

Abschlussbericht: Beyond-PFSA

Förderkennzeichen: 03SF0643C

Ionomer- und Membranentwicklung

im Rahmen des Verbund-Projekts

Fluor-freie Membran-Elektroden-Einheiten (MEA) für PEM-Brennstoffzellen

Förderzeitraum: 01.01.2022 – 31.12.2024

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung unter dem Förderkennzeichen 03SF0643C gefördert.

Gefördert durch:



**Bundesministerium
für Forschung, Technologie
und Raumfahrt**

Die Verantwortung für den Inhalt dieses Berichts liegt bei den Autoren:

Name: David Hicke
Firma: FUMATECH BWT GmbH
Adresse: Carl-Benz-Straße 4
74321 Bietigheim-Bissingen

ZE	FUMATECH BWT GmbH Carl-Benz-Straße 4 74321 Bietigheim-Bissingen	Förderkennzeichen Nr.: 03SF0643C
Vorhabenbeschreibung:	Verbundvorhaben Beyond-PFSA: Fluor-freie Membran-Elektroden-Einheiten (MEA) für PEM-Brennstoffzellen; Teilvorhaben: Beyond-PFSA-FUMA Entwicklung von Monomeren, Polymeren, Membranen und Ionomerlösungen	
Laufzeit:	01.01.2022 – 31.12.2024	
Berichtszeitraum:	01.01.2022 – 31.12.2024	

I. Kurz Darstellung

1. Aufgabenstellung

Die FUMATECH befasste sich in dem Projekt zum einen mit der Bereitstellung von Monomeren für die Projektpartner KDK und University of Georgia sowie der Herstellung von hochmolekularen und hochsulfonierten Polysulfonen. Ziel war dabei kostengünstig Monomere und Polymere darstellen zu können, um erste Eindrücke über die Kommerzialisierbarkeit der Synthese zu bekommen (Upscaling wird in Fluorfreie MEA behandelt, ist damit klar abgetrennt von diesem Projekt).

Zum anderen wurde die Entwicklung und Herstellung von Ionomerlösung basierend auf den oben genannten Polysulfon für die Elektrodenherstellung, durchgeführt von den Projektpartnern, untersucht

Der Schwerpunkt der Arbeit bei der FUMATECH war jedoch die Entwicklung und Fertigung von ultradünnen Membranen für die Brennstoffzelle zu entwickeln (<10 µm). Die Membran sollte bezüglich Kosten, Leistung und Stabilität eine zukünftige Alternative zu herkömmlichen PFSA-Membranen darstellen und dahingehend streng evaluiert und optimiert werden.

2. Voraussetzungen unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Ausgangspunkt für den genehmigten Projektantrag war die Entwicklung der neuartigen Polymerklasse der sulfonierten Polysulfone (sPPS) am MPI in Stuttgart. Diese Polymere zeichnen sich dadurch aus, dass der aromatische Ring, der die Sulfonsäuregruppe trägt, ausschließlich von elektronen-ziehenden Gruppen (-SO₂-) umgeben ist. Dies führt zu einer hervorragenden hydrolytischen und oxidativen Stabilität der Sulfonsäuregruppe am Polymer. Die erste Synthese wurde im Patent von M. Schuster *et al* beschrieben (Patentanmeldung PCT/EP2006/002087). In der Folge gab es eine Reihe von Arbeiten, welche u.a. auch im Rahmen des BMBF geförderten Verbundvorhabens HiPEM mit den Partnern MPI-P in Mainz, MPI-FKF in Stuttgart, DKI in

Darmstadt und IPF in Dresden (Förderkennzeichen 03SF0323) und des BMWK geförderten Vorhabens HiPEM der FUMATECH (Förderkennzeichen 0327772) durchgeführt wurden. Diese Arbeiten stellten die Grundlage für die darauffolgenden PSUMEA-Projekte dar (Förderkennzeichen 03ET2004C), (Förderkennzeichen 03SF0473), (Förderkennzeichen 03EK3045D). Die intrinsische hohe chemische Stabilität wurde in den Projekten bestätigt und durch weitere Optimierungen wurde die mechanische Stabilität weiter verbessert. Weiterhin konnten leistungsstärkere Membranen durch vorantreibende Forschung entwickelt werden.

In den damaligen Projekten wurden sowohl die Brennstoffzell-Anwendung als auch die Anwendung in der Wasserstoff Elektrolyse untersucht. Im Vergleich dazu wurde die Membran in diesem Projekt ausschließlich in der Brennstoffzelle untersucht.

Die FUMATECH war von Beginn des Projektes optimal für die genannten Aufgaben ausgestattet: Eine automatische Membranfertigungslinie für großtechnische Produktionen, sowie eine Versuchsrakelanlage für Vorversuche zur Membranherstellung im Labor sollten zur Herstellung von Membranen im größeren Maßstab und in reproduzierbarer Qualität dienen. Für die Monomer- und Polymersynthese und für die Produktion von Lösungen und Dispersionen im Pilotmaßstab standen Glasreaktoren und Edelstahlreaktoren (im Maßstab 0.3 – 50 L) zur Verfügung. Zur *ex-situ* Charakterisierung von Polymeren, Lösungen und Membranen wurden verschiedene Verfahren angewandt, wie u.a. rheologische Untersuchungen (Rheometer, Ubbelohde), thermische Analysen (TGA, DSC), mechanische Analysen (Zug-Dehnung) und Leitfähigkeitsmessungen, die alle in-house durchgeführt werden konnten.

3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Das Vorhaben wurde bis zum Schluss nach dem vorgelegten Arbeitsplan abgearbeitet. Alle Arbeitspakete (AP) wurden bearbeitet und die gesetzten Meilensteine (MS) erfüllt. Eine weitere Optimierung ist jedoch notwendig, um die Ziele für eine kommerzielle Brennstoffzelle (BZ) zu erreichen. Im Folgenden sind die APs und MSs in ihrem zeitlichen Ablauf diskutiert.

In AP1.1 wurde die Sulfonierung des Monomers durchgeführt und sulfoniertes Difluorodiphenylsulfon in einer Ausbeute von 60% in einer Ansatzgröße von bis zu bis zu 1.5 kg Produkt hergestellt. Zudem wurden das entsprechende Monomer mit den Dichloro-Gruppen in größeren Mengen (300-400g Ansätze) synthetisiert (s. Abb. 1). Alle Monomere wurden den Projektpartnern fristgerecht in ausreichender Menge zur Verfügung gestellt. Abschließend wurde die Synthese des neuen XXL-Monomers, welches in der University of Georgia entwickelt wurde, untersucht. Diese Aufgabe konnte allerdings nicht im Rahmen des Projektes abgeschlossen werden.

Weiterhin wurden in Arbeitspaket AP1.2 verschiedene Polymere synthetisiert und untersucht, um die Wasseraufnahme der Polymere zu kontrollieren. Dabei wurden zunächst verschiedene Strategien verfolgt. Zum einen wurden die Polysulfoninomere mit anderen Polymeren verblendet, zum anderen wurden Polymere entwickelt, um einen Crosslinking-Ansatz zu untersuchen. Zum Ende des Projektes zeigte sich, dass Polysulfone mit einer Mikroblocstruktur die Kontrolle der Quellung und der Wasseraufnahme erlaubte.

In AP1.3 hat man sich mit der Entwicklung von Ionomerlösungen befasst. Hierfür wurden Lösungen mit verschiedenen Konzentrationen an Polymeren, und damit auch unterschiedlichen Viskositäten, hergestellt und ihr Castingverhalten untersucht. Dazu wurden Tests zu Dispersion basierend auf sulfonierten Polysulfonen durchgeführt und eine Rezeptur entwickelt für eine Dispersion zur Elektrodenherstellung.

In AP2 wurden angestrebt aus den entwickelten Polymeren und daraus entstandenen Polymerlösungen Membranen herzustellen und Verstärkungskonzepte (AP 2.1) und Blendrezepturen (AP 2.2) zu testen. Neue Verstärkungsmaterialien basierend auf PE, PP und PPS wurden untersucht. Früh zeigte sich ein Favorit in den Verstärkungen. Die meisten Verstärkungen waren zu dick und daher nicht geeignet für die kommerzielle Brennstoffzell-Anwendung. Eine PE-Verstärkung mit einer Dicke von 5 μm ließ sich gut imprägnieren und zeigte gutes mechanisches so wie elektrochemisches Verhalten. Dabei wurden die Meilensteine MS1 und MS2 erreicht. Für das Verbenden des Polysulfons wurde hauptsächlich PBI-Polymere ausgesucht. Es wurden aber auch Polymere wie PSU und PES untersucht. Letztere führten zu keiner homogenen Lösung und wurden verworfen.

