

# Abschlußbericht

---

**Zuwendungsempfänger:** Forschungszentrum Jülich GmbH, Helmholtz-Institut für Erneuerbare Energie (IET-2)

---

**Ausführende Stelle:** Forschungszentrum Jülich GmbH, Helmholtz-Institut für Erneuerbare Energie (IET-2)

---

**Förderkennzeichen:** 03EI3018B

---

**Vorhabenbezeichnung:** BMW-E-Verbundvorhaben: NextRedox – Neue Membranen für Vanadium-Redox-Flow-Batterien; Teilprojekt: Ionomerentwicklung

---

**Laufzeit des Vorhabens:** 01.01.2021 – 31.12.2024

---

**Berichtszeitraum:** 01.01.2021 – 31.12.2024

---

**Autoren:** Dr. Jochen Kerres, Julian Stonawski

---

„Für den Inhalt dieser Veröffentlichung haften die Autoren“

---

Gefördert durch:



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Energie

aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

# 1 Teil 1: Kurzbericht

## 1.1 Ursprüngliche Aufgabenstellung und wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Die ursprüngliche Aufgabenstellung des HIERN-Teilprojekts von NextRedox laut Teilvorhabenbeschreibung des HI-ERN bestand aus den Arbeitspaketen (AP) 1 – Synthese von Anionenaustauschermembranen (AEM) und AP 2 – Charakterisierung der Anionenaustauschermembranen (zusammen mit dem Projektpartner IMTEK). Der Stand der Synthese der AEMs zur Zeit der Antragstellung entspricht dem Stand der Technik zu AEMs bei der damaligen Arbeitsgruppe des Teilprojektantragstellers Dr. Jochen Kerres am Institut für Chemische Verfahrenstechnik (ICVT) der Universität Stuttgart, beinhaltend die Synthese von Anionenaustauscherblendmembranen (AEBMs) aus halomethylierten Vorstufen (Precursoren), wobei die Precursoren brommethylierte Kondensationspolymere wie brommethyliertes PPO<sup>1</sup> oder andere brommethylierte aromatische Kondensationspolymere<sup>2,3</sup> oder kommerzielles Polyvinylbenzylchlorid<sup>4</sup> waren, die mit unterschiedlichen tertiären Aminen umgesetzt wurden. Die quaternisierten Polymere wurden dann in einem zweiten Schritt mit Matrixpolymeren wie PBI und/oder sulfonierten aromatischen Polymeren für die ionische bzw. ionisch-kovalente Vernetzung zur Erhöhung der mechanischen und chemischen Stabilität geblendet. Diese Arbeiten wurden noch zur Zeit des Antragstellers am ICVT in mehreren Journalbeiträgen veröffentlicht<sup>2,3,4</sup>. Ein Teil dieser Membranen wurde bereits am ICVT unter den Bedingungen von Vanadium-Redox-flow Batterien (VRFB) getestet<sup>5,6</sup>. Es stellte sich jedoch in den Vorarbeiten zum NextRedox-Projekt heraus, dass die obigen Membrantypen eine nicht ausreichende Performance und Stabilität in VRFB aufwiesen. Daher wurde zu Projektbeginn das AP1 des NextRedox-Projekts dahingehend modifiziert, dass andere Strategien zur Polymer- und Membranentwicklung erarbeitet wurden. Die Strategien werden im **Kapitel 1.2** des Kurzberichts erläutert. In **Kapitel 1.3** werden dann die wichtigsten Ergebnisse der in AP1 getätigten Polymer- und Membranentwicklung vorgestellt.

## 1.2 Ablauf des Vorhabens

Im Verlauf des Projekts wurden im AP1 folgende Membrantypen entwickelt:

- AP1.1: Blendmembranen aus F<sub>6</sub>PBI und dem stabilen kommerziellen Anionenaustauscherpolymer Poly(dimethylammoniumchlorid) (PDADMAC), siehe **Abbildung 1** und veröffentlicht in<sup>7</sup>

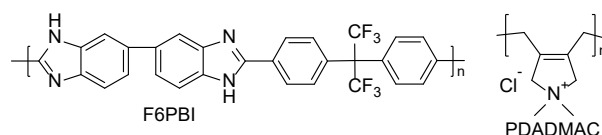


Abbildung 1: Polymerkomponenten der Blendmembranen

<sup>1</sup> A. Katzfuß, V. Gogel, L. Jörissen, J. Kerres, *J. Membr. Sci.* 2013, 425-426, 131-140. DOI: 10.1016/j.memsci.2012.09.022

<sup>2</sup> C. Morandi, R. Peach, H. M. Krieg, J. Kerres, *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3, 1110-1120. DOI: 10.1039/c4ta05026f

<sup>3</sup> C. G. Morandi, R. Peach, H. M. Krieg, J. Kerres, *J. Membr. Sci.* 2015, 476, 256-263. DOI: 10.1016/j.memsci.2014.11.049

<sup>4</sup> J. A. Kerres, H. M. Krieg, *Membranes* 2017, 7, 32-56; DOI: 10.3390/membranes7020032

<sup>5</sup> H. Cho, H. M. Krieg, J. A. Kerres, *Membranes* 2018, 8, 33. DOI: 10.3390/membranes8020033

<sup>6</sup> H. Cho, H. M. Krieg, J. A. Kerres, *Membranes* 2019, 9(2), 31. DOI: 10.3390/membranes9020031

<sup>7</sup> J. Stonawski, M. Schroeder, J. Gördes, L. Hager, T. Böhm, A. Hutzler, S. Thiele, J. Kerres, *J. Appl. Polym. Sci.* 2025, 142, e56367. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.56367>

- AP1.2: Per Polyhydroxyalkylierung (PHA) hergestellte anionenleitfähige Polymere aus Biphenyl, Terphenyl und einem Trifluormethylpyridylketon, siehe [Abbildung 2](#) und veröffentlicht in<sup>8</sup>

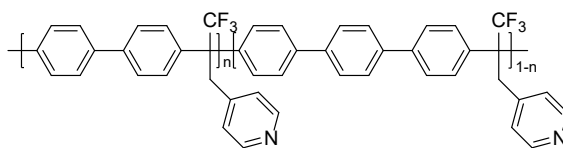


Abbildung 2: Struktur der PHA-Polymere aus Biphenyl, Terphenyl und einem sterisch gehinderten Trifluormethylpyridylketon

- AP1.3: Per ROMP hergestellte anionenleitfähige fluorfreie Polynorborene aus einem hydrophoben Norbornen<sup>9</sup> und einem Norbornen mit sterisch gehinderten Pyridingruppen, siehe [Abbildung 3](#) und veröffentlicht in<sup>10</sup>.

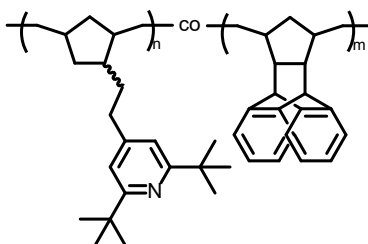


Abbildung 3: Synthetisiertes Polynorboren aus einem Monomer mit sterisch gehinderten Pyridylgruppen und einem hydrophoben Comonomer

### 1.3 Wesentliche Ergebnisse und Zusammenarbeit mit anderen Forschungseinrichtungen

Die Polymere des AP1 wurden am HI-ERN synthetisiert und zum Teil charakterisiert und an die Projektpartner zur Charakterisierung und für Anwendungstests in VRFB geliefert, wobei die VRFB-Anwendungstests hauptsächlich beim industriellen Projektpartner Schmalz GmbH durchgeführt worden sind. Die wesentlichen Ergebnisse der drei verschiedenen Membrantypen sind:

- AP1.1: Blendmembranen PDADMAC/F<sub>6</sub>PBI mit unterschiedlichen Massenanteilen der Blendkomponenten wurden hergestellt und charakterisiert. Ihre Leitfähigkeiten betragen zwischen 8,3 und 30,5 mS cm<sup>-1</sup>. Die Membranen zeigten signifikant niedrigere V-Salz-Permeabilitäten als das kommerzielle Referenzmaterial FAPQ330 (Hersteller Fuma-Tech). Die Blendmembran mit 37wt% PDADMAC (F<sub>6</sub>PBI-PDAD37) zeigte die höchste Energieeffizienz (EE) aller getesteten Membranen bei 50, 100 und 200 mAcm<sup>-2</sup>. Eine VRFB-Einzelzelle mit der F<sub>6</sub>PBI-PDAD37 zeigte eine erhöhte EE von 76,5% bei 200 mAcm<sup>-2</sup>, die höher war als die EE der FAPQ330, welche 74,3% betrug.
- AP1.2: Copolymere aus Biphenyl (PB) und p-Terphenyl (pTP) mit unterschiedlichen Arylen-Mischungsverhältnissen und selbst hergestelltem 1,1,1-Trifluor-3-(pyridin-4-yl)propan-2-on wurden mittels Polyhydroxyalkylierung (PHA) hergestellt und ex-situ und in-situ charakterisiert. Die daraus hergestellten Membranen zeigten Leitfähigkeiten von bis zu 83 mScm<sup>-1</sup>. Die Membran

<sup>8</sup> J. Stonawski, M. Schroeder, J. Gördes, F. Junginger, L. Hager, P. Lauf, M. M. Ikhsan, D. Henkensmeier, S. Thiele, and J. Kerres, *ACS Appl. Energy Mat.* 2024, 7(23), 10834-10845. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsaem.4c01671>

<sup>9</sup> L. Hager, T. Maron, T. N. Thanh, J. Stonawski, A. Hutzler, T. Böhm, P. Strasser, S. Thiele, J. Kerres, *J. Mat. Chem. A* 2025, Advance Article. DOI: <https://doi.org/10.1039/D4TA07753A>

<sup>10</sup> J. Stonawski, F. Junginger, A. Münchinger, L. Hager, S. Thiele, J. Kerres, *ACS Appl. Polym. Mat.* 2024, 6(22), 13512-13517. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsapm.4c01686>

mit 10 mol% TP (BP-pTP10-Py) zeigte in einer VRFB-Einzelzelle eine Energieeffizienz (EE) von 76,7% bei  $200 \text{ mAcm}^{-2}$  (Vergleich FAPQ330: 73,7%). Bei  $50 \text{ mAcm}^{-2}$  in der VRFB zeigten die Membranen BP-pTP20-Py und BPpTP35-Py EEs von 92,3% (Vergleich FAPQ330: 90,9%). Ex-situ-Stabilitätstests in  $1,6 \text{ M V(V)}/2 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  zeigten eine hohe chemische Stabilität ohne Veränderungen in den NMR-Spektren und einen ähnlichen V(IV)-Gehalt in der Stabilitätslösung wie die Referenzmembran FAPQ330. Darüber hinaus zeigten Langzeittests in situ keine Leistungseinbußen für die mit BPpTP20-Py ausgestattete Einzelzelle.

