

# **Fluorierte anorganische und organische Additive für die Polymerelektrolytmembran- Brennstoffzelle**

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften  
der Universität Bayreuth  
zur Erlangung der Würde eines  
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)  
genehmigte Dissertation

von  
M. Sc. Maximilian Kutter  
aus  
Frankfurt am Main

Erstgutachterin: Prof. Dr.-Ing. Christina Roth  
Zweitgutachter: Prof. Dr.-Ing. Thorsten Gerdes  
Tag der mündlichen Prüfung: 02.10.2024

Lehrstuhl für Werkstoffverfahrenstechnik  
Universität Bayreuth

2025







## Zusammenfassung

Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen (PEMFC) stellen eine vielversprechende Lösung für eine umweltfreundliche und klimaschonende Energieerzeugung dar, die die Abhängigkeit von fossilen Brennstoffen verringern und damit den globalen Klimawandel begrenzen kann. Insbesondere PEM-Brennstoffzellen, die bei Temperaturen über 100 °C betrieben werden, bieten eine Möglichkeit für die Kommerzialisierung von Schwerlastnutzfahrzeugen (*Heavy Duty Vehicles*), wie Lastkraftwagen oder Bussen. Durch die erhöhten Betriebstemperaturen zeigen die Brennstoffzellensysteme eine schnellere Reaktionskinetik, eine höhere Toleranz gegenüber Brennstoffverunreinigungen und ein verbessertes Wärme-, Wasser- und Energiemanagement. Eine spezifische Additivmodifikation der eingesetzten Elektroden und Membranen kann dabei die Leistung dieser PEM-Brennstoffzellensysteme steigern. Darüber hinaus ist die Entwicklung eines nachhaltigen und kostengünstigen Recyclingverfahrens für PEM-Brennstoffzellenmembranen notwendig, um Umweltbelastung zu reduzieren und somit die Kosten des Gesamtsystems zu senken.

Die vorliegende Arbeit ist in drei Teile gegliedert. Im ersten Kapitel wird der Einfluss und Wirkmechanismus von eingebetteten Lithiumfluorid-Nanopartikeln in PFSA-Membranen auf deren Wasseraufnahme, Wasserrückhalteverhalten und elektrochemische Eigenschaften bei erhöhten PEMFC-Betriebstemperaturen von bis zu 130 °C beschrieben. Die Modifikation der PFSA-Membranen durch den Einbau von Additiven oder (Nano-)Partikel-Füllstoffsystemen, verbessert ihre thermische und mechanische Stabilität, ihre Protonenleitfähigkeit und ihre Langzeitstabilität bei erhöhten Temperaturen. Die modifizierten Membranen zeigen eine erhöhte Zelleistung sowohl unter Standard- als auch unter Mitteltemperatur-PEM-Brennstoffzellenbedingungen (IT-PEMFC). Die beobachtete Leistungssteigerung lässt sich durch eine erhöhte mechanische Stabilität der Membran bei erhöhten Temperaturen erklären, die auf die Stabilisierung hydrophober und hydrophiler Domänen zurückzuführen ist, sowie durch eine erhöhte Wasseraufnahme und Wasserspeicherefähigkeit, insbesondere bei niedriger Feuchtigkeit während des Zellbetriebs. Dabei interagieren die Lithiumfluorid-Nanopartikel mit den Wassermolekülen unter Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen, die die Protonenleitfähigkeit bei Temperaturen über 120 °C signifikant steigern.

Im zweiten Kapitel wird ein umweltfreundliches und skalierbares Verfahren zur Wiederaufbereitung von PFSA-Membranen vorgestellt, das auf einer hydrothermalen Behandlung basiert, bei der nur Wasser als Reaktionsmittel verwendet wird. Der Fokus der Arbeit lag hierbei auf dem zu entwickelnden wasserbasierten Recyclingverfahren und der Rückgewinnung der Membran als Dispersion sowie der strukturellen, chemischen, mechanischen und elektrochemischen Untersuchung der erhaltenen kurzkettigen (SSC-) und langkettigen (LSC-) Recyclingmembranen. Strukturelle Untersuchungen mittels IR-, Raman- und NMR-Spektroskopie zeigten keine Veränderungen in der chemischen Struktur der Ionomere durch das Recyclingverfahren. Thermische und mechanische Analysen der recycelten Membranen zeigten jedoch eine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften, die sich in einer niedrigeren Glasübergangstemperatur und einem geringeren Elastizitätsmodul widerspiegeln. Mittels SAXS-Analyse konnte eine Ausdehnung der

Wasserkanäle in den Recycling-Membranen nachgewiesen werden, was mit einer erhöhten Wasseraufnahme einhergeht. Das Endergebnis ist eine signifikante Leistungssteigerung der Membranen im Brennstoffzellenbetrieb.

Das dritte Kapitel befasst sich mit der Implementierung von funktionalisierten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAHs) in die Kathoden-Katalysatorschicht. Die hierfür verwendeten Fluoranthenderivate sollten die Aktivität des platinbasierten Katalysators für die Sauerstoffreduktion (ORR) verbessern und damit die Leistung von Hochtemperatur-PEM-Brennstoffzellen (HT-PEMFC) erhöhen. Eine Anpassung der Eigenschaften an den dynamischen Brennstoffzellenbetrieb konnte durch die gezielte Funktionalisierung der Fluoranthenderivate erreicht werden. Die eingeführten funktionellen Gruppen wurden so gewählt, dass sie die Protonenleitfähigkeit und die Sauerstoffkonzentration im Elektrolyten verbessern oder der Vergiftung des Platinkatalysators durch den Phosphorsäureelektrolyten entgegenwirken. Durch eine Kombination von spektroskopischen und elektrochemischen Untersuchungen wurde die Struktur-Eigenschafts-Beziehung der Additive auf die ORR-Reaktion untersucht. RDE-Messungen zeigten in Gegenwart von Phosphorsäure eine Verbesserung der ORR-Leistung der fluoranthenmodifizierten Elektrodenmaterialien, die auf eine Erhöhung der Sauerstoffkonzentration am Katalysator zurückgeführt wird. Diese Leistungssteigerung kann für das Additiv (FI-PAK) auch im HT-PEM-Brennstoffzellenbetrieb beobachtet werden. Die simultan durchgeführte DRT-Analyse der Impedanzspektren deutet darauf hin, dass auch hier die Sauerstoffkonzentration durch die Additive erhöht wird. Die Analyse zeigt eine Abnahme des Massentransport- und des ORR-Widerstands. Die Struktur-Eigenschafts-Beziehung der Additive wurde auch mittels in-situ XAS-Messungen untersucht, die ebenfalls eine Affinität des FI-Phen-Additivs für Sauerstoff unter HT-PEM-Betriebsbedingungen zeigten.

## Abstract

Polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs) are a promising solution for environmentally and climate-friendly power generation that can reduce dependence on fossil fuels and thus limit global climate change. In particular, PEM fuel cells, which operate at temperatures above 100 °C, offer an opportunity for the commercialization of heavy-duty vehicles such as trucks or buses. Due to the higher operating temperatures, the fuel cell systems exhibit faster reaction kinetics, higher tolerance to fuel contamination and improved heat, water and energy management. Specific additive modification of the electrodes and membranes used can increase the performance of these PEM fuel cell systems. In addition, the development of a sustainable and cost-effective recycling process for PEM fuel cell membranes is necessary in order to reduce the environmental impact and thus the cost of the overall system.

This thesis is divided into three parts. The first chapter describes the influence and mechanism of action of embedded lithium fluoride nanoparticles in PFSA membranes on their water uptake, water retention behavior and electrochemical properties at elevated PEMFC operating temperatures of up to 130 °C. The modification of PFSA membranes by the incorporation of additives or (nano)particle filler systems improves their thermal and mechanical stability, their proton conductivity and their long-term stability at elevated temperatures. The modified membranes show increased cell performance under both standard and intermediate temperature PEM fuel cell (IT-PEMFC) conditions. The observed increase in performance can be explained by an increased mechanical stability of the membrane at elevated temperatures, which is due to the stabilization of hydrophobic and hydrophilic domains, as well as an increased water uptake and water storage capability, especially at low humidity during cell operation. The lithium fluoride nanoparticles interact with the water molecules to form hydrogen bonds, which significantly increasing proton conductivity at temperatures above 120 °C.

The second chapter presents an environmentally friendly and scalable process for the reprocessing of PFSA membranes based on hydrothermal treatment using only water as a reactant. The work focused on the development of an aqueous recycling process and the recovery of the membrane as a dispersion, as well as the structural, chemical, mechanical and electrochemical investigation of the resulting short-side chain (SSC) and long-side chain (LSC) recycling membranes. Structural analysis using IR, Raman and NMR spectroscopy showed no changes in the chemical structure of the ionomers as a result of the recycling process. However, thermal and mechanical analysis of the recycled membranes showed a deterioration in the mechanical properties, which is reflected in a lower glass transition temperature and a lower modulus of elasticity. SAXS analysis revealed an expansion of the water channels in the recycled membranes, associated with increased water absorption. As a result, the performance of the membranes in fuel cell operation is significantly improved.

The third chapter deals with the implementation of functionalized polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the cathode catalyst layer. The fluoranthene derivatives used are designed to improve the activity of the platinum-based oxygen reduction catalyst, thereby

increasing the performance of high temperature PEM fuel cells (HT-PEMFC). Targeted functionalization of the fluoranthene derivatives enabled the properties to be adapted to dynamic fuel cell operation. The functional groups introduced were chosen to improve the proton conductivity and the oxygen concentration in the electrolyte or to counteract the poisoning of the platinum catalyst by the phosphoric acid electrolyte. The structure-property relationship between the additives and the ORR reaction was investigated using a combination of spectroscopic and electrochemical analysis. RDE measurements showed an improvement in the ORR performance of the fluoranthene-modified electrode materials in the presence of phosphoric acid, which was attributed to an improvement in the oxygen concentration at the catalyst. This increase in performance is also observed for the additive (FI-PAK) in HT-PEM fuel cell operation. The simultaneous DRT analysis of the impedance spectra indicates that the oxygen concentration might be increased by the additive. The analysis shows a decrease in the mass transport and ORR resistance. The structure-property relationship of the additives was also investigated by in-situ XAS measurements, which also showed an affinity of the FI-Phen additive for oxygen under HT-PEM operating conditions.

## Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung.....	I
Abstract.....	III
Inhaltsverzeichnis.....	V
1 Einleitung und Motivation .....	1
2 Theoretischer Hintergrund .....	4
2.1 Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen (PEMFCs).....	4
2.1.1 Aufbau und Funktionsprinzip einer PEMFC .....	4
2.1.2 Zellspannungen, Verlustspannungen und Polarisationskurven .....	5
2.2 Perfluorsulfonsäure-Membranen.....	8
2.2.1 Morphologie von PFSA-Ionomeren.....	8
2.2.2 Transportmechanismen in PFSA-Membranen .....	11
2.2.3 Degradation von PFSA-Membranen .....	14
2.2.4 Recycling von PFSA-Membranen .....	16
2.2.5 PFSA-Kompositmembranen .....	18
2.3 Hochtemperatur-PEM-Brennstoffzellen (HT-PEMFCs).....	21
2.3.1 Funktionsweise der HT-PEMFC.....	21
2.3.2 Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) .....	22
2.3.3 Additivmodifizierte Elektroden für HT-PEMFCs.....	24
3 Experimenteller Teil .....	26
3.1 Chemikalien, Materialien und Synthesen .....	26
3.2 Membranherstellung und Elektrodenpräparation.....	27
3.3 Analytische Methoden.....	30
4 Ergebnisse und Diskussion .....	39
4.1 Kompositmembranen für IT-PEMFC-Anwendungen.....	39
4.1.1 Herstellung der Lithiumfluorid-Kompositmembranen.....	39
4.1.2 Strukturelle, thermische und mechanische Charakterisierung.....	46
4.1.3 Elektrochemische Untersuchungen der LiF-Kompositmembranen.....	55
4.1.4 Kurzzusammenfassung und Schlussfolgerung.....	64
4.2 Recycling von PFSA-basierten Membranen.....	65
4.2.1 Studie zur Temperaturabhängigkeit des Recyclingprozesses .....	65
4.2.2 Herstellung und Charakterisierung der Recyclingmembranen.....	67

---

4.2.3	Elektrochemische Untersuchungen der Recyclingmembranen.....	78
4.2.4	Recycling von Kompositmembranen.....	82
4.2.5	Kurzzusammenfassung und Schlussfolgerung.....	85
4.3	Additivmodifikation von HT-PEMFC-Elektroden .....	86
4.3.1	Synthese und thermische Charakterisierung der Fluoranthenderivate .....	87
4.3.2	Elektrochemische Charakterisierung der additivmodifizierten Elektroden... 89	
4.3.3	Röntgenabsorptionsspektroskopie der additivmodifizierten Elektroden .....	99
4.3.4	Kurzzusammenfassung und Schlussfolgerung.....	103
5	Einordnung der Ergebnisse in den aktuellen Forschungsstand.....	104
6	Literatur .....	108
7	Publikationsliste.....	117
8	Anhang.....	119
8.1	Chemikalien und Materialien .....	119
8.2	Ergänzende Daten: Kompositmembranen für IT-PEMFC-Anwendungen .....	119
8.3	Ergänzende Daten: Recycling von PFSA-basierten Membranen.....	126
8.4	Ergänzende Daten: Additivmodifikation von HT-PEMFC-Elektroden .....	133
	Abkürzungsverzeichnis .....	143
	Symbolverzeichnis.....	146
	Urheberrechtshinweise .....	148
	Danksagung.....	149
	Lebenslauf .....	151





## 1 Einleitung und Motivation

Der weltweit steigende Energieverbrauch, die Abhängigkeit von fossilen Brennstoffen und der globale Klimawandel erfordern neue Konzepte zur Energieerzeugung. Eine mögliche Lösung bieten wasserstoffbasierte Technologien, bei denen der Schlüsselrohstoff Wasserstoff durch Wasserelektrolyse mit Strom aus erneuerbaren Energiequellen erzeugt wird. Dieser Energieträger kann anschließend gespeichert, transportiert und in Brennstoffzellen zur Stromerzeugung umgesetzt werden. Dieses Konzept stellt eine attraktive Option für die Dekarbonisierung unseres globalen Energiesystems dar.<sup>[1]</sup> Um die wasserstoffbasierte Energieerzeugung voranzutreiben, müssen effiziente, kostengünstige und langlebige Brennstoffzellensysteme entwickelt werden.

Die Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle (*polymer electrolyte membrane fuel cells*, PEMFC) ist eines der am weitesten verbreiteten Brennstoffzellenkonzepte und zeichnet sich durch ihren einfachen Aufbau, ihre guten Kaltstarteigenschaften, kompakte Bauform und hohe Leistungsdichte aus.<sup>[1,2]</sup> Der PEMFC-Aufbau basiert auf einer befeuchteten Polymerelektrolytmembran, meistens Perfluorsulfonsäure- (*perfluorosulfonic acid*, PFSA) Ionomere, wie z. B. Nafion™ (DuPont), welche für den Protonenaustausch zwischen Anode und Kathode sorgt. Der Protonenaustausch hängt dabei stark vom Wassergehalt in der Membran ab, wobei ein höherer Wassergehalt den Protonentransfer verbessert.<sup>[3]</sup> Damit ist die PEMFC, aufgrund ihrer Abhängigkeit vom Wasser, auf eine Betriebstemperatur von unter 100 °C limitiert. Die Temperaturlimitierung bringt verschiedene Nachteile mit sich, wie z. B. die Notwendigkeit eines aufwendigen Wassermanagementsystems oder den Einsatz von hochreinen Gasen, die keine Verunreinigungen von CO oder SO<sub>2</sub> besitzen, da diese den Edelmetallkatalysator bei niedrigen Temperaturen vergiften und zu einem Leistungsverlust führen können.<sup>[4–6]</sup> Eine Möglichkeit, die Nachteile der sogenannten Niedertemperatur-PEM-Brennstoffzelle (*low temperature PEMFC*, LT-PEMFC) zu umgehen, besteht darin, die Betriebstemperatur des Systems auf Temperaturen über 100 °C anzuheben. Dies führt zu einer schnelleren Reaktionskinetik, geringerer Vergiftungsneigung, einer verbesserten Wärmeableitung und damit zu einem einfacheren Systemaufbau, welcher kein externes Wassermanagementsystem erfordert.<sup>[5,7]</sup> Eine höhere Betriebstemperatur erfordert jedoch auch entsprechend temperaturstabile Membranen. Bei einer Temperaturerhöhung kommt es zu Leistungsverlusten und einer geringeren Langzeitstabilität, da die Membranen austrocknen und Risse bekommen. Aus diesen Gründen wird vermehrt an neuartigen Polymeren und der Modifikation von bestehenden Systemen geforscht, um die thermische, mechanische und elektrochemische Leistung bei Betriebstemperaturen über 100 °C zu erhöhen.<sup>[8,9]</sup>

Deshalb wurde in den letzten zwei Jahrzehnten vermehrt an verschiedenen vielversprechenden Strategien zur Leistungssteigerung von PEMFCs bei niedriger relativer Feuchtigkeit und erhöhten Temperaturen gearbeitet.<sup>[10]</sup> Dabei liegt der Fokus z. B. auf der Vernetzung verschiedener Polymermaterialien oder auf der Verstärkung der Membranen durch Fasergelege (z. B. PTFE-Gelege), um ihre mechanische, thermische und chemische Stabilität zu verbessern.<sup>[11–13]</sup> Die Integration von Additivpartikeln ist eine weitere Möglichkeit

um eine Leistungssteigerung bei Temperaturen über 100 °C zu erzielen. Dabei werden anorganische oder organische Additivpartikel und Füllstoffe in die PFSA-Matrix eingebracht, was die Wasseraufnahme, die Wasserspeicherung, sowie die mechanischen und thermischen Eigenschaften der Membran verbessert.<sup>[10]</sup> Diese modifizierten PFSA-Ionomere ermöglichen einen Betrieb bei Temperaturen bis zu 130 °C und die zugehörigen Systeme werden Mitteltemperatur-PEM-Brennstoffzellen (*intermediate temperature* PEMFCs, IT-PEMFCs) genannt.<sup>[14]</sup> Anwendungsgebiete dieser Technologie sind Schwerlastnutzfahrzeuge (*Heavy Duty Vehicles*), wie Lastkraftwagen, Busse oder Schiffe. Diese können aufgrund der höheren Temperaturen mit nicht hochreinem Wasserstoff betrieben werden und durch die größere Differenz zwischen Betriebs- und Umgebungstemperatur Wärme effizienter abführen.<sup>[2]</sup>

Eine weitere Erhöhung der Temperatur, auf bis zu 200 °C, kann nur durch die Entwicklung neuer Polymere erfolgen. Mit der Entwicklung der mit Phosphorsäure (PA) dotierten Polybenzimidazol (PBI)-Membran durch Litt und Savinell<sup>[15]</sup> Mitte der 1990er Jahre konnten Betriebstemperaturen zwischen 140 – 200 °C erreicht werden.<sup>[16,17]</sup> Phosphorsäuredotierte PBI-Membranen können aufgrund ihrer hohen Protonenleitfähigkeit und ihrer hervorragenden thermischen und chemischen Stabilität bei hohen Temperaturen verwendet werden.<sup>[18]</sup> Die PBI-Membran dient hierbei als Matrix um die Phosphorsäure zu stabilisieren und somit die Protonenleitung zu gewährleisten.<sup>[19]</sup> Durch das Erreichen von Temperaturen bis zu 200 °C spricht man hierbei von Hochtemperatur-PEM-Brennstoffzellen (HT-PEMFCs). Jedoch gibt es neben den genannten Vorteilen der Temperaturerhöhung bei den HT-PEMFCs durch die Verwendung von Phosphorsäure als Elektrolyt Einschränkungen im Betrieb. Generell werden drei Probleme beschrieben, eine geringe Sauerstofflöslichkeit und -diffusion in der Phosphorsäure, wodurch weniger Sauerstoff an der Katalysatoroberfläche für die Sauerstoffreduktionsreaktion (*oxygen reduction reaction*, ORR) zu Verfügung steht<sup>[20]</sup>, das Herauswaschen der Phosphorsäure durch das entstehende Produktwasser und damit einhergehend eine Verschlechterung der Protonenleitfähigkeit<sup>[21]</sup>, sowie die Vergiftung des Edelmetallkatalysators durch die Adsorption von Phosphorsäureanionen (z. B.  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  und  $\text{HPO}_4^{2-}$ ) auf der Pt-Oberfläche.<sup>[22,23]</sup> Dies verursacht hohe Polarisationsverluste in der Kathode und führt zu einer langsameren Sauerstoffreduktionsreaktion. Außerdem können Pt-Nanopartikel in Lösung gehen und agglomerieren, oder sogar vollständig durch die Säure aus dem System ausgezogen werden (*leaching*), sodass die aktive Katalysatoroberfläche drastisch verringert wird.<sup>[24,25]</sup> Eine Möglichkeit, die Katalysatorleistung zu verbessern, besteht darin, die Katalysatorschicht mit Additiven zu modifizieren.<sup>[26]</sup>

Neben der Leistungsoptimierung von Membranen und Katalysatoren spielen auch die Herstellungskosten und die Nachhaltigkeit der Systeme eine wichtige Rolle für deren Kommerzialisierung. Die Notwendigkeit von Edelmetallkatalysatoren (z. B. Pt) sowie die hohen Kosten der Ionomerproduktion wirken sich insbesondere nachteilig auf eine Markteinführung aus. Die Einführung von Recyclingrouten kann die Kosten der wertvollen Komponenten senken und die Umweltauswirkungen reduzieren.<sup>[27]</sup> Insbesondere PFSA-Membranen können Umweltprobleme verursachen, da sie nur schwer abbaubar sind.<sup>[28–30]</sup> Ein Recyclingverfahren und die damit einhergehende Wiederverwendung von PFSA-

Membranen ist noch nicht großindustriell etabliert.<sup>[31]</sup> Derzeit stehen nur wenige Verfahren zur Verfügung, die jedoch aufgrund sehr komplexer Sicherheitsvorkehrungen oder schwieriger verfahrenstechnischer Machbarkeit nicht wirtschaftlich attraktiv sind. Um PEM-Brennstoffzellen nachhaltiger und kosteneffizienter betreiben zu können, müssen Recyclingstrategien für die eingesetzten Werkstoffe entwickelt werden.

Ziel dieser Arbeit ist es die Leistung von PEM-Brennstoffzellen bei erhöhten Betriebstemperaturen zwischen 120 – 180 °C durch spezifische Additivmodifikation auf Membran- oder Elektrodenseite zu verbessern. Gleichzeitig soll eine nachhaltige und kostengünstige Recyclingstrategie für PFSA-basierte PEM-Brennstoffzellenmembranen entwickelt werden, um die Kosten der Brennstoffzellensysteme zu senken, dabei Umweltauswirkungen zu reduzieren und damit die Kommerzialisierung voranzutreiben. Die vorliegende Dissertation unterteilt sich demnach in drei Hauptthemengebiete im Bereich der PEM-Brennstoffzellen: *(I) Kompositmembranen für IT-PEMFC-Anwendungen; (II) Recycling von PFSA-basierten Membranen und (III) Additivmodifikation von HT-PEMFC-Elektroden.*

## 2 Theoretischer Hintergrund

### 2.1 Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen (PEMFCs)

#### 2.1.1 Aufbau und Funktionsprinzip einer PEMFC

Eine Brennstoffzelle ist ein galvanisches Element, welches als elektrochemischer Energiewandler chemische Energie direkt in elektrische Energie umwandelt. Im Falle einer Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle (*polymer electrolyte membrane fuel cells*, PEMFC) werden die beiden Elektroden durch eine Polymerelektrolytmembran voneinander getrennt. Die Polymerelektrolytmembran dient der räumlichen Trennung von Anode und Kathode und damit auch als Separator für die Reaktionsgase und Elektronen (elektrischer Isolator), außerdem sorgt sie für den Protonentransfer zwischen den Elektroden. Der Zusammenschluss aus Elektrolytmembran und Elektroden wird als Membran-Elektroden-Einheit (*membrane electrode assembly*, MEA) bezeichnet. Typischerweise wird der Brennstoff in einer PEMFC anodenseitig in Form von Wasserstoff zugeführt. Als Oxidationsmittel dient dabei reiner Sauerstoff oder Luft, das kathodenseitig zugeführt wird. Der schematische Aufbau einer PEMFC ist in Abbildung 1 dargestellt.

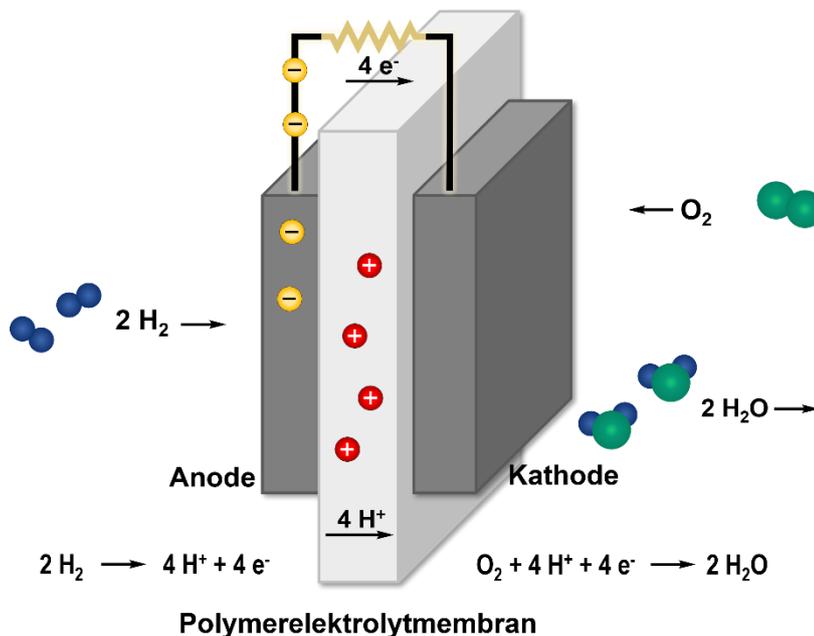
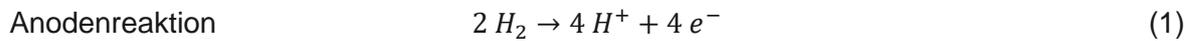


Abbildung 1. Schematischer Aufbau einer PEM-Brennstoffzelle.

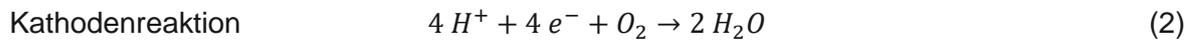
Über die Gasverteilerplatten (*flow fields*) werden der Wasserstoff und das Oxidationsmittel in die Brennstoffzelle geleitet. Durch die beiliegenden Gasdiffusionslagen (*gas diffusion layer*, GDL) werden die Katalysatorschichten gleichmäßig angeströmt. Neben der Gasverteilung dienen die GDLs auch als elektrischer Kontakt zwischen Katalysatorschicht (*catalyst layer*, CL) und Gasverteilerplatten und sind essenziell für den Wassertransport (Zu- & Abtransport) in der Zelle. Die CL besteht aus einem kohlenstoffgeträgerten Edelmetallkatalysator, meistens Platin, an dem die Teilreaktionen Oxidation und Reduktion ablaufen. Der Katalysator sorgt für die Absenkung der Aktivierungsenergie der chemischen Reaktionen. Die

chemischen Reaktionen laufen an der Dreiphasengrenze (*triple phase boundary*, TPB) ab. Dies ist der Bereich, in dem der Katalysator eine Anbindung zu einem elektrischen Pfad, einem protonenleitenden Pfad und dem Gasstrom hat.

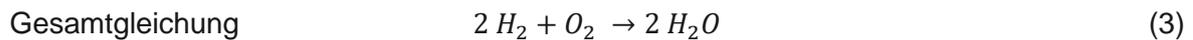
Auf der Anodenseite strömt Wasserstoff an den Katalysator, adsorbiert dort und wird unter Elektronenabgabe zu Protonen oxidiert (*hydrogen oxidation reaction*, HOR).



Die Protonen diffundieren durch die Membran zur Kathode. Die bei der Oxidation entstandenen Elektronen werden über die GDL und die Gasverteilerplatten abgeleitet und fließen über einen externen Verbraucher zur Kathode. Auf der Kathodenseite kommt es anschließend zur Sauerstoffreduktionsreaktion (*oxygen reduction reaction*, ORR). Der Sauerstoff adsorbiert am Katalysator und wird durch die Aufnahme von Protonen und Elektronen zu Wasser reduziert.



Das bei der Reaktion entstandene Wasser wird durch den Gasstrom über die GDL und die Gasverteilerplatte abgeleitet. Daraus ergibt sich folgende Gesamtgleichung für die PEM-Brennstoffzelle.



### 2.1.2 Zellspannungen, Verlustspannungen und Polarisationskurven

Die Zellspannung beschreibt die Spannung, die sich zwischen den beiden Elektroden einstellt. In der Brennstoffzelle kann theoretisch eine Zellspannung  $U_0$  von 1,23 V erreicht werden. Diese setzt sich aus den Standardpotentialen der Wasserstoff- ( $U_0^{Anode}$ ) und Sauerstoffelektrode ( $U_0^{Kathode}$ ) zusammen.<sup>[32]</sup>

$$U_0 = U_0^{Anode} - U_0^{Kathode} \quad (4)$$

Unter Standardbedingungen (25 °C und atmosphärischer Druck) kann die theoretische Zellspannung  $U_0$  über die freie Reaktionsenthalpie  $\Delta G$  bestimmt werden. Die theoretische Zellspannung ergibt sich demnach aus Gleichung 5:

$$U_0 = -\frac{\Delta G}{n \cdot F} \quad (5)$$

, mit der Anzahl an übertragenen Elektronen  $n$  und der Faraday-Konstante  $F$ .

Durch die Gibbs-Helmholtz- und Nernst-Gleichungen lässt sich  $U_0$  als temperatur- und druckabhängiger Wert beschreiben. Dabei gilt zunächst für die Temperaturabhängigkeit der Zellspannung:

$$\left(\frac{\partial U_0}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{n \cdot F} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta S}{n \cdot F} \quad (6)$$

, mit der Temperatur  $T$  sowie der Entropieänderung  $\Delta S$ . Für die Druckabhängigkeit der Zellspannung gilt:

$$\left(\frac{\partial U_0}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{n \cdot F} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta V}{n \cdot F} \quad (7)$$

, mit dem Druck  $p$ , und der Volumenänderung  $\Delta V$ . Dabei werden die Gase bei niedrigen Drücken als ideal betrachtet. Die Gesamtabhängigkeit von Temperatur und Druck kann durch die Nernst'sche-Gleichung beschrieben werden:

$$U_0(T, p) = -\frac{1}{n \cdot F} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta V}{n \cdot F} \quad (8)$$

Dabei bewirkt ein Anstieg der Temperatur eine Abnahme der theoretischen Zellspannung und ein Anstieg des Drucks eine Zunahme.

Die reale Zellspannung  $U$  wird jedoch von verschiedenen Faktoren beeinflusst, dem Druck, der Temperatur, den Elektrodenmaterialien, der Gaszusammensetzung sowie dem verwendeten Elektrolyten. Dadurch liegt die reale Zellspannung immer unter dem theoretischen Wert. Unter realen Betriebsbedingungen beträgt die Leerlaufspannung  $U_L$ , die Spannung, die zwischen den Elektroden ohne elektrische Belastung anliegt, aufgrund verschiedener irreversibler Verluste etwa 1 V.<sup>[33]</sup> Die Verluste setzen sich aus Widerständen und Spannungsverlusten zusammen und sind bedingt durch die elektrische Leitfähigkeit, die ionische Leitfähigkeit, die Kinetik der Elektrodenreaktionen, Diffusionslimitierungen sowie Gas-Crossover, der hauptsächlich für den Spannungsverlust verantwortlich ist.<sup>[33]</sup> Der Potentialbereich zwischen  $U_0$  und  $U_L$  wird Mischpotentialbereich genannt. Im realen Brennstoffzellenbetrieb unter elektrischer Belastung gibt es drei Hauptverlustspannungen, die für eine Verringerung der Zellspannung sorgen: die Aktivierungsverluste, die ohmschen Verluste und die Diffusionsverluste (Abbildung 2).<sup>[32,34,35]</sup>

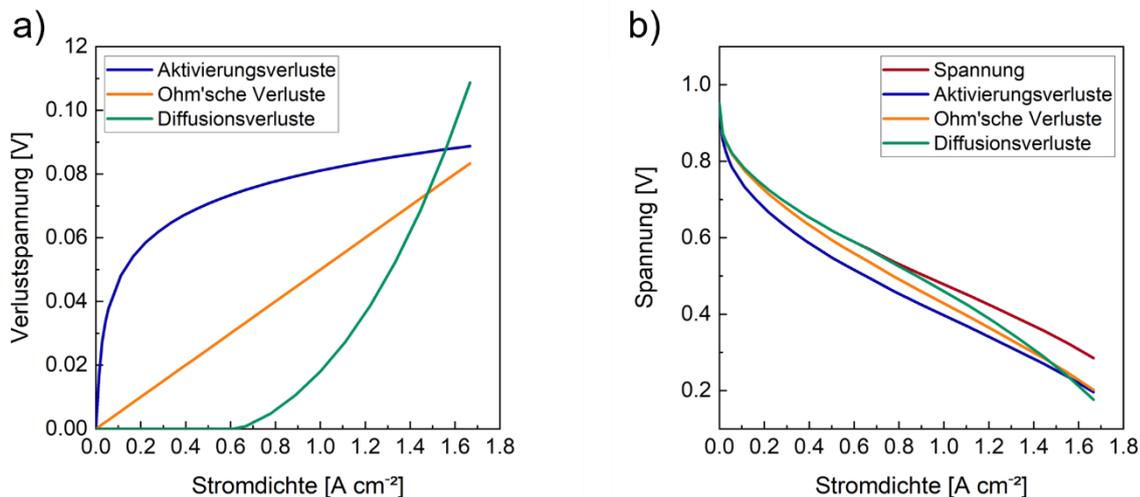


Abbildung 2. Verlustspannungen und deren Einfluss auf die Polarisationskennlinie.

Anhand der Strom-Spannungs-Kennlinie, auch Polarisationskennlinie genannt, lassen sich die Verlustspannungen verschiedenen Verlustbereichen der Kennlinie zuordnen. Die real messbare Zellspannung ergibt sich somit aus Gleichung 9:

$$U = U_0 - \eta_{\text{Aktivierung}} - \eta_{\text{Ohm}} - \eta_{\text{Diffusion}} \quad (9)$$

Die Verluste durch Aktivierungsüberspannungen steigen im niedrigen Strombereich stark an und bleiben bei hohen Stromdichten nahezu konstant. Sie werden hauptsächlich durch den Katalysator bestimmt, sodass ein schneller Abfall der Polarisationskurve bei niedrigen Stromdichten auf einen schlechten bzw. degradierten Katalysator hinweist. Ein Grund für den Aktivierungsverlust kann z. B. eine langsam ablaufende Sauerstoffreduktionsreaktion sein.<sup>[34–36]</sup> Die ohmschen Verluste werden hauptsächlich durch den Widerstand des Elektrolyten bestimmt, jedoch können elektrische Widerstände von Leitungen und Zellkomponenten hinzukommen. Eine hohe Protonenleitfähigkeit der Membran (z. B. dünne oder gut befeuchtete Membranen) gewährleistet einen geringen Innenwiderstand und damit geringe ohmsche Verluste. Der Einfluss der ohmschen Verluste auf die Gesamtverlustspannungen steigt annähernd linear mit der Stromdichte.<sup>[34,36,37]</sup> Die Diffusionsverluste treten bei hohen Stromdichten im sogenannten Grenzstrombereich auf. In diesem Bereich ist der Stofftransport der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Insbesondere der limitierte Sauerstofftransport auf der Kathodenseite ist für den Verlust verantwortlich.<sup>[32,34,36]</sup>

## 2.2 Perfluorsulfonsäure-Membranen

Das Herzstück der Brennstoffzelle ist die Membran. Diese muss drei grundlegende Anforderungen erfüllen: (I) als elektrischer Isolator dienen und die Anode und die Kathode voneinander trennen; (II) die Gasräume der Anode und der Kathode voneinander trennen und eine minimale Permeabilität für die Reaktionsgase aufweisen, damit keine unkontrollierten Reaktionen von  $H_2$  und  $O_2$  stattfinden; (III) einen schnellen und selektiven Transport von Ionen aufweisen, damit das Ladungsgleichgewicht des Systems während des Betriebs aufrechterhalten wird. Gleichzeitig muss die Membran eine gute chemische, mechanische und thermische Stabilität aufweisen, jedoch eine geringe Dicke besitzen, um den ionischen Widerstand in der Membran gering zu halten und eine hohe ionische Leitfähigkeit zu garantieren (Abbildung 3).

In PEM-Brennstoffzellen werden Polymerelektrolytmembranen aus protonenleitenden Perfluorsulfonsäure (PFSA)-Ionomeren wie Nafion™ (DuPont) oder kurzkettigeren PFSA-basierten Ionomeren (z. B. von Solvay oder 3M) verwendet. PFSA-Iomere weisen eine gute chemische, thermische und mechanische Stabilität sowie eine hohe Protonenleitfähigkeit bei Standardbetriebstemperaturen von 60 – 80 °C auf.<sup>[38,39]</sup> Die Entwicklung der Stoffklasse durch DuPont in den 1960er Jahren ebnete den Weg für die Kommerzialisierung der Brennstoffzelle.<sup>[40]</sup>

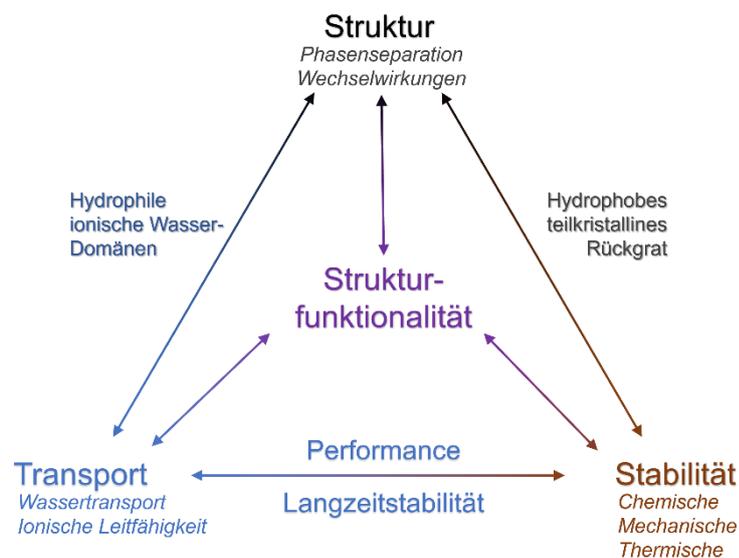


Abbildung 3. Struktur-Eigenschaftsmatrix nach Kusoglu & Weber.<sup>[41]</sup>

### 2.2.1 Morphologie von PFSA-Ionomeren

PFSA-Iomere bestehen aus einer teilkristallinen Polymerhauptkette (Polytetrafluorethylen, PTFE) und an die Hauptkette zufällig angebondenen Seitenketten mit ionischen Gruppen, den Sulfonsäuregruppen, die für die Protonenleitfähigkeit des Ionomers sorgen. Die unterschiedliche Beschaffenheit der beiden Polymerketten (Rückgrat und Seitenketten) führt zu einer natürlichen Phasentrennung (Abbildung 4). Deren Anordnung und Ausrichtung bestimmen deren spätere chemische, mechanische und thermische Eigenschaften sowie

deren Wasseraufnahme und die daraus resultierende Leitfähigkeit. Die Anzahl, Länge und Ausrichtung der Seitenketten haben außerdem Einfluss auf die Teilkristallinität des Polymers und damit dessen thermische und mechanische Stabilität.<sup>[42]</sup> Im Vergleich zu PFSA-Ionomeren mit langen Seitenketten (*long-side chain*, LSC) zeigen Ionomere mit kurzen Seitenketten (*short-side chain*, SSC) aufgrund ihrer geringeren Anzahl an Ethergruppen und tertiären Kohlenstoffatomen eine höhere Kristallinität des Rückgrates.<sup>[42,43]</sup> Dies spiegelt sich in einer höheren mechanischen Stabilität und einer erhöhten Glasübergangstemperatur  $T_g$  wider, was einen Betrieb bei höheren Temperaturen erlaubt.<sup>[44,45]</sup>

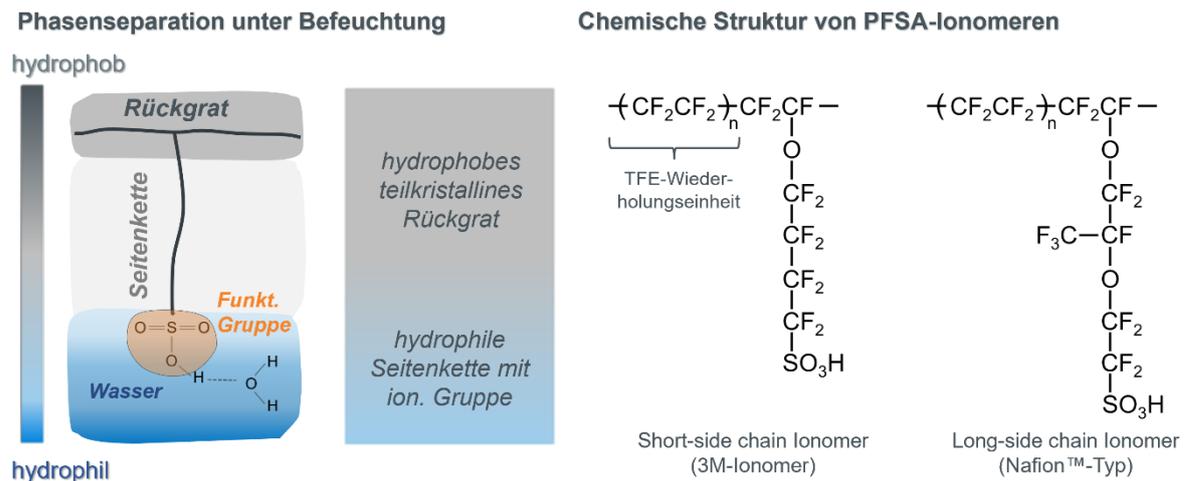


Abbildung 4. Phasenseparation von PFSA unter Befeuchtung nach Kusoglu und Weber.<sup>[41]</sup> Chemische Strukturen von SSC (3M) und LSC PFSA-Ionomeren.

Die natürliche Phasentrennung der Polymerketten wird durch Zufuhr von Wasser oder anderen Lösungsmitteln verstärkt, wodurch das Ionomer seine exzellente Transportfähigkeit für Ionen und Lösungsmittelmoleküle erhält. Dabei basiert der Transport auf den elektrostatischen Wechselwirkungen der hydrophilen ionischen Gruppen der Seitenketten mit Ionen oder Molekülen. Bei der Hydratisierung der PFSA-Membran bildet sich eine hydrophobe, nichtleitende Phase aus, die für die mechanische Integrität der Struktur entscheidend ist, sowie eine ionenleitende Phase, die eine Clusterstruktur bildet. Eine Modellbetrachtung liefert das Cluster-Network-Modell (*cluster-network model*) nach Gierke und Hsu.<sup>[46,47]</sup> In diesem Modell wird angenommen, dass es zur Ausbildung von ionischen/hydrophilen Domänen/Clustern durch die Anordnung der Sulfonsäuregruppen kommt. Je nach Befeuchtung wachsen diese auf einen Durchmesser von bis zu 40 Å an. Die dabei entstehenden Mizellen haben einen Abstand von 40 – 60 Å (Abbildung 5).

### Modellvorstellung der PFSA-Nanostruktur (Cluster-Network Model)

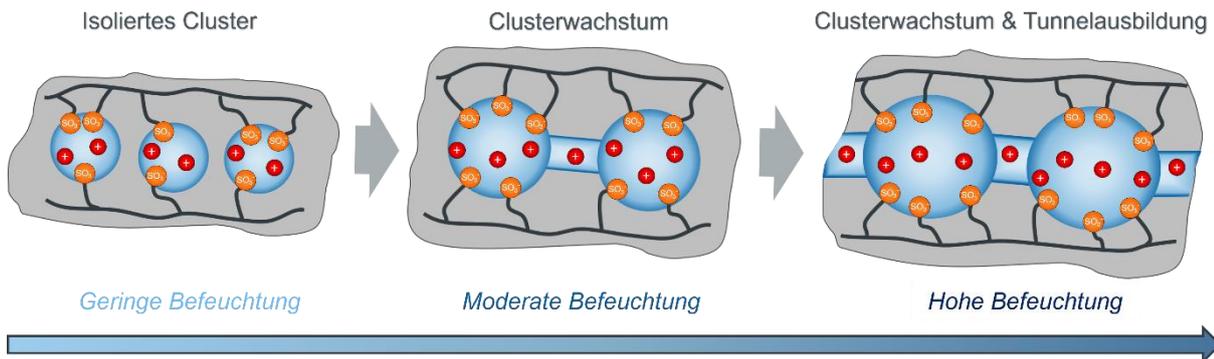


Abbildung 5. Modellvorstellung der PFSA-Nanostruktur (Cluster-Network-Modell) nach Gierke<sup>[46,47]</sup> angelehnt an Kusoglu und Weber.<sup>[41]</sup>

Die genaue Nanostruktur und die Konnektivität der Domänen werden in der Literatur ausgiebig diskutiert. Basierend auf verschiedenen spektroskopischen Techniken, wie Kleinwinkel- und Weitwinkel-Röntgenstreuung (*small & wide angle X-ray scattering*, SAXS & WAXS), Röntgendiffraktometrie (*X-ray diffraction*, XRD), Infrarotspektroskopie (IR) oder Festkörper-Kernspinresonanzspektroskopie (*solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy*, ssNMR), wurden im Laufe der Jahre verschiedene Modellvorstellungen aufgestellt.<sup>[41]</sup> Dabei spielte insbesondere der Wunsch eine Rolle, die Beziehung zwischen Morphologie des Ionomers und den Stofftransportmechanismen besser zu verstehen. Bei den verschiedenen Modellen wird üblicherweise von einer kugelförmigen, zylindrischen oder lamellenförmigen Struktur ausgegangen, was sich in verschiedenen weiterentwickelten Modellen widerspiegelt.<sup>[41]</sup> Unter anderem gehen verschiedene Arbeitsgruppen, wie Schmidt-Rohr & Chen<sup>[48]</sup>, Litt et al.<sup>[49]</sup> und Grot et al.<sup>[50]</sup>, von zylinderförmigen ionischen Domänen aus, in denen sich durch die Sulfonsäuregruppen hydrophile Kanäle bilden (Zylinder-Modell/*cylindrical or layered model*). Das Stabmodell geht von stabförmigen Polymersträngen aus, an deren Oberfläche (Sulfonsäuregruppen) der Protonentransfer abläuft (Stabmodell/*rod-like elongated polymeric aggregate model*).<sup>[51,52]</sup> Ein weiteres Modell ist das lokal flache, bandförmige Modell (*locally flat ribbon-like model*), in dem sich Polymerdomänen mit ionischen Gruppen auf der Oberfläche ausbilden.<sup>[53–55]</sup>

Modelle, wie das Cluster-Netzwerk-Modell, das Zylinder-Modell und das lokal bandförmige Modell, fokussieren sich auf das Wachstum der ionischen Domänen unter Erhöhung der Wasseraufnahme. Im Gegensatz dazu beschreibt das Stabmodell die Anordnung des PTFE-Rückgrats in Membranen und Dispersionen.<sup>[56]</sup> Eine genaue morphologische Quantifizierung der PFSA-Struktur mit geometrischen Darstellungen der hydrophilen und hydrophoben Domänen lässt sich mit nur einem der Modelle nicht erhalten. Eine wichtige Rolle in den Untersuchungen und den postulierten Modellen spielt insbesondere der Wassergehalt. Basierend auf diesen Erkenntnissen beschreibt Gebel die Strukturentwicklung des Ionomers in Abhängigkeit vom Wassergehalt (Abbildung 6).<sup>[52]</sup>

### Modellvorstellung der Phasenseparation von Trockenzustand zur Dispersion

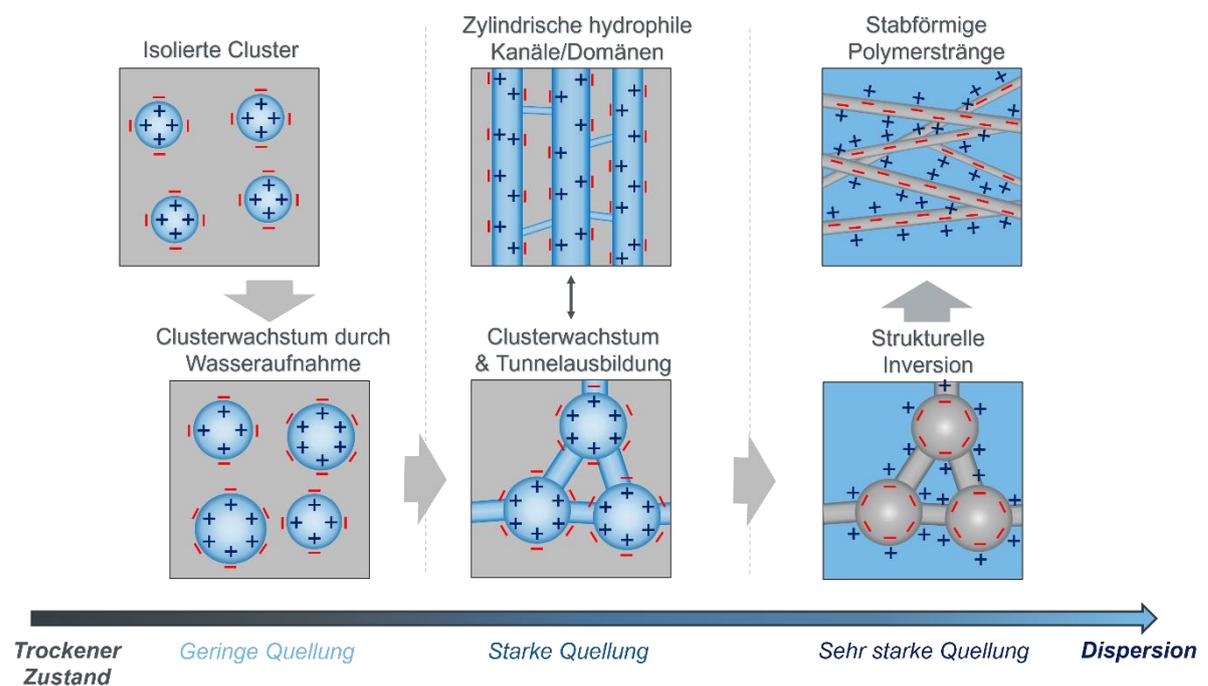


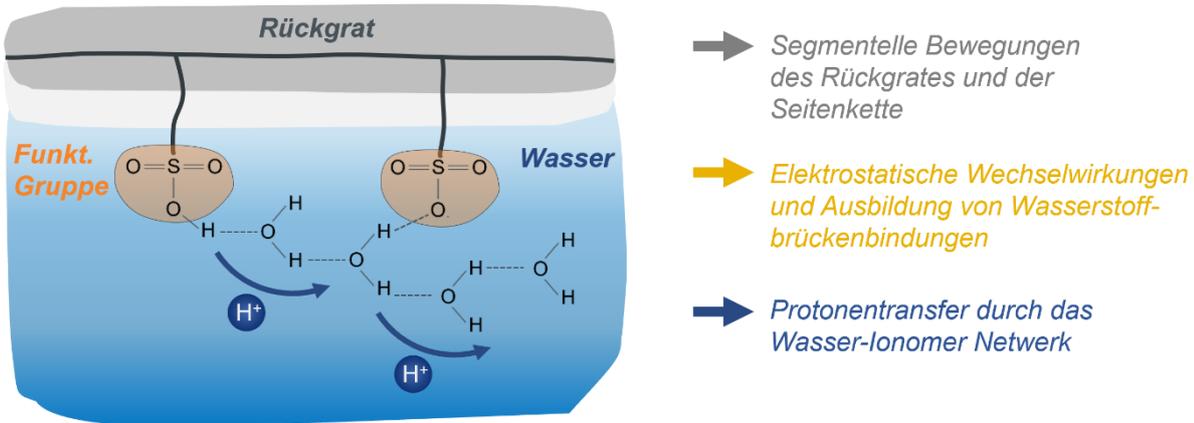
Abbildung 6. Schematische Darstellung der morphologischen Entwicklung des Ionomers unter steigender Befeuchtung nach Gebel.<sup>[52]</sup>

### 2.2.2 Transportmechanismen in PFSA-Membranen

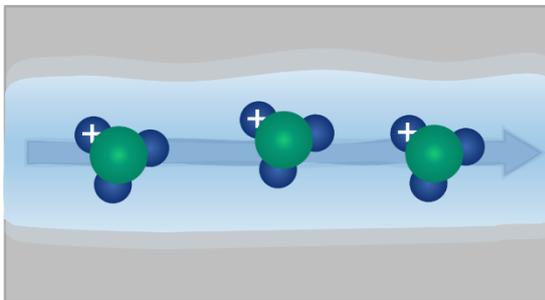
Neben der Eigenschaft, als Separator zwischen Anode und Kathode zu fungieren, dient die Membran zum Transfer von Protonen, die auf der Anodenseite bei der HOR entstehen und auf der Kathodenseite für die ORR benötigt werden. Dabei ist es essenziell, dass die Membran eine hohe Protonenleitfähigkeit aufweist. Die Leitfähigkeit des Ionomers hängt dabei stark von der Art des Gegenions an der Sulfonsäuregruppe, dem Wassergehalt und den Umgebungsbedingungen im Polymer (Ausbildung der Polymermatrix) ab.<sup>[41]</sup> Ein weiterer Faktor ist die Spezies des protonierten Wassermoleküls, in Form von Oxonium-Ionen ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ), Zundel-Ion ( $\text{H}_5\text{O}_2^+$ ) oder dem Eigen-Ion ( $\text{H}_9\text{O}_4^+$ ), und deren Wechselwirkungen mit den Sulfonsäuregruppen. Außerdem ist die Länge und Art der Seitenkette sowie die segmentelle Bewegung der Polymerketten für die Ausbildung der hydrophilen Domänen von Bedeutung.<sup>[41]</sup> Grundlegend korreliert die Protonenleitfähigkeit mit dem Wassergehalt und der Wasserdiffusionsfähigkeit des Ionomers.<sup>[38,57]</sup>

Der Protonentransport läuft hauptsächlich über zwei Transportmechanismen ab: (I) den Diffusionsmechanismus (*vehicle or molecular mechanism*) und (II) den Sprungmechanismus (*hopping or structural mechanism*) (Abbildung 7).

### Protonentransfer in PFSA-Membranen unter Befeuchtung

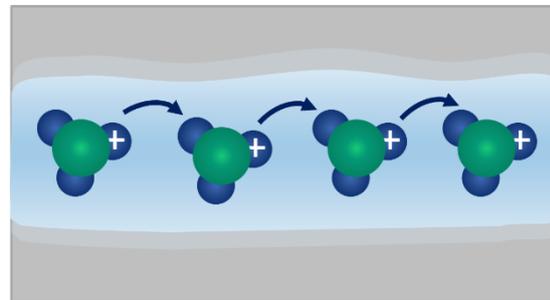


Diffusions-/Vehiclemechanismus



→ Dominiert bei geringer Befeuchtung

Sprung-/Grotthussmechanismus



→ Dominiert bei hoher Befeuchtung

Abbildung 7. Protontransportmechanismen in PFSA-Membranen unter Befeuchtung nach Kusoglu und Weber.<sup>[41]</sup>

Der Diffusionsmechanismus beschreibt die Diffusion von Protonen, die in Form von Oxonium-Ion ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ), Zundel-Ion ( $\text{H}_5\text{O}_2^+$ ) oder dem Eigen-Ion ( $\text{H}_9\text{O}_4^+$ ) an Wasser gebunden sind.<sup>[57]</sup> Das Zundel- und das Eigen-Ion stellen dabei die zweifach und dreifach hydratisierte Form des Oxonium-Ions dar. Durch den elektroosmotischen Effekt diffundieren diese durch die Membran von der Anode zur Kathode. Durch den Wasserüberschuss auf der Kathodenseite entsteht ein Konzentrationsgradient, der für eine simultane Rückdiffusion von Wassermolekülen zur Anode sorgt.<sup>[41,58,59]</sup> Unter geringer Befeuchtung ist diese Rückdiffusion für den Protonentransport essenziell.<sup>[58]</sup>

Beim Sprungmechanismus werden die Protonen mithilfe von Wasserstoffbrückenbindungen von dem gebildeten Oxonium-Ion auf ein benachbartes übertragen.<sup>[60]</sup> Das auf der Anode entstandene Proton wird dabei hydratisiert und bildet ein Oxonium-Ion.<sup>[59]</sup> Durch Neuausrichtung der Dipole der Wassermoleküle entsteht so ein protonenleitender Pfad in der Membran.<sup>[57,60]</sup>

Neben den beiden beschriebenen Hauptmechanismen, die auf der Diffusion von Protonen mittels Wassermolekülen beruhen, wird in der Literatur außerdem der Oberflächenmechanismus beschrieben. Dieser basiert auf dem Protonentransfer entlang der Sulfonsäuregruppen der Seitenketten. Durch Zugabe von Wasser dissoziieren die Protonen

der Sulfonsäuregruppen unter Bildung von Oxonium-Ionen und Sulfonationen ( $R-SO_3^-$ ). Die Protonen können durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen entlang der Sulfonationen durch die Membran wandern.<sup>[38]</sup> Sowohl für den Sprungmechanismus als auch für den Oberflächenmechanismus ist eine höhere Befeuchtung der Membran von Vorteil, da ausreichend Wassermoleküle für die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen und zur Dissoziation der Sulfonsäuregruppen zur Verfügung stehen<sup>[57]</sup>, was mit einer Absenkung der Aktivierungsenergie einhergeht.<sup>[38]</sup> Hingegen nimmt die Wahrscheinlichkeit des Oberflächenmechanismus bei sehr hoher Befeuchtung ab, da die Wechselwirkung zwischen Proton und Sulfonsäuregruppe geschwächt und der Abstand zwischen den Sulfonsäuregruppen zu groß wird.<sup>[38]</sup>

Der Beitrag der einzelnen Mechanismen zur Protonenleitfähigkeit der Membran wird in der Literatur kontrovers diskutiert.<sup>[38,57,59-61]</sup> Im Allgemeinen kann die Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Befeuchtung und damit auch der Temperatur beschrieben werden.<sup>[38]</sup>

Der Diffusionsmechanismus dominiert bei niedriger Befeuchtung. Es liegen nur wenige Wassermoleküle in der Polymermatrix vor, sodass nur vereinzelt Wasserstoffbrückenbindungen zu benachbarten Wassermolekülen oder zu den Sulfonsäuregruppen ausgebildet werden können.<sup>[41]</sup> Nach der Modellvorstellung von Gierke<sup>[47]</sup> (Abbildung 5) und Gebel<sup>[52]</sup> (Abbildung 6) liegen bei einer geringen Befeuchtung isolierte Cluster vor, in denen sich nur wenige Oxonium-Ionen bilden. Diese diffundieren durch die Membran und sorgen für den Protonentransfer. Bei einer höheren Befeuchtung dominiert hingegen der Sprungmechanismus.<sup>[38]</sup> Es können sich vermehrt Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden, über die die Protonen durch die Membran diffundieren. In der Membran bilden sich durch den höheren Wassergehalt Wasserkanäle aus, welche die Cluster miteinander verbinden. Dadurch kann ein kontinuierlicher Protonentransfer gewährleistet werden. Durch den hohen Wassergehalt in der Membran kommt es außerdem zur Bildung von Zundel- und Eigen-Ionen, sodass der Protonentransfer sowohl über den Sprungmechanismus als auch über den Diffusionsmechanismus abläuft.<sup>[39,57,62]</sup>

Der Temperatureinfluss auf die Protonenleitfähigkeit wird in der Literatur nur selten thematisiert. Allgemein hat eine Temperaturerhöhung sowohl einen positiven Einfluss auf den Diffusions- als auch auf den Sprungmechanismus. Mit steigender Temperatur erhöht sich die Beweglichkeit der Wassermoleküle sowie der Protonen, was den Diffusionsmechanismus positiv beeinflusst, jedoch erhöht sich auch die Wahrscheinlichkeit eines Protonensprungs auf ein benachbartes Wassermolekül oder zwischen den Sulfonsäuregruppen. Feng et al.<sup>[38]</sup> zeigen in ihren Simulationen, dass sich bei steigenden Temperaturen (bis 60 °C) die Wassermoleküle von den Sulfonationen entfernen und damit die effektiven elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Protonen und Sulfonationen erhöht werden. Sie schlussfolgern einen höheren Anteil des Oberflächenmechanismus an der Gesamtleitfähigkeit.<sup>[38]</sup>

Diese erhöhte Protonenbeweglichkeit wird jedoch durch die Abnahme des Wassergehaltes in der Membran ausgeglichen, sodass keine Steigerung der Gesamtleitfähigkeit bei

Temperaturen über 100 °C erwartet wird.<sup>[41]</sup> Welcher Mechanismus bei hohen Betriebstemperaturen den größeren Einfluss hat, ist bislang ungeklärt.

Die Protonenleitfähigkeit kann u.a. durch Einbringen von anorganischen und organischen Additiven in die Membranstruktur verbessert werden. Die Leitfähigkeit hängt dabei stark vom Ionomer sowie vom verwendeten Additiv ab. Insbesondere die Kompatibilität zwischen Ionomer und Additiv, d. h. die Wechselwirkungen des Additivs mit den polaren und unpolaren Anteilen des Ionomers, ist zu beachten.<sup>[41,63]</sup> Eine Veränderung der Ionomerstruktur durch das Additiv kann ebenfalls zu einer Verringerung der Leitfähigkeit führen, wenn Diffusionswege blockiert werden oder Wasserstoffbrückenbindungen nicht ausgebildet werden können.<sup>[63]</sup> Dies bedeutet, dass die chemischen und morphologischen Eigenschaften des eingebrachten Additivs, dessen Partikelgröße und -menge sowie dessen homogene Verteilung im Polymer aufeinander abgestimmt sein müssen.<sup>[63,64]</sup> Wenn diese Aspekte berücksichtigt werden, kann eine Additivmodifikation den Wassergehalt in der Membran erhöhen, die Wasserretention bei höheren Temperaturen verbessern und die Diffusion von Wassermolekülen und Protonen steigern.<sup>[14,65]</sup> Darüber hinaus können Additive mit funktionellen Gruppen, wie z. B. Säuregruppen, dissoziieren und Protonen abgeben sowie weitere Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden.<sup>[66]</sup>

### 2.2.3 Degradation von PFSA-Membranen

Im Brennstoffzellenbetrieb können PFSA-Ionomere durch radikalische Angriffe chemisch zersetzt werden. Die Radikale entstehen während des Zellbetriebs und führen zu Kettenspaltungen. Außerdem können mechanische Belastungen zur Bildung von Löchern oder Rissen führen, was entweder zu einem Kurzschluss der Zelle oder zu einem erhöhten Gas-Crossover führt.<sup>[67]</sup>

*Chemische Degradation:* Die chemische Zersetzung der PFSA-Membranen erfolgt über die Bildung verschiedener Radikalspezies.<sup>[67,68]</sup> Die häufigste Ursache für Radikalbildungen ist die Bildung von Wasserstoffperoxid, entweder durch die Sauerstoffreduktionsreaktion auf der Kathodenseite (siehe Kapitel 2.3.2, Gleichung 11) oder durch Gas-Crossover.<sup>[69]</sup> Die anschließende Zersetzung von Wasserstoffperoxid führt zur Bildung von Hydroxyl- und Hydroperoxylradikalen (Abbildung 8).<sup>[68]</sup> Die Bildung der Radikalspezies wird unter anderem vom Betrieb der Zelle unter Leerlaufspannung (*open circuit voltage*, OCV), einer niedrigen Befeuchtung und erhöhten Temperaturen (> 90 °C) begünstigt. Insbesondere das hoch reaktive Hydroxylradikal ( $\bullet\text{OH}$ ) führt zur Zersetzung der Membran.<sup>[67,69,70]</sup>

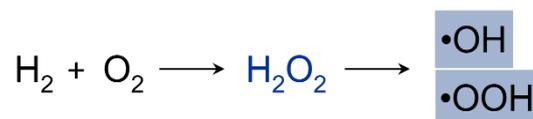


Abbildung 8. Radikalbildung durch Peroxidzersetzung.

Durch einen radikalischen Angriff des Hydroxylradikals an der perfluorierten Carbonsäure-Endgruppe (R-CF<sub>2</sub>COOH) oder einer CF<sub>2</sub>-Gruppe des PTFE-Rückgrates kommt es zur

Bildung von Fluorwasserstoff (HF) und zur schrittweisen Zersetzung des Rückgrates (Abbildung 9).

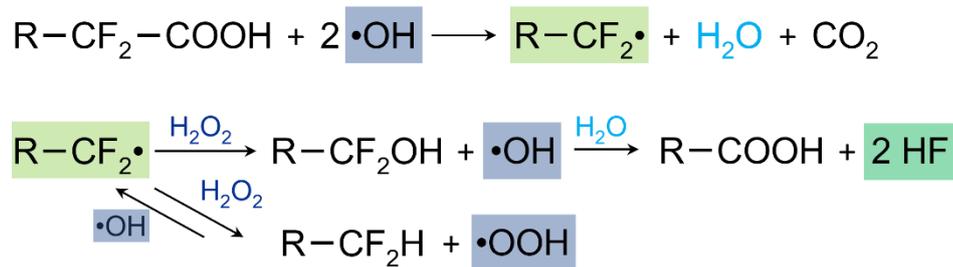


Abbildung 9. Chemische Degradationsreaktion des PFSA-Rückgrats.

Die schrittweise Zersetzung des PTFE-Rückgrates kann durch die Messung der Fluoridfreisetzungsrates (*fluoride release rate*, FRR oder *fluoride emission rate*, FER) beobachtet werden.<sup>[71]</sup> Die Zersetzung der Seitenkette erfolgt unter anderem über den Angriff von Hydroxyl-Radikalen an den Sulfonsäuregruppen, was neben der Verringerung der Leitfähigkeit auch zum schrittweisen Abbau der Seitenkette führt (Abbildung 10). Grund für den Angriff an der funktionellen Gruppe ist neben dem sauren Milieu die schwache C-S-Bindung. Der Abbaumechanismus tritt insbesondere unter trockenen Bedingungen auf.<sup>[41]</sup>

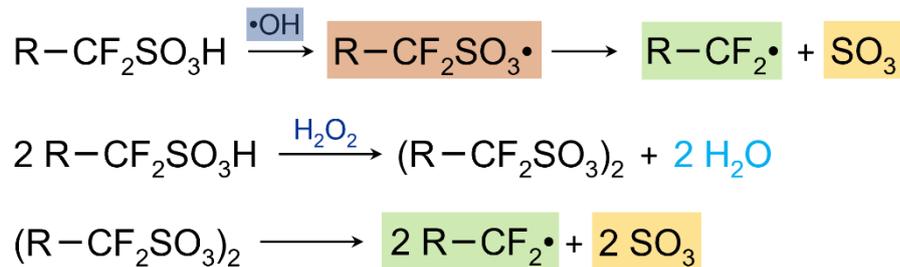


Abbildung 10. Chemische Degradationsreaktion der PFSA-Seitenkette.

Arbeiten von Ghassemzedah et al.<sup>[72,73]</sup> und Danilczuk et al.<sup>[74]</sup> konnten zeigen, dass neben dem direkten Angriff der Sulfonsäuregruppe auch ein Angriff der Ethergruppe (OCF<sub>2</sub>-Gruppe) zum Verlust der Seitenkette und der Protonenleitfähigkeit führen kann.

Die chemischen Degradationsmechanismen sind bis heute wichtige Forschungsthemen, insbesondere zum Verständnis der Degradation von SSC-Ionomeren und Kompositmembranen.<sup>[41]</sup> Außerdem wird an Lösungen geforscht, um der chemischen Degradation entgegenzuwirken. Ein Beispiel dafür sind der Einsatz von Radikalfängern wie Mangan- oder Ceroxid, die direkt in die Membran eingebracht werden.<sup>[75-77]</sup>

**Mechanische Degradation:** Im Zellbetrieb können mechanische Belastungen durch die hohe Wasseraufnahmefähigkeit von PFSA-Membranen auftreten. Durch Befeuchtung kommt es zur Ausdehnung der PFSA-Matrix (siehe Kapitel 2.2.1) und damit zu einer Dimensionsänderung. Bei niedriger oder fehlender Befeuchtung zieht sich die Membran zusammen, was zu Löchern oder Rissen in der Membran führt.<sup>[69]</sup> Dabei ist jedoch zu beachten, dass eine gute Wasseraufnahme nicht unbedingt ausschlaggebend für stärkere

mechanische Spannungen ist. Auch wenn Quellverhalten und Wasseraufnahme zusammenhängen, ist es möglich, z. B. durch Additivmodifizierung (Kapitel 2.2.5), trotz erhöhter Wasseraufnahme eine verringerte oder gleichbleibende Ausdehnung zu erreichen.<sup>[78]</sup> Außerdem kann es bei einem zu hohen Anpressdruck der Flow Fields zu Beschädigungen der MEA kommen, was unter mechanischer Belastung zu Lochbildung in der Membran führen kann. Jede Beschädigung der Membran führt zwangsläufig zu einer Erhöhung des Gas-Crossovers, was zu hohen Spannungsverlusten führt.<sup>[67,69]</sup> Die chemische und mechanische Degradation der Membran sind unmittelbar miteinander verbunden. Bei der chemischen Zersetzung kommt es zur Ausdünnung der Membran, was zu lokalen Defekten, wie Loch- oder Rissbildung, führen kann. Shi & Baker<sup>[79]</sup> konnten zeigen, dass das Ausmaß der chemischen Zersetzung einen direkten Einfluss auf die Größe der Defekte hat. Durch mechanische Spannungen, die vermehrt lokal an den Defektstellen auftreten, steigt die Größe der Defekte an, was zu einem erhöhten Gas-Crossover und damit zu einer schnelleren chemischen Zersetzung führt.<sup>[67,69]</sup> Die gekoppelten Degradationsmechanismen führen zu einer beschleunigten Degradation von PFSA-Membranen.<sup>[80]</sup>

*Thermische Degradation:* Die thermische Zersetzung von PFSA-Ionomeren wird überwiegend durch Thermogravimetrische Analyse (*thermogravimetric analysis*, TGA) untersucht. Sie zeigt für alle PFSA-Iomere drei spezifische Bereiche. Zunächst kommt es zum Verlust von freiem und gebundenem Wasser bis zu einer Temperatur von 200 °C, anschließend zur Zersetzung der Sulfonsäuregruppe unter Spaltung der C-S Bindung und der Oxidation der perfluorierten Ketten. Für die Anwendung von PFSA-Membranen in LT- und IT-PEM-Brennstoffzellenanwendungen sind die Zersetzungstemperaturen nicht relevant. Einen größeren Einfluss hat die thermisch-mechanische Belastung der Membran im Betrieb. Diese kann durch dynamisch mechanische Analyse (*dynamic mechanical analysis*, DMA) untersucht werden. Die daraus bestimmbare Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) gibt den Erweichungspunkt der Polymermembran an, bei dem die Membran ihre mechanischen Eigenschaften ändert. Typische Glasübergangstemperaturen von LSC-Ionomeren liegen bei 80 – 110 °C<sup>[41]</sup>, wohingegen SSC-Iomere Glasübergangstemperaturen zwischen 110 – 160 °C aufweisen können.<sup>[81,82]</sup>

Hohe Betriebstemperaturen (> 100 °C) schränken die Lebensdauer von PEM-Brennstoffzellen stark ein. In der Regel führen die hohen Temperaturen und die damit verbundene niedrige relative Feuchte (*relative humidity*, RH) zu mechanischen Defekten wie Loch- und Rissbildung.<sup>[69]</sup> Dies führt, wie bereits oben beschrieben, zu einem erhöhten Gas-Crossover und zur schnelleren chemischen Zersetzung.