Das Untersuchen von Blendmembran (AP2.2) wurde innerhalb des ersten Projektjahres verworfen. Das Konzept die Polymere über ionischen Bindungen zu vernetzen und die Membran somit mechanisch zu verstärken war für die Betriebstemperatur der Zelle nicht geeignet. Daraufhin wurden Membranen im Labormaßstab hergestellt, um Crosslinking-Strategien zu untersuchen. Diese zeigten ebenfalls Probleme bei der Herstellung. Das Crosslinking konnte nicht reproduzierbar oder nicht durchgeführt werden Aufgrund von chemischen Limitierungen.

Zum Ende des Projekts wurden Membranen aus Polysulfonen produziert, die eine Mikroblocstruktur aufwiesen (Ergebnis aus AP1.2). Es wird vermutet das teilkristalline Strukturen sich im Polymer ausbilden die Quellung somit reduzieren sollen. Dadurch ist es abschließend gelungen, ultradünne, PE-verstärkte Membranen, geeignet für die Brennstoffzell-Anwendung, in AP2.1. zu produzieren (Für Produktion der Membrane s. AP 2.4).

AP 2.3 befasste sich mit der Verwendung von Additiven. Auf diesem AP wurde weniger intensiv gearbeitet bedingt durch den zeitintensiven Strategiewechsel von Blendrezeptur zu Mikroblocstruktur. Zudem ergab sich eine Membran in den KPIs unter Verwendung einer Verstärkung ohne zur Hilfenahme von Additiven, was die Priorität dieses APs senkte.

Die aus den vorherigen Arbeitspaketen ermittelten Ergebnissen wurden in AP2.4 zusammengeführt, um an der Testproduktionslinie in einem Roll-to-Roll-Verfahren Membranen herzustellen. Die hergestellten Membranen wurden charakterisiert und an Projektpartner weitergegeben für Tests in der BZ.

Balkenplan

Arbeitspakete		Partner und geplante Personen Monate	Zeitraum in Jahren und Quartalen													
			1. Jahr				2. Jahr				3. Jahr					
			Q 1	Q 2	Q 3	Q 4	Q 1	Q 2	Q 3	Q 4	Q 1	Q 2	Q 3	Q 4		
1 PPS-Polymer Entwicklung		26														
1.1 Herstellung von Monomeren		8														
1.2 Synthese von PPS-basierten Polymeren		8														
1.3 Entwicklung / Herstellung von Ionomerlösungen / Dispersionen		10														
2 Entwicklung PPS-Membran		38														
2.1 Validierung geeigneter Verstärkungsmaterialien		8														
2.2 Entwicklung Blendrezepturen		10														
2.3 Stabilisierungskonzepte mittels Additive		8														
2.4 Herstellung ultradünner und verstärkter Membranen		12														
Projektberichte																
Meilenstein 1	Erste Generation PPS-Polymer und –Membran entwickelt															
Meilenstein 2	Zweite Generation PPS-Membran entwickelt															
Projekt Ziele	Fluorfreie MEA mit vergleichbarer Leistung und Stabilität bezogen auf PFSA-basierte MEA entwickelt															

4. Wissenschaftlicher und technischer Ausgangspunkt

In den Jahren vor Projektbeginn sind bereits erhebliche Fortschritte im Bereich der MEA-Technologie sowohl im Brennstoffzellen- als auch im Elektrolysebereich gemacht worden. Allgemein gesprochen sind Leistungs- und Beständigkeitscharakteristik deutlich verbessert worden, wobei es gleichzeitig zu einer gewissen Kostenreduktion (insbesondere durch Verringerung der Katalysatormenge) kam. Erzielt wurden diese Fortschritte unter Beibehalt von PFSA als Membranmaterial und als Ionomer in der Elektrodenstruktur. Diese Materialien wurden im letzten Jahrzehnt immer weiter optimiert. PFSA-Ionomeren mit kurzen Seitenketten wurden eingeführt, um eine REACH-konformität zu gewährleisten. sowie das Einbringen von

Radikalfänger zeigten sich als besonders wirkungsvoll, um Leitfähigkeit und Beständigkeit zu verbessern. Trotzdem wurden die gesteckten Ziele (z.B. durch das US-DOE definiert¹) noch nicht vollständig erreicht. Die erforderlichen Leitfähigkeiten wurden zwar teilweise durch hohe Austauschkapazitäten und geringe Membrandicken erreicht, jedoch stellen ein erhöhter Gasdurchtritt, geringere Langzeitstabilität der gewebeverstärkten Membranen als auch die nach wie vor hohen Kosten eindeutige Nachteile dieser Optimierungsansätze dar. Einige BZ-Stapel-Hersteller legen inzwischen verstärkt Wert auf eine Pt-Rückgewinnung, die im Verbund mit perfluorierten Membranen nur mit größerem Aufwand und Kosten möglich ist. Weiterhin sind monomere PFSA vom Umweltbundesamt als persistent und bioakkumulativ klassifiziert und kürzlich wurde der Einsatz von Perfluoroktansäure in der EU verboten. Eine Erweiterung dieses Verbot auf weitere PFSA ist somit absehbar und dieses Membranmaterial sollte daher zeitnah ersetzt werden.

Demgegenüber zeigen Kohlewasserstoff-Membranen geringeren Gasdurchtritt und keine Erweichung im Arbeitsbereich von PEM-BZ. Darüber hinaus können sie einfach ohne die Bildung problematischer Verbrennungsprodukte in Recyclingprozessen von z.B. Pt-Rückgewinnung entfernt werden.

Frühere Arbeiten an Kohlenwasserstoffmembranen zeigten jedoch bei niedrigen relativen Feuchten häufig geringere Leitfähigkeit als PFSA-basierte Membrane. Sie werden spröde im trockenen und weich im feuchten Zustand und sind oft empfindlich gegen Oxidation und Hydrolyse. Die Fortschritte der letzten Jahre im Bereich von Kohlenwasserstoffmembranen wurden im Wesentlichen durch die Kontrolle der supramolekularen Struktur erzielt. Insbesondere führte die Möglichkeit, definierte Multiblock-Copolymere bestehend aus hoch sulfonierten und nicht sulfonierten Blocks herzustellen, zu Membranmaterialien mit deutlich erhöhten Leitfähigkeiten als auch verbesserten mechanischen Eigenschaften. Gleichzeitig kann die Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit durch die Verwendung von äußerst stabilen Polysulfonen erhöht werden.

In diesem Umfeld verfügten wir seit bereits mehr als 10 Jahren über protonenleitende Kohlenwasserstoffe (sulfonierte Polyphenylen sulfone, von der MPG patentiert, Michael Schuster, Klaus-Dieter Kreuzer, Henrik Andersen Thalbitzer, Joachim Maier PCT/EP2006/002087) mit besonders hoher chemischer Stabilität und Leitfähigkeit, aber leider auch extremer Sprödigkeit im trockenen Zustand und Weichheit hin bis zur Löslichkeit in Wasser.

Im Rahmen des BMBF Vorhabens PSUMEA ist es uns erstmalig gelungen, diese Polyelektrolyte ebenfalls als Bestandteil von Multiblock-Copolymeren darzustellen. Diese enthielten aber noch F-haltige Kupplungsmoleküle, während die Molekulargewichte auf < 80 kDA begrenzt und die Präparationsverfahren inhärent teuer waren. Erste BZ-Test zeigten aber bereits das Potential dieser Materialklasse.

Ein weiterer Durchbruch gelang im Laufe des Vorhabens PSUMEA-2, in dem gezeigt wurde, dass einfaches Blenden von PPS mit membranbildenden Polymeren zu Materialien führen kann, die die hervorragenden Transport- und Stabilitätseigenschaften von reinem PPS mit guter mechanischer Stabilität im trockenen und feuchten Zustand verbinden. Möglich war dies, weil der Blendprozess im Detail untersucht und die Wechselwirkungen zwischen den Blendkomponenten im

¹ DOE Technical Targets for Fuel Cell Systems and Stacks for Transportation Applications. (n.d.). Energy.gov. <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-fuel-cell-systems-and-stacks-transportation-applications>

Herstellungsprozess genau kontrolliert wurden. Zusammen mit einem neuen Herstellungsverfahren von MEAs (Ultraschall-Sprüh-Beschichtung der Membran direkt auf beide Elektrodenstrukturen) konnten BZ-leistungen erzielt werden, die denen der besten PFSA-basierten MEAs entsprechen.

Im Projekt PSUMEA-3 konnte im selben Konsortium bereits erfolgreich gezeigt werden, dass sPPS-basierte Membranen unter feuchten Betriebsbedingungen (96% RH, 80°C) über einen Zeitraum von mehr als 1000 h ohne den Einsatz von Radikalfängern stabil sind.

Diese *ad hoc* Testergebnisse, die unter idealen Bedingungen erzielt wurden, sind auf der einen Seite eindrucksvoll und zeigen das Potential von sPPS-basierten Membranen besonders in Kombination mit der neuen Verarbeitungstechnik. Andererseits gilt es nun, das Potential voll auszuloten, die Leistungscharakteristik unter verschiedenen Bedingungen darzustellen, die Beständigkeit unter Brennstoffzellenbedingungen als auch die skalierbare wirtschaftliche Herstellbarkeit entsprechender MEAs nachzuweisen.

