. Borup et al. (2007) [97] erzielten mit einer mehrstündigen Luftspülung der Anode eine Teilregeneration der Elektrode.

Insgesamt stehen die starken Zellspannungs- und Wirkungsgradverluste bei der anodenseitigen Vergiftung mit 1 ppm Carbonylsulfid qualitativ im Einklang mit den zuvor für H_2S -Vergiftungen durchgeführten Arbeiten ([47], [48], [44], [49], [50], [51]).

6.1.2 Vergleich der Schadwirkung von COS mit H_2S

Der Vergleich der Schadwirkung von Carbonylsulfid mit Schwefelwasserstoff wurde an Membran-Elektroden-Einheit A vorgenommen. Die Kontaminationstests erfolgten bei einer Schadgaskonzentration von 1 ppm. Der Ablauf der Versuchsreihen mit H_2S entspricht den COS-Versuchen und ist in Kapitel 4.2.5 ausführlich beschrieben.

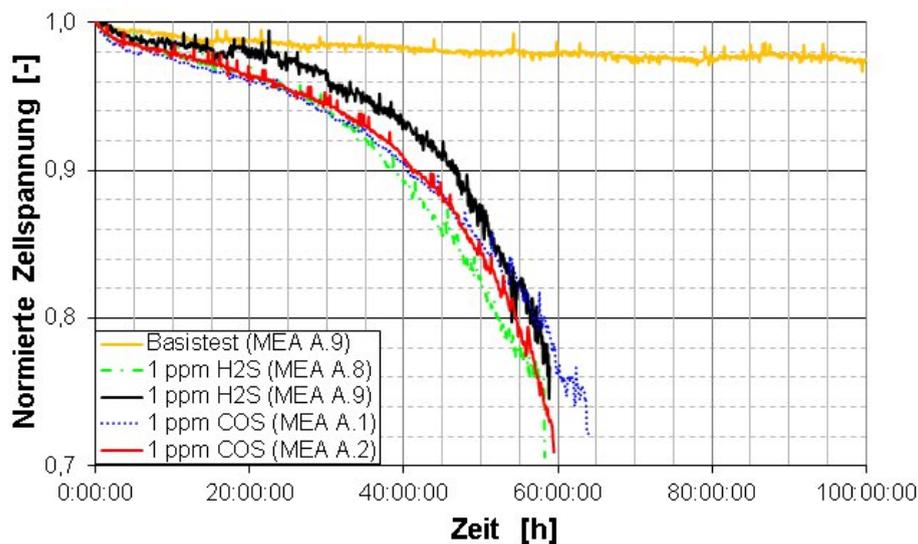


Abb. 6.3: Zeitlicher Verlauf der normierten Zellspannung bei Vergiftung von MEA A mit 1 ppm COS und 1 ppm H_2S

Die Membran-Elektroden-Einheiten zeigten sowohl bei der Vergiftung mit Carbonylsulfid (MEA A.1 und MEA A.2) als auch mit Schwefelwasserstoff (MEA A.8 und MEA A.9) ein sehr ähnliches Verhalten. Die Zellspannungen aller MEAs sanken in ungefähr 60 Betriebsstunden auf die Abschaltgrenze ab. Die mit H_2S vergiftete MEA A.9 verzeichnete besonders zu Beginn der Vergiftung eine deutlich geringere Zellspannungsabnahme als die anderen drei MEAs. Nach 45 Stunden stieg der Zellspannungsverlust stärker als bei den übrigen MEAs, so dass auch bei diesem Versuch die Abschaltung nach 60 Stunden erfolgte (Abb. 6.3). Die Ursachen für dieses im Verlauf abweichende Verhalten von MEA A.9 konnte keinen äußeren Versuchsbedingungen (z.B. Umgebungstemperatur, Außentemperatur, unterschiedliche Prüfgasflaschen) zugeordnet werden. Es wird daher vermutet, dass die Gründe eher in Unterschieden der lokalen Beschaffenheit der MEA (z.B. Homogenität des Katalysators, Beschaffenheit der Gasdiffusionsschicht etc.) liegen könnten.

Vergleiche zwischen der Schadwirkung von COS und H₂S sind in der Literatur nur bei Gould et al. (2009) [42] für die kathodenseitige Vergiftung zu finden. Die potentiostatische Vergiftung bei einer Zellspannung von 0,6 V mit den Schwefelverbindungen H₂S, COS und SO₂ ergab das gleiche Passivierungsverhalten der PEMFC-Kathode [42]. In früheren Arbeiten wurde die Erkenntnis gewonnen, dass die Anwendung von Airbleed als mögliche Vermeidungsstrategie für die anodenseitige Schwefelvergiftung wirkungslos ist [51], [49], [43]. Auch der Einsatz eines Platin-Ruthenium-Katalysators hat keine Erhöhung der Schwefeltoleranz zur Folge [63], [64]. Daher lassen sich vermutlich die Ergebnisse von Gould et al. [42] auch auf die Anodenseite übertragen und stimmen somit gut mit den Resultaten aus Abbildung 6.3 überein.

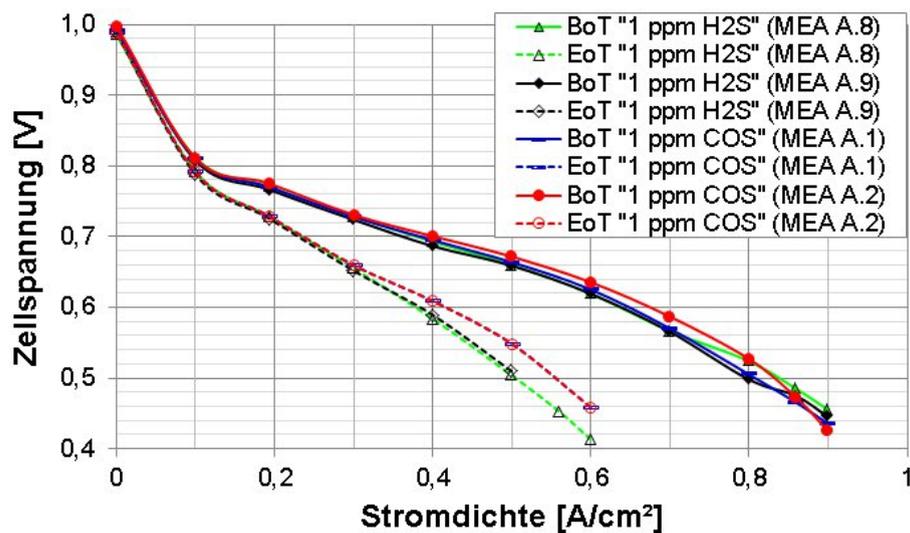


Abb. 6.4: Vergleich der BoT- und EoT-Kennlinien für die Vergiftung mit 1 ppm COS und 1 ppm H₂S

Die Start-Kennlinien (BoT) in Abbildung 6.4 zeigen für alle MEAs eine gute Übereinstimmung. Die End-Kennlinien (EoT) nach Vergiftung mit 1 ppm COS oder H₂S weisen deutlich niedrigere Zellspannungen als die Kennlinien zu Beginn der Versuchsreihen auf. Die Zellspannungsverluste steigen mit zunehmender Stromdichte. Weiterhin fällt auf, dass jeweils die EoT-Kennlinien der Versuchswiederholung für die H₂S-Vergiftung (MEA A.8 und MEA A.9) sowie für die COS-Vergiftung (MEA A.1 und MEA A.2) sehr gut übereinstimmen. Die EoT-Kennlinien der COS-Vergiftung verlaufen ab einer Stromdichte von $0,4 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$ deutlich über den H₂S-Kennlinien.

Diese Beobachtungen widersprechen auf den ersten Blick denen von Gould et al. [42] an der PEMFC-Kathode, die auch bei den Kennlinien Übereinstimmungen zwischen der Vergiftung mit Schwefelwasserstoff und Carbonylsulfid feststellten. Als mögliche Erklärung dafür wurde u.a. angeführt, dass alle Schwefelverbindungen möglicherweise zum gleichen Endprodukt reagieren. Für den Adsorptionsmechanismus

von COS an Platin ermittelten Arango et al. (1969) [3] u.a. einen chemisorbierten Pt-COS-Komplex, der gemäß Gleichung 2.20 in Kohlenmonoxid (Pt-CO) und Schwefel (Pt-S) dissoziiert. Da die EoT-Kennlinien erst nach einer Abschaltung und dem Neustart des Versuchsstandes aufgenommen werden und dabei regenerationsbegünstigende Elektrodenpotentiale durchlaufen werden, könnten solche Regenerationseffekte in den EoT-Kennlinien sichtbar sein (Kapitel 6.1.1). Die Bindung von Pt-CO-Komplexen ist deutlich weniger stabil als die Pt-S-Bindung. Dadurch kann sich das adsorbierte Kohlenmonoxid deutlich besser von der Katalysatoroberfläche lösen als Schwefel. Ferner kann auch das Eindringen von Luft aufgrund einer Unterdruckbildung bei Abkühlung der Zelle nach der Abschaltung nicht ausgeschlossen werden. Die Anwesenheit von Luft würde, ähnlich wie beim Airbleed, die Oxidation von Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid zusätzlich begünstigen.

Das identische zeitliche Verhalten der Zellspannungen während der COS- und der H₂S-Vergiftung steht möglicherweise mit der Verwendung eines Platin-Ruthenium-Katalysators in Zusammenhang. Durch die mögliche Bildung von Pt-CO- und Pt-S-Komplexen während der COS-Kontamination könnte eine stärkere Zellspannungsabnahme als bei H₂S erwartet werden. Die erhöhte CO-Toleranz von Platin-Ruthenium vermindert aber vermutlich die zellspannungsmindernde Wirkung von CO. Außerdem berichteten Shi et al. (2007d) [45] bei gleichzeitiger Vergiftung mit CO und H₂S an reinem Platin, dass keine Addition der Schadwirkungen eintrat, sondern Wechselwirkungen zwischen beiden Komponenten eine Mischung der Effekte hervorrief. Daher erscheint der gleiche Zellspannungsverlauf bei COS- und H₂S-Vergiftung (Abb. 6.3) durchaus plausibel zu sein.

6.1.3 Vergleich von verschiedenen Konzentrationen

Die Versuche zur Untersuchung der Wirkung verschiedener Carbonylsulfidkonzentrationen wurden an Membran-Elektroden-Einheit A für Konzentrationen von 1,0 ppm, 0,5 ppm und 0,3 ppm vorgenommen. Grundsätzlich dauerten die Versuche bis zum Erreichen der Abschaltzellspannung von 500 mV an. Allerdings fanden während der Messreihe mit 0,3 ppm COS unerwartete Wartungsarbeiten am Leitungswassernetz statt, so dass aufgrund des fehlenden Frischwassers der Kontaminationsversuch nach 180 Stunden abgebrochen werden musste (Abb. 6.5).

In Abbildung 6.5 sind die Zellspannungsverläufe bei Vergiftung mit verschiedenen Carbonylsulfidkonzentrationen dargestellt. Erwartungsgemäß sank die Zellspannung mit abnehmender Schadgaskonzentration langsamer. Wurde bei 1 ppm die Abschalt-

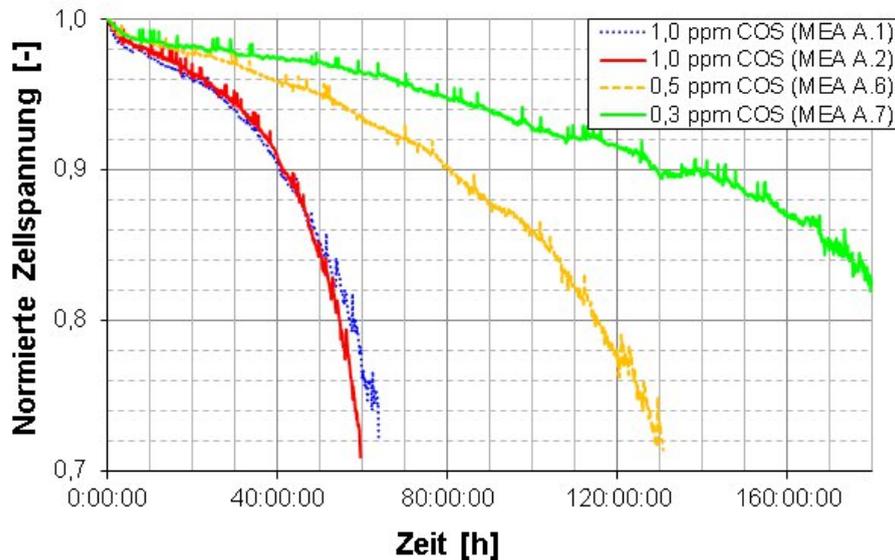


Abb. 6.5: Zellspannungsverlauf bei Vergiftung von MEA A mit verschiedenen COS-Konzentrationen

zellspannung von 500 mV bereits nach ca. 60 h erreicht, dauerte es mit 0,5 ppm 130 Stunden. Der Versuch mit 0,3 ppm war aufgrund der o.g. Gründe bereits bei einer Zellspannung von 560 mV und 180 h vorzeitig beendet. Das Ergebnis dieser Versuche stimmt mit den Beobachtungen bei anodenseitiger H_2S -Vergiftung überein [47], [48], [44], [49], [50], [51].

Der Einfluss der verschiedenen Konzentrationen auf die Zellspannung wurde anhand des prozentualen Zellspannungsverlustes in Abhängigkeit von der zugeführten Stoffmenge COS verglichen. Der prozentuale Zellspannungsverlust zeigt bei allen drei Konzentrationen ähnliche Werte. Der Spannungsverlust von MEA A.1 (1 ppm COS) und MEA A.6 (0,5 ppm COS) verlaufen fast identisch. Ebenso verhält es sich mit MEA A.7 (0,3 ppm). Ein etwas anderes Bild bietet MEA A.2 (1,0 ppm). Ab einer Stoffmenge von 20 μmol weist diese Membran-Elektroden-Einheit einen deutlich höheren Spannungsverlust auf (Abb. 6.6a). Insgesamt steht der Zellspannungsverlust in direktem Zusammenhang mit der zugeführten Stoffmenge Carbonylsulfid. Die gleiche Abhängigkeit hatten Garzon et al. (2006) [56], Urdampilleta et al. (2007) [51] und Jörissen et al. (2009) [49] für Schwefelwasserstoff festgestellt. Die Erkenntnisse von Jörissen et al. [49], dass höhere Konzentrationen trotz gleicher Stoffmenge eine größere Schädigung an der Brennstoffzellenkathode hervorrufen, konnte in dieser Arbeit für die Anode nicht eindeutig bestätigt werden. Allerdings wurde für 0,5 ppm und 0,3 ppm nur jeweils eine Versuchsreihe durchgeführt, so dass die Ergebnisse dieser Arbeit lediglich einen Überblickscharakter haben und keine statistische Sicherheit bieten.

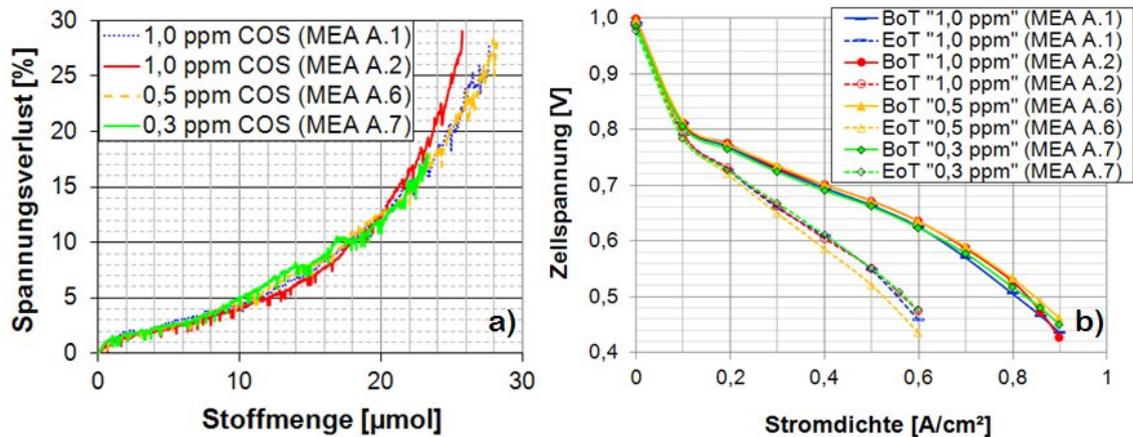


Abb. 6.6: a) prozentualer Spannungsverlust in Abhängigkeit der Stoffmenge; b) Start- und End-Kennlinien der COS-Versuche von MEA A

Im Kennlinienvergleich in Abbildung 6.6b ist bei den Start-Kennlinien nur eine geringe Streuung zu verzeichnen. Die End-Kennlinien für die Kontamination mit 1 ppm COS liegen sehr dicht beieinander. Etwas schlechtere Zellspannungen wurden bei der EoT-Kennlinie für die Vergiftung mit 0,5 ppm COS gemessen. MEA A.6 scheint nach der Vergiftung nicht mehr so leistungsfähig zu sein wie MEA A.1 und A.2. Die Darstellung der End-Kennlinie von MEA A.7 erfolgte der Vollständigkeit halber. Aufgrund des vorzeitigen Endes der Messreihe kann diese Kennlinie nicht für die Ergebnisauswertung herangezogen werden.