#### 2.2.4 Recycling von PFSA-Membranen

PFSAs haben, neben ihrer guten Protonenleitfähigkeit, durch ihre vollständige Fluorierung besondere Eigenschaften, wie eine hohe chemische und thermische Beständigkeit, was sie für die Brennstoffzellenanwendung nur schwer ersetzbar macht. Aufgrund ihrer guten chemischen und thermischen Eigenschaften können PFSA-Membranen nur schwer abgebaut werden und können deshalb Umweltprobleme verursachen.<sup>[28–30]</sup> Aktuell werden die PFSA-

Membranen nach ihrem Lebensende (*end of life*, EoL) in Sondermüllverbrennungsanlagen verbrannt. Ein großtechnisches Recyclingverfahren existiert derzeit nicht.<sup>[31]</sup>

In den letzten zwei Jahrzehnten wurden verschiedene Ansätze entwickelt, um Membranen und Katalysatorschicht (CL) voneinander zu trennen und beide Komponenten zu recyceln und anschließend wiederzuverwenden. Eine gängige Methode die CL von der Membran zu lösen, ist das Waschen der MEA mit organischen Lösungsmitteln, wie z. B. Alkoholen.<sup>[83,84]</sup> Verschiedene Arbeitsgruppen nutzen das Verfahren um zunächst den Katalysator abzutrennen und anschließend die Membran zurückzugewinnen. Shore et al.<sup>[85]</sup> zeigten, dass MEAs recycelt werden können, indem die Katalysatorschicht zunächst von der Membran durch Alkohol/Wasser-Gemische gelöst wurde. Anschließend trennten sie den Katalysator durch Filtration ab und dispergierten die PFSA-Membran durch leichtes Erhitzen der Lösung. Ein ähnlicher Ansatz wurde von Carmo et al.<sup>[86]</sup> verfolgt. Die Arbeitsgruppe nutzte MEAs aus PEM-Wasserelektrolyseuren und entfernte die Katalysatorschicht durch einen selbstgebauten Reaktor, in dem ein 2-Propanol/Wasser-Gemisch den Katalysator von der Membran trennte. Ein direkter Membran-Recyclingprozess wurde unter anderem von Grot et al.<sup>[87]</sup> im Jahr 2007 beschrieben. Dabei wurde die MEA durch eine hydrothermale Behandlung im Autoklaven unter Verwendung eines Alkohol/Wasser-Gemisches dispergiert und die Katalysator-Ionomer-Dispersion filtriert und zentrifugiert um den Edelmetallkatalysator vom Ionomer zu trennen. Xu et al.<sup>[88]</sup> nutzten ein ähnliches Verfahren. Nach der Abtrennung der CL von der Membran mittels eines Alkohol/Wasser-Gemisches wurde die Membran in Dimethylsulfoxid bei 170 °C unter Atmosphärendruck gelöst. Anschließend wurden aus der Suspension neue Membranen gewonnen, die mittels Röntgenbeugung, elektrochemischer Impedanzspektroskopie und Brennstoffzellentests charakterisiert wurden. Die Arbeitsgruppe um Xu<sup>[89]</sup> verwendete Dimethylformamid als Lösungsmittel, um EoL-Membranen aus Redox-Flow-Anwendungen zu dispergieren. Die erhaltenen Recyclingmembranen wurden auf ihre mechanische Stabilität, Wasseraufnahme und Leistung im Batterieaufbau getestet. Interessanterweise konnte die Gruppe eine erhöhte Wasseraufnahme und eine verbesserte mechanische Stabilität mit einer verbesserten elektrochemischen Leistung in Verbindung bringen. Die Verwendung von Dimethylformamid als Lösungsmittel in einer industriellen Recyclinganwendung ist durch seine leichte Entflammbarkeit, Toxizität und die daraus folgenden hohen Arbeitssicherheitsmaßnahmen nur eingeschränkt möglich. Im Jahr 2010 berichteten Xu et al.<sup>[90]</sup> von einer säurebasierten Recyclingmethode, bei der die MEA mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt wurde, um das Ionomer zu dispergieren und das Katalysatormaterial durch Zentrifugieren von der Ionomersuspension zu trennen. Nach dem Recyceln zeigte die Membran eine geringfügig niedrigere Leistung als eine unbehandelte Membran. Allerdings entstand bei dem Recyclingverfahren SO<sub>2</sub> als Nebenprodukt, das als gefährlich eingestuft wird und Umweltprobleme verursacht. Die Arbeitsgruppe um Koehler<sup>[91]</sup> entwickelte eine lösungsmittelfreie Methode, um die Membran aufzulösen und die Edelmetalle durch eine Behandlung in einem überkritischen Medium (z. B. Wasser) abzutrennen. Sie konnten das PFSA-Ionomer zurückgewinnen, ohne schädliche Gase wie Fluor oder Fluorwasserstoff freizusetzen, machten aber keine Angaben zur Wiederverwendung des PFSA-Ionomers. Eine detaillierte Untersuchung der Eigenschaften von recycelten PFSA-Membranen wurde von

Sreeraj et al.<sup>[29]</sup> durchgeführt. Nach der CL-Trennung analysierten sie die zurückgewonnenen Membranen hinsichtlich der Wasseraufnahme, Kristallinität und Brennstoffzellenleistung. Eine Strategie zur Auflösung von PFSA-Membranen durch hydrothermale Behandlung im Autoklaven, unter ausschließlicher Verwendung von Wasser als Lösungsmittel, wurde erstmals von Laporta et al.<sup>[92]</sup> beschrieben. Sie konnten eine langkettige LSC-Membran (Nafion-117) teilweise dispergieren. Sie erhielten eine inhomogene gelartige Dispersion bei Temperaturen von 250 °C und 280 °C. Die daraus hergestellten Recyclingmembranen wurden hinsichtlich ihrer Wasseraufnahme, ihrer thermischen Eigenschaften, ihrer Kristallinität und ihrer Protonenleitfähigkeit bewertet, jedoch nicht auf mögliche strukturelle Veränderungen durch die hydrothermale Behandlung untersucht oder auf ihre Leistungsfähigkeit im Vollzellenaufbau getestet.

### 2.2.5 PFSA-Kompositmembranen

In den letzten Jahrzehnten wurden vielversprechende Strategien zur Steigerung der Leistung von PEMFCs bei niedriger Befeuchtung und Temperaturen über 100 °C entwickelt.<sup>[10]</sup> Einige Ansätze konzentrierten sich dabei auf die Modifizierung bestehender Ionomere durch Vernetzung verschiedener Polymermaterialien<sup>[11,12]</sup>, andere fokussierten sich auf die Entwicklung neuer kohlenwasserstoffbasierter Polymere, wie Polybenzimidazol (PBI) oder sulfonierte aromatische Kohlenwasserstoff (*sulfonated poly (ether ether ketone)*, SPEEK)-Membranen.<sup>[15,17,18,93]</sup>

Ein weiterer Ansatz zur Steigerung der Protonenleitfähigkeit bei höheren Temperaturen ist die Einarbeitung von anorganischen und organischen Additiven in die PFSA-Polymermatrix zu sogenannten Kompositmembranen (*composite membranes*, CM). Diese Strategie kann die chemischen, thermischen und mechanischen Eigenschaften ändern sowie die Wasseraufnahme und die Wasserretention erhöhen. Dies führt zu einer besseren Protonenleitfähigkeit und Brennstoffzellenleistung bei erhöhten Betriebstemperaturen.<sup>[14]</sup> Dabei unterscheidet man zwischen verschiedenen Modifikationsstrategien, die bestimmte Eigenschaften der Membran verbessern (Abbildung 11). Unter anderem werden hydrophobe Verstärkungen (*reinforcements*), wie z. B. PTFE-Lagen, in die Membran eingebracht, um eine bessere mechanische Stabilität und ein reduziertes Quellverhalten zu erzielen.<sup>[13,94]</sup> Außerdem werden auch elektrogenespinnene Nanofasern in Membranen eingebracht, was die Wasseraufnahme, -speicherung und die Leitfähigkeit bei höheren Temperaturen verbessern soll.<sup>[95,96]</sup> Kohlenstoffverbindungen, wie Kohlenstoff-Nanotubes (*carbon nanotubes*, CNTs)<sup>[97,98]</sup> oder Graphitoxid<sup>[3,99]</sup>, sorgen für eine höhere Wasseraufnahme und mechanische Stabilität. Außerdem können auch Heteropolysäuren (*heteropolyacids*, HPAs)<sup>[100,101]</sup> in die Membran eingebracht werden. Diese anorganischen Übergangsmetallverbindungen sorgen für einen höheren Wassergehalt in der Membran und erhöhen dadurch die Leitfähigkeit. Anorganische Additive, wie verschiedene Metalloxide (z. B. Silizium-, Titan-, Aluminium- oder Zirkoniumoxide)<sup>[65,102]</sup>, Metallphosphate (z. B. Zirkoniumphosphate)<sup>[103,104]</sup>, binäre/funktionalisierte Additive (z. B. TiO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub>, ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>)<sup>[105,106]</sup>, metallorganische Gerüstverbindungen (*metal organic frameworks*, MOFs)<sup>[107]</sup> oder Metallfluoride (z. B. CaF<sub>2</sub>, MgF<sub>2</sub> oder LiF)<sup>[108–110]</sup>, wurden in der Literatur beschrieben. Sie sorgen bei Temperaturen über 100 °C durch ihre Wechselwirkung mit dem Ionomer für eine Verbesserung der

mechanischen Stabilität. Außerdem erhöhen sie die Wasseraufnahme und -speicherung der Membran bei hohen Temperaturen und niedriger Befeuchtung durch eine direkte Wechselwirkung mit den Wassermolekülen, was sich in einem besseren Protonentransfer widerspiegelt.<sup>[10,65]</sup>

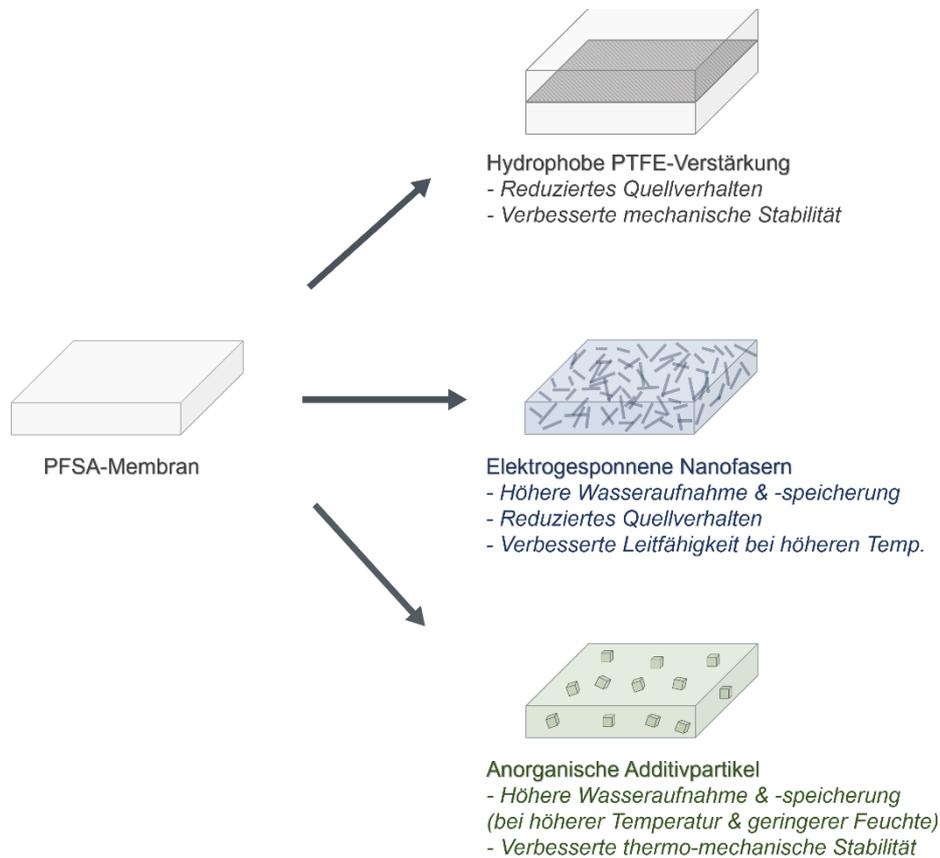


Abbildung 11. Strategien zur Verbesserung der thermischen und mechanischen Stabilität und der Leitfähigkeit bei geringer Befeuchtung und höheren Temperaturen angelehnt an Kusoglu und Weber.<sup>[41]</sup>

Grundsätzlich bewirken alle Additive die Ausbildung neuer Wechselwirkungen in der Polymermatrix.<sup>[41]</sup> Dabei ist ein Zusammenspiel verschiedener Parameter entscheidend.<sup>[111]</sup> Der Protonentransfer in Kompositmembranen hängt, wie auch in unmodifizierten Membranen, stark von den gebildeten Wasserkanälen, den hydrophilen Clustern und der Bildung von Additiv/SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Spezies über ionische Wechselwirkungen ab. Zum Verständnis der Phasentrennung und der mikro- und nanostrukturellen Eigenschaften der Additiv-Ionomer-Wechselwirkung können die in Kapitel 2.2.1 beschriebenen Modelle helfen. Die Wechselwirkungen können unter anderem mit Hilfe von Streutechniken oder durch spektroskopische oder elektrochemische Messtechniken untersucht werden. Darüber hinaus spielen die Matrixstruktur, die Seitenketten- und Rückgratbildung ebenfalls eine wichtige Rolle für die Eigenschaften der Kompositmembran. Die mechanische Stabilität der Matrix hängt weitgehend von der Bildung des kristallinen PTFE-Grundgerüsts ab.<sup>[53]</sup> Die Leistung und Langzeitstabilität der Kompositmembran kann durch eine zu hohe Additivkonzentration, zu große Additivpartikel oder durch ein ungeeignetes Additiv sogar negativ beeinflusst werden.

Ein hoher Additivgehalt kann die Matrixstruktur schwächen, was zu einem Verlust der mechanischen Stabilität und zu spröden Membranen führt.

Neben den Additiven, die die Wasseraufnahme und -speicherung durch Wasserstoffbrückenbindungen verbessern, gibt es funktionalisierte Additive, die Protonen dissoziieren und damit die Leitfähigkeit erhöhen. Dazu gehören insbesondere Additive mit verschiedenen Säuregruppen (z. B. Phosphonsäure- oder Sulfonsäuregruppen).<sup>[112]</sup> Für Metalloxide gibt es verschiedene Erklärungsansätze, um die Leitfähigkeitssteigerung zu erklären. Neben der hygroskopischen Eigenschaft der Oxide, die Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden, gibt es Theorien, die auf den Säure-Base-Konzepten nach Lewis und Brønsted beruhen.<sup>[110,113]</sup> Andere Arbeitsgruppen gehen davon aus, dass bei hohen Temperaturen (> 100 °C), Additivpartikel dafür sorgen, dass die hydrophilen Domänen (Wasserkanäle) nicht kollabieren und eine verbesserte Wasserretention ermöglicht wird.<sup>[41]</sup>

Die limitierenden Faktoren für die Kommerzialisierung von Kompositmembranen sind unter anderem der zum Teil erhöhte Gasdurchtritt und die komplexe und kostenintensive Synthese der Additive.<sup>[41]</sup> Die komplexe Herstellung von nanoskaligen Metalloxiden, elektrogesponnenen Polymeren, binären oder funktionalisierten Additiven durch Sol-Gel- oder nasschemische Syntheserouten, sowie die MOFs oder HPAs Herstellung sind ein großer Nachteil bei der Kommerzialisierung von Kompositmembranen für IT-PEMFCs. Metallfluoride, die als Nebenprodukte bei der Herstellung von fluorierten Polymeren anfallen, könnten eine Kommerzialisierung vereinfachen. Moszczyńska et al.<sup>[108]</sup>, Kutter et al.<sup>[109,114]</sup> und Heimerdinger<sup>[110]</sup> konnten bereits zeigen, dass Metallfluorid-Kompositmembranen die Leistung der PEMFC bei erhöhten Betriebstemperaturen steigern können.

## 2.3 Hochtemperatur-PEM-Brennstoffzellen (HT-PEMFCs)

### 2.3.1 Funktionsweise der HT-PEMFC

Die HT-PEMFC wird im Gegensatz zur LT- und IT-PEMFC üblicherweise bei Temperaturen von 160 – 180 °C betrieben. Um bei diesen Temperaturen eine hohe Protonenleitfähigkeit zu gewährleisten, wird meist eine mit phosphorsäuredotierte Polybenzimidazol- (PBI) Membran verwendet. Dabei handelt es sich um aromatische, stickstoffhaltige kohlenwasserstoffbasierte Polymere mit einer funktionellen Imidazol-Gruppe (Abbildung 12). Durch die Dotierung mit Phosphorsäure (*phosphoric acid*, PA) erlangt sie ihre gute Protonenleitfähigkeit bei Temperaturen bis zu 200 °C. Dabei basiert die Leitfähigkeit insbesondere auf der freien Phosphorsäure im Polymersystem. Für den Betrieb ist keine weitere Befeuchtung notwendig.

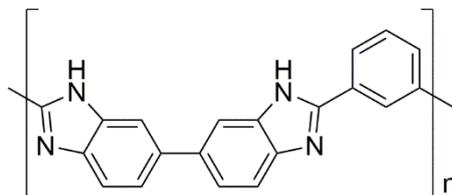
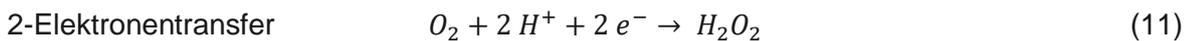
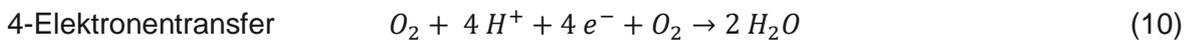


Abbildung 12. Struktur von Polybenzimidazol (PBI).

Die Leitfähigkeit der PBI-Membran basiert fast vollständig auf dem Sprungmechanismus, wobei sich die Protonen fast vollständig zwischen den Phosphorsäuremolekülen bewegen.<sup>[115,116]</sup> Die Protonenleitfähigkeit hängt maßgeblich von zwei Komponenten ab: der Konzentration der PA und der Temperatur. Mit steigender Phosphorsäurekonzentration und steigender Temperatur (bis 200 °C) erhöht sich auch die Leitfähigkeit.<sup>[117]</sup> Eine hohe PA-Konzentration bedeutet jedoch nicht zwangsläufig einen guten Brennstoffzellenbetrieb. Mit zunehmender PA-Konzentration steigt die Viskosität, was sich negativ auf den Protonentransport auswirkt. Außerdem sinken die Sauerstofflöslichkeit und der Diffusionskoeffizient von Sauerstoff im PA-Elektrolyten mit steigender Konzentration.<sup>[20,118]</sup> Eine hohe PA-Konzentration wirkt sich positiv auf die Leitfähigkeit, jedoch negativ auf die Elektrodenkinetik aus, da die ORR maßgeblich von der Sauerstofflöslichkeit und -diffusion im Elektrolyten abhängt. Durch den geringeren Sauerstoffanteil an der Katalysatoroberfläche kommt es zu einer verlangsamten ORR. Eine weitere Problematik stellt das entstehende Produktwasser dar, welches die Phosphorsäure aus der Zelle herauswäscht. Es kommt zu einer Verringerung der Protonenleitfähigkeit.<sup>[21]</sup> Ein weiteres Problem ist die Vergiftung des Edelmetallkatalysators. Die Adsorption tetraedrischer Phosphorsäureanionen (z. B.  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  und  $\text{HPO}_4^{2-}$ ) auf der Oberfläche führt zu einer langsamen ORR auf dem Platinkatalysator.<sup>[22,23]</sup> Ein weiteres Problem ist der Verlust des Platinkatalysators durch eine schlechte Anbindung an das Trägermaterial. Es kommt zur Agglomeration der Partikel, sodass die zur katalytischen Reaktion zur Verfügung stehende aktive Oberfläche verringert wird.<sup>[24]</sup> Außerdem kann es zum Austrag des Katalysators durch Säure kommen (*leaching*). Dieser ist abhängig von Temperatur und Lastbedingungen.<sup>[25]</sup>

### 2.3.2 Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR)

Die Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) ist die grundlegende und geschwindigkeitsbestimmende Reaktion in Brennstoffzellen. Der detaillierte Mechanismus der ORR, der an der Oberfläche von Metallkatalysatoren abläuft, ist nicht vollständig aufgeklärt. Die ORR-Mechanismen basieren auf Bindungsspaltungen und -knüpfungen mit komplexen protonengekoppelten Elektronentransferschritten, die über Intermediate zum Produkt Wasser oder Zwischenprodukten, wie Wasserstoffperoxid ( $H_2O_2$ ), führen.<sup>[119]</sup> Die träge ORR wird auf eine hemmende Rolle von sauerstoffhaltigen Spezies/Intermediaten, wie adsorbierter Sauerstoff ( $O_{ads}$ ) oder Hydroxylgruppen ( $OH_{ads}$ ) an der Katalysatoroberfläche zurückgeführt.<sup>[119,120]</sup> Bei der ORR kommt es neben einem direkten 4-Elektronentransfermechanismus, der ohne nachweisbare Zwischenstufen Wasser bildet, auch zu einem ungewünschten 2-Elektronentransfer, bei dem Wasserstoffperoxid als stabiles Zwischenprodukt gebildet und anschließend teilweise zu Wasser reduziert wird. Dies führt zu einer Verringerung der Anzahl an effektiv genutzten Elektronen.<sup>[121,122]</sup>



Eine in der Literatur weit verbreitete Messmethode zur Analyse der elektrochemischen Aktivität von Katalysatoren sind Messungen mit einer rotierenden Scheibenelektrode (*rotating disc electrode*, RDE). Sie wird häufig zur Charakterisierung und Aktivitätsbestimmung von Pt/C-basierten Elektrokatalysatoren für die Sauerstoffreduktionsreaktion eingesetzt und ermöglicht ein effizientes, ressourcenschonendes und schnelles Katalysatorscreening.<sup>[123]</sup> RDE-Untersuchungen können dabei helfen die Kinetik der Katalysatoren und die damit einhergehenden Prozesse und Mechanismen an der Katalysatoroberfläche zu bestimmen. Durch die Rotation der Arbeitselektrode wird eine Konvektion innerhalb der Messzelle erzeugt, sodass die sich einstellende Stromdichte von der Fließgeschwindigkeit des Elektrolyten hin zur Elektrodenoberfläche abhängt und nicht, wie in einem klassischen Cyclovoltammetrie-Experiment, diffusionslimitiert ist. Aus den erhaltenen Cyclovoltammetrie-Daten lassen sich neben dem Onset-Potential und dem Grenzstrom (*limiting current*), auch mittels der Koutecky-Levich-Analyse die Anzahl der an der Reduktion von Sauerstoff beteiligten Elektronen bestimmen. Dies gibt Aufschluss über die Effizienz des Katalysators bei der Reduktion von Sauerstoff zu Wasser (4-Elektronentransfer) im Vergleich zur ungewünschten Reduktion zu Wasserstoffperoxid (2-Elektronentransfer) (Gleichung 10 – 12). Zur genaueren Untersuchung des ORR-Mechanismus wird häufig eine rotierende Ring-Scheibenelektrode (*rotating ring-disk electrode*, RRDE) verwendet. Sie dient der quantitativen Analyse des gebildeten Wasserstoffperoxids. Am Ring der Elektrode wird das bei der ORR an der Scheibe als Zwischenprodukt gebildete  $H_2O_2$  oxidiert, was zu einem Anstieg des Ringstroms führt.<sup>[124,125]</sup>

Wie bereits in Kapitel 2.3.1 erläutert, dient in der HT-PEMFC eine phosphorsäuredotierte PBI-Membran als Elektrolyt, was neben dem Vorteil der erhöhten Betriebstemperatur auch

Nachteile bzgl. der schlechter ablaufenden Sauerstoffreduktionsreaktion mit sich bringt. Die zwei größten Probleme sind dabei die geringe Sauerstofflöslichkeit und -diffusion in der Phosphorsäure<sup>[20]</sup> sowie die Vergiftung des Edelmetallkatalysators durch die Adsorption von Phosphorsäureanionen auf der Pt-Oberfläche.<sup>[22,23]</sup>

Genauere Untersuchungen, um welche Phosphorsäurespezies bzw. Phosphorsäureanionen es sich bei der Vergiftung handelt, wurden von verschiedenen Arbeitsgruppen durchgeführt. Neben der Adsorption von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  an der Pt-Katalysatoroberfläche führt auch  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  zur teilweisen Blockade von aktiven Stellen.<sup>[126,127]</sup> Des Weiteren zeigten Prokop et al.<sup>[128]</sup> dass  $\text{H}_3\text{PO}_3$  an der Pt-Oberfläche adsorbiert wird und dort die aktiven Stellen blockiert. Dies findet insbesondere an der Anode statt, da dort  $\text{H}_3\text{PO}_4$  mit  $\text{H}_2$  reagiert und  $\text{H}_3\text{PO}_3$  kontinuierlich gebildet wird. Außerdem befindet sich  $\text{H}_3\text{PO}_3$  als Verunreinigung in Phosphorsäure.<sup>[129]</sup> Gomes et al.<sup>[130]</sup> konnten durch Kombination von theoretischen Berechnungen (DFT-Kalkulationen) und in-situ Röntgenabsorptionsspektroskopie- (*X-ray absorption spectroscopy*, XAS) Experimenten bestätigen, dass  $\text{H}_3\text{PO}_3$  an der Pt-Oberfläche adsorbiert wird. Sie zeigten, dass diese Spezies eine besonders hohe Affinität für Platin hat und eine Adsorption von O- oder H-Spezies unterdrückt. Die Oxidation von  $\text{H}_3\text{PO}_3$  zu  $\text{H}_3\text{PO}_4$  steht in direkter Konkurrenz mit der ORR was zu einer Verringerung der ORR-Aktivität führt.<sup>[131,132]</sup> Durch RDE-Messungen in einem Perchlorsäure-/Phosphorsäureelektrolyten kann der Einfluss der Adsorption von PA-Spezies und die ORR-Kinetik untersucht werden, sowie Informationen über die Sauerstofflöslichkeit und -konzentration erhalten werden.<sup>[26]</sup>

Die Effizienz der ORR hängt neben der Kinetik des Edelmetallkatalysators auch von der Gas/Elektronen/Protonen-Grenzfläche, der sogenannten Dreiphasengrenze (*triple phase boundary*, TPB) ab (Abbildung 13). Die Dreiphasengrenze beschreibt den Ort, an dem die Gasphase, die elektronenleitende und die protonenleitende Phase aufeinandertreffen.<sup>[133]</sup> In der Literatur werden verschiedene Strategien beschrieben, die einer schlechteren Sauerstofflöslichkeit an der Dreiphasengrenze entgegenwirken sollen. Eine Möglichkeit dabei ist die Implementierung von Additiven in die Pt/C-Katalysatorschicht.<sup>[26]</sup> Beispiele für eine erfolgreiche Implementierung von Additivmolekülen und deren Untersuchungen mittels RDE-Analyse werden in der Literatur vielfach beschrieben.<sup>[134–136]</sup>

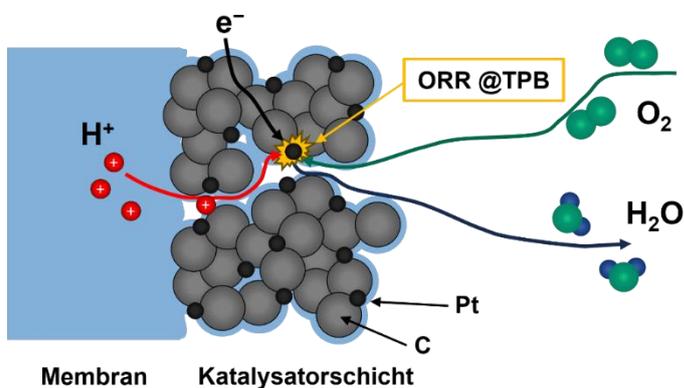


Abbildung 13. Illustration der ORR an der Dreiphasengrenze (TPB).

### 2.3.3 Additivmodifizierte Elektroden für HT-PEMFCs

Eine Möglichkeit, die Katalysatorleistung zu verbessern, besteht darin, den Katalysator und/oder den Kohlenstoffträger zu modifizieren. Dabei gibt es die Möglichkeit das Kohlenstoffträgermaterial durch kovalente oder nichtkovalente Modifizierung anzupassen, sodass der PA-Vergiftung entgegengewirkt wird und die Sauerstoffkonzentration am Katalysator steigt. Dies erhöht die Leistung des Katalysatormaterials (Pt/C).<sup>[137]</sup> Die kovalente Modifizierung erfolgt durch eine direkte Dotierung der Kohlenstoffoberflächen mit Heteroatomen wie Stickstoff<sup>[138]</sup> oder Fluor<sup>[139]</sup>. Diese kovalenten Modifikationen führen jedoch häufig zu einer irreversiblen Veränderung der Kohlenstoff-/Graphitstruktur und damit zu einer Beeinträchtigung ihrer Eigenschaften.<sup>[140]</sup> Im Gegensatz dazu können nichtkovalente Modifikationen die Struktur der verwendeten Kohlenstoffträgermaterialien erhalten und gleichzeitig die Elektrodenoberfläche mit spezifischen Oberflächenfunktionen versehen. Diese nichtkovalente Modifikation kann durch elektrostatische Wechselwirkungen und  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen dem Kohlenstoffträger und dem Additiv erreicht werden.<sup>[141,142]</sup>

Verschiedene Arbeitsgruppen versuchten in den letzten Jahren durch unterschiedlichste Lösungsansätze die Stabilität und damit einhergehend auch die Effizienz von HT-PEMFCs durch die Modifikation mit Additiven zu verbessern. Gang et al.<sup>[143]</sup> verwendeten anorganische Fluorsalze im Elektrolyten, um die Phosphorsäurevergiftung des Katalysators zu begrenzen und damit die Brennstoffzellenleistung zu erhöhen. Sie kamen zu dem Schluss, dass fluorierte Moleküle eine hohe Affinität für den Sauerstofftransport im Elektrolyten haben, die Sauerstoffkonzentration erhöhen und somit die Umsatzrate der ORR signifikant verbessern können. Einen anderen Ansatz verfolgten Jurzinsky et al.<sup>[144]</sup> und Orfanidi et al.<sup>[145]</sup> Sie modifizierten die Katalysatoroberfläche mit funktionalisierten Kohlenstoffnanoröhrchen (*carbon nanotubes*, CNTs) um die Langzeitstabilität und die Elektrodenfläche zu erhöhen. Die Arbeitsgruppen um Curnick et al.<sup>[146]</sup> und Mack et al.<sup>[147]</sup> untersuchten den Einfluss von verschiedenen perfluorierten Polymeren auf die Vergiftung des Pt-Katalysators und den Leistungsgewinn in der Brennstoffzelle. Schmies et al.<sup>[148]</sup> funktionalisierte das Katalysator-Trägermaterial mit Stickstoffgruppen um die Platinpartikel zu stabilisieren. Des Weiteren untersuchten Hong et al.<sup>[134]</sup> und Holst-Olesen et al.<sup>[135]</sup> den Einfluss von Ammoniumtrifluormethansulfonat (*ammonium trifluoromethanesulfonate*, ATFMS) auf die Sauerstoffreduktionsreaktion, durch gezielte Modifikation des Pt/C-Katalysators. Hong et al.<sup>[134]</sup> schlossen aus den durchgeführten RDE- und Brennstoffzellentests, dass das Additiv die lokale Sauerstoffkonzentration am Katalysator erhöht. Im Gegensatz dazu beschrieben Holst-Olesen und Mitarbeiter<sup>[135]</sup>, dass ATFMS den Katalysator vergiftet und dies zu einer schlechteren ORR führt. Sie berichteten jedoch, dass Polyvinylidendifluorid (*polyvinylidene difluoride*, (PVDF) als Binder in der Katalysatorschicht die ablaufende ORR verbessert. Durch Kombination von RDE- und Brennstoffzellentests schlossen sie auf eine kombinierte Funktion des PVDFs. Es verbessert die ORR-Kinetik und erhöht die Sauerstoffkonzentration an der Katalysatoroberfläche. Ähnliche Ergebnisse wurden von Jeong et al.<sup>[149]</sup> berichtet. Die Implementierung von thiofunktionalisierten Binaphthyl-Additiven sorgte für eine physische Blockade des Pt-Katalysators, sodass die Phosphorsäurevergiftung reduziert werden konnte, was für eine verbesserte ORR sorgte. Sie

schlussfolgerten, dass die spezielle Struktur der Moleküle und die Art der funktionellen Gruppen die erhöhte ORR-Aktivität gezielt verbesserte. Delikaya et al.<sup>[136]</sup> beschrieben erstmals die Verwendung von funktionalisierten Flouranthenderivaten als Additive für die HT-PEMFC. Sie untersuchten die ORR-Aktivität des modifizierten Pt/C-Katalysators mittels RDE-Messungen unter Zugabe verschiedener Konzentrationen an Phosphorsäure. Die funktionalisierten PAHs zeigten einen positiven Einfluss auf die ORR-Performance in Gegenwart von PA, was sich in einer Verbesserung des Onset-Potentials und des Grenzstromes widerspiegelte.

## 3 Experimenteller Teil

### 3.1 Chemikalien, Materialien und Synthesen

#### *Verwendete Chemikalien und Materialien*

Kommerziell erhältliche Chemikalien wurden ohne weitere Aufreinigung oder Trocknungsprozesse verwendet. Milli-Q Wasser (Reinstwasser der Stufe 1) wurde aus der Wasseraufbereitungsanlage Thermo Scientific™ Barnstead™ GenPure™ Pro der Firma Fisher Scientific GmbH verwendet. Wasserstoff (5.0) und Stickstoff (4.8) stammen von der Firma Rießner-Gase GmbH. Die komprimierte Luft für die Brennstoffzellentests wurde aus der Hausleitung bezogen. Weitere Chemikalien und Materialien und deren genaue Spezifikationen sind in den Synthesevorschriften oder im Anhang in Kapitel 8.1 zu finden.

#### **Additivsynthese (Anorganische Additive)**

##### *Lithiumfluorid (gemahlen)*

Kommerziell erhältlich Lithiumfluorid ( $\geq 99,0\%$ , BioUltra; Sigma-Aldrich) wurde mittels einer Planetenkugelmühle gemahlen. Dafür wurde ein Zirkoniumoxid-Mahlbehälter mit 40 Zirkoniumoxid-Mahlkugeln (10 mm Durchmesser, 90 g) bestückt und das Lithiumfluorid im Verhältnis 1:3 mit 2-Propanol für 20 h bei  $250 \text{ U min}^{-1}$  gemahlen. Anschließend wurde der Feststoff über Nacht bei  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  getrocknet.<sup>[114]</sup>

#### **Additivsynthese (Organische Additive)**

##### *7,9-Bis(perfluorphenyl)-8H-cyclopenta[a]acenaphthylen-8-on*

7,9-Bis(perfluorphenyl)-8H-cyclopenta[a]acenaphthylen-8-on wurde angelehnt an die Syntheseroute nach Rietsch et al.<sup>[150]</sup> synthetisiert. In einem 100 ml Kolben wurde ein Gemisch aus Acenaphthenquinon (1 g; 5,48 mmol), 1,3-Bis(pentafluorphenyl)propan-2-on (2,14 g; 5,48 mmol) und 30 ml Methanol vorgelegt und gerührt. Nach 15 min wurden 2 ml Kaliumhydroxid/Methanol-Lösung (1,12 g/10 ml; 2 M) zur Suspension hinzugegeben und für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Der braune Niederschlag wurde abfiltriert und dreimal mit jeweils 10 ml kaltem Methanol gewaschen. Es wurden 1,19 g (81%) eines violetten Feststoffs erhalten.

##### *7,10-bis(perfluorphenyl)-8-phenylfuranthen (FI-PhF)*

In einem 50 ml Schlenkkolben wurden Phenylacetylen (0,138 g; 0,15 ml; 1,35 mmol) und 7,9-Bis(perfluorphenyl)-8H-cyclopenta[a]acenaphthylen-8-on (0,5 g; 0,9 mmol) in 8 ml Diphenylether vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wurde für 24 h bei  $230 \text{ }^\circ\text{C}$  im Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde schließlich säulenchromatographisch aufgereinigt (Kieselgel & *n*-Pentan/DCM: 20/1 v/v). Es wurden 436 mg (79%) eines orangegelben kristallinen Feststoffs erhalten. Diese Syntheseroute wurde in Zusammenarbeit mit Julian Ptach im Rahmen seiner Masterarbeit entwickelt.<sup>[151]</sup>

*5,7-Bis(perfluorphenyl)-1,2-dihydro-6H-dicyclopenta[a,fg]-acenaphthylen-6-on*

5,7-Bis(perfluorphenyl)-1,2-dihydro-6H-dicyclopenta[a,fg]-acenaphthylen-6-on wurde nach der Syntheseroute von Zeyat<sup>[152]</sup> synthetisiert. Zunächst wurden in einem 100 ml Schlenkkolben 1,2-Diketopyracen (474 mg; 2,28 mmol) und 1,3-Bis(pentafluorphenyl)propan-2-on (0,89 g; 2,28 mmol) in 25 ml Methanol vorgelegt und die erhaltene Suspension für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 5 ml einer 2 M Kaliumhydroxid/Methanol-Lösung hinzugetropft, was zu einem sofortigen Farbumschlag von braun zu dunkelblau führt. Die Reaktionsmischung wurde für weitere 3 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit 10 ml Wasser gequenchet. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mehrfach mit kaltem Methanol gereinigt. Es wurden 970 mg (76%) eines blavioletten Feststoffs erhalten.

*5,8-Bis(perfluorphenyl)-6-phenyl-1,2-dihydrocyclopenta[cd]-fluoranthen (FI-PAK)*

5,8-Bis(perfluorphenyl)-6-phenyl-1,2-dihydrocyclopenta[cd]-fluoranthen wurde nach der Syntheseroute von Zeyat<sup>[152]</sup> synthetisiert. In einem 50 ml Schlenkkolben wurden Phenylacetylen (0,138 g; 0,15 ml; 1,35 mmol) und 5,7-Bis(perfluorphenyl)-1,2-dihydro-6H-dicyclopenta[a,fg]-acenaphthylen-6-on (0,5 g; 0,9 mmol) in 8 ml Diphenylether vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wurde für 36 h bei 230 °C im Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Der Feststoff wurde aufgeschlämmt und schließlich säulenchromatographisch aufgereinigt (Kieselgel & *n*-Pentan/DCM: 10/1 v/v). Es wurden 436 mg (79%) eines gelben kristallinen Feststoffs erhalten.

*5-(4-(5,8-bis(perfluorphenyl)-1,2-dihydrocyclopenta[cd]fluoranthen-6-yl)phenyl)-1,10-phenanthroline (FI-Phen)*

5-(4-(5,8-bis(perfluorphenyl)-1,2-dihydrocyclopenta[cd]fluoranthen-6-yl)phenyl)-1,10-phenanthroline wurde nach der Syntheseroute von Rietsch et al.<sup>[150]</sup> in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Dieter Lenz und Dr. Mohammad Zeyat synthetisiert.

## 3.2 Membranherstellung und Elektrodenpräparation

*Herstellung der 800EW- & 1000EW-Membranen*

Für die Herstellung der 800EW-Membranen wurden 0,5 g des 3M-800EW-Ionomers (3M Deutschland – Dyneon GmbH) in 4,5 g eines 1-Propanol/Wasser-Gemisch (95/5 w/w) suspendiert und 36 h lang gerührt. Die PFSA-Slurry wurde an einem Rotationsverdampfer zunächst entgast und anschließend auf eine mit Kaptonfolie (Dicke: 0,075 mm, Müller-Ahlhorn) bespannte Platte gegossen. Mittels eines Rakels (Spalthöhe: 650 µm) wurde die Suspension gleichmäßig verteilt. Nach dem Rakelprozess wurde die Membran 15 min bei Raumtemperatur getrocknet, bevor sie bei 80 °C für 30 min in einem Memmert UNB 300 Ofen (Memmert, Deutschland) vollständig getrocknet wurde. Nach einem thermischen Behandlungsschritt bei 180 °C für 10 min wurden die Membranen in einer 5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung für 1 h gewaschen und anschließend in einer 1,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung vollständig protoniert. Die 1000EW-Membranen wurden nach demselben Verfahren mit einem Ethanol/Wasser-Gemisch (60/40 w/w) hergestellt.

### *Kompositmembranherstellung*

Für die Herstellung der modifizierten 800EW-Membranen wurde zunächst 0,5 g des 3M-800EW-Ionomers (3M Deutschland – Dyneon GmbH) in 4,5 g 1-Propanol/Wasser-Gemisch (95/5 w/w) suspendiert und 36 h lang gerührt. Anschließend wurden 2 – 20 wt% eines Additivs (bezogen auf die Ionomerbeladung) in 1 – 3 ml 1-Propanol für 30 min in einem Elmasonic P Ultraschallbad (Elma, Deutschland) dispergiert. Die Additivsuspension wurde zur Polymerdispersion hinzugegeben und für 30 min eingerührt, bis eine homogene Suspension entstand. Die Additiv-Polymer-Slurry wurde an einem Rotationsverdampfer entgast und anschließend auf einer mit Kaptonfolie (Dicke: 0,075 mm, Müller-Ahlhorn) bespannten Platte mittels eines Rakels (Spalthöhe: 650  $\mu\text{m}$ ) appliziert. Nach dem Rakelprozess wurde die Membran zunächst für 15 min bei Raumtemperatur getrocknet und anschließend bei 80 °C für 30 min in einem Memmert UNB 300 Ofen (Memmert, Deutschland) vollständig getrocknet. Die trockenen Kompositmembranen wurden nach einem thermischen Behandlungsschritt bei 180 °C für 10 min in einer 5%  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung für 1 h gewaschen und anschließend in einer 1,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung vollständig protoniert.<sup>[114]</sup>

### *Recyclingverfahren*

In einem 125 ml PTFE-Becher wurden 2 – 5 g kleingeschnittene Membranstücke mit 42 ml Milli-Q Wasser aufgeschlämmt und der Becher in ein Druckgefäß Parr Instruments Typ 4748 (Parr Instruments, Vereinigte Staaten) gestellt. Der Behälter wurde verschlossen und für 3 h bei 190 – 230 °C in einem Memmert UNB 300 Ofen (Memmert, Deutschland) erhitzt. Nach der Temperaturbehandlung wurde das Gefäß auf Raumtemperatur abgekühlt. Die erhaltene wässrige PFSA-Slurry wurde entweder direkt analysiert, getrocknet oder direkt zur Herstellung von Recyclingmembranen verwendet.<sup>[82]</sup>

### *Recyclingmembranherstellung*

Die 800EW- und 1000EW-Recyclingmembranen wurden mit demselben Verfahren, wie in Kapitel 3.2 *Herstellung der 800EW- & 1000EW-Membranen* beschrieben, hergestellt.

### *Elektrodenherstellung (HT-PEMFC)*

Für die Herstellung der HT-PEMFC Elektroden wurden 150 mg des Katalysators (20 wt% Pt/C, HiSPEC 3000; Alfa Aesar) in einem 1:1 Gemisch aus 2-Propanol/Wasser (4 ml/4 ml) mittels einer Sonotrode und Ultraschallprozessor (Frequenz: 20 kHz, Zeit: 30 s, Puls:Pause: 1 s:1 s, Branson Digital Sonifier W-450D, Branson Ultrasonics Corp., Vereinigte Staaten) dispergiert. Basierend auf der herzustellenden Elektrode wurden 0 – 16 wt% PTFE (60 wt% PTFE-Dispersion in Wasser; Sigma Aldrich) bzw. 0 – 16 wt% eines der Additive (FI-PAK oder FI-Phen) hinzugegeben. Das Gemisch wurde für weitere 30 min in einem Elmasonic P Ultraschallbad (Elma, Deutschland) dispergiert und anschließend mittels Spray-Coating-Verfahren auf die GDLs (H23C2; Freudenberg) aufgesprüht. Während des Sprühens wurde die GDL auf einer Heizplatte bei 90 °C platziert, um eine schnelle Verdampfung der Lösungsmittel zu gewährleisten. Alle hergestellten Elektroden hatten eine Edelmetallbeladung von 0,5  $\text{mg}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$ . Die Additivbeladung lag zwischen 0 – 0,4  $\text{mg}_{\text{Add}} \text{cm}^{-2}$ .

#### *Herstellung der Membran-Elektroden-Einheiten (LT- & IT-PEMFC)*

Für die Herstellung der Membran-Elektroden-Einheiten (MEAs) zur Untersuchung der Kompositmembranen wurden kommerziell erhältliche Elektroden von 3M verwendet. Diese besaßen eine Katalysatorbeladung von  $0,1 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$  und  $0,2 \text{ mg}_{\text{Ru}} \text{ cm}^{-2}$  auf der Anodenseite und  $0,4 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$  auf der Kathodenseite. Die Elektroden wurden mittels des Decal-Verfahrens bei  $180 \text{ }^{\circ}\text{C}$  auf die Membranen laminiert. Als GDL wurde eine SIGRACET® 10AA GDL (SGL Carbon) verwendet. PTFE wurde als Dichtung verwendet.

#### *Herstellung der Membran-Elektroden-Einheiten (HT-PEMFC)*

Die hergestellten GDEs wurden in einem HT-PEMFC-Aufbau getestet. Dabei wurde bei jedem Test eine unmodifizierte GDE als Anode und eine additivmodifizierte Elektrode als Kathode verwendet. Als Membran diente eine phosphorsäuredotierte PBI-Membran (Dapozol M40; Danish Power Systems), die vorher für mindestens 90 Tage bei Raumtemperatur mit 85% Phosphorsäure (AnalaR Normapur; VWR Chemicals) dotiert wurde. Der Dotierungsgrad lag bei etwa  $\sim 7 \text{ g PA pro } 1 \text{ g PBI}$ . Zur Abdichtung wurde eine  $200 \text{ }\mu\text{m}$  dicke PTFE-Dichtung verwendet. Die aktive Fläche von  $4 \text{ cm}^2$  wurde durch PEEK-Dichtungen begrenzt.

#### *Elektrodenherstellung (XAS-Messungen)*

Für die Herstellung der Pt/C-Elektroden für die XAS-Messungen wurden  $500 \text{ mg}$  des Katalysators ( $40 \text{ wt\% Pt/C}$ , HiSPEC 3000; Alfa Aesar) in  $30 \text{ ml}$  Tetrahydrofuran in einem Elmasonic P Ultraschallbad (Elma, Deutschland) für  $15 \text{ min}$  dispergiert. Zur Dispersion wurden  $1 \text{ g}$  einer Nafion™-Dispersion ( $5 \text{ wt\% Nafion}^{\text{TM}}$ -Dispersion in Alkohol/Wasser-Gemisch; Sigma Aldrich). Zusätzlich wurden bei den modifizierten Pt/C-Elektroden  $7 \text{ mg}$  des FI-Phen-Additivs hinzugegeben. Das Gemisch wurde für weitere  $30 \text{ min}$  in einem Elmasonic P Ultraschallbad (Elma, Deutschland) dispergiert und anschließend mittels Spray-Coating-Verfahren auf die GDLs (H23C2, Freudenberg) aufgesprüht. Während des Sprühens wurde die GDL auf einer Heizplatte bei  $90 \text{ }^{\circ}\text{C}$  platziert, um eine schnelle Verdampfung der Lösungsmittel zu gewährleisten. Alle hergestellten Elektroden hatten eine Edelmetallbeladung von  $1,5 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ . Die Additivbeladung lag zwischen  $0,0525 \text{ mg}_{\text{Add}} \text{ cm}^{-2}$ .

### 3.3 Analytische Methoden

#### *Physisorptionsmessungen nach Brunauer-Emmett-Teller (BET)*

Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Pulverproben wurde die Brunauer-Emmett-Teller-Analyse (BET) verwendet. Die Messungen wurden mit einem ASAP 2010 (Micromeritics Instrument Corporation, Vereinigte Staaten) durchgeführt. Vor jeder Messung wurden die Proben getrocknet und unter Hochvakuum bei 80 °C mehrere Stunden entgast, um Oberflächenverunreinigungen und Wasser zu entfernen. Die Messungen wurden mit Stickstoff als Adsorptionsgas bei 77 K durchgeführt.

#### *Dynamische Lichtstreuung (DLS)*

Die Partikelgrößenverteilung von Lithiumfluoridpartikeln wurde mit einem Partikelgrößenanalysegerät PSA 1190 L/D (Anton Paar, Österreich) analysiert. Die Partikel wurden durch Beschallung für 1 h in Wasser dispergiert und bei Raumtemperatur gemessen. Die Partikelgrößenverteilung und die d10-, d50- und d90-Werte wurden aus der Summenkurve dieser Verteilung nach der Rosin-Rammler-Methode berechnet.

#### *Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)*

Die Kristallstruktur und Kristallitgrößen der verschiedenen Lithiumfluoridproben wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) an einem Philips X'Pert-MPD System PW 3040/00 Diffraktometer (Philips, Niederlande) unter Verwendung von  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung untersucht. Die Beugungsmuster wurden in einem  $2\theta$ -Bereich von 10° - 90° in Schritten von 0,02° aufgenommen. Die Auswertung der Diffraktogramme und die Bestimmung der Kristallitgrößen erfolgte mit der Scherrer-Gleichung unter Verwendung der Software X'Pert HighScore (Malvern Panalytical, Vereinigtes Königreich). Alle Messungen wurden in Luft bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck durchgeführt.

#### *Rasterelektronenmikroskopie (REM)*

Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen wurden mit einem Quanta FEG 250 (FEI, Vereinigte Staaten) durchgeführt. Querschnitte der Membranen wurden durch Brechen der Membranen in flüssigem Stickstoff hergestellt. Nach der Präparation wurden die Pulverproben und die Membranquerschnitte mit Gold gesputtert, um Aufladungsartefakte zu vermeiden.

#### *Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR)*

Die Infrarot-Absorptionsspektren wurden mit einem Bruker Vertex 70 FTIR-ATR-Spektrometer (Bruker, Vereinigte Staaten) mit DTGS-Detektor (RT DLaTGS) aufgenommen. Die Spektren wurden mit einer spektralen Auflösung von 1  $\text{cm}^{-1}$  von 400 – 4000  $\text{cm}^{-1}$  bei Raumtemperatur aufgenommen. Das Äquivalentgewicht (EW) der Membranen konnte mit Hilfe einer gerätespezifischen Kalibrierkurve quantifiziert werden. Für die Aufnahme der Kalibrationskurve wurden IR-Spektren von drei 3M-Ionomeren (SSC) mit unterschiedlichen Äquivalentgewichten (670, 725 und 800  $\text{g mol}^{-1}$ ) aufgenommen. Eine detaillierte Beschreibung der Technik findet sich in der Literatur.<sup>[153]</sup> Durch die Kalibrationskurve konnten die EWs verschiedener 3M SSC-Ionomermembranen durch Aufnahme eines einzelnen IR-Spektrums quantifiziert werden.

### *Raman-Spektroskopie*

Die Raman-Messungen wurden mit einem konfokalen Raman-Mikroskop WITec alpha 300 RA (WITec, Deutschland) durchgeführt. Als Anregungsquelle wurde ein Laser mit einer Wellenlänge von 532 nm und einer Leistung von 40 mW verwendet. Das Äquivalentgewicht (EW) der Membranen wurde mit Hilfe einer gerätespezifischen Kalibrierkurve quantifiziert. Die Kalibrierung für das Äquivalentgewicht wurde durch Aufnahme von Raman-Spektren des 3M-Ionomers für vier verschiedene Äquivalentgewichte (670, 725, 800 und 980 g mol<sup>-1</sup>) bestimmt. Eine detaillierte Beschreibung der Technik und der Bestimmung der geräte- und PFSA-spezifischen Kalibrierkurve findet sich in der Literatur.<sup>[154]</sup> Durch die Kalibrationskurve konnten die EWs verschiedener Ionomermembranen durch Aufnahme eines einzelnen Raman-Spektrums quantifiziert werden. Die Raman-Messungen wurden von Maximilian Maier in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Dr. Thomas Böhm (Helmholtz Institute Erlangen-Nürnberg for Renewable Energy) durchgeführt und ausgewertet.

### *Flüssig-Kernspinresonanz-Spektroskopie (NMR)*

Die <sup>1</sup>H-, <sup>19</sup>F- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren der Fluoranthenderivate und deren Vorstufen wurden mit einem JEOL ECS 400 Multikanal-Spektrometer (JEOL, Japan) bei Frequenzen von 399,65; 100,40 und 376,00 MHz durchgeführt. Die deuterierten Lösungsmittel CDCl<sub>3</sub> und DMSO-*d*6 wurden von euriso-top sowie Sigma Aldrich bezogen. Die Lösungsmittelpeaks wurden als interner Standard verwendet (<sup>1</sup>H-NMR: CDCl<sub>3</sub> 7,26 ppm; DMSO-*d*6 2,50 ppm; <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR: CDCl<sub>3</sub> 77,0 ppm; DMSO-*d*6 39,52 ppm). Die chemischen Verschiebungen (in ppm) sind für die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren relativ zum Tetramethylsilan-Signal (TMS) und für die <sup>19</sup>F-NMR-Spektren zum Trichlorfluormethan-Signal angegeben. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit der Software MestReNova Version 10.0.2.

### *Festkörper-Kernspinresonanz-Spektroskopie (ssNMR)*

Alle <sup>13</sup>C-(*cross polarization magic-angle-spinning*, CP MAS)-NMR-Experimente wurden mit einem Bruker Avance-III HD Spektrometer (Bruker, Vereinigte Staaten) durchgeführt. Die <sup>13</sup>C-( $\nu_0 = 150,9$  MHz) MAS-NMR-Spektren wurden mit einem rampenförmigen <sup>13</sup>C{<sup>19</sup>F} CP-Experiment mit einer 1,3-mm-Dreifachresonanzsonde und einer Spinfrequenz von 60 kHz und einer Kontaktzeit von 1,2 ms aufgenommen. Alle <sup>13</sup>C- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurden mit dem Sekundärstandard Adamantan auf Tetramethylsilan-Signal (TMS) referenziert. Die <sup>19</sup>F-Spektren wurden mit dem Sekundärstandard Ammoniumperfluorooctanoat auf das Trichlorfluormethan-Signal referenziert. Die Messungen wurden von Anika Mauel in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe Senker (Anorganische Chemie III / Universität Bayreuth) durchgeführt und ausgewertet.

### *Thermogravimetrische Analyse (TGA)*

Thermogravimetrische Analysen (TGA) wurden an einem Netzsch STA 449 C-Gerät (Netzsch, Deutschland) unter Sauerstoffatmosphäre durchgeführt. Für die Datenanalyse wurde die Proteus-Software von Netzsch verwendet.

### *Dynamisch-mechanische Analyse (DMA)*

Dynamisch-mechanische Analysen (DMA) wurden an einem MCR 702e MultiDrive Gerät (Anton Paar, Österreich) durchgeführt. Für die DMA-Analyse wurden etwa 300 µm dicke Membranen hergestellt. Die Proben wurde mit einem 3,5 mm × 0,8 mm großen Stanzeisen ausgestanzt und zwischen die Spannklemmen gelegt. Alle Membranen wurden mit einer Frequenz von 1 Hz getestet. Die Temperaturrampe wurde von Raumtemperatur auf 150 °C mit einer Rampenrate von 2,5 K min<sup>-1</sup> eingestellt.

### *Zugversuche*

Die Zugversuche wurden an einem Gabo Eplexor 500N (Netsch, Deutschland) durchgeführt. Für jeden Versuch wurde eine Messlänge von 20 mm festgelegt und eine Verschiebegeschwindigkeit von 0,2 mm min<sup>-1</sup> gewählt. Der Messbereich wurde auf 100% Dehnung eingestellt. Die aufgezeichneten Kraft-Weg-Daten wurden zur Berechnung von Spannung und Dehnung verwendet, die als technische Dehnung und Spannung angegeben werden.

### *Kleinwinkel-Röntgenstreuung (SAXS)*

Kleinwinkel-Röntgenstreuungsexperimente (SAXS) wurden an einem Xeuss 3.0 (Xenocs, Frankreich) der Arbeitsgruppe Herzig (Universität Bayreuth) von Christopher Greve durchgeführt. Das Gerät war mit einer Kupferquelle ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) ausgestattet. Streubilder wurden mit einem Eiger2 R 1M-Detektor (Dectris, Schweiz) mit 1028 × 1062 Pixeln und einer Pixelgröße von 75 µm × 75 µm in einem Abstand von 0,3 m von der Probe aufgenommen (abgeleitet von der AgBeh-Kalibrierung). Die Strahlgröße (*beam size*) wurde auf 0,5 mm × 0,5 mm eingestellt, und jede Probe wurde mit einer Belichtungszeit von 30 min für 2 h unter Luftatmosphäre gemessen. Die gemessenen SAXS-Streumuster wurden gemittelt und der Hintergrund für Luftstreuung korrigiert. Die genauen Peak-Positionen wurden durch Fit-Funktionen für jedes einzelne Peak-Profil durch eine Gauß-Funktion mit XSACT 2.0 (Xenocs, Frankreich) bestimmt.

### *Ionenaustauschkapazitätsmessungen (IEC)*

Die Ionenaustauschkapazität (IEC) der Membranen wurde durch Säure-Base-Titration ermittelt. Vor der Titration wurden die Membranen für 2 h bei 80 °C getrocknet und anschließend für 24 h bei 80 °C in einer wässrigen 1 M NaCl-Lösung eingelegt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Membran aus der Lösung genommen und diese mit einer wässrigen 0,05 M NaOH-Lösung unter Verwendung von Bromthymolblau als Indikator rücktitriert. Aus der benötigten Menge an NaOH konnten die Ionenaustauschkapazitäten mit Gleichung 13 bestimmt werden.

$$IEC = \frac{V(\text{NaOH}) \cdot c(\text{NaOH})}{m_{\text{trocken}}} \quad (13)$$

, wobei  $V$  dem Titrationsvolumen von NaOH,  $c$  der Konzentration an NaOH und  $m_{\text{trocken}}$  der Trockenmassen entspricht. Die angegebenen Werte entsprechen den Mittelwerten aus fünf Messungen.

### Wasseraufnahmemessungen (WU)

Die Wasseraufnahme (WU) wurde gravimetrisch mit einer Präzisionswaage ABT 220-5DM (Kern, Deutschland; Genauigkeit 0,01 mg) bestimmt. Die Membranen wurden dafür zunächst für 2 h bei 60 °C getrocknet und anschließend gewogen, um die Trockenmasse ( $m_{trocken}$ ) zu bestimmen. Anschließend wurden die trockenen Membranen für 1 h in Milli-Q Wasser bei Raumtemperatur eingelegt. Die feuchten Membranen wurden mit Kimtech-Papier oberflächlich getrocknet und sofort gewogen, um die  $m_{feucht}$  zu bestimmen. Dies wurde fünfmal wiederholt und daraus der Mittelwert berechnet. Die Wasseraufnahme wurde nach Gleichung 14 bestimmt. Der Wassergehalt in Abhängigkeit von der Wasseraktivität ( $\lambda_{WU}$ ) wurde nach Gleichung 15 berechnet.

$$WU = \frac{m_{feucht} - m_{trocken}}{m_{trocken}} \cdot 100\% \quad (14)$$

$$\lambda_{WU} = \frac{m_{feucht} - m_{trocken}}{m_{trocken}} \cdot \frac{EW}{M(H_2O)} \quad (15)$$

, wobei  $EW$  das Äquivalentgewicht des Ionomers und  $M(H_2O)$  das Molekulargewicht von Wasser ist.

### Dynamische Dampfsorptionsmessungen (DVS)

Dynamische Wasserdampfsorptionsmessungen (DVS) wurden mit einem Q5000 Sorption Analyzer (TA Instruments, Vereinigte Staaten; Genauigkeit  $\pm 0,01\%$ ) durchgeführt, um die Wasseraufnahme der Membranen aus der Gasphase zu untersuchen. Etwa 10 mg der Membran wurden vor der Messung für 2 h bei 80 °C getrocknet. Das Messprotokoll umfasste einen isothermen Schritt bei 60 °C für 300 min, um das restliche Wasser zu entfernen. Nach den Trocknungsschritten wurden Sorptions- und Desorptionsisothermen bei 25 °C und einer relativen Feuchtigkeit (*relative humidity*, RH) zwischen 0% und 90% RH in 10%-Schritten mit einer Anstiegsrate von 0,5 % min<sup>-1</sup> durchgeführt. Die relative Feuchte wurde für 60 min zwischen 0% und 50% RH, 100 min bei 60% RH, 120 min bei 70% und 80% RH und 180 min bei 90% RH gehalten, um sicherzustellen, dass bei jedem Schritt eine konstante Feuchtigkeit herrscht. Die Messungen wurden am Helmholtz Institute Ulm in der Arbeitsgruppe „Electrochemical Energy Conversion“ (Prof. Dr. Roswitha Zeis) von Monja Schilling durchgeführt.

### In-situ Raman-Spektroskopie

Die Raman-Messungen wurden mit einem konfokalen Raman-Mikroskop WITec alpha 300 RA (WITec, Deutschland) durchgeführt. Als Anregungsquelle wurde ein Laser mit einer Wellenlänge von 532 nm und einer Leistung von 40 mW verwendet. Für in-situ-Messungen in wässriger Umgebung wurde ein spezieller, selbstgebauter Probenhalter verwendet. Das Signal wurde mit einem Zeiss W Plan-Apochromat 63x/1.0 Objektiv aufgenommen und mit einem WITec UHTS 300 VIS-Spektrometer detektiert. Die Membranen wurden vor den Raman-Messungen für mindestens 1 h in deionisiertes Wasser gelegt, um einen ausreichenden Hydratationsgrad zu erreichen. Fünf Spektren mit einer Integrationszeit von jeweils 5 s wurden summiert, um ein einziges Raman-Spektrum zu erhalten. Für das konfokale Scannen durch die Ebene wurde die Integrationszeit auf 20 ms pro Punkt mit einer

axialen Schrittweite von 1  $\mu\text{m}$  eingestellt. Die Software WITec Project FIVE+ wurde verwendet, um den Signalhintergrund von den Rohspektren zu subtrahieren. Alle weiteren Datenverarbeitungsschritte wurden mit speziell erstellten MATLAB-Skripten (MathWorks, Vereinigte Staaten) durchgeführt.

Das Wassersignal wurde durch Integration der spektralen Fläche unter dem  $\nu_s(\text{O-H})$  Peak (3000 – 3700  $\text{cm}^{-1}$ ) an jeder z-Position des Scans durch die Ebene bestimmt. Zur Korrektur von Streu- und Absorptionsverlusten innerhalb der Membran wurde eine lineare Korrekturfunktion implementiert, sodass das Raman-Signal des Wassers oberhalb und unterhalb der Probe auf gleiche Intensitätsniveaus normiert wurde. Durch Berechnung des Verhältnisses der spektralen Intensitäten des Wassersignals innerhalb der Membran und des Signals von reinem Wasser wurde der Wasservolumenanteil  $\Phi_V$  wie folgt berechnet:<sup>[155]</sup>

$$\Phi_V = \frac{N_{\text{sorbed}}}{N_{\text{pure}}} = \frac{\rho_{\text{sorbed}}}{\rho_{\text{pure}}} = \frac{S_{\text{sorbed}}}{S_{\text{pure}}} \quad (16)$$

, wobei  $\rho$  die Dichte ( $\text{g m}^{-3}$ ) des Wassers im Sondenvolumen,  $N$  die Anzahl der Moleküle im Fokusbereich und  $S$  das integrierte Signal der Ramanbande ist.

Die Raman-Messungen wurden von Maximilian Maier in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Dr. Thomas Böhm (Helmholtz Institute Erlangen-Nürnberg for Renewable Energy) durchgeführt und ausgewertet.

#### *Protonenleitfähigkeitsmessungen*

Die Messungen der Ionenleitfähigkeit der Membranen wurden in einer selbstgebauten Messkammer unter kontrollierten PEMFC-Bedingungen (Temperatur und Feuchtigkeit) mittels Impedanzspektroskopie durchgeführt. Der Aufbau basierte auf einer handelsüblichen BekkTech-Zelle. Eine detaillierte Beschreibung des Aufbaus findet sich bei Heimerdinger et al.<sup>[156]</sup> Alle Messungen wurden mit der in-plane Messmethode durchgeführt. Die Membranen wurden in rechteckige Stücke (1 cm  $\times$  2 cm) geschnitten und zwischen die Klemmen gelegt. Je nach Messumgebung wurde der Aufbau in ein mit Wasser gefülltes Becherglas gestellt oder bei einem konstanten Taupunkt von 70  $^{\circ}\text{C}$  in einem Temperaturbereich von 70  $^{\circ}\text{C}$  – 130  $^{\circ}\text{C}$  mit einer Äquilibrierungszeit von 2,5 h für jeden Temperaturschritt durchgeführt. Die Experimente wurden mit einem Hewlett Packard HP 4284A LCR-Meter (Hewlett Packard, Vereinigte Staaten) mit einer Analysefrequenz von 1 MHz – 20 Hz und einer Amplitude von 20 mV durchgeführt.

#### *Rotierende Scheibenelektrodenmessungen (RDE)*

*Elektrodenpräparation:* Der RDE-Tip ( $\varnothing = 5$  mm Kohlenstoffscheibe; Pine Research, Vereinigte Staaten) wurde zunächst mit Aluminiumoxid-Partikeln (0,3  $\mu\text{m}$  & 0,05  $\mu\text{m}$ ; Buehler) poliert, mit Milli-Q Wasser abgespült, anschließend in einem Ultraschallbad (Elmasonic P, Elma, Deutschland) mit Ethanol und Milli-Q Wasser gesäubert und mit Milli-Q Wasser abgespült.

*Tintenpräparation:* Für die Herstellung der Katalysatorfarbe wurden zunächst 30 mg des Katalysators (20 wt% Pt/C, HiSPEC 3000; Alfa Aesar) in 5 ml THF gemischt und die Suspension anschließend für 25 min in einem gekühlten Ultraschallbad (Elmasonic P, Elma,

Deutschland) beschallt. Anschließend wurden 10 µl einer Nafion-Lösung (10 wt% Nafion™ in Alkohol/Wasser-Gemisch; Sigma Aldrich) hinzugegeben und diese Suspension weitere 10 min beschallt. Die erhaltene Suspension wurde kurz vor dem Auftragen auf den RDE-Tip mit einer Sonotrode und Ultraschallprozessor (Frequenz: 20 kHz, Zeit: 30 s, Puls:Pause: 1 s:1 s, Branson Digital Sonifier W-450D, Branson Ultrasonics Corp., Vereinigte Staaten) beschallt. Danach wurden 10 µl der homogenisierten Tinte auf die Oberfläche der Kohlenstoffscheibe des RDE-Tips getropft und diese für 30 min bei 700 U min<sup>-1</sup> an Luft getrocknet. Dies resultierte in einer Platinbeladung von 50,64 µg<sub>Pt</sub> cm<sup>-2</sup>. Vor jeder Messung wurde die Qualität des RDE-Tips unter einem Olympus Stereomikroskop SZX12 (Olympus, Japan) beurteilt. Alle elektrochemischen RDE-Messungen wurden in einem 3-Elektrodenaufbau in einer frisch hergestellten 0,1 M Perchlorsäure-Lösung (Milli-Q Wasser & 70% Perchlorsäure, Ultra-Qualität ROTIPURAN; Roth) durchgeführt. Dabei diente der RDE-Tip als Arbeitselektrode, eine Platinelektrode als Gegenelektrode und eine reversible Wasserstoffelektrode (RHE) (Gaskatel, Deutschland) als Referenzelektrode. Für die Messungen unter Phosphorsäure wurde zunächst eine 85% Phosphorsäure (99,99% trace metals basis; Sigma-Aldrich) aufkonzentriert und anschließend zum Elektrolyten hinzugegeben. Ein detailliertes Verfahren zur Aufkonzentrierung von Phosphorsäure ist in der Literatur zu finden.<sup>[157]</sup> Das detaillierte RDE-Testprotokoll ist im Anhang in Kapitel 8.4 zu finden.

#### *Röntgenabsorptionsspektroskopiemessungen (XAS) mit gekoppelter Chronoamperometrie*

Die XAS-Messungen wurden an der Pt L<sub>3</sub>-Kante an der Beamline P64 PETRA III in Hamburg und am BESSY II an der BAMline in Berlin in Zusammenarbeit mit Dr. Bruna Ferreira Gomes Lobo (Lehrstuhl für Werkstoffverfahrenstechnik / Universität Bayreuth) durchgeführt. Die Messungen der Proben erfolgten im Transmissionsmodus, wobei der Strahl sowohl direkt durch die Probe als auch durch eine Referenzplatinfolie geleitet wurde. Alle Messungen wurden in einer speziell für Synchrotronmessungen angefertigten elektrochemischen Halbzelle durchgeführt. Für jeden Messpunkt wurden vier Spektren mit einer Dauer von jeweils etwa 5 min (quick-EXAFS) im Bereich von  $E_0$  11200 – 12500 eV bei fünf verschiedenen Potentialen (0,25 V; 0,5 V; 0,7 V; 0,8 V; 0,9 V) bei Raumtemperatur aufgenommen. Die  $\Delta\mu$ -XANES-Messungen der Pt/C-Elektroden wurden am BESSY II an der BAMline in Berlin durchgeführt. Die Messungen erfolgten mit derselben Messzelle, jedoch wurden die Spektren bei anderen Potentialen bei Raumtemperatur aufgenommen: 0,02 V; 0,15 V; 0,35 V; 0,6 V; 0,8 V; 0,9 V. Informationen über den in-situ/operando Halbzellenaufbau sind in der Arbeit von Gomes et al.<sup>[130]</sup> zu finden. Die Arbeitselektrode bestand aus einer selbst hergestellten Pt/C-Elektrode (siehe *Elektrodenherstellung (XAS-Messungen)*), als Gegenelektrode diente ein Platindraht und als Referenzelektrode eine reversible Wasserstoffelektrode (Gaskatel, Deutschland). Als Elektrolyt wurde 1 M HClO<sub>4</sub> (Milli-Q Wasser & 70% Perchlorsäure, Ultra-Qualität ROTIPURAN; Roth) verwendet.

