Schlussbericht

der

gemeinnützigen KIMW Forschungs-GmbH

(KIMW-F)

über das Förderprojekt

FaeBS

Funktionsauslegung und -erprobung eines innovativen Brennstoffzellen-Systems

öffentlich

Autoren:

Vanessa Frettlöh

Datum:

30.08.2024

Gefördert vom

Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

Förderkennzeichen: 19I21035C
Laufzeit: 01.11.2021 – 29.02.2024

Technische Projektleiterin, KIMW-F

i.A. Vanessa Frettlöh

Inhaltsübersicht

I KURZE DARSTELLUNG 3

1. Aufgabenstellung 3

2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde 4

3. Planung und Ablauf des Vorhabens 5

4. Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Beginn und Ende des Vorhabens 8

5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen 14

II EINGEHENDE DARSTELLUNG 16

1. Verwendung der Zuwendung und Darstellung der erzielten Ergebnisse im Einzelnen 16

2. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises 54

3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeiten 54

4. Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse (im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans) 55

5. Während der Vorhabensdurchführung bekannt gewordener Fortschritt auf dem Vorhabensgebiet ... 55

6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse 56

III ANHANG 57

Abbildungsverzeichnis 57

Tabellenverzeichnis 59

Literatur 60

I KURZE DARSTELLUNG

1. Aufgabenstellung

Die Dekarbonisierungs- und Wasserstoffstrategie der Bundesregierung ermöglicht neben der Elektromobilität auch die Wasserstofftechnologien des PKW-Antriebs zu stärken. Das Bundeswirtschaftsministerium ermöglicht der Automobilindustrie mit der Richtlinie „Neue Fahrzeug- und Systemtechnologien“ neue innovative Fahrzeugkonzepte zu entwickeln und damit einen schnelleren und größeren Technologiehub sowie eine höhere Wertschöpfung für Deutschland zu erzeugen. Besonders Automobilhersteller für große Premiumfahrzeuge sehen neben der Elektromobilität auch die Wasserstoffantriebstechnik als eine zukunftsweisende Lösung.

Die Herausforderung für die zukünftigen Wasserstofffahrzeuge ist jedoch, die Komponenten des Wasserstoffantriebs kompakt, effizient und kostengünstig in den Bauraum zukünftiger Elektrofahrzeuge zu integrieren und aus Entwicklungs- u. Ressourcengründen bestehende E- Antriebskomponenten und Fahrzeugstrukturen zu übernehmen.

Ziel des vorliegenden Projektes ist es, Prototypen eines leistungsfähigen innovativen Brennstoffzellensystems (BZS) kompakt und bauraumoptimiert aus innovativen neuen Komponenten zu entwickeln und zu erproben. Der Anspruch des Projekts und der Partner ist es, ein robustes kompaktes Antriebskonzept um 30 % volumenreduziert darzustellen, welches eine höhere Effizienz und ein besseres Wärmemanagement als heutige Wasserstoffantriebssysteme aufweist. Die gewonnenen Ergebnisse und Erkenntnisse sollen die Kompetenz- und Entscheidungsgrundlage für mögliche nächste Entwicklungsschritte der Partner bilden bis hin zu einem möglichen Fahrzeugangebot gegen Ende des Jahrzehnts. Die notwendigen Entwicklungsarbeiten erfolgen in einem stabilen Konsortium, das sich aus namhaften und motivierten Unternehmen des Wasserstoffnetzwerks zusammensetzt. Eine Reihe von KMUs unterstützt das Konsortium in direkter Beauftragung.

Im **AP8**, in dem die KIMW-F tätig war, sollte eine Prüfmethode für die Qualifizierung von Materialien im gesamten Brennstoffzellensystem unter realen Bedingungen und unter Berücksichtigung des wirtschaftlichen Nutzens entwickelt werden. Gesamtziele waren die folgenden:

- Ermittlung und Unterscheidung der Wirkung von ionischen und organischen Verunreinigungen auf die Degradationsrate, um die Schadensmechanismen besser zu verstehen.

- Quantifizierung der Emissionsgrenzwerte für mindestens 7 organische Verunreinigungen.
- Quantifizierung der Emissionsgrenzwerte für 5 kationische und 3 anionische Verunreinigungen
- Entwicklung schneller ex-situ- und in-situ-Methoden für die Materialauswahl.
- Entwicklung von in-situ-Testhardware einschließlich Prüfkammer für eine schnelle, reproduzierbare und sichere Handhabung.
- Untersuchung der mutmaßlichen Korrelation und Übertragbarkeit von ex- und in-situ- Verfahren.

2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Neben batterieelektrischen PKW bieten wasserstoffbetriebene Brennstoffzellen-PKW eine weitere vollkommen emissionsfreie Antriebsalternative für den motorisierten Individualverkehr. Aus diesem Grund wird die visionäre deutsche Wasserstoffstrategie, die maßgeblich durch die Bundesministerien für Wirtschaft und Energie sowie für Verkehr und digitale Infrastruktur initiiert wurde, begrüßt.

Im Rahmen des Projektes sollten ein neuer innovativer sowie kostenorientierter Wasserstoff-Antriebsstrang, das erforderliche Brennstoffzellensystem als auch ein neuartiges und hochintegriertes Wasserstoff-Tanksystem, entwickelt werden, welches bei BMW weiterentwickelt und in Fahrzeugen genutzt werden soll.

Ziel dieses Vorhabens ist die Funktionsauslegung und -erprobung eines innovativen Brennstoffzellen-Systems (FaeBS) für ein elektrifiziertes BMW-Modell der Premiumklasse. Ein weiterer wichtiger Entwicklungsaspekt in dem Vorhaben ist die heute noch nicht vorhandene Industrialisierung. Die Erfolgsaussichten und die Kundenakzeptanz sind derzeit noch sehr unsicher und zudem nicht ausschließlich vom Fahrzeughersteller abhängig. Die technologischen Herausforderungen und Umsetzungshürden im PKW-Bereich sind dabei sowohl interner als auch externer Natur. Interne Herausforderungen sind die Systemintegration, die Entwicklung der Technologiekonzepte, deren Erprobung auf Komponenten-, System- und Fahrzeugebene sowie die zugehörigen Kosten.

Externe Voraussetzungen für eine wirtschaftliche Marktumsetzung und Marktakzeptanz sind ein funktionierender Lieferantenmarkt und attraktive Rahmenbedingungen

für den späteren Endkunden, als auch die europaweit breitflächig verfügbare H_2-Tankstelleninfrastruktur, die H_2-Betankungskosten mit klimaneutralem „grünen“ Wasserstoff. Aus heutiger Sicht sind die wirtschaftlichen Rahmenbedingungen für eine Umsetzung im Automobilsektor aufgrund der hohen Herstellkosten noch nicht gegeben. Zudem stellen die externen Voraussetzungen sehr hohe Risiken dar. Gleiches gilt für andere Marktteilnehmer wie Infrastrukturanbieter, deren betriebswirtschaftliche Perspektive vom Wasserstoff-Absatz im PKW-Sektor beeinflusst wird.

Mit diesem Projekt FaeBS wollten die Projektpartner gemeinsam ein Konzept für ein marktfähiges Brennstoffzellen-System entwickeln, um bei Erfolg idealerweise darauf aufbauend weiter gemeinsam den Weg der Industrialisierung zu gehen.

Konkrete Herausforderungen auf dem Weg zur Kundenwertigkeit waren:

- die Effizienzsteigerung bei gleichzeitiger Erhöhung der Leistung und Lebensdauer,
- die kompakte Systemauslegung zur Integration im Fahrzeug sowie
- der Nachweis der Alltagstauglichkeit auch unter anspruchsvollen klimatischen Bedingungen.

Die im **AP 8** zu entwickelnden Prüfmethoden sind noch kein Standard und mussten im Rahmen des Projektes zunächst konzipiert, gebaut, erprobt und dann routinemäßig zur Analyse der Materialproben verwendet werden.

3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Das Förderprojekt „FaeBS“ gliederte sich in 8 Arbeitspakete, welche in Abbildung 1 genauer dargestellt sind.

Das Vorhaben wurde in einem Verbund aus Automobilhersteller, Komponentenlieferanten und institutioneller Forschung durchgeführt. Spezialisten aller notwendigen Teilarbeitsgebiete wurden zusammengeführt, um in einem interdisziplinären Ansatz die verschiedenen Herausforderungen im Projekt zu meistern.

		Arbeitspakete									
		AP1 Brennstoffzellen-System	AP2 Brennstoffzellen-Stack	AP3 Membran-befeuchter	AP4 Luft-kompressor	AP5.1 Wasserstoff-Druckregelventil	AP5.2 Wasser-abscheider	AP6.1 Drucksensoren	AP6.2 H2-Konzentrations-sensoren	AP7 DC/DC Spannungs-wandler	AP8 Werkstoff-qualifizierung
Partner	BMW (KF)	APL	APL	P	P	P	P	P	P	P	APL
	Bosch				APL	APL		APL	APL		
	KIMW-F										P
	Mann + Hummel			APL							
	Woco						APL				
	ZBT										P
	Zollner									APL	

Abbildung 1: Zuordnung der beteiligten Firmen und Institute zu den Arbeitspaketen von FaeBS; P: Partner, APL: Arbeitspaketleiter

Abbildung 2 zeigt die Richtungen der Daten-, Informations- und Hardwareflüsse aller Arbeitspakete untereinander und nennt die verantwortlichen AP-Leiter.

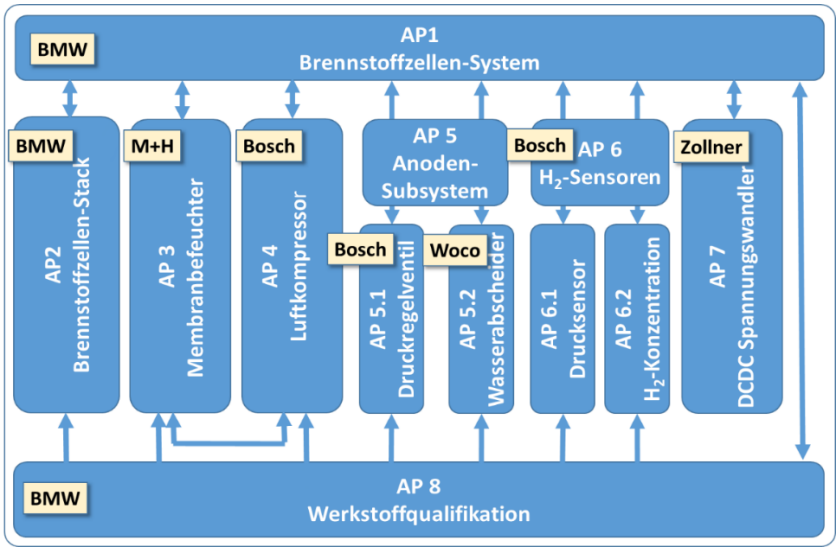

Abbildung 2: Daten-, Informations- und Hardwareflüsse aller Arbeitspakete untereinander.

Es war im besonderen Interesse aller Verbundpartner das Projekt FaeBS mit einer möglichst vollständigen Zielerreichung abzuschließen. Dafür war es notwendig, auf bestimmte Ereignisse, z.B. Verzögerungen oder das absehbare nicht-Erreichen von Zielen, schnell und angemessen zu reagieren und gegenzusteuern. So kam es z.B. ungefähr zur Mitte der Projektlaufzeit zu unvorhergesehenen Verzögerungen bei der Inbetriebnahme der im Rahmen des Projekts entwickelten Brennstoffzellensysteme auf den Prüfständen bei BMW. Um das Projektziel nicht zu gefährden, arbeiteten die Projektpartner einen Aufholplan zur Kompensation der Verzögerungen aus und beantragten beim Projektträger eine 4-monatige Verlängerung der Projektlaufzeit von ursprünglich 24 auf 28 Monate, die genehmigt wurde. Da alle APs von den

Verzögerungen betroffen waren, wurde die Projektverlängerung von allen Partnern beantragt.

Das **Arbeitspaket 8** war in folgende Unterarbeitspakete unterteilt:

Tabelle 1: Übersicht über die Unterarbeitspakte in AP 8 und den zugehörigen Arbeitsinhalten

Arbeitspakete	Arbeitsinhalte
AP 8.1	**Definition der Qualitätsmerkmale**: Die Qualitätsmerkmale eine Brennstoffzelle wurden in-situ mit diversen Tests untersucht und zur Entwicklung der ex-situ Prüfmethode herangezogen. Die relevanten Testparameter wurden definiert und für die ex-situ und in-situ Testprotokolle verwendet.
AP 8.2	**Materialauswahl ex-situ Charakterisierung**: Ex-situ-Charakterisierungsmethoden für System-Materialien wurden entwickelt, um reale Fahrzeugbedingungen in einem beschleunigten Stresstest zu simulieren. Die Tests müssen dabei insbesondere zur Bewertung von Materialien hinsichtlich des Emissionsverhaltens und der Beständigkeit im Zusammenhang mit den Belastungen im Brennstoffzellensystem geeignet sein. Dabei müssen auch die unterschiedlichen Zonen in der Brennstoffzelle mit den zugehörigen unterschiedlichen Randbedingungen berücksichtigt werden.
AP 8.3	**MEA-Herstellung und Anforderungsprofil Analytik**: Ein Testprotokoll für die Materialauswahl sollte verstanden und entwickelt werden. Um die Degradationsraten der MEA zu reduzieren, müssen die Eigenschaften genau bekannt sein. Basierend auf diesen Erkenntnissen, wurden die im Projekt verwendeten MEAs hergestellt.
AP 8.4	**Einzelzellen und Abgleich zu ex-situ Materialemission**: Am ZBT wurde ein Teststand für die Anforderungen der in-situ Messungen konzipiert und aufgebaut. Mit den Prüfkammern erfolgte dann die in-situ Degradationsprüfungen sowie die ex-situ Emissionsprüfungen an der KIMW-F.
AP 8.5	**In-situ / Ex-situ Analytik:** Übertragung der Ergebnisse der Single-Cell-Messungen auf Langzeituntersuchungen an Short-Stacks unter identischen Prüf- und Versuchsdurchführungen sowie Abgleich beider Messkampagnen. Analyse des Einflusses von Anionen, Kationen und organischen Verunreinigungen auf die Abbaurate, unterstützt durch eine Schadensanalyse der MEA. Die Post-Mortem-Analyse der MEAs dient dazu, eine Korrelation zwischen ex-situ MEA-Analytik und Materialemissionen sowie der in-situ Ermittlung der Einflussfaktoren auf die Degradationsrate herzustellen.

4. Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Beginn und Ende des Vorhabens

Zu Beginn des Vorhabens wurden versch. Brennstoffzellensysteme betrachtet und im Vergleich mit diesen die Ziele des Projektes eingeordnet.

Im Folgenden werden die heute in Serienproduktion befindlichen Brennstoffzellenfahrzeuge kurz vorgestellt [1] Alle drei Modelle haben das FCS im Vorderwagen integriert und einen mehrteiligen Tank im Unterbodenbereich der Fahrzeuge. Weder der Wirkungsgrad noch die Brennstoffzellen-Brutto- und Nettoleistungen der FCS werden üblicherweise von den Herstellern angegeben. Die Systemleistungen können daher nur aus der Maximalleistung der Elektromotoren und der Batteriegröße abgeschätzt werden. Sie liegen aber alle deutlich unter der in diesem Projekt angestrebten Leistungsklasse. Zusammen mit den Umständen, dass alle unten genannten Hersteller keinen Front- bzw. Allrad-Antrieb anbieten und die japanischen Anbieter zudem Fahrzeuge mit ausschließlichem H_2-Antrieb entwickelt haben, kann davon ausgegangen werden, dass die volumetrischen Leistungsdichten deutlich hinter den Zielen dieses Projekts liegen.

Die Rückrechnung vom Verbrauch auf den FCS-Wirkungsgrad als Zielkriterium im Projekt ist anders als bei der Antriebsleistung nahezu ausgeschlossen, da zu viele Faktoren Einfluss darauf nehmen.

Auch gibt es unter den System- oder Modullieferanten im Automobilsektor bisher keine kommerziellen Anbieter von FCS in der Leistungsklasse, die als Benchmark herangezogen werden könnten. Die unten aufgelisteten FCEV der OEM stehen daher auch als Vergleich für den Stand der Technik in der FCS-Entwicklung für automobile Anwendungen.

<u>Toyota Mirai II</u>

Die seit Anfang 2021 auch in Deutschland erhältliche Toyota Mirai II Limousine weist einen Wasserstoffverbrauch von 0,75 L/100 km im internationalen WLTC-Zyklus auf und erreicht mit seinen 5,6 kg Tankvolumen eine kalkulierte Reichweite von 750 km.

Die Maximalleistung des Brennstoffzellen-Stacks mit 330 Zellen ist mit 128 kW angegeben, die Leistungsdichte desselben mit 5,4 kW/L. Es muss davon ausgegangen werden, dass sich dieser Wert auf den Zellstapel ohne Gehäuse und Verspanneinheit bezieht. Angaben zur FCS-Leistung werden nicht gemacht und können auch nicht sicher aus der Gesamtantriebsleistung des Fahrzeugs abgeleitet werden. Aussagen zum Leistungsvolumen des Gesamtsystems als auch zur Systemeffizienz sind daher nicht aus veröffentlichten Angaben ableitbar. Ein direkter Vergleich mit den im Projekt FaeBS anvisierten Zielen ist daher nicht möglich.

Daimler GLC F-CELL Plug-In-Hybrid

Im GLC F-Cell der Daimler AG erfolgt die Integration der Antriebskomponenten ähnlich zu dem im vorliegenden Projekt entwickelten Konzept mit einer T-Tankanordnung für die Wasserstoffversorgung und einer Brennstoffzelle im Vorderwagen. Da es sich hierbei allerdings um ein Plug-In Hybridfahrzeug handelt, weist das Brennstoffzellensystem mit einer Leistung von 63 kW eine um fast 50% geringere Leistung als die mit dem vorliegenden Projekt angestrebten Brennstoffzelle auf, wodurch die Integration im Vorderwagen mit den leistungsschwächeren Komponenten problemlos möglich ist. Auch die Gesamtantriebsleistung inklusive des großen Hochvoltspeichers liegt mit 147 kW und einer maximalen Geschwindigkeit von ca. 160 km/h deutlich unter dem im Projekt angezielten Konzept.