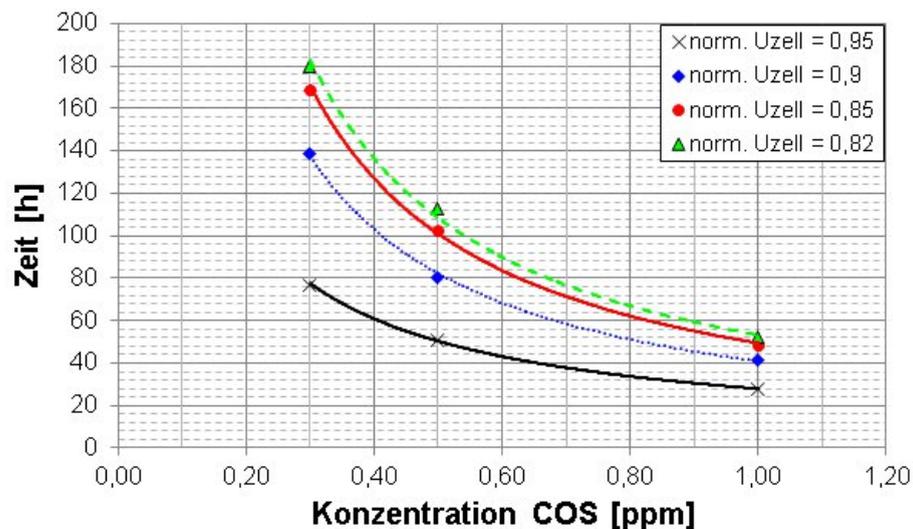


Abb. 6.7: Abhängigkeit der Zeit von der COS-Konzentration für das Erreichen verschiedener normierter Zellspannungen

Die Ermittlung des Zusammenhanges zwischen der Zeit, in der die Zellspannung auf ein bestimmtes Maß abgesunken ist, und der Schadgaskonzentration lehnte sich an die Vorgehensweise von Heinze et al. (2002) [50] an. Die Zeiten für das Absinken

der normierten Zellspannung auf Werte von 0,95, 0,90, 0,85 und 0,82 wurden in Abhängigkeit von der COS-Konzentration in einem Diagramm aufgetragen (Abb. 6.7). Für die Abhängigkeit der Zeit von der COS-Konzentration ergab sich der Ansatz des Typs in Gleichung 6.2.

$$f(x) = a \cdot \frac{1}{x^r} \quad (6.2)$$

Die Parameter a und r sind für verschiedene normierten Zellspannungen in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

Tab. 6.1: *Ermittelte Parameter aus Abbildung 6.7*

normierte Zellspannung	Parameter a	Parameter r	Bestimmtheitsmaß R^2
0,95	27,908	0,851	0,9995
0,90	40,918	1,007	0,9993
0,85	49,424	1,030	0,9992
0,82	53,236	1,027	0,9974

Anhand dieser Parameter lässt sich nun für beliebige Konzentrationen eine Prognose für die Zeit, die für das Erreichen einer bestimmten normierten Zellspannung benötigt wird, abgeben. Tabelle 6.2 stellt die Zeiten (in Stunden) zusammenfassend dar. Für Konzentrationen von 1 ppm, 0,5 ppm und 0,3 ppm handelt es sich um aus den Experimenten gewonnene Messwerte. Für COS-Konzentrationen von 0,1 ppm und 0,01 ppm wurden die Zeiten rechnerisch auf Basis der Werte in Tabelle 6.1 ermittelt. Aus Gründen der Genauigkeit wurde für die Prognose als niedrigste normierte Zellspannung 0,82 festgelegt, weil für diese Zellspannung drei experimentelle Werte existieren. Aufgrund des vorzeitigen Endes der Messreihe mit 0,3 ppm standen für geringe normierte Zellspannungen nur noch Werte für zwei Konzentrationen zur Verfügung.

Für stationäre PEM-Brennstoffzellensysteme wird im Allgemeinen von den Herstellern ein Ende der Lebensdauer für einen Brennstoffzellenstack angenommen, wenn ein Leistungsverlust von 20 % erreicht ist. Für eine Carbonylsulfid-Konzentration von 0,1 ppm würde das für die in diesen Experimenten verwendeten Membran-Elektroden-Einheiten eine Lebensdauer von ungefähr 570 Stunden bedeuten. Enthält der Reformatgasstrom nur 0,01 ppm COS würde das immerhin eine prognostizierte Lebensdauer von rund 6230 Betriebsstunden zur Folge haben (Tab. 6.2). Da aber

Tab. 6.2: Dauer bis zum Absinken der normierten Zellspannung auf ein bestimmtes Maß für verschiedene COS-Konzentrationen (Prognose für 0,1 ppm und 0,01 ppm)

	1,0 ppm	0,5 ppm	0,3 ppm	0,1 ppm	0,01 ppm
norm. $U_{Zell} = 0,95$	27,8 h	51,0 h	77,2 h	198,0 h	1405,2 h
norm. $U_{Zell} = 0,90$	41,3 h	80,7 h	139,1 h	415,8 h	4225,9 h
norm. $U_{Zell} = 0,85$	49,0 h	103,0 h	168,9 h	529,6 h	5674,6 h
norm. $U_{Zell} = 0,82$	52,4 h	114,4 h	179,5 h	566,5 h	6028,4 h

für das Erreichen der Wirtschaftlichkeit von stationären Brennstoffzellensystemen eine Stacklebensdauer von ca. 40000 Betriebsstunden angestrebt wird, kann aus den Ergebnissen die Schlussfolgerung gezogen werden, dass auch kleinste Mengen Carbonylsulfid zu einer vorzeitigen Zerstörung des Brennstoffzellenstacks führen.

6.1.4 Ergebnisse der Impedanzspektroskopie bei COS-Vergiftung

Impedanzspektrum bei COS-Vergiftung

Die Impedanzspektroskopie bietet als nichtinvasive Diagnosemethode die Möglichkeit, während des regulären Betriebes Untersuchungen an Brennstoffzellen durchzuführen und so Störeinflüsse zu identifizieren. Das Impedanzspektrum wurde für jede verwendete Membran-Elektroden-Einheit jeweils vor Beginn einer Testreihe und während der Versuche aufgenommen. Für die Kontaminationstests bedeutete das, dass der Startzustand (BoT) unmittelbar vor der Zugabe von Schwefelverbindungen in den Anodengasstrom bei der Nennstromdichte von $0,4 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$ erfasst wurde. Während der Vergiftung fanden die Messungen zunächst alle 12-24 h und bei fortgeschrittener Schädigung alle 6 h statt.

Für die Darstellung der Veränderung des Impedanzspektrums bei der Vergiftung mit Carbonylsulfid, wurden die Messungen im Rahmen von Versuchsreihe IV ausgewählt. Die Vergiftungsprozesse verlaufen bei einer COS-Konzentration von 0,5 ppm deutlich langsamer als mit der doppelten Konzentration, so dass sich die allmählichen Veränderungen im Impedanzspektrum besser abbilden lassen.

Abbildung 6.8 zeigt das Nyquist-Diagramm einer PEM-Brennstoffzelle bei fortschreitender Vergiftung mit 0,5 ppm COS. Frequenzinformationen sind einem Nyquist-Diagramm nur indirekt zu entnehmen. Generell ist es aber so, dass in dieser Darstellungsform die Frequenz von rechts nach links zunimmt. Das Impedanzspek-

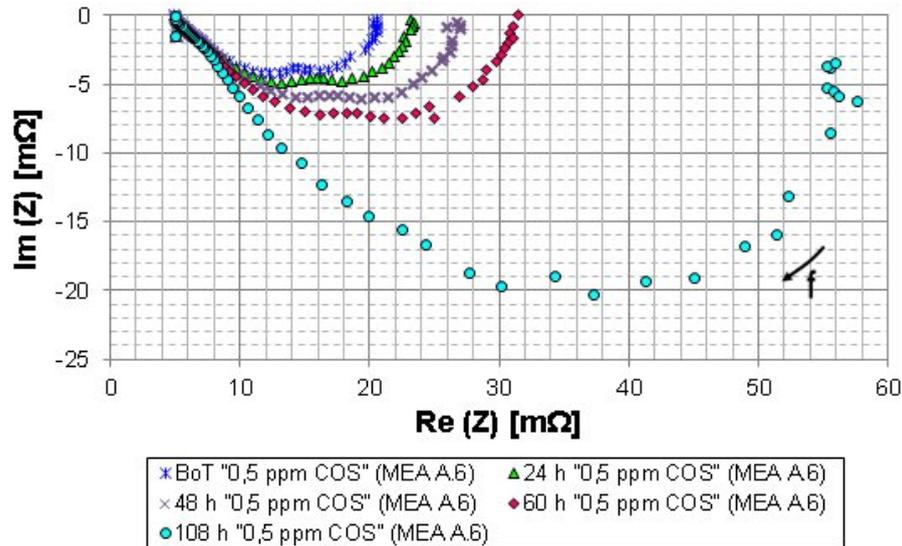


Abb. 6.8: Veränderung des Impedanzspektrums einer PEMFC bei fortschreitender Vergiftung mit 0,5 ppm COS

trum einer unvergifteten Zelle besteht im Wesentlichen aus zwei sich überlagernden Bögen. Der Membranbogen, der gewöhnlich im hochfrequenten Bereich (linke Seite im Nyquist-Diagramm) sichtbar wird, ist bei den durchgeführten Messungen bei Frequenzen von > 1 kHz angedeutet erkennbar. Die beiden sich überlagernden Bögen erscheinen im Frequenzbereich von ca. 1 Hz bis 1 kHz. Der höherfrequente Bogen (links) repräsentiert die Elektrodenreaktion der Brennstoffzelle und ist durch Ladungstransferwiderstand und Doppelschichtkapazität in der Katalysatorschicht gekennzeichnet (vgl. Kapitel 2.5.2) [118], [119], [116], [114], [124], [109]. Das Auftreten eines niederfrequenten Bogens wird besonders bei höheren Stromdichten (ab ca. $0,4 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$) für den Betrieb mit Luft auf der Kathodenseite beschrieben. Als Ursache führt die Literatur u.a. die Stofftransporthemmung an (vgl. Kapitel 2.5.2) [118], [119], [125], [116], [122], [114], [124]. Inhomogenitäten der Elektrodenoberflächen könnten aber ebenso im niederfrequenten Bogen zu finden sein [144], [109].

In Abbildung 6.8 ist eine strenge Abhängigkeit des Impedanzspektrums von der Vergiftungsdauer erkennbar. Die Durchmesser der Impedanzbögen nehmen mit steigender Vergiftungsdauer zu. Dabei scheint der rechte, niederfrequente Bogen stärker anzuwachsen als der linke. Nach 48 h COS-Kontamination können beide Bögen noch deutlich voneinander getrennt werden. Nach 60 h wird die Verschmelzung beider Halbkreise langsam sichtbar, bis nach 108 h keine Trennung mehr möglich ist. Die COS-Vergiftung hat sowohl einen Anstieg des Realteils als auch des Imaginärteils der Zellimpedanz zur Folge. Der hochfrequente Bereich der EIS-Spektren weist dagegen keine Änderung mit zunehmender Vergiftungsdauer auf.

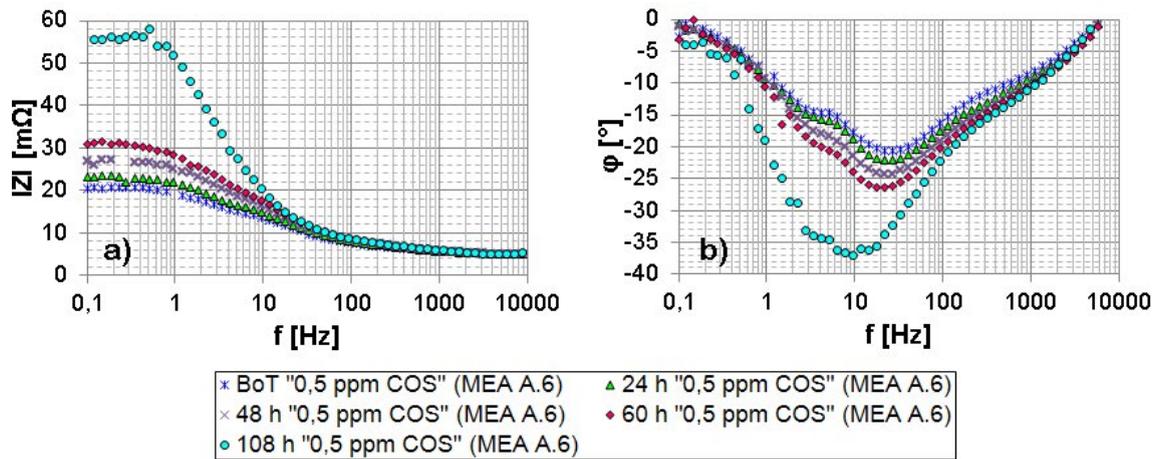


Abb. 6.9: a) Veränderung des Betrages der Impedanz b) Veränderung des Phasenwinkels einer PEMFC bei fortschreitender Vergiftung mit 0,5 ppm COS

Die Frequenzabhängigkeit vom Betrag der Impedanz und des Phasenwinkels veranschaulicht Abbildung 6.9. Die charakteristische Frequenz (Bogenmaximum) beträgt für den niederfrequenten Bogen ca. 3 Hz und für den höherfrequenten Bogen ca. 11 Hz (Abb. 6.9b). Die Zellimpedanz wächst durch die Einwirkung von Carbonylsulfid in einem Frequenzbereich von 1 bis 100 Hz (Abb. 6.9a). Besonders stark fällt der Anstieg der Zellimpedanz zwischen 1 und 10 Hz aus, was den aus Abbildung 6.8 gewonnenen Eindruck bestätigt.

Ciureanu et al. (1999) [128] beobachteten bei Halbzellexperimenten (H_2/H_2) ein EIS-Spektrum mit 2 gestauchten Bögen. Sie fanden heraus, dass der höherfrequente Bogen für den Ladungstransfer von Protonen und Elektronen verantwortlich ist. Der niederfrequente Bogen repräsentiert die chemisorptive Dissoziation von H_2 am Katalysator. Bei der Beaufschlagung der Anode mit einem Wasserstoff-Kohlenmonoxid-Gemisch stellten Ciureanu et al. [128], [131] fest, dass insbesondere im niederfrequenten Bereich die Anodenimpedanz stark anstieg. Diesen Bereich schrieben sie der langsamen Adsorption von CO am Katalysator zu, die die Wasserstoffdissoziation an der Elektrode erschwert. Der zweite Bogen verzeichnete ebenfalls ein Anwachsen der Anodenimpedanz, das allerdings deutlich geringer ausfiel. Mit fortschreitender CO-Vergiftung wird der niederfrequente Bogen immer dominanter, bis es schließlich zur Verschmelzung beider Bögen kommt. Von ähnlichen Erscheinungen bei CO-Vergiftung berichteten Wagner et al. [2004] [145], bei denen in einem ursprünglichen „Ein-Bogen-Spektrum“ bei anhaltender CO-Kontamination ein zweiter Bogen im Niederfrequenzbereich auftauchte, der schließlich die Kathodenimpedanz überlagerte. Auch Latham (2004) [113] verzeichnete im Rahmen ihrer CO-Versuche einen stärkeren Anstieg der Zellimpedanz im unteren Frequenzbereich.

Da auch für die Platinvergiftung durch Carbonylsulfid ein adsorptiver Prozess mit der Bildung eines chemisorbierten Pt-COS-Komplexes ermittelt wurde, der gemäß Gleichung 2.20 in Kohlenmonoxid (Pt-CO) und Schwefel (Pt-S) dissoziiert (Kapitel 2.4.3) [3], lassen sich die Erkenntnisse von EIS-Messungen bei CO-Kontamination möglicherweise auf Carbonylsulfid übertragen. Qualitativ zeigen die Ergebnisse der Impedanzspektroskopie bei COS-Vergiftung eine gute Übereinstimmung mit denen bei CO-Vergiftung.

