Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V.

Name der Forschungsstelle(n)

14914 / 2

IGF-Vorhaben-Nr. / GAG

1.8.2006 - 31.7.2009

Bewilligungszeitraum

Schlussbericht für den Zeitraum : 1.8.2006 - 31.7.2009

zu dem aus Haushaltsmitteln des BMWi über die

AiF

geförderten IGF-Forschungsvorhaben

[X] Normalverfahren

[ ] Fördervariante ZUTECH

Forschungsthema :

Membranentwicklung für PEM-Brennstoffzellen mit Hilfe eines neuartigen beschleunigten Degradationstests auf Basis einer Brennstoffzellen-Produktwasser-Analytik

Für ein ZUTECH-Vorhaben sind folgende zusätzliche Angaben zu machen:

Der fortgeschriebene Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

[ ] ist beigefügt

[ ] liegt bereits vor

[ ] wird fristgerecht nachgereicht

Duisburg, 18.11.2009

Ort, Datum

Unterschrift der/des Projektleiter(s)

Institut für Chemische Verfahrenstechnik

Name der Forschungsstelle(n)

14914 N /

IGF-Vorhaben-Nr. / GAG

01.08.2006-31.07.2009

Bewilligungszeitraum

Schlussbericht für den Zeitraum : 01.08.2006-31.07.2009

zu dem aus Haushaltsmitteln des BMWi über die

AiF

geförderten IGF-Forschungsvorhaben

[X] Normalverfahren

[ ] Fördervariante ZUTECH

Forschungsthema :

„Membranentwicklung für PEM-Brennstoffzellen mit Hilfe eines neuartigen beschleunigten Degradationstest auf Basis einer Brennstoffzellen-Produktwasser-Analytik“

Für ein ZUTECH-Vorhaben sind folgende zusätzliche Angaben zu machen:

Der fortgeschriebene Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

[ ] ist beigefügt

[ ] liegt bereits vor

[ ] wird fristgerecht nachgereicht

Universität Stuttgart
Institut für Chemische Verfahrenstechnik
Abteilung für Polymer- und Membranentwicklung
Dr. Jochen Kerres
D-70199 Stuttgart, Böblinger Str. 72

Stuttgart 9.11.09

Ort, Datum

Unterschrift der/des Projektleiter(s)

Inhaltsverzeichnis

1 Zusammenfassung 1

2 Einleitung und Zielstellung 4

Bericht der Forschungsstelle IUTA e.V. 7

3 PEM-Brennstoffzelle 8
3.1 Grundlagen 8
3.2 Versuchsstand 14
3.3 Versuchsstandbetrieb 18
3.3.1 Stack mit Gore Primea 57 Membranen (5 Zellen) 18
3.3.2 Stack mit ICVT-Membranen MAC006 (5,4,3 Zellen) 22
3.3.3 Stack mit ICVT-Membranen MAC025 (5 Zellen) 26
3.3.4 Stack mit ICVT-Membranen MAC025 (4 Zellen) 27
3.3.5 Vergleich der Stacks 29

4 Analytik 31
4.1 Einleitung 31
4.2 Entwicklung der Ultraspurenanalytik 33
4.3 Künstlicher Degradationstest (Fenton-Test) 38
4.4 Entwicklungen der Extraktionsverfahren 38
4.5 Produktwasseranalyse (MAC006 und Gore Primea 57) 39
4.6 Optimierung und Validierung der Ultraspurenanalytik 41
4.7 Produktwasseranalyse (MAC025) 49
4.8 Möglicher Degradationsmechanismus 57
4.9 Massenbilanzierung 60
4.10 Zusammenfassung 61
4.11 Projektbezogene Publikationen 62

Bericht der Forschungsstelle ICVT 71

5 Membranentwicklung 72
5.1 Beginn der Arbeiten und Fortschritte während des ersten Jahres 72
5.2 Fortschritte im zweiten Jahr 83
5.2.1 Weiterentwicklung SPSU-BP50 83
5.3 Weitere Polymerentwicklungen im dritten Jahr 98
5.4 Beurteilung der Brennstoffzellenergebnisse aus Membranentwickler Sicht 101
5.4.1 Stack mit MAC006 Membranen 101
5.4.2 Stack mit MAC025 Membranen 102
5.5 Zusammenfassung und Ausblick 108

1 Zusammenfassung

Entsprechend der Ziele des Vorhabens wurde am IUTA ein Brennstoffzellen-Versuchsstand entwickelt und aufgebaut, mit dem das aus der Brennstoffzelle ausgetragene Wasser anodenseitig und kathodenseitig getrennt kondensiert und in Probegefäßen gesammelt wird. Der LabVIEW-gesteuerte Versuchtsstand erlaubt den strom-, spannungs- oder leistungsgeführten Betrieb der Brennstoffzelle.

Es wurden Brennstoffzellen-Stacks der Ulmer Brennstoffzellen Manufaktur (UBzM) GmbH betrieben. Als kommerziell erhältliche Membran wurde die Gore Primea 57-Membran genutzt. Ein UBzM-Stack wurde während des Vorhabens mit zwei unterschiedlichen, vom Projektpartner ICVT entwickelten Membranen bestückt und betrieben.

Entsprechend der Planung wurden stromgeführte Kennlinien und leistungsgesteuerte Rampen (30%, 50% und 70% der Maximalleistung des Stacks) gefahren. Der geplante Stufenbetrieb unter Extrembedingungen für kurze Probenahme-Zeiträume wurde nicht systematisch vorgenommen, da die dabei kondensierbaren Wassermengen sich für die Analytik als viel zu gering erwiesen.

Im Rahmen des Vorhabens wurde am IUTA eine Ultraspurenanalytik auf Basis eines Festphasenextraktionsverfahrens und anschließender LC-UV-MS/MS- und LC-MS-Analytik aufgebaut, um das Wasser der Brennstoffzelle hinsichtlich charakteristischer Membranabbauprodukte zu untersuchen. Mit der entwickelten Ultraspurenanalytik konnten zwei signifikante Markersubstanzen (4-Hydroxybenzoesäure und 4-Hydroxybenzaldehyd) erfolgreich identifiziert werden. Die im Brennstoffzellenwasser gefundenen Markersubstanzen konnten über einen adaptierten reproduzierbaren künstlichen Stresstest (Fenton-Reaktion) einem chemischen Degradationsmechanismus zugeordnet werden. Durch die im künstlichen Stresstest erzeugten Oxidationsprodukte einer Modellsubstanz (4,4-Biphenol), welches ein Bestandteil der vom ICVT entwickelten sulfonierten Polyarylethersulfon-Membran ist, konnte die Herkunft der 4-Hydroxybenzoesäure aufgeklärt werden.

Das Brennstoffzellenwasser der Gore-Membran wurde auch mit der entwickelten Methode (Ultraspurenanalytik) untersucht. Es konnten keine Abbauprodukte gefunden werden. Da die genaue Struktur der Gore-Membran vom Hersteller nicht offengelegt ist, konnte auch keine entsprechende Analytik innerhalb des Vorhabens aufgebaut werden. Bei der Gore-Membran wurde daher zusätzlich eine Fluorid-

Analytik durchgeführt, da für perfluorierte und teilfluorierte Ionomere die Fluorwasserstoffsäure (HF) eines der Hauptprodukte der chemischen Degradation ist, die leicht gemessen werden kann. Über den gesamten Versuchszeitraum konnte kein Fluorid nachgewiesen werden, die Membran erwies sich damit als ausgesprochen stabil.

Von dem Projektpartner ICVT konnte während der Projektlaufzeit eine Reihe von nichtfluorierten und teilfluorierten Polymeren und von Block-co-Polymeren entwickelt und auf ihre Eignung als Brennstoffzellenmembran getestet werden. Dabei stellten sich die Polymere SPTEK, SPTS und SPTES jedoch als nicht geeignet heraus. Die Polymere SPTS und SPTES könnten nach den vorliegenden Ergebnissen aber sehr gut als Blendkomponente für Hochtemperaturmembranen geeignet sein. Das aussichtsreichste nichtfluorierte Polymer in dem Projekt war das mit Polybenzimidazol (PBI) verstärkte sulfonierte Polyethersulfon SPSU-BP50. Die Katalysatorbeschichtung der Membranen stellte sich in dem Vorhaben als schwierig heraus. Es war nicht möglich Beschichtungen zu erzielen, die bzgl. Effektivität und Haftung denen kommerzieller Membranen entsprach. Hier besteht dringender Entwicklungsbedarf, da die guten Eigenschaften der Membranen (Protonenleitfähigkeit, niedrige Quellungswerte) durch nicht adäquate Katalysatorbeschichtungen im Brennstoffzellenbetrieb nicht zur Geltung kommen und vorzeitige Degradation nach Ablösen der Katalysatorschicht von der Membran erfolgen kann.

Weitere erfolgversprechende Polymere sind die Block-co-Polymere, die trotz einer sehr niedrigen IEC, Wasseraufnahme und Quellung sehr gute Widerstandswerte zeigen. Erfolgreich verlief zudem die Weiterentwicklung des teilfluorierten Polymers SFS001.

Degradationsuntersuchungen von Basenüberschußmembranen mit dem Fenton Test ergaben, dass es für unterschiedliche Polymere unterschiedlich gute Blendpartner gibt. Im Fall des SPSU-BP50 wurde als beste Partner PBI-OO identifiziert.

Innerhalb des Projekts konnten die SPSU/PBI Blendmembranen beim Projektpartner IUTA in der Brennstoffzelle getestet werden. Mit der dort entwickelten Ultraspurenanalytik wurden Markersubstanzen identifiziert und quantifiziert, die durch Membranabbau entstehen.

An der Forschungsstelle ICVT sind noch eine Reihe an weiterentwickelten Membranen hergestellt worden, die von ihren Kenndaten her in der Brennstoffzelle

sehr gute Ergebnisse erzielen sollten, aber aus zeitlichen Gründen innerhalb der Projektlaufzeit nicht mehr in einem Stack getestet werden konnten.

Die Ziele des Vorhabens wurden zum größten Teil erreicht:

Ein geeigneter Brennstoffzellen-Versuchsstand wurde aufgebaut und es wurden Stacks mit einer kommerziellen Membran und zwei vom ICVT entwickelten Membranen betrieben. Anhand des kondensierten Brennstoffzellenwassers wurde eine Ultraspurenanalytik erfolgreich entwickelt, mit der Markersubstanzen identifiziert und quantifiziert wurden, die einem chemischen Membranabbaumechanismus zugeordnet werden konnten.

Nicht zuletzt aufgrund von in dem Vorhaben nicht lösbaren Problemen bei der Katalysatorbeschichtung schienen die entwickelten Membranen des ICVT nicht so stabil und leistungsstark wie die kommerzielle Gore-Membran. Hier besteht dringender Entwicklungsbedarf. Inzwischen steht eine Vielzahl weiterentwickelter Membranen am ICVT zur Verfügung, deren erfolgversprechende Eigenschaften bei adäquater Katalysatorbeschichtung im Brennstoffzellenbetrieb zu Geltung kommen werden.

Ausblick:

Der Brennstoffzellen-Versuchsstand muss für weitere Untersuchungen dringend mit einer umfassenden Sicherheitstechnik ausgestattet werden, um einen kontinuierlichen 24 Stunden-Betrieb zu ermöglichen.

Mit dem Betrieb der weiterentwickelten Membranen sollte auch die Ultraspurenanalytik erweitert werden. Insbesondere könnten mit entsprechenden, im Rahmen des Vorhabens nicht verfügbaren Messtechniken (Q-TOF) weitere Abbauprodukte identifiziert werden, mit denen die Membranabbaumechanismen weiter aufgeklärt werden könnten. Diese Ergebnisse liefern wichtige Informationen zur weiteren Membranverbesserung.

Mit der Identifizierung der Abbauprodukte kann auch prinzipiell die bereits im Antrag zu diesem Vorhaben als zukünftiges Ziel angegebene Entwicklung eines online-Sensors zur Überwachung der Brennstoffzelle über das Brennstoffzellenwasser erfolgen.

2 Einleitung und Zielstellung

Haupthindernisse eines Markteintritts der PEM-Brennstoffzellentechnologie sind weiterhin die noch viel zu hohen Produktionskosten der Stacks und vor allem auch die bisher noch unzureichenden Standzeiten der Brennstoffzellen, die insbesondere auf Degradationsprozesse in den Zellen zurückzuführen sind.

Diese Prozesse betreffen das Kernstück der Brennstoffzelle, die Membran-Elektroden-Einheit (MEA). Die mit zunehmender Betriebsdauer abnehmende Leistung der Zellen lässt sich auf Veränderungen von zwei Komponenten der MEA zurückführen: Der Katalysator, der im Laufe des Betriebs seine katalytischen Eigenschaften z. B. auf Grund von Vergiftung durch in die Zellen eingebrachte Katalysatorgifte einbüßt, und die Membran, die sich im Laufe des Betriebs durch chemisch-physikalische Prozesse langsam zersetzt.

Die Katalysatordeaktivierung auf der anodischen Brenngasseite ist inzwischen durch spezifische Weiterentwicklungen der Katalysatoren (z. B. zur Erhöhung der CO-Toleranz) und durch entsprechende Qualitätsanforderungen an den Wasserstoff im praktischen Betrieb beherrschbar. Der Deaktivierung des Katalysators auf der kathodischen Betriebsluftseite entgegenzuwirken, ist Gegenstand aktueller F&E-Tätigkeiten, welche auch im Rahmen der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) über die AiF gefördert werden.

Zu nennen sind hier die Vorhaben „Entwicklung eines Filtersystems für partikuläre und gasförmige Luftschadstoffe zur Erhöhung der Standzeit von PEM-Brennstoffzellen“ (AiF-Nr. 15079, Forschungsstellen ZBT und IUTA, Laufzeit 1.3.2007 – 28.2.2009) und “Evaluierung der kathodenseitigen Schädigungsmechanismen durch partikuläre und gasförmige Luftschadstoffe mit Hilfe von elektrochemischen Messmethoden zur Standzeiterhöhung von PEM-Brennstoffzellen“ (AiF-Nr. 16325, Forschungsstellen ZBT und IUTA, voraussichtlicher Beginn ab 1.12.2009). Ziel ist es, den Eintrag von Katalysator-Schadstoffen in die Zellen effektiv zu vermeiden, um so einer Deaktivierung des Katalysators wirksam entgegenzuwirken.

Die Lebensdauer der Brennstoffzelle wird bei Beachtung der entsprechenden Qualitätsanforderungen an die Betriebsgase damit praktisch nur noch durch die Degradationsprozesse an und in der Membran begrenzt. Die genaue Einhaltung der notwendigen Betriebsbedingungen (wie z. B. adäquate Befeuchtung der Membranen,

Einhalten des Betriebstemperatur-Bereichs) ist unabdingbar zur Verhinderung einer vorzeitigen Schädigung der Brennstoffzelle, kann jedoch das Altern der heute verwendeten Membranen im Betrieb nicht verhindern.

Hier besteht erheblicher F&E-Bedarf hinsichtlich der Aufklärung der zu Grunde liegenden Degradationsprozesse, um PEM-Membranen mit der Zielstellung einer höheren chemisch-physikalischen Stabilität entwickeln zu können.

Am IUTA wurde unter der IGF FV-Nr. 34 das Projekt „Herstellung von Reinstwasser mit Hilfe eines kombinierten Elektrolyse-/Brennstoffzellenverfahrens“ (Laufzeit 1.10.2000 - 30.9.2002) durchgeführt. In diesem Vorhaben wurde das aus den Brennstoffzellen ausgetragene Wasser mit Standard-Analytik-Methoden analysiert, wobei Hinweise auf Membranabbauprozesse gefunden wurden. Aufbauend auf den Ergebnissen dieses Vorhabens wurde das hier durchgeführte Vorhaben initiiert.

Der Weiterentwicklung der PEM-Membranen kommt daher eine besondere Bedeutung zu, ebenso der Bereitstellung einer schnellen und empfindlichen Analytik, mit der der Membranabbau während des Betriebs frühzeitig erkannt und mit der die Stabilität von Membranen beurteilt werden kann. Eine solche Analytik sollte auf Basis einer Brennstoffzellen-Wasser-Analytik entwickelt werden, um die chemisch-physikalische Stabilität von PEM-Membranen zu vergleichen, Abbaumechanismen aufzuklären und damit gezielt PEM-Membranen weiterzuentwickeln.

Dazu sollte in dem Vorhaben eine Analysenmethode entwickelt werden, mit der der Degradationszustand von Membranen möglichst auch schon während des PEM-Brennstoffzellen-Betriebs zu einem Zeitpunkt ermittelt werden kann, an dem noch keine signifikanten Leistungseinbußen der Brennstoffzelle erkennbar sind. Diese Analytik liefert wesentliche Informationen zu den Membranabbaumechanismen und den strukturellen Schwachpunkten von Membranen. Sie sollte in dem Vorhaben genutzt werden, um Membranen des Projektpartners ICVT in ihrer chemisch-physikalischen Stabilität weiterzuentwickeln.

Gemäß des Antrags zu dem Vorhaben waren die angestrebten Forschungsergebnisse:

- Entwicklung einer Analysenmethode: Mit dieser sollten die durch Degradationsprozesse freigesetzten Membranabbauprodukte im Produktwasser in Abhängigkeit von der verwendeten PEM-Membran qualitativ und quantitativ erfasst werden.

- Vergleich der Stabilität der gängigen PEM-Membranen und der Membranen des Projektpartners ICVT über die entwickelte Produktwasser-Analytik.
- Versuch der Aufklärung der Reaktionsmechanismen, die zu dem Membranabbau beitragen: Aus den gefundenen Membranabbauprodukten und der bekannten Membranstruktur werden Rückschlüsse auf die Reaktionswege gezogen und die potenziellen strukturellen Schwachpunkte der Membranen ermittelt.
- Die Reaktionsmechanismen und die gefundenen Membranabbauprodukte dienen zur Weiterentwicklung der Membranen des Projektspartners ICVT.
- Validierung der verbesserten Membranen über die entwickelte Analytik.

Sowohl bei der Entwicklung der Ultraspurenanalytik am IUTA, als auch bei der Entwicklung der Membranen durch den Projektpartner ICVT wurden im Projektverlauf sehr gute Ergebnisse erzielt.

Die Ergebnisse werden in dem Abschlussbericht in den separaten Berichten der Forschungsstelle IUTA und der Forschungsstelle ICVT dargestellt.

Bericht der Forschungsstelle IUTA

3 PEM-Brennstoffzelle

3.1 Grundlagen

Bei der sogenannten Knallgas-Reaktion

$$H_2 + ½\ O_2 \rightarrow H_2O$$

wird, wenn die Reaktion unter konstantem Druck und Standardbedingungen (Temperatur 25°C, Druck 1,013 bar, Wasser fällt flüssig an) durchgeführt wird, die Reaktionsenthalpie ΔH = -286,0 kJ/mol in Form von thermischer Energie (Brennwert) freigesetzt.

In einer PEM-Brennstoffzelle wird diese Reaktion, aufgeteilt in die zwei elektrochemischen Teilreaktionen

Anodenraum $$H_2 \rightarrow 2\ H^+ + 2\ e^-$$

Kathodenraum $$½\ O_2 + 2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow H_2O$$

genutzt, um einen Teil dieser Reaktionsenthalpie direkt in elektrische Energie umzusetzen.

Die maximale Arbeit, die obige Reaktion liefern kann, ist durch die freie Reaktionsenthalpie ΔG = -237,3 kJ/mol gegeben. ΔG ist für diese Reaktion betragsmäßig geringer als ΔH, da bei der Reaktion die Entropie S abnimmt (ΔS = -0,164 kJ/mol). Der Zusammenhang zwischen ΔG, ΔH und ΔS ist durch die Gibbs-Helmholtz-Beziehung gegeben:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

Der nicht als Arbeit nutzbare Entropieterm der Reaktion $T \cdot \Delta S$ = -48,7 kJ/mol wird in Form von thermischer Energie an die Umgebung abgegeben.

Bei der elektrochemischen Reaktion in der Brennstoffzelle kann maximal die freie Reaktionsenthalpie ΔG über die Elektromotorische Kraft (EMK), d. h. die elektrische Spannung U_{rev}, als elektrische Energie gewonnen werden. Diese Spannung berechnet sich über:

$$U_{rev} = -\Delta G / (z \cdot F)$$

mit z = 2 (Anzahl der bei der Reaktion übertragenen Elektronen)

F = 96.500 C/mol (A•s/mol) (Faraday-Konstante)

Damit ergibt sich eine maximale Zellspannung von U_{rev} = 1,23 V für die Reaktion. Wäre die gesamte Enthalpie der Reaktion in elektrische Energie umwandelbar, so ergäbe sich eine enthalpische Zellspannung von U_H = 1,48 V.

Der thermodynamische Wirkungsgrad η_{th} der Brennstoffzelle ergibt sich aus dem Verhältnis der maximal nutzbaren elektrischen Energie zu der chemischen Energie, der Enthalpie der Reaktion:

$$\eta_{th} = \Delta G / \Delta H = 1 - T \cdot \Delta S / \Delta H$$

Unter der vereinfachten Annahme, dass ΔS und ΔH temperaturunabhängig sind (was für kleine Temperaturintervalle gerechtfertigt ist), ergibt sich somit eine lineare Abnahme des Wirkungsgrades mit der Temperatur.

Da ΔG und ΔH direkt mit den Potenzialen verknüpft sind, errechnet sich der thermodynamische Wirkungsgrad unter Standardbedingungen zu:

$$\eta_{th} = \Delta G / \Delta H = U_{rev} / U_H = 0{,}83$$

Der thermodynamische Wirkungsgrad spielt in der Praxis jedoch keine Rolle. Er ist ein theoretischer Wert, der das System beschreibt, solange kein elektrischer Strom fließt.

In der Praxis wird aber, selbst im stromlosen Zustand, U_{rev} nicht erreicht. Diese Abweichung ist zurückzuführen auf

(1) die Bildung eines Mischpotenzials an der Kathode, da in der Brennstoffzelle z. B. auch die Reaktion

$$H_2 + O_2 \rightarrow H_2O_2$$

mit U_{rev} (H_2O_2) = 0,67 V abläuft,

(2) die kathodische Oxidation des Platins bei Potenzialen > 0,8 V,

(3) die Diffusion von H_2 durch die Membran zur Kathode.

Typischerweise werden maximale Werte von U = 1 V gemessen. Wird der Zelle Leistung entnommen, so sinkt die Spannung weiter ab. Grund dafür sind

(4) die Verluste auf Grund des Durchtritts der Elektronen durch die Phasengrenze Membran/Elektrode,

(5) die ohmschen Verluste auf Grund des internen Widerstands der Membran. Für diese gilt näherungsweise das Ohmsche Gesetz, so dass die Spannung linear mit der entnommenen Stromstärke abfällt.

Bei hohen Stromstärken I sinkt die Spannung U noch stärker ab, da

(6) die Geschwindigkeit der elektrochemischen Reaktion schneller ist als die diffusionsgesteuerte Nachführung der Stoffe zu den Reaktionszentren.

Bei der Definition des elektrischen Wirkungsgrades η_{el} kann man sich auf die maximal nutzbare Energie ΔG (U_{rev} = 1,23 V) oder auf die gesamte chemische Energie ΔH (U_H = 1,48 V) der Reaktion beziehen. Wir beziehen uns hier auf ΔH, da diese Energie bei der Reaktion auch tatsächlich frei wird. Das Verhältnis aus maximal erreichbarer und tatsächlich erreichter elektrischer Leistung ergibt für η_{el}:

$$\eta_{el} = (U \cdot I) / (U_H \cdot I) = U / U_H$$

Die Gesamt-Leistung einer Brennstoffzelle P_{ges} ergibt sich aus der elektrischen Leistung P_{el} und der thermischen Leistung P_{therm}:

$$P_{ges} = P_{el} + P_{therm} = U_H \cdot I = 1{,}48\ V \cdot I$$

Während die elektrische Leistung bei einer bestimmten Spannung ein Maximum durchläuft, nimmt die thermische Leistung mit sinkender Spannung bzw. steigender Stromstärke immer mehr zu.

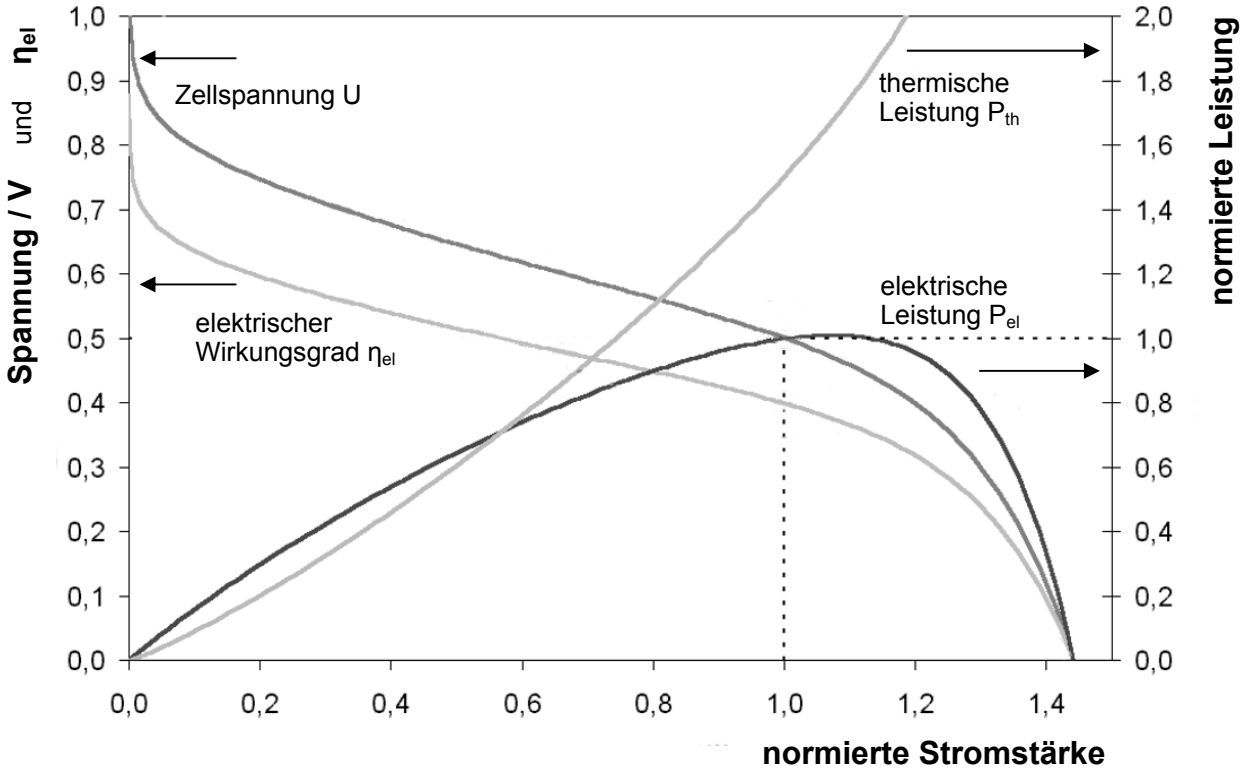


Abbildung 3.1 Typische Kennkurven einer PEM-Brennstoffzelle

In Abbildung 3.1 sind die typischen Kennkurven einer PEM-Einzelzelle dargestellt, um die hergeleiteten Zusammenhänge zwischen Spannung, Wirkungsgrad und

Leistung zu veranschaulichen.

Die Entnahme elektrischer Energie aus einer Brennstoffzelle ist mit der gleichzeitigen Bildung von **Produktwasser** verbunden. Dabei definiert $z \cdot F$ (siehe oben) die Ladungsmenge, die pro mol Produktwasser übertragen werden muss.
Mit der Molmasse von Wasser (18 g) ergibt sich damit eine zur Produktion von 1 g Wasser benötigte Ladungsmenge von $2 \cdot 96.500$ A•s / 18 = 10.720 A•s bzw.:

Eine Stromstärke von 1 A ergibt 93 µg Produktwasser pro Sekunde

Einzig die Stromstärke definiert die pro Zeit- und Zelleinheit produzierte Wassermenge.

Die pro Stunde (h) erzeugte Produktwassermenge M_{H2O} eines aus x Einzelzellen aufgebauten Brennstoffzellen-Stacks ergibt sich zu:

$$\mathbf{M_{H2O}/h = x \cdot I \cdot 335 \cdot 10^{-3}\ g/A \cdot h}$$

Das Produktwasser wird zwar in der Brennstoffzelle an der Kathode gebildet, kann aber auf Grund der Wasserdurchlässigkeit der PEM-Membran mit beiden Gasströmen aus der Brennstoffzelle ausgetragen werden, wobei verschiedene Diffusionsvorgänge die Wasserverteilung auf Anode und Kathode bestimmen.

Zudem wird aus der Brennstoffzelle auch das Befeuchtungswasser ausgetragen, da PEM-Brennstoffzellenstacks unter normalen Betriebsbedingungen befeuchtet werden müssen. Diese Befeuchtung wird üblicherweise durch Befeuchtung der Eduktgase, meist durch die der Luft, vorgenommen. Die Menge des aus der Brennstoffzelle ausgetragenen Wassers ergibt sich daher als Summe aus der Befeuchtungswassermenge und der Produktwassermenge.

Auch in dem vorliegenden Vorhaben wurde das Befeuchtungswasser der Brennstoffzelle durch Sättigung der Betriebsluft zugeführt. Dabei kann durch Einstellung der Temperatur der absolute Wassergehalt der Betriebsluft wie in Abbildung 3.2 veranschaulicht eingestellt werden.

Die absolute Befeuchtungswassermenge ist abhängig von dem Volumenstrom an Betriebsluft, mit welcher die Brennstoffzelle bei dem jeweiligen Lastpunkt betrieben wird.

Zwar steigen die in der Brennstoffzelle chemisch umgesetzten Volumina an Wasserstoff und Sauerstoff (aus der Luft) linear mit der entnommenen Stromstärke an, die Brennstoffzelle muss jedoch zumindest luftseitig im Luftüberschuss betrieben werden, da ansonsten ihre Leistung einbricht.

Daher wird im Brennstoffzellenbetrieb die Gaszufuhr so eingestellt, dass die Leistung stabil und auf einem hohen Niveau verfügbar ist.

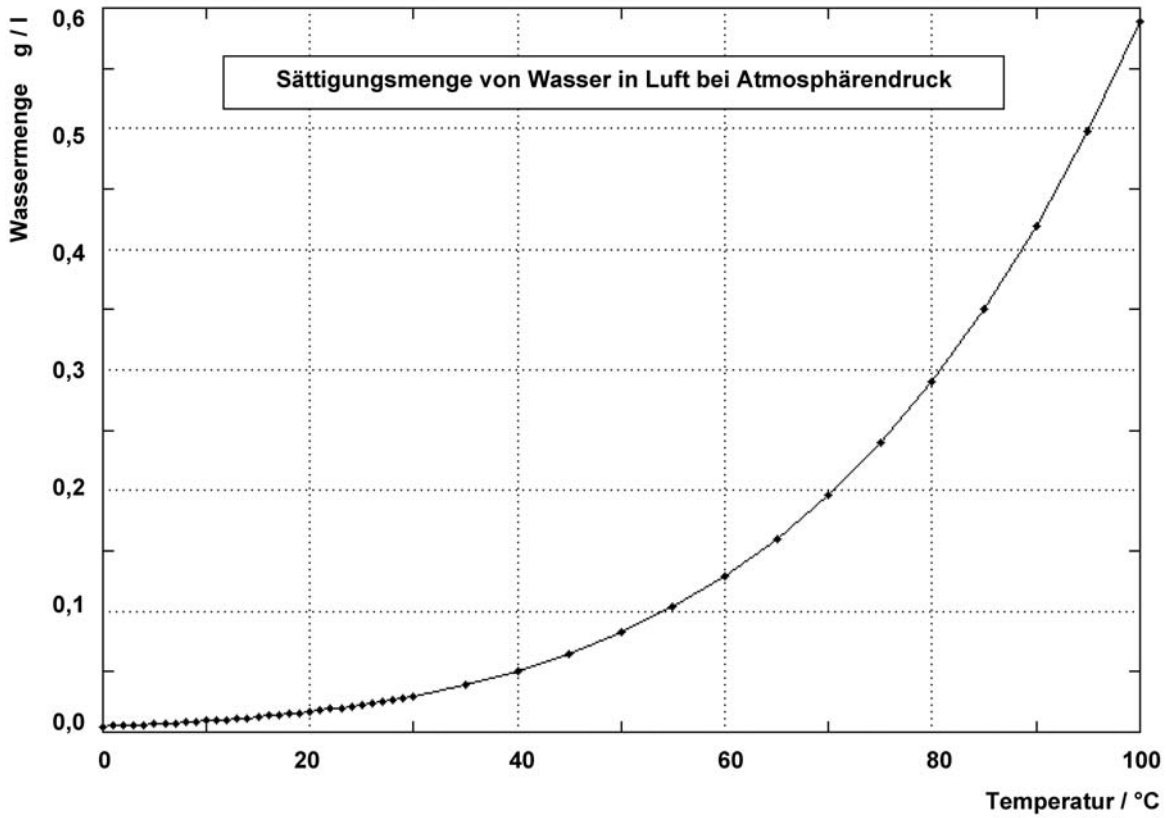


Abbildung 3.2 Absoluter Wassergehalt von mit Wasserdampf gesättigter Luft in Abhängigkeit von der Temperatur

Die für einen jeweiligen Betriebspunkt der Brennstoffzelle benötigten Volumenströme an Wasserstoff und Luft werden somit empirisch ermittelt.

Abbildung 3.3 zeigt typische Kennlinien des in diesem Vorhaben auch verwendeten mit Gore-Membranen bestückten 5-zelligen Stacks, typische dabei verwendete Volumenströme an Wasserstoff und Luft, und die sich aus der Stromstärke und den Volumenströmen ergebenden Mengen an Produktwasser, Befeuchtungswasser und Gesamtwasser.

Leider ist es nicht möglich, die Volumenströme in Abhängigkeit von der Stackleistung bzw. der entnommenen Stromstärke bei allen Versuchen exakt beizubehalten, da die Leistungscharakteristik einer Brennstoffzelle Schwankungen unterworfen ist.

Dies war insbesondere bei den Stacks, die mit den in dem Vorhaben entwickelten Membranen bestückt waren, der Fall, so dass bei der Wasseranalytik auch keine exakten Korrelationen zwischen den Konzentrationen an gefundenen

Membranabbauprodukten und z.B. der jeweiligen Stackleistung vorgenommen werden können.

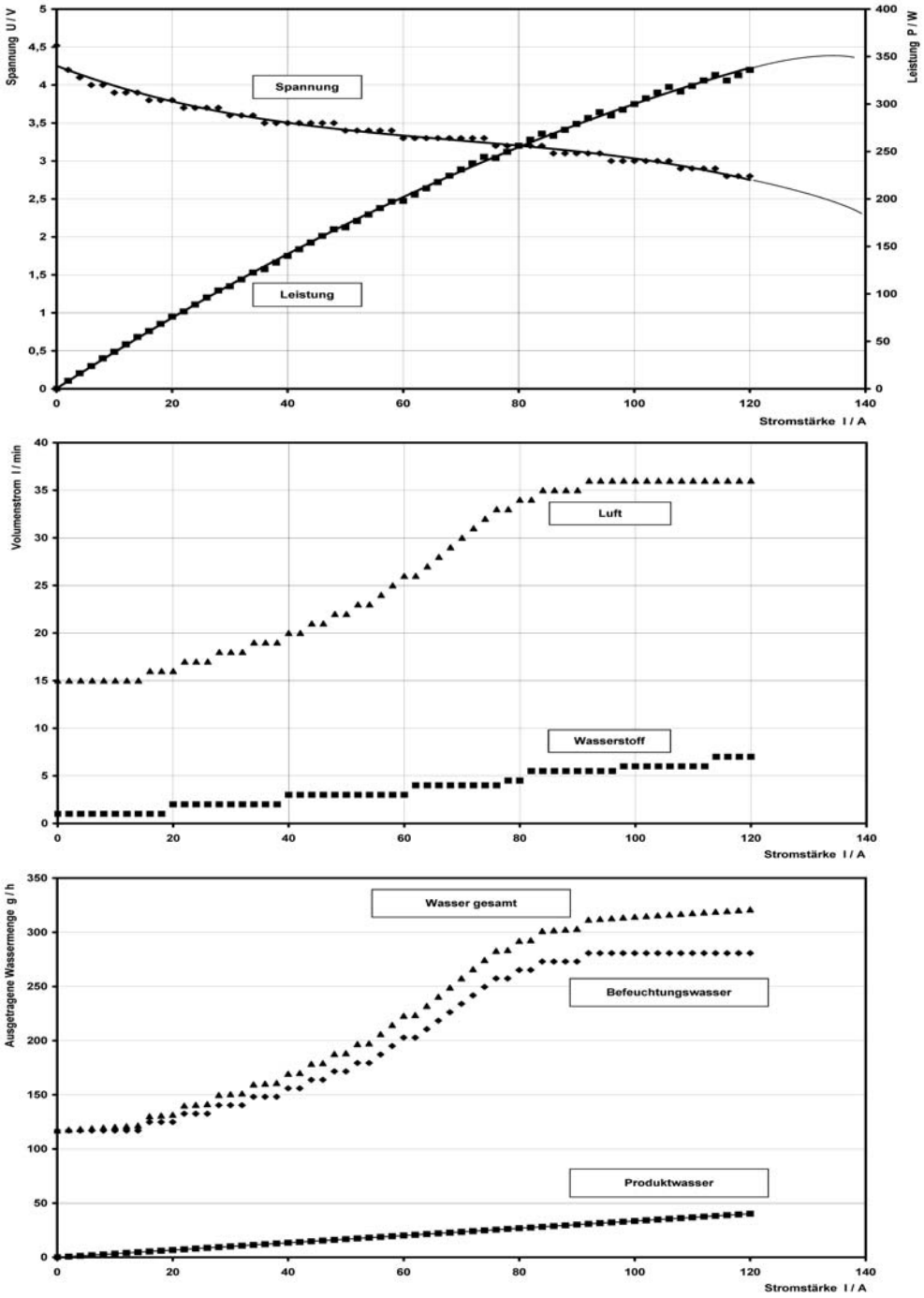


Abbildung 3.3 **Oben:** Typische U/I- und P/I-Kennlinie des mit Gore Primea 57 – Membranen bestückten 5-zelligen UBzM-Stacks Typ 100
Mitte: Bei dem Betrieb des Stacks eingestellte Volumenströme der Betriebsgase Wasserstoff und Luft
Unten: Durch die befeuchtete Betriebsluft in den Stack eingetragene Menge an Befeuchtungswasser, die theoretisch entstehende Produktwassermenge, und die sich daraus ergebende (theoretisch) ausgetragene Gesamtwassermenge

3.2 Versuchsstand

Für die Durchführung des Vorhabens wurde ein Brennstoffzellen-Versuchsstand aufgebaut, der folgende Eigenschaften aufweist:

- Benutzergesteuerter Betrieb mit folgenden regelbaren Parametern:
  - Volumenstrom Wasserstoff,
  - Volumenstrom Luft,
  - Befeuchtung Wasserstoff,
  - Befeuchtung Luft,
  - Temperatur in der Brennstoffzelle,
  - Stromstärke oder Spannung oder Leistung der Brennstoffzelle.

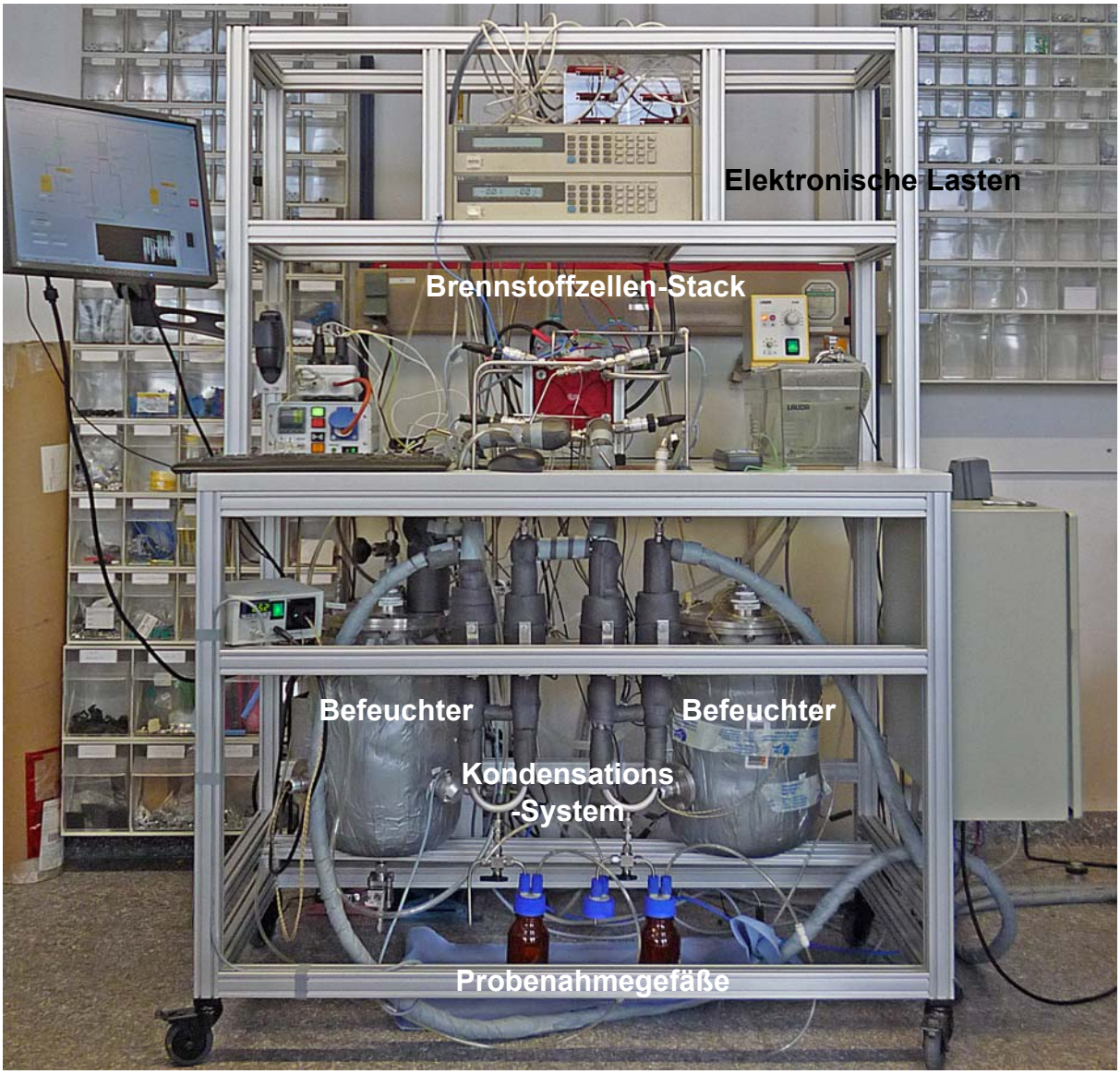


Abbildung 3.4 Der für die Durchführung des Vorhabens aufgebaute PEM-Brennstoffzellen-Versuchsstand

- Aufzeichnung aller relevanten Betriebsparameter während des Versuchsbetriebs.
- Innere Oberflächen aller Leitungen und Bauteile, mit den die Edukt- und Produktgase außerhalb des Brennstoffzellenstacks in Berührung kommen, bestehen aus Edelstahl.
- Kondensationsmöglichkeit für das aus der Brennstoffzelle kathodenseitig und anodenseitig ausgetragene Wasser.
- LabVIEW-basierte Steuerung und Regelung des Versuchsstands.

Abbildungen 3.4 zeigt den Versuchsstand, das zugehörige vereinfachte Verfahrensschema ist in Abbildung 3.5 dargestellt.

Mit diesem Versuchsstand wurden in dem Vorhaben die mit verschiedenen Membranen bestückten Stacks betrieben, um das aus der Brennstoffzelle ausgetragene Wasser für die Entwicklung der Wasseranalytik zu sammeln.

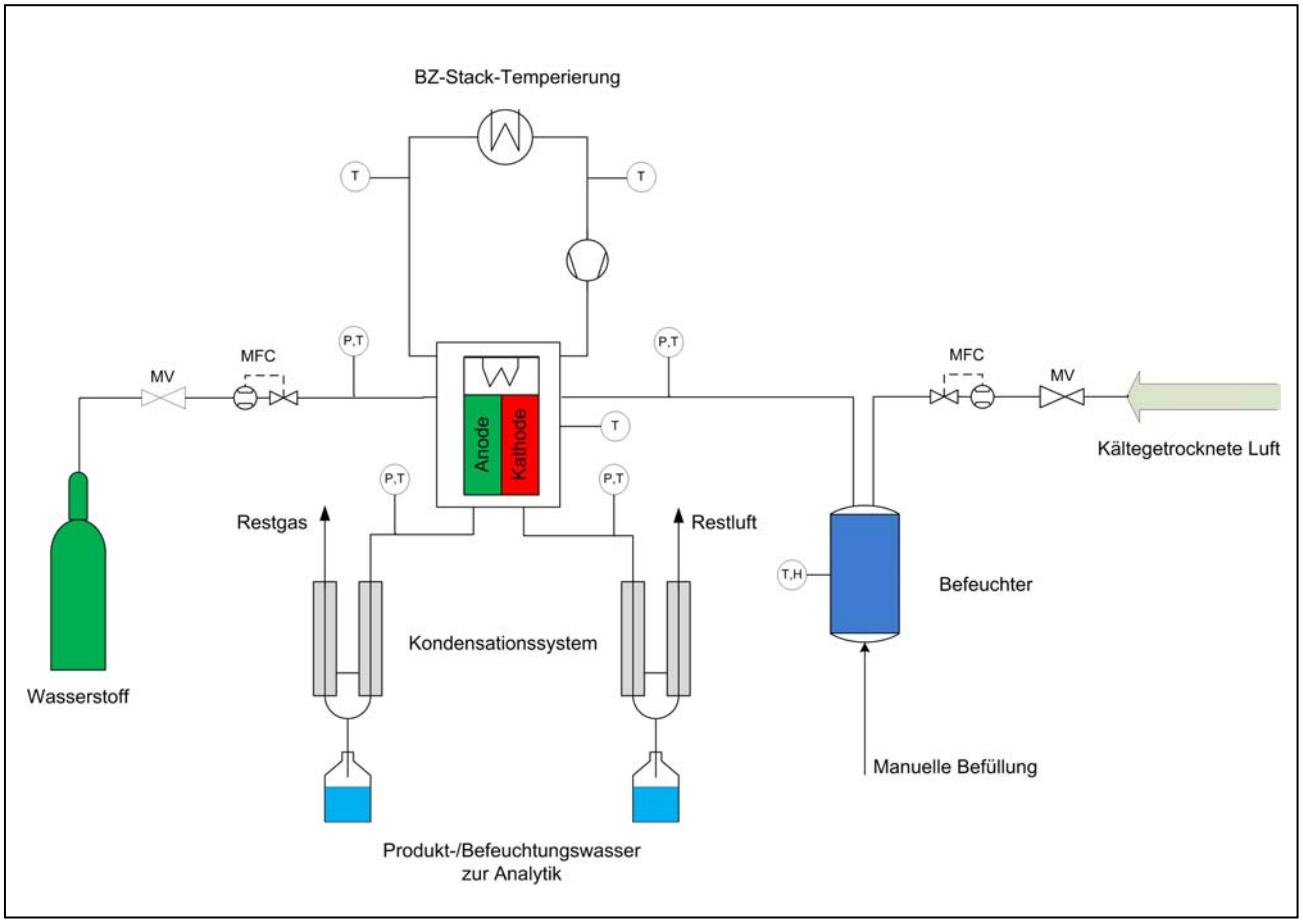


Abbildung 3.5 Verfahrensschema des Brennstoffzellen-Versuchsstands. In dem Versuchsstand ist auch ein Befeuchter für Wasserstoff vorhanden. Da bei den hier durchgeführten Versuchen der Wasserstoff nicht befeuchtet wurde, ist in der Abbildung der Befeuchter nicht dargestellt.