Hyundai Nexo

Auch das aktuelle Brennstoffzellenfahrzeug von Hyundai besitzt eine im Vorderwagen integrierte Brennstoffzelle, die allerdings lediglich eine Brennstoffzellenleistung von 95 kW aufweist. Wird eine Parasitärleistung der Komponenten von ca. 12 % angenommen, resultiert daraus eine Brennstoffzellensystem-Leistung von etwa 84 kW, was deutlich unter den im Projekt angestrebten 125 kW liegt.

Brennstoffzellen Stack

Den Brennstoffzellen-Stack betreffend machen die meisten Hersteller nur wenige konkrete Angaben öffentlich bezüglich technischer Kennzahlen wie Leistungsdichte, Zell-Pitch oder Betriebstemperaturen. Angekündigt wird für die nächsten fünf Jahre z.B. von Great Wall Motors eine Leistungsdichte von 4.2 kW/l bei einer Nennleistung von 150 kW. Es wird dabei ein Wirkungsgrad von > 60 % angestrebt und eine Betriebstemperatur über 100 °C zugelassen (Quelle: Pressemitteilung Great Wall Motor 2021).

Als gesicherten Stand der Technik können lediglich Daten aus Studien und öffentlich geförderten Projekten herangezogen werden. Berichtet werden volumetrische Leistungsdichten von 3,1 bis 4,8 kW/l. Eine solche Übersicht wurde beispielsweise im Rahmen von INSPIRE veröffentlicht. Abbildung 5 zeigt eine Übersicht aus den „Programme Review Days“, die von FCH-JU im November 2019 in Brüssel veranstaltet wurden.

Abbildung 3: INSPIRE -Programm Review Days-, Brussels 19.11.2019

Bezüglich der Betriebstemperatur werden maximale Austrittstemperaturen von 80 °C als Stand der Technik zitiert. Der gesteckte Zielwert einer Betriebstemperatur von über 100 °C (105 °C) wird als Systemgrenze beschrieben, die nur mit intensiver MEA-Entwicklung erreichbar scheint. Mit heutigen Materialien könnte die geforderte Lebensdauer nicht erreicht werden [2]. Sonstige Stack-Eigenschaften wie mechanische Betriebslasten, Crash-Lasten oder auch Zyklen-Effizienz sind nicht in vergleichbarer Weise in der Literatur beschrieben, können also nicht als Benchmark herangezogen werden. Auf Europäischer Ebene sind im Rahmen des FCH-JU Ziele definiert und kommuniziert worden, wie sie Abbildung 4 aufgelistet sind. Diese Werte sind allerdings nicht direkt übertragbar auf die jeweilige spezifische Anwendung, können aber eine sehr gute Orientierung liefern.

- Fuel cell light duty vehicles (including cars)

No.	Parameter	Unit	State of the art		FCH 2 JU target		
			SoA 2012	International SoA 2017*	Target 2020	Target 2024	Target 2030
1	Fuel cell system durability	h	2,500	4,000	5,000	6,000	7,000
2	Hydrogen consumption	kg/100 km	na	1.2	1.15	1,1	1
3	Availability	%	95	98	98	99	>99
4	Maintenance	EUR/km	na	0.04	0.03	0.02	0.01
5	Fuel cell system cost	EUR/kW	500	100	60	50	40
6	Areal power density	W/cm2	na	1.0	1.5	1.8	2.0
7	PGM loading	g/kW	na	0.4	0.17	0.08	0.05
8	Cell Volumetric power	kW/l	na	5.0	7.3	9.3	10.0

Notes:

1. Durability of the fuel cell system until 10% power degradation. The typical vehicle lifetime requirement is 6,000-7,000 h of operation.
2. Hydrogen consumption for 100 km driven under real life operation using exclusively hydrogen feed.
3. Percent of time that the vehicle is able to operate versus the overall time that it is intended to operate, assuming only FC related technical issues.
4. Costs for spare parts and labour for the drivetrain maintenance per km traveled over the vehicle's complete lifetime of 6,000 to 7,000 hours.
5. Actual cost of the fuel cell system - excluding overheads and profits, assuming 100,000 systems/year as cost calculation basis.
6. Power per cell area @ 0.66V: Ratio of the operating power of the fuel cell to the active surface area of the fuel cell.
7. Overall loading in Platinum Group Metals at cathode + anode. (to be only used as guidance, not as a development target).
8. Power for single cell (cathode plate, MEA, anode plate) per unit volume, ref: Autostack-core Evo 2 dimensions: cell pitch 1.0 mm and cell area: 595 cm2

*for cost aspects, when relevant, the European SoA is indicated and labelled with an asterisk

Abbildung 4: FCH-JU Stand der Technik (SoA) und Zielwerte für Brennstoffzellen-Systeme (Quelle: https://www.fch.europa.eu/soa-and-targets)

Werkstoffqualifikation:

Die anforderungsgerechte Entwicklung und Auswahl von Werkstoffen ist unverzichtbar für die Erreichung der Projektziele, wie Bauraumreduktion, thermische Stabilität, Korrosionsfestigkeit und damit Sicherheit über den gesamten Nutzungszyklus der Kunden sicherzustellen. Aufgrund fehlender realitätsnaher Eignungsprüfungen sowie Definitionslücken bei der Spezifizierung der Systemmaterialien werden aktuell häufig nur auf Erfahrungswerten basierende Werkstoffe, wie z.B. Edelstähle oder Hochleistungskunststoffe eingesetzt, um die geforderte Lebensdauer der Systeme sicher zu erreichen. Dies ist nicht kosteneffizient und muss zukünftig durch eine auf Fakten beruhende Auswahl ersetzt werden.

Es gibt z.Z. verschiedene Ansätze zur Analyse und Qualifizierung von Systemmaterialien. So wird zwischen ex-situ Analytik, z.B. Materialauslagerungen

sowie GC-Analysen, und in-situ Untersuchungen, z.B. Infusion von Auswaschungen oder Einleitung von Materialausgasungen in die Brennstoffzelle, unterschieden.

Bisher wurde das Thema wissenschaftlich in nur wenigen Veröffentlichungen beschrieben. Die Kontamination ausgehend von Kunststoffkomponenten in feuchten Bedingungen wurde in einem Projekt des National Renewable Energy Laboratory (NREL) [3,4] untersucht. Das Projekt des NREL befasste sich zwischen 2009 und 2016 mit der Kontamination von über 60 Kunststoffmaterialien und deren Effekt auf die Leistung und die Lebensdauer von PEMBZ-Systemen [5]. Wesentlicher Bestandteil war dabei das Erstellen und Testen einer Kunststoff-auslauge Lösung (KAL). Für die KAL wurden die Kunststoffe 1 bis 6 Wochen in deionisiertes Wasser (DIW) bei einer Temperatur von 90 °C gelegt. Das Auswaschen von Kontaminationen aus den Komponenten wurde über die Messungen der Leitfähigkeit, des pH-Werts und Farbänderungen der KAL bestimmt. Außerdem wurde die KAL auf Rückstände von organischem Kohlenstoff mittels Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung untersucht [6]. Um den Effekt der ausgewaschenen Kontaminationen auf die BZ zu untersuchen, wurde die KAL während einer Messung kathodenseitig injiziert und der Spannungsverlauf der Testzelle in-situ ermittelt. Die ex-situ-Messungen konnten hierbei nicht mit den in-situ Infusionstests in Einklang gebracht werden. Eine genaue Betrachtung der Schädigungs-mechanismen mithilfe einer MEA-Analyse unter realen Bedingungen (in-situ) hat nicht statt-gefunden. In diesem Projekt wurden nur Polymere und Montagehilfsstoffe vermessen. Dabei hat sich gezeigt, dass der Zellspannungsverlust nicht mit sinkenden Kunststoffmaterialkosten korreliert [7].

Neben der zeitlichen Koordination war die inhaltliche Zieleüberwachung essenziell für den Erfolg des Projekts. Um den qualitativen Projektfortschritt objektiv bewerten zu können, wurden in jedem Arbeitspaket Leistungskennzahlen (KPI= Key Performance Indicator) ausgewählt und quantifiziert (Abbildung 5).

Lfd. Nr.	KPI	Ist-Wert		Ziel-Wert	
		K-Wert	TRL	K-Wert	TRL
KPI 1.1	Virtuelle Integration in zukünftige Fahrzeugfamilien kollisionsfrei umgesetzt	30% Kollisionen – keine bestätigten	2	0% Kollisionen, bestätigte Komponentenmodelle	3-4
KPI 1.2	Spannungslevel HV Komponenten Brennstoffzellensystem	~400V	3	~850V	5
KPI 1.3	Systemeffizienz Effizienzpunkt	58%	2	62%	5
KPI 1.5	Froststart Temperatur / Zeit	-20°C / 60 Sekunden	3	-30°C / 60 Sekunden	5
KPI 2.1	Steigerung der Volumetrischen Leistungsdichte Stack um 30%	4.2 kW/L	4	5.5 kW/L	6
KPI 2.3	Betriebstemperatur am Kühlmittelausgang	95 °C	6	105 °C	6
KPI 2.4	Beschleunigungslasten Verspann-Einheit	300 m/s²	4	500 m/s²	6
KPI 3.1	Wasserübertragungsraten bei 95 °C und 105 °C in g/s pro dm³	0,5 g/s/dm³ (Hohlfaser)	4	1 g/s/dm³ (Flachmembran)	6
KPI 3.2	Druckverlust Befeuchter dry/wet bei Nennvolumenstrom [hPa]	70/120	6	<50/<100	6
KPI 3.3	Degradation bei thermischer Wechselbeanspruchung	20 % (1500 h)	4	10 % (1500 h)	6
KPI 4.1	Dauerlauf inkl. Lebensdauer und start/stopps	2000h 250.000 Start/Stopp*)	5	6000h 500.000 Start/Stopp**)	6
KPI 4.4	Beschleunigungszeit T90		4	0,8 s	6
KPI 4.5	Thermisch: Volllast bei max. Kühlmittel Temperatur	Leistungsreduktion	4	1h	bestanden
KPI 5.1.1	Funktionalität passives Druckregelventil-Rezirkulationsmodul über den gesamten Betriebsbereich inkl. Froststart	teilw. erfüllt	4	erfüllt	5
KPI 5.1.3	Absicherung Temperaturerhöhung auf 85°C (Peak 105°C)	65°C / 85°C	3	85°C / 105°C	5
KPI 5.2.1	Wasserstoffverluste über Purge Vorgang	3 – 4 %	3	1 – 2 %	6
KPI 5.2.2	Druckverlust	35 hPa	4	20 hPa	6
KPI 5.2.3	Verfügbarkeit Purge-Ventil bei Froststart	25 s	3	0 s (unmittelbar)	6
KPI 6.1.2	Medientemperatur LPS	- 25°C bis 90°C	4	- 40°C bis 105°C	6
KPI 6.2.1	Medientemperatur HYS-ex	- 25°C bis 90°C	4	- 40°C bis 105°C	6
KPI 6.2.3	Genauigkeit Sensor (Stack)	± 1 Vol.-% H2	4	± 0,2 Vol.-% H2	6
KPI 7.1	Stromdichte	20 A / L	4	40 A / L	6
KPI 7.2	Volumetrische Leistungsdichte	5 kW / L	4	6 kW / L	6
KPI 7.4	Spannungsspreizung Eingang / Ausgang	2-3	4	5-6	6
KPI 8.1	Quantifizierung der Emissionsgrenzwerte für 7 organische, 5 Kationen und 3 Anionen Verunreinigungen	0	2	15	5
KPI 8.3	Entwicklung einer schnellen in-situ / ex-situ-Methode für die Materialauswahl	1000/2000 h	3	50/500 h	5

Abbildung 5: Leistungskennzahlen (KPI, key performance indicator) der Arbeitspakte, Vergleich der IST-Werte vor dem Projekt und der Zielwerte nach Ende des Projektes

Die KPIs des Arbeitspaketes 8 – Werkstoffqualifikation - sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: KPIs des Arbeitspaketes Werkstoffqualifikation

Lfd. Nr.	KPI	Ist-Wert		Ziel-Wert	
		K-Wert	TRL	K-Wert	TRL
KPI 8.1	Quantifizierung der Emissionsgrenzwerte für 7 organische Verunreinigungen	0	2	7	5
KPI 8.2	Quantifizierung der Emissionsgrenzwerte für 5 Kationen und 3 Anionen Verunreinigungen	0	3	8	5
KPI 8.3	Entwicklung einer schnellen ex-situ-Methode für die Materialauswahl	1000 h	3	50 h	5
KPI 8.4	Entwicklung einer schnellen in-situ-Testmethode für die Materialauswahl	2000 h	3	500 h	5
KPI 8.5	Entwicklung von in-situ-Testhardware einschließlich Prüfkammer für schnelle und sichere Handhabung.	2 h	4	0,2 h	6

Die Bewertung des Standes nach dem Projekt in den Arbeitspaketen 1-7 wird in den partnerspezifischen Abschlussberichten der anderen Partner sowie im Konsortialabschlussbericht beschrieben.

Die Entwicklung einer schnellen in-situ / ex-situ Methode zur Materialqualifizierung wurde erfolgreich erreicht (KPI 8.3). Auch konnten mindestens 7 organische Verbindungen (KPI 8.1), 5 Kationen und 3 Anionen (KPI 8.2) erfolgreich identifiziert und nachgewiesen werden. Dabei gelang auch quantitative Analyse, allerdings konnten noch keine expliziten Emissionsgrenzwerte für die detektierten Verunreinigungen identifiziert und festgelegt werden. Die KPIs 8.4 und 8.5 wurden von BMW und ZBT bewertet. Die in-situ Testmethode sowie eine spezielle Prüfkammer wurden im Rahmen des Projektes entwickelt, aufgebaut, genutzt und evaluiert.

5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Die Zusammenarbeit mit den Partnern im AP 8 – ZBT und BMW – war über die gesamte Projektlaufzeit sehr positiv. Es fanden monatliche Regelmeetings zur Abstimmung statt und auch kurzfristige Absprachen und bilaterale Meetings trugen zum Projektfortschritt bei.

Die Zusammenarbeit mit dem Analyselabor Dr. Fülling, welches die Analyse der Elektrolytlösungen übernahm, war sehr gut. Es fand ein intensiver Austausch zwischen KIMW-F und dem Analyselabor Dr. Fülling statt, um eine effiziente Analyse der Proben zu ermöglichen.

II EINGEHENDE DARSTELLUNG

1. Verwendung der Zuwendung und Darstellung der erzielten Ergebnisse im Einzelnen

Nachfolgend wird nur auf die im Projekt geleisteten Arbeiten und Ergebnisse aus AP 8 und dabei spezifisch auf die Arbeiten der KIMW-F eingegangen. Die Arbeiten der anderen Konsortialpartnern sind in den partnerspezifischen Berichten dieser Partner sowie im Konsortialabschlussbericht zu finden.

Die KIMW-F bearbeitet Aufgaben im Arbeitspaket 8 in enger Abstimmung mit BMW und ZBT. Kernaufgabe dieses Arbeitspakets ist die Charakterisierung von polymeren Werkstoffen, die seitens des Konsortialführers BMW vorausgewählt wurden, durch Bestimmung emittierter gasförmiger Verbindungen, so genannter VOC (Volatile Organic Compounds) mittels GC/MS sowie durch Analyse von Extrakten in vordefinierten Prüfflüssigkeiten gemäß einer Arbeitsanweisung von BMW (AA 0795-2:2021).

AP 8 Gesamtziele

Im Einzelnen sind mit dem Arbeitspaket die folgenden Teilziele verbunden:

- Entwicklung einer Prüfmethode für den Einsatz von Materialien im gesamten Brennstoffzellensystem unter realen Bedingungen und Berücksichtigung des wirtschaftlichen Nutzens.
- Ermittlung und Unterscheidung der Wirkung von ionischen und organischen Verunreinigungen auf die Degradationsrate, um die Schadensmechanismen besser zu verstehen.
- Quantifizierung der Emissionsgrenzwerte für mindestens 7 organische Verunreinigungen.
- Quantifizierung der Emissionsgrenzwerte für 5 kationische und 3 anionische Verunreinigungen
- Entwicklung schneller ex-situ- und in-situ-Methoden für die Materialauswahl.
- Entwicklung von in-situ-Testhardware einschließlich Prüfkammer für eine schnelle, reproduzierbare und sichere Handhabung.
- Untersuchung der mutmaßlichen Korrelation und Übertragbarkeit von ex- und in-situ- Verfahren.

AP 8.1 – Definition der Qualitätsmerkmale

Die Qualitätsmerkmale einer Brennstoffzelle wurden in-situ mit folgenden Tests untersucht und für die Entwicklung einer Prüfmethode verwendet.

- DCR (Messung des elektrischen Widerstandes)
- Leak check (Leckage-Test)
- OCV - Fall Off,
- H_2 crossover.
- U-i Kennlinien
- Analog zu den BMW U-i Kennlinien wurden die BMW-Betriebspunkte für die TP-50 übernommen. Die Details sind der folgenden Tabelle zu entnehmen:

Tabelle 3: Übersicht der BMW-Betriebspunkte für das in-situ Prüfprotokoll

	Betriebspunkte BMW				
Betriebspunkt	5	3	4	1	2
Zelltemperatur in °C	90			62	56
Taupunkt A/K in °C	65			45	
Gas A/K	H_2 / Luft				
Druck A/K in bar	2 / 1,85	2 / 1,75		1,9 / 1,55	1,48 / 1
Stöchiometrie A/K	1,25 / 1,4			1,38 / 1,6	1,33 / 1,6
Strom in A/cm²	0,55	2	2,5	2	0,1

Zur Korrelation der Prüfstands-Bedingungen (in-situ) mit den Auslagerungsversuchen bzw. der Emissionsanalytik wurde das Prüfprotokoll (TP-50 Format) weiterentwickelt. Neben der Einführung eines konstanten Betriebspunktes (Korrelation zu GC-MS Messungen, MS 8.6) wurde ein Regenerationszyklus definiert (Differenzierung von reversiblen und irreversiblen Degradationsanteilen). Ergänzend fand eine Integration des adaptierten Befeuchtungskonzepts gemäß VHB in den Prüfablauf statt. Die Resultate des weiterentwickelten Prüfprotokolls sind für Identifikation der Degradationsmechanismen (MS 8.8) essenziell.