Vergleich der Impedanzmessungen bei COS- und H₂S-Vergiftung

Der Vergleich der Wirkung von Carbonylsulfid und Schwefelwasserstoff fand bei einer Schadgaskonzentration von 1 ppm statt. Abbildung 6.10 stellt die EIS-Messungen zu Beginn der Testreihen, nach 12 Stunden und nach 24 Stunden gegenüber. Für den Vergleich wurden MEA A.1 (COS) und MEA A.8 (H₂S) herangezogen. Das Ausgangsimpedanzspektrum zeigt bei der Messreihe mit Carbonylsulfid eine klarere Kontur und in beiden Bögen eine leicht geringere Impedanz als bei Schwefelwasserstoff. Die Ursachen könnten einerseits in einer leicht besseren Leistungsfähigkeit von MEA A.1, die eine rund 5 mV höhere Zellspannung aufwies als MEA A.8, zu Beginn der Messreihen liegen. Andererseits war die Messqualität bei MEA A.8 im Frequenzbereich $< 0,5$ Hz nicht ganz optimal. Nach 12 Stunden Schwefeleinwirkung liegen beide Impedanzspektren exakt übereinander, was auch hervorragend mit dem ermittelten Zellspannungsverlauf (Abb. 6.3) korrespondiert. Nach 48 Stunden sind sowohl bei COS- als auch bei H₂S-Kontamination beide Impedanzbögen miteinander verschmolzen. Die Impedanz bei der COS-Vergiftung ist deutlich geringer als bei Schwefelwasserstoff. Auch dieses Ergebnis passt gut zum ermittelten Zellspannungsverlauf (Abb. 6.3).

Abbildung 6.10 zeigt ebenfalls sehr gut, dass nach 48 h im niederfrequenten Bereich keine klaren Konturen mehr erkennbar sind, sondern eine größere Streuung der Datenpunkte vorliegt. Mit zunehmender Vergiftungsdauer unterliegen die Zellspannungen größeren Schwankungen, so dass es besonders bei geringen Frequenzen mit entsprechend längerer Messzeit durchaus dazu kommen kann, dass keine 100 %ige Stabilität vorliegt. Daher besitzen die Messungen bei Frequenzen von < 1 Hz bei fortgeschrittener Vergiftung nur verminderte Aussagekraft.

Abbildung 6.11 zeigt den Vergleich von Impedanz (a) und Phasenverschiebung (b) für beide Schwefelverbindungen. COS und H₂S verhalten sich im Impedanzspektrum

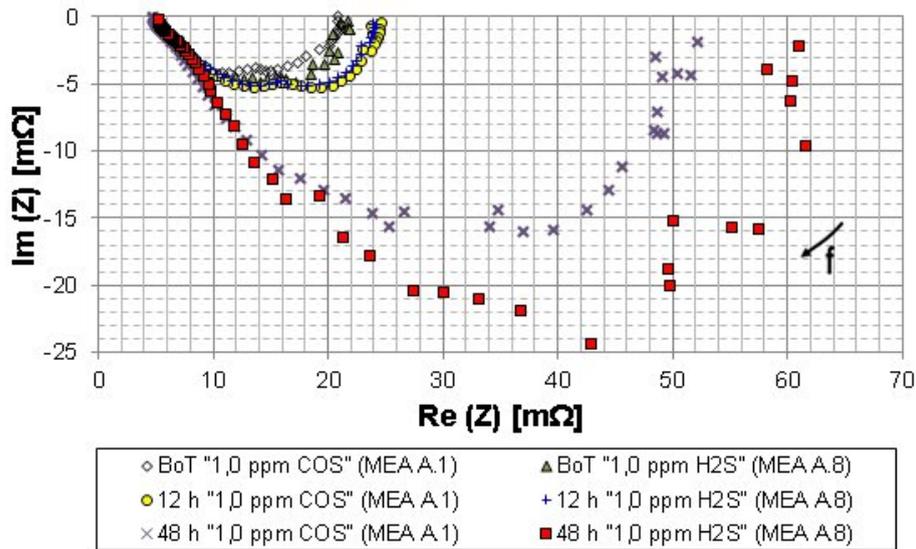


Abb. 6.10: Vergleich der Impedanzspektren bei fortschreitender CO₂- und H₂S-Vergiftung mit einer Konzentration von jeweils 1 ppm

ähnlich. Der Anstieg der Gesamtimpedanz erfolgt bei Frequenzen zwischen 1 und 100 Hz. Ganz besonders stark fallen die Änderungen im Bereich 1 bis 20 Hz aus.

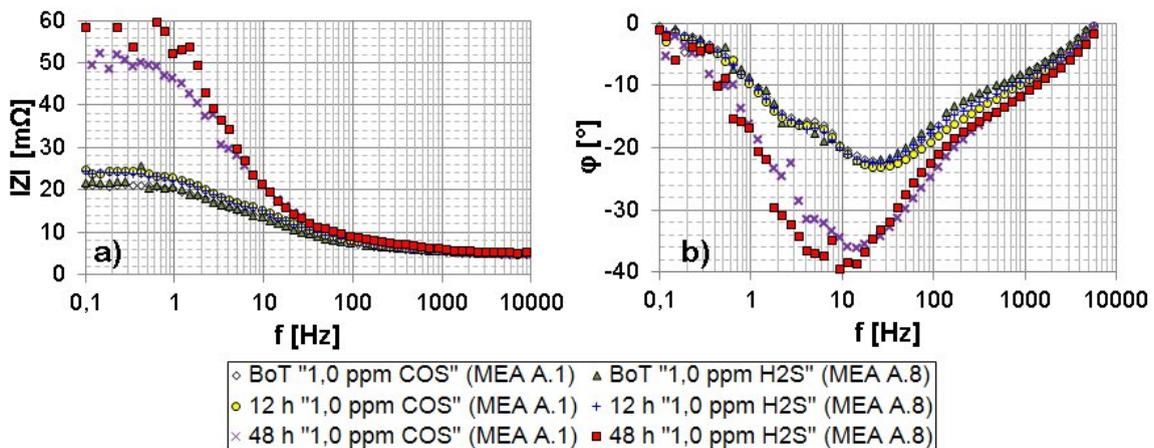


Abb. 6.11: a) Veränderung des Betrages der Impedanz b) Veränderung des Phasenwinkels einer PEMFC bei fortschreitender Vergiftung mit 1 ppm CO₂ und H₂S

Tabelle 6.3 stellt die Änderung von Betrag, Realteil, Imaginärteil und Phasenverschiebung bei Carbonylsulfid- und Schwefelwasserstoffvergiftung gegenüber. Dazu wurden drei Frequenzen in charakteristischen Bereichen des Spektrums ausgewählt. Im Bereich des rechten, niederfrequenten Bogens ist das 3,4 Hz, im zweiten, höherfrequenten Bogen 11,7 Hz und im Hochfrequenzbereich 3,1 kHz. Zur Ermittlung der relativen Änderung wurde der ca. eine Stunde vor Abschaltung genommene Messwert (EoT) zum Ausgangswert (BoT) ins Verhältnis gesetzt. Die absolute Änderung ergibt sich aus der Differenz zwischen Anfangs- und Endwert. Tabelle 6.3 verdeut-

licht, dass der Imaginärteil am stärksten ansteigt. Bei 3,4 Hz beträgt er bei beiden Schwefelverbindungen rund das Sechsfache des Ausgangswertes. Absolut bedeutet das einen Anstieg um rund 26 mΩ. Der Realteil verdoppelt sich bei 3,4 Hz. Bei 11,7 Hz sind ebenfalls noch erhebliche Vergrößerungen von Betrag, Phase, Real- und Imaginärteil zu verzeichnen, die jedoch deutlich geringer ausfallen als bei 3,4 Hz. Im Hochfrequenzbereich tritt ungefähr eine Verdopplung von Imaginärteil und Phasenverschiebung auf, während Realteil und Gesamtbetrag konstant bleiben. Allerdings muss erwähnt werden, dass es sich bei der Vergrößerung des Imaginärteils um 0,2 mΩ und beim Phasenwinkel um 2 ° handelt.

Tab. 6.3: Vergleich der Änderung von Betrag (Z), Realteil ($Re(Z)$), Imaginärteil ($Im(Z)$) und Phasenverschiebung (φ) bei Vergiftung mit 1 ppm COS und H₂S

		ΔZ	$\frac{Z_{EoT}}{Z_{BoT}}$	$\Delta Re(Z)$	$\frac{Re(Z)_{EoT}}{Re(Z)_{BoT}}$	$\Delta Im(Z)$	$\frac{Im(Z)_{EoT}}{Im(Z)_{BoT}}$	$\Delta\varphi$	$\frac{\varphi_{EoT}}{\varphi_{BoT}}$
		[mΩ]	[-]	[mΩ]	[-]	[mΩ]	[-]	[°]	[-]
3,4 Hz	COS	26,5	2,6	13,9	1,9	26,0	6,8	29,9	2,9
	H₂S	24,2	2,5	14,1	1,9	23,0	6,1	26,6	2,7
11,7 Hz	COS	8,8	1,7	4,1	1,3	10,0	3,2	21,3	2,0
	H₂S	7,7	1,6	3,2	1,3	9,1	3,0	21,4	2,0
3,1 kHz	COS	0,1	1,0	0,1	1,0	0,2	1,7	2,2	1,6
	H₂S	0,2	1,0	0,2	1,0	0,2	1,8	2,5	1,7

Latham (2004) [113] ermittelte bei der Untersuchung von CO-Vergiftungen einer PEM-Brennstoffzelle eine stärkere Veränderung von Betrag, Phasenverschiebung sowie Real- und Imaginärteil mit fallender Frequenz. Tendenziell stimmen die Ergebnisse von Latham (2004) [113] recht gut mit denen in dieser Arbeit überein. Shi et al. (2007b) [48] stellten bei der Untersuchung von anodischer Vergiftung mit 50 ppm H₂ in Halbzellexperimenten ebenfalls einen Anstieg sowohl des Imaginär- als auch des Realteils sowie eine Verschmelzung von zwei Impedanzbögen fest. Der Ladungstransferwiderstandes vergrößerte sich nach 150 Minuten H₂S-Kontamination von 3 auf 170 mΩ. Fu et al. (2009) [93] untersuchten die kathodische Vergiftung des Platin-katalysators mit Schwefeldioxid. Sie führten eine Kurvenanpassung am Ersatzschaltbild, das die Kathode durch eine Parallelschaltung eines Konstantphasenelements (CPE) mit einem ohmschen Widerstand abbildet, durch. Die Kurvenanpassung ergab, dass die Doppelschicht repräsentierende CPE kaum Änderungen unterlag. Der durch den ohmschen Widerstand dargestellte Ladungstransferwiderstand stieg dagegen stark an. Aufgrund ähnlich verlaufender Vergiftungsmechanismen kann auch

für die Kontamination der Anode mit Carbonylsulfid geschlussfolgert werden, dass das erhebliche Anwachsen der Zellimpedanz hauptsächlich auf eine Vergrößerung des Ladungstransferwiderstands zurückzuführen ist. Durch die Adsorption von Schwefelverbindungen an den aktiven Katalysatorzentren wird die Wasserstoffdissoziation gehemmt und der Ladungstransferwiderstand steigt.

6.2 Wirkung von Methylmerkaptan (MeSH) auf die PEMFC

6.2.1 Wirkung von 1 ppm Methylmerkaptan

Als Vertreter der im Biogas nachgewiesenen organischen Schwefelverbindungen (Kapitel 5.1) wurde Methylmerkaptan für die Versuche an der PEM-Brennstoffzelle ausgewählt. Die Wirkung von Methylmerkaptan wurde an Membran-Elektroden-Einheit B bei einer Konzentration von 1 ppm getestet (Versuchsreihe IX s. Kapitel 4.2.1). Die Untersuchungen sollen als „Tastmessungen“ verstanden werden, die einen Eindruck von der Schadwirkung von Methylmerkaptan auf PEM-Brennstoffzellen vermitteln. Die Vergiftung der Zelle fand wieder bei einer Stromdichte von $0,4 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$ statt. Das Endkriterium für den Kontaminationstest war, wie in den übrigen Versuchsreihen, das Absinken der Zellspannung auf 500 mV.

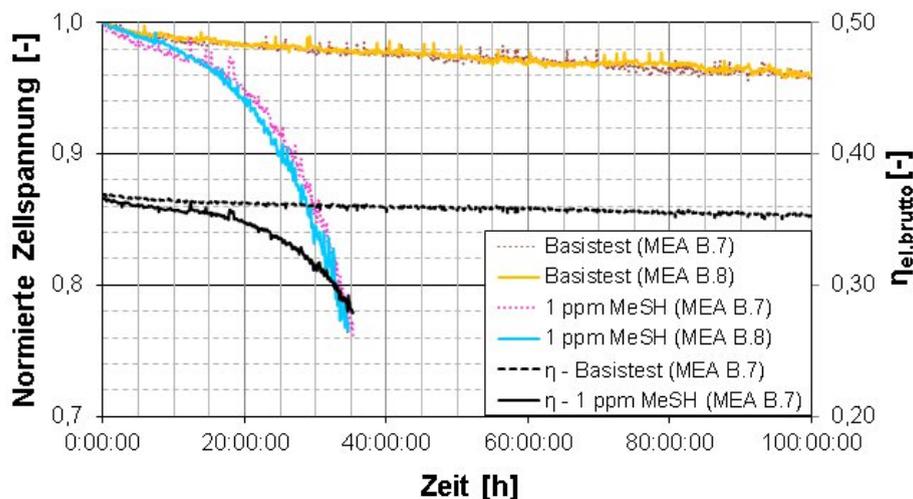


Abb. 6.12: Zeitliche Verlauf der normierten Zellspannung bei Vergiftung von MEA B mit 1 ppm MeSH

In Abbildung 6.12 ist erkennbar, dass jeweils die Zellspannungsverläufe der Basistests und der Kontaminationstests gut übereinstimmen. Die Zellspannungen sanken bei den Messreihen ohne Methylmerkaptan innerhalb der 100 h um ca. 4 %. Der elektrische Bruttowirkungsgrad (Gl. 6.1) ist beispielhaft für MEA B.7 dargestellt

und nahm von 37 auf 35,3 % ab. Bei der Kontamination mit Methylmerkaptan fiel die Zellspannung innerhalb von nur 35 h auf das Abschaltniveau. Der Wirkungsgrad bei MeSH-Kontamination reduzierte sich von 37 auf 28 %. Im Diagramm ist auch gut zu sehen, dass die Zellspannungsabnahme während des Basistests reversibler Natur ist. Zu Beginn des Kontaminationstests erzielte die MEA gleiche Wirkungsgrade wie beim Start des Basistests.

Im Allgemeinen zeigten die Start- und Endkennlinien beider MeSH-Versuchsreihen eine gute Übereinstimmung (Abb. 6.13). Unterschiede bei den Start-Kennlinien traten ab einer Stromdichte von $0,6 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$ auf. Besonders MEA B.7 verhielt sich ab einer Stromdichte von $0,7 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$ im Vergleich zu MEA B.8 auffällig. Die Zellspannungsabnahme mit steigender Stromdichte flachte deutlich ab, so dass im Stromdichtebereich $> 0,8 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$ bessere Leistungen erreicht wurden als mit MEA B.8. Der beobachtete „Knick“ im Kennlinienverlauf stellte sich als charakteristisch für die MEAs vom Typ B heraus. Eine detailliertere Diskussion zu dieser Thematik erfolgt später in Kapitel 6.3. Aus diesem Grund wurde für die Darstellung des elektrischen Bruttowirkungsgrades während der Kennlinienaufnahme MEA B.8 herangezogen, deren Kennlinienverlauf eher typisch für PEMFC-MEAs ist. Die Darstellung des Wirkungsgrades beginnt aufgrund der erforderlichen Mindestvolumenströme (vgl. Kapitel 6.1.1) erst ab $0,3 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$.

