

Chemnitz,  
28.2.2025

Autoren: Prof. Dr.  
Michael Sommer

# Schlussbericht zum Teilprojekt

„Alkalische Elektrolyse mit Membran: Hocheffiziente edelmetallfreie Katalysatoren, stabile Binder-Ionomere und effektives Elektrodendesign“

## Zuwendungsempfänger

TU Chemnitz, Professur Polymerchemie  
im Projekt

„AEMready“

Förderkennzeichen: 03SF0613C

Projektlaufzeit: 01.03.2021 bis 31.08.2024

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung

**Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.**

# Sachbericht AEMready FKZ:03SF0613C – Polymerchemie TU Chemnitz

## Teil I - Kurzbericht (max. 2 Seiten)

### 1) Ursprüngliche Aufgabenstellung und Stand der Technik

*Ursprüngliche Aufgabenstellung.* Die ursprüngliche Aufgabenstellung beinhaltete das Design, die Synthese und die Charakterisierung von anionenleitenden Polymeren für deren Einsatz als Binderpolymere in der alkalischen Membranwasserelektrolyse (anion exchange membrane water electrolysis, AEMWE). AEMWE ist eine vielversprechende Technologie zur Herstellung von grünem Wasserstoff, die das Potential hat die Wasserstoffgestehungskosten deutlich zu senken. Funktionelle Polymere spielen dabei eine zentrale Rolle. Sie sind zum einen als Membranmaterial für selektiven Hydroxidionentransport und zum anderen als Binderpolymer in der Katalysatorschicht notwendig, wobei für die beiden Anwendungen unterschiedliche Materialeigenschaften notwendig sind. Das Ziel von AEMready war, fluorfreie Binderpolymere herzustellen und Kooperationspartnern zur Verfügung zu stellen. Dazu mussten Synthese- und Laborkapazitäten aufgebaut, und Charakterisierungen etabliert werden. Es sollten neue Binderpolymere mit angepassten Eigenschaftsprofilen hergestellt werden, die im Unterschied zu Membranmaterialien auf die Gegebenheiten in der Anodenschicht abgestimmt waren.

*Stand der Technik.* Zu Projektbeginn standen einige kommerzielle Membranmaterialien zur Verfügung, die auch in Pulverform verfügbar waren und daher als Ionomer in der Katalysatorschicht eingesetzt werden konnten. Allerdings wurden diese Materialien in der Regel für die Anwendung als Membran optimiert und nicht z. B. bezüglich Gasdurchlässigkeit. Weiterhin sollten die Binderpolymere fluorfrei sein und die Möglichkeit bieten, modular aufgebaut werden zu können. Nur wenige Publikationen hatten sich dezidiert mit Bindereigenschaften in der AEMWE auseinandergesetzt.

### 2) Ablauf des Vorhabens

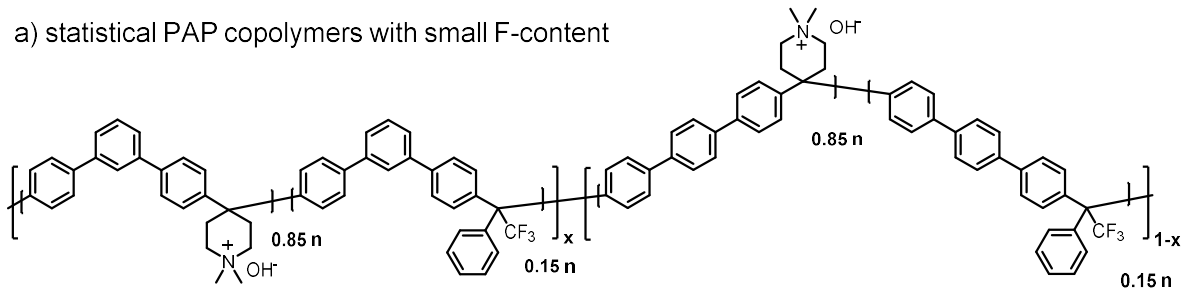
Zur Etablierung von Synthesen für AEMWE Binderpolymere wurde sowohl auf bekannte Syntheserouten aufgebaut, insbesondere um Methodiken im Labor zu etablieren, als auch neue Syntheserouten getestet. Aus diesen Erkenntnissen haben sich im Verlauf von AEMready mehrere Generationen von Binderpolymeren als vielversprechend gezeigt, die weiter unten beschrieben werden. Dadurch konnten einerseits zügig Binderpolymere für die Projektpartner zur Verfügung gestellt als auch synthetisch neue Wege gegangen werden. Für den Aufbau von Synthese- und Charakterisierungskapazität waren die Investitionen elementar, insbesondere die SEC Anlage war für die Charakterisierung der Molmassen. Weitere analytische Charakterisierungen wurden etabliert, darunter ein Aufbau zur Bestimmung der hydrolytischen Stabilität, der Wasseraufnahme und der Ionenaustauschkapazität. Als zusätzliche, nicht in der ursprünglichen Projektbeschreibung enthaltene Charakterisierung wurde im Verlauf des Projekts ein Messaufbau zur Bestimmung der Hydroxidionenleitfähigkeit etabliert. Dadurch konnten viele Proben schnell gemessen werden, wodurch sich Feedbackschleifen zur Materialoptimierung deutlich verkürzten. Weiterhin konnten in Kooperation mit der TU Berlin RDE (rotating disk electrode) Experimente für ein qualitatives Screening etabliert werden, um Bindereigenschaften in der Elektrode für AEMWE single cell Testungen abzuschätzen. Insgesamt stehen damit reichhaltige Projektergebnisse und eine große Breite an Binderpolymeren zur Auswahl.

### 3) Ergebnisse und Zusammenarbeit mit Projektpartnern

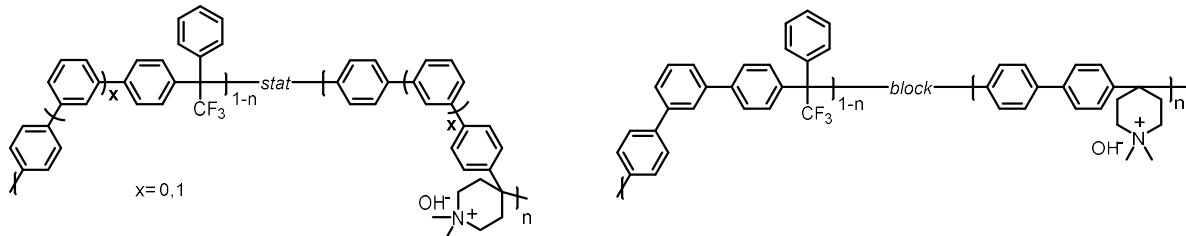
Diverse Binderpolymere auf Basis von Piperidon (Pip), Trifluoracetonphenon (TFAp) und Arylenen wurden hergestellt (Schema 1). Dabei war noch ein geringer Fluoranteil vorhanden (~5 wt.-%), der notwendig war um Synthesen und Charakterisierungen mit literaturbekannten Materialien zu testen und vergleichen. Zunächst wurde der Anteil von meta-Knicken optimiert

(Schema 1a,  $x = 0 \dots 1$ ). Dabei korrelierte die durch RDE Messungen bestimmte Elektrodenaktivität mit der AEMWE Performanz korreliert werden, so dass RDE Messungen sich als äußerst schnelles und hilfreiches Mittel für die Abschätzung der Binderqualität herausgestellt haben. Diese Korrelation konnte weiterhin für Blockcopolymer sowie deren statistische Analoga (Schema 1b) bestätigt werden und stellt damit ein weiteres zentrales Ergebnis von AEMready dar. Einige Binder erlaubten dabei sehr hohe Katalysatoraktivitäten und Stromdichten AEMWE Zellen von bis zu  $3600 \text{ mA/cm}^2$  bei  $2.0 \text{ V}$  und  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ .