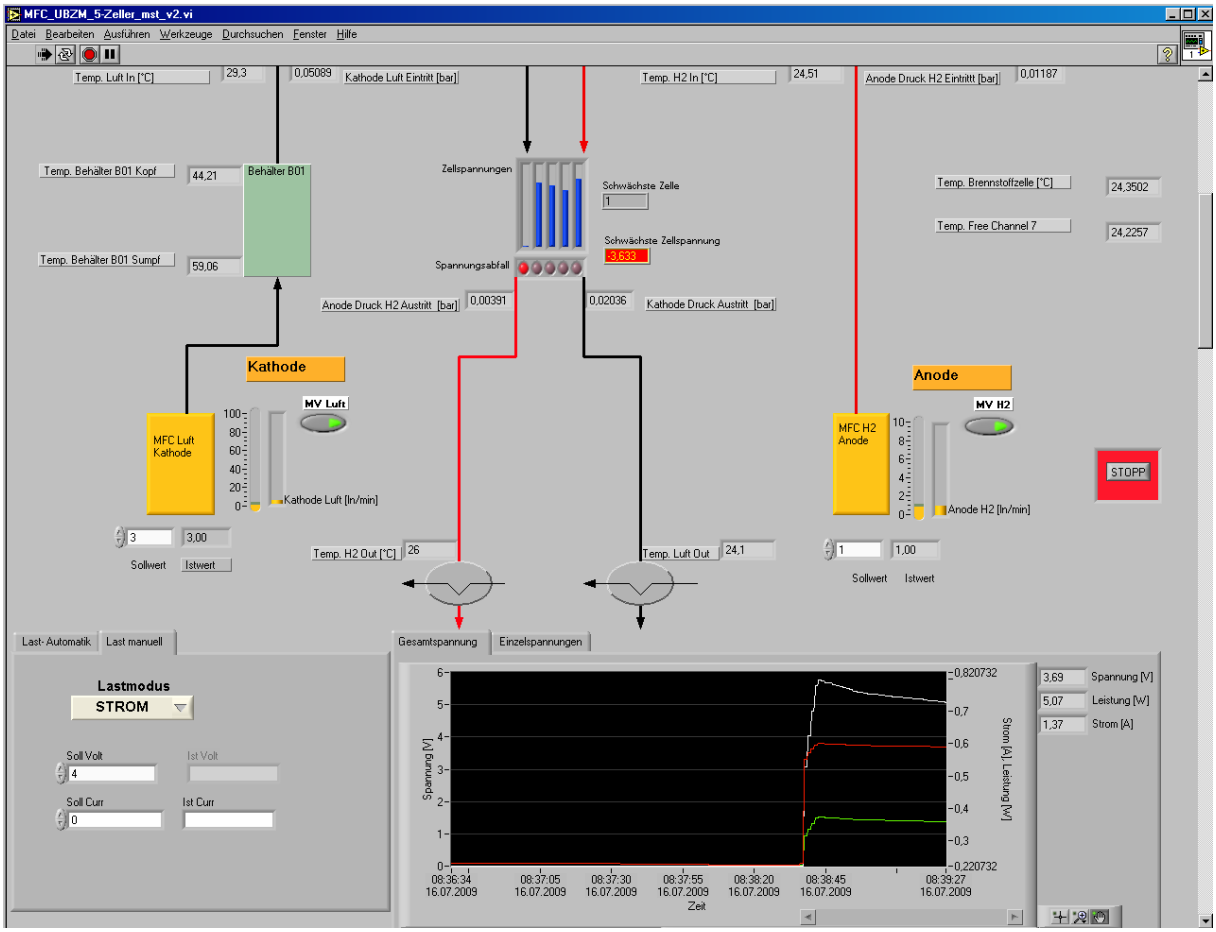


Abbildung 3.6 Screenshot der Benutzeroberfläche des LabVIEW-basierten MSR-Systems.

Tabelle 3.1 Charakteristika und Kenndaten des PEM-Brennstoffzellen-Versuchsstands.

PEM-Brennstoffzellen-Versuchsstand **mit Kondensation des aus der Brennstoffzelle im Betrieb anoden- und kathodenseitig ausgetragenen Wassers**	
PEM-Brennstoffzelle	PEM-Brennstoffzelle der UBzM GmbH Typ 100 (5-Zeller) B x H x T 145 mm x 145 mm x 70 mm Auf andere PEM-Brennstoffzellen anpassbar
Elektrische Leistungsentnahme	Leistungsentnahme durch 2 parallelisierte Elektronische Lasten (Hewlett Packard 6060B) U_{max} 60 V / I_{max} 120 A / P_{max} 600 W
Thermische Leistungsabfuhr	Interne Wasserkühlung mit entsalztem Wasser Wärmezu- und –abfuhr mit Umwälz-thermostaten/-kryostaten. Temperatur des Stacks bis max. 90°C einstellbar
Betriebsgasversorgung	Geregelt über Massendurchflussregler der Bronkhorst Mättig GmbH Wasserstoff 5.0 aus Druckgasflaschen Volumenstrom 0 – 10 l/min Luft aus Druckluftleitung mit Ölabscheidung und Feinfilter Volumenstrom 0 – 100 l/min
Betriebsgaskonditionierung	Temperatureinstellung über Heizwicklungen um die Versorgungsleitungen der Betriebsgase Befeuchtung durch Gasbefeuchter (Bubbler) der fk-Metalltechnik Grimma Wasser-Volumen$_{max}$ 14 l H_2O / T_{max} 90°C Sättigung des Gasstroms mit Wasserdampf
Wasserkondensation	Anodenseitige und kathodenseitige Auskondensation des Wassers aus den Gasströmen am Brennstoffzellenausgang Wechselbare Probenahmegefäße Kondensationssystem mit Kühlmittelkreislauf bei Kühlmitteltemperatur T < 5°C. Kühlleistung 900 W (bei 20°C) Umwälzkryostat Haake TC100
Materialien	Gase und Flüssigkeiten kommen außerhalb der Brennstoffzelle bis zu den Wasser-Kondensationsgefäßen nur mit VA-Oberflächen in Berührung (Leitungen, Kupplungen, Ventile, Sensoren)
Sensoren	Temperatursensoren: Gasstrom Anodeneingang und Anodenausgang Gasstrom Kathodeneingang und Kathodenausgang Sumpf und Kopf der Befeuchter Brennstoffzellentemperatur intern Drucksensoren: Gasstrom Anodeneingang und Anodenausgang Gasstrom Kathodeneingang und Kathodenausgang
MSR-System	In LabView programmiertes MSR-System mit FieldPoint-Modulen der National Instruments Germany GmbH Einzelzellspannungsüberwachung der Brennstoffzelle

3.3 Versuchsstandbetrieb

3.3.1 Stack mit Gore Primea 57 Membranen (5 Zellen)

Um die in dem Vorhaben entwickelten Membranen mit dem nach dem Stand der Technik erhältlichen PEM-Membranen vergleichen zu können, wurde ein Stack mit Primea 57 Membranen der W. L. Gore & Associates GmbH bestückt und betrieben.

Diese Membranen bzw. Membran-Elektroden-Einheiten sind, wie aus Abbildung 3.7 erkennbar, laut Herstellerangaben sehr stabil.

Der von uns betriebene Stack wird mit einer nominellen Leistung von 300 W angegeben. Wie aus Abbildung 3.3 und 3.8 erkennbar, liegt die maximale Leistung des Stacks jedoch höher. Aufgrund der Begrenzung der elektronischen Lasten des Versuchsstands auf insgesamt 120 A konnte die Maximalleistung jedoch nicht erreicht und damit nicht exakt ermittelt werden. Durch Extrapolation der Messwerte wurde eine Maximalleistung unter optimalen Betriebsbedingungen von 420 W errechnet. Dieser Wert wurde auch in dem sog. „Rampenbetrieb“, bei dem der Stack längere Zeit bei 30%, 50% und 70% seiner Maximalleistung betrieben wird, zu Grunde gelegt (siehe Abbildung 9).

Der Stack wurde insgesamt zunächst für 130 h betrieben. Wie aus Abbildung 3.10 zu erkennen ist, sank innerhalb dieses Zeitraums die Leerlaufspannung des Stacks praktisch nicht ab, eine Degradation der Membranen war nicht erkennbar.

Auch die Kennlinien des Stacks waren während der Gesamtbetriebsdauer sehr gut reproduzierbar.

Der Stack wurde am Ende des Vorhabens nochmals in Betrieb genommen und zeigte wieder die gleiche Charakteristik wir zu Beginn des Vorhabens. Die Gore-Membranen erwiesen sich damit als sehr stabil.

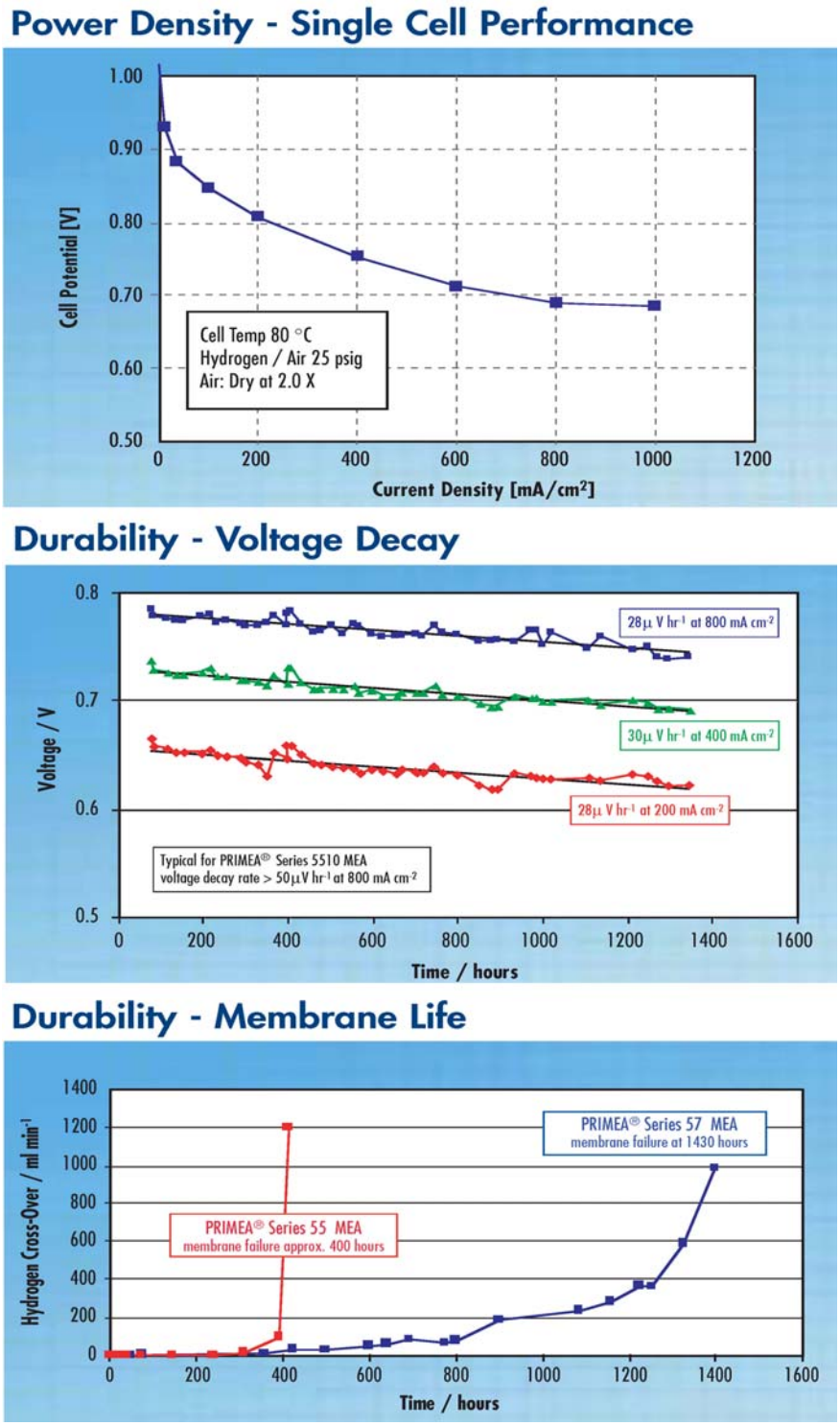


Abbildung 3.7 Kennkurven zur Stabilität der Primea 57 Membranen (Auszug aus Datenblatt der W. L. Gore & Associates GmbH).
Oben: U-I-Kennlinie
Mitte: Zellspannung in Abhängigkeit von Gesamtbetriebsdauer
Unten: Wasserstoff-Durchlässigkeit der Membran in Abhängigkeit von der Gesamtbetriebsdauer. Durch Membranschädigung erhöht sich die Wasserstoffdurchlässigkeit der Membran

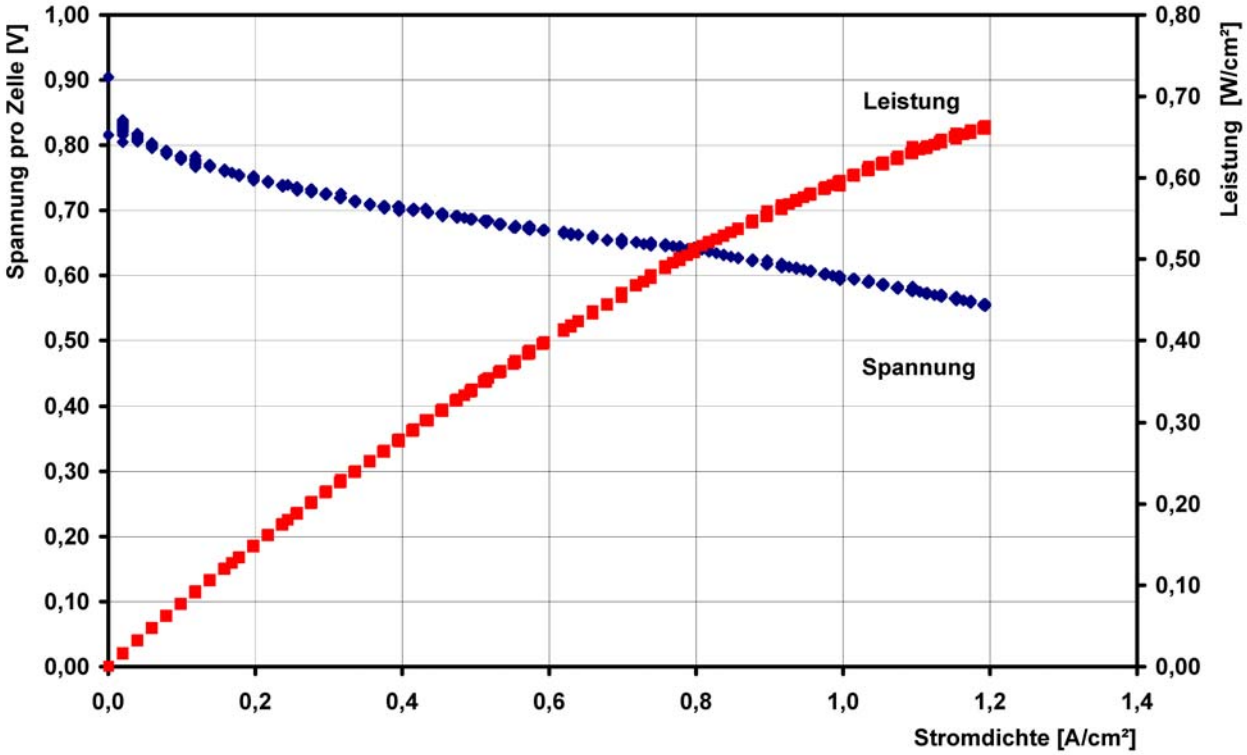


Abbildung 3.8 Typische U/I- und P/I-Kennlinie des mit Gore Primea 57 Membranen bestückten Stacks.
(5 Zellen, aktive Membranfläche pro Zelle 100 cm²).

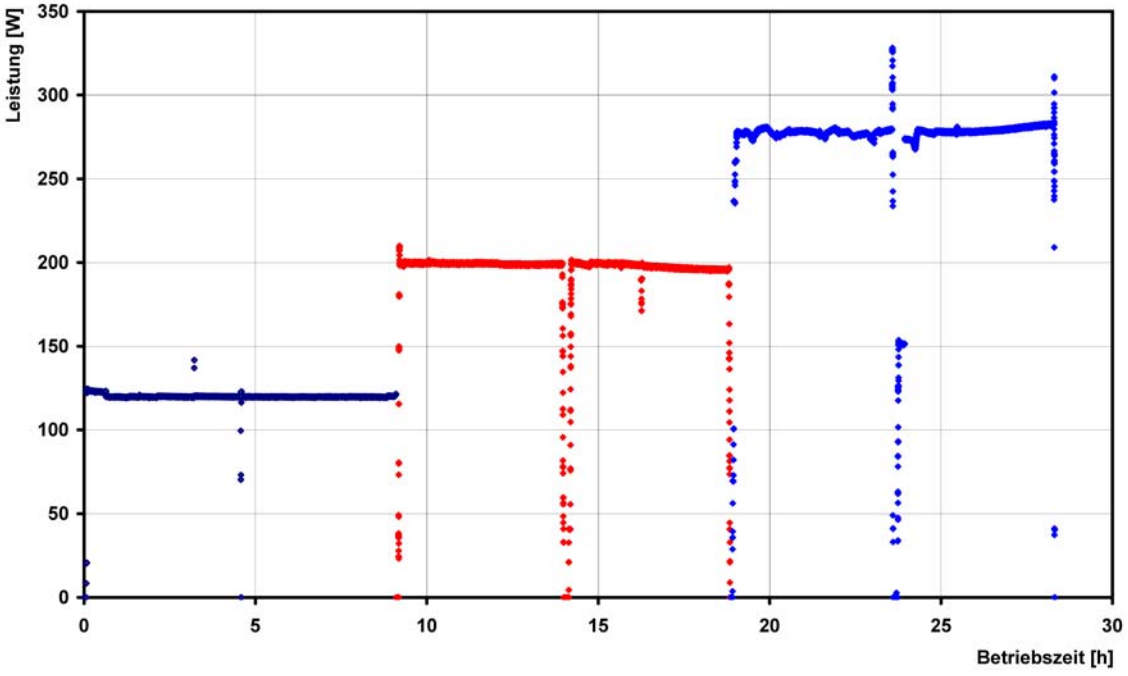


Abbildung 3.9 Rampenbetrieb des mit Gore Primea 57 Membranen bestückten Stacks. Der Stack wurde für jeweils ca. 9 Stunden Dauer bei 30%, 50% und 70% der Maximalleistung betrieben.

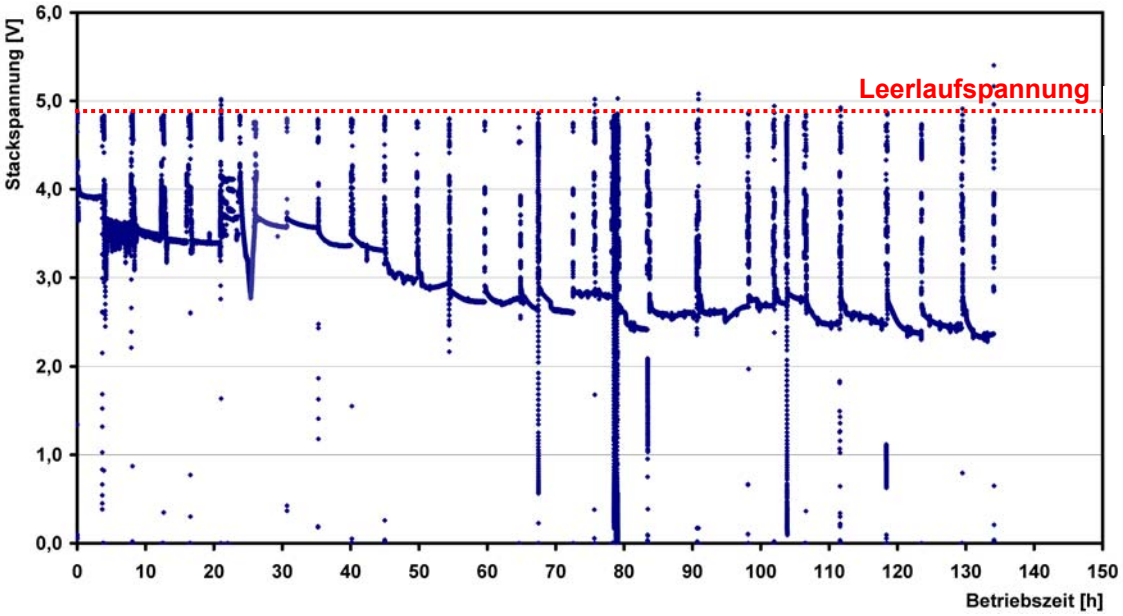


Abbildung 3.10 Aufzeichnung der Stackspannung des mit Gore Primea 57 Membranen bestückten Stacks während der Gesamtdauer des Versuchsbetriebs.

3.3.2 Stack mit ICVT-Membranen MAC006 (5,4,3 Zellen)

Wie in Kapitel 5 von der Forschungsstelle ICVT dargestellt, wurden vom ICVT entwickelte Membranen mit der internen Bezeichnung MAC006 am Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung (ZSW, Ulm) mit einem Platinkatalysator beschichtet und zusammen mit Gasdiffusionslayern (Sigracet® GDL 10BB der SGL Technologies GmbH) in einen Stack der Ulmer Brennstoffzellenmanufaktur (UBzM) eingebaut.

Der Stack wurde in dem Versuchsstand betrieben und es wurden zunächst die optimalen Betriebsparameter (Stacktemperatur 60°C, Befeuchtung der Betriebsluft bei 65°C) ermittelt.

Die Kennlinien des Stacks (Abbildung 3.11) zeigten den typischen Verlauf, wie er auch mit kommerziellen Membranen erhalten wird, und waren während der ersten ca. 150 h des Versuchsbetriebs reproduzierbar. Nach ca. 150 h sank jedoch die Performance einzelner Zellen des Stacks, so dass der Stack nach elektrischer Überbrückung zunächst einer Zelle, dann einer zweiten Zelle, als 4-Zeller und zum Schluß als 3-Zeller betrieben wurde (Abbildung 3.15). Die Maximalleistung des Stacks betrug während der ersten 150 Betriebsstunden ca. 150 W (Abbildung 3.12). Entsprechend dieser Maximalleistung wurde der Stack mehrfach im Rampenbetrieb bei 45 W (30%), 75 W (50%) und 105 W (70%) gefahren (Abbildung 3.13).

Nach 180 h Gesamtbetriebsdauer mussten nicht nur einzelne Zellen wegen mangelnder Performance überbrückt werden, auch die Leistung der noch intakten Zellen verringerte sich, was sich durch absinkende und nicht mehr gut reproduzierbare Kennlinien bemerkbar machte (Abbildung 3.14).

Aufgrund der schon bei geringen Lasten schnell unter 0,4 V absinkenden Einzelzellspannungen wurde der Versuchsbetrieb des Stacks nach 240 h beendet.

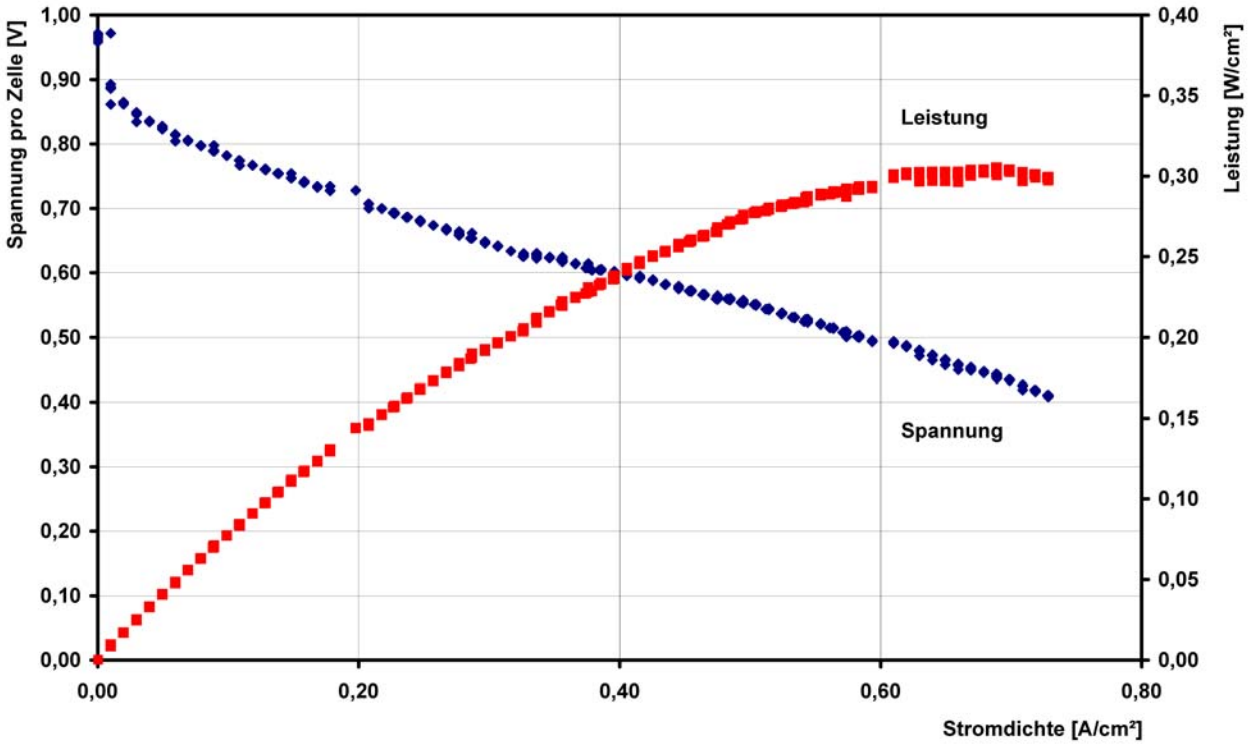


Abbildung 3.11 Typische U/I- und P/I-Kennlinie des mit Membranen (MAC006) des ICVT bestückten Stacks.
(5 Zellen, aktive Membranfläche pro Zelle 100 cm²).

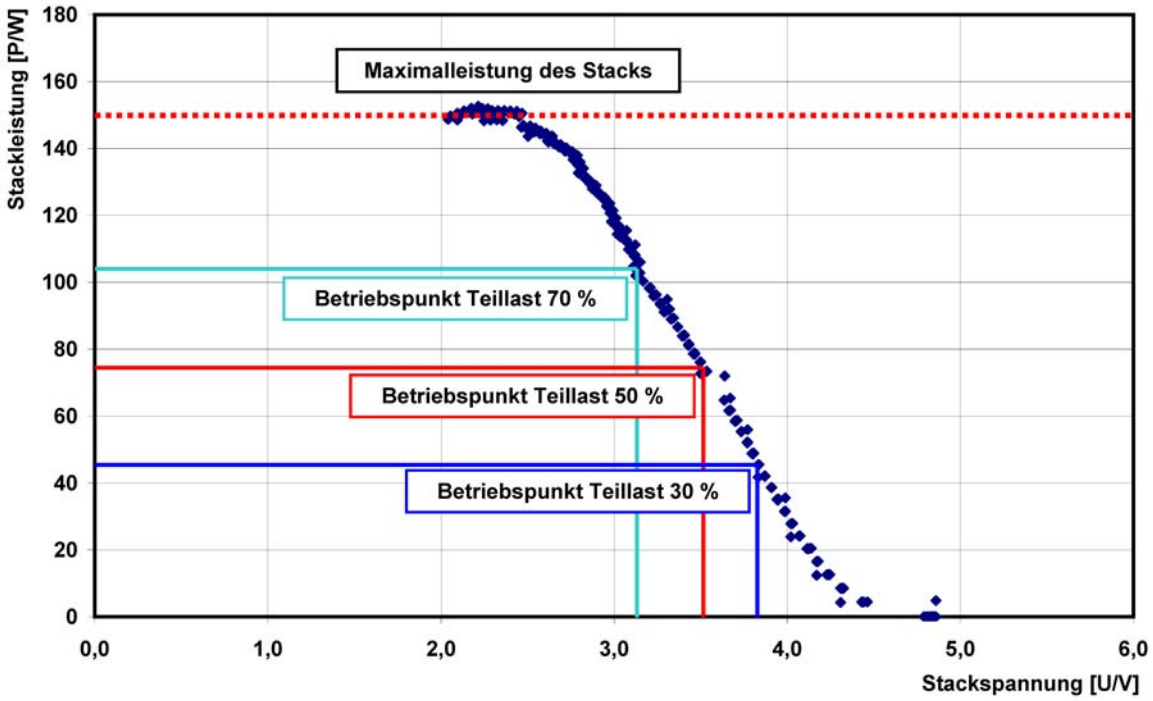


Abbildung 3.12 P/U-Kennlinie des mit Membranen (MAC006) des ICVT bestückten Stacks: Ermittlung der maximalen Stackleistung und Darstellung der Lastpunkte bei 30%, 50% und 70% der Maximalleistung.

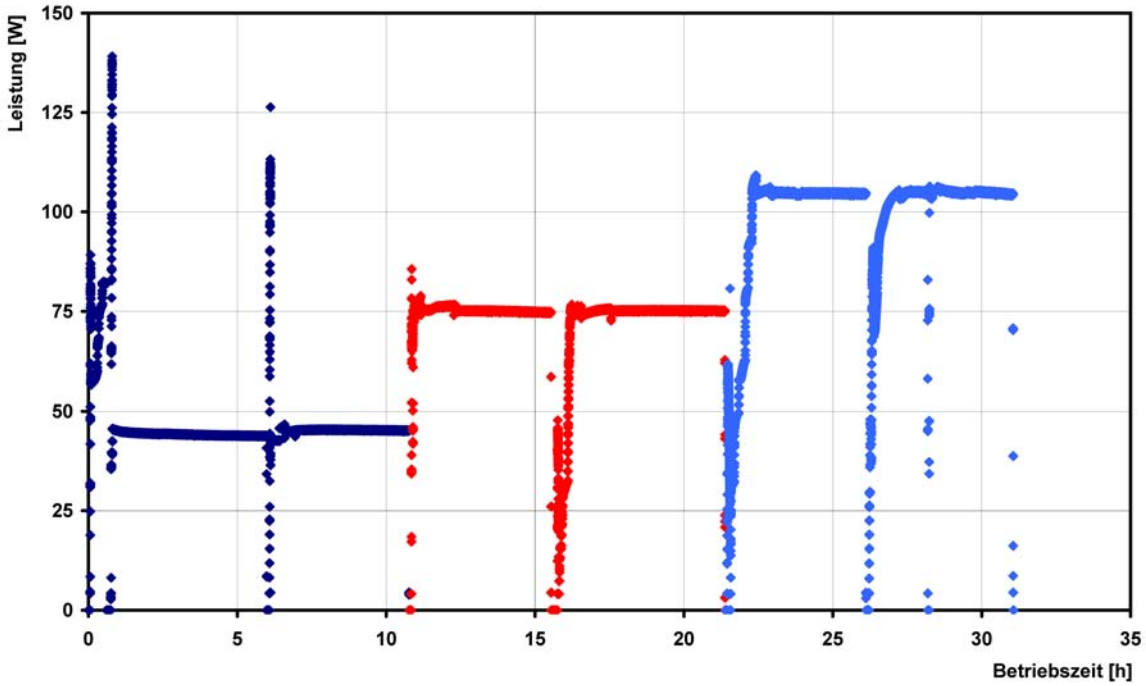


Abbildung 3.13 Rampenbetrieb des mit Membranen (MAC006) des ICVT bestückten Stacks. Der Stack wurde für jeweils ca. 10 Stunden Dauer bei 30%, 50% und 70% der Maximalleistung betrieben.

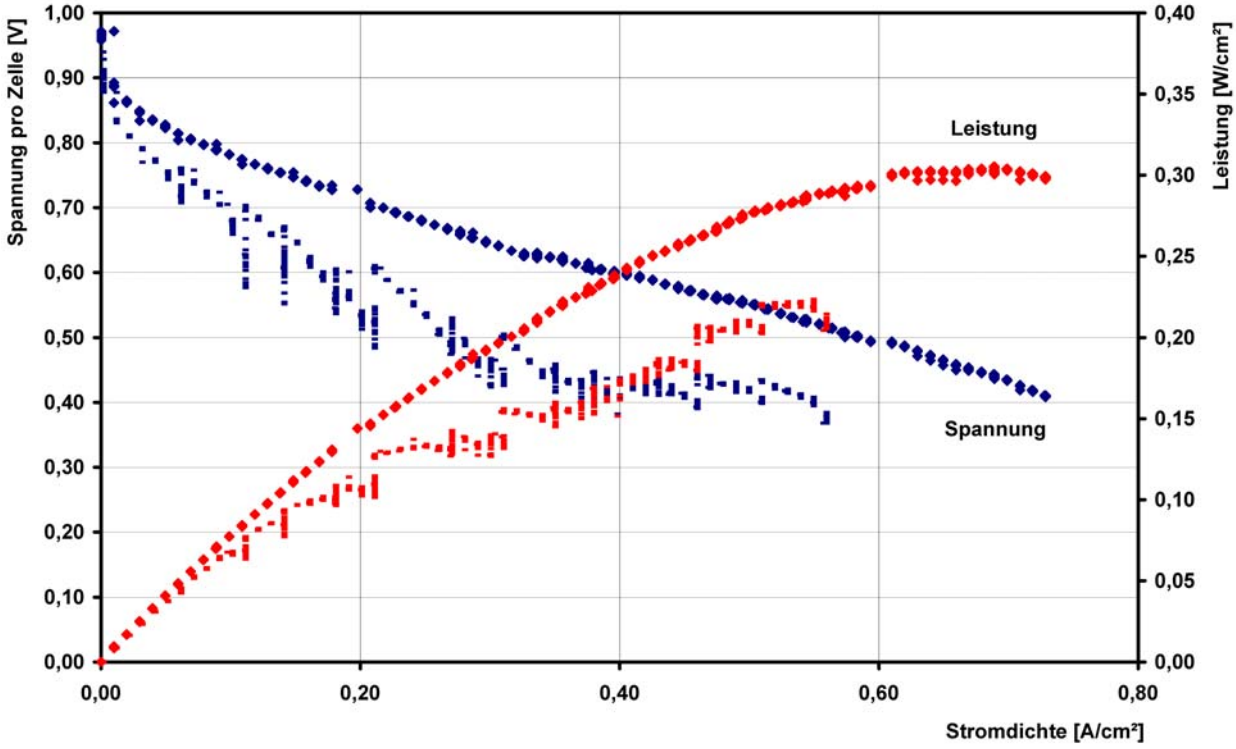


Abbildung 3.14 U/I- und P/I-Kennlinien des mit Membranen (MAC006) des ICVT bestückten Stacks zu Beginn des Versuchsbetriebs (obere Kurven) und am Ende des Versuchsbetriebs (untere Kurven).

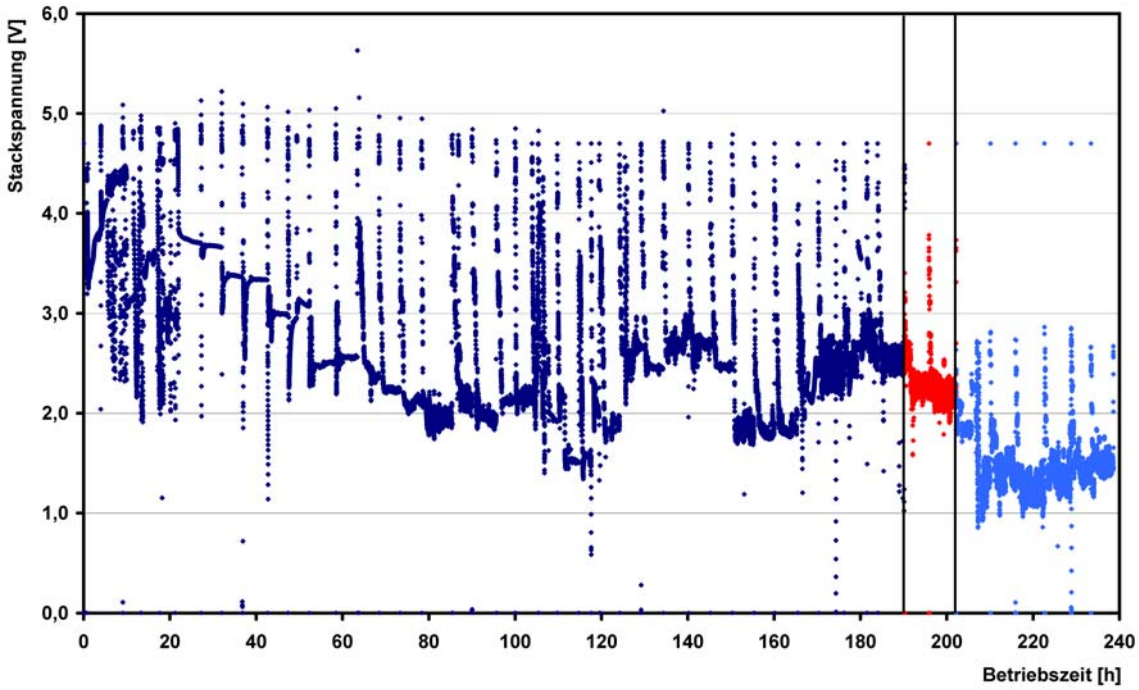


Abbildung 3.15 Aufzeichnung der Stackspannung des mit Membranen (MAC006) des ICVT bestückten Stacks während der Gesamtdauer des Versuchsbetriebs. Gegen Ende der Betriebszeit sanken die Leistungen einzelner Zellen. Diese wurden elektrisch überbrückt, so dass der Stack nur noch als 4-Zeller (rot), und zum Schluß als 3-Zeller (hellblau) betrieben werden konnte.

3.3.3 Stack mit ICVT-Membranen MAC025 (5 Zellen)

Im Verlauf des Vorhabens wurde ein weiterer Stack mit Membranen der Forschungsstelle ICVT ausgestattet. Beschichtung der Membranen und Implementierung in einen Stack erfolgten wie bei den ersten ICVT-Membranen am ZSW, Ulm.

Obgleich die Membranen nach Angaben des ICVT eine höhere Protonenleitfähigkeit aufweisen sollten, war die Stackperformance nicht besser als diejenige des ersten Stacks.

Zudem wies die erste Zelle des Stacks eine im Vergleich zu den restlichen vier Zellen sehr schlechte Leistung auf. Die Zellperformance ließ sich auch durch das Fahren unterschiedlicher dynamischer Lastprofile nicht verbessern, sondern verschlechterte sich zunehmend, so dass die erste Zelle nach 19 h Betriebsdauer komplett aus dem Stack entfernt wurde und der Stack dann als 4-Zeller betrieben wurde.

Die Wasserproben des 5-Zellers wurden auf Grund der fehlerhaften ersten Zelle nicht analysiert.

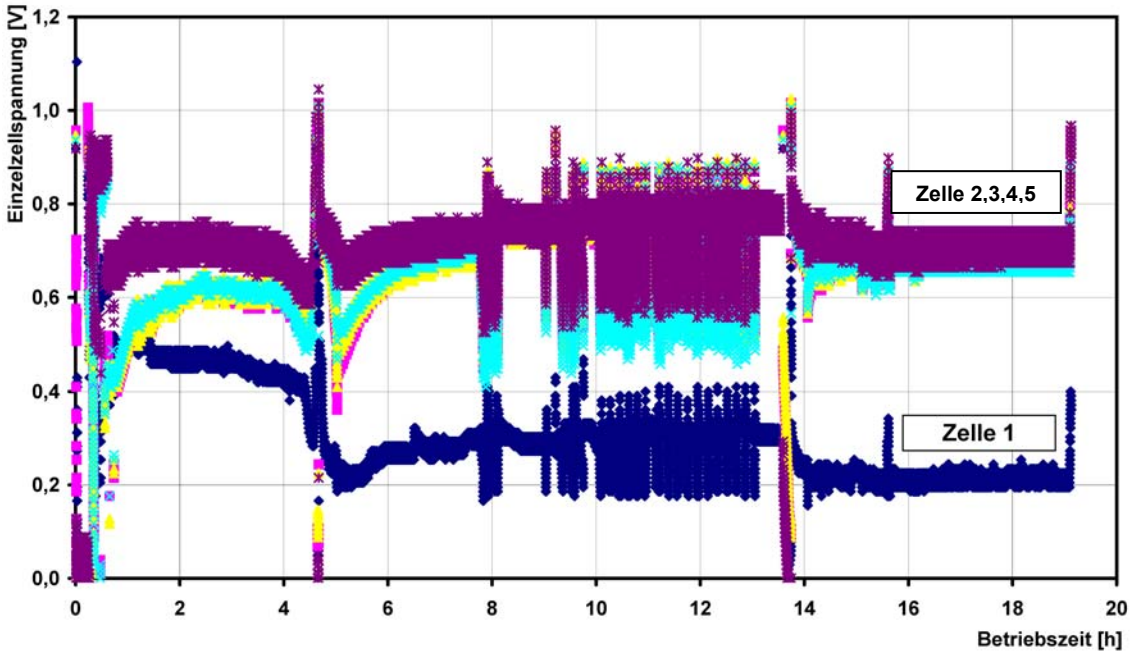


Abbildung 3.16 Einzelzellspannungen des mit Membranen (MAC025) des ICVT bestückten Stacks. Zelle 1 des Stacks zeigte von Anfang an eine schlechte Leistung, die sich innerhalb des Gesamtbetriebs von 19 Stunden weiter verschlechterte.

3.3.4 Stack mit ICVT-Membranen MAC025 (4 Zellen)

Der auf 4 Zellen reduzierte Stack mit den ICVT-Membranen (interne Bezeichnung MAC025) wurde insgesamt 140 h betrieben. Die Betriebsparameter entsprachen denjenigen, die auch bei dem Stack mit den ersten ICVT-Membranen genutzt wurden.

Im Lauf der 140 Betriebsstunden sank die Leistung des Stacks kontinuierlich ab, was sich auch in einer kontinuierlichen Abnahme der Leerlaufspannung zeigte (siehe Abbildung 3.20).

Die anfänglich noch typischen, gleichmäßigen Kennlinien des Stacks (Abbildung 3.17) verschlechterten sich zunehmend. Am Ende der Gesamtbetriebszeit war die Leistung des Stacks drastisch reduziert, die entsprechenden Kennlinien lagen weit unterhalb der ursprünglichen Kennlinien (Abbildung 3.19).

Aufgrund der Verschlechterung der Stackperformance konnte auch der Rampenbetrieb nicht wie geplant durchgeführt werden, da die entnehmbare Maximalleistung des Stacks sich permanent reduzierte.

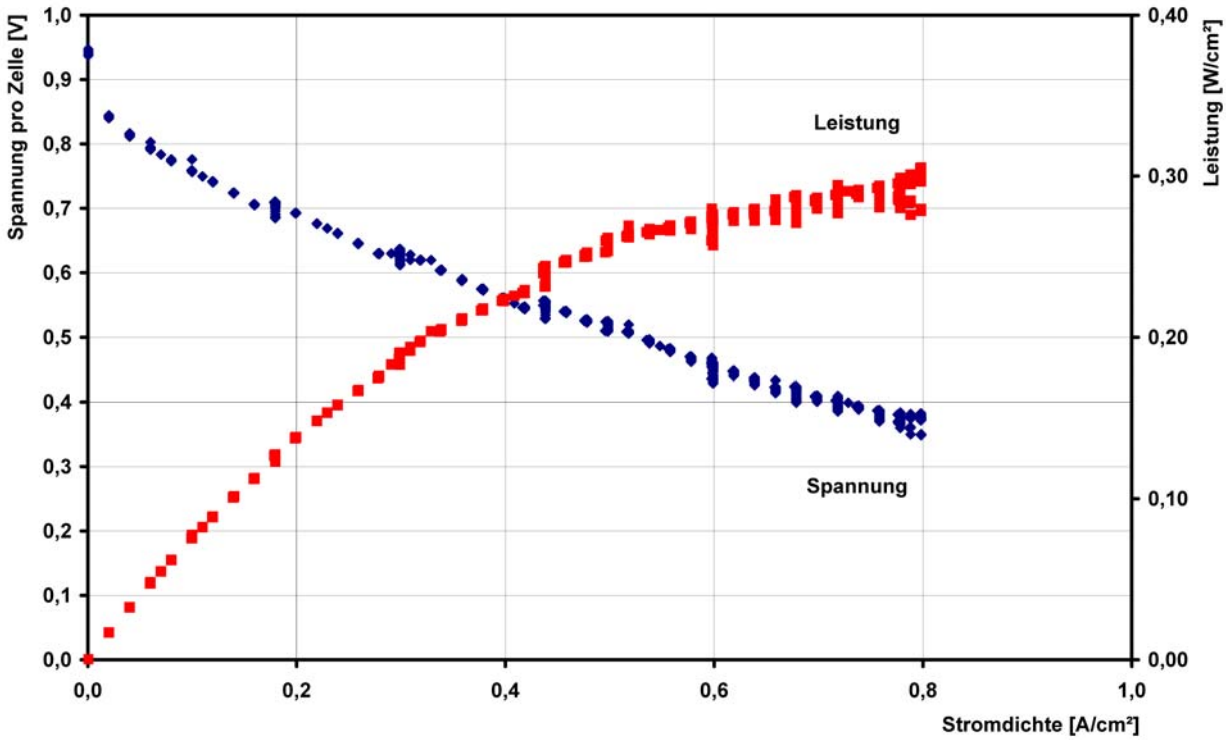


Abbildung 3.17 Typische U/I- und P/I-Kennlinie des mit Membranen (MAC006) des ICVT bestückten Stacks.
(4 Zellen, aktive Membranfläche pro Zelle 100 cm²).