Die Kennlinien nach der Vergiftung mit Methylmerkaptan wiesen deutlich geringere Zellspannungen auf als im unvergifteten Zustand. Bei der „Vergiftungsstromdichte“ von $0,4 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$ betrug die Zellspannungsdifferenz zwischen 60 und 80 mV, bei einer Stromdichte von $0,6 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$ sogar ca. 130 mV. Ferner fällt auch hier auf, dass der gemessene elektrische Bruttowirkungsgrad bei der Kennlinienaufnahme mit 33 % ungefähr 5 % über dem Wert zum Abschaltzeitpunkt lag. Auch in diesem Fall könnten die in Kapitel 6.1.1 bereits erwähnten Regenerationseffekte [51], [97], [49], [42] eine Ursache für diese Erscheinung sein. Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass Methylmerkaptan qualitativ einen ebenso dramatischen Leistungsverlust in PEM-Brennstoffzellen zur Folge hat wie Carbonylsulfid und Schwefelwasserstoff. Detailliertere Betrachtungen zum Vergleich verschiedener Schwefelverbindungen folgen in Kapitel 6.2.2.

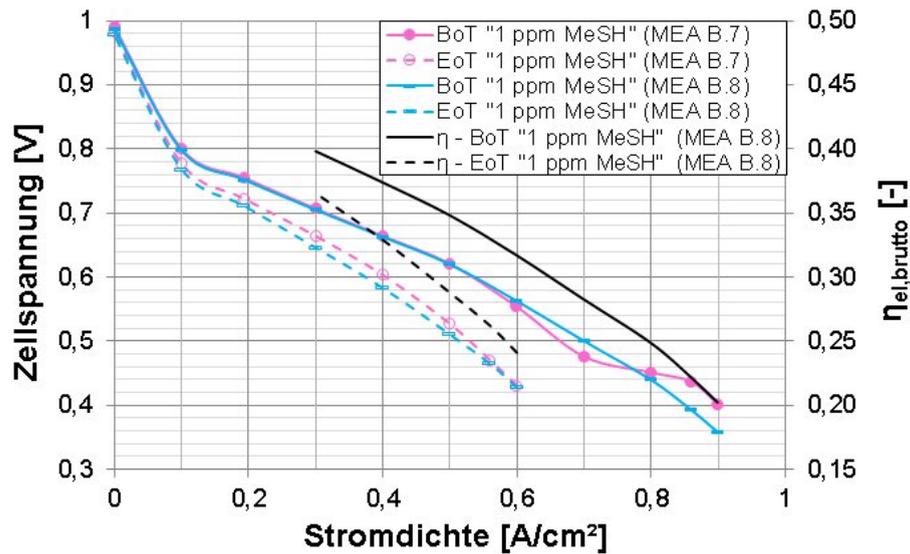


Abb. 6.13: BoT- und EoT-Kennlinien und der elektrische Bruttowirkungsgrad (MEA B.8) für die Vergiftung mit 1 ppm MeSH

6.2.2 Vergleich der Schadwirkung von Methylmerkaptan mit COS und H₂S

Für den Vergleich der Schadwirkung von Methylmerkaptan, Carbonylsulfid und Schwefelwasserstoff wurde MEA B genutzt (Versuchsreihe VII, VIII, IX). Die Vergiftung erfolgte mit einer Konzentration von 1 ppm. Für jede Verbindung wurden zwei Testreihen durchgeführt, um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse überprüfen zu können.

In Abbildung 6.14 ist der Zellspannungsverlauf für die Vergiftung mit jeweils 1 ppm Methylmerkaptan, Carbonylsulfid und Schwefelwasserstoff dargestellt. Die stärkste Zellspannungsabnahme zeigten die beiden mit COS vergifteten Membran-Elektroden-Einheiten (MEA B.3 und MEA B.6). Die Abschaltzellspannung wurde bereits nach 25 h erreicht. Im Gegensatz dazu, nahm die Zellspannung bei der H₂S-Vergiftung (MEA B.1 und MEA B.2) deutlich langsamer ab. Die Dauer bis zum Erreichen der Abschaltzellspannung betrug in diesem Fall ungefähr 38 h. Dieses Ergebnis steht im starken Widerspruch zu den an MEA A durchgeführten Untersuchungen (Kapitel 6.1.2) und wird in Kapitel 6.3 innerhalb des Vergleiches beider eingesetzten MEAs ausführlicher betrachtet. Die Zellspannungsabnahme während der Kontamination mit Methylmerkaptan war in den ersten 20 Versuchsstunden am geringsten. Im späteren Verlauf stieg der Zellspannungsverlust stark an, so dass die Abschaltzellspannung nach 35 h etwas eher erreicht wurde als bei der H₂S-Vergiftung.

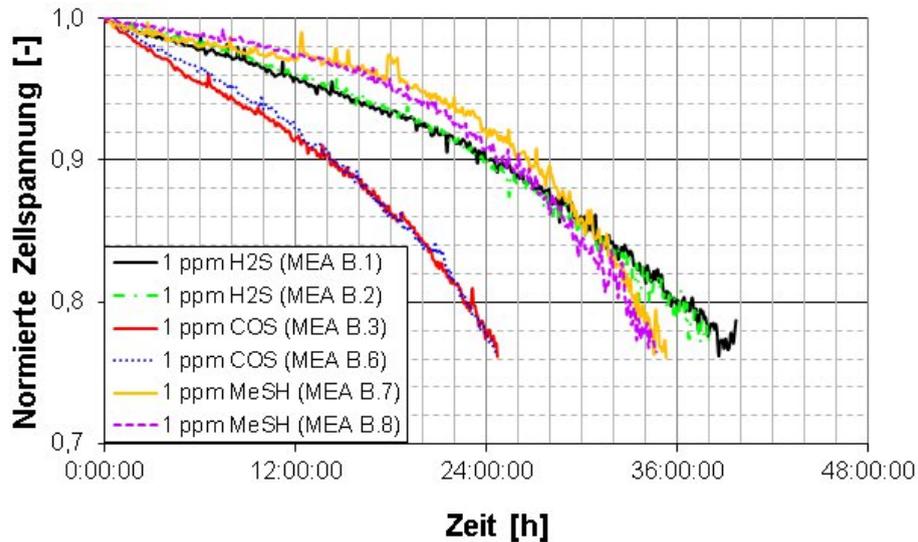


Abb. 6.14: Zeitlicher Verlauf der normierten Zellspannung bei Vergiftung von MEA B mit jeweils 1 ppm MeSH, COS und H₂S

Schlenoff et al. (1995) [90] stellten für die Adsorption von Merkaptanen an Gold einen Mechanismus vor, wonach Merkaptane eine R-S-Au-Bindung eingehen (Gl. 2.21). Addato et al. (2011) [92] beobachteten bei ihren Untersuchungen, dass die Art der Adsorption vom Edelmetall abhängig ist. An Platin laufen für kurzkettige Merkaptane (z.B. Butylmerkaptan) andere Adsorptionsprozesse ab als an Gold. Ausgangspunkt für die Adsorption von Merkaptanen an Platin ist die Aufspaltung der S-H-Bindung, was zu einer Koadsorption von Wasserstoff und dem Thioalkylradikal ($R-S^{\bullet}$) führt. Die S-C-Bindung im Thioalkylradikal könnte nun weiter aufgespalten werden, so dass sich ein Alkylradikal (R^{\bullet}) und Sulfid (S) an der Platinoberfläche bilden. Da das Alkylradikal weniger stabil ist als das adsorbierte Sulfid, desorbiert das Alkylradikal unter Verbrauch von Wasserstoff wieder von der Oberfläche und ermöglicht so eine erneute Adsorption eines Thioalkylradikals. Im Endeffekt, so vermuteten Addato et al. (2011) [92], könnten Formen von R-S-Pt und Pt-S an der Katalysatoroberfläche vorliegen. Außerdem liegen im Fall von kurzkettigen Merkaptanen bei der R-S-Pt-Form zwei räumlich verschiedene Anordnungen vor, eine parallele und eine senkrechte. Gemäß Addato et al. (2011) [92] stellte sich heraus, dass die Parallelanordnung durch starke Wechselwirkungen mit der Platinoberfläche gekennzeichnet ist. Weiterhin beobachteten Addato et al. (2011) eine stärkere Reduzierung der Katalysatoraktivität bei Thioalkyl-Bedeckung als bei reiner Schwefelbedeckung. Diese Erscheinung ordneten [92] der Anwesenheit von Kohlenwasserstoffketten zu. Die Wirkung nimmt mit steigender Kettenlänge zu.

Die Adsorption und Desorption von Alkylradikalen als Zwischenprodukt könnten möglicherweise eine Ursache für den am Anfang geringeren Zellspannungsverlust

bei MeSH-Vergiftung im Vergleich zu H_2S sein. Mit zunehmender Vergiftungsdauer könnten die vorhandenen Kohlenwasserstoffe neben der Wirkung der Schwefeladsorbate eine zusätzliche Deaktivierung der Katalysatoroberfläche hervorrufen [92]. Die Folge wäre vermutlich ein stärkerer Zellspannungsverlust, wie er in Abbildung 6.14 beobachtet wurde.

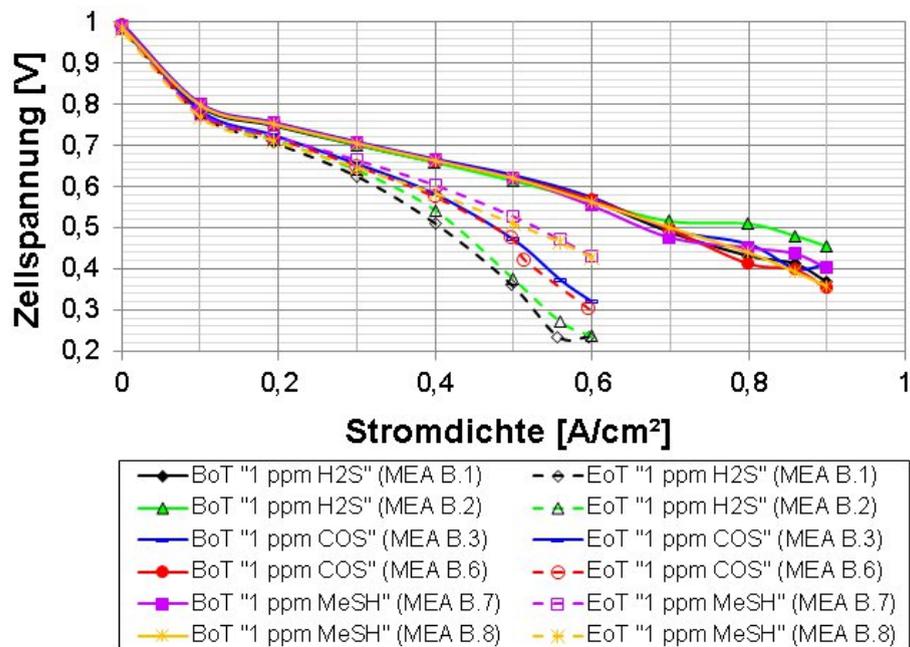


Abb. 6.15: BoT- und EoT-Kennlinien für die Vergiftung mit 1 ppm MeSH, COS und H_2S

Die End-Kennlinien nach Schwefelwasserstoffvergiftung wiesen die niedrigsten Zellspannungen auf. Die besten Zellspannungen waren bei den End-Kennlinien nach Methylmerkaptanvergiftung zu verzeichnen (Abb. 6.15). In den End-Kennlinien der verschiedenen Verbindungen spiegeln sich, wie bereits mehrfach erwähnt, vermutlich verschiedene Regenerationseffekte wieder. Schlenoff et al. (1995) [90] stellten für adsorbierte Merkaptane in der Form R-S-Me an Gold eine Neigung zur Desorption fest, wenn die Lösung kein Merkaptan mehr enthält. Da die Kennlinien ohne Zusatz von Schwefelverbindungen aufgenommen wurden, liegt diese Voraussetzung vor. Weiterhin beobachteten Schlenoff et al. (1995) [90] eine starke Abhängigkeit der Desorption von der Lösung. Aufgrund der schlechten Wasserlöslichkeit des dabei untersuchten Octadecylmerkaptans fand eine Desorption in wässriger Lösung, wie sie an PEMFC-Elektroden vorliegt, kaum statt. Das in dieser Arbeit eingesetzte Methylmerkaptan weist eine um ein Vielfaches bessere Wasserlöslichkeit auf, so dass eine Desorption der Adsorbate in der Form R-S-Pt möglich erscheint. Die starken Wechselwirkungen zwischen der Molekülkette und Platin dürfte im Vergleich zum von Addato et al. (2011) [92] untersuchten Butylmerkaptan deutlich geringer ausfallen, so dass auch

hier eine Desorption möglich erscheint. Zwar sind die Anteile der möglicherweise vorliegenden adsorbierten Formen R-S-Pt (parallel), R-S-Pt (senkrecht) und Pt-S nicht bekannt, dennoch scheint es plausibel, dass mehr aktive Zentren der Katalysatoroberfläche regenerieren als bei COS, das in den Formen Pt-CO und Pt-S [3] adsorbiert (vgl. Kapitel 6.1.2).

Für die Vergiftung der PEMFC-Anode mit länger-kettigen Merkaptanen wird vermutet, dass aufgrund der abnehmenden Wasserlöslichkeit und steigender Wechselwirkungen der Alkylkette mit der Platinoberfläche die Regenerationseffekte deutlich geringer ausfallen. Außerdem könnte die Zunahme der Katalysatordeaktivierung mit steigender Kettenlänge durch Thioalkylradikale zu einer schnelleren Zellspannungsabnahme als bei der Vergiftung mit Methylmerkaptan führen.

6.2.3 Ergebnisse der Impedanzspektroskopie bei MeSH-Vergiftung

Für den Vergleich der Impedanzmessungen wurden nur die Versuche mit je 1 ppm Methylmerkaptan und Schwefelwasserstoff herangezogen. Da sich das Verhalten von MEA A und MEA B bei COS-Vergiftung stark voneinander unterscheidet, ist auf den Vergleich der Impedanzspektren im Rahmen dieses Kapitels verzichtet worden.

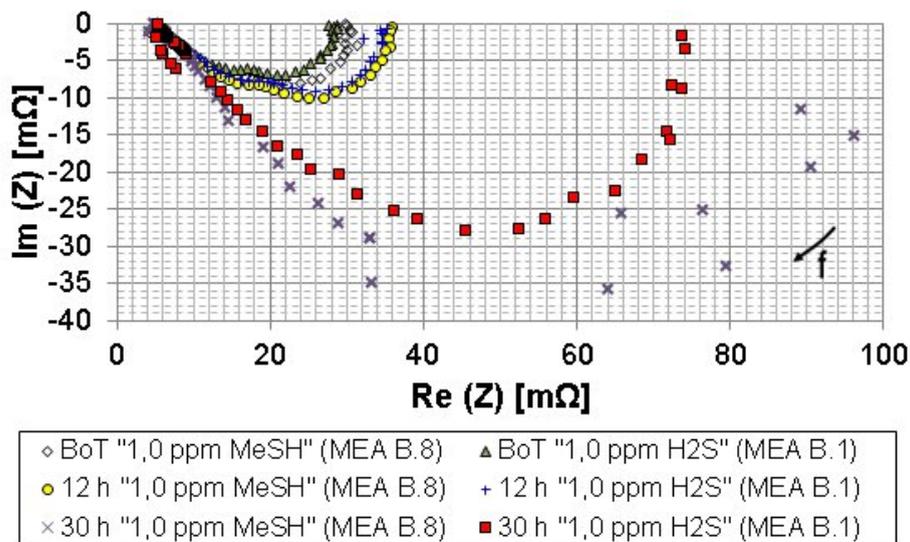


Abb. 6.16: Vergleich der Impedanzspektren bei fortschreitender Methylmerkaptan- und H_2S -Vergiftung mit einer Konzentration von jeweils 1 ppm

Abbildung 6.16 zeigt das Verhalten bei fortschreitender Vergiftung mit je 1 ppm Methylmerkaptan (MEA B.8) und Schwefelwasserstoff (MEA B.1) zu Beginn der Testreihe, nach 12 Stunden und nach 30 Stunden. Das Spektrum der unvergifteten MEA besteht ebenfalls im Wesentlichen aus zwei gestauchten Bögen

(vgl. Kapitel 6.1.4). Dabei weist das Spektrum von MEA B.8 einen leicht größeren Bogendurchmesser als bei MEA B.1 auf. Die Zellspannungen beider MEAs unterschieden sich jedoch nur um rund 1 mV. Insofern kann in diesem Fall vermutet werden, dass die Ursachen dieses Verhaltens nicht bei der elektrochemischen Reaktion zu finden, sondern eher auf Unterschiede im Wasserhaushalt zurückzuführen sind. Trotz gleicher Versuchsbedingungen unterscheiden sich die einzelnen Membran-Elektroden-Einheiten auch geringfügig in ihrem individuellen Verhalten (vgl. Kapitel 6.1.1). Nach 12 Stunden Vergiftung liegen die Spektren von MEA B.1 und MEA B.8 fast übereinander. Die Zellspannung von der mit Methylmercaptan vergifteten MEA B.8 wies jedoch einen deutlich höheren Wert als MEA B.1 auf (Abb. 6.14). Diese Beobachtung bestätigt etwas die Vermutung, dass die geringfügigen Unterschiede im Spektrum möglicherweise nicht auf die Elektrodenreaktion, sondern auf andere Bereiche zurückzuführen sind. Ferner fällt nach 12 h Vergiftungsdauer auf, dass der Durchmesser des niederfrequenten Bogens (rechter Bogen) stärker anwächst. Nach 30 Stunden Vergiftung sind sowohl bei der MeSH-Vergiftung als auch bei der H₂S-Vergiftung beide Bögen miteinander verschmolzen. Dabei besitzt das Spektrum der Methylmercaptanvergiftung einen deutlich größeren Bogendurchmesser. Dieses Ergebnis passt auch sehr gut zu den gemessenen Zellspannungen, bei denen für MEA B.8 deutlich niedrigere Werte registriert wurden als bei MEA B.1 (vgl. Abb. 6.14). Beide MEAs sind nach 30 h schon stark geschädigt und die Zellspannung bewegt sich recht nah an der Abschaltgrenze. Auch hier ist im niederfrequenten Bereich eine Zunahme der Streuung der Messwerte aufgrund der unruhiger verlaufenden Zellspannungen erkennbar.