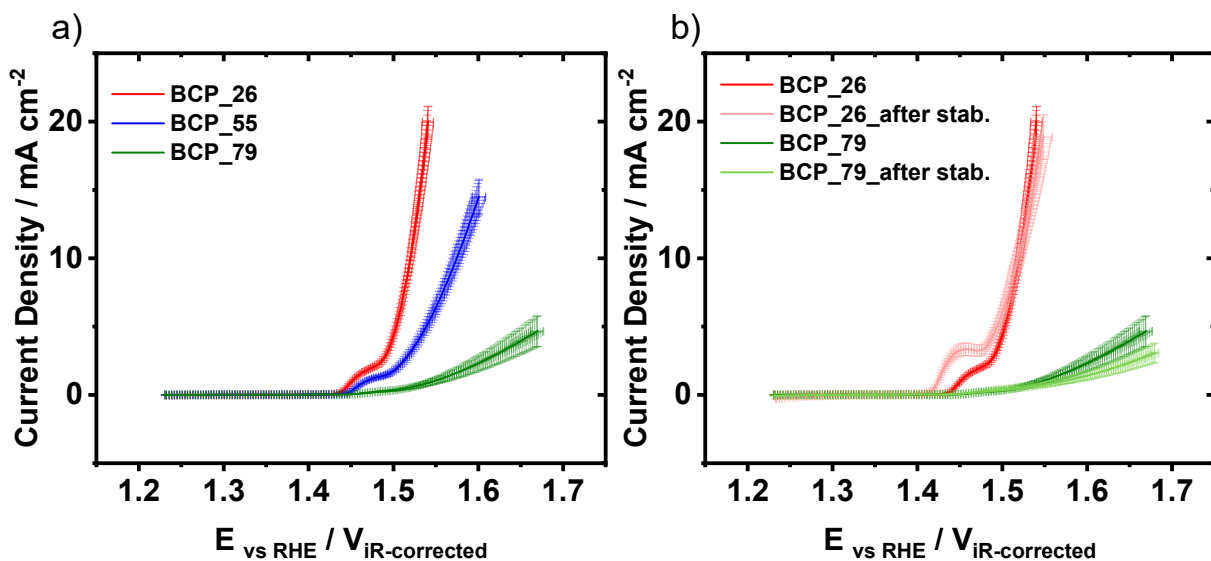
a) statistical PAP copolymers with small F-content



b) block copolymers with small F-content



Schema 1. Übersicht über Binderpolymere mit reduziertem Fluorgehalt aus AEMready.



Schema 2. Mechanische Eigenschaften, Wasseraufnahme und Leitfähigkeit von fluorfreien Binderpolymeren aus Quaterphenylen und Pip.

Um gänzlich fluorfreie Binderpolymere herzustellen musste TFAp eliminiert werden. Homopolymere aus Terphenyl und Pip wiesen eine zu große Wasseraufnahme auf so dass Quaterphenyle verwendet werden mussten. Dabei erwiesen sich fluorfreie Strukturen mit meta-Knicke als sehr potent und erlaubten neben einer ausreichenden Löslichkeit die Einstellung von mechanischen Eigenschaften, Wasseraufnahme und Leitfähigkeit. Mit diesen Homopolymeren als gleichzeitige Verwendung als Binder und Membranmaterial konnten hohe Stromdichten bis zu  $3.6 \text{ A/cm}^2$  bei  $2.0 \text{ V}$  und  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  erreicht werden.

Teil II Eingehende Darstellung

## Inhalt

<b>1. Ursprünglicher Arbeitsplan .....</b>	<b>2</b>
<b>2. Projektergebnisse .....</b>	<b>2</b>
<b>2.1 Optimierung der Binderperformance von PAP Bindern mit reduziertem Fluoranteil (AP 2.1 und 2.4) .....</b>	<b>2</b>
<b>2.2 Design von Blockcopolymeren als Bindermaterialien mit geringer Quellung und hoher Hydroxidionenleitfähigkeit (AP 2.1 und 2.4) .....</b>	<b>8</b>
<b>2.3 Design von gänzlich fluor-freien Binderpolymeren mit geringer Quellung und hoher Hydroxidionenleitfähigkeit (AP 2.1 und 2.4) .....</b>	<b>11</b>
<b>2.4 Stabilität der Binderpolymere .....</b>	<b>11</b>
<b>2.5 Zusammenfassung .....</b>	<b>12</b>
<b>3. Arbeitspakete die nicht erfolgreich beendet wurden.....</b>	<b>13</b>
<b>4. Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge .....</b>	<b>13</b>
<b>5. Referenzen.....</b>	<b>14</b>

## 1. Ursprünglicher Arbeitsplan

### AP2 Entwicklung von Elektroden-Binder-Ionomeren (TUC)

In AP2 werden Binder-Ionomere entwickelt, die hohe Stabilität aufweisen und mit etablierten Beschichtungstechnologien kompatibel sind.

#### AP 2.1: Skalierbare Binder-Ionomere aus aromatischen und Piperidin-basierten Bausteinen

- Synthese von statistischen und blockartigen Copolymeren aus diversen Oligophenylen und Piperidon/ Piperidinium-Monomeren (Investition DMAC-GPC)
- Korrelation Löslichkeit/ Molekulargewicht/ Komposition

#### AP 2.2: Etablierung von Vernetzungsreaktionen der Polymere aus AP 2.1

- Synthese Vernetzer auf Ketonbasis
- Hochskalierung niedermolekularer Präpolymere mit guter Löslichkeit in Alkoholen
- Etablierung Vernetzung in der Abwesenheit von Kohlenstoffelektrode und Untersuchung Quellverhalten, mechanische Eigenschaften und Leitfähigkeit

#### AP 2.3: Neue, dimensionsstabile spiro-Hauptkettenpolymere als Binder-Ionomere

- Synthese Monomere (Ketone, multifunktionelle Alkohole und Amine)
- Herstellung von spirocyclischen Polyacetalen und -aminalen (Investition DMAC-GPC)

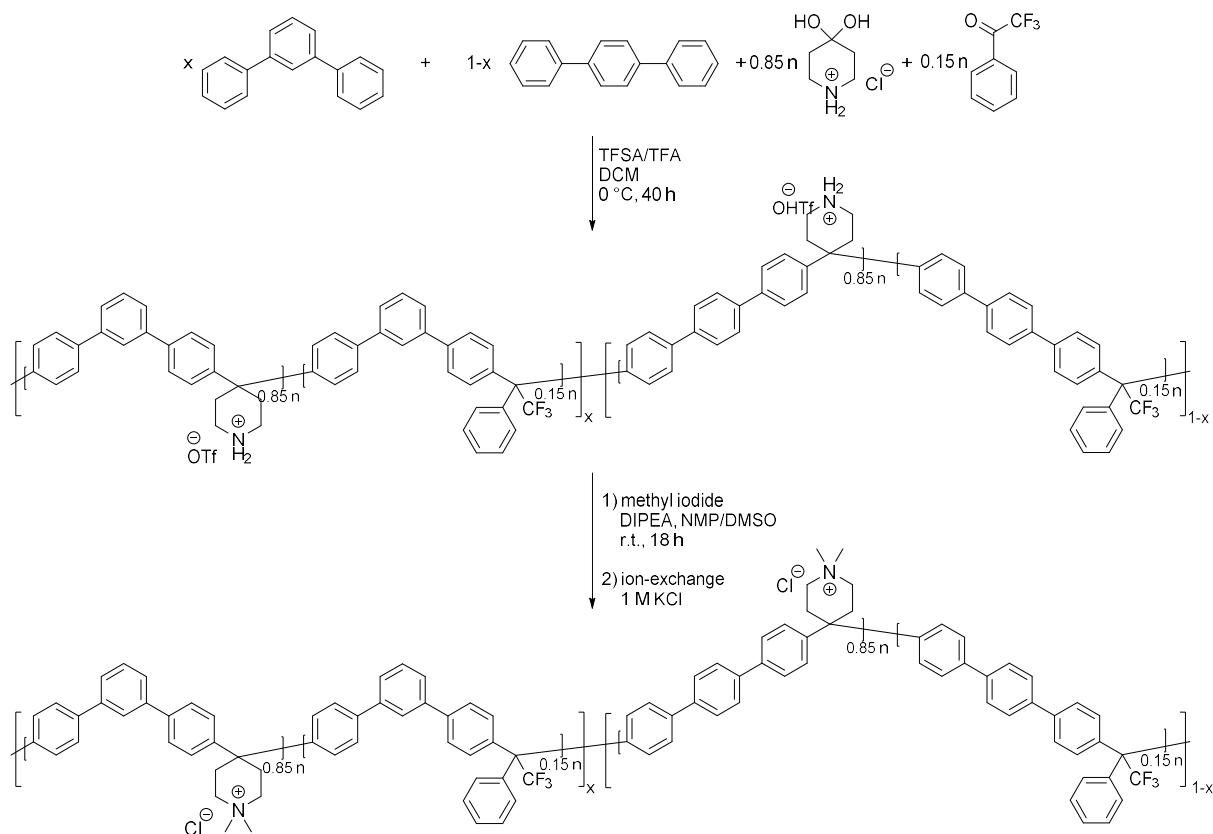
#### AP 2.4: Charakterisierung & Screening