#### *Röntgenabsorptions-Feinstrukturspektroskopie (EXAFS-Analyse)*

Die Spektren wurden in Zusammenarbeit mit dem Programm Athena<sup>[158]</sup> im Bereich von 150 – 950 eV in Bezug auf die Adsorptionskante normiert und die angepassten Spektren für weitere Auswertungen und Fits in das Programm Artemis übertragen. Die entsprechenden

Streupfade wurden mit dem bereits in das Programm Artemis<sup>[159]</sup> eingebetteten Atomcode<sup>[159]</sup> erzeugt und extrahiert. Untersucht wurden die Pt-Pt- und Pt-O-Streupfade der ersten Schale. Für alle Berechnungen wurde der Debye-Waller-Faktor ( $\sigma^2$ ) für Pt-Pt berechnet (Tabelle 25). Der  $\sigma^2$ -Parameter für Pt-O wurde auf  $0,02 \text{ \AA}^2$  festgelegt. Der  $E_0$ -Wert wurde für alle Streupfade desselben Spektrums als gleich angenommen. Die Anfangswerte von  $E_0$  und  $\sigma^2$  wurden anhand des Fits der Pt-Referenzfolie abgeschätzt. Die Koordinationszahl  $N$  wurde in Bezug auf den Parameter "amp" im Programm Artemis gemäß der folgenden Gleichung bestimmt:

$$N = amp \times \frac{N_{theor.}}{S_0^2} \quad (17)$$

, wobei  $S_0^2 = 0,772$  für die Pt  $L_3$ -Kante entspricht (erhalten durch Pt-Folien-Referenz)<sup>[160]</sup>. Die theoretischen Koordinationszahlen betragen:  $N_{theor.}(\text{Pt-Pt}) = 12$  and  $N_{theor.}(\text{Pt-O}) = 6$ .

Die Auswertung der Spektren erfolgte in Zusammenarbeit mit Dr. Bruna Ferreira Gomes Lobo (Lehrstuhl für Werkstoffverfahrenstechnik / Universität Bayreuth).

#### *LT-/IT-PEMFC-Testprotokoll*

Niedertemperatur- (LT) und Mitteltemperatur- (IT) PEMFC-Tests wurden an einem Evaluators-C50-LT (Horiba-FuelCon, Deutschland) in einer selbstgebauten Einzelzelle bei drei verschiedenen Temperaturen (80 °C, 120 °C und 130 °C) durchgeführt. Die Steuerung und Regelung der Medienversorgung sowie die Überwachung der Zellen erfolgte mit der Software Testwork (Horiba-FuelCon, Deutschland). Alle Zelltests wurden im Wasserstoff-Luft-Modus durchgeführt. Hochfrequenzwiderstands- (*high frequency resistance*, HFR) Messungen wurden bei 1 kHz mit einer AC-Störung von  $2,5 \text{ mA cm}^{-2}$  für 60 s mit einem Impedanzspektrumanalysator – TrueData-EIS (frequency response analyzer) (Horiba-FuelCon, Deutschland) vor und nach jeder aufgezeichneten Polarisationskurve bei einem Laststrom von  $0,2 \text{ A cm}^{-2}$  gemessen.

Für die Einlaufprozedur (*break-in procedure*) wurde die Zelle zunächst auf 45 °C aufgeheizt. Die Gase wurden auf 85 °C und 20% RH mit konstanten Flussraten von  $0,5 \text{ l min}^{-1}$  auf der Anodenseite und  $1,5 \text{ l min}^{-1}$  auf der Kathodenseite eingestellt. Nachdem die Zelle einen stabilen Zustand erreicht hatte, wurde ein konstanter Strom von  $0,11 \text{ A cm}^{-2}$  für 3 h angelegt. Danach wurde die Zelltemperatur auf 80 °C erhöht, und es wurden drei galvanostatische Polarisationskurven mit ansteigenden Stromschritten aufgezeichnet, die jeweils für 2 min gehalten wurden (OCV bis zu 0,2 V). Nach den Konditionierungsschritten wurden Polarisationskurven, Hochfrequenzwiderstands-Messungen (HFRs) und Alterungstests durchgeführt. Die verwendeten Testparameter basieren auf den harmonisierten Prüfprotokollen für Automobilanwendungen der Europäischen Kommission.<sup>[161]</sup> Weitere Informationen und Prüfparameter sind im Anhang in Kapitel 8.2 zu finden.

#### *Leerlaufspannungsalterungstests (open circuit voltage tests, OCV)*

OCV-Alterungstests wurden anhand verschiedener harmonisierter Testprotokolle durchgeführt. Dabei dienten die Protokolle der Europäischen Kommission<sup>[161]</sup> oder des U.S. Department of Energy (DOE)<sup>[162]</sup> als Vorlage oder wurden direkt adaptiert. Es wurden jeweils Alterungstests bei 80 °C, 120 °C und 130 °C durchgeführt. Vor jedem Test wurde die Zelle

zunächst konditioniert (siehe Einfahrprozedur für LT-/IT-PEMFC-Tests) und eine Polarisationskurve mit ansteigenden Stromschritten (jeweils 2 min gehalten) bis zu einer Potentialgrenze von 0,2 V aufgenommen und HFR-Messungen durchgeführt. Die Zelle wurde für 24 h (80 °C) oder 6 h (120 °C & 130 °C) bei Leeraufspannung betrieben und anschließend wieder Polarisationskurven aufgezeichnet und HFR-Messungen durchgeführt. Die OCV-Tests wurden beendet, wenn die Zelle eine Potenzialgrenze von 0,6 V erreichte. Detaillierte Zellparameter und eine visualisierte Darstellung der Protokolle sind im Anhang in Kapitel 8.2 (Abbildung 57 & Tabelle 9 – Tabelle 11) zu finden.

#### *Lastwechselalterungstests (Fuel Cell Dynamic Load Cycle – FC-DLC)*

Lastwechselalterungstests (Lastzyklentests) wurden anhand des FC-DLC (Fuel Cell Dynamic Load Cycle)-Protokolls bei 80 °C sowie 120 °C durchgeführt. Dabei diente das Protokoll der Europäischen Kommission<sup>[161]</sup> als Vorlage. Vor jedem Test wurde die Zelle zunächst konditioniert (siehe Einfahrprozedur für LT-/IT-PEMFC Tests) und eine Polarisationskurve mit ansteigenden Stromschritten (jeweils 2 min gehalten) bis zu einer Potentialgrenze von 0,2 V aufgenommen. Abbildung 59 zeigt das Lastprofil eines Zyklus aufgetragen über die Zeit. Jeder Lastzyklus beinhaltet 35 Testschritte mit neun verschiedenen Lastschritten: 0%; 5%; 12,5%; 26,7%; 29,2%; 41,7%; 58,3%; 83,3% und 100% (Abbildung 59). Die Zelle wurde zunächst bei 0,65 V für 5 min betrieben und der sich einstellende Strom als Teststrom (100%-Last) verwendet. Die FC-DLC-Tests bei 80 °C beinhalteten 280 Zyklen, die Tests bei 120 °C insgesamt 36 Zyklen, wobei der Test nach jeweils 70 Zyklen bzw. 12 Zyklen durch eine Polarisationskurve unterbrochen wurde. Informationen zu den Zellparametern und eine visualisierte Darstellung der Protokolle sind im Anhang in Kapitel 8.2 (Abbildung 58, Tabelle 9 & Tabelle 10) zu finden.

#### *HT-PEMFC-Testprotokoll*

Die HT-PEMFC-Tests wurden an einem speziell konstruierten Prüfstand der Arbeitsgruppe „Electrochemical Energy Conversion“ von Prof. Dr. Roswitha Zeis am Helmholtz Institute Ulm mit der Unterstützung von Michael Braig durchgeführt. Zunächst wurde jede Zelle mit einem Stickstoffstrom von 10 ml min<sup>-1</sup> (10 smlpm) auf Anoden- und Kathodenseite auf 160 °C aufgeheizt. Die anschließende Konditionierung erfolgte bei 200 mA cm<sup>-2</sup> mit einer Stöchiometrie von  $\lambda_{\text{H}_2} = 1,8$  an der Anode und  $\lambda_{\text{Luft}} = 2$  an der Kathode. Anschließend wurden EIS-Messungen mit einem Zennium-Potentiostaten (Zahner Elektrik, Deutschland) bei Stromlasten von 0,05 A cm<sup>-2</sup>, 0,2 A cm<sup>-2</sup> und 0,5 A cm<sup>-2</sup> mit einer Amplitude von 2,5 mA cm<sup>-2</sup> von 200 kHz – 100 mHz durchgeführt. Für die Zelltests wurden die gleichen Stöchiometrien wie bei der Konditionierung verwendet. Impedanzspektren und Polarisationskurven wurden bei 160 °C und 180 °C aufgenommen. Die Polarisationskurven wurden mit ansteigenden Stromschritten (jeweils 3 min gehalten) bis zu einer Potentialgrenze von 0,3 V aufgenommen.

#### *Distribution of relaxation times (DRT)-Analyse*

Die Impedanzspektren wurden durch die Analyse der Verteilung der Relaxationszeiten (*distribution of relaxation times*, DRT) mit der Software Relaxis3 (rhd Instruments, Deutschland) durch Michael Braig weiter ausgewertet. Für die Transformation wurden nur Daten zwischen 100 kHz und 100 mHz verwendet, da die Induktivität bei höheren Frequenzen

die Zuverlässigkeit der jeweiligen Daten verringert. Der Regulationsparameter wurde nach dem beschriebenen Verfahren von Braig et al.<sup>[163]</sup> auf  $5 \times 10^{-5}$  festgelegt. Der Regulationsparameter wurde reduziert, bis die Abweichung zwischen den gemessenen Daten und dem aus der DRT rekonstruierten Impedanzspektrum konstant blieb.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse unterteilt in die drei verschiedenen Themen (I) *Kompositmembranen für IT-PEMFC-Anwendungen*; (II) *Recycling von PFSA-basierten Membranen* und (III) *Additivmodifikation von HT-PEMFC-Elektroden* dargestellt, beschrieben und diskutiert.

### 4.1 Kompositmembranen für IT-PEMFC-Anwendungen

Im folgenden Kapitel werden Synthesewege und Modifikationen von verschiedenen anorganischen Additiven für die Funktionalisierung von PFSA-Membranen sowie deren Charakterisierung und Implementierung in PFSA-Membranen beschrieben. Im Weiteren wird die Herstellung der Kompositmembranen und deren materialtechnische und elektrochemische Charakterisierung gezeigt und diskutiert. Dieses Kapitel enthält bereits eigene veröffentlichte Forschungsergebnisse.<sup>[109,114,164]</sup>

Die Kombination von Additiven und Ionomer kann die Materialeigenschaften, wie zum Beispiel die thermische und mechanische Stabilität, das Wassermanagement bzw. die Wassersorption und damit die Anwendung in der Brennstoffzelle grundlegend beeinflussen. Dabei spielt das verwendete Additiv, dessen Form, die spezifische Oberfläche und die Konzentration im Ionomer eine übergeordnete Rolle, um die funktionsrelevanten Eigenschaften positiv zu beeinflussen. Die Verwendung von Metallfluoriden als Additive in PFSA-Membranen wurde bereits in verschiedenen Veröffentlichungen diskutiert. Dabei zeigten unter anderem  $\text{CaF}_2$ - und  $\text{LiF}$ -modifizierte Membranen eine erhöhte ionische Leitfähigkeit, insbesondere bei höheren Temperaturen bis zu 130 °C und bei reduzierten relativen Feuchten.<sup>[108,110]</sup> Basierend auf diesen Vorarbeiten wurde sich in dieser Arbeit auf die Verwendung von Lithiumfluorid als Additiv konzentriert. Um den Einfluss der Partikelgrößen und der Partikelform des Additivs zu untersuchen, wurden zwei verschiedene Arten von Lithiumfluorid verwendet. Ausgehend von kommerziellem Lithiumfluorid, im weiteren als  $\text{LiF(k)}$  bezeichnet, wurde ein Nassmahlverfahren nach Wall et al.<sup>[165]</sup> verwendet, um die Partikelgröße zu verringern und gleichzeitig die kubische Partikelstruktur aufzubrechen. Das so entstandene gemahlene Lithiumfluorid wird nachfolgend als  $\text{LiF(m)}$  bezeichnet.

#### 4.1.1 Herstellung der Lithiumfluorid-Kompositmembranen

##### *Charakterisierung von Lithiumfluorid*

Die Röntgenpulverdiffraktogramme der zwei verschiedenen Lithiumfluoride sind in Abbildung 14a dargestellt. Alle Proben zeigen eine kristalline Struktur, eine identische Gitter-Phase wobei die Reflexe der Referenzkarte (ICDD-PDF-4-2020-00-004-0857) von Lithiumfluorid zugeordnet werden können. Die Reflexe zeigen eine Verbreiterung von  $\text{LiF(k)}$  zu  $\text{LiF(m)}$ , was auf eine Verringerung der Teilchengröße durch den Mahlprozess hinweist. Die durch die Scherrer-Gleichung abgeschätzten Kristallitgrößen liegen für  $\text{LiF(k)}$  bei  $52 \pm 3$  nm und für  $\text{LiF(m)}$  bei  $16 \pm 1$  nm.

Die Rasterelektronenmikroskopaufnahmen der Lithiumfluoridpulver sind in Abbildung 14 gezeigt. Abbildung 14b zeigt kubische LiF(k)-Partikel mit Kantenlängen zwischen 1 – 10  $\mu\text{m}$ , welche die typische Lithiumfluorid-Morphologie besitzen.<sup>[166]</sup> Die LiF(m)-Partikel zeigen keine kubischen Strukturen, sondern strukturlose Partikel mit Kantenlängen im Bereich von 100 nm – 10  $\mu\text{m}$ .

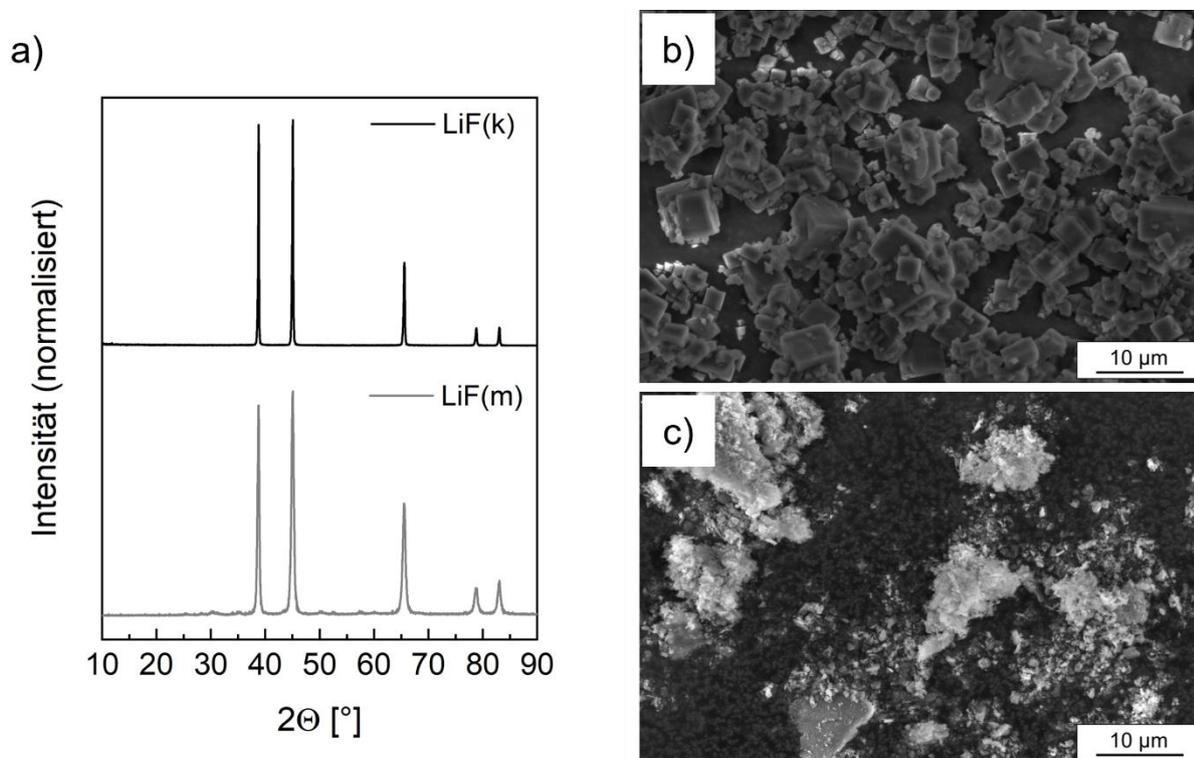


Abbildung 14. Röntgendiffraktogramme von LiF(k) und LiF(m) (a), REM-Aufnahmen von LiF(k)- (b) und LiF(m)-Partikeln (c). Reprinted (adapted) with permission from M. Kutter, A. Hilgert, M. Maier, M. Schilling, C. Greve, R. Loukrakpam, W. Hagemeier, A. Rosin, M. Muggli, E. M. Herzig, R. Zeis, T. Böhm, T. Gerdes, C. Roth, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2025**, *7*, 599–610. Copyright 2025 American Chemical Society.

Die beobachteten Kantenlängen stimmen gut mit den in der DLS-Analyse erhaltenen Partikelgrößen überein. Die entsprechenden  $d_{10}$ -,  $d_{50}$ - und  $d_{90}$ -Werte sind in Tabelle 1 angegeben. Vergleicht man die  $d_{50}$ -Werte der beiden Fluoride, so verringert sich die Größe für das LiF(m) von 7  $\mu\text{m}$  auf 0,65  $\mu\text{m}$ . Durch eine deutliche Tendenz zur Agglomeratbildung der gemahlten Partikel wurden die beobachteten Größen leicht zu höheren Werten verschoben.

Demselben Trend folgen auch die BET-Messungen der beiden Lithiumfluoridpulver. Die spezifische Oberfläche des LiFs steigt durch den Mahlprozess von 1,3  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  für LiF(k) auf 21,8  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  für das LiF(m) an. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass der Mahlprozess nicht nur die Partikelgröße um ein 10-faches verkleinert, sondern sich auch die spezifische Oberfläche vervielfacht, hervorgerufen durch das Aufbrechen der Kristallstruktur. Alle wichtigen Parameter sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1. Ermittelte Kristallgrößen aus den XRD-Diffraktogrammen mittels Scherrer-Gleichung, Partikelgrößenverteilung (d10-, d50- und d90-Werte), durchschnittliche Partikelgrößen ermittelt aus REM-Bildern sowie die spezifische Oberfläche (BET-Analyse) der LiF(k)- LiF(m)-Partikel. Reprinted (adapted) with permission from M. Kutter, A. Hilgert, M. Maier, M. Schilling, C. Greve, R. Loukrakpam, W. Hagemeyer, A. Rosin, M. Muggli, E. M. Herzig, R. Zeis, T. Böhm, T. Gerdes, C. Roth, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2025**, *7*, 599–610. Copyright 2025 American Chemical Society.

Parameter	LiF(k)	LiF(m)
Kristallitgröße [nm] (XRD)	52 ± 3	16 ± 1
Partikelgröße [µm] (REM)	1 – 10	0,1 – 10
d10 [µm]	3,47	0,12
d50 [µm]	6,98	0,65
d90 [µm]	12,82	18,76
Spez. Oberfläche [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ] (BET)	1,3	21,8

#### *Einfluss des Lösungsmittelsystems auf die Kompositmembranstruktur*

Lösungsmittel spielen bei der Herstellung von Membranen eine wichtige Rolle. Die meisten Membranen werden aus PFSA-Dispersionen gegossen, um die Schichtdicke einfach einstellen zu können, oder um Additive oder verstärkende Polymere einzubringen. Das bei der Herstellung verwendete Lösungsmittelsystem und die darauffolgende thermische Behandlung beeinflussen maßgeblich die Membranstruktur, die Kristallinität und damit ihre thermische und mechanische Stabilität, sowie die Protonenleitfähigkeit.<sup>[167–169]</sup>

Die Verwendung des passenden Lösungsmittelsystems ist auch für die Herstellung von Kompositmembranen essenziell, um eine vernetzte Membranstruktur und damit eine thermisch und mechanisch stabile Membran zu erhalten. Des Weiteren muss das Lösungsmittel kompatibel mit dem verwendeten Additiv sein, damit eine stabile Suspension aus Ionomer, Additiv und Lösungsmittel entsteht, um eine gleichmäßige Verteilung der Additivpartikel in der späteren Membran zu gewährleisten. Vorarbeiten zu metallfluoridhaltigen Kompositmembranen zeigten, dass eine gut vernetzte Membranstruktur nur in einem glykoletherbasierten Lösungsmittel mit anschließendem Ionenaustausch möglich ist.<sup>[110]</sup> Für eine großtechnische Umsetzung dieses Konzepts ist jedoch ein Lösungsmittelsystem auf Basis von Wasser und einem kurzkettigen Alkohol notwendig.<sup>[170]</sup> Erste Versuche mit Alkohol-Wasser-basierten Systemen zeigten, dass es beim strukturgebenden thermischen Behandlungsschritt zur Rissbildung in LiF-Kompositmembranen kommt (Abbildung 15a). Durch die polare Lösungsmittelumgebung, die stark polaren Additive, wie z. B. LiF, die mit den Sulfonsäuregruppen des Ionomers interagieren, kommt es zu einer schwächeren Vernetzung des strukturgebenden Polymerrückgrates und folglich zu einer verminderten Stabilität der Membranstruktur. Um die Vernetzung des PTFE-Gerüsts zu verbessern, wurde an der Auswahl des richtigen Alkohol/Wasser-Gemisches gearbeitet und gleichzeitig eine optimale Zusammensetzung gesucht. Die Zusammensetzung des Lösungsmittelsystems muss so gewählt werden, dass

ein ausreichend unpolarer Anteil vorhanden ist, der mit dem Polymerrückgrat wechselwirkt ohne den polaren Anteil, welcher mit der Sulfonsäuregruppe der Seitenkette und dem Additiv wechselwirkt, zu stark zu verringern. Um sowohl das beste Lösungsmittelsystem als auch dessen Zusammensetzung zu ermitteln, wurde eine Testreihe mit LiF(k) als Additiv und dem 3M-800EW Ionomer durchgeführt. Für die Ermittlung des Lösungsmittelsystems wurden drei der gängigsten industriell verwendeten Alkohole, 1-Propanol, 2-Propanol und Ethanol, verwendet. Der Wasseranteil im Lösungsmittelgemisch wurde schrittweise von 30% auf 5% verringert. Dabei zeigte sich für die Auswahl des Alkohols ein klarer Trend. Eine geringere Polarität des Alkoholes verbessert die Strukturausbildung der LiF-Kompositmembran. Gleichzeitig war auch die Verringerung des Wasseranteils notwendig, um die Polarität des Gemisches zu senken. Je geringer der Wasseranteil, desto besser war die resultierende Membranstruktur. Bei einem Wasseranteil von 30% und 20% kam es beim Trocknen und dem darauffolgenden Behandlungsschritt bei 180 °C nur zu einer mäßigen Polymervernetzung. Ab einem Wasseranteil von unter 10% gelang die Herstellung von vernetzten Kompositmembranen. Die besten Ergebnisse konnten mit 1-Propanol und einem Wasseranteil von 5% erreicht werden (Abbildung 15b).

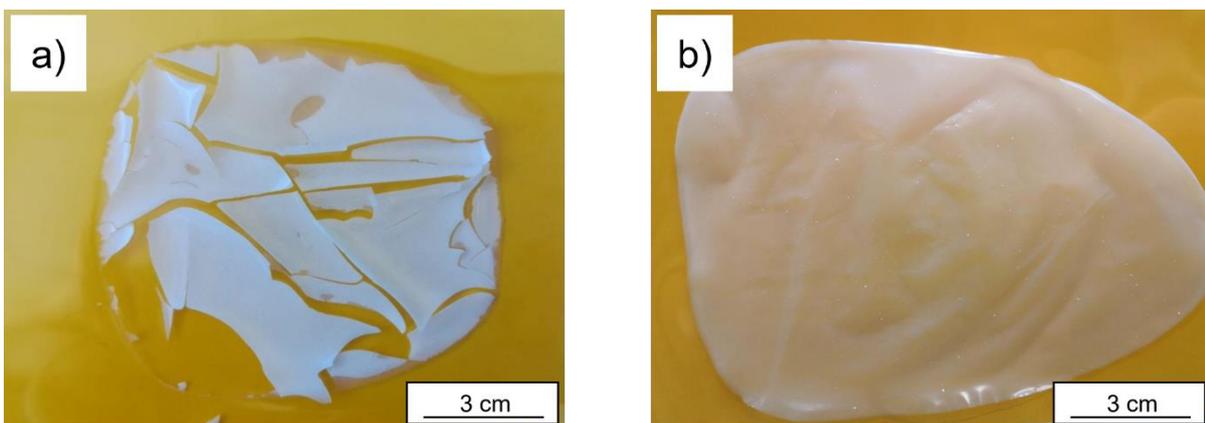


Abbildung 15. Gerissene LiF(k)-Kompositmembran (Lösungsmittelverhältnis: Ethanol/Wasser 70/30). (a); LiF(k)-Kompositmembran (Lösungsmittelverhältnis: 1-Propanol/Wasser 95/5) (b).

### Evaluierung und Auswahl einer geeigneten Additivkonzentration

Um die optimale Lithiumfluoridkonzentration in der Membran zu ermitteln, wurden zunächst LiF(k)-Kompositmembranen mit verschiedenen Additivkonzentrationen zwischen 4 wt% und 20 wt% hergestellt und diese durch Wasseraufnahmetests und Leitfähigkeitsmessungen miteinander verglichen (Abbildung 16a & b). Dieses Vorgehen ermöglichte eine erste Abschätzung der erwarteten Leistung der Membranen in der späteren Brennstoffzellenanwendung.

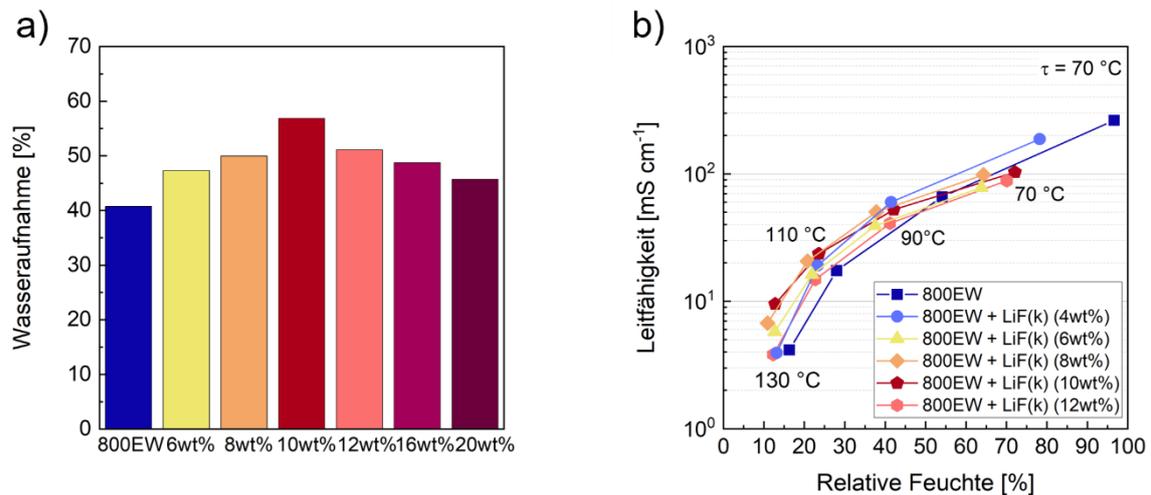


Abbildung 16. Messergebnisse der gewichtsabhängigen Wasseraufnahme der 800EW Membran und verschiedenen LiF(k)-Kompositmembranen bei 25 °C (a) und Protonenleitfähigkeit in Abhängigkeit der Zelltemperatur bei einem konstanten Taupunkt von 70 °C, der 800EW Membran und verschiedener LiF(k)-Kompositmembranen (b). Reprinted (adapted) with permission from M. Kutter, A. Hilgert, M. Maier, M. Schilling, C. Greve, R. Loukrakpam, W. Hagemeyer, A. Rosin, M. Muggli, E. M. Herzig, R. Zeis, T. Böhm, T. Gerdes, C. Roth, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2025**, 7, 599–610. Copyright 2025 American Chemical Society.

Abbildung 16a zeigt die Wasseraufnahme der 800EW-Referenzmembran und der LiF(k)-Kompositmembranen mit verschiedenen Additivkonzentrationen zwischen 6 wt% und 20 wt%. Vergleicht man die Wasseraufnahme der verschiedenen Membranen miteinander, zeigt sich, dass diese mit zunehmender Additivkonzentration langsam ansteigt. Bei einer LiF(k)-Additivkonzentration von 10 wt% zeigt sich ein Maximum für die gewichtsabhängig gemessene Wasseraufnahme. Diese liegt bei ca. 58%. Erhöht man die Additivbeladung weiter, so sinkt die Wasseraufnahme wieder stetig ab. Eine zu hohe Beladung führt hierbei zu einer schlechteren Ausbildung der erforderlichen Membranstruktur und der daraus resultierenden Ausbildung von hydrophilen Clustern und Wasserkanälen sowie zur Blockade von Wasserkanälen. Eine zu geringe LiF(k)-Konzentration (6 wt% LiF(k)) zeigt, dass die Struktureigenschaften einer unmodifizierten Membran zwar beibehalten werden, jedoch kommt hierbei die Wechselwirkung des polaren Additivs mit den Wassermolekülen über die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen nur geringfügig zum Tragen. Durch die Steigerung der Additivkonzentration auf 10 wt% ist für die Additiv-Wassermolekül-Wechselwirkung ein Optimum erreicht.

Mittels der Leitfähigkeitsmessungen unter verschiedenen Betriebsbedingungen konnten neben der Bestimmung der Leitfähigkeit auch erste Abschätzungen zur thermischen Stabilität und den Wassersorptionseigenschaften der Membranen in verschiedenen Temperaturbereichen gewonnen werden. In Abbildung 16b sind fünf verschiedene LiF(k)-Kompositmembranen mit unterschiedlichen Additivkonzentrationen dargestellt. Verglichen werden diese mit einer unmodifizierten 800EW-Membran, die für alle weiteren Untersuchungen als Referenz genommen wird, um den Einfluss der Additivmodifizierung zu untersuchen. Die 800EW zeigt bei einer Temperatur von 70 °C und einer hohen relativen Feuchte von ungefähr 95% RH eine Leitfähigkeit von über 263 mS cm<sup>-1</sup>. Wie zu erwarten, nimmt diese bei höherer Temperatur und Feuchte ab. In dem speziell für die IT-PEMFC interessanten Temperaturbereich von 110 – 130 °C nimmt die Leitfähigkeit jedoch erheblich ab. Im Gegensatz dazu zeigen die LiF-modifizierte Membranen, insbesondere im hohen Temperaturbereich bei geringer relativer Feuchtigkeit, eine erhöhte Leitfähigkeit gegenüber der Referenzmembran. Vergleicht man die verschiedenen Additivkonzentrationen miteinander, so zeigt sich, dass eine zu hohe Additivbeladung, wie z. B. 12 wt% zu einer schlechteren Leitfähigkeit im Temperaturbereich von 90 – 130 °C führt. Eine zu hohe Beladung führt hierbei zu einer schlechteren Ausbildung der erforderlichen Membranstruktur, sodass eine geringere Wassersorption erfolgt. Eine zu geringe LiF(k)-Konzentration (4 wt% LiF(k)) zeigt in diesem Test, dass die Eigenschaften einer unmodifizierten Membran beibehalten werden. Es kommt zwar zu einer guten Vernetzung der Seitenketten und einer starken Ausbildung des Rückgrates, eine Steigerung der thermischen Stabilität und eine Erhöhung der Wassersorption bei IT-PEMFC-Bedingungen konnte jedoch nicht beobachtet werden. Die Membranen mit Additivkonzentrationen von 8 wt% bzw. 10 wt% zeigen über den Temperaturbereich von 90 – 130 °C eine erhöhte Leitfähigkeit gegenüber der 800EW und allen weiteren LiF(k)-Membranen. Die Kompositmembran mit 10 wt% zeigt dabei die höchsten Leitfähigkeitswerte aller getesteten Membranen bei 110 – 130 °C. Es wird davon ausgegangen, dass bei dieser Additivkonzentration eine kritische Grenze bzgl. der Kontaktstellen zwischen Partikeln und Ionomer erreicht ist, sodass bei einer weiteren Zugabe von LiF-Partikeln der Protonentransport an der Grenzfläche nicht mehr verstärkt wird und die thermische Stabilität abnimmt.

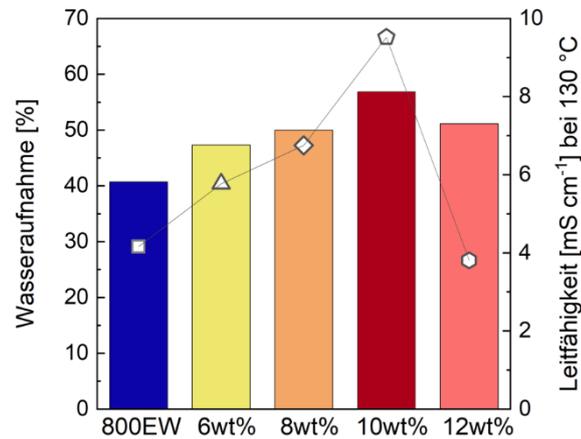


Abbildung 17. Messergebnisse der gewichtsabhängigen Wasseraufnahme der 800EW-Membran und der LiF(k)-Kompositmembranen (6 – 12 wt%) bei 25 °C in Korrelation mit der Protonenleitfähigkeit der Membranen bei 130 °C und konstantem Taupunkt von 70 °C. Reprinted (adapted) with permission from M. Kutter, A. Hilgert, M. Maier, M. Schilling, C. Greve, R. Loukrakpam, W. Hagemeyer, A. Rosin, M. Muggli, E. M. Herzig, R. Zeis, T. Böhm, T. Gerdes, C. Roth, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2025**, 7, 599–610. Copyright 2025 American Chemical Society.

Korreliert man die gewichtsabhängige Wasseraufnahme der Membranen mit der gemessenen Leitfähigkeit bei 130 °C, so ist ein Zusammenhang zwischen den beiden Messergebnissen zu erkennen (Abbildung 17). Für dieses spezielle Lithiumfluorid-Additiv-System kann eine Erhöhung der Wasseraufnahme direkt mit einem Anstieg der Leitfähigkeit bei IT-PEMFC-Bedingungen verknüpft werden.

Für alle weiteren Untersuchungen wurde das Hauptaugenmerk auf eine Additivkonzentration von 10 wt% gelegt. Im Weiteren wird der Einfluss des Mahlprozesses auf die Funktionseigenschaften der Kompositmembran diskutiert und die Ergebnisse mit der 800EW-Referenzmembran verglichen.

#### 4.1.2 Strukturelle, thermische und mechanische Charakterisierung

##### *Strukturelle Charakterisierung der LiF-Kompositmembranen*

Die Morphologie der LiF-Kompositmembranen wurde mittels REM-Aufnahmen untersucht. Die Querschnitte der beiden Membranen sind in Abbildung 18 gezeigt. Die LiF(k)-modifizierte Membran zeigt die Form der kubischen LiF(k)-Partikel (siehe Abbildung 18a). Außerdem ist eine Sedimentierung der Partikel zur Unterseite der Membran zu erkennen. Im Gegensatz dazu sind in der LiF(m)-Membran kleinere und homogener verteilte Partikel zu erkennen.

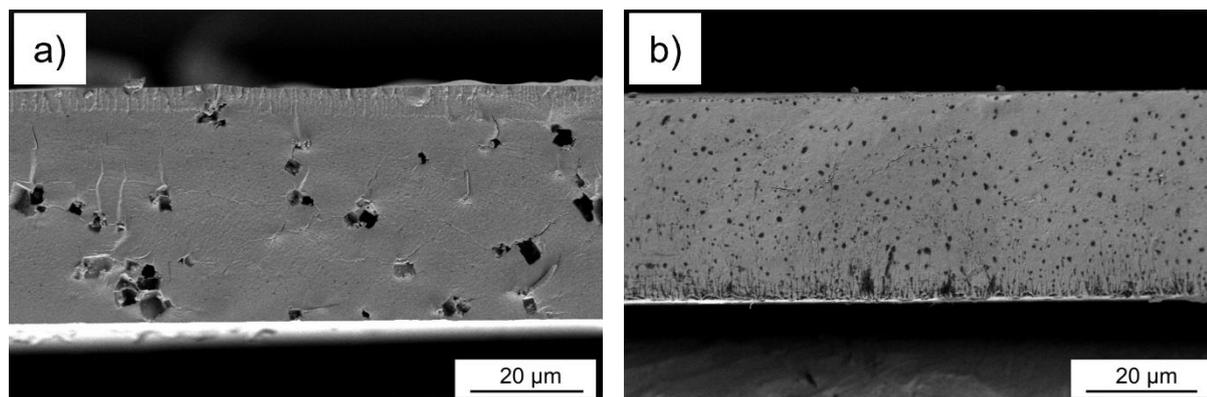


Abbildung 18. REM-Aufnahmen von Querschnitten der LiF(k)- (a) und LiF(m)-Kompositmembran (b). Hochauflösende Querschnitte mit höherer Vergrößerung sind im Anhang in Abbildung 55 & Abbildung 56 zu finden. Reprinted (adapted) with permission from M. Kutter, A. Hilgert, M. Maier, M. Schilling, C. Greve, R. Loukrakpam, W. Hagemeyer, A. Rosin, M. Muggli, E. M. Herzig, R. Zeis, T. Böhm, T. Gerdes, C. Roth, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2025**, 7, 599–610. Copyright 2025 American Chemical Society.

Die Kompositmembranen wurden auch auf ihre Ionenaustauschkapazität und ihr Äquivalentgewicht untersucht. Die Untersuchungen sollten dabei helfen, den Einfluss der LiF-Partikel auf Verlust von Sulfonsäuregruppen zu detektieren. Die durch Titration bestimmten IECs sind in Tabelle 2 dargestellt. Die EWs und die IECs verändern sich durch die Additivmodifizierung nicht und liegen innerhalb des Fehlerbereiches. Neben der Titrationmethode wurden die EWs auch durch IR- und Raman-Spektroskopie ermittelt. Die Auswertung der IR-Methode ergab EWs von  $815 \pm 15 \text{ g mol}^{-1}$  für die 3M-800EW Membran,  $822 \pm 15 \text{ g mol}^{-1}$  für die LiF(k)- und  $819 \pm 15 \text{ g mol}^{-1}$  für die LiF(m)-Membran. Vergleichbare Werte ergab auch die Auswertung mittels der Raman-Methode. Das EW lag für die 3M-800EW Membran bei  $819 \pm 15 \text{ g mol}^{-1}$ , für die LiF(k)- bei  $832 \pm 15 \text{ g mol}^{-1}$  und für die LiF(m)-Membran bei  $820 \pm 15 \text{ g mol}^{-1}$ . Die LiF-Modifizierung führte zu keiner Veränderung der EWs.

Tabelle 2. Ermittelte Äquivalentgewichte (EW) gemessen durch Titration<sup>I</sup>, IR<sup>II</sup>- und Raman<sup>III</sup>-Methode und die entsprechende Ionenaustauschkapazität der 800EW-Membran, der LiF(k)- und der LiF(m)-Membranen. Die Ionenaustauschkapazität wurde aus den EWs berechnet, die mit Hilfe der Titrationsmethode erhalten wurden. Reprinted (adapted) with permission from M. Kutter, A. Hilgert, M. Maier, M. Schilling, C. Greve, R. Loukrakpam, W. Hagemeyer, A. Rosin, M. Muggli, E. M. Herzig, R. Zeis, T. Böhm, T. Gerdes, C. Roth, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2025**, 7, 599–610. Copyright 2025 American Chemical Society.

Membran	EW (g mol <sup>-1</sup> ) <sup>I</sup>	EW (g mol <sup>-1</sup> ) <sup>II</sup>	EW (g mol <sup>-1</sup> ) <sup>III</sup>	IEC (mmol g <sup>-1</sup> ) <sup>I</sup>
800EW	824 ± 7	815 ± 15	819 ± 15	1,21
800EW + LiF(k)	-	822 ± 15	832 ± 15	-
800EW + LiF(m)	834 ± 7	819 ± 15	820 ± 15	1,20

EW-Werte ermittelt durch die Titration<sup>I</sup>-, IR<sup>II</sup>- und Raman<sup>III</sup>-Methode.

Schwingungsspektroskopische Messungen wurden zur Evaluierung von strukturellen Veränderungen, wie z. B. der Abspaltung von Seitenketten oder Zersetzung des Rückgrates, durch die Implementierung der LiF-Partikel durchgeführt. Abbildung 19 zeigt die IR- und Raman-Spektren der Referenzmembran und der LiF-Kompositmembranen. Die IR-Spektren der Membranen sind in Abbildung 19a dargestellt. Das Spektrum der 800EW-Membran zeigt die erwarteten Schwingungen für die funktionellen Gruppen C-F, C-O-C und -SO<sub>3</sub>H.<sup>[171]</sup> Die Banden bei 1196 cm<sup>-1</sup> und 1142 cm<sup>-1</sup> können den antisymmetrischen  $\nu_a(\text{C-F})_{bb}$  (1196 cm<sup>-1</sup>) und symmetrischen  $\nu_s(\text{C-F})_{bb}$  (1142 cm<sup>-1</sup>) Schwingungen der C-F-Bindungen des PTFE-Rückgrates (backbone: bb) zugeordnet werden. Dabei kommt es zu der Überlagerung der beiden Schwingungen mit der  $\nu_a(\text{S-O})$ -Schwingung sowie der  $\nu(\text{C-C})$ -Skelettschwingungen der Seitenketten und des PTFE-Rückgrats.<sup>[153]</sup> Die symmetrische Streckschwingung der Sulfonsäuregruppe  $\nu_s(\text{S-O})$  und die Schwingung der C-O-C-Bindung zwischen dem Rückgrat und der Seitenkette lassen sich den Banden bei 1055 cm<sup>-1</sup> und 989 cm<sup>-1</sup> zuordnen. Beide Banden lassen sich auch in den IR-Spektren von Nafion™ oder Aquivion® finden.<sup>[43,172]</sup> Der Peak der symmetrischen Streckschwingung der  $\nu_s(\text{C-C})$ -Bindung lässt sich bei 1342 cm<sup>-1</sup> finden.<sup>[173]</sup> Die Spektren der LiF-modifizierten Membranen zeigen die gleichen Modi wie die Referenzmembran.

In Abbildung 19b sind die Raman-Spektren der Membranen gezeigt. Alle nachfolgenden Raman-Messungen und die daraus resultierenden Ergebnisse sind in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe Böhm (Helmholtz Institute Erlangen-Nürnberg for Renewable Energy) entstanden. Zur Identifikation der Raman-Signale des 3M-Ionomers diente die Veröffentlichung von Maier et al.<sup>[154]</sup> Alle Schwingungsbanden lassen sich den Gruppen des PTFE-Rückgrates oder der Seitenkette zuordnen.<sup>[155,173–176]</sup> Der am stärksten ausgeprägte Peak bei 730 cm<sup>-1</sup> lässt sich der symmetrischen Streckung  $\nu_s(\text{C-F})_{bb}$  zuweisen.<sup>[173]</sup> Die spezifischen Schwingungen der  $\nu_s(\text{C-O-C})$ - und  $\nu_s(\text{S-O})$ -Bindungen in der Seitenkette können den Peaks bei 1017 cm<sup>-1</sup> und 1061 cm<sup>-1</sup> zugeordnet werden.<sup>[154,155,173]</sup> Laut Literatur lässt sich der Peak bei 768 cm<sup>-1</sup> entweder auf die  $\nu_s(\text{C-S})$ -Bindung<sup>[175]</sup> oder die symmetrische Schwingung  $\nu_s(\text{C-F})_{sc}$  der C-F-Bindungen in der Seitenkette zurückzuführen.<sup>[154,155,176]</sup>

Untersuchungen von Maier et al.<sup>[154]</sup> zeigten jedoch, dass der Peak bei  $768\text{ cm}^{-1}$  auf die  $\nu_s(\text{C-F})_{\text{sc}}$ -Schwingung zurückzuführen sein muss, da die Spektralfläche im Vergleich zum Raman-Spektrum von Nafion geringer ist. Die Peakfläche steht also im Einklang mit dem geringeren Anteil an C-F-Bindungen in der Seitenkette des 3M-Ionomers. Daraus resultierend wird der Peak bei  $711\text{ cm}^{-1}$  der  $\nu_s(\text{C-S})$ -Streckung zugeordnet.<sup>[154]</sup> Die Raman-Spektren der Referenzmembran und der LiF-Membranen sind in Bezug auf die spektrale Intensität und Position der Banden identisch.

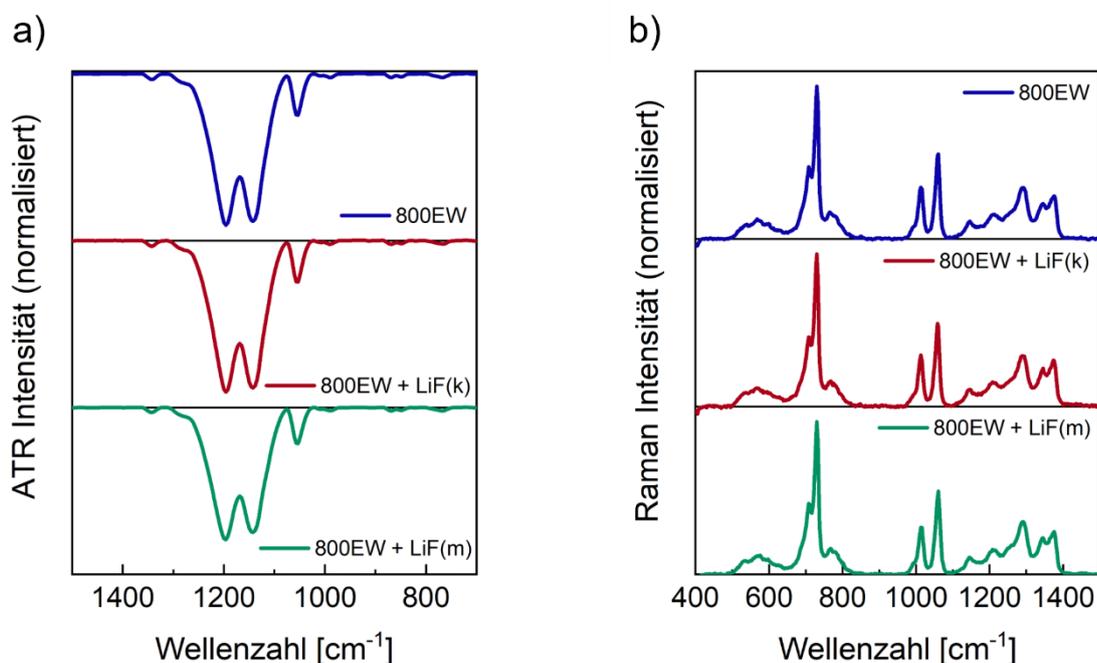


Abbildung 19. IR-Spektren (a) und Raman-Spektren (b) der 800EW-, der LiF(k)- und der LiF(m)-Membran. Alle Spektren sind auf die  $\text{CF}_2$ -Schwingung des Rückgrates bei  $1138\text{ cm}^{-1}$  (IR) bzw.  $730\text{ cm}^{-1}$  (Raman) normiert. Reprinted (adapted) with permission from M. Kutter, A. Hilgert, M. Maier, M. Schilling, C. Greve, R. Loukrakpam, W. Hagemeyer, A. Rosin, M. Muggli, E. M. Herzig, R. Zeis, T. Böhm, T. Gerdes, C. Roth, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2025**, *7*, 599–610. Copyright 2025 American Chemical Society.

Der Einfluss der Lithiumfluoridpartikel auf die Ausbildung der Nanostruktur (Matrixstruktur) der Membranen wurde mittels Kleinwinkelstreuung (*small angle X-ray scattering*, SAXS) analysiert. Insbesondere die Phasenseparation und die Ausbildung der ionischen Domänen wurden untersucht. Alle nachfolgenden Kleinwinkelstreuungs-Messungen und die daraus resultierenden Ergebnisse sind in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe Herzig (Universität Bayreuth) entstanden. Aus einem SAXS-Spektrum (Abbildung 20) können im allgemeinen drei verschiedene charakteristische Merkmale entnommen werden, die auf die unterschiedlichen Elektronendichten der Ionomerstruktur zurückzuführen sind. Dabei handelt es sich um den Ionomerpeak, das Matrix-Knee und den Anstieg im niedrigen  $q$ -Bereich ( $< 0,04\text{ \AA}^{-1}$ ). Der Ionomerpeak bei etwa  $q > 0,1\text{ \AA}^{-1}$  beschreibt den Grad der Phasentrennung. Die Position des Ionomerpeaks ergibt sich aus dem Korrelationsabstand zwischen den hydrophilen Wasserdomeänen und kann verwendet werden, um den Domänenabstand ( $d$ -Abstände:  $d$ -spacing) zu bestimmen (Abbildung 20).<sup>[177]</sup> Die Peak-Position ändert sich unter

dem Einfluss verschiedener Kationen und mit der Wasserabsorptionsrate der Membran.<sup>[178]</sup> Das Matrix-Knee, welches zwischen  $q = 0,04 - 0,08 \text{ \AA}^{-1}$  beobachtet wird, entsteht durch die Streuung des kristallinen PTFE-Rückgrats und beschreibt die Nanomorphologie der hydrophoben Matrix.<sup>[40,56]</sup> Der niedrige  $q$ -Bereich (*ultrasmall angle upturn*, USAXS upturn) beschreibt größere Strukturen oder Partikel im Ionener-Cluster.<sup>[178]</sup>

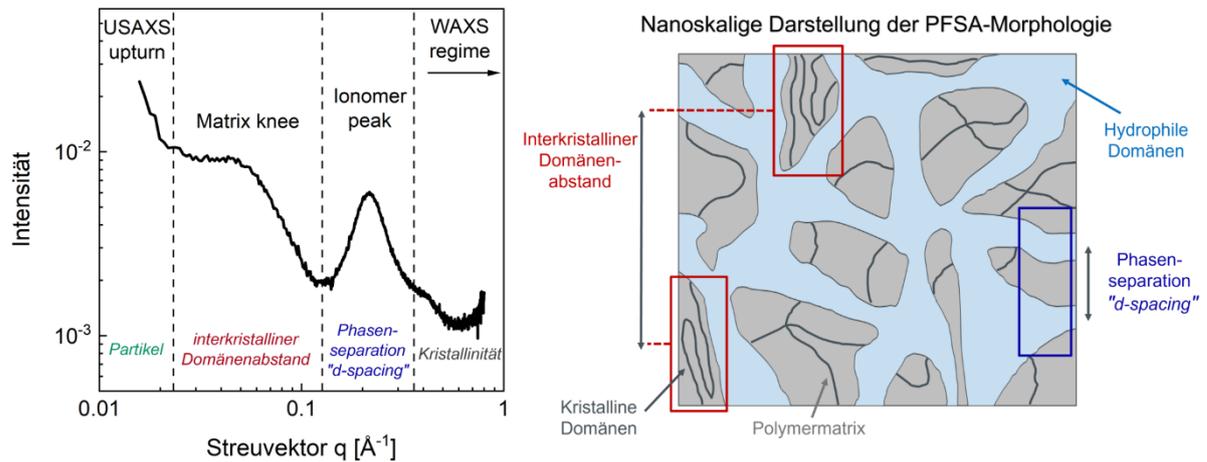


Abbildung 20. Typisches SAXS-Profil für PFSA-Membranen bei Raumtemperatur (links) und grafische Modellvorstellung der PFSA-Morphologie unter Befeuchtung (rechts).

Die SAXS-Spektren der 800EW-Membranen sind in Abbildung 21 dargestellt. Sie zeigen sowohl für die Referenz als auch für die LiF(m)-Membran nur den Ionomerpeak und den Anstieg im niedrigen  $q$ -Bereich. Das Matrix-Knee ist nicht zu erkennen. Ähnliche Beobachtungen für 3M-Iomere mit niedrigen EW wurden bereits von Liu et al.<sup>[178]</sup> beschrieben. Vergleicht man die Ergebnisse der 800EW- mit denen der LiF-Membran, so ist eine Verschiebung des Ionomerpeaks zu beobachten. Dieser verschiebt sich durch das Additiv hin zu größeren  $q$ -Werten von  $q = 0,183 \text{ \AA}^{-1}$  auf  $q = 0,193 \text{ \AA}^{-1}$ , was ein Indikator für den Einfluss des Additivs auf die Phasentrennung sein kann.<sup>[179]</sup> Berechnet man die daraus resultierenden  $d$ -Abstände<sup>[178]</sup>, welche als  $2\pi/q$  definiert sind, so ergibt sich für die Peakposition der LiF-Membran ein geringerer Abstand zwischen den hydrophilen Domänen, was auf eine starke Wechselwirkung zwischen den Sulfonsäuregruppen und den Additivpartikeln hindeutet. Der Abstand verringert sich von  $34,3 \text{ \AA}$  auf  $32,5 \text{ \AA}$ . Des Weiteren zeigt die LiF-Membran eine Intensitätszunahme, die auf eine höhere Wasseraufnahme unter Raumlufffeuchte zurückzuführen sein könnte.<sup>[179]</sup>

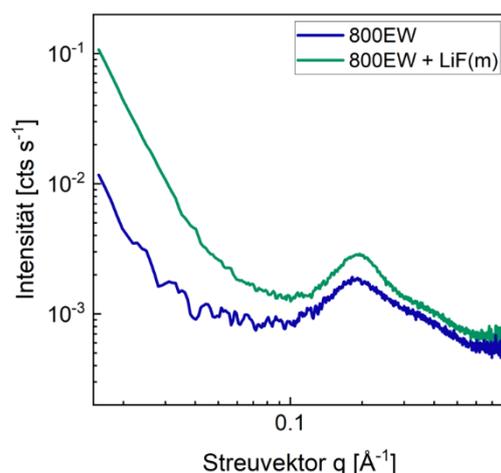


Abbildung 21. SAXS-Streumuster der 800EW-Membran und der LiF(m)-Membran bei 25 °C.

#### *Thermische und mechanische Charakterisierung der LiF-Kompositmembranen*

Die Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse (TGA) sind in Abbildung 22a dargestellt. Alle drei Membranen zeigen das für 3M-Membranen charakteristische Verhalten. Zwischen Raumtemperatur und 100 °C ist ein anfänglicher Gewichtsverlust zu beobachten, der auf den Verlust von freiem Wasser zurückzuführen ist, gefolgt von einem konstanten Gewichtsverlust zwischen 100 °C und etwa 300 °C, der auf den Verlust von ursprünglich gebundenem Wasser (~ 5 wt%) hindeutet (I). Der typische Abbau der Seitenkette wird für die 800EW-Membran bei 320 °C bis 325 °C durch den Verlust der Sulfonsäuregruppen beobachtet (II).<sup>[180]</sup> Der bei 380 °C (III) zu beobachtende Gewichtsverlust ist auf die Zersetzung der verbleibenden Polymerseitenkette zurückzuführen. Der Abbau des PTFE-Grundgerüsts erfolgt zwischen 440 °C und 530 °C (IV).<sup>[180,181]</sup> Die Arbeitsgruppen um Jalani et al.<sup>[65]</sup> und Deng et al.<sup>[182]</sup> konnten zeigen, dass anorganische Additive, wie z. B. SiO<sub>2</sub> oder ZrO<sub>2</sub>, das thermische Abbauverhalten der Kompositmembranen zu höheren Werten verschieben können. Die LiF-Membranen zeigen keine Verbesserung des thermischen Abbauprozesses der Seitenkette, was gegen einen Einfluss von LiF-Partikeln auf die thermische Stabilität spricht. Ähnliche Beobachtungen sind in der Literatur beschrieben.<sup>[110]</sup> Die beobachteten Masseänderungen beziehen sich vollständig auf die Zersetzung des Ionomers, da Lithiumfluorid in diesem Temperaturbereich thermisch stabil ist.<sup>[183]</sup>

Die DMA-Ergebnisse für die 800EW- und die LiF(m)-Membran sind in Abbildung 22b dargestellt. Die Glasübergangstemperaturen ( $T_g$ ) wurden anhand des  $\tan(\delta)$ -Peaks ermittelt. Die  $T_g$  der 800EW-Membran liegt bei 122 °C und damit im Bereich des Literaturwertes.<sup>[177]</sup> Die LiF(m)-Membran zeigt eine erhöhte Glasübergangstemperatur von 129 °C, was für eine bessere thermische Stabilität spricht. Ein Erklärungsansatz für die Erhöhung der Glasübergangstemperatur sind Wechselwirkungen zwischen der polaren Sulfonsäuregruppe des Ionomers und dem Lithiumfluorid. Die Ausbildung von Wechselwirkungen sorgt für eine Stabilisierung der Seitenketten und schränkt deren Beweglichkeit ein, sodass es zu einer Erhöhung der Glasübergangstemperatur kommt. Ähnliche Ergebnisse konnten Di Noto et al.<sup>[111,184]</sup> und Heimerdinger<sup>[110]</sup> in ihren Studien zeigen und postulierten die

Ausbildung von R-SO<sub>3</sub>H...Additiv...SO<sub>3</sub>H-R Vernetzungen. Mit steigender Anzahl und Stärke der Additiv-Sulfonsäure-Wechselwirkungen erhöht sich die Glasübergangstemperatur, jedoch bedeutet das nicht zwangsläufig, dass eine hohe Additivbeladung zu einer temperaturstabileren Membran führt. Bei zu hohen Additivgehalten wird die Ausbildung des Rückgrates gestört, was zu einer Verringerung der Kristallinität und damit der mechanischen und thermischen Stabilität führt.<sup>[111,184]</sup>

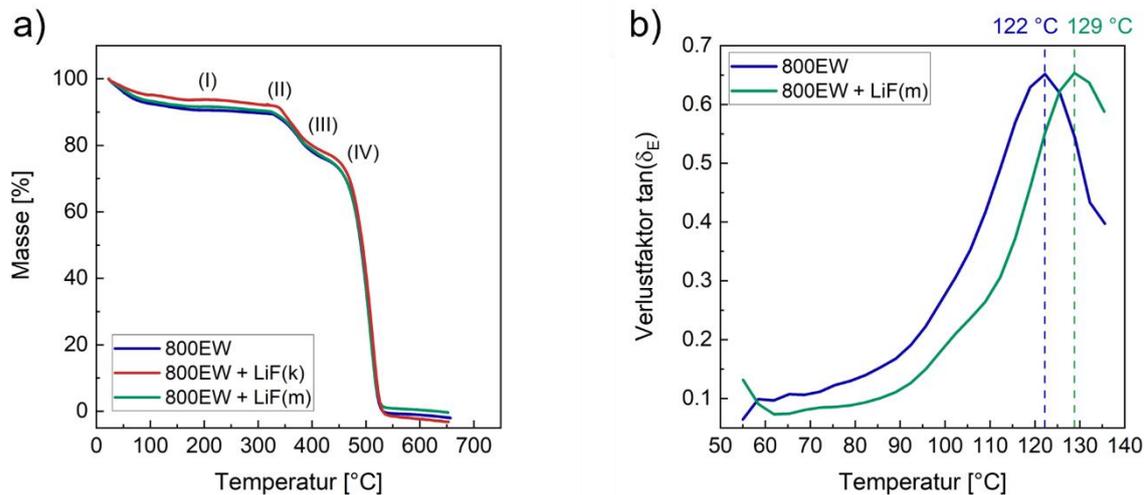


Abbildung 22. TGA-Profile (a) und temperaturabhängiger  $\tan(\delta)$  der 800EW-Membran und der LiF(m)-Kompositmembran, gemessen mit DMA (b). Reprinted (adapted) with permission from M. Kutter, A. Hilgert, M. Maier, M. Schilling, C. Greve, R. Loukrakpam, W. Hagemeyer, A. Rosin, M. Muggli, E. M. Herzig, R. Zeis, T. Böhm, T. Gerdes, C. Roth, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2025**, 7, 599–610. Copyright 2025 American Chemical Society.

#### Untersuchung der Wasseraufnahme der LiF-Kompositmembranen

Die Wasseraufnahmefähigkeit der Membranen wurde mit drei verschiedenen Methoden untersucht. Dabei wurde eine gravimetrische Bestimmungsmethode verwendet, um die aufgenommene Wassermenge zu bestimmen; es wurden in-situ Raman-Messungen durchgeführt, um den Wasservolumenanteil in den Membranen zu bestimmen und es wurde die Absorption von Wasser aus der Gasphase durch dynamische Dampfsorptionsmessungen (DVS) gemessen. Alle drei Methoden werden in der Literatur zur Bestimmung der Wassersorptionseigenschaften von PFSA-Ionomeren verwendet,<sup>[41]</sup> wobei die Untersuchung des Wasseraufnahmeverhaltens mittels DVS den Betriebsbedingungen der Brennstoffzelle am nächsten kommt. Die DVS-Messungen und die daraus resultierenden Ergebnisse sind in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe Zeis (Helmholtz Institute Ulm) entstanden.

Im Allgemeinen erhöht die Zugabe von LiF die Wasseraufnahme der Membranen. Die gravimetrisch bestimmte Wasseraufnahme steigt durch die LiF-Modifikationen um 39% für LiF(k)- und 54% für LiF(m)-Membranen (Abbildung 23a) an. Die Daten der dynamischen Wasserdampfsorption zeigen eine leichte Erhöhung der Wasseraufnahme durch die Zugabe von LiF (Abbildung 23b & Abbildung 23c). Abbildung 23b zeigt die prozentuale Wasseraufnahme bei verschiedenen RHs als Funktion der Zeit. Insbesondere bei hohen relativen Feuchten (> 70% RH) zeigt sich eine erhöhte Aufnahme, welche mit ansteigender

RH ausgeprägter wird. Untersuchungen von Mecheri et al.<sup>[185]</sup> und Sgambetterra et al.<sup>[186]</sup> zeigen ähnliche Ergebnisse für Kompositmembranen mit hygroskopischen Additiven. Dieses Verhalten kann auf eine erhöhte Aufnahme von "freiem" Wasser in die hydrophilen Bereiche der Kompositmembran zurückgeführt werden.<sup>[177]</sup> Derselbe Trend ist in Abbildung 23c zu erkennen, in der das Sorptionsverhalten als Funktion der Wasseraktivität ( $\lambda$ ), die mit Gleichung 15 berechnet wurde, dargestellt wird. Bei niedriger Feuchtigkeit zeigen die Isothermen aller untersuchten Membranen eine ähnliche Wasseraktivität, die allerdings bei höheren RHs (> 70% RH) zugunsten der LiF-Kompositmembranen steigt.

Der Wasservolumenanteil der Membranen wurde zusätzlich mittels in-situ Raman-Messungen untersucht. Dabei wurden die Membranen mittels konfokaler Scans durch deren Ebene hindurch auf deren Wasseraufnahme und Wasservolumenanteil untersucht (Abbildung 23d). Eine detaillierte Beschreibung der Methode und des verwendeten Aufbaus ist in der Literatur zu finden.<sup>[154]</sup> Der Graph der Referenzmembran zeigt eine gleichmäßige Wasseraufnahme innerhalb der untersuchten Membranen mit einem durchschnittlichen Wasservolumenanteil von 56%. Im Gegensatz dazu zeigen die beiden modifizierten Membranen einen höheren Wassergehalt. Der durchschnittliche Wasservolumenanteil der Kompositmembranen beträgt 61% für die LiF(k)- und 60% für die LiF(m)-Membranen. Die resultierenden Wasseraktivitäten, basierend auf den EWs aus den Raman-Untersuchungen, entsprechen  $\lambda = 29$ ,  $\lambda = 35$  bzw.  $\lambda = 33$   $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{SO}_3\text{H}]$ .

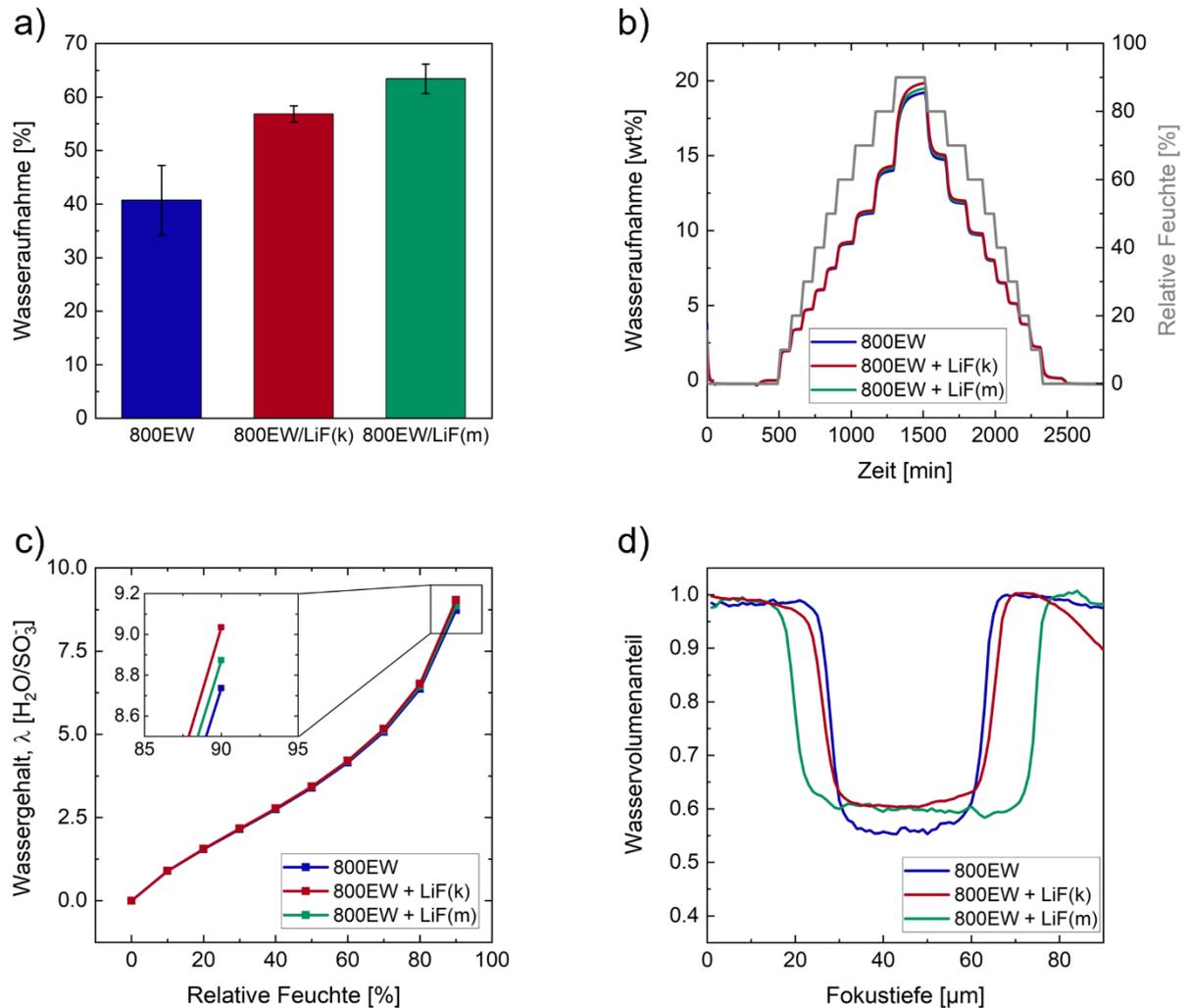


Abbildung 23. Messergebnisse der gewichtsabhängigen Wasseraufnahme bei 25 °C (a), zeitaufgelöste DVS-Profile (b) und Sorptionsisotherme bei 25 °C (c) und Wasservolumenanteil-Ramanspektren der 800EW-Membran, der LiF(k)- und der LiF(m)-Kompositmembran (d). Der Wasservolumenanteil wurde durch konfokale Raman-Spektroskopie in Wasserimmersion bei 25 °C ermittelt und nach Gleichung 16 berechnet. Die Spektralfläche des  $\nu_s(\text{O-H})$ -Peaks wurde verwendet, um das Raman-Signal von reinem und absorbiertem Wasser über die Fokustiefe zu bestimmen. Reprinted (adapted) with permission from M. Kutter, A. Hilgert, M. Maier, M. Schilling, C. Greve, R. Loukrakpam, W. Hagemeier, A. Rosin, M. Muggli, E. M. Herzig, R. Zeis, T. Böhm, T. Gerdes, C. Roth, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2025**, 7, 599–610. Copyright 2025 American Chemical Society.

SAXS-Messungen (Abbildung 24) von feuchten Membranen dienen dazu, den Einfluss und die Auswirkung des LiF(m)-Additivs auf die Struktur des Ionomers durch Wasseraufnahme zu analysieren. Sowohl die 800EW-Membran als auch die LiF(m)-Membran zeigen im Vergleich zu den trockenen Membranen unter voller Hydratisierung eine Vergrößerung der hydrophilen ionischen Domänen. Dies äußert sich in einer Verschiebung des Ionomerpeaks hin zu einem kleineren  $q$ -Bereich (Abbildung 24b). Im Vergleich zu den trockenen Membranen werden die  $d$ -Abstände durch die Befeuchtung größer und steigen um 6% von 34,3 Å auf 36,3 Å für die 800EW- bzw. um 12% von 32,5 Å auf 36,5 Å für die LiF(m)-Membran. Berechnet man die Durchmesser der Kanäle ( $d$ -Abstände) mit dem Modell nach Schmidt-Rohr und Chen<sup>[48]</sup> fallen

diese etwas kleiner aus. Nach der Befeuchtung erhöhen sich die Durchmesser von 22,9 Å auf 24,2 Å (800EW) und von 21,7 Å auf 24,4 Å (LiF(m)-Membran), was jedoch der gleichen prozentualen Zunahme entspricht (vgl. Werte im Anhang: Tabelle 8). Außerdem kann eine Veränderung des Ionomerpeaks beobachtet werden. Die Steigung der Ionomerpeaks beider Membranen, oberhalb von  $q = 0,1 \text{ \AA}^{-1}$ , nimmt unter Befeuchtung ab (siehe Steigungsgeraden in Abbildung 24b). Dies deutet auf eine Änderung der Teilchenform der ionischen und kristallinen Domänen unter Wasseraufnahme hin.<sup>[178]</sup> Eine Intensitätszunahme des Ionomerpeaks, wie sie in der Literatur für hydratisierte Membranen beschrieben wird, kann nicht beobachtet werden.<sup>[178,187,188]</sup> Die Messungen zeigen jedoch eine Veränderung der Halbwertsbreite (*full-width half-maximum*, FWHM) des Ionomerpeaks (Tabelle 8). Die Halbwertsbreite des Ionomerpeaks nimmt mit zunehmender Befeuchtung ab, was auf eine geordnete Nanostruktur hindeutet.<sup>[41,177]</sup>

Die SAXS-Ergebnisse stützen die Ergebnisse zur gravimetrisch bestimmten Wasseraufnahme, die DVS-Ergebnisse und die in-situ Raman-Messungen und zeigen, dass die hygroskopischen Lithiumfluorid-Nanopartikel die Wasseraufnahme und -retention erhöhen können.