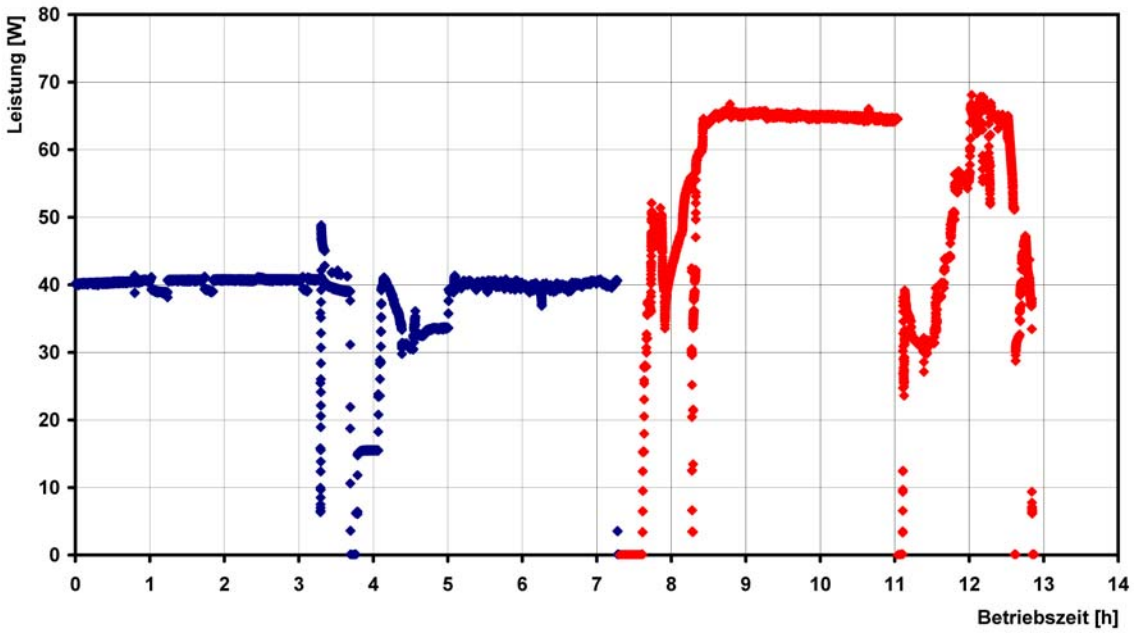


Abbildung 3.18 Rampenbetrieb des mit Membranen (MAC006) des ICVT bestückten Stacks. Die Leistung des Stacks nahm mit der Betriebsdauer schnell ab. Daher konnte er nur bei 30% der vorher ermittelten Maximalleistung einigermaßen stabil betrieben werden.

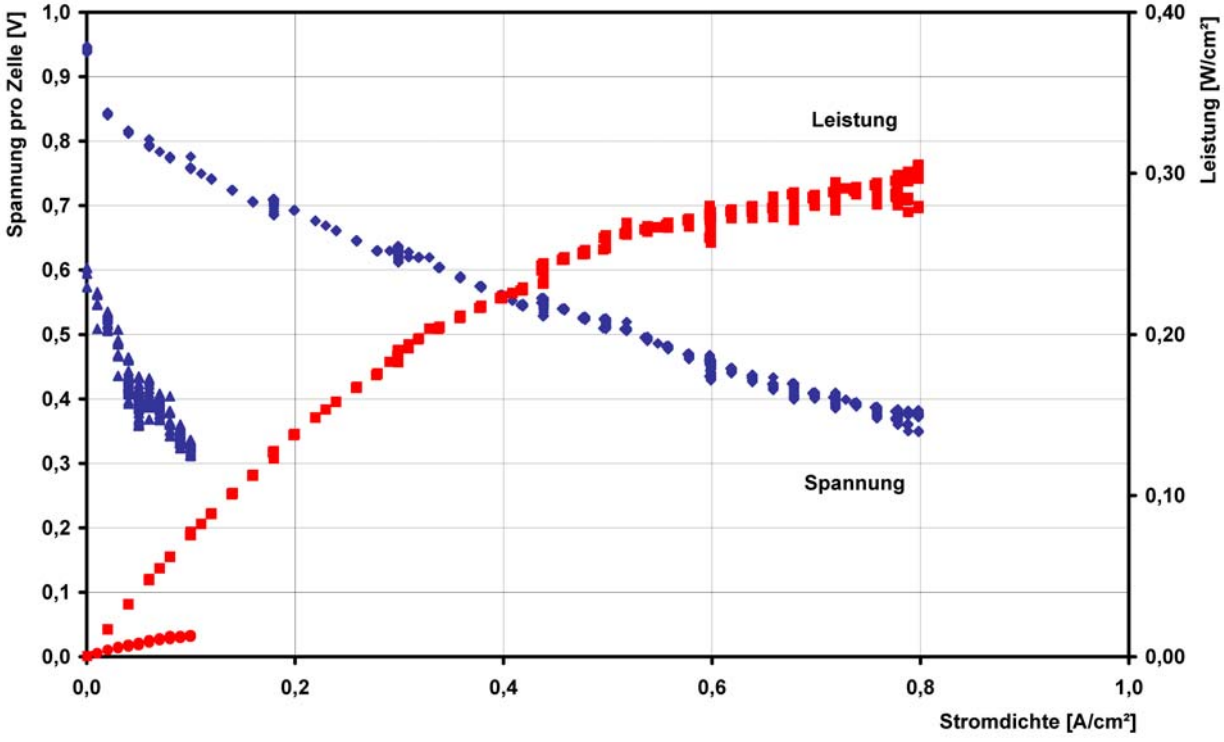


Abbildung 3.19 U/I- und P/I-Kennlinien des mit Membranen (MAC006) des ICVT bestückten Stacks zu Beginn des Versuchsbetriebs (obere Kurven) und am Ende des Versuchsbetriebs (untere Kurven).

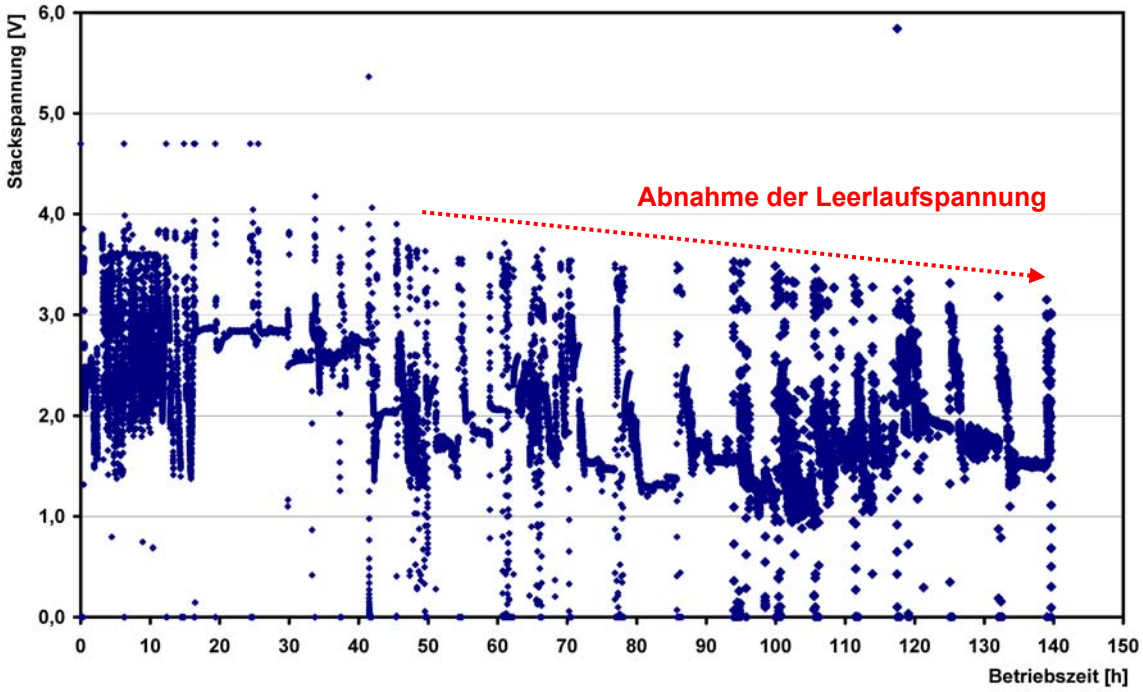


Abbildung 3.20 Aufzeichnung der Stackspannung des mit Membranen (MAC006) des ICVT bestückten Stacks während der Gesamtdauer des Versuchsbetriebs.

3.3.4 Vergleich der Stacks

In dem Vorhaben wurden Stacks betrieben, die mit drei unterschiedlichen Membranen bestückt waren.

Die kommerziell erhältliche Gore Primea 57 – Membran erwies sich als ausgesprochen stabil, die Membranen des ICVT zeigten im Stackbetrieb eine etwas schlechtere Performance.

Wie vom Membranentwickler in Kapitel 5 dargestellt, beruht diese schlechtere Leistung jedoch vermutlich hauptsächlich auf Problemen mit dem aufgetragenen Platin-Katalysator. Während die Gore-Membranen maschinell professionell beschichtet werden, wurden die ICVT-Membranen manuell beschichtet. Eine den Gore-Membranen gleichwertige Beschichtungstechnik stand und steht für die hier entwickelten Membranen leider nicht zur Verfügung. Dies muss bei der Diskussion der Ergebnisse berücksichtigt werden.

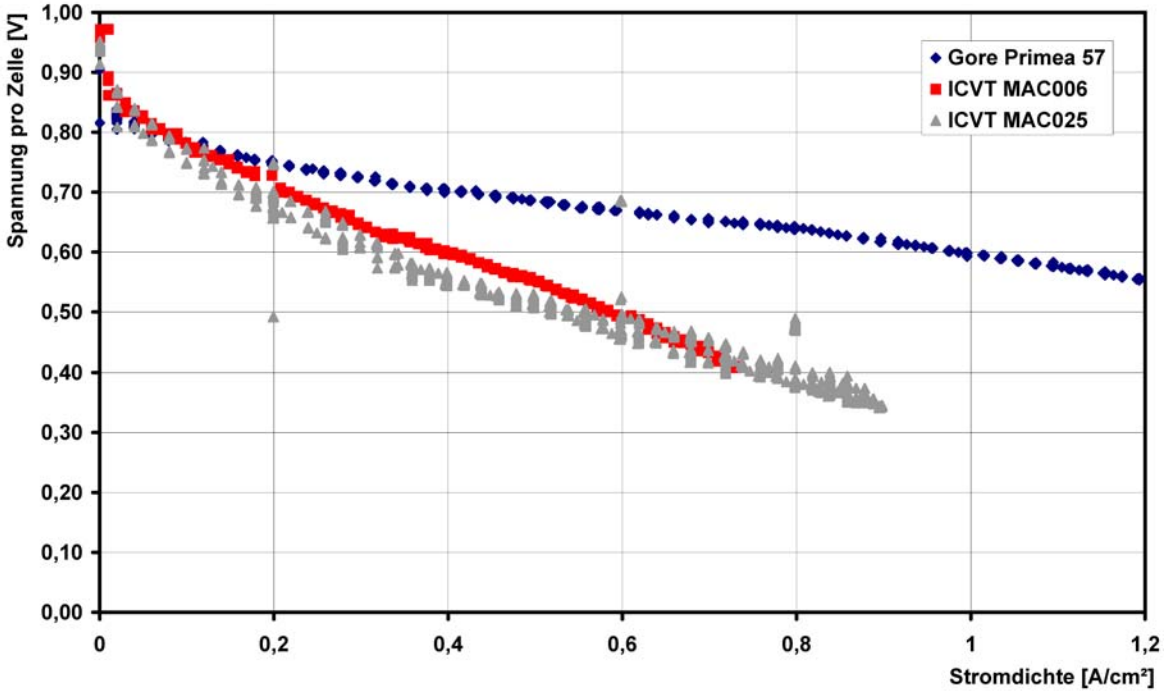


Abbildung 3.21 U/I-Kennlinien der in dem Vorhaben betriebenen Stacks. Die Kennlinien wurden jeweils am Anfang des Versuchsbetriebs aufgenommen, als noch keine Leistungsabnahme registriert wurde.

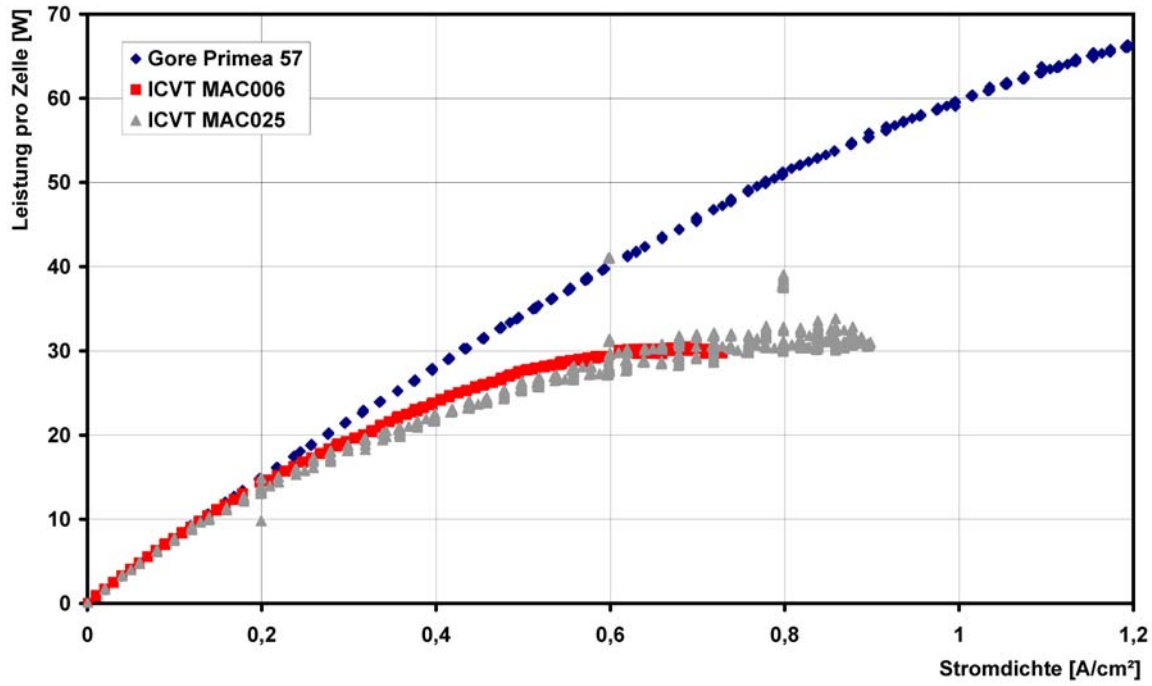


Abbildung 3.22 P/I-Kennlinien der in dem Vorhaben betriebenen Stacks. Die Kennlinien wurden jeweils am Anfang des Versuchsbetriebs aufgenommen, als noch keine Leistungsabnahme registriert wurde.

4 Analytik

4.1 Einleitung

Neben der mechanischen und thermischen Degradation von Polymer-Elektrolyt-Membranen (PEM), wird die chemische Degradation als Hauptgrund für die eingeschränkte Lebensdauer von Brennstoffzellen angesehen. Während des Betriebes der Brennstoffzellen kann sich Wasserstoffperoxid bilden. Das Wasserstoffperoxid kann durch eine katalytische Zersetzung wie beispielsweise durch Metallkationen, Hydroperoxyl- ($HO_2^{\bullet}$) und Hydroxylradikale ($^{\bullet}OH$) bilden. Experimentelle Untersuchungen ergaben, dass die Bildung von Radikalen und deren Angriff auf die Membran nach folgendem Mechanismus abläuft [1]:

(1) $H_2 \longrightarrow 2\,H^{\bullet}$ (an Pt-Katalysator)

(2) $H^{\bullet} + O_2$ (durch Membran diffundiert) $\longrightarrow HO_2^{\bullet}$

$\longrightarrow$ Angriff von $HO_2^{\bullet}$ an der Membranoberfläche

(3) $HO_2^{\bullet} + H^{\bullet} \longrightarrow H_2O_2$

(4) Diffusion von H_2O_2 an den angegriffenen Stellen der Membranoberfläche in die Membran

(5) $H_2O_2 + Me^{2+} \longrightarrow Me^{3+} + {}^{\bullet}OH + OH^-$

(Spuren von Metallionen Me^{2+} sind in der Membran immer vorhanden)

(6) $^{\bullet}OH + H_2O_2 \longrightarrow H_2O + HO_2^{\bullet}$

$\longrightarrow$ Angriff von $HO_2^{\bullet}$ in der Membran

Ein anderer möglicher Mechanismus für die Bildung von Wasserstoffperoxid ist die Zwei-Elektronen Reduktion von Sauerstoff ($O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2O_2$), der unabhängig von Gasübertrittsphänomen ist. Dieser Mechanismus führt zur Bildung von Wasserstoffperoxid unter normalen PEM-Brennstoffzellbetriebsbedingungen, wo Strom mit einer Außenlast erzeugt wird [2].

Die durch Hydroperoxyl- und Hydroxylradikale hervorgerufene Form der Degradation wird als chemische Degradation bezeichnet. Dieser Degradationsmechanismus kann zu einer Verdünnung der Membran, zur Loch-Bildung, zu Leistungsdefiziten bis hin zum Totalausfall des Brennstoffzellstacks führen. Der Angriff durch die Radikale auf die Membran führt zu irreparablen Schäden an und in der Membran, wie

beispielsweise zu Kettenspaltungen, Abspaltungen von kleineren Molekülen, und zum Verlust von funktionellen Gruppen.

Die chemische Degradation wurde bereits mittels verschiedener Charakterisierungstechniken, wie der FT-Infrarotspektroskopie, ATR-Spektroskopie, Ramanspektroskopie, Röntgenanalyse, Röntgenstrahl-Photoelektronspektroskopie und NMR untersucht [2]. Bei diesen Verfahren wird die Membran erst nach ihrem Einsatz in der Brennstoffzelle hinsichtlich ihres Schadens untersucht. Diese Messtechniken können ortsaufgelöste Informationen über die Membrandegradation liefern. Mit diesen Messtechniken ist es allerdings nicht möglich den Degradationmechanismus im Detail zu verstehen. Daher ist eine Untersuchung von Membrandegradationsprodukten auf Basis einer Ultraspurenanalytik des *Produktwassers einer Brennstoffzelle notwendig. Mit den im Produktwasser vorhandenen Degradationsprodukten, können Rückschlüsse auf Degradationsphänomene der Membran während des Brennstoffzelbetriebes zeitnah erfasst werden und die Abhängigkeit der Degradation von den Betriebsparametern untersucht werden.

In anderen Forschungsvorhaben hat man bereits niedermolekulare Degradationsprodukte im Produktwasser gefunden [1,3,4]. Die Strukturen konnten jedoch nicht aufgeklärt werden. Aus mit perfluorierten-PEM´s bestückten Brennstoffzellen, wurden bereits kleine polare und geladene organische Moleküle im Produktwasser nachgewiesen, die Rückschlüsse auf eine Abspaltung bestimmter kleiner Membranmoleküle zuließen [4]. Die gefundenen Abbauprodukte konnten erfolgreich über einen künstlichen Stresstest bestätigt werden. Ziel dieser Arbeit war es, für die vom ICVT synthetisierten Ionomere charakteristische Abbauprodukte (Markersubstanzen) im Produktwasser mittels einer Ultraspurenanalytik zu untersuchen und diese aufzuklären. Die gefundenen Abbauprodukte können dann der Weiterentwicklung der vom ICVT entwickelten Membranen dienen, um mögliche Angriffspunkte von Hydroxyl- und Peroxidradikalen in der Membran zu identifizieren und um diese dann durch eine chemische Weiterentwicklung der Membran gegenüber einem Angriff durch Radikale zu stabilisieren.

* Der Begriff „Produktwasser“ ist in diesem Zusammenhang meist nicht exakt richtig, da die PEM-Brennstoffzelle üblicherweise befeuchtet wird und damit sowohl Produktwasser, als auch Befeuchtungswasser aus der Brennstoffzelle austritt. Mit „Produktwasser“ wird hier immer das gesamte aus der Brennstoffzelle ausgetragene Wasser bezeichnet.

[1] A.B. LaConti, M. Hamdan, R.C. McDonald, in: W. Vielstich, H.A. Gasteiger, A. Lamm (Eds.), Handbook of Fuel Cells - Fundamentals, Technology and Applications, 2003,
[2] F.N. Büchi, M. Inaba, T.J. Schmidt, Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability, Springer, 2009.
[3]J. Healy, C. Hayden, T. Xie, K. Olson, R. Waldo, A. Brundage, H. Gasteiger, J. Abbott, Fuel Cells 5 (2005) 302.
[4] A.Carlsoon, L.Joerissen, ECS Transactions 25 (2009)

4.2 Entwicklung der Ultraspurenanalytik

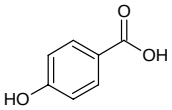
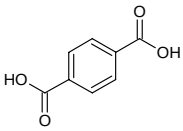
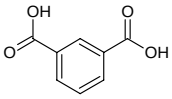
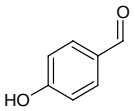
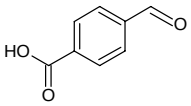
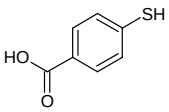
Im Rahmen des Projektes wurde eine systematische Methodenentwicklung anhand von exemplarisch ausgewählten Modellabbauprodukten durchgeführt. Für die Trennung kleiner polarer und geladener organischer Moleküle die sich strukturell ähneln (Tabelle 4.1) wurde die Methodenentwicklung mittels „Phased optimized liquid chromatography“ (POPLC) durchgeführt. Im Rahmen dieses Projektes zur Membranentwicklung für PEM-Brennstoffzellen mit Hilfe eines neuartigen beschleunigten Degradationstests auf Basis einer Brennstoffzellen-Produktwasser-Analytik sollen mögliche Oxidationssprodukte bzw. Markersubstanzen mit Hilfe einer Ultraspurenanalytik während des laufenden Betriebes im Produktwasser der Brennstoffzelle untersucht und aufgeklärt werden. Für die Untersuchung solcher Oxidationsprodukte in einer wässrigen Probe eignet sich besonders die Flüssigchromatographie gekoppelt mit einem Hybrid-Massenspektrometer (LC-MS/MS und LC-MS^n). Die LC-MS/MS Messtechnik spielt heutzutage aufgrund ihres hohen Potentials bei der Untersuchung von Spurenstoffen und bei der Aufklärung von Oxidationsprozessen eine große Rolle, wie zum Beispiel bei erweiterten Oxidationsverfahren (AOP) zur Untersuchung von stabilen Oxidationsnebenprodukten. Mit Hilfe dieser Messtechnik können Spurenstoffe selbst im ng/mL Bereich, mit einem ausreichenden Signal-zu-Rausch Verhältnis als Substanz identifiziert werden. Durch gezielte Fragmentierungen von Molekülen können Hybrid-Massenspektrometer, ausgestattet mit einer linearen Ionenfalle, einen wichtigen Beitrag zur Charakterisierung von unbekannten Verbindungen leisten. Klassische Methoden zur Strukturaufklärung, wie die Kernresonanzspekroskopie (NMR) und Infrarotspektroskopie, sind aufgrund ihrer Unempfindlichkeit für die Produktwasseranalyse nicht geeignet. Besonders die NMR Analyse erfordert Konzentrationen im mg-Bereich an aufgereinigter Substanz. Die Vielzahl an Abbauprodukten, wie sie bei einem oxidativen Prozess zu erwarten sind, können nicht ohne eine Aufkonzentrierung bzw. Aufreinigung analysiert werde. Um bestimmte Substanzklassen mit der Massenspektrometrie untersuchen zu können, muss anhand von Modellsubstanzen zuvor die Detektion optimiert werden. Die Modellsubstanzen (Tabelle 4.1) wurden in Abstimmung mit den Projektpartnern und dem Projektbegleitenden Ausschuss für die erste Methodenentwicklung ausgewählt. Da die zu erwartenden Abbauprodukte strukturell sehr ähnlich sein können, wurden fünf unterschiedliche stationäre Phasen mit verschiedener Selektivität verwendet, um

eine geeignete chromatographische Trennsäule für die gewählte Substanzklasse zu ermitteln.

Eine isokratische Trennung von 4-Hydroxybenzoesäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, 4-Hydroxybenzaldehyd und 4-Formylbenzoesäure wurde auf einer C18 und auf einer Phenyl-Phase erreicht (Abbildung 4.1, a und d).

Durch die Verwendung einer Optimierungssoftware basierend auf einem PRISMA Modell, konnte die Trennungsleistung weiter optimiert werden. Mit Hilfe der Software konnte eine Auflösung von 2 auf einer gemischten stationären Phase, bestehend aus 30 mm C18, 150 mm Phenyl und 60 mm C30 erzielt werden.

Tabelle 4.1: Ausgewählte Eigenschaften der Modellsubstanzen (Daten wurden der SRC PhysProp Datenbank entnommen).

	Modellsubstanz	**Struktur**	**pK_s**	**Molekulargewicht [g/mol]**
(a)	4-Hydroxybenzoesäure		4,54	138,12
(b)	Terephthalsäure		3,51	166,13
(c)	Isophthalsäure		3,7	166,13
(d)	4-Hydroxybenzaldehyd		7,61	122,12
(e)	4-Formylbenzoesäure		3,77	150,13
(f)	4-Mercaptobenzoesäure		4,04	154,19

Da in einer Produktwasserprobe auch weniger polare Substanzen enthalten sein können, wurde ein Gradientenmodus verwendet. Die POPLC beruht auf isokratischen Trennungen. Anhand der 4-Mercaptobenzoesäure konnte gezeigt werden, dass ein Lösungsmittelgradient angewendet werden kann, um auch weniger hydrophile Substanzen von der Säule zu eluieren. Die Anpassungsfähigkeit dieser Methode für die qualitative LC-MS/MS und LC-MS^n Analytik konnte nach der Entwicklung eines geeigneten Extraktionsverfahrens anhand eines identifizierten Oxidationsproduktes gezeigt werden (Abbildung 4.4 und 4.5). Durch Verzögerungen bei der Membranentwicklung und bei der Herstellung des Stacks konnte das erste Produktwasser erst zu einem späten Zeitpunkt untersucht werden.

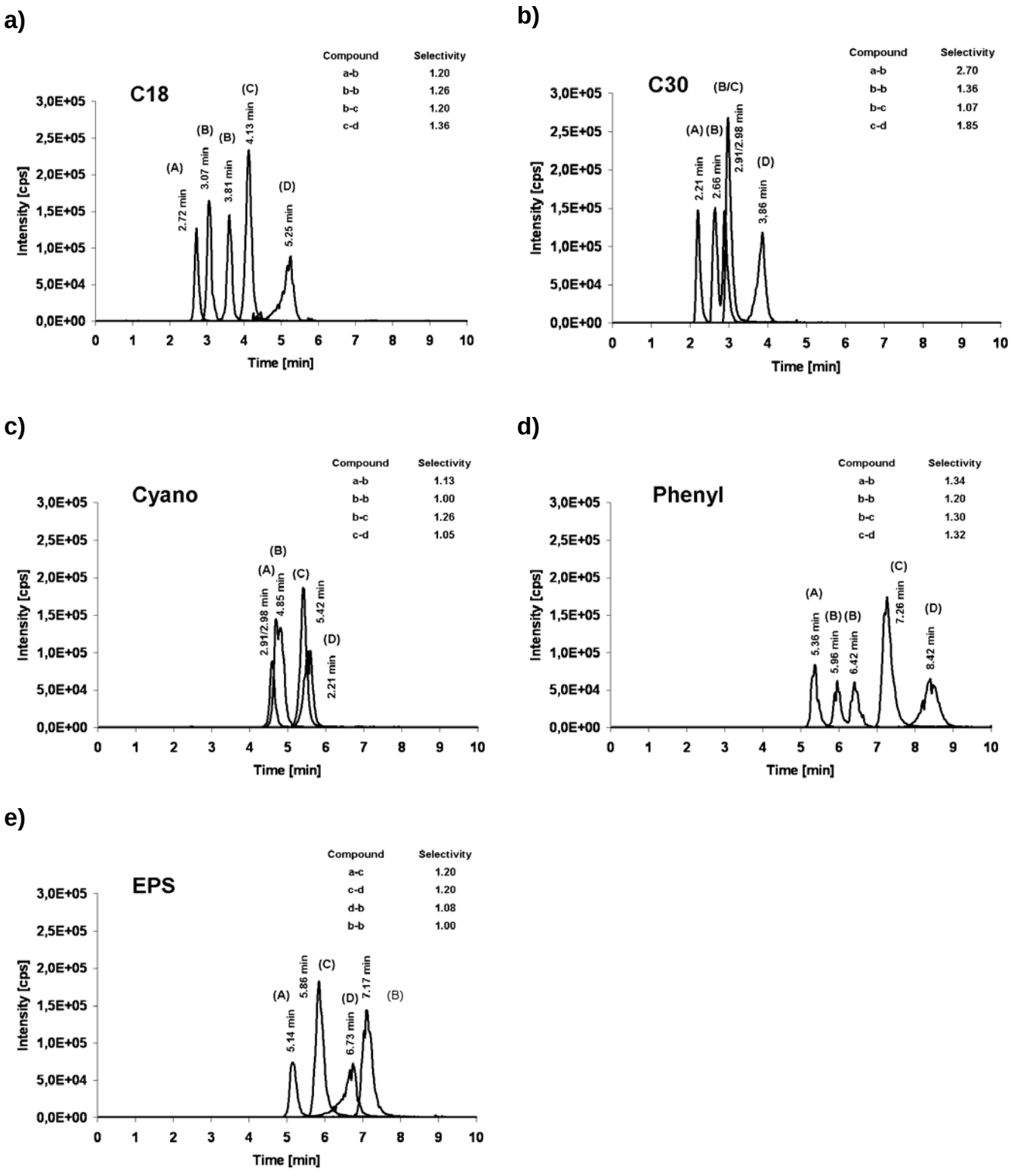


Abbildung 4.1: Evaluierung einer geeigneten Trennsäule anhand von Modellsubstanzen.

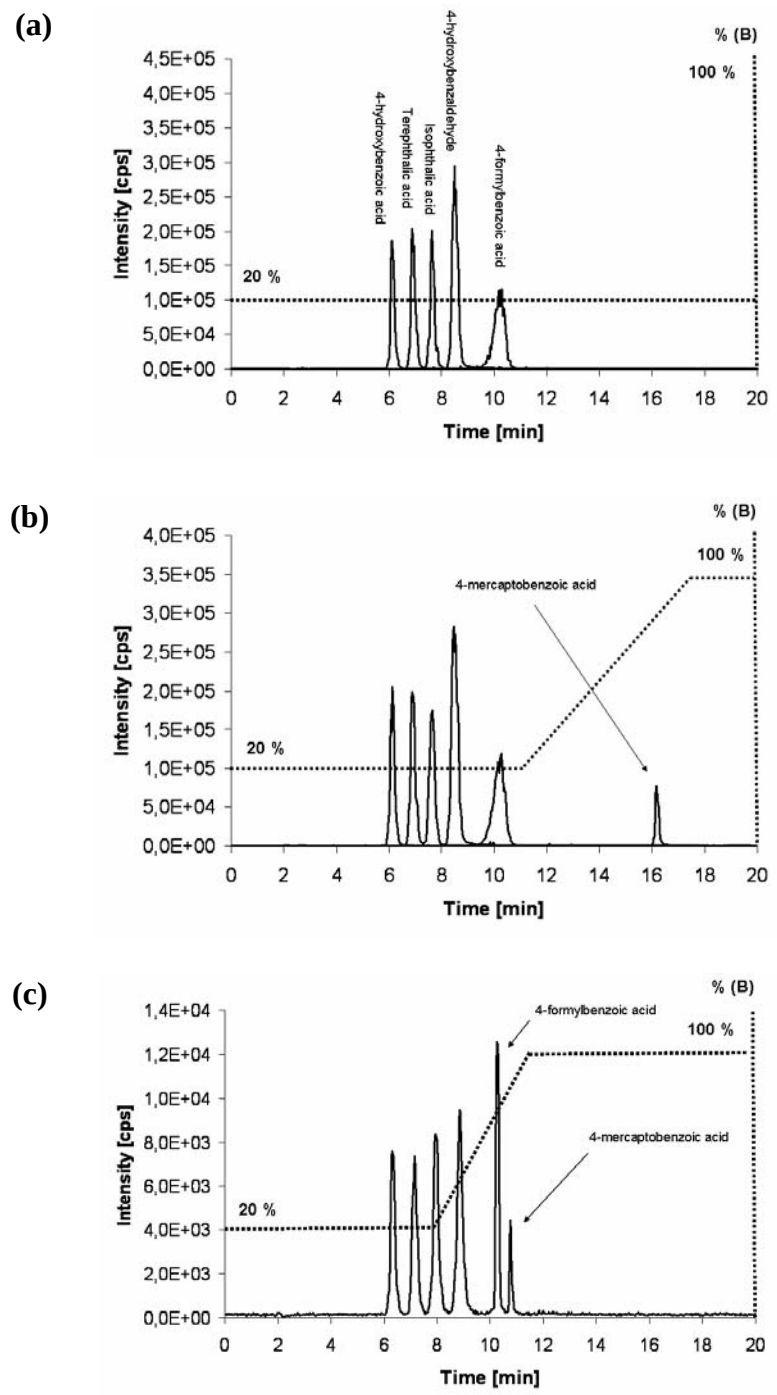


Abbildung 4.2: POPLC–MS/MS Methodenentwicklung a) Isokratische Trennung (80% Wasser (A) / 20% Acetonitril (B) (v / v)) der Analyten auf einer gemischten stationären Phase, bestehend aus 30 mm C18, 150 mm Phenyl und 60 mm C30. (b) Integrierung der 4-Mercaptobenzoesäure durch einen Gradienten. (c) Optimierte Analysenmethode.

4.3 Künstlicher-Degradationstest (Fenton-Test)

Um die Abbauprodukte als Oxidationsprodukte zu identifizieren, wurde ein allgemein verwendeter Stresstest (Fenton-Test) zur Untersuchung der oxidativen Stabilität von Polymerelektrolytmembranen adaptiert. Damit sollte untersucht werden, ob es sich bei den gefundenen Abbauprodukten um Oxidationsprodukte oder mögliche Verunreinigungen handelt, die aus dem Brennstoffzellsystem kommen. Dabei wurde der chemische Abbau der Membran durch Hydroxyl- und Peroxylradikale unter extremen Bedingungen simuliert (3% H_2O_2 und 0,1 mg/L Fe^{2+}, bei pH 2,8) [3,5].

4.4 Entwicklungen der Extraktionsverfahren

Für die Bereitstellung eines geeigneten Extraktionsverfahrens für den späteren quantitativen Nachweis von organischen Substanzen im Ultraspurenbereich, war die Entwicklung einer robusten Methode mit gleich bleibend hohen Wiederfindungsraten das Ziel. Da nur ein begrenztes Volumen des Produktwassers zu erwarten war, wurden verschiedene Extraktionsverfahren anhand der Modellsubstanzen (Tabelle 4.1) untersucht. Die Flüssig-Flüssig-Extraktion lieferte keine reproduzierbaren Ergebnisse und Wiederfindungsraten und ist für diesen Anwendungsfall nicht geeignet. Die Gefriertrocknung erzielte ebenfalls sehr schlechte Wiederfindungsraten für die Modellsubstanzen. Dagegen lieferte die Festphasenextraktion gute und reproduzierbare Ergebnisse für die exemplarisch ausgewählten Modellabbauprodukte. Die Festphasenextraktion hat gegenüber der Flüssig-Flüssig-Extraktion den Vorteil einer einfacheren Handhabung, schnelleren Extraktion. Darüber hinaus wird nur eine geringe Menge eines organischen Lösungsmittels benötigt, sodass höhere Anreicherungsfaktoren erzielt werden. Ein weiterer Vorteil dieser Extraktionstechnik ist die Automatisierbarkeit, insbesondere bei der Kopplung mit der Flüssigchromatographie. Die besten Ergebnisse wurden mit einem schwachen Anionenaustauscher erzielt. Schwache Anionenaustauscher liegen bei niedrigem pH-Wert in ionischer Form vor. Das Adsorbens führt dann eine positive Ladung und ist daher am besten geeignet für starke Säuren, die immer eine negative Ladung tragen, unabhängig vom pH-Wert. Bei niedrigem pH-Wert der Probe liegen die schwächeren Säuren neutral vor und werden durch hydrophobe Wechselwirkung des Adsorbens festgehalten. Das Adsorbens ist aufgrund der sogenannten Mixed-Mode Eigenschaften besonders gut geeignet zur Extraktion von neutralen, basischen und sauren Verbindungen. Im Laufe des Projektes wurde auf die

[5] J. Wu, X. Zi Yuan, J. J. Martin, H. Wang, J. Zhang, J. Shen, S. Wu, W. Merida, Journal of Power Sources 184 (2008)

Polyetherketonmembranen verzichtet. Daraufhin wurde die Ultraspurenanalytik[3] auf die in der Brennstoffzelle eingesetzten sulfonierten Polyarylethermembranen angepasst und weiterentwickelt. Die Validierung der Festphasenextraktion (SPE) erfolgte anhand der Modellsubstanzen 4-Hydroxybenzensulfonat, 4-Hydroxybenzoesäure, 4-Hydroxybenzaldehyd, 4,4-Sulphonylbiphenol, 4,4-Biphenol die in Abhängigkeit der Membranzusammensetzung (MAC006 und MAC025) ausgewählt wurden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.6 (Abschnitt 4.6) dargestellt.

4.5 Produktwasseranalyse (MAC006 und Gore Primea 57)

Mit der in Abschnitt 4.2 entwickelten Analysenmethode wurde das Produktwasser der mit der vom ICVT synthisierten MAC006 Membran ausgestatteten Brennstoffzelle gesammelt. 500 mL des Produktwassers wurden mittels Festphasenextraktion extrahiert und anschließend mit der entwickelten Messmethode analysiert.

Das UV-Chromatogramm wurde bei 254 nm aufgezeichnet, um die zu erwartenden organischen Verbindungen zu identifizieren und quantifizieren. Mit Hilfe der UV-Detektion konnten zwei signifikante Peaks bzw. Abbauprodukte detektiert werden. Durch die nachgeschaltete massenspekrometrische-Detektion konnten die Substanzen 4-Hydroxybenzoesäure und 4-Hydroxybenzaldehyd eindeutig identifiziert (Abbildung 4.4) und qualitativ erfasst werden Abbildung 4.3.

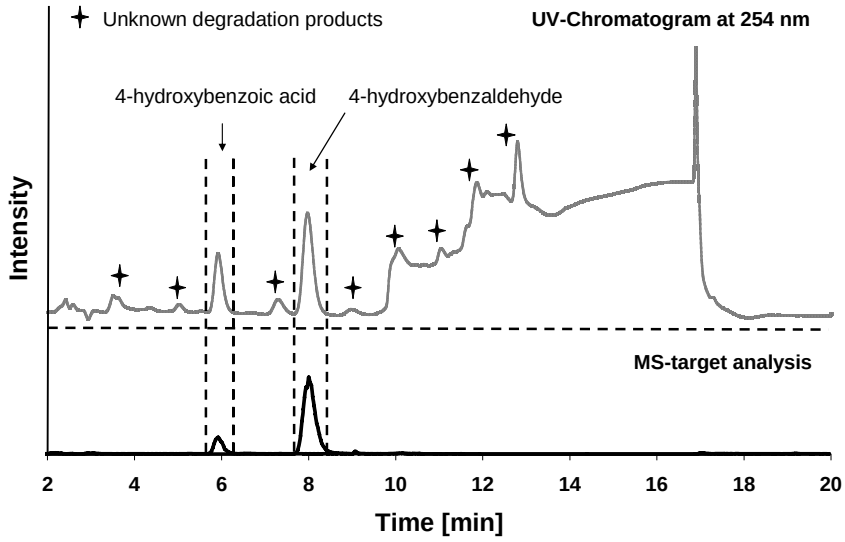


Abbildung 4.3: Chromatogramm der Identifizierung von zwei Abbauprodukten [6].

[6] M. Zedda, J. Tuerk, T. Teutenberg, S. Peil, T.C. Schmidt, Journal of Chromatography A, 2009[3]

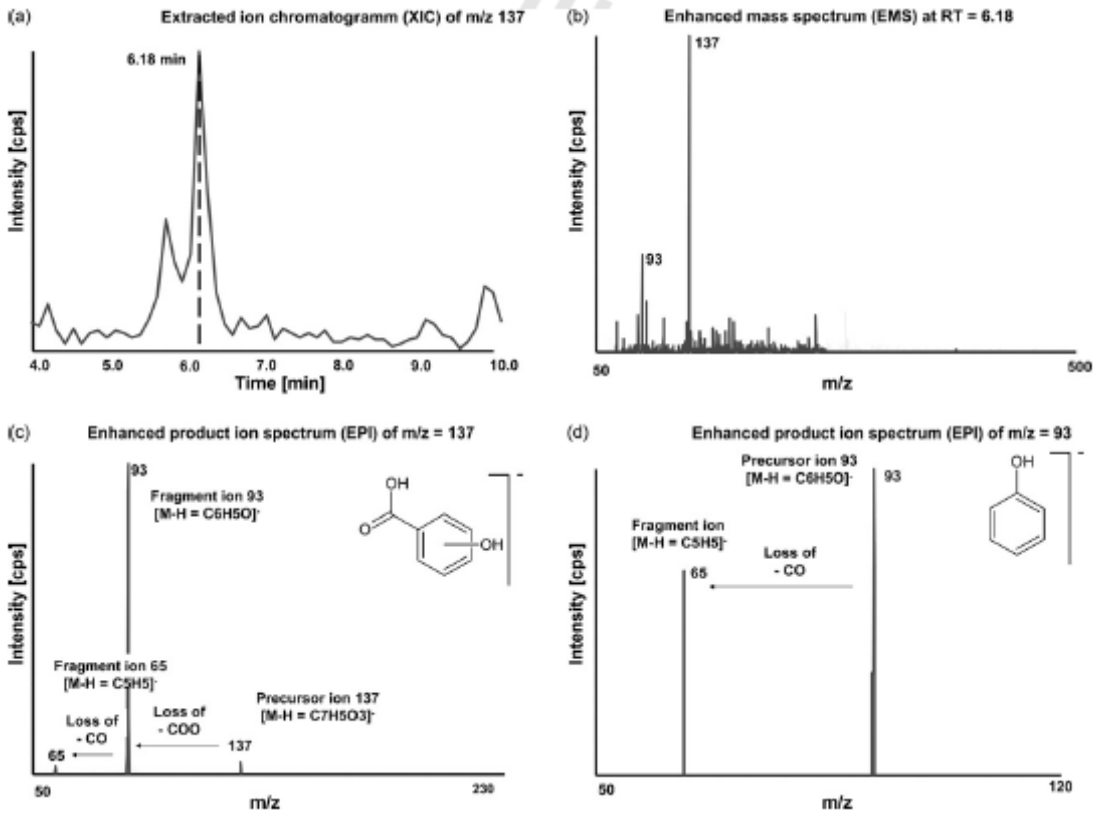


Abbildung 4.4: Aufklärung der 4-Hydroxybenzoesäure (a) Extrahiertes Ionenchromatogramm der m/z = 137 bei 6,18 min.. (b) Massenspektrum. (c) Fragmentierungsmuster von m/z = 137 und (d) m/z = 93 mit Hilfe eines Produkt-Ionen-Scans (EPI).

Die Produktwasser-Tagesproben (MAC006) wurden für den Versuchszeitraum 10.11.2008 bis zum 19.12.2008 mit Hilfe der entwickelten Analysenmethode untersucht. Die Verbindungen 4-Hydroxy- benzoesäure und 4-Hydroxybenzaldehyd konnten im Produktwasser qualitativ nachgewiesen werden. Da zu dem Zeitpunkt nur eine qualitative Analyse der Produktwasserproben möglich war, konnte eine Korrelation der gefundenen Abbauprodukte in Abhängigkeit von den Betriebsparametern nicht erfolgen. Das Produktwasser der Goremembran wurde ebenfalls mit dieser Methode untersucht. Es konnten keine Abbauprodukte gefunden werden. Eine spezifische LC-MS/MS Methode zur Analyse von Perfluorierten Membranen war nicht Gegenstand des Forschungsvorhabens. Bei der Goremembran wurde zusätzlich eine Fluorid-Analytik durchgeführt. Für perfluorierte und teilfluorierte Ionomere ist die Fluorwasserstoffsäure (HF) eines der Hauptprodukte der chemischen Degradation, die leicht gemessen werden kann und

daher als Parameter für die chemische Degradation genutzt wird. Allerdings konnte über den gesamten Versuchszeitraum kein Fluorid nachgewiesen und somit keine Degradation der Membran festgestellt werden.

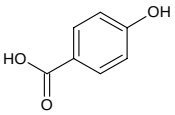
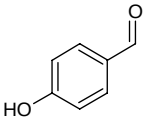
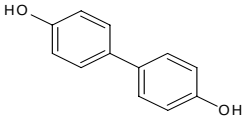
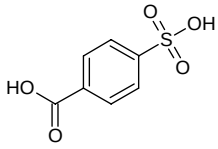
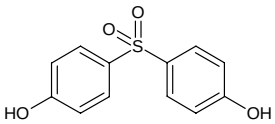
4.6 Optimierung und Validierung der Ultraspurenanalytik

Da innerhalb des Projektes auf Polyetherketonmembranen verzichtet wurde, wurde die Ultraspurenanalytik anhand von Modellsubstanzen, einschließlich der bereits identifizierten Abbauprodukte 4-Hydroxybenzoesäure und 4-Hydroxybenzaldehyd weiterentwickelt. Die Auswahl der Modellsubstanzen (Tabelle 4.2) erfolgte in Anlehnung die Struktur einer Polyarylethermembran (MAC006 und MAC025).