5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Die FUMATECH stand während der gesamten Projektlaufzeit und darüber hinaus in enger, wissenschaftlicher und technischer Zusammenarbeit mit den anderen Projektpartnern (ZSW und Bosch) und den Projekt-begleitenden Partnern (KDK, Giorgi Titvinidze von der Agricultural University of Georgia und dem Paul-Scherrer-Institut). Die intensive Wechselwirkung mit den Beyond PFSA-Partnern wurde nicht nur im Rahmen der nachstehend dokumentierten offiziellen Projektbesprechungen gewährleistet, sondern fand darüber hinaus in regelmäßigen Meetings auf Arbeitsebene statt (2-wöchentliches Meeting, im Folgenden nichtaufgeführt).

Treffen erfolgten an folgenden Tagen:

1. Kick-off Meeting zum Beyond-PFSA Projekt am 31.1.2022 bei ZSW in Ulm.
2. Beyond-PFSA Verbundtreffen am 07.07.2022 bei ZSW in Ulm.
3. Beyond-PFSA Verbundtreffen am 03.03.2023 bei ZSW in Ulm.
4. Beyond-PFSA Verbundtreffen am 30.01.2024 bei Bosch in Renningen.
5. Beyond-PFSA Verbundtreffen am 19.09.2024 bei der FUMATECH in Bietigheim-Bissingen.

II. Eingehende Darstellung

1. Verwendung der Zuwendung

Die Zuwendung bestand zum größten Teil aus Personalmitteln (0831), die zur Finanzierung eines Wissenschaftlers und eines Technikers bis zeitweise zwei Technikern verwendet wurde. Ein geringerer Teil der zugewendeten Mittel wurde für Material (Chemikalien und anderes Verbrauchsmaterial) verwendet (0813), sowie für FE-Fremdleistungen (0823). Ein noch geringerer Teil zur Finanzierung von Dienstreisen (0838).

2. Zusammenfassung der wissenschaftlich-technischen Ergebnisse

2.1. Aufzählung der wichtigsten wissenschaftlich-technischen Ergebnisse und anderer Ereignisse

Die FUMATECH befasst sich in dem Projekt mit der Herstellung von Monomeren (AP 1.1) und Polymeren (AP 1.2) basierend auf hochmolekularen und hochsulfonierten Polysulfonen. Ziel dabei war es, einen kostengünstigen Zugang zu Monomeren und Polymeren im größeren Maßstab (1kg) aufzeigen zu können. Dazu kommt die Entwicklung und Herstellung von Ionomerlösungen und Dispersionen der oben genannten Polysulfone (AP 1.3). Ziel war es, die Lösungen mit dem Ionomer herzustellen, die geeignet sind für das Casten von Membranen oder zur Herstellung von Elektroden (AP 4 durchgeführt durch ZSW). Schwerpunkt der Arbeiten der FUMATECH liegt in der Entwicklung und Fertigung von ultradünnen verstärkten Membranen (AP 2.4). Ziel war es, eine verstärkte Membran für die Brennstoffzelle zu entwickeln und zu fertigen. Die Membran soll bezüglich Kosten, Leistung und Stabilität eine zukünftige Alternative zu herkömmlichen PFSA-Membranen (wie z.B. Nafion) darstellen. Für AP 2.4. wurden vorab Verstärkungsmaterialien validiert (AP 2.1), Blendrezepturen entwickelt (AP 2.2) und Additive getestet (AP 2.3).

Arbeitspaket 1.1: Herstellung von sulfonierten Monomeren

Die Fluor- und Chlormonomere (Difluorodiphenylsulfon (DFDPS) und Dichlorodiphenylsulfon (DCDPS)), wurden mit der aus Psumeas 3 (Förderkennzeichen 03EK3045D) bekannten Synthese (siehe Abbildung 1) und Fällungsmethode hergestellt, die zu teilen in Fluorfreie MEA optimiert wurde (s. Abbildung 2):

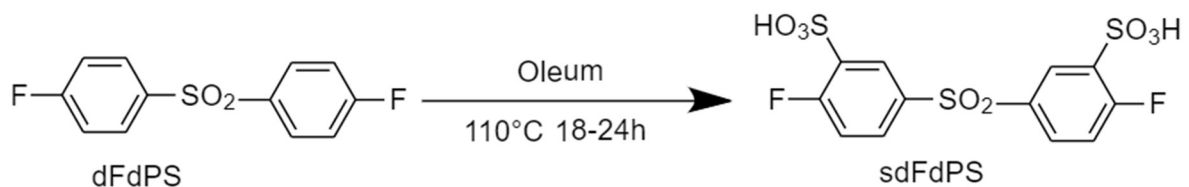


Abbildung 1: Synthese von sulfoniertem DFDPS. (Chlor-Monomer dazu analog)

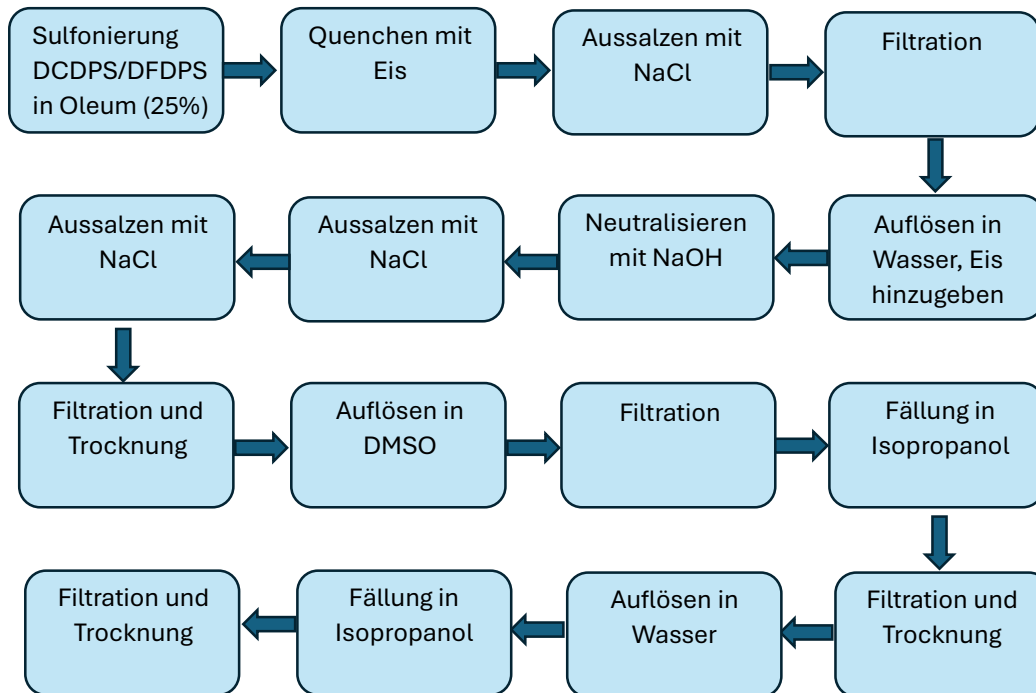


Abbildung 2: Sulfonierung und Aufreinigung von sulfonierten DFDPS (SDFDPS) und sulfonierten DCDPS (SDCDPS)

Hierbei konnten Ansätze von bisher maximal 1,5kg (60%) Monomer mit einer Reinheit von $\geq 99,5\%$ als farbloser Feststoff in einem Versuch hergestellt werden.

Neu in der Aufreinigung sind die die Zugabe von Eis nach dem Auflösen in Wasser, um die Lösung kühl zu halten während des Neutralisierens mit NaOH. Es besteht die Annahme, dass durch die sonst entstehende Hitze die Fluor- bzw. die Chlor-gruppe der Produkte mit Wasser zu einer OH-Gruppe ausgetauscht werden würden. Diese Hydroxymomere lassen sich im $^1\text{H-NMR}$ erkennen zu kleinen Teilen. Diese Nebenreaktion läuft zwar nur in kleinen Teilen ab, führt aber zu einer Verunreinigung an Hydrxy-SDFDPS/SDCDPS-Derivaten, die sich im Laufe des Prozesses sich nicht sicher entfernen lässt. Dadurch wird der Polymerisationsgrad die nachfolgende Polymerisation deutlich verringert, was sich nachteilig auf die mechanischen Eigenschaften der Membran auswirkt.