In weiterer Folge wurde eine beschleunigter Stress- bzw. Auslagerungstest mit den fünf definierten Werkstoffen durchgeführt, wobei dieser Auslagerungstest

Parametervariationen (Temperatur, pH-Wert, Konzentration) und eine Charakterisierung der Werkstoffe gemäß Probenplan erfolgte.

Tabelle 4: Versuchsmatrix für die Auslagerungstests

		80°C						95°C	105°C
	Medium	1	2	3	4	5	6	7	8
pH	3.0		X						
	4.1	X			X	X	X	X	X
	5.0			X					
NaF (ppm)	3					X			
	10				X				
	30	X	X	X			X	X	X
NaCl (ppm)	3						X		
	10	X	X	X	X	X		X	X

Das Ergebnis dieses Unterkapitels ist die Definition von Testbedingungen für in-situ-Brennstoffzellen Tests, ex-situ-Auslagerungen und GC-MS-Tests. Die definierten Testbedingungen werden als Eingaben für die Versuchsplanung sowie für die Konstruktion der benötigten Prüfstände und Kammern sowie die Einstellung der für den AP.8.2 bis AP8.5 erforderlichen Prüfgeräte verwendet.

Die Testbedingungen für die in-situ Brennstoffzellentests wurden eindeutig definiert und die ex-situ Auslagerungstestbedingungen wurde in Form einer Matrix den Projektpartnern in AP 8.2 bis AP 8.5 zur Verfügung gestellt.

GC-MS Testbedingungen wurden von KIMW festgelegt und über die weitere Projektlaufzeit nicht geändert.

Die Betriebsbedingungen der Prüfkammer, die parallel zu den Teststandversuchen der Ermittlung emittierter Substanzen dienen sollte, wurden in Kooperation mit ZBT und BMW festgelegt. Hierbei wurden insbesondere diejenigen Parameter diskutiert, die zwar im Sinne einer möglichst realistischen Simulation realer Belastungsfälle einerseits, im Sinne maximaler Nachweisfähigkeit des analytischen Systems andererseits ausgelegt werden müssen. Während beispielsweise im Teststand Flussraten von über 1000 sccm die Regel sind, wird bei der Beladung von Thermodesorptionsröhrchen in der Regel im Bereich zweistelliger sccm-Werte gearbeitet, um Substanzdurchbrüche zu vermeiden. Je nach Substanz wird bei einigen hundert sccm nicht mehr quantitativ adsorbiert, des Weiteren ist bei höheren Flussraten mit einer Druckerhöhung im System zu rechnen, der die Prüfbedingungen ebenfalls verändert. Final wurde mit einer Gasflussrate von 75-80 sccm durchgeführt.

Von einer geregelten Zuführung von Luftfeuchte wurde abgesehen. Diese ist zwar technisch möglich, aber für die gaschromatographischer Untersuchungen kontraproduktiv. Feuchtigkeitsspuren belasten die Trennsäule und beeinträchtigen das erreichbare Trennvermögen. Eine Anbieterrecherche ergab, dass ein geeignetes System bei ca. 17.000 € Investitionskosten anzusiedeln ist. Das Kosten/Nutzenverhältnis wurde bei allen Partnern als hinreichend ungünstig angesehen, um auf die Befeuchtungsoption zu verzichten.

Da das primäre Ziel der begleitenden Analysen die Identifizierung potenzieller Katalysatorgifte darstellt und hierzu eher die Nachweisfähigkeit Priorität vor der möglichst exakten Nachstellung hat, wurde daher ein Konzept entworfen, welches ohne die Zudosierung von Wasser auskommt. Des Weiteren sollten die in der Prüfkammer zur Anwendung kommenden Flussraten eher dazu ausgelegt sein, eine möglichst quantitative Erfassung der emittierten Stoffe zu gewährleisten. Aus diesem Grund wurden die Bedingungen in der Prüfkammer nicht 1:1 an die Versuchsparameter aus dem in-situ-Prüfstand am ZBT angepasst, sondern so gewählt, dass eine optimale Anreicherung und Identifizierung der freigesetzten Kontaminanten möglich werden. Um eine zeitaufgelöste Quantifizierung der Stoffabgabe zu realisieren, wurde beim Setup der Prüfkammer die Möglichkeit eines fliegenden Wechsels von Desorptionsröhrchen berücksichtigt. Hierbei wird über einen Dreiwegehahn jeweils eines von zwei Desorptionsröhrchen bedient. Ein Seitenausgang mit einem Schwebekörper-Durchflussmesser verhindert den Aufbau eines Überdrucks im System und erlaubt zudem eine indirekte Bestimmung des Gasflusses durch das Röhrchen (Abbildung 6).

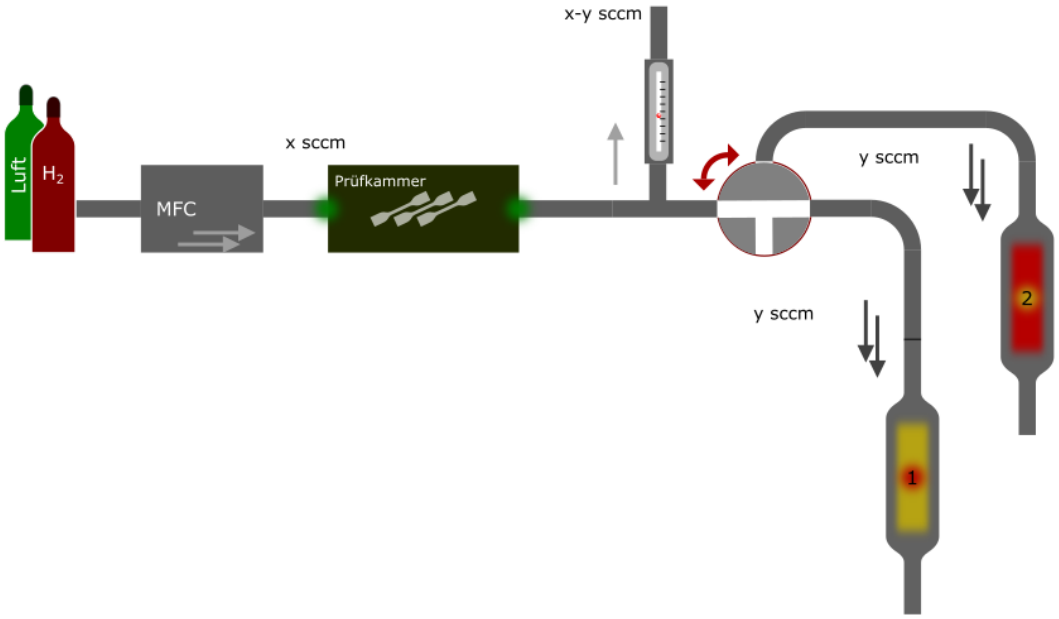

Abbildung 6: Schematische Darstellung der Probennahme mit Thermodesorptionsröhrchen (1,2), die im laufenden Betrieb gewechselt und im Wechsel angesteuert werden können.

Auch die GC-MS Analyse wurde für die optimale Detektion der Kontaminanten angepasst. Die Bestimmung der Emissionszeit von Kontaminanten aus den Temperaturdesorptionsröhrchen wurde in der GC-MS untersucht mit dem Ziel eine standardisierte Methode für die nachfolgenden Messungen der Probekörper-begasten Temperaturdesorptionsröhrchen festzulegen. Dabei wurden Zeiten von 0-240 Minten bei einer Temperatur von 120 °C mit dem Material PPS untersucht die Gesamtemission untersucht.

Tabelle 5: Bestimmung der Desorptionszeiten mit PPS und Anteil am max. TIC-Wert

Desorptionszeit (min)	**Anteil max. TIC**
0	0%
30	58%
60	68%
120	81%
180	89%
240	95%

Es konnte gezeigt werden, dass zu Beginn die Desorption schnell erfolgt und dass mit steigender Desorptionszeit die Geschwindigkeit der Desorption abnimmt. Darüber hinaus wird deutlich, dass bereits nach 30 Minuten Desorptionszeit 58 % der Desorption erfolgt ist, sodass entschieden wurde, die Desorptionszeit für die Nachfolgeversuche bei 30 Minuten zu belassen. Mit dieser Einstellung kann eine akzeptable Zeitausbeute im Vergleich zum Informationsgewinn bei höheren Desorptionszeiten erzielt werden.

Für die ex-situ Auslagerungstest wurden ebenfalls die Prüfbedingungen und zu verwendeten Prüfkörper, Probenbehälter und die Untersuchung auf die Kontaminanten festgelegt. Dabei wurde sich an der Vorschrift von BMW (AA 0795-2) orientiert. Es wurden PTFE-Druckbehälter mit einem Volumen von 100 ml verwendet (Abbildung 7). Es kamen Normprobekörper von Typ 5A für die Tests der Polymertypen zum Einsatz. Damit bis zu den eigentlichen Versuchen keine vorzeitige Abgabe von flüchtigen Verbindungen zu beklagen ist, wurden alle Probekörper in verschweißten, gasdichten Aluminiumtaschen von BMW an die KIMW-F geliefert. Zudem wurden die Proben stets mit Handschuhen gehandhabt.

Abbildung 7: PTFE-Druckbehälter zur Auslagerung der Normprobekörper in spezifischen Einlagerungsmedien

Die Versuche sahen vor, dass die zu qualifizierenden Materialien in neun verschiedenen Kombinationen von wässrigen Medien und Lagerbedingungen (Tabelle 4) gelagert und der Extrakt im Anschluss mit geeigneten Methoden auf extrahierte Stoffe hin analysiert wird. Die damit verbundenen Analysen wurden im Unterauftrag bei einem geeignet ausgestatteten Partnerlabor (Chem. Laboratorium Dr. Rainer Fülling, Remscheid) mittels u. a. ICP-OES und Ionenchromatographie vorgenommen. Dabei mussten die Auslagerungen in enger zeitlicher Absprache mit dem externen Labor erfolgen, um die Prüfbedingungen hinsichtlich Lagerdauer, Abkühlzeiten und Probekörperentnahme einzuhalten. Die Autoklaven wurden zwecks eindeutiger Zuordnung mittels Schlagzahlen dreistellig nummeriert und jeweils strikt einem bestimmten Prüfmedium gewidmet.

Zur Kontrolle der verwendeten Prüfmedien vor der Einlagerung kam ein pH-Meter zum Einsatz. In der BMW-Vorschrift AA 0795 sind für die Oberfläche eines solchen Probekörpers 32,24 cm² angegeben; das Verhältnis von Probekörperoberfläche zum eingegebenen Volumen des Prüfmediums sollte 0,4 cm²/ml betragen. Hieraus ergibt sich ein Volumen des Prüfmediums von 80,6 ml für zwei Probekörper.

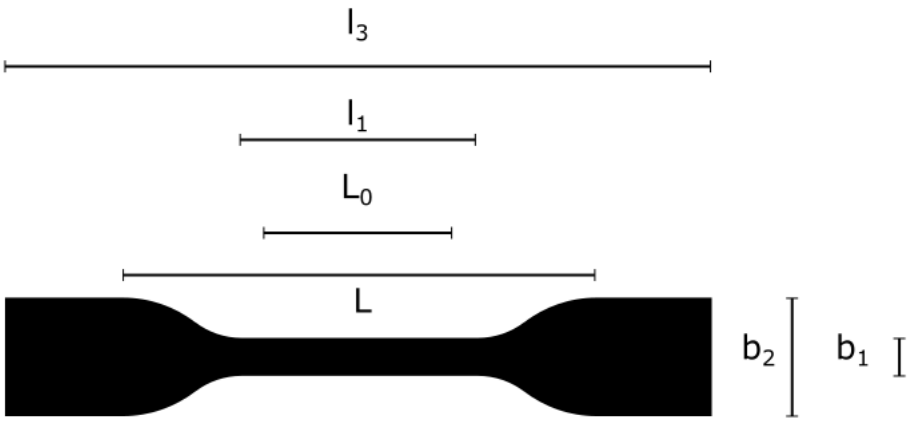

Abbildung 8: Form des verwendeten Probekörpers Typ 5A; l3=75 mm, b2=12,5 mm, die Dicke beträgt 2 mm

Um Verwechslungen zu vermeiden und dem externen Labor auch ohne Detailkenntnisse des kompletten Prüfplans zu erlauben, die Analyseergebnisse eindeutig zuzuordnen, wurden die jeweiligen Proben auf eindeutige Weise kodiert. Der Code beinhaltet Informationen über das jeweilige Prüfmedium (1-9), das Material der Probekörper und die Autoklaven-ID, die aus der dreistelligen Nummerierung besteht.

Der Extrakt wurde nach der Lagerung hinsichtlich der nachfolgenden Parameter zweistufig untersucht:

- Stufe 1:
  - Bestimmung der Leitfähigkeit und des pH-Werts
  - Bestimmung von Summenparameter für Stickstoffverbindungen (Total Nitrogen bound / TNb), Kohlenstoffverbindungen (Total Organic Carbon, TOC)
  - Bestimmung diverser Elemente (Cl^-, Br^-, I^-, Al, Sb, Ba, B, Ca, Fe, Cr, K, Co, Cu, Mg, Mn, Mo, Ni, Pges., Si, Sr, Ti, V, Zn, Sn, Zr)
- Stufe 2, sofern der entsprechende Summenparameter oberhalb der jeweiligen Bestimmungsgrenze liegt:
  - Detailuntersuchung stickstoffhaltiger Verbindungen (NH^{4+}, NO^{2-}, NO^{3-})
  - Quantifizierung organischer Säurereste (Formiat, Acetat, Propionat)
  - Bestimmung adsorbierbarer organisch gebundener Halogene (AOX)

Grundlage der Prozedur ist die Versuchsvorschrift bzw. Arbeitsanweisung AA 0795:2020 06 der BMW Group. Im Rahmen des Projektes FaeBS wurden die in nachfolgender Übersicht gelisteten Auslagerungen geplant. Dabei wurden die in Tabelle 6 angegebenen Materialtypen berücksichtigt, von denen zunächst nur PPS

und PA-66GF30 allen Bedingungen ausgesetzt werden und die übrigen drei Materialien in einem zweiten Untersuchungsschritt mit den drei Versuchsbedingungen vorgenommen wurden, die in der ersten Runde die aufschlussreichsten Ergebnisse erbracht haben (im Sinne einer maximalen Extraktion). In Tabelle 7 sind die Kombinationen aus Prüfmedien und -bedingungen angegeben, die bei den 16-stündigen Auslagerungen zum Einsatz kamen. Nach den ersten grundlegenden Versuchen wurden dann noch Langzeitauslagerungen mit den extremen Prüfbedingungen (PM8) durchgeführt.

Tabelle 6: Verwendete Prüfmaterialien

Grundmaterial (Sorte)	**Handelsbezeichnung (Typ)**	**Hersteller**
Polyphenylensulfid Kodierung: PPS	Torelina A900 B1	Toray
Polyphenylensulfid, 40% Glasfasern Kodierung PPS-GF40	Torelina A604CX1B	Toray
Polypropylen, 30% Glasfasern Kodierung PP-GF30	Fibremod GB311U	Borealis
Polyamid 6, 30% Glasfasern Kodierung PA6-GF30	Durethan BKV30H3.0	Lanxess
Polyamid 6.6, 30% Glasfasern Kodierung PA66-GF30	Ultramid A3EG6EQ	BASF

Tabelle 7: Prüfmedien zur Auslagerung

PM	Temp. [°C]	pH-Wert (soll)	[NaF] [mg/l]	[NaCl] [mg/l]
1	80	4,1	30	10
2	80	3,0	30	10
3	80	5,0	30	10
4	80	4,1	10	10
5	80	4,1	3	10
6	80	4,1	30	3
7	95	4,1	30	10
8	105	4,1	30	10
9 (nur für PP GF 30 verwendet)	105	3,0	30	0

Die Proben wurden jeweils direkt nach den Lagerungen persönlich überbracht. Dazu wurde zwischen den Partnern festgelegt, dass die Lagerperiode mit Entnahme der Probekörper endet. Da die AA 0795 keine Aussagen über Abkühlzeiten macht, wurde vereinbart, dass die Proben während des Transfers zum externen Labor (ca. 45 min) in den Autoklaven verbleiben, während diese allmählich abkühlen und beim Eintreffen annähernd Raumtemperatur erreicht haben. Im externen Labor wurden einige ml der Probeflüssigkeit für Teilanalysen abgegossen und die oberen Enden der Probekörper auf diese Weise für die Entnahme mit einer Pinzette zugänglich gemacht. Auf diese Weise wird das Risiko einer Einschleppung von Kontaminationen minimiert.

Um zu gewährleisten, dass die Autoklavenbehälter frei von Kontaminationen sind und nur die Kontaminationen, die aus dem Probekörpern in die Elektrolytlösungen gelangen, detektiert werden, wurden die Behälter vor jeder Einlagerung einer definierten Reinigungsprozedur unterzogen und vor den Versuchen durch das Prüflabor freigetestet.

Die Testbedingungen für die Emissions- und Auslagerungsversuche wurden festgelegt und durch erste Auslagerungstest die geprüften Materialien verglichen. Der Meilenstein MS 8.3 wurde erfüllt.