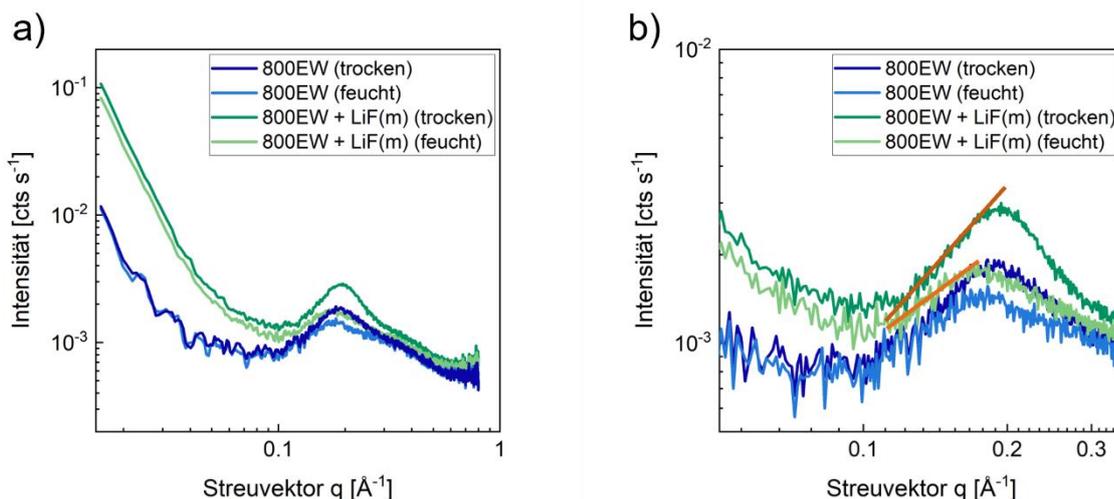


Abbildung 24. SAXS-Streumuster der 800EW-Membran und der LiF(m)-Kompositmembran bei 25 °C unter trockenen Bedingungen und vollständiger Befeuchtung (a). Vergrößerung der Streumuster im Bereich Ionomerpeak-Bereich (b). Reprinted (adapted) with permission from M. Kutter, A. Hilgert, M. Maier, M. Schilling, C. Greve, R. Loukrakpam, W. Hagemeyer, A. Rosin, M. Muggli, E. M. Herzig, R. Zeis, T. Böhm, T. Gerdes, C. Roth, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2025**, 7, 599–610. Copyright 2025 American Chemical Society.

### 4.1.3 Elektrochemische Untersuchungen der LiF-Kompositmembranen

#### Leitfähigkeitsmessungen der LiF-Kompositmembranen

Neben der Bestimmung des optimalen LiF-Gehalts wurden Protonenleitfähigkeitsmessungen genutzt, um eine erste Abschätzung des Potenzials der Membranen im späteren Brennstoffzellenaufbau zu erhalten. Abbildung 25 zeigt die gemessenen Leitfähigkeiten für die LiF(k)-, LiF(m)- und die 800EW-Membran in einem Temperaturbereich von 70 – 130 °C. Im Vergleich zur 800EW-Membran zeigen beide LiF-Membranen einen Anstieg der Leitfähigkeit bei Temperaturen über 90 °C. Bei Temperaturen von 110 °C und einer RH von ungefähr 25% liegen die Leitfähigkeiten der Kompositmembranen bei 23,6 mS cm<sup>-1</sup> (LiF(k)) und 39,2 mS cm<sup>-1</sup> (LiF(m)), was einem Anstieg von etwa 35% und 125% gegenüber der 800EW-Membran entspricht. Bei 130 °C und etwa 10% RH, d. h. im oberen IT-PEM-Temperaturbereich, ist der Effekt des Additivs noch stärker zu erkennen. Die Leitfähigkeit der 800EW-Membran liegt bei 4,1 mS cm<sup>-1</sup>, die der LiF(k)-Membran bei 9,5 mS cm<sup>-1</sup> und die der LiF(m)-Membran bei 12,4 mS cm<sup>-1</sup>. Das entspricht einem Anstieg der Leitfähigkeit durch die Additivmodifizierung mit 10% des gemahlene Lithiumfluorids von über 200%. Die LiF(m)-Membran mit ihren kleineren Partikelgrößen und dem höheren Verhältnis von Oberfläche zu Volumen zeigt eine deutlichere Verbesserung, auch im Vergleich zum kommerziellen Lithiumfluorid. Dies ist ein Indiz, dass kleinere Partikelgrößen und damit ein höheres Verhältnis von Oberfläche zu Volumen die Leitfähigkeit der Membran erhöhen können. Dies ist auf eine Erhöhung der Wasseraufnahme und der Anzahl an Wechselwirkungen zwischen Sulfonsäuregruppen, Wassermolekülen und Additivpartikeln zurückzuführen, da die Leitfähigkeitsergebnisse gut mit den Wasseraufnahmetests korrelieren.

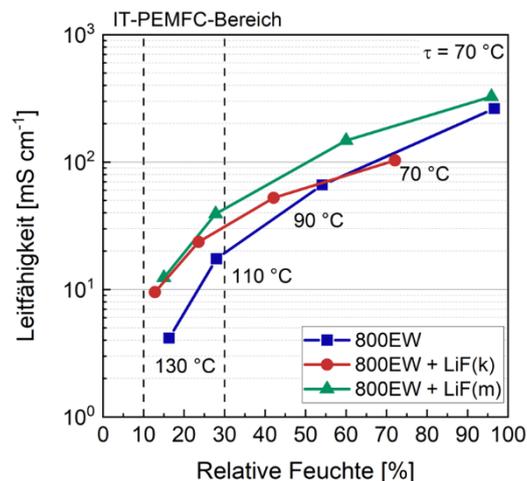


Abbildung 25. Protonenleitfähigkeit der 800EW-Membran, der LiF(k)- und der LiF(m)-Kompositmembran bei verschiedenen Temperaturen und relativen Feuchten. Reprinted (adapted) with permission from M. Kutter, A. Hilgert, M. Maier, M. Schilling, C. Greve, R. Loukrakpam, W. Hagemeyer, A. Rosin, M. Muggli, E. M. Herzig, R. Zeis, T. Böhm, T. Gerdes, C. Roth, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2025**, 7, 599–610. Copyright 2025 American Chemical Society.

### *Leistungs- und Lebensdaueranalyse der LiF-Kompositmembranen mittels Vollzellentests*

Aus den Erkenntnissen der strukturellen Untersuchungen, der Wasseraufnahmetests und den Leitfähigkeitsuntersuchungen wurde der Fokus bei den Brennstoffzellentests auf die LiF(m)-Kompositmembran gelegt, da diese aufgrund der höheren Oberfläche des gemahlene LiF-Additivs bessere Kennwerte aufwies.

800EW-Membranen und LiF(m)-Kompositmembran wurden mittels Polarisationskurven und beschleunigten Alterungstests (ASTs) bei verschiedenen Betriebsbedingungen validiert. Da Lebensdauer tests unter Standardbedingungen tausende Stunden dauern können, sind beschleunigte Alterungstests zur Validierung von Brennstoffzellen nützlich. Obwohl ex-situ Tests, wie z. B. die Membrandegradation durch Fenton-Reagenz, wertvolle Informationen über die chemische Stabilität liefern können, entsprechen die Abbaumechanismen nicht notwendigerweise denen einer im Betrieb befindlichen Zelle. Beschleunigte Alterungstests ermöglichen es, unter den gewünschten Bedingungen die Langzeitstabilität von Brennstoffzellen zu untersuchen. Die hier verwendeten ASTs konzentrieren sich hauptsächlich auf die Degradation der Membran bei verschiedenen Zell- und Gastemperaturen, um den Einfluss des Additivs auf die Haltbarkeit der Membran zu untersuchen. Daher wurde der gängigste chemische Degradationstest für Membranen im Brennstoffzellenaufbau, der Leerlaufspannungstest (*open circuit voltage*, OCV), angewendet. Neben dem OCV-Test wurde die Leistung der Membran auch durch Lastzyklentests (nach dem Fuel Cell Dynamic Load Cycle Protocol – FC-DLC<sup>[161]</sup>) untersucht. Diese spiegeln den Dauerbetrieb der Zelle bei Standard oder extremen Betriebsbedingungen wieder, wobei Lastzyklen mit unterschiedlichen Betriebspunkten durchgeführt werden. Dies dient zur Evaluierung realer Betriebsbedingungen z. B. in automobilen Anwendungen.

Die Polarisationskurven und die Ergebnisse der OCV-Tests bei LT-PEM-Bedingungen (80 °C, 50/30% RH) sind in Abbildung 26 dargestellt. Zum besseren Vergleich der beiden Membranen sind deren maximale Leistungsdichte (*peak power density*, PPD), der Spannungsverlust und die Membranwiderstände, gemessen durch Hochfrequenzwiderstandsmessungen (*high frequency resistance*, HFR), in Tabelle 12 aufgeführt. Abbildung 26 zeigt die Polarisationskurven sowie die Leistungsdichtekurven zu Beginn (BoT) (a) und am Ende des Tests (EoT) (b). Die LiF(m)-Membran zeigt eine höhere maximale Leistungsdichte von 518 mW cm<sup>-2</sup> im Vergleich zur 800EW-Membran mit nur 385 mW cm<sup>-2</sup> zum Beginn des OCV-Tests. Auch die anfängliche Leerlaufspannung der LiF(m)-Membran (957 mV) ist etwas höher als die der 800EW-Membran (939 mV), was jedoch keinem signifikanten Unterschied entspricht. Abbildung 26c zeigt die Leerlaufspannungen aufgetragen über den Testzeitraum von 125 h. Jeweils nach 24 h wurde der OCV-Test durch Messung einer Polarisationskurve unterbrochen, was sich in einem starken Anstieg des Potentials widerspiegelt. Dieser Anstieg ist auf einen Reinigungseffekt ("recovery") der chemisch vergifteten Membran durch die Potenzial- und Stromänderungen während der Polarisationskurven zurückzuführen.<sup>[189]</sup> Dieses Phänomen ist für die gesamten Testverläufe beider Membranen zu beobachten. Die 800EW-Membran zeigt eine konstante Abnahme des Potentials während des OCV-Tests. Die Spannung fällt um 6,5% von 939 mV (BoT) auf 878 mV (EoT). Im Gegensatz dazu zeigt die LiF-Membran einen nahezu konstanten Potentialverlauf. Der Abfall beträgt 7 mV (0,6%) über

den gesamten Testzeitraum von über 125 h. Außerdem verringert sich die PPD nach 120 h des Tests bei der LiF(m)-Membran nur um  $12 \text{ mW cm}^{-2}$ , wohingegen die PPD der 800EW-Membran, trotz niedrigerer Gesamtleistung, mit  $22 \text{ mW cm}^{-2}$  stärker abnimmt.

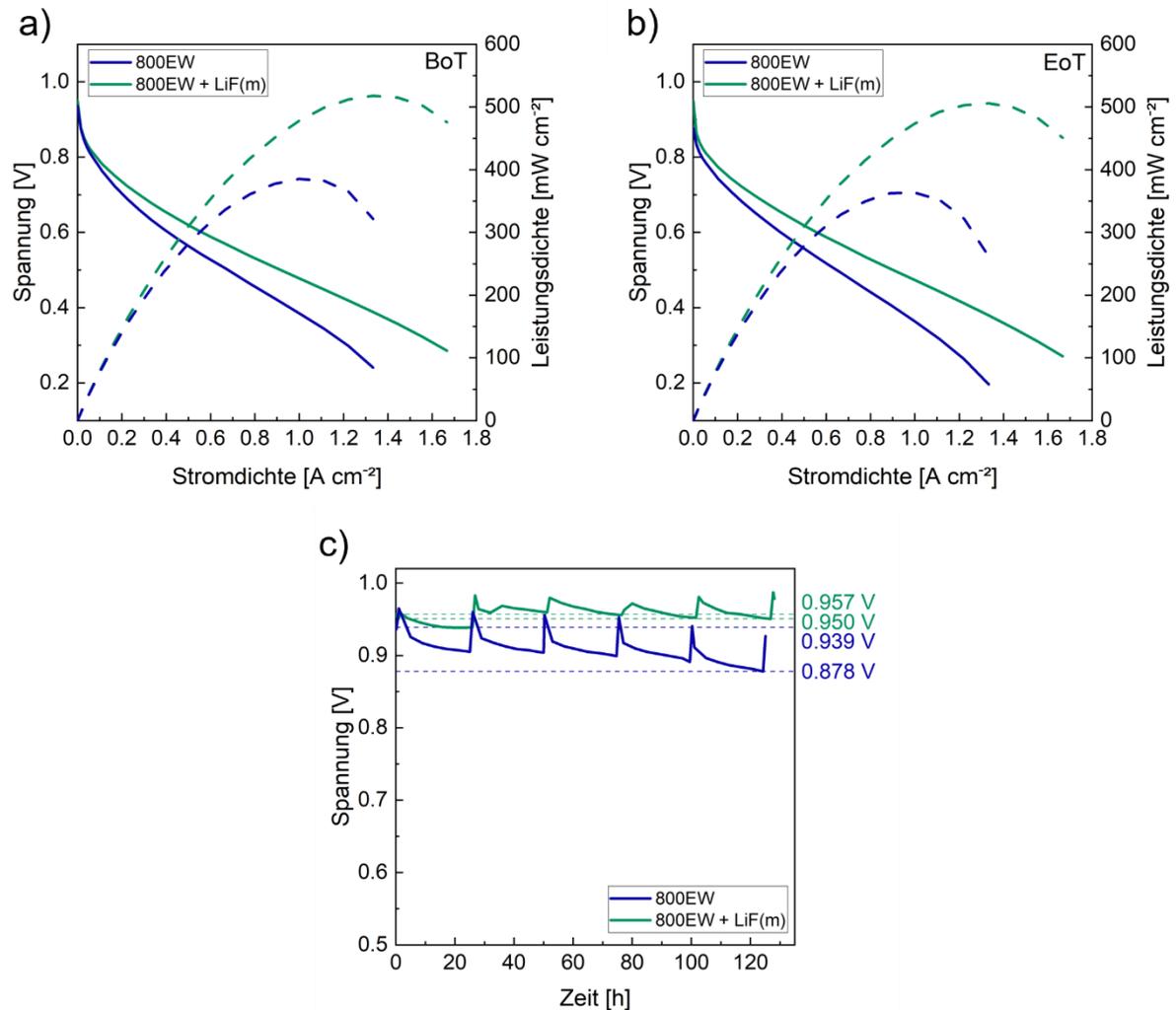


Abbildung 26. Polarisations- und Leistungsdichtekurven zu Beginn (a) und am Ende des Tests (b) und die Leerlaufspannungen in Abhängigkeit von der Zeit der 800EW- und LiF(m)-Membranen (c) bei  $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $50/30\%$  RH und  $2,5/2,3$  bara für Anode/Kathode. Reprinted (adapted) with permission from M. Kutter, A. Hilgert, M. Maier, M. Schilling, C. Greve, R. Loukrakpam, W. Hagemeier, A. Rosin, M. Muggli, E. M. Herzig, R. Zeis, T. Böhm, T. Gerdes, C. Roth, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2025**, *7*, 599–610. Copyright 2025 American Chemical Society.

Unter LT-PEM Bedingungen zeigt die LiF(m)-Membran klare Vorteile gegenüber der 800EW Membran, was auf folgende Gründe zurückzuführen ist: Die Wasseraufnahme wird durch den Einbau des hygroskopischen Additivs erhöht (Abbildung 23), was zu einer verbesserten Protonenleitfähigkeit führt (Abbildung 25). Die Wechselwirkung zwischen den Wassermolekülen und dem Lithiumfluorid-Additiv, die durch Wasserstoffbrückenbindungen entsteht, kann die Wasserretention verbessern, insbesondere bei niedriger Feuchtigkeit. Darüber hinaus kann eine Bindung zwischen der Sulfonsäuregruppe und dem Additiv angenommen werden, wie sie bereits für andere Additive, wie  $\text{SiO}_2$  beschrieben wurde.<sup>[111]</sup>

Die Additive können die hydrophoben und hydrophilen Domänen durch die Bildung ähnlicher Brücken  $[R-SO_3H \cdots (LiF)]$  stabilisieren, was zu einem erhöhten  $T_g$  und einer höheren thermischen Stabilität führt (Abbildung 22b). Untersuchungen von Singh et al.<sup>[190]</sup> zeigten ein ähnliches Verhalten für Magnesiumfluorid als Additiv. Sie analysierten die Wechselwirkung zwischen dem PFSA und dem Füllstoffsystem mittels Schwingungsspektroskopie und zeigten, dass es zur Dissoziation des sauren Protons der Sulfonsäuregruppe kommt. Somit bildet sich eine starke Bindung zwischen dem Magnesiumfluorid, dem Proton und der entsprechenden Sulfonsäuregruppe mittels Wasserstoffbindungen aus.

Abbildung 27 zeigt die Polarisationskurven und den Spannungsverlauf der OCV-Tests unter IT-PEM-Bedingungen bei 120 °C und 20% RH. Im Vergleich zu den OCV-Tests unter LT-PEM-Bedingungen, die bei niedrigeren Temperaturen und höherer relativer Feuchtigkeit durchgeführt wurden, zeigen alle MEAs eine geringere Gesamtleistung mit maximalen Leistungsdichten von bis zu 137 mW cm<sup>-2</sup>. In Abbildung 27a ist zu beobachten, dass die LiF-Membran zu Beginn des Tests eine bessere Leistung über den gesamten Potentialbereich aufweist. Dies kann auf einen geringeren Membranwiderstand zurückgeführt werden, der durch eine flachere Polarisationskurve im Bereich des ohmschen Widerstandes beschrieben wird. Dies deutet auf eine höhere Protonenleitfähigkeit hin, was im Einklang mit den erhöhten Leitfähigkeitswerten der Kompositmembranen bei hohen Temperaturen und geringer relativer Feuchte steht (Abbildung 25). Hochfrequenzwiderstandsmessungen (HFR) unterstützen diese Annahme und zeigen einen Widerstand von 142 mΩ cm<sup>2</sup> zu Beginn des Tests. Im Vergleich zu der Kompositmembran zeigte die 800EW-Membran vor dem OCV-Test lediglich eine PPD von 88 mW cm<sup>-2</sup> mit einem Widerstand von 165 mΩ cm<sup>2</sup>. Beide getesteten Membranen zeigen eine erhöhte Leistungsdichte nach 12 h OCV-Test. Die PPD der Kompositmembran stieg um 11 mW cm<sup>-2</sup> auf 137 mW cm<sup>-2</sup>, während die PPD der 800EW-Membran um 4 mW cm<sup>-2</sup> auf 92 mW cm<sup>-2</sup> anstieg. Eine Erklärung für den Anstieg der Leistungsdichten könnte ein weiterer Konditionierungsschritt der MEAs durch die erhöhten Temperaturen sein. Die Betriebstemperatur von 120 °C liegt in der Nähe der Glasübergangstemperatur der Membranen, was zu einer Verbesserung der Membran-Elektroden-Grenzfläche und damit zu einer erhöhten Leitfähigkeit führen könnte. Des Weiteren könnte die Degradation der Membran während des OCV-Tests zu einer erhöhten Zelleistung führen. Während des OCV-Tests wird die Membran dünner, was ihren Widerstand verringert. Paradoxiere Weise führt dies zu einer Verringerung des Ionenwiderstands der Brennstoffzelle und zu einem leichten Anstieg der PPD, obwohl die Membran abgebaut wird. Ein Indikator für das Phänomen sind die geringeren Innenwiderstände der MEAs (Tabelle 12). Insbesondere der HFR der modifizierten Membran nahm um 19 mΩ cm<sup>2</sup> ab. Abbildung 27c zeigt die Spannungsverläufe während der Tests. Die 800EW-Membran zeigte zu Beginn der Messung ein deutlich höhere Leerlaufspannung (985 mV). Dieser Wert fiel jedoch kontinuierlich ab, beginnend 1,5 h nach BoT. Nach 15 h fiel die Spannung bis auf 836 mV ab. Dies entspricht einem Spannungsabfall von 149 mV (9,93 mV h<sup>-1</sup>). Im direkten Vergleich lag die Spannung der LiF(m)-Membran zu Beginn des Tests bei 925 mV. Zum Testende (nach 15 h) lag die Spannung bei 893 mV, was einem Verlust von 32 mV (2,13 mV h<sup>-1</sup>) entspricht. Der geringere Spannungsverlust der LiF-

Membran spricht für eine Verbesserung der thermischen Stabilität und damit einhergehend eine Steigerung der Lebensdauer bei IT-PEM-Bedingungen.

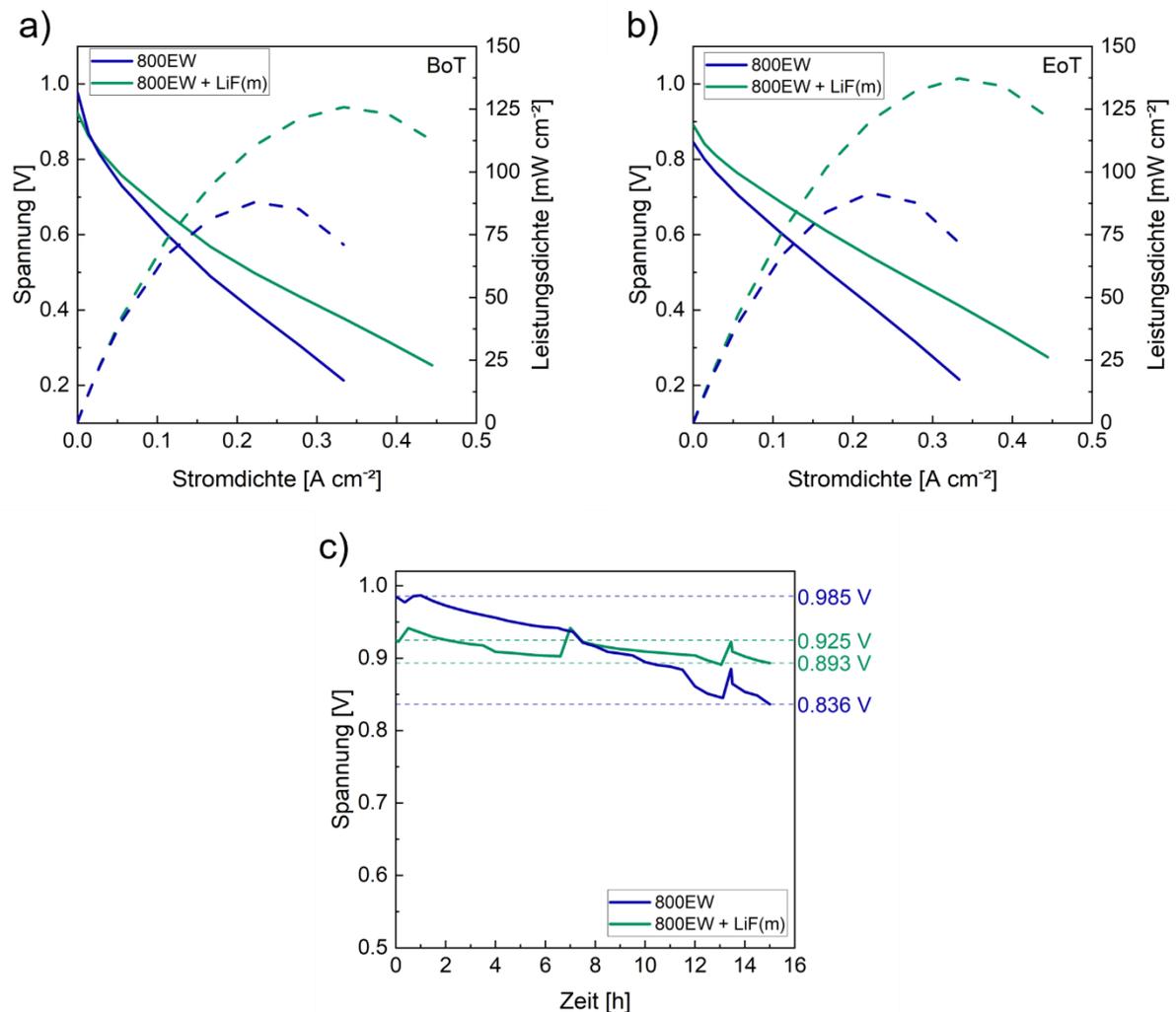


Abbildung 27. Polarisations- und Leistungsdichtekurven zu Beginn (a) und am Ende des Tests (b) und die Leerlaufspannungen in Abhängigkeit von der Zeit der 800EW- und LiF(m)-Membranen (c) bei 120 °C, 20/20% RH und 2,5/2,3 bara für Anode/Kathode. Reprinted (adapted) with permission from M. Kutter, A. Hilgert, M. Maier, M. Schilling, C. Greve, R. Loukrakpam, W. Hagemeier, A. Rosin, M. Muggli, E. M. Herzig, R. Zeis, T. Böhm, T. Gerdes, C. Roth, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2025**, 7, 599–610. Copyright 2025 American Chemical Society.

Zur Simulation des oberen Grenzbereichs von IT-PEM-Anwendungen wurden OCV-Tests bei einer Temperatur von 130 °C durchgeführt. Die Polarisationskurven und Spannungsverläufe sind in Abbildung 28 dargestellt. Die Ergebnisse zeigen eine bessere Leistung der LiF-Membran im Vergleich zur 800EW-Membran, mit einer PPD von 115  $\text{mW cm}^{-2}$  (BoT) im Gegensatz zu 94  $\text{mW cm}^{-2}$  (BoT). Nach 6 h blieb die PPD der LiF-modifizierten MEA mit 112  $\text{mW cm}^{-2}$  fast vollständig erhalten. Der Test der MEA mit der 800EW-Membran musste nach fünf Stunden abgebrochen werden, da das Potenzial unter das Abbruchkriterium von 0,6 V fiel. Die Spannungsverläufe beider Membranen während des OCV-Tests werden in Abbildung 28c dargestellt. Eine Lochbildung ist bei beiden Membranen nach 1 h (800EW)

bzw. 6 h (Kompositmembran) durch einen signifikanten Abfall der Spannung zu erkennen (Abbildung 60 & Abbildung 61). Diese Löcher deuten auf eine thermische Schwächung und eine starke chemische Degradation der Membranen hin. Eine erhöhte mechanische Degradation einhergehend mit Loch- oder Rissbildung wird in der Literatur häufig beobachtet.<sup>[69]</sup> Hier zeigt jedoch die LiF-Kompositmembran dank ihrer erhöhten thermischen Stabilität eine verbesserte OCV-Stabilität bei harschen IT-PEM-Bedingungen.

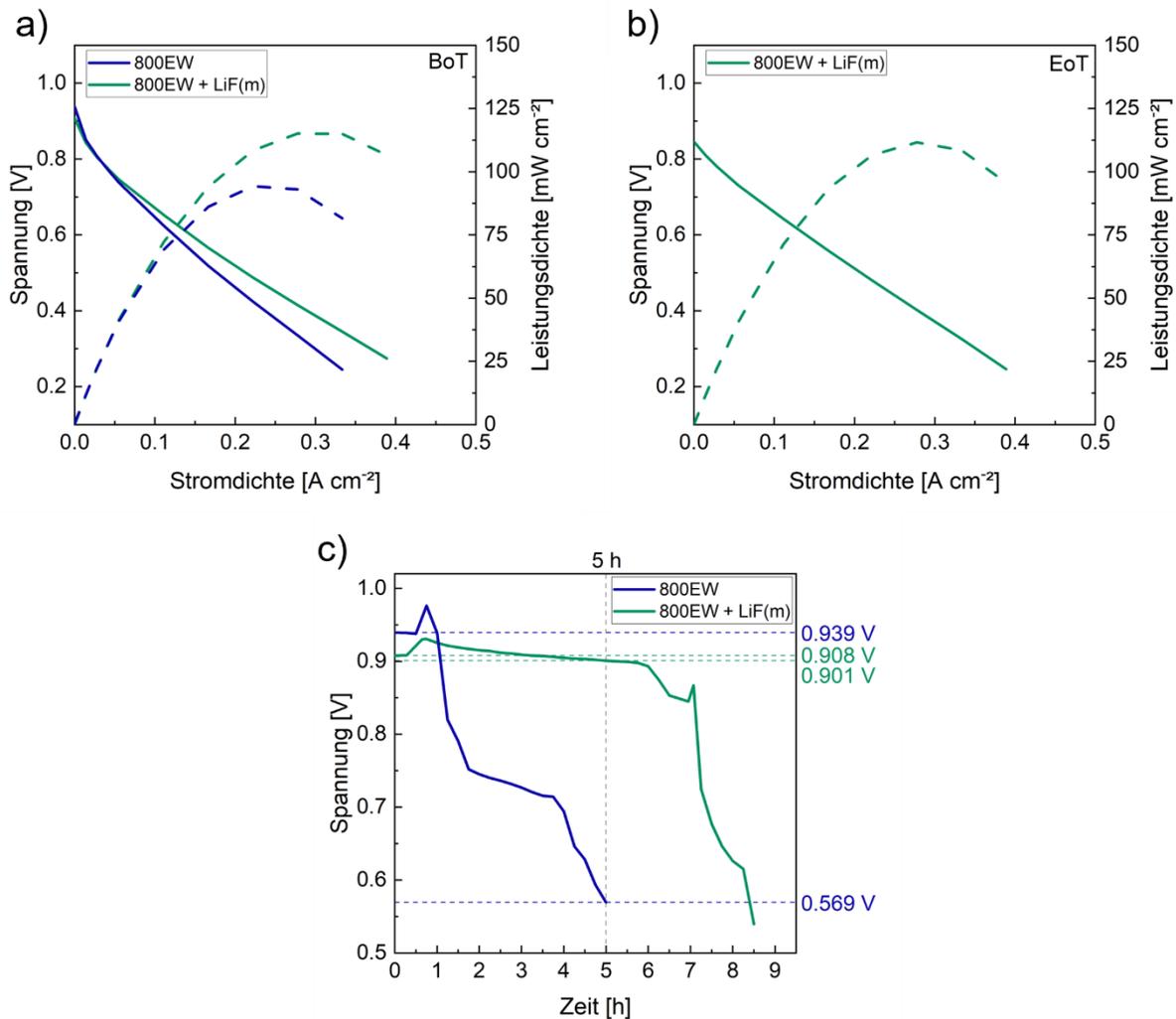


Abbildung 28. Polarisations- und Leistungsdichtekurven zu Beginn (a) und am Ende des Tests (b) und die Leerlaufspannungen in Abhängigkeit der Zeit der 800EW- und LiF(m)-Membranen (c) bei 130 °C, 20/20% RH und 2,5/2,3 bara für Anode/Kathode. Reprinted (adapted) with permission from M. Kutter, A. Hilgert, M. Maier, M. Schilling, C. Greve, R. Loukrakpam, W. Hagemeyer, A. Rosin, M. Muggli, E. M. Herzig, R. Zeis, T. Böhm, T. Gerdes, C. Roth, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2025**, *7*, 599–610. Copyright 2025 American Chemical Society.

### *Lastwechselalterungstests (Fuel Cell Dynamic Load Cycle – FC-DLC Protokoll)*

Lastwechselalterungstests oder Lastzyklen-Alterungstests (*load cycling tests*) werden hauptsächlich zur Bewertung der Lebensdauer von Pt/C-Katalysatoren eingesetzt<sup>[191,192]</sup>, können aber auch Informationen über die Membrandegradation unter realen Betriebsbedingungen liefern.<sup>[69]</sup> Insbesondere der Leerlaufspannungsanteil im Testprofil kann die Membranlebensdauer beeinflussen. Das Hauptaugenmerk dieses Tests liegt hier jedoch auf der Bewertung der Gesamtleistung der LiF-modifizierten MEAs unter realen Betriebsbedingungen eines Brennstoffzellenfahrzeugs. Ein Lastzyklus umfasst dabei Phasen zur Beschleunigung, Verzögerung und das Fahren konstanter Geschwindigkeiten und simuliert Stadt-, Überland- und Autobahnfahrzyklen auf einer Strecke von rund 11 km.

Die Polarisationskurven und die Ergebnisse des Lastzyklentests bei LT-PEM-Bedingungen (80 °C, 50/30% RH) sind in Abbildung 29 dargestellt. Zu Beginn jedes Lastzyklentests wurden für die 800EW- und die LiF-Membran Polarisationskurven aufgenommen, um diese mit den Ergebnissen nach dem Test zu vergleichen. Auf Grundlage des Protokolls der Europäischen Kommission<sup>[161]</sup> wurden neun verschiedene Lastschritte in jedem Testzyklus angefahren. Zur besseren Vergleichbarkeit der Ergebnisse wurden nur drei Lastschritte bei 0%-Last, 41,7%-Last und 100%-Last aufgetragen (Abbildung 29c). Nach der Konditionierung wurde der Teststrom bei 0,65 V (100%-Last) ermittelt. Der Lastzyklentest bei LT-PEM-Bedingungen umfasste 280 Zyklen. Eine Übersicht über die Testparameter (Tabelle 9 & Tabelle 10), den Lastzyklus (Abbildung 59) und das Testprotokoll (Abbildung 58) sind im Anhang in Kapitel 8.2 zu finden.

Abbildung 29 zeigt die Polarisationskurven sowie die Leistungsdichtekurven zu Beginn (a) und am Ende des Tests (b). Die LiF(m)-Membran zeigt, wie in den vorherigen OCV-Tests, eine höhere maximale Leistungsdichte von 476 mW cm<sup>-2</sup> im Vergleich zur 800EW-Membran mit 390 mW cm<sup>-2</sup>. Die Leerlaufspannung zu Beginn des Tests ist für beide Membranen mit 923 mV (800EW-Membran) und 942 mV (LiF-Membran) beinahe identisch. Zusammen mit der verbesserten Gesamtleistung der LiF-Membran wurde auch ein höherer Teststrom für die Lastzyklen im Betriebspunkt (0,65 V) ermittelt. Der Teststrom betrug 3,95 A im Vergleich zu 3,33 A bei der 800EW-Membran, was einer Steigerung von knapp 19% entspricht. Abbildung 29c zeigt die Spannungsverläufe der drei Lastschritte aufgetragen über den Testzeitraum von 280 Zyklen. Jeweils nach 70 Zyklen wurde der Test durch Messung einer Polarisationskurve unterbrochen. Auch bei diesen Tests ist ein leichter Anstieg des Potentials nach jeweils 70 Zyklen aufgrund der Polarisationskurven bei 41,7% und 100% Last zu erkennen, der auf den Reinigungsschritt der chemisch vergifteten Membran während der Messungen der Polarisationskurven zurückzuführen ist.<sup>[189]</sup> Beide Membranen zeigen eine konstante Abnahme des Potentials während des Tests insbesondere für die Lastschritte 41,7% und 100%. Die Kompositmembran zeigt einen Potentialverlust bei 100%-Last von 5,6%, während das Potential der 800EW-Membran um 4,9% sinkt. Bei 41,7%-Last sind die Potentialverluste für beide Membranen fast identisch, wobei die Kompositmembran einen Verlust von 4,0% und die 800EW-Membran einen Verlust von 3,8% aufweist. Die Leerlaufspannung verändert sich nur geringfügig, was für eine geringe Beanspruchung beider Membranen durch den Lastzyklus spricht. Es darf jedoch nicht vergessen werden, dass die LiF-modifizierte MEA mit

einem höheren Teststrom getestet wurde. Nach dem EoL fiel die Leistungsdichte der LiF-Membran um 4,9% auf  $452 \text{ mW cm}^{-2}$ . Die maximale Leistungsdichte der 800EW-Membran sank während des Tests von  $391 \text{ mW cm}^{-2}$  auf  $370 \text{ mW cm}^{-2}$ , was einem Leistungsverlust von 5,4% entspricht. Unter den Lastzyklentests bei LT-PEM-Bedingungen zeigt die LiF(m)-Membran keine signifikanten Vorteile gegenüber der 800EW-Membran, da beide Membranen eine konstante Abnahme der Leistungsdichte zeigen.

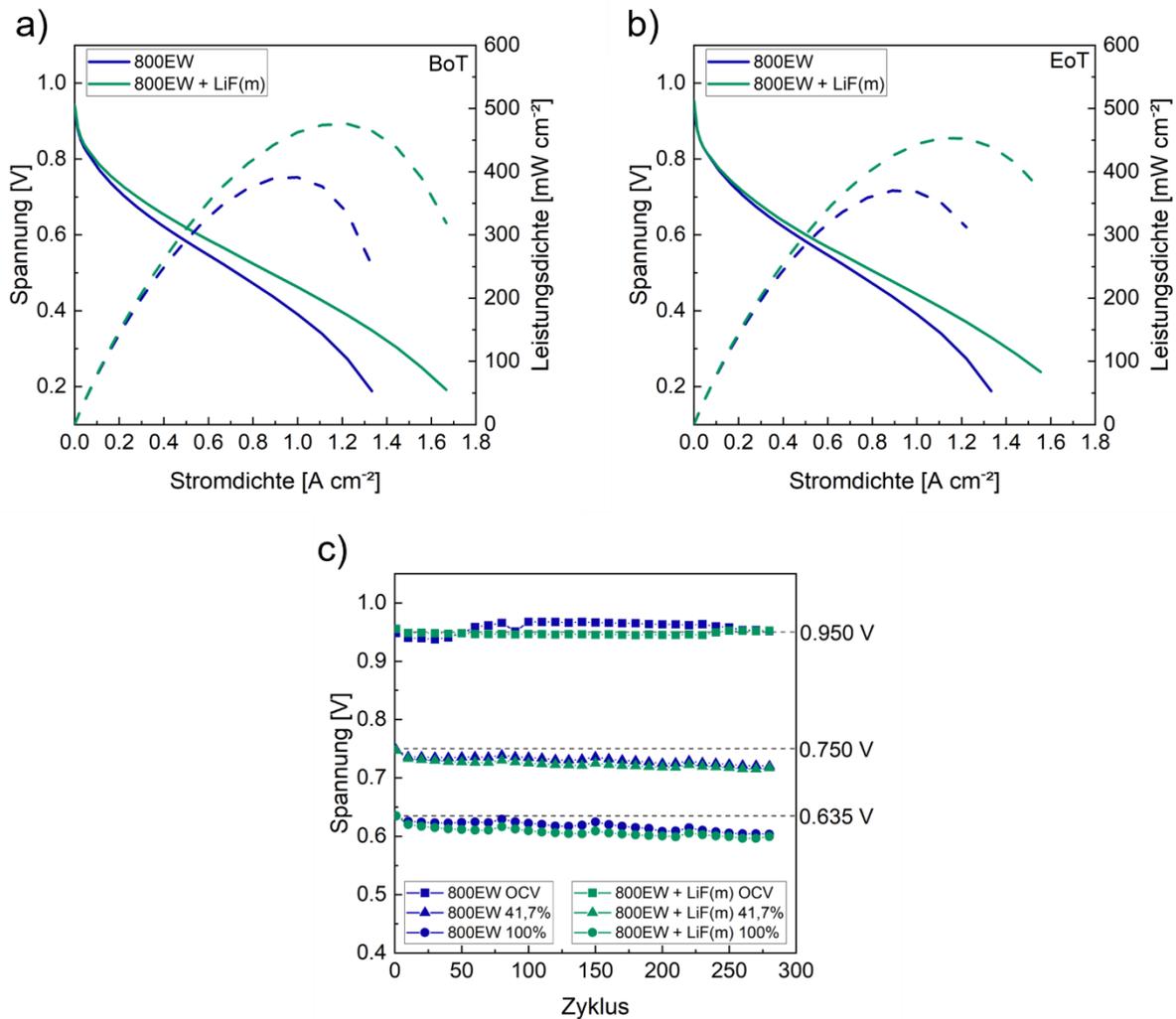


Abbildung 29. Polarisations- und Leistungsdichtekurven zu Beginn (a) und am Ende des Lastzyklentests (b) und die Spannung in Abhängigkeit der Testzyklen der 800EW- und LiF(m)-Membranen (c) bei  $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , 50/30% RH und 2,5/2,3 bara für Anode/Kathode.

Abbildung 30 zeigt die Polarisations- und Leistungsdichtekurven zu Beginn (a) und am Ende des Tests (b) sowie die Spannungsverläufe des Lastzyklentests bei IT-PEM-Bedingungen ( $120 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , 20/20% RH). Die LiF(m)-Membran zeigt auch bei hierbei eine höhere maximale Leistungsdichte von  $123 \text{ mW cm}^{-2}$  im Vergleich zur 800EW-Membran mit  $81 \text{ mW cm}^{-2}$ . Die Leerlaufspannung zu Beginn des Tests liegt für die LiF-Membran bei  $943 \text{ mV}$ , wohingegen die 800EW-Membran eine sehr hohe Leerlaufspannung von über  $1 \text{ V}$  zeigt. Der ermittelte Teststrom beträgt für die LiF-Membran  $1,27 \text{ A}$  im Vergleich zu  $1,1 \text{ A}$  bei der 800EW-Membran, was einem Anstieg von 15% entspricht. Die Spannungsverläufe der Membranen

bei den drei Lastschritten über den Testzeitraum von 36 Zyklen sind in Abbildung 30c dargestellt. Beide Membranen zeigen über den gesamten Testzeitraum einen stetigen Spannungsverlust. Die Spannungsverluste bei 41,7%-Last und 100%-Last betragen 3,7% bzw. 4,9% für die Kompositmembran sowie 2,3% bzw. 4,2% für die 800EW-Membran. Beide getesteten Membranen zeigen eine erhöhte Leistungsdichte am Ende des Tests. Dies ist analog zu den Ergebnissen der OCV-Tests bei 120 °C. Die PPD der Kompositmembran stieg um  $123 \text{ mW cm}^{-2}$  auf  $127 \text{ mW cm}^{-2}$ , während die PPD der 800EW-Membran von anfänglich  $81 \text{ mW cm}^{-2}$  auf  $89 \text{ mW cm}^{-2}$  steigt. Der Belastungszyklustest zeigt, dass trotz höherer Belastung und verbesserter PPD der LiF(m)-Membran keine signifikanten Unterschiede im Degradationsverhalten beider Membranen bestehen.

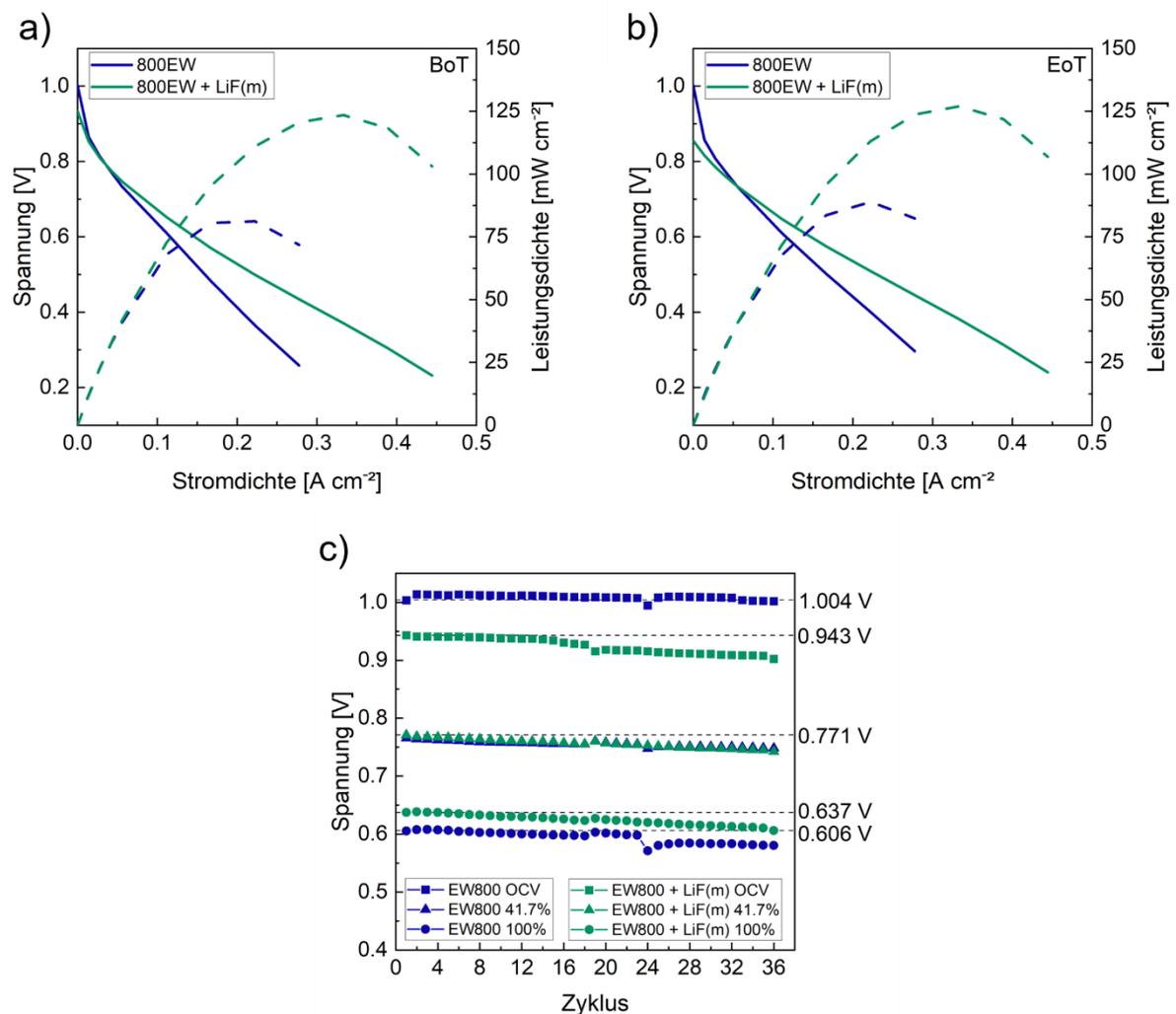


Abbildung 30. Polarisations- und Leistungsdichtekurven zu Beginn (a) und am Ende des Lastzyklentests (b) und die Spannung in Abhängigkeit der Testzyklen der 800EW- und LiF(m)-Membranen (c) bei 120 °C, 20/20% RH und 2,5/2,3 bara für Anode/Kathode.

#### 4.1.4 Kurzzusammenfassung und Schlussfolgerung

In diesem Kapitel wurden Lithiumfluoridpartikel unterschiedlicher Form und Größe in PFSA-Membranen inkorporiert, um deren chemische, thermische und mechanische Eigenschaften zu verbessern sowie die Wasseraufnahme und die Wasserretention zu erhöhen. Zunächst wurde ein geeignetes Lösungsmittelsystem für Lithiumfluorid-Kompositmembranen auf Basis industriell relevanter Lösungsmittel definiert. Durch verschiedene Charakterisierungsverfahren wurde zunächst die optimale Additivkonzentration für eine gute Wechselwirkung mit der Polymermatrix bestimmt. Eine Additivbeladung von 10 wt% stellte sich als ideale Konzentration heraus, um eine gute Vernetzung der Polymermatrix zu erhalten. Ausgehend von dem entwickelten Lithiumfluorid-System wurde der Einfluss der Partikelform und -größe auf die strukturellen und thermischen Eigenschaften, die Wasseraufnahme und Wasserretention sowie die Protonenleitfähigkeit und Brennstoffzellenleistung bei verschiedenen Betriebstemperaturen untersucht. Die Additivpartikel erhöhten die thermisch-mechanische Stabilität, verbesserten die Wasseraufnahme und -retention sowie die Protonenleitfähigkeit durch die Wechselwirkung der hygroskopischen Additivpartikel mit den Wassermolekülen und den Sulfonsäuregruppen. Insbesondere bei IT-PEM-Bedingungen zwischen 110 °C und 130 °C verbesserte sich die Leitfähigkeit der Membran mit dem gemahlene LiF(m) deutlich. Dies manifestierte sich auch in verbesserten Brennstoffzellenleistungen, die sich in höheren Leistungsdichten und erhöhter Stabilität in OCV-Tests unter LT- und IT-PEM-Bedingungen zeigten. Abbildung 31 fasst die prozentuale Steigerung der Wasseraufnahme, Leitfähigkeit und Brennstoffzellenleistung in Form der PPD gegenüber der 800EW-Referenzmembran zusammen. Der Einfluss von gemahlene Lithiumfluorid führt zu einer besseren Brennstoffzellenleistung bei LT- und IT-PEM-Bedingungen.

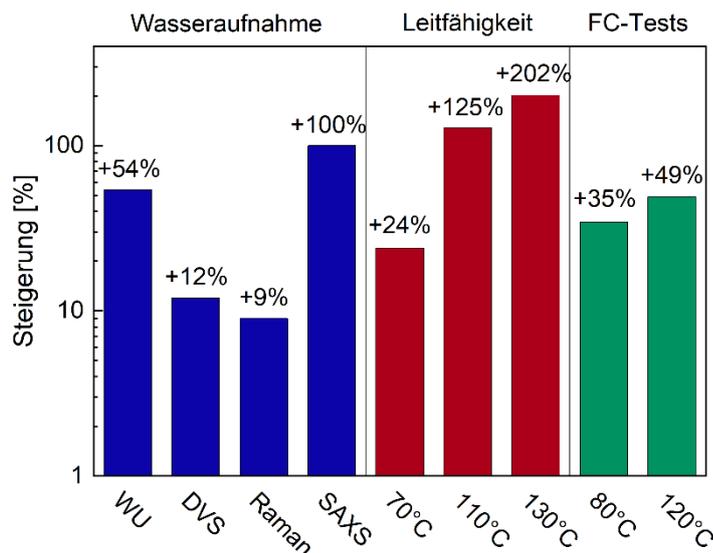


Abbildung 31. Prozentuale Zunahme der Wasserabsorption, der Protonenleitfähigkeit bei verschiedenen Temperaturen und relativen Feuchten und der peak power density (PPD) der Brennstoffzellentests unter LT- und IT-PEM-Bedingungen der 10 wt% LiF(m)-Membran.

## 4.2 Recycling von PFSA-basierten Membranen

Im folgenden Kapitel wird eine Strategie für das Recycling und die anschließende Wiederverwendung von PFSA-Membranen für die PEMFC-Anwendungen durch eine wasserbasierte hydrothermale Behandlung der Membranen beschrieben. Zwei verschiedene Typen von PFSA-Ionomeren, ein kurzkettiges Ionomer (SSC) mit einem Äquivalentgewicht von 800 (800EW) und ein langkettiges Ionomer (LSC) mit einem Äquivalentgewicht von 1000 (1000EW), wurden hinsichtlich ihrer Morphologie sowie ihrer thermischen, mechanischen und chemischen Eigenschaften untersucht und mit den entsprechenden recycelten Membranen verglichen. Alle Membranen, sowohl die Ausgangs- als auch die Recyclingmembranen, wurden außerdem in Brennstoffzellentests unter LT-PEM- sowie IT-PEM-Bedingungen bei Temperaturen bis zu 120 °C getestet. Der Schwerpunkt wurde hierbei bewusst auf neue, ungebrauchte Membranen gelegt, da EoL-Membranen aus Brennstoffzellentests einen Verlust des Molekulargewichts (MW) und einen Anstieg des Äquivalentgewichts (EW) aufweisen können. Daher wurden neue Membranen verwendet, um den Einfluss des Recyclingprozesses auf den Membranabbau zu verstehen.

Basierend auf Vorarbeiten von Grot<sup>[193]</sup> und Laporta et al.<sup>[92]</sup> wurde eine hydrothermale Recyclingroute entwickelt, bei der das Hauptaugenmerk auf einem umweltfreundlichen, ungiftigen und industriell skalierbaren Prozess lag, der für PFSA-Membranen aus verschiedenen Anwendungsgebieten, wie z. B. der Brennstoffzelle, der Wasserelektrolyse oder der Chlor-Alkali-Elektrolyse genutzt werden kann. Der entwickelte hydrothermale Recyclingprozess basiert ausschließlich auf der Verwendung von Wasser als Lösungsmittel (Abbildung 32). Dieses Kapitel enthält bereits veröffentlichte Ergebnisse.<sup>[82,194,195]</sup>

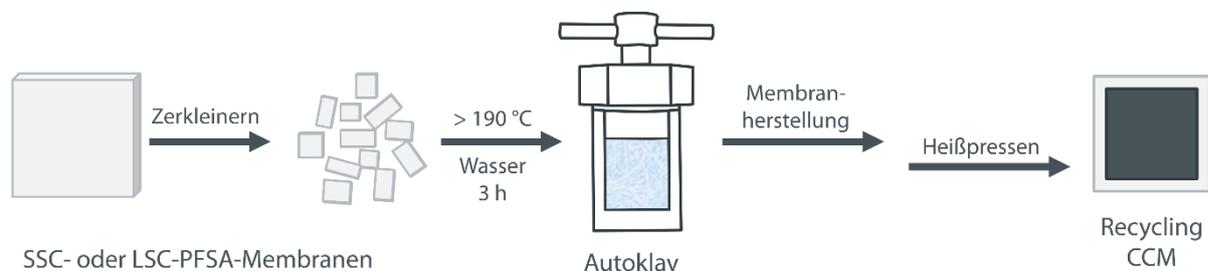


Abbildung 32. Schematische Darstellung des hydrothermalen Recyclingprozesses.

### 4.2.1 Studie zur Temperaturabhängigkeit des Recyclingprozesses

Grundlage für die Studie zur Temperaturabhängigkeit des Recyclingprozesses waren die Arbeiten von Grot et al.<sup>[87,193]</sup> und Dahlke et al.<sup>[196]</sup> In diesen Veröffentlichungen wurde gezeigt, dass die PFSA-Membranen mit Alkohol/Wasser-Gemischen oder unter Verwendung von Basen, wie z. B. LiOH, bei Temperaturen zwischen 190 – 290 °C suspendiert werden können.

Zunächst wurden verschiedene Versuchsreihen unter Verwendung von Wasser oder 1-Propanol/Wasser-Gemischen als Reaktionsmedium durchgeführt, um die richtigen Versuchsparameter, wie Lösungsmittelsystem, Temperatur, Zeit und Druck für die Hydrothermalbehandlung zu ermitteln. Alle Hydrothermalversuche wurden in einem

Säureaufschlussbehälter der Firma Parr Instruments durchgeführt. Um eine Zersetzung der PFSA-Membranen durch Radikale, wie z. B. Fe-Radikale (Kapitel 2.2.3), zu vermeiden, wurde für alle Versuche ein PTFE-Einsatz mit einem Volumen von 125 ml verwendet.

Für die Versuchsreihen wurden zunächst SSC 3M-800EW- und LSC 3M-1000EW-Membranen hergestellt und bei 180 °C temperaturbehandelt. Die erhaltenen Membranen wurden anschließend gesäubert, protoniert, zerkleinert und mit 42 g Lösungsmittel in den PTFE-Einsatz überführt. Um die Temperaturabhängigkeit des Recyclingprozesses zu untersuchen, wurde die Versuchszeit nicht variiert, sondern nur die Versuchstemperaturen angepasst. Diese lagen in allen Versuchen zwischen 170 – 250 °C. Durch die Druckabhängigkeit von Wasserdampf (im Sättigungszustand) in einem abgeschlossenen System, stellt sich für jede Temperatur ein definierter absoluter Druck im Behälter ein. Auf Grundlage von Referenzwerten (IAPWS-IF97) für die thermodynamische Abhängigkeit von Wasser und Wasserdampf konnten Druckwerte für die dazugehörigen Temperaturen ermittelt werden (Abbildung 69).

Ein Auszug der durchgeführten Recyclingversuche für die kurzkettigen 800EW-Membranen ist in Tabelle 3 aufgeführt. Die 800EW-Membranen ließen sich mit reinem Wasser ab einer Temperatur von 190 °C suspendieren. Bei einer Temperatur von 230 °C konnte die PFSA-Beladung von zunächst 5 wt% auf 25 wt% (10 g PFSA pro 42 g Wasser) gesteigert werden, was die Grundlage für eine industrielle Anwendung ebnet.

Tabelle 3. Experimentelle Parameter der Hydrothermalbehandlung der SSC 3M-800EW Membranen. Die PFSA-Menge (2 g) und die Versuchszeit (3 h) wurden konstant gehalten.<sup>[82]</sup>

Versuch	Temp. [°C]	Wasser [g]	1-Propanol [g]	Druck [bar]*	Suspension
1	190	42	-	12,9	Ja
2	210	42	-	19,4	Ja
3	230	42	-	28,4	Ja
4	230	36	5,6	28,4	Ja
5	250	42	-	40	Ja
6	250	36	5,6	40	Ja

\*Der Druck wurde mittels eines Macros (Bertsch) basierend auf der Referenz IAPWS-IF97 berechnet.

Die durchgeführten Recyclingversuche mit den 1000EW-Membranen sind in Tabelle 4 dargestellt. Die langkettigen 1000EW-Membranen ließen sich erst ab einer Temperatur von 220 °C in Wasser suspendieren. Die PFSA-Beladung konnte in der Versuchsreihe bis auf 10 wt% (4 g PFSA pro 42 g Wasser) erhöht werden.

Tabelle 4. Experimentelle Parameter der Hydrothermalbehandlung der LSC 3M-1000EW Membranen. Die PFSA-Menge (2 g) und die Versuchszeit (3 h) wurden konstant gehalten.<sup>[194]</sup>

Versuch	Temp. [°C]	Wasser [g]	1-Propanol [g]	Druck [bar]*	Suspension
1	170	42	-	8,1	Nein
2	190	42	-	12,9	Nein
3	210	42	-	19,4	Nein
4	220	42	-	23,2	Ja
5	230	42	-	28,4	Ja
6	230	36	5,6	28,4	Ja
7	250	42	-	40	Ja
8	250	36	5,6	40	Ja

\*Der Druck wurde mittels eines Macros (Bertsch) basierend auf der Referenz IAPWS-IF97 berechnet.

#### 4.2.2 Herstellung und Charakterisierung der Recyclingmembranen

Nach der erfolgreichen Dispergierung der PFSA-Membranen mittels des Hydrothermalverfahrens wurden die Suspensionen getrocknet und der erhaltene Feststoff durch ein geeignetes Lösungsmittelsystem zu Recyclingmembranen verarbeitet. Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde der Fokus auf 800EW- und 1000EW-Recyclingmembranen gelegt, die bei einer Temperatur von 230 °C in reinem Wasser recycelt wurden (siehe Tabelle 3 / Versuch 3 & Tabelle 4 / Versuch 5). Die hergestellten Recyclingmembranen zeigen keine visuelle Veränderung in ihrem Erscheinungsbild (Abbildung 62 & Abbildung 63).

##### *Strukturelle Charakterisierung der Recyclingmembranen*

Die Bestimmung der Äquivalentgewichte (EWs) der Recyclingmembranen diente dazu Strukturveränderungen durch das Recyclingverfahren, wie den Verlust der Seitenketten, zu bestimmen. Eine Veränderung des EWs zu höheren Werten spricht für einen Verlust der Sulfonsäuregruppen, was auf eine Degradation des Ionomers hindeutet. Für die Validierung der EWs wurden drei verschiedene Messmethoden genutzt; Titration, IR- und Raman-Spektroskopie. Die Werte für die Ausgangsmembranen, gekennzeichnet als 800EW und 1000EW, sowie die beiden Recyclingmembranen sind in Tabelle 5 aufgeführt. Die Auswertung der EWs für die 800EW-Membranen ergaben  $824 \pm 7 \text{ g mol}^{-1}$  (Titration),  $815 \pm 15 \text{ g mol}^{-1}$  (IR) und  $831 \pm 15 \text{ g mol}^{-1}$  (Raman) für die Referenzmembran und  $830 \pm 7 \text{ g mol}^{-1}$  (Titration),  $818 \pm 15 \text{ g mol}^{-1}$  (IR) und  $833 \pm 15 \text{ g mol}^{-1}$  (Raman) für die recycelte Membran. Vergleicht man die EWs untereinander, so liegen sie für jede Messmethode im Rahmen der Messabweichung. Die EW-Werte für die 1000EW-Membranen, die mittels Raman-Spektroskopie untersucht wurden, zeigen keine Veränderung der chemischen Eigenschaften und ergaben EWs von  $852 \pm 15 \text{ g mol}^{-1}$  vor und  $854 \pm 15 \text{ g mol}^{-1}$  nach dem Recyclingprozess. Die Titrationsmethode zeigt etwas höhere Werte von

$890 \pm 7 \text{ g mol}^{-1}$  bzw.  $883 \pm 7 \text{ g mol}^{-1}$ . Die EWs des SSC- und des LSC-Ionomers blieben durch den Recyclingprozess unverändert. Die Ionenaustauschkapazität (IEC) wurde unter Verwendung der EW-Werte aus der Titration berechnet und stimmt gut mit den in der Literatur gefundenen Werten überein.<sup>[53]</sup>

Tabelle 5. Ermittelte Äquivalentgewichte (EW) gemessen durch Titration<sup>I</sup>, IR<sup>II</sup>- und Raman<sup>III</sup>-Methode und die entsprechende Ionenaustauschkapazität der 800EW- und 1000EW-Membranen. Die Ionenaustauschkapazität wurde aus den EWs berechnet, die mit Hilfe der Titrationsmethode erhalten wurden.<sup>[82]</sup>

Membran	EW ( $\text{g mol}^{-1}$ ) <sup>I</sup>	EW ( $\text{g mol}^{-1}$ ) <sup>II</sup>	EW ( $\text{g mol}^{-1}$ ) <sup>III</sup>	IEC ( $\text{mmol g}^{-1}$ ) <sup>I</sup>
800EW	$824 \pm 7$	$815 \pm 15$	$831 \pm 15$	1,21
800EW_re	$830 \pm 7$	$818 \pm 15$	$833 \pm 15$	1,20
1000EW	$890 \pm 7$	-	$852 \pm 15$	1,12
1000EW_re	$883 \pm 7$	-	$854 \pm 15$	1,13

EW-Werte ermittelt durch die Titration<sup>I</sup>-, IR<sup>II</sup>- und Raman<sup>III</sup>-Methode.

Zur weiteren Analyse von Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung, wie der Abspaltung der Seitenkette durch den hydrothermalen Prozess, wurden schwingungsspektroskopische Untersuchungen der unbehandelten und der recycelten Membranen durchgeführt (Abbildung 33). Die IR-Spektren von 800EW und 800EW\_re sind in Abbildung 33a dargestellt. Beide 800EW-Membranen weisen die erwarteten rückgratbezogenen Schwingungen  $\nu_a(\text{C-F})_{bb}$  und  $\nu_s(\text{C-F})_{bb}$  bei  $1196 \text{ cm}^{-1}$  und  $1142 \text{ cm}^{-1}$  auf.<sup>[171]</sup> Die Peaks bei  $1055 \text{ cm}^{-1}$  und  $989 \text{ cm}^{-1}$  können auf die symmetrische Streckung der Sulfonsäuregruppe  $\nu_s(\text{S-O})_{sc}$  und die  $\nu_s(\text{C-O-C})$ -Bindung zurückgeführt werden, welche das Rückgrat und die Seitenkette verbindet.<sup>[43,172]</sup> Die  $\nu_s(\text{C-C})$ -Bande erscheint bei  $1342 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>[173]</sup> Die IR-Messungen der 1000EW-Ionomere, die in Abbildung 33b dargestellt werden, zeigen, dass der Recyclingprozess die chemischen Eigenschaften der Membranen nicht beeinflusst.<sup>[171]</sup> Die beiden auffälligsten Banden bei  $1199 \text{ cm}^{-1}$  und  $1138 \text{ cm}^{-1}$  können den  $\nu_a(\text{C-F})_{bb}$  und  $\nu_s(\text{C-F})_{bb}$ -Bindungen des Rückgrats zugeordnet werden.<sup>[172]</sup> Dabei ist die seitenkettenbezogene Bindung bei  $970 \text{ cm}^{-1}$  aufgrund des höheren Anteils an  $\nu_s(\text{C-O-C})$ -Bindungen im Ionomer mit langer Seitenkette stärker ausgeprägt. In der Literatur wird der Peak bei  $1311 \text{ cm}^{-1}$  mit der  $\nu_a(\text{CF}_3)_{sc}$ -Schwingung und die Bande bei  $1055 \text{ cm}^{-1}$  mit der  $\nu_s(\text{S-O})_{sc}$ -Bindung in Verbindung gebracht.<sup>[43]</sup>

Die Raman-Studien von Maier et al.<sup>[154]</sup>, die Nafion<sup>TM</sup>, 3M-Ionomer und Aquivion<sup>®</sup> miteinander verglichen, ermöglichten eine zuverlässige Zuordnung der unterschiedlichen Peaks des 3M-Ionomers (Abbildung 33c & d). Der Peak bei  $730 \text{ cm}^{-1}$  kann demnach der symmetrischen Streckung  $\nu_s(\text{C-F})_{bb}$  des PTFE-Rückgrats zugeordnet werden. Die Banden bei  $711 \text{ cm}^{-1}$ ,  $768 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1017 \text{ cm}^{-1}$ , und  $1061 \text{ cm}^{-1}$  werden den Schwingungen  $\nu_s(\text{C-S})$ ,  $\nu_s(\text{C-F})_{sc}$  und  $\nu_s(\text{C-O-C})$ , bzw.  $\nu_s(\text{S-O})$  zugeordnet, die mit der Streckung der C-S-Bindung, der C-F-Bindungen in der Seitenkette sowie der Schwingung der C-O-C- und S-O-Bindungen einhergehen. Für sämtliche mit dem Rückgrat und der Seitenkette verbundenen Moden weisen die Raman-

Spektren der recycelten sowie der unbehandelten Membranen gleiche spektrale Intensität und Lage auf (Abbildung 65 & Abbildung 66). Zusätzlich verändern sich die Spektren für die recycelten Membranen nicht.

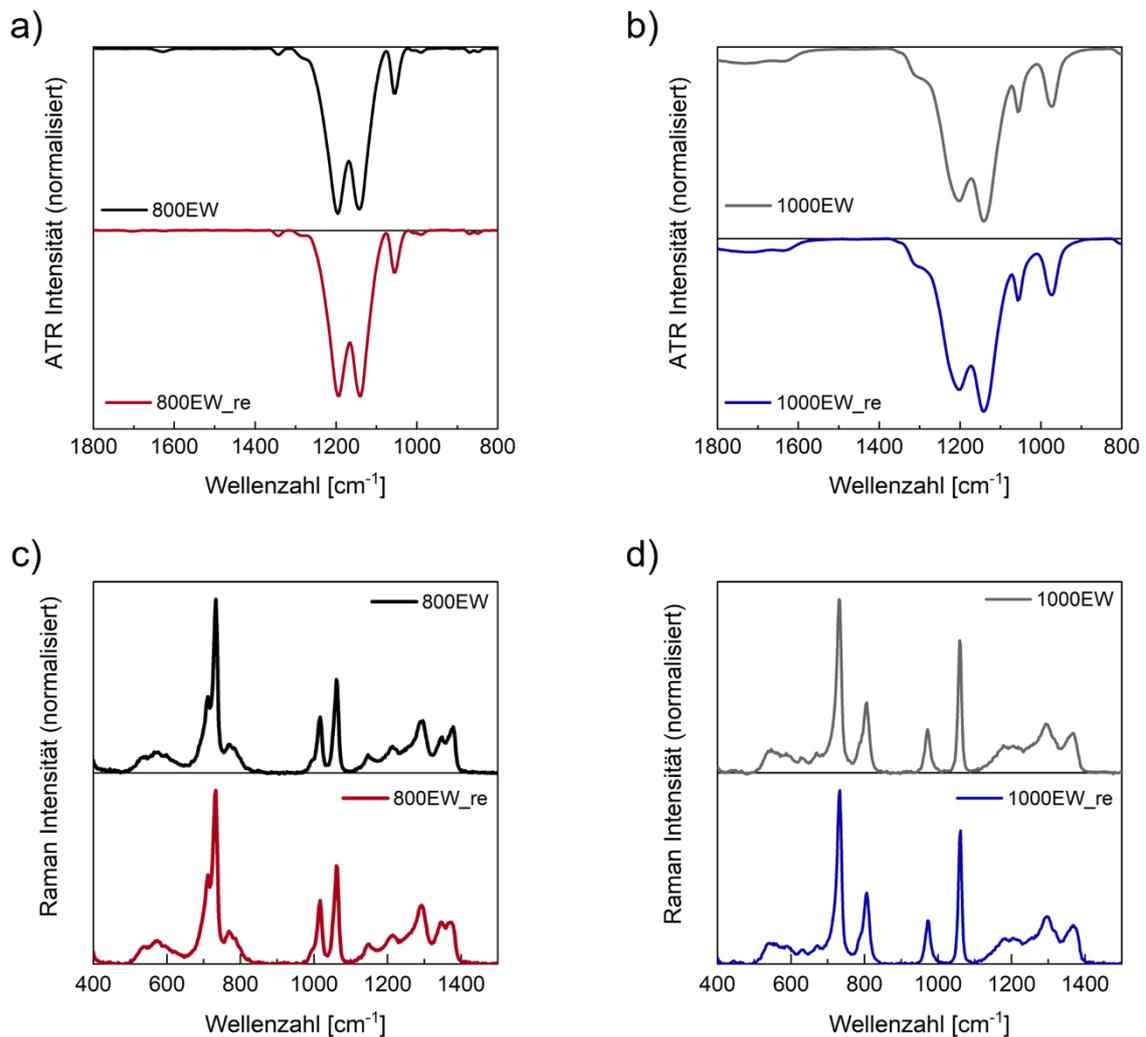


Abbildung 33. IR-Spektren der 800EW- und 800EW\_re-Membranen (a) sowie der 1000EW- und 1000EW\_re-Membranen (b). Raman-Spektren der 800EW- und 800EW\_re-Membranen (c) und der 1000EW- und 1000EW\_re-Membranen (d). Alle Spektren sind auf die  $\text{CF}_2$ -Schwingung des Rückgrates bei  $1138 \text{ cm}^{-1}$  (IR) bzw.  $730 \text{ cm}^{-1}$  (Raman) normiert. Überlagerte Spektren sind in Abbildung 65 & Abbildung 66 dargestellt.<sup>[82]</sup>

Zur Analyse möglicher struktureller Veränderungen der Ionomere beim Recycling wurde neben der Schwingungsspektroskopie auch hochauflösende Festkörper-NMR-Spektroskopie eingesetzt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe Senker (Universität Bayreuth) entstanden. In Abbildung 34 sind die  $^{19}\text{F}$ -Spektren der beiden Ionomere dargestellt, welche auf den  $\text{CF}_2$ -Peak des Rückgrates ( $-119\text{ ppm}$ ) normiert sind.