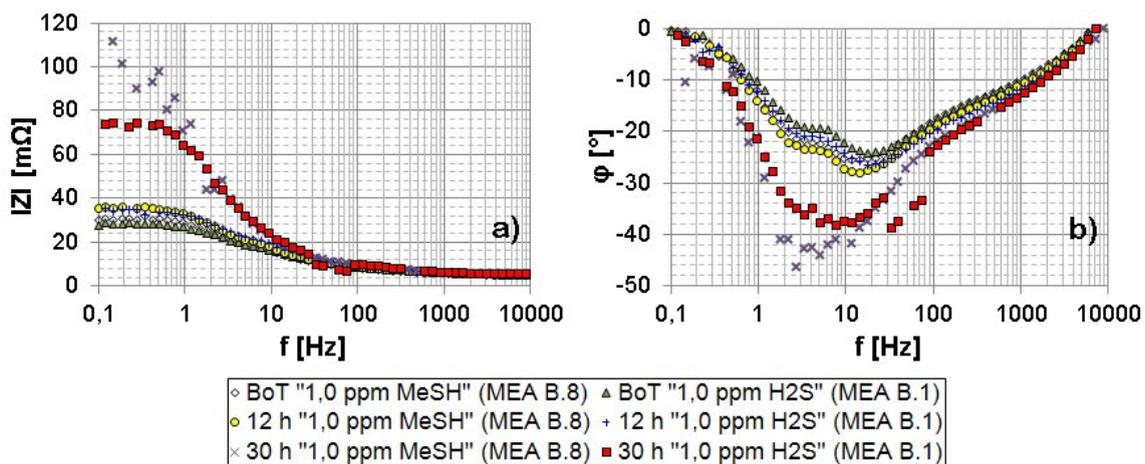


Abb. 6.17: a) Veränderung des Betrages der Impedanz b) Veränderung des Phasenwinkels einer PEMFC bei fortschreitender Vergiftung mit 1 ppm MeSH und H₂S

In Abbildung 6.17 ist ein Vergleich zwischen beiden Schwefelverbindungen für den Betrag der Impedanz (a) und der Phasenverschiebung (b) dargestellt. Methylmerkaptan und Schwefelwasserstoff verhalten sich im Impedanzspektrum ähnlich. Der Anstieg von Gesamtimpedanz und Phasenwinkel zeigt sich im Frequenzbereich von 1 bis 20 Hz besonders ausgeprägt.

Tabelle 6.4 fasst die Änderung von Betrag, Realteil, Imaginärteil und Phasenverschiebung für die ausgewählten Frequenzen 3,4 Hz, 11,7 Hz und 3,1 kHz nach 30 Stunden Vergiftung zusammen (vgl. Kapitel 6.1.4). Die Resultate in Tabelle 6.4 stützen das Fazit der Diagrammauswertung, dass beide Schwefelverbindungen ein ähnliches Impedanzspektrum hervorrufen. Der Imaginärteil steigt von allen Größen am stärksten an. Am ausgeprägtesten fällt diese Tendenz im niederfrequenten Bereich bei 3,4 Hz aus. Bei hohen Frequenzen (3,1 kHz) treten sowohl bei Schwefelwasserstoff als auch bei Methylmerkaptan keine Änderungen der Impedanz auf.

Gemäß Addato et al. (2011) [92] könnten bei der Adsorption von Merkaptanen Formen von R-S-Pt und Pt-S an der Katalysatoroberfläche vorliegen. Grundsätzlich ähnelt dieser Mechanismus dem einer Schwefelwasserstoffvergiftung, was das ähnliche Verhalten des Impedanzspektrums erklären würde. Die von Addato et al. (2011) beobachtete stärkere Reduzierung der Katalysatoraktivität bei Thioalkyl-Bedeckung (R-S-Pt) als bei reiner Schwefelbedeckung (Pt-S) könnte mit zunehmender Vergiftungsdauer deutlicher ins Gewicht fallen. Dadurch findet eine zusätzliche Deaktivierung der Katalysatoroberfläche statt, die einen höheren Ladungstransferwiderstand und damit eine größere Zellimpedanz zur Folge haben könnte.

Tab. 6.4: Vergleich der Änderung von Betrag (Z), Realteil ($Re(Z)$), Imaginärteil ($Im(Z)$) und Phasenverschiebung (φ) bei Vergiftung mit 1 ppm MeSH und H_2S

		ΔZ	$\frac{Z_{EoT}}{Z_{BoT}}$	$\Delta Re(Z)$	$\frac{Re(Z)_{EoT}}{Re(Z)_{BoT}}$	$\Delta Im(Z)$	$\frac{Im(Z)_{EoT}}{Im(Z)_{BoT}}$	$\Delta \varphi$	$\frac{\varphi_{EoT}}{\varphi_{BoT}}$
		[mΩ]	[-]	[mΩ]	[-]	[mΩ]	[-]	[°]	[-]
3,4 Hz	MeSH	17,8	1,9	7,3	1,4	20,3	3,7	25,0	2,2
	H₂S	18,1	1,9	11,7	1,6	16,2	3,4	17,1	1,9
11,7 Hz	MeSH	5,0	1,3	1,7	1,1	6,6	2,1	15,4	1,6
	H₂S	5,8	1,4	2,6	1,2	6,9	2,2	14,4	1,6
3,1 kHz	MeSH	0,2	1,0	0,2	1,0	0,2	1,4	1,7	1,4
	H₂S	0,2	1,0	0,2	1,0	0,2	1,4	1,9	1,4

6.3 Vergleich der beiden eingesetzten MEA-Typen

6.3.1 Vergleich der Wirkung von COS und H₂S auf verschiedene MEAs

Beide in den Versuchen verwendeten Membran-Elektroden-Einheiten besaßen die gleichen Eigenschaften, entstammten aber unterschiedlichen Produktionchargen. Da während der Messungen zum einen deutliche Unterschiede in der Leistungsfähigkeit von MEA A und MEA B und zum anderen auch verschiedene Reaktionen auf die Schwefelverbindungen festzustellen waren, werden an dieser Stelle beide Membran-Elektroden-Einheiten gegenübergestellt.

Bereits bei der Durchführung der Basistests fiel auf, dass die Membran-Elektroden-Einheit vom Typ B deutlich hinter der Leistungsfähigkeit von MEA A zurückblieb. Abbildung 6.18 stellt einen Vergleich der Start-Kennlinien (BoT) aller eingesetzten Membran-Elektroden-Einheiten gegenüber. Für die Darstellung wurden jeweils die Mittelwerte der Zellspannungen bei den entsprechenden Stromdichten ermittelt. Lagen die Zellspannungen im Leerlauf auf gleichem Niveau, wurden die Unterschiede mit zunehmender Stromdichte immer deutlicher. Bei einer Stromdichte von $0,4 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$ wies MEA B eine um 32 mV geringere Zellspannung auf. Bei $0,7 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$ wuchs diese Differenz sogar auf 81 mV an.

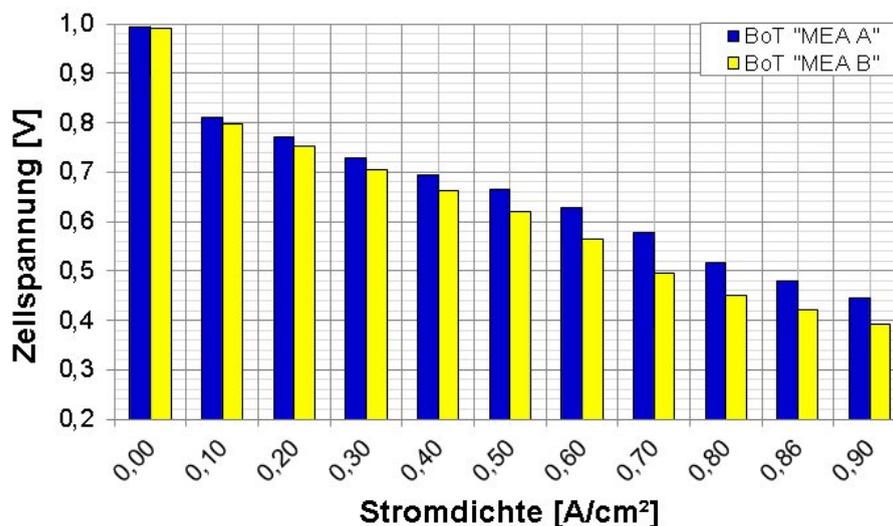


Abb. 6.18: Vergleich der Mittelwerte der Zellspannungen der BoT-Kennlinien von MEA A und MEA B

Deutliche Unterschiede zeigten sich ebenfalls in den Zellspannungsverläufen während der Kontaminationsversuche (Abb. 6.19). MEA A verhielt sich bei Schwefelwasserstoff- und Carbonylsulfidvergiftung ähnlich. MEA B wies nicht nur zu Beginn der Versuchsreihen eine erheblich geringere Zellspannung aus, sondern verlor sehr viel schnell-

ler an Leistung als MEA A. Die Zellspannung von MEA A.8 und MEA A.1 sank in den ersten 24 h des Kontaminationsversuches vergleichsweise langsam. Erst nach 24 h nahm der Zellspannungsverlust stetig zu, bis nach 36 h ein rapides Absinken der Zellspannung einsetzte. Bei der H_2S -Vergiftung von MEA B (MEA B.1) fehlte die Ausprägung des „plateauähnlichen“ Bereiches wie bei MEA A. Die Zellspannungen sanken sofort sehr stark, so dass bereits nach rund 40 h die Abschaltgrenze erreicht wurde. Darüber hinaus unterschied sich das Verhalten von MEA B bei Vergiftung mit Schwefelwasserstoff und Carbonylsulfid. Der Zellspannungsverlust bei COS (MEA B.3) fiel von Beginn an sehr viel stärker aus als bei H_2S . Der Katalysator reagierte in diesem Fall sehr stark auf die Art der Schwefelverbindung. Da bei allen Versuchen auf der Kathodenseite gleiche Bedingungen herrschten und die Messreihen mit MEA B reproduzierbare Ergebnisse lieferte (vgl. Abb. 6.14), kann die Ursache für das unterschiedliche Leistungsverhalten nur auf der Anode zu finden sein.

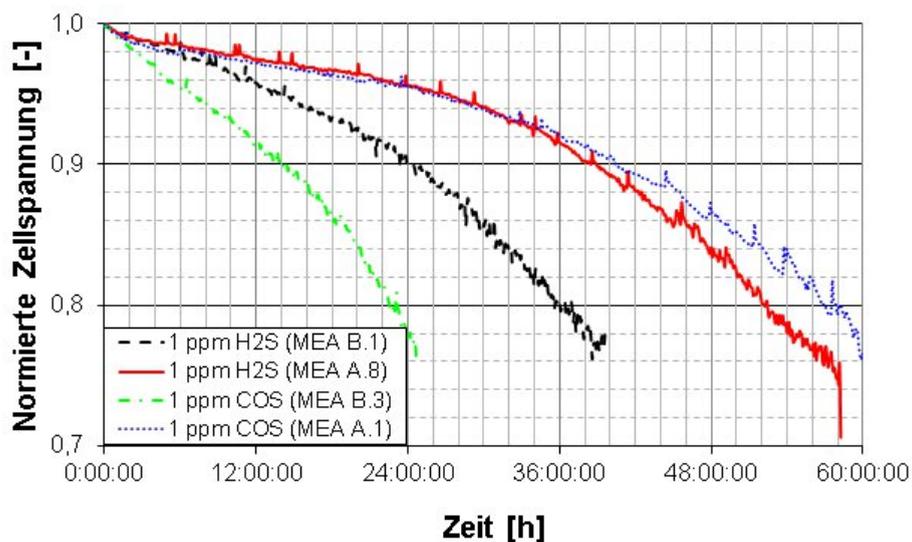


Abb. 6.19: Vergleich des Verlaufes der normierten Zellspannungen bei COS- und H_2S -Vergiftung von MEA A und MEA B

Die aufgetretenen Leistungsunterschiede der MEA-Chargen wurden vom MEA-Hersteller SolviCore bestätigt. Auch bei den internen Leistungstests lieferte MEA B eine um ungefähr 5 % geringere Zellspannung. Die Ursachen konnten bei SolviCore nicht so ohne weiteres aufgeklärt werden [146]. Generell scheint für die chemische Reaktion bei MEA B weniger aktive Katalysatorfläche zur Verfügung zu stehen. Die Gründe hierfür können sehr vielfältig sein. Da besonders große Unterschiede bei COS- und H_2S -Betrieb vorlagen, könnte vermutet werden, dass möglicherweise Ruthenium der Auslöser der Probleme ist. Durch die mögliche Bildung von Pt-CO- und Pt-S-Komplexen [3] während der COS-Kontamination könnte somit eine stärkere

Zellspannungsabnahme als bei H_2S erwartet werden. Eine verminderte Wirksamkeit der Platin-Ruthenium-Legierung würde aufgrund des hohen Kohlendioxidgehaltes auch eine verminderte Leistungsfähigkeit im Betrieb ohne Schwefelverbindungen erklären. Eine abschließende Aufklärung der Ursachen ist jedoch nur möglich, wenn durch den MEA-Hersteller detaillierte Analyseergebnisse zur Verfügung gestellt werden würden. Leider liegen diese Ergebnisse nicht vor.

6.3.2 Vergleich der EIS-Messungen

Die Untersuchungen mit der Impedanzspektroskopie bestätigten die Ergebnisse aus Kapitel 6.3.1. Abbildung 6.20 zeigt einen Vergleich der Spektren der unvergifteten Membran-Elektroden-Einheiten. Die Gesamtimpedanz der Ortskurve von MEA A ist deutlich kleiner als bei MEA B. Außerdem fällt auf, dass beide lokalen Maxima von MEA A mit einem Imaginärteil von ungefähr $4,5 \text{ m}\Omega$ fast gleich groß ausfallen. Bei MEA B ist das niederfrequente Maximum mit einem Imaginärteil von mehr als $7 \text{ m}\Omega$ ausgeprägter als das höherfrequente mit einem Imaginärteil von knappen $6,5 \text{ m}\Omega$.