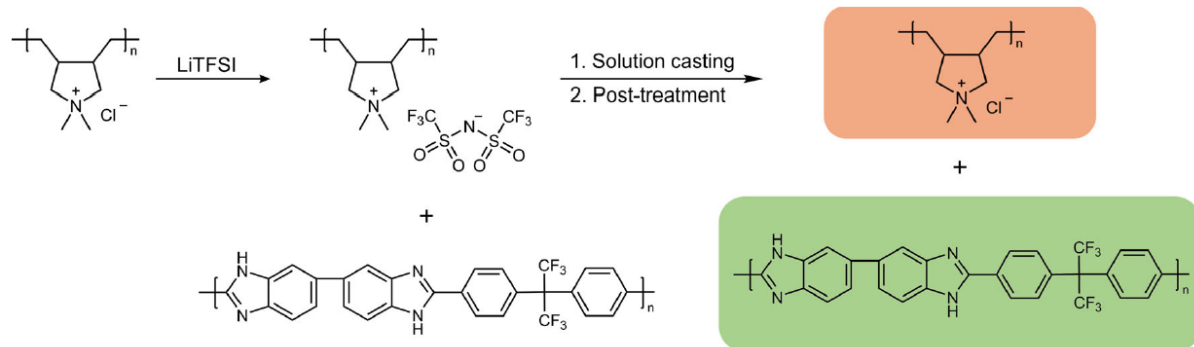
- AP1.3: Ein 2,6-Di-tert-butylpyridin-haltiges Norbornen wurde in einer einstufigen Synthese synthetisiert und mit einem aromatischen Norbornen copolymerisiert, um eine Membran mit einer Protonenleitfähigkeit von  $56 \text{ mS cm}^{-1}$  in  $2 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  zu erhalten. Im Vergleich zur fluorhaltigen Referenzmembran FAPQ330 wurde eine verringerte Vanadium(IV)-Permeabilität erreicht. Ein 55-tägiger Vanadium(V)-Stabilitätstest [ $1,6 \text{ M V(V)}/2 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ] zeigte keinen Abbau funktioneller Gruppen, jedoch einen Verlust des Molekulargewichts. Einzelzelltests mit Vanadium-Redox-Flow-Batterien ergaben eine mit der FAPQ330 vergleichbare Leistung, und ein In-situ-Selbstentladungstest dauerte für die mit pNorb-Pyr61 ausgestattete Zelle mehr als dreimal länger.

## 2 Teil 2: Eingehende Darstellung der Projektergebnisse

### 2.1 Fachlich-inhaltlicher Teil – F&E-Ergebnisse

#### 2.1.1 Typ a: Blendmembranen aus PDADMAC und F<sub>6</sub>PBI<sup>7</sup>

Der Herstellungsprozess der Blendmembranen aus PDADMAC und F<sub>6</sub>PBI ist in der **Abbildung 4** dargestellt.



**Abbildung 4:** Schema des Herstellungsprozesses der Blendmembranen aus PDADMAC und F<sub>6</sub>PBI. Abbildung entnommen aus<sup>7</sup>, mit Erlaubnis der Autoren, da Open-Source-Publikation.

Da das kommerzielle PDADMAC nur in Wasser löslich ist und F<sub>6</sub>PBI nur in dipolar-aprotischen Lösungsmitteln wie DMAc, muß beim PDADMAC ein Ionenaustausch vorgenommen werden, um es auch in dipolar-aprotischen Lösungsmitteln lösen und mit der F<sub>6</sub>PBI-Lösung blenden zu können. Wird das Cl<sup>-</sup> im PDADMAC mit dem hydrophoben Trifluorsulfonimid (TFSI)-Anion ausgetauscht, wird es auch in DMAc löslich (im Folgenden als PDADMA\*TFSI bezeichnet). Es wurden visuell makroskopisch homogene (transparente) Blendmembranen F<sub>6</sub>PBI/ PDADMA\*TFSI mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen der beiden Blendkomponenten hergestellt und danach wurde das TFSI-Anion wieder gegen Cl<sup>-</sup> ausgetauscht. Die Nomenklatur der hergestellten Membranen ist dabei F<sub>6</sub>PBI-PDADxx, wobei xx für Gew% an PDADMAC im Blend steht. Die Arbeitshypothese der Blendherstellung war, dass die beiden polymeren Blendkomponenten so stark miteinander verknäuel sind, dass sich auch nach dem Rück-Ionenaustausch des PDADMA\*TFSI mit HCl zum PDADMAC die wieder entstandene eigentlich wasserlösliche PDADMAC-Blendkomponente nicht aus dem Blend herauslöst. Nach Auslagerungsversuchen des rück-ionengetauschten Blends in Wasser zeigten diese jedoch eine Porosität der Blendmembranen, deren Porengrößen umso größer waren, je höher der PDADMAC-Gehalt des Blends war, wie mittels STEM herausgefunden werden konnte, siehe **Abbildung 5**. Das teilweise Herauslösen der PDADMAC-Komponente ist jedoch kein Ausschlußkriterium für die Verwendung dieser Membranen in VRFB, wie die VRFB-Anwendung dieser Membranen beim Industriepartner des Projekts gezeigt hat. Auch andere Forschungsgruppen haben erfolgreich poröse Membranen in VRFB eingesetzt, siehe<sup>11,12,13</sup>. In der **Tabelle 1** sind Zusammensetzung und Eigenschaften wie Porosität (ausgedrückt als virtueller Gewichtsanteil P in % der Hohlräume in der Membran, wenn sie mit PDADMAC gefüllt wären), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Aufnahme (ausgedrückt als prozentuale Säureaufnahme AU aus 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in %), Dickenänderung der

<sup>11</sup> L. Gubler, *Current Opinion Electrochem.* 2019, 18, 31-36.

DOI: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2451910319301322?via%3Dihub>

<sup>12</sup> Porous ion exchange membranes for vanadium redox flow battery. Tao Luo, Diss., RWTH Aachen, 2017.

Link: <https://publications.rwth-aachen.de/record/707249/files/707249.pdf>

<sup>13</sup> D. Duerkop, H. Widdecke, C. Schilde, U. Kunz, A. Schmiemann, *Membranes* 2021, 11(3), 214 (54 pp).

DOI: <https://doi.org/10.3390/membranes11030214>

Membranen (ausgedrückt als AS in % aus 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in 48 Stunden bei Raumtemperatur), und Säure-Dotierungsgrad (ADL, ausgedrückt als mol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pro Benzimidazol-Einheit im Blend) für drei der Blendmembranen im Vergleich mit reinem F<sub>6</sub>PBI und der kommerziellen FAPQ330-Membran aufgeführt.

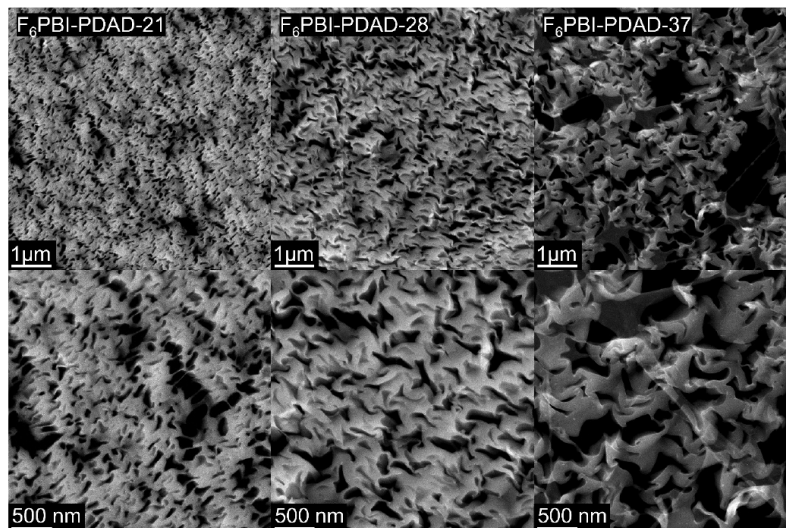


Abbildung 5: HAADF-STEM Bilder der Membranen F<sub>6</sub>PBI-PDAD-21, F<sub>6</sub>PBI-PDAD-28 und F<sub>6</sub>PBI-PDAD-37. Abbildung entnommen aus<sup>7</sup>, mit Erlaubnis der Autoren, da Open-Source-Publikation.

Tabelle 1: Übersicht über die Zusammensetzung der F<sub>6</sub>PBI/PDADMAC-Blendmembranen und ihrer Säureaufnahme-Eigenschaften im Vergleich mit reinem F<sub>6</sub>PBI und der kommerziellen FAPQ330<sup>7</sup>

Membran	wt.% PDADMAC theor. [%]	wt.% PDADMAC titriert [%]	P% [%]	AU [%]	AS [%]	ADL
FAPQ330	-	-	-	30 ± 3	18 ± 9	-
F <sub>6</sub> PBI	0	-	-	47 ± 2	17 ± 1	1.40 ± 0.02
F <sub>6</sub> PBI-PDAD21	21	15.3 ± 0.2	5.7 ± 0,2	68 ± 5	17 ± 1	1.50 ± 0.05
F <sub>6</sub> PBI-PDAD28	28	17.0 ± 1.0	11.0 ± 1.0	85 ± 1	30 ± 12	1.92 ± 0.09
F <sub>6</sub> PBI-PDAD37	37	22.1 ± 0.4	14.9 ± 0.4	120 ± 8	87 ± 7	2.33 ± 0.02

Die Ionenleitfähigkeit der Membranen wurde in 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gemessen, und die H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Konzentration in den Membranen mittels Titration ermittelt. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in der [Abbildung 6](#) dargestellt.

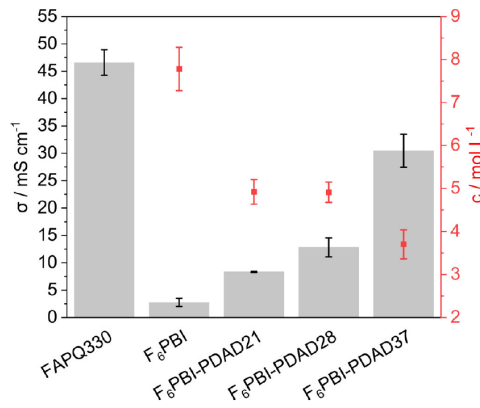


Abbildung 6: Leitfähigkeit  $\sigma$  in 0,5 M  $H_2SO_4$  und titrierte  $H_2SO_4$ -Konzentration  $c$  der Referenz- und Blendmembranen. Abbildung entnommen aus<sup>7</sup>, mit Erlaubnis der Autoren, da Open-Source-Publikation.

Die Membranen wurden auch ex-situ-Permeabilitätstests für das Vanadium-(IV)-Ion unterzogen. Die Ergebnisse sind in der **Abbildung 7** dargestellt. Es zeigte sich dabei, dass die V(IV)-Permeabilität der Blendmembranen um Größenordnungen niedriger war als die der kommerziellen Membran.

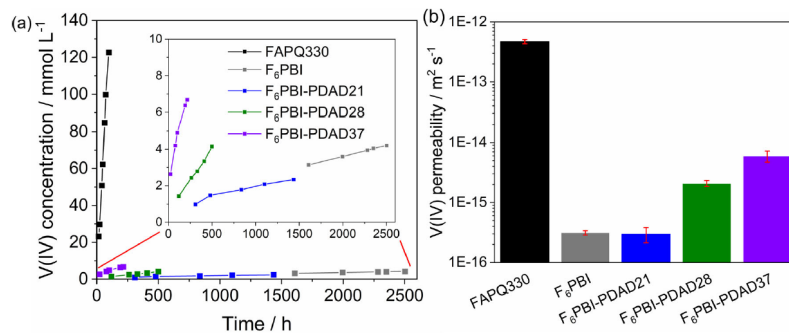


Abbildung 7: Ergebnisse der Ex-situ-Permeabilitätstests. (a) Veränderung der V(IV)-Konzentration über die Zeit. (b) Ex-situ-V(IV)-Permeabilität der getesteten Blendmembranen. Abbildung entnommen aus<sup>7</sup>, mit Erlaubnis der Autoren, da Open-Source-Publikation.