- Leistungsfähigkeit: Leitfähigkeitsmessungen (Zielwert:  $50 \text{ mS cm}^{-1}$ ), Gaspermeation  $\text{H}_2/\text{O}_2$
- Stabilität: Hydrolytische Stabilität bei  $70^\circ\text{C}$ , KOH-Stabilität in 5M KOH
- Vergleich neuer Polymere mit Materialien aus AP 2.1 und entsprechende Verwendung als AE-Ionomer

## 2. Projektergebnisse

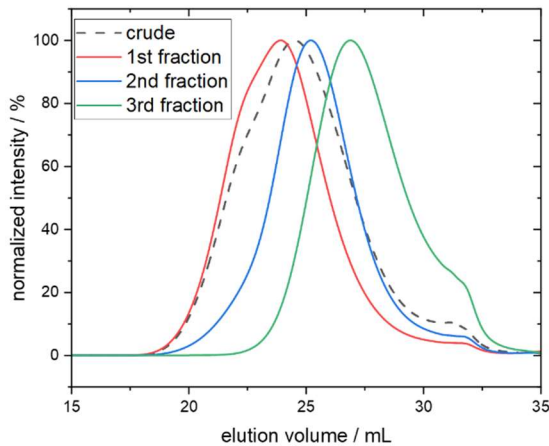
### 2.1 Optimierung der Binderperformance von PAP Bindern mit reduziertem Fluoranteil (AP 2.1 und 2.4)

Als Ausgangspunkt für die Synthese von Binderpolymeren wurden Polyarylenpiperidone verwendet, die einfach mittels Supersäure-katalysierter Polykondensation hergestellt werden können.<sup>1</sup> Diese Methode hat sich als breite Plattform für die Herstellung von Membranmaterialien etabliert, und sollte innerhalb von AEMready auf ihre Eignung für die Herstellung von Binderpolymeren getestet werden.<sup>2</sup> Ein typisches Syntheschema ist in Abb. 1 gezeigt.<sup>3</sup>

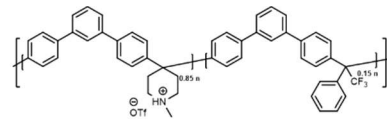


**Abbildung 1:** Syntheschema zur Darstellung von Binderpolymeren auf Basis von Poly(arylenpiperidinium) mit unterschiedlichen Anteilen von meta- und para-Terphenyleneinheiten. Der Anteil des meta-Terphenyls bestimmt die Anzahl der Knicke:  $x=0$ : M100,  $x=1$ : M0.<sup>3</sup>

Die Modularität der Synthese ist durch die Verwendung von zwei Elektrophilen (Piperidon und Trifluoressigsäure, TFA) gegeben, sowie durch die Austauschbarkeit der Arylene. So können entweder para-Terphenyl, meta-Terphenyl, Mischungen daraus oder auch andere Arylene verwendet werden. Die Molmassen aller PAP Binderpolymere konnten problemlos und schnell mit der SEC Anlage, welche über AEMready beschafft wurde, bestimmt werden. Ein Beispiel ist in Abb. 2. gezeigt. Die Kontrolle und Kenntnis der Molmassen und -verteilungen stellten sich im weiteren Verlauf des Projekts als elementar wichtig heraus. Die Reproduzierbarkeit der Molmassen bei Polyhydroxyalkylierungen ist limitiert, wodurch Batch-to-Batch-Variationen bei gleichen Reaktionsbedingungen möglich sind. Mittels klassischer Fraktionierung konnten aus einer breit verteilten Probe diverse Fraktionen mit engerer Molmassenverteilung erhalten werden. Abb. 2 zeigt die erhaltenen Fraktionen durch Fällung in Ethylacetat.

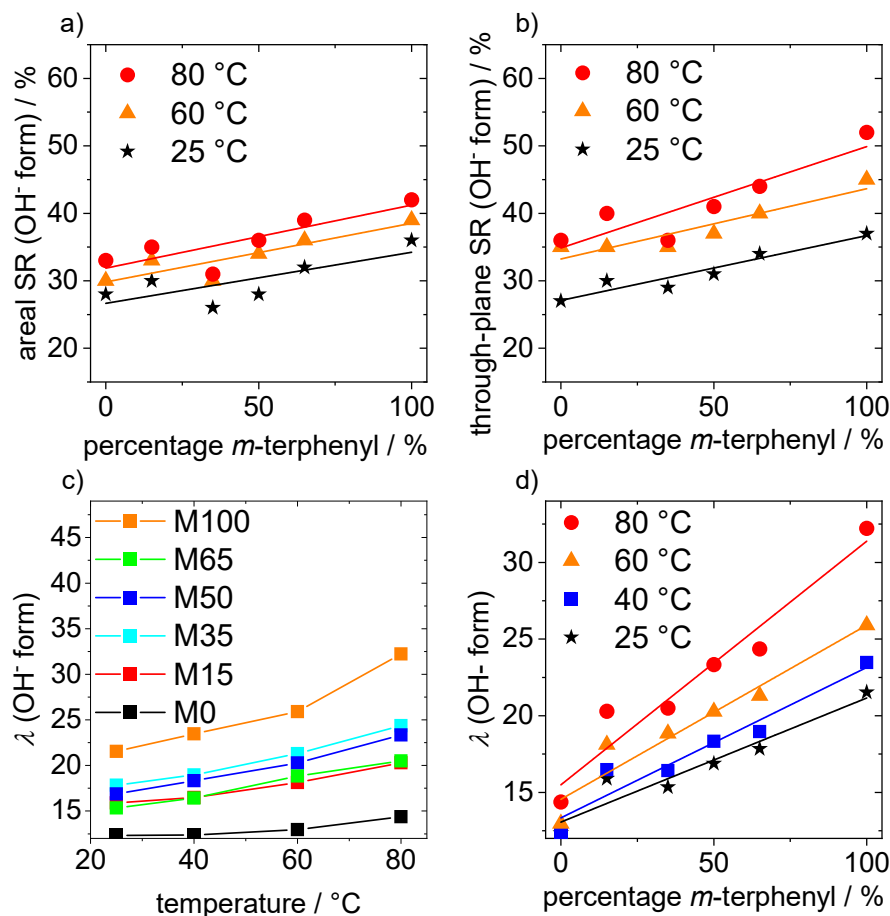


sample	$M_n$ / kDa	$M_w$ / kDa	$\bar{D}$
crude	16	49	3.1
RW527_F1	25	60	2.4
RW527_F2	15	33	2.2
RW527_F3	6	13	2.2