Da das Ziel unter anderem auch in der quantitativen Bestimmung der Abbauprodukte über die Zeit und in Abhängigkeit der Betriebsparameter bestand, wurde die nachfolgende Entwicklung der Probenvorbereitung und der Analysenmethode zur Qualifizierung und Quantifizierung optimiert und validiert.

Für die empfindliche Detektion der Analyten wurde das HPLC-System mit einem Hybrid-Massenspektrometer (API 3200 Q-Trap, Applied Biosystems, Darmstadt, Deutschland) gekoppelt. Die Ionisation der flüssigchromatographisch getrennten Analyten erfolgte bei Atmosphären-Druck im negativen und positiven Ionisationsmodus des Elektrosprays. Die Ionenquelltemperatur wurde auf 550 °C eingestellt und die Ionisierungspannung betrug -4200 V. Stickstoff wurde als Curtain (45 psi), Nebulizer- (45 psi) und Kollisionsgas (medium) verwendet. Für die Detektion der Vorläuferionen im ersten Quadrupol und der entsprechenden Fragment-Ionen im dritten Quadrupol wurde der „Multi Reaction Monitoring“ MRM-Messmodus verwendet. Für die Beobachtung eines Massenübergangs wurde eine Verweilzeit von 60 Millisekunden für jedes Ionen-Paar eingestellt. Die MRM Übergänge im positiven und negativen Ionisationsmodus wurden die für jeden Analyten im Fließinjektionsverfahren individuell optimiert. In Tabelle 4.3 sind die wichtigsten massenspektrometrischen Parameter der Optimierung zusammengefasst.

Tabelle 4.2: Ausgewählte Eigenschaften der Modellsubstanzen (Daten wurden der SRC PhysProp Datenbank entnommen).

	Modelsubstanz	Struktur	pK_a	Wasserlöslichkeit [mg/L bei 25°C]	Molekular-gewicht [g/mol]
(a)	4-Hydroxybenzoesäure (HBA)		4,54	5.00E+03	138,12
(b)	4-Hydroxybenzaldehyd (HBAD)		7,61	8.45E+03	122,12
(c)	4,4-biphenol (BP)		-	7.98E+02	186,21
(d)	4-Hydroxybenzensulfonat (HBS)		-	1.00E+06	174,18
(e)	4,4-Sulphonylbiphenol (SBP)		-	5.05E+02	150,13

Für die Charakterisierung der Abbauprodukte wurden informationsabhängige Experimente (IDA) durchgeführt. Für dieses Experiment wurde ein Übersichts-Scan (EMS-Scan) im positiven und negativen Ionisationsmodus durchgeführt. Zu jedem Datenpunkt des Übersichts-Scans wurde ein Massenspektrum im Massenbereich von m/z: 50-500 aufgezeichnet. Aus dem Massenspektrum wurden die jeweils zwei intensivsten Molekülionen für eine Fragmentierung mittels eines Produktionenscans ausgewählt, um weitere Strukturinformationen zu erhalten.

Tabelle 4.4: Zusammenfassung der massenspektrometrischen Parameter

Analyt	Ionisations-modus	MRM Übergang	Q1 Masse (Da)	Q3 Masse (Da)	DP (volt)	EP (volt)	CEP (volt)	CE (volt)	CXP (volt)
Sulfonylbiphenol	Positiv	1 MRM	251	157	51	6	12	21	2
		2 MRM	251	65	51	6	12	49	2
4,4-Biphenol	Positiv	1 MRM	186	157	56	4	10	37	2
		2 MRM	186	88	31	5	10	51	2
4-Hydroxybenzaldehyd	Positiv	1 MRM	123	95	31	4.5	10	19	2
		2 MRM	123	77	31	4.5	10	27	2
4-Hydroxybenzoesäure	Negativ	1 MRM	136	92	-30	-5	-14	-18	-2
		2 MRM	136	91	-30	-5	-14	-26	-58
4-Hydroxybenzensulfonat	Negativ	1 MRM	173	79	-35	-2.5	-16	-42	-2
		2 MRM	173	107	-35	-2.5	-16	-34	-2

1 MRM : Quantifizierung, 2 MRM : Verifizierung
Q1: Precursor ion; Q3: Fragment ion
DP [V]: Declustering potential
EP [V]: Eingangsspannung
CEP [V]: Eingangsspannung der Kollisionzelle
CE [V]: Kollisionsenergie
CXP [V]: Austrittsspannung der Kollisionzelle

Die Trennung der Analyten wurde mit einer Shimadzu Prominenz HPLC bestehend aus einem CBM-20A-Controller, DGU-20A3 Entgaser, zwei LC-20AD Pumpen, SIL-20AC Autosampler, CTO20AC Ofen und SPD-20AV UV-Detektor (Shimadzu, Duisburg, Deutschland) durchgeführt. Abbildung 4.5 zeigt, die chromatographische Trennung der Modellsubstanzen. Bei der Evaluierung verschiedener Säulen mit unterschiedlicher Selektivität (Abschnitt 4.2), zeigte sich dass C18-Phasen für die Trennung dieser Substanzklasse geeignet sind und im Gradientenmodus eine höhere Peakkapazität besitzen. Als optimierte Trennsäule stellte sich eine Waters Atlantis T3, 100 x 2.1, 3 µm heraus.

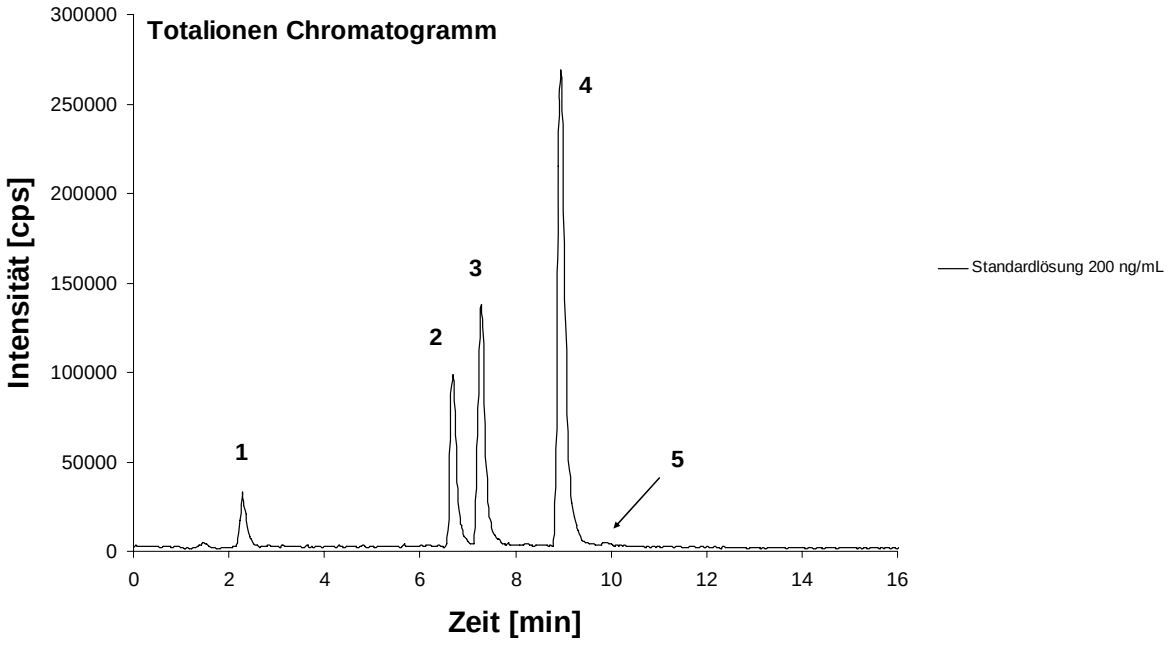


Abbildung 4.5: Totalionenchromatogramm einer 200 ng/mL Standardlösung, chromatographische Trennung von (1): 4-Hydroxybenzensulfonat, (2) 4-Hydroxybenzoesäure, (3) 4-Hydroxybenzaldehyd, (4) Sulphonylbiphenol, (5) 4,4-Biphenol HPLC. Detektion: Q Trap 3200 LC/MS/MS Applied Biosystems/MDS Sciex. Chromatographische Bedingungen: Flussrate: 0,3 mL/min; mobile Phase: Wasser (A) – Methanol (B) mit jeweils 0,1% Ameisensäure; Lösungsmittel-Gradient: 5-100 %B in 15 Minuten; Temperatur: 40 °C; Säule: Atlantis T3, 100 x 2,1 mm, 3µm.

Die Bestimmungs- und Nachweisgrenzen der entwickelten analytischen Methode sind Tabelle 4.5 zusammengefasst. Mit der entwickelten Methode können die bereits identifizierten Abbauprodukte in ng/mL erfasst werden.

In Kombination mit der entwickelten Anreicherungstechnik ist es möglich, Abbauprodukte im pg-Bereich zu erfassen und quantitativ zu bestimmen.

Tabelle 4.5: Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der LC-MS/MS Methode für die Modellabbauprodukte.

	HBA	**HBS**	**SBP**	**BP**	**HBAD**
Kleinster Peak, c [ng/mL]	4	2	1	40	2
S/N des kleinsten Peaks	5	26	7	8	6
Cycletime [min]	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Peakbreite [min]	0,9	0,4	0,4	0,4	0,6
Anzahl der Datenpunkte	41	16	24	20	33
NWG [ng/mL]	**1,1**	**0,7**	**0,3**	**1,7**	**0,3**
BG [ng/mL]	**2,2**	**1,3**	**0,7**	**3,3**	**0,6**
Anzahl der Kalibrierpunkte	17	19	19	8	21
Linearer Bereich [ng/ml]:	3 - 200	2 - 200	1 – 200	20 - 200	1 - 200
Korrelationskoeffizient r	0,9996	0,9998	0,9999	0,9992	0,9999
Genauigkeit	85 - 110	80 - 118	82 – 110	90 - 125	89 - 110

Die Präzision und die Genauigkeit des Messverfahrens wurde anhand von Qualitätskontrollproben bei einer niedrigen, mittleren und hohen (20, 60, und 100 ng/mL) Konzentration ermittelt. Darüber hinaus wurde die Ermittlung der Präzision unterteilt in Messungen innerhalb eines Messzyklus (innerhalb eines Tages) und in Tag zu Tag Messungen, welche die Präzision bzw. Wiederholbarkeit der Messungen über die Zeit aufzeigen. Eine Zusammenfassung der Mittelwerte und der relativen Standardabweichung ist in den Tabellen 4.5 und 4.6 dargestellt.

Tabelle 4.5: Zusammenfassung der Präzision (innerhalb eines Messlaufs) bei drei Konzentrationen (20, 60, und 100 ng/mL).

Theoretische Konzentaration [ng/mL]	Validierungs parameter	HBA	HBS	SBP	BP	HBAD
20	Mittelwert (n = 3)	17,5	17,2	20,7	18,4	17,4
	(% RSD)	2,4	0,7	0,8	12,6	1,0
60	Mittelwert (n = 3)	68,0	56,8	62,0	62,5	55,1
	(% RSD)	6,8	3,5	0,6	13,1	1,2
100	Mean (n = 3)	100,9	98,1	97,6	91,2	97,4
	(% RSD)	3,1	3,9	2,9	8,7	2,8

Tabelle 4.6: Zusammenfassung der Genauigkeit und Präzision (Tag zu Tag) bei drei Konzentrationen (20, 60, und 100 ng/mL).

Theoretische Konzentration [ng/mL]	Validierungs parameter	HBA	HBS	SBP	BP	HBAD
		Tag zu Tag				
20	Mittelwert (n = 9)	19,2	21,3	23,1	24,6	20,5
	(% RE)	3,8	6,7	15,7	23,1	2,6
	(% RSD)	4,7	3,8	4,42	4,1	4,4
60	Mittelwert (n = 9)	59,3	63,2	68,7	62,0	63,0
	(% RE)	1,1	5,4	14,6	3,4	5,0
	(% RSD)	8,2	4,2	5,7	11,7	7,1
100	Mittelwert (n = 9)	94,2	106,6	114,0	104,5	99,8
	(% RE)	5,7	6,6	14,0	4,5	0,1
	(% RSD)	15,0	7,4	5,7	12,8	11,1

Die Validierung der Festphasenextraktion (SPE) erfolgte anhand der Modellsubstanzen auf einer Oasis MAX (6cc, 150 mg, pore size: 30 µm, Waters) SPE-Kartusche (Abbildung 4.6).

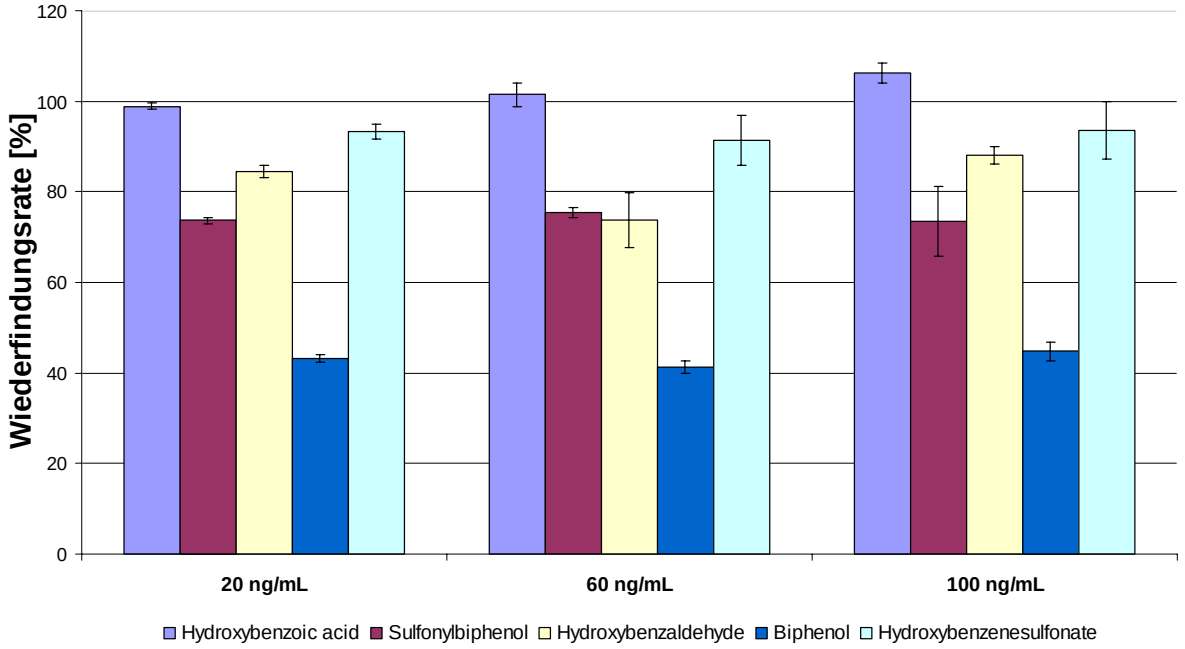


Abbildung 4.6: Wiederfindungsraten und Reproduzierbarkeit der Anreicherungsmethode.

Die Extraktion der 500 mL Mischproben wurde nach folgendem Schema durchgeführt:

1. Konditionieren: 10 mL Methanol (Verweilzeit 5 Minuten)
2. Equilibrieren: 10 mL Wasser
3. Probenaufgabe: 500 mL Probe mit H_3PO_4 auf pH < 1 angesäuert.
4. Waschen : 5 mL 2% Ameisensäure in Wasser
5. Elution 1: 5 mL Methanol
6. Elution 2: 5 mL Methanol mit 5% NH_4OH

Das erste und zweite Eluat wurde anschließend unter Stickstoff eingeengt, und in Wasser getrennt aufgenommen und mittels LC-MS/MS und LC-MS^n gemessen.

Die Extraktion der 10 mL Tagesproben wurden auf einer Oasis WAX, (30 mg, pore size: 30 µm) 96-Well-Plate nach folgendem Schema durchgeführt:

1. Konditionieren: 2 mL Methanol (Verweilzeit 5 Minuten)
2. Equilibrieren: 2 mL Wasser
3. Probenaufgabe: 10 mL Probe mit H_3PO_4 auf pH < 1 angesäuert.
4. Waschen : 1 mL 2% Ameisensäure in Wasser
5. Elution 1: 1 mL Methanol
6. Elution 2: 1 mL Methanol mit 5% NH_4OH

Das erste und zweite Eluat wurde wiedervereinigt, im Stickstoffstrom eingeengt und in 0,1 mL Wasser aufgenommen und mittels LC-MS/MS und LC-MS^n gemessen.

Der chemische Abbau der Membran wurde durch Hydroxyl- und Peroxylradikale unter extremen Bedingungen simuliert (3% H_2O_2 und 0,1 mg/L Fe^{2+}, bei pH 2,8).

Für diesen Versuch wurde die Membran für 2 Stunden bei 120°C getrocknet. Das Wasserbad wurde auf 60 °C vorgeheizt. In 100 mL Gewindeflaschen wurden 80 mL H_2O vorgelegt, das zuvor mit 5%iger H_2SO_4 auf einen für die Fenton Reaktion optimalen pH-Wert von 2,8 eingestellt wurde. 10 mL einer 1 mmol/L Fe^{2+} Lösung, die aus $FeSO_4$ und H_2O mit pH 2,8 hergestellt war, wurden hinzugefügt. Glasrührfische wurden zugegeben. Für jeden Versuchsansatz wurden 100 mg Membran (mit PBI)/ Polymer (ohne PBI) eingewogen und in die Lösung gegeben. Um den Versuch zu starten wurden 10 mL 30%iges H_2O_2 langsam hinzugegeben. Die Lösungen wurden ins Wasserbad gestellt und mit Hilfe einer Magnetrührplatte gerührt. Als Radikalfänger und zur Stabilisierung der Probe wurde 0,5 mL Methanol zu 9,5 mL Probe zugegeben und kräftig geschüttelt. Zur Inaktivierung des Wasserstoffperoxids wurde das Eisen mit NH_4OH (pH-Wert > 7) ausgefällt. Die Proben wurden filtriert (0,45 µm) und bis zur Messung bei -18 °C eingefroren. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist in Abschnitt 4.8 dargestellt.

4.7 Produktwasseranalytik (MAC025)

Jeweils 500 mL der Mischwasserproben wurden mit der entwickelten Festphasenextraktion (Abschnitt 4.6) extrahiert und mittels LC-UV-MS/MS und LC-MS^n gemessen. Eine Fentonprobe wurde ebenfalls extrahiert (Degradierte Membran nach 24 Stunden). Zum Vergleich wurde ebenfalls eine 200 mg/mL Standardlösung der Modellsubstanzen gemessen.

Die in Abschnitt 4.6 entwickelte Ultraspurenanalytik wurde nun systematisch auf die Produktwasserproben angewendet. Dazu wurden jeweils Mischproben des Produktwassers von der Kathodenseite und Anodenseite gesammelt, um eine Übersicht hinsichtlich aller über die Zeit entstandenen Abbauprodukte zu erhalten. Abbildung 4.7, zeigt die UV-Chromatogramme bei 254 nm der unterschiedlichen Proben.

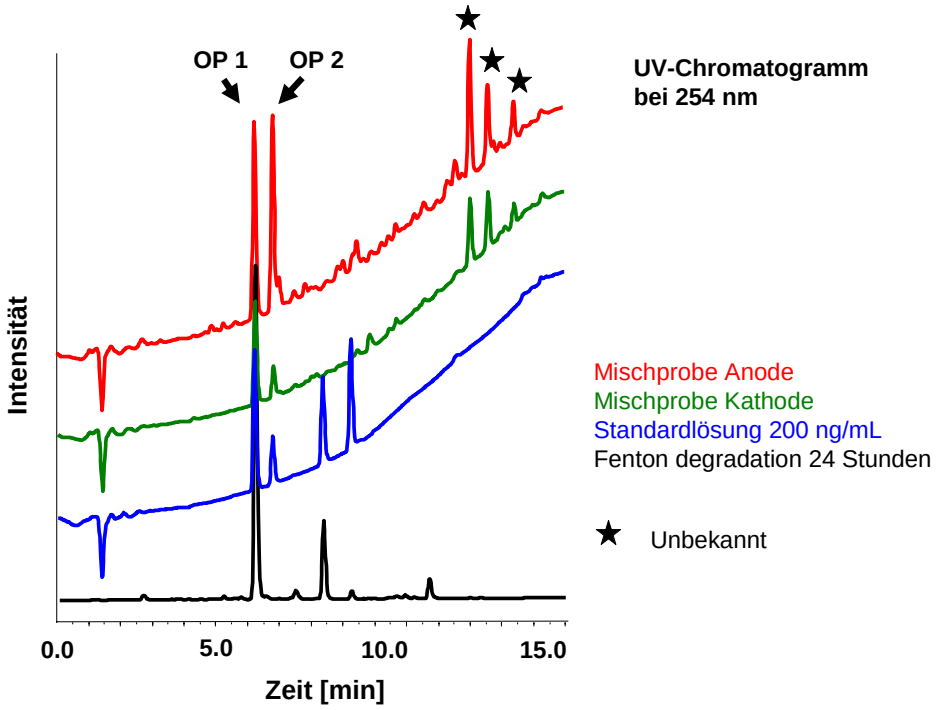


Abbildung 4.7: UV-Chromatogramme (254 nm) einer Mischprobe vom Anodenwasser, Kathodenwasser und einer 200 mg/L Standardlösung**.**

Die Chromatogramme zeigen eine UV-aktive Substanz (OP 1), die unter gleichen chromatographischen Bedingungen in allen Proben zur gleichen Zeit (RT: 6,6 min) von der Säule eluiert. Dies deutet darauf hin, dass es sich um die gleiche Substanz handeln könnte. Darüber hinaus eluiert noch eine weitere Substanz (OP 2) zur

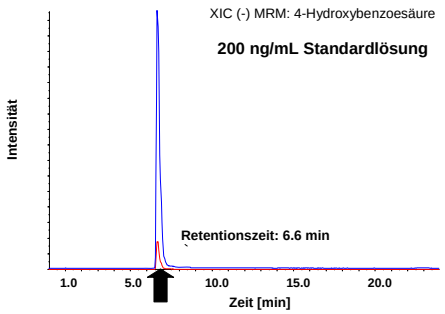
gleichen Zeit (RT: 7.2 min) von der Säule, die ist allerdings nicht in der Fentonprobe zu sehen.

Des Weiteren sind in den Chromatogrammen der Mischproben noch weitere signifikante Peaks erkennbar. Anhand der UV-Chromatogramme wurde nun versucht diese Peaks mittels Massenspektrometrie zu identifizieren. Die UV-Chromatogramme lieferten wertvolle Informationen zum Retentionsverhalten der Abbauprodukte im Vergleich zu den Modellsubstanzen und die aus dem künstlichen Stresstest entstandenen Abbauprodukte. Durch die Kopplung mit einem Hybrid-Massenspektrometer war es nun möglich die Abbauprodukte OP 1 und OP 2 eindeutig zu identifiziert. Anhand der zuvor optimierten Quellparamter für eine bestimmte Substanzklasse (Modellsubstanzen) war es erst möglich, diese Substanzen mit dem Massenspektrometer zu detektieren.

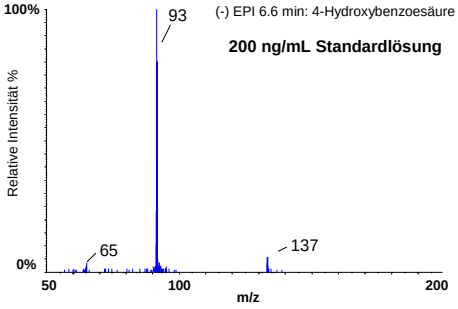
Neben der in Abschnitt 4.6 beschriebenen Quantifizierungsmethode wurden zur eindeutigen Identifizierung der unbekannten Degradationsprodukte Fragmentierungsmuster der Komponenten in Abhängigkeit der Retentionszeit generiert. Abbildung 4.8, a,b,c,d, (1) zeigt die MRM-Übergänge der Quantifizierungsmethode von OP 1 in den unterschiedlichen Proben.

Die Massenübergänge der 4-Hydroxybenzoesäure eluieren zur gleichen Zeit in allen Proben (RT: 6,6 min). Dieses Ergebnis zeigt eindeutig, dass die zuvor ausgewählte Modellsubstanz in den vier Proben präsent ist. Abbildung 4.8, a,b,c,d, (2) zeigt die Fragmentspektren der bei 6,6 min eluierenden Substanzen. Durch den Vergleich der Massenübergänge und des Fragmentierungsmusters mit dem eines Standards konnte die Substanz eindeutig identifiziert werden.

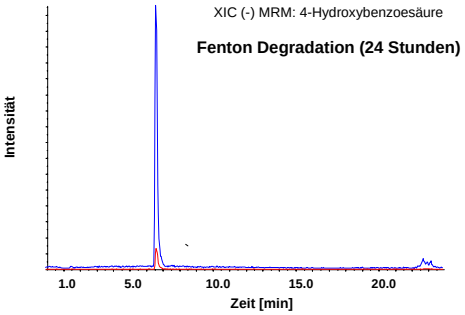
a 1)



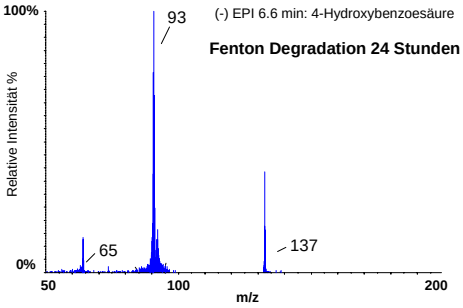
2)



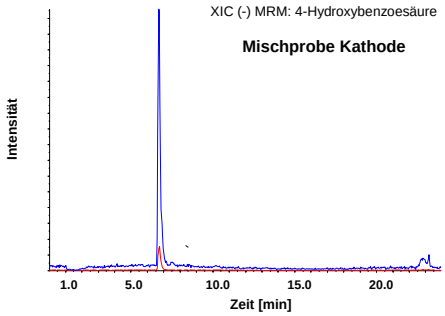
b 1)



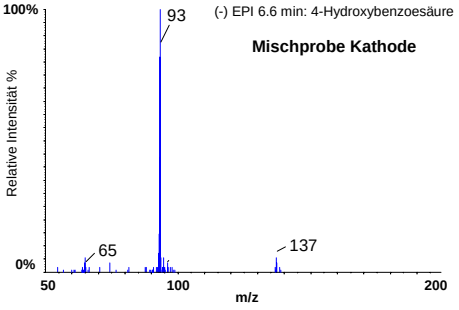
2)



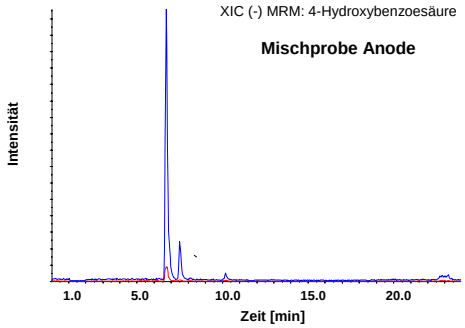
c 1)



2)



d 1)



2)

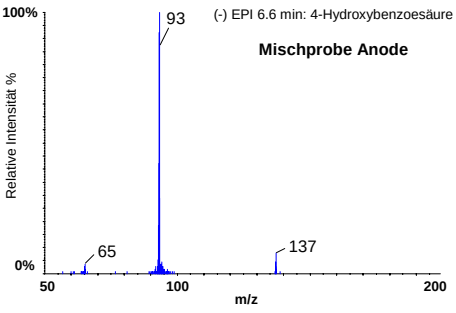
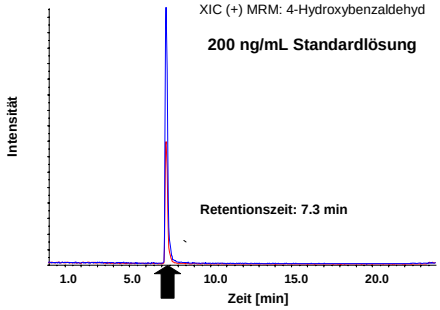
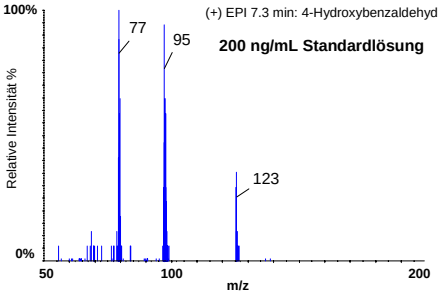


Abbildung 4.8: Identifizierung der 4- Hydroxybenzoesäure mittels MRM und Produktionenspektrum.

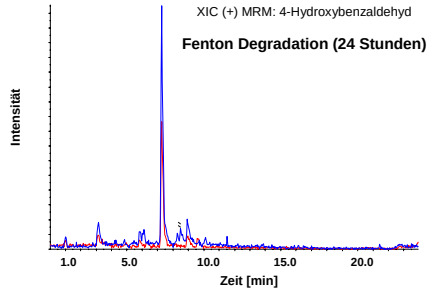
a 1)



2)



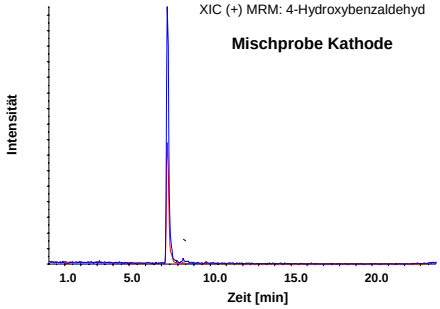
b 1)



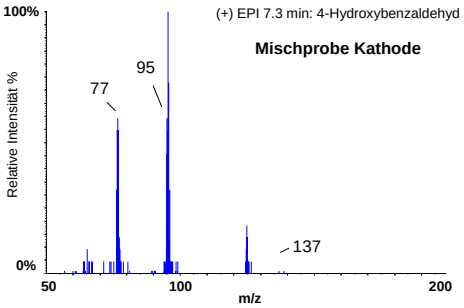
2)

Kein (+) EPI vorhanden

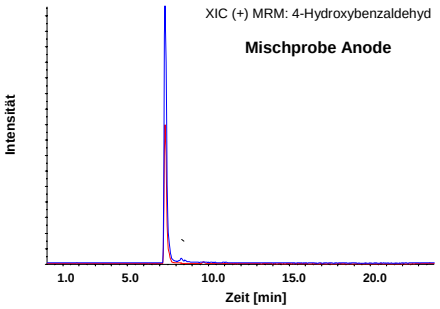
c 1)



2)



c 1)



2)

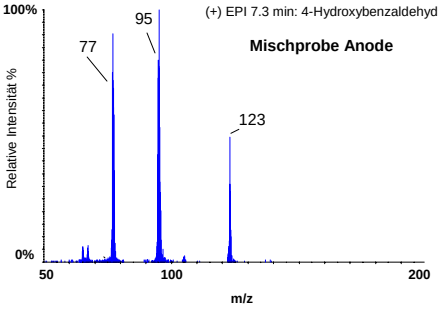


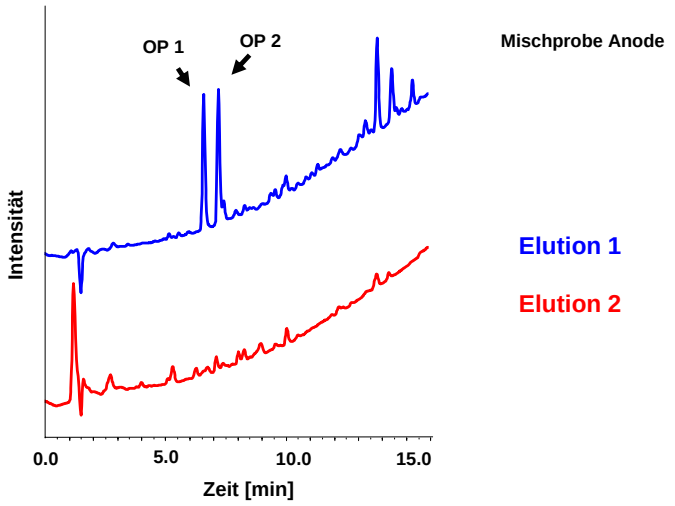
Abbildung 4.9: Identifizierung des 4- Hydroxybenzaldehyds mittels MRM und Produktionenspektrum.

Abbildung 4.9, a,b,c,d, (1) zeigt die MRM-Übergänge der Quantifizierungsmethode von OP 2 in den unterschiedlichen Proben. Die Massenübergänge des 4-Hydroxybenzaldehyds eluieren zur gleichen Zeit in allen Proben (RT: 7,2 min). Dieses Ergebnis zeigt eindeutig, dass die zuvor ausgewählte Modellsubstanz in den vier Proben präsent ist. Abbildung 4.8, a,b,c,d, (2) zeigt die Fragmentspektren der bei 7,2 min eluierenden Komponenten. Durch den Vergleich der Massenübergänge und des Fragmentierungsmusters mit dem eines Standards konnte die Substanz ebenfalls eindeutig identifiziert werden.

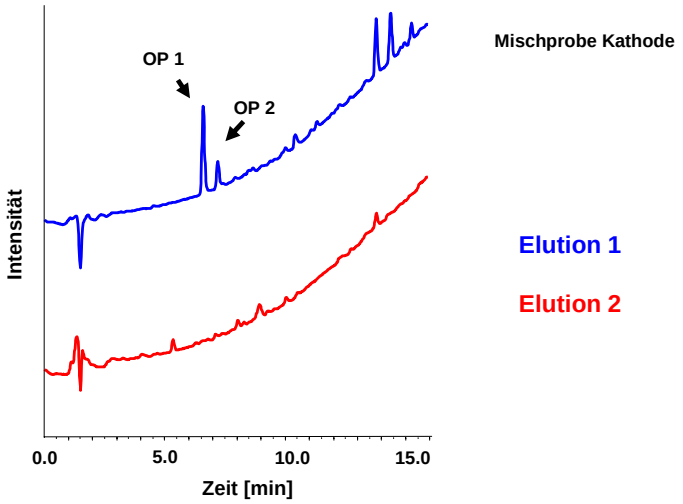
In der Fentonprobe konnte kein Produktionspektrum aufgezeichnet werden, da die Intensität des Vorläuferions zu gering war. Dennoch konnte die Substanz mit Hilfe des MRM’s nachgewiesen werden. Ohne die Ultraspurenanalytik wäre der Nachweis dieser Substanz in der Fentonprobe nicht möglich gewesen. Ein Grund warum diese Substanz in der Fentonprobe nur schwach nachweisbar ist, besteht darin, dass das Aldehyd sehr schnell zur Carbonsäure oxidiert wird. **Durch den Nachweis von 4-Hydroxybenzaldehyd und 4-Hydroxybenzoesäure im Fenton-Test konnte gezeigt werden, dass es sich hierbei eindeutig um Oxidationprodukte handelt, die durch die Zersetzung der Membran durch Hydroxyl- und Peroxylradikale entstehen.** In diesem Zusammenhang ist anzumerken, dass hier im Ultraspurenbereich gearbeitet wurde. Besonders bei kleinen organischen Molekülen können andere Kontaminationsquellen aus dem Brennstoffzellsystem auftreten (z.B. Befeuchtungswasser). Selbst durch die Probenvorbereitung oder durch Kontaminationen des Analyseninstruments kann es zu Blindwerten und somit zu falsch positiven Aussagen kommen. Daher war es essentiell, die gefundenen Abbauprodukte über den Fenton-Test zu verifizieren, welches in diesem Projekt auch gelungen ist. Die entwickelte Ultraspurenanalytik ist somit für die Produktwasseranalytik sehr gut geeignet.

Abbildung 4.10 (1, 2 und 3) zeigt die UV-Chromatogramme des ersten und zweiten Elutionsschritts der Festphasenextraktion von der jeweiligen Probe. Im zweiten Elutionsschritt werden starke Säuren eluiert. Die UV-Chromatogramme zeigen, dass im zweiten Elutionsschritt weitere Substanzen aus dem Produktwasser extrahiert wurden. Innerhalb des kurzen Zeitraums ist es uns aber nicht mehr gelungen, weitere Oxidationsprodukte aufzuklären, da die Abbauprodukte nur in sehr geringen

1)



2)



3)

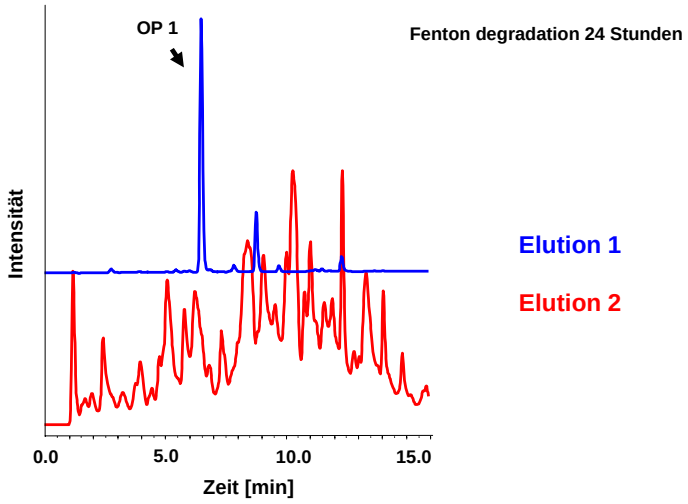
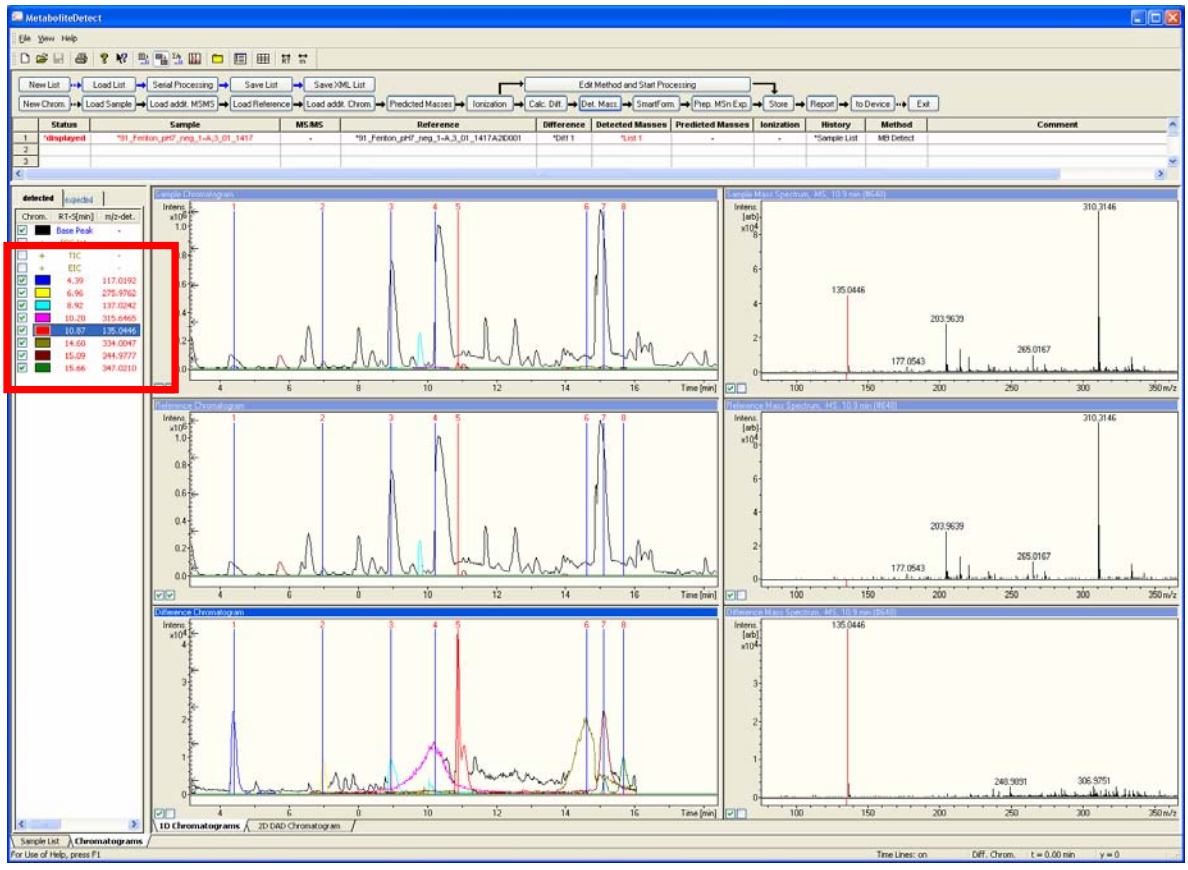


Abbildung 4.10: UV-Chromatogramme bei 254 nm des 1. und 2. Eluats. Mischwasserproben von der Anode (1), Kathode (2) und der Fentonprobe (3).

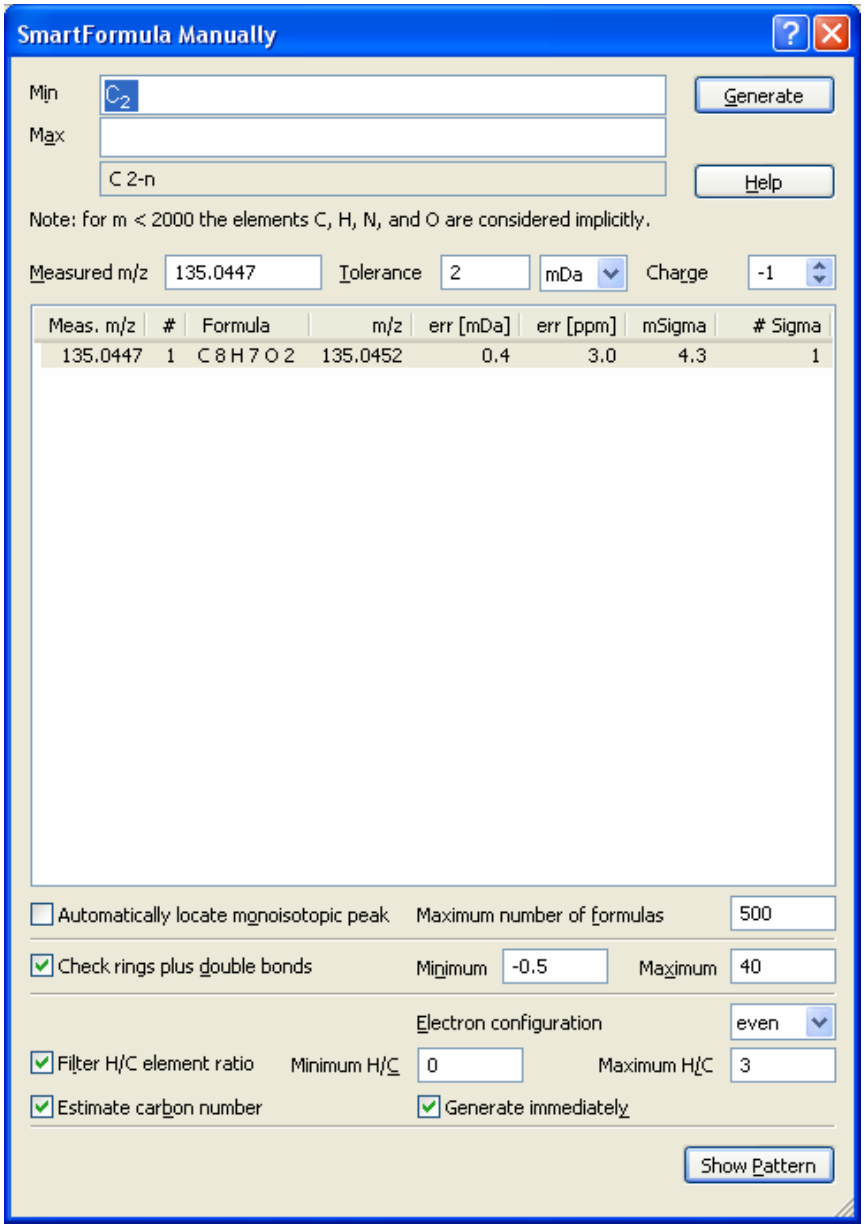
Konzentrationen vorhanden waren. Bei weiterführenden Messungen bei der Firma Bruker in Bremen war es möglich, mittels QTOF weitere Oxidationsprodukte zu finden. Es konnten einzelne exakte Massen aus dem Totalionenchromatogramm der Mischwasserproben herausgefiltert und direkt mit dem Ex-Situ Test verglichen werden. Nach der Subtraktion einer Blankprobe konnten Störpeaks ausgeschlossen und anhand der exakten Masse die Summenformeln und weitere Abbauprodukte ermittelt werden. Bei der konventionellen Untersuchung der Wasserproben mit Einheitsauflösung ist dies nicht möglich. Auch eine weitere Fraktionierung der Proben erschien nicht sinnvoll, da dabei die eventuell vorhandenen Spurenstoffe noch weiter verdünnt werden. Abbildung 4.11, a und b) zeigt das Ergebnis der QTOF-Messung.