AP8.2 – Materialauswahl und ex-situ Charakterisierung

Ziel dieses Arbeitspakets ist es, ex-situ-Charakterisierungsmethoden für System-Materialien zu entwickeln, die reale Fahrzeugbedingungen in einem beschleunigten Stresstest simulieren. Die Tests müssen dabei insbesondere zur Bewertung von Materialien hinsichtlich des Emissionsverhaltens und der Beständigkeit im Zusammenhang mit den Belastungen im Brennstoffzellensystem geeignet sein. Die Brennstoffzellensysteme bestehen aus verschiedenen Zonen mit unterschiedlichen Betriebsbedingungen. Beispielsweise sind Komponenten am Auslass des Brennstoffzellenstapels sehr hohen Temperaturen und Feuchtigkeit bis hin zu flüssigem Wasser ausgesetzt. Dabei treten unter bestimmten Betriebsbedingungen auch niedrige pH-Werte auf. Im Gegensatz dazu sind Teile am Einlass des Brennstoffzellensystems - vor dem Luftbefeuchter - nur trockener Luft oder trockenem H_2 ausgesetzt, wobei die Temperatur in Abhängigkeit vom Betriebszustand variiert. Aufgrund der Vielzahl unterschiedlicher Betriebsbedingungen müssen Materialauswahlverfahren entwickelt werden, die in verkürzter Zeit das Lastenkollektiv, dem die Materialien des Brennstoffzellensystems im Realbetrieb ausgesetzt sind, wiedergeben. Die Testarten müssen dabei auch den Aggregatzustand der auf die Materialien einwirkenden Phasen berücksichtigen. Demnach sind Tests notwendig, welche das Verhalten der Materialien bei Einwirkung von Produktwasser-ähnlichen Lösungen (fest/flüssig-System z.B. am Stack-Auslass) sowie Einwirkung von (befeuchtetem) H_2 oder Luft (Fest/Gas-System) untersuchen. Bezüglich des Emissionsverhaltens liefert ein Test an der Grenzfläche fest/gasförmig insbesondere Informationen zu flüchtigen organischen Verbindungen, wohingegen bei einer Einlagerung in Flüssigkeit insbesondere Informationen zur Auswaschung ionogener Substanzen erhalten werden.

Um die in-situ-Versuche am ZBT nachzubilden, wurde der Temperaturbereich der dort mit BMW vereinbarten Betriebsphasen ins Auge gefasst. Da es mit der VDA 278 im Automotivebereich bereits einen Industriestandard gibt, der einen vergleichbaren Temperaturbereich für die Emissionsmessung bei Materialien aus dem Kfz-Innenbereich abdeckt [8], konnten einige Parameter der Experimente wie z.B. die Abfolge der Schaltpunkte der Probenaufgabe, Temperaturgradienten zum Spülen der Säule, Betriebspunkte des Kaltaufgabesystems, schon im Vorfeld gut eingegrenzt werden. Ein typisches Experiment ist in nachfolgender Abbildung 9 nachgezeichnet.

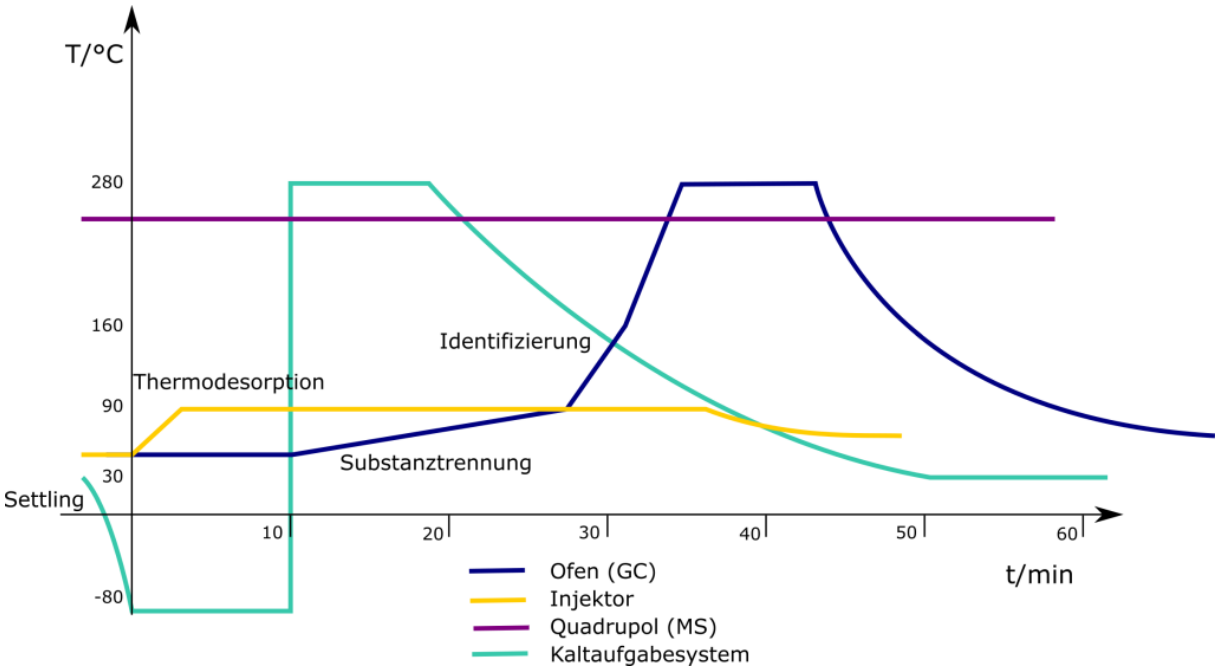

Abbildung 9: Temperaturprogramm für die Emissionstests

Zur Verfolgung der Optimierungsschritte kamen zunächst Granulatproben aus dem hauseigenen Technikum, danach Proben der ausgewählten Materialtypen zum Einsatz. Die Einwaage von 15-35 mg (was der Masse eines durchschnittlichen Granulatkorns entspricht) erschien aufgrund der wegfallenden Präparation nicht nur bequem, sondern bot auch eine gute Balance zwischen Nachweisempfindlichkeit und Trennungsschärfe.

Die Granulatproben wurden unter unterschiedlichen Prüfbedingungen gemessen, um die Abhängigkeit der Nachweisempfindlichkeit von diesen zu klären. Dabei wurde sich an den Betriebspunkten aus den in-situ-Tests orientiert, die in 10 °C-Schritten variiert wurden. In der nachfolgenden Tabelle sind die Variationen exemplarisch für die Grenztemperaturen der Desorption 90 °C und 120 °C für äquivalente Proben aus Granulatkörnern und Typ 5A-Probekörpern aufgeführt und die Substanz mit dem intensivsten Signal angegeben.

Die Chromatogramme der einbezogenen Materialien weisen zahlreiche Einzelpeaks auf, die sich bei Sortierung nach Intensität anhand des TIC-Signals (TIC = Total Ion Count) des Quadrupol-MS, sukzessive mit dem Untergrundrauschen vereinigen. Für die intensivsten 5-10 Signale erfolgte jeweils eine Identifizierung. Hierbei wurde auch eine erste Einstufung vorgenommen, ob es sich um Verbindungen handelt, die aufgrund des Werkstoffs zu erwarten sind. Die Alternativen wären, dass Substanzen auftreten, die eine Materialbelastung im Spritzgießprozess indizieren, was bei der

späteren Analyse der Tauglichkeit der Materialien durchaus von Interesse ist. Kontaminationen, die im Zuge der Verarbeitung, Lagerung oder Transport von Rohstoff oder Probekörper eingetragen worden sein könnten, sollten außerdem sicher erkannt werden und in der finalen Betrachtung ungewichtet bleiben.

Tabelle 8: Emissionsintensitäten und intensivste Peaks für zwei Desorptionstemperaturen und alle einbezogenen Werkstoffe in Form von Granulatproben und verarbeitetem Material

Probe	Typ	T_{Des} [°C]	Gesamt-emission [TIC]	Intensivster Peak [TIC]	Zuordnung
PA66GF30	Gr	90	3340880	749086	(3R)-3-Phenyl-2,3-dihydro-1H-isoindol-1-on
PA66GF30	Gr	120	84391686	51272695	1,8-Diazacyclotetradecan-2,7-dion
PA66GF30	5A	120	150775259	140786233	1,8-Diazacyclotetradecan-2,7-dion
PA6GF30	Gr	90	11264844	9987416	ε-Caprolactam
PA6GF30	Gr	120	68955746	40189516	ε-Caprolactam
PA6GF30	5A	120	186783560	148441228	ε-Caprolactam
PPGF30	Gr	90	146256430	28422896	7,9-Di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-dien-2,8-dion
PPGF30	Gr	120	333591374	64802820	7,9-Di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-dien-2,8-dion
PPGF30	5A	120	333858977	70070173	7,9-Di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-dien-2,8-dion
PPS	Gr	90	1936439	383749	2(3H)-Furanone, dihydro-
PPS	Gr	120	11917979	3420691	2-Pyrrolidinone, 1-methyl-
PPS	5A	120	20600144	5067137	2-Pyrrolidinone, 1-methyl-
PPSGF30	Gr	90	2405961	484338	2(3H)-Furanone, dihydro-

Probe	Typ	T_{Des} [°C]	Gesamt-emission [TIC]	Intensivster Peak [TIC]	Zuordnung
PPSGF30	Gr	120	104201079	46773305	n-Hexadecanoic acid
PPSGF30	5A	120	27602470	10171456	2(3H)-Furanone, dihydro-

Typbezeichnungen: Gr=Granulat, 5A=Probekörper Typ 5A | T_{Des}: Desorptionstemperatur (Injektortemperatur inAbbildung 9) | TIC: Total Ion Count, aufgenommen mit dem Quadrupol-MS, proportional zur Substanzmenge. Die Werte sind innerhalb des Messsystems miteinander vergleichbar.

Bei den meisten dort angegebenen Substanzen handelt es sich um plausible Bestandteile der jeweiligen Werkstoffe, jedoch konnten nicht alle der gefundenen Substanzen eine abschließende Begründung für ihre Gegenwart gefunden werden, wie z.B. das im Fall von PA66-GF30 nachgewiesene 3-Phenyl-2,3-dihydroisoindol-1-on (CAS-Nummer 835-18-7). Bei dem ebenfalls in diesem Material dort gefundenen 1,8-Diazacyclotetradecan-2,7-dion handelt es sich um ein so genanntes cyclisches Oligomer, das als Nebenprodukt der Synthese anfällt und weitestgehend im Zuge der Aufarbeitung ausgewaschen werden sollte. Ähnliches gilt für das im PA6-GF30 dominierende ε-Caprolactam, welches gleichzeitig Monomer und Syntheseausgangsprodukt dieses Polyamids darstellt. In PP-GF30 findet man als Substanz mit dem intensivsten Signal 7,9-Di-tert-butyl-1-oxaspiro[4,5]deca-6,9-dien-2,8-dion (CAS 82304-66-3). Die chemische Struktur des Moleküls zeigt eine Verwandtschaft mit Radikalfängern wie BHT, die als primäre Antioxidantien eingesetzt werden, jedoch wird in mindestens einer Literaturquelle angegeben, dass es sich um eine Verunreinigung eines tatsächlich industriell eingesetzten Stabilisators mit dem Handelsnamen Irganox 1098 handelt [9]. Bei der späteren Degradationsanalyse ist besonderes Augenmerk auf organische Verbindungen zu legen, die inhibierendes Potential besitzen, da sie die katalysierte Reaktion von Sauerstoff und Wasserstoff unterbinden oder verzögern können. Spätestens wenn eine Korrelation zwischen dem Auftreten einer solchen Substanz und einem Leistungsabfall der Brennstoffzellen in den Tests des ZBT aufgezeigt werden kann, sind auch quantifizierende Untersuchungen, verbunden mit aufwendigen Kalibrierreihen, unerlässlich. Die vom GC/MS-System ausgegebenen TIC-Signale ohne Kalibrierung keinen realen Konzentrationswerten in den untersuchten Proben zugeordnet werden.

Um zu gewährleisten, dass die Probekörper in der Medienlagerung im Autoklaven während der Auslagerung permanent Kontakt zum Prüfmedium haben und nicht aneinander haften, wurde ein Probenhalter konzipiert und im Rahmen des Arbeitspakets bei der KIMW-F aus einer PTFE-Platte mit 10 mm Dicke angefertigt. Die Maße der Probenhalter sind nachfolgender Abbildung 10 zu entnehmen. Die in der Abbildung rot markierten Segmente wurden von den kreisrunden Probenhaltern abgetrennt, um erstens einen Flüssigkeitsaustausch mit dem Volumen unterhalb der Halter zu gewährleisten, und zweitens, um das Entnehmen der Probenhalter zu erleichtern.

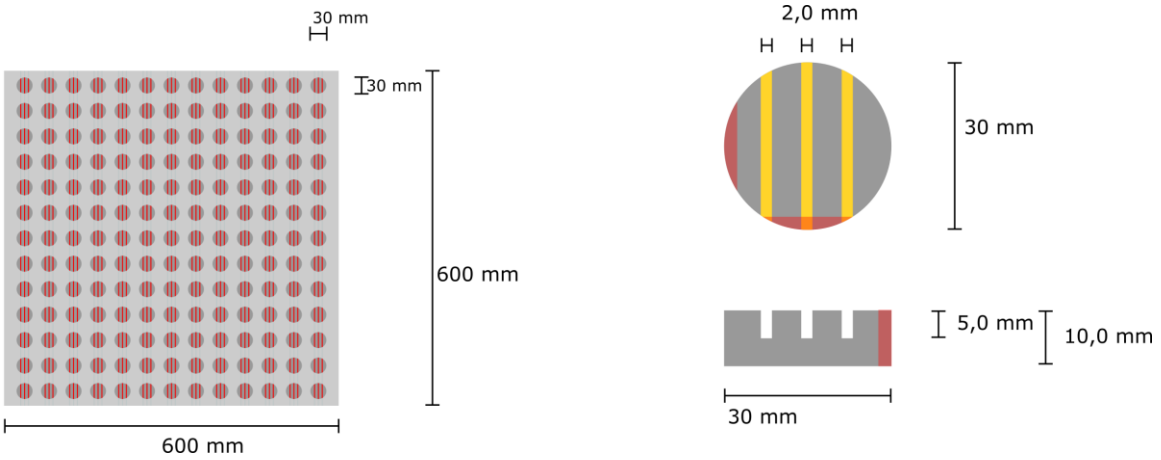

Abbildung 10: Herstellung der Probenhalter aus PTFE

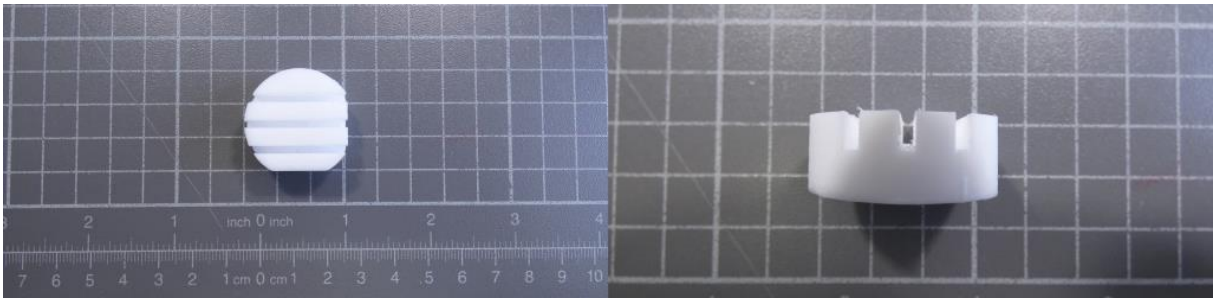

Abbildung 11: gefertigte Probekörper aus PTFE

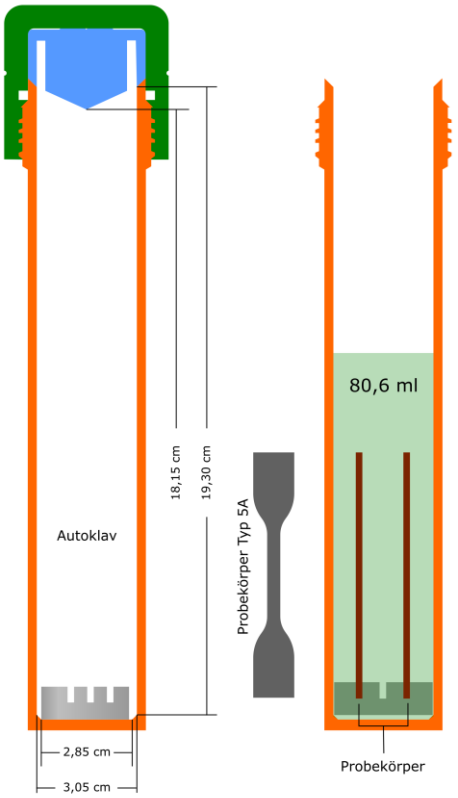

Abbildung 12: Probenkörperhalter aus PTFE

Um Sicherheit über die Herkunft der zu erwartenden Kontaminationen zu haben, wurden alle verwendeten Behälter zunächst einer ersten Blindanalyse hinsichtlich aller relevanten Spezies unterzogen.

Um die GC-MS Analysebedingungen zu entwickeln und einen reproduzierbaren Analyseprozess aufzubauen sowie den Einfluss der Testbedingungen auf die Emissionsrate der Verunreinigungen zu verstehen, wurden Versuchsreichen unter Parametervariation durchgeführt. Gleiches erfolgte auch für die Auslagerungstests und die Elution der Verunreinigungen in den die Probe umgebenden Elektrolyten.

Es konnte folgendes festgestellt werden: Zu Beginn der Emission findet bei allen untersuchten Proben ein stärkerer Austrag von Kontaminanten in die Gasphase statt, der im Verlauf der Untersuchungszeit geringer wird. Bei höheren Versuchsbedingungen findet auch eine stärkere Emission statt. Auch bei der Elution kann zu Beginn ein stärkerer Austrag an Kontaminanten festgestellt werden, der sich im zeitlichen Verlauf ab-

schwächt. Die Menge der detektierten Kontaminanten ist abhängig von der Temperatur und dem pH-Wert im Elektrolyten – eine höhere Elutionsrate konnte bei höherer Temperatur und bei niedrigerem pH-Wert ermittelt werden.