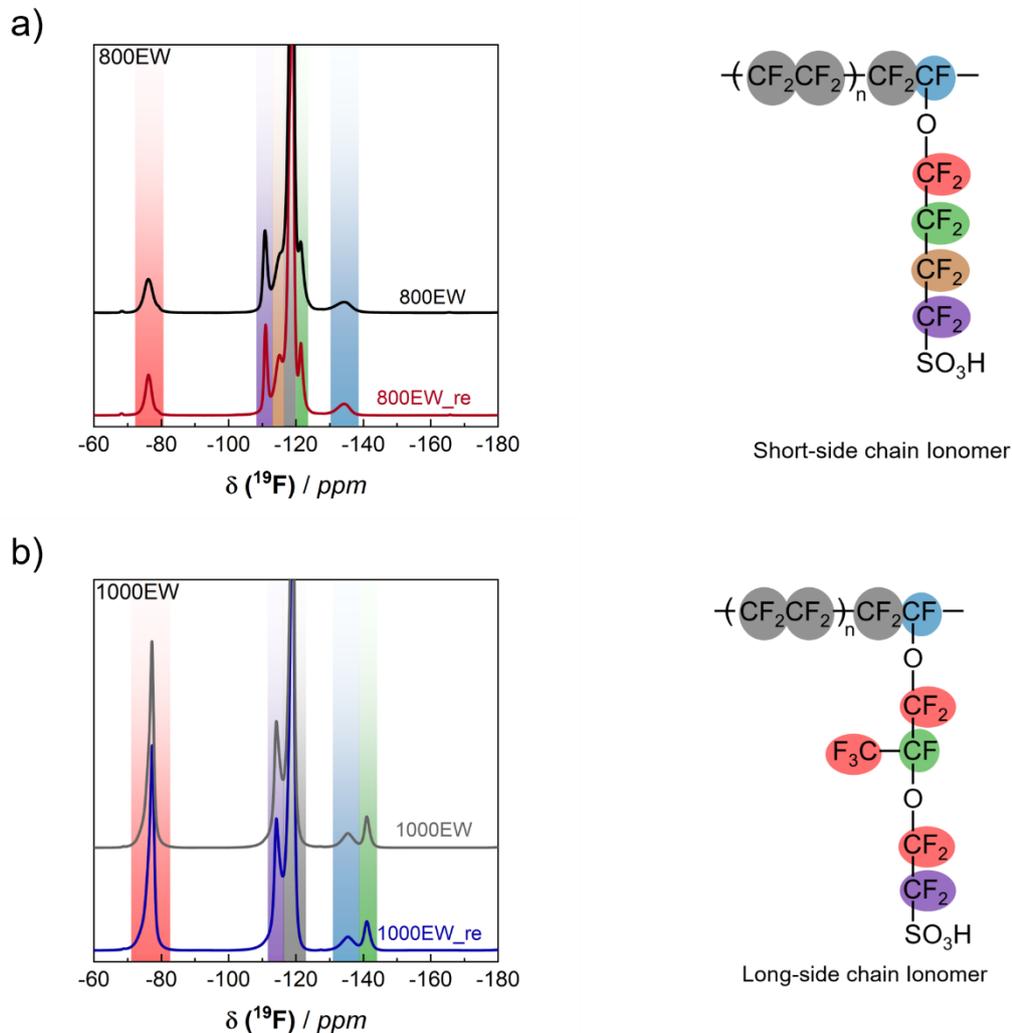


Abbildung 34.  $^{19}\text{F}$ -MAS-NMR-Spektren der unbehandelten und der recycelten Membranen der 800EW (a) und 1000EW (b). Die spektralen Zuordnungen basieren auf Arbeiten von Ghassemzadeh et al.<sup>[72,197]</sup>, Chen et al.<sup>[198]</sup> und Robert et al.<sup>[199]</sup>. Die  $\text{CF}_2$ -Rückgratesresonanzen dienen als Normalisierungsstandard für die Spektren. Überlagerte Spektren sind in Abbildung 68 dargestellt.<sup>[82]</sup>

Die spektralen Zuordnungen basieren auf früheren Arbeiten von Ghassemzadeh et al.<sup>[72,197]</sup> zu SSC-Ionomeren (Hyflon<sup>®</sup> Ion) sowie auf Arbeiten von Chen et al.<sup>[198]</sup> und Robert et al.<sup>[199]</sup> zu LSC-Ionomeren (Nafion<sup>™</sup>). Für das SSC-Ionomer (Abbildung 34a) sind fünf zusätzliche Signale zu erkennen. Diese können den vier  $\text{CF}_2$ -Seitenkettengruppen ( $-76\text{ ppm}$ ,  $-121\text{ ppm}$ ,  $-115\text{ ppm}$  und  $-111\text{ ppm}$  mit zunehmendem Abstand zur Ethergruppe) und der  $\text{CF}$ -Gruppe des PTFE-Rückgrates ( $-134\text{ ppm}$ ) zugeordnet werden. In den Spektren des LSC-Ionomers (Abbildung 34b) können die Signale bei  $-135\text{ ppm}$  und  $-141\text{ ppm}$  den  $\text{CF}$ -Gruppen des Rückgrats bzw. der Seitenkette zugeordnet werden, während das Signal bei  $-114\text{ ppm}$  der

CF<sub>2</sub>-Gruppe in direkter Nachbarschaft des Sulfonsäurerestes entspricht. Die O-CF<sub>2</sub>- und CF<sub>3</sub>-Gruppen verursachen eine überlagerte Resonanz bei -77 ppm. Die Verschiebungen und Intensitätsverhältnisse der <sup>19</sup>F-NMR-Resonanzen der unbehandelten und rezyklierten Membranen stimmen überein (Tabelle 14). Für die recycelten Membranen werden jedoch schärfere Resonanzen beobachtet, was auf eine erhöhte lokale Mobilität aufgrund der geringeren Kristallinität der Membranen hinweist. Ähnliche Beobachtungen lassen sich in den jeweiligen <sup>13</sup>C-CP-MAS-Spektren machen (Abbildung 67). Die Ähnlichkeit der Spektren von unbehandelten und recycelten Membranen deutet darauf hin, dass während des hydrothermalen Recyclings keine grundlegenden strukturellen Veränderungen aufgetreten sind. Dieses Ergebnis stimmt mit den IR- und Raman-Daten überein.

#### *Thermische und mechanische Charakterisierung der Recyclingmembranen*

Wie bereits in Kapitel 2.2.1 erläutert, basieren PFSA-Membranen auf einem PTFE-basierten Grundgerüst, das die mechanische und thermische Stabilität der Membran bestimmt und verhindert, dass sich die Membran unter den PEMFC-Betriebsbedingungen (Temperatur und Feuchtigkeit) auflöst. Thermomechanische Analysen, wie TGA- und DMA-Analyse sowie Zugversuche, sollen zeigen, ob das PTFE-Rückgrat und damit die mechanische Integrität durch das thermische Recyclingverfahren beeinflusst wurde, was sich auf die Herstellung und die Stabilität der Recyclingmembranen überträgt.

Die TGA-Profile für alle vier Membranen zeigen das typische Degradationsverhalten für 3M SSC-Membranen (Abbildung 35a) und LSC-Membranen vom Nafion-Typ (Abbildung 35b). Wie bereits in Kapitel 4.1.2 beschrieben, kommt es zunächst zu einem Gewichtsverlust zwischen Raumtemperatur und 300 °C, der auf gebundenes Wasser in der Membran zurückzuführen ist (I). Die thermische Zersetzung des 800EW-Ionomers beginnt bei Temperaturen zwischen 320 – 325 °C und die des 1000EW-Ionomers bei 290 – 295 °C. Dies entspricht der Degradation der Sulfonsäuregruppe der Seitenkette (II).<sup>[180,200,201]</sup> Die verbleibende Polymerseitenkette zersetzt sich bei 380 °C (800EW) und 350 °C (1000EW) (III), gefolgt von der Zersetzung des verbleibenden PTFE-Grundgerüsts bei 440 °C bzw. 420 °C (IV).<sup>[28,180,181]</sup> Vergleicht man nun die thermische Zersetzung der Recyclingmembran mit dem Ausgangsmaterial, so sind keine Veränderungen im Abbauverhalten zu erkennen. Dies deutet darauf hin, dass die hydrothermale Behandlung keinen Einfluss auf die Zersetzungseigenschaften der rezyklierten Membranen hat.

Die mechanischen und thermischen Eigenschaften der unbehandelten und der recycelten Membranen wurden mittels DMA-Messungen untersucht. Die entsprechenden Messergebnisse sind in Abbildung 35c & d dargestellt. Die Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) der unbehandelten 800EW-Membran liegt bei 122 °C, was in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten<sup>[177]</sup> steht, während die  $T_g$  der 800EW\_re-Membran nur 115 °C erreicht. Die Verringerung der Glasübergangstemperatur deutet auf eine geringere Kristallinität der Membran und ein früheres Einsetzen der segmentalen Bewegung der Hauptkette und des vernetzten statischen Netzwerks der Fluorkohlenstoffmatrix hin, was auf die hydrothermale Behandlung zurückzuführen ist. Durch das Aufbrechen der Clusterstruktur durch den Hydrothermalprozess kommt es bei der anschließenden Reorganisation der Phasen zu einer Verringerung der Kristallinität und damit zu einer schwächeren Ausbildung der Clusterstruktur

der Recyclingmembran. Eine angepasste Temperaturnachbehandlung könnte dabei helfen, die Phasentrennung und Kristallinität der Membran und damit die thermisch-mechanische Stabilität zu erhöhen. Ähnliche Ergebnisse können für die 1000EW LSC-Membranen beobachtet werden, die in Abbildung 35d dargestellt sind. Die Ergebnisse zeigen eine geringere thermisch-mechanische Stabilität für das Recyclingmaterial. Der  $T_g$ -Wert sinkt nach dem Recyclingprozess von 90 °C auf 83 °C.

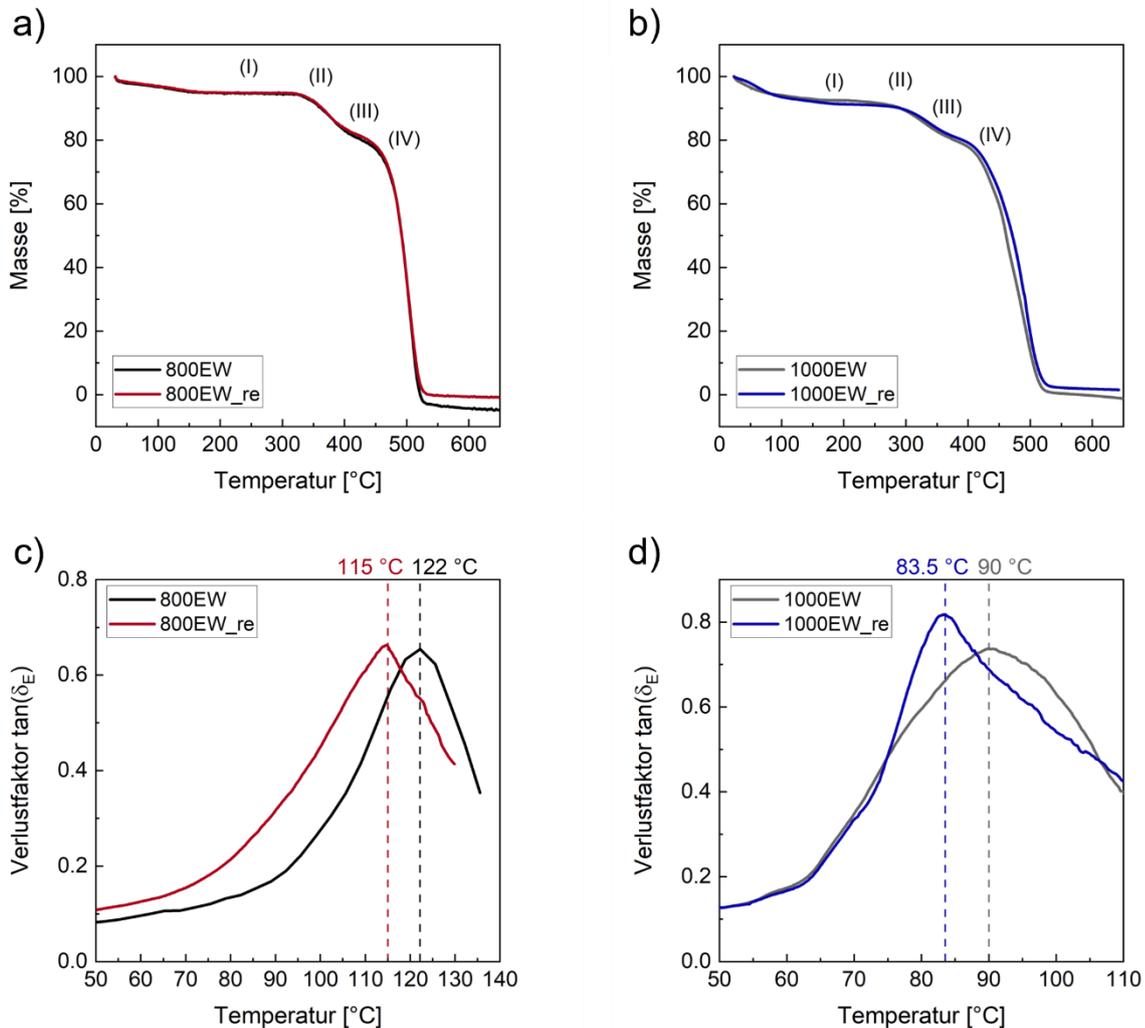


Abbildung 35. TGA-Profile der 800EW- und der 800EW\_re-Membran (a) sowie der 1000EW- und der 1000EW\_re-Membran (b) und der temperaturabhängige Verlustfaktor  $\tan(\delta)$  der 800EW- und der 800EW\_re-Membran (c) sowie der 1000EW- und der 1000EW\_re-Membran (d), gemessen mit DMA.<sup>[82]</sup>

Zusätzlich zu den DMA-Messungen zur Untersuchung der thermischen Eigenschaften wurden Zugversuche durchgeführt, um die Steifigkeit, d. h. mechanische Stabilität, der Membranen vor und nach dem Recyclingprozess zu untersuchen. Die Spannungs-Dehnungs-Kurven sind in Abbildung 64 dargestellt. Der Elastizitätsmodul der 800EW-Membranen sinkt nach der Behandlung von 110 MPa (800EW) auf 77 MPa (800EW\_re), während die Bruchdehnung der 800EW\_re bei 60% liegt. Ein ähnliches Ergebnis wird für die in Abbildung 64b dargestellten 1000EW LSC-Membranen beobachtet (Anmerkung: In diesem Fall konnte der Wert für die Bruchdehnung aufgrund des experimentellen Prüfprotokolls nicht erreicht werden). Die Zugversuchsergebnisse zeigen eine geringere Steifigkeit für das recycelte Material. Der Elastizitätsmodul verringert sich von 107 MPa (1000EW) auf 83 MPa (1000EW\_re). Die entsprechenden Daten aus den Spannungs-Dehnungs-Kurven sind in Tabelle 13 aufgeführt. Der beobachtete niedrigere Modul der wiederaufbereiteten Membranen könnte ein Hinweis auf ein niedrigeres Molekulargewicht (MW) sein, wie von Gittleman et al.<sup>[202]</sup> gezeigt.

#### *Untersuchung der Wasseraufnahme der Recyclingmembranen*

Zur Bestimmung der Wasseraufnahme der unbehandelten Membranen und der Recyclingmembranen wurden drei verschiedene Techniken eingesetzt. Die Wasseraufnahme wurde durch gravimetrische Messungen bestimmt (WU) und durch in-situ Raman-Messungen und dynamische Dampfsorption analysiert, was ein vollständiges Bild der Wechselwirkung des Wassers mit den Membranen ergibt. Die Komplementarität der Techniken trägt zu einem detaillierten Verständnis der Wasser-Membran-Wechselwirkung bei. Die gravimetrisch bestimmte Wasseraufnahme der unbehandelten und recycelten Membranen ist in den Abbildung 36a & b dargestellt. Die Wasseraufnahme der 800EW-Membran beträgt 38% ihres ursprünglichen Gewichts, während die Wasseraufnahme der recycelten Membran um etwa 10% auf 42% zunimmt. Diese Beobachtung entspricht einer Wasseraktivität ( $\lambda$ ) von 16 bzw. 22. Der Wert für die 800EW-Membran stimmt gut mit Literaturwerten überein.<sup>[53]</sup> Bei den 1000EW-Membranen haben sich die Unterschiede zwischen Referenz- und Recyclingmembran durch den Recyclingprozess erheblich vergrößert. Die unbehandelte 1000EW-Membran hatte eine WU von 31% ( $\lambda = 14$ ), während die WU der recycelten 1000EW-Membran um 58% auf eine Gesamtwasseraufnahme von 49% ( $\lambda = 24$ ) anstieg.

Die Wasseraufnahme wurde zusätzlich mittels in-situ und orts aufgelöster konfokaler Raman-Mikroskopie quantifiziert. Die Wasseraufnahme von PFSA-Membranen wird dabei als Wasservolumenanteil dargestellt, der mit konfokalen Scans durch die Ebene in Wasserimmersion ermittelt wurde (Gleichung 16). Die 800EW- und 1000EW-Membranen zeigen einen gleichmäßigen Wasservolumenanteil über die Fokustiefe (Abbildung 36c & d). Die unbehandelten und die recycelten 800EW-Membranen zeigen denselben Wasservolumenanteil von 56%, was einer Wasseraktivität von  $\lambda = 29$   $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{SO}_3\text{H}]$  entspricht. Die ähnlichen Wasservolumenanteile deuten darauf hin, dass die Wasseraufnahme der Membranen nach dem hydrothermalen Recyclingprozess nur geringfügig zunimmt. Im Gegensatz dazu steigt der Wasservolumenanteil für die 1000EW-Membranen von 49% ( $\lambda = 23$ ) auf 56% ( $\lambda = 30$ ), nachdem die Membran dem Recyclingprozess unterzogen wurde. Dies zeigt, dass die Wasseraufnahme der 1000EW\_re-Membranen durch den

Recyclingschritt deutlich erhöht wird. Die Messungen des Wasservolumenanteils und die  $\lambda$ -Werte bestätigen die Messungen der gravimetrischen Wasseraufnahme und zeigen denselben Trend.

Zusätzlich wurde die Wasseraufnahme der Membranen mittels dynamischer Wasserdampfsorptionsmessungen ermittelt. Dabei wird die Gewichtszunahme der Membranen durch Wasserdampfsorption bei verschiedenen relativen Feuchten bewertet, was den Betriebsbedingungen der Brennstoffzelle am nächsten kommt. Die Wasserdampfsorptionsisothermen zeigen einen leichten Anstieg der Wasseraufnahme zwischen den unbehandelten und den recycelten Membranen (Abbildung 36e & f). Die Unterschiede sind mit einer Zunahme von 1% für die 800EW- und 4% für die 1000EW-Recyclingmembran bei 90% RH marginal. Ähnliche Ergebnisse wurden von Onishi et al.<sup>[203]</sup> und Kusoglu et al.<sup>[188]</sup> bei der Untersuchung einer unbehandelten und einer "pre-boiled" (in siedendem Wasser gesättigten) Membran veröffentlicht. Beide Arbeitsgruppen stellten fest, dass eine unbehandelte Membran unabhängig davon, ob sie mit flüssigem oder dampfförmigem Wasser gesättigt ist, eine ähnliche Wassermenge aufnimmt. "Pre-boiled" Membranen weisen ein abweichendes Verhalten auf, da ihre  $\lambda$ -Werte in flüssigem Wasser höher sind als die  $\lambda$ -Werte gesättigter Membranen im Wasserdampf. Das gleiche Verhalten ist bei unbehandelten und recycelten Membranen zu beobachten. Der hydrothermale Prozess stellt eine extreme Form des "pre-boilings" dar. Die rezyklierte Membran befindet sich prozessbedingt bereits im Quasigleichgewicht und weist eine Dampf-Flüssigkeits-Differenz auf. Diese Beobachtung konnte durch temperaturabhängige Untersuchungen bestätigt werden<sup>[188,203,204]</sup>, bei denen sich die Flüssigwasseraufnahme von "pre-boiled" Membranen nicht mit der Temperatur ändert.<sup>[188,203]</sup> Die Ursache für den Unterschied zwischen Flüssigkeits- und Dampfsorption ist nicht vollständig geklärt. Es wurden jedoch einige Untersuchungen durchgeführt, die auf eine Veränderung in der Ionomermatrix oder an der Grenzfläche, z. B. aufgrund der thermischen Vorgeschichte der Membran, hindeuten.<sup>[205,206]</sup> Studien von Kusoglu et al.<sup>[188]</sup> konzentrierten sich auf SAXS-Untersuchungen, um strukturelle Informationen von unbehandelten und "pre-boiled" Membranen unter trockenen und feuchten Bedingungen zu erhalten, die als Grundlage für die hier beschriebenen SAXS-Messungen dienten.

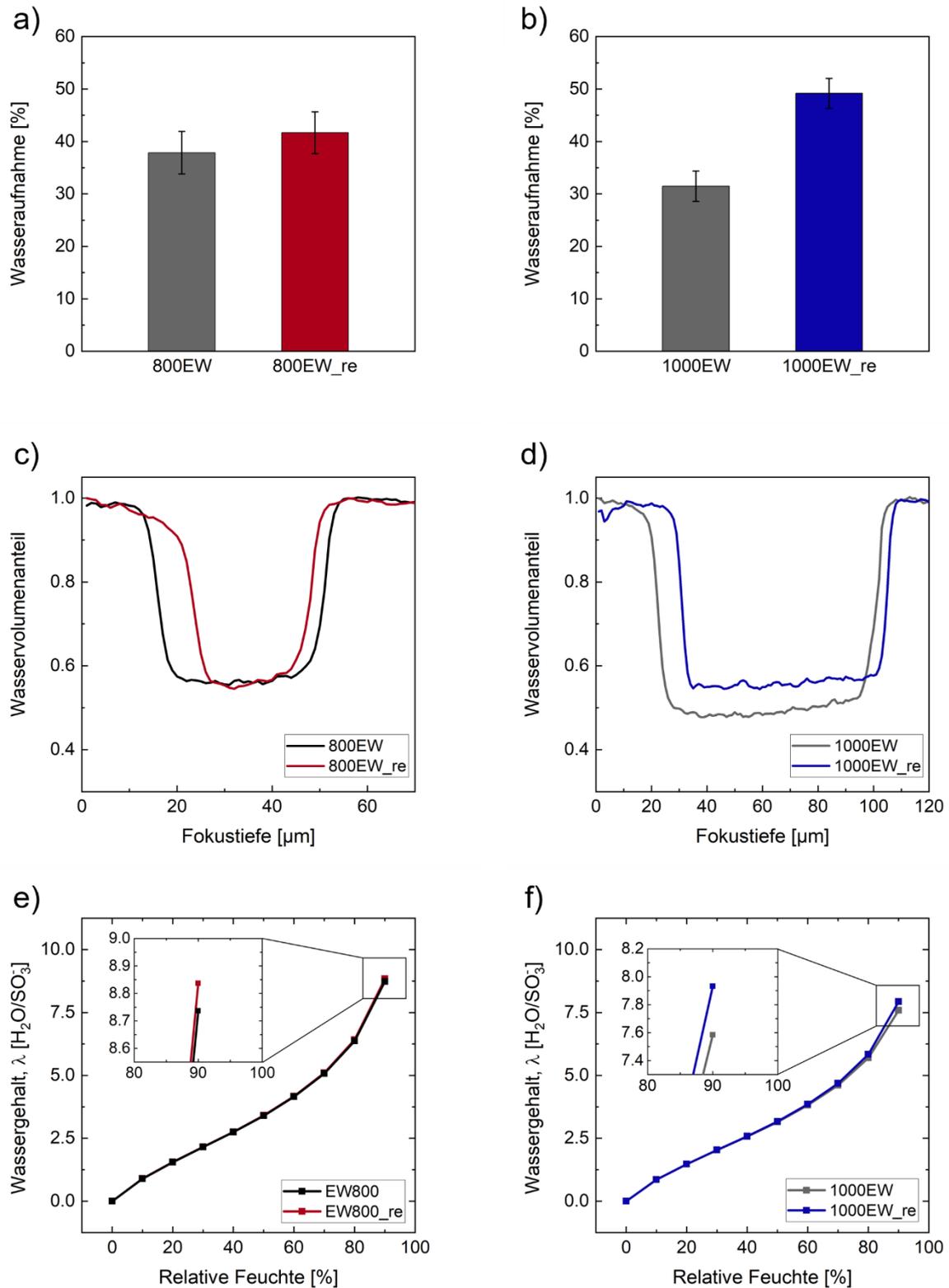


Abbildung 36. Messergebnisse der gravimetrisch bestimmten Wasseraufnahme, des Wasservolumenanteils und Wasserdampfsorptionsisotherme von unbehandelten und rezyklierten Membranen. Gravimetrische Wasseraufnahme der 800EW- und 800EW\_re-Membranen (a) und der 1000EW- und 1000EW\_re-Membranen (b) bei 25 °C. Der Wasservolumenanteil der 800EW- und 800EW\_re-Membranen (c) und der 1000EW- und 1000EW\_re-Membranen (d) wurde durch konfokale Raman-Spektroskopie in Wasserimmersion bei 25 °C ermittelt. Der Wasservolumenanteil wurde nach Gleichung 16

berechnet. Die Spektralfläche des  $\nu_s(\text{O-H})$ -Peaks wurde zur Bestimmung des Raman-Signals von reinem und absorbiertem Wasser über die Fokustiefe verwendet. Wasserdampfsorptionsisothermen der 800EW- und 800EW\_re-Membranen (e) sowie der 1000EW- und 1000EW\_re-Membranen (f) bei 25 °C. Der Wassergehalt wurde nach Gleichung 15 berechnet.<sup>[82]</sup>

Wie bereits in Kapitel 4.1.2 beschrieben, ist Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) ein leistungsfähiges Instrument zur Untersuchung der morphologischen Eigenschaften von PFSA-Ionomeren, um die Auswirkungen von Temperatur, Feuchtigkeit oder Alterung auf die Kristallinität zu untersuchen.<sup>[41]</sup> SAXS-Messungen können Informationen über die Mikrostruktur und die Phasentrennung unter bestimmten Bedingungen liefern.<sup>[178]</sup> Die wichtigsten Informationen aus dem Streumuster sind der Ionomerpeak, das Matrix-Knee und der Anstieg des Streumusters im unteren  $q$ -Bereich. Der Ionomerpeak entspricht dem Abstand zwischen den hydrophilen Domänen und der hydrophoben Phase und kann durch Berechnung des Abstands zwischen den Wasserkanälen mit der Wasseraufnahme und Wasserretention in Verbindung gebracht werden (Abbildung 20). Das Matrix-Knee, das typischerweise zwischen  $q = 0.04 - 0.08 \text{ \AA}^{-1}$  beobachtet wird, kann Informationen über das Rückgrat und den interkristallinen Domänenabstand liefern.<sup>[56]</sup>

Die SAXS-Kurven der unbehandelten und der recycelten Membranen unter trockenen und feuchten Bedingungen sind in Abbildung 37 dargestellt. Die SAXS-Muster der 800EW-Membranen zeigen den typischen Ionomerpeak bei etwa  $0,2 \text{ \AA}^{-1}$ . Vergleicht man beide Membranen, so ist eine leichte Verschiebung der Peakposition von  $q = 0,183 \text{ \AA}^{-1}$  (unbehandelt) zu  $q = 0,190 \text{ \AA}^{-1}$  (recycled) zu beobachten. Der resultierende Phasenabstand, der  $d$ -Abstand<sup>[178]</sup>, verringert sich von  $34,3 \text{ \AA}$  auf  $33,1 \text{ \AA}$ , was auf kleinere Kanaldurchmesser für die recycelte 800EW-Membran hinweist. Nach der Befeuchtung der Membranen ist eine Verschiebung der Ionomerpeak-Position zu kleineren  $q$ -Werten festzustellen, was auf einen größeren Wasserdomänenabstand hinweist. Der Abstand vergrößert sich bei der unbehandelten Membran um 6% und bei der recycelten Membran um 9%. Kleinere Werte erhält man, wenn die Kanaldurchmesser anhand des (parallelen) zylindrischen Modells von Schmidt-Rohr und Chen<sup>[48]</sup> berechnet werden. Unter feuchten Bedingungen steigen die Kanaldurchmesser von  $22,9 \text{ \AA}$  auf  $24,2 \text{ \AA}$  (unbehandelte Membran) und von  $22,1 \text{ \AA}$  auf  $24,1 \text{ \AA}$  (recycelte Membran). Der beobachtete größere Domänenabstand könnte die etwas höhere Wasseraufnahme für die recycelte Membran erklären, die in den gravimetrischen Wasseraufnahmemessungen und den in-situ Raman-Messungen festgestellt wurde. Diese Ergebnisse stimmen mit früheren SAXS-Experimenten überein, bei denen eine Vergrößerung der Wasserdomänenabstände zwischen unbehandelten und "pre-boiled" Membranen festgestellt wurde.<sup>[178,188]</sup>

Abbildung 37b zeigt die SAXS-Muster der LSC 1000EW-Membranen. Hier sind der Ionomerpeak bei  $q > 0,2 \text{ \AA}^{-1}$  und das Matrix-Knee sichtbar. Vergleicht man den Ionomerpeak der unbehandelten und der rezyklierten Membran, so ist eine leichte Veränderung der Peakposition mit  $q = 0,217 \text{ \AA}^{-1}$  bzw.  $q = 0,221 \text{ \AA}^{-1}$  zu beobachten. Im feuchten Zustand verschieben sich die Peaks zu kleineren Werten mit  $q = 0,206 \text{ \AA}^{-1}$  für die unbehandelte und  $q = 0,213 \text{ \AA}^{-1}$  für die rezyklierte LSC-Membran, was einer Zunahme des Durchmessers um  $1,5 \text{ \AA}$  bzw.  $1,1 \text{ \AA}$  für den  $d$ -Abstand entspricht. Vergleicht man die Werte aus dem (parallelen) zylindrischen Modell<sup>[48]</sup>, so wurden die Wasserkanäle um  $1,0 \text{ \AA}$  und  $0,7 \text{ \AA}$  vergrößert (Werte siehe Anhang: Tabelle 15). In Anbetracht der SAXS-Messungen ist die starke Wasserabsorption, die für die 1000EW-Recyclingmembran beobachtet wurde, wahrscheinlich nicht auf eine signifikante Vergrößerung des Wasser-Domänen-Abstands zurückzuführen. Es ist jedoch auffällig, dass der Recyclingprozess die Position des Matrix-Knees verändert hat. Der Peak verschob sich nach dem Prozess zu größeren  $q$ -Werten. Diese Verschiebung deutet auf Veränderungen in der kristallinen Domänenstruktur hin, über die bereits für "pre-boiled" Membranen berichtet wurde.<sup>[188]</sup> Durch das "pre-boiling" der Membranen wird die kristalline Ordnung gestört, was sich in einer geringeren Intensität des kristallinen Peaks zeigt, wodurch sich in der Regel der Wasser-Domänen-Abstand vergrößert und die Wasseraufnahme verbessert.<sup>[46,188]</sup>

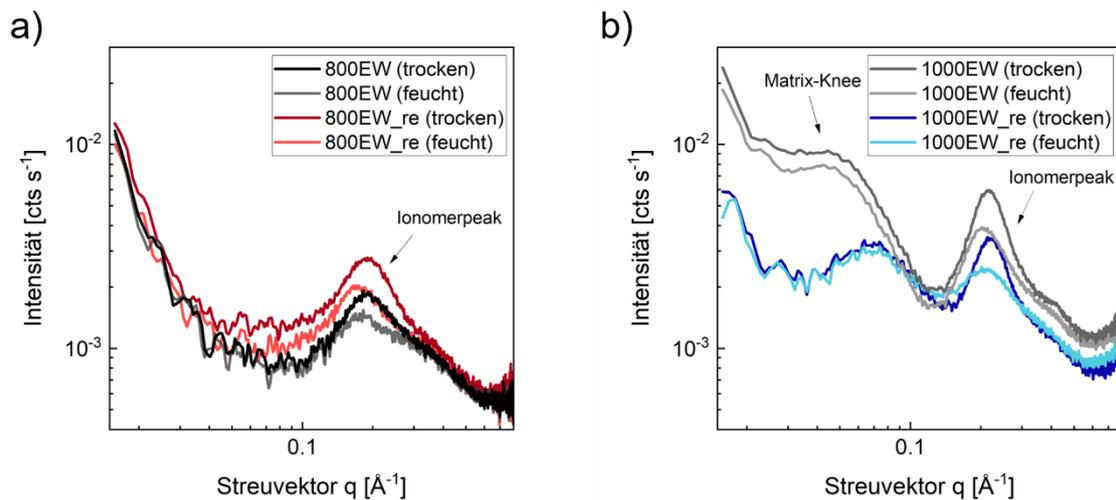


Abbildung 37. SAXS-Muster der 800EW- und 800EW\_re-Membranen (a) und der 1000EW- und 1000EW\_re-Membranen (b) bei  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , unter trockenen Bedingungen und vollständiger Befeuchtung.<sup>[82]</sup>

### 4.2.3 Elektrochemische Untersuchungen der Recyclingmembranen

#### Leitfähigkeitsmessungen der Recyclingmembranen

Die Leitfähigkeit der unbehandelten und der recycelten Membranen wurde unter zwei verschiedenen Bedingungen untersucht. Alle Membranen wurden in ihrem vollständig hydratisierten Zustand bei 25 °C getestet (Abbildung 38a), während die 800EW-Membranen zusätzlich unter LT- und IT-PEM-Bedingungen bei 70 – 130 °C und einer relativen Feuchtigkeit von 10 – 90% gemessen wurden. (Abbildung 38b). Wie erwartet, zeigt das SSC-Ionomer im vollständig hydratisierten Zustand eine verbesserte Leitfähigkeit ( $0,26 \text{ S cm}^{-1}$ ) im Vergleich zu den LSC-Membranen ( $0,13 \text{ S cm}^{-1}$ ). Bemerkenswert ist, dass sich die Ionenleitfähigkeit der 800EW-Membran im vollständig hydratisierten Zustand nach dem Recyclingprozess nicht ändert (Abbildung 38a), was mit den WU-Messungen der SSC-Membranen übereinstimmt. Die 1000EW-Membran zeigte jedoch eine Steigerung der Leitfähigkeit bei vollständiger Hydratation (Abbildung 38a). Nach dem Recyclingprozess stieg die Leitfähigkeit von  $0,13 \text{ mS cm}^{-1}$  auf  $0,20 \text{ mS cm}^{-1}$ , was durch die höhere Wasseraufnahme der LSC-Membran erklärt werden kann (gravimetrisch bestimmte WU, Abbildung 36b). Ähnliche Ergebnisse wurden bereits in einer früheren Studie von Laporta et al.<sup>[92]</sup> gezeigt. Abbildung 38b zeigt die Leitfähigkeit der 800EW-Membranen bei IT-PEM-Bedingungen. Unter niedriger relativer Feuchtigkeit und Temperaturen um 130 °C steigt die Leitfähigkeit signifikant, nämlich von  $4,16 \text{ mS cm}^{-1}$  auf  $6,87 \text{ mS cm}^{-1}$ .

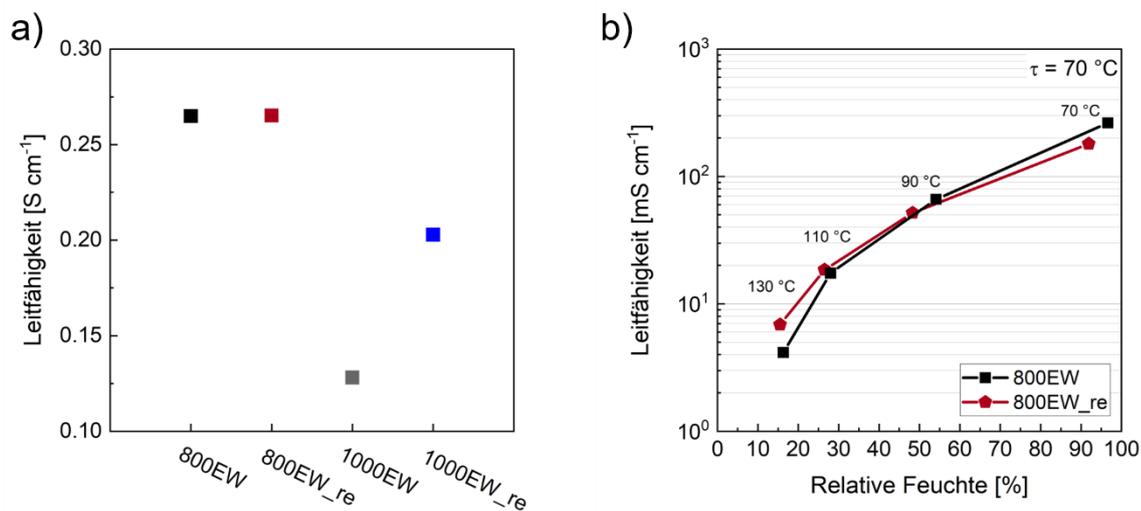


Abbildung 38. Protonenleitfähigkeit der 800EW- und 800EW\_re-Membranen und der 1000EW- und 1000EW\_re-Membranen unter vollständiger Befeuchtung bei 25 °C (a) und die Protonenleitfähigkeit der 800EW- und 800EW\_re-Membranen bei verschiedenen Temperaturen und relativen Feuchten (b). Jeder Messpunkt stellt den Mittelwert von mindestens drei Wiederholungsmessungen dar. Zur Übersichtlichkeit sind die Standardabweichungen nicht dargestellt.<sup>[82]</sup>

### *Brennstoffzellen-Vollzellentests*

Die Brennstoffzellenleistung der Membranen wurde durch Aufzeichnung von Polarisationskurven bei verschiedenen Betriebsbedingungen gemessen (Abbildung 39), wobei der Schwerpunkt auf mäßigen und besonders trockenen Bedingungen lag. Die Polarisationskurven sollten einen Hinweis auf die allgemeine Anwendbarkeit der Membranen, insbesondere unter harschen Bedingungen, geben. Die Untersuchung von Alterungsprozessen, wie beschleunigte Alterungstests in der Form von OCV-Tests, stand hierbei nicht im Fokus.

Bei 80 °C und 20 % relativer Feuchte zeigt die 800EW-Membran eine niedrigere PPD mit 92 mW cm<sup>-2</sup> im Vergleich zu 117 mW cm<sup>-2</sup> für die recycelte Membran. Bei einer Erhöhung der relativen Feuchtigkeit unter LT-PEM-Bedingungen übertrifft die recycelte Membran die unbehandelte Membran ebenfalls (Abbildung 39b). Nach der hydrothermalen Behandlung kann ein PPD von 466 mW cm<sup>-2</sup> beobachtet werden, was einem Anstieg von 65 mW cm<sup>-2</sup> entspricht. Die Ergebnisse der Brennstoffzellentests entsprechen nicht den Erwartungen bezüglich der Wasseraufnahme aus der Gasphase (Abbildung 36e), sondern folgen eher dem Trend, der sich bei Leitfähigkeitsmessungen bei niedriger Feuchtigkeit (Abbildung 38b) zeigt. Die Abbildung 39c & d zeigen die 800EW-Membranen unter IT-PEM-Bedingungen, d. h. bei höheren Temperaturen und niedrigerer Feuchtigkeit. Auch unter diesen Bedingungen stieg die Leistung der recycelten Membranen an. Bei Zelltemperaturen von 120 °C stieg die PPD von 100 mW cm<sup>-2</sup> (800EW) auf 154 mW cm<sup>-2</sup> (800EW\_re). Dies war unerwartet; lagen doch die beobachteten Glasübergangstemperaturen für die recycelte Membran (Abbildung 35c) unterhalb der Betriebstemperaturen der Zelle. Dies dürfte zu einer verringerten Kristallinität der Membran und einer geringeren Stabilität des Ionomernetzwerks führen, was wiederum eine geringere Membranstabilität und eine geringere Zelleistung zur Folge hat.<sup>[207]</sup> Selbst bei Zelltemperaturen von 130 °C, was einer Temperatur von 15 °C über der Glasübergangstemperatur der recycelten 800EW-Membran entspricht, lag die PPD der Recyclingmembran bei 150 mW cm<sup>-2</sup>. Im Vergleich dazu fiel die Leistung der 800EW-Membran auf 87 mW cm<sup>-2</sup> ab. Trotz erhöhter Temperatur zeigt sich für die recycelte Membran eine konstante Leistungsdichte. Ein Grund dafür könnte der erneute Temperierungsschritt sein, dem die Membranen bei der Verbindung von Elektrode und Membran in einem kurzen Heißpressschritt ausgesetzt waren. In Übereinstimmung mit dem Trend der Leitfähigkeitsmessungen kann eine Verbesserung der Wasserretention der recycelten Membran angenommen werden. Dies erklärt die beobachteten höheren PPDs bei IT-PEM-Temperaturen.

Die Ergebnisse für die 1000EW-Membranen sind in den Abbildung 39e & f dargestellt. Aufgrund der niedrigeren Glasübergangstemperatur des LSC-Ionomers wurden diese Proben nur bei LT-PEM-Bedingungen bei maximal 80 °C getestet. Bei niedrigerer relativer Feuchtigkeit (Abbildung 39e) erreichte die recycelte 1000EW-Membran mit 100 mW cm<sup>-2</sup> einen höheren PPD-Wert als die 1000EW-Membran (78 mW cm<sup>-2</sup>). Im Allgemeinen weisen LSC-Membranen im Vergleich zu SSC-Membranen bei niedrigeren Feuchten geringere Leistungen auf. Dies ist auf eine starke Dehydrierung der Membranen unter diesen trockenen Betriebsbedingungen zurückzuführen, was zur Abnahme der Protonenleitfähigkeit führt.<sup>[45]</sup>

Vergleicht man jedoch die unbehandelte 800EW-Membran mit der recycelten 1000EW-Membran (Abbildung 39a & e) bei 80 °C und 20% RH, so zeigt die 1000EW-Recyclingmembran durch die hydrothermale Behandlung eine höhere Leistung, was auf eine erhöhte Wasserretention der Membran hindeutet (vgl. Werte im Anhang: Tabelle 16). Beim Vergleich der LSC-Membranen bei höherer relativer Feuchtigkeit (Abbildung 39f) war die Leistung der unbehandelten Membran höher als die der wiederaufbereiteten Membran. Die 1000EW-Membran erreichte eine PPD von  $313 \text{ mW cm}^{-2}$ , während die recycelte Membran nur  $248 \text{ mW cm}^{-2}$  erreichte. Anzumerken sind jedoch die niedrigen OCV-Werte unter den harschen Betriebsbedingungen, insbesondere zusehen in Abbildung 39d & e. Diese niedrigen OCV-Werte deuten auf einen erhöhten Wasserstoff-Crossover während der Testläufe hin, was zwei Ursachen haben kann. Entweder führen die hohen Temperaturen zu einer schnellen Riss- oder Lochbildung, wie bereits in Kapitel 4.1.3 für die 800EW-Membran beobachtet oder die niedrige relative Feuchtigkeit führt zu einer schlechten Membranabdichtung in der Zelle.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der hydrothermale Prozess die Brennstoffzellenleistung für SSC- und LSC-Ionomere unter moderaten und rauen Zellbedingungen erhöht, wie die Protonenleitfähigkeit und die Vollzellentests zeigen. Weitere Untersuchungen, wie z. B. elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) mit nachfolgender DRT-Analyse oder Hochfrequenzwiderstandsmessungen (HFR) in Kombination mit OCV-Haltetests wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt. Diese sind in Zukunft notwendig, um die Degradationseigenschaften der Recyclingmembranen zu untersuchen. Dennoch ist es bemerkenswert, dass die recycelten Membranen selbst unter trockenen und harschen Betriebsbedingungen gut funktionieren.

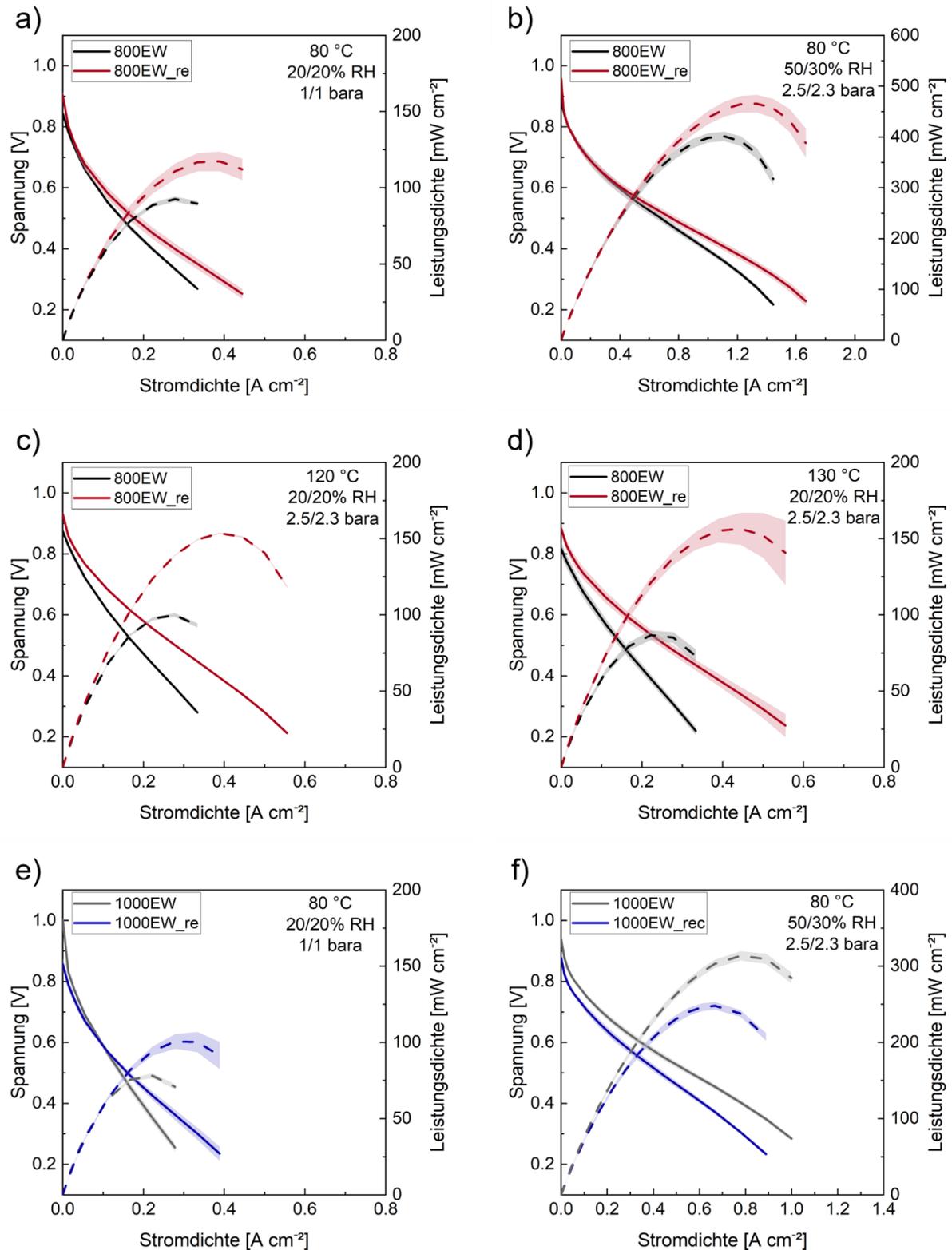


Abbildung 39. Polarisations- und Leistungsdichtekurven der 800EW- und 800EW\_re-Membranen bei 80 °C, 20/20% RH, 1/1 bara (a); bei 80 °C, 50/30% RH, 2,5/2,3 bara (b); bei 120 °C, 20/20% RH, 2,5/2,3 bara (c); bei 130 °C, 20/20% RH, 2,5/2,3 bara (d); der 1000EW- und 1000EW\_re-Membranen bei 80 °C, 20/20% RH, 1/1 bara (e) & bei 80 °C, 50/30% RH, 2,5/2,3 bara (f). Jede Kurve stellt den Mittelwert von mind. drei Wiederholungsmessungen dar. Die Standardabweichungen sind durch die schattierten Bereiche angegeben.<sup>[82]</sup>

#### 4.2.4 Recycling von Kompositmembranen

Ergänzend zu den Recyclingversuchen der 800EW- und 1000EW-Membranen wurde versucht die entwickelte hydrothermale Recyclingmethode auf weitere Ionomertypen und Kompositmembranen anzuwenden. Dabei lag das Hauptaugenmerk auf Membranen aus verschiedenen Anwendungsgebieten, wie z. B. der Brennstoffzellenanwendung für Heavy-Duty Fahrzeuge und damit auf dem Recycling der in Kapitel 4.1 entwickelten Lithiumfluorid-Kompositmembran sowie EoL PTFE-faserverstärkten Membranen aus der Chlor-Alkali-Elektrolyse. Auch hier sollte der Recyclingprozess ausschließlich auf der Verwendung von Wasser als Lösungsmittel basieren.

Die Herausforderung bei der hydrothermalen Behandlung der Kompositmembranen lag in der Anpassung der Parameter. Diese Anpassung war notwendig, da sich durch die Additivmodifizierung mittels Lithiumfluoridpartikeln oder PTFE-Fasern die Membranstruktur und damit einhergehend die thermische und mechanische Stabilität verändert. Des Weiteren musste versucht werden die Additivpartikel oder -fasern aus dem dispergierten Reaktionsgemisch zu entfernen.

##### *Recyclingprozess von Lithiumfluorid-Kompositmembranen*

Zur Untersuchung der Recyclingeigenschaften von Lithiumfluoridmembranen wurden diese zunächst nach der Synthesevorschrift in Kapitel 3.2 hergestellt. Die erhaltenen 800EW-Lithiumfluoridmembranen wurden anschließend in 5 mm × 5 mm große Stücke geschnitten (2 g) und mit 42 g Wasser in das Druckgefäß überführt.

Eine Temperaturstudie bei konstantem Reaktionsvolumen und Zeit (3 h) sollte Aufschluss über die für den Prozess notwendige Recyclingtemperatur geben. Basierend auf den Vorarbeiten wurden drei Temperaturen untersucht: 190 °C, 210 °C und 230 °C. Die durchgeführten Recyclingversuche sind in Tabelle 6 dargestellt. Die Lithiumfluoridmembranen konnten erst ab einer Temperatur von 230 °C vollständig dispergiert werden. Bei 190 °C und 210 °C blieb ein geleeartiger Rückstand aus Additivpartikeln und Ionomer zurück. Es kam nicht zu einer vollständigen Trennung. Bei einer Temperatur von 230 °C konnte das Ionomer dagegen vollständig dispergiert werden. Das Lithiumfluorid setzte sich am Boden des PTFE-Behälters ab und konnte anschließend abdekantiert werden.

Tabelle 6. Experimentelle Parameter der Hydrothermalbehandlung der 800EW Lithiumfluoridmembranen. Die PFSA-Menge (2 g) und die Versuchszeit (3 h) wurden konstant gehalten.

Versuch	Temp. [°C]	Wasser [g]	Druck [bar]*	Suspension
1	190	42	12,9	Nein
2	210	42	19,4	Teilweise
3	230	42	28,4	Ja

\*Der Druck wurde mittels eines Macros (Bertsch) basierend auf der Referenz IAPWS-IF97 berechnet.

Anschließend wurde analog zu Recyclingmembranherstellung (Kapitel 3.2) aus dem zurückgewonnenen Ionomer eine Recyclingmembran gegossen. Eine schematische Darstellung des Prozesses ist in Abbildung 40 gezeigt. Die erhaltene Recyclingmembran wurde nicht weitergehend untersucht.

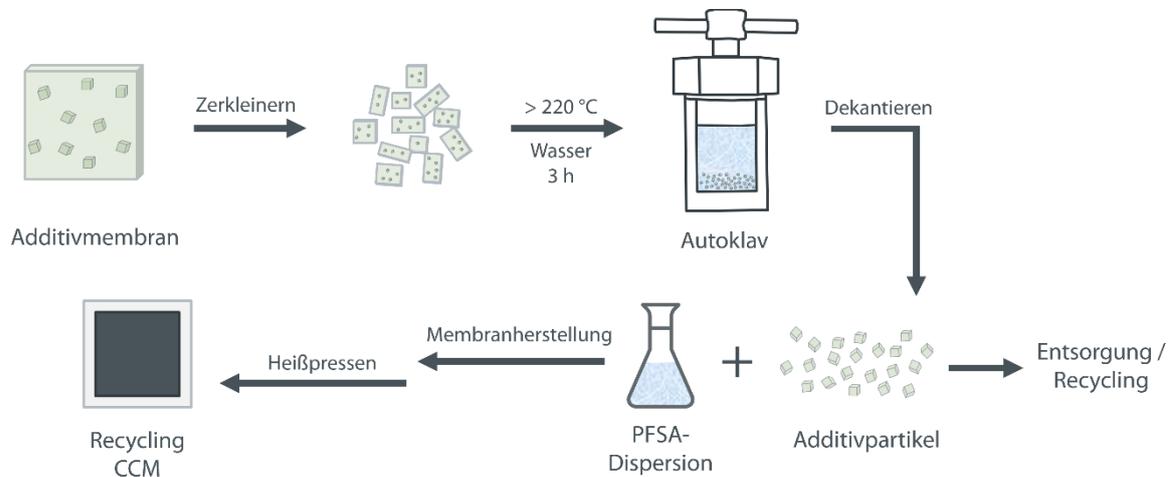


Abbildung 40. Schematische Darstellung des hydrothermalen Recyclingprozesses der Lithiumfluorid-Kompositmembran.

#### *Recyclingprozess von PTFE-faserverstärkten Membranen aus der Chlor-Alkali-Elektrolyse*

Die Herausforderung bei der hydrothermalen Behandlung von faserverstärkten Membranen, insbesondere aus der Chlor-Alkali-Elektrolyse, besteht neben der hohen mechanischen Stabilität<sup>[208]</sup> auch in deren hohem Anteil an Eisenoxid nach Lebensende (EoL) der Membranen. Das Eisenoxid entsteht durch die Korrosion der Kathode, die aus Stahl besteht.<sup>[209]</sup> Da Eisen als Radikal die Degradation der Membran beschleunigt<sup>[41]</sup>, musste dieses zunächst durch exzessives Waschen mit Schwefelsäure entfernt werden. Bilder der verunreinigten und gewaschenen Membran sind im Anhang zu finden (Abbildung 70a & b). Nach dem Waschprozess wurde die Membran mehrfach mit Wasser neutralisiert und anschließend in 5 mm × 5 mm große Stücke geschnitten und in den Druckbehälter überführt. Analog zu den vorherigen hydrothermalen Recyclingprozessen wurde auch hier eine temperaturabhängige Versuchsreihe durchgeführt. Die experimentellen Parameter sind in Tabelle 7 dargestellt. Da es sich bei der verwendeten Membran um eine LSC-Membran mit einem Äquivalentgewicht von 1100EW handelt wurden, basierend auf den Vorarbeiten zu LSC-Membranen, höhere Versuchstemperaturen verwendet. Keine der drei Temperaturen führte jedoch zur vollständigen Dispersion des Ionomers und zu einer Separation der PTFE-Fasern. Es blieben jeweils geleeartige faserverstärkte Stücke übrig. Eine Wiederaufbereitung durch Filtration, Waschen oder Zentrifugieren war aufgrund der zu starken Adhäsion zwischen Fasern und Membranresten nicht möglich.

Tabelle 7. Experimentelle Parameter der Hydrothermalbehandlung der 1100EW-faserverstärkten PTFE-Kompositmembranen. Die PFSA-Menge (2 g) und die Versuchszeit (3 h) wurden konstant gehalten.

Versuch	Temp. [°C]	Wasser [g]	Druck [bar]*	Suspension
1	230	42	28,4	Nein
2	240	42	33,5	Nein
3	250	42	40	Teilweise

\*Der Druck wurde mittels eines Macros (Bertsch) basierend auf der Referenz IAPWS-IF97 berechnet.

Um eine verbesserte Dispergierbarkeit zu erreichen, wurde versucht die Oberfläche der Membranen zu erhöhen. Dies gelang durch kryogenes Mahlen der Kompositmembran mittels einer Ultra-Zentrifugalmühle ZM-200 (Retsch GmbH, Deutschland). Abbildung 70c & d zeigt Bilder der Membran vor und nach dem Mahlprozess. Der anschließende Recyclingprozess war bei Temperaturen ab 230 °C erfolgreich, wobei die besten Ergebnisse bei 250 °C erzielt wurden. Die anschließende Aufarbeitung ermöglichte die Herstellung einer Recyclingmembran aus dem zurückgewonnenen Ionomer (siehe Anhang: Abbildung 71). Das Äquivalentgewicht des Ionomers konnte außerdem durch Titration bestimmt werden und lag bei  $1092 \pm 7 \text{ g mol}^{-1}$ . Der Eisengehalt der Membran wurde ebenfalls mittels ICP-OES bestimmt. Dieser betrug 7,2 ppm. Für eine kommerzielle Anwendung wäre der Eisengehalt zu hoch und müsste durch weiteres Waschen reduziert werden, da es sonst zu einer beschleunigten Degradation der Membran kommen kann. Eine schematische Darstellung des Recyclingverfahrens der PTFE-faserverstärkten Chlor-Alkali-Membran ist in Abbildung 41 gezeigt.

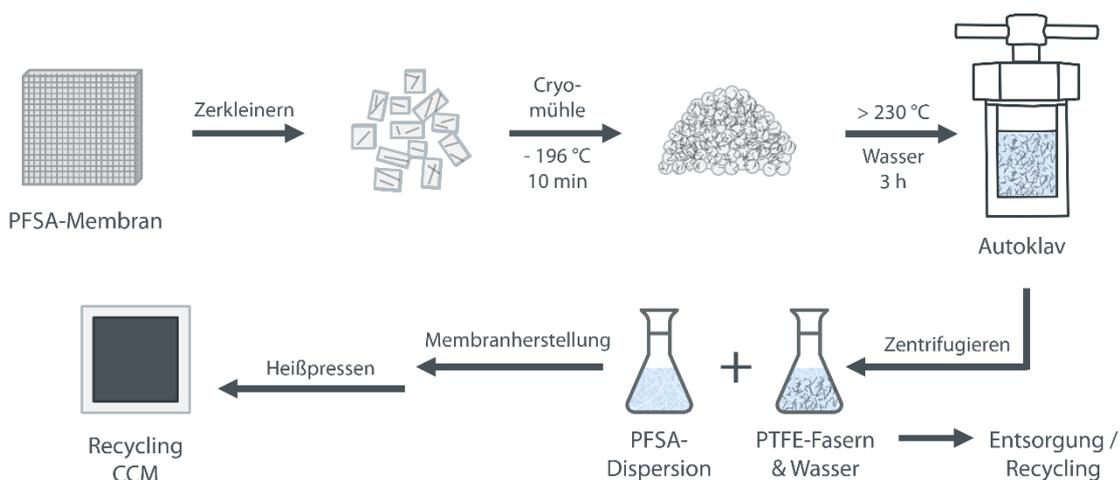


Abbildung 41. Schematische Darstellung des hydrothermalen Recyclingprozesses der PTFE-faserverstärkten 1100EW-Membran aus der Chlor-Alkali-Elektrolyse.

Weitere Untersuchungen wurden mit der erhaltenen 1100EW-Recyclingmembran aus der Chlor-Alkali-Elektrolyse im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

#### 4.2.5 Kurzzusammenfassung und Schlussfolgerung

In diesem Kapitel wurde eine wirtschaftlich attraktive und umweltfreundliche Recyclingmethode für SSC- und LSC-PFSA-Membranen vorgestellt, die auf einer hydrothermalen Behandlung mit Wasser als Lösungsmittel beruht. Die Membranen konnten durch das Recyclingverfahren dispergiert und homogene Dispersionen erhalten werden. Die daraus resultierenden Recyclingmembranen wurden durch detaillierte chemische, mechanische und elektrochemische Untersuchungen charakterisiert und bezüglich ihrer Eigenschaften mit dem unbehandelten Referenzmaterial verglichen.

Der entwickelte hydrothermale Prozess veränderte das Äquivalentgewicht bzw. die Ionenaustauschkapazität der Recyclingmembranen nicht, was darauf hindeutet, dass kein signifikanter Abbau der Sulfonsäuregruppen der Seitenketten stattfand. Diese Ergebnisse konnten auch durch spektroskopische Analysen wie IR-, Raman- und Festkörper-NMR-Spektroskopie bestätigt werden. Diese zeigten keine Abspaltungen der Seitenkette oder einen Abbau des Rückgrats. Die Behandlung schien außerdem die Wasseraufnahme zu erhöhen, was zu einer verbesserten Protonenleitfähigkeit und höheren Leistungsdichten bei LT- und IT-PEM-Bedingungen für das 800EW-Ionomer führte. Das recycelte 1000EW-Ionomer zeigte eine erhöhte PPD bei 80 °C und niedriger Feuchtigkeit (20%), aber eine leicht verringerte PPD bei höherer Feuchtigkeit (50%/30%). Die höhere Leistung kann hierbei auf ein Wechselspiel zwischen Wasseraufnahme und -retention zurückgeführt werden, das durch Veränderungen in der Mikrostruktur der Fluorkohlenstoffmatrix verursacht wird. Dies konnte durch SAXS-Messungen unter trockenen und feuchten Bedingungen bestätigt werden. Die höhere Wasseraufnahme ist dabei auf eine Vergrößerung der Wasserkanäle und eine Unordnung der kristallinen Domänen zurückzuführen, ähnlich wie bei strukturellen Veränderungen, die für "pre-boiled" Membranen berichtet wurden. DMA- und Zugfestigkeitsmessungen zeigten eine Abnahme der mechanischen Stabilität, was sich jedoch nicht nachteilig auf die Leistung der Brennstoffzelle auswirkte. Darüber hinaus konnten mit dem entwickelten Verfahren PFSA-Kompositmembranen dispergiert und im Falle der PTFE-faserverstärkten Membranen aus der Chlor-Alkali-Elektrolyse erfolgreich Recyclingmembranen hergestellt werden.

### 4.3 Additivmodifikation von HT-PEMFC-Elektroden

Im folgenden Kapitel werden fluoranthenbasierte organische Additive vorgestellt, die als funktionalisierte Bindermaterialien für HT-PEMFC-Elektroden eingesetzt werden sollen. Dafür wurden speziell für die HT-PEMFC-Anwendung modifizierte Fluoranthene hergestellt, strukturell, thermisch und elektrochemisch charakterisiert und in Elektroden implementiert. Dabei wurde das Hauptaugenmerk auf die Funktionsweise und Leistungssteigerung in der Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) gelegt.

Um die Funktionseigenschaften der organischen Additive bestmöglich auf die Anforderungen in der HT-PEMFC abzustimmen, müssen die Moleküle verschiedene spezifische Eigenschaften besitzen. Eine planare Struktur und ein ausgedehntes  $\pi$ -Elektronensystem helfen dabei, das Additiv mittels intermolekularer Kräfte ( $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen) auf dem Kohlenstoffträger zu immobilisieren. Besonders gut eignen sich dafür polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAHs). Durch gezielte Substitution sollen diese an den dynamischen Brennstoffzellenbetrieb angepasst werden. Eingeführte funktionelle Gruppen sollen so gewählt werden, dass sie z. B. die Protonenleitfähigkeit erhöhen oder die Sauerstofflöslichkeit steigern und damit die elektrochemischen Prozesse verbessern. Verschiedene Veröffentlichungen zeigten bereits, dass insbesondere Fluoranthene eine geeignete Stoffklasse darstellen, um die gewünschten Funktionen zu implementieren. Neben ihrer hohen thermischen und elektrochemischen Stabilität<sup>[210,211]</sup> zeigten Delikaya et al.<sup>[136]</sup> das Potential von Fluoranthenderivaten für die Verbesserung der Sauerstoffreduktionsreaktion in RDE-Untersuchungen. Aus dieser Arbeit konnten zwei Hypothesen entwickelt werden: (I) funktionalisierte PAHs verhindern entweder eine Vergiftung des Platinkatalysators durch Phosphorsäurespezies und/oder (II) erhöhen die Sauerstofflöslichkeit am Katalysator, was jeweils in einer höheren ORR-Performance resultiert.

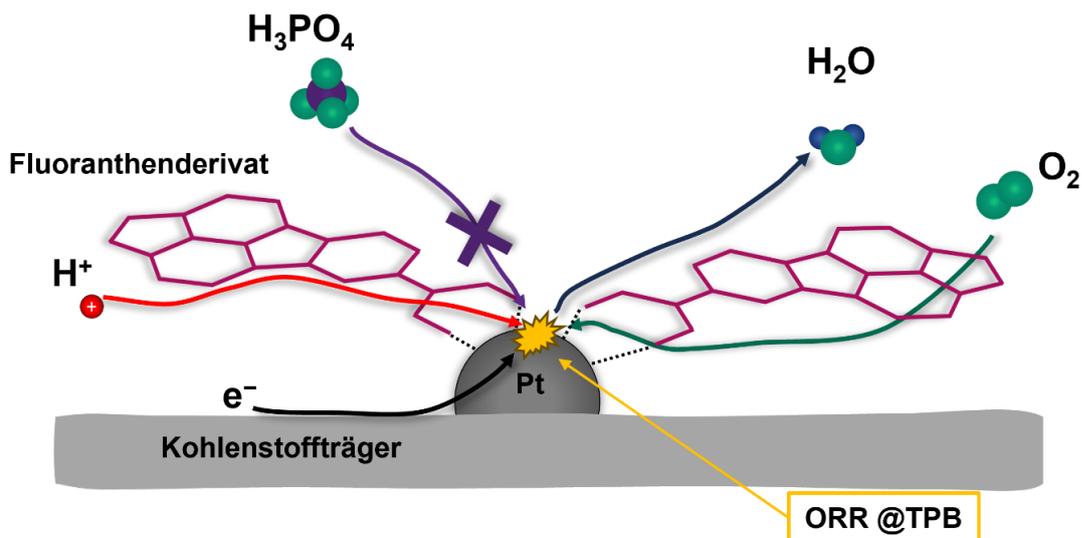


Abbildung 42. Schematische Darstellung der Funktionalisierung des Katalysatormaterials mittels Fluoranthenderivaten.

### 4.3.1 Synthese und thermische Charakterisierung der Fluoranthenderivate

Die Synthese von Fluoranthenderivaten erfolgt üblicherweise zweistufig, wobei zunächst ein 1,2-Acenaphthenchinonderivat mit einem 1,3-disubstituierten Acetonderivat über eine Knoevenagel-Kondensation zu einem Cyclopentadion reagiert. Anschließend wird dieses mit einem Alkin in einer Diels-Alder-Cycloaddition zum Fluoranthenderivat umgesetzt.<sup>[150,210]</sup>

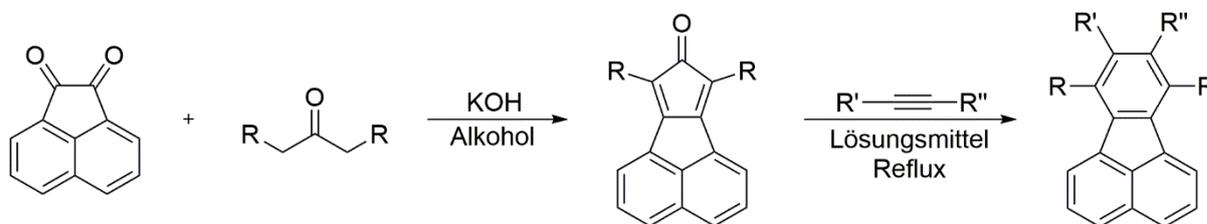


Abbildung 43. Syntheseroute von Fluoranthenderivaten.

Durch die Einführung von funktionellen Gruppen ( $R$ ,  $R^I$  und  $R^{II}$ ) an das Fluoranthengerüst können die Eigenschaften des Moleküls gezielt auf bestimmte Anforderungen angepasst werden. Goel et al.<sup>[211]</sup> und Rietsch et al.<sup>[150]</sup> modifizierten das Fluoranthengerüst z. B. mit Donor-Akzeptor-Liganden, um die photophysikalischen, optischen und elektronischen Eigenschaften für die Anwendung als organische Leuchtdioden (*organic light-emitting diodes*, OLEDs) anzupassen.

Diese flexible Modifikationsstrategie ermöglicht es, Fluoranthene mit spezifischen Eigenschaften für die Anwendung in der HT-PEMFC zu synthetisieren. Eine wichtige Eigenschaft ist dabei, dass das Additiv durch Wechselwirkungen auf dem Kohlenstoffträger immobilisiert werden kann. Dies ist durch das ausgedehnte  $\pi$ -Elektronensystem der Fluoranthenstruktur gegeben. Untersuchungen von Schmidt et al.<sup>[212]</sup> konnten zeigen, dass unterschiedliche funktionelle Gruppen am Fluoranthengerüst die Anordnung im Festkörper beeinflussen. Die intermolekularen Kräfte, wie Wasserstoffbrückenbindungen oder  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen der  $\pi$ -Systeme benachbarter Moleküle, bestimmen die Ausrichtung im Festkörper. Die Funktionalisierung des Gerüsts mit stickstoffhaltigen Liganden (z. B. *N*-Donorliganden) kann die Pt-Katalysatorpartikel stabilisieren und die Immobilisierung des Additivs verbessern. Durch die Einführung von protonenleitenden Gruppen an das Gerüst, wie z. B. Sulfon- oder Phosphorsäuregruppen, kann die ORR-Leistung durch einen effizienteren Protonentransfer hin zum Katalysatorzentrum verbessert werden. Des Weiteren kann die Einführung von fluorhaltigen Gruppen das Wassermanagement der Elektrode verbessern und dafür sorgen, dass das Produktwasser effizienter abtransportiert wird. Weiterhin zeigen fluorhaltige Substituenten eine Affinität für Sauerstoff und können den Sauerstofftransport und die -konzentration im PA-Elektrolyten verbessern.<sup>[143,213]</sup> Diese Additiveigenschaften sollen in Fluoranthenderivaten vereint werden. Dafür wurden drei Fluoranthenderivate (Abbildung 44) synthetisiert, strukturell charakterisiert und elektrochemisch untersucht. Die hier beschriebenen Fluoranthenderivate wurden nach bereits publizierten Synthesevorschriften synthetisiert. Eine Übersicht über die genauen Syntheserouten ist in Kapitel 3.1 gezeigt.

