



forschen.
vernetzen.
anwenden.

Innovationsreport 2023

Industrielle Gemeinschaftsforschung

IGF-Forschungsvorhaben 21055 BG

Entwicklung von chemisch stabilen und kostengünstigen Anionenaustauschermembranen mit hoher OH⁻-Leitfähigkeit für Brennstoff- und Elektrolyse-Zellen auf Basis von Blockcopolyphephenylchinoxalinen (AEM-BPQ)

Laufzeit:

01.05.2020 – 31.04.2023

Beteiligte Forschungsstelle(n):

Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung (IAP)
Potsdam

Zentrum für BrennstoffzellenTechnik ZBT GmbH
Duisburg

Schlussbericht vom 25.09.2023

zu IGF-Vorhaben Nr. 21055 BG

Thema

Entwicklung von chemisch stabilen und kostengünstigen Anionenaustauschermembranen mit hoher OH⁻-Leitfähigkeit für Brennstoff- und Elektrolyse-Zellen auf Basis von Blockcopolyphenylchinoxalinen (AEM-BPQ)

Berichtszeitraum

01.05.2020 - 30.04.2023

Forschungsvereinigung

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

Bliersheimerstr. 58 -60

47229 Duisburg

Forschungseinrichtung(en)

1: Fraunhofer-Gesellschaft e.V.

Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung IAP

Geiselbergstr. 69

14476 Potsdam

2: Zentrum für Brennstoffzellen Technik ZBT GmbH

Carl-Benz str. 201

47057 Duisburg

Gefördert durch:

1. Einleitung

In dem geplanten Vorhaben AEM-BPQ soll ein neues Konzept zum Aufbau von chemisch stabilen, hydroxidionenleitfähigen Polymeren erarbeitet werden, daraus Membranen präpariert und deren Einsatz als Anionenaustauschermembran (AEM) primär in alkalischen Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellen (AEMFC) und in Elektrolysezelle aufgezeigt werden. Die Arbeiten zur Synthese der Polymere und der Herstellung der hydroxidionenleitfähigen Membranen werden dabei am Fraunhofer IAP durchgeführt. Die elektrische und mechanische Charakterisierung der Membranen und der Aufbau und die Testung der vollständigen Membran-Elektrodeneinheiten (MEAs) erfolgt am ZBT Duisburg.

Die bisher kommerziell verfügbaren Ionenaustauschermembranen basieren vorwiegend auf der Protonenleitung. Der Einsatz von Anionenaustauschermembranen würde die Nutzung von z. B. billigeren Übergangsmetallkatalysatoren anstelle von Edelmetallkatalysatoren in der Elektrolyse und Brennstoffzelle ermöglichen. Der bisherige Haupthinderungsgrund für die Entwicklung von AEMs war die fehlende Verfügbarkeit von hochleitfähigen Anionenaustauschermaterialien. Außerdem stellt das Erreichen der chemischen Stabilität der AEMs gegenüber der stark nukleophilen und basischen Natur der Hydroxidionen eine Herausforderung dar. Deshalb wird intensiv nach neuen positiv geladenen Polymeren gesucht, die das Potential einer verbesserten Alkalistabilität aufweisen. Heteroaromatische Hauptkettenpolymere mit Stickstoffatomen stellen eine Alternative dar. Bei den Polyphenylquinoxalinen (PPQs) handelt es sich um chemisch und thermisch sehr stabile heteroaromatische Hauptkettenpolymere. Am Fraunhofer IAP gelang der Aufbau von hochmolekularen Blockcopolyphenylquinoxalinen (BPPQs) durch die Nutzung einer neuen Synthesestrategie. Diese BPPQs sollen im Rahmen AEM-BPQs quaternisiert und anschließend in Ihre Hydroxidform überführt werden. Abschließend sollen daraus Anionenaustauschermembranen hergestellt und charakterisiert werden, sowie in MEAs untersucht werden.

2. Ergebnisse der durchgeführten Arbeiten im Berichtszeitraum

Arbeitspaket 1: Synthese der Monomere und Durchführung der Polymerisationen zum Aufbau der Blockcopolymeren (IAP)

1.1 Synthese von Tetraamin

Die Tetraaminkomponente 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylether wurde analog wie in der Literatur von A. Rusanov et al. in *High Performance Polymers*, 20, 627-641, 2008 beschrieben, im Labor synthetisiert. Die Einführung der Ethergruppe zwischen den beiden Phenylringen führt später im Polymer zu einer zusätzlichen Flexibilisierung der polymeren Kette und somit zu einer verbesserten Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und einer daraus resultierenden besseren Verarbeitbarkeit. Dazu ist ein vier-stufiger Syntheseweg notwendig, siehe Abb.1. Ausgehend vom *p*-Oxydianilin wurde dieses zum 4,4'-Diacetylaminodiphenylether umgesetzt (Stufe 1; Ausbeute 87%; 190 g) und anschließend mit Salpetersäure nitriert (Stufe 2; Ausbeute 100%, 97g). Der entstehende 3,3'-Dinitro-4,4'-diacetamidodiphenylether wurde mit KOH zum 3,3'-Dinitro-4,4'-diaminodiphenylether verseift (Stufe 3; Ausbeute 93%, 97 g). Dieser wurde in der letzten Stufe dann mit Zinnchlorid zum 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylether reduziert. Diese Tetraaminkomponente lässt sich in 80%iger Ausbeute und hoher Reinheit herstellen. Es wurden 23 g isoliert.

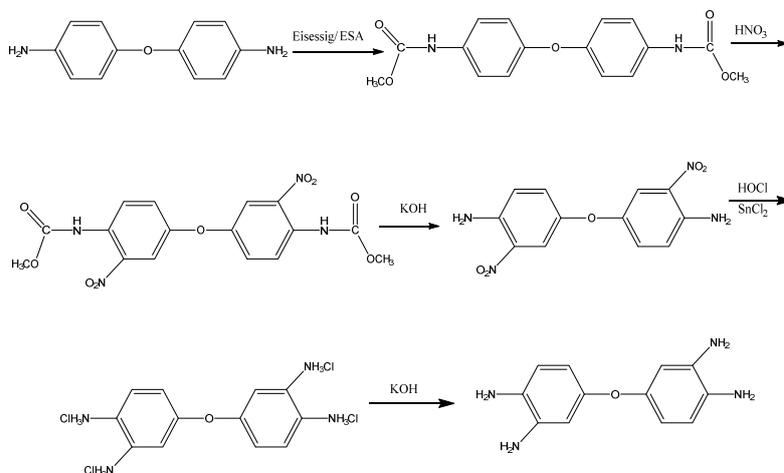


Abb.1: Syntheschema zum Aufbau des 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylethers

1.2 Synthese von *p*-Di(phenylglyoxalyl)-1,2,4,5-tetrafluorbenzol

Das entsprechende Tetraketon (Phenylbisphenylethandion), welches als eine zweite bifunktionalisierte Monomerkomponente eingesetzt wird, wurde von der Firma TCI bezogen. Außerdem wurde die Tetraketonkomponente chemisch so verändert, dass diese hydrophoben Eigenschaften aufweisen. Aus diesem Grund wird eine Tetrafluorphenyleinheit in das Molekül eingebaut. Das Tetrafluordijodbenzol wurde zunächst in einem ersten Schritt mit 2 Äquivalenten Phenylacetylen mittels einer Pd-katalysierten Reaktion erfolgreich zum Perfluor-1,4-phenylenbis(ethylen-2,1-diyl)dibenzol gekuppelt. Es gelang, diese Verbindung in 90 %iger

Ausbeute zu isolieren (46 g hergestellt). Die Oxidation zum Tetraketon erfolgte in DMSO in Gegenwart von Jod. Das *p*-Di(phenylglyoxylyl)-1,2,4,5-tetrafluorbenzol lässt sich in Ausbeuten um die 30% sauber isolieren (Abb. 2). Die Aufreinigung erfolgte mittels Flash Chromatographie in Heptan/Essigester und anschließendem Umfällen aus Dichlormethan in Isopropanol.

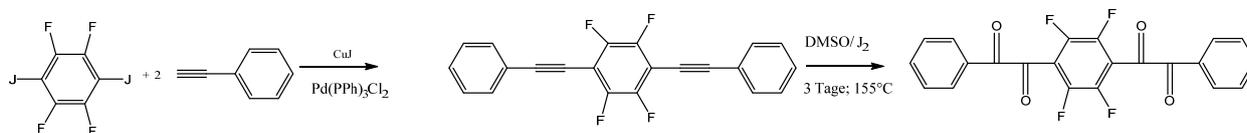


Abb.2: Syntheschema zum Aufbau des *p*-Di(phenylglyoxylyl)-1,2,4,5-tetrafluorbenzols

1.3 Synthese des pyridinhaltigen Tetraketons

Das pyridinhaltige Tetraketon wurde über eine zweistufige Synthese hergestellt (Abb. 3). Im ersten Schritt wird 3,5-Dijodobenzol mit 2-Ethynyl-6-methylpyridin in einer Pd-katalysierten Reaktion gekoppelt. Das 1,4-Bis(6-methylpyridin-2-yl)ethynyl)benzol konnte in Ausbeuten von 90% nach Umkristallisation aus Dichlormethan/Methanol isoliert werden. Die Oxidation zum Tetraketon erfolgte in DMSO in Gegenwart von Jod. Hier wurden bisher nur Ausbeuten um die 10% erzielt.

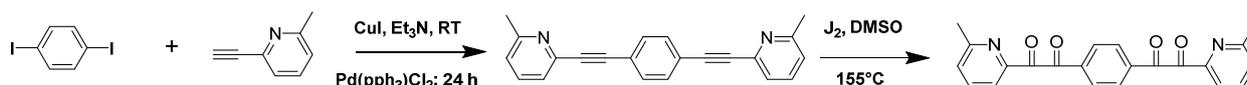


Abb.3: Syntheschema zum Aufbau des 2,2'-(1,4-Phenylen) bis(1-(6-methylpyridin-2-yl) ethan-1,2-dions

Die weiteren Syntheseoptimierungen für die Oxidation des 1,4-Bis(6-methylpyridin-2-yl)ethynyl)benzols in DMSO in Gegenwart von Jod führten leider nicht zu den gewünschten Ausbeuten. Alternativ wurde die Oxidation mit verschiedenen Palladium Katalysatoren wie PdJ₂, Pd(OAc)₂/CuBr₂ und Pd(OAc)₂/AlCl₃ in DMSO durchgeführt. Alle fünf Versuche führten ebenfalls nur zu geringen Ausbeuten (< 10 %) an dem gewünschten Produkt, so dass diese Syntheseroute nicht mehr verfolgt wurde.

Damit trotzdem neue Möglichkeiten der Quaternisierung ermöglicht werden können, wurden Chlormethylierungsreaktionen an dem Polyphenylchinoxalin durchgeführt (s. 1.4).