Um die Stabilitäten der Membranen in dem VRFB-Elektrolyten zu ermitteln, wurden die Membranen in 1,6 M V(V)/2M  $H_2SO_4$  für 820 Stunden ausgelagert. Danach wurde die entstandene Konzentration an V(IV) gemessen, wobei davon ausgegangen wurde, dass die Bildung von V(IV) von einer Reaktion des stark oxidierenden V(V) mit den Membranpolymeren herrührt, wobei diese degradieren. Die Ergebnisse der Stabilitätstests werden in der **Abbildung 8** gezeigt.

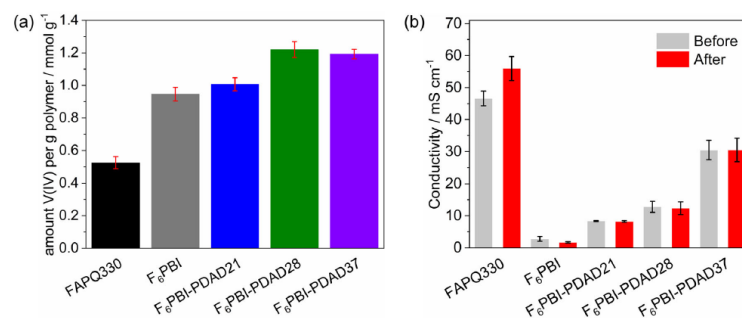
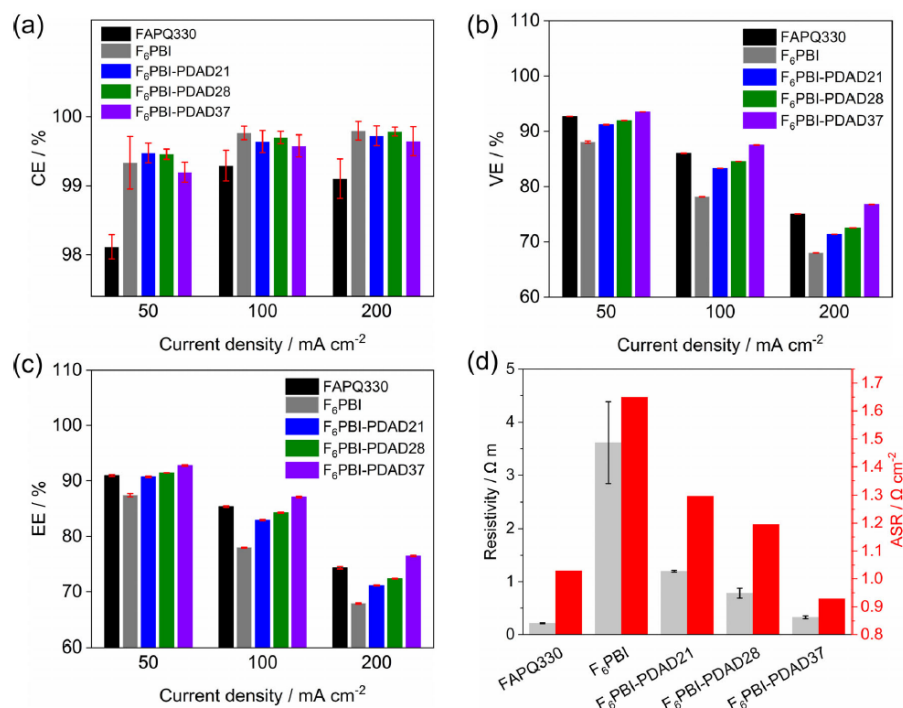


Abbildung 8: Ergebnisse des Stabilitätstests in 1,6 M V(V)/2 M  $H_2SO_4$ -Lösung über 820 h. (a) Menge an V(IV) pro Gramm Polymer in der Stabilitätslösung. (b) Leitfähigkeit der Membranen in 0,5 M  $H_2SO_4$  vor und nach dem Stabilitätstest. Abbildung entnommen aus<sup>7</sup>, mit Erlaubnis der Autoren, da Open-Source-Publikation.

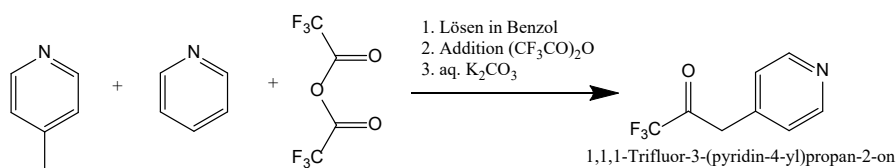
Alle Membranen waren nach dem Stabilitätstest noch intakt. Dabei wurden für die Blendmembranen etwas höhere V(IV)-Konzentrationen gemessen als für die Referenzmembran FAPQ330. Dieser Befund kann wahrscheinlich darauf zurückgeführt werden, dass die Blendmembranen höhere Säureaufnahmen zeigen als die Referenzmembran, was auch zu höheren V(V)-Gehalten in der Membran und damit zu einer höheren Reaktionsrate der V(V)-Spezies mit den Blendkomponenten führt. Da sich aber die Leitfähigkeit der Blendmembranen nach dem Stabilitätstest kaum ändert und die Membranen intakt bleiben, kann davon ausgegangen werden, dass die Blendmembranen unter den Bedingungen der VRFB stabil sind. Beim Projektpartner Schmalz wurden die Membranen im Vergleich zu reinem F<sub>6</sub>PBI und zur FAPQ330 in einer VRFB-Einzelle vermessen. Die Ergebnisse sind in der [Abbildung 9](#) dargestellt. Wie aus der [Abbildung 9](#) ersehen werden kann, zeigten die Einzelzell-VRFB-Tests erhöhte CEs im Vergleich zur kommerziellen Referenzmembran FAPQ330. Die VEs waren für F<sub>6</sub>PBI-PDAD21 und F<sub>6</sub>PBI-PDAD28 niedriger, für F<sub>6</sub>PBI-PDAD37 jedoch höher. Die EE von F<sub>6</sub>PBI-PDAD37 war bei allen getesteten Stromdichten signifikant höher als der von FAPQ330. Wie bereits erwähnt, waren nach den Ex-situ-Stabilitätstests in 1,6 M V(V)/2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung alle Membranen intakt, und es war keine Veränderung der Ex-situ-Leitfähigkeit messbar, was die Stabilität der neu entwickelten Membranen unter den getesteten Bedingungen belegt. Aufgrund der einfachen Herstellung, der hohen VRFB-Leistung und der Stabilität der Materialien kann das hier beschriebene Membransystem als effizientes Membransystem für VRFBs angesehen werden. Allerdings muß noch untersucht werden, ob die Auswaschung des PDAMAC aus den Membranen während des Betriebs in der VRFB zu einem Ende kommt oder kontinuierlich weitergeht. Im Falle der kontinuierlichen Herauslösung der PDAMAC-Blendkomponente aus der Membran sollte erwogen werden, die Membranen kovalent zu vernetzen, um sie zu stabilisieren.



**Abbildung 9:** VRFB-Einzelleistungsdaten von FAPQ330 und verschiedenen selbst hergestellten F<sub>6</sub>PBI-(Blend-)Membranen. (a) CE, (b) VE, (c) EE bei 50, 100 und 200 mA cm<sup>-2</sup>; (d) Korrelation von ASR gemessen bei 50 % SOC und Ex-situ-Widerstand in 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Die Wirkungsgrade entsprechen dem Mittelwert der letzten fünf Zyklen bei jeder Stromdichte. Abbildung entnommen aus<sup>7</sup>, mit Erlaubnis der Autoren, da Open-Source-Publikation.

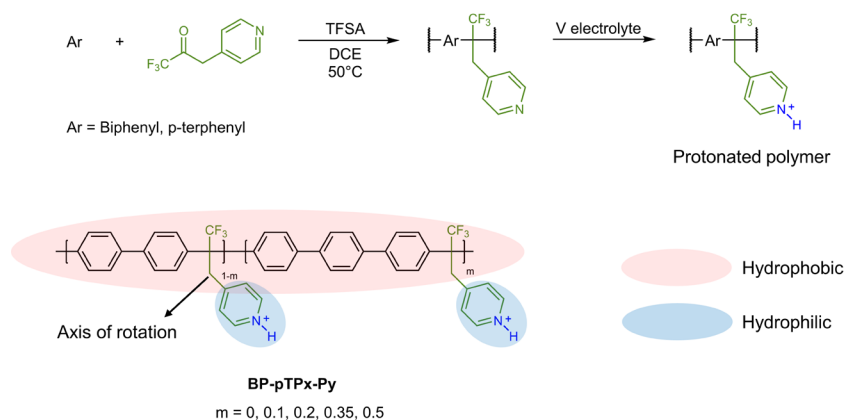
## 2.1.2 Typ b: PHA-Polymere mit Pyridin-Funktionsgruppen<sup>8</sup>

Im ersten Schritt der Synthese wurde das Monomer 1,1,1-Trifluor-3-(pyridin-4-yl)propan-2-on angelehnt an eine Synthesevorschrift von Kawase et al<sup>14</sup> hergestellt, siehe **Abbildung 10**.



**Abbildung 10:** Herstellung des Monomers 1,1,1-Trifluor-3-(pyridin-4-yl)propan-2-on

Im zweiten Schritt wurde dieses Monomer mit den Arylverbindungen Biphenyl (BP) und p-Terphenyl (pTP) mittels Polyhydroxyalkylierung (PHA) umgesetzt, siehe **Abbildung 11**. PHA-Polymere wurden bereits in anderen Publikationen als oxidationsstabile Membranen für VRFB vorgeschlagen, siehe beispielsweise in<sup>15</sup>.



**Abbildung 11:** PHA von 1,1,1-Trifluor-3-(pyridin-4-yl)propan-2-on mit Biphenyl und p-Terphenyl. Abbildung entnommen aus<sup>8</sup>, mit Erlaubnis der Autoren, da Open-Source-Publikation.

Um die physikalischen Eigenschaften IEC, Leitfähigkeit und Hydrophobie der Polymere zu modifizieren, wurden Polymere mit unterschiedlichen Gehalten an BP und TP hergestellt. Die Nomenklatur der Polymere findet sich in der **Abbildung 11**, wobei im Polymernamen BP-pTPm-Py das m 0, 0,1, 0,2, 0,35 oder 0,5 sein kann. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Polymere sind in der **Abbildung 12** abgebildet. Aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren ist zu ersehen, dass die Polymerzusammensetzung jeweils gleiche Anteile an BP und TP wie die Monomermischung aufweist. Die mittleren Molekularmassen und die PDIs aller Polymere liegen im gleichen Bereich, wie **Tabelle 2** zeigt. Alle Polymere zeigen hohe und miteinander vergleichbare thermische Stabilitäten, siehe die TGA-Diagramme in der **Abbildung 13**.