Abbildung 4.11:

a) Ermittlung weiterer Abbauprodukte anhand von exakten Massen mittels QTOF



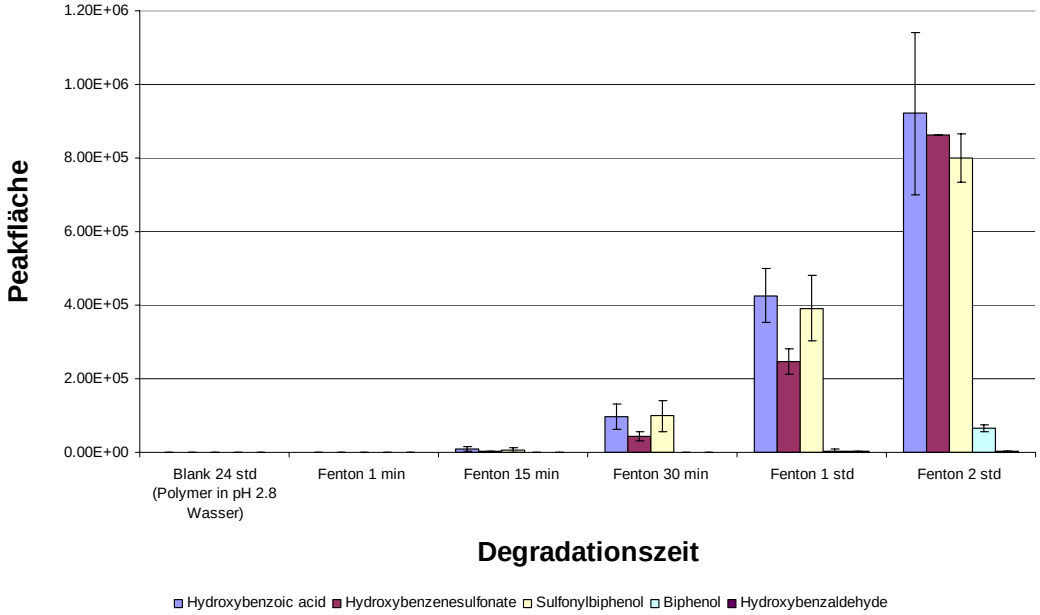
b) Ermittlung der Summenformel am Beispiel der exakten Masse m/z: 135.0447



4.8 Möglicher Degradationsmechanismus

In Abschnitt 4.5 wurde bereits gezeigt, dass die gefundenen Abbauprodukte 4-Hydroxybenzaldehyd und 4-Hydroxybenzoesäure auch im künstlichen Stresstest erzeugt werden können. Abbildung 4.11; 1 und 2, zeigt die Reproduzierbarkeit der Fenton-Tests von MAC 025 (Abbildung 4.11, 1 mit Polybenzimidazol und 2 ohne Polybenzimidazol).

1)



2)

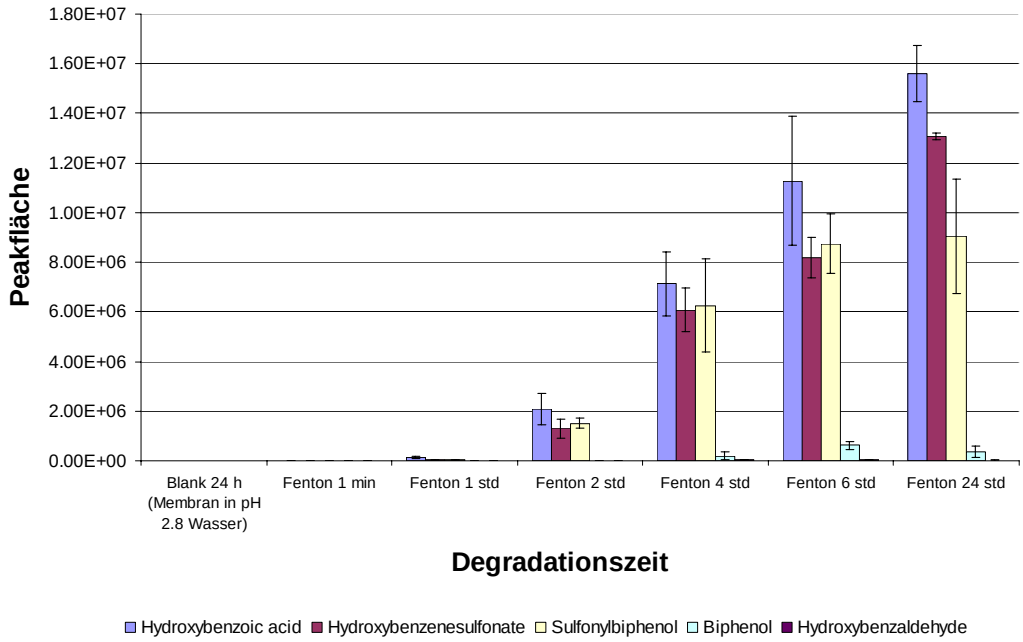


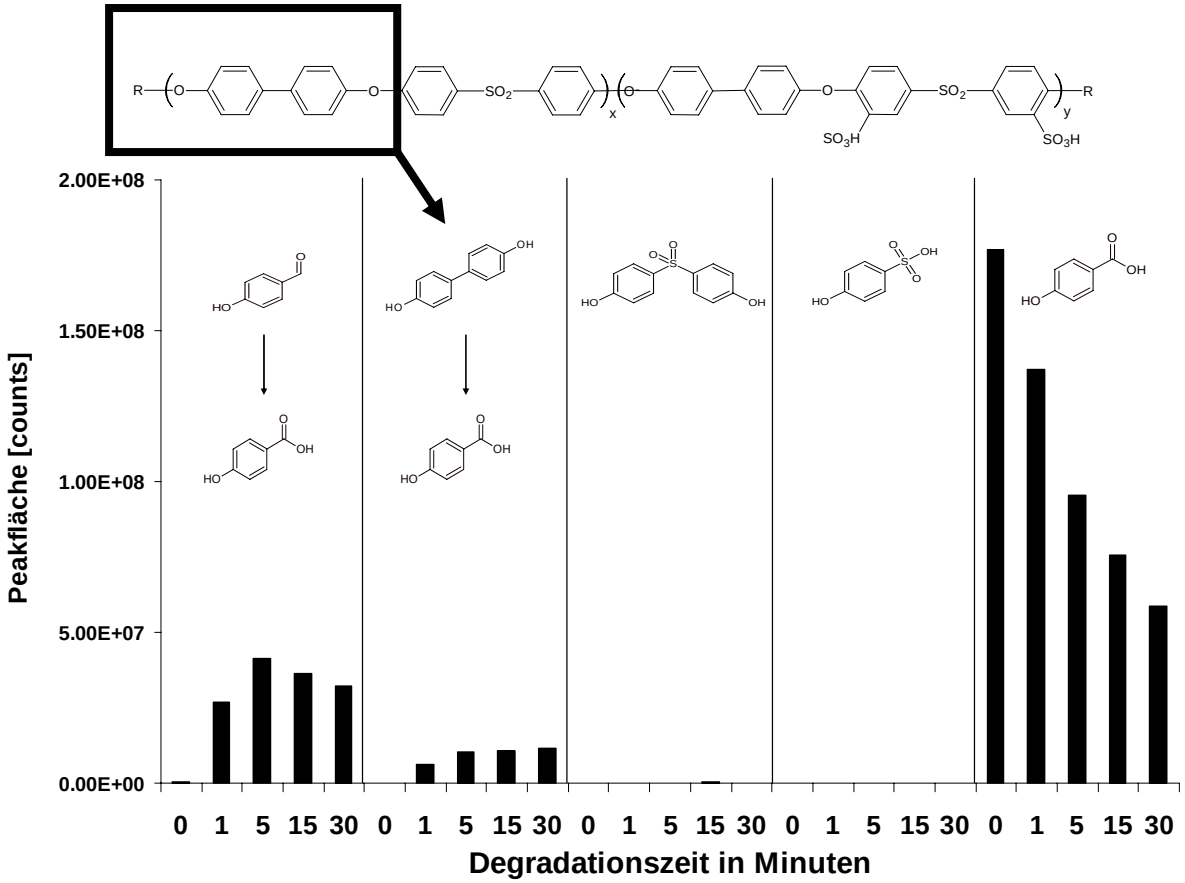
Abbildung 4.11: Bildung der ausgewählten Modellsubstanzen im Fenton-Test. (1) mit Polybenzimidazol und (2) ohne Polybenzimidazol.

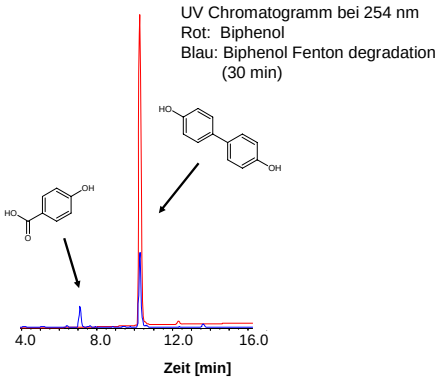
Alle ausgewählten Modellsubstanzen konnten im künstlichen Stresstest reproduzierbar nachgewiesen werden, während kein Einfluss des pH-Wertes oder des Lösungsmittels auf die Membran beobachtet wurde.

Dieses Ergebnis zeigt, dass die gewählten Modellsubstanzen bei der chemischen Degradation in Brennstoffzellen gebildet werden. In einem 24-stündigen Fenton-Test mit Polybenzimidazol (ohne Ionomer) und der Gasdiffusionsschicht wurden keine Abbauprodukte nachgewiesen. Die Schlussfolgerung aus den künstlichen Stresstests ist, dass das 4-Hydroxybenzaldehyd und die 4-Hydroxybenzoesäure vom reinen Polyarylpolymer stammen müssen, welches während des Brennstoffzellbetriebes durch Radikale angegriffen wird.

Um diese These zu unterstützen, wurden die einzelnen Modellsubstanzen ebenfalls im Fenton-Test untersucht. Die Ergebnisse dieses Experiments sind in Abbildung 4.12 zusammengestellt. Es wurde festgestellt, dass die 4-Hydroxybenzoesäure eindeutig durch die Degradation des Biphenols entsteht. Dies geschieht vermutlich über einen Ringöffnungsmechanismus. Vermutlich wird hierbei die Ether-Brücke am Polymer gebrochen, ein Ring öffnet sich oder die Ringe an endständigen OH-Gruppen am Polymer werden angegriffen [7]. Eine vorher/nachher Analyse mittels einer ATR-Spektroskopie Analyse der Oberfläche könnte einen weiteren Beitrag zur Aufklärung dieses Mechanismus leisten, indem die Bildung und Verteilung der endständigen OH-Gruppen untersucht wird. Eine solche Analyse konnte leider nicht mehr durchgeführt werden.

[7] J. Lawrence, T. Yamaguchi, Journal of Membrane Science 325 (2008)[5]





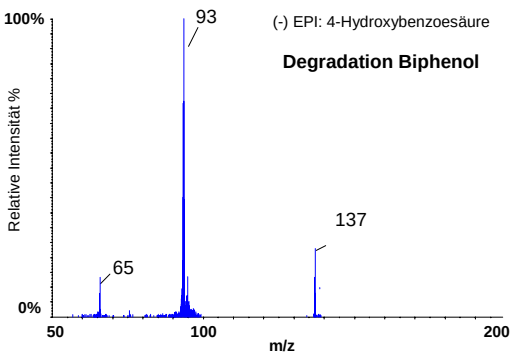


Abbildung 4.12: Möglicher Degradationsmechanismus anhand der Modellsubstanzen

4.9 Massenbilanzierung

Für die Massenbilanzierung in Abhängigkeit der Leistung der Brennstoffzelle wurde über den gesamten Zeitraum des Brennstoffzellbetriebes jeweils eine 10 mL Tagesprobe entnommen. Die Tagesproben wurden über die in Abschnitt 4.6 beschriebene Festphasenextraktionsmethode mit einem Aufkonzentrierungsfaktor von 1:100 extrahiert. In Abbildung 4.13 ist die Konzentration in Abhängigkeit von der Leistung aufgetragen. Wie in diesem Diagramm zu sehen ist, konnte keine Korrelation der Parameter festgestellt werden. Die gefundene Konzentration von etwa 33 ng/mL 4-Hydroxybenzaldehyd und 23 ng/mL 4-Hydroxybenzoesäure macht deutlich, wie gering die Konzentrationen im Produktwasser der Brennstoffzelle sind und wie notwendig eine Ultraspurenanalytik zum Nachweis dieser Substanzen ist. Eine Korrelation der Abbauprodukte war deshalb nicht möglich, da das gebildete Wasser an der Kathode kein reines Produktwasser ist, sondern ein Gemisch aus dem Befeuchtungswasser und des Produktwassers. Leider war es nicht mehr möglich, die Volumenströme in Abhängigkeit von der Stackleistung bzw. der entnommenen Stromstärke in diesem Versuch exakt beizubehalten, da die Leistungscharakteristik der Brennstoffzelle Schwankungen unterworfen ist.

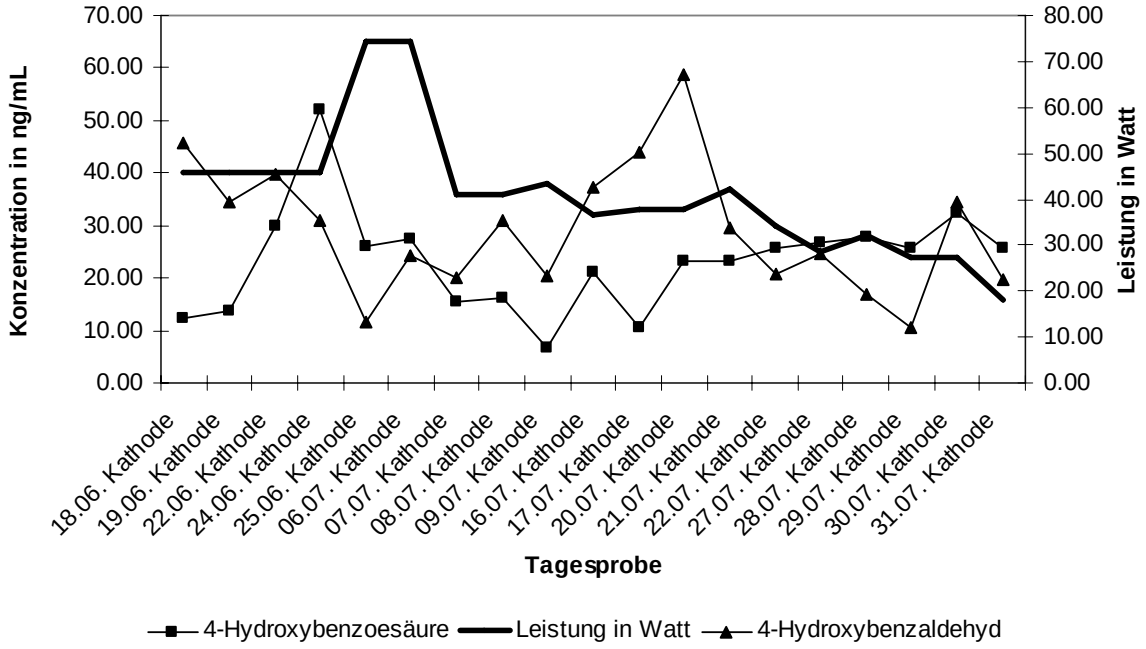


Abbildung 4.13: Massenbilanz in Abhängigkeit der Leistung der Brennstoffzelle.

4.10 Zusammenfassung

Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens wurde eine Ultraspurenanalytik auf Basis eines Festphasenextraktionsverfahrens und anschließender LC-UV-MS/MS und LC-MS^n Analytik entwickelt, um das Produktwasser der Brennstoffzelle hinsichtlich charakteristischer Membranabbauprodukte zu untersuchen. Mit der entwickelten Ultraspurenanalytik konnten zwei signifikante Markersubstanzen (4-Hydroxybenzoesäure und 4-Hydroxybenzaldehyd) erfolgreich identifiziert werden. Die im Produktwasser gefundenen Markersubstanzen konnten über einen adaptierten reproduzierbaren künstlichen Stresstest (Fenton Reaktion), einem chemischen Degradationsmechanismus zugeordnet werden. Die Identifizierung dieser Substanzen zeigt, dass das die Strategie von der Auswahl der Modellsubstanzen, der Extraktionsmethode und die Entwicklung der Ultraspurenanalytik erfolgreich war.
Durch die im künstlichen Stresstest erzeugten Oxidationsprodukte einer Modellsubstanz (4,4-Biphenol), welches ein Bestandteil der vom ICVT entwickelten sulfonierten Polyarlethermembran ist, konnte die Herkunft der 4-Hydroxybenzoesäure aufgeklärt werden.

4.11 Projektbezogene Publikationen

Veröffentlichungen

M. Zedda, J. Tuerk, T. Teutenberg, S. Peil, T.C. Schmidt: A strategy for the systematic development of a liquid chromatographic mass spectrometric screening method for polymer electrolyte membrane degradation products using isocratic and gradient phase optimized liquid chromatography, Journal of Chromatography A, 2009.

Vorträge

Marco Zedda, Torsten C. Schmidt, Jochen Türk, Thorsten Teutenberg, Stefan Peil: Development of analytical methods for characterization of degradation products from novel membranes for PEM-fuel cell applications in the product water, *18*. *Doktorandenseminar* in Hohenroda (Hohenroda), 4-6 Januar 2008.

Marco Zedda: Development of analytical methods for characterization of degradation products from novel membranes for PEM-fuel cell applications in the product water (Essen), 11. JCF-Frühjahrssymposium, 11-14 März 2009.

Marco Zedda, Claudia vom Eyser, Jochen Tuerk, Kirsten Helle, Stefan Peil, Andreas Chromik, Jochen Kerres, Torsten C. Schmidt: Development of analytical methods for characterization of degradation products from novel membranes for PEM-fuel cell applications in the product water. Achema 2009 (Frankfurt am Main), 11-15 Mai 2009.

Poster

M. Zedda, T. Teutenberg, J. Tuerk, S. Peil, Kiffmeyer, T.K., T.C. Schmidt: Separation of model polymer electrolyte membrane (PEM) degradation products using isocratic and gradient Phase Optimized Liquid Chromatography. ISC 2008 - 27th International Symposium on Chromatography (Münster), 21 -25 September *2008*.

Marco Zedda, Claudia vom Eyser, Jochen Tuerk, Kirsten Helle, Stefan Peil, Andreas Chromik, Jochen Kerres, Torsten C. Schmidt: Investigation of oxidation products from novel polymer electrolyte membranes (PEM) in the product water of fuel cells using LC-MS/MS. International Symposium on Diagnostic Tools for Fuel Cell Technolgies (Trondheim, Norwegen, 23-24 Juni 2009.

Marco Zedda, Claudia vom Eyser, Jochen Tuerk, Kirsten Helle, Stefan Peil, Andreas Chromik, Jochen Kerres, Torsten C. Schmidt: Development of a screening method for identification and characterization of membrane degradation products of PEM-fuel cells using information dependent acquisition (IDA). IMSC 2009 - 18th International Mass Spectrometry Conference (Bremen), 30 August – 4 September 2009.

Zedda, M,. Tuerk, J., Boergers, A., Portner, C., Schmidt, T.C.: New strategies for non-target analysis of oxidation by-products using linear ion trap and QTOF. IMSC 2009 - 18th International Mass Spectrometry Conference (Bremen), 30 August – 4 September 2009.

Auf den folgenden Seiten 63-70 ist die Veröffentlichung (s.o.) beigefügt:

G Model
CHROMA-350509; No. of Pages 8
ARTICLE IN PRESS

Journal of Chromatography A, xxx (2009) xxx–xxx

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Chromatography A

journal homepage: www.elsevier.com/locate/chroma

A strategy for the systematic development of a liquid chromatographic mass spectrometric screening method for polymer electrolyte membrane degradation products using isocratic and gradient phase optimized liquid chromatography

M. Zedda[a,b], J. Tuerk[a,*], T. Teutenberg[a], S. Peil[a], T.C. Schmidt[b]

[a] Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V., IUTA (Institute of Energy and Environmental Technology), Bliersheimer Str. 60, D-47229 Duisburg, Germany
[b] University Duisburg-Essen, Department of Analytical Chemistry (IAC), Lotharstr. 1, D-47057 Duisburg, Germany

ARTICLE INFO

Article history:
Received 15 July 2009
Received in revised form 14 October 2009
Accepted 16 October 2009
Available online xxx

Keywords:
Phase optimized liquid chromatography
Resolution optimization
Gradient optimization
LC–UV–MS/MS
Target and non-target analysis

ABSTRACT

Within the scope of research for target and non-target LC–MS/MS analysis of membrane degradation products of polymer electrolyte membrane fuel cells, a systematic method development for the separation of structurally similar compounds was performed by phase optimized liquid chromatography. Five different stationary phases with different selectivities were used. Isocratic separation for 4-hydroxybenzoic acid, isophthalic acid, terephthalic acid, 4-hydroxybenzaldehyde and 4-formylbenzoic acid was achieved on a C18 and a Phenyl phase. Using the PRISMA model the separation efficiency was optimized. This was achieved on a serially connected mixed stationary phase composed of 30 mm C18, 150 mm Phenyl and 60 mm C30. For the LC–MS screening of unknown degradation products from polymer electrolyte membranes in the product water of a fuel cell, a solvent gradient is mandatory for less polar or later eluting compounds. By means of 4-mercaptobenzoic acid it could be shown that a solvent gradient can be applied in order to elute later eluting compounds in a short time. The adaptability of this method for the qualitative analysis by target and non-target LC–MS/MS screening has been shown by means of 4-hydroxybenzoic acid. The combination of solvent gradient and isocratic conditions makes this approach attractive for the purpose of a screening method for known and unknown analytes in a water sample.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

An integral part of polymer electrolyte membrane (PEM) fuel cells are proton conductive membranes. These membranes are subject of aging resulting in subsequent loss of performance of the fuel cell [1,2]. Thus, the characterization of the chemical membrane degradation caused by hydroxyl or peroxyl radicals formed by (electro-) chemical side reactions is an important task for further membrane refinements. This process was studied for novel polyetherketone- and polyarylether-type membranes. Six potential degradation products (4-hydroxybenzoic acid, isophthalic acid, terephthalic acid, 4-hydroxybenzaldehyde, 4-formylbenzoic acid and 4-mercaptobenzoic acid) were selected considering the molecular structure of polyetherketone- and polyarylether-type membranes and were used for the development of an LC–UV–MS/MS method for the screening of degradation products in product water of a fuel cell.

In order to differentiate the selected target compounds from non-target compounds a good chromatographic separation method for the structural similar compounds with high separation efficiency is needed. There are several ways to optimize the separation efficiency (selectivity and efficiency) in order to improve the resolution of a chromatographic separation. The separation can be improved by changing the selectivity of the chromatographic system. A change of the column type can be the most effective way to achieve an improvement of selectivity, but also the most expensive one since different types of columns are not always available in the laboratory. There are several approaches described in the literature related to phase optimization to give a high level of selectivity such as modification of the chemical composition of the stationary phase or mixed bed stationary phases [3–6]. Another way to optimize selectivity through the stationary phase is by connecting columns in series [7–12], an approach that recently has been named phase optimized liquid chromatography. This technique allows the optimization of selectivity by using a segmented column with variable stationary phases and column length. The segments are connected without dead volume in series to give an optimal selectivity for a given separation problem without changing the mobile phase. This tool is based on the PRISMA model, which

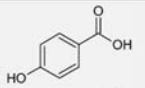
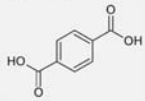
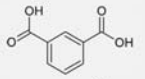
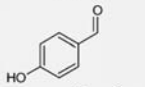
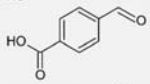
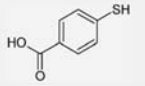
* Corresponding author. Tel.: +49 2065 418 179 fax: +49 2065 418 211.
E-mail address: tuerk@iuta.de (J. Tuerk).

0021-9673/$ – see front matter © 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/j.chroma.2009.10.052

Please cite this article in press as: M. Zedda, et al., J. Chromatogr. A (2009), doi:10.1016/j.chroma.2009.10.052

G Model
CHROMA-350509; No. of Pages 8
ARTICLE IN PRESS
2 M. Zedda et al. / J. Chromatogr. A xxx (2009) xxx–xxx

Table 1
Selected properties of the model degradation products used in this study (pK_a values were obtained from the SRC PhysProp Database).

Compound	Structure	pK_a	Molecular weight (g/mol)
(a) 4-Hydroxybenzoic acid		4.54	138.12
(b) Terephthalic acid		3.51	166.13
(b) Isophthalic acid		3.7	166.13
(c) 4-Hydroxybenzaldehyde		7.61	122.12
(d) 4-Formylbenzoic acid		3.77	150.13
(e) 4-Mercaptobenzoic acid		4.04	154.19

was originally derived from mobile phase optimization and was then adopted for stationary phase optimization [13]. This approach has been successfully applied for the isocratic separation of various analytes such as steroids, explosives and some pesticides [14–16]. Once the maximum level of selectivity is achieved further refinements of the efficiency (theoretical plates) might be necessary if higher resolution is required. The efficiency can usually be improved by changing the column conditions. In the context of the development of an LC–UV–MS/MS screening method for the analysis of the product water of a fuel cell, this paper shows the high potential of phased optimized liquid chromatography for the systematic method development and improvement of the separation efficiency for several model degradation products using a serially connected mixed stationary phase. In addition, this work has demonstrated the importance of isocratic and gradient conditions for the screening of known and unknown membrane degradation products.

2. Experimental

2.1. Chemicals

All chemicals were analytical grade and purchased from Sigma–Aldrich (Steinheim, Germany). The solvents and eluents for the chromatographic separation (water, acetonitrile and methanol) and the additive formic acid were mass spectrometric grade quality and purchased from Biosolve (Valkenswaard, Netherlands).

Selected properties of 4-formylbenzoic acid, 4-hydroxybenzaldehyde 4-hydroxybenzoic acid 4-mercaptobenzoic acid, isophthalic acid and terephthalic acid are listed in Table 1.

2.2. HPLC system

The analytes were separated with a Shimadzu Prominence HPLC system consisting of a CBM-20A controller, a DGU-20A_3 degasser, two LC-20AD pumps, a SIL-20AC auto sampler, CTO20AC column oven and a SPD-20AV UV detector (Shimadzu, Duisburg, Germany).

2.3. Phase and gradient optimization

For this study a POPLink Column System (Bischoff Chromatography, Leonberg, Germany) consisting of segments of C18, EPS (C18 with enhanced polarity), C30, Phenyl and Cyanopropyl was used. To study the separation efficiency on five different columns with different selectivity and for further resolution optimization five isocratic basic measurements were accomplished.

The column length for the isocratic basic measurements was 100 mm for ProntoSil 100-5-C18 EPS 2, ProntoSil 100-5-C18 SH 2, ProntoSil 200-5-C30, and 200 mm for ProntoSil 100-5-Phenyl 2, and ProntoSil 100-5-CN 2. The column temperature was set to 30 °C. The inner diameter of the columns was 3 mm and the particle size was 5 μm. The flow rate was adjusted to 0.5 mL/min. For all measurements, water with 0.1% formic acid (A) and acetonitrile with 0.1% formic acid (B) were used as eluents. A sample volume of 10 μL of a five-component sample mixture of 4-formylbenzoic acid, 4-hydroxybenzaldehyde 4-hydroxybenzoic acid, isophthalic acid and terephthalic acid at a concentration of 100 ng/mL was injected. The isocratic elution of model compounds was done with 80% water (A)/20% acetonitrile (B) (v/v).

The retention times as well as the theoretical plate numbers of each analyte were calculated from the derived chromatograms and entered to the POPLC Optimizer Software (Bischoff Chromatography, Leonberg, Germany) in order to estimate an optimal column composition of serially connected columns. The optimized column was assembled and installed into the HPLC system to confirm the predicted chromatogram with a real isocratic measurement. The application of a gradient to the isocratic concept of phase optimized liquid chromatography was shown by means of a later eluting polar compound using 4-mercaptobenzoic acid. Therefore the final gradient optimization was accomplished by using a six component sample mixture containing 4-formylbenzoic acid,

Please cite this article in press as: M. Zedda, et al., J. Chromatogr. A (2009), doi:10.1016/j.chroma.2009.10.052

G Model
CHROMA-350509; No. of Pages 8
ARTICLE IN PRESS
M. Zedda et al. / J. Chromatogr. A xxx (2009) xxx–xxx 3

Table 2
MRM parameter settings for each analyte.

Compound	MRM transition (Da) (Q1/Q3)[a]	DP[b]	EP[c]	CEP[d]	CE[e]	CXP[f]
4-Formylbenzoic acid	148 > 104	−20	−7	−8	−16	−2
4-Hydroxybenzaldehyde	121 > 91	−40	−7.5	−14	−32	−2
4-Hydroxybenzoic acid	117 > 92	−25	−7	−10	−18	0
4-Mercaptobenzoic acid	152 > 108	−35	−1	−10	−16	−2
Isophthalic acid	164 > 120	−30	−3	−12	−14	−4
Terephthalic acid	I64 > 120	−15	−10.5	−10	−16	−2

[a] Q1: Precursor ion; Q3: Fragment ion.
[b] DP [V]: Declustering potential (influences fragmentation).
[c] EP [V]: Entrance potential (guides and focuses ions through Q0 region).
[d] CEP [V]: Collision cell entrance potential (focuses ions into collision cell).
[e] CE [V]: Collision energy (energy received by precursor ions accelerated into collision cell).
[f] CXP [V]: Collision cell exit potential (transmits ions into Q3).

4-hydroxybenzaldehyde, 4-hydroxybenzoic acid, isophthalic acid, terephthalic acid and 4-mercaptobenzoic acid. For the real sample measurement a solid-phase extract of 500 mL product water of a fuel cell equipped with a polyarylether-type membrane on an Oasis MAX cartridge (Waters GmbH, Eschborn Germany) was generated. The solid-phase extraction has been validated at two concentration levels (data not shown). The compounds were eluted with 50% acetonitrile and 50% water. The solvent was then evaporated under a nitrogen stream and the residue was dissolved in 1 mL of water.

2.4. Mass spectrometric detection

For sensitive detection of the analytes, the HPLC system was coupled to a linear ion trap quadrupole mass spectrometer (API 3200 Q Trap, Applied Biosystems, Darmstadt, Germany). The recorded data were analyzed with Analyst™ Software 1.5.

The ionization of separated analytes eluted from the LC was made in the negative mode of turbo-electrospray ionization at atmospheric pressure. The ion source temperature was 550 °C and ion spray voltage −4200 V. Nitrogen was used as curtain (45 psi), nebulizer (45 psi) and collision gas (medium). For detection of the precursor ions in the first mass analyzer and the corresponding fragment ions in the second analyzer, multiple reaction monitoring (MRM) mode was used. A dwell time of 200 ms was set for the monitoring of each ion pair. The MRM transition scanning parameters that were individually optimized for each analyte in continuous-flow mode are shown in Table 2.

To characterize the unknown degradation products by their fragmentation pattern an enhanced MS (EMS) survey scan from 50 to 500 *m/z* was performed to find the precursor ion for fragmentation. The information dependent acquisition mode (IDA) was used for automatic generation of product ion spectra (EPI) for the most intensive molecule ion.

3. Results and discussion

3.1. Separation experiments on five different stationary phases

In the context of the method development for the screening of known and unknown degradation products in the product water of PEM-fuel cells equipped with polyarylether-type polymers, a column repertoire consisting of segments of C18, EPS (C18 with enhanced polarity), C30, Phenyl and Cyanopropyl was used as a screening kit for a given mixture of model degradation products for PEM-degradation during fuel cell operation. The screening experiment was conducted to evaluate a suitable stationary phase for the separation of a given sample mixture. The separation efficiency of the model substances on five different stationary phases was investigated by performing isocratic basic measurements on each column, which are also required for advanced selectivity optimization using an optimization software. Fig. 1 shows the possibilities

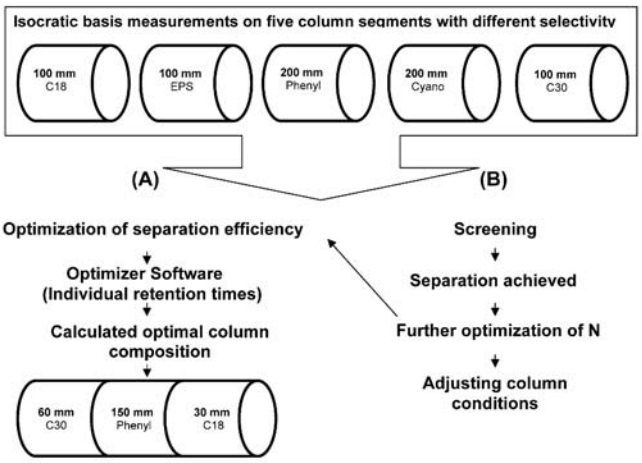


Fig. 1. Schematic view of the strategy using the POPLink column system.

Please cite this article in press as: M. Zedda, et al., J. Chromatogr. A (2009), doi:10.1016/j.chroma.2009.10.052

G Model
CHROMA-350509; No. of Pages 8
ARTICLE IN PRESS
4 M. Zedda et al. / J. Chromatogr. A xxx (2009) xxx–xxx

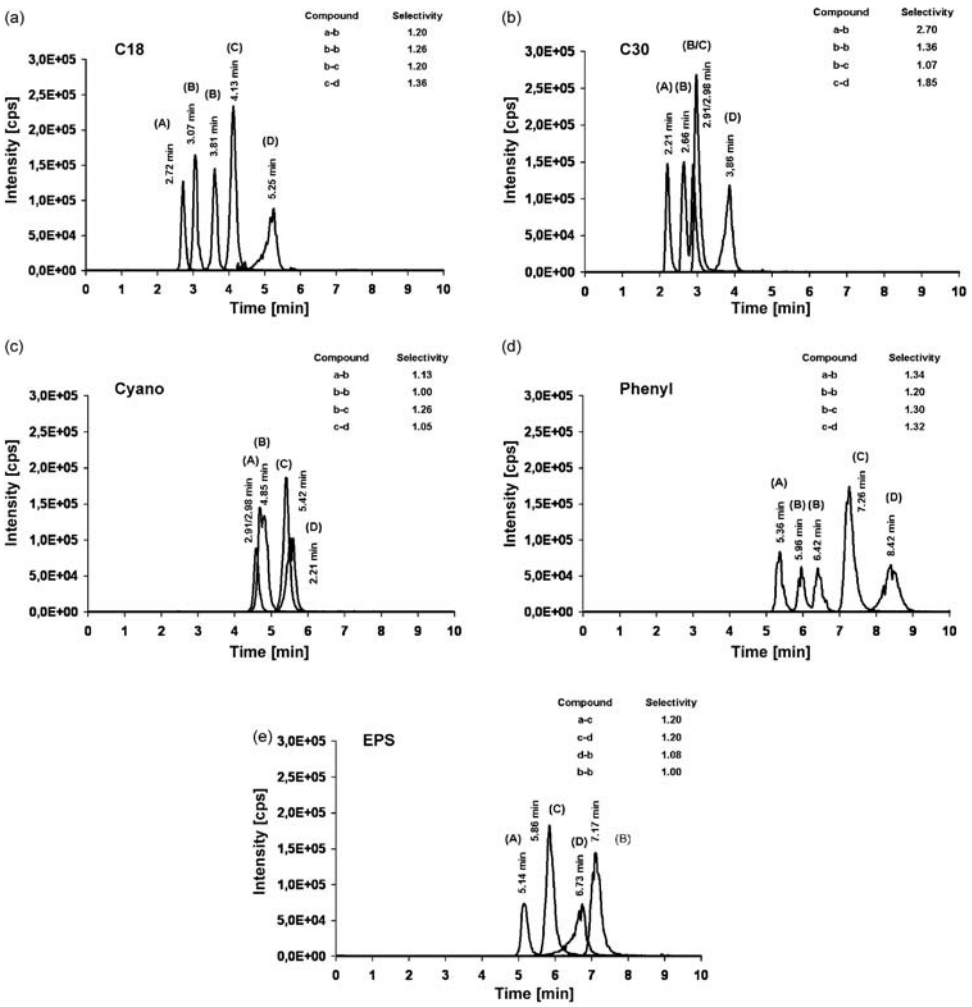


Fig. 2. Isocratic separation (basic measurements) of (A) 4-hydroxybenzoic acid, (B) either terephthalic or isophthalic acid, (C) 4-hydroxybenzaldehyde and (D) 4-formylbenzoic acid on (a) C18, (b) C30, (c) CN, (d) Phenyl and (e) EPS.

for a systematic method development using a segmented column system consisting of different stationary phases with different selectivities.

The derived chromatograms obtained from the isocratic separation of 4-hydroxybenzoic acid, terephthalic acid, isophthalic acid, 4-hydroxybenzaldehyde and 4-formylbenzoic acid on C18, EPS, C30, Phenyl and Cyanopropyl phase are presented in Fig. 2. The selectivity factors of each compound for each isocratic separation were evaluated and are given in Fig. 2.

Overall, the ProntoSil 100-5-C18 SH 2 and the ProntoSil 100-5-Phenyl phases (Fig. 2a and d) showed the best separation characteristics in comparison to the other phases. All compounds could be separated, whereas a partial or complete co-elution was observed on C30, CN and EPS phases (Fig. 2b, c and e).

EPS (Fig. 2e) showed high retention due to its polar embedded groups. The elution order of the polar analytes on the EPS phase was different compared with C18, C30, CN and Phenyl phases. In addition, it showed low resolution. The CN phase (Fig. 2c) displayed the worst separation. This result suggests very low selectivity for acidic compounds, since cyano phases are commonly used for the separation of basic compounds [17]. A good separation of the constitutional isomers isophthalic and terephthalic acid was achieved on C18 and Phenyl phase, whereas only partial separation was observed on C30 and no separation on EPS and CN phase. According to the calculated values of the average plate number (Table 4), the C18 phase is a promising stationary phases for the development for the separation of the tested polar aromatic compounds.

Please cite this article in press as: M. Zedda, et al., J. Chromatogr. A (2009), doi:10.1016/j.chroma.2009.10.052

G Model
CHROMA-350509; No. of Pages 8
ARTICLE IN PRESS
M. Zedda et al. / J. Chromatogr. A xxx (2009) xxx–xxx

Table 3
Predicted and measured retention times of the model degradation products on mixed serially connected stationary phase.

Compound	Retention time predicted (min)	Retention time measured (min)	Deviation (%) predicted/measured
4-Hydroxybenzoic acid	6.15	6.13	−0.3
Terephthalic acid	7.35	6.93	−6.1
Isophthalic acid	8.05	7.66	−5.1
4-Hydroxybenzaldehyde	8.92	8.51	−4.8
4-Formylbenzoic acid	10.74	10.22	−5.1

3.2. Resolution optimization of five aromatic compounds using a serially connected mixed stationary phase

For the purpose of screening for known and unknown degradation products in the product water, it is advisable to create some extra space in the chromatogram because most probably other degradation products will appear with similar structures to those included for method development. Hence, a resolution greater than 2 was aimed for.

On the basis of the experimental data obtained by the basic measurements (see Section 3.1) an optimal serially connected mixed stationary phase was calculated using the optimization software. The software simulates all possible chromatograms according to the PRISMA model theory that has been described in detail elsewhere [13]. In this case the calculation is based on a multidimensional model for five different stationary phases. In contrast to mixed stationary phases, such as systematic modification of the chemical composition of the stationary phase or the so called “mixed bed” stationary phases [4,5], the approach of connecting columns in series is very flexible. The columns can be composed and recombined for a given separation problem, whereas other approaches are tailor-made for a specific separation problem. Furthermore, it requires professional skills and time from the HPLC user to synthesize and pack columns which are not available in many routine laboratories. In contrast, the optimizer software simulation allows the fast prediction of an optimal column composition. The optimal column composition calculated by the optimizer software consists of 30 mm C18, 150 mm Phenyl and 60 mm C30. The overall selectivity of the column is not influenced by the physical sequence of the column segments [13].

Table 3 shows the retention time and relative deviation of the predicted and measured data. The elution order and retention time of the constitutional isomers isophthalic and terephthalic acid were confirmed by single measurements. The results show high accuracy of predicted and measured retention times with relative deviations between 0.3% and 6.1%. The experimentally obtained chromatogram is shown in Fig. 3.

In order to show the improvement of separation of the serially connected mixed stationary phase compared with the homogenous stationary phase separations (see Section 3.1), the resolution and retention times of neighbouring peak pairs and the average plate numbers are listed in Table 4.

The resolution obtained on a homogenous C18 phase was already acceptable (1.5) and resulted in baseline separation of all compounds. All other homogenous stationary phases showed no or only partial baseline separation with a resolution of less than 1 and are therefore not sufficiently selective (see Section 3.1). The resolution of the mixed stationary phase consisting of 30 mm C18, 150 mm Phenyl and 60 mm C30 was significantly enhanced. For all peak pairs the resolution was optimized to a value of above 2.

Overall, the average number of theoretical plates of the serially connected stationary phase was higher compared to the homogenous stationary phases. The C18 already shows good separation characteristics and the highest value of theoretical plates compared with the other homogenous phases. The length of the column with mixed stationary phase differs from the ones with homogenous

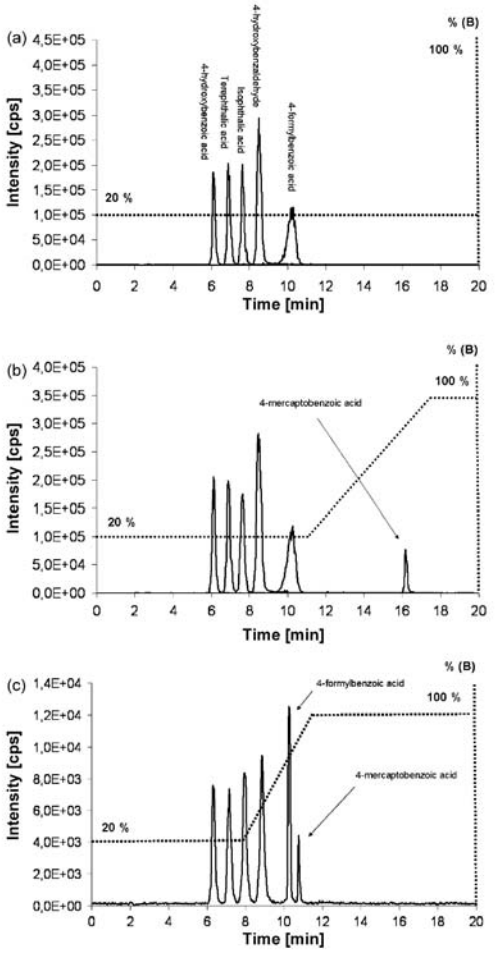


Fig. 3. (a) Isocratic separation (80% water (A)/20% acetonitrile (B) (v/v)) of the sample mixture using a mixed stationary phase consisting of 30 mm C_{18}, 150 mm Phenyl and 60 mm C_{30} (extracted ion chromatogram). (b) Chromatogram showing the inclusion of 4-mercaptobenzoic acid using a gradient on a mixed stationary phase consisting of 30 mm C18, 150 mm Phenyl and 60 mm C30 (extracted ion chromatogram). (c) Final optimized chromatogram according to peak shape and retention time of 4-formylbenzoic acid and 4-mercaptobenzoic acid respectively.

Please cite this article in press as: M. Zedda, et al., J. Chromatogr. A (2009), doi:10.1016/j.chroma.2009.10.052

G Model
CHROMA-350509; No. of Pages 8
ARTICLE IN PRESS

Table 4
Resolution values and average plate number for the peak pairs obtained for unmixed and mixed stationary phase.

Column	C18		EPS		C30		Phenyl		CN		Mixed stationary phase (C18: Phenyl, C30)	
Peak pair	Compound	Resolution	Compound	Resolution	Compound	Resolution	Compound	Resolution	Compound	Resolution	Compound	Resolution
1–2	a–b	1.54	a–c	0.59	a–b	0.97	a–b	0.64	a–b	0.25	a–b	2.80
2–3	b–b	2.19	c–d	0.49	b–b	0.61	b–b	0.66	b–b	0.00	b–b	2.35
3–4	b–c	1.90	d–b	0.23	b–c	0.09	b–c	0.82	b–c	0.48	b–c	2.35
4–5	c–d	2.31	b–b	0.00	c–d	0.77	c–d	0.70	c–d	0.12	c–d	2.35
Average plate number		2632		327		428		718		328		6937

stationary phase. An extension of the column with C18 phase to 240 mm results in longer retention times for the analytes under isocratic conditions. Hence, further optimization of homogenous stationary phase C18 with regard to the *N* value by changing the column conditions (e.g. flow rate, column length and particle size) is possible but not necessary if optimal resolution could be achieved by using a mixed stationary phase. Fig. 3a shows the isocratic separation of 4-hydroxybenzoic acid, terephthalic acid, isophthalic acid, 4-hydroxybenzaldehyde and 4-formylbenzoic acid using the mixed stationary phase consisting of 30 mm C18, 150 mm Phenyl and 60 mm C30.

3.3. Gradient optimization for later eluting compounds

In order to create a screening method for knowns (targets) and unknowns (non-targets) in product water samples a gradient is mandatory. Many applications using phased optimized liquid chromatography are based on isocratic separation and selectivity optimization of a given separation problem [14–16,18]. It is most likely that degradation products in the product water of PEM-fuel cells have different polarity and retention behaviour. Less polar or later eluting polar aromatics are not eluted from the column in a reasonable analysis time if isocratic conditions are maintained although isocratic separation has its benefit due to a constant background if LC–MS/MS is used for quantification. However, in terms of a screening method a gradient is necessary in order to elute unknown later eluting compounds. Hence, the approach of gradient elution was tested by using 4-mercaptobenzoic acid as a model compound for a later eluting polar degradation product.

Fig. 3b shows the application of a solvent gradient after an isocratic hold-up of the five primary target compounds. The solvent gradient is indicated as a percentage of B in the chromatogram. It is corrected for the dwell time (solvent delay volume) of the chromatographic system and shows the real solvent gradient on the column.

The solvent gradient after an isocratic hold-up indicated in the chromatogram of Fig. 3b shows clearly the importance of a solvent gradient when less polar or later eluting polar compounds are present in the water sample.

Since the isocratic separation in combination with gradient elution showed good separation characteristics for the polar and less polar analytes, it was decided to optimize the chromatogram with regard to the peak shape of 4-formylbenzoic and the retention time of mercaptobenzoic acid. Fig. 3c shows the final optimized chromatogram for screening of the product water of a fuel cell equipped with a polyarylether-type polymer.

The isocratic separation followed by gradient elution starting at 8 min could improve the peak shape of and therefore the sensitivity for 4-formylbenzoic acid. The peak width could be decreased from 0.84 min to less than 0.5 min. The retention time of 4-mercaptobenzoic acid was simultaneously reduced from 16.3 to 10.9 min. It can be remarked that a software supported optimization of a gradient elution could be helpful for automated phase optimized liquid chromatography, especially when a gradient is mandatory for separation problems.

3.4. Adaptability to a real product water sample

The adaptability of this screening method to an extracted product water sample is demonstrated in Fig. 4.