1.4 Synthese von Polyphenylchinoxalinen

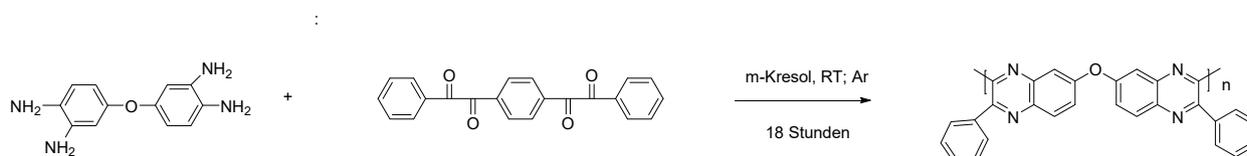


Abb.4: Syntheschema zum Aufbau der Polyphenylchinoxaline

Die Polykondensationsreaktion zwischen dem 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylether und dem Phenylbisphenylethandion wurde in *m*-Kresol bei Raumtemperatur unter Argon durchgeführt

(Abb. 4). Das entsprechende Polyphenylchinoxalin wurde in Methanol ausgefällt und extrahiert. Das Polymer konnte in einer Ausbeute von 90% (3,1 g) mit hohen Molekulargewichten vom $M_w = 272100$ g/mol und $M_n = 39300$ g/mol (GPC in Chloroform) isoliert werden. Die Struktur des Polymers wurde mittels NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse bestätigt.

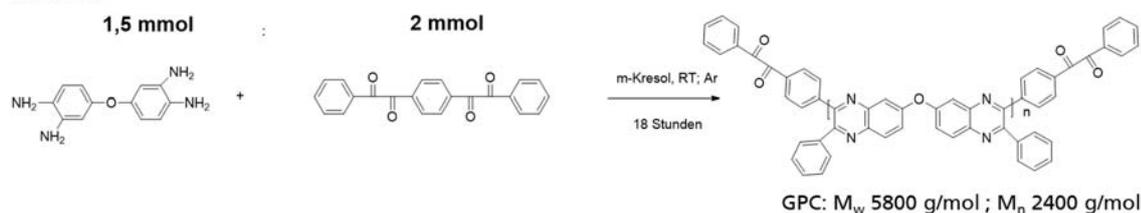
Polyphenylchinoxaline mit verschiedenen Molekulargewichten von $M_w = 29.000$ g/mol, 48.600 g/mol und 127.000 g/mol konnten hergestellt werden. Eine Zusammenfassung der neu synthetisierten Polyphenylchinoxaline ist in der Tabelle 1 zu finden.

Tab. 1: Zusammenfassung der Polyphenylchinoxaline und die GPC-Daten

Polymer	Edukt	Molekulargewicht
HP 14h-2	BT22/10	M_w : 48.600 g/mol, M_n : 13.800 g/mol
HP 7h-2	BT22/4	M_w : 127.000 g/mol, M_n : 31.000 g/mol
HP 7h-4a	BT22/10	M_w : 48.600 g/mol, M_n : 13.800 g/mol
HP 7h-4b	BT22/10	M_w : 48.600 g/mol, M_n : 13.800 g/mol
HP 7h-5	BT22/11	M_w : 29.000 g/mol, M_n : 7.800 g/mol
HP 7h-Block	BT22/11	M_w : 29.000 g/mol, M_n : 7.800 g/mol
HP 7h-6	BT22/13	M_w : 111.300 g/mol, M_n : 18.000 g/mol
HP 14h-4	BT22/13	M_w : 111.300 g/mol, M_n : 18.000 g/mol
EK 305_2/HP7h_7 1 : 1	BT22/13	M_w : 111.300 g/mol, M_n : 18.000 g/mol
EK 305_2/HP7h_7 1 : 3	BT22/13	M_w : 111.300 g/mol, M_n : 18.000 g/mol

Zusätzlich wurden Blockcopolymeren bestehend aus Block 1 mit Tetraamin und dem Tetraketon und Block 2 mit dem fluorierten Tetraketon, wie in Abb.5 gezeigt, dargestellt.

Block 1:



Block 2:

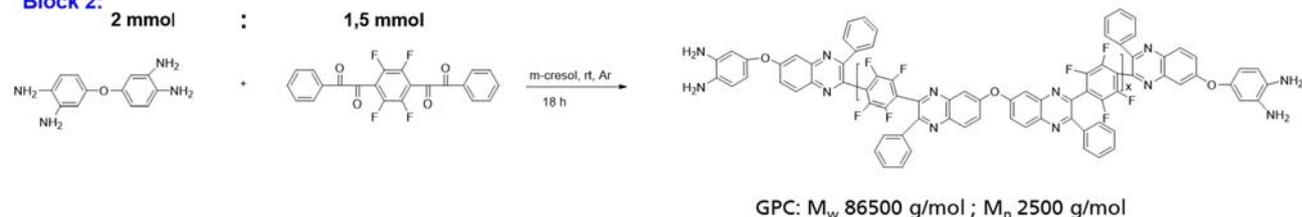


Abb. 5: Syntheschema zum Aufbau der Blöcke Block 1 und Block 2

Eine anschließende Blockcopolymerisation der Blöcke 1 und 2 führte zu den gewünschten Blockpolyphenylchinoxaline BPQs mit Molekulargewichten von $M_w = 29.000$ g/mol bis 36.000 g/mol. Mit der Weiterumsetzung der Blockcopolymeren mit Dimethylsulfat konnten analog zu den Homopolymeren der Polyphenylchinoxaline der Quaternisierungsgrad eingestellt werden (Abb. 6). Es wurden Quaternisierungszeiten von 7, 14, 24 und 48 Stunden durchgeführt. Es konnten mittels Rakeln Membranschichten aus einer 15 wt%-igen DMAC –Lösung erfolgreich hergestellt werden (analog zu den HP- Polymeren in Tab. 1). Unabhängig vom Quaternisierungsgrad waren jedoch alle dargestellten Membranschichten nach dem Trocknen sehr spröde und brüchig, so dass sie nicht weiter elektrochemisch charakterisiert werden konnten. Die Bilder der nassen und der trockenen Membranen sind in Abbildung 7 gezeigt.

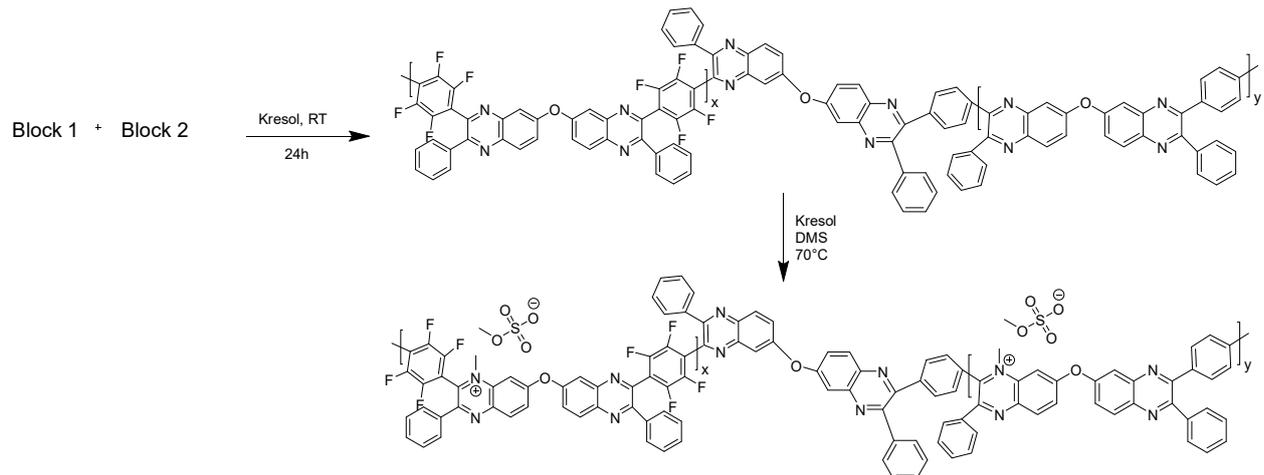


Abb. 6: Cokondensation von Block 1 und Block 2 zu Blockpolyphenylchinoxalinen und die anschließende Quaternisierung.



Abb. 7: Membranherstellung der quaternisierten Blockcopolymeren: links ist die Nassschicht abgebildet und rechts die Membranschicht nach dem Trocknen.

Die Reinheit des Tetraamins ist maßgebend für das resultierende Molekulargewicht nach der Polymerisation. Da mit den neuen Polymerisationen leider nicht so hohe Molekulargewichte wie in der ersten Charge von ca. $M_w = 272.100$ g/mol realisiert werden konnten, wird ein neuer Syntheseweg für die Herstellung des Tetraamins mit hoher Reinheit evaluiert.

Neben der Quaternisierung in der Hauptkette des polymeren Rückgrats sollten weitere Möglichkeiten zur Einführung von quaternären Gruppen untersucht werden. Im folgenden Schema (Abb. 8) ist der Syntheseweg über die Chlormethylierung dargestellt.

Hierzu sollte der Versuch unternommen werden, das Polyphenylchinoxalin zu chlormethylieren. Die Chlormethylierung ermöglicht neue Möglichkeiten das Polymer mit unterschiedlichen Aminen

zu quaternisieren und somit die alkalische Stabilität der resultierenden Membranen zu verbessern. Als gängiges Chlormethylierungsreagenz werden Chlormethylmethylether (CMME) bzw. Chlormethyloctylether (CMOE) in Anwesenheit einer Lewis Säure wie ZnCl_2 oder SnCl_4 angewendet. Es konnten leider nur Chlormethylierungsgrade von maximal 10 % erreicht werden. Jegliche Versuche der Syntheseoptimierung wie die Variation von Synthesemedium, Reaktionstemperatur, Reaktionszeit, Polymerkonzentration sowie Auswahl von Lewis Säuren, führten ebenso nicht zu höheren Chlormethylierungsgraden, so dass davon auszugehen ist, dass eine Chlormethylierung an diesem Polymerrückgrat eventuell aufgrund der sterischen Anordnung der Phenylringe nicht realisierbar ist. Insgesamt wurden hierzu 30 Synthesen durchgeführt. Deshalb wurde diese Syntheseroute nicht mehr weiter berücksichtigt.

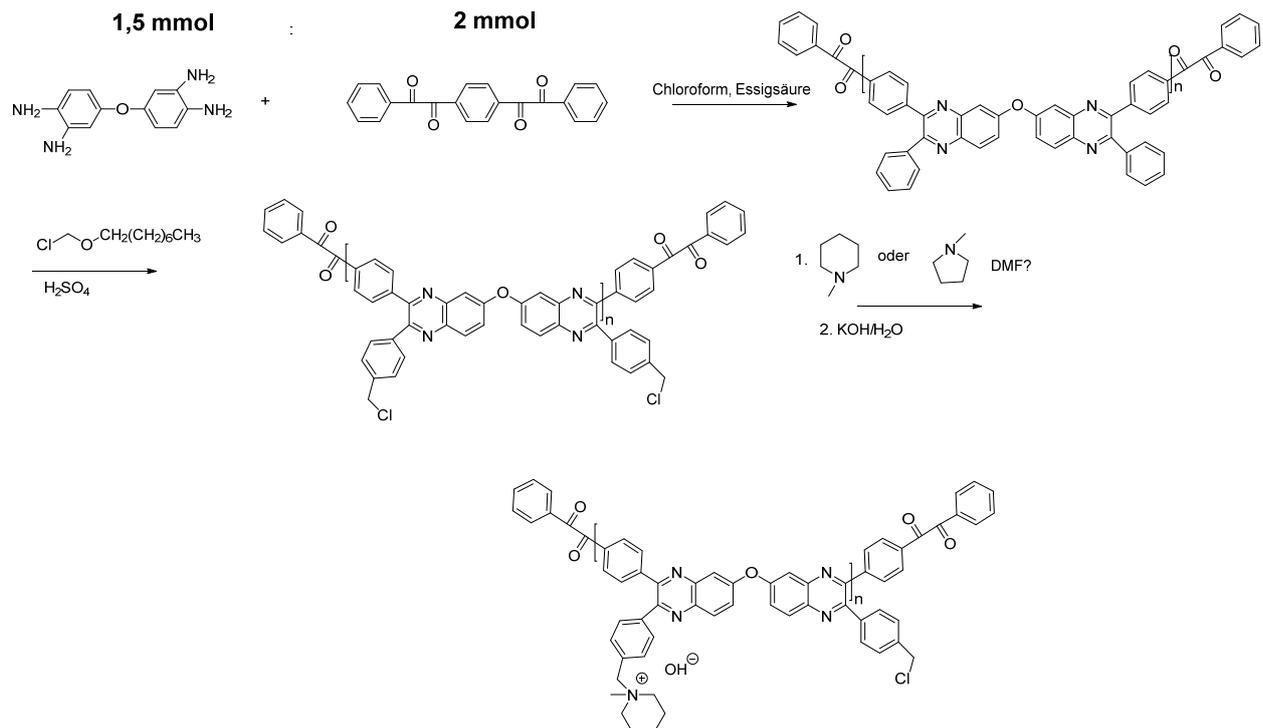


Abb. 8: Syntheschema zum Aufbau der quaternisierten Polyphenylquinoxaline über die Chlormethylierung.