<sup>14</sup> M. Kawase, M. Teshima, S. Saito, S. Tani, *Heterocycles* 1998, 48, 2103-2109. DOI: 10.3987/COM-98-8268

<sup>15</sup> T. Mu et al, *J. Memb. Sci* 2022, 659, 120793. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2022.120793>

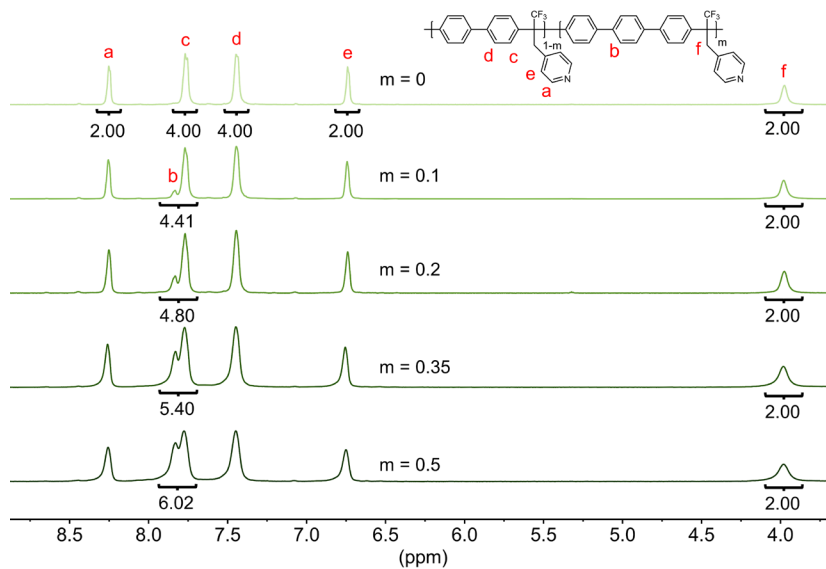


Abbildung 12:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Polymere BP-pTPm-Py mit  $m=0, 0,1, 0,2, 0,35$  oder  $0,5$ . Abbildung entnommen aus<sup>8</sup>, mit Erlaubnis der Autoren, da Open-Source-Publikation.

Tabelle 2: Gehalte der Monommischung und der Polymere sowie  $M_w$  und PDIs der Polymere<sup>8</sup>

Polymer	pTP feed [mol%]	pTP NMR [mol%]	$M_w$ [kDa]	PDI
BP-pTP0-Py	0	0	42	1.6
BP-pTP10-Py	10	10	40	1.6
BP-pTP20-Py	20	20	53	1.6
BP-pTP35-Py	35	35	55	1.6
BP-pTP50-Py	50	50	48	1.6

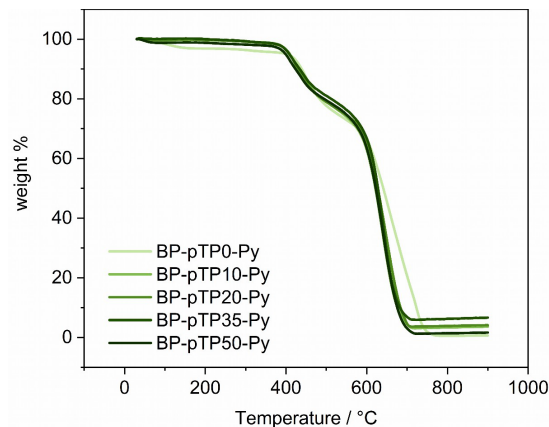


Abbildung 13: TGA-Diagramme der Polymere zwischen  $30$  und  $900^\circ\text{C}$  mit einer Heizrate von  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  unter synthetischer Luft. Abbildung entnommen aus<sup>8</sup>, mit Erlaubnis der Autoren, da Open-Source-Publikation.

Die PHA-Polymere werden erst durch die Protonierung des basischen N im Pyridin (siehe [Abbildung 11](#)) mit den Säureprotonen des VRFB-Elektrolyten ionenleitfähig, was die Bedingung für ihre Verwendung als Membranen in VRFB ist. Die [Abbildung 14](#) zeigt die V(IV)-Permeabilitäten der Membranen im Vergleich mit der kommerziellen FAPQ330.

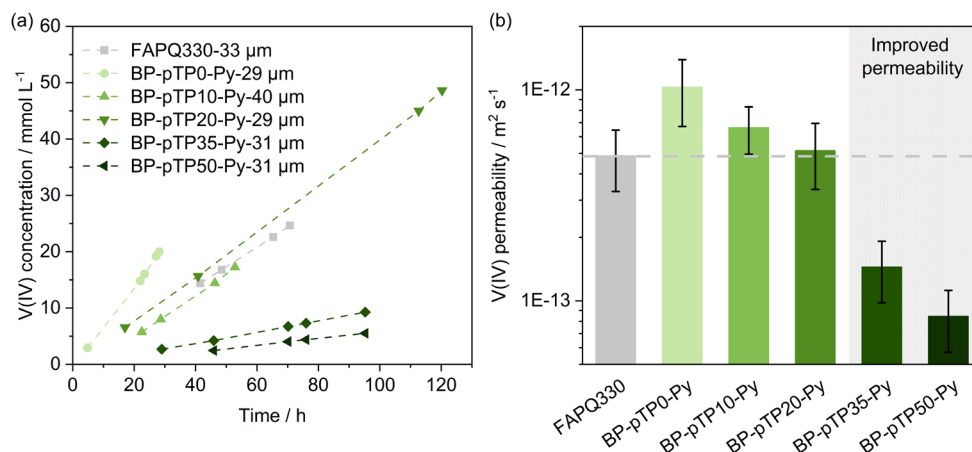


Abbildung 14: (a) V(IV)-Permeationstests und (b) V(IV)-Permeabilitäten von BP-pTPx-Py-Membranen (grün) und FAPQ330 (grau). Die gestrichelte graue Linie markiert die Permeabilität von FAPQ330. Die Permeabilitäten werden aus den Steigungen der linearen Regression durch die Punkte im V(IV)-Konzentrations-Zeit-Diagramm berechnet. Die Fehlerbalken stellen die Messunsicherheiten ( $p = 95\%$ ) dar, die auf den Unsicherheiten der Steigung der linearen Regression durch die Punkte im V(IV)-Konzentrations-Zeit-Diagramm und der Dickenmessung basieren. Abbildung entnommen aus<sup>8</sup>, mit Erlaubnis der Autoren, da Open-Source-Publikation.

Aus der **Abbildung 14** kann entnommen werden, dass die V(IV)-Permeabilitäten der beiden Membranen mit einem molaren Anteil von 35 mol% und 50 mol% pTP im Polymer niedriger sind als bei der kommerziellen FAPQ330. Im Vergleich zu kürzlich veröffentlichten Membranen auf Basis von Polyhydroxyalkylierungen liegen die gemessenen Permeabilitäten der neuen Membranen in einem vergleichbaren Bereich zwischen etwa  $5 \times 10^{12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  und  $5 \times 10^{13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ <sup>16,15</sup>. In der **Abbildung 15** sind die Leitfähigkeiten der Polymere in 3M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und im Vanadium-Elektrolyten (1,5M V(IV) und 3M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und die H<sup>+</sup>/V(IV)-Selektivitäten im Vanadium-Elektrolyten im Vergleich mit der kommerziellen FAPQ330 dargestellt.

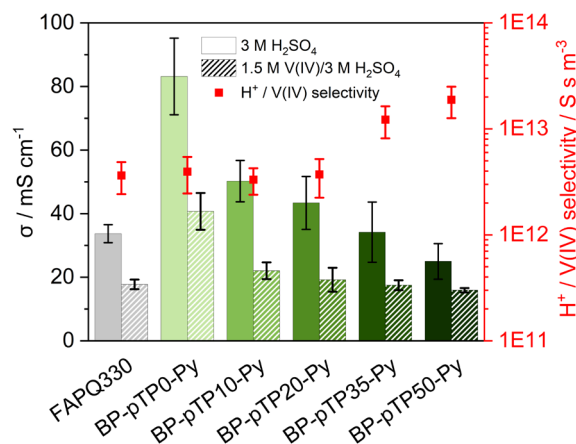


Abbildung 15: Leitfähigkeiten  $\sigma$  und H<sup>+</sup>/V(IV)-Selektivitäten (rot) der neu entwickelten Membranen (grün) und der Referenzmembran FAPQ330 (grau). Leitfähigkeitsmessungen in Gegenwart von V(IV) sind durch gestrichelte Säulen dargestellt. Die Fehlerbalken stellen die Standardabweichungen dreier Replikate dar. Die Selektivitäten wurden aus den Leitfähigkeiten in 3 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und den in **Abbildung 14** dargestellten Permeabilitäten berechnet. Abbildung entnommen aus<sup>8</sup>, mit Erlaubnis der Autoren, da Open-Source-Publikation.

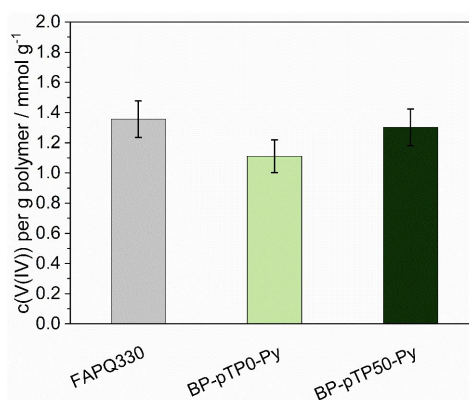
<sup>16</sup> T. Mu et al, ACS Appl. Energy Mater. 2022, 5, 11713-11722. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsaem.2c02216>

In der **Tabelle 3** sind die Quellungseigenschaften der entwickelten Membranen in 3M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Vergleich mit der FAPQ330 gezeigt.

**Tabelle 3:** Quellungseigenschaften der entwickelten Membranen in 3M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><sup>8</sup>.

Material	Theor. IEC* mmol g <sup>-1</sup>	Säureaufnahme [%]	Säurekonzentration [mol L <sup>-1</sup> ]	Flächen-Quellung [%]	Dicken-Quellung [%]	ADL
FAPQ330	-**	32.9 ± 1.8	-**	24.4 ± 1.6	6.6 ± 1	-**
BP-pTP0-Py	3.07	85.0 ± 6.0	2.1 ± 0.2	43.5 ± 1.4	16.8 ± 8.5	1.33 ± 0.06
BP-pTP10-Py	3.00	84.5 ± 6.8	2.1 ± 0.1	42.3 ± 1.4	26.5 ± 5.5	1.34 ± 0.03
BP-pTP20-Py	2.94	77.2 ± 8.5	1.7 ± 0.2	36.7 ± 1.5	22.5 ± 2.2	1.26 ± 0.05
BP-pTP35-Py	2.84	62.0 ± 5.5	1.6 ± 0.1	32.5 ± 1.4	4.3 ± 1.3	1.18 ± 0.03
BP-pTP50-Py	2.75	63.0 ± 1.8	1.9 ± 0.2	32.5 ± 2.6	5.2 ± 0.8	1.22 ± 0.02

Die Säureaufnahmewerte der Membranen (**Tabelle 3**) können dabei mit der Permeabilität (**Abbildung 14**) korreliert werden – je niedriger die Säureaufnahme, desto niedriger die Permeabilität. Für die Anwendung der neuen Membranen in VRFB ist eine hohe chemische Langzeitstabilität essenziell. Die stark oxidierenden V(V)-Spezies können sowohl die Polymerhauptkette als auch die funktionellen Gruppen angreifen und degradieren. Der Mechanismus des V(V)-Angriffs am Polymer ist dabei ähnlich wie beim Angriff von aus dem Zerfall von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> entstehenden OH-Radikalen in Brennstoffzellen an sensitive Strukturen von Polymeren, wie in<sup>17</sup> beschrieben. Zur Ermittlung der Langzeitstabilität der Polymere in VRFB wurden 2 der Membranen, die BP-pTP0-Py und die BP-pTP50-Py für 66 Tage in die VRFB-Elektrolyt-Lösung 1.6 M V(V) / 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei RT eingelegt, und nach dieser Zeit der V(IV)-Gehalt in der Lösung gemessen, der, wie bereits in Kapitel 2.1.1 für die PDADMAC/F<sub>6</sub>PBI-Blends erwähnt wurde, ein Maß für die oxidative Degradation der Polymere durch V(V)-Angriff ist, bei dem V(IV)-Spezies entstehen. In der **Abbildung 16** ist die V(IV)-Konzentration für die beiden Membranen BP-pTP0-Py und BP-pTP50-Py sowie für die FAPQ330 nach dem Stabilitätstest in der VRFB-Elektrolytlösung gezeigt.