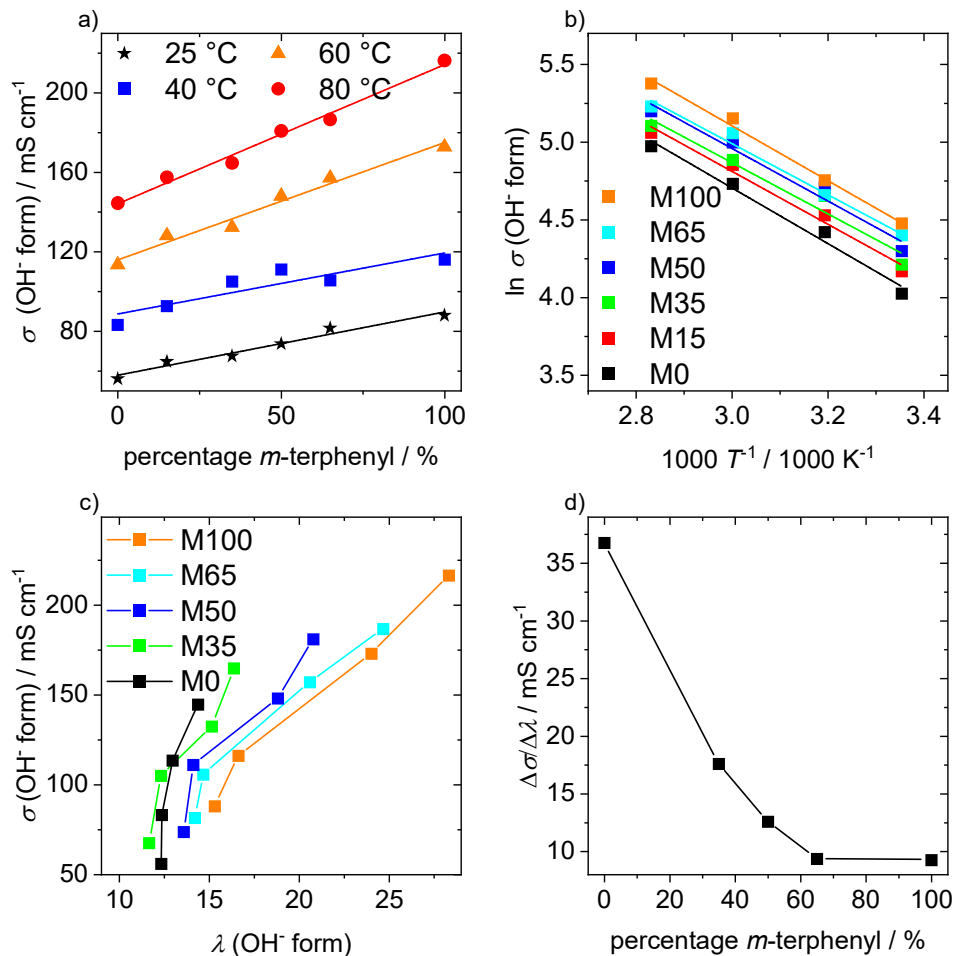


**Abbildung 2:** SEC Kurven von PAP Bindern nach Fraktionierung. Die Kurven wurden mit der über AEMready angeschafften SEC Anlage bestimmt.

Die Komposition der Monomere und Polymere bestimmt wichtigen Bindereigenschaften. So wurde der Anteil an meta-Terphenyl mit der Porosität, der Wasseraufnahme, der lateralen Quellung und der Hydroxidionenleitfähigkeit korreliert. Dabei zeigt in der Nomenklatur  $M_x$   $x$  den prozentualen Anteil an meta-Terphenyl an. Abbildung 3 zeigt das Quellverhalten als Funktion der Temperatur und  $x$ . Ein zentrales Ergebnis ist, dass mit zunehmendem  $x$  die Wasseraufnahme steigt. Auch steigt mit zunehmendem  $x$  die Temperaturabhängigkeit, d.h. Binderpolymere mit mehr meta-Terphenyl zeigen eine stärkere Wasseraufnahme (Steigung) in Abb. 3d.

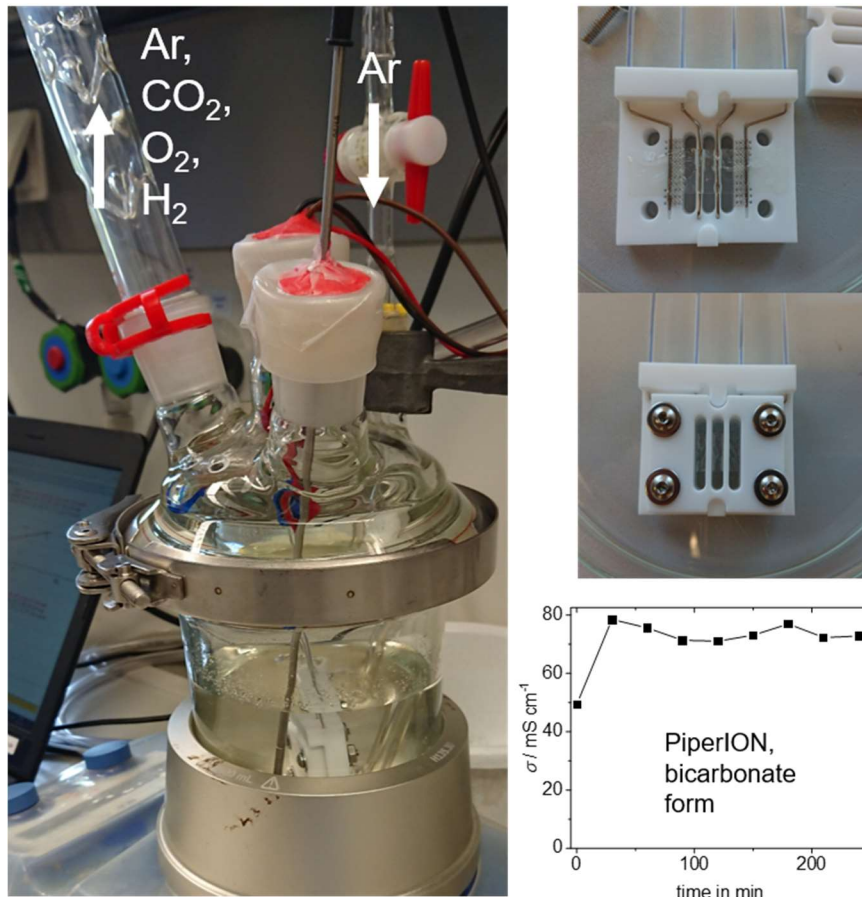


**Abbildung 3:** Quellverhalten (a, b) und Wassergehalt (c, d) der PAP-Ionomere.<sup>3</sup>



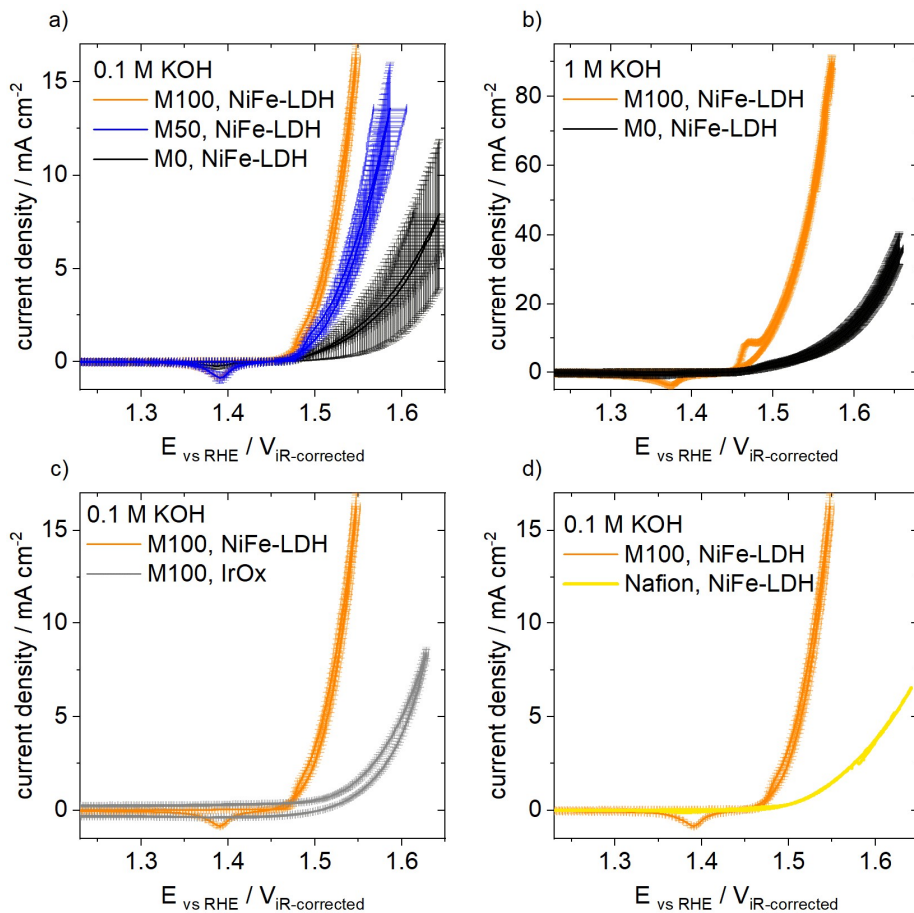
**Abbildung 4:** Hydroxidionenleitfähigkeit bei verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit von meta-Knicken im Polymerrückgrat (a) und in Abhängigkeit vom Wassergehalt; Arrhenius-Auftragung der Hydroxidionenleitfähigkeit (b); Wassergehalt-normierte Hydroxidionenleitfähigkeit in Abhängigkeit von meta-Knicken.<sup>3</sup>