Alternativ wurden ausgehend vom kommerziell erhältlichem Polyphenylenoxid (PPO) die Chlormethylierungsreaktion sowie die Bromierungsreaktion näher untersucht. Quaternisierte PPO sind gut in der Literatur beschrieben und können ebenfalls als AEMs angewendet werden. Die so hergestellten hoch quaternisierten PPO-Derivate können als Blends zusammen mit den Polyphenylchinoxalinen in der Membranherstellung eingesetzt werden. Damit wird eine erhöhte Stabilität der Membran im alkalischen Medium erwartet. Durch den Einsatz von Blends und Optimierung der Membranzusammensetzung können evtl. die Membraneigenschaften und ihre Performance in der Elektrolysezelle verbessert werden. Dieser Einfluss soll in den kommenden Arbeiten weiterhin untersucht werden. PPO konnte erfolgreich bromiert werden mit NBS in Chlorbenzol und durch Folgereaktion mit 1-Methylpiperidin abschließend in NMP quaternisiert werden (EK 305 Proben).

Aufgrund von Lieferschwierigkeiten vom Rohstoff PPO konnten keine weiteren Funktionalisierungen erfolgen. Basierend auf dem Fraunhofer Know-how im Bereich der Polykondensationen könnten jedoch neuartige (hetero) aromatische Copolymere aufgebaut und anschließend für Ihren Einsatz als AEMs in der Elektrolysezelle quaternisiert werden. Hierzu

konnten in Vorversuchen bereits gezeigt werden, dass z.B. Carbazolmonomere, zunächst alkyliert werden können, um anschließend über gängige C-C-Kupplungsreaktionen in gewünschte Polymere weiterumgesetzt zu werden (KE105/4 QA). Mit diesen neuartigen Polymeren wird durch die Einstellung von hohen Quaternisierungsgraden erwartet, Blendsysteme mit den ebenfalls quaternisierten PPQ-Polymeren aufzubauen, um die Leitfähigkeiten der resultierenden AEMs sowie die Langzeitstabilität zu erhöhen.

Arbeitspaket 2: Herstellung der Anionenaustauschermembranen

2.1 Quaternisierung der Polyphenylchinoxaline

Die ersten Quaternisierungsreaktionen erfolgten bei 50°C in *m*-Kresol mit 4 Äquivalenten an Dimethylsulfat mit unterschiedlichen Reaktionszeiten. Anschließend wurde das quaternisierte Produkt durch zweimaliges Umfällen isoliert. Es konnten jeweils ca. 1,4 g an quaternisiertem Polymer isoliert werden. Aus den Elementaranalysen und den ¹H-NMR-Spekten lässt sich ableiten, dass die Quaternisierung erfolgreich war, siehe Tab. 2. Es kann davon ausgegangen werden, dass pro Monomereinheit eine quaternisierte Einheit vorhanden ist, siehe Abb. 9. Ionenaustauscherkapazitäten von ca. 1,59 mmol/g wurden dabei erzielt, was bestätigt die Annahme dass pro Monomereinheit eine Quaternisierung des Chinoxalinrings erfolgte. Das quaternisierte Polymer ist sehr gut löslich in *N*-methylpyrrolidon, Dimethylacetamid und auch DMSO. Daraus können Membranen hergestellt werden.

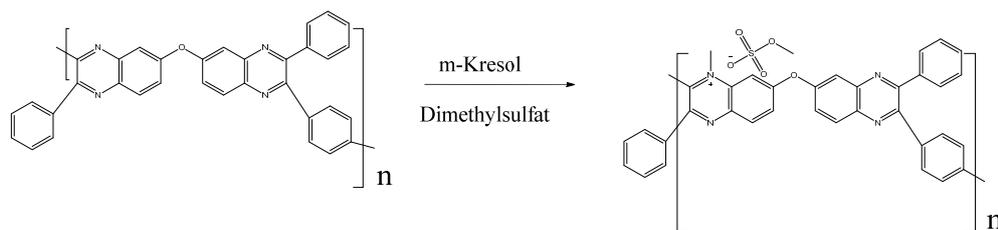


Abb.9: Quaternisierung der Polyphenylchinoxaline

Tab. 2: Vergleich der Elementaranalysen nach der Quaternisierung

	Stickstoff [%]	Kohlenstoff [%]	Wasserstoff [%]	Schwefel [%]
PPQ_7h_	7,71	58,58	4,49	5,27
PPQ 14h	7,31	54,94	4,47	6,49
Theorie 1 Sulfatgruppe	8,73	69,25	4,56	5,00
2 Sulfatgruppen	7,44	60,63	4,28	8,52

2.2 Anionenaustauschermembranen

Analog zu vorherigen Arbeiten wurden die neu synthetisierten Polyphenylchinoxaline mit unterschiedlichem Quaternisierungsgrad hergestellt, so dass sie in Membranen verarbeitet werden konnten. Die Applikation der freistehenden Membranschicht wird mittels Rakelverfahren realisiert (Abb. 10). Die Substrate (Glasplatten 35*25cm) wurden vor der Applikation der Membranschicht auf einem Tisch mit höhenverstellbaren Kunststofffüßen mittels einer Wasserwaage nivelliert (horizontal ausgerichtet). Die Filme wurden mit den Rakeln manuell gezogen. Die verwendete Polymerlösung muss frei von Luftblasen gehalten werden, um ein Aufbringen der Polymerlösung ohne Lufteinschlüsse zu gewährleisten. Zur Membranherstellung wurden 15 wt%- ige Lösungen der gewünschten Polymere in NMP hergestellt und mittels Rakel (12 MIL) gezogen und anschließend bei RT drei Tage vorgetrocknet. Die vollständige Trocknung erfolgte abschließend in einem Vakuumschrank bei 40 °C für ca. zwei Tage. Die trockene Membran wurde dann mit einem „Spatel“ vom Substrat abgezogen. In Tab. 3 sind alle hergestellten AEMs mit der jeweiligen Schichtdicke zusammengefasst.



Abb. 10: Membranherstellung der HP-Polymere mittels Rakelverfahren.

Tab. 3: Anionenaustauschermembranen und Analytik: Elementaranalyse (EA) sowie Schichtdicke (d).

Polymer	Analytik [Gew.%]	d[μ m]
HP 14h	EA:Schwefelanteil :6.49	38.3 \pm 4
HP 7h	EA:Schwefelanteil :5.27	52.8 \pm 3.4
HP 14h-2	EA:Schwefelanteil :5.78	30 \pm 6
HP 7h-2	EA:Schwefelanteil :2.15	35.3 \pm 3.6
HP 7h-4a	EA:Schwefelanteil :4.60	32.8 \pm 11.6
HP 7h-4b	EA:Schwefelanteil :4.60	16.9 \pm 6.3
HP-7h-5	EA:Schwefelanteil :4.26	54.5 \pm 12
HP 7h-Block	EA:Schwefelanteil :5.60	spröde/brüchig
HP 7h-6/1	EA:Schwefelanteil :5.11	24.6 \pm 3.0
HP 7h-6/2	EA:Schwefelanteil :5.11	47.2 \pm 9.4
HP 14h-4/1	EA:Schwefelanteil :5.31	20.1 \pm 1.8
HP 14h-4/2	EA:Schwefelanteil :5.31	45.1 \pm 10.1

EK 305_2/HP7h_7 1 : 1	EA:Schwefelanteil :6.01	18.2±3.7
EK 305_2/HP7h_7 1 : 3	EA:Schwefelanteil :6.01	19.9±7.3
KE105_3 QA_1	Homocarbazol/Fluoren-Polymer	36.6±3
KE105_3 QA_2		37.4±7
KE105_4 QA_4b	Homocarbazol/Fluoren-Polymer	39.9±9
KE105_4 QA_4d		35.3±9
KE105/4 QA/HP7h-7 1:3_2	Homocarbazol/Fluoren-Polymer	73.7±21
KE105/4 QA/HP7h-7 1:3_2a		82.5±21

Für die anschließende elektrochemische Charakterisierung wurden die erfolgreich dargestellten Membranschichten mit einer Mindestgröße von 5 x 5 cm zum ZBT versandt. In der Tabelle 4 sind alle fertiggestellten Membrane zum Testen zusammengefasst.

Tab. 4: Liste der Membranschichten für die weitere elektrochemische Charakterisierung beim ZBT

Membran	Name
1	HP 14h
2	HP 7h
3	HP 14h-2
4	HP 7h-2
5	HP 7h-4a
6	HP 7h-4b
7	HP-7h-5
8	KE105/4 QA/HP7h-7 1:3_2
9	KE105/4 QA/HP7h-7 1:3_2a

Die Wasseraufnahmetests wurden für die Membranen HP_7h_OH und HP_14h-OH nach dem Anionenaustausch über Nacht in 1M KOH-Lösung durchgeführt. Die getrockneten Membranen wurden in drei gleiche Teile geschnitten. Anschließend wurden die Proben 24 Stunden lang bei RT und 100°C in deionisiertem Wasser eingelegt. Das überschüssige Wasser wurde von der hydratisierten Membranoberfläche durch Abtupfen mit Papiertuch entfernt. Für beide Proben wurden geringe Wasseraufnahmen von ca. 6 % bestimmt auch ein geringes Quellverhalten von (< 1%), s. Tab. 5. Die Wasseraufnahme wurde wie folgt berechnet:

Water uptake (WU)

$$WU=(m_w-m_d)/m_d*100\%$$

Tab. 5: Membrane für den Wasseraufnahmetest

Polymer	Probe	md[mg]	mw[mg]	WU[%]
HP_7h_OH	A	32,47	35,51	9,4
	B	31,14	33,12	6,4
	C	29,34	31,07	5,6
HP_14h_OH	A	29,78	31,54	5,9
	B	35,26	37,33	5,9
	C	27,93	29,74	6,5

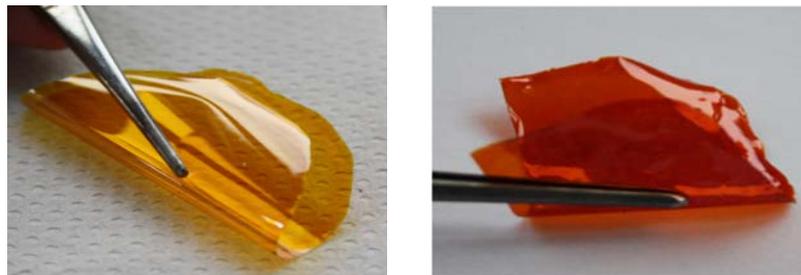


Abb. 11: a) Links: quaternisierte PPQ-Polymermembran b) Quaternisierte PPQ-Polymermembran nach dem Anionenaustausch in KOH.