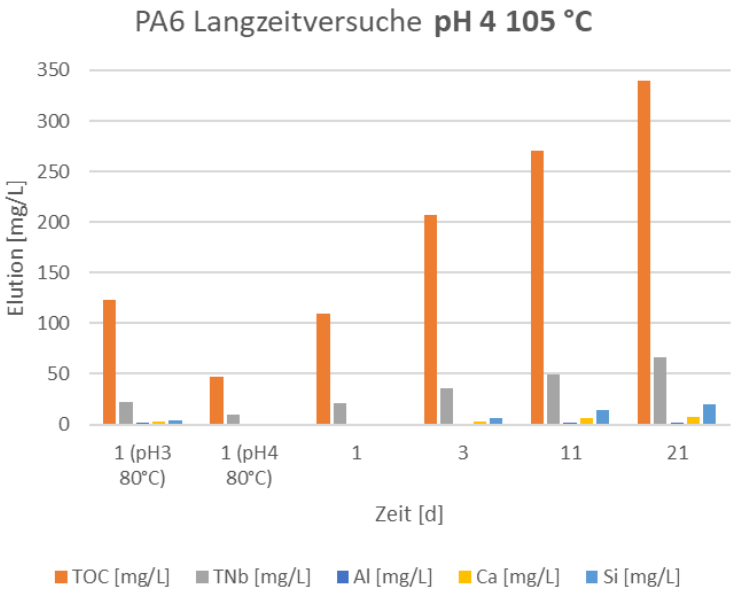

Abbildung 13: exemplarisch die Elution diverser Kontaminanten in der Elution am Beispiel einer PA6-GF30 Probe bei unterschiedlichen Temperaturen, pH-Werten und in Abhängigkeit der Auslagerungszeit.

Um sichere und reproduzierbare Werte für die Kontaminationen aus den Auslagerungen zu erhalten, wurde in einem ersten Schritt die Sauberkeit der Behälter, Probenhalter und Chemikalien nachgewiesen. Hierzu wurden die Behälter einer mehrfachen Reinigungsprozedur mit definierten Medien und zwischenzeitlichem Ausheizen unterzogen und anschließend bei Labor Fülling einer Freitestung unterworfen. Bei dieser erfolgte die Analyse der Prüfmedien gemäß der AA 0795-2 nach 16 h Lagerung bei 80, 95 und 105°C. Im zweiten Schritt erfolgte das Ansetzen der Stammlösungen nach Prüfvorschrift für die Auslagerung bei den festgelegten Temperaturen. Im dritten Schritt wurden die verschiedenen Prüfkörper in den verschiedenen Medien über die festgelegte Zeit in den Behältern bei definierter Temperatur ausgelagert und anschließend die Medien auf Kontaminanten im Labor Fülling untersucht.

Die Versuche wurden mit den in Tabelle 4 und Tabelle 7 aufgelisteten Prüfparametern unter Variation von pH-Wert, Elektrolytkonzentration und Auslagerungstemperatur durchgeführt. Insgesamt wurden 23 Aufträge im Labor Fülling realisiert und mehr als 245 Einzelexperimente ausgewertet. Die Ergebnisse führten dann auch zu der Entscheidung, welche Proben unter welchen Versuchsbedingungen einem Langzeitauslagerungstest unterzogen werden sollten.

Neben den in Tabelle 6 aufgeführten Materialien kamen gegen Ende der Projektlaufzeit auch noch die stabilisierten Materialien PA 6T/6I-GF30 und PA9-GF35 von BASF zum Einsatz, um den Einfluss der Stabilisierung auf die pH-Wert Änderung des Elektrolyten und die Quantität der Austragungen aus dem Material zu analysieren.

Tabelle 9: Zusätzlich untersuchte stabilisierte Polymertypen

Ultramid®	**Polyamid**	**Chemischer Aufbau**	**Schmelztemperatur [°C]**
Advanced N4HG7 LS	PA9T GF35	Basis Nonandiamin, Terephthalsäure	300
Advanced T1000HG7 LS	PA6T/6I GF35	Basis Hexamethylendiamin, Terephthalsäure, Isophthalsäure	325

Alle Materialien wurden hinsichtlich TOC, TNb und der Abgabe versch. Elemente (laut Stufe 1) untersucht.

- Stufe 1:
  - Bestimmung der Leitfähigkeit und des pH-Werts
  - Bestimmung von Summenparameter für Stickstoffverbindungen (Total Nitrogen bound / TNb), Kohlenstoffverbindungen (Total Organic Carbon, TOC)
  - Bestimmung diverser Elemente (Cl^-, Br^-, I^-, Al, Sb, Ba, B, Ca, Fe, Cr, K, Co, Cu, Mg, Mn, Mo, Ni, Pges., Si, Sr, Ti, V, Zn, Sn, Zr)

Die Materialien mit messbaren TOC- und TNb-Werten wurden in einer zweiten Stufe (neuerliche Auslagerung) auf Anionen und weitere Verbindungen (Stufe 2) untersucht.

- Stufe 2, sofern der entsprechende Summenparameter oberhalb der jeweiligen Bestimmungsgrenze liegt:
  - Detailuntersuchung stickstoffhaltiger Verbindungen (NH^{4+}, NO^{2-}, NO^{3-})
  - Quantifizierung organischer Säurereste (Formiat, Acetat, Propionat)
  - Bestimmung adsorbierbarer organisch gebundener Halogene (AOX)

Da keine Anionen nachgewiesen werden konnten, wurden diese in den weiteren Untersuchungen nicht mehr berücksichtigt.

Die Auslagerungsbedingungen konnten standardisiert und reproduzierbar angewendet werden. Der Meilenstein MS 8.5 wurde somit erfüllt.

Die Untersuchungen der Elektrolyten nach den Auslagerungstests mit PP-GF30, PPS (Referenz), PA6-GF30 und PA66-GF30 sind in den nachfolgenden Tabellen dargestellt.

Bei dem Werkstoff PPGF30 wurde eine Extraktion organischer Verbindungen (Summenparameter TOC) festgestellt, die mit steigender Temperatur positiv korreliert. Dies steht im Einklang mit den Erwartungen und den Befunden der Emissionsanalytik, bei denen die stärksten Emissionen auf Basis diverser größtenteils aliphatischer Kohlenwasserstoffverbindungen für den einzigen Polyolefinwerkstoff im Feld nachgewiesen wurde. Aus diesem Grund werden auch keine Carbonsäuren in der Stufe 2 nachgewiesen. Die Si-Spuren entstammen höchstwahrscheinlich den Glasfasern, Calcium und Zink gängigen Additiven bzw. Zuschlagstoffen.

Tabelle 10: Analyseergebnisse für den Werkstoff PP-GF30

Prüfmedium	**BSG**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**
pH		4,21	2,92	5,69	4,07	4,09	4,16	4,24	4,18	2,70
TOC [mg/l]	0,5	-	0,5	0,6	-	-	-	0,7	1,0	2
TNb [mg/l]	0,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cl^- [mg/l]	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Br^- [mg/l]	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
I^- [mg/l]	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Al [mg/l]	0,01	-	0,06	-	0,02	-	0,01	0,02	0,03	-
Sb [mg/l]	0,001	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ba [mg/l]	0,001	-	-	-	-	-	-	-	0,02	-
B [mg/l]	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ca [mg/l]	0,01	0,11	0,27	0,11	0,11	0,11	0,12	0,14	0,2	1,5
Fe [mg/l]	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-	0,03
Cr [mg/l]	0,001	-	-	-	-	-	-	-	-	-
K [mg/l]	0,1	-	0,5	0,2	0,2	-	0,3	-	1,3	-
Co [mg/l]	0,001	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cu [mg/l]	0,001	-	-	-	-	-	-	0,003	-	-
Mg [mg/l]	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-	0,05
Mn [mg/l]	0,001	-	-	-	-	-	-	-	-	0,002
Mo [mg/l]	0,001	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ni [mg/l]	0,001	0,003	-	-	-	-	-	0,001	-	0,004
$P_{ges.}$ [mg/l]	0,05	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Si [mg/l]	0,05	-	0,11	0,05	-	-	0,05	0,07	0,14	1,8
Sr [mg/l]	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ti [mg/l]	0,005	-	-	-	-	-	-	-	-	0,032
V [mg/l]	0,001	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Zn [mg/l]	0,001	0,003	0,004	0,002	0,002	0,002	0,004	0,007	0,003	0,002
Sn [mg/l]	0,001	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Zr [mg/l]	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Formiat [mg/l]	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Acetat [mg/l]	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Propionat [mg/l]	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-	-
AOX [mg/l]	0,01	-	0,09	-	-	-	-	-	-	-
NH_4^+ [mg/l]	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NO_2^- [mg/l]	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NO_3^- [mg/l]	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$(PO_4)_3^-$ [mg/l]	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-	-

BSG: vom externen Labor angegebene Bestimmungsgrenze | „- / -“ bedeutet unterhalb der BSG | keine Angabe: nicht analysiert, da Summenparameter unterhalb BSG (Chlorid wurde in kochsalzhaltigen Medien ebenfalls nicht gemessen; weil mit H_2SO_4 angesäuert wurde, wurde im Übrigen grundsätzlich auf eine Schwefelbestimmung verzichtet)

In sehr vielen Proben wurden Anteile von Kalium gefunden, die aber mit hoher Wahrscheinlichkeit durch den Elektrolyten der verwendeten pH-Elektrode (KCl) eingetragen

werden. Trotz entsprechend vorsichtigem und sauberem Vorgehen konnte diese Querkontamination nicht völlig beseitigt werden. Die pH-Messung der Prüfmedien konnte nur minimiert, aber nicht völlig unterbleiben, da jeweils der pH-Wert eingestellt werden muss. Durch sorgfältige Dokumentation der verwendeten Volumina der erforderlichen Ingredienzien konnte die Zahl der Kontrollmessungen jedoch stark reduziert werden. Bei der Analyse von PPS ist die Gegenwart von Spuren von Barium und Molybdän auffällig (Tabelle 11). Da es sich um das bisher für die Brennstoffzellenkomponenten eingesetzte Material handelt, kann die Gegenwart dieser Elemente – wie auch die nachgewiesenen Konzentrationen weiterer Spezies - bereits jetzt als unkritisch eingestuft werden, was bei späteren Einordnungen helfen könnte.

Tabelle 11: Analyseergebnisse für den Werkstoff PPS

Prüfmedium	**BSG**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**
pH		4,22	3,11	5,0	4,0	3,99	4,07	4,22	4,05
TOC [mg/l]	0,5	-	-	0,6	0,6	0,7	0,7	0,5	2,0
TNb [mg/l]	0,5	-	-	-	-	-	-	-	-
Cl^- [mg/l]	1	-	-	-	-	-	-	-	-
Br^- [mg/l]	1	-	-	-	-	-	-	-	-
I^- [mg/l]	1	2	-	-	-	-	-	2	2
Al [mg/l]	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02
Sb [mg/l]	0,001	-	-	-	-	-	-	-	-
Ba [mg/l]	0,001	0,002	0,001	0,002	0,003	0,002	0,003	0,003	0,003
B [mg/l]	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-
Ca [mg/l]	0,01	0,11	0,12	0,07	0,1	0,1	0,15	0,18	0,16
Fe [mg/l]	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-
Cr [mg/l]	0,001	-	-	-	-	-	-	-	-
K [mg/l]	0,1	13	0,2	0,2	0,1	-	0,5	13	13
Co [mg/l]	0,001	-	-	-	-	-	-	-	-
Cu [mg/l]	0,001	0,002	0,003	0,003	0,004	0,006	0,003	0,004	0,005
Mg [mg/l]	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-
Mn [mg/l]	0,001	-	-	-	-	-	-	-	-
Mo [mg/l]	0,001	0,001	-	0,002	0,002	0,001	0,002	0,002	0,001
Ni [mg/l]	0,001	-	0,001	-	-	-	-	-	-
$P_{ges.}$ [mg/l]	0,05	-	-	-	-	-	-	-	-
Si [mg/l]	0,05	-	0,08	0,06	-	-	0,06	-	-
Sr [mg/l]	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-
Ti [mg/l]	0,005	-	-	-	-	-	-	-	-
V [mg/l]	0,001	-	-	-	-	-	-	-	-
Zn [mg/l]	0,001	0,01	0,01	0,013	0,013	0,016	0,011	0,016	0,014
Sn [mg/l]	0,001	-	-	-	-	-	-	-	-
Zr [mg/l]	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-
Formiat [mg/l]	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-
Acetat [mg/l]	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-
Propionat [mg/l]	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-
AOX [mg/l]	0,01	-	-	-	-	-	-	0,1	-
NH_4^+ [mg/l]	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-
NO_2^- [mg/l]	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-
NO_3^- [mg/l]	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-
$(PO_4)_3^-$ [mg/l]	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-

BSG: vom externen Labor angegebene Bestimmungsgrenze | „-" bedeutet unterhalb der BSG | keine Angabe: nicht analysiert, da Summenparameter unterhalb BSG (Chlorid wurde in kochsalzhaltigen Medien ebenfalls nicht gemessen)

Für den Werkstoff PA66 -GF30 konnte pH- und temperaturabhängig eine beginnende Hydrolyse indiziert werden, erkennbar an den gegenüber den reinen Prüfmedien erhöhten pH-Werten (Sollwerte sind 4,1 für PM 4-8 und 5,0 für PM 3) sowie den nachgewiesenen TNb-Werten, der eine deutliche Temperaturabhängigkeit zeigt. Grund dafür ist, dass die bei der Hydrolyse freigesetzten Aminogruppen in der Lage sind, Protonen anzulagern und die gleichzeitig erzeugte Carboxylfunktion auf der Gegenseite in jedem Fall eine schwächere Säure darstellt als Schwefelsäure, mit der die Prüflösung angesetzt wurde. Auch bei diesem Werkstoff wird Silizium aufgrund des Glasfaseranteils nachgewiesen.

Tabelle 12: Analyseergebnisse für den Werkstoff PA66-GF30

Prüfmedium	**BSG**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**
pH		5,56	3,34	6,5	5,5	5,31	5,31	6,1	6,40
TOC [mg/l]	0,5	29,0	34,0	30,0	30,0	29,0	29,0	49,0	73,0
TNb [mg/l]	0,5	6,0	6,9	6	6	6	6	10	14
Cl^- [mg/l]	1	-	-	-	-	-	-	-	-
Br^- [mg/l]	1	-	-	-	-	-	-	-	-
I^- [mg/l]	1	-	-	-	-	-	-	-	-
Al [mg/l]	0,01	0,05	0,29	0,01	0,02	0	0,1	0,1	0,2
Sb [mg/l]	0,001	-	-	-	-	-	-	-	-
Ba [mg/l]	0,001	-	-	-	-	-	-	-	-
B [mg/l]	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-
Ca [mg/l]	0,01	0,11	0,26	0,09	0,19	0,17	0,22	0,16	0,33
Fe [mg/l]	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-
Cr [mg/l]	0,001	-	-	-	-	-	-	-	-
K [mg/l]	0,1	13	0,2	0,3	0,2	0,1	0,5	13	13
Co [mg/l]	0,001	-	-	-	-	-	-	-	-
Cu [mg/l]	0,001	-	0,001	-	0,001	-	0,001	-	-
Mg [mg/l]	0,01	-	0,06	-	-	-	-	-	0,03
Mn [mg/l]	0,001	-	-	-	-	-	-	-	-
Mo [mg/l]	0,001	-	-	-	-	-	-	-	-
Ni [mg/l]	0,001	-	-	-	-	-	-	-	-
$P_{ges.}$ [mg/l]	0,05	-	-	-	-	-	-	-	-
Si [mg/l]	0,05	0,32	1,5	0,12	0,14	0,08	0,47	0,63	1,2
Sr [mg/l]	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-
Ti [mg/l]	0,005	-	-	-	-	-	-	-	-
V [mg/l]	0,001	-	-	-	-	-	-	-	-
Zn [mg/l]	0,001	0,004	0,006	0,003	0,006	0,005	0,007	0,004	0,007
Sn [mg/l]	0,001	-	-	-	-	-	-	-	-
Zr [mg/l]	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-
Formiat [mg/l]	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-
Acetat [mg/l]	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-
Propionat [mg/l]	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-
AOX [mg/l]	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-
NH_4^+ [mg/l]	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-
NO_2^- [mg/l]	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-
NO_3^- [mg/l]	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-
$(PO_4)_3^-$ [mg/l]	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-

BSG: vom externen Labor angegebene Bestimmungsgrenze | „-“ bedeutet unterhalb der BSG | keine Angabe: nicht analysiert, da Summenparameter unterhalb BSG (Chlorid wurde in kochsalzhaltigen Medien ebenfalls nicht gemessen)

Tabelle 13 Gemessene Elution für den Werkstoff PA6-GF30 für die Prüfmedien 1,2 und 8

Prüfmedium	**BSG**	**1**	**2**	**8**
pH		4,79	3,2	5,6
TOC [mg/l]	0,5	47	-	110
TNb [mg/l]	0,5	9,6	-	21
Cl^- [mg/l]	1	-	-	-
Br^- [mg/l]	1	-	-	-
I^- [mg/l]	1	-	-	-
Al [mg/l]	0,01	0,05	0,76	0,14
Sb [mg/l]	0,001	-	-	-
Ba [mg/l]	0,001	-	0,003	-
B [mg/l]	0,01	0,01	0,19	0,02
Ca [mg/l]	0,01	0,1	2,1	0,23
Fe [mg/l]	0,01	-	0,02	-
Cr [mg/l]	0,001	-	-	-
K [mg/l]	0,1	0,2	0,2	1
Co [mg/l]	0,001	-	-	-
Cu [mg/l]	0,001	0,005	0,003	-
Mg [mg/l]	0,01	-	0,12	0,01
Mn [mg/l]	0,001	-	0,001	-
Mo [mg/l]	0,001	-	-	-
Ni [mg/l]	0,001	-	0,001	-
$P_{ges.}$ [mg/l]	0,05	-	-	-
Si [mg/l]	0,05	0,32	1,1	0,85
Sr [mg/l]	0,01	-	-	-
Ti [mg/l]	0,005	-	0,01	-
V [mg/l]	0,001	-	-	-
Zn [mg/l]	0,001	0,009	0,012	0,005
Sn [mg/l]	0,001	-	-	-
Zr [mg/l]	0,01	-	-	-
Formiat [mg/l]	0,01	-	-	-
Acetat [mg/l]	0,01	-	-	-
Propionat [mg/l]	0,01	-	-	-
AOX [mg/l]	0,01	-	-	-
NH_4^+ [mg/l]	0,01	4	-	-
NO_2^- [mg/l]	0,01	-	-	-
NO_3^- [mg/l]	0,01	-	-	-
$(PO_4)_3^-$ [mg/l]	0,01	-	-	-

BSG: vom externen Labor angegebene Bestimmungsgrenze | „-" bedeutet unterhalb der BSG | keine Angabe: nicht analysiert, da Summenparameter unterhalb BSG (Chlorid wurde in kochsalzhaltigen Medien ebenfalls nicht gemessen)

Die erfolgten Messungen zur Stufe 2-Elution (Bestimmung von organischen Säuren (Formiat, Acetat, Propionat), Bestimmung von Ammonium, Nitrit, Nitrat, AOX und ortho-Phosphat) waren mit Ausnahme der Messung von PPS im Prüfmittel 7, PA6-GF30 in PM 1 und PA66-GF30 in PM 7 frei von eluierten Bestandteilen. In den besagten Messungen konnte ein Anteil AOX von 0,1 mg/L in PPS und Ammonium in PA6-GF30 (PM1) und PA66-GF30 (PM7) gefunden werden. Für weitere Messungen wurden die Bestandteile der Stufe 2 nicht mehr untersucht.