Abbildung 4 zeigt die Abhängigkeit der Hydroxidionenleitfähigkeit von  $x$  und der Temperatur (Abb. 4a,b) und von  $x$  und der Wasseraufnahme (Abb. 4c). In Abb. 4d ist die relative Änderung der Hydroxidionenleitfähigkeit mit der Wasseraufnahme gezeigt. Insgesamt steigt die Hydroxidionenleitfähigkeit mit der Wasseraufnahme. Für eine gegebene Wasseraufnahme ist allerdings die Hydroxidionenleitfähigkeit für  $x = 0$  am größten (Abb. 4c,d). Die hier gezeigten Leitfähigkeitsmessungen wurden mit Mitteln aus AEMready beschafft. Diese waren nicht in der ursprünglichen Liste an Investitionsmitteln enthalten, wurden jedoch auf Antrag während des Projekts genehmigt (Abb. 5). Dadurch konnten Leitfähigkeiten zügig und verlässlich ermittelt, und enge Feedbackschleifen etabliert werden. Auch konnten die Leitfähigkeiten ohne eine Glovebox ermittelt werden, was aufgrund von Bikarbonatbildung im alkalischen Milieu generell schwierig ist. Durch die in Abb. 5 gezeigte Messung konnten Bikarbonationen elektrochemisch zersetzt und die „wahre“ Hydroxidionenleitfähigkeit ermittelt werden.



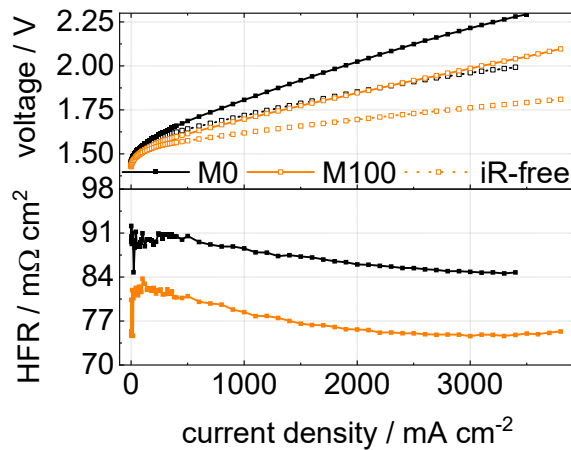
**Abbildung 5:** In AEMready gezeigter Aufbau zu Messung der Hydroxidionenleitfähigkeit in deionisiertem Wasser.

Die elektrochemische Charakterisierung der Polymere als Binder in AEMWE Anoden mit edelmetallfreiem Katalysator NiFe-LDH (layered double hydroxide) wurde in Kooperation mit der AG Strasser (TU Berlin) durchgeführt. Dabei wurden rotating disk electrode (RDE) Experimente mit verschiedenen Binderpolymeren durchgeführt, um die elektrochemische Aktivität und Stabilität von NiFe-LDH in Anwesenheit der Binder zu bestimmen. Hierbei zeigte sich, dass ein vermehrter Einbau von meta-Terphenyl eine signifikante Verbesserung der Anodenperformance zur Folge hatte. Dies wurde mit der höheren Hydroxidionenleitfähigkeit sowie der größeren Porosität von M100 korreliert, wodurch der Transport von Sauerstoff weg von der katalytisch aktiven Oberfläche unterstützt werden sollte. Die optimale Abstimmung von Binder (M100) und Katalysator (NiFe-LDH) wird weiterhin durch den Vergleich mit etablierten Materialien deutlich. Nafion als Binder zeigt eine schlechtere Performance als M100 ebenso wie die Kombination aus hochaktivem Iridiumoxid und M100 (Abb. 6).



**Abbildung 6:** RDE-Kurven verschiedener PAP-basierter Binderpolymere in 0.1 M (a) und 1 M KOH-Lösung (b); Vergleich der Binderperformance von M100 in Kombination mit verschiedenen Katalysatoren (c) und Vergleich der Performance von NiFe-LDH-Katalysatormaterial bei Verwendung verschiedener Binderpolymere.<sup>3</sup>

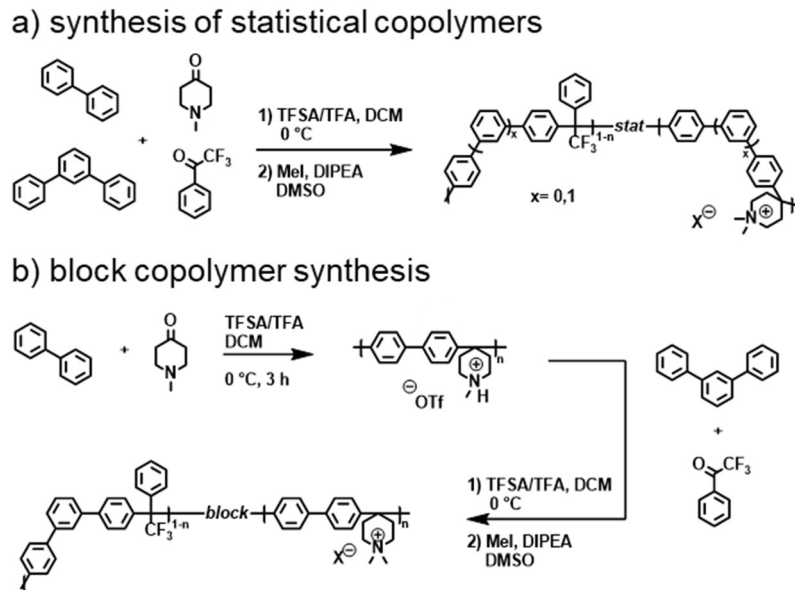
Die Performanz der Binder in single-cell AEMWE Messungen wurde in Kooperation mit der Universität Freiburg evaluiert. Dabei zeigte sich, dass M100 als Bindermaterial in der Anode die AEM-Elektrolyse im Gegensatz zu M0 (welches vergleichbar ist mit kommerziellem PiperION) deutlich verbessert. Dadurch konnte ebenfalls gezeigt werden, dass RDE Messungen als einfache und schnelle Hochdurchsatzmethode verwendet werden können, um die Eignung von Binderpolymeren in zeitaufwändigen single-cell Testungen abzuschätzen. M100 zeigte eine überragende Performance als Bindermaterial von 3000 mA cm<sup>-2</sup> bei 2 V und 60 °C und NiFe-LDH als Katalysator in der Anode im Vergleich zu aktuellen AEMWE-Devices (Abb. 7).