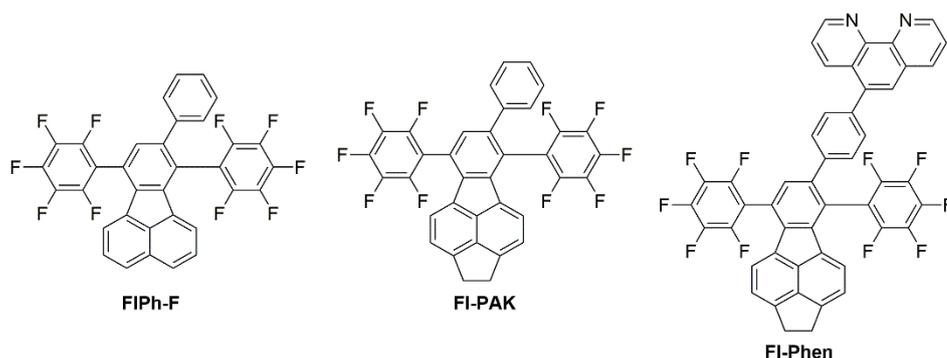


Abbildung 44. Synthetisierte und getestete Fluoranthenderivate: 7,10-bis(perfluorophenyl)-8-phenylfluoranthen (FI-PhF)<sup>[151]</sup>, 5,8-Bis(perfluorophenyl)-6-phenyl-1,2-dihydrocyclopenta-[cd]-fluoranthen (FI-PAK)<sup>[152]</sup>, 5-(4-(5,8-bis(perfluorophenyl)-1,2-dihydrocyclopenta[cd]-fluoranthen-6-yl)phenyl)-1,10-phenanthrolin (FI-Phen)<sup>[150]</sup>.

#### *Thermische Charakterisierung der Fluoranthenderivate*

Zur Ermittlung der thermischen Stabilität der funktionalisierten Fluoranthene wurden diese mittels TGA untersucht. Abbildung 45 zeigt den Verlauf der gemessenen TG-Profile. Der geringe Massenverlust zwischen 30 – 200 °C kann auf das Verdampfen von Lösungsmitteln aus der Synthese, wie Wasser oder Diphenylether, zurückgeführt werden. Dies hat keinen relevanten Einfluss auf das thermische Verhalten der Materialien im weiteren Temperaturverlauf. Es ist deutlich zu erkennen, dass das Fluoranthenderivat mit einem kleineren Kohlenstoffgrundgerüst (FI-PhF) eine geringere thermische Stabilität aufweist. Jedoch ist das FI-PhF-Derivat bis zu einer Temperatur von ca. 300 °C stabil. Anschließend kommt es zu einem steil abfallenden Massenverlust. Die relevantesten Zersetzungsprodukte sind hierbei CO ( $m/z = 28$ ), CO<sub>2</sub> ( $m/z = 44$ ), CF ( $m/z = 31$ ) und HF ( $m/z = 19$ ). Die beiden Fluoranthenderivate mit einem ausgedehnteren Kohlenstoffgrundgerüst (FI-PAK & FI-Phen), d. h. mit größerem  $\pi$ -Elektronensystem, weisen eine höhere Temperaturstabilität auf. Ähnliche Beobachtungen wurden für Fluoranthene in der Literatur bereits beschrieben.<sup>[210,214]</sup> Für das FI-PAK beginnt die Zersetzung des Kohlenstoffgerüsts ab einer Temperatur von 328 °C, welche sich anhand der DSC-Profile und der Signale aus dem Massenspektrometer ermitteln lässt. Bei 450 °C kommt es zur Zersetzung des restlichen Kohlenstoffgerüsts und der fluorinierten Benzolringe. Das FI-Phen-Derivat zersetzt sich ab einer Temperatur von 400 °C. Dabei kommt es im Gegensatz zum FI-PAK-Derivat nicht zu einer stufenweisen Zersetzung, sondern die Ergebnisse der massenspektroskopischen Untersuchungen zeigen eine simultane Zersetzung des Grundgerüsts und der fluorinierten Benzolringe. Eine Zersetzung des Phenanthrolin-Liganden durch die Freisetzung von Stickoxiden (NO oder NO<sub>x</sub>) konnte durch die Massenspektren nicht bestätigt werden. Die TG-Untersuchungen zeigen, dass alle drei Fluoranthenderivate für eine Anwendung in der HT-PEMFC geeignet sind, jedoch wurden im weiteren Verlauf der Untersuchungen lediglich das FI-PAK- und das FI-Phen-Additiv verwendet.

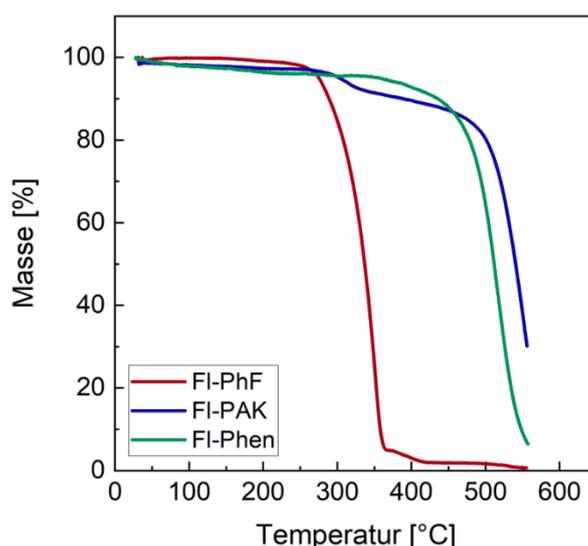


Abbildung 45. Thermogravimetrische Analyse der funktionalisierten Fluoranthenderivate FI-PhF, FI-PAK und FI-Phen aufgenommen zwischen 30 – 550 °C bei einer Heizrate von 5 K min<sup>-1</sup> unter Sauerstoffatmosphäre.

#### 4.3.2 Elektrochemische Charakterisierung der additivmodifizierten Elektroden

##### *Elektrochemische Charakterisierung mittels rotierender Scheibenelektrode (RDE)*

Mittels RDE-Untersuchungen wurde der Einfluss der Fluoranthenderivate in additivmodifizierten Dünnschichtelektroden untersucht, um elektrochemische Kenngrößen zu ermitteln und ein Verständnis über die ORR-Aktivität der modifizierten Pt-Katalysatoren zu erhalten. Die Additive FI-PAK und FI-Phen wurden in die Pt/C-Tinte eingebracht und deren ORR-Aktivität in Gegenwart verschiedener Phosphorsäurekonzentrationen (0,0 M; 0,3 M & 0,7 M) untersucht. Genaue Angaben zur Pt- und Additivbeladung bzw. zur Elektrodenherstellung sind in Kapitel 3.3 zu finden. Das Messprotokoll, welches auf der Arbeit von Kocha et al.<sup>[123]</sup> basiert, ist in Kapitel 8.4 zu finden.

Die LSV-Spektren (*linear sweep voltammetry*, LSV) sind in Abbildung 46 dargestellt. Die Referenz-Pt/C-Elektrode, die ohne Additive hergestellt wurde, zeigt bereits unter normalen Bedingungen (ohne PA) einen geringeren Grenzstrom ( $-5,54 \text{ mA cm}^{-2}$ ) im direkten Vergleich zu den additivmodifizierten Schichten (Abbildung 46a). Mit zunehmender PA-Konzentration wird die Pt/C-Elektrode stark beeinträchtigt, was sich durch einen deutlichen Rückgang des erhaltenen Grenzstroms von  $-5,54 \text{ mA cm}^{-2}$  auf  $-4,01 \text{ mA cm}^{-2}$  in 0,7 M PA zeigt (Abbildung 46a – c). Eine Verschlechterung der Sauerstoffreduktionsreaktion kann, wie oben beschrieben, zwei Ursachen haben. Die Sauerstofflöslichkeit im Phosphorsäureelektrolyten nimmt ab und die Katalysatoroberfläche wird durch PA-Spezies blockiert. Beide Phänomene sind hier für die Referenz-Pt/C-Elektrode sichtbar. Die Abnahme der Sauerstofflöslichkeit spiegelt sich in der Abnahme des Grenzstroms wider. Gleichzeitig führt die Anwesenheit von PA zu einer signifikanten Abnahme der Anzahl aktiver Pt-Katalysatorzentren, was auf die starke Adsorption von in-situ gebildeten Phosphorsäurespezies zurückzuführen ist. Der

zweite Fall äußert sich durch eine negative Verschiebung des Onset-Potentials und des Halbstufenpotentials ( $E_{1/2}$ ).<sup>[134]</sup>

Eine vielversprechende Strategie zur Erhöhung der lokalen Sauerstofflöslichkeit an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt könnte das Einbringen organischer Additive in die Katalysatorschicht sein. Beispielsweise wurde von Hong et al.<sup>[134]</sup> berichtet, dass fluoridierte Additive wie Ammoniumtrifluormethansulfonat (ATFMS) die lokale Sauerstoffkonzentration in der Nähe der katalytisch aktiven Zentren verbessern können, wenn sie in die Katalysatorschichten eingebracht werden.

Wie in Abbildung 46a zu sehen ist, führt die Modifikation der Elektrodentinte mit den fluoridierten Fluoranthenadditiven zu einer Verbesserung des Grenzstroms auch ohne PA-Zugabe. Der Grenzstrom liegt für beide additivmodifizierte Elektroden bei  $-5,79 \text{ mA cm}^{-2}$ , was einer prozentualen Erhöhung des Grenzstromes von 4% im Vergleich zur Referenz entspricht. Die berechneten elektrochemischen Oberflächen (*electrochemical surface area*, ECSA), bestimmt durch die Wasserstoffadsorptionsfläche ( $H_{\text{upd}}$ ) und CO-Stripping, zeigen jedoch eine leichte Abnahme der aktiven Oberfläche (siehe Tabelle 18). Eine Verschiebung des Onset-Potentials ist jedoch nicht zu beobachten, was darauf hindeutet, dass die Additive die aktiven Zentren des Pt-Katalysators nicht blockieren und damit keinen Einfluss auf die Kinetik der ORR haben. In Gegenwart von PA (Abbildung 46b & c) zeigt die FI-PAK-Elektrode höhere Grenzströme im Vergleich zur Referenzelektrode. Die Grenzströme liegen bei  $-5,50 \text{ mA cm}^{-2}$  (0,3 M PA) bzw.  $-4,61 \text{ mA cm}^{-2}$  (0,7 M PA). Es wird angenommen, dass dieser Anstieg des ORR-Grenzstroms auf die Fähigkeit der perfluorierten Substituenten zurückzuführen ist, den Sauerstofftransport zu und in der Nähe der aktiven Pt-Zentren zu verbessern.<sup>[143,213]</sup> Das Additiv wechselwirkt mit dem Kohlenstoffträger über  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung, was zu Veränderungen an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt führt, so dass der Sauerstofftransport verbessert wird und damit die Sauerstoffkonzentration an der Katalysatoroberfläche steigt. Relativ gesehen konnten nach der Modifikation des Pt/C-Katalysators mit dem FI-PAK-Additiv 80% des ursprünglichen Grenzstroms in Gegenwart von 0,7 M PA beibehalten werden, im Gegensatz zu nur 72% für die reine Pt/C-Referenz (Tabelle 17). Trotz der höheren Aktivität der modifizierten Pt/C-Elektrode mit dem Additiv kann eine starke negative Verschiebung des Anfangspotenzials festgestellt werden, was auf eine träge ORR-Kinetik hindeutet. Damit kann davon ausgegangen werden, dass das Additiv die PA-Vergiftung des Platinkatalysators nicht verhindert. Das FI-Phen-Additiv mit einer zusätzlichen funktionalisierten Phenanthrolin-Gruppe am FI-PAK-Grundgerüst (siehe Abbildung 44) sollte die nichtkovalente Pt-N-Wechselwirkung zwischen Katalysatoroberfläche und Additiv verbessern und dadurch den Sauerstofftransport und damit die Sauerstoffkonzentration am Katalysator erhöhen, was zu einer gesteigerten ORR-Leistung führen sollte. Tatsächlich zeigt die FI-Phen-Elektrode bei einer PA-Konzentration von 0,7 M einen höheren Grenzstrom. Dieser liegt bei  $-4,71 \text{ mA cm}^{-2}$  (0,7 M PA). Relativ gesehen verringert sich der Grenzstrom bei Zugabe von 0,7 M PA beim FI-Phen lediglich um 81%, im Gegensatz zu 72% bei der Referenz. Trotz der höchsten Aktivität der modifizierten FI-Phen-Elektrode kann auch hier eine starke negative Verschiebung des Anfangspotenzials festgestellt werden. Abschließend kann davon ausgegangen werden, dass auch hier die Einführung der Phenanthrolin-Gruppe die PA-Vergiftung des Platinkatalysators nicht verhindert. Ob eine Wechselwirkung des

Additivs mit den Platinpartikeln besteht, wurde durch in-situ XAS-Messungen untersucht (Kapitel 4.3.3). Eine Übersicht über die Massenaktivitäten (*mass activity*, MA) und die elektrochemische Oberfläche (*electrochemical surface area*, ECSA) ist in Tabelle 18 zu finden. Abbildung 46d zeigt die Anzahl der übertragenen Elektronen bei der ORR-Reaktion, ermittelt mit Hilfe der Koutecky-Levich-Gleichung. Wie aus der Abbildung deutlich hervorgeht, zeigen sowohl die unmodifizierten als auch die modifizierten Pt/C-Elektroden ohne Phosphorsäurezusatz den gewünschten 4-Elektronentransfermechanismus. Mit steigender PA-Konzentration nimmt die Anzahl der übertragenen Elektronen bei allen Elektroden ab. Es zeigt sich jedoch, dass die modifizierten Elektroden einen höheren Elektronentransfer ermöglichen. Dies ist insbesondere bei einer hohen PA-Konzentration von 0,7 M PA zu beobachten.

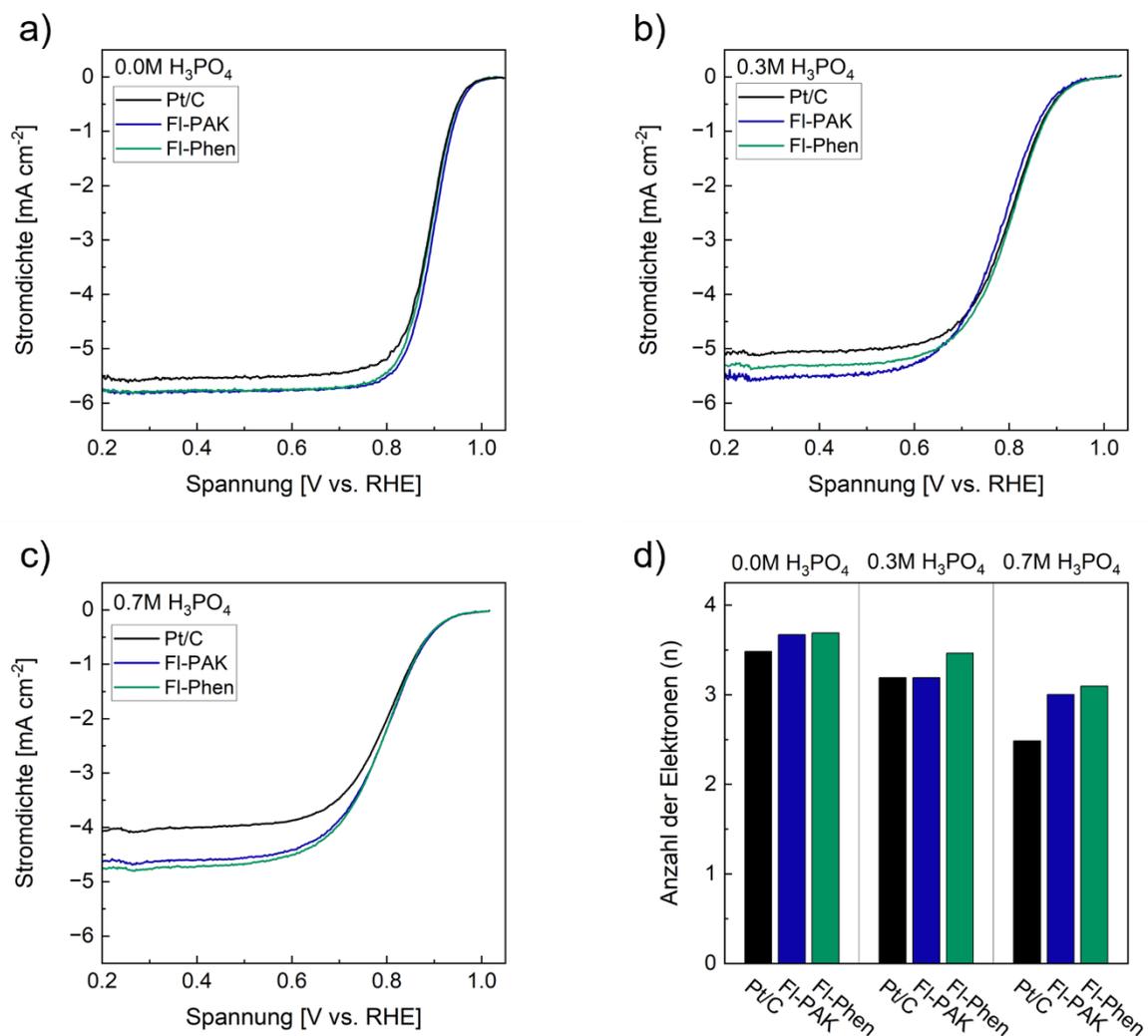


Abbildung 46. ORR-Kurven der Pt/C-Referenz-, der FI-PAK- und der FI-Phen-Elektrode aufgenommen in einer O<sub>2</sub>-gesättigten 0,1 M HClO<sub>4</sub> bei 25 °C in Gegenwart verschiedener Phosphorsäurekonzentrationen: 0 M (a); 0,3 M (b) und 0,7 M (c). Die Scanrate betrug 20 mV s<sup>-1</sup>, die Rotationsgeschwindigkeit 1600 U min<sup>-1</sup>. Der Hintergrund (CV in N<sub>2</sub>) wurde von den aufgenommenen CVs subtrahiert. Anzahl der übertragenen Elektronen (n) in Abwesenheit und Anwesenheit verschiedener H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Konzentrationen, abgeschätzt mit Hilfe der Koutecky-Levich-Gleichung bei 0,4 V vs. RHE (d).

Zusammenfassend ist zu erwähnen, dass beide additivmodifizierten Elektroden sowohl im Elektrolyten ohne PA, als auch mit PA, einen erhöhten Grenzstrom aufwiesen. Insbesondere das FI-Phen-Additiv zeigt eine verbesserte ORR-Aktivität unter Zugabe von PA. Die höheren Grenzströme sprechen für einen verbesserten Sauerstofftransport und eine erhöhte Sauerstoffkonzentration am Katalysator. Interessanterweise haben beide Additive jedoch keinen Einfluss auf das Onset-Potential, was dafür spricht, dass die Additive nicht die Phosphorsäurevergiftung des Pt-Katalysators verhindern, aber gleichzeitig auch nicht die aktiven Zentren bedecken.

#### *Brennstoffzellen-Vollzellentests & DRT-Analyse*

Zur Ermittlung des Einflusses der Additive auf die ORR-Performance und die daraus resultierende Gesamtleistung im realen HT-PEM-Brennstoffzellenbetrieb wurden Polarisationskurven und Impedanzspektren von additivmodifizierten Elektroden aufgenommen. Eine genaue Beschreibung der Elektrodenherstellung und der Brennstoffzellentests ist in Kapitel 3.3 zu finden; eine Übersicht über die Elektrodenzusammensetzungen befindet sich im Anhang (Tabelle 21).

Die durch elektrochemische Impedanzmessungen (*electrochemical impedance spectroscopy*, EIS) aufgenommenen Spektren wurden durch die Distribution of Relaxation Times (DRT)-Analyse ausgewertet. Die DRT-Analyse vereinfacht die Interpretation komplexer Impedanzspektren, indem die Daten durch Anpassung an eine unendliche Anzahl von RC-Gliedern mit einem Widerstand und einer Induktivität in Reihe geschaltet werden. Der Zusammenhang zwischen dem Impedanzspektrum  $Z(\omega)$  und der Verteilungsfunktion der Relaxationszeit  $\gamma(\tau)$  wird in Gleichung 18 dargestellt.<sup>[215-217]</sup>

$$Z(\omega) = R_0 + \int_0^{\infty} \frac{\gamma(\tau)}{1 + j\omega\tau} d\tau \quad (18)$$

$Z(\omega)$ : Komplexe Impedanz als Funktion der Kreisfrequenz  $\omega = 2\pi f$

$R_0$ : Widerstand bei hoher Frequenz

$\gamma(\tau)$ : Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten

$\tau$ : Relaxationszeit

Ein wesentlicher Vorteil der Darstellung der Verteilung der Relaxationszeiten in Abhängigkeit von der Frequenz,  $g(f)$  statt  $\gamma(\tau)$ , besteht darin, dass sie dem üblichen Format elektrochemischer Impedanzmessungen entspricht, welche standardmäßig frequenzabhängig durchgeführt werden. Diese Darstellung erleichtert die Interpretation, da elektrochemische Prozesse in charakteristischen Frequenzbereichen auftreten und somit gezielter identifiziert und analysiert werden können.

Die Umrechnung von  $\gamma(\tau)$  zu  $g(f)$  erfolgt über die Beziehung:

$$\tau = \frac{1}{2\pi f} \quad (19)$$

Aus der Beziehung lässt sich die frequenzabhängige Darstellung über die Funktion  $g(f)$  beschreiben

$$g(f) = \gamma \left( \frac{1}{2\pi f} \right) \quad (20)$$

Betrachtet man nun die Verteilung der Relaxationszeiten so stellt jeder Peak in der resultierenden Verteilungsfunktion  $g(f)$  einen physikalisch-chemischen Prozess dar (Abbildung 47). Der Widerstand dieses Prozesses entspricht der Fläche unter dem jeweiligen Peak.

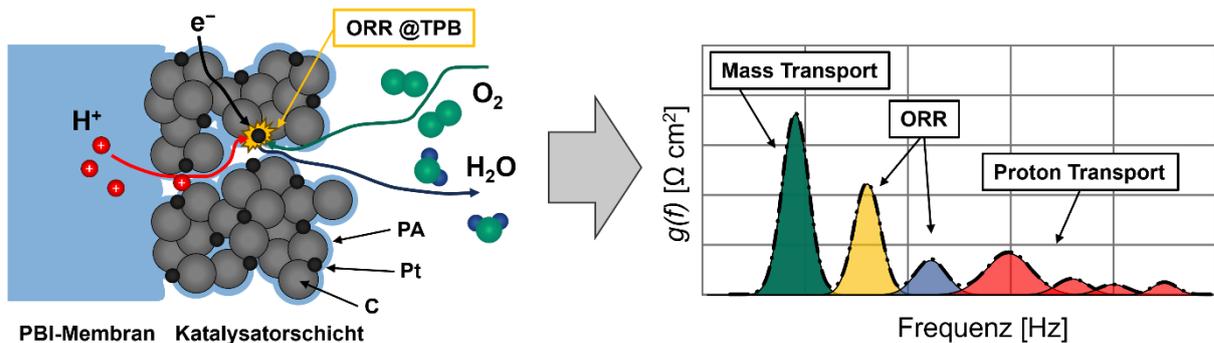


Abbildung 47. Darstellung der physikalisch-chemischen Prozesse im HT-PEMFC-Betrieb (links) und die dazugehörige Verteilungsfunktion (rechts). Die Zuordnung basiert auf den Arbeiten von Weiß et al.<sup>[215]</sup> und Bevilacqua et al.<sup>[218]</sup>.

Die DRT-Analyse kann hierbei verwendet werden, um einzelne intern ablaufende Phänomene, die durch die Additivmodifizierung hervorgerufen werden, im HT-PEMFC-Betrieb zu identifizieren. In den Impedanzspektren der HT-PEMFC sind typischerweise drei Charakteristika zu erkennen, die auf Phänomene an der Anode sowie den Membranwiderstand (Hochfrequenzbereich  $> 100$  Hz), die Kinetik (ORR) (Mittelfrequenzbereich  $10 - 100$  Hz) und den Stofftransport-/Massentransportverluste an der Kathode (Niederfrequenzbereich  $1$  Hz) zurückgeführt werden können.<sup>[215,219]</sup> Durch die Verwendung der DRT-Analyse konnten Weiß et al.<sup>[215]</sup> durch Variation der Reaktionsgase auf der Anoden- und Kathodenseite die ablaufenden Prozesse spezifischen Peaks im Graph der Verteilungsfunktion zuordnen. Gegenüber dem normalen Impedanzspektrum mit drei charakteristischen Merkmalen werden die einzelnen Phänomene in der Verteilungsfunktion als deutliche Peaks dargestellt. Insbesondere der Hochfrequenzbogen aus dem Impedanzspektrum teilt sich in der Verteilungsfunktion in mehrere Peaks auf.

Basierend auf den Ergebnissen der RDE-Messungen wurden zwei Fluoranthenadditive ausgewählt (FI-PAK & FI-Phen), mit denen additivmodifizierte Elektroden hergestellt und mittels gekoppelter Analyse charakterisiert wurden. Für jedes Additiv wurden verschiedene Konzentrationen an PTFE-Binder und Additiv verwendet. Die genauen Elektrodenzusammensetzungen sind in Tabelle 21 zu finden. Die Brennstoffzellenleistung der additivmodifizierten Elektroden wurde durch Aufzeichnung von Polarisationskurven bei verschiedenen HT-PEMFC-Betriebsbedingungen bei  $160$  °C und  $180$  °C ermittelt. Alle nachfolgenden HT-PEMFC- und Impedanzmessungen und die daraus resultierenden Ergebnisse sind in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe Zeis (Helmholtz Institute Ulm) entstanden.

*Brennstoffzellen-Vollzellentests & DRT-Analyse der FI-PAK-modifizierten Elektroden*

Abbildung 48 zeigt die Polarisations- und Leistungsdichtekurven sowie die Impedanzspektren und die Verteilungsfunktionen der Referenzelektrode, einer PTFE/FI-PAK-Elektrode (5,9%/7,1%) und einer reinen FI-PAK-Elektrode (13,8%) ohne PTFE als Binder bei einer Zelltemperatur von 160 °C. Bei der FI-PAK-Elektrode fungiert das fluorierte Additiv zusätzlich als Binderersatz, so dass kein PTFE erforderlich wird. Alle Polarisationskurven zeigen einen ähnlichen Verlauf, insbesondere im Aktivierungsbereich und zu Beginn des Bereiches der ohmschen Verluste (Abbildung 48a). Im späteren Verlauf der Kurve, insbesondere bei hohen Stromdichten und niedrigeren Spannungen, d. h. in dem Bereich, in dem Stofftransport-/Massentransportverluste steigen, zeigen die additivmodifizierten Elektroden eine erhöhte Leistung. Dies resultiert in PPDs von 398 mW cm<sup>-2</sup> für die Referenzelektrode im Vergleich zu 415 mW cm<sup>-2</sup> (PTFE/FI-PAK) und 451 mW cm<sup>-2</sup> (FI-PAK) für die modifizierten Elektroden. Dies entspricht einer Leistungssteigerung von knapp 12%. In den Abbildung 48b & c sind die Impedanzspektren und Verteilungsfunktionen der Polarisationsbeiträge dargestellt, die bei einer Stromdichte von 500 mA cm<sup>-2</sup> aufgenommen wurden. Im Vergleich zur Referenz zeigt die reine FI-PAK-modifizierte Elektrode in allen drei Prozessen niedrigere Teilwiderstände. Sowohl der Massentransport- als auch der ORR-Widerstand sind für die reine FI-PAK-Elektrode (80 & 100 mΩ cm<sup>2</sup>) geringer als für die reine PTFE-Elektrode (91 & 110 mΩ cm<sup>2</sup>). Der kleinere Gesamtwiderstand der Zelle kann außerdem auf eine gute Protonenleitfähigkeit der modifizierten Elektrode zurückgeführt werden. Die verbesserte Protonenleitfähigkeit deutet auf eine gleichmäßigere Phosphorsäureverteilung in der Elektrode hin, da das Additiv weniger hydrophob ist als PTFE. Aufgrund seiner starken Hydrophobizität unterbricht PTFE den Phosphorsäurefilm, was Lücken im Netzwerk und eine schlechtere Protonenleitung zur Folge hat. Das Additiv hingegen wird voraussichtlich stärker von Phosphorsäure umhüllt, was zu einem gleichmäßigeren Film und einer verbesserten Protonenleitung führt. Eine Übersicht der Teilwiderstände ist in Tabelle 24 zu finden.

Im Gegensatz dazu zeigt sich für die PTFE/FI-PAK-Elektrode eine Verschlechterung des Massentransportwiderstandes (114 mΩ cm<sup>2</sup>), jedoch ist eine Verbesserung des ORR-Widerstandes (93 mΩ cm<sup>2</sup>) zu beobachten, was sich in einer verbesserten PPD in der Brennstoffzellentests widerspiegelt. Der erhöhte MT-Widerstand ist wahrscheinlich auf eine zu hohe Additivbeladung zurückzuführen, wobei die aktiven Zentren des Katalysators blockiert werden. Es zeigt sich jedoch, dass die erhöhte ORR-Aktivität auf die Fähigkeit der perfluorierten Fluoranthenadditive zurückzuführen ist, den Sauerstofftransport zu und in der Nähe von aktiven Pt-Zentren zu verbessern, wie durch RDE-Messungen (Kapitel 4.3.2) gezeigt werden konnte. Außerdem kann das Additiv auch in diesem Fall die Protonenleitung verbessern.

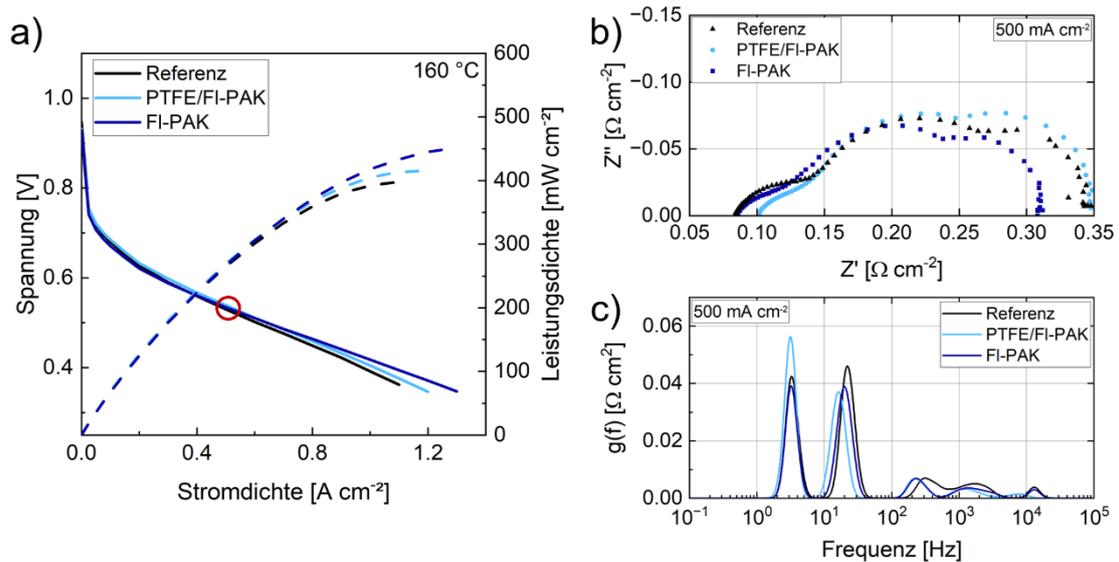


Abbildung 48. Polarisations- und Leistungsdichtekurven (a) sowie Impedanzspektren (b) und Verteilungsfunktionen (c) aufgenommen bei  $500 \text{ mA cm}^{-2}$  der Referenzelektrode mit PTFE (6,6%), einer PTFE (5,9%)/FI-PAK (7,1%)-Elektrode und einer FI-PAK (13,8%)-Elektrode ohne PTFE gemessen bei  $160 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\lambda_{\text{Air}} = 2$ .

In Abbildung 49a sind die Polarisations- und Leistungsdichtekurven der Elektroden bei  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  dargestellt. Auch bei diesen erhöhten Temperaturen zeigen die additivmodifizierten Elektroden bei niedriger Spannung eine Verbesserung der Leistungsdichte. Diese liegen für die modifizierten Elektroden bei  $419 \text{ mW cm}^{-2}$  (PTFE/FI-PAK) und  $471 \text{ mW cm}^{-2}$  (FI-PAK) bzw. bei  $409 \text{ mW cm}^{-2}$  für die Referenzelektrode, was einer Leistungssteigerung der reinen FI-PAK-Elektrode von 15% entspricht. Die Impedanzspektren und Verteilungsfunktionen in Abbildung 49b & c zeigen den gleichen Trend wie bei der Zellmessung bei  $160 \text{ }^\circ\text{C}$ . Auch bei einer Zelltemperatur von  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  verbessert die mit FI-PAK modifizierte Elektrode alle Teilwiderstände im Vergleich zur unmodifizierten Referenzelektrode. Der MT-Widerstand sinkt von  $80 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$  (PTFE-Referenz) auf  $68 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$  (FI-PAK-Elektrode), der ORR-Widerstand von  $110 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$  (PTFE-Referenz) auf  $104 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$  (FI-PAK-Elektrode). Ebenso ist wieder eine Verbesserung der Protonenleitfähigkeit für die additivmodifizierte Elektrode zu erkennen. Bei einer Temperatur von  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  zeigt die PTFE/FI-PAK-Elektrode das gleiche Verhalten wie bei der niedrigeren Zelltemperatur. Auch hier ist eine Zunahme des MT-Widerstands und eine Abnahme des ORR-Widerstands im Vergleich zur reinen PTFE-Elektrode zu erkennen. Alle Teilwiderstände sind in Tabelle 24 zu finden.

Gemäß den erwarteten Ergebnissen der RDE-Messungen wird die Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) durch die Zugabe des FI-PAK-Additivs optimiert, was sich in einer höheren Brennstoffzellenleistung widerspiegelt. Darüber hinaus deuten die Ergebnisse der DRT-Messungen darauf hin, dass das Additiv als Bindemittel geeignet ist, da sowohl die Filmbildung als auch die Hydrophobizität übereinstimmen. Die beobachtete gute Diffusion lässt darauf schließen, dass die Elektrode eine effektive Porosität aufweist, die durch die Verwendung des FI-PAK-Additivs begünstigt wird. Dies ist nicht selbstverständlich, da Binder mit einer zu effizienten Filmbildung dazu neigen können, alle Poren zu besetzen, was

zu Diffusionsproblemen führen kann. Dies lässt sich für die PTFE/FI-PAK-Elektrode beobachten.

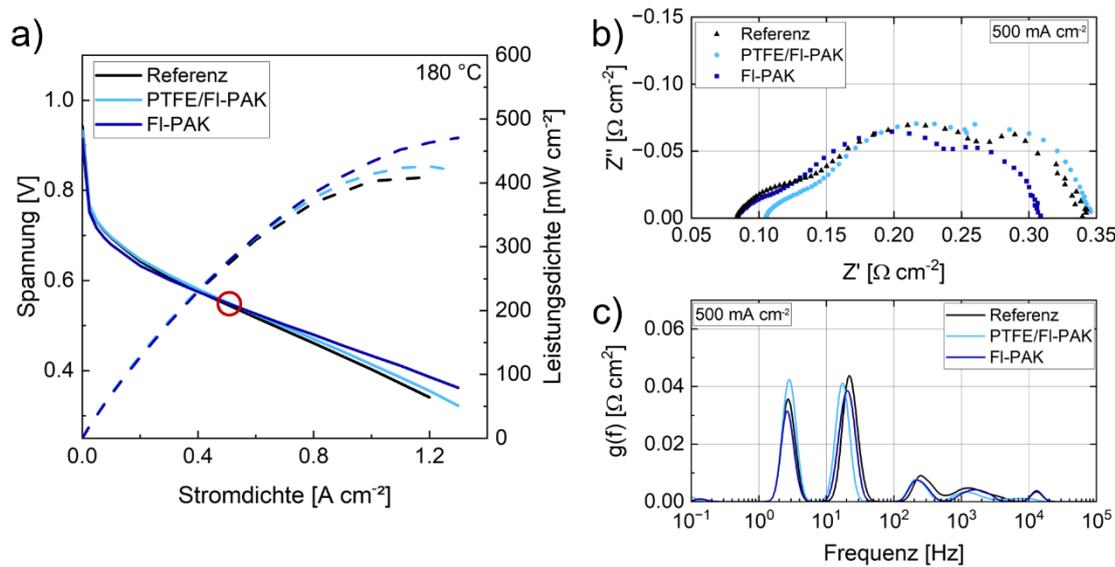


Abbildung 49. Polarisations- und Leistungsdichtekurven (a) sowie Impedanzspektren (b) und Verteilungsfunktionen (c) aufgenommen bei  $500 \text{ mA cm}^{-2}$  der Referenzelektrode mit PTFE (6,6%), einer PTFE (5,9%)/FI-PAK (7,1%)-Elektrode und einer FI-PAK (13,8%)-Elektrode ohne PTFE gemessen bei  $180 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\lambda_{\text{Air}} = 2$  (b).

#### Brennstoffzellen-Vollzellentests & DRT-Analyse der FI-Phen-modifizierten Elektroden

Abbildung 50 zeigt die Polarisations- und Leistungsdichtekurven sowie die Impedanzspektren und die Verteilungsfunktionen der Referenzelektrode, einer PTFE/FI-Phen-Elektrode (6,1%/7,7%) und einer reinen FI-Phen-Elektrode (13,5%) ohne PTFE als Binder bei einer Zelltemperatur von  $160 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Die Polarisationskurven in Abbildung 50a zeigen über den gesamten Potentialbereich einen schlechteren Verlauf der additivmodifizierten Elektroden im Vergleich zur Referenzelektrode. Die PPDs liegen bei  $375 \text{ mW cm}^{-2}$  für die PTFE/FI-Phen-Elektrode und  $332 \text{ mW cm}^{-2}$  für die FI-Phen-Elektrode im Vergleich zu  $398 \text{ mW cm}^{-2}$  für die Referenz. Im Gegensatz zu den Ergebnissen des FI-PAK-Additivs zeigt hier die modifizierte FI-Phen-Elektrode ohne PTFE-Binderanteil die schlechteste Gesamtleistung. Dies könnte auf eine inhomogene Verteilung des Additivs in der Elektrode zurückzuführen sein, da das FI-Phen-Additiv aufgrund des verwendeten Alkohol/Wasser-Gemisches eine schlechtere Löslichkeit in der Elektrodentinte aufwies. Aus Gründen der Vergleichbarkeit mit der Literatur wurde bei den Brennstoffzellentests im Gegensatz zu den RDE- und XAS-Messungen, bei denen Tetrahydrofuran als Lösungsmittel zur Tintenherstellung verwendet wurde, das industriell übliche 2-Propanol/Wasser-Gemisch eingesetzt.

Das FI-Phen-Additiv verbessert die Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) im Vergleich zur PTFE-Elektrode, wie bereits durch die RDE-Messungen gezeigt wurde. Der ORR-Widerstand sinkt durch die Zugabe des Additivs (Abbildung 50c) von  $110 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$  (PTFE) über  $106 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$  (PTFE/FI-Phen) auf  $108 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$  (FI-Phen). Gleichzeitig sinkt auch der MT-Widerstand, da der Stofftransport an die ORR gekoppelt ist. Dies steht im Widerspruch zur eigentlichen Annahme, dass eine erhöhte Menge an Phosphorsäure in der Elektrode die ORR

hemmt, jedoch wird mit dem Additiv das gegenteilige Verhalten beobachtet. Grundsätzlich fördert das FI-Phen-Additiv die Sauerstoffreduktionsreaktion, ist jedoch aufgrund seiner schlechten Löslichkeit und Verteilung sowie seiner hydrophilen funktionellen Gruppen und der daraus resultierenden fehlenden Hydrophobizität als Additiv nicht geeignet. Es ist anzunehmen, dass die schlechtere Leistung der FI-Phen-Elektrode auf den höheren Membranwiderstand zurückzuführen ist. Dieser entsteht durch die geringe Hydrophobizität des Additivs, wodurch mehr Phosphorsäure aus der Membran in die Elektrode migriert, was wiederum die Leitfähigkeit der Membran verringert. Durch die Zugabe von PTFE (PTFE/FI-Phen-Elektrode) wird diesem Phänomen entgegengewirkt. Die Leistung der Elektrode steigt an, liegt jedoch immer noch unter der der Referenz.

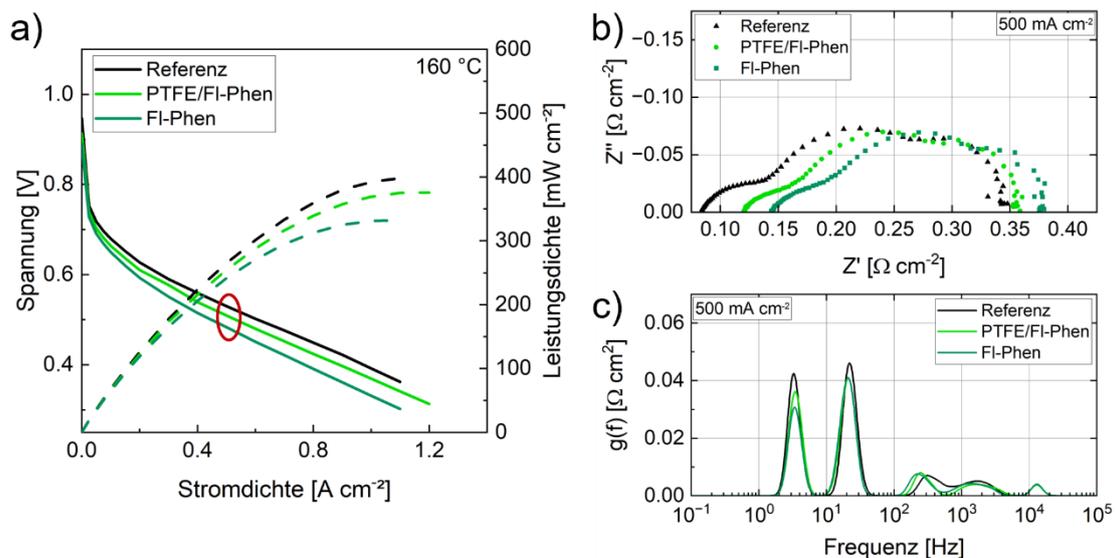


Abbildung 50. Polarisations- und Leistungsdichtekurven (a) sowie Impedanzspektren (b) und Verteilungsfunktionen (c) aufgenommen bei  $500 \text{ mA cm}^{-2}$  der Referenzelektrode mit PTFE (6,6%), einer PTFE (6,1%)/FI-Phen (7,7%)-Elektrode und einer FI-Phen (13,5%)-Elektrode ohne PTFE gemessen bei  $160 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\lambda_{\text{Air}} = 2$ .

Bei einer erhöhten Betriebstemperatur ( $180 \text{ }^\circ\text{C}$ ) zeigen die modifizierten Elektroden denselben Trend (Abbildung 51). Die PPDs liegen bei  $379 \text{ mW cm}^{-2}$  für die PTFE/FI-Phen-Elektrode,  $331 \text{ mW cm}^{-2}$  für die FI-Phen-Elektrode und bei  $398 \text{ mW cm}^{-2}$  für die Referenzelektrode. Aus den Impedanzspektren kann ein Anstieg der Gesamtwiderstände beobachtet werden, jedoch zeigen die Teilwiderstände der modifizierten Elektroden bessere MT- und ORR-Widerstände (Tabelle 24 & Abbildung 51c).

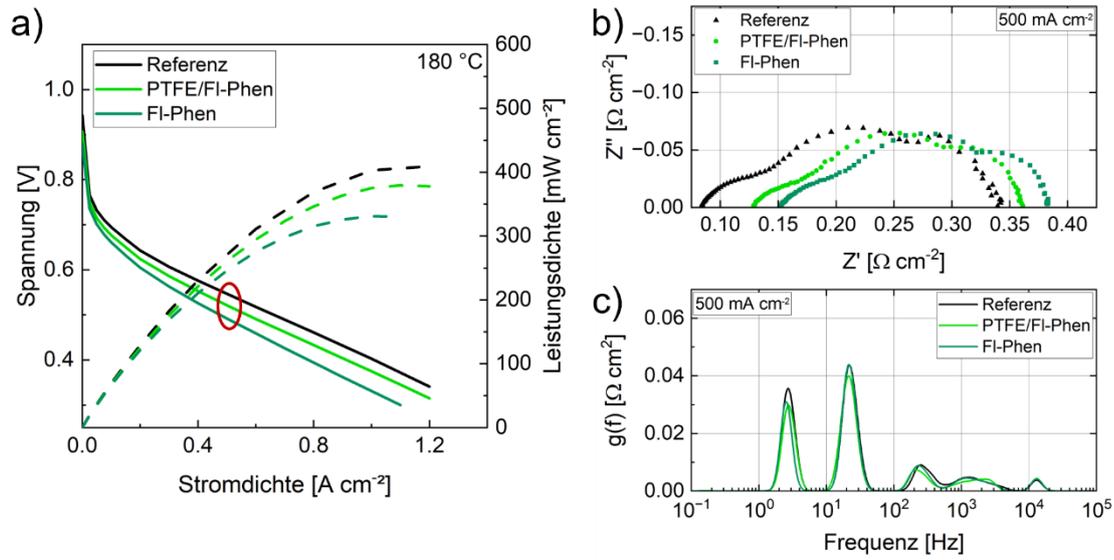


Abbildung 51. Polarisations- und Leistungsdichtekurven (a) sowie Impedanzspektren (b) und Verteilungsfunktionen (c) aufgenommen bei 500 mA cm<sup>-2</sup> der Referenzelektrode mit PTFE (6,6%), einer PTFE (6,1%)/FI-Phen (7,7%)-Elektrode und einer FI-Phen (13,5%)-Elektrode ohne PTFE gemessen bei 180 °C,  $\lambda_{\text{Air}} = 2$ .

### 4.3.3 Röntgenabsorptionsspektroskopie der additivmodifizierten Elektroden

Ausgehend von den Ergebnissen der RDE-Untersuchungen und den Brennstoffzellentests wurde der Einfluss des FI-Phen-Additivs auf den Pt-Katalysator mittels in-situ XAS-Messungen untersucht. Dabei lag das Hauptaugenmerk auf der Untersuchung der nichtkovalenten Wechselwirkung des Additivs mit dem Pt-Katalysator sowie dessen Einfluss auf die Phosphorsäureadsorption und die Sauerstoffkonzentration an der Katalysatoroberfläche unter HT-PEMFC-Betriebsbedingungen.

Mittels Röntgenabsorptions-Feinstrukturspektroskopie (*extended X-ray absorption fine structure*, EXAFS) an der Pt  $L_3$ -Kante gelang es die Art, Anzahl und Entfernung von Nachbaratomen, wie Sauerstoff, Platin oder Stickstoff (*N*-Donorliganden des Additivs) zu bestimmen. Abbildung 52 und Tabelle 25 zeigen die EXAFS-Ergebnisse für Pt-Nanopartikel bei verschiedenen Potentialen in Gegenwart und Abwesenheit des FI-Phen-Additivs.

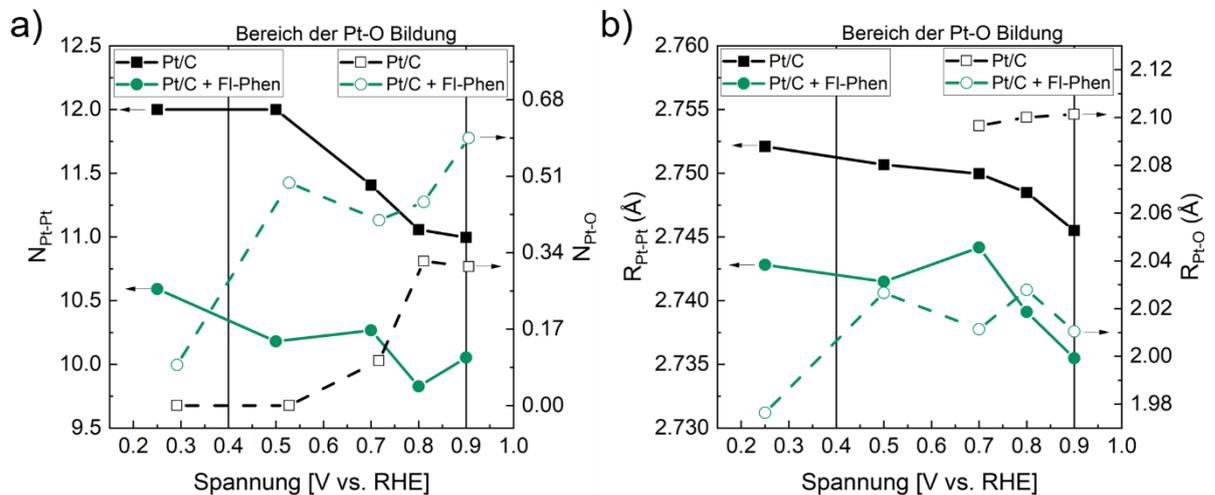


Abbildung 52. Ergebnisse der EXAFS-Messungen der Pt/C-Elektroden ohne und mit Additivmodifizierung (FI-Phen). Ermittelte Koordinationszahlen für die Pt-Pt-Einzelstreuung,  $N_{Pt-Pt}$  (durchgezogene Linien) und die Koordinationszahlen für Pt-O-Einzelstreuung,  $N_{Pt-O}$  (gestrichelte Linien) (a) und die durchschnittlichen Bindungsabstände für Pt-Pt,  $R_{Pt-Pt}$  (durchgezogene Linien), und für Pt-O,  $R_{Pt-O}$  (gestrichelte Linien) (b). Die Spektren wurden in-situ bei verschiedenen Potentialen aufgenommen.

Die Koordinationszahlen für den Pt-Pt-Pfad,  $N_{Pt-Pt}$ , sind erheblich kleiner, wenn die Katalysatorschicht mit dem Additiv hergestellt wird, während die Koordinationszahlen für den Pt-O-Pfad,  $N_{Pt-O}$ , für die mit dem Additiv hergestellte Elektrode höher sind (Abbildung 52a & b). Dies deutet darauf hin, dass das Vorhandensein des Additivs die Sauerstoffkonzentration auf der Oberfläche des Katalysators erhöht oder die Form der Nanopartikel verändert. Das FI-Phen-Additiv mit seinem substituierten *N*-Donorliganden sollte vorzugsweise an der Platinoberfläche koordiniert werden. Es war jedoch nicht möglich, den Pt-N-Pfad für die Analyse zu verwenden, da dieser sehr nahe am Pt-O liegt und sich diese überschneiden können. Davon ausgehend schließt der Pt-O-Pfad höchstwahrscheinlich den Pt-N-Pfad ein. Dies trägt dazu bei, dass der  $N_{Pt-O}$ -Wert in den Fits für die additivmodifizierten Elektroden ansteigt. Die mittels EXAFS-Analyse ermittelte durchschnittliche Bindungslänge

für Pt-Pt beträgt für die Elektrode ohne Additiv 2,74 Å und 2,75 Å für die Elektrode mit dem FI-Phen-Additiv. Derselbe Effekt ist auch bei der durchschnittlichen Bindungslänge für Pt-O zu beobachten, die 2,1 Å für Pt ohne Additiv und 2,0 Å für Pt mit dem Additiv beträgt. Die Verringerung der Pt-O-Bindungslänge könnte auf eine höhere Affinität der modifizierten Katalysatoroberfläche zum Sauerstoff hindeuten. Aus den aufgezeichneten Daten der beiden Elektroden können mit Hilfe der  $\Delta\mu$ -XANES-Analyse (*X-ray near edge absorption spectroscopy*, XANES) Informationen über die Art der an der Platinoberfläche adsorbierten Spezies gewonnen werden. Diese Methode erlaubt einen tieferen Einblick in die katalytischen Eigenschaften des Platins unter Verwendung des FI-Phen-Additivs unter HT-PEMFC-Bedingungen.

Abbildung 53a zeigt die  $\Delta\mu$ -XANES-Spektren der Elektrode ohne Additiv in 1 M HClO<sub>4</sub>. Bei niedrigen Potentialen (0,02 & 0,15 V vs. RHE) überwiegt die Adsorption von Wasserstoffspezies an der Oberfläche, da es sich hier um den Potentialbereich der Wasserstoffadsorption am Platinkatalysator (*hydrogen underpotential deposition*, H<sub>upd</sub>) handelt. In-situ XAS-Messungen zeigen, dass die Adsorption von PA-Spezies in diesem Bereich besonders ausgeprägt ist. Die Ergebnisse von Gomes et al.<sup>[130]</sup> deuten darauf hin, dass insbesondere H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>-Spezies einen starken negativen Einfluss auf die Wasserstoffoxidationskinetik haben können. Abbildung 53b zeigt jedoch, dass das hier verwendete H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> nur einen geringen bzw. keinen negativen Einfluss auf die Wasserstoffadsorption hat. Im weiteren Potentialverlauf ist im Bereich der Doppelschichtkapazität (0,35 – 0,5 V vs. RHE) eine Adsorption von PA-Spezies zu erwarten.<sup>[130]</sup> Mit steigendem Potential wird deutlich, dass die Oberfläche des Platins oxidiert wird. Ein Anstieg der  $N_{\text{Pt-O}}$ -Werte von 0 (bei 0,25 V vs. RHE) auf 0,4 (bei 0,7 – 0,9 V vs. RHE) kann beobachtet werden (Tabelle 25 & Abbildung 52). Ergebnisse aus den  $\Delta\mu$ -XANES-Spektren und der Literatur legen nahe, dass es sich bei der Sauerstoffspezies bei 0,7 V vs. RHE um OH-Adsorbate handelt. Außerdem kann davon ausgegangen werden, dass die Phosphorsäurespezies einen signifikanten Einfluss auf die Kinetik der Sauerstoffreduktionsreaktion hat.<sup>[126,129,131]</sup> In Abbildung 53c sind die  $\Delta\mu$ -XANES-Spektren der modifizierten FI-Phen-Elektrode gezeigt. Hierbei ist deutlich zu erkennen, dass das Additiv die Wasserstoffadsorption (bei 0,15 V vs. RHE) nicht unterdrückt (vgl. Abbildung 53a mit Abbildung 53c).

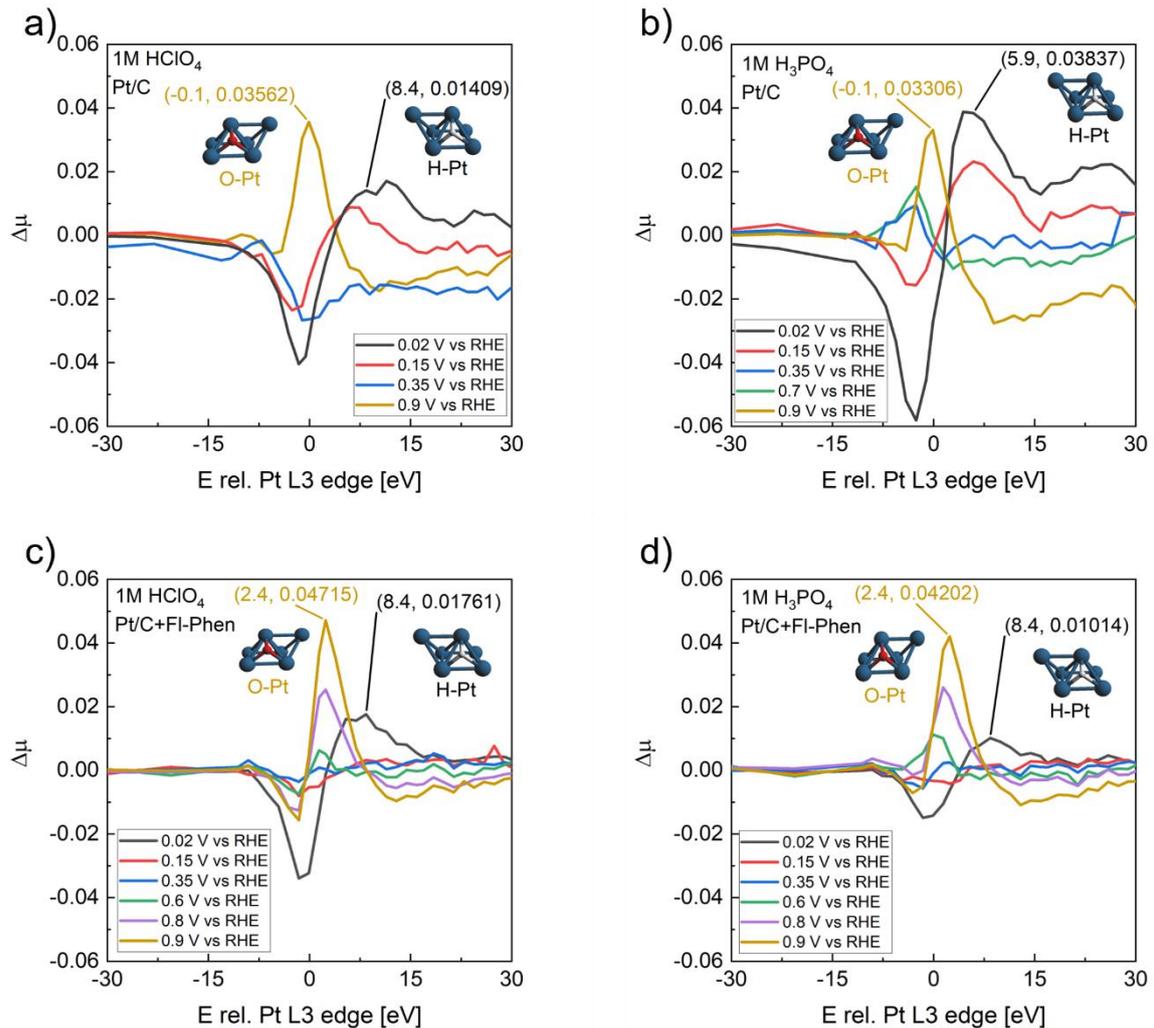


Abbildung 53.  $\Delta\mu$ -XANES-Spektren der Pt/C-Elektrode ohne Additiv (a) & (b) und mit FI-Phen-Additiv (c) & (d) gemessen in 1 M  $\text{HClO}_4$ -Lösung ohne (a) & (c) und mit 1 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (b) & (d).

Betrachtet man jedoch den Einfluss des Additivs unter der Verwendung von Phosphorsäure (vgl. Abbildung 53b mit Abbildung 53d), so nimmt der Pt-H-Anteil im Vergleich zur unmodifizierten Elektrode stark ab. Auch im weiteren Potentialverlauf sehen wir für die additivmodifizierte Elektrode eine Verringerung der Adsorption von PA-Spezies (0,35 V vs. RHE), welche ein Indiz für eine verbesserte Kinetik der ORR sein kann, was jedoch durch die RDE-Messungen nicht bestätigt worden ist. Jedoch zeigt die modifizierte Elektrode im hohen Potentialbereich von 0,9 V vs. RHE eine höhere Affinität für Sauerstoff an der Platinoberfläche, sowohl unter Verwendung von  $\text{HClO}_4$  als auch bei  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Betrachtet man zusätzlich die  $N_{\text{Pt-O}}$ -Werte, so steigen diese von 0,4 für die Referenz auf 0,6 für die FI-Phen modifizierte Elektrode. Diese Werte können gleichgesetzt werden mit einem erhöhten Sauerstoffanteil an der Katalysatoroberfläche. Dies führt zu einer erhöhten Umsatzrate am Katalysator und damit zu einer verbesserten ORR, die sowohl in den RDE-Messungen durch erhöhte Grenzströme als auch durch einen besseren Massentransportwiderstand in den Brennstoffzellen-/DRT-Messungen beobachtet werden konnte. Abbildung 54 zeigt eine

grafische Darstellung der an der Pt-Oberfläche ablaufenden Adsorptionsvorgänge im  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Elektrolyten ohne und mit Additivmodifizierung.

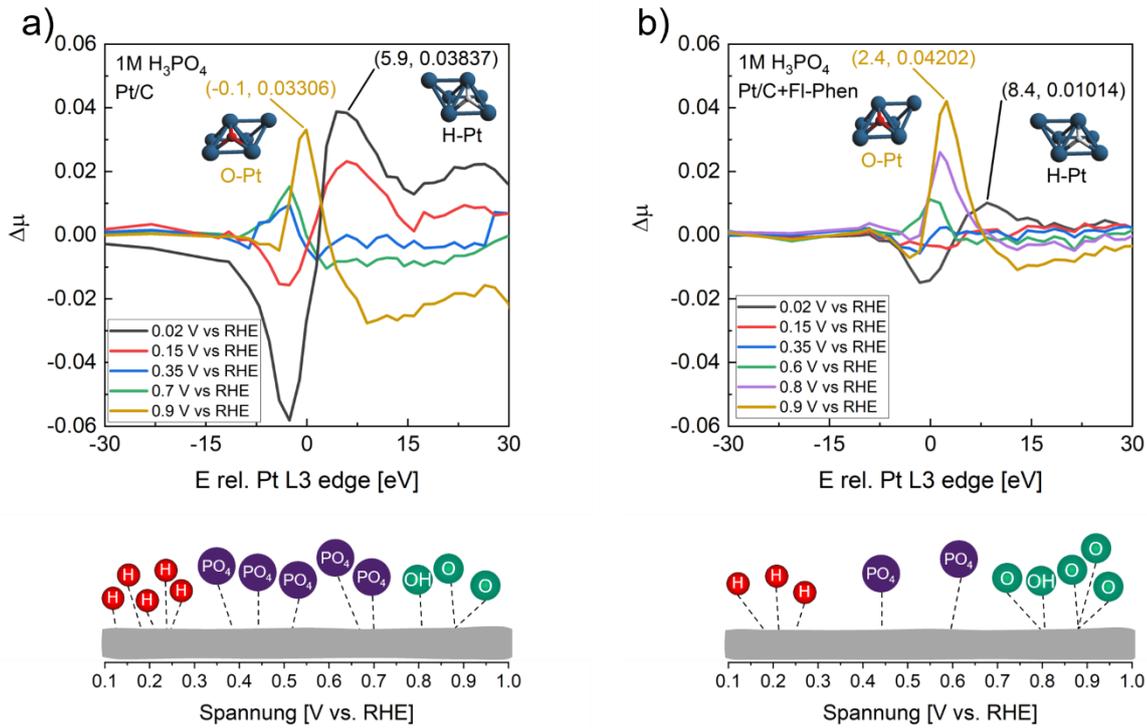


Abbildung 54.  $\Delta\mu$ -XANES-Spektren der Pt/C-Elektrode ohne Additiv (a) und mit FI-Phen-Additiv (b) inkl. grafischer Darstellung der an der Platinoberfläche adsorbierten Spezies bei verschiedenen Betriebsspannungen.

#### 4.3.4 Kurzzusammenfassung und Schlussfolgerung

In diesem Kapitel wurden organische Additive auf Basis fluorierter Fluoranthenderivate synthetisiert, strukturell, thermisch und elektrochemisch charakterisiert und in Elektroden für die HT-PEMFC-Anwendung eingearbeitet. Dabei wurde das Hauptaugenmerk auf die Funktionsweise der Additive FI-PAK und FI-Phen sowie deren Einfluss auf die Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) gelegt. Durch die Kombination verschiedener elektrochemischer und spektroelektrochemischer Analysemethoden, wie RDE, EIS, HT-PEMFC-Tests mit gekoppelter DRT-Analyse und in-situ XAS-Messungen, wurde versucht ein Verständnis über die ORR-Aktivität der additivmodifizierten Pt-Katalysatoren zu erhalten.

Die funktionalisierten Fluoranthenderivate wurden auf Basis veröffentlichter Syntheserouten erfolgreich synthetisiert und charakterisiert. Die Auswahl der funktionellen Gruppen wurde so getroffen, dass das Fluoranthen-Grundgerüst über  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen mit dem Kohlenstoffträger interagieren kann und mittels fluorierter Gruppen die Sauerstofflöslichkeit im PA-Elektrolyten erhöht wird. Die TG-Analyse der Additive zeigte, dass diese im Betriebstemperaturbereich der HT-PEMFC thermisch stabil sind und nicht degradieren. Die elektrochemische ORR-Aktivität der modifizierten Katalysatoren wurde in Gegenwart verschiedener Phosphorsäurekonzentrationen mittels RDE-Messungen untersucht. Die modifizierten Katalysatoren zeigten sowohl ohne PA als auch mit PA einen erhöhten Grenzstrom gegenüber der unmodifizierten Referenzelektrode. Die ORR-Aktivität konnte in Gegenwart von 0.7 M Phosphorsäure um 14% (FI-PAK) bzw. 18% (FI-Phen) erhöht werden. Eine Verbesserung des Grenzstromes spricht hierbei für eine Verbesserung des Sauerstofftransports und eine erhöhte Sauerstoffkonzentration am Katalysator. Beide Additive haben keinen Einfluss auf das Onset-Potential, was dafür spricht, dass eine Phosphorsäurevergiftung des Pt-Katalysators nicht verhindert werden kann.

Die anschließenden HT-PEMFC-Messungen mit gekoppelter DRT-Analyse der Impedanzspektren zeigen, dass das FI-PAK-Additiv die Leistungsdichte sowohl bei 160 °C als auch bei 180 °C erhöht. Die DRT-Analyse bestätigt, dass die verbesserte Brennstoffzellenleistung durch eine Verbesserung der ORR hervorgerufen wird. Dies zeigt sich durch niedrigere ORR-Widerstände. Die größte Verbesserung ist dabei bei den modifizierten Elektroden ohne zusätzlichen PTFE-Binderanteil zu beobachten. Im Gegensatz dazu zeigt das FI-Phen-Additiv keine Verbesserung der Brennstoffzellenleistung, was wahrscheinlich auf eine inhomogene Verteilung des Additivs in der Elektrode zurückzuführen ist. Ursache hierfür ist eine schlechte Löslichkeit des Additivs in der Elektrodentinte aufgrund des verwendeten Alkohol/Wasser-Gemisches. In diesem Fall zeigt die DRT-Analyse einen Anstieg des Gesamtwiderstands der Zellen, was zu einer Verschlechterung der Gesamtleistung führt. Das FI-Phen-Additiv verringert jedoch gleichzeitig den MT- und ORR-Widerstand, was darauf hindeutet, dass das Additiv die Sauerstoffreduktionsreaktion trotzdem verbessert. Die in-situ XAS-Untersuchungen gaben weitere Einblicke in die Wirkungsweise der Additive. Durch EXAFS-Messungen und  $\Delta\mu$ -XANES-Analysen konnte bestätigt werden, dass die Additive den Sauerstoffanteil an der Katalysatoroberfläche erhöhen, was zu einer Verbesserung der ORR im PA-Elektrolyten führt. Damit konnte gezeigt werden, dass der Einsatz von fluorierten Fluoranthenderivaten zu einer verbesserten Leistung von HT-PEM-Brennstoffzellen führen kann.

## 5 Einordnung der Ergebnisse in den aktuellen Forschungsstand

Der Fokus dieser Arbeit lag auf der Additivmodifizierung von Membran- und Elektrodenmaterialien, die zur Steigerung der Leistung der IT-PEM- und HT-PEM-Brennstoffzellen entwickelt wurden, sowie auf der Entwicklung eines Recyclingverfahrens für PFSA-basierte Membranen, um spätere EoL-Brennstoffzellen zu recyceln und wiederzuverwenden.

In Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen, die bei Temperaturen über 100 °C betrieben werden, zeigen sich verbesserte Reaktionskinetik, Toleranz gegenüber Brennstoffverunreinigungen, ein optimiertes Wassermanagement und eine effizientere Wärmeabfuhr.<sup>[2,5,7]</sup> Dies erfordert jedoch Membranen mit entsprechender Temperaturstabilität, die durch Implementierung von Additivpartikeln erreicht werden können.<sup>[8,9]</sup> Untersuchungen von Moszczyńska et al.<sup>[108]</sup>, Heimerdinger et al.<sup>[110]</sup> und Singh et al.<sup>[190]</sup> zeigten, dass die Integration von Metallfluoriden, wie  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{MgF}_2$  oder  $\text{LiF}$  einen positiven Einfluss auf die thermische und mechanische Stabilität, Wasseraufnahme, Wasserretention und Leitfähigkeit bei Temperaturen über 100 °C hat. Trotz dieser vorherigen Arbeiten fehlte eine umfassende Studie zur Evaluierung des Einflusses der Partikelgröße, Partikelform sowie der Additivbeladung von Lithiumfluoridpartikeln auf die Polymermatrix. Dies wurde im Rahmen dieser Arbeit durch eine Kombination verschiedener Messmethoden ermöglicht. Um die Größe und die Form der kubischen Lithiumfluoridpartikel zu variieren, wurde ein Nassmahlprozess nach Wall et al.<sup>[165]</sup> adaptiert. Die erhaltenen Lithiumfluoridpartikel hatten eine um ein Vielfaches verkleinerte Partikelgröße und eine erhöhte Oberfläche. Im Gegensatz zu der Arbeit von Heimerdinger<sup>[110]</sup> konnte das Lösungsmittelsystem von nicht industriell verwendeten organischen Lösungsmitteln (z. B. Glykolether<sup>[110]</sup>) zu industriell relevanten Alkohol-Wasser-basierten Systemen angepasst werden. Erstmals wurden die Struktur-Eigenschafts-Beziehung von Metallfluorid-Kompositmembranen mittels Kombination aus konfokaler Raman-Spektroskopie, thermomechanischen Untersuchungen, SAXS-Messungen, Leitfähigkeitsmessungen sowie Brennstoffzellentests validiert. Die mit gemahlenem Lithiumfluorid hergestellten Kompositmembranen zeigten eine höhere Wasseraufnahmefähigkeit und -speicherung, sowie eine höhere thermische und mechanische Stabilität und eine verbesserte Leitfähigkeit im Vergleich zu der unmodifizierten Referenzmembran, wie sie bereits für andere Metallfluoridsysteme beschrieben wurden. Diese Eigenschaften wurden auf die Kombination von intermolekularen Kräften, wie Wasserstoffbrückenbindungen, zwischen dem Additiv, den Sulfonsäuregruppen und den Wassermolekülen zurückgeführt. Die erstmalige Untersuchung von Metallfluorid-Kompositmembranen mittels der SAXS-Technik bestätigte die Wechselwirkungen mit dem Additiv. Die hydrophilen Domänen verkleinerten sich unter Zugabe des Additivs im trockenen Zustand, was für eine stärkere Interaktion zwischen den Sulfonsäuregruppen und dem Additiv spricht, wie sie bereits von Di Noto et al.<sup>[111]</sup> für  $\text{SiO}_2$ -Additivsysteme beschrieben worden ist. Unter Befeuchtung zeigen die  $\text{LiF}$ -modifizierte Membranen eine stärkere Vergrößerung der hydrophilen Domänen im Vergleich zu den unmodifizierten Membranen, was auf eine hygroskopische Eigenschaft des  $\text{LiF}$ s hindeutet. Hierbei spielt der Erhöhung der Partikeloberfläche eine maßgebliche Rolle. Schließlich führte

die Implementierung der gemahlten Lithiumfluoridpartikel zu einer verbesserten Brennstoffzellenleistung und Langzeitstabilität bei Betriebstemperaturen über 100 °C. Durch das Verständnis des Wirkungsmechanismus von LiF als Additiv sowie der industriell skalierbaren Modifizierungsrouten von LiF mittels Nassmahlverfahren kann die kommerzielle Nutzung von IT-PEM-Brennstoffzellen verbessert werden.