Über alle Versuche gesehen konnte ein signifikanter Anstieg des pH-Wertes in der Elektrolytlösung festgestellt werden (Abbildung 14). Nur beim Referenzmaterial PPS (unverstärkt) blieb die pH-Wert-Änderung aus und es wurden auch insgesamt nur sehr wenig Kontaminanten bei der Auslagerung dieses Materials detektiert. Der Anstieg des pH-Wertes ist auf die Glasfaserverstärkung der Materialien zurückzuführen. Durch die Glasfasern und die zur Einbettung dieser in das Polymer benötigten Schlichte, werden vor allem die Elemente Silizium (Si), Bor (B) und Phosphor (P) in das Material eingebracht. Diese Elemente werden in der Auslagerung dann herausgelöst und sorgen für einen signifikanten Anstieg des pH-Wertes – teilweise schon nach einem Tag, teilweise erst nach 3 oder 11 Tagen. Es konnte eine Korrelation zwischen dem Austrag an Bor-Ionen und dem Anstieg des pH-Wertes festgestellt werden. Der Austrag an Bor-Ionen war auch beim PPS-GF40 deutlich zu beobachten.

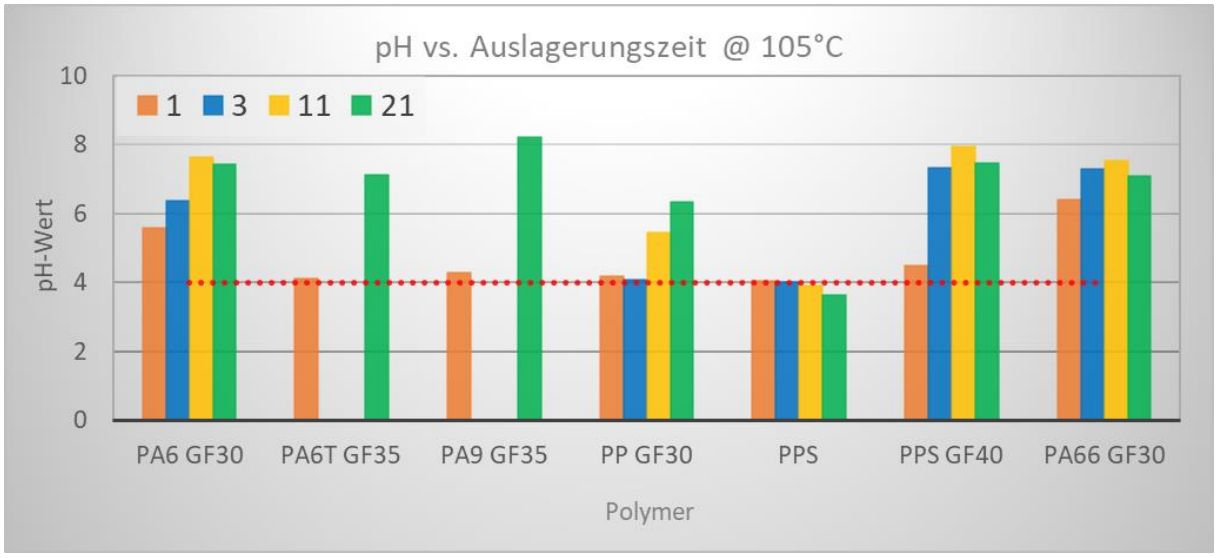

Abbildung 14: Darstellung des pH-Wertes nach unterschiedlicher langer Auslagerungszeit bei 105°C

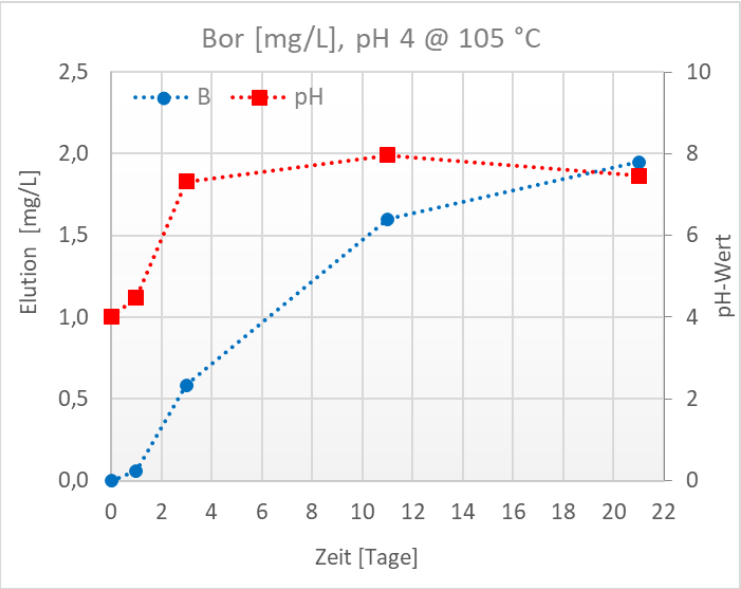

Abbildung 15: Darstellung der Elution von Bor Ionen und pH-Werte in Abhängigkeit von der Zeit bei PPS-GF40

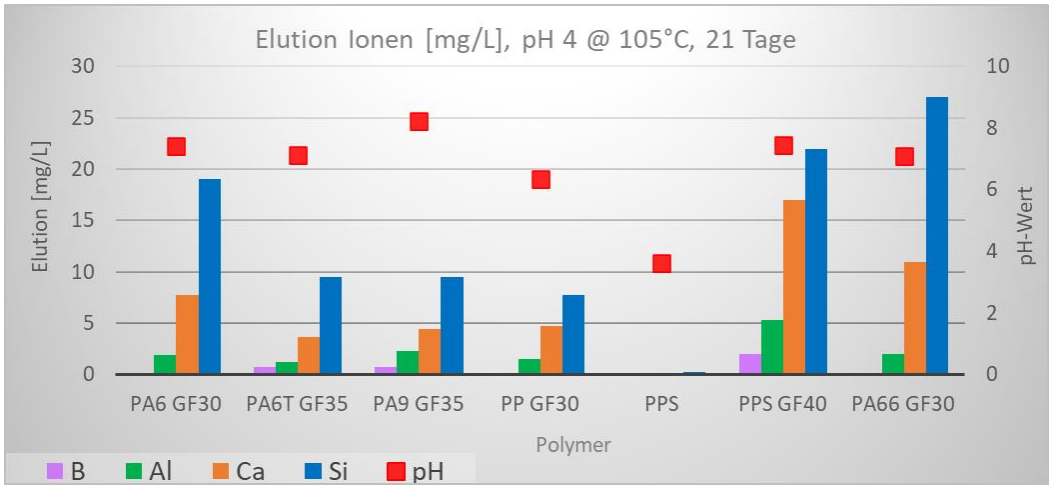

Abbildung 16: Zusammenfassung der Langzeit Auslagerungsversuche; detektierte Ionen und Anstieg des pH-Wertes nach 21 Tagen bei 105°C und einem Start pH-Wert 4.

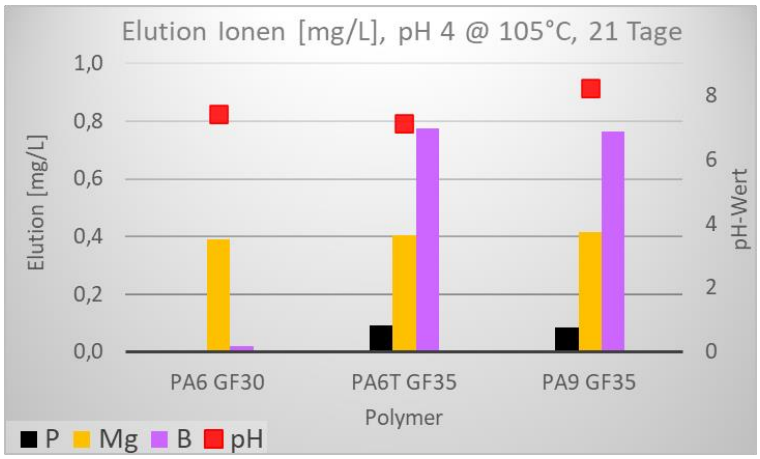

Abbildung 17: Vergleich der eluierten Ionen und der Veränderung des pH-Wertes zwischen dem PA6-GF30 mit den hydrolysestabilisierten Typen PA6T GF35 und PA9 GF35 nach einer Auslagerungszeit von 21 Tagen bei 105°C

Durch die Hydrolysestabilisierung bei den Materialien PA6T-GF35 und PA9-GF35 konnte zwar eine Reduktion der ausgetragenen Ionen (vergleiche Abbildung 16) erzielt werden. Es konnte jedoch ein erheblicher Anteil an Bor-Ionen nachgewiesen werden (Abbildung 17), der im Zusammenspiel mit dem ausgewaschenen Silizium zum Anstieg des pH-Wertes führt.

Beim Nachweis der TOC- und TNb-Werte zeigten sich ebenfalls deutliche Unterschiede zwischen den untersuchten Polymeren (Abbildung 19, Abbildung 20). Die PA6 und PA66 Type zeigten einen deutlichen Anstieg sowohl beim TOC als auch beim TNb über die Zeit, wobei auch schon nach 1 Tag ein deutlich angestiegener Wert gemessen werden konnte. Diese Typen zeigten auch bei den in-situ Tests am ZBT den größten Einfluss auf die Performance der Brennstoffzelle, was auf den Austrag von organischem Material zurückzuführen ist. Durch eine Hydrolysestabilisierung konnte der Austrag von TOC und TNb deutlich reduziert werden (siehe Materialien PA6T-GF35 und PA9-GF5 und Abbildung 18). PPS-GF40, das unverstärkte PPS und PP-GF30 zeigen im Vergleich nur geringe Auswaschungen aus dem Material. Auch bei der detektierten Menge TNb konnte der Austrag durch eine Hydrolysestabilisierung des Materials deutlich gesenkt werden (Abbildung 20). PP und PPS weisen keine Stickstoffverbindungen auf, weshalb kein TNb nachgewiesen werden kann.

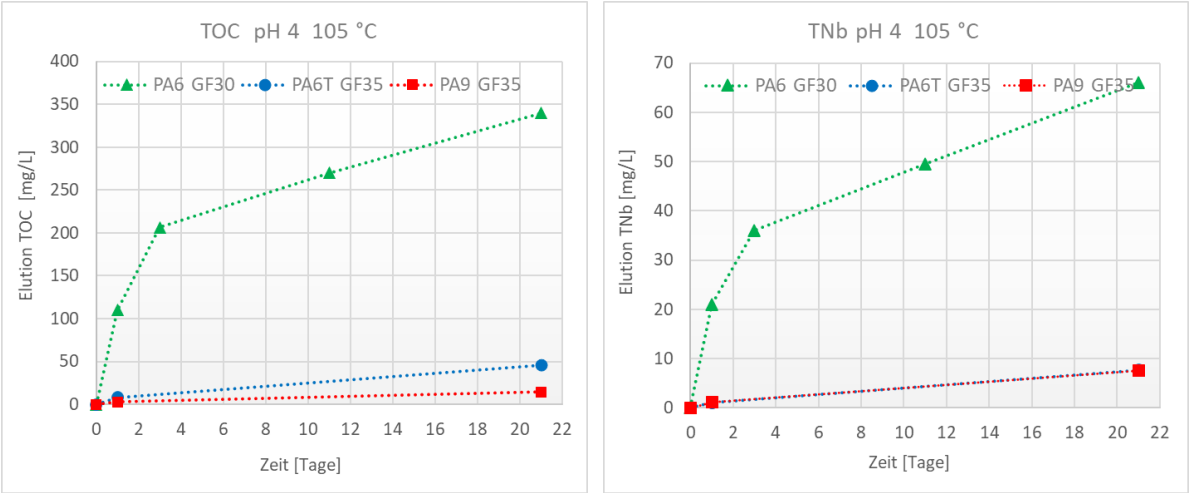

Abbildung 18: Darstellung der TOC- (links) und TNb- (rechts) Elution in Abhängigkeit von der Zeit bei PA6 GF30, PA6T GF35 und PA9 GF35

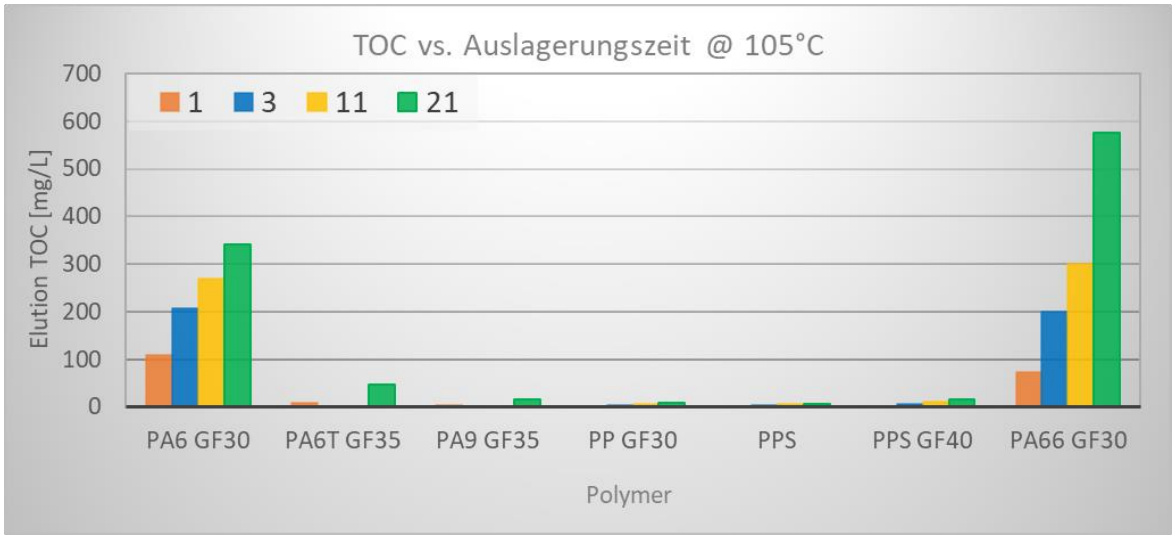

Abbildung 19: Darstellung der TOC-Elution in Abhängigkeit von der Zeit bei den analysierten Materialien

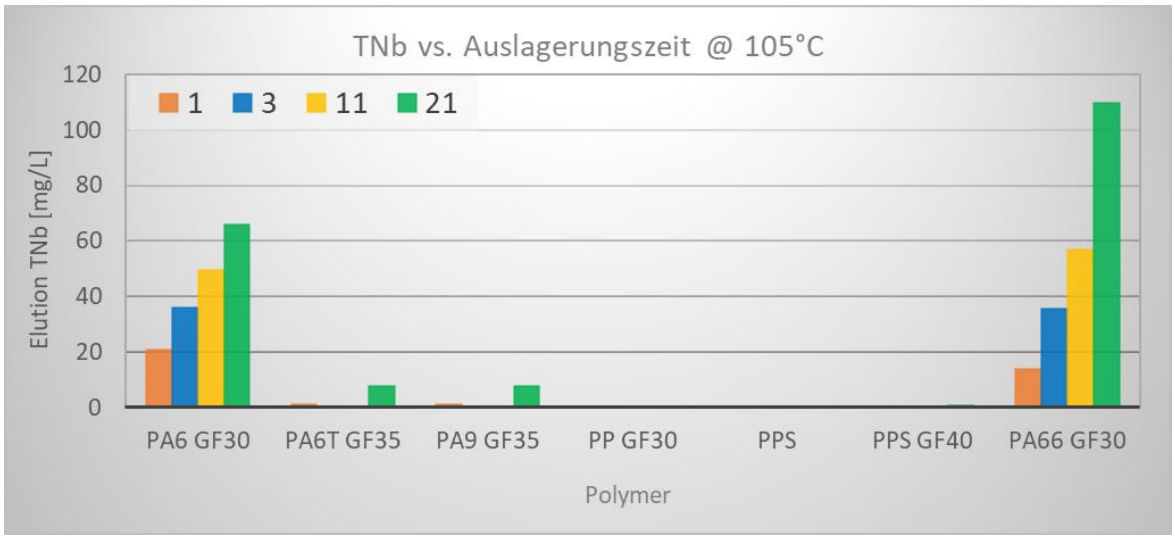

Abbildung 20: Darstellung der TNb-Elution in Abhängigkeit von der Zeit bei den analysierten Materialien

Der Einfluss des Glasfaseranteils wird durch den Vergleich von unverstärktem PPS mit PPS-GF40 deutlich (Abbildung 21, Abbildung 22). Der pH-Wert des Elektrolyten steigt mit der Zeit signifikant an und die detektierten Ionenmengen sind bei der Auslagerung des verstärkten Materials deutlich höher.