**Abbildung 16:** Konzentration an V(IV) pro g Polymer in 5 ml VRFB-Elektrolyt-Testlösung nach dem Stabilitätstest. Abbildung entnommen aus<sup>8</sup>, mit Erlaubnis der Autoren, da Open-Source-Publikation.

Man sieht, dass die V(IV)-Konzentration bei den beiden Membranen nach dem Test vergleichbar mit der der kommerziellen FAPQ330 ist. Zusätzlich zur V(IV)-Konzentration wurde auch noch die Molekulargewichtsverteilung der beiden selbst hergestellten Membranen vor und nach dem Stabilitätstest mittels GPC/SEC ermittelt. Das Ergebnis der GPC-Untersuchung ist in der **Abbildung 17**

<sup>17</sup> D. Chen, M. A. Hickner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013, 15, 11299. DOI: 10.1039/c3cp52035h

dargestellt. Man sieht nur einen geringen Polymermolekulargewichtsabbau bei beiden Polymeren, wobei bei der BP-pTP50-Py der Abbau etwas stärker ist als bei der BP-pTP0-Py, was erklärt werden kann mit dem größeren mesomeren Elektronensystem des pTP, verglichen mit dem BP, wodurch die Übergangszustände der pTP-Einheit der Degradationsreaktion besser stabilisiert werden als bei der BP-Einheit.

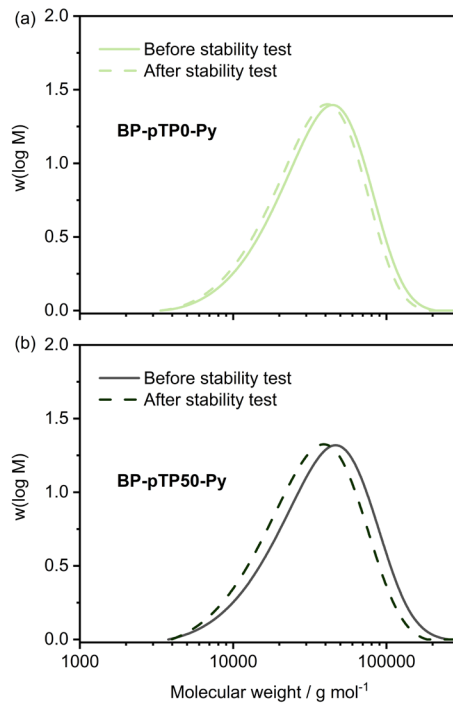
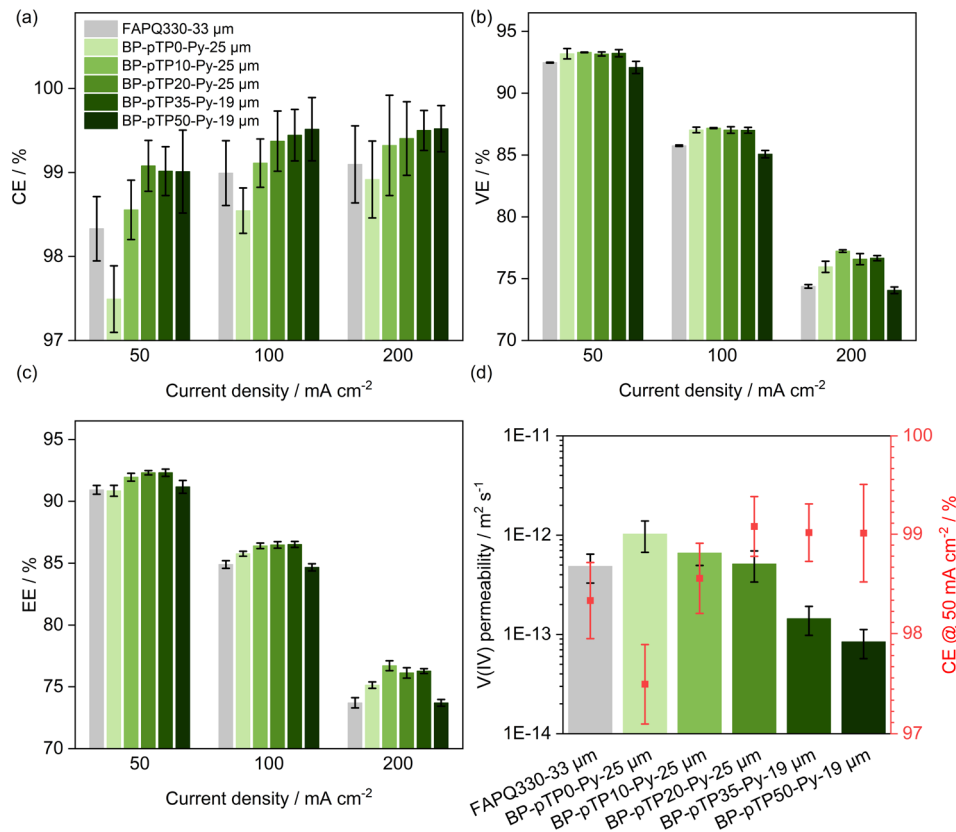


Abbildung 17: Molekulargewichtsverteilung von (a) BP-pTP0-Py (hellgrün) und (b) BP-pTP50-Py (dunkelgrün) vor (gerade Linie) und nach (gestrichelte Linie) Einlagerung in 1,6 M V(V) / 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> für 66 Tage. Abbildung entnommen aus<sup>8</sup>, mit Erlaubnis der Autoren, da Open-Source-Publikation.

Die Polymermembranen wurden zusammen mit der kommerziellen FAPQ330 in einer VRFB-Einzelle auf ihre Performance untersucht. In der [Abbildung 18](#) sind CE, VE und EE bei drei unterschiedlichen Stromdichten (50, 100 und 200 mA cm<sup>-2</sup>) sowie die V(V)-Permeabilität der Membranen dargestellt. Wie aus [Abbildung 18](#) entnommen werden kann, weisen die Membranen mit 20 %, 35 % und 50 % pTP eine CE von nahezu 99 % auf. Mit abnehmendem pTP-Gehalt im Polymer sind niedrigere CEs zu beobachten, was zu einer CE von 97,5 % für BP-pTP0-Py-25 µm führt. Ein Mechanismus, der zur niedrigeren CE beiträgt, ist die V(IV)-Diffusion durch die Membran (siehe [Abbildung 14](#)). Die Korrelation der V(IV)-Permeabilität und der CE bei 50 mA cm<sup>-2</sup> ist in [Abbildung 18\(d\)](#) dargestellt. Wie erwartet korrespondiert eine höhere V(IV)-Permeabilität im Ex-situ-Test mit einer niedrigeren CE im Einzelzelltest, was auf die Quelleigenschaften der Membranen zurückzuführen ist. Insbesondere BP-pTP35-Py und BP-pTP50-Py zeigten eine vergleichsweise geringe Säureaufnahme (siehe [Tabelle 3](#)), was zu einer hohen CE selbst bei geringeren Nassschichtdicken von 19 µm im Vergleich zu den 25 µm der anderen entwickelten Membranen und 33 µm der Referenzmembran FAPQ330 führte. Die VEs bei den verschiedenen Stromdichten sind in [Abbildung 18\(b\)](#) dargestellt. Die mit den neuen Membranen ausgestatteten Zellen zeigten eine etwas höhere VE als die mit FAPQ330, mit Ausnahme von BP-pTP50-Py, dessen VE etwas niedriger ist. Bei 50 mA cm<sup>-2</sup> und 100 mA cm<sup>-2</sup> konnte kein signifikanter Unterschied zwischen den pyridinhaltigen Membranen beobachtet werden, mit Ausnahme von BP-pTP50-Py, dessen VE etwas niedriger ist als die der anderen Membranen. Bei 200 mA cm<sup>-2</sup> zeigte BP-pTP10-Py mit 77,2 % die höchste VE, die deutlich über der VE der Referenzmembran FAPQ330 mit 74,4 % liegt. Die EEs der Einzelzellen mit den neu

entwickelten Membranen und der FAPQ330 sind in [Abbildung 18\(c\)](#) dargestellt. Aufgrund der ähnlichen VE zeigen die Membranen mit hohen CEs bei  $50 \text{ mA cm}^{-2}$  auch die höchsten EE bei  $50 \text{ mA cm}^{-2}$ . Insbesondere die mit BP-pTP20-Py und BP-pTP35-Py ausgestatteten Zellen zeigten einen signifikant höheren EE als die mit FAPQ330 (92,3 % vs. 90,9 %). Mit zunehmender Stromdichte verkürzt sich die Lade- und Entladezeit, was zu einer höheren CE führt. Somit wird der EE bei hohen Stromdichten hauptsächlich von der VE und damit von der ASR der Membran dominiert.



**Abbildung 18:** (a) CE, (b) VE und (c) EE aus VRFB-Einzelzelltests bei unterschiedlichen Stromdichten von Zellen, die mit FAPQ330 (grau) und den neu entwickelten Membranen (grün) ausgestattet waren. Die angegebenen Daten sind Durchschnittswerte von 10 Zyklen bei jeder Stromdichte. Die Fehlerbalken stellen die Standardabweichungen von 10 Zyklen bei jeder Stromdichte dar. (d) Korrelation der V(V)-Permeabilität (schwarze Achse) und des CE bei einer Stromdichte von  $50 \text{ mA cm}^{-2}$  (rote Achse). Die angegebenen Dicken sind die ex-situ gemessenen Nassdicken der Membranen nach Eintauchen in den V-Elektrolyten. Abbildung entnommen aus<sup>8</sup>, mit Erlaubnis der Autoren, da Open-Source-Publikation.

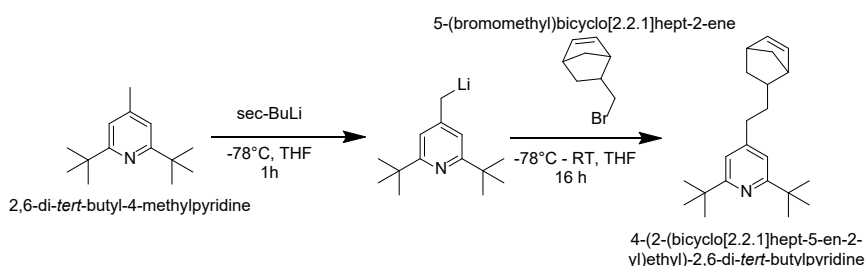
Die Arbeiten an dem PHA-Pyridin-Polymer-System können wie folgt zusammengefasst werden:

Ein neues, vielseitiges pyridinhaltiges Polymersystem mit verschiedenen IECs wurde entwickelt, ex-situ charakterisiert und in VRFB-Einzelzelltests getestet. Die Ergebnisse zeigen, dass die Variation des p-Terphenylgehalts ein geeigneter Ansatz zur Veränderung der physikalischen Eigenschaften der Membranen ist. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren bestätigten die erwarteten Strukturen und zeigten eine gute Steuerbarkeit der Copolymerzusammensetzung. Die neuartigen Polymere zeigten eine hohe thermische Stabilität mit einer Onset-Degradations-Temperatur von 381 °C. Durch Variation des p-Terphenylgehalts können die Materialeigenschaften für Anwendungen mit hoher oder niedriger Stromdichte optimiert werden. Bei hoher Stromdichte ( $200 \text{ mA cm}^{-2}$ ) übertraf BP-pTP10-Py die FAPQ330 (73,7 %) mit einem EE von 76,7 %. Bei niedriger Stromdichte ( $50 \text{ mA cm}^{-2}$ ) zeigten BP-pTP35-Py und BP-pTP50-Py den höchsten EE von 92,3 % (gegenüber 90,9 % für FAPQ330). Die BP-

pTP20-Py zeigte ausgewogene Eigenschaften hinsichtlich Leitfähigkeit und Permeabilität und wurde in einem Langzeit-VRFB-Einzelzelltest analysiert, bei dem keine Anzeichen von Degradation beobachtet wurden. Während der Ex-situ-Stabilitätstests wurde kein Abbau funktioneller Gruppen und nur ein geringer Abbau des Molekulargewichts beobachtet. Bei allen Vorteilen dieses Polymersystems hat es den Nachteil, dass es mit der CF<sub>3</sub>-Gruppierung eine PFAS-Gruppe enthält. Und da momentan weltweit eine Diskussion stattfindet, ob PFAS-Verbindungen verboten werden sollen, da sie sich als sogenannte „Ewigkeitschemikalien“ in der Natur anreichern und eine Vielzahl schwerer Krankheiten beim Menschen verursachen können<sup>18</sup>, ist es angeraten, Polymere für VRFB zu entwickeln, die keine Perfluoralkylgruppierungen enthalten oder sogar gänzlich fluorfrei sind. Aus diesem Grund wurde im Projekt ein weiteres Polymer entwickelt, das komplett fluorfrei ist, und in VRFB getestet, wie im nächsten Kapitel beschrieben wird.