Aufgrund von Lieferknappheit an Oleum wurden andere Möglichkeiten zur Sulfonierung getestet. Dabei wurden die Sulfonierung mit konzentrierter Schwefelsäure und Chlorosulfonsäure untersucht. Hierfür wurden zwei Versuche durchgeführt:

Difluorodiphenylsulfon (DFDPS) wurde mit konzentrierter Schwefelsäure bei 110°C für 120 h gerührt, um die Sulfonierung durchzuführen. Während der Aufreinigung des Monomers wurde deutlich, dass die Synthese nicht gelungen ist, da das Monomer sich nicht in Wasser löste. Die Reaktivität der konz. Schwefelsäure war nicht ausreichend für das Durchführen der Sulfonierung.

Daher wurde ebenfalls die Synthese mit Chlorosulfonsäure (2.4 eq.) getestet unter veränderten Reaktionsbedingungen. DFDPS wurde dazu in Dichlorethan (20wt%) gelöst und auf 75°C erhitzt. Anschließend wurde Chlorosulfonsäure hinzugegossen. Nach Beenden des Zutropfens wurde das Gemisch auf 100°C geheizt und für 24h gerührt. Nach der Aufreinigung wurde auch hier kein

Produkt erhalten. Für die die Sulfonierung des Produkts ist Oleum dementsprechend unabdingbar.

Weiterhin wurde die Synthese von XXL-Monomer (s. Abb. 3) untersucht, um eine wirtschaftliche Einschätzung zur Herstellung zu machen. Diese Monomere werden benötigt um XXL-Polymere wie S-380-XXL herzustellen. Die Synthesevorschrift wurde dabei vom Projektpartner übernommen. Nach einigen Versuchen wurde das Monomer als farbloser Feststoff/Kristalle erfolgreich mit einer Ausbeute von bisher 30% erhalten.

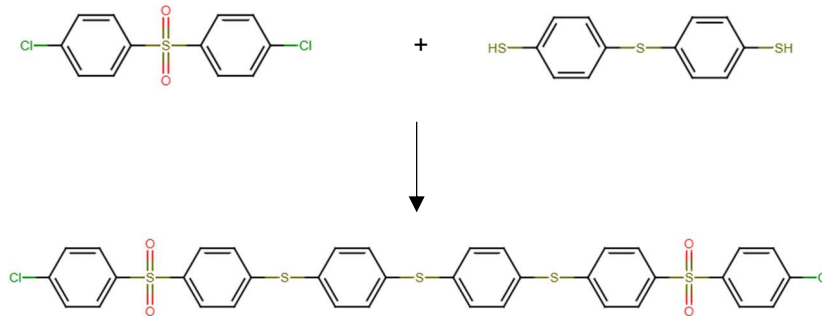


Abbildung 3: Synthese XXL-Monomer am Bsp. vom Chlor-Monomer (Fluor-Monomer dazu analog)

Der hohe Ausbeuteverlust (vgl. Labormaßstab nach Projektpartner Georgie ca. 65%) lässt sich zurückführen auf (i) eine Nebenreaktion von TBBT und DFDPs/DCDPS durch die beträchtlichen Mengen unlöslicher Oligomere entstehen und (ii) einem größeren Verlust durch Fällen und Waschen in der Aufreinigung, wobei (i) die Aufreinigung zudem verkompliziert.

Als Fazit lässt sich zusammenfassen, dass mit Oleum sulfoniertes Monomer in ausreichende Menge mit annehmbaren Ausbeuten (60%) produziert werden kann. Die XXL-Monomer Synthese muss weiter optimiert werden.

Arbeitspaket 1.2: Synthese von sPPS-basierten Polymeren

Sulfonierte Polysulfone wurde hauptsächlich über die Dithiol-Route synthetisiert (s. Abb. 4). Hierbei wurden dementsprechend Polymere mit EW zwischen 360 g/mol und 420 g/mol synthetisiert. Die Ausbeuten der Polymere lagen alle bei ca. 80%. Grund hierfür ist der Verlust von niedermolekularen Polymere durch die Dialyse bei der Aufreinigung. Es wurden mit diesen Ionomeren Lösungen angesetzt, um Membranen damit zu casten und die Ionomere auf ihre physikochemischen Eigenschaften zu prüfen. Dabei zeigten S-420 Polymere (Polymere mit einem EW von 420 g/mol) annehmbare Quellwerte ($\lambda \geq 30$) bei guter Leitfähigkeit (170mS/cm).

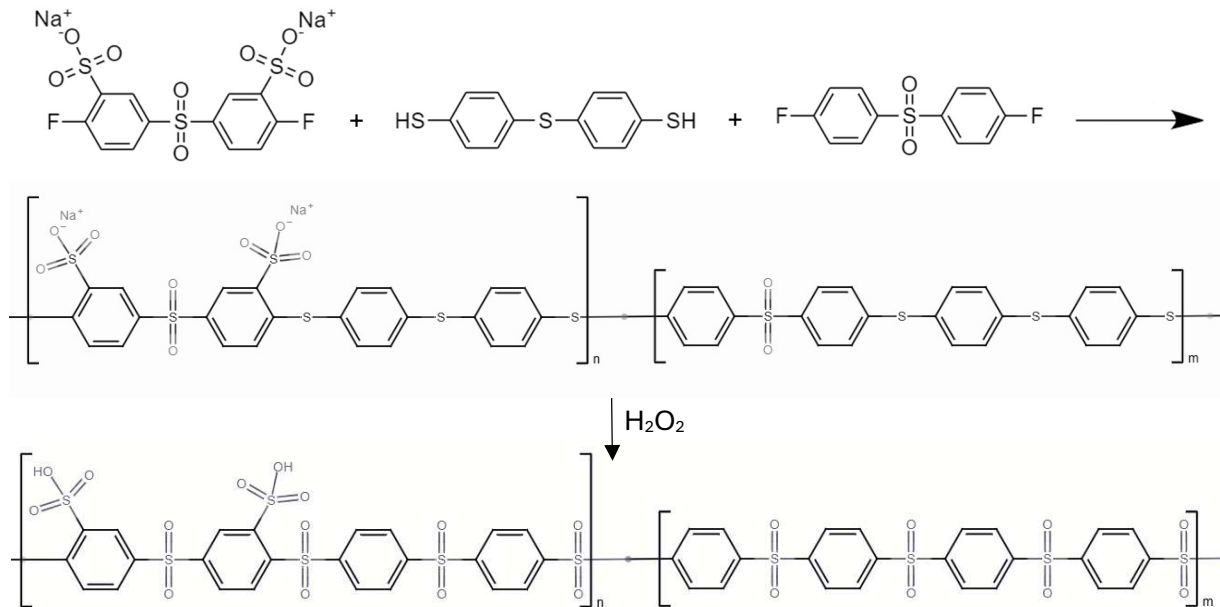


Abbildung 4: Syntheseweg von SPPS Polymer mit der Dithiol-Route.

Es wurden zudem Test zum Crosslinking des Polymers gemacht. Das Konzept besteht darin eine instabile Sulfonsäuregruppe in SPPS einzubauen und über thermische Energie zu aktivieren, um so über eine, sich *in situ* bildende, hochreaktive SO_2^+ Gruppe zu einem Crosslinking zu gelangen. Diese kann mit einem elektronenreichen Aromaten reagieren. Untersucht wurde dies zunächst anhand eines Beispiel Polymers von sulfoniertem Polyphenylenoxid (SPPO). Hier führte die thermische Behandlung zur Vernetzung der Gruppen. Getestet wurde dies durch einen Lösungsversuch in Toluol und DMSO. Die gecrosslinkte Membran ließ sich nicht in den Lösemitteln lösen. Um das Prinzip bei SPPS zu übertragen.

Es wurde das unoxidierten SPPS gecastet und thermisch behandelt, um ein Crosslinking über die Sulfonylarythioether-Reste zu induzieren unter der Annahme, dass diese reaktiv genug für diese $\text{S}_{\text{E,Ar}}$ -Reaktion sind (s. Abb. 5). Die Membran musste dementsprechend nachträglich oxidiert werden. Anhand des IEC konnte nachgewiesen werden, dass ein Crosslinking stattgefunden hat (IEC von 3,2 mmol/g zu 2,2 mmol/g). Hierbei zeigte sich, dass durch die nachträgliche Oxidation die Quellung deutlich erhöht wurde. Am Beispiel von einem S-360 wären der Quellenstieg von λ 38-44 zu λ 50-55.