**Abbildung 7:** Vergleich der AEMWE-Zellperformance unter Verwendung von PAP-basiertem Anodenbinderpolymeren mit unterschiedlicher Rückgratverdrillung.<sup>3</sup>

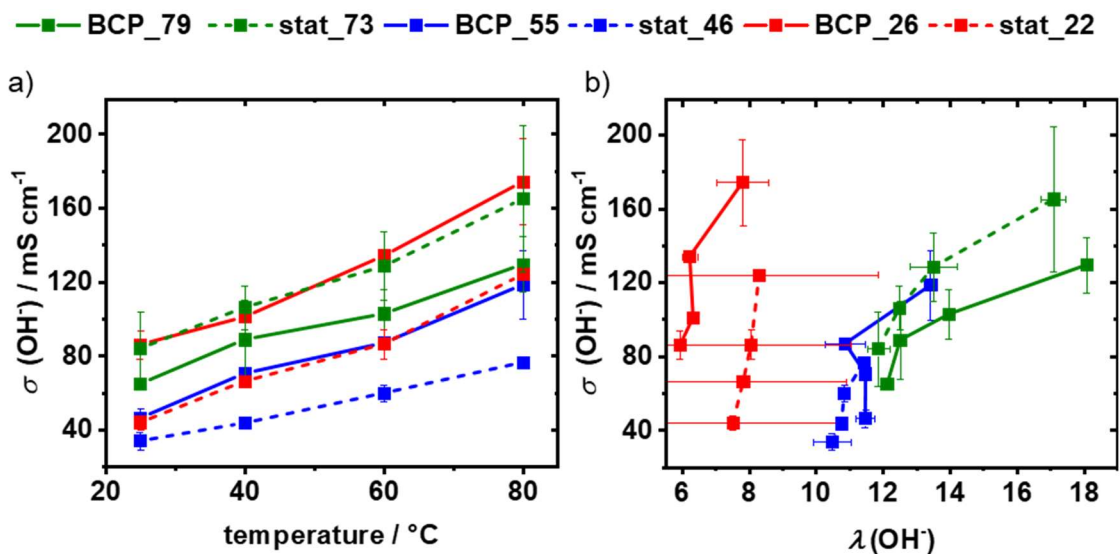
## 2.2 Design von Blockcopolymeren als Bindermaterialien mit geringer Quellung und hoher Hydroxidionenleitfähigkeit (AP 2.1 und 2.4)

Um Quellverhalten, Wasseraufnahme und Hydroxidionenleitfähigkeit weiter zu optimieren und möglicherweise auch die Wechselwirkung mit dem Katalysator einzustellen, wurden weitere Polymerarchitekturen getestet. Blockcopolymeren (BCP) als Anionenleiter bieten einzigartige Möglichkeiten, Transportprozesse in Mikrophasen-separierten Domänen zu kanalisieren und die mechanischen Eigenschaften des Binders getrennt zu optimieren. Zu Beginn des Projekts waren nur wenige Veröffentlichungen über diese Thematik bekannt<sup>4-7</sup>, über BCPs als Binder in AEMWE Anwendungen wurde noch nicht berichtet. Blockartige Strukturen sind interessant, da sie eine Phasenseparation für wässrige OH-Transportkanäle ermöglichen können. Vor diesem Hintergrund wurden, ebenfalls auf Basis von Supersäure-katalysierten Polykondensationen von Arylen- und Pip/ TFAP Monomermischungen, diverse Architekturen synthetisiert (Abb. 8). Dabei wurden zunächst BCP mit statistischen Copolymeren verglichen. Letztere entsprechen dem Stand der Literatur, BCPs wurden bisher nur sehr wenig untersucht. Ein wichtiger Parameter dabei war die Komposition von polaren (Biphenyl + Pip) und unpolaren Monomeren (meta-Terphenyl + TFAP), um Wasseraufnahme und Quellung einzustellen. In der hier verwendeten Nomenklatur hat z. B. BCP\_79 79 wt.-% hydrophilen Anteil.



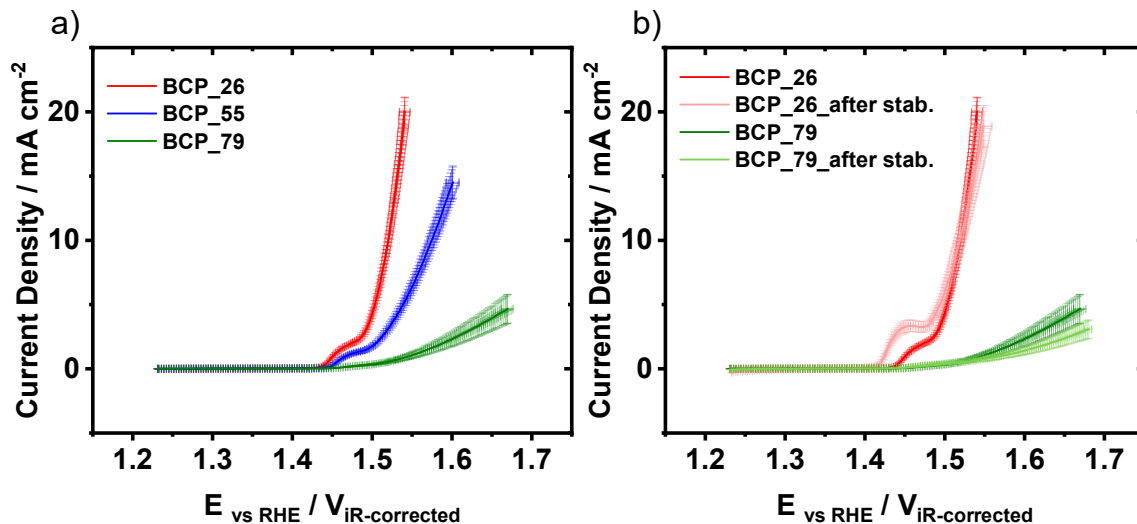
**Abbildung 8:** Darstellung von statistischen Copolymeren (a) und Blockcopolymeren (b).

Hinsichtlich der wassergehalt- und temperaturabhängigen Hydroxidionenleitfähigkeiten konnten beachtliche Werte erzielt werden. So ergaben BCPs mit dem geringsten Anteil an hydrophilen Blöcken nur 25 wt.-% die höchste Ionenleitfähigkeit (Abb. 9).



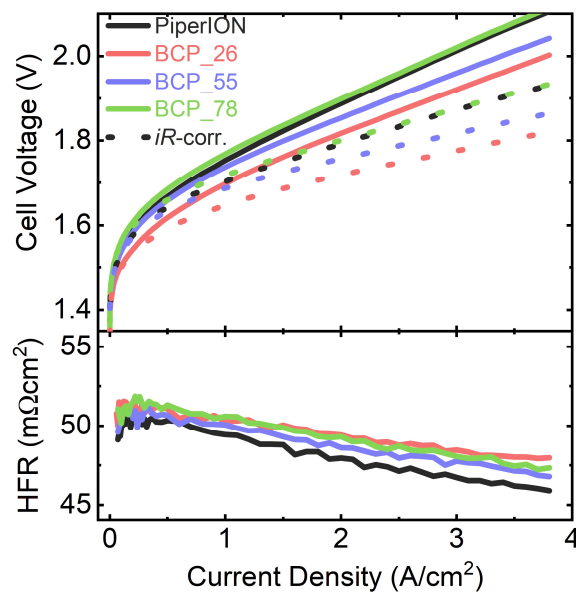
**Abbildung 9:** Hydroxidionenleitfähigkeiten in Abhängigkeit von Temperatur (a) und Wassergehalt (b).

Alle BCPs wurden weiterhin mittels RDE-Messungen getestet um die Eignung als Bindermaterial für die anodische Sauerstoffbildungsreaktion abzuschätzen. Mit NiFe-LDH als Katalysator erzielte das BCP mit der höchsten Leitfähigkeit bei niedrigster Quellung die beste Performance. Für die verbleibenden Proben wurde eine Abnahme der RDE-Performance mit abnehmender Ionentransporteffizienz (bzw. mit Zunahme der Hydrophilie der Blockcopolymeren) beobachtet. Ein weiteres Ergebnis war, dass die Zyklenstabilität bei Blockcopolymeren mit geringem Anteil hydrophiler Blöcke deutlich größer war (Abb. 10).



**Abbildung 10:** Aktivitäten der Sauerstoffbildungsreaktion in RDE-Messungen mit NiFe-LDH als Katalysator und verschiedener PAP-Blockcopolymeren als Binder in 0.1 M KOH-Lösung (a) sowie Zyklenstabilität ausgewählter Binderpolymere im RDE-Maßstab (b).