### 2.1.3 Typ c: Fluorfreie Polynorborene mit sterisch gehinderten Pyridingruppen<sup>10</sup>

Im ersten Schritt der Synthese wurde das Norbornen-Monomer 4-(2-(Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-yl)ethyl)-2,6-di-tert-butylpyridin über eine Lithierungsreaktion und nachfolgenden Li/Br-Austausch hergestellt, siehe **Abbildung 19**. Das Monomer konnte in einer sehr guten Ausbeute von 74% erhalten werden.



**Abbildung 19:** Herstellung von 4-(2-(Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-yl)ethyl)-2,6-di-tert-butylpyridin über eine Lithierungs- und nachfolgenden Li/Br-Austausch<sup>10</sup>.

Das (4-(2-(Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-yl)ethyl)-2,6-di-tert-butylpyridin) (PyrNorb) wurde anschließend mit (9R,10S,12S,13S,17R)-9,10-Dihydro-9,10-[2]bicycloanthracen (AntNorb)<sup>9</sup> unter Verwendung eines Grubbs-Katalysators der 3. Generation via Ring-Opening Metathesis Polymerization (ROMP) copolymerisiert, siehe **Abbildung 20**, veröffentlicht in<sup>10</sup>. Die Wahl des Comonomers erfolgte aus mehreren Gründen: Skalierbarkeit und Reinigung des Monomers, hoher T<sub>g</sub> und ausreichende mechanische Eigenschaften sowie reduzierte Quellung des entsprechenden Polymers. Norb-Pyr61 war in gängigen unpolaren Lösungsmitteln wie Chloroform, Tetrahydrofuran und Dichlormethan löslich. Die Zugabe von Schwefelsäure führte aufgrund der Protonierung des Pyridinrests und der damit verbundenen Erhöhung der Hydrophilie zur Löslichkeit in Methanol und Ethanol. uNorb-Pyr61 und Norb-Pyr61 wurden mittels <sup>1</sup>H-NMR analysiert (**Abbildung 20(c)**). Nach der Hydrierung wurden im vinylicen Protonenbereich zwischen 4,90 ppm und 5,80 ppm keine Signale beobachtet, was auf die vollständige Hydrierung aller Doppelbindungen hindeutet. Durch Vergleich der Signale der aromatischen Pyridinprotonen und der den aromatischen Ringen benachbarten Benzylprotonen wurde die Menge des pyridinhaltigen Monomers auf 61 Mol-% berechnet, was mit der Monomerzusammensetzung übereinstimmt. GPC-Messungen von uNorb-Pyr61 ergaben ein M<sub>n</sub> von 76.000 g mol<sup>-1</sup> und ein M<sub>w</sub> von 115.000 g mol<sup>-1</sup> (PDI = 1,52), während für Norb-Pyr61 ein M<sub>n</sub> von

<sup>18</sup> Health Impact of PFAS, <https://www.eea.europa.eu/publications/emerging-chemical-risks-in-Europe,13.09.23>

92.000 g mol<sup>-1</sup> und ein M<sub>w</sub> von 141.000 g mol<sup>-1</sup> (PDI = 1,54) gemessen wurde (Abbildung 20 (b)), was die Herstellung freistehender und flexibler Membranen ermöglichte.

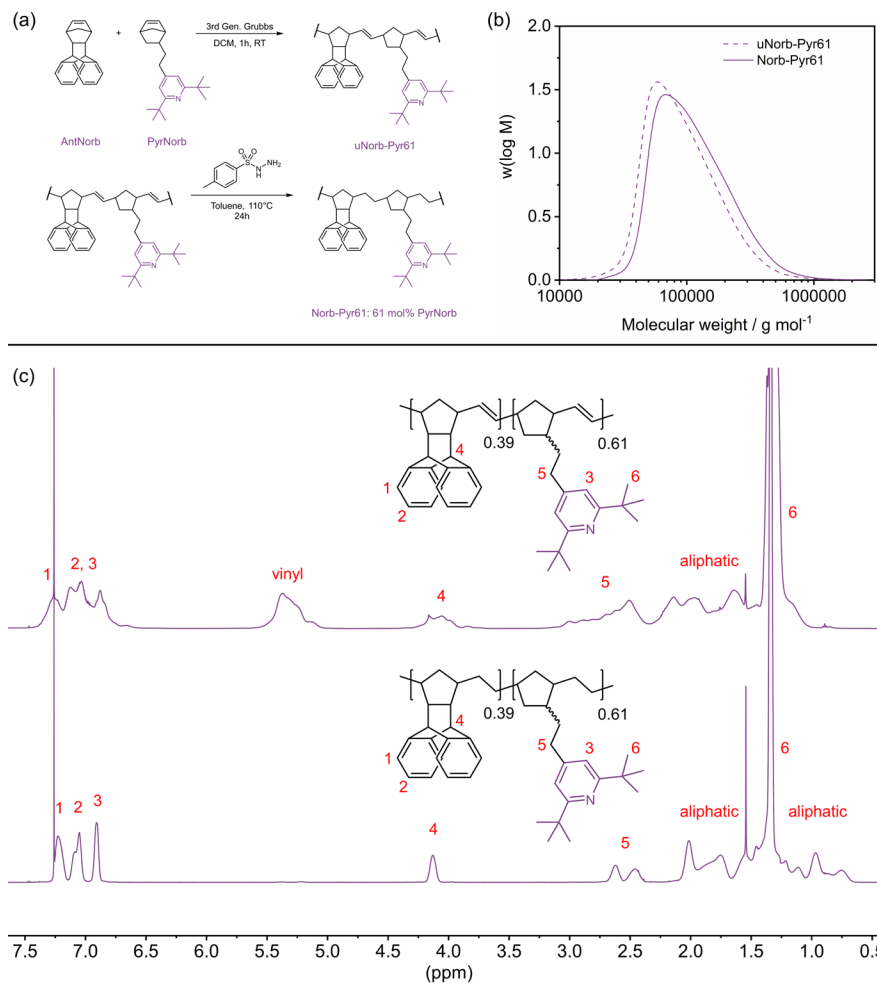


Abbildung 20: (a) Schematische Darstellung des Polymerisationsverfahrens und der anschließenden Hydratisierung der Doppelbindungen durch Tosylhydrazin. (b) GPC-Kurve von uNorb-Pyr61 und Norb-Pyr61, gemessen in THF und kalibriert mit eng verteilten Polystyrolstandards. (c) <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von uNorb-Pyr61 und Norb-Pyr61. Abbildung entnommen aus<sup>10</sup>, mit Erlaubnis der Autoren, da Open-Source-Publikation.

Die thermischen Eigenschaften des Copolymeren wurden via DSC und TGA bestimmt und ergaben bei der DSC eine Glasumwandlungstemperatur von 102°C (siehe Abbildung 21 (a)) und bei der TGA eine beginnende Degradation des Copolymeren bei 338°C (siehe Abbildung 21 (b)).

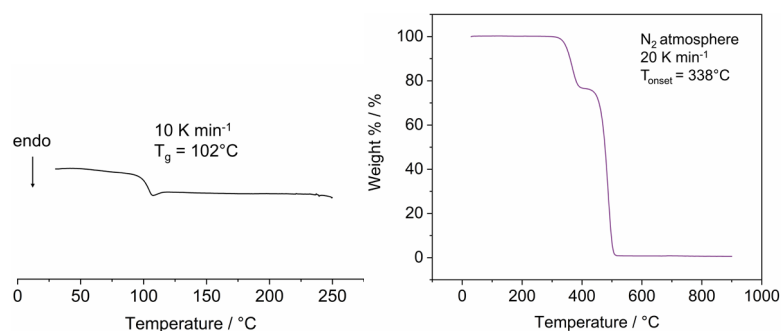


Abbildung 21: (a) DSC (zweite DSC-Heizkurve) von Norb-Pyr61 bei einer Heizrate von 10 K min<sup>-1</sup>; (b) TGA von Norb-Pyr61 zwischen 30 und 900°C mit einer Heizrate von 20 K min<sup>-1</sup>. Abbildung entnommen aus<sup>10</sup>, mit Erlaubnis der Autoren, da Open-Source-Publikation.

Zunächst wurde die Membran im unprotonierten Zustand hergestellt. Allerdings zeigte die Membran keine Quellung und Leitfähigkeit nach Behandlung in 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, was wahrscheinlich darauf zurückgeführt werden kann, dass die Pyridin-Einheit des Polymers durch die sterisch anspruchsvollen tert.-Butyl-Gruppen nur schwer protoniert werden kann. Um dieses Problem zu umgehen, wurde das Polymer während des Membranherstellungsprozesses protoniert, indem zur ethanolischen Polymer-Gießlösung zwei Äquivalente Schwefelsäure pro Äquivalent Pyridin hinzugefügt wurden. Die nach Abdampfung des Ethanol erhaltene vollständig protonierte Polymermembran zeigte eine Leitfähigkeit von 56 mS cm<sup>-1</sup> in 2M Schwefelsäure, was höher ist als die 38 mS cm<sup>-1</sup> der Referenzmembran FAPQ330. Es zeigte sich, dass der Schwefelsäure-Dotierungsgrad der Membran von initial 2 pro Pyridin-Einheit nach der Lagerung in 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> für 48 h auf 1,1 Schwefelsäuremoleküle pro Pyridin zurückging. Dies führte zu einer niedrigen Dickenquellung der Membran von nur 2,8 ± 1,5 % (Vergleich FAPQ330: 29,6 ± 3,5 %). Die Dickenquellung der Membranen ist beim Einsatz in einer VRFB-Zelle besonders wichtig, da durch die anfängliche Quellung druckbedingte Kräfte in die RFB-Zelle eingebracht werden können, welche zur Membranzerstörung führen können. Die Vanadiumpermeabilität von Membranen beeinflusst maßgeblich die CE und damit die Zyklenlebensdauer einer VRFB. Die Ergebnisse der Ex-situ-V(IV)-Crossover-Tests für FAPQ330 und Norb-Pyr61 sind in [Abbildung 22](#) dargestellt.