Die Bilder in Abb. 11 zeigen eine quaternisierte Membran vor und nach dem Anionenaustausch in 1M KOH.

Arbeitspaket 3: Physikalische und elektrochemische Charakterisierung der Membranen (IAP; ZBT)

3.1 Mechanische und thermische Charakterisierung ausgewählter Membranen (IAP, ZBT)

Gemäß der thermogravimetrischen Analyse (TGA) zeigte der Gewichtsverlust von den OH-haltigen PPQs beim Erhitzen unter N₂ auf 600 °C ein drei stufiges Abbaumuster. Der erste Gewichtsverlust bis 120°C wird der Wasserabgabe durch die stark hygroskopischen – OH-Gruppen zugeschrieben. Der zweite Gewichtsverlust um 350°C kann der Abspaltung der quaternären Gruppe zugerechnet werden. Der Gewichtsverlust des dritten Zustands um 500 °C wird der Zersetzung der Polymerhauptkette zugeordnet. Bei den DSC-Untersuchungen im Temperaturbereich von 0°C bis 250°C wurde festgestellt, dass die OH-haltigen PPQs bei Temperaturen von 100°C Wasser desorbieren. Diese Daten stimmen mit den TGA-Messungen überein. Aus diesen Ergebnissen konnte geschlossen werden, dass die OH-haltigen PPQs thermisch stabil genug sind, um die Anforderungen an die thermische Stabilität für den Einsatz in Elektrolyseanwendungen zu erfüllen.

3.2 Etablierung der "Stand der Technik-" (Referenz-) AEM-Parameter:
Entwicklung eines OH⁻-Leitfähigkeitstestverfahrens, Charakterisierung der chemischen und mechanischen Stabilität von Referenzmaterialien (ZBT)

3.2.1 OH⁻-Leitfähigkeitsmesszelle

Basierend auf dem 4-Elektroden-Messprinzip wurde eine Testzelle für die OH⁻-Leitfähigkeit von alkalischen Membranelektrolyten konstruiert - zwei Leistungselektroden (Stromelektroden) und zwei Erfassungselektroden (Spannungselektroden), siehe Abb. 12. Dieses Messprinzip ermöglicht es, den Effekt der Kontaktwiderstände zu eliminieren. Die Zelle besteht aus zwei Paaren von Erfassungselektroden, die die Möglichkeit bieten, die OH⁻-Leitfähigkeit an zwei verschiedenen Positionen (Position 1 und Position 2) für Reproduzierbarkeitsmessungen zu bestimmen.

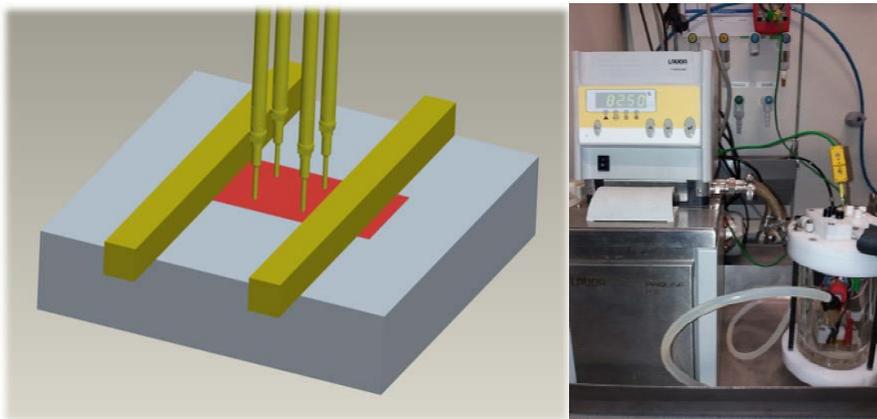


Abb. 12: Prinzipschema der OH⁻-Leitfähigkeitszelle (links) und des Prüfstands (rechts)

AEM-Aktivierung

Die AEMs wurden gemäß den Anweisungen des Herstellers aktiviert - 7 Tage in 1 M KCl und 7 Tage in 1 M KOH-Lösungen. Um die Aktivierungszeit zu verkürzen, wurden AEM-Proben in der gleichen Art von Lösungen aktiviert, jedoch nur für einen Tag in jeder Lösung. Die OH⁻-Leitfähigkeiten bei der längeren Aktivierungszeit (7 Tage + 7 Tage) betragen ca. 8 mS.cm⁻¹, und sind bei kürzerer Aktivierungszeit (1 Tag + 1 Tag) auf ca. 4 mS.cm⁻¹ gesunken.

Testverfahren

Die Prüftemperatur betrug 50 °C (die vom Hersteller Ionomr angegebene max. Betriebstemperatur ist 80 °C, die Nenntemperatur beträgt 60 °C) Die relative Luftfeuchtigkeit betrug 95% (um eine Kondensation auf der AEM-Oberfläche zu vermeiden). Um eine CO₂-Kontamination der AEM während der Messungen zu vermeiden, wurde eine kontinuierliche Spülung mittels eines konditionierten (50°C, 95% rF) Stickstoffstroms durchgeführt.

Während der AEM-Montage in der Leitfähigkeitszelle wurde die AEM einige Minuten lang der Umgebungsluft ausgesetzt.

Das Testverfahren (Temperatur, Luftfeuchtigkeit, Stickstoffdurchfluss, Gleichstrom, EIS-Messparameter wie Frequenzbereich, AC-Amplitude, Anzahl und Wiederholung der Punkte pro Frequenz-Dekade) wurde durch Messungen von handelsüblichen alkalischen Elektrolytmembranen der Firmen Ionomr und Dioxide Materials optimiert.

Die ersten Ergebnisse zeigten unerwartet niedrige OH⁻-Leitfähigkeiten - ca. 8 mS.cm⁻¹ nach 7 Tagen Aktivierung in KCl und 7 Tagen in KOH-Lösungen und ca. 4 mS.cm⁻¹ nach 1 Tag Aktivierung in KCl und 1 Tag in KOH-Lösungen.

Es gibt einen Artikel von Prof. Dario Dekel [Noga Ziv, Dario R. Dekel, *Electrochem Commun* 88 (2018) 109-113], der das Problem der ex situ OH⁻-Leitfähigkeitsmessungen diskutierte. Er schlug eine Hypothese der schnellen CO₂-Vergiftung der AEM in der Umgebungsluft vor und schlug eine Lösung zur Reinigung des AEM durch Anlegen eines Gleichstroms vor. Wir haben diesen Ansatz für unsere ex situ OH⁻-Leitfähigkeitsmessungen getestet und erfolgreich optimiert. Die erhaltenen Leitfähigkeiten sind zeitlich stabil und ca. 5-mal höher als ohne Anlegen eines Gleichstroms (Tab. 6).

Tab. 6: Zusammenfassung der ex-situ Ergebnisse der OH⁻-Leitfähigkeit

Day of measurement	AEM	Activation	DC current [μ A]	OH ⁻ -conductivity [mS.cm ⁻¹]
1 st day	Aemion_AF1-HNN8-50-X	7 days KCl + 7 days KOH	0	7.8
2 nd day	Aemion_AF1-HNN8-50-X	7 days KCl + 7 days KOH	0	0.5
1 st day (repro)	Aemion_AF1-HNN8-50-X	7 days KCl + 7 days KOH	0	7.9
1 st day	Aemion_AF1-HNN8-50-X	1 day KCl + 1 day KOH	0	4.3
2 days measurements	Aemion_AF1-HNN8-50-X	7 days KCl + 7 days KOH	100	36.3
2 days measurements	SUSTAINION X37-RT	7 days KCl + 7 days KOH	100	43

3.3 Ex-situ-Tests der OH⁻-Leitfähigkeit, chemische und mechanische

Stabilität der in AP2 entwickelten Anionenaustauschermembranen (ZBT)

Die Zusammenfassung der Ergebnisse der ex-situ Tests sind in Tabelle 6 aufgeführt. Nach der Aktivierung und Reinigung in 3-mal getauschter 1M KOH-Lösung wird die Membran während der Integration in die Ionenleitfähigkeitszelle mehrere Minuten lang der Umgebungsluft ausgesetzt. Es wurde vermutet, dass bereits diese kurze Zeit einen Austausch des Hydroxidions der funktionellen Gruppe mit Kohlendioxid aus der Luft erzeugt. Durch das Anlegen eines Gleichstroms wurden HCO₃⁻ und CO₃²⁻ zu CO₂ oxidiert, wodurch die Membran von der CO₂-Vergiftung gereinigt wird, was schließlich zu einer Erhöhung der OH⁻-Leitfähigkeit auf die realen Werte (in CO₂-freier Umgebung) geführt hat. Jedoch führte dieser Prozess zu einer hohen Zeitintensität (2 Tage für eine Membran) sowie einem hohen Inertgasverbrauch.

Aufgrund der Zeitdauer wird nun die Ionenleitfähigkeit der Membranen mithilfe von Elektroden im Wasserelektrolyse-Betrieb gemessen. Die hohen Zellspannungen im Zellbetrieb sowie die zirkulierende 1M KOH-Lösung reinigen die Membran von CO₂ aus der Umgebungsluft und verhindern eine CO₂-Belastung während der Messung. Somit werden Informationen über Ionenleitfähigkeit und Reaktionskinetik generiert.

Arbeitspaket 4: Entwicklung von Katalysatorbeschichteten Membranen (CCMs), Gasdiffusionselektroden (GDEs) und Membran-Elektroden-Einheiten (MEAs) und Basis von Verbindungsmaterialien (Referenz MEAs) (ZBT)

Die erste CCM für AEMFC mit einer Elektrodenfläche von 25 cm² wurde durch die Beschichtung einer Alkalielektrolytmembran AEMION (Ionomr) mittels Ultraschallsprühen einer Katalysatorfarbe (Elyst Pt50, 46,44 Gew.-% Pt/C 0550, Umicore) und einem alkalischen Ionomer AEMION (Ionomr) hergestellt. Die Pt-Beladung war für beide Elektroden identisch – 600 µg_{Pt}.cm⁻².

Anoden und Kathoden für Alkalische Elektrolytmembran-Elektrolyse:

Um Referenz-MEAs herzustellen wurde im Rahmen dieses Arbeitspaketes zunächst die Eignung verschiedener Elektroden mit einer kommerziellen Membran (FumaTech FAA3-PK-75) im alkalischen Elektrolysebetrieb getestet. Unter den untersuchten Elektroden waren Nickelsubstrate (Folie, Gewebe), Kohlenstoffgewebe sowie kommerziell verfügbare katalysatorbeschichtete poröse Transportschichten (NiFe₂O₄ auf Edelstahlvlies) der Firma Dioxide Materials dabei.

