

# **Zersetzungsmechanismen von Polymerelektrolytmembranen für Brennstoffzellenanwendungen**

**Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart  
zur Erlangung der Würde eines Doktors der  
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung**

Vorgelegt von

Barbara Vogel

aus Augsburg

Hauptberichter: Prof. Dr. Emil Roduner  
Mitberichter: Prof. Dr. Friedhelm Zabel  
Vorsitzender des Prüfungsausschuss: Prof. Dr. Michael R. Buchmeiser

Tag der mündlichen Prüfung: 29. November 2010

**Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart**

**2010**



Man sieht nur mit dem Spektrometer gut,  
das Wesentliche ist für die Augen unsichtbar.

*(frei nach Antoine de Saint-Exupéry)*

## Danksagung

Besonders herzlich bedanke ich mich bei meinem Doktorvater Herrn Professor Dr. Emil Roduner für die grundsätzliche Möglichkeit der Promotion. Dass er mir diese bereits direkt nach meinem Fachhochschulstudium anbot, ist nicht selbstverständlich und deshalb besonders bemerkenswert. Ferner durfte ich das mir ursprünglich gestellte Thema modifizieren und meine Arbeit umfangreich und frei bewerkstelligen. Ausführliche, auch spontan mögliche Zwischenbesprechungen erleichterten dabei die Interpretation der Ergebnisse.

Zudem bedanke ich mich bei Herrn Professor Dr. Friedhelm Zabel für die Begutachtung meiner Arbeit sowie bei Herrn Professor Dr. Michael R. Buchmeiser für die Übernahme des Prüfungsausschussvorsitzes.

Bei Herr Dr. Herbert Dilger möchte ich mich besonders herzlich bedanken. Ohne seine stete Geduld, praktische Unterstützung und die vielen, vielen wertvollen Diskussionen wäre diese Arbeit weder so detailreich noch so motiviert angegangen und zu Ende gebracht worden. Sein Programm zur Automatisierung der Auswertung hat meine Arbeit wesentlich erleichtert und verbessert.

Mein Dank gebührt ferner den Vertretern der Werkstätten, Herrn Werner Hopf, Herrn Walter Ottmüller, Herrn Thomas Weigend, Herrn Jürgen Hußke sowie Herr Jochen Graf, die mir bei sämtlichen Auf- und Umbauarbeiten jederzeit mit Rat, Tat und vielen nützlichen Hinweisen zur Verfügung gestanden haben. Ich bedanke mich auch dafür, dass ihre Hilfe immer zügig, unkompliziert und akkurat erfolgte.

Auch den chemisch-technischen Angestellten, Frau Claudia Weiermüller, Frau Gabriele Bräuning und Frau Beatrice Omiecienski, danke ich herzlich für ihre ständige Unterstützung in allen Anliegen.

Den Damen des Sekretariats, Frau Inge Blankenship, Frau Susan Luginsland und Frau Marie-Luise Latteyer gilt es für die vielen sichtbaren und unsichtbaren Hilfestellungen zu danken.

Ein herzliches Dankeschön möchte ich darüber hinaus den Kolleginnen und Kollegen des Instituts für chemische Verfahrenstechnik entgegenbringen, die mir jeden nur erdenklichen Probenwunsch rasch erfüllten. Allen voran sind dabei Frau Katica Krajinovic und Herr Dr. Jochen Kerres zu nennen.

Genau so verbunden bin ich den Damen und Herren der verschiedenen Analytikabteilungen des Instituts für organische Chemie, vor allem Herr Trinkner, Frau Förtsch und Frau Lauxgang, die für mich diverse Messungen an oftmals „eigentlich zu kleinen Proben“ durchführten.

Der ganzen Arbeitsgruppe gebührt mein Dank für die vielen wertvollen Gespräche und Diskussionen. Besonders danken möchte ich meinen Mitstreitern und Zimmerkollegen Augusta Bianca Ene und Andreas Dreizler.

Die Möglichkeit, mein Thema in die richtigen Bahnen zu lenken, verdanke ich meinen ehemaligen Betreuern und Kollegen der Brennstoffzellenforschung der Daimler AG. Ein besonderes Dankschön an die Herren Dr. Martin Quintus, Dr. Florian Finsterwalder, Dr. Richard Späh und Dr. Georg Franck. Für die allseits gute Zusammenarbeit, das freundliche Klima und die unkomplizierte Überwindung mancher Verwaltungshürde während meiner Arbeit gilt meine Dank über die genannten Personen hinaus Herrn Sebastian Suski, Frau Regina Wezel, Frau Kati Ernst, Herrn Jörg Kleemann und Herrn Gabor Toth.

Dort Frau Anna Carlsson kennengelernt zu haben, hat meine Arbeit nicht nur durch unzählige wissenschaftlichen Diskussionen bereichert. Unsere enge thematische Verknüpfung führte uns zudem gemeinsam auf Workshops nach Ulm und Vancouver. Ihr und ihrem Doktorvater, Herrn Dr. Ludwig Jörissen ein herzliches Dankschön für diese Highlights.

Herrn Alexander Bauder und Herrn Dr. Til Kaz danke ich für die extrem zeitnahe Trockenbeschichtung einiger Membranproben.

Unterstützung in meiner Forschung und jede Menge frischen Wind für meine Arbeit erhielt ich von meinen insgesamt vier Forschungspraktikanten, Herrn Michael Krafft, Frau Dorothee Nonnenmacher, Herrn Sebastian Metzger und Herrn Christoph Reiter. Ich danke ihnen sehr herzlich für die klaglose Hinnahme mancher Überstunde, die vielen neuen Ideen und ihre endlose Motivation.

Der lange Lebensabschnitt an der Universität Stuttgart hat mich um einige wertvolle Freundschaften bereichert. Dennoch möchte ich auch den Menschen, die mir von schon seit langer Zeit die Basis für die Promotion mit auf den Weg gegeben haben, nicht vergessen. So bedanke ich mich nicht zuletzt bei meiner ganzen Familie. Bei Bibby, meiner Tante, die mit ihrer touristischen Erfahrung meine Dienstreisen wesentlich erleichtert hat und für die absolute Erholung während meiner Regenerationsphasen Sorge getragen hat. Bei meinen lieben Omas und Opas, die mir mit mancher Finanzspritze und viel gutem Zuspruch sehr geholfen haben. Auch meinem Bruder Julian gebührt Dank für seine regelmäßige, telefonische Aufbau- und Motivationsarbeit. Mama und Papa danke ich von ganzem Herzen dafür, mich in jeder erdenklichen Art und Weise unterstützt zu haben, und das, dank Flatrate, jederzeit.