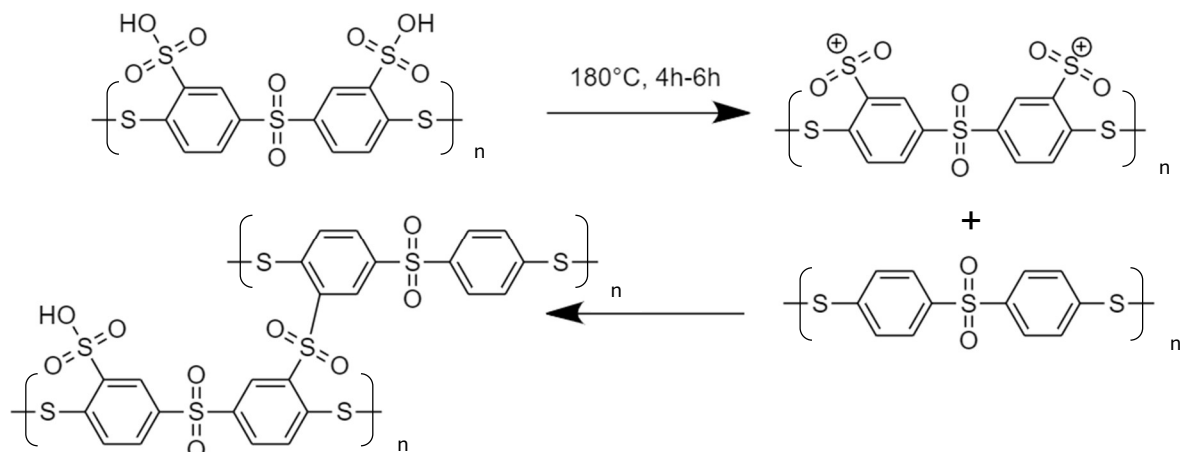


Abbildung 5: Wahrscheinlicher Mechanismus Crosslinking für unoxidiertes SPPS.

Zeitgleich wurden in der Universität of Georgia Polymere entwickelt und zur Verfügung gestellt, die eine spezielle Blockstrukturen aufweisen (s. Abb 6). Durch die Blockstruktur kann die Quellung reduziert werden. Diese sogenannten XXL-Polymere können auch in der FUMATECH produziert werden. Die weitere Optimierung der Synthese wurden im Projektzeitraum angefangen, konnten allerdings nicht abgeschlossen werden. Wie zuvor beschrieben war der Zeitverzug der Synthese des jeweiligen Monomers. Eine Kosteneinschätzung hinsichtlich Kommerzialisierbarkeit war daher im Rahmen des Projektes nicht möglich.

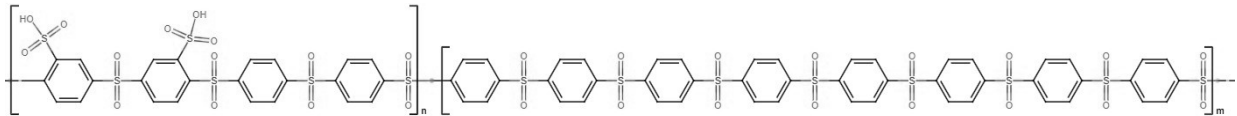


Abbildung 6: Strukturformel XXL-Polymer

Polymere wurden zum Ende des Projects mehrfach mit Cl-Monomeren synthetisiert, welche deutlich günstiger als die Fluor-Monomere sind (siehe Abschnitt Monomer). Die Molekulargewichte der Polymere synthetisiert aus Chlor-Monomeren waren allerdings niedriger als die Polymere aus Fluor-Monomeren auf Grund der geringeren Reaktivität der Chloraryle im geschwindigkeitsbestimmenden Additionsschritt der $S_{N, Ar}$ Reaktion². Es wurde maximal 100 g Ansatz synthetisiert. Die Ausbeuten lagen hierbei bei ca. 80%. Eine ausführliche Kosteneinschätzung kann daher nicht vollzogen werden.

Fazit hieraus ist, dass mit einer Ausbeute von 80% die Ausbeute niedrig für eine Polymerisation, jedoch nicht unverwertbar ist. Kostentechnisch liegt man mit den Polymere in einem teuren Bereich. Zum Vergleich liegt PFSA bei ca. 1500 €/kg in der gesamten Herstellung. Eine weitere Kostenreduktion kann durch die Polymerherstellung über einen Polymerhersteller erwartet werden (Optimierung der Ausbeute, etc.)

Arbeitspaket 1.3: Entwicklung / Herstellung von Ionomerlösungen / Dispersionen

Das von University of Georgia hergestellte S-390-XXL Polymer (ND-254) wurde erfolgreich in DMSO gelöst. Hierbei beträgt die Massenkonzentration 5wt%. Höhermolekulares S-390-XXL (GT23-23) konnte nur bis zu 3wt% gelöst werden. Weiterhin wurde erfolglos versucht S-400-XXL und S-410-XXL in DMSO unter Anlegen von Druck und Temperatur im Autoklav (bei 180 °C und 1 bar) zu lösen. Es verblieben immer Partikel in der Lösung zurück, die sich auch nur schwer abfiltrieren haben lassen. Weitere Lösemittel konnten für dieses Polymer nicht gefunden werden.

Während der Lösungsherstellung wurde bei der Lösung von S-390-XXL (GT24-1) die Viskosität untersucht. Dabei wurde zunächst eine Lösung mit 5wt% in DMSO angesetzt. Beim Casten der Lösung kam es zu Beschichtungsfehlern. Grund hierfür war eine zu niedrige Viskosität der Ziehlösung. Bei Polymeren mit niedrigeren Molekulargewichten kann bei dem gleichen Bereich mit höheren Polymerkonzentration gearbeitet werden, da durch weniger/nicht vorhandenes Entangelment der Polymere höhere Viskositäten ohne Gelierung erreicht werden können. Das

² Carey, F.A., Sundberg, R.J. (1983). Aromatic Substitution Reactions. In: Advanced Organic Chemistry. Advanced Organic Chemistry. Springer, Boston, MA. https://doi.org/10.1007/978-1-4757-1821-8_8

Polymer S-380-XXL (GT24-2) von Projektpartner Giorgi Titvinidze wurde erfolgreich in DMSO aufgelöst (6wt) und ist in dem Projekt das beste erhaltene Ergebnis.

Es wurden außerdem zudem nach Lösemittelalternativen zu DMSO gesucht, allerdings keine gefunden, um DMSO zu ersetzen. DMSO ist zwar nicht REACH gelistet ist allerdings nicht leicht abdampfbar und verbleibt zu teilen in der Membran. Dieser Restanteil an DMSO ist schädlich für den Katalysator und muss durch Spülen der Zelle entfernt werden. Zudem ist es aus ökonomischer Sicht auch in Anbetracht der geringen Polymermassenkonzentration der Lösung zu teuer.

Abschließend lässt sich sagen, dass DMSO als Lösemittel teuer ist und man nur zu kleineren Gewichtsprozenten das Polymer lösen kann (unter 8wt%). Dies gilt nicht für Polymere mit niedrigerem Molekulargewicht. Zudem ist DMSO ein Hochsieder und verbleibt zum Teil in der Membran, und muss somit nachträglich ausgewaschen werden in der Zelle. Andere REACH-konforme Lösemittel für das Polymer sind bislang nicht bekannt. Das Zielfenster für die Viskosität der Lösung ist klein, aber umsetzbar und hängt auch hier wieder vom Molekulargewicht der Polymere ab.

Parallel konnte die FUMATECH eine Dispersion für die Elektrodenherstellung entwickeln. Hier wurden sulfonierte Polyphenylsulfone mit einem EW von 275 g/mol (S-275) in Dispersion in Wasser/IPA (1:1) gebracht. Dies wurde erzielt durch den Einsatz von Druck und Hitze. Die Dispersionen waren transparent und es wurden Konzentrationen von 2,5wt% erreicht (stabil für mind. 3 Wochen). Die Dispergier Methode wurde ebenfalls für Polymeren mit einem EW von 420 g/mol getestet. Hier wurde allerdings keine klare Dispersion erreicht, sondern nur eine Trübe Dispersion mit größeren Polymerstücken. Die Ergebnisse der Dispersion mit S-275 für die Elektrodenherstellung sind in dem Abschlussbericht von ZSW (2026, da verlängert) zu finden.

Arbeitspaket 2.1: Validierung geeigneter Verstärkungsmaterialien

Durch die begrenzte kommerzielle Auswahl an dünnen Verstärkungsmaterialien ($\leq 10\mu\text{m}$) konnte in diesem Teil nicht viel versucht werden. Dabei hat sich eine Verstärkung klar als beste Option für dünne Membranen ($10\mu\text{m}$) herausgestellt. Die dünne $5\mu\text{m}$ PE-Verstärkung ließ sich einfach imprägnieren und wies eine gute mechanische Stabilität auf. Darüber hinaus wies die PE-Verstärkung die Eigenschaften als Fracture Toughner auf. Somit sind die verstärkten sPPS-Membranen, im Gegensatz zu den unverstärkten Membranen handhabbar und reduzieren die Dimensionsquellung (x-y Richtung) auf den Zielwert von unter 5%. Es wurden weitere Verstärkungsmaterialien wie PP und PPS getestet, diesen waren aber mit fast $20\mu\text{m}$ zu dick und ließen sich im Falle von PP nicht mit DMSO imprägnieren. Eine Alternative zu dem präferierten $5\mu\text{m}$ PE-Verstärkungskandidaten stellte ein $13\mu\text{m}$ dicke PE-Vlies da, dass zwischenzeitlich genutzt wurde, als keine $5\mu\text{m}$ PE-Verstärkung mehr zur Verfügung stand, zeigte jedoch schlechtere Eigenschaften in Bezug auf die Zellperformance. Grund ist die dickere Verstärkung die zu höheren Widerständen führt bei gleichbleibender Polymermenge.