Der Vergleich der Elektroden zeigte, dass die kommerzielle Anode mit NiFe₂O₄ auf Edelstahlvlies und die Kathode mit Pt/C (Heraeus H2FC-Pt40-240 middle surface) auf Kohlenstoffgewebe (SGL 39 BC) im Elektrolysebetrieb die beste Performance aufweisen. Daher wurden diese beiden Elektroden für die Messungen in der Elektrolysezelle verwendet. Die Kathode wurde am ZBT mittels Ultraschallsprühen hergestellt und hat eine Pt-Beladung von 0,2 mg/cm². Um Aufschluss über den Entwicklungsstand und Optimierungsbedarf der im Projekt gefertigten Membrane zu erhalten, wurden für alle weiteren Charakterisierungen diese beiden Elektrodentypen verwendet.

Arbeitspaket 5 Brennstoffzellen- und Elektrolysetests (ZBT)

5.1 In-situ AEM-Brennstoffzellen-Tests (ZBT)

Die AEM-Brennstoffzellen-Tests wurden in einer von ZBT entwickelten BalticFuelCell-Einzelzellenhardware (wassertemperierte Version) mit feinen Strömungsfeldern durchgeführt. Die Betriebsbedingungen der AEMFC für die in-situ Charakterisierung sind in der nachfolgenden Tabelle 7 dargestellt. Als Elektroden wurden SGL 39BC mit Pt/C (200 µg cm²) von Heraeus 240 verwendet.

Tab. 7: Betriebsbedingungen der AEMFC.

Pol. Curve	p [bar abs]	t [°C]	RHc = RHa [%]	H ₂ [l.h ⁻¹]	Synth. Air [l.h ⁻¹]
Activation 1 h at U = 0.5 V	2.5	60	100	52.3 (λ = 5 at 1 A.cm ⁻²)	124.8 (λ = 5 at 1 A.cm ⁻²)
1	2.5	60	100	52.3 (λ = 5 at 1 A.cm ⁻²)	124.8 (λ = 5 at 1 A.cm ⁻²)
2	2.5	60	100	52.3 (λ = 5 at 1 A.cm ⁻²)	74.9 (λ = 3 at 1 A.cm ⁻²)
3	2.5	60	100	52.3 (λ = 5 at 1 A.cm ⁻²)	49.9 (λ = 2 at 1 A.cm ⁻²)
4 (Repro 1)	2.5	60	100	52.3 (λ = 5 at 1 A.cm ⁻²)	124.8 (λ = 5 at 1 A.cm ⁻²)

Die Ergebnisse der AEMFC-Messungen einer Referenz-MEA mit FAA3-PK-75 als Membran sind direkt in Abbildung 12 dargestellt.

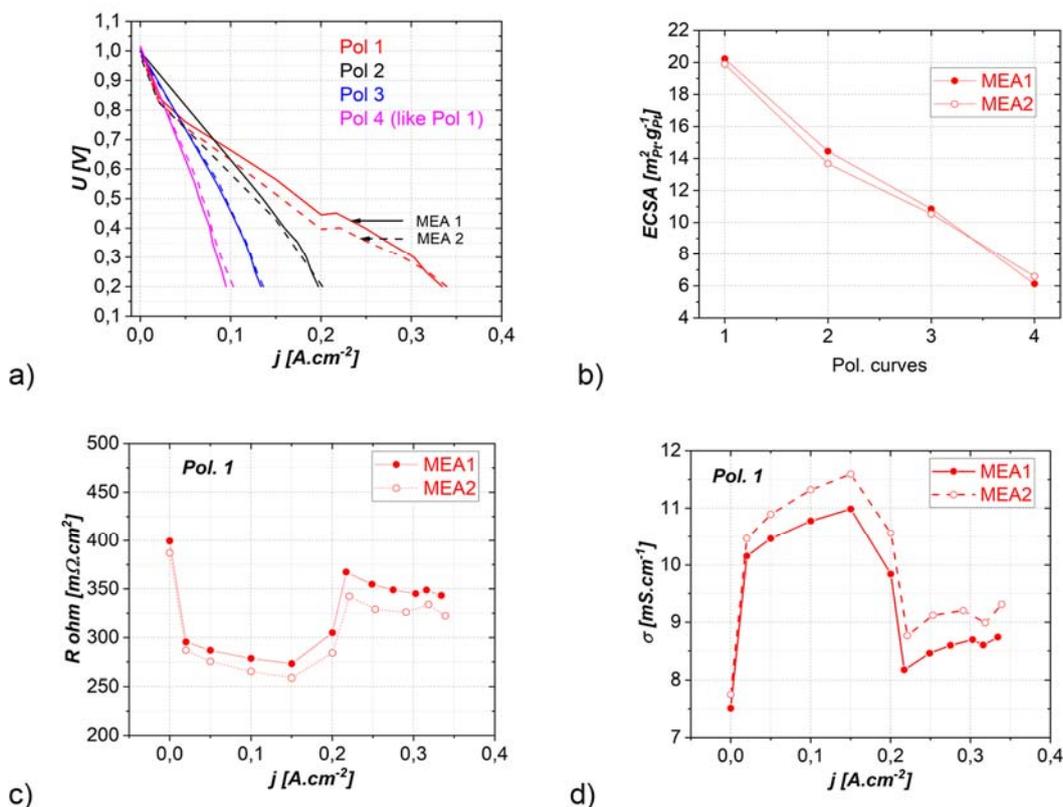


Abb. 13: a) Strom-Spannungskennlinien b) Polkurven in Abhängigkeit des ECSA c) Widerstand über die Stromdichte und d) spez. Leitfähigkeit über die Stromdichte.

Die AEMFC-Ergebnisse zeigen eine sehr hohe OCV von bis zu 1.04 V. Die erreichte Grenzstromdichte liegt für Pol 1 bei ca. 0,3 $A.cm^{-2}$, welche die höchste von allen Polkurven ist (Abbildung 13a). Die ECSA-Werte (Abb. 13b) sind sehr niedrig und die ohmschen Widerstände, in Abb. 13c dargestellt, liegen bei 250 – 350 $m\Omega.cm^2$, welche vergleichsweise zu PEMFC-Widerständen noch sehr hoch sind. Das könnte an der fehlenden KOH-Aktivierung und Zirkulation während des Brennstoffzellenbetriebes liegen, wodurch die Membran an Leitfähigkeit verliert. Zudem lässt sich ein irreversibler Leistungsverlust beobachten, denn die Leistung von Pol 4, welche eine reproduzierte Kurve von Pol 1 ist, ist schlechter Pol 1 unter den identischen Bedingungen. Insgesamt ist daher noch von einer niedrigen Reaktionskinetik auszugehen, jedoch sind die Ergebnisse dieser Messung ausreichend, um einen Vergleich der im Projekt hergestellten PPQ-Membrane zu erzeugen.

Die vielversprechendste Membran aus dem Projekt AEM-BPQ, nämlich HP 7h 6.2., wurde mit den oben beschriebenen Elektroden appliziert und nach dem gleichen Protokoll getestet. Es scheint, dass die mechanische Stabilität der Membran nicht für die Anwendung in AEMFC optimiert wurde, wo bei 60 °C mit Wasserdampf gesättigter Wasserstoff (100 % relative Luftfeuchtigkeit) und Luft an der Anode bzw. der Kathode zugeführt werden. Das gemessene Leerlaufpotential (OCP) betrug ca. 0,55 V für beide identischen MEAs. Der gemessene Wasserstoff-Durchtritt betrug 35 $mA.cm^{-2}$, was 35-mal höher ist als der Wasserstoff-Durchtritt für Protonenaustauschmembranen mit ähnlichen Dicken. Dieser hohe Wasserstoffübergang ist der Grund für den niedrigen OCP und die Einzelzellen-AEMFC konnte keinen Strom erzeugen.

5.2 Elektrolysetests (ZBT)

Ausgehend von den in AP 3.4 ausgewählten Elektroden wurden verschiedene kommerzielle Membrane und schließlich die Polymere (AP 2 Tab. 1) der Reihe nach im Elektrolysebetrieb getestet. Um die Leistungsfähigkeit der Membrane beurteilen zu können, wurden neben Strom-Spannungskennlinien auch impedanzspektroskopische Messungen durchgeführt. Dabei wurden Hochfrequenzwiderstände (HFR) gemessen, um die ionische Leitfähigkeit der Membrane in Abhängigkeit der Betriebsleistung abschätzen zu können. Vor dem Betrieb wurden die Membrane einen Tag in 1 M KOH in einem luftdichten Behälter aktiviert, um einen ordnungsgemäßen Ionenaustausch zu gewährleisten. Eine weitere Reinigung ist nicht erforderlich, da die Produkte der CO₂-Vergiftung unter den hohen Spannungen während der Wasserelektrolyse zu CO₂ oxidiert werden und dieses mit den Produktgasen ausgetrieben wird.

Tab. 8: Gemessene Stromdichten in mA/cm² der MEAs bei einer Spannung von 2 V.

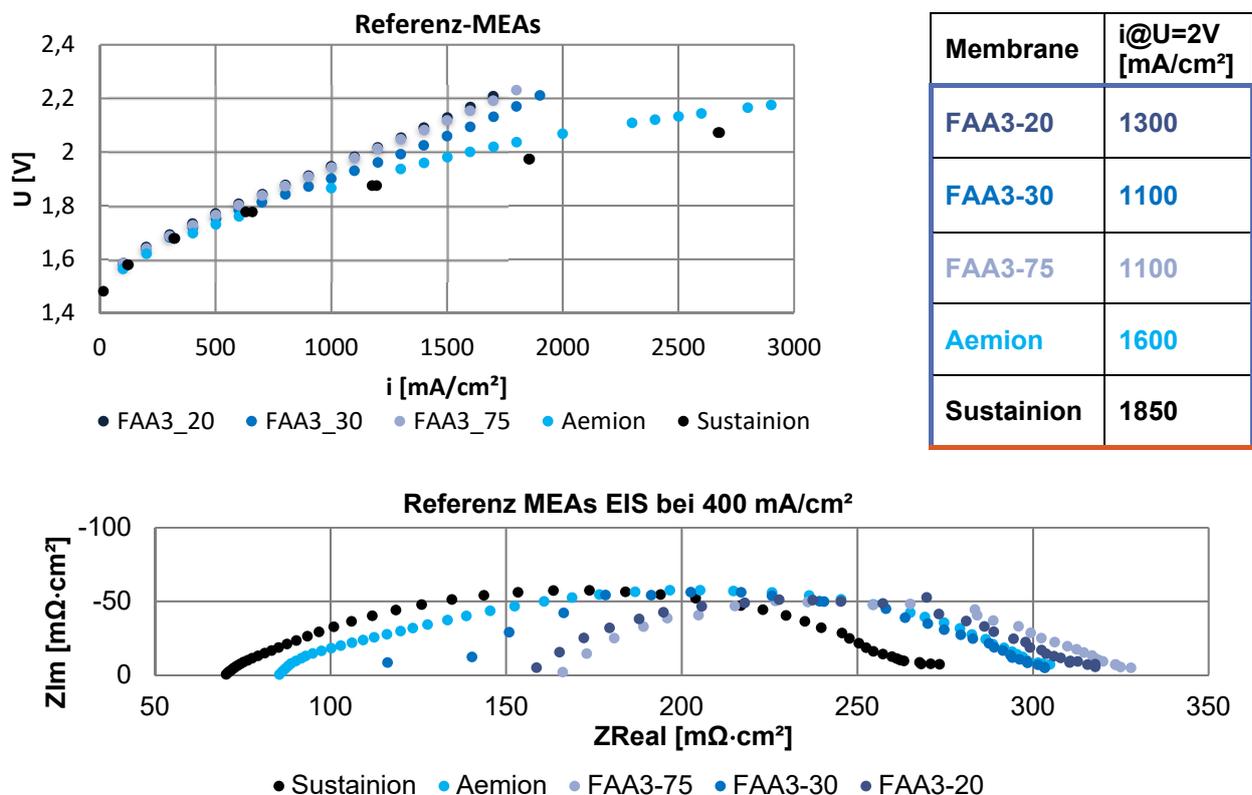


Abb. 14: Strom-Spannungskennlinien der Referenz-MEAs (oben) und EIS-Messungen (unten).