Hydroxybenzoic acid and hydroxybenzaldehyde have been unequivocally identified by using a target-MRM-method. The UV-chromatogram at 254 nm indicates further unknown degradation products over the whole retention range. There are several unresolved peaks which are possible membrane degradation products eluting from the column using the solvent gradient. The investiga-

Please cite this article in press as: M. Zedda, et al., J. Chromatogr. A (2009), doi:10.1016/j.chroma.2009.10.052

G Model
CHROMA-350509; No. of Pages 8
ARTICLE IN PRESS
M. Zedda et al. / J. Chromatogr. A xxx (2009) xxx–xxx

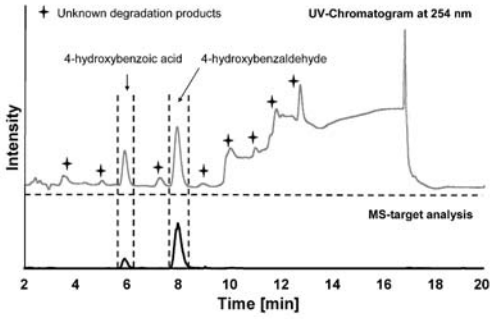


Fig. 4. LC–UV–MS/MS measurement of a solid-phase extract of the product water of a fuel cell (enrichment factor 1:500) equipped with polyarylether-type membrane using the final optimized method. This figure shows the adaptability of a gradient after an isocratic hold-up for the screening of known and unknown membrane degradation products.

tion of these unknown membrane degradation products using an EMS scan in conjunction with EPI scans could not be accomplished due to sensitivity problems. Hence, the principle of the non-target approach is shown by means of hydroxybenzoic acid in the negative ionization mode. The $[M-H]^-$ molecule ion $m/z = 137$ of hydroxybenzoic acid was extracted from the total ion chromatogram (TIC). The extracted ion chromatogram of $m/z = 137$ is presented in Fig. 5a.

The enhanced mass spectrum at 6.18 min, shows two significant molecule ions of $m/z = 137$ and $m/z = 93$. The two most intensive molecule ions at 6.18 min (Fig. 5b) were automatically selected for fragmentation using information dependent acquisition. Fig. 5c and 5d show the fragmentation pattern (EPI-spectrum) of $m/z = 137$ and $m/z = 93$, respectively.

In this study model compounds are used for identification of membrane degradation products considering the molecular structure of the PEM.

Nevertheless, the generated fragmentation pattern using the unit resolution mass spectrometer is also useful for the screening of unknown membrane degradation products. The precursor and fragment ions obtained through the product ion spectra can be used for MRM transitions for the selective screening of unknowns. Thus, the concept of phase optimized liquid chromatography is suitable for the investigation of known and unknown oxidation products in a water sample, particularly when using the separation technique with instruments for structure characterization and elucidation.

Acknowledgements

The authors would like to thank for financial support from the German Federal Ministry of Economics and Technology within the agenda for the promotion of industrial cooperative research and development (IGF) based on a decision of the German Bundestag. The access was opened by the Verein zur Förderung der Energie- und Umwelttechnik e.V., VEU Duisburg and organised by the AiF,

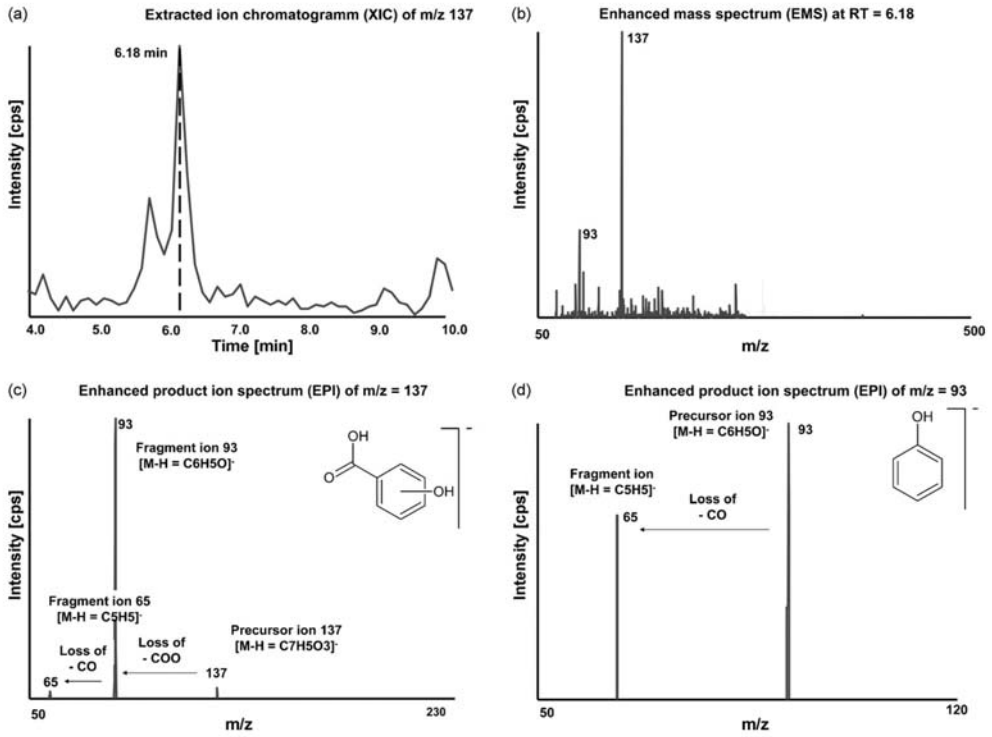


Fig. 5. (a) Evaluation of the retention time of hydroxybenzoic acid ($m/z = 137$) in the chromatogram using the extracted ion chromatogram (XIC). (b) m/z of molecules found at RT: 6.18 shown by an enhanced mass spectrum (EMS). (c) Produced fragmentation pattern of $m/z = 137$ and $m/z = 93$ using enhanced product ion scan (EPI).

Please cite this article in press as: M. Zedda, et al., J. Chromatogr. A (2009), doi:10.1016/j.chroma.2009.10.052

Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungs-vereinigungen, Köln (IGF-Project No. 14941N). Furthermore, we would like to thank Bischoff Analysentechnik und -geräte GmbH for providing the POPLink column system, Jochen Kerres and Andreas Chromik for synthesizing the PEM's, Kirsten Helle for providing the product water and Jacqueline Augusiak for the assistance in the laboratory work.

References

[1] J. Healy, C. Hayden, T. Xie, K. Olson, R. Waldo, A. Brundage, H. Gasteiger, J. Abbott, Fuel Cells 5 (2005) 302.
[2] A.B. LaConti, M. Hamdan, R.C. McDonald, in: W. Vielstich, H.A. Gasteiger, A. Lamm (Eds.), Handbook of Fuel Cells—Fundamentals, Technology and Applications, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2003, p. 647.
[3] B. Buszewski, M. Jezierska-Switala, S. Kowalska, J. Chromatogr. B 792 (2003) 279.
[4] G.J. Eppert, P. Heitmann, LC GC Europe 16 (2003) 698.
[5] J.L. Glajch, J.C. Gluckman, J.G. Charikofsky, J.M. Minor, J.J. Kirkland, J. Chromatogr. 318 (1985) 23.
[6] X.D. Yu, L. Lin, C.Y. Wu, Chromatographia 49 (1999) 567.
[7] P.H. Lukulay, V.L. McGuffin, J. Chromatogr. A 691 (1995) 171.
[8] H.J. Maier, O.C. Karpathy, J. Chromatogr. 8 (1962) 308.
[9] J. Dungelova, J. Lehotay, J. Krupcik, J. Cizmarik, T. Welsch, D.W. Armstrong, J. Chromatogr. Sci. 42 (2004) 135.
[10] E. Benicka, J. Krupcik, J. Lehotay, P. Sandra, D.W. Armstrong, J. Liq. Chrom. Rel. Technol. 28 (2005) 1453.
[11] M. De Beer, F. Lynen, M. Hanna-Brown, P. Sandra, Chromatographia 69 (2009) 609.
[12] F. Garay, Chromatographia 51 (2000) S108.
[13] S. Nyiredy, Z. Szucs, L. Szepesy, J. Chromatogr. A 1157 (2007) 122.
[14] M. Kuehnle, J. Rehbein, K. Holtin, B. Dietrich, M. Gradl, H. Yeman, K. Albert, J. Sep. Sci. 31 (2008) 1655.
[15] F.M. Matysik, U. Schumann, W. Engewald, Electroanalysis 20 (2008) 98.
[16] S. Nyiredy, Z. Szucs, L. Szepesy, Chromatographia 63 (2006) S3.
[17] M.R. Detaevernier, G. Hoogewijs, D.L. Massart, J. Pharm. Biomed. Anal. 1 (1983) 331.
[18] S. Lamotte, R. Brindle, K.D. Bischoff, LC GC (2007) 46.

Please cite this article in press as: M. Zedda, et al., J. Chromatogr. A (2009), doi:10.1016/j.chroma.2009.10.052

Bericht der Forschungsstelle ICVT

5 Membranentwicklung

5.1 Beginn der Arbeiten und Fortschritte während des ersten Jahres

Die Ziele für das Projekt „Membranentwicklung für PEM-Brennstoffzellen mit Hilfe eines neuartigen beschleunigten Degradationstest auf Basis einer Brennstoffzellen-Produktwasser- Analytik“ am ICVT konzentrieren sich auf die Entwicklung geeigneter Polymere für Brennstoffzellen-Anwendungen.
Dabei sollten aufgrund der Daten der Produktwasseranalytik Rückschlüsse auf die Abbaumechanismen in der Membran gezogen werden und damit eine Verbesserung der Polymersynthese erzielt werden.

Zu Beginn des Projekts wurde zunächst eine ausführliche Validierung geeigneter Polymere für die Brennstoffzellenanwendung durchgeführt. Dabei wurde der Fokus zunächst auf vier verschiedene Polysulfone gelegt, die im Einzelnen SPTEK (sulfoniertes Polyetherketon); SPSU-BP (sulfoniertes Polysulfon), SPTS (sulfoniertes Polythiosulfon) und SPTES (sulfoniertes Polythioethersulfon) genannt werden und die folgenden Strukturen aufweisen:

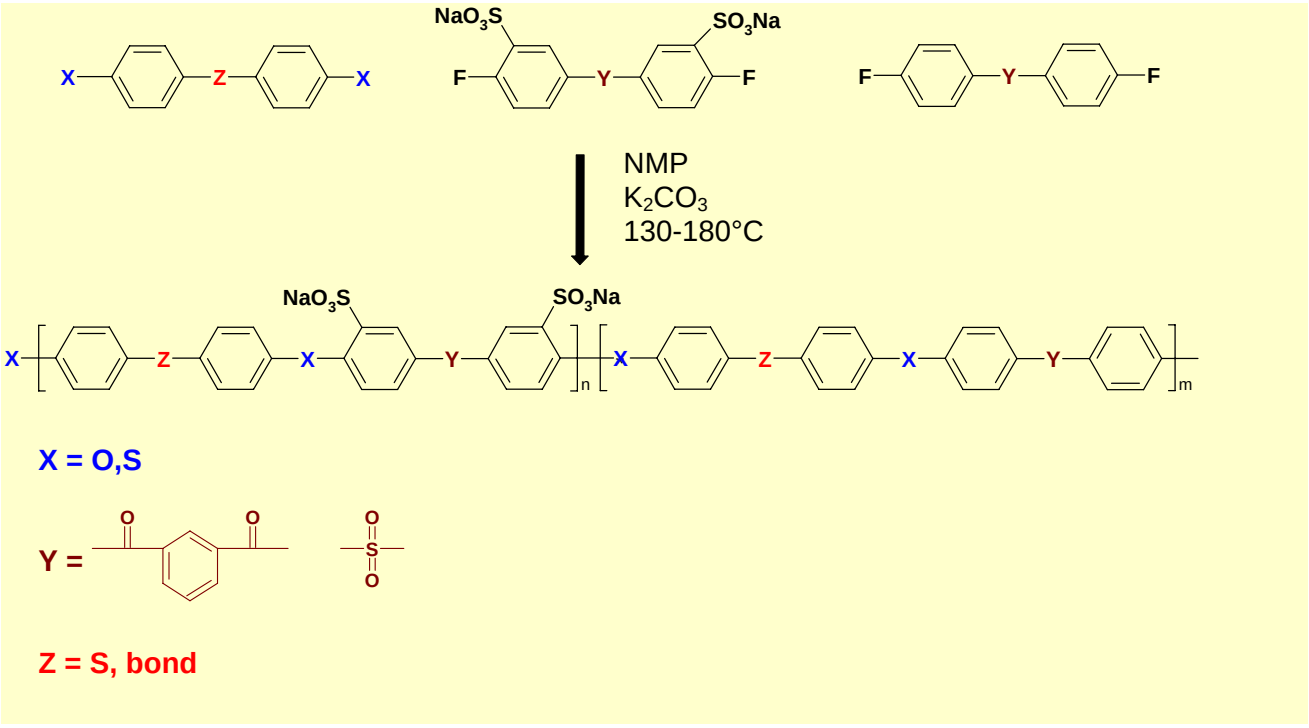


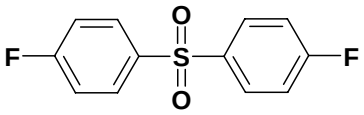
Abbildung 5.1 Synthesewege der Arylpolymere

Für die Synthesen sind die nicht sulfonierten Komponenten kommerziell erhältlich, das sulfonierte Monomer jedoch, welches für die Protonenleitung verantwortlich ist, muß im Haus synthetisiert werden und ist einer der aufwendigsten Arbeitsschritte, da das Produkt nach der Sulfonierung durch mehrmalige Umkristallisation aufgereinigt werden muß, wobei sich die Ausbeute reduziert. Der Großteil der Elementaranalysen wurde für die Verifizierung des Sulfonierungsgrads und Reinheitskontrolle des Monomers verwendet, um eine gleichbleibende Qualität und Reinheit zu gewährleisten.

Ein Schema der Monomersynthese ist in nachfolgender Abbildung 5.2 zu sehen.

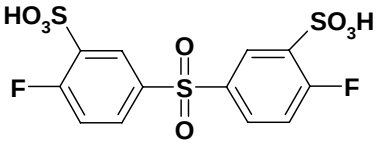
1.Sulfonierung der Monomere

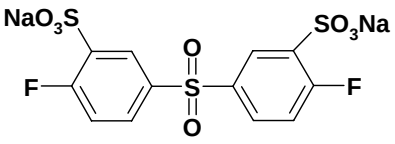
30% $H_2SO_4(SO_3)$
110°C 4,5hr
120°C 2,5hr



2.Extraktion des sulfonierten Monomers

Eis, H_2O, NaCl
Neutralisation pH 7
Filtration des Produkts SDFDPS





3.Reinigungsprozedur

- **1.Schritt Umkristallisation in Ethanol/H_2O (8:1Vol.), 100°C, 2hr kühlen, filtrieren, trocknen**
- **2.Schritt Umkristallisation in Ethanol/H_2O (8:2Vol.), 100°C, 2hr kühlen, filtrieren, trocknen**

Abbildung 5.2 Monomersynthese und Reinigungsprozedur

Für die Entscheidung, welches Polymer in den ersten Stack eingebaut werden soll, wurde auf die Ergebnisse von Direktmethanol Brennstoffzellen (DMFC) Versuchen zurückgegriffen, die am ZSW Ulm mit den Polymeren SPTEK und SPSU-BP durchgeführt wurden. Dabei stellte sich heraus, dass die Polymere SPTEK und

SPSU-BP im DMFC Betrieb ungefähr gleich gute Ergebnisse erzielten. Aufgrund dieser Ergebnisse wurden zunächst die SPTEK Membranen favorisiert, wobei sich allerdings in der H_2-PEMFC zeigte, dass die U-I-Kennlinien der SPTEK Membranen nicht besonders vielversprechend sind.

Diese Ergebnisse führten zu der Entscheidung die SPSU-BP Polymere weiter zu verfolgen und diese in der H_2-PEMFC zu testen. Dieses Polymer zeigte eine deutlich verbesserte Performance als die SPTEK haltigen Blendmembranen.

Die U-I-Kennlinien der beiden Membrantypen in einer H_2-Luft-Brennstoffzelle sind in Abbildung 5.3 dargestellt, man kann sehr deutlich die Unterschiede im Spannungsverlauf erkennen.

Die Polymere SPTES und SPTS wurden gesondert untersucht und erste Versuchsreihen zu deren Synthese angesetzt.

Hinter der Synthese von SPTES steckte die Überlegung, dass dieses Polymer bereits oxidierte Schwefelbrücken hat, also SO_2 und dadurch gegen oxidative und radikalische Angriffe stabiler sein sollte als andere Arylpolymere. Des weiteren sollten diese Polymere eine höhere thermische Stabilität besitzen.

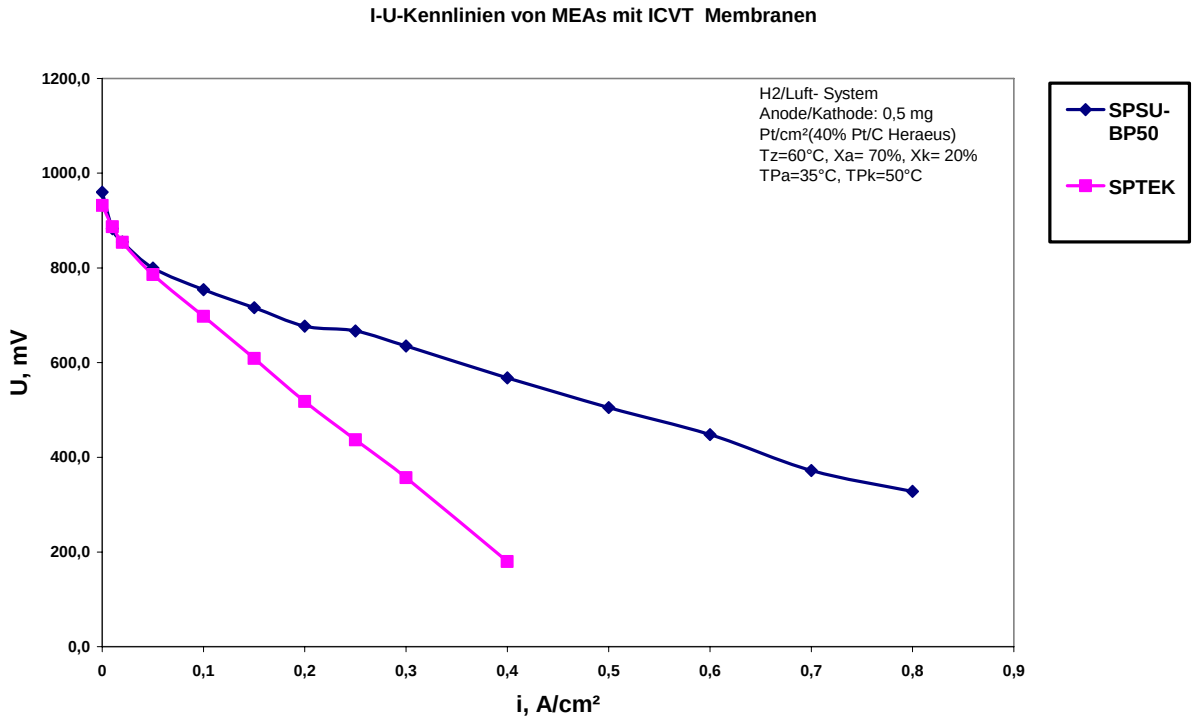


Abbildung 5.3 Strom-Spannungskurve DMFC aus SPTEK und SPSU-BP

Die Daten der Molekularmassenverteilungen zeigten, dass die SPTES Polymere theoretisch filmbildend sein sollten, da die Molekularmasse für das Gewichtsmittel bei

ca. 20000 Dalton lag und für das Zahlenmittel bei ca. 12000 Dalton. Zudem ergibt sich mit diesen Daten ein Polydispersitätsindex von ca. 1,6, was einer engen, homogenen Molekularmassenverteilung entspricht. Die Molekularmassenverteilungen für die SPTES-Polymere SAC001 und SAC002 sind in Abbildung 5.4 zu sehen.

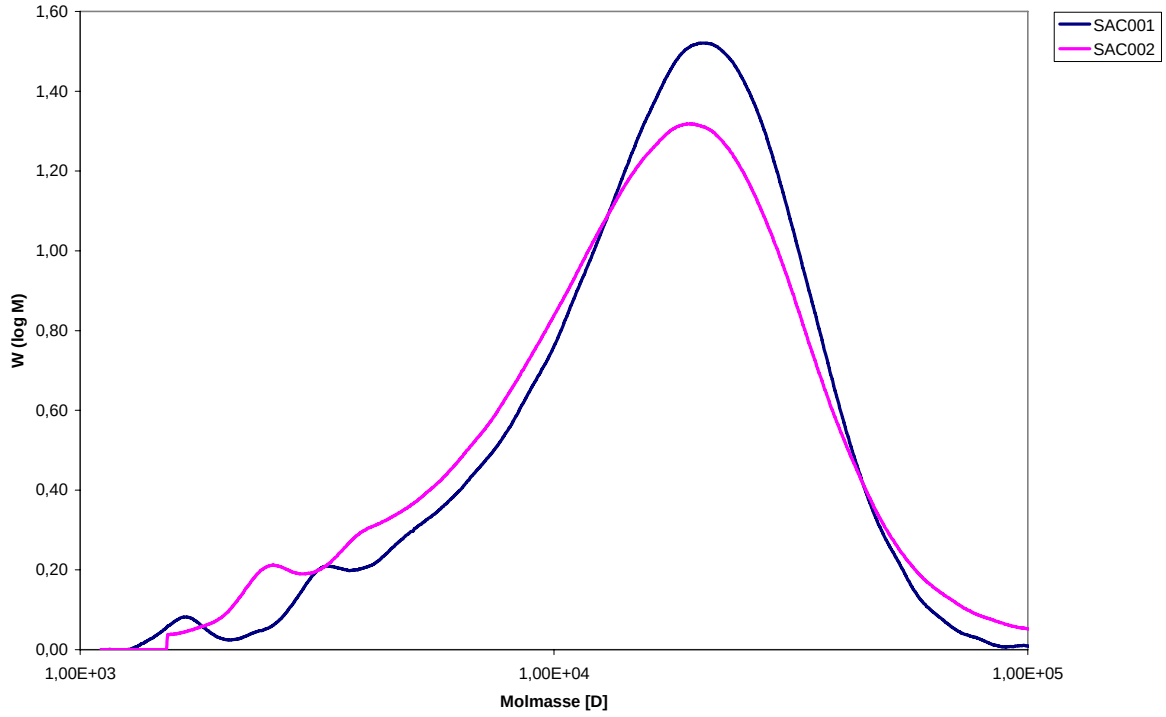


Abbildung 5.4 Molekularmassenverteilung

Hier zeigte sich aber, dass die SO_2-Gruppe anscheinend zu unflexibel ist, was bereits beim Gießen der Filme dazu führte, dass die Polymere nach dem Abdampfen des Lösungsmittels sehr brüchig waren, was diese Polymere zur Verwendung als Membranen in Niedertemperaturbrennstoffzellen ungeeignet erscheinen läst.

Eine denkbare weitere Anwendung dieser Polymere wäre, sie als saure Blendkomponente in Hochtemperaturbrennstoffzellenmembranen einzusetzen, wobei hierfür weitere Tests notwendig sind.

Die ersten Versuche der SPTES Polymere verliefen sehr vielversprechend, da die Ionenaustauscherkapazität der Polymere in einem guten Bereich lagen um diese mit Polybenzimidazol als basischer Komponente zu vernetzen und damit sowohl eine höhere mechanische als auch chemische Stabilität zu gewinnen. Im Projekt standen

mehrere Blendkonzepte zur Auswahl, um die Membraneigenschaften gezielt zu beeinflussen und maßzuschneidern.

Polymer (SPTES)	Anteil sulfoniert/nichtsulfonierte Wiederholungsgruppe		IEC_{direct} [meq · g-1]	IEC_{total} [meq · g-1]
	x	y		
SAC001	0,5	0,5	1,3	1,3
SAC002	0,5	0,5	1,3	1,5
SAC003	0,5	0,5	1,1	1,4
SAC004 und 005	0,6 0,7	0,4 0,3	Reaktion nicht	erfolgreich
SAC006	0,4	0,6	0,9	1,1
SAC007- 010	0,5	0,5	Reaktion nicht	erfolgreich

Tabelle 5.1 Kenndaten SPTES

Eine Übersicht der verschiedenen Konzepte sieht man in Abbildung 5.5.
Im Laufe der Validierung kam man zu dem Schluß, dass die ionische Vernetzung für die Weiterentwicklung der Membranen im Projekt als die zielführende Methode angesehen werden kann, da die dabei hergestellten Membranen die besten Eigenschaften aufweisen sollten, was ihre Wasseraufnahme, Quellung, Leitfähigkeit und Stabilität betrifft.
Das Prinzip der ionischen Vernetzung beruht auf einer Erfindung von Herrn Dr. Kerres. Bei diesem Verfahren wird dem sauren Polymer ein basisches Polymer hinzugefügt. Dies führt dazu, das ein Teil der Sulfonsäuregruppen eine ionische Bindung mit dem Stickstoff des PBI’s eingeht.
Dies geht zwar zu Lasten der Ionenaustauscherkapazität, was wiederum an niedrigeren Leitfähigkeiten zu sehen ist, aber zu einem erheblichen Stabilitätsgewinn führt. Ein weiterer Nachteil wird durch das Blendkonzept zudem auch aufgehoben, nämlich die Tatsache, dass hoch sulfonierte Arylpolymere dazu neigen aufgrund der

vielen Sulfonsäuregruppen zu viel Wasser aufzunehmen und dadurch zu stark quellen oder sich sogar in Wasser auflösen.

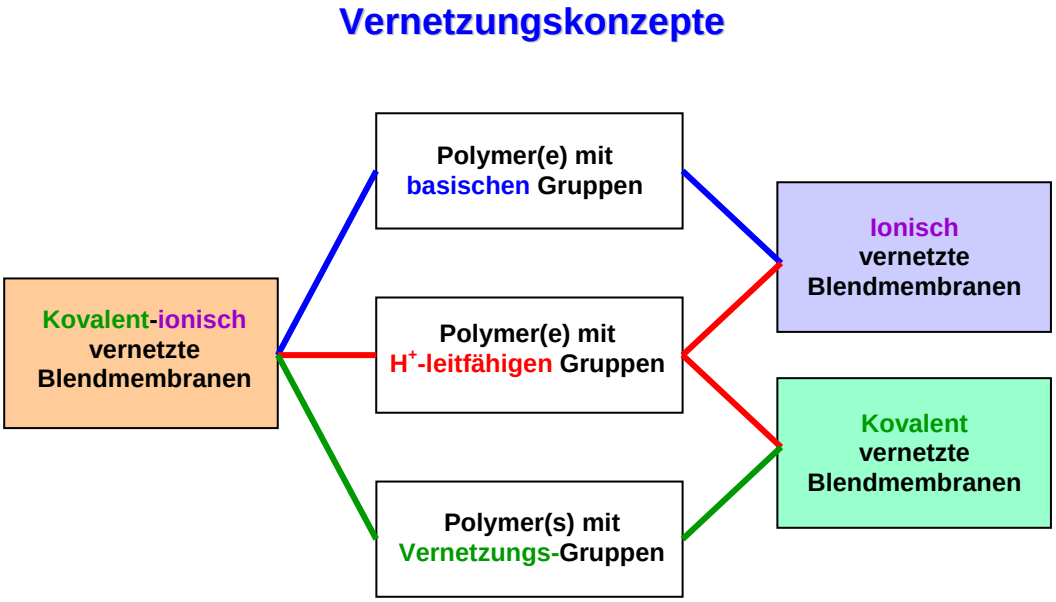


Abbildung 5.5 Vernetzungskonzepte

Dies führt dazu, dass man bei der Verwendung von reinen Arylpolymeren den Sulfonierungsgrad nicht beliebig erhöhen kann, da sonst die mechanischen Eigenschaften der Membranen zu schlecht werden und das Polymer zudem wasserlöslich wird, was in der Brennstoffzelle natürlich fatal wäre. Das Blendkonzept und seine Vorteile sind anschaulich in Abbildung 5.6 illustriert.

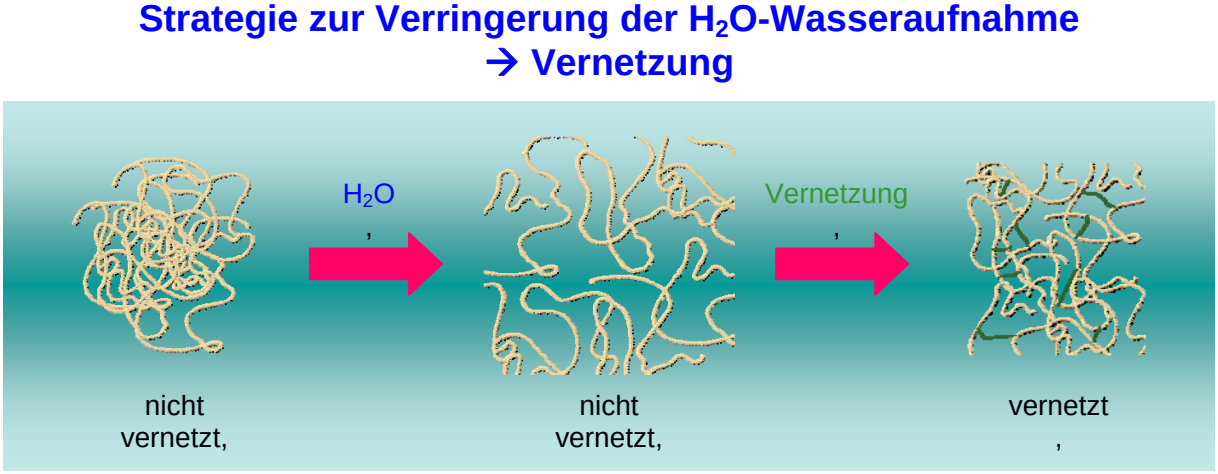


Abbildung 5.6 Schema zur Veranschaulichung der ionischen Vernetzung

Des weiteren lag ein Schwerpunkt des ersten Jahres in der Synthese des Polymers SPTES. Dieses erwies sich zunächst als aussichtsreicher Kandidat für die Brennstoffzellenanwendung. Das Polymer hatte gute mechanische und filmbildende Eigenschaften. Als großer Nachteil stellte sich jedoch heraus, dass dieses Polymer wahrscheinlich in der oxidativen Umgebung der Brennstoffzelle spröde wird. Dies hängt damit zusammen, dass das Polymer an den Thiobrücken zu SO_2 oxidiert wird und zudem degradiert. Diese Vermutung legen Tests mit einer 5%igen H_2O_2 Lösung nahe, in der das Polymer zersetzt wird. Zunächst wurden die reinen Polymere ohne ionische Vernetzung mit Polybenzimidazole dem H_2O_2 ausgesetzt und zum Vergleich die entsprechenden Blendmembranen getestet.
In Abbildung 5.7 kann man zunächst den Massenverlust der reinen Polymere sehen und zum Vergleich in Abbildung 8 die der Blendmembranen.

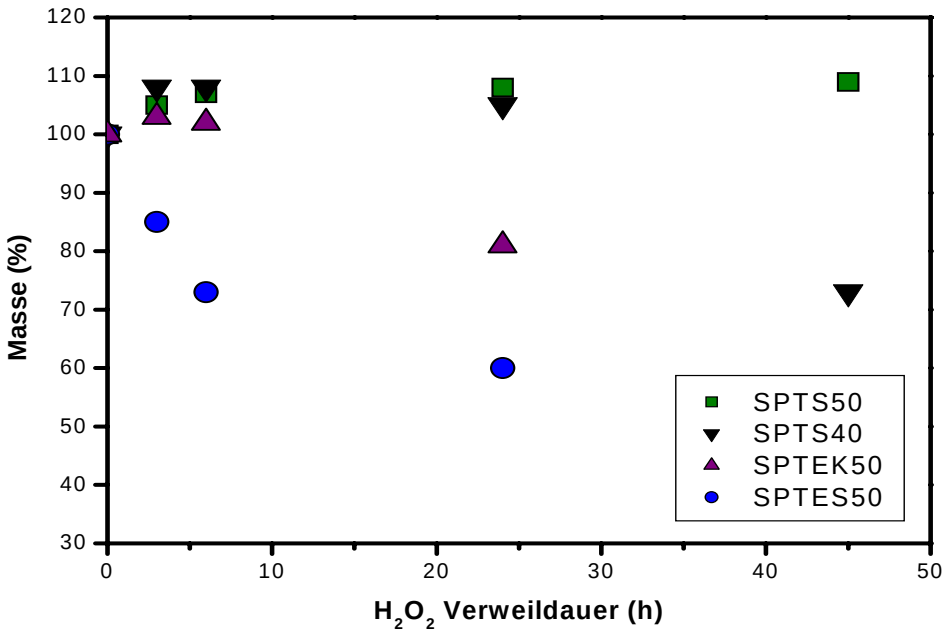


Abbildung 5.7 Degradationsuntersuchung reiner Polymere mit H_2O_2

Man kann in der Abbildung sehr deutlich sehen, dass das Gewicht des SPTS-50 (50% Anteil an sulfonierten Gruppen) zunimmt, was, wie erwähnt, darauf schließen läßt, das zunächst die Thiobrücken oxidiert werden, was zu einer Zunahme der Masse führt. Zudem kann man sehr gut erkennen, dass zum Beispiel das SPTS-40 (40% Anteil an sulfonierten Gruppen) etwas schneller degradiert, da weniger ionische

Bindungen mit PBI eingegangen werden können. Die Thio-ether-keton- und Thio-ether-sulfon-Polymere sind deutlich schlechter, was die Gewichtsabnahme der Blendmembranen betrifft. Trotz ihrer augenscheinlichen Gewichtsstabilität eignen sich die SPTS und SPTES Polymere aus oben beschriebenen Gründen leider nicht für NT-Brennstoffzellen.

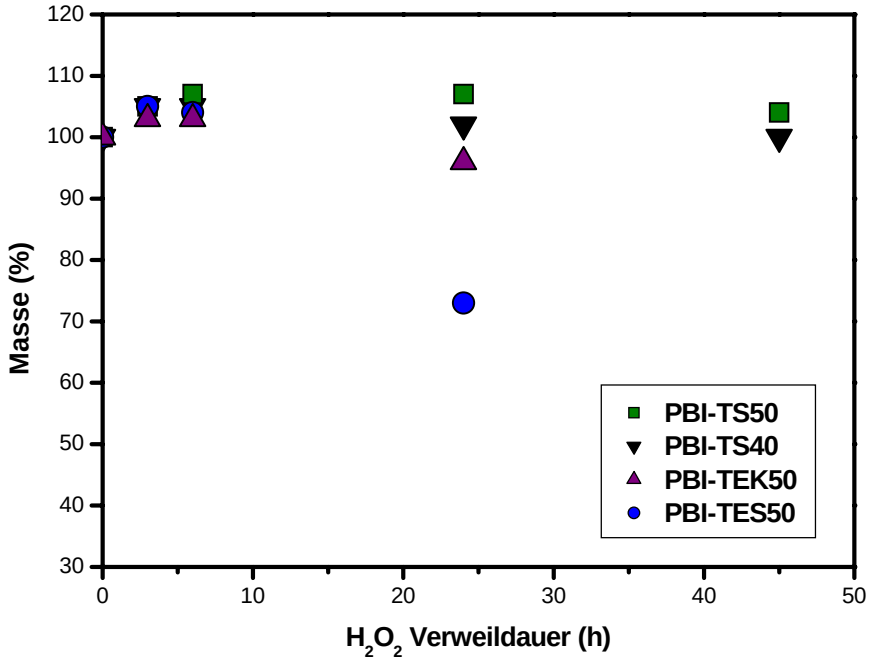


Abbildung 5.8 Degradationsuntersuchung der Blendmembranen mit H_2O_2

Die weitere Forschung in die Polymersynthese konzentrierte sich fortan auf die Weiterentwicklung des Polymers SPSU-BP, welches sich bis dahin als bestes Polymer behaupten konnte. Da dieses Polymer bis hier nur in kleinen Mengen und Membrangrößen mit 5x5cm aktiver Fläche hergestellt wurde, zielte der nächste Schritt darauf, das Polymer in größeren Ansätzen und größeren Membranen mit 10x10cm aktiver Fläche herzustellen. Da für die Produktwasseranalytik genügend „Abwasser“ hergestellt werden mußte, wurde vom ZSW in Ulm ein fünfzelliger Stack mit Membranen von 10x10cm aktiver Fläche vorgeschlagen. Dies bedeutet die Lieferung von 15x15cm Membranen an das ZSW, was für den Labormaßstab einen erheblichen Entwicklungsaufwand darstellte, da die Herstellung einer einzelnen Membran ca. 8h ohne Nachbehandlung in Anspruch nimmt und bis dahin, wie oben

erwähnt, immer Membranen mit einer Größe von 7x7cm und einer aktiven Fläche von 5x5cm getestet wurden.

Um gleichmäßige Membranen dieser Größe herzustellen, benötigte es 2 Monate Entwicklungsarbeit. Pro Versuch konnten dabei immer nur 2 Membranen gleichzeitig fertiggestellt werden.

Eine erhebliche Herausforderung stellte zudem das Upscaling der Polymersynthese dar. Da zur Herstellung einer Membran ca. 2g Polymer benötigt wurden, was bei 5 Membranen im Stack 10g entspricht, war es das Ziel, pro Synthese ca. 20g Polymer herzustellen. Leider stellte sich heraus, dass durch die händische Herstellung der Membranen nur jeder 2. Versuch verwendbare Membranen ergab. Zudem mußten immer noch 2-3 Ersatzmembranen hergestellt werden, da es bei der Beschichtung mit Katalysator, Anbringen der GDL und Laminierung der Membranen zu Rissen oder Löchern in der Membran kommen konnte, die meistens am Ende der Prozedur durch das Heißpressen oder durch Staubpartikel in der Membran entstanden.

Für weitere Projekte wäre es sinnvoll eine Glovebox anzuschaffen, die permanent abgesaugt wird, in der man die Luftfeuchte und Temperatur kontrollieren kann und die zudem staubfrei gehalten wird. Dies wäre im Hinblick auf die Qualitätssicherung in der Membranherstellung zwingend notwendig.

Die Polymersynthese in größeren Ansätzen stellte sich als problematischer dar als es zunächst zu vermuten war. Die ersten Polymere, die zur Membranherstellung an das ZSW geschickt wurden, zeigten sehr ungewöhnliche Eigenschaften.

Das Molekulargewicht des Polymers PMS003 lag für $\mathbf{M_w}$ bei **34000 Dalton** und $\mathbf{M_n}$ bei **20000 Dalton,** was recht gute Molekularmassen sind, die zu guten Filmbildungseigenschaften führten. Mit einem Gesamt IEC von 2 konnte das Polymer zudem gut mit PBI geblendet werden, da für die Blendmembran ein IEC von 1.35 angestrebt war. Die genauen Daten sind in Tabelle 2 zu sehen. Der Widerstand des reinen Polymers lag bei Raumtemperatur bei 12,6 Ohm/cm, dies entspricht einer Leitfähigkeit von 79mS/cm. Der Widerstand der Blendmembranen zeigt jedoch einen recht hohen Wert von 38,6 Ohm/cm, was einer Leitfähigkeit von 26 mS/cm entspricht, was kein überragender Wert ist, aber für die ersten Versuche ausreichend schien. Aufgrund dieser Daten begann die Membranherstellung mit dem Polymer PMS003.

Die fertigen Membranen wurden 48h bei 90°C in 10%iger HCl nachbehandelt, um die sauren Gruppen zur Protonenleitung zu aktivieren, und danach wurde bis zur Neutralität mit demineralisiertem Wasser gewaschen.

Polymer/ Membran	Zusammensetzung		IEC_{direct} [meq · g-1]	IEC_{total} [meq · g-1]	Spezifischer Wiederstand [Ohm · cm]
	Sulfoniertes Polymer (wt%)	PBI (wt%)			
SMS003	100	-	1,43	2,08	12,6
MMS003	97	3	1,2	1,4	38,6

Tabelle 5.2 Daten des ersten großen Reaktionsansatz SPSU-BP50 und deren Membran

Die fertigen Membranen wurden ans ZSW geschickt, um daraus die Membran-Elektroden-Einheiten (MEA’s) herstellen zu lassen und den fünfzelligen Stack aufzubauen. Es stellte sich heraus, das das Aufbringen des Katalysators nicht so einfach war, da dieser nicht gut an der Membran haften blieb oder nach dem Heißpressen abplatze.

Herr Gogel vom ZSW, der die Beschichtungen mit dem Platinkatalysator durchführte, machte uns auf dieses Problem aufmerksam und fügte hinzu, dass man für jedes Polymer die optimalen Bedingungen der Katalysatorbeschichtung gesondert entwickeln und anpassen muß. Für eine ausreichende Haftung des Katalysators wurden weitere 3 Monate Entwicklung benötigt. Dies lag hauptsächlich an unterschiedlichen Wechselwirkungen der einzelnen Komponenten untereinander. Der Punkt der Katalysatorbeschichtung stellt ein erhebliches Entwicklungspotential dar und wäre für ein Folgeprojekt einer der Hauptarbeitspunkte, um die volle Protonenleitfähikeit der Membranen ausschöpfen zu können.

Nach Protonierung der Membran in 10%iger HCl zeigte die Membranen eine sehr hohe Wasseraufnahme, was zu einer extremen Quellung führte, die bisher nicht erklärt werden kann. Dies stellte ein erhebliches Problem dar, da die Membranen durch dieses extreme Quellverhalten mechanisch instabil wurden und sich der Stack dadurch nicht dicht abschließen ließ. Aufgrund dieser Undichtigkeit verzögerte sich die Auslieferung des ersten Stacks noch weiter.

Zum Abschluß des ersten Jahres kann zusammenfassend gesagt werden, dass es noch erheblichen Entwicklungsbedarf gab, was die Herstellung von großen Membranen und deren Beschichtung betrifft. Zudem stellte sich das Upscaling der Polymersynthese und Membranherstellung schwerer als geplant dar und als unbefriedigend für die Anwendung im Brennstoffzellenstack, wie man beispielsweise

an der ersten Membrancharge MMS003 aufgrund ihrer starken Quellung und dem hohen Widerstand sehen konnte.

In Abbildung 5.9 ist noch einmal eine Auswahl der Polymere der für den Stack vorgesehenen Polymere gezeigt. Dabei sind aufgrund der oben aufgeführten Eigenschaften nicht mehr in Frage kommenden Systeme in rot und in grün das aussichtsreichste Arylpolymer SPSU-BP50 markiert.

Für 1. PEMBZ-Stack ausgewählte Polymere (nichtfluoriert)

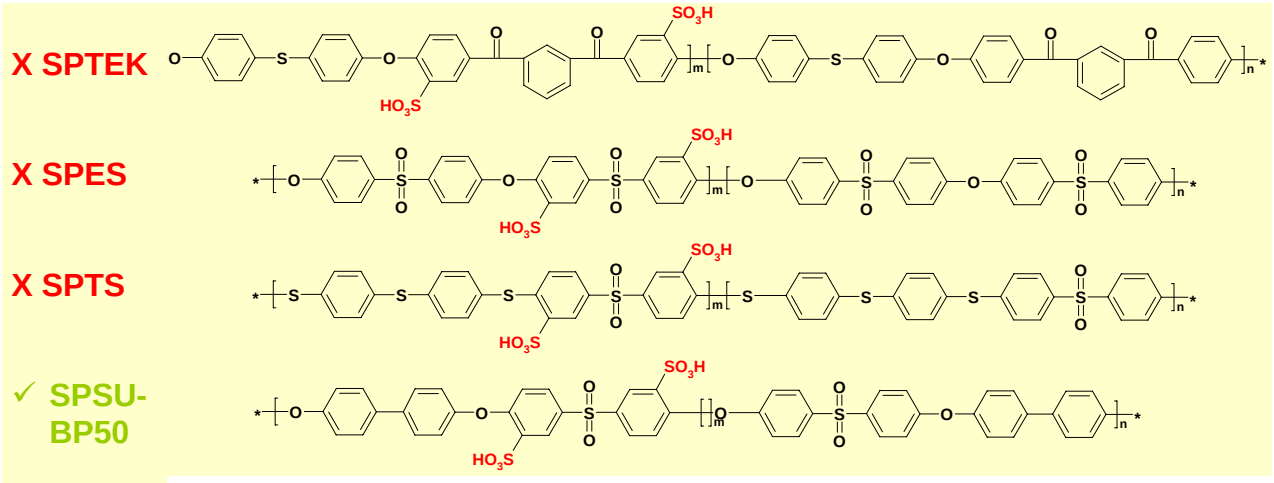


Abbildung 5.9 Übersicht über getestete Arylpolymere

5.2 Fortschritte im zweiten Jahr

Die Hauptaufgaben im zweiten Jahr des Projekts bestanden nun in der Verifizierung der geeigneten Polymerisationsbedingungen zur Herstellung eines stabilen, ausreichend hochmolekularen SPSU-BP50 Polymers mit hohen Ionenaustauscherkapazitäten, geringer Wasseraufnahme, Quellung und hohen Protonenleitfähigkeiten.

Parallel zur Weiterentwicklung des Aryl-Polymers SPSU-BP50 begann man mit der Entwicklung eines von uns ebenfalls im Haus gefertigten teilfluorierten Polymers SFS001.
Die Syntheseroute ist hier allerdings anders als bei den nichtfluorierten Arylpolymeren. Während bei den nichtfluorierten Arylpolymeren das Einbringen der protonenleitenden Gruppen über die Sulfonierung der Monomere und anschließender Polymerisation erfolgt, geschieht dies bei den meisten teilfluorierten Arylpolymeren nach der Polymersynthese, siehe Abbildung 5.10.