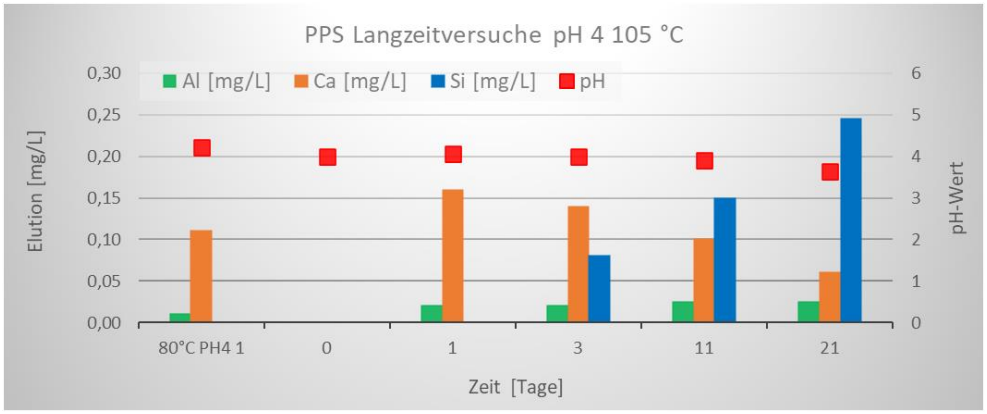

Abbildung 21: Darstellung der Elution und des pH-Wertes in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit bei PPS

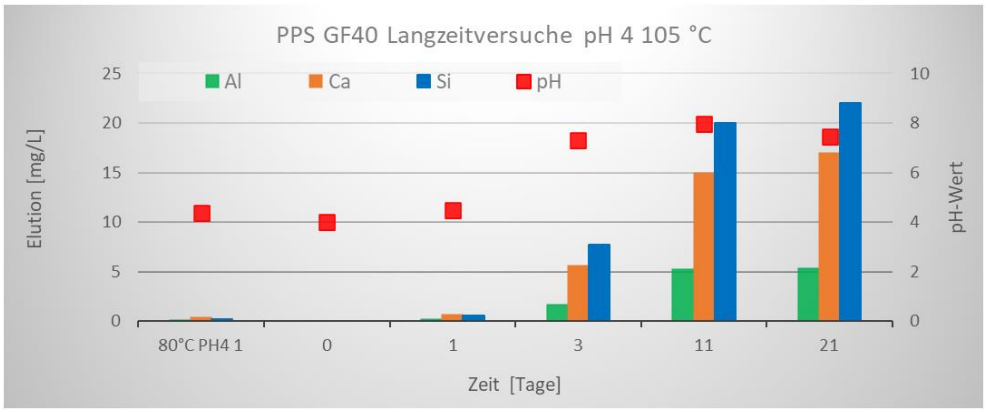

Abbildung 22: Darstellung der Elution und des pH-Wertes in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit bei PPS-GF40

Zusammenfassend kann man zu den Auslagerungsversuchen folgendes sagen:

- Zu Beginn der Auslagerung findet ein stärkerer Austrag von Kontaminanten in den Elektrolyten statt, der im Laufe der Zeit geringer wird.
- Die Kontamination ist abhängig von Temperatur und pH-Wert.
- Die im Projekt verwendeten PA6-GF30 und PA66-GF30 sind in Bezug auf Elution von TOC und TNb-Eluenten am wenigsten für den Einsatz in der Brennstoffzelle geeignet.
- PA 6T/6I-GF35 und PA9-GF35 zeigen weniger Kontaminationen (vor allem TOC und TNb) in der Elution als das PA- GF30, sind also besser geeignet.
- Nur PPS weist bei Langzeittests einen konstanten pH-Wert auf
- Sind Glasfaseranteile im Kunststoff vorhanden, so steigt der pH-Wert mit der Lagerungszeit an (vergl. PPS und PPS-GF40)
- Die Konzentration von Kontaminanten in PPS ist deutlich niedriger als in PPS-GF40
- In dem im Projekt verwendeten PP-GF30 lassen sich auch nach thermischer Belastung nur wenig Eluenten nachweisen – der pH-Wert steigt jedoch ebenfalls an, jedoch langsamer.

Die Emissionsversuche wurden im Projektverlauf ebenfalls standardisiert und die Prüfkammer, die der KIMW-F vom ZBT zur Verfügung gestellt wurde, sowie die Peripherie und die Prozessführung für die Analyse der Kontaminanten angepasst. In der Prüfkammer wurden kleine Normprüfkörper 5A verwendet und einem kontinuierlichen Gasstrom in der beheizten Prüfkammer ausgesetzt. Der Kammerausgang sowie die Verbindungsrohre zwischen der Prüfkammer und den Thermodesoptionsröhrchen zum Auffangen der Kontaminanten wurden beheizt, um ein frühzeitiges Auskondensieren der Kontaminationen an den kalten Rohren zu vermeiden. Untersuchungen zur Aufheizgeschwindigkeit der Kammer haben gezeigt, dass die Solltemperatur im Inneren nach ca. 30 Minuten erreicht wird. Dies wurde für die Messungen berücksichtigt.

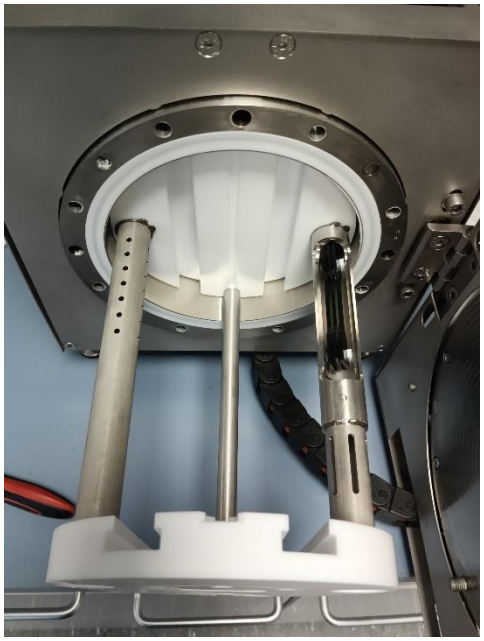

Abbildung 23: Prüfkörper positioniert in der Prüfkammer

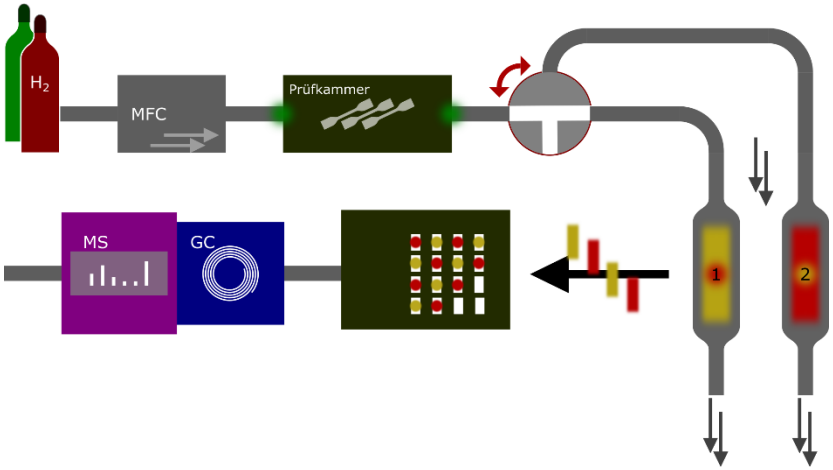

Abbildung 24: Schematische Darstellung der Emissionsanalyse und nachgeschalteter GC-MS Detektion der freigesetzten Kontaminationen

Die Thermodesorptionsröhrchen/Tenaxröhrchen können wechselnd durchströmt, während des Prüfprozesses getauscht und damit zeitabhängige Messungen realisiert werden. Die Kontaminationen wurden in den Röhrchen über einen Zeitraum von 4 – 4 – 16 – 4 – 4 Stunden gesammelt und dann mittels GC-MS analysiert. Die detektierten Emissionen wurden dann – zur besseren Vergleichbarkeit – jeweils auf eine Stunde normiert.

Es konnten vor Allem cyclische Methylsiloxane nachgewiesen werden. Aufgrund der hohen Flüchtigkeit, der geringen Oberflächenspannung, der Farb- und Geruchlosigkeit und der guten Kompatibilität mit unterschiedlichen Lösungsmitteln finden cyclische Methylsiloxane in unterschiedlichen industriellen Prozessen (Herstellung von Lebensmitteln, Zusatz für Antischaumbildung, Oberflächenbehandlung) und in kommerziellen Produkten (Reinigungsmittel, Schmier- und Kriechöle, Klebstoffe, Pflegeprodukte) Verwendung. Diese stammen aus den Tenaxröhrchen und aus den untersuchten Polymerproben mit Glasfaseranteilen. Die Menge an Methylsiloxanen ist bei Vorhandensein von Glasfasern signifikant höher und kann auf diese zurückgeführt werden. Zudem konnten mehrere Stoffe, die zur Wärmealterungstabilisierung der Kunststoffe beitragen detektiert werden: sterisch gehinderte Phenolderivate stammen aus dem Additiv Irganox 1076; auch sterisch gehindertes Benzochinon wurde nachgewiesen.

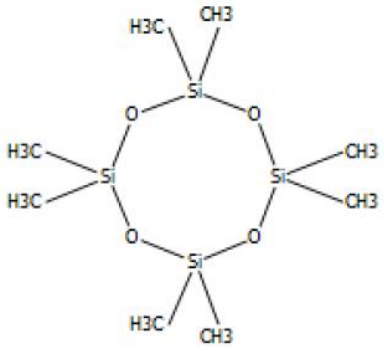

Abbildung 25: Octamethyl-cyclotetrasiloxan

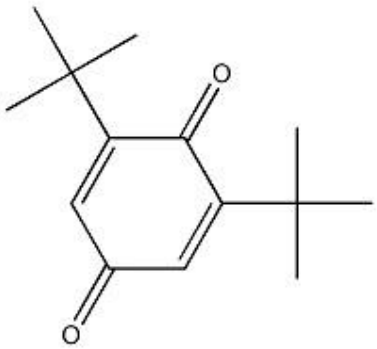

Abbildung 26: 2,6-Ditert-Butylbenzo-1,4-chinon

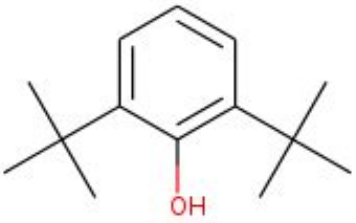

Abbildung 27: Phenol, 2,6-bis(1,1-dimethylethyl)

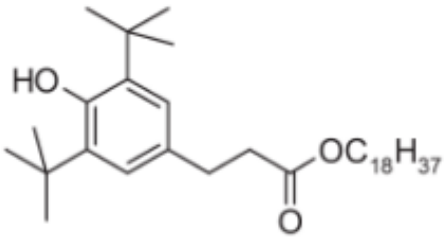

Abbildung 28: Irganox 1076

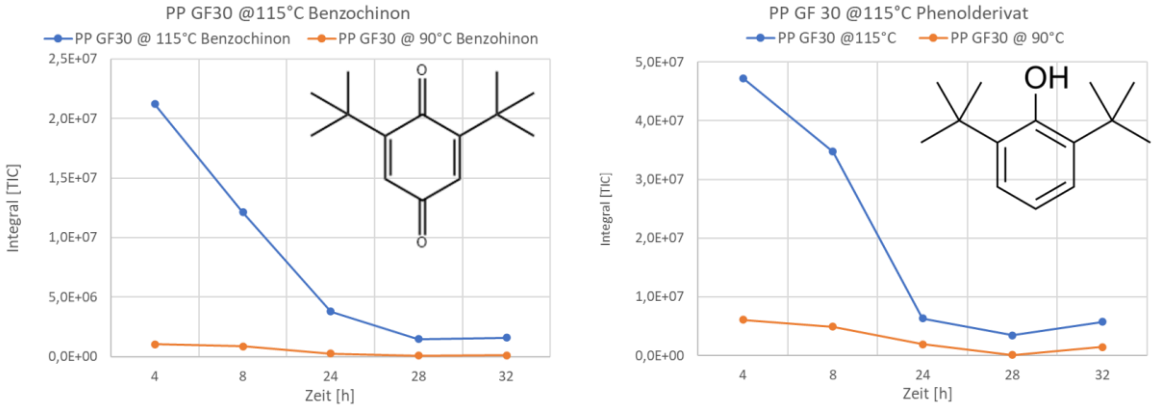

Abbildung 29: normierte Emission von Benzochinonderivaten aus PP GF30 über die Zeit in Abhängigkeit von der Temperatur in der Prüfkammer

Zudem konnten Stoffe, die den Polymeren als Additive beigemischt werden, detektiert werden: γ-Butyrolacton (GBL) dient der Verbesserung der mechanischen

Eigenschaften, Benzaldehyde werden als Katalysator bei der PPS-Herstellung verwendet, zudem Triphenylphosphate. Außerdem wurden Phenole, die als Flammschutz, Stabilisator und Antioxidationsmittel dienen sowie Siloxane aus den Glasfasern und heterocyclischer fünfgliedrige stickstoffhaltige heteroaromatische Verbindungen (Pyrrole) nachgewiesen.

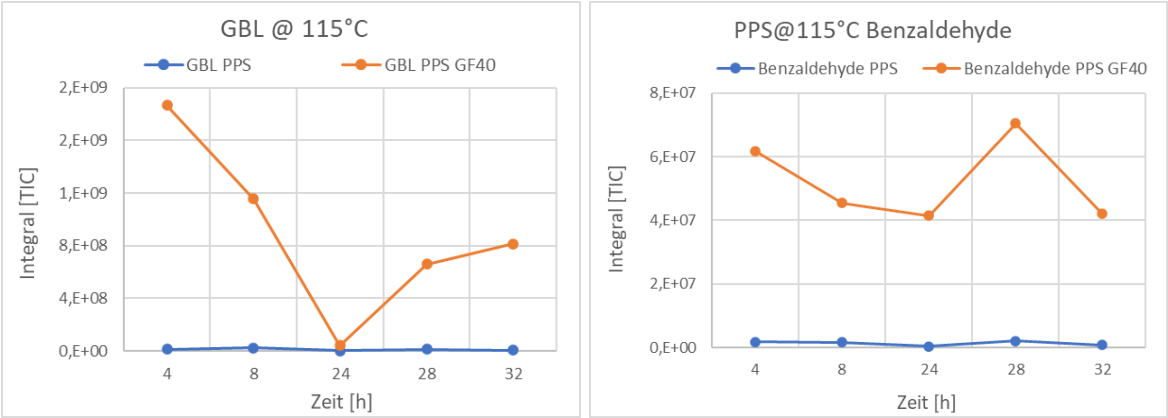

Abbildung 30: auf eine Stunde normierte Emission von GBL und Benzaldehyden aus PPS und PPS GF40 bei 115°C in der Prüfkammer

Auch Monomerbestandteile aus dem Polymeren – diverse Kohlenwasserstoffe als Bruchstücke von PP und ε-Caprolactam als Monomerbaustein von PA6 wurden detektiert.

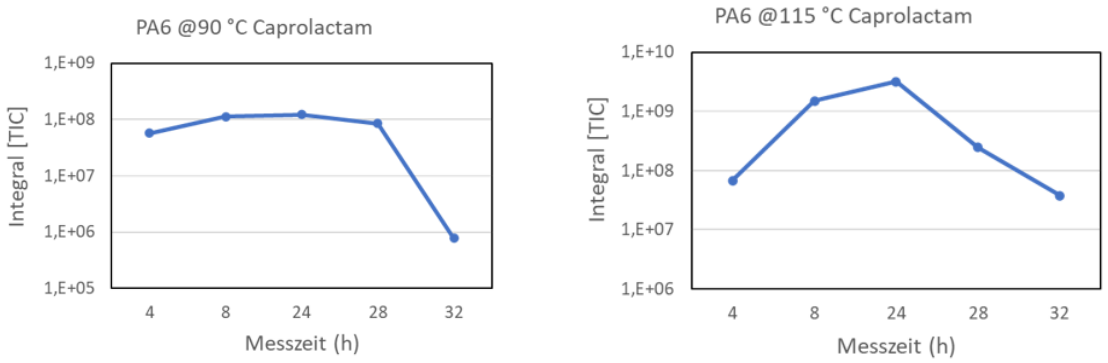

Abbildung 31: auf eine Stunde normierte Emission von ε-Caprolactam aus PA6 in Abhängigkeit von der Temperatur in der Prüfkammer.

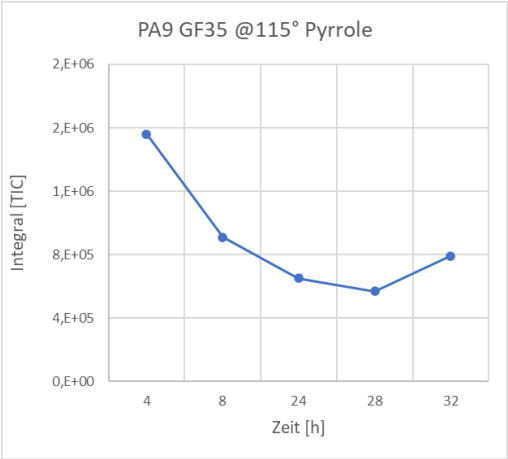

Abbildung 32: normierte Emission von Pyrrolen aus PA9-GF35 bei 115°C

In der folgenden Tabelle sind die Kontaminanten noch einmal zusammengefasst.

Tabelle 14: bei der Emissionsanalyse detektierte Kontaminationen aus den untersuchten Polymeren

Material	Hauptkontamination (größte Peaks)	Weitere Kontaminanten
PA6-GF30	ε-Caprolactam, Reihe homologer cyclischer Siloxane	Sterisch gehinderte Phenolderivate
PA66-GF30	Reihe homologer cyclischer Siloxane	Cyclopentanon, sterisch gehinderte Phenolderivate, Phenol
PP-GF30	Diverse KW als Bruchstücke von PP, Reihe homologer cyclischer Siloxane 7,9-Di-tert.-butyl-1-oxaspiro[4,5]deca-6,9-dien-2,8-dion	Sterisch gehinderte Phenolderivate, sterisch gehindertes Benzochinon
PPS-GF40	Reihe homologer cyclischer Siloxane γ-Butyrolacton Triphenylphosphat	Phenolderivate, Phenol, Benzaldehyde
PA9-GF35	Benzol, Benzolderivate, Pyrrole,	Siloxane, Phenole
PA6T/6I-GF35	Benzol, Benzolderivate,	Siloxane, Phenole, Benzaldehyde
PPS Referenz	Reihe homologer cyclischer Siloxane γ-Butyrolacton Triphenylphosphat	Phenolderivate, Phenol, Benzaldehyde

Die Beobachtungen aus der Emissionsanalyse können wie folgt zusammengefasst werden:

- Zu Beginn der Emissionsanalyse findet ein stärkerer Austrag von Kontaminanten statt, der im Laufe der Zeit geringer wird.
- Die Emission der Kontaminanten ist temperaturabhängig.
- Es werden Stoffe, die zur Wärmealterungsbeständigkeit beitragen, emittiert und Bausteine der Polymere nachgewiesen (PP und PA6), wodurch eine Abnahme der mechanischen Eigenschaften möglich ist.
- durch Hydrostabilisatoren bei PA6T/6I GF35 und PA9 GF35 wurden die Emissionen reduziert.