Meinem Freund Gerd danke ich für sein stets offenes Ohr auch gegenüber oftmals sicherlich uninteressanten Sachverhalten, das Ertragen emotionaler Achterbahnfahrten besonders während der Messphasen und seine scheinbar unendliche Geduld.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis.....</b>	<b>6</b>
<b>1 Einleitung.....</b>	<b>9</b>
1.1 Allgemeine Einführung.....	9
1.2 Motivation.....	10
<b>2 Hintergrund und Grundlagen.....</b>	<b>13</b>
2.1 Grundlagen der Brennstoffzellen.....	13
2.1.1 Funktionsweise der Membran.....	15
2.1.2 Funktionsweise der Elektrode.....	18
2.2 Membrantypen.....	20
2.3 Abbaumechanismen an der Membran.....	25
2.3.1 Mechanische Degradation.....	26
2.3.2 Thermische Degradation.....	27
2.3.3 Degradation durch UV-Licht.....	29
2.3.4 Chemische Degradation.....	30
2.3.4.1 Abbau perfluorierter Membranen.....	31
2.3.4.2 Abbau polyaromatischer Membranen.....	34
2.4 Prozesse an und Abbau der Katalysatorschicht.....	37
2.4.1 Aktivitäts- und Selektivitätsverlust durch Agglomeration.....	41
2.4.2 Katalysatorwanderung in die Membran.....	42
2.4.3 Korrosion von Kohlenstoff.....	43
2.4.4 Katalysatorvergiftung.....	44
2.5 Radikalische Zersetzung und ihre Detektion.....	44
2.5.1 Eigenschaften des Wasserstoffperoxids [107; 108].....	45
2.5.2 Elektronenspinresonanz-Spektroskopie [57; 111].....	49
2.5.2.1 Verwendung von Radikalfängern.....	56
2.5.2.2 Direkte Detektion.....	62
2.5.3 Kinetik [135].....	64
<b>3 Experimentelles.....</b>	<b>71</b>
3.1 In-situ-Messungen.....	71
3.1.1 Protonenaustausch zur Probenvorbereitung.....	71
3.1.2 MERA.....	72
3.1.3 Entwicklung eines ESR-Aufbaus.....	73
3.1.4 Optimierter ESR-Aufbau.....	75
3.2 In-operando-Messungen.....	77
3.2.1 Aufbau einer Sprühanlage.....	77
3.2.2 Verbesserung der Miniatur-Brennstoffzelle.....	79
3.2.3 Durchführung der in-operando-Messungen.....	80
3.3 Analytik.....	81
3.3.1 Konzentration des Wasserstoffperoxids an der Probe.....	81
3.3.2 Identifikation und Spinkonzentration durch ESR.....	82
3.3.3 Fouriertransformierte Infrarot-Spektroskopie.....	85
3.3.4 Kernspinresonanz-Spektroskopie.....	85
3.3.5 Äquivalentgewicht.....	86
3.3.6 Gaschromatographie-gekoppelte Massenspektrometrie.....	87
3.3.7 Induktiv gekoppeltes Plasma.....	88
3.3.8 Elementaranalyse.....	89
<b>4 Ergebnisse und Diskussion.....</b>	<b>91</b>
4.1 ESR-Ergebnisse der perfluorierten Proben.....	91
4.2 ESR-Ergebnisse der Kohlenwasserstoffproben.....	92
4.2.1 Feuchteabhängigkeit.....	92

4.2.2	Beschleunigte Zersetzung der kommerziellen s-PEK-Membranen .....	96
4.2.3	Abbauvorschläge aus den Strukturelementen.....	101
4.2.4	Beschleunigte Zersetzung der nicht kommerziellen s-PEK-Membranen.....	104
4.3	Weitere Analytik zur beschleunigten Zersetzung .....	108
4.3.1	Absicherung über GC-MS-Untersuchungen .....	109
4.3.2	NMR-Aussagen für s-PSU.....	111
4.3.3	Vergleichbarkeit von MERA- und in-situ-Zersetzung.....	114
4.3.4	Absicherung über IR-Untersuchungen .....	116
4.3.4.1	IR-Untersuchung undegradierter, kommerzieller Membranproben.....	117
4.3.4.2	Carbonylschwingungen perfluorierter Membranen vor und nach Ionenaustausch.....	118
4.3.4.3	Zuordnung polyaromatischer Banden durch Literaturvergleich ...	121
4.3.4.4	IR-Untersuchungen an kommerziellen, degradierten s-PEK-Membranen .....	122
4.3.5	Einfluss der Vorbehandlung von polyaromatischen Proben .....	123
4.4	Zeitabhängigkeit der in-situ-Zersetzung.....	125
4.4.1	Schnelltests .....	128
4.4.1.1	Scherkraftinduzierte Radikalbildung .....	130
4.4.1.2	Reaktionskonstante der Radikalbildung.....	131
4.4.1.3	Maximale Spinkonzentration.....	132
4.4.1.4	Rekombination .....	133
4.4.1.5	Radikalbildungsgeschwindigkeit .....	134
4.4.1.6	Bevorzugte Angriffspunkte .....	135
4.4.2	Langzeittests .....	137
4.5	In-operando-Zersetzung .....	140
4.5.1	Messunsicherheiten.....	141
4.5.2	Messungen am Katalysator .....	143
4.5.3	Messungen zur Membrandegradation .....	145
4.6	Vergleich- und Übertragbarkeit der in-situ-Ergebnisse auf die in-operando-Zersetzung.....	146
4.7	Schlussfolgerung .....	147
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>151</b>
<b>6</b>	<b>Abstract.....</b>	<b>155</b>
<b>7</b>	<b>Abkürzungsverzeichnis .....</b>	<b>159</b>
<b>8</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>161</b>
<b>9</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>173</b>
9.1	Koeffizientenvergleich zur Beschreibung der zeitabhängigen Radikalkonzentration... ..	173
9.2	Ableitung Radikalkonzentrationsfunktion zur Bestimmung der (Anfangs-)Steigung ....	180





# 1 Einleitung

## 1.1 Allgemeine Einführung

Als die Herren Schönbein und Grove im Jahre 1839 mit ihrer „Gasbatterie“ [1] an die Öffentlichkeit traten, war ihnen mit Sicherheit nicht die Bedeutung dieser Untersuchungen bewusst. Schließlich begann zu diesem Zeitpunkt erst langsam die industrielle Revolution nach Europa zu schwappen, und an Probleme der Energieversorgung war noch nicht zu denken.