Abschließend lässt sich sagen, dass das $5\mu\text{m}$ PE-Material, geeignet ist für die Verwendung in einer BZ-Membran. Allerdings gilt es zu erwähnen, dass es bisher kein kommerzielles Material ist, und ist daher bisher preislich nicht einschätzbar.

Arbeitspaket 2.2: Entwicklung Blendrezepturen

Blend-Rezepturen wurden hauptsächlich auf der Basis von PBI-O entwickelt. Hier wurden sowohl Polymere mit der LiS-Routen (Sprich Polymere Zwischen EW 220-275 g/mol) hergestellt, als auch Polymere hergestellt aus der Dithiol-Routen (EWs zwischen 360 und 420 g/mol) getestet. Die Blend-Lösungen waren mechanisch stabil und flexible, zeigten aber später in der Anwendung Probleme. Die ionischen Bindungen (s. Abb. 7) zwischen SPPS und PBI-O reduzierten die Quellung der Membranen, jedoch war diese ionische Verbindung unter den Anwendungsbedingungen (80°C und 90%RH) nicht stabil, sodass das wasserlösliche sPPS-Polymere wie S-220 ausgewaschen und wasserunlösliche sPPS-Polymere wie S-360 stark gequollen sind. Somit wurde PBI-O und Polymere die über Ionische Bindungen zu einer mechanischen Verbesserung beitragen würden ausgeschlossen. (siehe Membranherstellung)

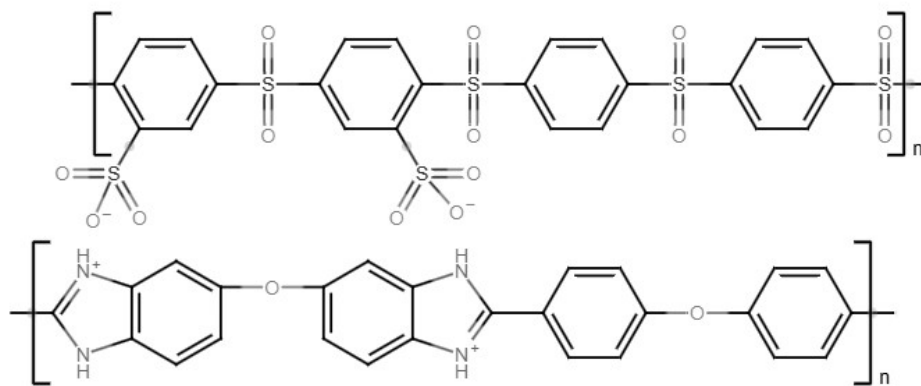


Abbildung 5: Säure-Base Interaktion von sPPS und PBI-O in saurer Umgebung

Als Alternative wurde versucht sPPS mit PESU zu mischen, jedoch waren die Lösungen nach dem Rühren leicht trüb, was darauf hinweist, dass sich die Polymere nicht gut mischen lassen. Es wurden Membranen mit dieser Lösung gegastet, die zu Membranen mit starker Phasenseparation zwischen PESU und sPPS führten. Diese Membranen zeigten ebenfalls starke Brüchigkeit auf und konnten eine Verstärkung nicht ersetzen.

Arbeitspaket 2.3: Stabilisierungskonzepte mittels Additive

Arbeiten auf Basis von Additiv wurden nur zu geringen Teilen durchgeführt. Grund hierfür war die Umstellung der Strategien von den Blendrezepturen weg zum XXL-Polymer Membran. Es wurden dennoch Tests mit PEG und Tensiden durchgeführt. Diese sollten als Casting-hilfe eingesetzt werden, um die Problematik von den Casts von S-390-XXL Membran M47372401 zu unterdrücken (i. e. Phasenseparation). Diese zeigten allerdings nicht die gewünschten Effekte in den Laborrakelversuchen. Formulierungen mit Tensiden zeigten zumindest eine Reduzierung des Effekts. Radical scavenger (z.B. auf Basis von Cer) wurden nicht getestet, da die Gas-cross-over-Messungen von Partner X zeigten, dass die Permeabilitäten ausreichend gering sind. Daher schien es im Rahmen des Projektes sinnvoll die Formulierung der Membran nicht zusätzlich zu verkomplizieren, sofern kein klarer Vorteil daraus resultierte.

Arbeitspaket 2.4: Herstellung ultradünner und verstärkter Membranen

Um BOSCH von Anfang an in das Projekt einzubinden, wurde die Entscheidung über die Zusammensetzung der ersten Membrangeneration vor dem Hintergrund des Ergebnisses von PSUMEA-3 und der oben genannten Anforderung getroffen:

Bisher bot die Mischung von sPPS-260 mit PBI-O erst ab einem PBI-O-Gehalt von 18wt% eine ausreichende mechanische Robustheit, was zu geringeren spezifischen Leitfähigkeiten als bei Nafion (EW 1000 g/mol) führte. Für die erste Membrangeneration dieses Projekts musste daher der IEC erhöht werden, indem von sPPS-260 zu sPPS-240 gewechselt wurde (welches bei RT immer noch unlöslich in Wasser ist). Der PBI-O-Gehalt konnte damit zudem von 18 auf 15wt% reduziert werden. Für den ersten Versuch an der Testproduktionslinie wurde eine 13 µm dicke Verstärkung verwendet. Dieser Membrantyp wurde für die Entwicklung eines MEA-Bildungsprozesses durch ein lösungsmittelfreies Abziehverfahren verwendet. Da die Leistung nicht die Benchmark erreichte, obwohl die spezifische Leitfähigkeit der verwendeten Mischung höher war als die von Nafion (EW 1000 g/mol), wurden die Auswirkung der PE-Verstärkung auf den flächenspezifischen Widerstand unter Betriebsbedingungen genauer untersucht. Das Mapping von Schwefel (charakteristisches Element des protonenleitenden Ionomers) über die Membran zeigte deutlich, dass i) die PE-Verstärkung nur schlecht vom Blend benetzt wird und ii) sich nicht in der Mitte der Membran befindet.

Das Problem wurde durch eine dünnere PE- Verstärkung (5 µm) und eine Änderung im Casting Prozess behoben.

Mit diesem Membrantyp wurden die meisten der in AP3 erzielten ermutigenden Ergebnisse erzielt (s. Projektpartner Bosch). Interessanterweise wurden die besten Ergebnisse bei niedriger Luftfeuchtigkeit (30 % RH, siehe AP3) erzielt, wo höhere Leistungen als beim Stand der Technik verzeichnet wurden. Bei hoher Luftbefeuchtung hingegen mussten Leistungseinbußen (insbesondere bei hoher Stromdichte, d. h. hoher Wasserproduktionsrate) und irreversible Leistungsverluste mit der Zeit erklärt werden. Unsere derzeitigen Erklärungen für die nachteiligen Auswirkungen von Wasser sind:

- i) Verringerung der sPPS/PBI-O-Wechselwirkung bei Betriebstemperatur ($T = 80^{\circ}\text{C}$), gefolgt von einer übermäßigen Quellung, die zu einem zunehmenden elektroosmotischen Widerstand und damit zur Überflutung der Kathode führt.
- ii) Mobilisierung von sPPS innerhalb der Membran, gefolgt von austreten in die Katalysatorstruktur, was zu einer Verunreinigung des Katalysators führt

Da diese vermuteten Probleme nicht lösbar sind und auch die Zellergebnisse Probleme bei den Blendmembranen zeigten, hat man sich dafür entschieden von dem Konzept des Blending von sPPS sich abzuwenden.

Aufgrund der positiven Erfahrungen mit PE-Verstärkungen, die zu einer ausreichenden mechanischen Robustheit führen, wurde eine Blendrezeptur gegen ein reines sPPS mit ähnlichen IEC verglichen.