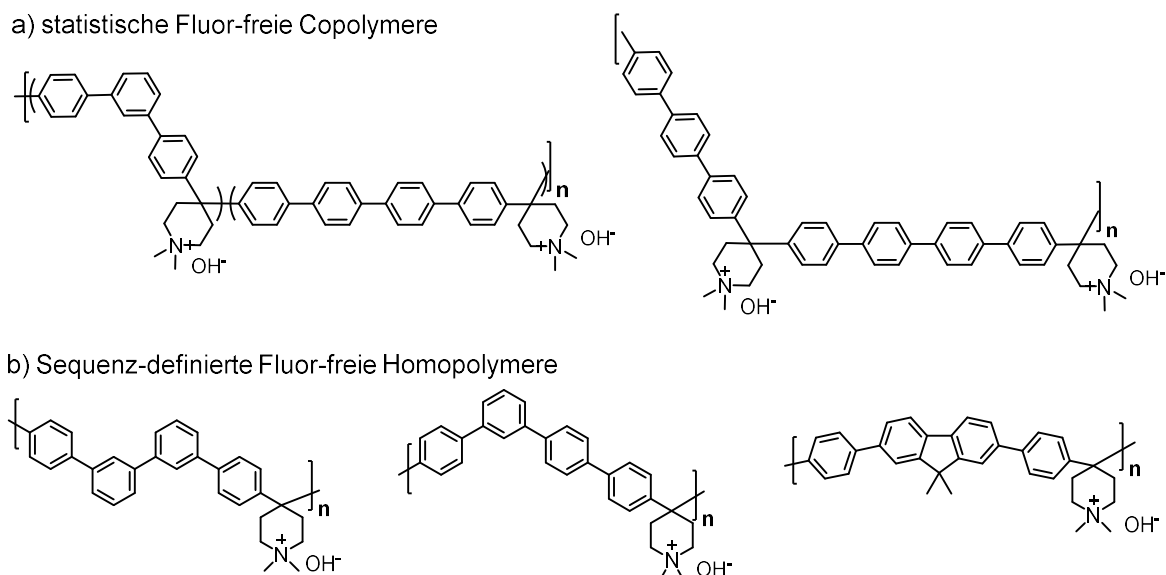
Das nachfolgende Binderscreening der BCPs in AEMWE-Anoden zeigt, dass die Binderperformance aus RDE-Messungen auf die Zellperformance übertragbar ist. Dies bestätigt den Trend der bereits für die statistischen Polymere Mx gefunden wurde und zeigt die Nützlichkeit und Vergleichbarkeit von RDE Experimenten mit single cell AEMWE Testung. Das BCP mit 25 wt.-% hydrophilen Blöcken ermöglicht die beste AEMWE-Performance mit Trend zu schlechterer Performance bei Zunahme der Anteile hydrophiler Blöcke. Die Zellperformance von 3000 mA cm<sup>-2</sup> bei 1.9 V und 60 °C ist deutlich besser als jene von kommerziellem Binderpolymer PiperION (3000 mA cm<sup>-2</sup> bei 2.0 V).



**Abbildung 11:** Vergleich der AEMWE-Zellperformance unter Verwendung von verschiedenen PAP Binderpolymeren in der Anode.

## 2.3 Design von gänzlich Fluor-freien Binderpolymeren mit geringer Quellung und hoher Hydroxidionenleitfähigkeit (AP 2.1 und 2.4)

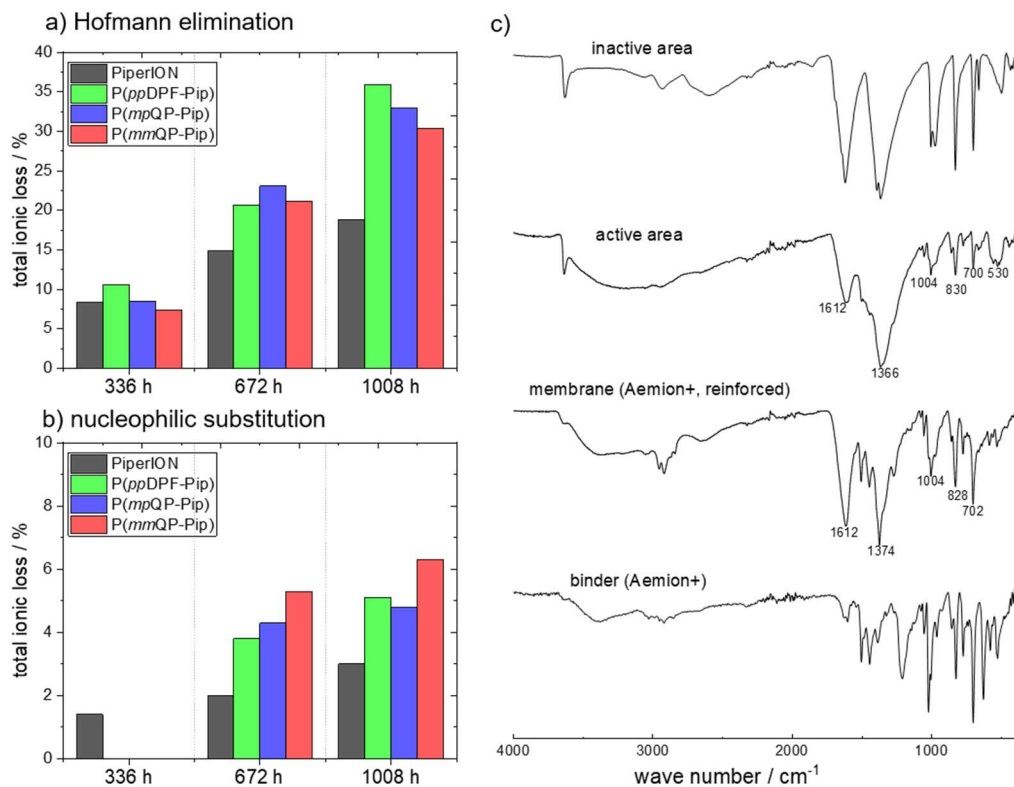
In einem weiteren Schritt wurde nun Fluor aus dem Polymerrückgrat vollständig eliminiert. Dazu wurde das Monomer Trifluoracetophenon eliminiert und Piperidon als einziges Elektrophil verwendet. Da sowohl mit meta- als auch para-Terphenyl Homopolymere mit zu hoher Quellung erhalten wurden, wurden Quaterphenyle verwendet. Para-Quaterphenyl (p-QP) führte allerdings zu hoher Viskosität während der Reaktion, sowie zu deutlich reduzierter Löslichkeit und auch inhomogener Membran.<sup>8,9</sup> Daher wurde einerseits die Löslichkeit von p-QP durch meta-Knicke erhöht als auch statistische Copolymere mit meta- und para-Terphenyl hergestellt. Arbeiten zu sehr ähnlichen Polymeren wurden unabhängig und parallel von der Gruppe von P. Jannasch durchgeführt und die Ergebnisse veröffentlicht.<sup>9</sup> Eine eigene Veröffentlichung zu der Thematik wurde dadurch erschwert und wird zeitversetzt folgen. Beide Serien von PAP Ionomeren sind komplett fluorfrei und zeigten eine sehr gute Kombination von Eigenschaften. Abbildung 12 zeigt eine Übersicht über Sequenz-definierte Homo- und Copolymere aus diversen Quaterphenylen sowie deren Eigenschaften.



**Abbildung 12:** Übersicht über fluorfreie Binderpolymere auf Basis von Quaterphenylen und Piperidon.

## 2.4 Stabilität der Binderpolymere

Die hydrolytische Stabilität des Binders wurde mit Hilfe von isothermen Hydrolyseexperimenten untersucht, in denen die Binderpolymere in stark alkalischem Medium gelagert und anschließend erneut NMR-spektroskopisch untersucht wurden (Abb. 13a,b). Dabei zeigte sich, dass die hydrolytische Stabilität durch die Anwesenheit der Piperidiniumeinheit bestimmt war, sowie von der chemischen Umgebung (Polymerstruktur, Wasseraufnahme). Die Stabilität des Binderpolymers in der Katalysatorschicht wurden ebenfalls mittels IR Spektroskopie untersucht (Investition IR Spektrometer, Abb. 13c)). Die Detektion des Binders in der Katalysatorschicht sowie dessen Degradation über längere Zeiten erwies sich sowohl qualitativ als auch quantitativ als große Herausforderung. Es konnte nicht abschließend geklärt werden, ob eine mögliche Auswaschung des Binders vorliegt.