Die Messungen erfolgten in einer Zelle der Firma Baltic FuelCells GmbH. Der Anpressdruck der Zelle wird über die Druckluft geregelt, welche 1 bar Überdruck betrug. Die MEAs wurden zwischen zwei Strömungsfelder (Bipolarplatten mit Strömungskanälen) (Kathode: platinierter Titan, Anode: Edelstahl) platziert, welche jeweils eine aktive Fläche von 5 cm² haben. Für jede Versuchsreihe wurden die MEAs bei einer Temperatur von 60 °C und einer frischen 1 M KOH-Lösung mit einer Förderrate von 30 ml/min auf der Anoden- und Kathodenseite betrieben. Zur Konditionierung wurden die MEAs 10 Minuten (5 Minuten Open Circuit Voltage und 5 Minuten bei 0,4 A.cm⁻²) vor der Messung betrieben. Die Messungen der Strom-Spannungskennlinien wurden galvanostatisch bis zu einer maximalen Spannung von 2,2 V durchgeführt. Die einzelnen Betriebspunkte der Kennlinie wurden dabei mit einer Haltedauer von 60 Sekunden ausgeführt. Die

Impedanzspektren wurden mit der höchsten Frequenz beginnend von 10 000 Hz bis 1 Hz gemessen, die Amplitude betrug 10 % des angelegten DC-Stroms.

Zur Charakterisierung von Referenz-MEAs wurden im ersten Schritt die ausgewählten Elektroden mit verschiedenen kommerziellen Membranen getestet und geprüft, ob die Ergebnisse durch den hier eingestellten Mess- und Versuchsaufbau vergleichbar mit den Werten aus der Literatur sind. Im Anschluss wurden die BPQ-Membranen charakterisiert. In der Abbildung 14 sind die Strom-Spannungskennlinien der Referenz-MEAs und EIS-Messungen zusammengefasst.

In einem PGM-System aus der Literatur erreicht die FAA3-75 eine Stromdichte von 460 mA/cm^2 bei einer Spannung von $1,8 \text{ V}$ bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ und 1 M KOH -Lösung [<https://doi.org/10.1115/1.4047963>]. Die elektrochemische Messung in der AEM-Testumgebung des ZBT ergab für dieselbe Membran eine sehr gute Stromdichte von ca. 630 mA/cm^2 bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ und bei derselben Spannung. Die Firma Dioxide Materials publizierte Messergebnisse ihrer Materialien (Kathode: NiMoCo auf Nickelvlies, Membran: Sustainion, Anode: NiFe_2O_4 auf Edelstahlvlies) von 1 A/cm^2 bei $1,9 \text{ V}$ mit einer PGM-freien Kathode bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ [<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.10.050>]. In dieser Versuchsreihe am ZBT dagegen konnte eine Stromdichte von $1,2 \text{ A/cm}^2$ bei $1,9 \text{ V}$ mit einer Pt-Kathode erzielt werden. Demzufolge ließen sich erfolgreich Referenz-MEAs von im Vergleich hoher Leistungsfähigkeit herstellen, welche sich gut vergleichen lassen und reproduzierbar sind.

In der nachfolgenden Abbildung 15 sind die die Polarisationskurven der verschiedenen HP-Membrane dargestellt. Dabei wurde Pt/C auf Kohlenstoffvlies mit Nafion als Ionomer für die Kathode verwendet und NiFe_2O_4 auf Edelstahlvlies mit Nafion von der Firma Dioxide Materials als Anode. Die Stromdichten der einzelnen Proben sowie der HFR über EIS-Messungen als Maß für die ionische Leitfähigkeit ist in der darunter liegenden Tabelle 9 zusammengefasst.

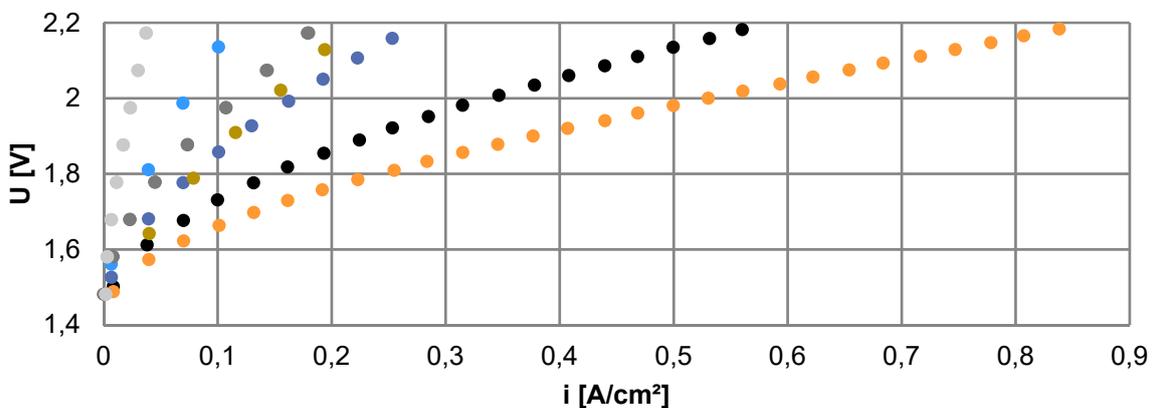


Abb. 15: Strom-Spannungskurven der BPQ-Membrane.

Tab. 9: Zusammenfassung HFR bei 100 mA/cm² und spez. Leitfähigkeit der untersuchten Membranen.

Polymer	Stromdichte [A/cm ²] bei 2V	HFR [mΩ·cm ²]
HP 7h 6.2 	0,530	483
HP 14h 4.1 	0,310	640
HP 14h 4.2 	0,162	1727
HP 7h 2 	0,158	1274
HP 7h 4a 	0,108	2600
HP 7h 6.1 	0,069	3179
HP 14h 2 	0,023	12158

Die gemessenen Hochfrequenzwiderstände sowie die daraus berechneten spezifischen Leitfähigkeiten ausgewählter Proben im Vergleich zu den kommerziellen Membranen sind tabellarisch in der Tabelle 10 zusammengefasst.

Tab. 10: Zusammenfassung HFR bei 200 mA/cm² und spez. Leitfähigkeit der untersuchten Membranen.

Polymer	HFR [mΩ cm ²] bei 0,2 A/cm ²	Spez. Leitfähigkeit [mS/cm]
HP 7h-2	1274	2,35
HP 14h-2	9353	0,32
HP 7h-4a	4821	0,66
HP 7h 6.1	3179	0,75
HP 14h 4.2	1727	2,31
HP 14h 4.1	640	3,12
HP 7h 6.2	483	8,28
FAA3-75	174	52,08
FAA3-30	196	15,30
FAA3-20	133	15,03
Aemion	85	588
Sustanion	70	714

AEM-BPQ Einfluss Membrandicke:

Die Strom-Spannungskennlinien zeigen, dass eine Abnahme der Membrandicke tendenziell eine Verbesserung der Leistung bewirkte. Die beste Performance konnte mit der HP 7h-4b

($16.9 \pm 6.3 \mu\text{m}$) erzielt werden, welche bei einer Spannung von 2 V eine Stromdichte von etwa 400 mA/cm^2 erreichte. Gleichzeitig war die dünnste Membran die anfälligste für Brüchigkeit, da diese einmal vor und einmal während des Betriebes gerissen ist, sodass kein Hochfrequenzwiderstand vermessen werden konnte. Damit lässt sich ein leichtes Degradationsverhalten des Polymers während der Reaktion vermuten. Es wird aber erwartet, dass durch die Syntheseoptimierung hohe Molekulargewichte der PPQs realisiert werden können, die zu dünnen Membranschichten $< 20 \mu\text{m}$ mit einer ausreichenden mechanischen Stabilität verarbeitet werden können.

AEM-BPQ Einfluss Molekulargewicht:

Die Probe HP 7h-2 ($30 \pm 6 \mu\text{m}$) mit den höchsten Molekulargewichten erreichte eine Stromdichte von 158 mA/cm^2 bei 2 V. Von den synthetisierten BPQ-Proben weist diese einen HFR von $1274 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ und damit eine spezifische Leitfähigkeit von $2,35 \text{ mS/cm}$ auf (Tabelle 9). Damit ließe sich auf eine erhöhte mechanische und chemische Stabilität schließen, wodurch der Ionentransport verbessert werden konnte. Folglich konnte damit einer Degradation während der Reaktion bei dünneren Membranen entgegengewirkt werden. Zudem war der Einbau der Membran in das Zellsystem am einfachsten, da sich diese nach ihrer Aktivierung in 1 M KOH nicht so stark zusammenrollte. Um diesen positiven Einfluss des höheren Molekulargewichtes auf die mechanische Stabilität der quaternisierten Membranen zu überprüfen, werden neue Polyphenylchinoxaline mit höheren Molekulargewichten synthetisiert, was auf Grund des Einsatzes eines neuen Synthesewegs für die Herstellung des Tetraamins in Zukunft möglich sein sollte.

AEM-BPQ Einfluss Quaternisierungsgrad:

HP 14h-2 ($30 \pm 6 \mu\text{m}$) und HP 7h-4a ($32.8 \pm 11.6 \mu\text{m}$) haben eine ähnliche Membrandicke und dasselbe Molekulargewicht, unterscheiden sich aber in ihrer Quaternisierungszeit. Die hier erzielten Ergebnisse deuten darauf hin, dass eine Quaternisierungszeit von 14 Stunden überraschenderweise zu einer Verschlechterung der Leitfähigkeit und der damit verbundenen Leistung führt. In den vorherigen Laborversuchen stellte sich die Quaternisierungszeit von 7 h als Optimum heraus. Bei dieser Quaternisierungszeit wird die Chinoxalineinheit höchstwahrscheinlich einfach quaternisiert, so dass reproduzierbare Quaternisierungsgrade mit 7h eingestellt werden können. Für die Probe HP 14h-2 wurde der höchste Hochfrequenzwiderstand von $12158 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ gemessen. Die spezifische Leitfähigkeit beträgt damit nur $0,32 \text{ mS/cm}$, was die geringste Leitfähigkeitsmessung der gesamten Messreihe ist.