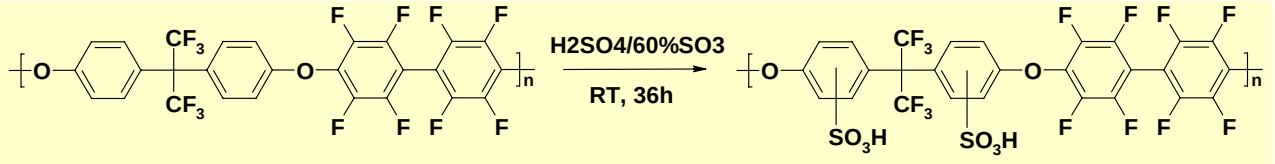


Abbildung 5.10 Sulfonierung des fluorierten Polymer PFS001 zu SFS001

5.2.1 Weiterentwicklung SPSU-BP50

Die Arbeiten im zweiten Jahr verliefen zunächst sehr vielversprechend, dabei wurden mehrere Reaktionsansätze parallel gefahren, um ausreichende Mengen des Polymers SPSU-BP mit verschiedenen Ionenaustauscherkapazitäten (IEC) herzustellen. Dies wurde durch unterschiedliche Beimengung des sulfonierten Monomers SDFDPS erzielt. Die synthetisierten Polymere zeigten sehr gute IEC’s, wie man in Tabelle 5.3 sehen kann.
Zudem sieht man sehr deutlich, dass die thermische Stabilität der Polymere ausreichend hoch ist. Die Untersuchungen wurden bei uns im Haus mittels Thermogravimetrie (TGA) gekoppelt mit einem FT-IR durchgeführt. Dabei wird das Polymer in der TGA auf 500°C mit einer Heizrate von 10K pro Minute aufgeheizt und

mit einem Trägergasstrom in das FT-IR, welches eine Gaszelle enthält, geleitet und untersucht. Dabei kann man mit Hilfe der FT-IR Daten auf die Abspaltungstemperatur der Sulfonsäuregruppen zurückrechnen. Die Abspaltungstemperaturen liegen allesamt weit über den Temperaturen, die im Stack im Mittel erreicht werden. Somit stellt die thermische Stabilität einen nicht so relevanten Bereich in der Weiterentwicklung der Polymere dar. Die Abspaltungstemperaturen für SAC014-017 konnten nur in der Natriumform gemessen werden, da sie sich beim Protonieren in HCl auflösten.

Polymer (SPSU-BP)	Anteil sulfoniert/nichtsulfonierte Wiederholungsgruppe		IEC_{direct} [meq · g-1]	IEC_{total} [meq · g-1]	T_{onset} °C
	x	y			
SAC014	0,7	0,3	1,9-2,0	2,0-2,1	361 Na^+Form
SAC015	0,7	0,3	2	2,1	356 Na^+Form
SAC016	0,7	0,3	1,6	1,7	313 Na^+Form
SAC017	1	0	2,1	2,4	285 Na^+Form
SAC018	1	0	1,9	2,0	268 H^+Form
SAC019	0,5	0,5	1,7	1,75	298 H^+Form

Tabelle 5.3 Daten verschiedener SPSU-BP Varianten

Durch die hohen IEC’s war es möglich, diese Polymere mit mehr PBI auf einen theoretischen IEC von 1,35 herunter zu blenden, um daraus Membranen herzustellen. Dabei kam es jedoch zu Rissbildungen in den Membranen, die damit nicht die geforderte mechanische Stabilität erreichten. Zudem konnte von diesen Membranen kein spezifischer Widerstand mittels Impedanzspektroskopie bestimmt werden, da sie aufgrund ihres hohen IEC, aber zu geringer Molekularmassen wasserlöslich sind.

Das einzige Polymer, das zufriedenstellende Ergebnisse, sowohl in den mechanischen als auch in den IEC-Daten zeigte, ist SAC019. Dabei handelt es sich um ein SPSU-BP50 mit 50% sulfonierten Wiederholungseinheiten und 50% unsulfonierten Wiederholungseinheiten. Die Membranen waren klar, mechanisch stabil und zeigten selbst unter Zug gute mechanische Eigenschaften. Die

Molekularmasse von SAC019 lag um einiges höher als bei den Ansätzen SAC014-SAC018. Der einzige Wert, der noch keine zufriedenstellenden Werte zeigte, war der spezifische Widerstand. Die Molekularmassen und die spezifischen Widerstände der verschiedenen SPSU’s sind in Tabelle 5.4 zusammengefaßt.

Polymer (SPSU-BP)	Mn [D]	Mw [D]	PDI	Widerstand [Ohm/cm]
SAC014	6400	13000	2,0	N/A
SAC015	12500	25000	2,0	N/A
SAC016	7300	13000	1,8	N/A
SAC017	6300	10000	1,6	N/A
SAC018	15000	33000	2,2	N/A
SAC019	22000	37000	1,7	37

Tabelle 5.4 Molekularmassen und spezifische Widerstände der SPSU-BP Ansätze

Die spezifischen Widerstände der Polymere SAC014-SAC018 konnten nicht gemessen werden, da diese in der H^+-Form wasserlöslich sind und die Blendmembranen, die theoretisch hätten gemessen werden können, zu brüchig waren, was gut durch die Molekularmassen belegt werden kann, da diese zu niedrige Werte besitzen, um gute Filme bilden zu können. Die Molekularmassen konnten erst nach der Membranherstellung gemessen werden, da das GPC (Gel Permeations Chromatograph) zu diesem Zeitpunkt nicht zur Verfügung stand. Hätte man die Molekularmassen vor der Membranherstellung messen können, hätte man die Zeit einsparen können, um aus den Polymeren SAC014 - SAC018 Blendmembranen herzustellen. Das Polymer SAC019 zeigte gute Filmbildungseigenschaften sowohl als reines Polymer als auch als Blendmembran, war aber nicht in ausreichenden Mengen verfügbar, um daraus 8 Membranen 15x15cm, wie vom ZSW benötigt, herzustellen. Das Polymer SAC019 stellte trotzdem den Durchbruch dar, was die Synthesebedingungen betrifft. Wie man in Tabelle 5.4 sehen kann ist die Molekularmasse signifikant höher als die der anderen Polymere.

Der Grund hierfür lag in einer einfachen Maßnahme. Polykondensationsreaktionen im Allgemeinen sind sehr anfällig gegenüber Wasser., Obwohl die Apparaturen und Chemikalien 12h im Vakuumtrockenschrank bei 80°C getrocknet wurden, reichte höchstwahrscheinlich die Luftfeuchte, die zwangsläufig beim Aufbauen der Apparatur und Einwiegen der Chemikalien aus der Luft gezogen wird aus, um die Reaktion abzubrechen und nur niedrige Molekularmassen zu erzeugen. Als dieses Problem erkannt wurde, war es durch einfache Maßnahmen wie Ausheizen mit einem Heißluftföhn bei 350°C und ständigem Argonstrom möglich, die Restluftfeuchte aus dem System zu entfernen. Die weiteren Ansätze der Polymere stellten sich alle als hochmolekular dar. Was bisher nur unzureichend verstanden ist, ist der hohe Widerstand des Polymers da seine Ionenaustauscherkapazität bei 1,75 liegt, was ein recht hoher Wert ist, und aus diesem Grund eigentlich viel niedrigere Widerstandswerte ergeben sollte. Die Blendmembran, die zu Testzwecken hergestellt wurde, zeigte einen noch höheren Widerstand, der bei einem Wert von 46 Ohm/cm lag.

Polymer (S)/ Membran (M)	Zusammensetzung		IEC_{direct}	IEC_{total}	Spezifischer Widerstand
	Saures Polymer (wt%)	PBI (wt%)	[meq · g-1]	[meq · g-1]	[Ohm · cm]
SMS003	100	-	1,43	2,08	12,6
SAC027	100	-	1,83	1,87	12,8
SAC031	100	-	1,63	1,79	6,3
MMS003	97	3	1,2	1,4	38,6
MAC006	94	6	1,35	1,69	20,7
MAC025	94	6	1,2	1,65	5,7-15

Tabelle 5.5 Vergleich des ersten Versuchs mit den im Stack eingebauten Polymeren

In Tabelle 5.5 sind die Daten der weiteren Chargen zusammengefaßt und werden vergleichend mit dem ersten SPSU-BP50 (SMS003) und der dazugehörigen

Blendmembran MMS003 verglichen. Das Polymer SAC027 wurde zur Membran MAC006 verarbeitet, welche dann im ersten Stack zum Einsatz kam. Das Polymer hatte eine Molekularmasse von **M_n = 40000D** mit einem **M_w = 61000D** und einem PDI von 1,55, was für Polykondensationen einen sehr guten Wert darstellt. Was erstaunlich ist und bisher nicht verstanden ist, ist die Tatsache, dass alle drei Polymere SMS003, SAC0027 und SAC031 dasselbe Polymer darstellen (SPSU-BP50) mit ähnlichen IEC’s, und als reine Polymere mit ähnlichen spezifischen Widerständen. Trotzdem zeigen sie gänzlich unterschiedliche Eigenschaften, was ihre Leitfähigkeiten als Blendmembran betrifft. Diese Unterschiede treten noch viel gravierender zu Tage, wenn man sich die Wasseraufnahme und das Quellverhalten der Membranen ansieht.

Man kann zudem sehen, dass der Widerstand von der ersten Blendmembrancharge um einen Faktor 2 verbessert werden konnte und von der Membran MAC006 zur MAC025, die als Ausbaustufe im zweiten Stack eingebaut wurde, noch einmal eine Verbesserung erzielt werden konnte. Der erste Stack konnte erst im Oktober 2008 ausgeliefert werden, da es durch das Heißpressen der Membranen zu Undichtigkeiten in einigen Membranen kam, was ein Nachlieferung von Membranen nötig machte und dadurch zu weiteren Verzögerungen führte.

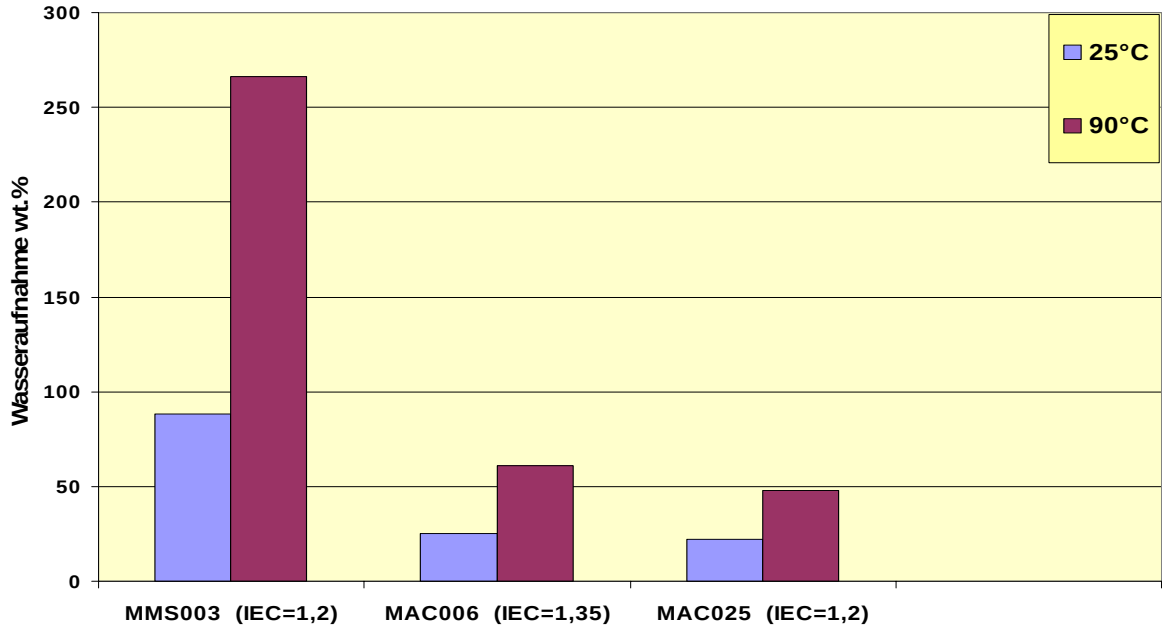


Abbildung 5.11 Wasseraufnahme der Membranen

Wie schon im ersten Projektjahr zu sehen war, gab es auch hier gewisse Probleme, was das Aufbringen des Katalysators betrifft. Der Aspekt der Verbindung Katalysator-Membran konnte innerhalb des Projekts nicht verbessert werden, ist jedoch ausgesprochen wichtig, und sollte F&E-Gegenstand eines Folgeprojekts sein, da man, wie man später noch sehen wird, die guten Leitfähigkeiten der Membranen MAC025 in keinster Weise ausschöpfen konnte.

Die Charge SAC031 zeigte gegenüber den beiden ersten Chargen noch einmal große Verbesserungen was den Widerstand betrifft. Man kann sehen, dass von der ersten Membrancharge zur zweiten Charge die Membranen einen Faktor 2 besser geworden sind und zur dritten eine Verbesserung um einen Faktor 3-7 erzielt wurde.

In Abbildung 5.12 sind die Verbesserungen bezüglich der Wasseraufnahme der Blendmembranen zu sehen. Die erste Charge, MMS003 die in den ersten Stack eingebaut werden sollte, hatte bei einer Temperatur von 25°C eine Wasseraufnahme von ca. 90 wt% und bei 90°C von 270 wt%. Dagegen zeigt die Membranen MAC006 eine Wasseraufnahme von nur 25 wt% bei 25°C bzw. 61 wt% bei 90°C. Die Wasseraufnahme der dritten Membrancharge MAC025 lag nochmals ein wenig tiefer bei 22 wt% und 48 wt%. Der Wert der Wasseraufnahme ist stark gekoppelt mit der Quellung einer Membran, oder anders gesagt, mit ihrer Längenausdehnung, welche möglichst niedrig sein sollte.

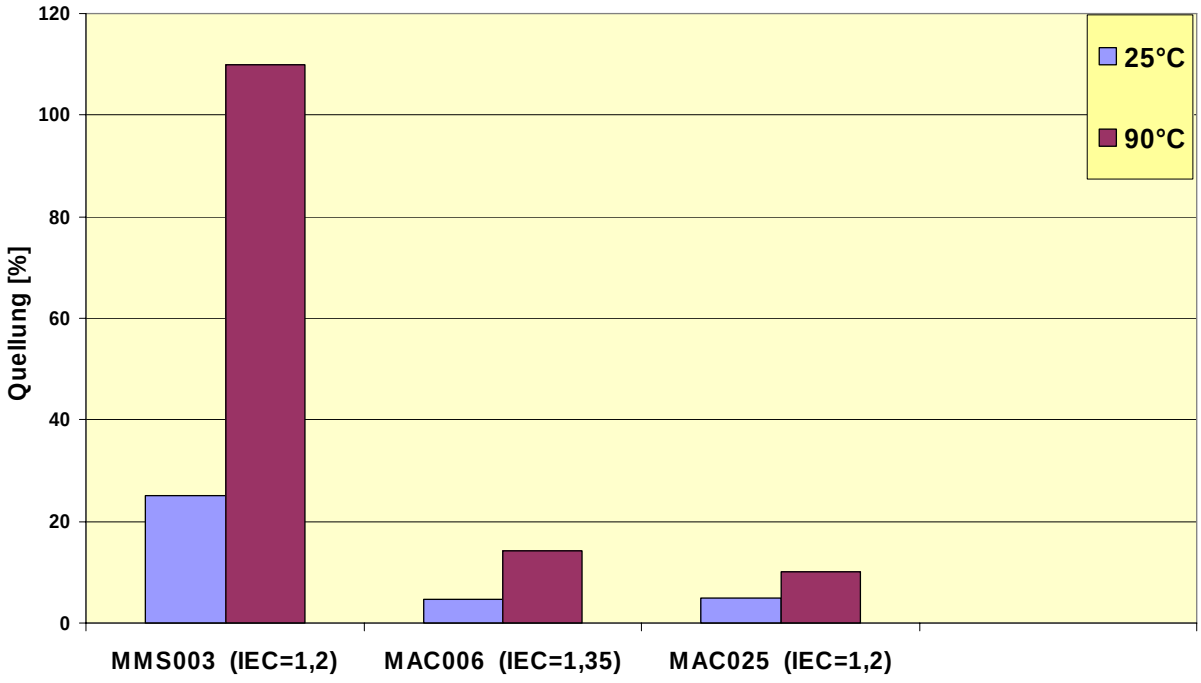


Abbildung 5.12 Quellung der Membranen

Anhand der Daten in Abbildung 11 und 12 kann man sehen, warum die erste Membrancharge nicht für den Stack geeignet war.

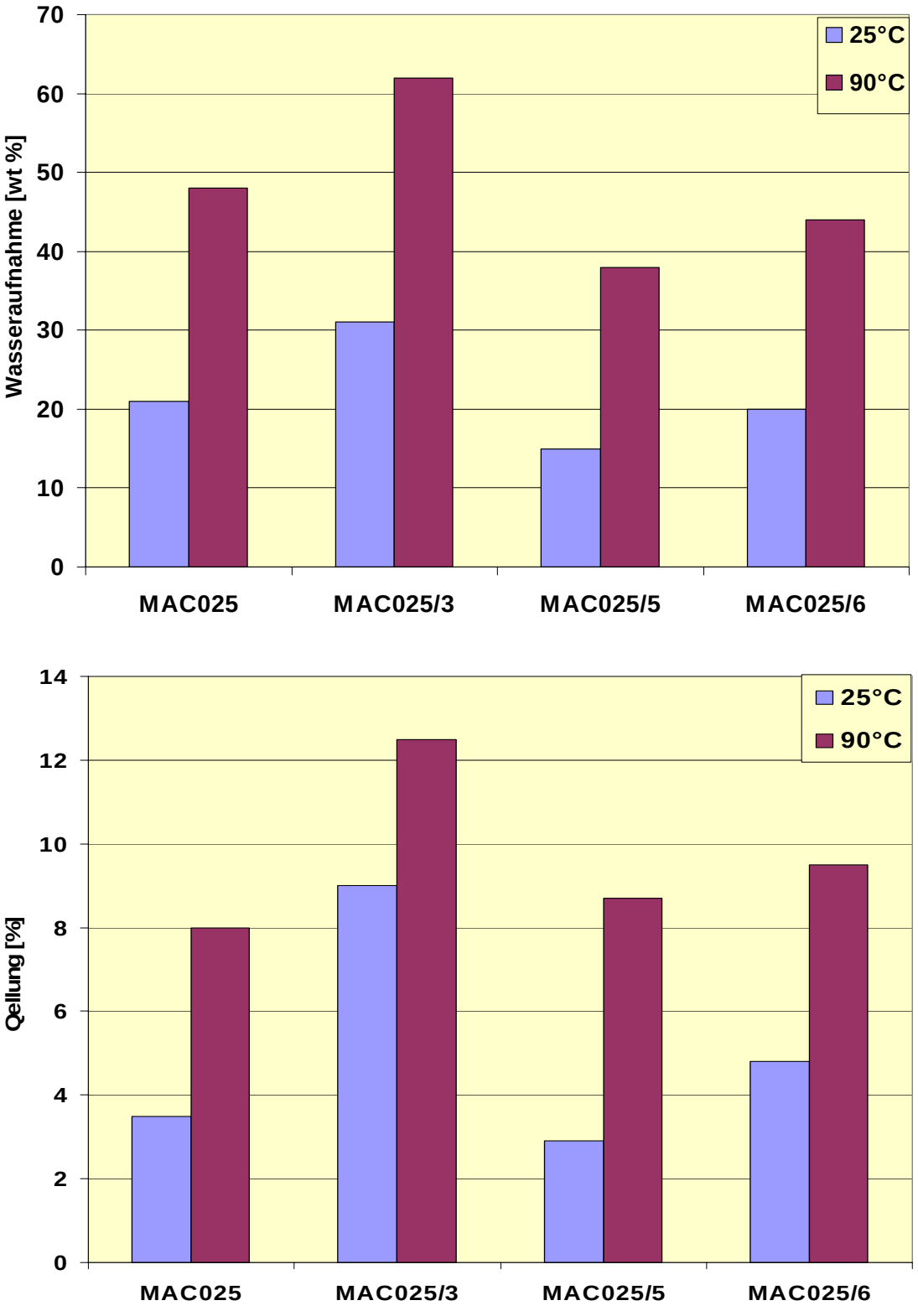


Abbildung 5.13/14 Wasseraufnahme und Quellung der Membranchargen MAC025

Die Membran MMS003 zeigte eine Längenzunahme von 25% bei 25°C und 110% bei 90°C, was dazu führte, dass der Stack nicht dicht abgeschlossen werden konnte und sich der Katalysator wieder löste. Dagegen zeigt die zweite Charge MAC006 gerade mal eine Differenz in der Längenausdehnung von 9% zwischen 25°C und 90°C gegenüber 85% bei MMS003. Die dritte Charge MAC025 hat nur noch eine Längenzunahme von 5% in diesem Temperaturbereich, was einen hervorragenden Wert darstellt, da zum Beispiel Nafion® eine Längenzunahme von 10% in diesem Temperaturbereich zeigt.

Zudem kann man sagen, dass der Widerstand der Membran MAC025 noch um einiges besser ist als der Widerstand von MAC006, obwohl die Membran MAC025 einen geringeren IEC hat als MAC006.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde von den Membranen der Serie MAC025 eine Reproduzierbarkeitsstudie, was die Wasseraufnahme und die Quellung betrifft, angefertigt, um die Membranen der Serie miteinander zu vergleichen.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.13 und 5.14 aufgeführt. Man sieht, dass die Wasseraufnahme und Quellung bis auf geringe Abweichungen gleich ist. Trotzdem bleibt immer noch die Diskrepanz zwischen den Membranchargen MMS003, MAC006 und MAC025 die alle von der Strukturformel her gleiche Eigenschaften haben sollten und trotzdem signifikante Unterschiede zeigen.

Dieser Aspekt ist bis jetzt leider nicht geklärt, aber die Vermutung liegt nahe, dass es sich hierbei um morphologische Effekte handeln könnte. Auf der Konferenz “*Progress in MEA components for Medium and High Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells”,* stellte Prof. McGrath, der im Bereich der Polyarylpolymere langjährige Erfahrung besitzt, Ergebnisse vor, die diesen Schluß zulassen. Zudem präsentierte Prof. Benicewicz Ergebnisse von Blockpolymeren, die in ersten Untersuchungen schlechte Leitfähigkeiten besaßen, dann aber durch andere Bedingungen bei der Membranherstellung plötzlich gute Leitfähigkeiten zeigten. Er kam zu dem Schluß, dass die Morphologie und das Einstellen Dieser signifikant mitentscheidet, ob eine Membran eine gute Leitfähigkeit und gute mechanische Eigenschaften besitzt. Diese Bedingungen herauszufinden stellt einen sehr langwierigen Prozeß dar, der viel Forschungsarbeit nötig macht. Es wäre hierfür von Vorteil, unter streng definierten Bedingungen die Membranherstellung durchzuführen, was in unserem Fall nur bedingt möglich war. Am ICVT können zwar die Lösungen unter denselben Bedingungen hergestellt werden und zudem das

Abdampfen im Vakuumofen kontrolliert werden, aber die Bedingungen wie Luftfeuchte und Temperatur sind nicht einstellbar, da das Labor nicht klimatisiert ist. Um diesem Umstand abzuhelfen und stets definierte Bedingungen bei der Membranherstellung zu gewährleisten, wäre es nötig, die Membranherstellung in einer Klimakammer (Glovebox mit Übergang zum Ofen) mit einstellbaren Umweltbedingungen durchzuführen.

Parallel zur Weiterentwicklung der SPSU-BP Polymere wurde das teilfluorierte System SFS001 als Alternative zu den fluorfreien Polymeren weiterentwickelt. Dieses Polymer zeigt sehr gute Filmbildungseigenschaften, ist aber in der Herstellung sehr empfindlich was die Reaktionsbedingungen betrifft, da das Monomer Decafluorbiphenyl, welches zur Synthese der Vorstufe PFS (unsulfoniertes Polymer) verwendet wird, eine sehr reaktive Komponente ist und zur Vernetzung neigt, was dazu führt, dass das vernetze Polymer verworfen werden muß. Dipl.-Chem. Frank Schönberger, der mit der Synthese dieses Polymers vertraut ist und auch am Projekt mitarbeitete, zeigte mir die verschiedenen Arbeitsschritte der Synthese und half somit bei der erfolgreichen Weiterentwicklung dieser Membranvariante.

Polymer/ Membran	Zusammensetzung		IEC_{direct} [meq · g^{-1}]	IEC_{total} [meq · g^{-1}]	Widerstand [Ohm · cm]
	Sulfonierter Anteil	PBI Anteil			
SFS001	-	-	2,08	2,38	-
MAC008	83	17	1,35	2,0	14,2
MAC010	85	15	1,5	1,78	8,4

Tabelle 5.6 SFS001 und dessen Blendmembranen

Am IEC des reinen Polymers SFS001 kann man sehen, dass dieser etwas höher liegt als beim SPSU-BP50. Dadurch ist es möglich, prozentual mehr PBI zuzusetzen. Im Fall von PBI-OO vergrößert sich dieser Effekt noch einmal, da es durch seine höhere Molekularmasse pro Wiederholungseinheit eine niedrigere negative IEC hat als das Celazol PBI, welches einen Basen-IEC von 6,49 besitzt, im Gegensatz zu PBI-OO, das eine IEC von 4,8 hat.

Hinsichtlich seiner Quellungseigenschaften und Leitfähigkeiten ist das Polymer genauso gut wie das Polymer SAC031 und dessen Blendmembranen MAC025,

wobei hier als basische Blendkomponente PBI-OO zum Einsatz kam. Zudem liegt die Molekularmasse von SFS001 bei ca. 160000Dalton, was ungefähr dreimal höher ist als beim bis hier synthetisierten SPSU-BP50.

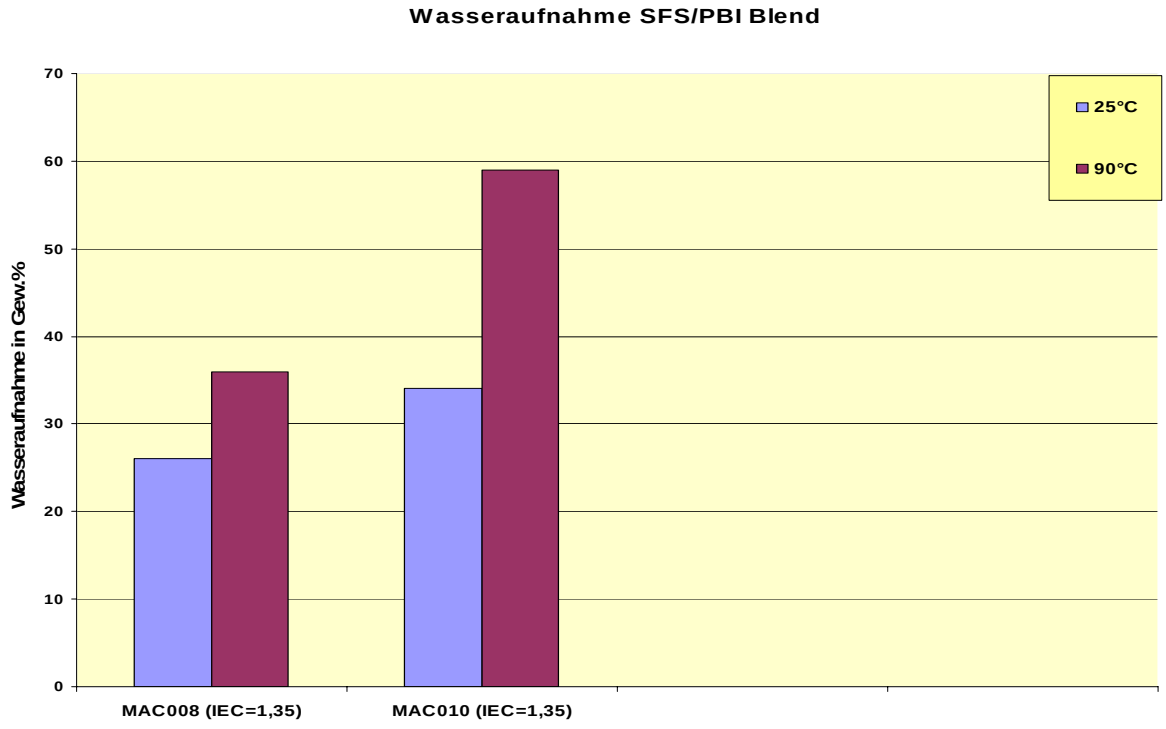


Abbildung 5.15 Wasseraufnahme der teilfluorierten Blendmembranen

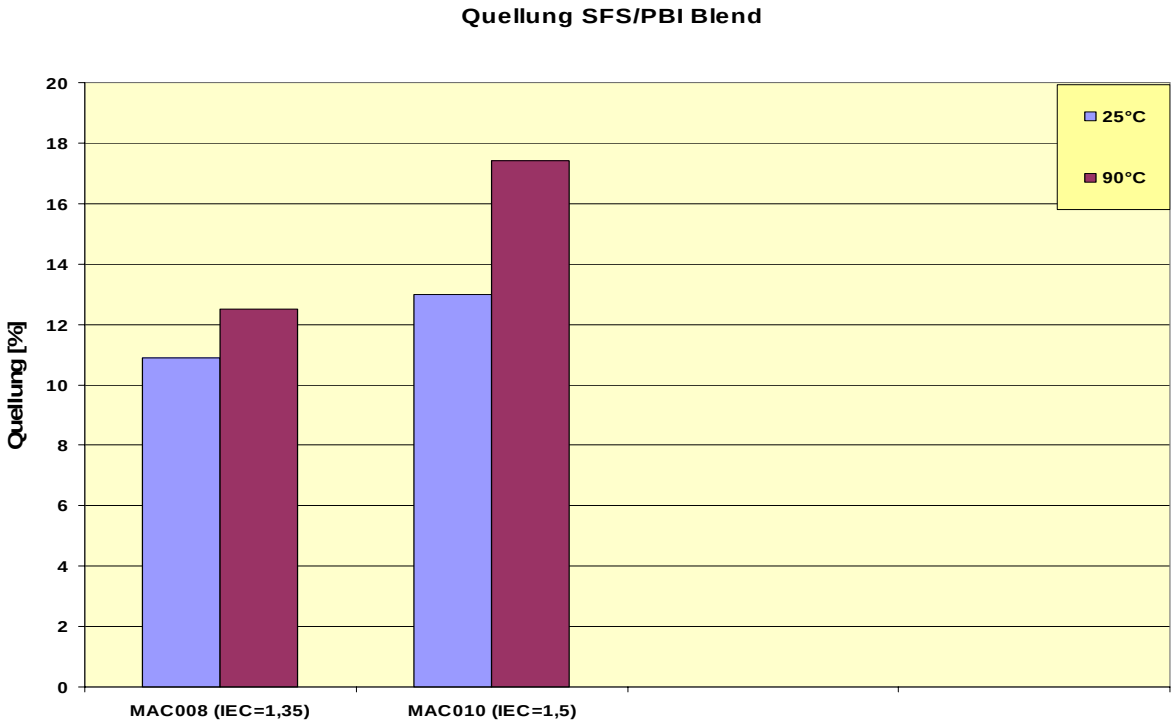
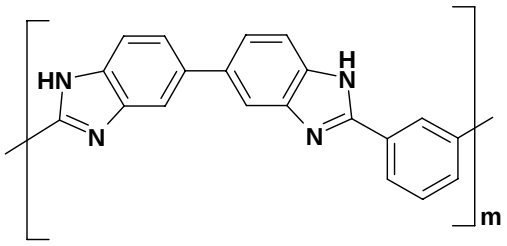


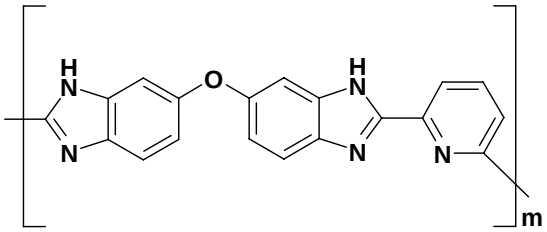
Abbildung **5.16** Quellung der teilfluorierten Blendmembranen

Die Wasseraufnahme der Membranen ist für die Membran MAC008 geringer als bei MAC010, was auch verständlich ist, da der IEC etwas niedriger liegt. Denselben Effekt sieht man auch bei der Quellung. Mehr freie Sulfonsäuregruppen können auch mehr Wasser aufnehmen. Die Membran MAC008 zeigt dabei herausragende Quellungswerte, die in einem Temperaturbereich von 25°C-90°C gerade einmal eine Zunahme von 2% Längenausdehnung zeigt.

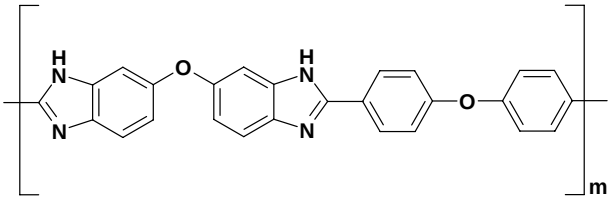
Bis Mitte des Jahres 2008 war es nur möglich das Celazol PBI als basische Blendkomponente zu verwenden, da es in der Industrie keine kommerziellen Anbieter gab oder diese den Gebrauch ihrer PBI Varianten ausdrücklich in der Brennstoffzellenmembranforschung untersagten.



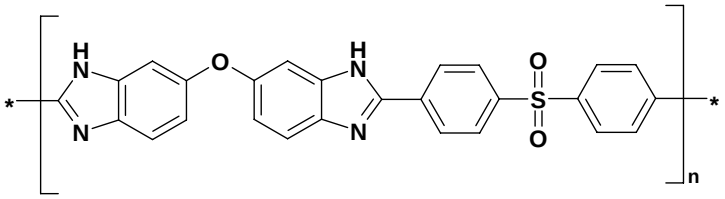
Celazol® PBI



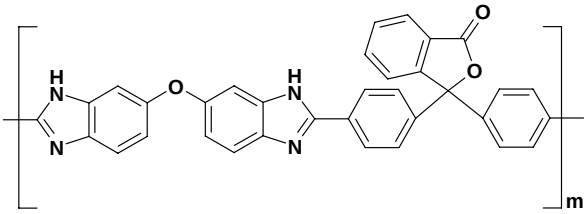
Fumion® PBI-O-Py



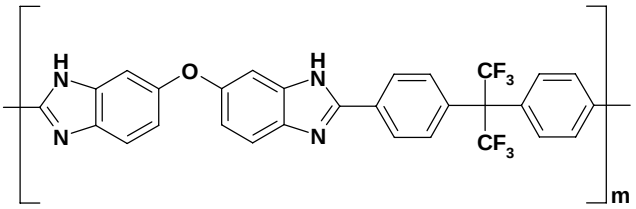
Fumion® PBI-OO



SO_2-PBI (DTU☺)



Fumion® PBI-O-Ph



PBI-F6 (DTU☺)

Abbildung 5.17 Getestete PBI Typen

Dieser Umstand änderte sich jedoch Mitte 2008. In einem anderen Projekt, welches am ICVT bearbeitet wurde, in dem es um Hochtemperaturbrennstoffzellen ging, und welches 2008 auslief, wurden Hochtemperaturmembranen am ICVT hergestellt und getestet. Zudem hatten uns Kollegen der DTU in Dänemark verschiedene selbst synthetisierte PBI Varianten in geringen Mengen zur Verfügung gestellt. Aufgrund der dort gewonnenen Erfahrungen und den erzielten Ergebnisse wurde eine Versuchsreihe angesetzt, um die verschiedenen PBI’s untereinander zu vergleichen. Eine Auflistung der getesteten PBI Typen ist in Abbildung 5.17 zu sehen.

Zerbrechlichkeit der PBI Membranen					
Reaktionszeit [h]	**2,5**	**6**	**24**	**48**	**96**
PBI Celazol	**(++)**	**(++)**	**(-+)**	**(-)**	**(--)**
PBI-O-Py	**(-+)**	**(-+)**	**(-)**	**(--)**	**(--)**
PBI-OO	**(+)**	**(++)**	**(++)**	**(+)**	**(-+)**
PBI-O-Ph	**(++)**	**(++)**	**(+)**	**(+)**	**(+)**
PBI-F6	**(++)**	**(++)**	**(++)**	**(+)**	**(+)**
SO_2-PBI	**(++)**	**(++)**	**(++)**	**(+)**	**(+)**
(++)	**Exzellente Biege- und Zugeigenschaften**				
(+)	**Stabil unter Biegen und Zug, nur durch mehrmalige Kraftwirkung zerstörbar**				
(-+)	**Bricht unter Biegen und Zug**				
(-)	**Bricht beim Biegen.**				
(--)	**Bricht bei Berührung**				

Tabelle 5.7 Subjektive Zerbrechlichkeit der im H_2O_2 getesteten PBI Membranen

In Tabelle 5.7 sind die sechs getesteten PBI Varianten aufgeführt. Die Ergebnisse der reinen PBI Membranen lassen den Schluß zu, dass das PBI-O-Ph, SO_2-PBI und F6-PBI besser als Blendkomponenten sein sollten als das bisher verwendete Celazol PBI. Leider ist das kommerziell bei der Firma Fumatech erhältliche PBI-O-Ph nicht gut mit den sauren Polymeren mischbar: Es bildet sich eine phasenseparierte Morphologie zwischen der sauren und der basischen Komponente aus. Die Polymere F6-PBI und SO_2-PBI sind leider bisher nur im Forschungsmaßstab erhältlich und deswegen für eine kommerzielle Membranproduktion bislang ungeeignet, aber zu Testzwecken durchaus interessante Kandidaten. PBI-O-Py stellte keine Verbesserung zum Celazol-PBI dar und ließ sich ebenfalls nicht gut mit sauren Polymeren mischen.

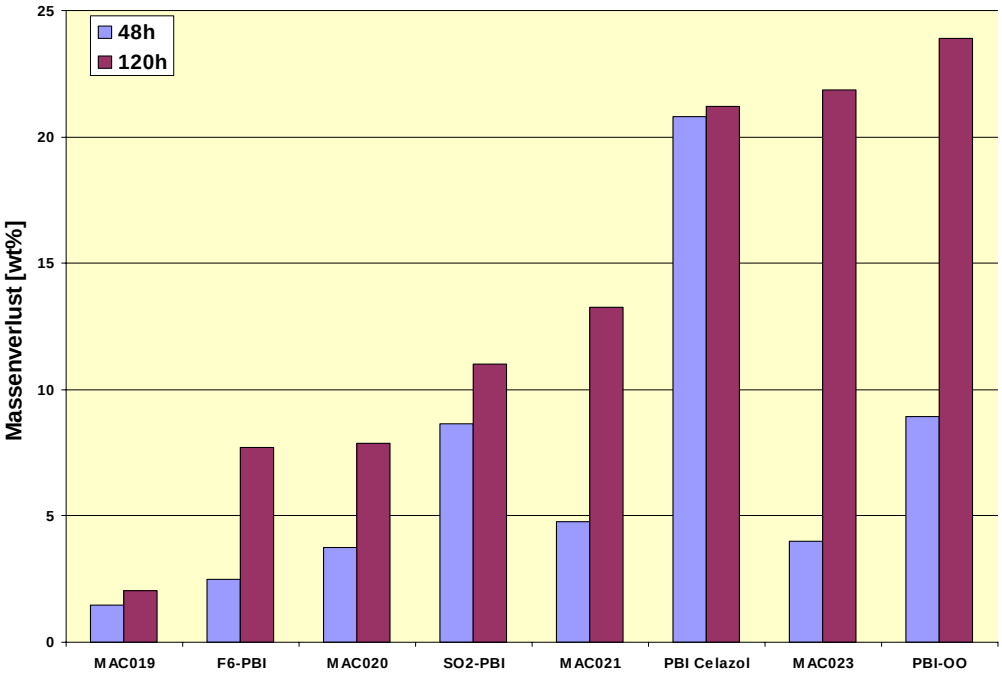
Das einzige PBI, das in ausreichenden Mengen kommerziell erhältlich ist, sich gut mit den sauren Polymeren mischen lässt und weiterhin seine Stabilität beibehält, ist das PBI-OO der Firma Fumatech.

Die Ergebnisse in Tabelle 5.7 standen Ende 2008 fest und konnten deshalb nicht mehr in die Weiterentwicklung der Membranen MAC025 in Stack 2 einfließen, die weiteren Ergebnisse greifen den Arbeiten im Jahr 2009 voraus, werden aber hier behandelt, um die Zusammenhänge besser darstellen zukönnen.

Die Degradationsuntersuchung der SFS/PBI Celazol Membranen sind Ergebnisse, die aus dem anderen Projekt stammen. Die Degradationsuntersuchungen der anderen PBI Varianten SO_2 und F6 beruht auf der langjährigen Zusammenarbeit mit der DTU und stellt Ergebnisse dieser Zusammenarbeit dar. Die Untersuchungen des PBI-OO sind dem AiF-Projekt zuzuschreiben, da diese hauptsächlich in diesem Projekt Verwendung finden und in dessen Rahmen angefertigt wurden.

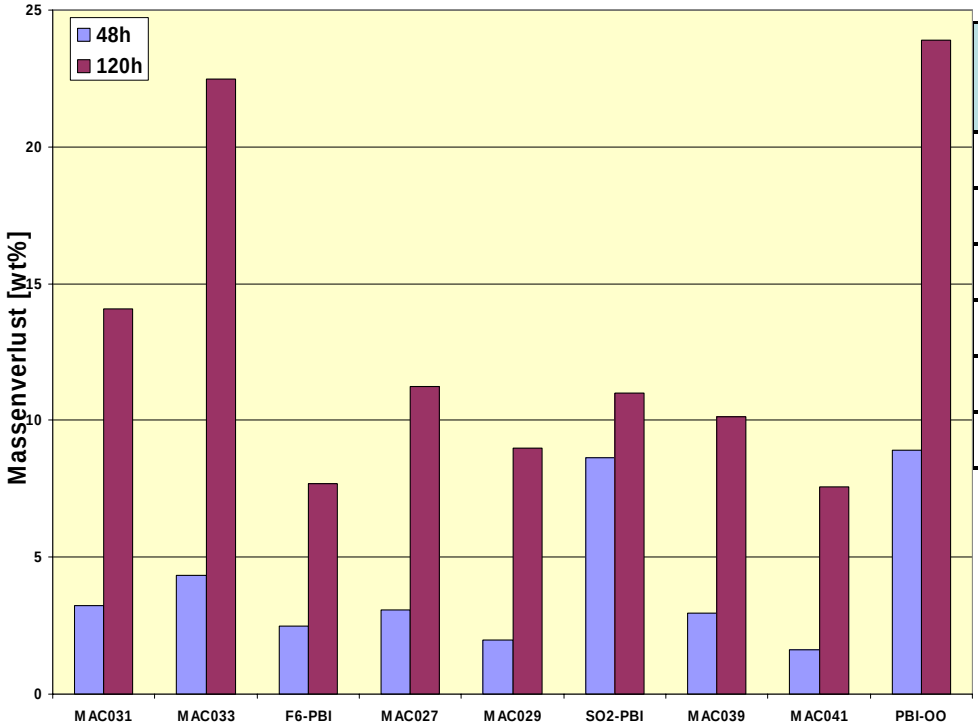
Um die Stabilität der Blendmembranen und des weiteren die Verträglichkeit der SPSU-BP Polymere mit den PBI’s zu testen, wurden die PBI Varianten Celazol, PBI-OO, F6-PBI und SO_2-PBI für weitere Versuche mit den sauren Polymervarianten SPSU-BP-50, welches auch im Projekt im Stack verwendet wurde, einem SPSU-BP100, welches in jeder Wiederholungseinheit zwei Sulfonsäuregruppen enthält und dem Polymer SFS001 (Abbildung 5.8) jeweils im Verhältnis 30/70 (30wt% saures Polymer, 70wt% basisches Polymer) gemischt. Zudem wurde der radikalische Abbau nicht mehr mit einer 5%igen H_2O_2 Lösung durchgeführt, sondern mit der aggressiveren Methode des Fenton’s Test, bei dem noch Eisensalz hinzugefügt wird, um eine stärkere ·OH - Radikalkonzentration zu erzeugen. Zudem wurde alle 24h die Fenton-Lösung getauscht.

Ein wichtiges Ergebnis aus dem anderen Projekt war, dass die Zugabe eines sauren Polymers im Unterschuß bei Hochtemperaturmembranen zu einem Stabilitätsgewinn der Membran gegenüber radikalischen Angriffen führt, was hier auch bestätigt werden kann. Zunächst sollen hier die Ergebnisse der SFS/PBI Blends besprochen werden.



Name	Basic component	Acidic component
MAC019	PBI-F6	SFS001
MAC020	PBI-SO2	
MAC021	PBI Celazol	
MAC023	PBI-OO	

Abbildung 5.18 Massenverlust reiner PBI’s und SFS001/PBI Blends



Name	Basic component	Acidic component
MAC031	PBI-F6	SPSU-BP100
MAC027	PBI-SO2	
MAC039	PBI-OO	
MAC033	PBI-F6	SPSU-BP50
MAC029	PBI-SO2	
MAC041	PBI-OO	

Abbildung 5.19 Massenverlust reiner PBI’s und deren SPSU-BP Blends

In Abbildung 5.18 sieht man den Massenverlust der reinen PBI Varianten und deren Blends mit SFS001. In allen Fällen sieht man, dass das Blenden zu einer geringeren Massenabnahme führt und somit ein geeignetes Mittel darstellt, um diese Membranen zu stabilisieren. Im Fall von SFS001 ist die beste Blendkomponente das F-6 PBI, da es dort zur geringsten Massenabnahme kommt. Des weiteren ist das SO2-PBI auch noch sehr stabil, sowohl als reines Polymer als auch als Blendmembran. Dagegen zeigen die PBI's Celazol und PBI-OO einen recht starken Massenverlust, was diese auf den ersten Blick für die weitere Verwendung disqualifiziert.

Wenn man sich aber die Ergebnisse des Massenverlustes der SPSU-BP Polymere in Abbildung 5.19 ansieht, kommt man zu sehr interessanten Ergebnissen. Die SPSU Polymere zeigen genau gegenteilige Massenabnahmen wie das teilfluorierte Polymer SFS001, was die Stabilität der Blendmembranen betrifft. Beim F6-PBI und SO_2-PBI sieht man deutlich, dass die 30/70 Blendmembranen sogar einen stärkeren Massenverlust aufweisen als die reinen PBI Membranen, was zunächst im Widerspruch zu der Hypothese steht, dass das Blenden zu einer Erhöhung der Stabilität führt. Dagegen zeigt die Kombination PBI-OO und SPSU-BP50 eine ähnlich gute Stabilität wie bei den teilfluorierten Membranen das F6-PBI mit SFS001. Der Sachverhalt, das das F6-PBI mit SFS001 das beste Blendkonzept darstellt und im Fall des SPSU-BP50 das PBI-OO, welches mit SFS001 am schlechtesten abschneidet, läßt den Schluß zu dass für unterschiedliche Polymere jeweils die am besten geeignete Blendkomponete gesucht werden muss. Dies liegt mit großer Wahrscheinlichkeit daran, dass es in der Blendmembran nur zu einer ionischen Vernetzung kommen kann, wenn jeweils eine Sulfonsäuregruppe mit dem Stickstoff der Benzimidazol-Gruppe zusammentrifft. Dies ist aber nur gegeben, wenn die Kettenlängen des sauren Polymers und des PBI einigermaßen übereinstimmen. Ansonsten kann nicht jede Gruppe eine ionische Bindung eingehen, was dazu führt, dass beim Abbau der Membran die Bruchstücke mit dem Wasser in der Membran herausgespült werden. Dies kann man sehr gut bei den Membranen MAC031 und MAC033 sehen.