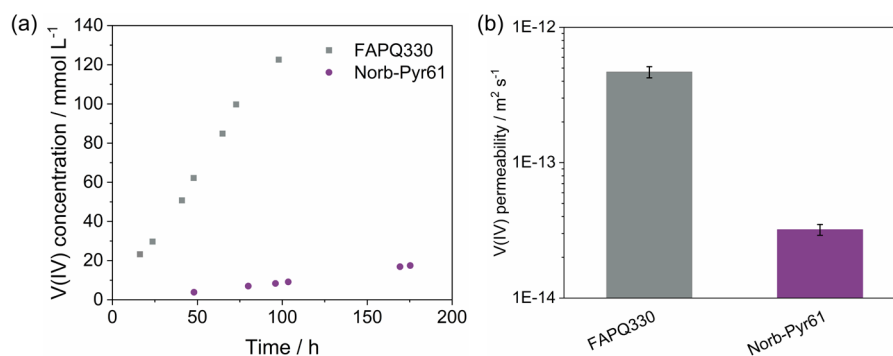


Abbildung 22: (a) V(IV)-Konzentration der getesteten Membranen im Verlauf des Ex-situ-V(IV)-Permeabilitätstests. (b) V(IV)-Permeabilität von FAPQ330 und Norb-Pyr61. Abbildung entnommen aus<sup>10</sup>, mit Erlaubnis der Autoren, da Open-Source-Publikation.

Wie in [Abbildung 22 \(a\)](#) zu sehen ist, steigt die V(IV)-Konzentration bei Norb-Pyr61 im Vergleich zu FAPQ330 deutlich weniger an, was einer verringerten Ex-situ-V(IV)-Permeabilität entspricht. Dies ist vermutlich eine Folge der bereits erwähnten geringen Aufnahme überschüssiger Säure in das freie Volumen. Neben der V-Permeabilität ist die Stabilität im sauren V(V)-Elektrolyten ein weiterer kritischer Faktor für die Batterielebensdauer. Stabilitätstests wurden durchgeführt, indem Membranstücke 55 Tage lang in den vollständig geladenen Elektrolyten mit 1,6 M V(V) in 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eingelagert wurden. Wie in [Abbildung 23 \(a\)](#) zu sehen ist, stieg die V(IV)-Konzentration im Fall der Norb-Pyr61-Probe deutlich schneller an als die von FAPQ330, was auf eine schnellere Reaktion von V(V) mit dem Polymer hindeutet. Wie in [Abbildung 23 \(b\)](#) gezeigt, sank jedoch das Molekulargewicht des Polymers signifikant von M<sub>n</sub> = 92.000 g mol<sup>-1</sup> auf 14.000 g mol<sup>-1</sup>, was zur mechanischen Desintegration der Membran in Membranstücke führte. Die Molekularstruktur von Norb-Pyr61 (siehe [Abbildung 20 \(a\)](#)) ermöglicht einen Molekulargewichtsabbau nur durch C-C-Bindungsspaltung. Unseres Wissens wurde bei Membranen, die in VRFBs getestet wurden, noch nie über eine derartige C-C-Bindungsspaltung berichtet.

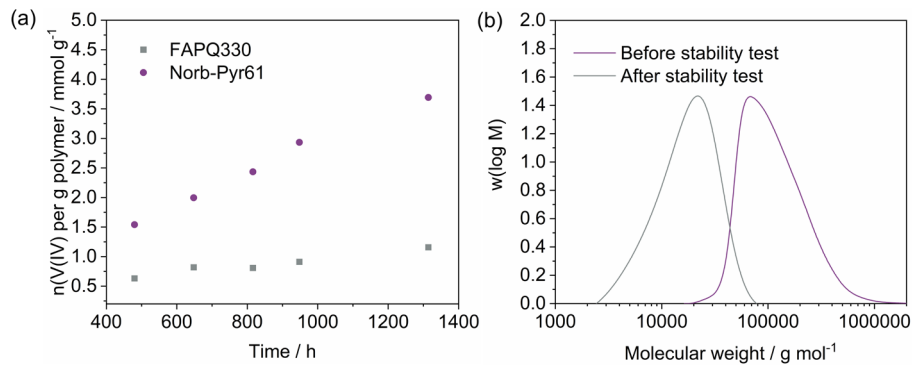


Abbildung 23: (a) V(IV)-Entstehung im V(V)-Elektrolyten für FAPQ330 und Norb-Pyr61 während des Stabilitätstests in 1,6 M V(V) in 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> über 55 Tage. (b) Molekulargewichtsverteilung von Norb-Pyr61 vor und nach dem Stabilitätstest. Abbildung entnommen aus<sup>10</sup>, mit Erlaubnis der Autoren, da Open-Source-Publikation.

Um diesen Abbau weiter zu untersuchen, wurden vor und nach dem Stabilitätstest GPC- und <sup>1</sup>H-NMR-Messungen des Polymers durchgeführt. Ein Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (siehe [Abbildung 24](#)) ergab keine Hinweise auf einen Abbau funktioneller Gruppen.

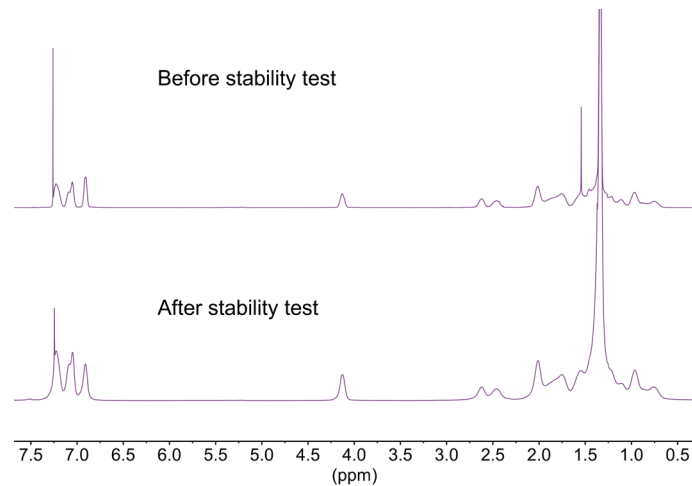


Abbildung 24: <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von Norb-Pyr61 vor und nach dem Stabilitätstest in 1,6 M V(V) / 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> für 55 Tage. Abbildung entnommen aus<sup>10</sup>, mit Erlaubnis der Autoren, da Open-Source-Publikation.

Die Norb-Pyr61 Membran wurde in der VRFB beim Projektpartner Schmalz getestet. Die Ergebnisse für CE, VE und EE sind im Vergleich zu den Daten der FAPQ330 in der [Tabelle 4](#) aufgeführt.

Tabelle 4: Durchschnittswerte und Standardabweichungen von CE, VE und EE aus drei Zyklen bei Stromdichten von 50 mA cm<sup>-2</sup>, 100 mA cm<sup>-2</sup> und 200 mA cm<sup>-2</sup> während der VRFB-Einzelzellentests von FAPQ330 und Norb-Pyr61<sup>10</sup>.

Stromdichte	CE		VE		EE	
[mA cm <sup>-2</sup> ]	[%]		[%]		[%]	
	FAPQ330	Norb-Pyr61	FAPQ330	Norb-Pyr61	FAPQ330	Norb-Pyr61
50	95.9 ± 0.6	97.2 ± 0.5	95.0 ± 0.1	94.4 ± 0.1	91.1 ± 0.6	91.7 ± 0.5
100	98.3 ± 0.1	98.8 ± 0.1	90.0 ± 0.1	89.0 ± 0.1	88.4 ± 0.1	87.9 ± 0.1
200	99.2 ± 0.1	99.4 ± 0.1	80.8 ± 0.1	79.1 ± 0.1	80.2 ± 0.1	78.6 ± 0.1
100	98.4 ± 0.1	98.8 ± 0.1	89.7 ± 0.1	89.0 ± 0.1	88.3 ± 0.1	87.9 ± 0.1

Aus der [Tabelle 4](#) ist zu ersehen, dass CE, VE und EE der Norb-Pyr61 im gleichen Bereich liegt wie die

der kommerziellen FAPQ330. Aus der **Abbildung 25** ist ersichtlich, dass die Selbstentladung der Norb-Pyr61 deutlich geringer als die der FAPQ330 ist.

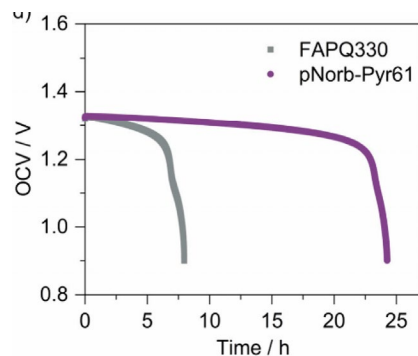


Abbildung 25: *In-situ-Test zur statischen Selbstentladung von FAPQ330 und Norb-Pyr61. Abbildung entnommen aus<sup>10</sup>, mit Erlaubnis der Autoren, da Open-Source-Publikation.*

Die Versuchsergebnisse des neuen Polynorbornens können wie folgt zusammengefasst werden: Es wurde ein neues, sterisch gehindertes und pyridinhaltiges Norbornenmonomer durch eine effiziente einstufige C-C-Kupplungsreaktion zweier kommerziell erhältlicher Ausgangsstoffe mit einer verbesserten isolierten Ausbeute von 74 % hergestellt. Die chemische Struktur des neuartigen Monomers wurde aufgeklärt, und die sterische Hinderung der Pyridineinheit ermöglichte eine erfolgreiche ROMP mit einem sperrigen aromatischen Comonomer. Das innovative Materialdesign führte zu ausreichenden mechanischen Eigenschaften, wodurch flexible Membranen mit hoher Ex-situ-Leitfähigkeit hergestellt werden konnten. Quellungstests zeigten, dass nahezu keine überschüssige Säure im freien Volumen der Polymerstruktur gespeichert wird. Ex-situ-V(IV)-Permeabilitätstests zeigten signifikant verbesserte V(IV)-Permeabilitätseigenschaften im Vergleich zur Referenzmembran FAPQ330, während der V(V)-Stabilitätstest eine Degradation des Polymerrückgrats und damit eine signifikante Molekulargewichtsreduzierung zeigte. Ein In-situ-VRFB-Einzelzelltest demonstrierte die allgemeine Anwendbarkeit der neuartigen Membran mit vergleichbaren Ergebnissen wie die kommerziell erhältliche fluorhaltige Membran FAPQ330. Ein In-situ-Test zur statischen Selbstentladung dauerte mehr als dreimal länger als der des FAPQ330, was auf die hohe Hydrophobie des „sperrigen“ Norbornens und des sterisch gehinderten Pyridins zurückzuführen ist. In zukünftigen Forschungsarbeiten sollte insbesondere der Mechanismus des Abbaus des Polymerrückgrats aufgeklärt werden, um die Entwicklung fluorfreier Membranmaterialien auf Polynorbornen-Basis mit verbesserter chemischer Stabilität zu ermöglichen.

#### 2.1.4 Schlußfolgerungen aus den Ergebnissen der Synthese und Charakterisierung der drei Membranmaterialien für die VRFB-Anwendung für die weitere F&E-Arbeit

- Typ a: Blendmembranen aus PDADMAC und F<sub>6</sub>PBI<sup>7</sup>  
Die Membranen zeigen eine gute, mit der kommerziellen FAPQ330 vergleichbare und teilweise sogar bessere Performance in der VRFB. Allerdings muß noch das Problem des allmählichen HerauslöSENS der PDADMAC-Blendkomponente adressiert werden, was vielleicht durch eine kovalente Vernetzung der Membran gelöst werden kann, wofür aber noch weiterführende F&E erforderlich ist.
- Typ b: PHA-Polymere mit Pyridin-Funktionsgruppen<sup>8</sup>  
Diese Membranen zeigten eine gute, mit der kommerziellen FAPQ330 vergleichbare und sogar etwas bessere VRFB-Performance und eine sehr gute Langzeitstabilität unter den

Bedingungen der VRFB. Allerdings sollte bei diesem Membrantyp erwogen werden, die PFAS-Gruppierung  $\text{CF}_3$  durch eine vergleichbar stabile fluoraromatische oder besser fluorfreie Gruppe zu ersetzen, damit diese Membranen nicht von einem eventuell drohenden PFAS-Verbot betroffen sind, was allerdings keine triviale Aufgabe ist und weitere Forschung erfordert.