Die Membrane mit der Bezeichnung „EK 305_2/HP7h_7 1:1“ und „EK 305_2/HP7h_7 1 :3“ wurden zwar in die Elektrolysezelle aufgebaut, es konnten jedoch keine Strom-Spannungskennlinien aufgrund sehr hoher Widerstände aufgenommen werden. Daher wurden weitere Synthesen mit Blendsystemen aus quaternisiertem PPQ und Polycarbazol unternommen. Zur mechanischen Stabilisierung der bisher hergestellten PPQ-Membrane wurden Blendsysteme in die Polymerstruktur eingebaut und schließlich die entwickelte Membrane in der Elektrolysezelle nach demselben Messverfahren getestet. Die Membranproben KE105/4QA_4B und KE105/4QA_4d konnten nicht vermessen werden, da diese während der Aktivierung in 1 M KOH Risse aufzeigten. Es scheint, als wären diese nicht lange in einer alkalischen Lösung beständig (Abb. 16.)

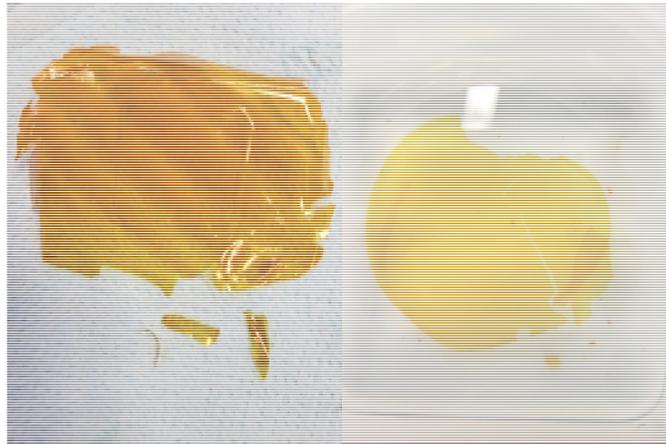


Abb. 16: KE105/4QA_4B und KE105/4QA_4d zeigen Instabilität in 1 M KOH Lösung.

Die Membranen mit Blendsystem mit der Bezeichnung KE105/4QA/HP7h 7_2A und KE105/4QA/HP7h 7_2 konnten dagegen vermessen werden. Die Ergebnisse sind nachfolgenden Abb. 17 dargestellt.

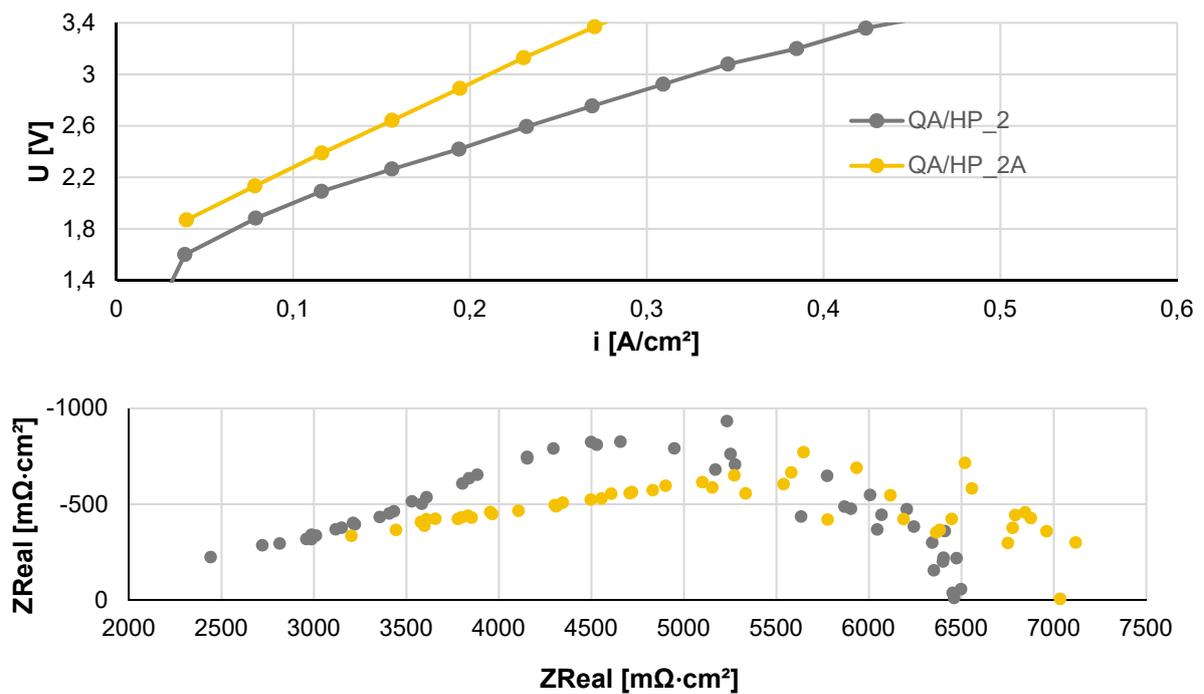


Abb. 17: Strom-Spannungskurven (oben) und EIS-Messungen bei 1 A (unten).

Es fällt auf, dass höhere Spannungen notwendig sind, um die gemessenen Stromdichten zu erreichen. Dies könnte an der Membrandicke der Proben liegen, da diese zwischen $82,5 \pm 27$ und $73,7 \pm 21$ liegen, welche damit höher liegen als die reine PPQ-Membrane. Zudem wurden höhere Hochfrequenzwiderstände von 2300 – 3000 $m\Omega \text{ cm}^2$ beobachtet, sodass von einer geringen spezifischen Leitfähigkeit der Membrane auszugehen ist.

Zusammenfassung

Neue Membrane werden mit dem Ziel entwickelt, die ionische Leitfähigkeit und chemische Alkalistabilität zu erhöhen. Im Rahmen des Projektes AEM-BPQ konnten diese neuartige fluorfreie Polyphenylchinoxaline (PPQs) zunächst als Polymere erfolgreich entwickelt und anschließend zu hydroxidionenleitfähigen Anionenaustauscher-Membranen (AEM), die in der Wasserelektrolyse und beginnend auch in der Brennstoffzelle in-situ getestet werden, weiterverarbeitet werden. Nach der erfolgreichen Synthese der PPQ-Polymere konnten diese anschließend quaternisiert werden, wobei davon auszugehen ist, dass pro Monomereinheit eine quaternisierte Einheit vorhanden ist. Die Ionenaustauscherkapazität von $\sim 1,59$ mmol /g konnte bestimmt werden, welches einer quaternisierten Gruppe pro Monomereinheit entspricht. Trotz Variation der Alkylierungsbedingungen gelang es jedoch bisher nicht höher quaternisierte PPQ-Polymere zu erhalten. Aus den quaternisierten PPQ-Polymeren konnten mechanisch stabile Membranen hergestellt werden, die eine thermische Stabilität bis ca. 300 °C aufweisen. Auch die geringe Wasseraufnahme der PPQ-Membranen von ca. 6% zeigt, dass diese neuartige Membrane vielversprechende Eigenschaften wie geringes Quellen (< 1 %) aufweisen. Die hergestellten AEM-BPQ-Membranen sind in der AEM-Elektrolyse einsetzbar und erreichen derzeit Stromdichten von bis zu 530 mA/cm² bei 2 V und eine spez. Leitfähigkeit von 8 mS/cm bei 60°C. Im direkten Vergleich zu den kommerziellen Membranen sind höhere ohmsche Widerstände und Ladungstransferwiderstände gemessen worden, was auf eine niedrigere spezifische Leitfähigkeit deutet (Vgl: Fumatech Membran: FAA3-75, 1,54 A/cm², 51 mS/cm).

Die in-situ Charakterisierung, welche Polarisationskurven und EIS-Messungen umfasst, lässt eine zuverlässige Bewertung der Membranproben zu. Hierzu kann die Performance der Membran durch die gemessenen Strom-Spannungskurven und die ionische Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Betriebsleistung abgeschätzt werden.

Basierend auf den hier vorgestellten Ergebnissen konnten die PPQs im Rahmen des AEM-BPQ-Projektes erfolgreich optimiert werden. Durch eine verkürzte Quaternisierungszeit von bereits 7 statt 14 Stunden konnten funktionsfähige Membrane und reproduzierbare Messungen nachgewiesen werden. Somit wird schließlich eine hier beobachtete Bestleistung von 530 mA/cm² bei 2 V und eine spez. Leitfähigkeit von 8,28 mS/cm der Membran HP 7h 6.2 beobachtet. Zudem hat die Auswertung der Ergebnisse ergeben, dass insbesondere der Einfluss des höheren Molekulargewichts und der optimierten Quaternisierungszeit einen positiven Einfluss auf die mechanische Stabilität und Leistungsfähigkeit aufzuweisen scheint.

Fazit:

- Im Fraunhofer IAP wurde eine Synthesevariante zum Aufbau von hochmolekularen Polyphenylchinoxalinen (PPQs) erarbeitet
- Die PPQs konnten erfolgreich quaternisiert werden
- Membranen mit relativ hoher OH-Leitfähigkeit von ca. 8 mS/cm bei 60°C konnten hergestellt werden

Ausblick

Die hier synthetisierten anionenleitenden Membrane zeigen im Elektrolysebetrieb vielversprechende Ergebnisse. Insbesondere ist die Entwicklung von neuen Membranmaterialien mit verbesserten Eigenschaften bei deutlich umweltfreundlichen Komponenten und günstigen Preisen von hoher Bedeutung. An dieser Stelle sind Optimierungspotentiale sichtbar, um die ionische Leitfähigkeit und die Stabilität der Membrane weiter anzuheben. Beispielsweise gibt es die Möglichkeit, auf der Basis des im Fraunhofer IAP entwickelten Synthese Know-hows andere überbrückte hetero aromatische Polymere herzustellen, um sie als Blendsysteme mit den quaternisierten PPQs zu untersuchen. Des Weiteren können kompatible Ionomerlösungen- oder Dispersionen basierend auf quaternisierten PPQ-Polymeren hergestellt werden, um den MEA-Aufbau zu verbessern. Die PPQ-Iomere sollten als Lösung in z.B. DMAc oder als Dispersion in Wasser vorliegen. Durch die Auswahl von N-heterocyclischen Ringsystemen für die Quaternisierung des Polymers wird ein erhöhter Quaternisierungsgrad angestrebt, welches die alkalische Stabilität der Membranen weiter verbessern soll. Durch die Nutzung von Blendsystemen der quaternisierten PPQ-Polymeren und der neu entwickelten heteroaromatischen Polymere wird die Stabilisierung im Langzeitbetrieb unter Vermeidung von negativen Auswirkungen (hohe Widerstände durch erhöhte Dicke) auf die Leitfähigkeit angestrebt.

Weiterhin gilt zu beachten, dass die Ergebnisse von Elektrolysetests nicht ausschließlich von der Membranprobe abhängen, sondern auch von zahlreichen Zusatzfaktoren wie beispielsweise das Ionomer, Elektrodenmaterial, Katalysator-Typ und die Katalysatorbeladung. Beispielsweise ist die Wahl des verwendeten Ionomers für die Anbindung der Katalysatorpartikel und für die optimierte Katalysator/Ionomer/Membran elektrochemische Interaktion von zentraler Bedeutung. Die Haftung der Membran und des Ionomers an der Katalysatoroberfläche hat einen signifikanten Einfluss auf die Elektrolyseleistung.

Die Untersuchung dieser Einflussfaktoren war nur zum Teil Gegenstand dieser Projektarbeit, da der Fokus primär auf die Synthese und Charakterisierung der Membranproben lag. Aus diesem Grund ist ein weiteres tiefes elektrochemisches Verständnis der Reaktionskinetik im System durch die Variation der Materialien erforderlich.