Somit bleibt festzuhalten, dass es allen Anschein nach am Besten ist PBI-OO für das Polymer SPSU-BP50 zu verwenden, da es zum einen die stabilste Variante darstellt und zudem kommerziell erhältlich ist, was bei den anderen PBI-Varianten nicht der Fall ist. Leider liegen die Ergebnisse des SPSU-BP50 und dem im Stack verwendeten Celazol PBI bei Abgabe des Abschlußberichts noch nicht vor, da diese

Versuche erst gegen Ende des Projekts fertig gestellt waren und beim Versuch mit Celazol PBI zunächst eine Massenabnahme von 9% nach 48h gemessen wurde und nach 120h nur noch 2,8%, was entweder daran liegt dass das Polymer oxidiert wurde, Eisen vom Fenton’s Test eingelagert wurde oder ein Fehler bei der Wägung vorliegt. Dieser Versuch muß aus diesen Gründen noch mal wiederholt werden.

5.3 Weitere Polymerentwicklungen im dritten Jahr

An den Ergebnissen der Membranen MAC006 und MAC0025 kann man, wie oben erwähnt, auf morphologische Effekte schließen, die zu besseren oder schlechteren Quelleigenschaften und Leitfähigkeiten führen. Dies legt den Schluß nahe, gezielt auf die Morphologie einzugehen und diese zu beeinflussen. Ein Ansatz, der im Projekt verfolgt wurde, ist die Synthese von sogenannten Block-co-Ionomeren die zum einen aus einem hydrophoben Block bestehen, welcher der mechanischen Stabilität dient, und einem hydrophilen Block, der für die Leitfähigkeit der Membran sorgt.
Hierfür wurden dieselben Systeme, die im ersten Jahr als statistische Polymere Verwendung fanden, als Blöcke mit einer theoretischen Blocklänge von 14 Wiederholungseinheiten für den hydrophilen Teil und einer Länge von 4 für den hydrophoben Teil synthetisiert.

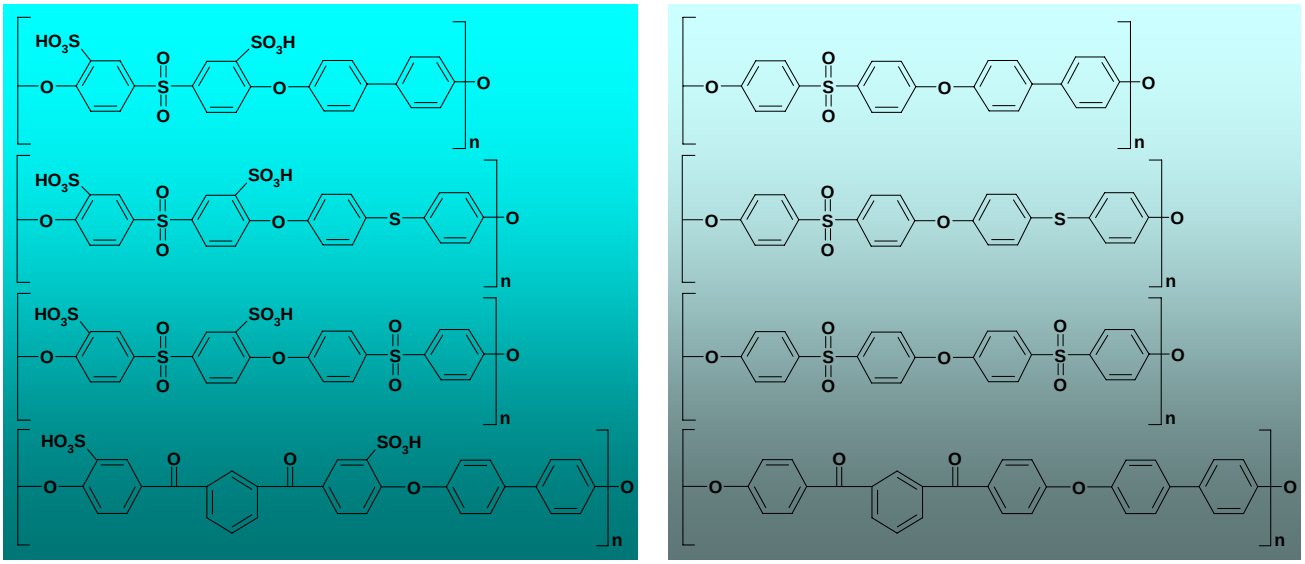


Abbildung 5.20 Blöcke als Vorstufe zur Block-co-Polymer Herstellung

Diese Längen wurden gewählt, um einen ausreichend hohen IEC zu erhalten und um diese Polymer später auch mit PBI blenden zu können. Bei den Arbeiten wurde ich durch M.Sc. Katica Krajinovic unterstützt, die in dieser Zeit mit einer 50% Stelle am Projekt beteiligt war.

Von den in Abbildung 5.20 dargestellten Blöcken konnten nur die oberen beiden Systeme in geeigneter Form synthetisiert werden und zu Block-co-Polymeren weiter verarbeitet werden, welches zu den Polymeren SAC043 und SAC044 führte.

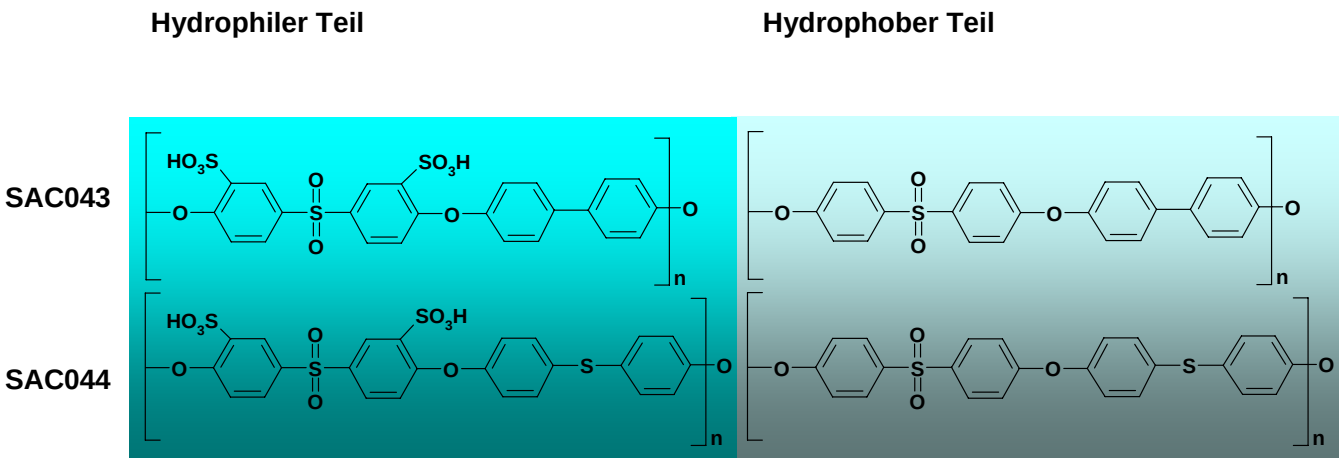


Abbildung 5.21 Erfolgreich synthetisierte Block-co-Polymere

Chemisch gesehen unterscheiden sich die Block-co-Polymere nicht von den statistischen, sollten aber aufgrund ihrer geordneteren Struktur andere Eigenschaften mit sich bringen, was sie allen Anschein nach auch tun, wie in der nächsten Tabelle zu sehen ist. Zum Vergleich werden in Tabelle 5.8 die Block-co-Polymere zu den bisher besten Membranen im zweiten Stack, MAC025 dargestellt.

Die Polymere SAC043 und SAC044 hätten theoretisch einen recht hohen IEC haben müssen. Dieser ist jedoch nicht so hoch ausgefallen wie berechnet, da die Blocklänge nicht den Wert von 14 erreicht hat, sondern nur eine Kettenlänge von 9.

Was in diesem Zusammenhang aber sehr viel interessanter ist, sind die Werte für Wasseraufnahme und damit verbunden die Quellungsdaten. Während das statistische Polymer im Temperaturbereich von 25°C bis 90°C gerade einmal zwischen 22wt% und 48wt% Wasser aufnimmt, zeigen die Block-co-Polymere 3-4 mal höhere Werte an, wobei sie dabei keine große Längenänderung in x-y Richtung zeigen, was die Vermutung nahe legt, dass die Membranen in z-Richtung quellen.

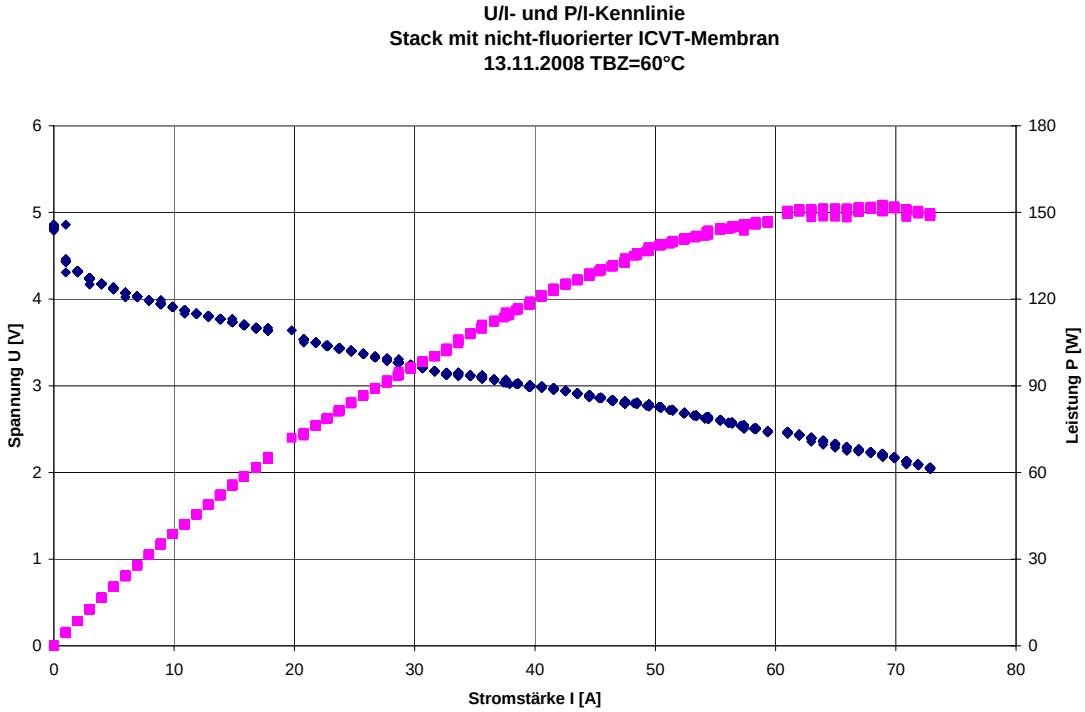
Polymer/ Membran	Wasseraufnahme/ Quellung		IEC $_{calculated}$ [meq · g^{-1}]	IEC$_{exp.}$ [meq · g^{-1}]	Widerstand [Ohm · cm]
	25°C	90°C			
SAC043	92wt% 25%	124wt% 30%	2,7	1,44	5
SAC044	173wt% 31%	191,5wt% 43%	2,6	1,61	5-7
SAC031	25wt% 6%	55wt% 15%	2,08	1,79	6
MAC062	48wt% 14%	94wt% 27%	1,2	0,76	6-18
MAC063	32wt% 10%	83wt% 24%	1,2	0,95	7-27
MAC025	22wt% 3-10%	48wt% 8-13%	1,35	1,2-1,35	6-15

Tabelle 5.8 Vergleich statistische gegen Block-co-Polymere

In diesem Zusammenhang ist positiv zu bewerten, dass es hierdurch weniger Schwierigkeiten geben sollte einen dichten Stack zu konstruieren. Ein weiterer positiver Aspekt ist, dass die Block-co-Polymer Blendmembranen fast genauso gute Quellungsdaten haben und trotz ihres niedrigen IEC’s weiter gute Widerstände zeigen. Diese Polymere direkt im Brennstoffzellenbetrieb zu vergleichen, wäre eine sehr lohnende Aufgabe, um zu sehen, ob es dort signifikante Unterschiede in der Stabilität und Leistung gibt. Ein Nachteil dieser Polymere ist jedoch, dass deren Synthese vier Arbeitsschritte mehr erfordert und gemittelt über alle Ausbeuten gemittelt bisher nur eine ca. 60%ige Ausbeute erreicht, die statistischen Polymere dagegen kommen auf 80-90% Ausbeute.

5.4 Beurteilung der Brennstoffzellenergebnisse aus Membranentwickler Sicht

5.4.1 Stack mit MAC006 Membranen

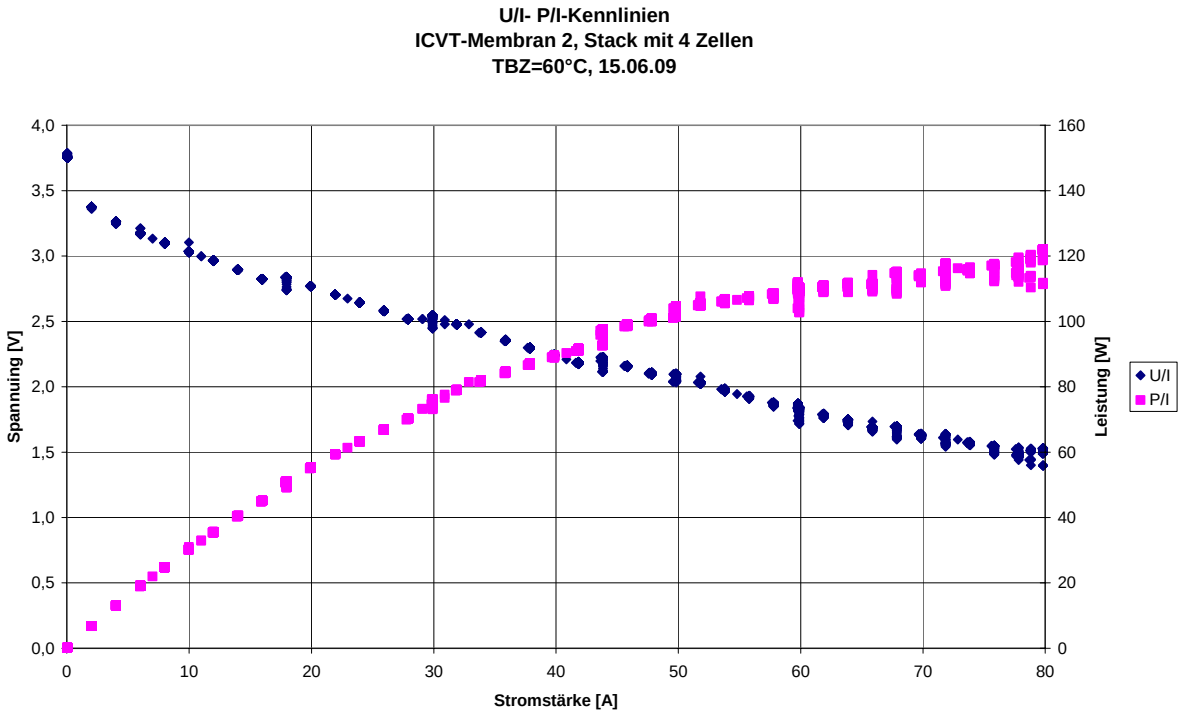


Der erste Stack konnte aufgrund der langen Entwicklungsarbeit der Polymere, der Probleme beim Abdichten des Stacks und den Schwierigkeiten mit der Katalysatorbeschichtung erst spät ausgeliefert und vermessen werden. Es handelte sich hierbei um einen fünfzelligen Stack. Im Vergleich mit der am IUTA vermessenen Gore-Membran zeigte die Membran MAC006 eine um 50% niedrigere Leistung. Nach 150 Stunden Betrieb sank die Leistung des Stacks auf ca. 110 Watt ab.

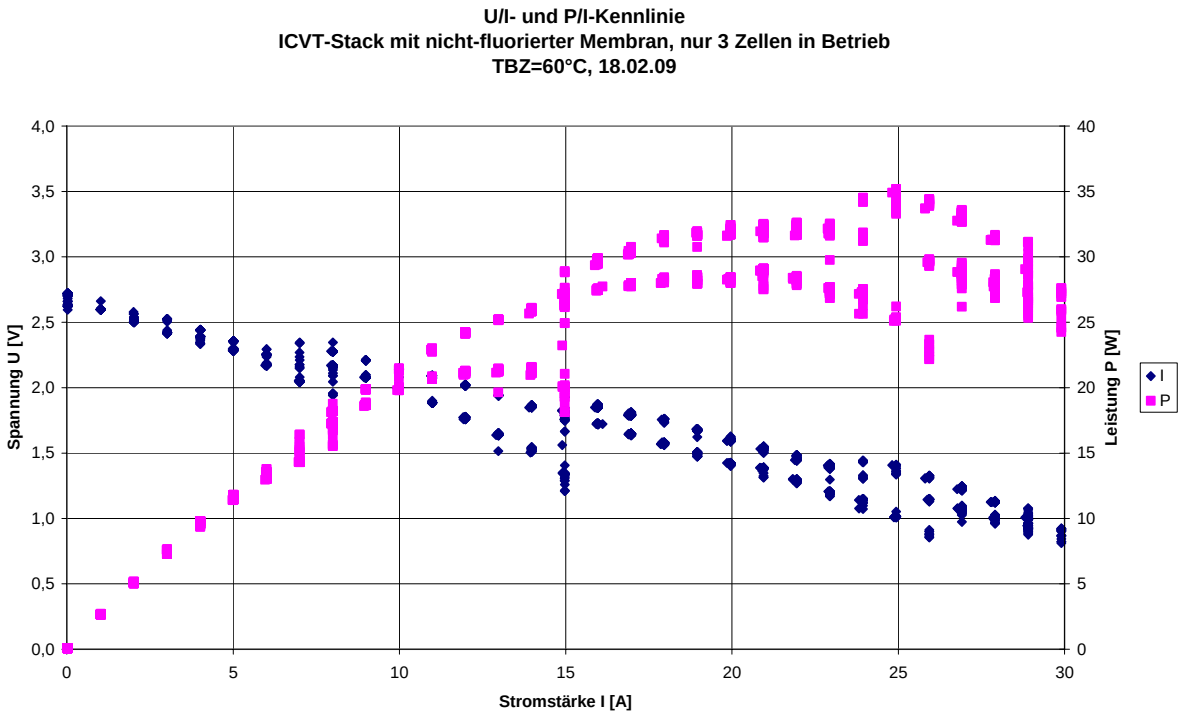
Abbildung 5.22 Ausgebaute Membran

Zudem kam es nach noch längerem Betrieb zu einem Ausfall von zwei Membranen, die am Rand gerissen sind, was durch Austrocknen und Rißbildung an dieser Stelle verursacht sein könnte oder ein Durchbrennen der Membran durch ein Pinhole stattgefunden hat, was die Größe der herausgebrochenen Stelle erklären würde. Dabei konnte nicht abschließend geklärt werden kann was genau die Ursache dafür ist (Abbildung 5.22).

5.4.2 Stack mit MAC025 Membranen



Wie in Tabelle 5.5 zu sehen ist sind die Membranen von der ersten bis zur dritten Serie erheblich optimiert worden, was ihr Quellverhalten betrifft, und zudem konnten viel niedrigere spezifische Widerstände erreicht werden. Aufgrund dieser Daten hätte man erwartet, dass die Leistung der Ausbaustufe MAC025 viel höher sein sollte. Im Betrieb jedoch stellte sich heraus, dass die gemittelte Leistung mit ca. 30 Watt pro Membran im zweiten Stack genau so groß war wie im Ersten. Dieses Ergebnis läßt den Schluß zu, dass die Anbindung vom Katalysator zur Membran nicht optimal ist, was zudem dadurch unterstrichen wird, dass der Katalysator zum Teil an den Fingern haften bleibt und sich nach Einweichen in Wasser durch Reiben mit den Fingern vollständig ablösen läst, was natürlich fatale Folgen im Brennstoffzellenbetrieb hat, da dies, wie auch im nächsten Bild zu sehen ist zu einem deutlichen Leistungseinbruch führt.



In einem weiteren Versuch wurde am Ende des Projekts noch eine mit Katalysator beschichtete Membran für 60 Minuten dem Fenton’s Test ausgesetzt. Man kann in der REM-Aufnahme deutlich erkennen, dass der Katalysator ausgewaschen wurde und damit die aktive Fläche, die zur Verfügung steht, erheblich vermindert wurde.

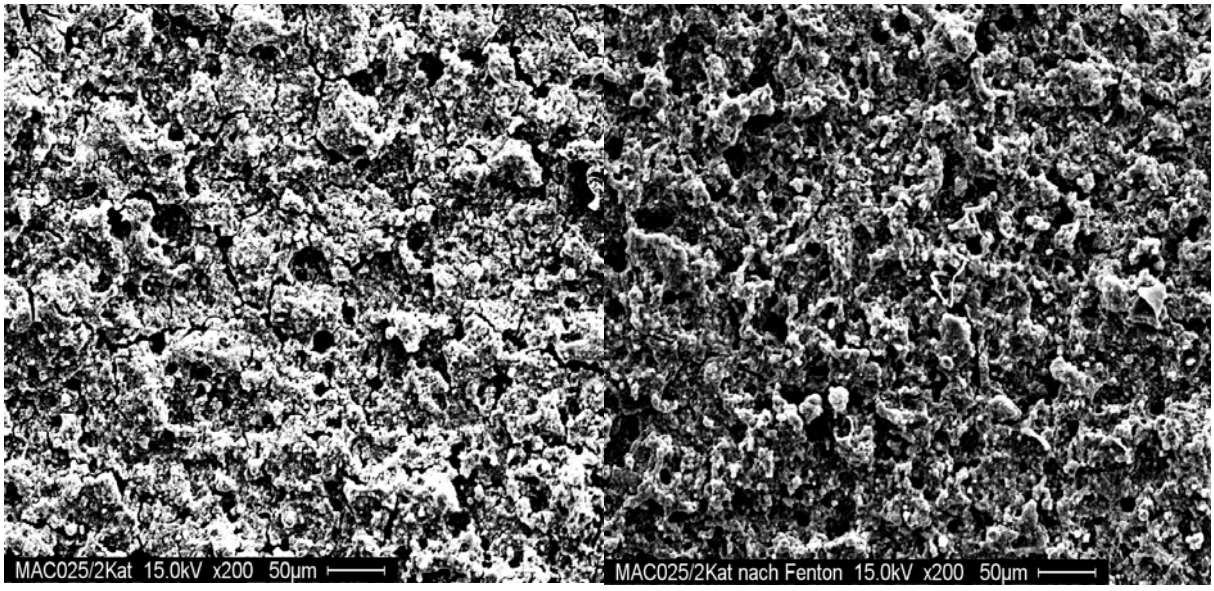


Abbildung 5.23 links: Katalysator vor dem Fenton Test, rechts: danach

Diese Ergebnisse legen, wie hier schon mehrmals erwähnt, den Schluß nahe, dass man für die gezielte Weiterentwicklung und einer zu kommerziellen Membranen konkurrenzfähigen Leistungskurve, den Übergang Katalysator/Membran optimieren muss, um die guten Widerstandswerte der Membranen in der MEA ausnutzen zu können. Dieser Aspekt stellte sich leider erst während des Vorhabens heraus. Die hier im Projekt verwendeten Membranen wurden durch die Ulmer Brennstoffzellenmanufaktur am ZSW mit Katalysator beschichtet. Für ein mögliches Folgeprojekt wäre es von großem Interesse, einen MEA Hersteller mit ins Projekt aufzunehmen.

Von den Membranen MAC025 stand noch eine große Membran zur Verfügung, so dass diese im Fenton-Test eingelegt und deren Abbau mittels GPC gemessen wurde. Die Verweildauer war 6 Stunden, da bei längeren Degradationszeiten die Membranen so stark degradieren, dass es nicht mehr möglich ist diese sinnvoll im GPC auf ihren Molekularmassenabbau hin zu untersuchen.

Diese Abbauversuche sind in Abbildung 5.24 zu sehen. Man erkennt erst nach einer Stunde einen meßbaren Molekularmassenabbau, der nach 6h sehr deutlich zu Tage tritt.

Zum Schluß des Projekts ist es noch möglich gewesen, die Membran MAC006 vor und nach dem Einsatz im Stack im GPC zu vermessen. Man kann einen deutlichen Molekularmassenabbau feststellen, was man natürlich vermeiden möchte. Auf die Weiterentwicklungsmöglichkeiten wird im Ausblick eingegangen. Der Abbau der Molekularmassenverteilung ist in Abbildung 5.25 dargestellt. Um das Bild zu vervollständigen, wäre es gut die Membranen MAC025, nach Projektende auch im GPC zu vermessen.

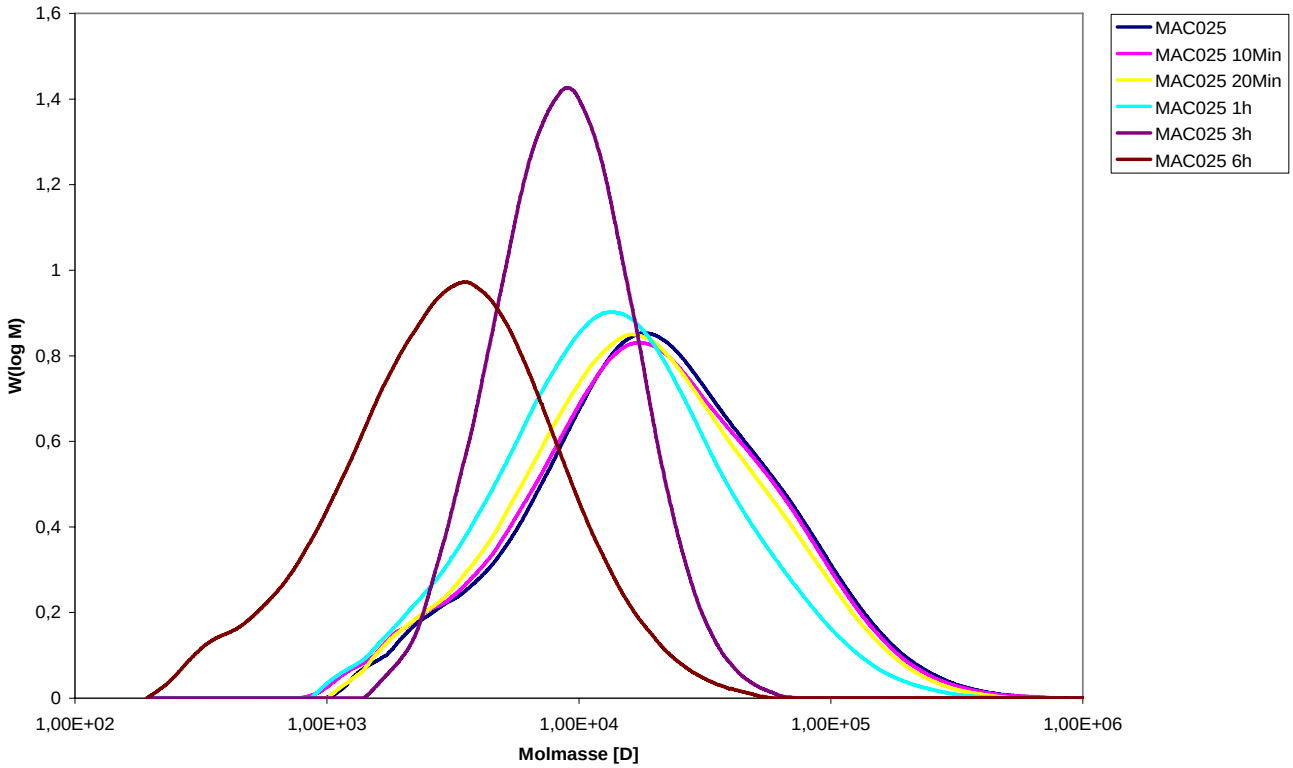


Abbildung 5.24 Molekularmassenabbau MAC025 im Fenton Test

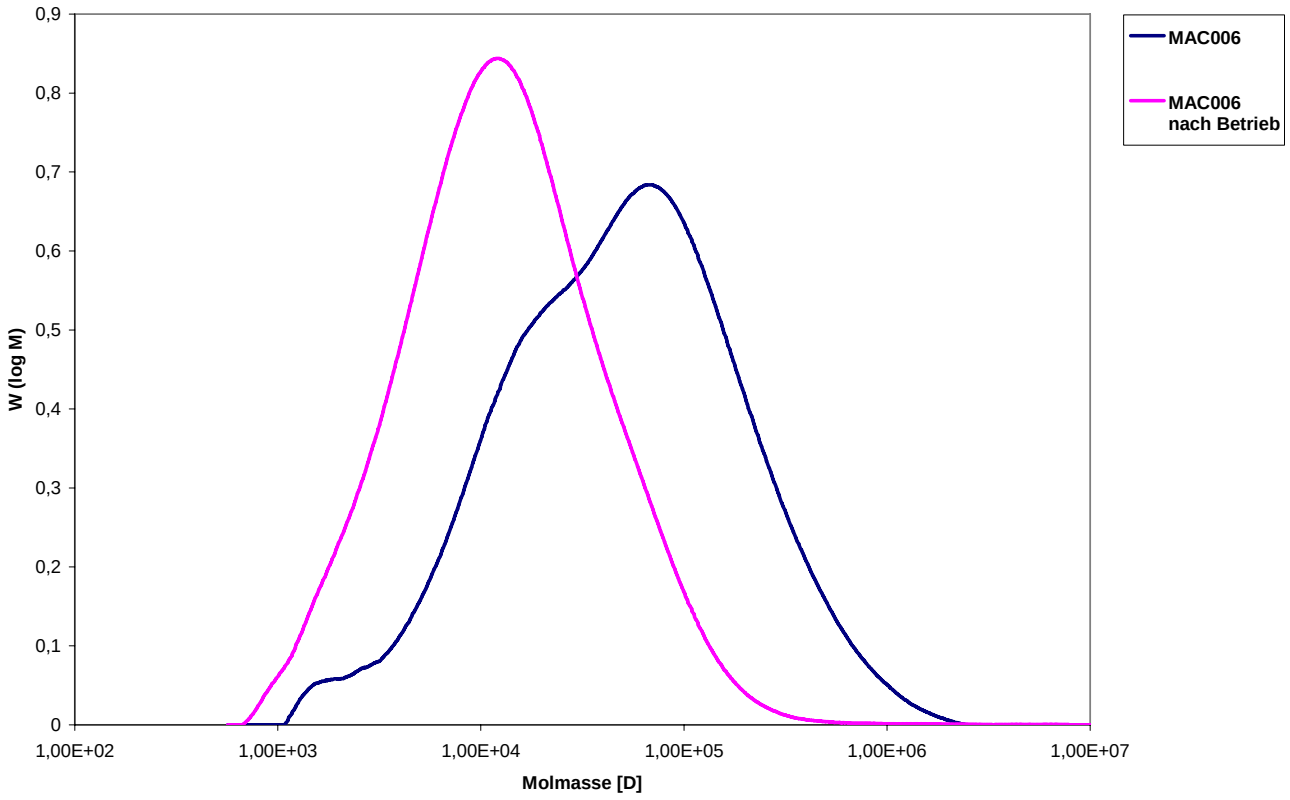


Abbildung 5.25 Molekularmassenabbau MAC006 nach Brennstoffzellenbetrieb

Wenn man die Molekularmassenverteilungen der Abbauuntersuchungen im Fenton-Test mit den Kurven der eingebauten Membran MAC006 vergleicht, sieht man, dass die Kurve für den Abbau nach drei Stunden im Fenton Test sehr ähnlich ist. So wie es aussieht, werden zunächst die langkettigen Moleküle degradiert und die kürzeren aus der Membran ausgeschwemmt.

Aufgrund der vom IUTA gefundenen Abbauprodukte kann man sagen, dass es sich höchstwahrscheinlich um einen Ringöffungsmechanismus handelt. Bezüglich der Ergebnisse am IUTA und den Messungen des Molekularmassenabbaus, ist die beste Möglichkeit die Stabilität des Polymers zu erhöhen, die Molekularmasse signifikant zu steigern. Eine Idee, die zum Ende des Projekts aufkam ist, die Molekularmasse mittels Kettenverlängerer zu erhöhen. Dazu konnte ein Polymerisationsversuch durchgeführt werden, dessen Ergebnisse sehr vielversprechend sind, aber erst eine Woche vor Projektende fertig gestellt war. In diesem Versuch wurde die normale Polykondensationreaktion für das Polymer SPSU-BP50 durchgeführt. Die Idee dahinter ist, noch nicht reagierte Polymerketten, welche noch eine –OH Endgruppe haben, miteinander zu verbinden, um so das Molekulargewicht zu erhöhen. Als Kettenverlängerer wurde das Monomer Decafluorbiphenyl verwendet.

Dieser Versuch verlief sehr erfolgreich, wie man in der Molekularmassenverteilung sehen kann.

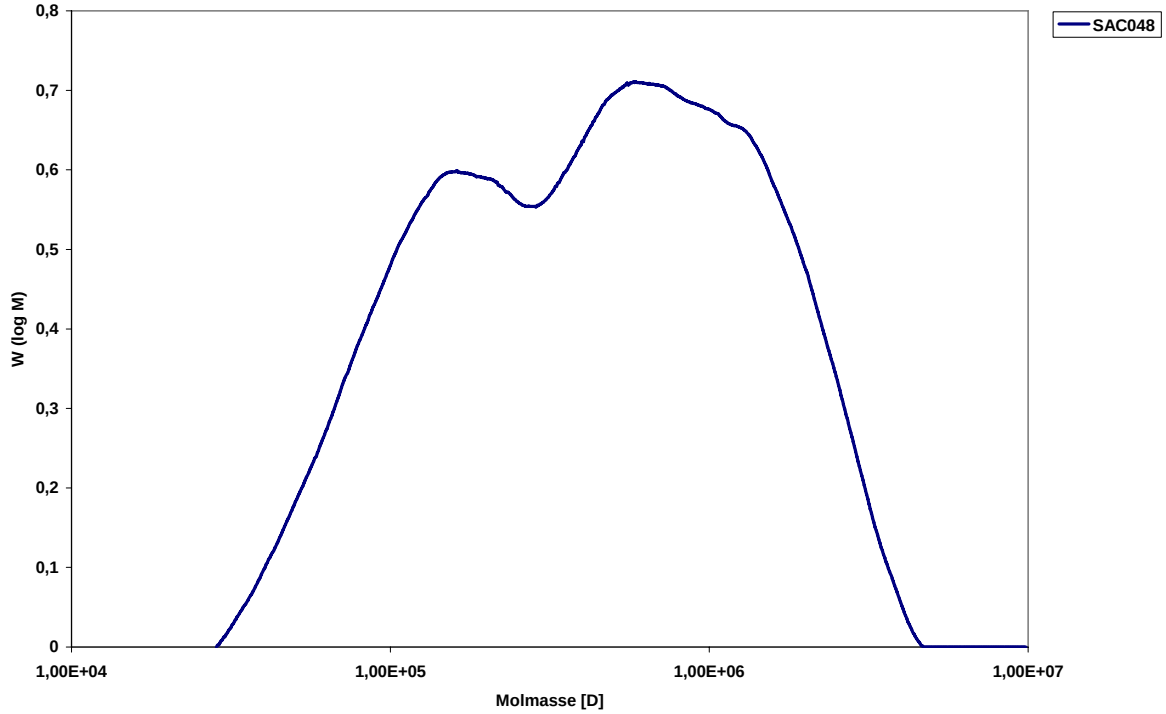


Abbildung 5.27 Molekularmassenverteilung SAC048

Das dabei synthetisierte Polymer SAC048 ist mit einem Molekulargewicht von **M_n = 230000** und einem **M_W = 730000,** um einen Faktor 10-15 größer als bei den bisher verwendeten Polymeren. Was man bei der Synthese beachten muß, ist wiederum die Tendenz des Decafluorbiphenyl zur Vernetzung. Da der Polymerisationsgrad vor Zugabe des Decafluorbiphenyl nicht bekannt ist, wurde eine theoretische Ausbeute des SPSU-BP50 Ansatzes von 80% angenommen, was dem gut entspricht was bisher an Ausbeuten erzielt wurde. Danach wurde zurückgerechnet, wieviel Decafluorbiphenyl hinzugegeben werde kann, um die verbliebenen –OH endständigen Polymerketten zu verbinden. Bisher ist es nicht möglich, die Polymerisation so durchzuführen, dass man eine vollständig homogene Verteilung bekommt. Am Beispiel des Ansatzes SAC048 oben sieht man, dass die Verteilung recht breit, aber mit einem PDI von 3,1 trotzdem akzeptabel für einen ersten Versuch ist. Zudem hat das Polymer mit einem Widerstand von 4,5 Ohm/cm einen ausgezeichneten Wert.

Diese Ergebnisse konnten nicht mehr in die Entwicklung der zweiten Membrancharge mit einfließen, da der erste Stack erst sehr spät in Betrieb gehen konnte und die Membranen MAC025 für den zweiten Stack, kurz nach Auslieferung des ersten Stacks, bereit standen. Zudem war das Polymer SAC048 erst Ende Juli 2009 fertig und damit erst kurz vor Projektende.

5.5 Zusammenfassung und Ausblick

Innerhalb der drei Jahre Projektlaufzeit konnte eine Reihe von nichtfluorierten, teilfluorierten und Block-co-Polymeren entwickelt und auf ihre Eignung als Brennstoffzellenmembran getestet werden. Der dabei zu leistende Entwicklungsaufwand stellte sich am Anfang des Projekts, das leider erst ab Dezember 2006 gezielt bearbeitet werden konnte, da der Mitarbeiter, der für das Projekt vorgesehen war, das Institut überraschender Weise verlassen hat, als schwieriger heraus als zunächst gedacht. Damit verzögerte sich die Entwicklung der Polymere um einige Monate. Trotzdem konnten Ende 2007/Anfang 2008 die ersten geeigneten Polymere in ausreichenden Mengen hergestellt werden.

Das dabei zunächst favorisierte Polymer SPTEK stellte sich jedoch nach ersten Tests in der H_2-Brennstoffzelle als nicht geeignet heraus. Die weiteren Polymere SPTS und SPTES stellten sich aufgrund ihrer Brüchigkeit ebenfalls als ungeeignet für den Niedertemperatur-Bereich heraus, könnten aber, da Sie ja bereits oxidiert sind oder noch oxidiert werden können, als Blendkomponente für Hochtemperatur-Anwendungen geeignet sein. Dies könnte ein Arbeitsteil eines neuen Projektes sein. Das Polymer, das sich als aussichtreichster Kandidat zeigte, ist das SPSU-BP 50, da es wasserunlöslich ist und trotzdem einen hohen IEC hat, um es mit PBI zu blenden. Das Upscaling stellte sich dabei als große Herausforderung dar, konnte aber schlußendlich gelöst werden. Zudem kann immer noch nicht erklärt werden, weshalb die ersten Membranen (MMS003), die ans ZSW gingen, derart hohe Quellungen zeigten, und die nächsten Membranen nicht. Dies zu klären wäre ein wichtiger Aspekt, im Allgemeinen für die Membranforschung, da es zeigt, dass ein chemisch identisches Polymer doch sehr unterschiedliche Eigenschaften haben kann. Dieser Aspekt ist höchstwahrscheinlich auf die äußeren Bedingungen der Membranherstellung zurückzuführen. Dieser Punkt könnte gelöst werden, indem man die Membranen unter definierten Bedingungen herstellt, was aber einen vollständig klimatisierten Raum oder eine Glovebox, in der man sämtliche Umweltparameter wie Luftfeuchte und Temperatur kontrollieren kann, nötig macht.

Der Aspekt der Katalysatorbeschichtung ist nach Meinung des ICVT und auch der anderen Teilnehmer des letzten Projektbegleitenden Ausschusses einer der Punkte, die vor Beginn des Projekts nicht absehbar war, da man davon ausging das man die Beschichtungsverfahren, die es z.B. für Nafion gibt, einfach auf die nichtfluorierten Systeme übertragen kann. Dies stellte sich innerhalb des letzen Jahres als

signifikanter Punkt heraus und es wäre durchaus Wert innerhalb eines Folgeprojekts gezielt bearbeitet zu werden, da die hergestellten Blendmembranen von den Kenndaten her viel bessere Ergebnisse hätten erzielen müssen, dies aber nicht taten. Es war deutlich zu sehen, dass der Katalysator zwar auf der Membran haften blieb, wenn man sie in die Hand nahm, aber sobald man diese mit den Fingerkuppen berührte hatte man den Katalysator an den Fingern. Dies läst nur den Schluss zu, dass der Phasenübergang Membran/Katalysator nicht gut ist. Zudem kann man an den Kennlinien der Stacks deutlich sehen wie die Leistung nachlässt, was mit großer Wahrscheinlichkeit auf das Ablösen des Katalysators zurückzuführen ist.

Als weitere Kandidaten für Brennstoffzellenanwendung zeigen sich die im Projekt hergestellten Block-co-Polymere, die trotz eines sehr niedrigen IEC (vergleichbar mit dem von Nafion) sehr gute Widerstandswerte zeigen und von ihrem Quellverhalten als sehr interessant eingestuft werden können, da sie, obwohl sie sehr viel Wasser aufnehmen, kaum eine Längenänderung zeigen. Hier wird ein sehr großes Potenzial gesehen, was das Maßschneidern von Membraneigenschaften betrifft, da man über die Blocklänge gezielt Einfluss auf diese Eigenschaften nehmen kann.

Als erfolgreich kann man zudem die Weiterentwicklung des Polymers SFS001 bezeichnen. Dieses teilfuorierte Polymer ist trotz seines hohen IEC nicht wasserlöslich und hat, wie auch die SPSU-Membranen, hervorragende Quellungs-eigenschaften und sehr gute Widerstandswerte. Es wäre sehr interessant gewesen, auch dieses Polymer in einen Stack einzubauen und zu vermessen. Zudem wäre es ein guter Vergleich gewesen, inwieweit man die Beschichtungstechniken, die es für Nafion gibt, auf teifluorierte Membranen übertragen kann.

Wie im letzten Abschnitt schon erwähnt, gelang es am Ende des Vorhabens mittels Kettenverlängerer die Molekularmasse stark zu erhöhen und daraus Membranen mit einem Widerstandwert von 4,5 Ohm/cm herzustellen und einer Zunahme in der Längenausdehnung von gerade einmal 5% im Temperaturbereich 25°C-90°C beim reinen Polymer. Blendmembranen konnten innerhalb des Projekts leider nicht mehr hergestellt werden: Diese sollten aber aufgrund dieser Daten im Grunde eine minimale Längeausdehnung bei gleichzeitig guter Wasseraufnahme und guten Widerstandswerten zeigen. Diese Idee kam aufgrund der vom IUTA gefundenen Abbauprodukte zu Stande.

Die Degradationsuntersuchungen der Basenüberschußmembranen mit dem Fenton-Test legen den Schluss nahe, dass es für unterschiedliche Polymere unterschiedlich gute Blendpartner gibt. Zum einen erhöht das Blenden die Radikalstabilität sowohl bei den Basen als auch bei den Säureüberschußmembranen, zum anderen reduziert es die Quellung. Aus den Massenabnahmen kann man sehen, dass PBI-OO für das Blenden mit SPSU-BP50 anscheinend die beste PBI Variante darstellt. Dies und der Umstand, dass PBI-OO in größeren Mengen kommerziell erhältlich ist, macht es zum idealen Blendpartner für diese Polymervariante. Dieser Punkt ist sehr wichtig im Bezug zu dem im Projektantrag angestrebten Ziel, dass eine KMU dies in seiner Serienproduktion verwenden kann. Hier wäre es noch wünschenswert, die verschiedenen PBI-Typen mit dem kettenverlängerten SPSU auf seine Degradation hin zu untersuchen.

Da aufgrund der Verzögerungen durch das Upscaling der Polymeransätze und der Membranen der erste Stack erst spät in Betrieb genommen werden konnte, aber ab diesem Zeitpunkt eine große Anzahl guter Polymere zur Verfügung standen, diese aber im Brennstoffzellenbetrieb nicht mehr auf ihre Stabilität und ihr Abbauverhalten untersucht werden konnten, erscheint es sinnvoll über ein Folgeprojekt nachzudenken.

Zudem stehen am IUTA jetzt sämtliche Möglichkeiten zur Verfügung, Abbauprodukte nachzuweisen und daraus Rückschlüsse auf die Abbaumechanismen zu ziehen und somit alle Membranvarianten weiter zu verbessern, vor allem was ihre chemische Stabilität betrifft. Man kann abschließend sagen, dass das Projekt erfolgreich war, sowohl was die Entwicklung geeigneter Membranen als auch die Analytik am IUTA betrifft. Es wäre sowohl von wissenschaftlicher als auch von industrieller Seite von großem Interesse, die hier synthetisierten Polymere und die aufgrund vom IUTA gefundenen Abbauprodukte und denkbarer Abbaumechanismen verbesserten Membranen, in einer Großserie zu testen.

Ein weitere Aspekt wäre es zu untersuchen, wie gut diese Membranen im DMFC Betrieb funktionieren und ob man die Analytik im nassen Medium mit Methanol/Wasser direkt übernehmen kann. Gerade aufgrund ihrer niedrigen Quellungswerte könnten die hier vorgestellten Membranen gute Ergebnisse in der DMFC zeigen. Zwar weiß man von Nafion, dass es in Wasser/Methanol Mischungen stärker quillt, aber das muß für die fluorfreien Membranen nicht unbedingt gelten, vor allem für die sehr Hochmolekularen, da gerade diese nicht allzu stark quellen sollten.

Die Ergebnisse des Projekts wurden auf der ACHEMA 2009 der Öffentlichkeit vorgestellt, zudem wurden die Degradationsergebnisse mittels Fenton-Test auf der Summerschool in Vancouver Ende Mai vorgestellt.