Die Tests wurden standardisiert und eine Korrelation zwischen den GC-MS Analysen und den Auslagerungsversuchen ist im Ansatz erkennbar: Höhere TOC-Werte in der Auslagerung stimmen mit höheren Emissionsraten in der GC-MS überein und haben dengleichen Ursprung. Eine 1 zu 1 Korrelation ist jedoch schwierig. Meilenstein MS 8.6 konnte größtenteils erfüllt werden.

Es konnten mehr als 7 organische Verunreinigungen identifiziert und auch mittels GC-MS quantifiziert werden. Allerdings konnten in Korrelation mit den in-situ Messungen noch keine Emissionsgrenzwerte für die Kontaminationen festgelegt werden. Hierzu wären weitere Detailanalysen sowie ein besseres Verständnis für die Auswirkungen der Kontaminationen in der Brennstoffzelle notwendig. (KPI 8.1)

Es wurden 5 Kationen und 3 Anionen in der Elution der Auslagerungsversuche nachgewiesen und quantifiziert (KPI 8.2), allerdings ist auch hier noch nicht 100%ig klar, wie hoch die Werte sein dürfen, damit keine Beeinträchtigung der Brennstoffzelle erfolgt.

Aufgrund der Tatsache, dass die Brennstoffzelle in einem bestimmten Zyklus, teilweise mit Regeneration, betrieben wird, passen die Testbedingungen der ex-situ Tests (längere Auslagerungsdauer im gleichen Elektrolyten, längere Messzeit zur Aufkonzentration der Kontaminanten aus der Prüfkammer) nicht 100%ig zu den Bedingungen in der Realität. Ein Abgleich ist dadurch erschwert.

Die entwickelten ex-situ-Tests lassen eine sehr schnelle Bewertung von Materialien zu und sind geeignet, um Kontaminationen in Elution und Emission zu identifizieren und zu quantifizieren. KPI 8.3 wurde vollkommen erfüllt.

AP 8.3 – MEA-Herstellung und Anforderungsprofil Analytik

Die Identifikation der Schädigungsmechanismen erfolgte in-situ mittels elektrochemischer Messmethoden (beim ZBT) und ex-situ als Post Mortem Analyse (bei BMW). Elektrochemische Messmethoden dienen zur exakteren Beschreibung von Materialeigenschaften sowie chemischen und physikalischen bzw. kinetischen Vorgängen innerhalb der Brennstoffzelle. Zu nennen sind dabei insbesondere die Zyklovoltammetrie (CV) und die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS).

AP 8.4 – Einzelzellen und Abgleich zu ex-situ Materialemission

In diesem Arbeitspaket lag der Hauptfokus auf der Entwicklung und dem Bau der Prüfkammer, dem Neubau des Single-Cell Prüfstandes und der Messkampagne auf Single-Cell Ebene.

Die Arbeiten wurden vom ZBT und BMW durchgeführt.

Die vom ZBT entwickelte Prüfkammer wurde in einer Ausfertigung an der KIMW-F für die Emissionsmessungen und Detektion der Kontaminationen mittels GC-MS genutzt.

AP 8.5 – In-/Ex-situ Analytik

Im Arbeitspaket 8.5 wurde ein neuer Prüfstand für Short-Stack Untersuchungen entwickelt, aufgebaut und in Betrieb genommen. Zudem wurden Materialuntersuchungen mit Short-Stacks und der neuen Prüfkammer und eine Post-Mortem Analyse der Membran-Elektroden-Einheiten durchgeführt. Die Arbeiten wurden vom ZBT und BMW durchgeführt.

Weiterer Forschungsbedarf

Die im Projekt entwickelten ex-situ Prüfmethoden konnten einen wichtigen Beitrag zur Detektion von potenziell für die Brennstoffzellenperformance schädlichen Kontaminationen leisten. Allerdings ist eine direkte Korrelation zwischen den in-situ und ex-situ Messungen nur schwer möglich, weil die Prüfbedingungen noch zu unterschiedlich sind. An dieser Stelle könnten die ex-situ Prüfungen noch weiter an die Prüfszenarien der in-situ Messungen angenähert werden. Es ist auch interessant zu untersuchen, wie sich die Kunststoffe verhalten, wenn in den ex-situ Analysen der Elution der Elektrolyt nach einer bestimmten Zeit ausgetauscht und durch frischen Elektrolyt ersetzt wird. Es ist zu erwarten, dass dann der Kontaminationsaustrag zunimmt und das Kunststoffmaterial stärker angegriffen und u. U. geschwächt wird. Jedoch muss auch hier ein Maß für die Belastung des Kunststoffmaterials in der Brennstoffzelle mitberücksichtigt werden, da in dieser der Kunststoff zwar mit saurem

Wasser in Berührung kommen kann, jedoch nicht dauerhaft in einem Elektrolyten eingelegt wird. Zur zeiteffizienten Analyse potenziell schädlicher Kontaminanten sind die entwickelten Methoden jedoch zielführend. Ein Abgleich der ex-situ Messungen mit den HPLC-MS-Messungen an Brennstoffzellensystemen bei BMW war jedoch erschwert, da anhand von detektierter Summenformel und Molmasse eine eindeutige Identifikation von bestimmten Molekülen nicht möglich ist. Um diesen Abgleich zu verbessern, müssten andere Methoden zum Einsatz kommen und eine direktere Vernetzung der eingesetzten Analysemöglichkeiten erfolgen.

2. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

- **pH-Meter** zur Herstellung der Prüflösungen
- **Wärmeschrank** zur Lagerung der Autoklaven während der Auslagerung der Proben im Elektrolyten
- Beschaffung von **PTFE Autoklavenbehältern** für die Auslagerungsversuche
- **Heizband mit PID Regler** für die Emissionsanalyse

3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeiten

Die großen angestrebten Verbesserungen im Projekt mit einem Sprung von meist TRL3 - TRL4 auf TRL6 mit zum Teil absolutem Neuheitscharakter bargen das Risiko der Nichterreichung des Projektziels oder von Teilzielen für alle Partner in sich. Das damit verbundene finanzielle Risiko wurde für die Partner durch die beantragte Förderung tragbar und die Chancen auf schnelle wirtschaftliche Umsetzung wurden erhöht. Hinzu kommen die derzeitigen konjunkturellen Probleme und die hohen Investitionsausgaben zur Bewältigung der Transformation in der Automobilindustrie. Daher hielten und halten die Partner eine Unterstützung durch Fördermittel für angemessen, sinnvoll und notwendig.

Die Zuwendung war notwendig,

- um nur die in einem Verbund zu lösenden Aufgaben in Gang zu bringen,
- trotz des hohen Risikos Eigenmittel für vorgezogene Entwicklungen bereitstellen zu können und
- um in einer gemeinsamen Anstrengung schneller den Markteinstieg mit konkurrenzfähigen Produkten zu schaffen.

Durch die staatliche Förderung des Entwicklungsprojekts wurde der Ausbau der Technologie in Deutschland beschleunigt. Zudem lieferte die Zusammenarbeit der beteiligten Partner im Förderprojekt sowohl kostenseitig als auch kompetenzseitig Anreize für andere Unternehmen im Markt, in diesem Bereich aktiv zu werden.

Die Arbeiten im Projekt wurden mit Sorgfalt und unter Berücksichtigung des effizienten Zeit- und Materialeinsatzes durchgeführt. Die Beschafften Geräte und das Zubehör waren essenziell, um das Projekt durchzuführen. Die Beschaffung erfolgte unter Vergleich der Kosten bei verschiedenen Anbietern und Auswahl des besten Preis-Leistungs-Verhältnisses. Anpassungen an der Peripherie der Prüfkammer (Installation eines Heizbandes) waren notwendig, um die emittierten Kontaminationen im Tenax-Röhrchen zu konzentrieren.

4. Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse (im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans)

Die aktuellen Entwicklungen im Mobilitätssektor erfordern ein Schritthalten mit den Ansprüchen der Kunden. Durch die Weiterentwicklung der generellen Expertise, als auch des spezifischen Dienstleistungsportfolios im Bereich der Emissionsanalytik sowie der Werkstoffauswahl erweiterte die KIMW-F ihre Präsenz bezüglich dieses zukunftsträchtigen Markts. Die gewonnenen Erkenntnisse über eluierte und emittierte Kontaminanten und die hierzu erforderlichen Analyseparameter versetzten die KIMW-F in die Lage neue Dienstleistungen in der Werkstoffanalyse anzubieten und externe Laboratorien hinsichtlich dieser Analysemethoden zu beraten. Generell kann die Expertise auch auf die Qualifikation von Materialien für andere Anwendungen angepasst und übertragen werden.

5. Während der Vorhabensdurchführung bekannt gewordener Fortschritt auf dem Vorhabensgebiet

Es sind keine solchen Ergebnisse bekannt geworden

6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse

Veröffentlichungen zum Projekt FaeBS durch die gemeinnützige KIMW Forschungs-GmbH

2022

Newsletter des Kunststoff-Institut Lüdenscheid, 04.01.2022, One-Pager

Newsletter des Kunststoff-Institut Lüdenscheid, 06.09.2022, One-Pager

Beitrag im Jahresbericht 2021 der gemeinnützigen KIMW Forschungs-GmbH

Beitrag in der *K-Impulse 80* des Kunststoff-Institut Lüdenscheid, 01.04.2022

Beitrag in der *K-Impulse 81* des Kunststoff-Institut Lüdenscheid, 13.09.2022

2023

Beitrag im Jahresbericht 2022 der gemeinnützigen KIMW Forschungs-GmbH

Beitrag in der *K-Impulse 82* des Kunststoff-Institut Lüdenscheid, 23.03.2023

Beitrag in der *K-Impulse 83* des Kunststoff-Institut Lüdenscheid, 24.09.2023

2024

Beitrag im Jahresbericht 2023 der gemeinnützigen KIMW Forschungs-GmbH

Vortrag auf der Kuratoriumssitzung der gemeinnützigen KIMW Forschungs-GmbH, Lüdenscheid, 25.06.2024

Geplant: Beitrag in der *K-Impulse 85* des Kunststoff-Institut Lüdenscheid, erscheint im September 2024

Es waren auch Beiträge auf Fachtagungen am Kunststoff-Institut Lüdenscheid zum Thema „Brancheneinstieg Wasserstofftechnologie“ (Mai 2024) und „Kunststoffe in Zeiten der Energiewende“ (November 2023) geplant. Diese Veranstaltungen wurden jedoch aufgrund geringer Teilnehmeranmeldungen abgesagt.

Der öffentliche Abschlussbericht zum Projekt FaeBS wird in der Technischen Informationsbibliothek Hannover der Öffentlichkeit zugänglich gemacht.

III ANHANG

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Zuordnung der beteiligten Firmen und Institute zu den Arbeitspaketen von FaeBS; P: Partner, APL: Arbeitspaketleiter 6

Abbildung 2: Daten-, Informations- und Hardwareflüsse aller Arbeitspakete untereinander. 6

Abbildung 3: INSPIRE -Programm Review Days-, Brussels 19.11.2019 10

Abbildung 4: FCH-JU Stand der Technik (SoA) und Zielwerte für Brennstoffzellen-Systeme (Quelle: https://www.fch.europa.eu/soa-and-targets)..... 11

Abbildung 5: Leistungskennzahlen (KPI, key performance indicator) der Arbeitspakte, Vergleich der IST-Werte vor dem Projekt und der Zielwerte nach Ende des Projektes 13

Abbildung 6: Schematische Darstellung der Probennahme mit Thermodesorptionsröhrchen (1,2), die im laufenden Betrieb gewechselt und im Wechsel angesteuert werden können. 20

Abbildung 7: PTFE-Druckbehälter zur Auslagerung der Normprobekörper in spezifischen Einlagerungsmedien 22

Abbildung 8: Form des verwendeten Probekörpers Typ 5A; l3=75 mm, b2=12,5 mm, die Dicke beträgt 2 mm..... 23

Abbildung 9: Temperaturprogramm für die Emissionstests 27

Abbildung 10: Herstellung der Probenhalter aus PTFE 30

Abbildung 11: gefertigte Probekörper aus PTFE 30

Abbildung 12: Probenkörperhalter aus PTFE 31

Abbildung 13: exemplarisch die Elution diverser Kontaminanten in der Elution am Beispiel einer PA6-GF30 Probe bei unterschiedlichen Temperaturen, pH-Werten und in Abhängigkeit der Auslagerungszeit. 32

Abbildung 14: Darstellung des pH-Wertes nach unterschiedlicher langer Auslagerungszeit bei 105°C 41

Abbildung 15: Darstellung der Elution von Bor Ionen und pH-Werte in Abhängigkeit von der Zeit bei PPS-GF40..... 42

Abbildung 16: Zusammenfassung der Langzeit Auslagerungsversuche; detektierte Ionen und Anstieg des pH-Wertes nach 21 Tagen bei 105°C und einem Start pH-Wert 4. 42

Abbildung 17: Vergleich der eluierten Ionen und der Veränderung des pH-Wertes zwischen dem PA6-GF30 mit den hydrolysestabilisierten Typen PA6T GF35 und PA9 GF35 nach einer Auslagerungszeit von 21 Tagen bei 105°C 43

Abbildung 18: Darstellung der TOC- (links) und TNb- (rechts) Elution in Abhängigkeit von der Zeit bei PA6 GF30, PA6T GF35 und PA9 GF35 44

Abbildung 19: Darstellung der TOC-Elution in Abhängigkeit von der Zeit bei den analysierten Materialien 44

Abbildung 20: Darstellung der TNb-Elution in Abhängigkeit von der Zeit bei den analysierten Materialien 45

Abbildung 21: Darstellung der Elution und des pH-Wertes in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit bei PPS 45

Abbildung 22: Darstellung der Elution und des pH-Wertes in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit bei PPS-GF40 46

Abbildung 23: Prüfkörper positioniert in der Prüfkammer 47

Abbildung 24: Schematische Darstellung der Emissionsanalyse und nachgeschalteter GC-MS Detektion der freigesetzten Kontaminationen 48

Abbildung 25: Octamethyl-cyclotetrasiloxan 49

Abbildung 26: 2,6-Ditert-Butylbenzo-1,4-chinon 49

Abbildung 27: Phenol, 2,6-bis(1,1-dimethylethyl) 49

Abbildung 28: Irganox 1076 49

Abbildung 29: normierte Emission von Benzochinonderivaten aus PP GF30 über die Zeit in Abhängigkeit von der Temperatur in der Prüfkammer 49

Abbildung 30: auf eine Stunde normierte Emission von GBL und Benzaldehyden aus PPS und PPS GF40 bei 115°C in der Prüfkammer 50

Abbildung 31: auf eine Stunde normierte Emission von ε-Caprolactam aus PA6 in Abhängigkeit von der Temperatur in der Prüfkammer. 50

Abbildung 32: normierte Emission von Pyrrolen aus PA9-GF35 bei 115°C 51

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Übersicht über die Unterarbeitspakte in AP 8 und den zugehörigen Arbeitsinhalten 7

Tabelle 2: KPIs des Arbeitspaketes Werkstoffqualifikation 14

Tabelle 3: Übersicht der BMW-Betriebspunkte für das in-situ Prüfprotokoll 17

Tabelle 4: Versuchsmatrix für die Auslagerungstests 18

Tabelle 5: Bestimmung der Desorptionszeiten mit PPS und Anteil am max. TIC-Wert 21

Tabelle 6: Verwendete Prüfmaterialien 24

Tabelle 7: Prüfmedien zur Auslagerung 25

Tabelle 8: Emissionsintensitäten und intensivste Peaks für zwei Desorptionstemperaturen und alle einbezogenen Werkstoffe in Form von Granulatproben und verarbeitetem Material 28

Tabelle 9: Zusätzlich untersuchte stabilisierte Polymertypen 33

Tabelle 10: Analyseergebnisse für den Werkstoff PPGF30 35

Tabelle 11: Analyseergebnisse für den Werkstoff PPS 37

Tabelle 12: Analyseergebnisse für den Werkstoff PA66-GF30 39

Tabelle 13 Gemessene Elution für den Werkstoff PA6-GF30 für die Prüfmedien 1,2 und 8 40

Tabelle 14: bei der Emissionsanalyse detektierte Kontaminationen aus den untersuchten Polymeren 51

Literatur

[1] https://h2.live/wasserstoffautos

[2] Olivier Bethoux, Hydrogen Fuel Cell Road Vehicles: State of the Art and Perspectives, Energies 2020, 13, 5843

[3] Huyen Dinh, National Renewable Energy Laboratory, in Kooperation mit General Motors, der University of South Carolina und der Colorado School of Mines

[4] P. T. Yu, E. A. Bonn, B. Lakshmanan, ECS Transactions 2013, 58, 665.

[5] H. Wang, S. Coombs, C. Macomber, K. O'Neill, G. Bender, B. Pivovar, H. N. Dinh, ECS Transactions 2010, 33, 1617.

[6] C. Macomber, H. Wang, K. O'Neill, S. Coombs, G. Bender, B. Pivovar, H. N. Dinh, ECS Transactions 2010, 33, 1637.

[7] Publikationen zu Systemprojekten von NREL: https://www.nrel.gov/hydrogen/contaminants.html

[8] https://gerstel.com/de/VDA-278

[9] https://www.chemicalbook.com/CASEN_82304-66-3.htm