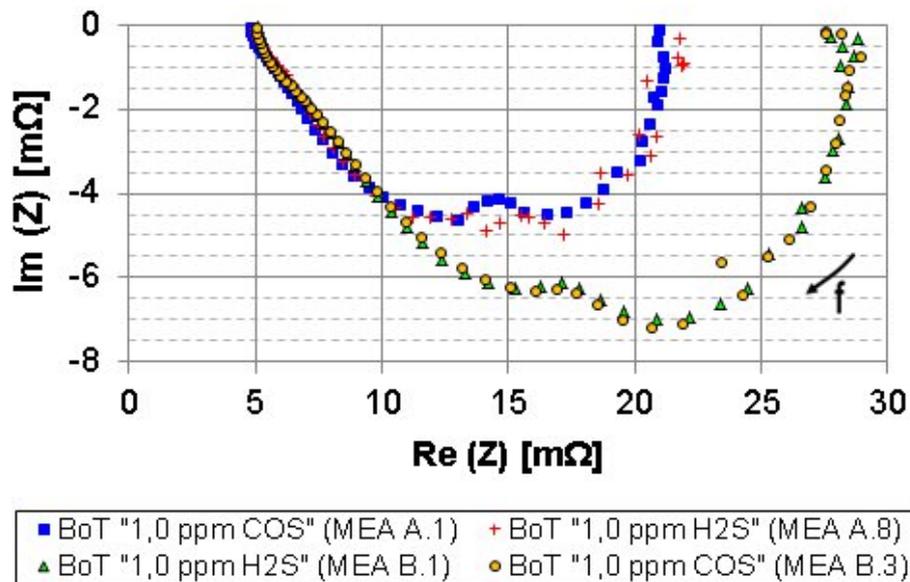


Abb. 6.20: Gegenüberstellung der EIS-Spektren von MEA A und MEA B zu Beginn der Versuchsreihen im Nyquist-Diagramm

In der Darstellung der Bode-Diagramme ist deutlich erkennbar, dass sich beide MEA-Chargen bei Frequenzen über 1 kHz kaum voneinander unterscheiden. Das bedeutet, dass die Ursachen der unterschiedlichen Leistungsfähigkeit eindeutig im Bereich der Elektrodenreaktion zu suchen sind. Die Zunahme der Impedanz von

MEA B erfolgt schon bei Frequenzen < 1 kHz, tritt ab < 100 Hz deutlicher in Erscheinung und fällt zwischen 1 und 10 Hz am deutlichsten aus. Im unteren Frequenzbereich wurde für MEA A ein Polarisationswiderstand von rund $21 \text{ m}\Omega$ gemessen. Für MEA B ergab sich ein Wert von ca. $27 \text{ m}\Omega$. Da sich ansonsten die Formen der Bode-Diagramme beider MEA-Typen sehr ähneln, kann vermutet werden, dass der Unterschied in den ohmschen Komponenten liegen könnte. Daher erscheint die Schlussfolgerung möglich, dass die Membran-Elektroden-Einheiten vom Typ B im Reformatbetrieb einen höheren Ladungstransferwiderstand aufwiesen als MEA A.

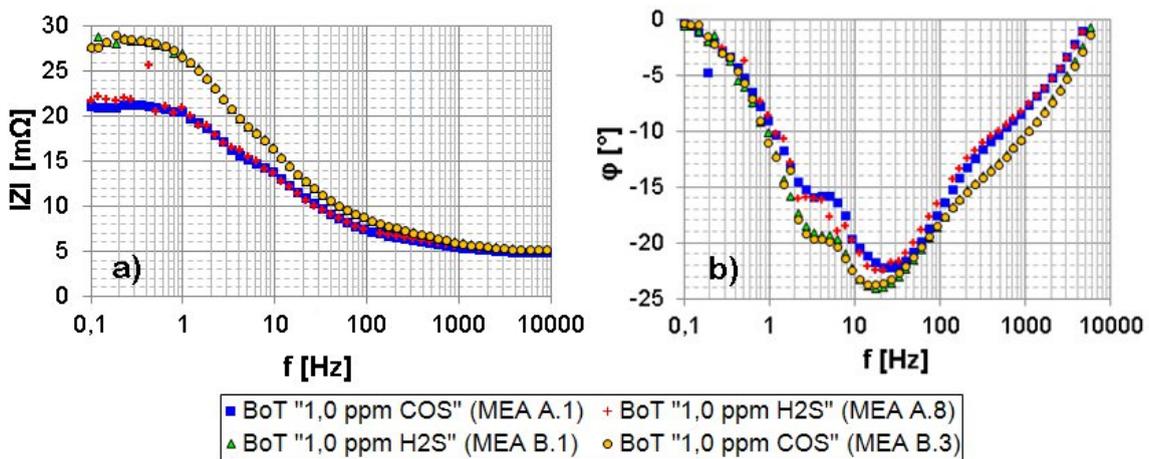


Abb. 6.21: Vergleich der EIS-Spektren von MEA A und MEA B zu Beginn der Versuchsreihen im Bode-Diagramm a) Betrag der Impedanz b) Phasenwinkel

6.4 Zusammenfassung der Ergebnisse

Es wurde die Wirkung von ausgewählten Schwefelverbindungen auf die Zellspannung und den Wirkungsgrad von PEM-Brennstoffzellen untersucht. Als Vertreter der anorganischen Schwefelverbindungen kamen Carbonylsulfid (COS) und als Vertreter der organischen Schwefelverbindungen Methylmerkaptan (MeSH) zum Einsatz. Für die Vergleichsmessungen diente Schwefelwasserstoff. Carbonylsulfid, Methylmerkaptan und Schwefelwasserstoff verhielten sich im Vergiftungsverhalten ähnlich und verursachten schon bei Konzentrationen von < 1 ppm im Anodengas dramatische Zellspannungs- und Wirkungsgradverluste. Bei einer Konzentration von 1 ppm wurde nach ca. 60 h ein Leistungsverlust von $> 25 \%$ erreicht. Der elektrische Bruttowirkungsgrad sank um 10 %. In Anlehnung an den Ansatz von Heinzl et al. (2002) [50] wurde eine Prognose für das Absinken der Zellspannung auf einen bestimmten Wert in Abhängigkeit von der Konzentration abgegeben. Demnach würde bei einer Konzentration von 0,01 ppm Carbonylsulfid im Anodengasstrom nach ungefähr 6000

Stunden ein Leistungsverlust von 18 % zu verzeichnen sein. Bei einem angestrebten Lebensdauerziel für stationäre Brennstoffzellensysteme von 40.000 h würden selbst so geringe Konzentrationen wie 0,01 ppm zu einer vorzeitigen Zerstörung des Brennstoffzellenstacks führen.

Zur genaueren Analyse der Schadwirkung an der PEMFC-Anode wurde die elektrochemische Impedanzspektroskopie eingesetzt. Das Impedanzspektrum der unvergifteten Brennstoffzelle bestand im Wesentlichen aus zwei gestauchten und sich überlagernden kapazitiven Bögen. Die Impedanzspektren verhielten sich bei Vergiftung der PEMFC-Anode bei allen drei Schwefelverbindungen ähnlich. Es war eine Zunahme der Zellimpedanz im Bereich der Elektrodenreaktion bei Frequenzen von 1 bis 100 Hz zu verzeichnen. Besonders stark fiel der Anstieg zwischen 1 bis 10 Hz aus. Die getesteten Schwefelverbindungen adsorbieren an der Katalysatoroberfläche. Durch die Blockade der aktiven Katalysatorzentren kommt es zur Hemmung der Wasserstoffdissoziation, was sich in einer Vergrößerung des Ladungstransferwiderstandes bemerkbar macht. Gemäß den Untersuchungen von Ciureanu et al. [128], [114] äußert sich die Hemmung der Wasserstoffdissoziation besonders im niederfrequenten Teil des Elektrodenbogens. Diesbezüglich kann auch aus den Ergebnissen dieser Arbeit geschlossen werden, dass sich im Impedanzspektrum die Hemmung der Wasserstoffdissoziation durch Schwefeladsorption zeigte.

Während der Untersuchungen kamen zwei verschiedene Membran-Elektroden-Einheiten zum Einsatz, die zwar gleiche Eigenschaften aufwiesen, aber aus unterschiedlichen Produktionschargen stammten. MEA B zeigte nicht nur eine deutlich geringere Leistungsfähigkeit gegenüber MEA A, sondern reagierte auch deutlich empfindlich auf die Schwefelverbindungen. Besonders drastisch offenbarten sich die Unterschiede bei der COS-Vergiftung. Anhand der Impedanzspektren könnte vermutet werden, dass bei MEA B weniger aktive Katalysatorfläche an der Anode zur Verfügung stand. Aufgrund der besonderen Empfindlichkeit gegenüber COS, könnte weiterhin gemutmaßt werden, dass die Probleme möglicherweise aus einer verminderten Wirksamkeit des Rutheniums entstammen könnten. Die Leistungsunterschiede bei der Chargen wurden vom MEA-Hersteller bestätigt. Die Ursachen dafür konnten aber nicht abschließend geklärt werden.

Zusammenfassung und Ausblick

In der Arbeit wurde eine Methode zur Identifikation und Quantifizierung von Schwefelverbindungen im Biogas entwickelt. Die Analyse von sechs ausgewählten Schwefelverbindungen erfolgte mit einem GC-MS-System. Die Nachweisgrenzen bewegten sich in einem Rahmen von 400 ppb bis 7 ppm. Zur Gasanalyse wurden die Proben aus Laborreaktoren und Praxisanlagen entnommen. Die Analysen ergaben die unten aufgeführten Ergebnisse.

1. Neben großen Mengen H_2S (42-2589 ppm) wurden vor allem im Rohbiogas der Laborreaktoren weitere Schwefelverbindungen, wie z.B. Methylmerkaptan, Dimethylsulfid sowie Carbonylsulfid, in erheblichen Mengen nachgewiesen.
2. Die Konzentrationen an Schwefelverbindungen im durch biologische Entschwefelung gereinigten Biogas der Praxisanlagen lagen unter denen der Laborreaktoren. Dennoch wurden H_2S zum Teil im 3-4stelligen ppm-Bereich und in Spuren auch Methylmerkaptan, Dimethylsulfid, Schwefelkohlenstoff und Carbonylsulfid detektiert.
3. Die Bildung volatiler Schwefelverbindungen hängt von der Zusammensetzung des zugeführten Substrates, der Prozesstemperatur, der Raumbelastung und des Fermentationsverfahrens ab.
4. Bei der zweistufigen Feststoffvergärung mit Bioleaching traten im Gas des für die Biogasnutzung relevanten Anaerobfilters die geringsten Mengen an Schwefelverbindungen auf.

Für die Zellspannungs- und Degradationsuntersuchungen an PEM-Brennstoffzellen wurde ein Einzelzellenversuchsstand mit elektrochemischer Impedanzspektroskopie

entworfen, aufgebaut und getestet. Das Brennstoffzellenverhalten bei Vergiftung mit Schwefelverbindungen wurde beispielhaft an Carbonylsulfid und Methylmerkaptan untersucht. Als Referenzverbindung diente Schwefelwasserstoff. Die Resultate können folgendermaßen zusammengefasst werden:

1. Alle drei Schwefelverbindungen verhielten sich im Vergiftungsverhalten ähnlich. Bereits Konzentrationen von < 1 ppm bewirkten sehr starke Zellspannungs- und Wirkungsgradverluste.
2. Eine Prognose zeigte, dass eine Konzentration von 0,01 ppm Carbonylsulfid im Anodengas nach ca. 6000 Betriebsstunden einen Leistungsverlust von 18 % hervorrufen könnte, was eine vorzeitige Zerstörung des Brennstoffzellenstacks in stationären Anlagen bedeuten würde.
3. Die Impedanzspektroskopie ergab für alle getesteten Schwefelverbindungen eine starke Zunahme der Zellimpedanz im Bereich der Elektrodenreaktion bei Frequenzen von 1 bis 10 Hz. Dieses Verhalten lässt eine Hemmung der Wasserstoffdissoziation durch die Adsorption von Schwefel an den aktiven Zentren der Katalysatoroberfläche vermuten.

Für die direkte Nutzung von Biogas in PEM-Brennstoffzellensystemen muss eine vollständige Entfernung aller Schwefelverbindungen aus dem Biogas erfolgen. Da stationäre PEM-Brennstoffzellenanlagen bereits erfolgreich mit Erdgas betrieben werden, bedeutet das praktisch für den Biogaseinsatz, dass hinsichtlich der Schwefelverbindungen eine Reduzierung auf die für Erdgas geltenden Grenzwerte für den Gesamtschwefelgehalt vom Biogasanlagenbetreiber sichergestellt werden sollte. In den Brennstoffzellensystemen muss in einer weiteren Entschwefelungsstufe die Komplettentfernung des Schwefels vorgenommen werden. Dabei ist es besonders wichtig, die Entschwefelungsverfahren nicht nur auf H_2S und Merkaptane, sondern auch auf andere im Biogas auftretende Schwefelverbindungen wie z.B. Carbonylsulfid abzustimmen. Unterstützend wirkt ein möglichst niedriger Gehalt an Schwefelverbindungen im Rohbiogas. Eine optimierte Prozessführung der Biogasanlagen und möglicherweise der Einsatz eines zweistufigen Verfahrens, das Hydrolyse und Methanisierung trennt, könnten günstige Voraussetzungen für den Biogaseinsatz in stationären Brennstoffzellenanlagen bieten.

In dieser Arbeit standen die Schwefelverbindungen im Mittelpunkt des Interesses. Zukünftig müssen die Untersuchungen auch auf im Biogas enthaltene Verbindungen anderer Stoffklassen ausgedehnt werden. Dazu gehören beispielsweise Ketone und

Siloxane, die insbesondere bei der Vergärung von Abfällen vermehrt entstehen können. In Abhängigkeit von der der Brennstoffzelle vorgelagerten Reformertechnologie könnten diese Biogasbegleitstoffe den Brennstoffzellenstack erreichen. Entsprechend müsste auch für diese Verbindungen das Schadpotential ermittelt und gegebenenfalls Grenzwerte festgelegt werden.

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie eignet sich sehr gut zur Diagnostik von Brennstoffzellen. Im Falle des Einzelzellenversuchsstandes müssen in weiterführenden Arbeiten die Analysemethoden zur Interpretation der Impedanzspektren noch weiter verfeinert werden. Dazu gehört beispielsweise die Kurvenanpassung mit Hilfe von Ersatzschaltbildern, die den Reformat-Luft-Betrieb und verschiedene Fehlerphänomene beschreiben. Die Impedanzspektroskopie ist beim Einsatz von Mehrkanalimpedanzspektrometern auch für die Diagnose von Brennstoffzellenstacks einsetzbar. Die Entwicklung eines Impedanzspektroskopie-Versuchsstandes für Brennstoffzellenstacks könnte in Zukunft einen wichtigen Beitrag zur Analyse von im Praxiseinsatz befindlichen Stacks leisten.

Literaturreferenzen

- [1] EG&G Technical Service Inc: Fuel Cell Handbook 7th Edition; U.S. Department of Energy, November 2004. U.S. Department of Energy, November 2004
- [2] EIGENBERGER, G.: Seminar Membran-Brennstoffzellen-Systeme, Einführung und Übersicht; / Institut für Chemische Verfahrenstechnik (ICVT); Universität Stuttgart. 2004. – Forschungsbericht
- [3] ARANGO, E.; RANDHAVA, S.; REHMAT, A.: Effect of H₂S Poisoning on the I.-R.-Spectrum of CO and COS Adsorbed on Alumina-Supported Platinum. In: *Transaction of the Faraday Society* 65 (1969), S.552–560
- [4] KURZWEIL, P.; FISCHLE, H.-J.: A new monitoring method for electrochemical aggregates by impedance spectroscopy. In: *Journal of Power Sources* 127 (2004), S.331–340
- [5] MEIER, F.: Seminar Membran-Brennstoffzellen-Systeme, Membran-Brennstoffzellen Teil II; Institut für Chemische Verfahrenstechnik (ICVT), Universität Stuttgart; 2003
- [6] CEM Flüssigkeits-Dosiersystem mit geregelter Verdampfung - Produktinformation; Bronkhorst HIGH TECH
- [7] red-y smart controller GSC - Benutzerhandbuch; Vögtlin Instruments AG
- [8] ANDERSSON, F.; KARLSSON, A.; B.H., S.; EJLERTSSON, J.: Occurrence and Abatement of Volatile Sulfur Compounds during Biogas Production. In: *Journal of the Air & Waste Management Association* 54 (2004), S.855–861
- [9] Handreichung Biogas. Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V., Gülzow, 2005
- [10] STRIK, D.; DOMNANOVICH, M.; ZANI, L.; BRAUN, R.; HOLUBAR, P.: Prediction of trace compounds in biogas from anaerobic digestion using the MATLAB Neural Network Toolbox. In: *Environmental Modelling & Software* 20 (2005), S.803–810
- [11] SPOELSTRA, S.: Origin of objectionable odorous components in piggery wastes and possibility of applying indicator components for studying odour development. In: *Agriculture and Environment* 5 (1980), S.241–260