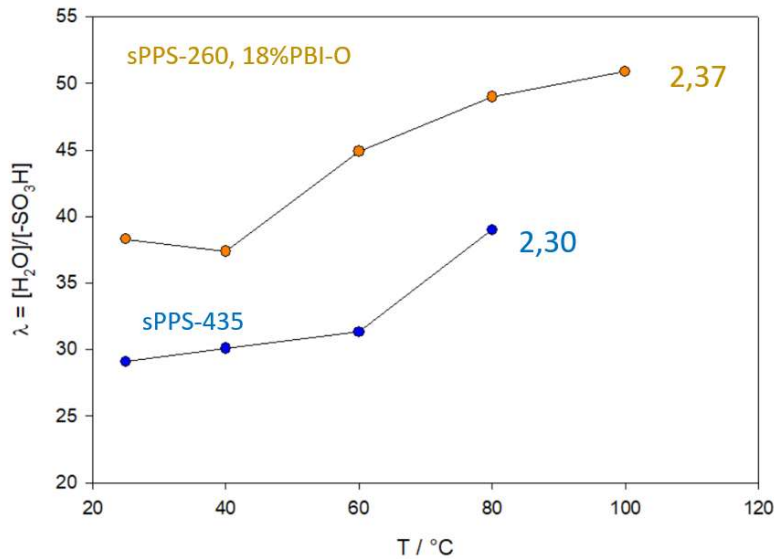


Abbildung 8: Vergleich der Quellung (als Hydratationszahl λ) einer Blend-Membran und einer reinen sPPS-Membran mit ähnlicher IEC.

Aber eine Hydratationszahl von mehr als 35 führt (Zielwert λ : ≤ 27) immer noch zu inakzeptabel hohen elektroosmotischen Widerstandskoeffizienten und einem zu hohen Gasübergang (H_2 und O_2), was zu einer verstärkten Radikalbildung und damit auch zu einer Degradation der Membran unter nassen Bedingungen führt.

Aus den oben genannten Ergebnissen zu den Blendrezeptur Membranen und der PE-Verstärkung, die die mechanische Robustheit erhöht, wurden eine neue Klasse an Polymer getestet. Die XXL-Polymere, wie schon oben beschrieben, sollen über teilkristalline Strukturen helfen in den unsulfoziierten Teilen die Wasseraufnahme zu reduzieren.

Somit wurden ca. 13,5 lfm mit einer Breite von 24 cm für dieses Projekt produziert mit dem Label S-390-XXL-10-PE und der Lot Nr. M47382401, S2308-080 & S2308-081.

Die S-390-XXL Membran mit Lot Nr. M47382401 hat eine Wasseraufnahme von λ 28 bei 80°C. Die Leitfähigkeit der S-390-XXL Membran ist 193 mS/cm bei Raumtemperatur nach der Konditionierung in 10%iger H_2SO_4 mit anschließenden waschen in Wasser. Bei denselben Bedingungen hat eine S-420 Membran eine höhere Wasseraufnahme von λ 34 bei 80°C und eine leicht höhere Leitfähigkeit von 202 mS/cm was den Vorteil der μ -Block-Struktur gegenüber dem Standard-SPPS, dass in diesem Projekt verwendet wurde, aufzeigt.

Weiterhin zeigte die S-390-XXL Membran eine gute mechanische Stabilität. Durch Zug-Dehn-Versuche bei 23°C und RH 50% wurde ein E-Modul von ca. 2350 MPa und eine Bruchdehnung von 31% ermittelt werden (s. Abb. 9).

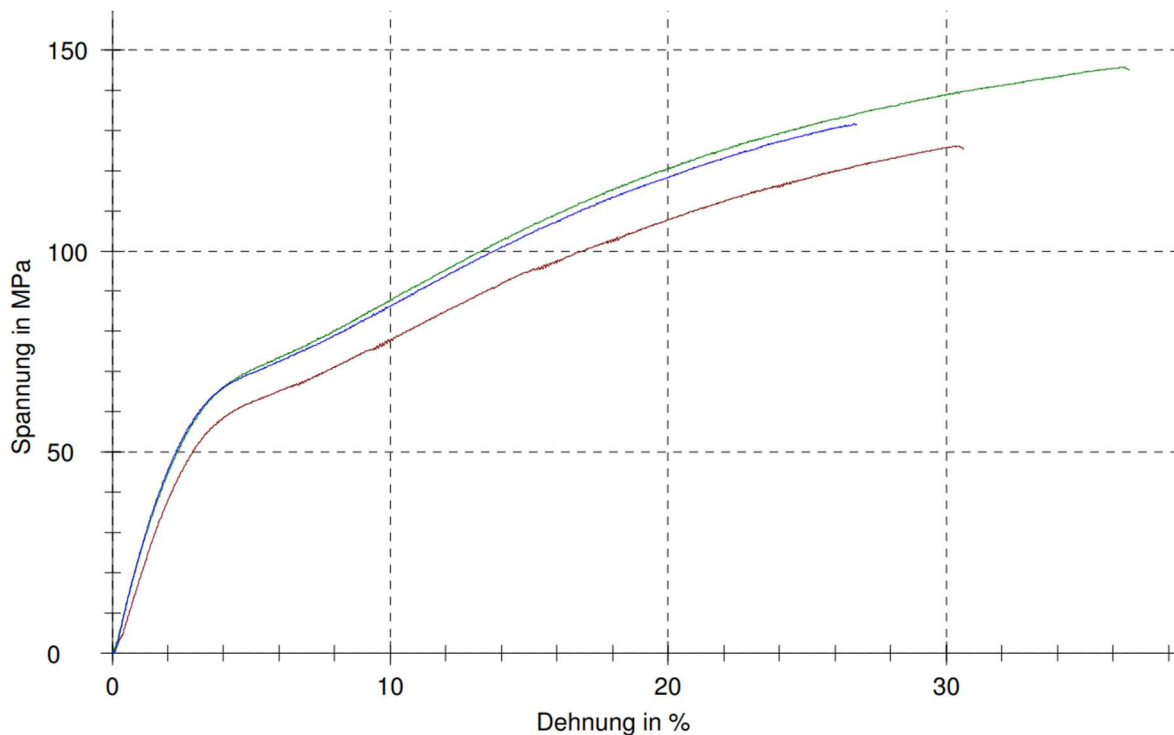


Abbildung 9: Zug-Dehnmessungen bei 23 °C und 50 %RH der Membran VM-S-390-XXL-10-PE mit der Lot No. M47382401. Probenanzahl: 3 Zuggeschwindigkeit: 25mm/min, Probenform: Streifen

Durch Optimierungen der Trocknungsbedingungen wurde die Wasseraufnahme auf ca. 26 λ reduziert und der Schrumpf der Verstärkung wurde verringert. Es konnten 12 lfm mit Breite 27 cm von dieser Membran produziert werden. Diese hergestellte Membran zeigte die bisher besten physiochemischen Charakteristika mit einer Leitfähigkeit von 260 mS/cm (bei RT in Wasser) bei einer Dicke von 10-12 μ m (s. auch Vergleich der hergestellten Membranen an der Anlage mit SPPS-XXL-polymeren in Tabelle 2). Die Quelldaten der Membran belaufen sich in X-Y Richtung auf 0-1% und in Massenquellung auf 106wt%. Die Zelltest von ZSW haben gezeigt, dass die S-380-XXL Membran ähnlich gute Leistungen erbringen wie die Nafion Referenz Membran. Die detaillierten Ergebnisse der Zelltests sind im Abschlussbericht vom ZSW zu finden.

Tabelle 1: Physiochemische Daten zu Produktionen mit XXL-Polymer im Projekt Beyond PFSA. Quellungen und λ wurden in Wasser gemessen.

Produktion	Polymer	Dim. Quellung (%) @80°C	Massenquellung (wt%) @80°C	λ @80°C	Dicke (μ m)	Leitfähigkeit (mS/cm) @RT
M47382401	S-390-XXL	0-4	112	28	8-10	193
PR000303	S-390-XXL	0-8	110	28	8-11	197
PR000943	S-380-XXL	2-4	126	32	10-11	190
PR001016	S-380-XXL	0-1	106	26	10-12	260

Abschließend ist zu sagen, dass die Durchführbarkeit des Membrancastings an der Anlage möglich ist. Durch den Hochsieder DMSO als Lösemittel wird viel Energie aufgewendet, um die Membran zu trocknen. Preislich kann noch nicht eingeschätzt werden, in welchem Rahmen sich eine solche S-390-XXL Membran befindet, da zu viele Faktoren noch unbekannt sind. Die Dimensionsquellung der Membran ist durch die Verwendung einer geeigneten Verstärkung niedrig

mit 1-2% in X-Y-Richtung und 30% in Z-Richtung. Dementsprechend sollte die Membran durch Quellung kaum Probleme in der MEA verursachen.

III. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises:

Die Zuwendung bestand zum größten Teil aus Personalmitteln. Ein geringerer Teil der zugewendeten Mittel wurde für Material (Chemikalien und anderes Verbrauchsmaterial) verwendet.

1. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit:

Die umfassende Markteinführung von PEM-Brennstoffzellen ist eng gekoppelt mit der Leistung und Stabilität der Membran als wichtige Kernkomponente dieser Technologie. Kohlenwasserstoffbasierte Membranen vom Typ der Polysulfone sind markttechnisch als hochinteressante Alternative zu den PFSA-basierten Materialien zu sehen. Die technischen und chemischen Vorteile dieser Membranen bergen ein hohes Marktpotential und werden deshalb von der FUMATECH mit entsprechend hoher Priorität und Intensität weiterentwickelt. Viele Anfragen von Kunden aus dem Bereich Brennstoffzelle, Elektrolyse und anderen Bereichen zielen bereits auf dieses Produkt ab. Unter dem Aspekt eines Industrieunternehmens ist es für die FUMATECH deshalb von hoher wirtschaftlicher Relevanz in zukunftssträchtige Materialien und Produkte zu investieren. Um hier wesentliche produkttechnische Entwicklungen und Optimierungen durchführen zu können, ist eine Projektierung wie im vorliegenden Fall zwingend notwendig, da nur so eine intensive Forschung mit prozessrelevanten Untersuchungen gekoppelt und finanziert werden kann. Dadurch wiederum wird die notwendige Kostenreduktion und Aufskalierung des Membranmaterials für eine umfassende Markteinführung vorangetrieben. Aus dem Vergleich zwischen Förderaufwand, der sich im Wesentlichen auf die Finanzierung von Personal beschränkte, und der Fülle sehr positiver Resultate (Kernpunkte: Membrankandidat generiert und an Anlage nachweislich gezogen mit KPIs größtenteils erreicht, erste positive Indizien bzgl. Kommerzialisierbarkeit des Materials geliefert unter kritischer Evaluierung aktuell vorhandener Hürden startend bei der Monomersynthese, Dispersionen für Elektrodenherstellung erarbeitet), ist zu erkennen, dass die geleistete Arbeit notwendig und angemessen war.

2. Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse:

Aus industrieller Sicht, welche eine maximale Verwertung von Ergebnissen in Form Rezepturen für Produkte anstrebt, ist das Ergebnis des Projekts als positiv zu bewerten.

Basierend auf dem vorhandenen Know-How sowie den langjährigen Erfahrungen der FUMATECH mit Polysulfon-basierten Polymeren und Membranen wurde im Rahmen dieses Projektes eine sukzessive Verbesserung des Herstellprozesses der Polymere, Lösungen und Membranen erzielt. Wichtige technische Fragen konnten bearbeitet werden und leisteten wichtigen Input bei der Aufskalierung und Vereinfachung der Herstellung der Polymere, Polymerlösungen und der Prozessfähigkeit der Lösungen auf der Produktionslinie. Die begleitende Charakterisierung der verschiedenen Membranproduktionen konnte direkt für eine weitere Verfeinerung der Produktionsabläufe und Qualitätskontrolle herangezogen werden. Die gewonnenen Erfahrungen und Ergebnisse werden auch in die zukünftige Weiterentwicklung einfließen.

Aus technischer Sicht waren die Ergebnisse des Beyond PFSA Projekts für die FUMATECH sehr nützlich und schaffen eine Basis für weitere Entwicklungen im Bereich Polysulfone, welche auch in mehreren Fortsetzungsprojekten angegangen werden sollen. Die FUMATECH unterstützt ausdrücklich die geplanten Nachfolgeprojekte.

Die FUMATECH konnte in hohem Maße von den Ergebnissen und den Erkenntnissen aus der Zusammenarbeit mit den Partnern profitieren. Auch wenn die Entwicklung einer mechanisch stabilen Membran im Pilotmaßstab noch nicht abgeschlossen werden konnte, so konnten klare Vorstellungen darüber entwickelt werden, wie eine mechanische Stabilisierung einer Membran basierend auf Polysulfonen erfolgen kann.

Die FUMATECH geht deshalb von einem relevanten Anteil im zukünftigen Umsatz mit diesem Membrantyp aus und setzt deshalb entsprechend hohe Investitionen für eine Produktumsetzung ein. Die Verwertbarkeit der Ergebnisse wird deshalb als sehr hoch eingeschätzt. In einer Situation, in der in vielen Teilen der Welt das Interesse an PEM-Brennstoffzellen stark ansteigt und wir gleichzeitig eine sehr gute Chance haben, die Kernkomponente dieses Sektors zu verbessern und möglicherweise Wege aufzuzeigen, diese kostengünstiger herzustellen, sind die wirtschaftlichen Aussichten als sehr gut zu bezeichnen. Da Industriepartner (FUMATECH, Bosch) die Membranherstellung als auch die Anwendung in Brennstoffzellen durch eigene Aktivitäten abdecken, wäre gegebenenfalls eine zügige wirtschaftliche Verwertung möglich.

3. Während der Durchführung des Vorhabens bekannt gewordener Fortschritt anderer Stellen:

Siehe Abschlussberichte der anderen Partner.

4. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen:

Bislang sind keine Veröffentlichungen der FUMATECH erfolgt und auch keine weiter geplant. Im Projektverbund sind mehrere Publikationen erfolgt.

Zusammenfassung und Ausblick:

Die Fumatech befasste sich in dem Projekt Beyond PFSA mit der Herstellung von Monomeren und Polymeren (AP 1.1 und AP 1.2) basierend auf hochmolekularen und hochsulfonierten Polysulfonen. Ziel dabei war es, ein einfaches und kostengünstiges Verfahren zu entwickeln für die Sulfonierung der Monomere und Synthetisierung der Polymere. Eine weitere Aufgabe war die Entwicklung einer Ionomerdispersion (AP 1.3) auf Basis von Polysulfonen basierten Ionomere für die MEA-Herstellung. Ziel war die Formulierungen von Rezepturen von Ionomerlösungen für die Membranherstellung als auch die Bereitstellung einer geeigneten Dispersion für die Projektpartner zur Elektrodenherstellung. In AP2 lag der Schwerpunkt der Arbeit von der FUMATECH mit der Entwicklung und Fertigung der Membranen. Ziel war es eine dünne verstärkte Membran für die Brennstoffzelle zu entwickeln und herzustellen. Die Membran sollte bezüglich Kosten, Leistung und Stabilität eine zukünftige Alternative zu herkömmlichen PFSA-Membranen darstellen.

Als technische wichtigsten Ergebnisse des Projekts sind zu nennen:

- (1) Herstellung von Monomer in ausreichenden Mengen für Projektpartner und Polymersynthese
- (2) Herstellung einer Ionomerdispersion für die Elektrodenherstellung
- (3) Optimierung der Lösungsherstellung für stabile Polymerlösung auch für die Membrancastinganlage
- (4) Herstellung mechanisch stabiler Membranen basiert auf sulfonierten Polysulfonen mit reduzierter Wasseraufnahme
- (5) Optimierung der Casting-Bedingung zum Verbessern der erhaltenen elektrochemischen wie mechanischen Eigenschaften der Membranen
- (6) Übertragung der Membranproduktion auf den Pilot-Maßstab (Aufskalierung) und Herstellung der Membran unter massentauglichen, produktionstechnischen Bedingungen (kontinuierliche Produktion auf Rolle)

Als wissenschaftlich erfolgreichste Ergebnisse des Projekts ist die Identifizierung einer Strategie zur Verringerung der Wasseraufnahme über den μ -Block-Ansatz des XXL-Polymers im Zusammenspiel mit einer adäquaten Imprägnierung einer dünnen PE-Verstärkung zu nennen:

(1) Reduzierung der Quellung der Membranen auf 26 λ bei 80°C in Wasser

Handlungsbedarf gibt es noch bei der Auswahl an Lösemittel. DMSO ist aktuell das einzige Lösemittel, das die Polysulfone in ausreichenden Mengen zu lösen vermag. Es ist nicht toxisch und REACH-konform, aber durch den hohen Siedepunkt (Sdp.: 189 °C) kann es nicht vollständig abgedampft werden. Ein Rest-DMSO-Gehalt von ca. 10-20wt% wird in der Membran gefunden. Höhere Trocknungstemperaturen können aus Sicherheitsgründen nicht angewendet werden, da sich DMSO ab ca. seines Sdp. zu Dimethylsulfid (toxisch) und Dimethylsulfon (wasserlösliche Verunreinigung mit Sdp.: 238 °C) zu zersetzen beginnt (Explosionsgefahr)³. Zudem ist DMSO teuer und wird durch die geringer Polymerkonzentration der Lösung in großen Mengen benötigt. Da DMSO auch als Katalysatorgift in der Elektrode agiert, ist das Spülen der Membran in der Zelle vor der Anwendung imperativ und stellt eine gangbare Lösung für diese Problematik dar. Dennoch könnte eine Alternative zu DMSO helfen Kosten zu senken und ein vollständiges Abdampfen des Lösemittels zu gewährleisten, was die potenzielle Einführung dieser Membranen in den Markt katalysieren könnte.

Danksagung:

Der Berichterstatter bedankt sich ausdrücklich bei allen Mitarbeitern und Kollegen innerhalb des Projektverbundes und bei dem Projektträger und dem BMFTR für die finanzielle Unterstützung.

³ Qiang Yang et.al „Potential Explosion Hazards Associated with the Autocatalytic Thermal Decomposition of Dimethyl Sulfoxide and Its Mixtures“, Org. Process Res. Dev. 2020, 24, 6, 916–939