Selbst als Mitte des 19. Jahrhunderts Thomas Alva Edison und Werner von Siemens die Entwicklung von Elektrizität vorantrieben, und Batterien deren breitflächigen Einsatz sicherstellten, wurde der Idee, in einer „kalten Verbrennung“ von Wasserstoff mit Sauerstoff oder Luft Strom zu gewinnen, keinerlei Bedeutung zugemessen. Erst in den 50iger Jahren des vergangenen Jahrhunderts erlebte diese Idee eine Renaissance in der Raumfahrt. Teure Aufbauten und hohe Betriebskosten ließen das Projekt Brennstoffzelle jedoch nicht massenwirksam erscheinen.

Ohne große Medienwirksamkeit haben stationäre Anwendungen von Brennstoffzellen mit hoher Betriebstemperatur von etwa 800 °C, die sogenannten Festoxid-Brennstoffzellen (*Solid Oxide Fuel Cell* – SOFC), zum Beispiel in zwei Pilotprojekten in Nordrhein-Westfalen, die eine Klinik und ein kleines Wohngebiet sauber, still und wirtschaftlich versorgen, bereits überzeugen können. Seit 2005 veranstaltet die Fachhochschule Bingen im Rahmen des „Brennstoffzellenforums“ unter der Schirmherrschaft der dortigen Umweltministerin Margit Conrad regelmäßige Workshops, um die Technik zu etablieren. Seit 2008 ist auch Baden-Württemberg mit seiner „Brennstoffzellen-Allianz“, die örtlich ebenfalls an Forschungszentren wie die Universität Stuttgart oder das Deutsche Institut für Luft- und Raumfahrttechnik (DLR) angegliedert ist, tätig. Zum gleichen Zweck startete die Firma Vaillant gemeinsam mit BAXI, INNOTECH und Hexis im September 2008 im achtjährigen Feldtestprogramm „Callux“ [2] 800 Heizeinheiten in Ein- und Mehrfamilienhäuser. Die EnBW, E.ON Ruhrgas, EWE, MVV Energie und VNG Verbundnetzgas werben ebenfalls für „Callux“-Pioniere und wollen bis 2012 222 Anlagen allein in baden-württembergischen Privathaushalten fest installiert haben.

Mobile Anwendungen indes, die eine Betriebstemperatur um die 80 °C erforderlich machen, lassen sich nur mit der niedertemperaturigen Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle (PEMFC) verwirklichen. Deren großflächiger Einsatz wird trotz intensiver Forschungs- und Entwicklungsarbeit noch durch ihre Peripherie, also der effizienten Herstellung und Speicherung des Wasserstoffs, aber auch durch Kernproblematiken in der Langlebigkeit und dem Preis der verwendeten Materialien verhindert.

Allerdings gehen Grundlagenforschung und Anwendungen gut Hand in Hand und lassen nicht nur die Verwirklichung bodenständiger Projekte, sondern auch zukunftsweisender Ideen zu: *Antares DLR-H2* heißt das erste pilotgesteuerte Flugzeug des DLR, das bereits im Herbst 2008 seinen Jungfernflug erfolgreich absolvierte. Auch der Betrieb eines Passagierflugzeugs mit Brennstoffzellen wird bereits angedacht. Auch wenn die flächendeckende Anwendung dieses Projekts mit Sicherheit noch in weiter Ferne steht, so sind derartige Versuche breitenwirksam und machen auf eine neue, vertrauenswürdige Technik aufmerksam.

## 1.2 Motivation

Das einfach scheinende Prinzip der Brennstoffzelle (Abbildung 1), aus Wasserstoff und Sauerstoff durch örtlich getrennte Oxidation und Reduktion Wasser und abgreifbare Elektronen, also Strom, herzustellen, entpuppt sich bei näherem Hinsehen als komplexes Konstrukt sich gegenseitig beeinflussender Wechselwirkungen.

Durch die Ausbildung einer Dreiphasengrenze, dem aktiven Zentrum aller Prozesse, spielen die Eigenschaften von Katalysator, Membran und den Reaktandgasen zu jedem Zeitpunkt eine gleichberechtigte Rolle. Die äußeren Einflüsse wirken nicht nur auf das System ein, sondern führen zu dessen Veränderung, die wiederum andere äußere Einflüsse benötigt. Eine niedrige Feuchte im Zellbetrieb beispielsweise führt zum nach und nach stagnierenden Protonentransport durch die Membran, der dafür sorgt, dass einerseits die Nennspannung der Zelle nicht mehr erreicht werden kann, gleichzeitig jedoch die Reaktandgase aufgestaut werden. Dies führt zur schnelleren Alterung des Katalysators und zu weniger vollständiger Umsetzung. Die Anzahl unerwünschter Nebenprodukte steigt, die Umsetzung nimmt ab und die Zelle trocknet weiter aus.

Dieses einfache Beispiel zeigt bereits auf, wie komplex die Verhältnisse in einer laufenden Brennstoffzelle miteinander verschachtelt sind, und wie schwierig es ist, sie zu durchleuchten.

Es ist daher wichtig, nicht nur den gesamten Prozess zu untersuchen, sondern mit einzelnen Komponenten Erfahrung und Wissen zu sammeln und Abbaumechanismen zu erarbeiten.

Diese Experimente sollten kostengünstig weil zeitsparend sein, und dennoch Rückschlüsse auf den Einsatz unter realen Bedingungen zulassen. Besonderes Interesse gilt bei derartigen Untersuchungen dem Herzstück der Brennstoffzelle, der Polymerelektrolytmembran, deren Zersetzung im Betrieb zwar langsam von statten geht, deren Ausfall jedoch einen sogenannten „*sudden death*“, also einen spontanen Totalausfall des Systems, nach sich zieht.

Seit Jahren werden reaktive Spezies wie Wasserstoffperoxid und das Hydroxylradikal für den Abbau der Membranen verantwortlich gemacht [3]. Deren Entstehung wurde im Zellbetrieb auch

mehrfach nachgewiesen [4; 5], jedoch ihre Wirkungsweise auf die unterschiedlichen Membrantypen nie vollständig geklärt.