Die Einführung von mit Phosphorsäure (PA) dotierten Polybenzimidazol (PBI)-Membranen in den 1990er Jahren ermöglichte eine weitere Erhöhung der Betriebstemperaturen auf 140 – 200 °C.<sup>[15–17,19]</sup> Neben den bereits genannten Vorteilen einer Temperaturerhöhung zeigen sich für die HT-PEM-Brennstoffzellen jedoch auch Einschränkungen im Betrieb. Dazu gehören geringe Sauerstofflöslichkeit und -diffusion in der Phosphorsäure, Herauswaschen der Säure durch Produktwasser sowie die Vergiftung des Katalysators durch Adsorption von Phosphorsäureanionen auf der Pt-Oberfläche.<sup>[20–23]</sup> Eine Möglichkeit, diese Nachteile zu verringern, besteht darin, den Elektrolyt oder die Katalysatorschicht mit Additiven zu modifizieren.<sup>[26]</sup> Die positiven Effekte einer Modifikation von Elektrolyt und/oder Katalysatormaterialien durch Zugabe von fluorierten und nicht fluorierten anorganischen und organischen Substanzen wurde durch verschiedene Forschungsgruppen bereits weitgehend untersucht.<sup>[136,143,149,213]</sup> Trotz dieser Vorarbeiten fehlte ein Additivsystem, das die aus der Literatur bekannten Eigenschaften miteinander verbindet und damit die ORR-Aktivität und schließlich die HT-PEMFC-Leistung erhöht. Eine gezielte Modifikation des Fluoranthengerüsts mit spezifischen funktionellen Gruppen ermöglichte es die Eigenschaften der Moleküle gezielt auf die bereits genannten Anforderungen anzupassen. Durch das  $\pi$ -Elektronensystem des Fluoranthengrundgerüsts konnten die Additive durch Wechselwirkungen auf dem Kohlenstoffträger immobilisiert werden, welches bereits durch die Arbeit von Delikaya et al.<sup>[136]</sup> gezeigt werden konnte. Die Vergrößerung des  $\pi$ -Elektronensystems führte zu einer Erhöhung der Temperaturstabilität. Die Einführung von fluorhaltigen Gruppen bewirkte die Steigerung der Affinität für Sauerstoff, die bereits für fluorierte Additive durch Gang et al.<sup>[143]</sup> und Mack et al.<sup>[213]</sup> beschrieben wurde.<sup>[143,213]</sup> Die Modifikation mit den Fluoranthenderivaten verbesserte den Sauerstofftransport und die Sauerstoffkonzentration im PA-Elektrolyten, welches aus den Untersuchungen mittels RDE-, XAS- und den Brennstoffzellentests mit DRT-Messungen hervorgeht. Die Funktionalisierung mit einem *N*-Donorliganden sollte die Immobilisierung am Pt-Katalysator verbessern, die Platinpartikel stabilisieren und damit eine PA-Vergiftung unterdrücken. Diese Eigenschaften wurden bereits durch Hong et al.<sup>[134]</sup>, Schmies et al.<sup>[148]</sup> oder Jeong et al.<sup>[149]</sup> für spezifisch funktionalisierte Additive beschrieben. Sowohl die RDE-Messungen als auch die Brennstoffzellentests konnten dies für die Fluoranthenadditive nicht bestätigen. Jedoch konnte gezeigt werden, dass die Immobilisierung die aktiven Zentren des Pt-Katalysators nicht signifikant blockiert. Im Rahmen dieser Arbeit zeigte sich außerdem, dass die Additive mit ihren fluorierten Gruppen als Bindersersatz für PTFE oder PVDF in den HT-PEMFC-Elektroden dienen können und somit auch die Hydrophobizität der Elektroden einstellen können. Die Kombination aus RDE-, in-situ XAS- und Brennstoffzellentests ermöglichte eine umfangreiche Aufklärung der Struktur-Eigenschafts-Beziehung der für HT-PEMFC-Anwendungen entwickelten spezifisch funktionalisierten Fluoranthenadditive.

Neben der Leistungsoptimierung von Membranen und Katalysatoren spielen auch die Herstellungskosten und die Nachhaltigkeit von Brennstoffzellensystemen eine wichtige Rolle für deren Kommerzialisierung. PFSA-Membranen besitzen durch ihre vollständige Fluorierung herausragende chemische und thermische Beständigkeit, die sie in Brennstoffzellenanwendungen bislang unersetzlich machen. Allerdings führt dies nach ihrem Lebensende zu potenziellen Umweltproblemen, da diese schwer abbaubar sind und derzeit keine großtechnischen Recyclingverfahren existieren.<sup>[28-30]</sup> In den letzten zwei Jahrzehnten haben einige Forschungsgruppen Verfahren entwickelt, um PFSA-Membranen zu dispergieren und zurückzugewinnen. Oftmals werden hierbei organische Lösungsmittel wie DMF, THF oder DMSO benutzt oder die Membran durch eine hydrothermale Behandlung mit Alkohol/Wasser-Gemischen redispergiert.<sup>[87-89]</sup> Jedoch ist die industrielle Anwendung solcher Methoden aufgrund von Sicherheitsbedenken eingeschränkt. Deshalb ist die Entwicklung eines Recyclingverfahrens auf Basis von Wasser als Lösungsmittel notwendig. Laporta et al.<sup>[92]</sup> beschrieben erstmals eine wasserbasierte Redispergierung von PFSA-Membranen, jedoch konnten diese keine homogene Suspension erhalten. Die daraus hergestellten Recyclingmembranen wurden lediglich auf ihre Wasseraufnahme, ihre thermischen Eigenschaften, ihre Kristallinität und ihre Protonenleitfähigkeit untersucht. Die Membranen wurden jedoch nicht auf mögliche strukturelle Veränderungen durch die hydrothermale Behandlung untersucht oder deren Leistung im Vollzellenaufbau getestet. In dieser Arbeit wurde erstmals eine umfassende Studie zur Redispergierung von PFSA-Membranen auf Grundlage einer wasserbasierten hydrothermalen Behandlung durchgeführt. Im Gegensatz zu Laporta et al.<sup>[92]</sup> konnten sowohl kurzkettige (SSC) als auch langkettige (LSC) PFSA-Membranen vollständig dispergiert und eine detaillierte strukturelle und elektrochemische Charakterisierung der erhaltenen Recyclingmembranen durchgeführt werden. Wasseraufnahmetests und konfokale Raman-Spektroskopie zeigten für die Recyclingmembranen eine höhere Wasseraufnahme, die sich teilweise in einer verbesserten Leitfähigkeit widerspiegelte. Der Grund für diese gesteigerte Wasseraufnahme konnte durch SAXS-Messungen unter verschiedenen Feuchten ermittelt werden. Die Membranen zeigten eine Vergrößerung der Wasserkanäle bzw. der hydrophilen Domänen sowie eine Umordnung der kristallinen Domänen. Durch den hydrothermalen Prozess veränderte sich die kristalline Ordnung, was sich durch die Verschiebung des Matrix-Knees zu größeren  $q$ -Werten zeigte. Ähnliche Beobachtungen wurden bereits für "pre-boiled" Membranen berichtet, bei denen sich durch das Kochen in Wasser der Wasser-Domänen-Abstand vergrößert und die Wasseraufnahme verbessert werden konnte.<sup>[46,188]</sup> Die Veränderung der kristallinen Ordnung der Ionomermatrix führte jedoch auch zu einer Abnahme der mechanischen Stabilität, was sich jedoch nicht negativ auf die Leistung der Brennstoffzelle auswirkte. Brennstoffzellentests unter LT- und IT-PEM-Bedingungen zeigten eine verbesserte Leistung für das recycelte 800EW-Ionomer. Das recycelte 1000EW-Ionomer zeigte eine erhöhte PPD bei 80 °C und niedriger Feuchtigkeit (20%), aber eine leicht verringerte PPD bei höherer Feuchtigkeit (50%/30%). Die hier vorgestellte umweltfreundliche und industriell skalierbare Recyclingmethode für PFSA-Membranen könnte den Weg für eine kostengünstige "grüne Wasserstoff"-Produktion ebnen, da sie das Recycling teurer Komponenten ermöglicht und einen attraktiven Ressourcenkreislauf bietet.

Die Forschung in den genannten Bereichen spielt eine entscheidende Rolle bei der Weiterentwicklung von Brennstoffzellensystemen mit höheren Betriebstemperaturen. Eine vertiefte Auseinandersetzung mit Lithiumfluorid-Additiven für Membranentwicklungen könnte bedeutsame Fortschritte ermöglichen. Hierbei wäre die präzise Einstellung von Partikelgröße, -struktur und Additivbeladung sowie umfangreiche in-situ Analysen mittels SAXS-Messungen entscheidend, um die Leitfähigkeitseigenschaften von Kompositmembranen weiter zu optimieren.

Ebenso könnte die Additivmodifizierung von HT-PEMFC-Elektroden durch weitere Modifikation von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAHs) die Leistung und Langzeitstabilität verbessern. Hierbei wäre eine weitere Anpassung der Moleküle an die spezifischen Anforderungen im Betrieb von großer Bedeutung. Untersuchungen mittels operando XAS-Messungen unter realen Betriebsbedingungen, kombiniert mit einer gekoppelten DRT-Analyse, könnten ein tieferes Verständnis für die Elektrodenmodifikation liefern und gezielte Verbesserungsmöglichkeiten aufzeigen.

Im Bereich des Recyclings von PFSA-Membranen ist eine weiterführende Forschung notwendig. Langzeitstabilitätstests unter verschiedenen beschleunigten Stress-/Belastungstests (AST) wie beispielsweise OCV-Haltetests sollten durchgeführt werden, um das Degradationsverhalten und die Stabilität der Membran genauer zu untersuchen. Dies könnte dazu beitragen, die Beziehung zwischen der Struktur der Membranen und ihrer Leistung unter realistischen Betriebsbedingungen aufzuzeigen. Ein nächster Schritt wäre die Anwendung des entwickelten Verfahrens auf gealterte Membranen, entweder durch ex-situ Alterung oder nach langem Einsatz in einer PEMFC, um die praxisrelevante Effektivität des Recyclingprozesses zu überprüfen.

## 6 Literatur

- [1] I. Staffell, D. Scamman, A. Velazquez Abad, P. Balcombe, P. E. Dodds, P. Ekins, N. Shah, K. R. Ward, *Energy Environ. Sci.* **2019**, *12*, 463–491.
- [2] D. A. Cullen, K. C. Neyerlin, R. K. Ahluwalia, R. Mukundan, K. L. More, R. L. Borup, A. Z. Weber, D. J. Myers, A. Kusoglu, *Nat. Energy* **2021**, *6*, 462–474.
- [3] R. Kumar, C. Xu, K. Scott, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 8777–8782.
- [4] R. Singh, A. S. Oberoi, T. Singh, *Int. J. Energy Res.* **2022**, *46*, 3810–3842.
- [5] C. S. Gittleman, H. Jia, E. S. De Castro, C. R. I. Chisholm, Y. S. Kim, *Joule* **2021**, *5*, 1660–1677.
- [6] R. E. Rosli, A. B. Sulong, W. R. W. Daud, M. A. Zulkifley, T. Husaini, M. I. Rosli, E. H. Majlan, M. A. Haque, *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 9293–9314.
- [7] K. Kakinuma, H. Taniguchi, T. Asakawa, T. Miyao, M. Uchida, Y. Aoki, T. Akiyama, A. Masuda, N. Sato, A. Iiyama, *J. Electrochem. Soc.* **2022**, *169*, 044522.
- [8] B. R. Matos, M. A. Dresch, E. I. Santiago, L. P. R. Moraes, D. J. Carastan, J. Schoenmaker, I. A. Velasco-Davalos, A. Ruediger, A. C. Tavares, F. C. Fonseca, *Electrochim. Acta* **2016**, *196*, 110–117.
- [9] J. Mališ, M. Paidar, T. Bystron, L. Brožová, A. Zhigunov, K. Bouzek, *Electrochim. Acta* **2018**, *262*, 264–275.
- [10] R. Gloukhovski, V. Freger, Y. Tsur, *Rev. Chem. Eng.* **2018**, *34*, 455–479.
- [11] F. Arslan, K. Chuluunbandi, A. T. S. Freiberg, A. Kormanyos, F. Sit, S. Cherevko, J. Kerres, S. Thiele, T. Böhm, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 56584–56596.
- [12] M. Yandrasits, S. Hamrock, W. Grootaert, M. Guerra, N. Jing, *Polymer Electrolyte Membranes Crosslinked by Nitrile Trimerization*, **2003**, US20050107489A1.
- [13] Y. Tang, A. Kusoglu, A. M. Karlsson, M. H. Santare, S. Cleghorn, W. B. Johnson, *J. Power Sources* **2008**, *175*, 817–825.
- [14] A. Javed, P. Palafox Gonzalez, V. Thangadurai, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2023**, *15*, 29674–29699.
- [15] R. F. Savinell, M. H. Litt, *Proton Conducting Polymers Used as Membranes*, **1996**, US5525436A.
- [16] A. Chandan, M. Hattenberger, A. El-Kharouf, S. Du, A. Dhir, V. Self, B. G. Pollet, A. Ingram, W. Bujalski, *J. Power Sources* **2013**, *231*, 264–278.
- [17] V. Atanasov, A. S. Lee, E. J. Park, S. Maurya, E. D. Baca, C. Fujimoto, M. Hibbs, I. Matanovic, J. Kerres, Y. S. Kim, *Nat. Mater.* **2021**, *20*, 370–377.
- [18] J.-T. Wang, J. Wainright, H. Yu, M. Litt, R. F. Savinell, *ECS Proc. Vol.* **1995**, *1995–23*, 202–213.
- [19] R. He, Q. Li, A. Bach, J. O. Jensen, N. J. Bjerrum, *J. Memb. Sci.* **2006**, *277*, 38–45.
- [20] K. E. Gubbins, R. D. Walker, *J. Electrochem. Soc.* **1965**, *112*, 469.
- [21] T. Søndergaard, L. N. Cleemann, H. Becker, T. Steenberg, H. A. Hjuler, L. Seerup, Q. Li, J. O. Jensen, *J. Electrochem. Soc.* **2018**, *165*, F3053–F3062.
- [22] K.-L. Hsueh, E. R. Gonzalez, S. Srinivasan, D. -T. Chin, *J. Electrochem. Soc.* **1984**, *131*, 823.
- [23] Q. He, X. Yang, W. Chen, S. Mukerjee, B. Koel, S. Chen, *Phys. Chem. Chem. Phys.*

- 2010**, 12, 12544–12555.
- [24] Y. Shao, G. Yin, Z. Wang, Y. Gao, *J. Power Sources* **2007**, 167, 235–242.
- [25] S. Yu, L. Xiao, B. C. Benicewicz, *Fuel Cells* **2008**, 8, 165–174.
- [26] Y. J. Deng, G. K. H. Wiberg, A. Zana, M. Arenz, *Electrochim. Acta* **2016**, 204, 78–83.
- [27] R. Stropnik, A. Lotrič, A. Bernad Montenegro, M. Sekavčnik, M. Mori, *Energy Sci. Eng.* **2019**, 7, 2519–2539.
- [28] M. Feng, R. Qu, Z. Wei, L. Wang, P. Sun, Z. Wang, *Sci. Rep.* **2015**, 5, 1–8.
- [29] P. Sreeraj, R. Vedarajan, N. Rajalakshmi, V. Ramadesigan, *Int. J. Hydrogen Energy* **2021**, 46, 13020–13028.
- [30] T. Stahl, D. Mattern, H. Brunn, *Environ. Sci. Eur.* **2011**, 23, 1–52.
- [31] A. Schmidt-Rodenkirchen, T. Gerdes, K. Hintzer, M. Schlipf, *Chemie Ing. Tech.* **2023**, 95, 1215–1227.
- [32] P. Kurzweil, *Brennstoffzellentechnik: Grundlagen, Materialien, Anwendungen, Gaserzeugung*, Springer Vieweg, Wiesbaden, **2016**.
- [33] S. A. Vilekar, R. Datta, *J. Power Sources* **2010**, 195, 2241–2247.
- [34] J. Larminie, A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, **2003**.
- [35] S. Haji, *Renew. Energy* **2011**, 36, 451–458.
- [36] V. Ramani, *Electrochem. Soc. Interface* **2006**, 15, 41–44.
- [37] S. J. Seo, J. J. Woo, S. H. Yun, H. J. Lee, J. S. Park, T. Xu, T. H. Yang, J. Lee, S. H. Moon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 15291–15300.
- [38] S. Feng, G. A. Voth, *J. Phys. Chem. B* **2011**, 115, 5903–5912.
- [39] M. Eikerling, A. A. Kornyshev, A. M. Kuznetsov, J. Ulstrup, S. Walbran, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 105, 3646–3662.
- [40] K. A. Mauritz, R. B. Moore, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 4535–4585.
- [41] A. Kusoglu, A. Z. Weber, *Chem. Rev.* **2017**, 117, 987–1104.
- [42] S. H. Shin, P. J. Nur, A. Kodir, D. H. Kwak, H. Lee, D. Shin, B. Bae, *ACS Omega* **2019**, 4, 19153–19163.
- [43] M. Danilczuk, L. Lin, S. Schlick, S. J. Hamrock, M. S. Schaberg, *J. Power Sources* **2011**, 196, 8216–8224.
- [44] J. Li, M. Pan, H. Tang, *RSC Adv.* **2013**, 4, 3944–3965.
- [45] A. Stassi, I. Gatto, E. Passalacqua, V. Antonucci, A. S. Arico, L. Merlo, C. Oldani, E. Pagano, *J. Power Sources* **2011**, 196, 8925–8930.
- [46] T. D. Gierke, G. E. Munn, F. C. Wilson, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1981**, 19, 1687–1704.
- [47] W. Y. Hsu, T. D. Gierke, *J. Memb. Sci.* **1983**, 13, 307–326.
- [48] K. Schmidt-Rohr, Q. Chen, *Nat. Mater.* **2008**, 7, 75–83.
- [49] M. H. Litt, *Polym. Prepr* **1997**, 38, 80.
- [50] M. H. Kim, C. J. Glinka, S. A. Grot, W. G. Grot, *Macromolecules* **2006**, 39, 4775–4787.
- [51] B. Loppinet, G. Gebel, *Langmuir* **1998**, 14, 1977–1983.

- [52] G. Gebel, *Polymer (Guildf)*. **2000**, *41*, 5829–5838.
- [53] A. Kusoglu, T. J. Dursch, A. Z. Weber, *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 4961–4975.
- [54] L. Rubatat, G. Gebel, O. Diat, *Macromolecules* **2004**, *37*, 7772–7783.
- [55] Q. Berrod, S. Lyonnard, A. Guillermo, J. Ollivier, B. Frick, A. Manseri, B. Améduri, G. Gébel, *Macromolecules* **2015**, *48*, 6166–6176.
- [56] L. Rubatat, A. L. Rollet, G. Gebel, O. Diat, *Macromolecules* **2002**, *35*, 4050–4055.
- [57] P. Choi, N. H. Jalani, R. Datta, *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, E123.
- [58] F. N. Büchi, S. Srinivasan, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 2767–2772.
- [59] S. J. Peighambardoust, S. Rowshanzamir, M. Amjadi, *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 9349–9384.
- [60] N. Agmon, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *244*, 456–462.
- [61] J. Savage, Y. L. S. Tse, G. A. Voth, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 17436–17445.
- [62] M. K. Petersen, G. A. Voth, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 18594–18600.
- [63] C. Laberty-Robert, K. Vallé, F. Pereira, C. Sanchez, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 961–1005.
- [64] G. Alberti, M. Casciola, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2003**, *33*, 129–154.
- [65] N. H. Jalani, K. Dunn, R. Datta, *Electrochim. Acta* **2005**, *51*, 553–560.
- [66] Y. Prykhodko, K. Fatyeyeva, L. Hespel, S. Marais, *Chem. Eng. J.* **2021**, *409*, 127329.
- [67] R. Borup, J. Meyers, B. Pivovar, Y. S. Kim, R. Mukundan, N. Garland, D. Myers, M. Wilson, F. Garzon, D. Wood, P. Zelenay, K. More, K. Stroh, T. Zawodzinski, J. Boncella, J. E. McGrath, M. Inaba, K. Miyatake, M. Hori, K. Ota, Z. Ogumi, S. Miyata, A. Nishikata, Z. Siroma, Y. Uchimoto, K. Yasuda, K. I. Kimijima, N. Iwashita, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 3904–3951.
- [68] L. Ghassemzadeh, K. D. Kreuer, J. Maier, K. Müller, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 14635–14645.
- [69] M. P. Rodgers, L. J. Bonville, H. R. Kunz, D. K. Slattery, J. M. Fenton, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 6075–6103.
- [70] A. Kusoglu, A. M. Karlsson, M. H. Santare, S. Cleghorn, W. B. Johnson, *J. Power Sources* **2007**, *170*, 345–358.
- [71] M. A. Yandrasits, A. Komlev, K. Kalstabakken, M. J. Kurkowski, M. J. Lindell, *J. Electrochem. Soc.* **2021**, *168*, 024517.
- [72] L. Ghassemzadeh, M. Marrony, R. Barrera, K. D. Kreuer, J. Maier, K. Müller, *J. Power Sources* **2009**, *186*, 334–338.
- [73] L. Ghassemzadeh, S. Holdcroft, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8181–8184.
- [74] M. Danilczuk, L. Lancucki, S. Schlick, S. J. Hamrock, G. M. Haugen, *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 280–285.
- [75] M. Breitwieser, C. Klose, A. Hartmann, A. Büchler, M. Klingele, S. Vierrath, R. Zengerle, S. Thiele, *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7*, 1602100.
- [76] J. Choi, J. H. Yeon, S. H. Yook, S. Shin, J. Y. Kim, M. Choi, S. Jang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 806–815.
- [77] M. Lei, T. Z. Yang, W. J. Wang, K. Huang, Y. C. Zhang, R. Zhang, R. Z. Jiao, X. L. Fu, H. J. Yang, Y. G. Wang, W. H. Tang, *J. Power Sources* **2013**, *230*, 96–100.

- [78] A. Kusoglu, A. Z. Weber, *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161*, E3311–E3322.
- [79] W. Shi, L. A. Baker, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 99284–99290.
- [80] W. Yoon, X. Huang, *ECS Trans.* **2010**, *33*, 907–911.
- [81] K. D. Kreuer, M. Schuster, B. Obliers, O. Diat, U. Traub, A. Fuchs, U. Klock, S. J. Paddison, J. Maier, *J. Power Sources* **2008**, *178*, 499–509.
- [82] M. Kutter, C. Greve, M. Maier, M. Schilling, A. Mauel, A. Hilgert, H. Hoffmann, W. Hagemeyer, A. Rosin, M. Muggli, R. Zeis, J. Senker, T. Böhm, E. M. Herzig, T. Gerdes, C. Roth, *J. Memb. Sci.* **2024**, *693*, 122370.
- [83] T. Oki, T. Katsumata, K. Hashimoto, M. Kobayashi, *Mater. Trans.* **2009**, *50*, 1864–1870.
- [84] N. Hoshi, M. Ikeda, *Method for Recovering and Reusing Material for Solid High Polymer Fuel Cell*, **1998**, JPH11288732A.
- [85] L. Shore, *Process for Recycling Components of a PEM Fuel Cell Membrane Electrode Assembly*, **2012**, US 8124261 B2.
- [86] M. Carmo, G. P. Keeley, D. Holtz, T. Grube, M. Robinius, M. Müller, D. Stolten, *Int. J. Hydrogen Energy* **2019**, *44*, 3450–3455.
- [87] S. Grot, W. Grot, *Recycling of Used Perfluorosulfonic Acid Membranes*, **2007**, US 7255798 B2.
- [88] H. F. Xu, X. Wang, Z. G. Shao, I. M. Hsing, *J. Appl. Electrochem.* **2002**, *32*, 1337–1340.
- [89] Q. Xu, X. Chen, S. Wang, C. Guo, Y. Niu, R. Zuo, Z. Yang, Y. Zhou, C. Xu, *Energies* **2022**, *15*, 8717.
- [90] F. Xu, S. Mu, M. Pan, *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 2976–2979.
- [91] J. Koehler, R. Zuber, M. Binder, V. Baenisch, M. Lopez, *Process for Recycling Fuel Cell Components Containing Precious Metals*, **2010**, US 7713502 B2.
- [92] M. Laporta, M. Pegoraro, L. Zanderighi, *Macromol. Mater. Eng.* **2000**, *282*, 22–29.
- [93] N. A. M. Harun, N. Shaari, N. F. H. Nik Zaiman, *Int. J. Energy Res.* **2021**, *45*, 19671–19708.
- [94] W. Liu, T. Suzuki, H. Mao, T. Schmiedel, *ECS Trans.* **2013**, *50*, 51–64.
- [95] J. B. Ballengee, G. M. Haugen, S. J. Hamrock, P. N. Pintauro, *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160*, F429–F435.
- [96] J. B. Ballengee, P. N. Pintauro, *Macromolecules* **2011**, *44*, 7307–7314.
- [97] M. Taufiq Musa, N. Shaari, S. K. Kamarudin, *Int. J. Energy Res.* **2021**, *45*, 1309–1346.
- [98] N. P. Cele, S. S. Ray, *J. Mater. Res.* **2014**, *34*, 66–78.
- [99] R. P. Pandey, G. Shukla, M. Manohar, V. K. Shahi, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2017**, *240*, 15–30.
- [100] V. Ramani, H. R. Kunz, J. M. Fenton, *J. Memb. Sci.* **2004**, *232*, 31–44.
- [101] G. M. Haugen, F. Meng, N. V. Aieta, J. L. Horan, M. C. Kuo, M. H. Frey, S. J. Hamrock, A. M. Herring, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2007**, *10*, B51.
- [102] K. T. Adjemian, R. Dominey, L. Krishnan, H. Ota, P. Majsztrik, T. Zhang, J. Mann, B. Kirby, L. Gatto, M. Velo-Simpson, J. Leahy, S. Srimvasan, J. B. Benziger, A. B. Bocarsly, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2238–2248.
- [103] G. Alberti, M. Casciola, D. Capitani, A. Donnadio, R. Narducci, M. Pica, M. Sganappa,

- Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 8125–8132.
- [104] F. Bauer, M. Willert-Porada, *Fuel Cells* **2006**, *6*, 261–269.
- [105] L. Mazzapioda, S. Panero, M. A. Navarra, *Polymers (Basel)*. **2019**, *11*, 914.
- [106] V. Di Noto, M. Piga, L. Piga, S. Polizzi, E. Negro, *J. Power Sources* **2008**, *178*, 561–574.
- [107] H. Sun, B. Tang, P. Wu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 35075–35085.
- [108] A. Moszczyńska, H. Wolf, M. A. Willert-Porada, *Cation Conductive Membranes Comprising Polysulfonic Acid Polymers and Metal Salts Having an F-Containing Anion*, **2008**, WO 2009/014930.
- [109] M. W. Muggli, G. D. Dahlke, D. Duchesne, T. Gerdes, P. Heimerdinger, K. Hintzer, S. Huber, M. Kutter, A. Rosin, C. Roth, A. Thaler, *Composite Including Fluorinated Polymer and Lithium Fluoride Nanoparticles and Articles Including the Same*, **2023**, WO 2023/057926 A1.
- [110] P. Heimerdinger, PFSA-Ionomer-Komposit-Membranen Für Mitteltemperatur-Polymer-elektrolyt-Brennstoffzellen, Universität Bayreuth, **2019**.
- [111] V. Di Noto, R. Gliubizzi, E. Negro, G. Pace, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 24972–24986.
- [112] G. Alberti, L. Boccali, M. Casciola, L. Massinelli, E. Montoneri, *Solid State Ionics* **1996**, *84*, 97–104.
- [113] K. T. Park, U. H. Jung, D. W. Choi, K. Chun, H. M. Lee, S. H. Kim, *J. Power Sources* **2008**, *177*, 247–253.
- [114] M. Kutter, A. Hilgert, M. Maier, M. Schilling, C. R. Greve, R. Loukrakpam, W. Hagemeyer, A. Rosin, M. Muggli, E. M. Herzig, R. Zeis, T. Böhm, T. Gerdes, C. Roth, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2025**, *7*, 599–610.
- [115] Y.-L. Ma, J. S. Wainright, M. H. Litt, R. F. Savinell, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, A8.
- [116] R. He, Q. Li, J. O. Jensen, N. J. Bjerrum, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2007**, *45*, 2989–2997.
- [117] D. T. Chin, H. H. Chang, *J. Appl. Electrochem.* **1989**, *19*, 95–99.
- [118] F. Gan, D. T. Chin, *J. Appl. Electrochem.* **1993**, *23*, 452–455.
- [119] A. Gómez-Marín, J. Feliu, T. Edson, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 7931–7943.
- [120] O. Antoine, Y. Bultel, R. Durand, *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *499*, 85–94.
- [121] J. K. Nørskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, J. R. Kitchin, T. Bligaard, H. Jónsson, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 17886–17892.
- [122] A. Damjanovic, M. A. Genshaw, J. O. Bockris, *J. Phys. Chem.* **1966**, *70*, 3761–3762.
- [123] S. S. Kocha, K. Shinozaki, J. W. Zack, D. J. Myers, N. N. Kariuki, T. Nowicki, V. Stamenkovic, Y. Kang, D. Li, D. Papageorgopoulos, *Electrocatalysis* **2017**, *8*, 366–374.
- [124] Y. H. Shih, G. V. Sagar, S. D. Lin, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 123–130.
- [125] F. van den Brink, E. Barendrecht, W. Visscher, *J. Electrochem. Soc.* **1980**, *127*, 2003–2006.
- [126] S. Kaserer, K. M. Caldwell, D. E. Ramaker, C. Roth, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 6210–6217.
- [127] F. C. Nart, T. Iwasita, *Electrochim. Acta* **1992**, *37*, 385–391.
- [128] M. Prokop, T. Bystron, K. Bouzek, *Electrochim. Acta* **2015**, *160*, 214–218.

- [129] B. F. Gomes, M. Prokop, T. Bystron, R. Loukrakpam, C. M. S. Lobo, M. Kutter, T. E. Günther, M. Fink, K. Bouzek, C. Roth, *J. Electroanal. Chem.* **2022**, 918, 116450.
- [130] B. F. Gomes, M. Prokop, T. Bystron, R. Loukrakpam, J. Melke, C. M. S. Lobo, M. Fink, M. Zhu, E. Voloshina, M. Kutter, H. Hoffmann, K. V. Yussenko, A. G. Buzanich, B. Röder, K. Bouzek, B. Paulus, C. Roth, *ACS Catal.* **2022**, 12, 11472–11484.
- [131] M. Prokop, T. Bystron, M. Paidar, K. Bouzek, *Electrochim. Acta* **2016**, 212, 465–472.
- [132] N. Sugishima, J. T. Hinatsu, F. R. Foulkes, *J. Electrochem. Soc.* **1994**, 141, 3332–3335.
- [133] L. Xia, M. Ni, Y. Dai, K. Zheng, M. Li, *Int. J. Energy Res.* **2022**, 46, 1998–2010.
- [134] S. G. Hong, K. Kwon, M. J. Lee, D. Y. Yoo, *Electrochem. commun.* **2009**, 11, 1124–1126.
- [135] K. Holst-Olesen, M. Nesselberger, M. Perchthaler, V. Hacker, M. Arenz, *J. Power Sources* **2014**, 272, 1072–1077.
- [136] Ö. Delikaya, M. Zeyat, D. Lentz, C. Roth, *ChemElectroChem* **2019**, 6, 3892–3900.
- [137] J. Liu, J. Tang, J. J. Gooding, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 12435–12452.
- [138] Y. Deng, Y. Xie, K. Zou, X. Ji, *J. Mater. Chem. A* **2016**, 4, 1144–1173.
- [139] S. G. Peera, A. Arunchander, A. K. Sahu, *Carbon N. Y.* **2016**, 107, 667–679.
- [140] T. Asset, R. Chattot, F. Maillard, L. Dubau, Y. Ahmad, N. Batische, M. Dubois, K. Guérin, F. Labbé, R. Metkemeijer, S. Berthon-Fabry, M. Chatenet, *J. Electrochem. Soc.* **2018**, 165, F3346–F3358.
- [141] F. Bussolotti, S. W. Han, Y. Honda, R. Friedlein, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2009**, 79, 245410.
- [142] X. Liu, A. Grüneis, D. Haberer, A. V. Fedorov, O. Vilkov, W. Strupinski, T. Pichler, *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 3969–3975.
- [143] X. Gang, H. A. Hjuler, C. Olsen, R. W. Berg, N. J. Bjerrum, *J. Electrochem. Soc.* **1993**, 140, 896–902.
- [144] T. Jurzinsky, E. D. Gomez-Villa, M. Kübler, M. Bruns, P. Elsässer, J. Melke, F. Scheiba, C. Cremers, *Electrochim. Acta* **2019**, 298, 884–892.
- [145] A. Orfanidi, M. K. Daletou, S. G. Neophytides, *Appl. Catal. B Environ.* **2011**, 106, 379–389.
- [146] O. J. Curnick, P. M. Mendes, B. G. Pollet, *Electrochem. commun.* **2010**, 12, 1017–1020.
- [147] F. Mack, T. Morawietz, R. Hiesgen, D. Kramer, R. Zeis, *ECS Trans.* **2013**, 58, 881–888.
- [148] H. Schmies, E. Hornberger, B. Anke, T. Jurzinsky, H. N. Nong, F. Dionigi, S. Köhl, J. Drnec, M. Lerch, C. Cremers, P. Strasser, *Chem. Mater.* **2018**, 30, 7287–7295.
- [149] D.-C. Jeong, B. Mun, H. Lee, S. J. Hwang, S. J. Yoo, E. Cho, Y. Lee, C. Song, *RSC Adv.* **2016**, 6, 60749–60755.
- [150] P. Rietsch, M. Zeyat, O. Hübner, K. Hoffmann, M. Kutter, A. Paskin, J. Uhlig, D. Lentz, U. Resch-Genger, S. Eigler, *J. Phys. Chem. B* **2021**, 125, 1207–1213.
- [151] J. Ptach, Optimierung von Brennstoffzellenkathoden Durch Zugabe von Organischen Additiven, Universität Bayreuth, **2022**.
- [152] M. Zeyat, Fluorierte Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe Für Anwendungen

in Hochtemperatur Polymerelektrolytmembran Brennstoffzellen, Freie Universität Berlin, **2019**.

- [153] C. Korzeniewski, Y. Liang, P. Zhang, I. Sharif, J. P. Kitt, J. M. Harris, S. J. Hamrock, S. E. Creager, D. D. DesMarteau, *Appl. Spectrosc.* **2018**, *72*, 141–150.
- [154] M. Maier, D. Abbas, M. Komma, M. S. Mu'min, S. Thiele, T. Böhm, *J. Memb. Sci.* **2023**, *669*, 121244.
- [155] Z. Peng, P. Hugué, S. Deabate, A. Morin, A. K. Sutor, *J. Raman Spectrosc.* **2013**, *44*, 321–328.
- [156] P. Heimerdinger, A. Rosin, M. A. Danzer, T. Gerdes, *Membranes (Basel)*. **2019**, *9*, 62.
- [157] J. T. Glass, G. L. Cahen, G. E. Stoner, *J. Electrochem. Soc.* **1989**, *136*, 656–660.
- [158] B. Ravel, M. Newville, in *J. Synchrotron Radiat.*, International Union Of Crystallography, **2005**, pp. 537–541.
- [159] B. Ravel, *J. Synchrotron Radiat.* **2001**, *8*, 314–316.
- [160] F. J. Scott, S. Mukerjee, D. E. Ramaker, *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, A396.
- [161] G. Tsotridis, A. Pilenga, G. De Marco, T. Malkow, *EU Harmonised Test Protocols for PEMFC-MEA Testing in Single Cell Configuration for Automotive Applications*, **2015**.
- [162] D. Papageorgopoulos, *Fuel Cell R&D Overview. 2019 Annual Merit Review and Peer Evaluation Meeting*, **2019**.
- [163] M. Braig, R. Zeis, *J. Power Sources* **2023**, *576*, 233203.
- [164] M. Kutter, A. Hilgert, W. Hagemeyer, A. Rosin, T. Gerdes, C. Roth, *ECS Meet. Abstr.* **2022**, *MA2022-01*, 1522.
- [165] C. Wall, A. Pohl, M. Knapp, H. Hahn, M. Fichtner, *Powder Technol.* **2014**, *264*, 409–417.
- [166] N. D. Alharbi, N. Salah, S. S. Habib, E. Alarfaj, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **2012**, *46*, 035305.
- [167] C. H. Ma, T. L. Yu, H. L. Lin, Y. T. Huang, Y. L. Chen, U. S. Jeng, Y. H. Lai, Y. Sen Sun, *Polymer (Guildf)*. **2009**, *50*, 1764–1777.
- [168] Y. S. Kim, C. F. Welch, R. P. Hjelm, N. H. Mack, A. Labouriau, E. B. Orlor, *Macromolecules* **2015**, *48*, 2161–2172.
- [169] R. F. Silva, M. De Francesco, A. Pozio, *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 3211–3219.
- [170] S. A. Berlinger, P. J. Dudenas, A. Bird, X. Chen, G. Freychet, B. D. McCloskey, A. Kusoglu, A. Z. Weber, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2020**, *2*, 5824–5834.
- [171] V. O. Kollath, Y. Liang, F. D. Mayer, X. Ma, C. Korzeniewski, K. Karan, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 9578–9585.
- [172] R. Buzzoni, S. Bordiga, G. Ricchiardi, G. Spoto, A. Zecchina, *J. Phys. Chem* **1995**, *99*, 11937–11951.
- [173] A. Gruger, A. Régis, T. Schmatko, P. Colomban, *Vib. Spectrosc.* **2001**, *26*, 215–225.
- [174] N. Chourdakis, G. A. Voyiatzis, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2007**, *45*, 2509–2517.
- [175] J. -L. Bribes, M. El Boukari, J. Maillols, *J. Raman Spectrosc.* **1991**, *22*, 275–279.
- [176] T. Böhm, R. Moroni, M. Breitwieser, S. Thiele, S. Vierrath, *J. Electrochem. Soc.* **2019**, *166*, F3044–F3051.

- [177] X. Luo, G. Lau, M. Tesfaye, C. R. Arthurs, I. Cordova, C. Wang, M. Yandrasits, A. Kusoglu, *J. Electrochem. Soc.* **2021**, *168*, 104517.
- [178] Y. Liu, J. L. Horan, G. J. Schlichting, B. R. Caire, M. W. Liberatore, S. J. Hamrock, G. M. Haugen, M. A. Yandrasits, S. Seifert, A. M. Herring, *Macromolecules* **2012**, *45*, 7495–7503.
- [179] J. Niu, S. Zhang, Y. Li, X. Li, J. Zhang, S. Lu, Q. He, *Polymer (Guildf)*. **2023**, *273*, 125869.
- [180] G. A. Giffin, G. M. Haugen, S. J. Hamrock, V. Di Noto, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 822–834.
- [181] V. Di Noto, M. Piga, E. Negro, G. A. Giffin, S. Polizzi, T. A. Zawodzinski, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 18960–18969.
- [182] Q. Deng, C. A. Wilkie, R. B. Moore, K. A. Mauritz, *Polymer (Guildf)*. **1998**, *39*, 5961–5972.
- [183] T. B. Douglas, J. L. Dever, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 4826–4829.
- [184] V. Di Noto, M. Piga, S. Lavina, E. Negro, K. Yoshida, R. Ito, T. Furukawa, *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 1431–1444.
- [185] B. Mecheri, V. Felice, Z. Zhang, A. D’Epifanio, S. Licocchia, A. C. Tavares, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 20820–20829.
- [186] M. Sgambetterra, S. Brutti, V. Allodi, G. Mariotto, S. Panero, M. A. Navarra, *Energies* **2016**, *9*, 272.
- [187] E. J. Roche, M. Pineri, R. Duplessix, A. M. Levelut, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1981**, *19*, 1–11.
- [188] A. Kusoglu, S. Savagatrup, K. T. Clark, A. Z. Weber, *Macromolecules* **2012**, *45*, 7467–7476.
- [189] S. R. Choi, D. Y. Kim, W. Y. An, S. Choi, K. Park, S. D. Yim, J. Y. Park, *Mater. Sci. Energy Technol.* **2022**, *5*, 66–73.
- [190] B. Singh, M. Singh, M. Willert-Porada, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 9169–9183.
- [191] R. Loukrakpam, B. F. Gomes, M. Prokop, C. Bauer, M. Kutter, F. Baier, R. Kempe, C. Roth, *J. Power Sources* **2023**, *569*, 232905.
- [192] E. Pahon, D. Hissel, N. Yousfi-Steiner, *J. Power Sources* **2022**, *546*, 231895.
- [193] W. G. Grot, *Process for Making Liquid Composition of Perfluorinated Ion Exchange Polymer, and Product Thereof*, **1984**, US4433082A.
- [194] M. W. Muggli, G. D. Dahlke, D. Duchesne, T. Gerdes, P. Heimerdinger, K. Hintzer, S. Huber, M. Kutter, A. Rosin, C. Roth, A. Schmidt-Rodenkirchen, T. W. Schoettle, A. Thaler, F. Zentis, *Process for Recycling a Solid Article Including a Fluorinated Polymer*, **2023**, WO2023/111750 A1.
- [195] M. Kutter, C. Greve, A. Rosin, E. M. Herzig, T. Gerdes, C. Roth, *ECS Meet. Abstr.* **2023**, MA2023-01, 2216.
- [196] G. D. Dahlke, D. Duchesne, K. Hintzer, M. W. Muggli, T. W. Schoettle, A. Thaler, *Process for Recycling a Solid Article Including a Fluorinated Polymer*, **2021**, WO/2021/250576.
- [197] L. Ghassemzadeh, K. D. Kreuer, J. Maier, K. Müller, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 2490–2497.
- [198] Q. Chen, K. Schmidt-Rohr, *Macromolecules* **2004**, *37*, 5995–6003.

- [199] M. Robert, A. El Kaddouri, J.-C. Perrin, S. Leclerc, O. Lottin, *J. Electrochem. Soc.* **2018**, *165*, F3209–F3216.
- [200] S. Mu, C. Xu, Q. Yuan, Y. Gao, F. Xu, P. Zhao, *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *129*, 1586–1592.
- [201] S. R. Samms, S. Wasmus, R. F. Savinell, *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 1498.
- [202] Y. Li, R. Jiang, C. Gittleman, *J. Power Sources* **2020**, *478*, 228734.
- [203] L. M. Onishi, J. M. Prausnitz, J. Newman, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 10166–10173.
- [204] J. T. Hinatsu, M. Mizuhata, H. Takenaka, *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141*, 1493–1498.
- [205] G. Alberti, R. Narducci, M. Sganappa, *J. Power Sources* **2008**, *178*, 575–583.
- [206] L. Maldonado, J. C. Perrin, J. Dillet, O. Lottin, *J. Memb. Sci.* **2012**, *389*, 43–56.
- [207] O. Fernihough, M. S. Ismail, A. El-kharouf, *Membranes (Basel)*. **2022**, *12*, 430.
- [208] X. Zhang, D. Trieu, D. Zheng, W. Ji, H. Qu, T. Ding, D. Qiu, D. Qu, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2021**, *60*, 11086–11094.
- [209] K. Li, Q. Fan, H. Chuai, H. Liu, S. Zhang, X. Ma, *Trans. Tianjin Univ.* **2021**, *27*, 202–216.
- [210] S. Kumar, S. Patil, *New J. Chem.* **2015**, *39*, 6351–6357.
- [211] A. Goel, V. Kumar, S. Chaurasia, M. Rawat, R. Prasad, R. S. Anand, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 3656–3662.
- [212] B. M. Schmidt, A. K. Meyer, D. Lentz, *CrystEngComm* **2017**, *19*, 1328–1333.
- [213] F. Mack, S. Galbiati, V. Gogel, L. Jörissen, R. Zeis, *ChemElectroChem* **2016**, *3*, 770–773.
- [214] S. R. Park, D. H. Shin, S. M. Park, M. C. Suh, *RSC Adv.* **2017**, *7*, 28520–28526.
- [215] A. Weiß, S. Schindler, S. Galbiati, M. A. Danzer, R. Zeis, *Electrochim. Acta* **2017**, *230*, 391–398.
- [216] S. Dierickx, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *Electrochim. Acta* **2020**, *355*, 136764.
- [217] M. Hahn, S. Schindler, L. C. Triebs, M. A. Danzer, *Batteries* **2019**, *5*, 43.
- [218] N. Bevilacqua, M. A. Schmid, R. Zeis, *J. Power Sources* **2020**, *471*, 228469.
- [219] F. Mack, R. Laukenmann, S. Galbiati, J. A. Kerres, R. Zeis, *ECS Trans.* **2015**, *69*, 1075–1087.
- [220] C. Reichardt, M. Eschner, G. Schäfer, *J. Phys. Org. Chem.* **2001**, *14*, 737–751.
- [221] K. Tagami, M. Hashimoto, H. Ohru, *Process for Preparation of 1,2-Diketopyracene*, **2012**, WO2011-JP67019.
- [222] Y. Tang, A. M. Karlsson, M. H. Santare, M. Gilbert, S. Cleghorn, W. B. Johnson, *Mater. Sci. Eng. A* **2006**, *425*, 297–304.

## 7 Publikationsliste

### Veröffentlichte und in dieser Arbeit zu berücksichtigende Artikel

**M. Kutter**, C. Greve, M. Maier, M. Schilling, A. Mael, A. Hilgert, H. Hoffmann, W. Hagemeyer, A. Rosin, M. Muggli, R. Zeis, J. Senker, T. Böhm, E. M. Herzig, T. Gerdes, C. Roth, *J. Memb. Sci.* **2024**, 693, 122370.

DOI: 10.1016/j.memsci.2023.122370

**M. Kutter**, A. Hilgert, M. Maier, M. Schilling, C. Greve, R. Loukrakpam, W. Hagemeyer, A. Rosin, M. Muggli, E. M. Herzig, R. Zeis, T. Böhm, T. Gerdes, C. Roth, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2025**, 7, 599–610.

DOI: 10.1021/acsapm.4c02540

### Veröffentlichte und in dieser Arbeit zu berücksichtigende Patente

G. D. Dahlke, D. Duchesne, T. Gerdes, P. Heimerdinger, K. Hintzer, S. Huber, **M. Kutter**, M. W. Muggli, A. Rosin, C. Roth, A. Thaler, *Composite Including Fluorinated Polymer and Lithium Fluoride Nanoparticles and Articles Including the Same*, **2023**, WO 2023/057926 A1.

G. D. Dahlke, D. Duchesne, T. Gerdes, P. Heimerdinger, K. Hintzer, S. Huber, **M. Kutter**, M. W. Muggli, A. Rosin, C. Roth, A. Schmidt-Rodenkirchen, T. W. Schoettle, A. Thaler, F. Zentis, *Process for Recycling a Solid Article Including a Fluorinated Polymer*, **2023**, WO 2023/111750 A1.

### Veröffentlichte und in dieser Arbeit nicht zu berücksichtigende Artikel

M. McKee, **M. Kutter**, H. Williams, M.-A. Vaudreuil, M. Carta, J.-F. Masson, D. Lentz, M. F. Kühnel, N. Kornienko, *Nat. Chem.* **2024**.

<https://doi.org/10.1038/s41557-024-01650-6>

H. Hoffmann, **M. Kutter**, J. Osiewacz, M. C. Paulisch-Rinke, S. Lechner, B. Ellendorff, A. Hilgert, I. Manke, T. Turek, C. Roth, *EES Catal.* **2024**, 2, 286–299.

DOI: 10.1039/D3EY00220A

R. Loukrakpam, B. F. Gomes, M. Prokop, C. Bauer, **M. Kutter**, F. Baier, R. Kempe, C. Roth, *J. Power Sources* **2023**, 569, 232905.

DOI: 10.1016/j.jpowsour.2023.232905

B. F. Gomes, M. Prokop, T. Bystron, R. Loukrakpam, J. Melke, C. M. S. Lobo, M. Fink, M. Zhu, E. Voloshina, **M. Kutter**, H. Hoffmann, K. V. Yusenko, A. Guilherme Buzanich, B. Röder, K. Bouzek, B. Paulus, C. Roth, *ACS Catal.* **2022**, 12, 11472–11484.

DOI: 10.1021/acscatal.2c02630

H. Hoffmann, M. Paulisch, M. Gebhard, J. Osiewacz, **M. Kutter**, A. Hilger, T. Arlt, N. Kardjilov, B. Ellendorff, F. Beckmann, H. Markötter, M. Luik, T. Turek, I. Manke, C. Roth, *J. Electrochem. Soc.* **2022**, 169, 044508.

DOI: 10.1149/1945-7111/ac6220

B. F. Gomes, M. Prokop, T. Bystron, R. Loukrakpam, C. M. S. Lobo, **M. Kutter**, T. E. Günther, M. Fink, K. Bouzek, C. Roth, *J. Electroanal. Chem.* **2022**, *918*, 116450.  
DOI: 10.1016/j.jelechem.2022.116450

P. Rietsch, M. Zeyat, O. Hübner, K. Hoffmann, **M. Kutter**, A. Paskin, J. Uhlig, D. Lentz, U. Resch-Genger, S. Eigler, *J. Phys. Chem. B* **2021**, *125* (4), 1207–1213.  
DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c08851

### **Beiträge zu wissenschaftlichen Konferenzen**

Perfluorinated Additives Improving HT-PEM Fuel Cell Performance, **M. Kutter**, M. Zeyat, G. A. El-Nagar, B. Lobo, D. Lentz, C. Roth, 71th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry 2020, 31.08. – 04.09.2020, Belgrade, Serbia (Posterbeitrag).

Perfluorinated Additives Improving HT-PEM Fuel Cell Performance, **M. Kutter**, M. Zeyat, G. A. El-Nagar, B. Lobo, D. Lentz, C. Roth, Electrochemistry Undercover 2020, 23.09. – 24.09.2020, Berlin, Germany (Posterbeitrag).

Metal Fluoride Particles to Enhance Durability of Composite Membranes at IT-PEM Fuel Cell Operating Temperatures, **M. Kutter**, A. Hilgert, W. Hagemeyer, A. Rosin, T. Gerdes, C. Roth, 241st ECS Meeting, 29.05. – 02.06.2022, Vancouver, Canada (Präsentation).

PAHs-based Additives Improving ORR Performance at HT-PEM Fuel Cell Operating Conditions, **M. Kutter**, B. F. Gomes, R. Loukrakpam, J. Ptach, C. Roth, Electrochemistry 2022, 27.09. – 30.09.2022, Berlin, Germany (Posterbeitrag).

Recycling of PFSA-based Membranes and their Re-Application in PEM Fuel Cells, **M. Kutter**, C. Greve, A. Rosin, E. M. Herzig, T. Gerdes, C. Roth, 243rd ECS Meeting, 28.05. – 02.06.2023, Boston, United States (Präsentation).

## 8 Anhang

### 8.1 Chemikalien und Materialien

1-Propanol (GPR RECTAPUR), 2-Propanol (AnalaR NORMAPUR) und Ethanol (> 99,9%) wurden von VWR Chemicals bezogen. Schwefelsäure (95 – 97%), Methanol (99,8%), Tetrahydrofuran (99%), *N,N*-Dimethylformamid ( $\geq 99,8\%$ ), 1,3-Diphenylacetylen (98%), 1,4-Dioxan (99,8%, anhydrous) sowie Methanol (99,8%, anhydrous) wurden von Sigma Aldrich bezogen. Phenylacetylen (> 98%), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) ( $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ; > 97%), Acenaphthenquinon (> 98%), 5-Brom-1,10-phenanthrolin (> 98%), und Diphenylether (> 99%) stammen von Tokyo Chemical Industry (TCI). Das Wasserstoffperoxid wurde von Fisher Scientific bezogen. Kaliumcarbonat ( $\geq 99\%$ , Ph. Eur.) stammt von Roth. *n*-Pentan und Dichlormethan für die Säulenchromatographie stammen aus der Chemikalienausgabe der Universität Bayreuth und sind nicht weiter definiert. 1,3-Bis(pentafluorphenyl)propan-2-on wurde nach der Literaturvorschrift von Reichardt et al.<sup>[220]</sup> synthetisiert. 1,2-Diketopyracen wurde nach der Literaturvorschrift von Tagami et al.<sup>[221]</sup> synthetisiert.

### 8.2 Ergänzende Daten: Kompositmembranen für IT-PEMFC-Anwendungen

*REM-Querschnitte der LiF-Kompositmembranen*

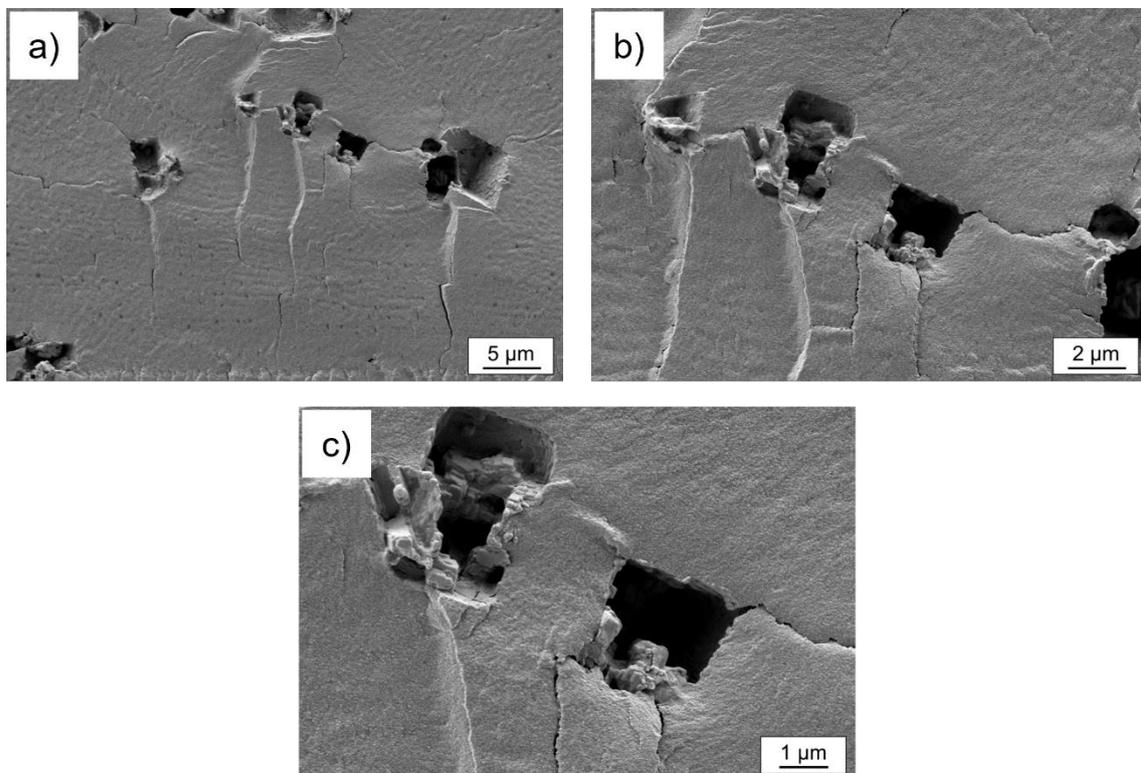


Abbildung 55. REM-Aufnahmen von Querschnitten einer LiF(k)-Kompositmembran bei einer Vergrößerung von 2,5 k (a), 6 k (b) und 10 k (c). Reprinted (adapted) with permission from M. Kutter, A. Hilgert, M. Maier, M. Schilling, C. Greve, R. Loukrakpam, W. Hagemeier, A. Rosin, M. Muggli, E. M. Herzig, R. Zeis, T. Böhm, T. Gerdes, C. Roth, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2025**, 7, 599–610. Copyright 2025 American Chemical Society.

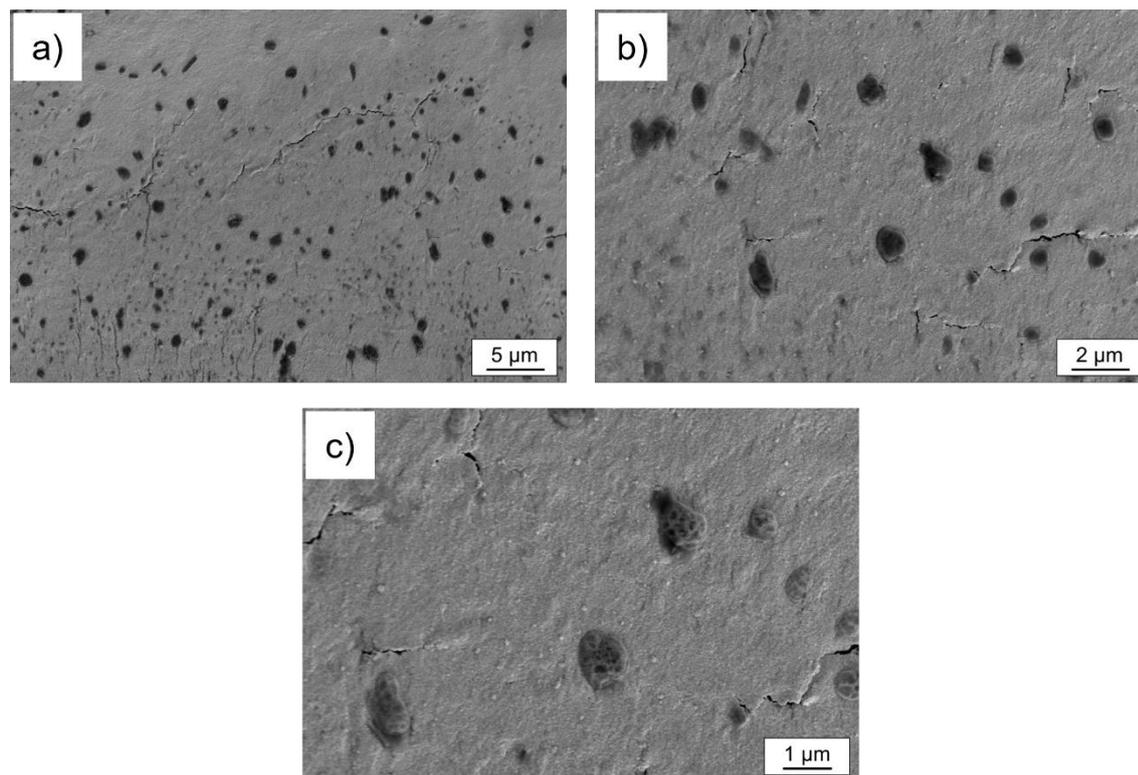


Abbildung 56. REM-Aufnahmen von Querschnitten einer LiF(m)-Kompositmembran bei einer Vergrößerung von 2,5 k (a), 6 k (b) und 10 k (c). Reprinted (adapted) with permission from M. Kutter, A. Hilgert, M. Maier, M. Schilling, C. Greve, R. Loukrakpam, W. Hagemeyer, A. Rosin, M. Muggli, E. M. Herzig, R. Zeis, T. Böhm, T. Gerdes, C. Roth, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2025**, 7, 599–610. Copyright 2025 American Chemical Society.

### SAXS-Messungen

Tabelle 8.  $q$ -Position, Kanalgrößen und  $d$ -Abstand, ermittelt durch SAXS-Datenanalyse für die 800EW-Membran und die LiF(m)-Kompositmembran unter trockenen Bedingungen und voller Befeuchtung bei 25 °C. Reprinted (adapted) with permission from M. Kutter, A. Hilgert, M. Maier, M. Schilling, C. Greve, R. Loukrakpam, W. Hagemeyer, A. Rosin, M. Muggli, E. M. Herzig, R. Zeis, T. Böhm, T. Gerdes, C. Roth, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2025**, 7, 599–610. Copyright 2025 American Chemical Society.

Membran	$q$ -Position [ $\text{\AA}^{-1}$ ]	Kanaldurchmesser $d$ [nm]	$d$ -Abstand [ $\text{\AA}$ ]	Halbwertsbreite (FWHM)
800EW (dry)	$0,183 \pm 0,001$	$2,29 \pm 0,01$	34,3	$0,065 \pm 0,004$
800EW (wet)	$0,173 \pm 0,002$	$2,42 \pm 0,03$	36,3	$0,060 \pm 0,005$
800EW + LiF(m) (dry)	$0,193 \pm 0,001$	$2,17 \pm 0,01$	32,5	$0,071 \pm 0,002$
800EW + LiF(m) (wet)	$0,172 \pm 0,002$	$2,44 \pm 0,03$	36,5	$0,068 \pm 0,005$

*Testparameter und Daten der OCV-Alterungs- bzw. Lastwechselalterungstests*

Tabelle 9. Testparameter der OCV-Alterungstests bzw. der Lastwechselalterungstests bei LT-PEMFC-Bedingungen (80 °C). Reprinted (adapted) with permission from M. Kutter, A. Hilgert, M. Maier, M. Schilling, C. Greve, R. Loukrakpam, W. Hagemeyer, A. Rosin, M. Muggli, E. M. Herzig, R. Zeis, T. Böhm, T. Gerdes, C. Roth, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2025**, 7, 599–610. Copyright 2025 American Chemical Society.

Parameter	Anode	Kathode
Gas-Temperatur [°C]	85	85
Zell-Temperatur [°C]	80	80
Gegendruck (absolut) [bar]	2,5	2,3
Flussrate [l min <sup>-1</sup> ]	0,5	1,5
Relative Feuchte [%]	50	30
Taupunkt [°C]	68,3	57,1

Tabelle 10. Testparameter der OCV-Alterungstests bzw. der Lastwechselalterungstests bei IT-PEMFC-Bedingungen (120 °C). Reprinted (adapted) with permission from M. Kutter, A. Hilgert, M. Maier, M. Schilling, C. Greve, R. Loukrakpam, W. Hagemeyer, A. Rosin, M. Muggli, E. M. Herzig, R. Zeis, T. Böhm, T. Gerdes, C. Roth, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2025**, 7, 599–610. Copyright 2025 American Chemical Society.

Parameter	Anode	Kathode
Gas-Temperatur [°C]	120	120
Zell-Temperatur [°C]	120	120
Gegendruck (absolut) [bar]	2,5	2,3
Flussrate [l min <sup>-1</sup> ]	0,5	1,5
Relative Feuchte [%]	20	20
Taupunkt [°C]	76	76

Tabelle 11. Testparameter der OCV-Alterungstests bei IT-PEMFC-Bedingungen (130 °C).<sup>[82]</sup>

Parameter	Anode	Kathode
Gas-Temperatur [°C]	130	130
Zell-Temperatur [°C]	130	130

Gegendruck (absolut) [bar]	2,5	2,3
Flussrate [ $\text{l min}^{-1}$ ]	0,5	1,5
Relative Feuchte [%]	20	20
Taupunkt [ $^{\circ}\text{C}$ ]	83,7	83,7

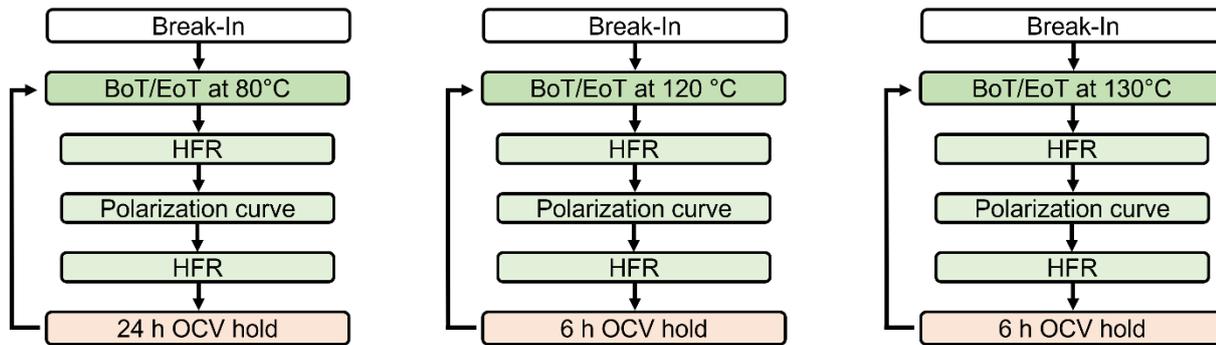


Abbildung 57. Darstellung der OCV-Testprotokolle für 80 °C (a), 120 °C (b) und 130 °C (c). Reprinted (adapted) with permission from M. Kutter, A. Hilgert, M. Maier, M. Schilling, C. Greve, R. Loukrakpam, W. Hagemeyer, A. Rosin, M. Muggli, E. M. Herzig, R. Zeis, T. Böhm, T. Gerdes, C. Roth, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2025**, *7*, 599–610. Copyright 2025 American Chemical Society.

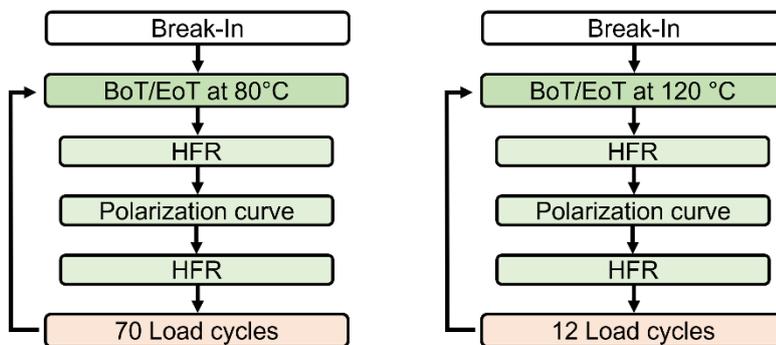


Abbildung 58. Darstellung der Lastwechselalterungstestprotokolle für 80 °C (a) und 120 °C (b).

(b).

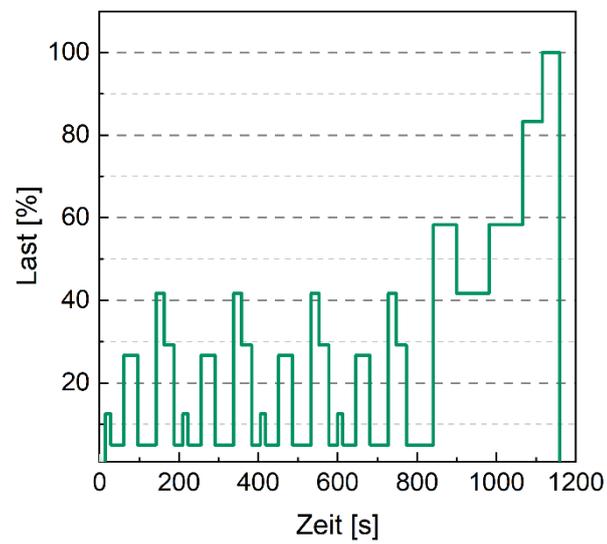


Abbildung 59. Darstellung eines Lastprofils basierend auf den "New European Driving Cycle" (NEDC) für leichte Nutzfahrzeuge. Der für Brennstoffzellen modifizierte Zyklus wird als "Fuel Cell Dynamic Load Cycle" (FC-DLC) bezeichnet.<sup>[161]</sup>

Tabelle 12. Spannungsänderung, Änderung der maximalen Leistungsdichte (PPD) und HFR-Werte vor (BoT) und nach (EoT) den OCV-Tests bei verschiedenen Betriebsbedingungen (Zunahme der PPD: + und Abnahme der PPD: -). Reprinted (adapted) with permission from M. Kutter, A. Hilgert, M. Maier, M. Schilling, C. Greve, R. Loukrakpam, W. Hagemeyer, A. Rosin, M. Muggli, E. M. Herzig, R. Zeis, T. Böhm, T. Gerdes, C. Roth, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2025**, 7, 599–610. Copyright 2025 American Chemical Society.

Membran	Testparameter	Spannungsänderung [mV h <sup>-1</sup> ]	PPD-Änderung [mW cm <sup>-2</sup> ]	HFR (BoT) [mΩ cm <sup>2</sup> ]	HFR (EoT) [mΩ cm <sup>2</sup> ]
800EW	80 °C	0,51	- 22	-	-
800EW + LiF(m)	50/30% RH 2,5/2,3 bara	0,06	- 12	-	-
800EW	120 °C	95,33	+ 4	162	165
800EW + LiF(m)	20/20% RH 2,5/2,3 bara	11,46	+ 11	142	123
800EW	130 °C	74,00	-	-	-
800EW + LiF(m)	20/20% RH 2,5/2,3 bara	1,40	- 3	-	-

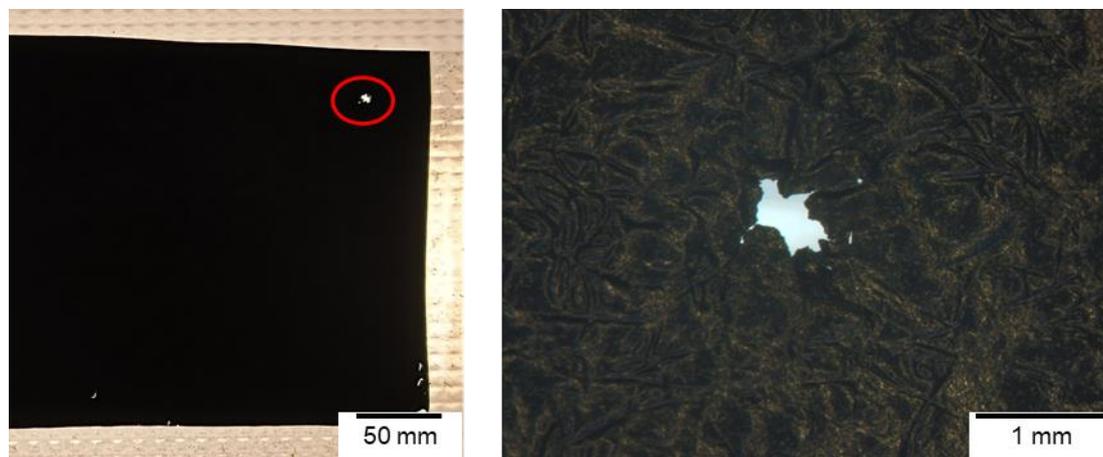


Abbildung 60. Lichtmikroskopaufnahmen der 800EW-Membran nach dem OCV-Test bei 130 °C: Das Loch in der MEA ist rot markiert.