**Abbildung 13:** Binderstabilität im alkalischen Medium mittels NMR Spektroskopie (a,b) und in der Katalysatorschicht durch IR Spektroskopie untersucht.

## 2.5 Zusammenfassung

Insgesamt liegen reichhaltige Ergebnisse in AP 2.1 und AP 2.4 vor, die von Synthese über Charakterisierung bis hin zu AEMWE Performance reichen und auch Stabilitätsaspekte beinhalten. In Summe übertreffen die Ergebnisse den ursprünglich skizzierten Gesamtarbeitsplan im Bereich der Synthese und Charakterisierung der Binderpolymere. Dieses Teilprojekt hat klar gezeigt, dass eine individuelle Optimierung des Binders in der Elektroden-schicht abseits kommerzieller Binderpolymere elementar notwendig ist. Es wurden nicht nur beachtliche Laborkapazitäten aufgebaut und Synthesen etabliert, sondern auch Standardcharakterisierungen für polymere AEMWE Materialien in der Professur etabliert. Dies beinhaltet auch die Messung von Hydroxidionenleitfähigkeiten, die zu Beginn des Projekts nicht in den Arbeitspaketen enthalten waren und im Verlauf etabliert wurden. Dadurch konnten erheblich schnellere Feedbackschleifen durchgeführt und die Binderentwicklung beschleunigt werden. Eine derartige Expertise ist deutschlandweit einzigartig und muss weiter ausgebaut werden. Die individuelle Optimierung von Bindern hat zu einstellbaren Eigenschaftsprofilen und schlussendlich hohen Stromdichten geführt. Die Untersuchung von Langzeitstabilitäten der Binder in der Elektrode erwies sich als sehr herausfordernd; dies muss zukünftig auch mit alternativen Methoden und Analytik angegangen werden. Aufgrund der Schwierigkeit der Detektion eines Auswaschens des Binders wurde zunächst auf die Implementierung von Strategien zur Vernetzung der Binder in der Katalysatorschicht verzichtet. Dies wird wieder aufgenommen, sobald weitere Analytik zur Verfügung steht. Mit der in AEMready breiten Grundlage und sehr guten Stromdichten steht nun auch eine Untersuchung von Gasdiffusion durch die Membran und die Katalysatorschicht an. Auch dies kann und wird Thematik von Folgeprojekten sein.

### 3. Arbeitspakete die nicht erfolgreich beendet wurden

#### AP 2.2 Vernetzungsreaktionen

Aufgrund der sehr herausfordernden Analytik des Binderleachings in der Elektrode wurden Vernetzungsreaktionen in der Elektrode nicht weiterverfolgt. AP 2.2 wurde durch die äußerst erfolgreichen AP 2.1 und AP 2.4 mit reichhaltigen Ergebnissen im Bereich der Synthese und Charakterisierung von Binderpolymeren überkompensiert (siehe oben).

#### AP 2.3 Dimensionsstabile Spiro-Hauptkettenpolymere

Syntheserouten von polyzyklischen Aminen wurde getestet, jedoch als nicht trivial und daher als nicht erfolgsversprechend eingeordnet. Es wurde daher auf die hier beschriebenen PAP Binderpolymere fokussiert, die einfacher und schneller herzustellen waren und daher auch eine im gesamten Konsortium breit angelegte Charakterisierung erlaubt haben. Durch die vielseitigen Synthesen in AP 2.1 wurde daher auch dies überkompensiert. Erwähnt werden muss an dieser Stelle, dass die Notwendigkeit einer steifen Polymerrückgratstruktur, wie in den dimensionsstabilen Spirohauptkettenpolymeren vorhanden, für das Binderdesign aufrechterhalten wurde. Dieser Aspekt wurde durch die gezeigten Quaterphenyle implementiert. Insofern wurde ein ursprüngliches Designprinzip übernommen und durch eine andere chemische Struktur realisiert (siehe oben).

### 4. Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge

#### 4.1 Veröffentlichungen in Fachjournalen

- 1) Meta-kinks are key to binder performance of poly(arylene piperidinium) ionomers for alkaline membrane water electrolysis using non-noble metal catalysts: R. Weber, M. Klingenhof, S. Koch, L. Metzler, T. Merzdorf, J.-M. Haack, P. Strasser, S. Vierrath, M. Sommer  
*J. Mater. Chem A*, **2024**, *12*, 7826-7836  
DOI:[10.1039/D3TA06916H](https://doi.org/10.1039/D3TA06916H)

#### 4.2 Vorträge auf Fachkonferenzen

- 1) M. Sommer: Backbone kinking as a strategy to improve proton and anion exchange membrane materials, EMEA Bad Zwischenhahn, 17.6.2024
- 2) M. Sommer: New ionomers for anion exchange membranes, Makromolekulares Kolloquium, Freiburg, 27.2.2024

## 4 Referenzen

- (1) Olsson, J. S.; Pham, T. H.; Jannasch, P. Poly(Arylene Piperidinium) Hydroxide Ion Exchange Membranes: Synthesis, Alkaline Stability, and Conductivity. *Advanced Functional Materials* **2018**, *28* (2), 1702758. <https://doi.org/10.1002/adfm.201702758>.
- (2) Du, N.; Roy, C.; Peach, R.; Turnbull, M.; Thiele, S.; Bock, C. Anion-Exchange Membrane Water Electrolyzers. *Chem. Rev.* **2022**, *122* (13), 11830–11895. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00854>.
- (3) Weber, R.; Klingenhof, M.; Koch, S.; Metzler, L.; Merzdorf, T.; Meier-Haack, J.; Strasser, P.; Vierrath, S.; Sommer, M. Meta-Kinks Are Key to Binder Performance of Poly(Arylene Piperidinium) Ionomers for Alkaline Membrane Water Electrolysis Using Non-Noble Metal Catalysts. *J. Mater. Chem. A* **2024**, *12* (13), 7826–7836. <https://doi.org/10.1039/D3TA06916H>.
- (4) Allushi, A.; Bakvand, P. M.; Gong, H.; Jannasch, P. Hydroxide Conducting BAB Triblock Copolymers Tailored for Durable High-Performance Anion Exchange Membranes. *Mater. Adv.* **2023**, *4* (17), 3733–3745. <https://doi.org/10.1039/D3MA00207A>.
- (5) J. Strasser, D.; J. Graziano, B.; M. Knauss, D. Base Stable Poly(Diallylpiperidinium Hydroxide) Multiblock Copolymers for Anion Exchange Membranes. *Journal of Materials Chemistry A* **2017**, *5* (20), 9627–9640. <https://doi.org/10.1039/C7TA00905D>.
- (6) Li, Y.; Liu, Y.; Savage, A. M.; Beyer, F. L.; Seifert, S.; Herring, A. M.; Knauss, D. M. Polyethylene-Based Block Copolymers for Anion Exchange Membranes. *Macromolecules* **2015**, *48* (18), 6523–6533. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b01457>.
- (7) Nugraha, A. F.; Kim, S.; Shin, S.-H.; Lee, H.; Shin, D.; Bae, B. Chemically Durable Poly(Phenylene-Co-Arylene Ether) Multiblock Copolymer-Based Anion Exchange Membranes with Different Hydrophobic Moieties for Application in Fuel Cells. *Macromolecules* **2020**, *53* (23), 10538–10547. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.0c01976>.
- (8) Liu, M.; Hu, X.; Hu, B.; Liu, L.; Li, N. Soluble Poly(Aryl Piperidinium) with Extended Aromatic Segments as Anion Exchange Membranes for Alkaline Fuel Cells and Water Electrolysis. *Journal of Membrane Science* **2022**, *642*, 119966. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119966>.
- (9) Bakvand, P. M.; Pan, D.; Allushi, A.; Jannasch, P. Tuning the Performance of Poly(Quaterphenyl Piperidinium) Anion-Exchange Membranes by Monomer Configuration. *Advanced Energy Materials* **2024**, 2402869. <https://doi.org/10.1002/aenm.202402869>.