Diese Doktorarbeit beschäftigt sich daher mit der Untersuchung verschiedener Membranmaterialien unter dem Einfluss von Wasserstoffperoxid mittels Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (ESR). Diese ermöglicht es, Spezies mit ungepaarten Elektronen zu untersuchen und so eventuelle radikalische Defekte auf der Membran zu charakterisieren und zu quantifizieren. Ein dafür entwickelter Schnelltest lässt nach wenigen Stunden erste Aussagen über die Stabilität der Materialien zu.

Weitere spektroskopische und nasschemische Methoden ergänzen die ESR sinnvoll, so dass mechanistische Vorschläge zum Abbau von Polymeren aufgestellt und bestätigt oder widerlegt werden können.

Darüber hinaus werden die im Brennstoffzellenbetrieb (*in operando*) erarbeiteten ESR-Ergebnisse diskutiert und zu den *in-situ*-Resultaten ins Verhältnis gestellt. So kann nicht nur der Einfluss des Katalysators auf das Membranmaterial verstanden, sondern die auch entwickelte Methode bezüglich ihrer Gültigkeit für den realen Betrieb bewertet werden.



## 2 Hintergrund und Grundlagen

Um die Zielsetzung der Versuche (Kapitel 3) und die Interpretation der Ergebnisse (Kapitel 4) theoretisch zu beleuchten, werden im Folgenden kurz die verschiedenen Typen der Brennstoffzelle und ihre Funktionsweise vorgestellt. Dabei liegt bereits in Kapitel 2.1 der Fokus auf der PEMFC. In der gängigen Literatur wird diese Abkürzung zum einen für die Protonenaustauschmembranbrennstoffzelle (*proton exchange membrane fuel cell*) verwendet. Da die Auswahl der in dieser Arbeit verwendeten Membranen jedoch weit über Protonenaustauschermaterial hinausgeht, wird die allgemeinere Bezeichnung der Polymerelektrolytmembranbrennstoffzelle (*polymer electrolyte membrane fuel cell*) präferiert.

Durch die Darstellung des Betriebsaufbaus einer solchen Brennstoffzelle können die Bestandteile einzeln diskutiert und später Unterschiede und Parallelen zum verwendeten Messaufbau gezeigt werden.

Das Kernstück der Brennstoffzelle, das Membranmaterial, wird in Kapitel 2.1.1 allgemein erörtert und anschließend auf die verwendeten, oftmals maßgeschneiderten Materialien mit ihren Besonderheiten eingegangen (2.2).

Darauf aufbauend befasst sich Kapitel 2.3 mit möglichen Abbaumechanismen im Elektrolytmaterial. Der darauffolgende Abschnitt befasst sich mit den verwendeten Katalysatoren und deren Degradation.

Schließlich werden die theoretischen Grundlagen der verwendeten Messmethoden (Kapitel 2.5.1, 2.5.2) erläutert und ein kinetisches Modell für die Wechselwirkung von Wasserstoffperoxid mit den Membranoberflächen (Kapitel 2.5.3) eingeführt. Dieses wird in Kapitel 4.4.1 zur Bewertung der Stabilität verschiedener Materialien Verwendung finden.

### 2.1 Grundlagen der Brennstoffzellen

Die von William Grove im Jahre 1839 eingeführte „*Gasbatterie*“ wäre nach der heutigen Klassifizierung der Brennstoffzellen nur noch schwer einzuordnen. Am nächsten käme sie wohl der auch in den 60-iger Jahren des vergangenen Jahrhunderts noch populärsten Form, der alkalischen Brennstoffzelle.

Das Grundprinzip der Brennstoffzelle, aus Wasserstoff und Sauerstoff in einer kontrollierten, weil über einen Elektrolyt separierten Redoxreaktion, Wasser und Strom zu erzeugen ist allen Typen gleich (Abbildung 1). Allerdings wurden im Laufe der Jahrzehnte anwendungsspezifische Lösungen gefunden, die sich inzwischen stark in Aufbau und Parametern unterscheiden. Eine

Möglichkeit der Einordnung verschiedener Brennstoffzellentypen ist ihr Elektrolyt. Dieser ist für den Transport der Ladungsträger verantwortlich. In den sogenannten Hochtemperaturbrennstoffzellen, die bei 200 °C - 2000 °C arbeiten, sind dies Carbonat- oder Oxid-Ionen. Wandern diese als Brennstoff durch den Elektrolyten ist die Toleranz gegenüber der Anodenspezies hoch. Es können neben dem Wasserstoff auch Methan oder Biogas umgesetzt werden, die oft noch aus der H<sub>2</sub>-Gewinnung im Gas verblieben sind. Die hohen Temperaturen verringern zusätzlich die Katalysatorvergiftung. Andererseits führen sie zu hohen Materialansprüchen und einer verringerten Betriebsdynamik aufgrund langer Aufwärmphasen.

Bei milden Temperaturen von 80 °C - 200 °C (Niedertemperaturbrennstoffzellen) finden Polymere Verwendung. Wie der Name bereits andeutet, erfolgt der Ionenausgleich in alkalischen Brennstoffzellen durch Hydroxidionen. Diese werden, wie die Protonen in den sauren Pendants, der phosphorsauren Brennstoffzelle, der Direkt-Methanol-Brennstoffzelle und der Polymerelektrolytbrennstoffzelle durch eine semipermeable Membran getrennt gehalten beziehungsweise kontrolliert transportiert. Die niedrigen Umsetzungstemperaturen führen zu einer geringen Toleranz des Katalysators gegenüber Wasserstoffverunreinigungen. Unter der Verwendung von reinem Wasserstoff entsteht als Abfallprodukt nur Wasser und Katalysator sowie Membran weisen hohe Lebensdauern bei hoher Leistung auf. Von Vorteil ist jedoch die hohe Dynamik von Systemen niedriger Temperatur, die PEMFCs für den breitflächigen, mobilen Einsatz prädestiniert und sie auch im Hinblick auf die Betriebssicherheit immer stärker in den Vordergrund rückt.