- [12] HOBBS, P.; PAIN, B.; KAY, R.; LEE, P.: Reduction of Odorous Compounds in Fresh Pig Slurry by Dietary Control of Crude Protein. In: *Journal of the Science of Food and Agriculture* 71 (1996), S.508–514
- [13] SPRENGER, B.; ENGLER, N.; MATZMOHR, R.: Laborversuche zur Trockenfermentation Erste Ergebnisse. In: *Gülzower Fachgespräche* Band 24, Trockenfermentation Stand der Entwicklung und weiterer F+E-Bedarf, Gülzow (04./05.Februar 2006)
- [14] Tagungsband Innovationsforum Brennstoffzellen in dezentralen Energieversorgungsanlagen. ZTS GmbH Region Riesa-Großenhain (Hrsg.), 2001
- [15] Eickes, C.: Persönliche Mitteilung vom 19.12.2012; SolviCore GmbH & Co. KG; Hanau-Wolfgang
- [16] WELLINGER, A.; BASERGA, U.; ; EDELMANN, W.; EGGER, K.; SEILER, B.: Biogas-Handbuch, Grundlagen Planung Betrieb landwirtschaftlicher Anlagen. 2. stark überarbeitete Auflage. Verlag Wirz AG, Aarau 1991. Verlag Wirz AG, Aarau, 1991
- [17] ATV-Schriftenreihe Biogas (1997), Universitätsdruckerei Bonn
- [18] NIELSEN, A.; JONSSON, S.: Trace determination of volatile sulfur compounds by solid-phase microextraction and GC-MS. In: *Analyst* 127 (2002), S.1045–1049
- [19] RASI, S.; VEIJANEN, A.; RINTALA, J.: Trace compounds of biogas from different biogas production plants. In: *Energy* 32 (2007), S.1375–1380
- [20] AHRENS, T.; WEILAND, P.: Biogasqualität bei Vergärung nachwachsender Rohstoffe. In: *Gülzower Fachgespräche* Workshop Aufbereitung von Biogas, FAL Braunschweig (17./18. Juni 2003), S.32–45
- [21] VISSCHER, P.: Microbial Turn-over of Volatile Sulfur Compounds. In: *NATO ASI Series, Microbiology of Atmospheric Trace Gases, Springer-Verlag Berlin-Heidelberg* 139 (1996)
- [22] NOVAK, J.; ADAMS, G.; CHEN, Y.-C.; ERDAL, Z.; FORBES JR., R.; GLINDEMAN, D.; HARGREAVES, J.; HENTZ, L.; HIGGINS, M.; MURTHY, S.; WITHERSPOON, J.: Generation Pattern of Sulfur Containing Gases from Anaerobically Digested Sludge Cakes. In: *Water Environment Research* 78 (2006)
- [23] FINSTER, K.; TANIMOTO, Y.; BAK, F.: Fermentation of methanethiol and dimethylsulfide by a newly isolated methanogenic bacterium. In: *Archives Microbiology* 157 (1992), S.425–430
- [24] HIGGINS, M.; CHEN, Y.-C.; YAROSZ, D.; MURTHY, S.; MAAS, N.; GLINDEMAN, D.; NOVAK, J.: Cycling of Volatile Organic Sulfur Compounds in

- Anaerobically Digested Biosolids and its Implications for Odors. In: *Water Environment Research* 78 (2006), S.243–252
- [25] KIENE, R.; CAPONE, D.: Microbial Transformations of Methylated Sulfur Compounds in Anoxic Salt Marsh Sediments. In: *Microbial Ecology* 15 (1988), S.275–291
- [26] DEVAI, I.; DELAUNE, R.: Formation of volatile sulfur compounds in salt marsh sediment as influenced by soil redox condition. In: *Organic Geochemistry* 23 (1995), S.283–287
- [27] KUSCH, S.; OECHSNER, H.; JUNGBLUTH, T.: Ausgewählte Ergebnisse zur Vergärung von Feststoffen in berieselten Boxenfermentern mit Batch-Betrieb. In: *Gülzower Fachgespräche* Band 24, Trockenfermentation Stand der Entwicklung und weiterer F+E-Bedarf, Gülzow (04./05. Februar 2006)
- [28] KRAFT, E.; HAUPT, T.; TSCHERPEL, B.: Ergebnisse zum Einfluss physikalischer Feststoffparameter auf die Trockenfermentation von nachwachsenden Rohstoffen. In: *Gülzower Fachgespräche* Band 24, Trockenfermentation Stand der Entwicklung und weiterer F+E-Bedarf, Gülzow (04./05. Februar 2006)
- [29] VOLLMER, G.-R.: Erste Ergebnisse zur kontinuierlichen Trockenfermentation im Labormaßstab. In: *Gülzower Fachgespräche* Band 24, Trockenfermentation Stand der Entwicklung und weiterer F+E-Bedarf, Gülzow (04./05. Februar 2006)
- [30] LINKE, B.; HEIERMANN, M.; MUMME, J.: Ergebnisse aus der wissenschaftlichen Begleitung der Pilotanlagen in Pirow und Clausnitz. In: *Gülzower Fachgespräche* Band 24, Trockenfermentation Stand der Entwicklung und weiterer F+E-Bedarf, Gülzow (04./05. Februar 2006)
- [31] GRONAUER, A.: Möglichkeiten und Grenzen des Batch-Verfahrens Bioferm. In: *Gülzower Fachgespräche* Band 24, Trockenfermentation Stand der Entwicklung und weiterer F+E-Bedarf, Gülzow (04./05. Februar 2006)
- [32] HÜBSCHMANN, H.-J.: Handbuch der GC/MS - Grundlagen und Anwendungen. VCH Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, 1996
- [33] WARDENCKI, W.: Review - Problems with determination of environmental sulphur compounds by gas chromatography. In: *Journal of Chromatography A* 793 (1998), S.1–19
- [34] Agilent 6890N Gaschromatograph - Benutzerhandbuch; Agilent Technologies; 2001
- [35] Agilent 5975 Mass Selective Detector, Hardware Manual, Agilent Technologies, 2005

- [36] WARDENCKI, W.; NAMIESNIK, J.: Studies on the Application of Solid-Phase Microextraction for Analysis of Volatile Organic Sulphur Compounds in Gaseous and Liquid Samples. In: *Chemia Analityczna (Warsaw)* 44 (1999), S.485–493
- [37] ELLNER, J.: Optimierung eines PEM-Brennstoffzellenstacks für den Betrieb mit Biogasreformat, Fachhochschule für Technik und Wirtschaft Berlin, Diplomarbeit, 2005
- [38] SPITTA, C.: Reformer-Module für mobile Brennstoffzellen-APUs im kleinen Leistungsbereich. Logos Verlag Berlin GmbH, 2008
- [39] KURZWEIL, P.: Brennstoffzellentechnik Grundlagen, Komponenten, Systeme, Anwendungen. Vieweg Verlag, 2003
- [40] MEIER, F.; KOLIOS, G.: Seminar Membran-Brennstoffzellen-Systeme, Membran-Brennstoffzellen Teil I; Institut für Chemische Verfahrenstechnik (ICVT); Universität Stuttgart; 2003
- [41] LARMINIE, J.; A., D.: Fuel Cell Systems Explained Second Edition. John Wiley & Sons Ltd., 2003
- [42] GOULD, B.; BATURINA, O.; SWIDER-LYONS, K.: Deactivation of Pt/VC proton exchange membrane fuel cell cathodes by SO₂, H₂S and COS. In: *Journal of Power Sources* 188 (2009), S.89–95
- [43] LOPES, T.; PAGANIN, V.; GONZALEZ, E.: The effects of hydrogen sulfide on the polymer electrolyte membrane fuel cell anode catalyst: H(2)S-Pt/C interaction products. In: *Journal of Power Sources* 196 (2011), S.6256–6263
- [44] KNIGHTS, S.; JIA, N.; CHUY, C.; ZHANG, J.: Fuel Cell Reactant Supply - Effects of Reactant Contaminants. In: *Fuel Cell Seminar 2005, Palm Springs*, 15.11.2005
- [45] SHI, W.; YI, B.; HOU, M.; SHAO, Z.: The effect of H₂S and CO mixtures on PEMFC performance. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007), S.4412–4417
- [46] JING, F.; HOU, M.; SHI, W.; FU, J.; YU, H.; MING, P.; YI, B.: The effect of ambient contamination on PEMFC performance. In: *Journal of Power Sources* 166 (2007), S.172–176
- [47] URIBE, F.; ZAWODZINSKI JR., T.: The effects of fuel impurities on PEM fuel cell performance / Los Alamos National Laboratory. 2001. – Forschungsbericht
- [48] SHI, S.; YI, B.; HOU, M.; JING, F.; YU, H.; MING, P.: The influence of hydrogen sulfide poisoning on proton exchange membrane fuel cell anodes. In: *Journal of Power Sources* 164 (2007), S.272–277

- [49] JÖRISSEN, L.; SCHÄTZLE, M.; SCHOLTA, J.; PAWLIK, J.: Influence of impurities on MEA performance and potential system impact. In: *International Workshop on the Effects of Fuel & Air Quality to the Performance of Fuel Cells*, 9-11 September 2009, Berlin
- [50] HEINZEL, A.; BENZ, W.; MAHLENDORF, F.; NIEMZIG, O.; ROES, J.: Investigations on Sulphur in a Catalytic Cracker for PEM Fuel Cells / University of Duisburg, Zentrum für Brennstoffzellentechnik GmbH. 2002. – Forschungsbericht
- [51] URDAMPILLETA, I.; URIBE, F.; ROCKWARD, T.; BROSHA, E.; PIVOVAR, B.; GARZON, F.: PEMFC Poisoning with H₂S: Dependence on Operating Conditions. In: *ECS Transactions* 11 (2007), S.831–842
- [52] URIBE, F.; BROSHA, E.; GARZON, F.; MIKKOLA, M.; PIVOVAR, B.; ROCKWARD, T.; VALERIO, J.; WILSON, M.: Effect of Fuel and Air Impurities on PEM Fuel Cell Performance / DOE Hydrogen Program FY Progress Report. 2005. – Forschungsbericht
- [53] ZHAI, Y.; BENDER, G.; DORN, S.; ANGELO, M.; BETHUNE, K.: Sulfur Dioxide Contamination in PEMFCs: Degradation and Recovery of Performance. In: *ECS Transactions* 16 (2008), S.873–880
- [54] ZHAI, Y.; BENDER, G.; DORN, S.; ROCHELEAU, R.: The Multiprocess Degradation of PEMFC Performance Due to Sulfur Dioxide Contamination and Its Recovery. In: *Journal of the Electrochemical Society* 157 (2010), S.B20–B26
- [55] ZHAI, J.; HOU, M.; ZHANG, H.; ZHOU, Z.; FU, J.; SHAO, Z.; YI, B.: Study of sulfur dioxide crossover in proton exchange membrane fuel cells. In: *Journal of Power Sources* 196 (2011), S.3172–3177
- [56] GARSANY, Y.; BATURINA, O.; PIETRON, J.; SWYDER-LYONS, K.: Impact of Sulfur Dioxide on the Performance of the PEMFC Cathodes. In: *ECS Transactions* 3 (2006), S.685–694
- [57] MOHTADI, R.; LEE, W.-K.; VAN ZEE, J.: The effect of temperature on the adsorption rate of hydrogen sulfide on Pt anodes in a PEMFC. In: *Applied Catalysis B: Environmental* 56 (2005), S.37–42
- [58] SHI, Z.; SONG, D.; ZHANG, J.; LIU, Z.; KNIGHTS, S.; VOHRA, R.; JIA, N.; HARVEY, D.: Transient Analysis of Hydrogen Sulfide Contamination on the Performance of a PEM Fuel Cell. In: *Journal of the Electrochemical Society* 154 (2007), S.B609–B615
- [59] SETHURAMAN, V.; WEIDNER, J.: Analysis of sulfur poisoning on a PEM fuel cell electrode. In: *Electrochimica Acta* 55 (2010), S.5683–5694

- [60] QI, Z.; HE, C.; KAUFMAN, A.: Poisoning of Proton Exchange Membrane Fuel Cell Cathode by CO in the Anode Fuel. In: *Electrochemical and Solid-State Letters* 4 (2001), S.A204–A205
- [61] QI, Z.; HE, C.; KAUFMAN, A.: Effect of CO in the anode fuel on the performance of PEM fuel cell cathode. In: *Journal of Power Sources* 111 (2002), S.239–247
- [62] BROSHA, E.; ROCKWARD, T.; URIBE, F.; GARZON, F. . I. . . B.-B.: Measurement of H(2)S Crossover Rates in Polymer Fuel Cell Membranes Using an Ion-Probe Technique. In: *Journal of the Electrochemical Society* 157 (2010), S.B180–B186
- [63] MOHTADI, R.; LEE, W.-K.; COWAN, S.; VAN ZEE, J.; MURTHY, M.: Effects of Hydrogen Sulfide on the Performance of a PEMFC. In: *Electrochemical and Solid-State Letters* 6 (2003), S.A272–A274
- [64] WATANABE, S.: Single Cell Test Protocol for Evaluating the Influence of Impurities in Hydrogen on Fuel Cell Performance / JARI Japan Automobile Research Institute. 22. October 2004, FCTESTNET. – Forschungsbericht
- [65] PIETRON, J.; LABERTY, C.; SWIDER-LYONS, K.: Metal Carbide-Based Hydrodesulfurization Catalysts as Sulfur-Tolerant Electrocatalysts for PEMFC Anodes. In: *ECS Transactions* 3 (2006), S.471–477
- [66] LOPES, T.; PAGANIN, V.; GONZALEZ, E.: Hydrogen sulfide tolerance of palladium copper catalysts for PEM fuel cell anode applications. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011), S.13703–13707
- [67] LOUCKA, T.: Adsorption and Oxidation of Sulphur and Sulphur Dioxide at the Platinum Electrode. In: *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 31 (1971), S.319–332
- [68] LOUCKA, T.: The Adsorption of Sulfur and of Simple Organic Substances on Platinum Electrodes. In: *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 36 (1972), S.369–381
- [69] NAJDEKER, E.; BISHOP, E.: The Formation and Behaviour of Platinum Sulphide on Platinum Electrodes. In: *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 41 (1973), S.79–87
- [70] FAROOQUE, M.; FAHIDY, T.: Low Potential Oxidation of Hydrogen Sulfide on a Rotating Tripolar Wiper-Blade Electrode via Continuous Anode Reactivation. In: *Journal of the Electrochemical Society* 124 (1977), S.1191–1195
- [71] FAROOQUE, M.; FAHIDY, T.: The Electrochemical Oxidation of Hydrogen Sulfide in the Tafel Region and under Mass Transport Control. In: *Journal of the Electrochemical Society* 125 (1978), S.544–546

- [72] CONTRACTOR, A.; LAL, H.: The Nature of Species Adsorbed on Platinum from SO₂ Solutions. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 93 (1978), S.99–107
- [73] CONTRACTOR, A.; LAL, H.: Two Forms of Chemisorbed Sulfur on Platinum and Related Studies. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 96 (1979), S.175–181
- [74] SZKLARCZYK, M.; CZERWINSKI, A.; SOBKOWSKI, J.: The Study of Electrode Processes of Sulphur Dioxide on Platinized Electrode by the Radiochemical Method. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 132 (1982), S.263–271
- [75] HORANYI, G.; RIZMAYER, E.: Radiotracer Study of the Adsorption of H₂S at a Platinized Platinum Electrode. In: *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 206 (1986), S.297–305
- [76] LAMY-PITARA, E.; TAINON, Y.; BEDEN, B.; BARBIER, J.: Nature and effects of sulphur adsorbed on platinum in acid medium. In: *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 279 (1990), S.291–303
- [77] PIETRON, J.: Dual-Pathway Kinetics Assessment of Sulfur Poisoning of the Hydrogen Oxidation Reaction at High Surface-Area Platinum/Vulcan Carbon Electrodes. In: *Journal of the Electrochemical Society* 156 (2009), S.B 1322–1328
- [78] RODRIGUEZ, J.; KUHN, M.; HRBEK, J.: The bonding of sulfur to a Pd (111) surface: photoemission and molecular orbital studies. In: *Chemical Physics Letters* 251 (1996), S.13–19
- [79] MATHIEU, M.-V.; PRIMET, M.: Sulfurization and regeneration of Platinum. In: *Applied Catalysis* 9 (1984), S.361–370
- [80] WANG, Y.; YAN, H.; WANG, E.: The electrochemical oxidation and the quantitative determination of hydrogen sulfide on a solid polymer electrolyte-based system. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 497 (2001), S.163167
- [81] MICHAELIDES, A.; HU, P.: Hydrogenation of S to H₂S on Pt(111): A first-principles study. In: *Journal of Chemical Physics* 115 (2001), S.8570–8574
- [82] LOUCKA, T.: The Formation and Reduction of an Oxide Layer on a Platinum Electrode Partially Covered with Adsorbed Sulphur. In: *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 44 (1973), S.321–327
- [83] CHANG, J.-R.; CHANG, S.-L.; LIN, T.-B.: Gamma -Alumina-Supported Pt Catalysts for Aromatics Reduction: A Structural Investigation of Sulfur Poisoning Catalyst Deactivation. In: *Journal of Catalysis* 169 (1997), S.338–346