- Typ c: Fluorfreie Polynorbornene mit sterisch gehinderten Pyridingruppen<sup>10</sup>  
Auch diese Membranen zeigen eine mit der kommerziellen FAPQ330 vergleichbare Performance. Allerdings ist die Degradation der Polymerhauptkette ein großes Problem dieses Membrantyps. Der Ersatz der Degradations-sensitiven Polymerhauptkette des Norb-Pyr61 durch stabilere Baugruppen erfordert die Herstellung und das Screening weiterer Norbornen-Monomere und ihre Polymerisation via ROMP (oder Vinyladditionspolymerisation (VAP)), was Thema eines Fortsetzungsprojekts sein könnte.

Alles in allem erscheint unter den entwickelten drei Membrantypen der Membrantyp b der aussichtsreichste Kandidat für die weitere F&E und Anwendung in der VRFB zu sein.

## 2.2 Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Im Folgenden werden die wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises sowie deren Notwendigkeit und Angemessenheit detailliert dargestellt:

### **Personal: 317.734,42 €**

Die Kosten für Personal stellen den größten Ausgabenposten dar und belaufen sich auf insgesamt 317.734,42 €. Diese Summe umfasst die Vergütung für alle in das Projekt eingebundenen Mitarbeiter. Die Höhe der Personalkosten ist gerechtfertigt durch den hohen Aufwand und die Komplexität der durchgeführten Arbeiten. Jedes Teammitglied hat spezifische Aufgaben übernommen, die für den erfolgreichen Verlauf und Abschluss des Projekts essenziell waren.

### **Material: 23.733,68 €**

Für Material wurden insgesamt 23.733,68 € ausgegeben. Diese Position beinhaltet die Anschaffung von Verbrauchsmaterialien, die für die Durchführung der Projektarbeiten notwendig waren. Die Ausgaben sind als notwendig und angemessen einzustufen, da die Materialien direkt zur Erfüllung der Projektziele beitrugen. Es wurde darauf geachtet, dass ausschließlich die erforderlichen Materialien beschafft wurden, um Kosten zu minimieren und gleichzeitig die Qualität der Arbeit sicherzustellen.

### **Reise: 12.417,54 €**

Die Reisekosten belaufen sich auf 12.417,54 €. Diese Kosten umfassen Fahrten zu Projektmeetings und die Teilnahme an der ECS-Konferenz in Boston, welche eine Schlüsselrolle für den Wissensaustausch und die Vernetzung mit anderen Experten in unserem Fachgebiet spielte. Die Reisen waren notwendig, um eine effektive Zusammenarbeit mit Partnern zu gewährleisten sowie um Projektergebnisse vor Ort zu präsentieren und abzustimmen. Alle Reisen wurden im Vorfeld sorgfältig geplant und die Kosten im Rahmen des Budgets gehalten, um eine wirtschaftliche Durchführung sicherzustellen.

## 2.3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Projektarbeiten

Die im Projekt vom Zuwendungsempfänger geleisteten Arbeiten zur F&E neuer stabiler ionenleitfähiger Membranen für die Anwendung in Vanadium-Redox-flow Batterien waren zur Erreichung der Projektziele notwendig und angemessen, was durch die im obigen [Kapitel 2.1](#) dargestellten Ergebnisse, die zum Teil in der Zusammenarbeit mit den Projektpartnern erzielt worden sind, dokumentiert ist.

## 2.4 Voraussichtlicher Nutzen / Verwertbarkeit der Ergebnisse

Es wurde im Rahmen des Projekts eine Patentanmeldung zu den erforschten und entwickelten basischen Membranen auf Basis von Polyhydroxyalkylierung (Membrantyp b) getätigt. Das Patent ist mittlerweile in Deutschland erteilt.

Anmeldenummer und Priorität: DE 10 2022 121 979 A1, Anmeldedatum 11.03.2022  
Veröff.datum: 14.09.2023  
Patentnummer: DE 10 2022 105 724 B4  
Anmelder: Forschungszentrum Jülich GmbH  
Erfinder: Sebastian Auffarth, Jochen Kerres, Philipp Martschin, Theresa Stigler, Julian Stonawski, Maximilian Wagner  
Titel: **Stoff, Membran, Verwendung einer Membran und Verfahren zur Herstellung eines Stoffs**  
Link: [DE102022105724B4 - Fabric, membrane, use of a membrane and method for producing a fabric - Google Patents](#)  
[DEPATISnet | Dokument DE102022105724B4](#)

Diese Erfindung wurde auch in Europa (EP) und in USA angemeldet, ist aber dort noch nicht erteilt.

Der Link zur US-Anmeldung ist:

<https://patentimages.storage.googleapis.com/bb/e7/de/18fb53283c9a24/US20250163232A1.pdf>

Der Link zur EP-Anmeldung ist:

[https://patents.google.com/patent/EP4490219A1/en?q=\(kerres+Wagner\)&inventor=Stonawski&oq=Stonawski+kerres+Wagner](https://patents.google.com/patent/EP4490219A1/en?q=(kerres+Wagner)&inventor=Stonawski&oq=Stonawski+kerres+Wagner)

## 2.5 Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Zur Thematik der F&E neuer stabiler ionenleitfähiger Membranen für die Anwendung in Vanadium-Redox-flow Batterien wurden in der Zeit der Bearbeitung dieses Projekts eine ganze Reihe von Publikationen veröffentlicht. Die Nennung all dieser Publikationen würde den Umfang dieses Abschlußberichts bei weitem sprengen. Es sollen hier daher nur einzelne exemplarische Publikationen kurz diskutiert werden. Für eine ausführliche Beschreibung des Standes der F&E der im Projekt entwickelten Polymere und Membranen sei auf die drei Publikationen verwiesen, die im Rahmen des Projekts vom Zuwendungsempfänger veröffentlicht worden sind (siehe [Kapitel 2.6](#) und Anhang dieses Abschlußberichts). Da in unserem Teilprojekt Membranen aus mittels PHA hergestellten Polymeren die vielversprechendsten Ergebnisse hinsichtlich VRFB-Performance und Langzeitstabilität gezeigt haben, sollen hier die zwei Publikationen, die im Zeitraum 1.1.2021 bis 31.12.2024 bei der Stichwortsuche „polyhydroxyalkylation“ und „vanadium redox flow battery“ in der Literaturdatenbank „Web of Science“ gefunden worden sind, kurz besprochen werden. In<sup>15</sup> wurde 1- Methyl-2-imidazolcarboxaldehyd mit p-Terphenyl mittels PHA zu Poly(p-terphenylen-methylimidazol) (PTMI<sub>m</sub>) umgesetzt. Im zweiten Schritt wurden die Imidazoleinheiten der Polymere

mit unterschiedlichen C<sub>3</sub>-Funktionsgruppen chemisch quaternisierend modifiziert (mit 1-Brompropan, 3-Brom-*N,N,N*-trimethylpropan-1-aminiumbromid und 3-Chlor-2-hydroxypropyl-trimethylammoniumchlorid), charakterisiert und in einer VRFB vergleichend mit Nafion als Benchmark untersucht. Dabei zeigten sowohl das PTMI<sub>m</sub> als auch seine quaternisierten Varianten hervorragende chemische Stabilitäten im Verlauf eines 400 h dauernden Stabilitätstests im Vanadium-Elektrolyten. Außerdem war die Selbstentladung der quaternisierten Membranen wesentlich langsamer als die der Benchmark Nafion. Darüber hinaus zeigten die quaternisierten Membranen eine exzellente Zyklenstabilität während eines Zelltests mit 500 Zyklen. In<sup>16</sup> haben Mu et al. 4-Acetylpyridin mit *p*-Terphenyl mittels PHA zu Poly(*p*-terphenyl-*co*-acetylpyridin) (abgekürzt als PTAP) umgesetzt, charakterisiert und in VRFB gegenüber PBI und Nafion als Benchmark vergleichend getestet. Eine 55 µm dicke PTAP-Membran zeigte eine hohe EE von 85,6% bei 80 mAcm<sup>-2</sup> und zeigte in VRFB eine gleichbleibend hohe CE von 99,4% und eine stabile, mit Nafion vergleichbare EE von 81,5% bei 100 mA cm<sup>-2</sup> in einem Langzeittest (300 Zyklen). Die Vanadiumionenpermeabilität der PTAP-Membranen war dabei vergleichbar mit der einer PBI-Membran und um einen Faktor von bis zu 20 niedriger als die der Nafionmembranen.

## 2.6 Erfolgte Veröffentlichungen

Die Veröffentlichungen im Rahmen des Projekts sind in der zeitlichen Abfolge ihrer Veröffentlichung aufgeführt:

1. High-Performance Polybenzimidazole Blend Membranes based on a Commercially Available Anion-Exchange Polymer and F6PBI for Vanadium-Redox-Flow Batteries. J. Stonawski, M. Schroeder, J. Gördes, L. Hager, T. Böhm, A. Hutzler, S. Thiele, J. Kerres, J. Appl. Polym. Sci. 2025, 142, e56367. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.56367><sup>7</sup>
2. Pyridine-containing polyhydroxyalkylation-based polymers for use in vanadium redox flow batteries. J. Stonawski, M. Schroeder, J. Gördes, F. Junginger, L. Hager, P. Lauf, M. M. Ikhsan, D. Henkensmeier, S. Thiele, and J. Kerres, ACS Appl. Energy Mat. 2024, 7(23), 10834-10845. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsaem.4c01671><sup>8</sup>
3. Fluorine-free polynorbornene membranes based on a sterically hindered pyridine for vanadium redox flow batteries. J. Stonawski, F. Junginger, A. Münchinger, L. Hager, S. Thiele, J. Kerres, ACS Appl. Polym. Mat. 2024, 6(22), 13512-13517. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsapm.4c01686><sup>10</sup>

Die Texte der Publikationen sind im Anhang dieses Abschlußberichts aufgeführt.

## 3 Anhang

### 3.1 Im Rahmen des Projekts entstandene Publikationen

1. High-Performance Polybenzimidazole Blend Membranes based on a Commercially Available Anion-Exchange Polymer and F6PBI for Vanadium-Redox-Flow Batteries. J. Stonawski, M. Schroeder, J. Gördes, L. Hager, T. Böhm, A. Hutzler, S. Thiele, J. Kerres, J. Appl. Polym. Sci. 2025, 142, e56367. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.56367><sup>7</sup>
2. Pyridine-containing polyhydroxyalkylation-based polymers for use in vanadium redox flow batteries. J. Stonawski, M. Schroeder, J. Gördes, F. Junginger, L. Hager, P. Lauf, M. M. Ikhsan, D. Henkensmeier, S. Thiele, and J. Kerres, ACS Appl. Energy Mat. 2024, 7(23), 10834-10845. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsaem.4c01671><sup>8</sup>
3. Fluorine-free polynorbornene membranes based on a sterically hindered pyridine for vanadium redox flow batteries. J. Stonawski, F. Junginger, A. Münchinger, L. Hager, S. Thiele, J. Kerres, ACS Appl. Polym. Mat. 2024, 6(22), 13512-13517. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsapm.4c01686><sup>10</sup>