Abbildung 1 zeigt die verschiedenen Schichten im Aufbau einer für den Betrieb bestimmten Zelle einer PEMFC. Die Reaktandgase, Sauerstoff und Wasserstoff, strömen von der Kathoden- beziehungsweise Anodenplatte ein. Über das darin eingearbeitete Strömungsfeld (*Flowfield*) erfolgt eine grobe Verteilung über die gesamte Fläche. Die Gasdiffusionslage übernimmt die Feinverteilung. Auf dem anodischen Katalysator angekommen, wird der Wasserstoff zu Protonen oxidiert. Die dabei frei werdenden Elektronen werden extern zur Kathode geleitet, wo sie zur Reduktion des Sauerstoffs zu O<sup>2-</sup> dienen. Beim Transport können die bewegten Ladungsträger als Strom abgegriffen werden. Je nachdem, ob es sich um eine protonen- oder anionenleitende Membran handelt, können die jeweiligen Ionen nur entweder von der Anode zur Kathode oder vom Minus- zum Pluspol wandern. Für protonenleitende Materialien, welche derzeit (noch) gängiger sind, werden also die positiven Ionen des befeuchteten Wasserstoffs mit einer Hydrathülle durch die Membran transportiert. So bildet sich auf der Kathodenseite Wasser aus. Um nur den einseitigen Protonentransport zu ermöglichen und gleichzeitig das entstehende Wasser abzuweisen, muss die Membran eine bestimmte Balance aus hydrophilen wie hydrophoben Strukturelementen aufweisen. Polymere, die aus einem unpolaren Grundgerüst bestehen, an das über längere oder kürzere Seitenketten Sulfonsäuregruppen gebunden sind, erfüllen genau diese Eigenschaften. Im Kontakt mit Wasser richten sich die Sulfonsäuren von selbst zueinander aus (*self assembling*) und bilden eine

hydrophile Phase. Die Anteile des Grundgerüsts separieren sich zu hydrophoben Bereichen (*phase separation*). So entsteht die in Abbildung 2 dargestellte, kanalartige Struktur, die den Protonentransport ermöglicht.

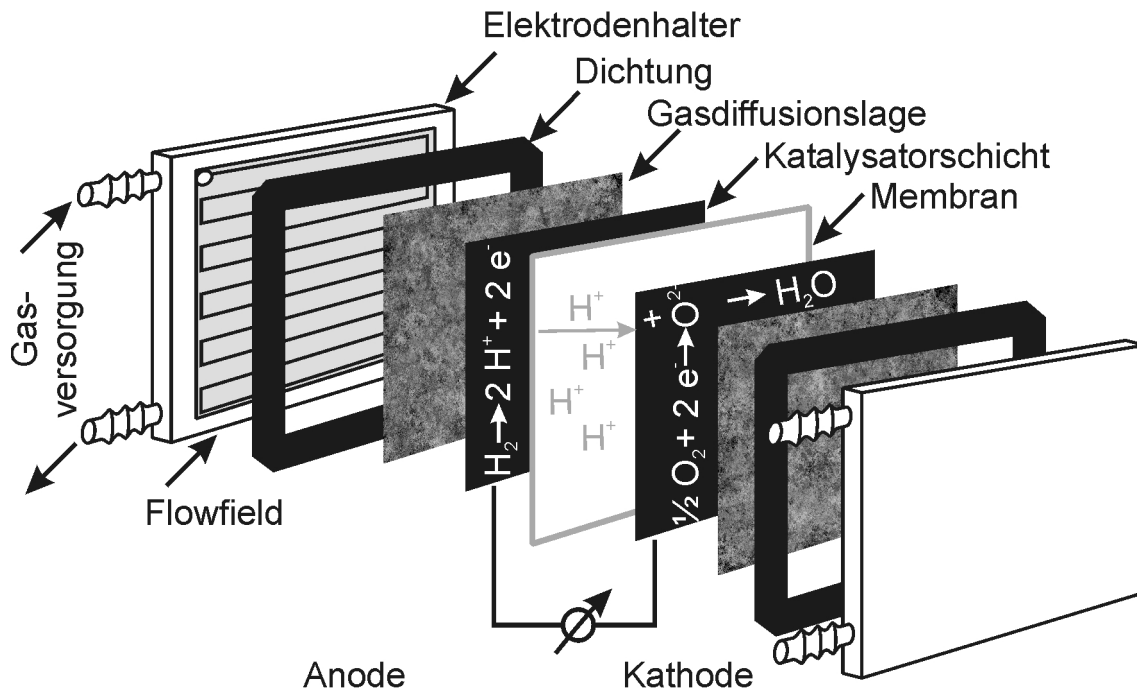


Abbildung 1: Aufbau und Funktionsweise einer PEM-Brennstoffzelle für den Betrieb.

### 2.1.1 Funktionsweise der Membran

Die Polymerelektrolytmembran (PEM) befindet sich also in der Mitte des Aufbaus. Da sie die beiden Elektroden voneinander trennt, darf die Membran den Brennstoffen, Sauerstoff und Wasserstoff bzw. Methanol, keinen Durchlass (*cross over*) bieten. Einzig der einseitige Protonentransport von der Anode zur Kathode muss gewährleistet sein. Elektronische Leitfähigkeit ist nicht erwünscht. Mechanische Beständigkeit, Hitzeunempfindlichkeit und geringes Quellverhalten sind ebenfalls für einen langzeitlichen Betrieb unabdingbar.

Der Mechanismus des Protonentransports, getrieben vom Konzentrationsgradienten durch die Membran hindurch, wurde vor allem für das gängigste Membranmaterial, Nafion<sup>®</sup>, eingehend untersucht. Es wurde gefunden, dass sich im konditionierten (vgl. Kapitel 3.1.1 und 3.3.5), vollständig protonierten Zustand alle Seitenketten des perfluorierten Polymergrundgerüsts ihre Sulfonsäuregruppen zu einer Kanalstruktur zusammenlagern [6]. Innerhalb dieser können die Protonen, abhängig vom Befeuchtungsgrad der Membran, unterschiedlich transportiert werden (*Protonenleitfähigkeit*): Ab zwei bis drei Wassermolekülen pro Sulfonsäuregruppe wird diese zwar dissoziiert, allerdings bedarf es mindestens sechs Wassermoleküle zur vollständigen Beweglichkeit der Protonen [7]. Darunter erfolgt die Protonenleitung über ein „Weiterreichen“ von Sulfonsäureanion