- [84] CHANG, J.-R.; CHANG, S.-L.: Catalytic Properties of Gamma-Alumina-Supported Pt Catalysts for Tetralin Hydrogenation. In: *Journal of Catalysis* 176 (1998), S.42–51
- [85] LOUCKA, T.: Adsorption and Oxidation of Organic Compounds on a Platinum Electrode Partly Covered by Adsorbed Sulphur. In: *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 36 (1972), S.355–367
- [86] PUNYAWUDHO, K.; MA, S.; VAN ZEE, J.; MONNIER, J.: Effect of O₂ on the Adsorption of SO₂ on Carbon-Supported Pt Electrocatalysts. In: *Langmuir* 27 (2011), S.7524–7530
- [87] FORAL, M.; LANGER, S.: Characterization of Sulfur Layers from Reduced Sulfur Dioxide on Porous Platinum Black/Teflon Electrodes. In: *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 246 (1988), S.193–205
- [88] GARSANY, Y.; BATURINA, O.; SWIDER-LYONS, K.: Oxygen reduction reaction kinetics of SO₂ contaminated Pt₃Co and Pt/Vulcan carbon electrocatalysts. In: *Journal of the Electrochemical Society* 156 (2009), S.848–855
- [89] GARSANY, Y.; BATURINA, O.; SWIDER-LYONS, K.: Impact of Sulfur Dioxide on the Oxygen Reduction Reaction at Pt/Vulcan Carbon Electrocatalysts. In: *Journal of the Electrochemical Society* 154 (2007), S.B670–B675
- [90] SCHLENOFF, J.; LI, M.; LY, H.: Stability and Self-Exchange in Alkanethiol Monolayers. In: *Journal of American Chemical Society* 117 (1995), S.12528–12536
- [91] CHON, S.; PAIK, W.: Adsorption of self-assembling sulfur compounds through electrochemical reactions : Effects of potential, acid and oxidizing agents. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 3 (2001), S.3405–3410
- [92] ADDATO, M.; RUBERT, A.; BENITEZ, G.; FONTICELLI, M. H.; CARRASCO, J.; CARRO, P.; SALVAREZZA, R.: Alkanethiol Adsorption on Platinum: Chain Length Effects on the Quality of Self-Assembled Monolayers. In: *Journal of Physical Chemistry* 115 (2011), S.17788–17798
- [93] FU, J.; HOU, M.; DU, C.; SHAO, Z.; YI, B.: Potential dependence of sulfur dioxide poisoning and oxidation at the cathode of proton exchange membrane fuel cells. In: *Journal of Power Sources* 187 (2009), S.32–38
- [94] SHIMPALEE, S.: Overview of Fuel Cell R&D Activities at NSF I/UCRC for Fuel Cells: Opportunity for Research Collaboration. In: *ATPAC Annual Meeting, Bangkok Thailand*, 03. June 2008
- [95] MOHTADI, R.; LEE, W.; VAN ZEE, J.: Assessing durability of cathodes exposed to common air impurities. In: *Journal of Power Sources* 138 (2004), S.216–225

- [96] IMAMURA, D.; HASHIMASA, Y.: Effect of Sulfur-Containing Compounds on Fuel Cell Performance. In: *ECS Transactions* 11 (2007), S.853–862
- [97] BORUP, R.; BROSHA, E.; GARZON, F.; PIVOVAR, B.; ROCKWARD, T.; SPRINGER, T.; URIBE, F.; URDAMPILLETA, I.; VALERIO, J.: Effects of Fuel and Air Impurities on PEM Fuel Cell Performance. In: *DOE Hydrogen, Fuel Cells and Infrastructure Technologies, Kickoff Meeting, 2007*
- [98] SHI, W.; YI, B.; HOUA, M.; JING, F.; MING, P.: Hydrogen sulfide poisoning and recovery of PEMFC Pt-anodes. In: *Journal of Power Sources* 165 (2007), S.814–818
- [99] QUIJADA, C.; VAZQUEZ, J.; PEREZ, J.; ALDAZ, A.: Voltammetric behaviour of irreversibly adsorbed SO₂ on a Pt(111) electrode in sulphuric acid medium. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 372 (1994), S.243–250
- [100] AMPHLETT, J.; BAUMERT, R.; MANN, R.; PEPPLEY, B. A.; ROBERGE, T.: Performance Modeling of Ballard Mark IV Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell, I. Mechanistic Model Development. In: *Journal of the Electrochemical Society* 142 (1995), S.1–8
- [101] AMPHLETT, J.; BAUMERT, R.; MANN, R.; PEPPLEY, B. A.; ROBERGE, P.; HARRIS, T.: Performance Modeling of Ballard Mark IV Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell, II. Empirical Model Development. In: *Journal of the Electrochemical Society* 142 (1995), S.9–15
- [102] KIM, J.; LEE, S.; SRINIVASAN, S.; CHAMBERLIN, C.: Modeling of Proton Exchange Membrane Fuel Cell Performance with an Empirical Equation. In: *Journal of the Electrochemical Society* 142 (1995), S.2670–2674
- [103] LAURENCELLE, F.; CHAHINE, R.; HAMELIN, J.; AGBOSSOU, K.; FOURNIER, M.; BOSE, T.; LAPERRIERE, A.: Characterization of a Ballard MK5-E Proton Exchange Membrane Fuel Cell Stack. In: *Fuel Cells* 1 (2001), S.66–71
- [104] ZHANG, J.; WANG, H.; WILKINSON, D.; SONG, D.; SHEN, J.; LIU, Z.: Model for the contamination of fuel cell anode catalyst in the presence of fuel stream impurities. In: *Journal of Power Sources* 147 (2005), S.58–71
- [105] SHAH, A.; WALSH, F.: A model for hydrogen sulfide poisoning in proton exchange membrane fuel cells. In: *Journal of Power Sources* 185 (2008), S.287–301
- [106] ST-PIERRE, J.: PEMFC Contamination Model: Competitive Adsorption Followed by an Electrochemical Reaction. In: *Journal of the Electrochemical Society* 156 (2009), S.B291–B300

- [107] ST-PIERRE, J.: Proton exchange membrane fuel cell contamination model: Competitive adsorption followed by a surface segregated electrochemical reaction leading to an irreversibly adsorbed product. In: *Journal of Power Sources* 195 (2010), S.6379–6388
- [108] BARSOUKOV, J. (Hrsg.); MACDONALD, J. (Hrsg.): Impedance Spectroscopy. John Wiley & Sons Ltd., 2005
- [109] YUAN, X.-Z.; SONG, C.; WANG, H.: Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells - Fundamentals and Applications. Springer London Dordrecht Heidelberg New York, 2010
- [110] WAGNER, N.: Characterization of membrane electrode assemblies in polymer electrolyte fuel cells using a.c. impedance spectroscop. In: *Journal of Applied Electrochemistry* 32 (2002), S.859863
- [111] SCHILLER, C.; RICHTER, F.; GÜLZOW, E.; WAGNER, N.: Relaxation impedance as a model for the deactivation mechanism of fuel cells due to carbon monoxide poisoning. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 3 (2001), S.2113–2116
- [112] SCHILLER, C.; RICHTER, F.; GÜLZOW, E.; WAGNER, N.: Validation and evaluation of electrochemical impedance spectra of systems with states that change with time. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 3 (2001), S.374–378
- [113] LATHAM, R.: Algorithm Development for Electrochemical Impedance Spectroscopy Diagnostics in PEM Fuel Cells, University of Victoria, Diplomarbeit, 2004
- [114] CIUREANU, M.; MIKHAILENKO, S.; KALIAGUINE, S.: PEM fuel cells as membrane reactors: kinetic analysis by impedance spectroscopy. In: *Catalysis Today* 82 (2003), S.195206
- [115] ANDREAUS, B.; MCEVOY, A.; SCHERER, G.: Analysis of performance losses in polymer electrolyte fuel cells at high current densities by impedance spectroscopy. In: *Electrochimica Acta* 47 (2002), S.2223–2229
- [116] FREIRE, T.; GONZALES, E.: Effect of membrane characteristics and humidification conditions on the impedance response of polymer electrolyte fuel cells. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 503 (2001), S.5768
- [117] ISHIBASHI, Y.; NISHIKATA, A.; TSURU, T.: Electrochemical Impedance Spectroscopy of PEM Fuel Cell with Metal Bipolar Plates. In: *ECS Transactions* 16 (2009), S.85–89
- [118] PAGANIN, V.; OLIVEIRA, C.; TICIANELLI, E.; SPRINGER, T.; GONZALES, E.: Modelistic interpretation of the impedance response of a polymer electrolyte fuel cell. In: *Electrochimica Acta* 43 (1998), S.3761–3766

- [119] FISCHER, A.; JINDRA, J.; WENDT, H.: Porosity and catalyst utilization of thin layer cathodes in air operated PEM-fuel cells. In: *Journal of Applied Electrochemistry* 28 (1998), S.277–282
- [120] POURCELLY, G.; OIKONOMOU, A.; GAVACH, C.; HURWITZ, H.: Influence of the water content on the kinetics of counter-ion transport in perfluorosulphonic membranes. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 287 (1990), S.43–59
- [121] BOILLOT, M.; BONNET, C.; JATROUDAKIS, N.; CARRE, P.; DIDIERJEAN, S.; LAPICQUE, F.: Effect of Gas Dilution on PEM Fuel Cell Performance and Impedance Response. In: *Fuel Cells* 6 (2006), S.31–37
- [122] CIUREANU, M.; ROBERGE, R.: Electrochemical Impedance Study of PEM Fuel Cells. Experimental Diagnostics and Modeling of Air Cathodes. In: *Journal of Physical Chemistry B* 105 (2001), S.3531–3539
- [123] YUAN, X.; WANG, H.; SUN, J.; ZHANG, J.: AC impedance technique in PEM fuel cell diagnosis A review. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007), S.4365–4380
- [124] MALEVICH, D.; HALLIOP, E.; PEPPLEY, B. A.; PHAROAH, J.; KARAN, K.: Effect of Relative Humidity on Electrochemical Active Area and Impedance Response of PEM Fuel Cell / Queens - RMC Fuel Cell Research Centre, Kingston, Ontario, Canada. – Forschungsbericht
- [125] WAGNER, N.; SCHNURNBERGER, W.; MÜLLER, B.; LANG, M.: Electrochemical impedance spectra of solid-oxide fuel cells and polymer membrane fuel cells. In: *Electrochimica Acta* 43 (1998), S.3785–3793
- [126] JONG, H.; JEON, S.; KIM, S.-K.; LEE, S.-Y.; CHO, E.; KIM, H.-J.; HAN, J.; T.-H., L.: Complex Capacitance Analysis of Ionic Resistance and Interfacial Capacitance within Cathode Layers of PEMFC and DMFC Electrodes. In: *ECS Transactions* 25 (2009), S.985–994
- [127] RODAT, S.; SAILLER, S.; DRUART, F.; THIVEL, P.-X.; BULTEL, Y.; OZIL, P.: EIS measurements in the diagnosis of the environment within a PEMFC stack. In: *Journal of Applied Electrochemistry* 40 (2010), S.911–920
- [128] CIUREANU, M.; WANG, h.; QI, Z.: Electrochemical Impedance Study of Membrane-Electrode Assemblies in PEM Fuel Cells. II. Electrooxidation of H₂ And H₂/Co Mixtures on Pt/Ru-Based Gas-Diffusion Electrodes. In: *Journal of Physical Chemistry B* 103 (1999), S.9645–9657
- [129] KADYK, T.; HANKE-RAUSCHENBACH, R.; SUNDMACHER, K.: Nonlinear frequency response analysis for the diagnosis of carbon monoxide poisoning in PEM fuel cell anodes. In: *Journal of Applied Electrochemistry* 41 (2011), S.1021–1032

- [130] WANG, X.; HSING, I.-M.; LENG, Y.-J.; YUE, P.-L.: Model interpretation of electrochemical impedance spectroscopy and polarization behavior of H₂/CO mixture oxidation in polymer electrolyte fuel cells. In: *Electrochimica Acta* 46 (2001), S.4397–4405
- [131] CIUREANU, M.; WANG, H.: Electrochemical impedance study of anode CO-poisoning in PEM fuel cells. In: *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* 3 (2000), S.107–119
- [132] WRUCK, W.; MACHADO, R.; CHAPMAN, T.: Current Interruption Instrumentation and Applications. In: *Journal of Electrochemical Society* 134 (1987), S.539–546
- [133] BÜCHI, F.; MAREK, A.; SCHERER, G.: In Situ Membrane Resistance Measurements in Polymer Electrolyte Fuel Cells by Fast Auxiliary Current Pulses. In: *Journal of Electrochemical Society* 142 (1995), S.1895–1901
- [134] ANDREAUS, B.; SCHERER, G.: Proton-conducting polymer membranes in fuel cell humidification aspects. In: *Solid State Ionics* 168 (2004), S.311–320
- [135] Dynamische Regelung von Prozessen zur Vergärung nachwachsender Rohstoffe unter Verwendung eines Propionsäure erkennenden Gas-Sensor-Arrays (Teilvorhaben 1); Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe, Verbundprojekt, FKZ: 22015905; 2008
- [136] Grundlagen der Biogasgewinnung aus pflanzlicher Biomasse, Teilprojekt: Untersuchungen zur Entwicklung eines optimalen Verfahrens zur Vergärung von Biogas-Crops (Roggensilage) durch zweistufige Prozessführung mit Bioleaching; Projektträger Jülich (PTJ), Verbundprojekt, Förderkennzahl: 03SF0317G; 2008
- [137] Bundesmessprogramm zur Bewertung neuartiger Biomasse-Biogasanlagen; Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V., FKZ: 22003405; 2008
- [138] NIELSEN, A.; JONSSON, S.: Quantification of volatile sulphur compounds in complex gaseous matrices by solid-phase microextraction. In: *Journal of Chromatography A* 963 (2002), S.57–64
- [139] KOLB, B.: Gaschromatographie in Bildern Eine Einführung, 2. überarbeitete und erweiterte Auflage. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA., Weinheim 2002, S. 221ff.
- [140] SCHMERSAHL, R.: Interne Berechnungsvorschrift ATB; Leibniz-Institut für Agrartechnik Potsdam-Bornim e.V.; 2005
- [141] ANGELIDAKI, I.; ELLEGARD, L.; AHRING, B.: Application of the Anaerobic Digestion Process. In: *Biomethanation II, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York* 82 (2003), S.1–34

- [142] BISCHOFBERGER, W.; DICHTL, N.; ROSENWINKEL, K.-H.; SEYFRIED: *Anaerobtechnik*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005
- [143] STAMS, A.; OUDE ELFERINK, S.; WESTERMANN, P.: Metabolic Interactions Between Methanogenic Consortia and Anaerobic Respiring Bacteria. In: *Biomethanation I, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York* 81 (2003), S.31–56
- [144] SPRINGER, T.; ZAWODZINSKI, T.; WILSON, M.; GOTTESFELD, S.: Characterization of Polymer Electrolyte Fuel Cells Using AC Impedance Spectroscopy. In: *Journal of Electrochemistry Society* 143 (1996), S.587–599
- [145] WAGNER, N.; GÜLZOW, E.: Change of electrochemical impedance spectra (EIS) with time during CO-poisoning of the Pt-anode in a membrane fuel cell. In: *Journal of Power Sources* 127 (2004), S.341347
- [146] Andersch, S: Persönliche Mitteilung vom 26.07.2012; SolviCore GmbH & Co. KG; Hanau-Wolfgang
- [147] GOULD, B.; BENDER, G.; BETHUNE, K.; DORN, S.; BATURINA, O.; ROCHELEAU, R.; SWIDER-LYONS, K.: Operational Performance Recovery of SO(2)-Contaminated Proton Exchange Membrane Fuel Cells. In: *Journal of the Electrochemical Society* 157 (2010), S.B1569 – B1577
- [148] SONG, C.; TANG, Y.; ZHANG, J.; ZHANG, J.; WANG, H.; SHEN, J.; MCDERMID, S.; LI, J.; KAZAK, P.: PEM fuel cell reaction kinetics in the temperature range of 23–120 °C. In: *Electrochimica Acta* 52 (2007), S.2552–2561