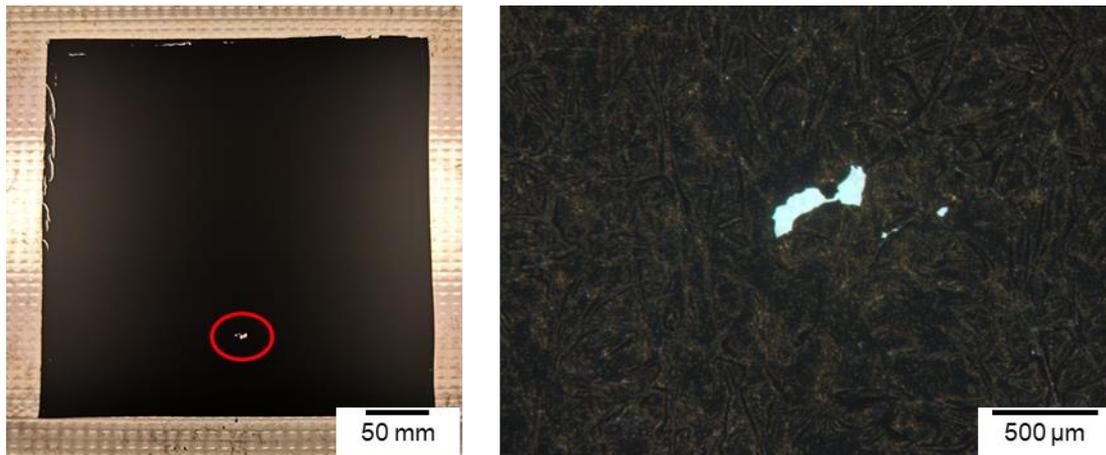


Abbildung 61. Lichtmikroskopaufnahmen der LiF(m)-Kompositmembran nach dem OCV-Test bei 130 °C: Das Loch in der MEA ist rot markiert.

### 8.3 Ergänzende Daten: Recycling von PFSA-basierten Membranen

*Fotos der Recyclingmembranen*

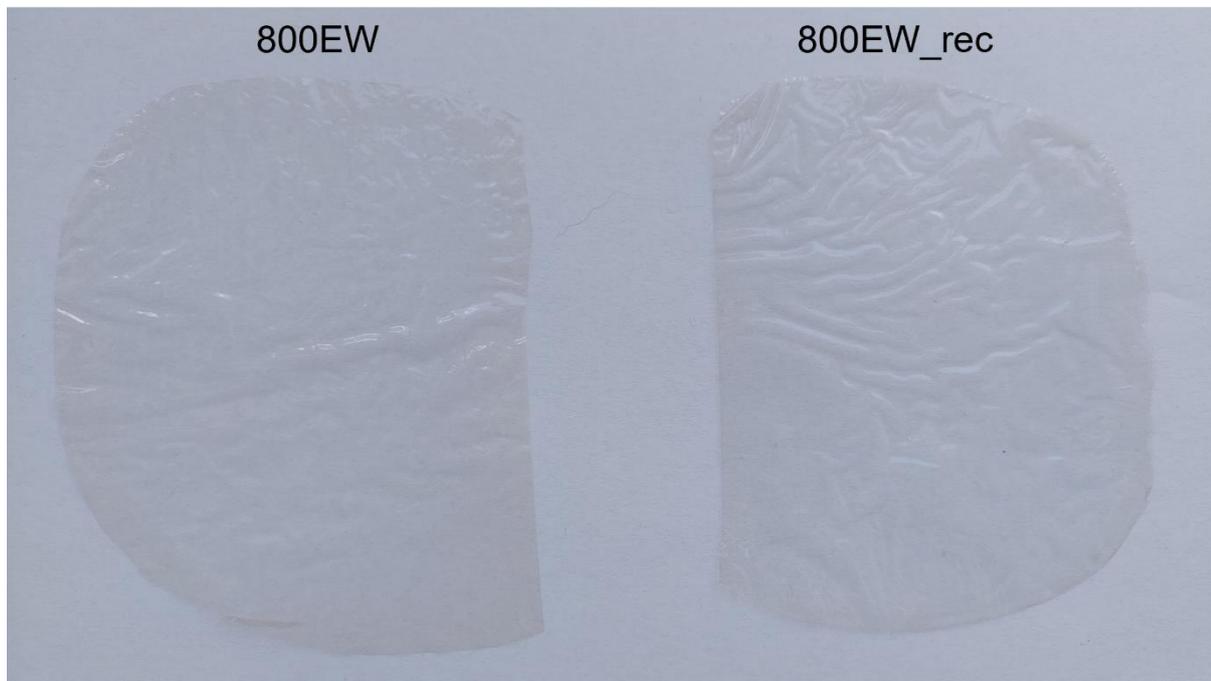


Abbildung 62. Foto der 800EW-Membran und der 800EW-Recyclingmembran.<sup>[82]</sup>

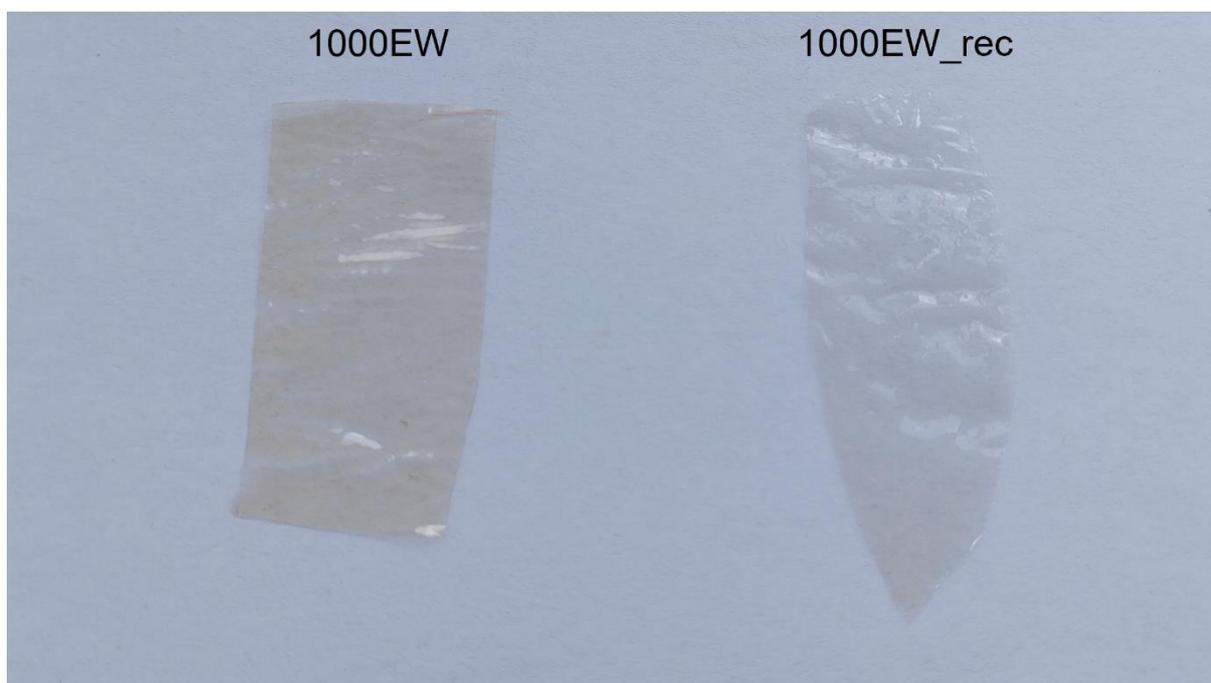


Abbildung 63. Foto der 1000EW-Membran und der 1000EW-Recyclingmembran.<sup>[82]</sup>

## Zugversuche

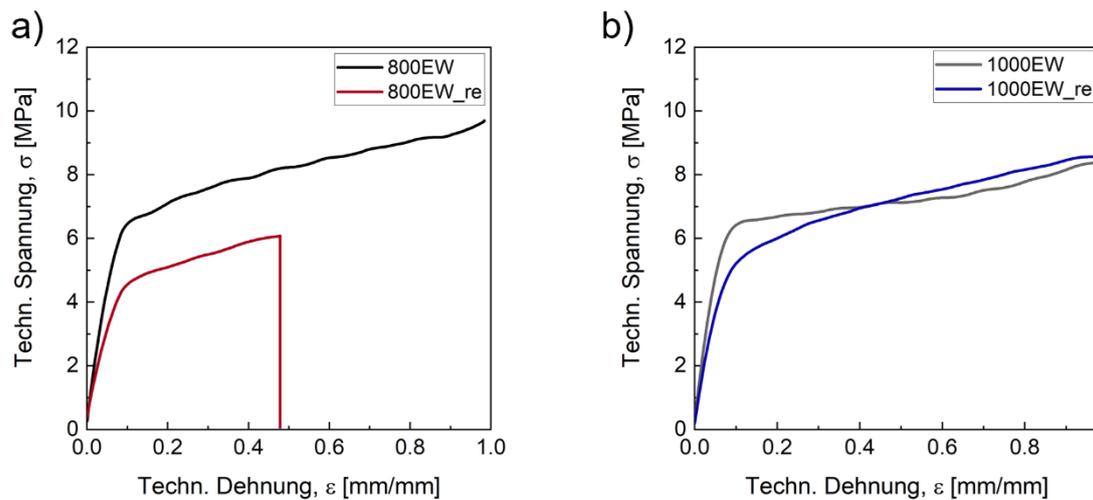


Abbildung 64. Technische Spannungs-Dehnungs-Kurven der 800EW- und der 800EW\_re-Membran (a) sowie der 1000EW- und der 1000EW\_re-Membran (b) bei 25 °C. Der Messbereich wurde auf 100% Dehnung eingestellt.<sup>[82]</sup>

Tabelle 13. Elastizitätsmodul (E), proportionale Grenzspannung/Proportionalitätsgrenze ( $\sigma_{PLS}$ ), Zugfestigkeit und Bruchdehnung berechnet nach Tang et al.<sup>[222]</sup> Die Bruchdehnung wurde nur bei 800EW\_re erreicht.<sup>[82]</sup>

	800EW	800EW_re	1000EW	1000EW_re
Young Modul [MPa]	110	77	107	83
Proportionalitätsgrenze [MPa]	6,06	4,41	6,14	5,17
Zugfestigkeit [MPa]	-	6,05	-	-
Bruchdehnung [%]	-	60	-	-

## Schwingungsspektroskopie (IR/Raman)

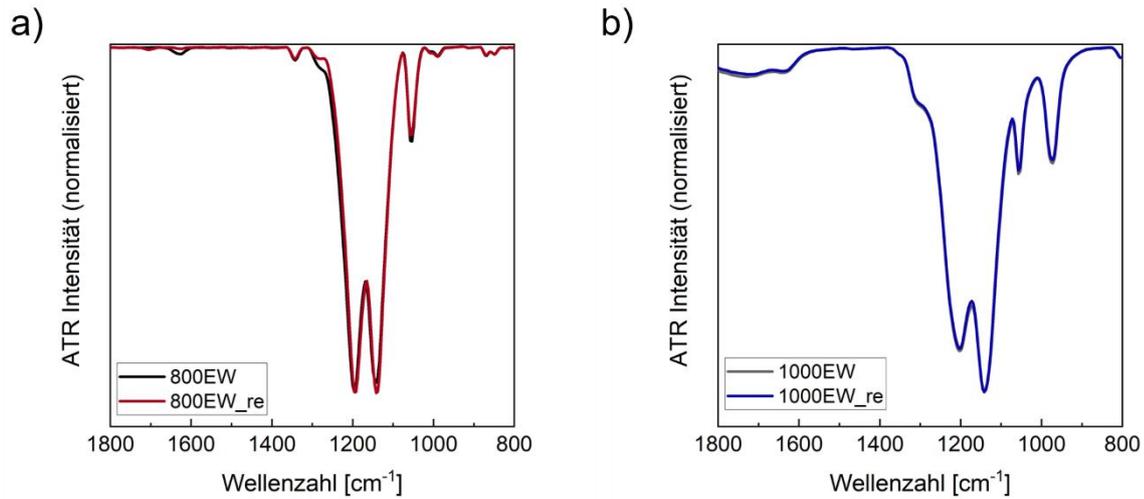


Abbildung 65. Überlagerte IR-Spektren der 800EW- und 800EW\_re-Membranen (a) und der 1000EW- und 1000EW\_re-Membranen (b).<sup>[82]</sup>

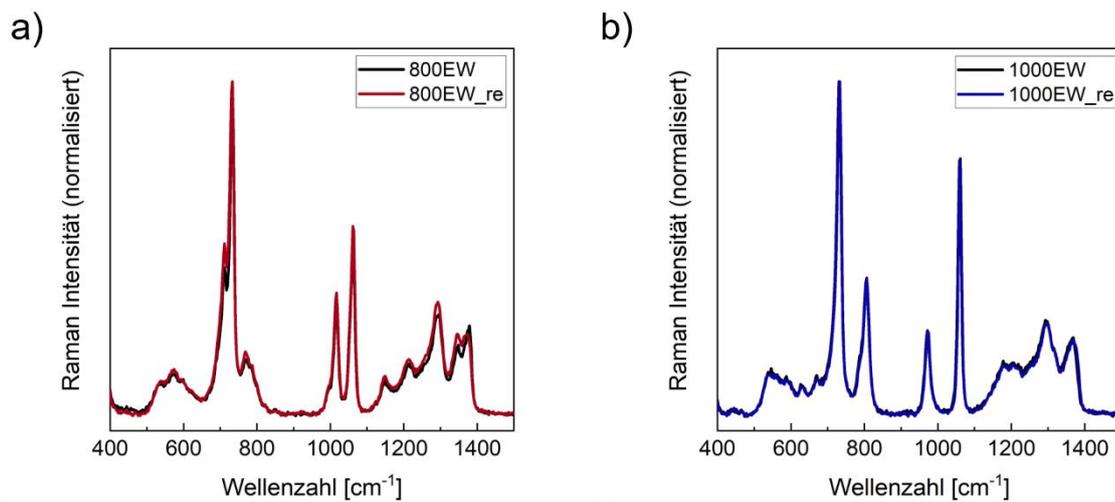
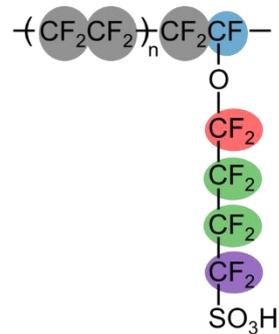
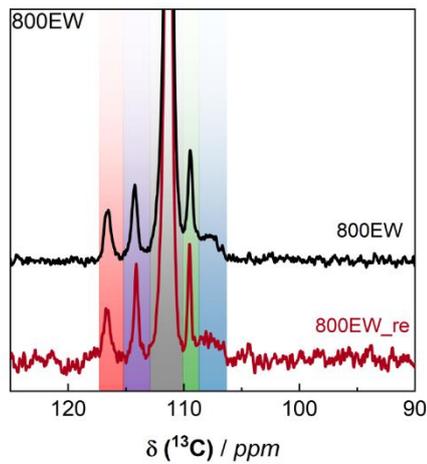


Abbildung 66. Überlagerte Raman-Spektren der 800EW- und 800EW\_re-Membranen (a) und der 1000EW- und 1000EW\_re-Membranen (b).<sup>[82]</sup>

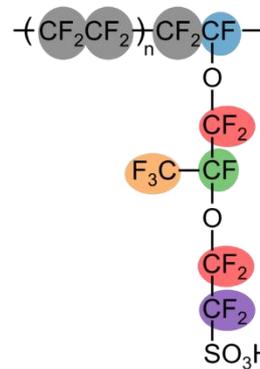
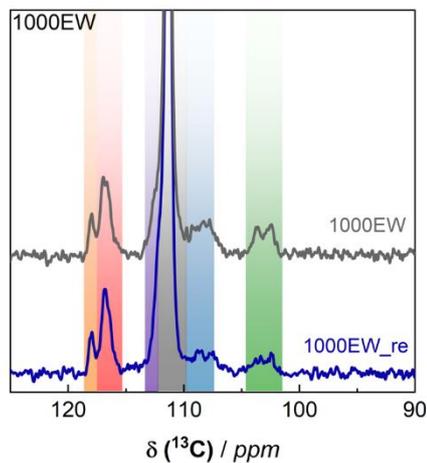
## Festkörper-NMR-Spektroskopie

a)



Short-side chain ionomer

b)



Long-side chain ionomer

Abbildung 67.  $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$  CP MAS NMR-Spektren 800EW- und 800EW\_re-Membranen (a) und der 1000EW- und 1000EW\_re-Membranen (b). Die  $\text{CF}_2$ -Rückgratresonanzen dienen als Normalisierungsstandard für die Spektren.<sup>[82]</sup>

Tabelle 14. Tabellarische Darstellung der chemischen Verschiebungen in ppm der  $^{19}\text{F}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen der 3M-800EW- und 3M-1000EW-Membranen.<sup>[82]</sup>

		$(\text{CF}_2)_{\text{backbone}}$	$\text{CF}_{\text{backbone}}$	$\text{OCF}_2$	$\text{CF}_3$	$\text{CF}$	$\text{SCF}_2$
1000 EW	$^{19}\text{F}$	-119	-135	-77		-141	-114
	$^{13}\text{C}$	111	108	117	118	103	112
		$(\text{CF}_2)_{\text{backbone}}$	$\text{CF}_{\text{backbone}}$	$\text{OCF}_2$	$\text{CF}_2$	$\text{CF}_2$	$\text{SCF}_2$
800 EW	$^{19}\text{F}$	-119	-134	-76	-115	-121	-111
	$^{13}\text{C}$	111	108	117	109		114

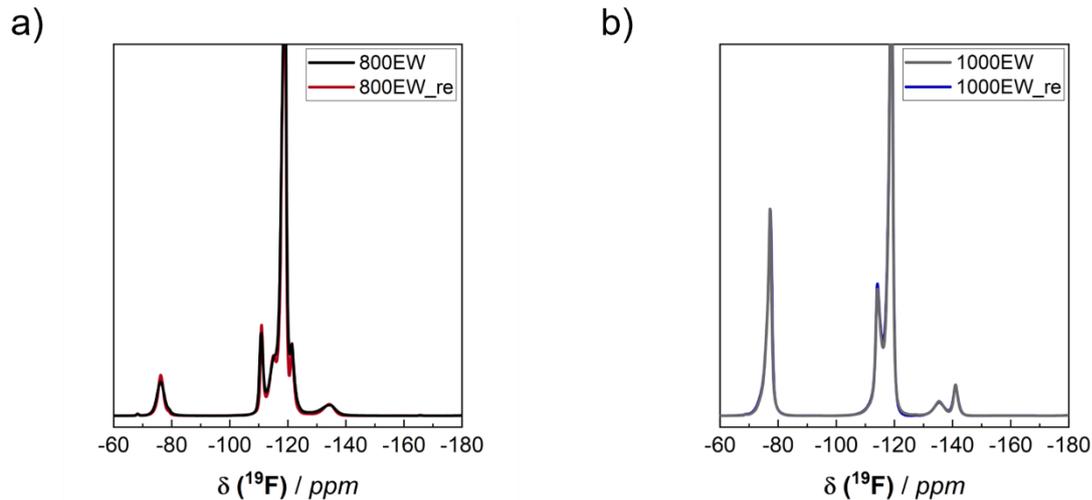


Abbildung 68. Überlagerte  $^{19}\text{F}$  MAS NMR-Spektren der 800EW- und 800EW\_re-Membranen (a) und der 1000EW- und 1000EW\_re-Membranen (b). Die  $\text{CF}_2$ -Rückgratresonanzen dienen als Normalisierungsstandard für die Spektren.<sup>[82]</sup>

#### SAXS-Messungen

Tabelle 15.  $q$ -Positionen des Ionomerpeaks und des Matrix-Knees, Kanaldurchmesser und  $d$ -Abstände, ermittelt durch SAXS-Datenanalyse für die unbehandelten und die recycelten 800EW-Membranen sowie die unbehandelten und die recycelten 1000EW-Membranen im trockenen und feuchten Zustand bei 25 °C.<sup>[82]</sup>

Membran	$q$ -Position [ $\text{\AA}^{-1}$ ] (ionomer peak)	Kanaldurchmesser $d$ [nm]	$d$ -Abstand [ $\text{\AA}$ ]	$q$ -Position [ $\text{\AA}^{-1}$ ] (matrix knee)
800EW (dry)	$0,183 \pm 0,001$	$2,29 \pm 0,01$	34,3	-
800EW (wet)	$0,173 \pm 0,002$	$2,42 \pm 0,03$	36,3	-
800EW_re (dry)	$0,190 \pm 0,001$	$2,21 \pm 0,01$	33,1	-
800EW_re (wet)	$0,174 \pm 0,001$	$2,41 \pm 0,02$	36,1	-
1000EW (dry)	$0,217 \pm 0,001$	$1,93 \pm 0,01$	29,0	$0,031 \pm 0,002$
1000EW (wet)	$0,206 \pm 0,001$	$2,03 \pm 0,01$	30,5	$0,030 \pm 0,002$
1000EW_re (dry)	$0,221 \pm 0,001$	$1,90 \pm 0,01$	28,4	$0,066 \pm 0,001$
1000EW_re (wet)	$0,213 \pm 0,001$	$1,97 \pm 0,01$	29,5	$0,068 \pm 0,001$

### Brennstoffzellentests

Tabelle 16. Maximale Leistungsdichte (PPD) und die Änderung der PPD der 800EW-Membranen und der 1000EW-Membranen bei verschiedenen Betriebsbedingungen.<sup>[82]</sup>

Membran	Testparameter	PPD [mW cm <sup>-2</sup> ]	Änderung der PPD durch Recyclingschritt [mW cm <sup>-2</sup> ]
800EW	80 °C	92 ± 2	+ 25
800EW_re	20/20% RH 1 bara	117 ± 7	
800EW	80 °C	401 ± 10	+ 65
800EW_re	50/30% RH 2,5/2,3 bara	466 ± 17	
800EW	120 °C	100 ± 2	+ 54
800EW_re	20/20% RH 2,5/2,3 bara	154 ± 2	
800EW	130 °C	87 ± 4	+ 69
800EW_re	20/20% RH 2,5/2,3 bara	156 ± 10	
1000EW	80 °C	78 ± 2	+ 22
1000EW_re	20/20% RH 1 bara	100 ± 5	
1000EW	80 °C	313 ± 6	- 65
1000EW_re	50/30% RH 2,5/2,3 bara	248 ± 5	

### Kalkulierter Druck beim hydrothermalen Recyclingprozess

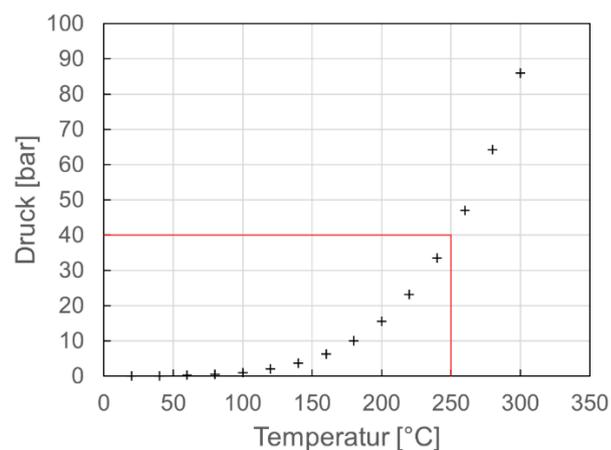


Abbildung 69. Kalkulierter Druck beim hydrothermalen Recyclingprozess im Säureaufschlussgerät. Der Druck wurde mittels eines Macros (Bertsch) basierend auf der Referenz IAPWS-IF97 berechnet.

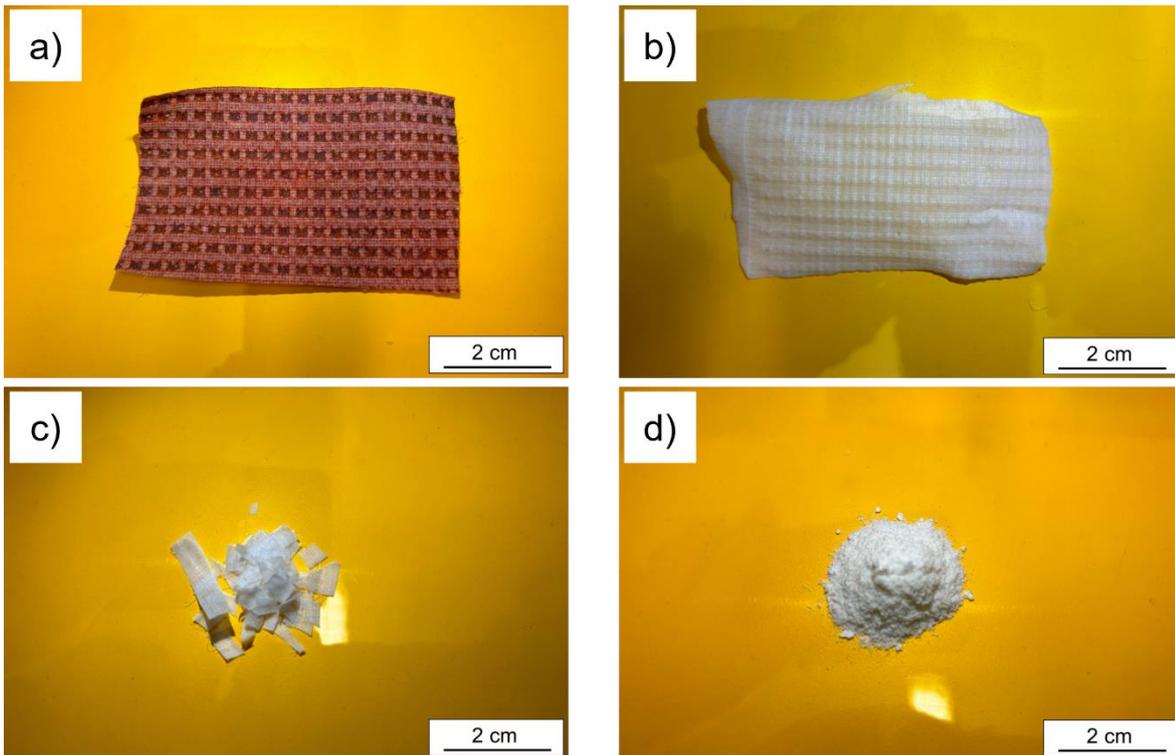
*Fotos der Chlor-Alkali-Membranen*

Abbildung 70. Foto der unbehandelten (a), der gewaschenen (b), der zerkleinerten (c) und der kryogen-gemahlene Chlor-Alkali-Membran (d).

*Foto der recycelten 1100EW Membran*

Abbildung 71. Foto der recycelten 1100EW-Membran aus der PTFE-verstärkten Chlor-Alkali-Membran.

## 8.4 Ergänzende Daten: Additivmodifikation von HT-PEMFC-Elektroden

### RDE-Testprotokoll für Pt/C + Additiv RDE-Tests

- 1) Reinigung der Messzelle
  - a. Bei neuen Glasgeräten oder beim Wechsel von Pt- zu Pt-freien Katalysatoren mit Königswasser oder Piranha-Lösung reinigen
  - b. Anschließend mit Milli-Q Wasser spülen und dreimal mit Milli-Q Wasser auskochen
  - c. Die Messzelle wird in Milli-Q Wasser aufbewahrt und unmittelbar vor dem Experiment mit frischem Milli-Q Wasser gespült
- 2) Reinigen und Polieren der Elektrode
  - a. RDE-Tips (GC mit 5 mm Durchmesser) sollten 2 min lang mit 0,3  $\mu\text{m}$  Aluminiumoxidpaste auf einem angefeuchteten Poliervelour auf Hochglanz poliert werden
  - b. Spülen mit Milli-Q Wasser; Wiederholung von Schritt a) mit 0,05  $\mu\text{m}$  Aluminiumoxidpaste
  - c. Spülen mit Milli-Q Wasser;
  - d. 5 min in einem Gemisch aus Ethanol & Milli-Q Wasser im Ultraschallbad beschallen;
  - e. Spülen mit Milli-Q Wasser;
  - f. Gesäuberte Tips mit Isopropanol und einem sauberen Tuch trocknen
- 3) Film Präparation (50,64  $\mu\text{g}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$  Beladung)
  - a. 10  $\mu\text{L}$  Tinte werden auf die GC-Elektrode aufgetragen;
  - b. Die aufgetragene Katalysatorschicht wird 30 min bei 700  $\text{U min}^{-1}$  an Raumtemperatur gedreht, um den Film zu trocknen (Drehzahl wird schrittweise auf 700  $\text{U min}^{-1}$  erhöht)
  - c. Unter dem Lichtmikroskop prüfen, ob die Oberfläche der GC-Elektrode gleichmäßig mit dem dünnen Katalysatorfilm bedeckt ist.
- 4) Elektrolytlösung
  - a.  $\text{HClO}_4$  70% (11,7 M,  $\rho = 1,67 \text{ g ml}^{-1}$  (25 °C),  $M = 100,46 \text{ g mol}^{-1}$ )  
Herstellung einer hochreinen 0,1 M  $\text{HClO}_4$ -Lösung (8,542 ml für 1 l Elektrolyt oder 4,271 ml für 500 ml Elektrolyt) mit Milli-Q Wasser
- 5) Messprotokoll – Voltammogramme
  - a. OCV-Messung für 10 min unter dem entsprechenden Gas ( $\text{O}_2$  oder  $\text{N}_2$ )
  - b. CI für iR-Kompensation bei 80%, 10 mA
  - c. Konditionierungsschritt 1: Der Elektrolyt wird 25 min mit  $\text{N}_2$  gespült (max. Flussrate: 50 – 100  $\text{ml min}^{-1}$ ), 50 CVs im Bereich: +0,1 V bis +1,0 V vs. RHE, Scanrate: 200  $\text{mV s}^{-1}$  bei 200  $\text{U min}^{-1}$
  - d. Konditionierungsschritt 2: Der Elektrolyt wird 25 min mit  $\text{O}_2$  gesättigt, 50 CVs im Bereich: +0,1 V bis +1,0 V vs. RHE, Scanrate: 200  $\text{mV s}^{-1}$  bei 200  $\text{U min}^{-1}$
  - e. ORR-Messungen bei +1,2 V  $\rightarrow$  +0,05 V  $\rightarrow$  +1,2 V vs. RHE, Scanrate: 20  $\text{mV s}^{-1}$ , 4 Zyklen bei jeweils: 100, 123, 156, 204, 278, 400, 900, 1600 und 2500  $\text{U min}^{-1}$
  - f. Kapazitive Strommessung unter  $\text{N}_2$  bei +1,2 V  $\rightarrow$  +0,05 V  $\rightarrow$  +1,2 V vs. RHE, Scanrate: 20  $\text{mV s}^{-1}$ , 4 Zyklen bei 1600  $\text{U min}^{-1}$ . Diese Messung muss vom experimentellen ORR-Strom bei 1600  $\text{U min}^{-1}$  subtrahiert werden, um jeglichen kapazitiven Strom zu eliminieren.
  - g. Oberflächenbestimmung für  $H_{\text{upd}}$ :  $\geq 3$  Zyklen bei 20, 50, 100  $\text{mV s}^{-1}$  zwischen bei +0,05 V bis +1,2 V vs. RHE. (unter  $\text{N}_2$ -Schutzgasatmosphäre)
  - h. CO-Stripping: 10 min mit  $\text{N}_2$  spülen, anschließend 10 min mit CO spülen für die CO-Adsorption, dabei wird ein konstantes Potential von 0,1 V vs. RHE angelegt (CA-Technik), danach wird 20 min lang mit  $\text{N}_2$  gespült (0,1 V vs. RHE bleibt angelegt)
  - i. Durchführung von CV-Messungen bei +0,05 V  $\rightarrow$  +1,2 V  $\rightarrow$  +0,05 V vs. RHE Scanrate: 20  $\text{mV s}^{-1}$ , 4 Zyklen bei 1600  $\text{U min}^{-1}$  (unter  $\text{N}_2$ -Schutzgasatmosphäre)
  - j. Schritt 5) wird anschließend jeweils in einer 0,1 M  $\text{HClO}_4$ -Lösung mit 0,3 M bzw. 0,7 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Lösung als Zusatz wiederholt.

## RDE-Messung

Tabelle 17. Ermittelte Grenzströme der unmodifizierten Pt/C-Tinte und den additivmodifizierten Tinten mit FI-PAK- und FI-Phen-Additiv bei 0,4 V in Gegenwart verschiedener Phosphorsäurekonzentrationen.

Elektrode	Grenzstrom bei 0,4 V & 0,0 M PA [mA cm <sup>-2</sup> ]	Grenzstrom bei 0,4 V & 0,3 M PA [mA cm <sup>-2</sup> ]	Grenzstrom bei 0,4 V & 0,7 M PA [mA cm <sup>-2</sup> ]	Verbleibender Grenzstrom bei 0,4 V & 0,7 M PA
Pt/C	-5,54	-5,03	-4,01	72%
FI-PAK	-5,79	-5,50	-4,61	80%
FI-Phen	-5,79	-5,31	-4,71	81%

Tabelle 18. Berechnete elektrochemische Oberflächen (*electrochemical surface area*, ECSA) ermittelt durch den Wasserstoffadsorptionsbereich ( $H_{\text{upd}}$ ) und CO-stripping der unmodifizierten Pt/C-Tinte und den additivmodifizierten Tinten mit FI-PAK- und FI-Phen-Additiv.

Elektrode	ECSA ( $H_{\text{upd}}$ ) [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	ECSA (CO-stripping) [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]
Pt/C	29,1	35,4
FI-PAK	25,1	34,4
FI-Phen	25,6	34,0

Tabelle 19. Berechnete Massenaktivitäten (*mass activity*, MA) der unmodifizierten Pt/C-Tinte und den additivmodifizierten Tinten mit FI-PAK- und FI-Phen-Additiv in Gegenwart verschiedener Phosphorsäurekonzentrationen.

Elektrode	Massenaktivität (MA) bei 0,0 M PA [A g <sup>-1</sup> ]	Massenaktivität (MA) bei 0,3 M PA [A g <sup>-1</sup> ]	Massenaktivität (MA) bei 0,7 M PA [A g <sup>-1</sup> ]
Pt/C	-0,076	-0,0086	-0,0079
FI-PAK	-0,10	-0,0067	-0,0084
FI-Phen	-0,083	-0,0095	-0,0077

Tabelle 20. Berechnete spezifische Aktivitäten (*specific activity*, SA) der unmodifizierten Pt/C-Tinte und den additivmodifizierten Tinten mit FI-PAK- und FI-Phen-Additiv in Gegenwart verschiedener Phosphorsäurekonzentrationen.

Elektrode	Spez. Aktivität (SA) bei 0,0 M PA [ $A g^{-1}$ ]	Spez. Aktivität (SA) bei 0,3 M PA [ $A g^{-1}$ ]	Spez. Aktivität (SA) bei 0,7 M PA [ $A g^{-1}$ ]
Pt/C	-2,2	-0,24	-0,22
FI-PAK	-2,9	-0,20	-0,24
FI-Phen	-2,4	-0,28	-0,23

#### HT-PEM-Brennstoffzellentests & DRT-Analyse

Tabelle 21. Elektrodenzusammensetzung für HT-PEMFC-Messungen.

MEA	PTFE-Anteil [%]	Additiv	Additivanteil [%]
Pt/C-Referenz	6,6	-	-
PTFE/FI-PAK	5,9	FI-PAK	7,1
FI-PAK	-	FI-PAK	13,8
PTFE/FI-Phen	6,1	FI-Phen	7,7
FI-Phen	-	FI-Phen	13,5

Tabelle 22. Massentransport-, ORR- und Protonenleitungswiderstände errechnet aus den Verteilungsfunktionen aufgenommen bei 50 mA cm<sup>-2</sup>.

Bedingungen	Zelle	MT-Widerstand [mΩ cm <sup>2</sup> ]	ORR-Widerstand [mΩ cm <sup>2</sup> ]	PT-Widerstand [mΩ cm <sup>2</sup> ]
160 °C λ = 2	Pt/C-Referenz	-	921	76
	PTFE/FI-PAK	-	899	71
	FI-PAK	-	891	70
	PTFE/FI-Phen	-	894	71
	FI-Phen	-	898	91
180 °C λ = 2	Pt/C-Referenz	-	883	86
	PTFE/FI-PAK	-	866	62
	FI-PAK	-	845	76
	PTFE/FI-Phen	-	828	79
	FI-Phen	-	836	96

Tabelle 23. Massentransport-, ORR- und Protonenleitungswiderstände errechnet aus den Verteilungsfunktionen aufgenommen bei 200 mA cm<sup>-2</sup>.

Bedingungen	Zelle	MT-Widerstand [mΩ cm <sup>2</sup> ]	ORR-Widerstand [mΩ cm <sup>2</sup> ]	PT-Widerstand [mΩ cm <sup>2</sup> ]
160 °C λ = 2	Pt/C-Referenz	128	239	53
	PTFE/FI-PAK	147	217	38
	FI-PAK	122	232	42
	PTFE/FI-Phen	120	240	44
	FI-Phen	115	248	51
180 °C λ = 2	Pt/C-Referenz	113	232	53
	PTFE/FI-PAK	135	208	40
	FI-PAK	114	224	44
	PTFE/FI-Phen	113	227	47
	FI-Phen	112	231	53

Tabelle 24. Massentransport-, ORR- und Protonenleitungswiderstände errechnet aus den Verteilungsfunktionen aufgenommen bei  $500 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Bedingungen	Zelle	MT-Widerstand [ $\text{m}\Omega \text{ cm}^2$ ]	ORR-Widerstand [ $\text{m}\Omega \text{ cm}^2$ ]	PT-Widerstand [ $\text{m}\Omega \text{ cm}^2$ ]
160 °C $\lambda = 2$	Pt/C-Referenz	91	110	53
	PTFE/FI-PAK	114	93	36
	FI-PAK	80	100	41
	PTFE/FI-Phen	83	102	44
	FI-Phen	69	108	49
180 °C $\lambda = 2$	Pt/C-Referenz	80	110	56
	PTFE/FI-PAK	98	96	38
	FI-PAK	68	104	42
	PTFE/FI-Phen	68	106	48
	FI-Phen	61	108	52

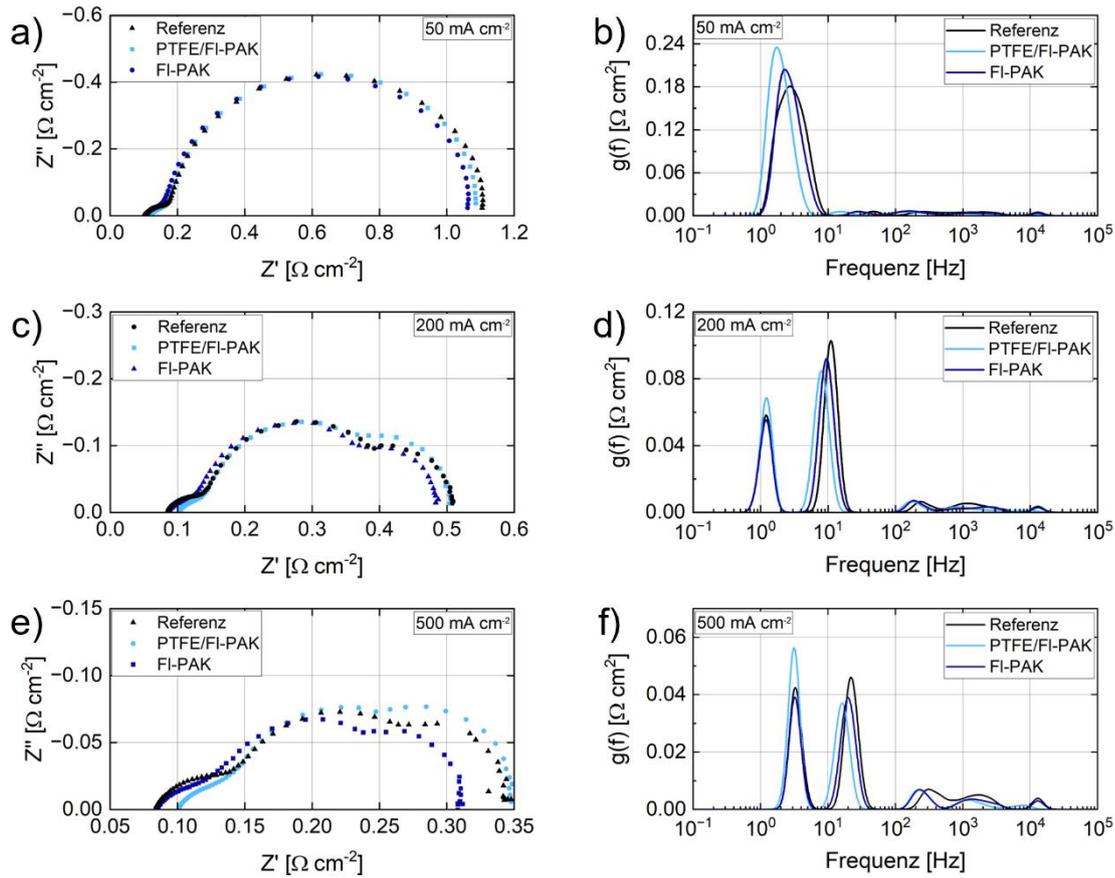


Abbildung 72. Impedanzspektren und Verteilungsfunktionen aufgenommen bei 50 mA cm<sup>-2</sup>, 200 mA cm<sup>-2</sup> & 500 mA cm<sup>-2</sup> der Referenzelektrode mit PTFE (6,6%), einer PTFE (5,9%)/FI-PAK (7,1%)-Elektrode und einer FI-PAK (13,8%)-Elektrode ohne PTFE gemessen bei 160 °C,  $\lambda_{\text{Air}} = 2$ .

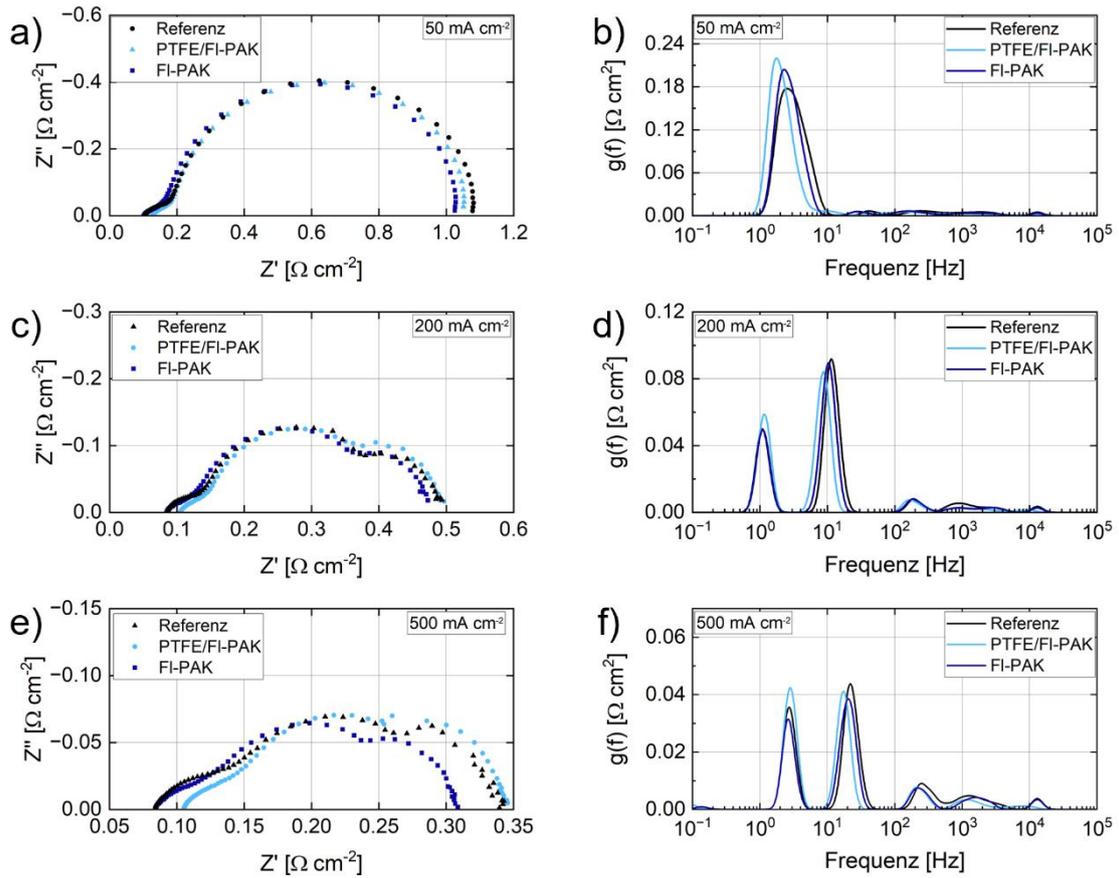


Abbildung 73. Impedanzspektren und Verteilungsfunktionen aufgenommen bei 50 mA cm<sup>-2</sup>, 200 mA cm<sup>-2</sup> & 500 mA cm<sup>-2</sup> der Referenzelektrode mit PTFE (6,6%), einer PTFE (5,9%)/FI-PAK (7,1%)-Elektrode und einer FI-PAK (13,8%)-Elektrode ohne PTFE gemessen bei 180 °C,  $\lambda_{\text{Air}} = 2$ .

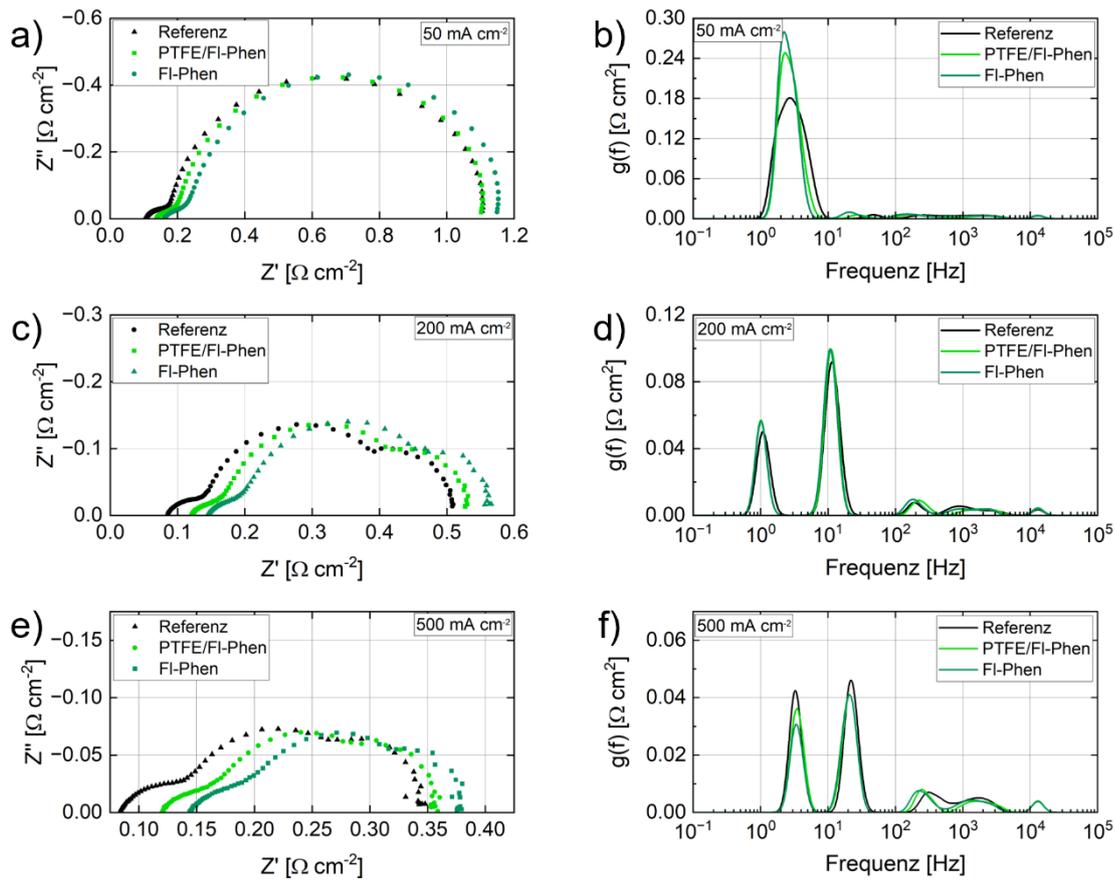


Abbildung 74. Impedanzspektren und Verteilungsfunktionen aufgenommen bei  $50 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $200 \text{ mA cm}^{-2}$  &  $500 \text{ mA cm}^{-2}$  der Referenzelektrode mit PTFE (6,6%), einer PTFE (6,1%)/FI-Phen (7,7%)-Elektrode und einer FI-Phen (13,5%)-Elektrode ohne PTFE gemessen bei  $160 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\lambda_{\text{Air}} = 2$ .

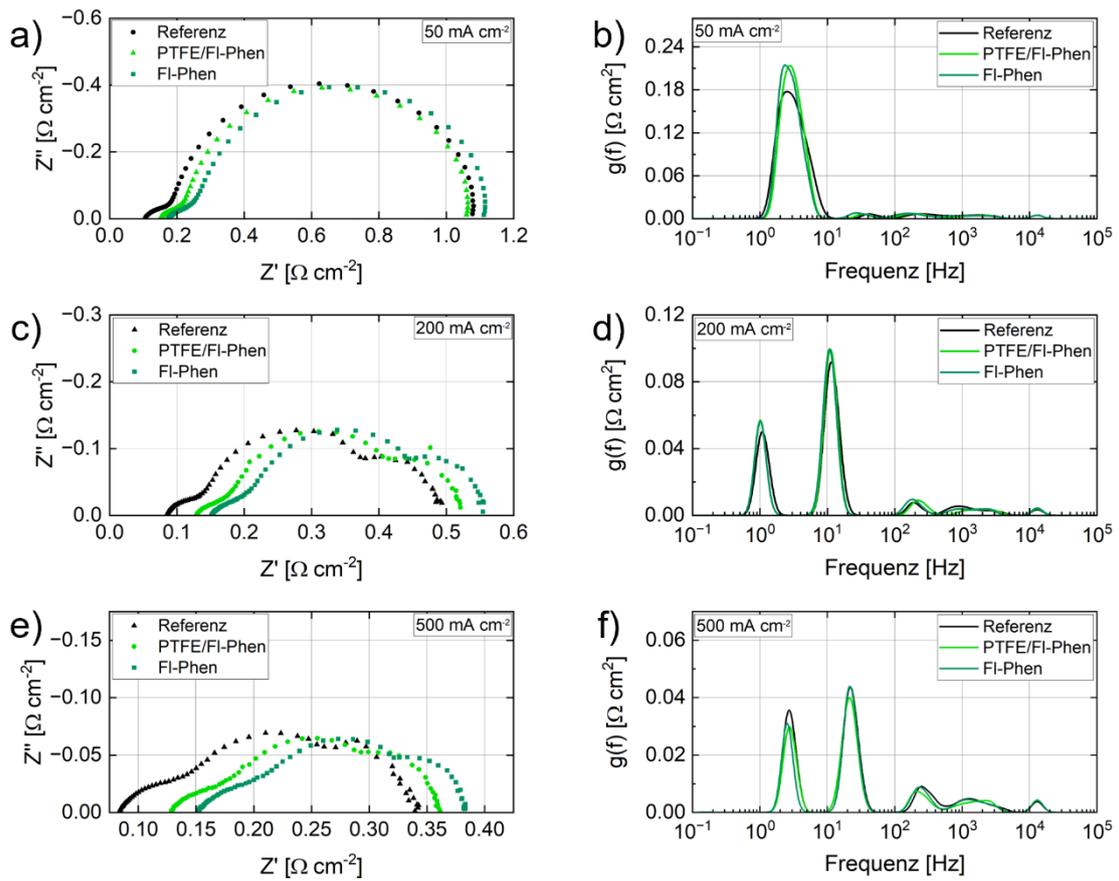


Abbildung 75. Impedanzspektren und Verteilungsfunktionen aufgenommen bei 50 mA cm<sup>-2</sup>, 200 mA cm<sup>-2</sup> & 500 mA cm<sup>-2</sup> der Referenzelektrode mit PTFE (6,6%), einer PTFE (6,1%)/FI-Phen (7,7%)-Elektrode und einer FI-Phen (13,5%)-Elektrode ohne PTFE gemessen bei 180 °C,  $\lambda_{\text{Air}} = 2$ .

*In-situ XAS-Messungen*

Tabelle 25. EXAFS-Parameter für den Pt-Katalysator mit und ohne FI-Phen-Additiv an der Pt  $L_3$ -Kante. Die elektrochemischen Messungen wurden in einem 1 M  $\text{HClO}_4$  Elektrolyten durchgeführt.

Elektrode	$E$ vs. RHE	$N_{\text{Pt-Pt}}$	$R_{\text{Pt-Pt}}$ [Å]	$N_{\text{Pt-O}}$	$R_{\text{Pt-O}}$ [Å]	$\Delta E_0$	$\sigma^2$ [Å <sup>2</sup> ]
Pt-Referenz	-	12,0	2,76	-	-	7,3	0,0042
Pt-Katalysator (in $\text{HClO}_4$ )	250 mV	12,0	2,75	0	-	7,6	0,00604
	500 mV	12,0	2,75	0,3	-	7,8	0,00631
	700 mV	11,4	2,75	0,4	2,10	7,1	0,00658
	800 mV	11,1	2,75	0,4	2,10	6,9	0,00667
	900 mV	11,0	2,75	0,4	2,10	7,1	0,00643
Pt-Katalysator mit FI-Phen (in $\text{HClO}_4$ )	250 mV	10,6	2,74	0,1	1,98	6,0	0,00650
	500 mV	10,2	2,74	0,5	2,03	6,3	0,00714
	700 mV	10,3	2,74	0,4	2,01	7,0	0,00707
	800 mV	9,8	2,74	0,5	2,03	6,3	0,00679
	900 mV	10,1	2,74	0,6	2,01	6,2	0,00735

## Abkürzungsverzeichnis

<u>Abkürzung</u>	<u>Bedeutung</u>
AST	Beschleunigter Stress-/Alterungstest (engl. <i>accelerated stress test</i> )
bb	Rückgrat (engl. <i>backbone</i> )
BET	Brunauer-Emmett-Teller Analyse
BoL	Lebensbeginn (engl. <i>begin of life</i> )
BoT	Testbeginn (engl. <i>begin of test</i> )
BPP	Bipolarplatte (engl. <i>bipolar plate</i> )
CCM	Katalysatorbeschichtete Membran (engl. <i>catalyst coated membrane</i> )
CL	Katalysatorschicht (engl. <i>catalyst layer</i> )
CV	Cyclovoltammetrie (engl. <i>cyclic voltammetry</i> )
DFT	Dichtefunktionaltheorie (engl. <i>density functional theory</i> )
DLS	Dynamische Lichtstreuung (engl. <i>dynamic light scattering</i> )
DMA	Dynamisch-mechanisch Analyse (engl. <i>dynamic mechanical analysis</i> )
DRT	Verteilung der Relaxationszeiten (engl. <i>distribution of relaxation times</i> )
DVS	Dynamische Wasserdampfsorption (engl. <i>dynamic vapor sorption</i> )
ECSA	Elektrochemisch aktive Katalysatoroberfläche (engl. <i>electrochemical active surface area</i> )
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie (engl. <i>electrochemical impedance spectroscopy</i> )
EoL	Lebensende (engl. <i>end of life</i> )
EoT	Testende (engl. <i>end of test</i> )
EW	Äquivalentgewicht (engl. <i>equivalent weight</i> )
EXAFS	Röntgenabsorptions-Feinstrukturspektroskopie (engl. <i>extended X-ray absorption fine structure</i> )
FER	Fluoridfreisetzungsrate (engl. <i>fluoride emission rate</i> )
FC	Brennstoffzelle (engl. <i>fuel cell</i> )
FFT	Schnelle Fourier-Transformation (engl. <i>fast Fourier transform</i> )
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (engl. <i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i> )
FRR	Fluoridfreisetzungsrate (engl. <i>fluoride release rate</i> )
FWHM	Halbwertsbreite (engl. <i>full-width half-maximum</i> )
GDE	Gasdiffusionselektrode (engl. <i>gas diffusion electrode</i> )

---

GDL	Gasdiffusionsschicht (engl. <i>gas diffusion layer</i> )
HFR	Hochfrequenzwiderstand (engl. <i>high frequency resistance</i> )
HOR	Wasserstoffoxidationsreaktion (engl. <i>hydrogen oxidation reaction</i> )
HPA	Heteropolysäure (engl. <i>heteropolyacid</i> )
HT	Hochtemperatur (engl. <i>high temperature</i> )
H <sub>upd</sub>	Wasserstoffadsorptionsbereich (engl. <i>hydrogen underpotential deposition</i> )
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (engl. <i>inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy</i> )
IEC	Ionenaustauschkapazität (engl. <i>ion exchange capacity</i> )
IT	Mitteltemperatur (engl. <i>intermediate temperature</i> )
LSC	Lange Seitenkette (engl. <i>long-side chain</i> )
LSV	Linear Sweep Voltammetry
LT	Niedertemperatur (engl. <i>low temperature</i> )
MA	Massenaktivität (engl. <i>mass activity</i> )
MEA	Membran-Elektroden-Einheit (engl. <i>membrane electrode assembly</i> )
MOF	Metallorganische Gerüstverbindung (engl. <i>metal organic framework</i> )
MPL	Mikroporöse Schicht (engl. <i>microporous layer</i> )
MS	Massenspektrometrie (engl. <i>mass spectrometry</i> )
MT	Massentransport (engl. <i>mass transport</i> )
MW	Molekulargewicht/Molekülmasse (engl. <i>molecular weight</i> )
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie (engl. <i>nuclear magnetic resonance spectroscopy</i> )
OCV	Leerlaufspannung (engl. <i>open circuit potential</i> )
ORR	Sauerstoffreduktionsreaktion (engl. <i>oxygen reduction reaction</i> )
PA	Phosphorsäure (engl. <i>phosphoric acid</i> )
PBI	Polybenzimidazol (engl. <i>polybenzimidazole</i> )
PEEK	Polyetheretherketon (engl. <i>polyether ether ketone</i> )
PEM	Polymerelektrolytmembran (engl. <i>polymer electrolyte membrane</i> )
PFSA	Perfluorsulfonsäure (engl. <i>perfluorosulfonic acid</i> )
PTFE	Polytetrafluorethylen (engl. <i>polytetrafluoroethylene</i> )
PPD	Maximale Leistungsdichte (engl. <i>peak power density</i> )
PVDF	Polyvinylidenfluorid (engl. <i>polyvinylidene fluoride</i> )

---

RDE	Rotierende Scheibenelektrode (engl. <i>rotating disk electrode</i> )
REM	Rasterelektronenmikroskop (engl. <i>scanning electron microscope, SEM</i> )
RH	Relative Feuchte / Relative Feuchtigkeit (engl. <i>relative humidity</i> )
RHE	Reversible Wasserstoffelektrode (engl. <i>reversible hydrogen electrode</i> )
RRDE	Rotierende Ring-Scheibenelektrode (engl. <i>rotating ring-disk electrode</i> )
SA	Spezifische Aktivität (engl. <i>specific activity</i> )
SAXS	Kleinwinkel-Röntgenstreuung (engl. <i>small angle X-ray scattering</i> )
sc	Seitenkette (engl. <i>side chain</i> )
SSC	Kurze Seitenkette (engl. <i>short-side chain</i> )
TBP	Dreiphasengrenze (engl. <i>triple phase boundary</i> )
TGA	Thermogravimetrische Analyse (engl. <i>thermogravimetric analysis</i> )
USAXS	Ultrakleinwinkel-Röntgenstreuung (engl. <i>ultra small angle X-ray scattering</i> )
WU	Wasseraufnahme (engl. <i>water uptake</i> )
XANES	Röntgen-Nahkanten-Absorptionsspektroskopie (engl. <i>X-ray near edge absorption spectroscopy</i> )
XAS	Röntgenabsorptionsspektroskopie (engl. <i>X-ray absorption spectroscopy</i> )
XRD	Röntgendiffraktometrie (engl. <i>X-ray diffraction</i> )

## Symbolverzeichnis

<u>Symbol</u>	<u>Einheit</u>	<u>Bedeutung</u>
$c$	mol l <sup>-1</sup>	Konzentration
$d$	Å, nm	Durchmesser
$E$	MPa	Elastizitätsmodul
$E$	eV	Energie
$E_0$	-	Parameter zur Angleichung der Daten an die Energie des Referenzmaterials (Pt)
$E_{1/2}$	V	Halbstufenpotential
$F$	δ	Faraday-Konstante
$g(f)$	Ω cm <sup>2</sup>	DRT-Funktion
$I$	mA, A	Stromstärke
$i$	A cm <sup>-2</sup>	Stromdichte
$m$	g	Masse
$M$	mol	Mol
$M$	g°mol <sup>-1</sup>	Molare Masse
$M$	-	Molekulargewicht/Molekülmasse
$n$	-	Anzahl der übertragenden Elektronen
$N$	-	Anzahl der Moleküle im Fokusbereich (Raman)
$N$	-	Koordinationszahl
$N_{theor.}$	-	Theoretische Koordinationszahl
$p$	Pa	Druck
$R$	Å	Bindungsabstand
$R_0$	Ω	Widerstand bei hohen Frequenzen
$S$	-	Integriertes Signal der Ramanbande
$\Delta S$	-	Entropieänderung
$T$	K, °C	Temperatur
$T_g$	°C	Glasübergangstemperatur
$U$	V	Reale Zellspannung

$U_0$	V	Zellspannung
$U_L$	V	Leerlaufspannung
$V$	l	Volumen
$\Delta V$	-	Volumenänderung
$Z'$	$\Omega \text{ cm}^{-2}$	Realteil der Impedanz
$Z''$	$\Omega \text{ cm}^{-2}$	Imaginärteil der Impedanz
$Z(\omega)$	$\Omega$	Komplexe Impedanz als Funktion der Kreisfrequenz
$\gamma(\tau)$	-	Verteilungsfunktion der Relaxationszeit
$\delta$	ppm	Chemische Verschiebung (NMR)
$\eta_{\text{Aktivierung}}$	V	Aktivierungsüberspannung
$\eta_{\text{Ohm}}$	V	Widerstandsüberspannung
$\eta_{\text{Diffusion}}$	V	Diffusionsüberspannung
$\theta$	°	Bragg-Winkel
$\lambda$	Å	Wellenlänge
$\lambda_{WU}$	-	Wasseraktivität
$\Delta\mu$	-	Differenz zwischen den Absorptionsdaten der Pt $L_3$ -Kanten
$\nu_s$	-	Symmetrische Streckschwingung
$\nu_a$	-	Antisymmetrische Streckschwingung
$\rho$	$\text{g}^\circ\text{m}^{-3}$	Dichte
$\sigma^2$	Å <sup>2</sup>	Debye-Waller-Faktor
$\tau$	-	Relaxationszeit
$\Phi_V$	-	Wasservolumenanteil
$\emptyset$	mm	Durchmesser

## Urheberrechtshinweise

Diese Arbeit enthält Abschnitte, die bereits in begutachteten, englischsprachigen Fachzeitschriften oder Patenten veröffentlicht wurden. Betroffene Daten, Abbildungen und die zugehörigen Publikationen, die in dieser Dissertation verwendet wurden, sind nachfolgend aufgeführt:

Abbildung 14, 16, 18, 19, 22, 23b, 23c, 23d, 24a, 25 aus<sup>[114]</sup>, sowie verwendete Brennstoffzellen-Daten für Abbildung 26a und 27a.<sup>[114]</sup>

Abbildung 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68 aus<sup>[82]</sup>

Tabelle 5, 13, 14, 15, 16 aus<sup>[82]</sup>

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen beteiligten Personen meinen herzlichen Dank aussprechen, die mich bei der Anfertigung meiner Doktorarbeit unterstützt haben.

Die vorliegende Dissertation wurde am Lehrstuhl für Werkstoffverfahrenstechnik der Universität Bayreuth unter Anleitung von Frau Prof. Dr.-Ing. Christina Roth ausgeführt. Ihr gilt mein besonderer Dank für die Themenstellung, ihre wertvollen Anregungen, lehrreiche Diskussionen und das entgegengebrachte Vertrauen.

Des Weiteren möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Thorsten Gerdes für seine Anregungen sowie seine Hilfsbereitschaft im Rahmen des Projektes HyRunCell und bei der Erstellung dieser Arbeit bedanken.

Mein Dank gilt außerdem Dr.-Ing. Andreas Rosin und Dr.-Ing. Patrick Heimerdinger für die Betreuung insbesondere im ersten Jahr meiner Dissertation, sowie für ihre Ratschläge und Hilfestellungen in unserem gemeinsamen Projekt HyRunCell.

Ich möchte allen Mitgliedern des Lehrstuhls für Werkstoffverfahrenstechnik für das angenehme Arbeitsklima, die schönen Stunden am Lehrstuhl und für konstruktive und hilfreiche Diskussionen auf den verschiedensten Gebieten im wissenschaftlichen Alltag danken. Besonders bedanken möchte ich mich bei unserem Brennstoffzellen-Team, Dr. Rameshwori Loukrakpam Jalan und Dr. Bruna Lobo, die mich bei den durchgeführten RDE-Messungen und der Auswertung der XAS-Messungen sehr unterstützt haben. Namentlich möchte ich mich außerdem bei Angelika Kreis, Tilo Held, Marius Gernhard, Dr.-Ing. Sebastian Müllner und Dr.-Ing. Michael Fink für ihr offenes Ohr bei verschiedenen Fragestellungen und die Zeit, die wir außerhalb der Universität verbracht haben, bedanken. Danke an Dr.-Ing. Daniel Leykam dafür, dass er immer ein offenes Ohr bei persönlichen oder wissenschaftlichen Fragestellungen hatte. Ein besonderer Dank gilt außerdem Dr.-Ing. Hendrik Hoffmann und Dr.-Ing. Tobias Michlik für die schöne Zeit außerhalb des Arbeitsalltages und die zahlreichen Wochenendaktivitäten.

Mein weiterer Dank gilt Lena Geiling, Ingrid Otto, Stefan Hofmann und Philipp Ponfick für die Unterstützung im Labor und die Hilfe bei technischen Fragen, sowie Kerstin Söllner für die Hilfe bei administrativen und organisatorischen Fragestellungen.

Mein weiterer Dank gilt dem Team des Keylabs Glastechnologie, insbesondere Stefan Zelder, Frank Bayer, Dr.-Ing. Anne Schmidt und Philipp Rank.

Ein herzliches Dankeschön gilt meinen Student\*innen Wiebke Hagemeyer, Annika Hilgert, Julian Ptach und Johannes Penning für ihr Interesse an den ausgeschriebenen Themen, die gute Zusammenarbeit und großartige Unterstützung im Laboralltag.

Des Weiteren möchte ich mich bei allen Partnern für die Zusammenarbeit im Projekt HyRunCell bedanken, insbesondere bei Dr. Mark Muggli, Dr. Florian Mack, Dr. Thomas Böhm und Maximilian Maier. Für die SAXS-, DVS-, Raman- und NMR-Messungen möchte ich mich bei Christopher Greve, Monja Schilling, Maximilian Maier und Anika Mauel herzlich bedanken.

Ich möchte mich außerdem herzlich beim Team der InVerTec – Institut für Innovative Verfahrenstechnik e.V., insbesondere bei Dr.-Ing. Konstantin Mierdel, Dr.-Ing. Santiago Ortiz-Monsalve und Dipl.-Ing. Achim Schmidt-Rodenkirchen, bedanken.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Dieter Lentz, Prof. Dr. Moritz F. Kühnel, Dr. Mohammad Zeyat und Dr. Axel Haupt für die Förderung und Betreuung in meinem Studium und die Hilfe bei wissenschaftlichen und persönlichen Fragen in den letzten Jahren.

Ganz besonders möchte ich mich bei meinen ehemaligen Kommilitonen bedanken, die mich während meiner Bachelor-, Master- und Dissertationszeit unterstützt haben. Ihr habt dafür gesorgt, dass die Zeit wie im Fluge verging und ich eine wundervolle Zeit hatte. Danke an Dr. Felix Stein, Dr. Simon Petry, Ruben Jaeger, Dr. Alma Jaeger, Franziska Fratzke und Dr. Melanie Kraß. Ihr seid in den letzten 10 Jahren zu meinen engsten Freunden geworden.

Meiner Familie danke ich von ganzem Herzen für die stetige Unterstützung und Ermutigung während des Studiums und meiner Promotion.

## Lebenslauf

### Persönliche Daten

Name Maximilian Kutter  
Geburtstag 18.01.1995  
Geburtsort Frankfurt am Main

### Ausbildung

01/2020 – 10/2023 **Promotionsstudium**  
Promotionsarbeit: "Fluorierte anorganische und organische Additive für die Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle"  
Lehrstuhl für Werkstoffverfahrenstechnik (Prof. Dr.-Ing. C. Roth)  
Universität Bayreuth

10/2016 – 09/2019 **Masterstudium Chemie (MSc)**  
Masterarbeit: "Immobilisation of Redox-Active Coordination Complexes via Perfluoro-Perfluoro Interactions"  
AG Lentz: Prof. Dr. D. Lentz / Kühnel Lab: Dr. M. F. Kühnel  
Freie Universität Berlin / Swansea University, UK

10/2013 – 09/2016 **Bachelorstudium Chemie (BSc)**  
Bachelorarbeit: "Perfluoralkylierung von Corannulenen"  
AG Lentz: Prof. Dr. D. Lentz  
Freie Universität Berlin

### Schulbildung

08/2005 – 07/2013 **Abitur**  
Königin-Luise-Stiftung, Berlin

### Wissenschaftliche Tätigkeiten

10/2018 – 04/2019 **Studentischer Mitarbeiter**  
Kühnel Lab: Dr. M. F. Kühnel  
Swansea University, UK

01/2017 – 01/2019 **Studentischer Mitarbeiter**  
AG Lentz: Prof. Dr. D. Lentz  
Freie Universität Berlin

03/2018 – 05/2018 **Forschungspraktikum**  
Kühnel Lab: Dr. M. F. Kühnel  
Swansea University, UK

09/2015 – 10/2015 **Forschungspraktikum**  
Menarini/Berlin-Chemie AG, Berlin

09/2014 – 09/2014 **Betriebspraktikum**  
Lanxess/Saltigo GmbH, Leverkusen