zu -anion. Stehen mehr als sechs  $\text{H}_2\text{O}$  zur Verfügung, diffundieren die Protonen ähnlich ihrem Verhalten in flüssigem Wasser (*bulk like structure diffusion*): Sie bilden Wasserkomplexe mit zwei (Zundel-Ionen  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ ) oder vier (Eigen-Ionen  $\text{H}_9\text{O}_4^+$ ) Wassermolekülen aus [7]. Im Zundel-Fall orientieren sich die Sauerstoffatome der Wassermoleküle zum Proton hin. Durch diese Ausrichtung werden ihre vier Wasserstoffatome für den Protonentransport gleichwertig (Protonendonator in der ersten Sphäre). Das Eigen-Ion bildet in einer ersten Sphäre ein Hydroxoniumion (Protonenakzeptor), dessen drei Protonen drei Wassermoleküle durch Wechselwirkung mit dem Sauerstoff ausrichten können. Dadurch werden wiederum die Wasserstoffatome aller Wasser (Protonendonator in der zweiten Sphäre) gleich und können zum Protonenübertrag verwendet werden. Weitere Wassermoleküle bleiben am Ladungstransport unbeteiligt. Das heißt, die Protonen im Kern der Wasserkomplexe werden in bis zu drei Koordinationsebenen abgeschirmt und die Ladungsweitergabe erfolgt aus den äußeren Koordinationsebenen durch H-Bindungsbruch und -Bindungsbildung. Durch die Gleichwertigkeit der Wasserstoffatome bleibt das Dipolmoment innerhalb der Reaktion klein, was eine hohe Transportgeschwindigkeit weil niedrige Aktivierungsenergie ermöglicht. Der viel diskutierte Grotthus-Mechanismus, der von einem Übertrag der Protonen über wasserstoffverknüpfte Wasserketten ausgeht, ginge über wesentlich dipolarere Zwischenstufen und rechtfertigt daher nicht die schnelle „*structure diffusion*“, die tatsächlich beobachtet wird. Er gilt von daher als veraltet [7].

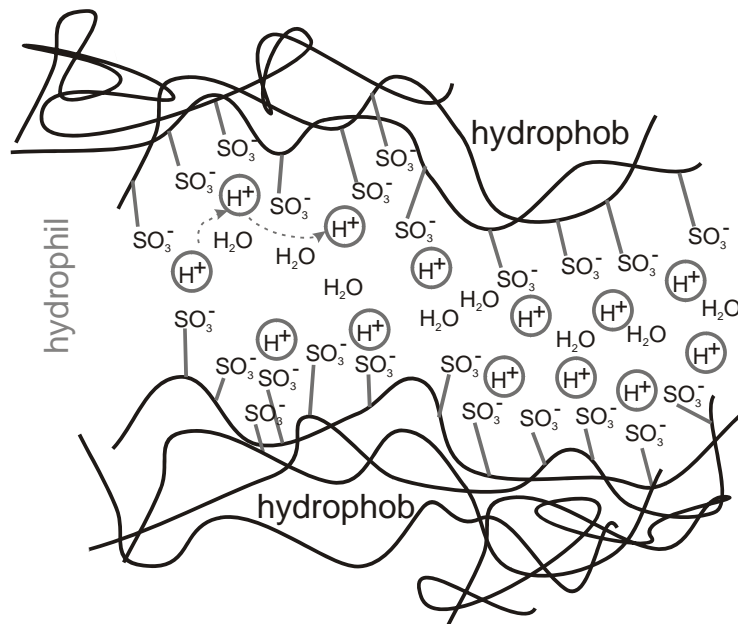


Abbildung 2: Phasenseparation und Kanalstruktur zur Protonenleitung in einer Polymerelektrolytmembran.

Dem  $\text{H}^+$ -Transport in polyaromatischen Membranen liegt neuesten Untersuchungen zufolge der gleiche Mechanismus zugrunde, wobei die Kanalstruktur als weniger ausgeprägt gefunden wurde [8; 9]. Dies wurde durch die geringere Flexibilität der Sulfonsäuregruppen direkt am aromatischen Grundgerüst im Vergleich zu den flexiblen  $\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppen an den Seitenketten der Nafion<sup>®</sup>-artigen



Membranen begründet [10]. Andererseits zeigte sich im Poly(arylethersulfon), dass jede Sulfonsäuregruppe von einer „glasartigen hydrophoben Matrix“ (*Steg*) umgeben ist und mit drei Wassermolekülen stark, mit fünf weiteren nur locker wechselwirkt [11]. Von daher tragen vermutlich sowohl der „*hoping*“ also auch der „*vehicle-Mechanismus*“ zur Protonenleitfähigkeit in alternativen Membranmaterialien bei [11].

Wassergehalt und –versorgung legen fest, wie effektiv das gesamte System arbeiten kann.

In der Arbeitsgruppe McGrath, die sich vor allem mit der Entwicklung neuer Membranmaterialien aufgrund der von ihr gewonnenen Erkenntnisse über die Rolle des Wassers widmet, wurde gefunden, dass Wasser im Polymer nicht zwangsläufig seine Flüssigkeitseigenschaften zeigen muss. Stattdessen wurden drei Zustände gefunden [11]: Wasser, welches

1. so fest an das Polymer gebunden ist, dass es dessen effektive Glasübergangstemperatur  $T_g$  herabsetzt (*non-freezing water*). Diese ist ein Maß für die Kristallinität des Materials [12]. Je höher  $T_g$ , desto größer ist der Anteil an kristallinen Regionen im Polymer. Wird  $T_g$  also erniedrigt, kommt es zur Zunahme des amorphen Charakters im Material. Das heißt, die Ketten werden beweglicher, woraus geschlossen werden kann, dass das *non-freezing water* hauptverantwortlich für die Quellung des Ionomers ist.
2. nur schwach mit den Polymerketten oder dem fest gebundenen Wasser wechselwirkt. Es dient der oben beschriebenen Hydratisierung der Protonen (Zundel- und Eigenionen) und damit deren Transport (*freezable loosely bound water*) von der Anoden- zur Kathodenseite wobei es selbst mitwandert (*electro-osmotic drag*, Abbildung 1). Dabei ist das Verhältnis von Protonentransport zu den mitgerissenen Wassermolekülen keineswegs konstant. Untersuchungen perfluorierter Membranen mit kurzer (hohe Kristallinität, hohe  $T_g$ ) und langer (geringe Kristallinität, niedrige  $T_g$ ) Seitenkette haben gezeigt, dass durch morphologisch stabilere Membranen wesentlich mehr Protonen bei gleichbleibendem *electro-osmotic drag* wandern [13]. Sulfonierte Poly(etherketone) zeigten in NMR-Untersuchungen höheren elektroosmotischen Druck als Nafion<sup>®</sup>, was als schwächere Wechselwirkung von Wasser mit dem Polymer interpretiert werden kann [14]. In Kombination mit dem ebenfalls reduzierten *cross over* [15], [16] stellen solche Materialien also neue Ansätze zur Verbesserung der Zellenleistung (*Performance*) dar: Vor allem bei hohem Umsatz (starker Stromverbrauch) müssen viele Protonen durch die Membran wandern. Findet dieser Prozess unter hohem *electro-osmotic drag* statt, liegt im Polymer ein starkes Wasser-Konzentrationsgefälle vor. Dieses kann durch eine erhöhte Befeuchtung des zugeführten Wasserstoffs zwar reduziert werden, allerdings führt die resultierende, unterschiedliche Quellung des Polymers zu einer erhöhten mechanischen Belastung des Materials (vgl. Kapitel 2.3.1). Durch Reduktion des begleitenden Wasserstroms bis hin zur Rückdiffusion kann dieses Problem behoben werden.