3. Gegenüberstellung der durchgeführten Arbeiten und des Ergebnisses mit den Zielen

Ziel	Ergebnis
Monomersynthese	Funktionlasierte Tetraamine und Tetraketone in hoher Reinheit hergestellt und vollständig charakterisiert
Synthese und Aufbau der Blockcopolymeren	Polyphenylchinoxaline mit verschiedenen Molekulargewichten konnten hergestellt werden.
Integration von quaternären Ammoniumgruppen in Polyphenylquinoxaline	Verschiedene Synthesebedingungen zur Einführung von quaternären Gruppen wurden untersucht und optimiert, wodurch die Leitfähigkeit der OH ⁻ -Ionen begünstigt werden konnte.
Herstellung von neuartigen Membranen (Folien)	Membrane mit unterschiedlichen Dicken und Molekulargewichten, welche nicht spröde und brüchig waren, konnten mittels Rakelverfahren erfolgreich hergestellt werden
Aufbau von Blendsystemen zur Erhöhung der chemischen und mechanischen Stabilität	Hoch quaternisierten PPO-Derivate könnten als Blends zusammen mit den Polyphenylchinoxalinen in der Membranherstellung eingesetzt werden, welche zum Teil die Stabilität verbesserten
Entwicklung eines Leitfähigkeitsverfahren zur Charakterisierung der Membrane	Basierend auf dem 4-Elektroden-Messprinzip wurde eine Testzelle für die OH ⁻ -Leitfähigkeit von alkalischen Membranelektrolyten konstruiert und zur Charakterisierung herangezogen
Überführung der AEMs in eine MEA und in-situ Tests für Elektrolyse- und Brennstoffzelle	Einbau der Membrane in Membran-Elektroden-Einheiten mit anschließender in-situ Charakterisierung in der alkalischen Elektrolyse war erfolgreich und es konnten Optimierungen der Performance hinsichtlich Synthese in Bezug auf Stabilität und Stromdichte durchgeführt werden. In der Brennstoffzelle wiesen die Membrane niedrigen OCPs auf.

4. Verwendung der Zuwendung

Forschungseinrichtung 1 (IAP):

Für den Zeitraum vom 01.05.2020 - 30.04.2023 wurde wissenschaftliches Personal im Umfang: 10,08 MM (HPA-A) und 17,66 MM (HPA-B) abgerechnet. (Insges.: **27,74 PM**)

Die leichte Überschreitung um 0,39 Personenmonate wurde rechtzeitig angezeigt.

Ausgaben für Geräte oder Leistungen Dritter wurden nicht beantragt.

Forschungseinrichtung 2 (ZBT):

Für den Zeitraum vom 01.05.2020 - 30.04.2023 wurde wissenschaftliches Personal im Umfang wie folgt abgerechnet:

HPA-A: 19,42 MM und HPA-B: 5,23 MM (Insges.: **24,65 PM**)

Die leichte Überschreitung um 0,65 Personenmonate wurde rechtzeitig angezeigt.

Ausgaben für Geräte oder Leistungen Dritter wurden nicht beantragt.

5. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die Arbeiten entsprachen dem bewilligten Antrag. Sie waren für den Projekterfolg angemessen und notwendig.

Für die anspruchsvollen Synthesearbeiten zum Aufbau der Monomere und deren Charakterisierung als auch für die Durchführung der Polymerisationen und der polymeranalogen Reaktionen wie auch für die ex situ- und in situ-Untersuchungen der Membranen und MEAs war der Einsatz von wissenschaftlich techn. Personal notwendig.

6. Darstellung des wissenschaftlichen-technischen und wirtschaftlichen Nutzen der erzielten Ergebnisse insbesondere für KMU sowie ihres innovativen Beitrags und ihrer industriellen Anwendungsmöglichkeiten

Die umweltfreundliche Erzeugung vom Wasserstoff aus erneuerbarer Energie mittels Wasser-Elektrolyse stellt ein sehr wichtiges Anwendungsfeld für AEMs dar. Derzeit werden die höchsten Wasserstoffproduktionsraten und Wasserstoffreinheiten durch die PEM-Elektrolyse erreicht, für die als Anoden-Katalysator bislang Iridium erforderlich ist, das noch zehnmals seltener als Platin ist (beide sind PGM). Daher ist die Entwicklung von chemisch stabilen und kostengünstigen Anionenaustauschermembranen, die nicht den Einsatz von PGM-Katalysatoren erfordern, sowohl für die Elektrolyse für die Wasserstoffproduktion als auch nachfolgend für die Brennstoffzellen von entscheidender Bedeutung.

Um die Technologie der Wasser-Elektrolyse und insbesondere die der AEM-Elektrolyse realistisch und nachhaltig in den Massenmärkten der Speicherung von erneuerbaren Energien in naher Zukunft einsetzen zu können, sind gegenüber dem Stand der Technik weitere Technologieschritte erforderlich. So gilt es, die unzulängliche Langzeit-Stabilität der Baugruppen zu verbessern und die hohen Kosten der aktuell eingesetzten Materialien und Technologien zu reduzieren. In diesen Anwendungsfeldern stellen fluorfreie OH-leitfähige Polymermembranen (AEM) wichtige Bestandteile dar, die es gilt über den Stand der Technik hinaus weiter zu entwickeln. Davon profitieren vor allem auch mittelständische Firmen. Die Entwicklung von fluorfreien anionenleitfähigen Polymeren und die für die Synthese notwendigen Monomere ist z.B. für Synthon GmbH oder auch Orgentis GmbH, die darauf spezialisiert sind, Auftrags-synthesen zur Herstellung von Feinchemikalien durchzuführen, von großem Interesse, da sie dadurch ihr bisheriges Produktportfolio erweitern und damit ein vollkommen neues Marktsegment bedienen können. Ebenfalls interessant ist die Neuentwicklung für KMUs, die sich mit Nachhaltigkeit und Recycling beschäftigen, wie z.B. die Wolfram Chemie GmbH um eine umweltschonende Alternative zu herkömmlichen AEMs zu ermöglichen. Unternehmen wie z.B. Freudenberg und 3M Dyneon können ebenso von der Neuentwicklung von AEM-Membranen profitieren. In Deutschland existieren außerdem einige Unternehmen mit einem großen Know-how im Bereich der Herstellung von Membranen wie z.B. die Fumatech GmbH, die PCCell GmbH, die selbst alternative Materialien entwickeln. Unternehmen, die Stacks und Systeme für Elektrolysen und Brennstoffzellen herstellen, wie z.B. Riesaer Brennstoffzellen GmbH, Eilenburger Elektrolyse- und Umwelttechnik (EUT) GmbH, Gaskatel GmbH, Sylatech GmbH oder auch Baltic Fuel Cells GmbH können ebenfalls von der Neuentwicklung profitieren. Neben klein- und mittelständischen Unternehmen ist die neu entwickelte Synthese auch für Großkonzerne wie z.B. Evonik, BASF, Gore, die unter anderem Materialien für Protonenaustauscher-Membranen anbieten von Bedeutung.

Sowohl die Synthese der Monomere als auch die Polymerisation ist für mittelständische Unternehmen die darauf spezialisiert sind, Auftrags-synthesen zur Herstellung von Feinchemikalien durchzuführen, von großem Interesse, da sie dadurch ihr bisheriges Produktportfolio erweitern können. In Deutschland existieren außerdem einige Unternehmen, mit einem großen Know-how im Bereich der Herstellung von Membranen die selbst alternative

Materialien entwickeln. Außerdem profitieren dann auch mittelständische Firmen, die Stacks und Systeme für Elektrolysen und Brennstoffzellen herstellen. Mögliche Anwendungsfelder für Brennstoffzellen sind energieautarke Systeme, vor allem aber der Fahrzeugantrieb wovon vor allem Mittelständler bzw. Zulieferer für die Automobilindustrie profitieren können, die dazu Stacksysteme entwickeln und bereitstellen

7. Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

- Durchgeführte Transfermaßnahmen (von Projektbeginn bis heute):

Maßnahme	Ziel	Ort/ Rahmen	Datum/ Zeitraum
Kommunikation des Projektbegleitenden Ausschusses (PA)	Fortlaufende Diskussion der Forschungsergebnisse mit den Mitgliedern des PA	Vorstellung des Forschungsvorhabens und Diskussion des weiteren Vorgehens	PA1: 10.02.2021 PA2: 30.03.2022 Bilaterale Absprachen u.a. Fumatech, Laufenberg, 3M
Internetpräsenz	Rasche und umfassende Verbreitung der Ergebnisse	Veröffentlichung der am PA vorgetragenen Präsentationen auf der IUTA Internetpräsenz	Seit dem 10.02.2021
Kommunikation mit Unternehmen außerhalb des PBA	Einbeziehung, wenn Potenziale in Bezug auf den Projekterfolg oder für das Unternehmen erkannt wurden	Bilaterale Absprachen	Fumatech: Dezember 2020, Dezember 2022 Synthon: November 2020, September 2021, Mai und Oktober 2022 Gore: Ende 2022 Bosch: 2023 Wolfram Chemie: 2023
Vortrag oder Poster	Transfer der Ergebnisse bei internationalen Konferenzen	Teilnahme an AiF Brennstoffzellen Allianz, Poster "Development of Chemically Stable and Cost-Effective Anion Exchange Membranes based on Quaternized Polyphenylquinoxalines (AEM-BPQ)" Poster Workshop on Ion Exchange Membranes for Energy Applications- EMEA Juni 2021	21-22.09.2022 Juni 2021
Vorstellung des Projekts und der Ergebnisse bei Konferenzen und Tagungen	Vorstellung der aktuellen Forschungsergebnisse	Netzwerken und Austausch auf Veranstaltungen in Präsenz: Energietechnik 2022 Wasserstoffnetzwerktreffen Durch2atmen Innovationstag Mittelstand	März 2022 Juni 2022

- Geplante Transfermaßnahmen (auch nach Projektende)

Maßnahme	Ziel	Ort/ Rahmen	Datum/ Zeitraum
Treffen des Projektbegleitenden Ausschusses (PA)	Fortlaufende Diskussion der Forschungsergebnisse mit den Mitgliedern des PA	Abschlusspräsentation und Diskussion der erzielten Ergebnisse	Quartal I 2023
Ausstellung	Transfer der Ergebnisse in die Wirtschaft	Nationale Messen (durch CENIDE)	Ab 2023
Publikation	Publikationen in Form von wissenschaftlichen Beiträgen	in Fachzeitschriften (branchenspezifische Zeitschriften, sowohl wissenschaftliche als auch anwendernahe)	Bis zu 1 Jahr nach Projektende
Internet-Auftritt	Information für eine breite Öffentlichkeit	Internetpräsenzen bei IUTA, IAP und ZBT	laufend Pressemitteilung 08/2023 IAP Social Media Beitrag 08/2023 IAP
Veröffentlichung des Abschlussberichtes	Information der Öffentlichkeit	Internetpräsenzen von IUTA, ZBT	Nach Abschluss des Vorhabens, 2023
Weitergabe des Wissens an zukünftige Mitarbeiter der Industrie	Aufgreifen der Themen in Vorlesungen	Vorlesung zu Polymere und Energie, Uni Potsdam, Sommersemester	fortlaufend

Einschätzung der Realisierbarkeit dieses Transferkonzepts

Nach den bisherigen Erfahrungen kann auch die Realisierbarkeit der noch geplanten Maßnahmen als recht hoch eingeschätzt werden.