3. als flüssiges Wasser ohne Wechselwirkung mit dem Polymer vorliegt (*free water*) und durch die Membran diffundieren kann. Dieses ist verantwortlich für die Probleme des Brennstoffzellenbetriebs sowohl bei Temperaturen unter 5 °C (*cold start*) durch Verstopfung der Kanalstruktur durch Kristallbildung als auch oberhalb von 80 °C, wenn seine Verdampfung eine nichtausreichende Quellung des Polymers und damit den Kollaps der Kanalstruktur nach sich zieht.

### 2.1.2 Funktionsweise der Elektrode

Auf beiden Seiten der Membran schließt sich die Katalysatorschicht an. Sie besteht in der Regel aus einem Gemisch an kohlenstoffgeträgertem Platin und einer Lösung aus oligomerem Elektrolyt. Diese Mischung wird entweder trocken, zumeist durch elektrostatische Anziehung (Kapitel 4.5.2, [17]) aufgebracht oder als wässrige Lösung aufgesprüht (Kapitel 3.2.1, [18]). Durch den Kontakt zwischen Katalysator und Membran über die Elektrolytoligomere bildet sich bei Gaszufuhr die Dreiphasengrenze aus, die für die Funktion der Brennstoffzelle von fundamentaler Bedeutung ist (Abbildung 3).

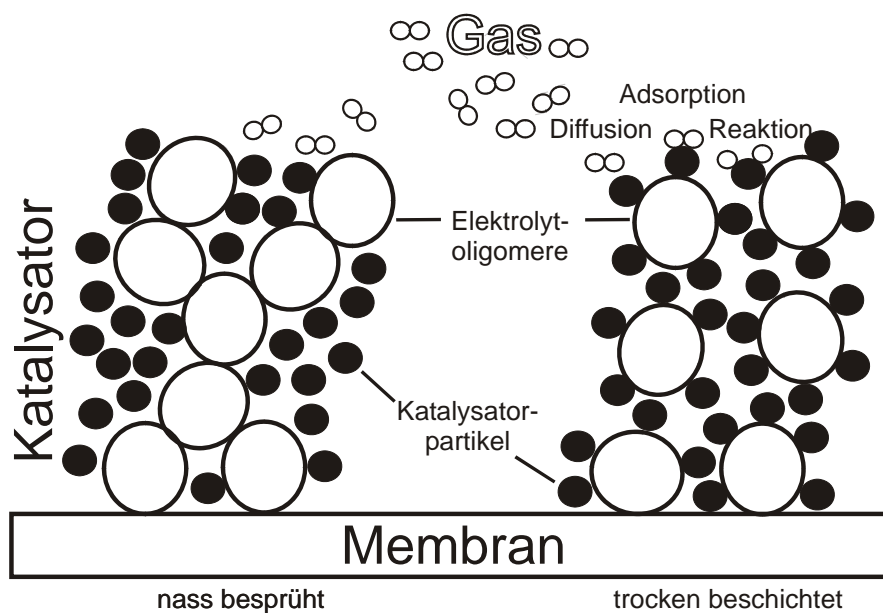


Abbildung 3: Dreiphasengebiet und Abhängigkeit der Elektrodenfeinstruktur vom Sprühverfahren.

Abbildung 3 zeigt, wie der Kontakt zwischen Katalysatorpartikel (elektronenleitende Phase), Ionomerphase (ionenleitende Phase) und Brennstoff (Gasphase) zur Ausbildung der Dreiphasengrenze führt. Die Reaktion (Abbildung 1 und Kapitel 2.4) findet durch Adsorption zum und Umsetzung am Katalysator statt, der oftmals zur Vergrößerung der aktiven Oberfläche und Reduzierung der Agglomeration (vgl. Kapitel 2.4.1) auf einen Kohlenstoffträger (*carbon support*) aufgebracht ist. Dieser sichert durch seine poröse Struktur zudem die homogene Gasverteilung über die extrem

große aktive Oberfläche (bis zu  $1500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  [19]). Im Verlauf der Reaktion werden aus den molekularen Edukten atomare Ionen, die keine Wechselwirkung mit dem Katalysator zeigen. Sie werden frei, während ihre Elektronen über die Wolke des Katalysatornetzwerks als Strom nach außen hin abgeführt werden.

Dabei ist der direkte Kontakt der Katalysatorpartikel unabdingbar. Wird dieser durch das entstehende Wasser als schlechtem Leiter unterbrochen, sinkt die Elektronenleitfähigkeit in der Elektrode ab. Die Hydrophobie der Elektrode, welche zum Beispiel durch Graphit-enthaltende Kohlenstoffträger erreicht wird [19], muss demzufolge auch bei auf Kohle geträgerten Katalysatorpartikeln gewährleistet sein. Der Ionentransport erfolgt entlang der Ionomerketten analog zu den in 2.1.2 beschriebenen Vorgängen.

Untersuchungen haben gezeigt, dass die Art der Katalysatorvorbehandlung, vor allem jedoch die Art der Aufbringung der Elektroden deren Eigenschaften festlegen [20]. Es wird davon ausgegangen, dass beim Besprühen mit Katalysatorpaste die Beimengung des Lösungsmittels für die Orientierung der Oligomere hin zu einem ionomeren Netzwerk verantwortlich ist. Dieses weist nach Abdampfen des Lösungsmittels eine Porenstruktur auf, die Katalysatorpartikel sitzen in der Netzwerkstruktur.

Eine trockene Beschichtung mit vermahlenem Oligomer und Katalysator führt hingegen dazu, dass jeder Ionomerpartikel nahezu gleichmäßig mit Katalysatorpartikeln besetzt ist. Werden diese aufgebracht, ergibt sich eine außerordentlich gleichmäßige (Element-) Verteilung in der gesamten Elektrodenschicht. Dadurch kann die ganze Fläche der Elektrode optimal für die Umsetzung genutzt und so die Effizienz des Katalysators erhöht werden.

Auf beiden Seiten der katalysatorbeschichteten Membran (*catalyst coated membrane* CCM) wird die Zelle durch sogenannte Gasdiffusionsschichten (*gas diffusion layer* GDL) zur Membranelektrodeneneinheit (*membrane electrode assembly* MEA) ergänzt (Abbildung 1). Sie bestehen meist aus Toray-Paper<sup>®</sup>, einer durch Teflonbeschichtung hydrophobierten Kohlenstofffaser. Die GDLs dienen dazu, die zugeführten Gase möglichst gleichmäßig über die gesamte Fläche zu verteilen und gleichzeitig den erzeugten Strom so wie das entstandene Wasser abzuführen.

Die MEA wird schließlich in einen Aufbau gasdicht eingepresst.

Dieser Aufbau zum Betrieb einer einzelnen Brennstoffzelle wurde miniaturisiert für die *in-operando*-Messungen verwendet (Abbildung 31).

## 2.2 Membrantypen

Bezüglich der Stabilität der bereits in den 1960er Jahren von Walter Grot im Hause DuPont entwickelten Nafion<sup>®</sup>-Membran wurde in den letzten Jahren deutliche Fortschritte erzielt und durch Konkurrenz auf dem Markt (Fumion<sup>®</sup> von FuMa-Tech, Flemion<sup>®</sup> von Asahi Kasahi, Aciplex<sup>®</sup>-S von Asahi Glass oder GEFC-N<sup>®</sup> von Golden Energy Fuel Cell) die Preise gedrückt, so dass der frühere Standard auch heute noch den Elektrolyt der Wahl darstellt.

Seine chemische Struktur wurde zum Zwecke der höheren Stabilität von verschiedenen Herstellern geringfügig variiert. Die Firma Dow beispielsweise verkürzte in gleichnamigen Membranen die Seitenkette, um die instabile Etherbrücke zu eliminieren (vgl. Tabelle 1). Gore erhöht die mechanische Stabilität von Membranen dadurch, dass das Ionomer in ein Teflontgitter eingelagert wird. Es wurde nachgewiesen, dass unvollständig perfluorierte Haupt- oder Seitenketten im Material dessen Abbau extrem beschleunigen [21]. Durch Nachbehandlung („*reinforced*“) konnten diese Unzulänglichkeiten weitgehend behoben werden.

Dennoch gibt es mit perfluorierten Materialien per se zwei gravierende Probleme: Zum einen ist die Herstellung perfluorierter Membranen chemisch aufwändig und umweltgefährdend. Ein Recycling der Abfallprodukte, aber auch der Membranen nach ihrer Laufzeit ist nur bedingt möglich. Zudem entstehen im Betrieb von Brennstoffzellen im unter 2.1 beschriebenen Aufbau perfluorierte Bruchstücke, die im kondensierten Abgas zu finden sind [22]. Zwar wurden diese nur in geringen Konzentrationen gefunden, allerdings sind sie als stark toxisch bekannt. Neuere Untersuchungen zeigen, dass sie über das Trinkwasser aufgenommen und akkumuliert werden können [23]. Gerade deshalb sollte man es im Hinblick auf den großflächigen Einsatz der Membranen nicht bei der Verbesserung von perfluorierten Materialien belassen, sondern auch andere Materialien erforschen.

Sulfonierte Polyetherketone (s-PEK) sind bereits kommerziell sowohl als Membranen als auch als CCMs erhältlich. Es bietet sich deshalb an, diese als Ausgangspunkt der Zersetzungsuntersuchungen zu verwenden. Polyaromatische Kohlenwasserstoffpolymere können so modifiziert werden, dass sie ebenfalls den oben beschriebenen Anforderungen des Brennstoffzellenbetriebs entsprechen. Gerade in jüngster Zeit konnten damit Ergebnisse erzielt werden, die den Nafion<sup>®</sup>-Standard deutlich überbieten [24]. In der vorliegenden Arbeit wurde die Modifikation ausgehend von den kommerziellen Materialien in so fern vorgenommen, als die maßgeschneiderten Polymere des ICVT bestimmte Fragestellungen zugänglich machten. So wurden Membranen geringfügig variierten Grundgerüsts und unterschiedlichen Sulfonierungsgrades ebenso verwendet wie Polymere, die sowohl perfluorierte als auch nicht fluorierte Strukturelemente enthalten und somit eine Brücke zwischen Nafion<sup>®</sup> und seinen Analogen auf der einen und s-PEK-Materialien auf der anderen Seite schlagen.

Die meisten Studien zur Membrandegradation werden immer noch mittels Versuch und Irrtum durchgeführt, so dass ein wirkliches mechanistisches Verständnis bisher kaum möglich ist. Ebenso wenig lassen sich empirische Ergebnisse auf ähnliche, geschweige denn auf artfremde Membrantypen übertragen.

Immer noch nicht nachgewiesen wurde beispielsweise der bereits im Jahre 2004 von Healy [3] vorgeschlagene radikalische Abbau von Membranmaterial nach dem in Abbildung 7 aufgezeigten Mechanismus. Die Idee, Radikale wären am Abbau beteiligt, wurde unzählige Male aufgegriffen, aber nie vollständig aufgeklärt.

Tabelle 1 zeigt alle in der vorliegenden Arbeit auf ihre Abbaumechanismen hin untersuchten Membranen.

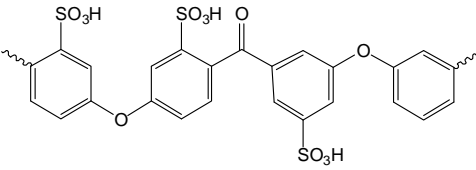
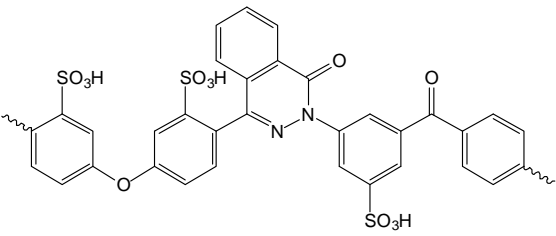
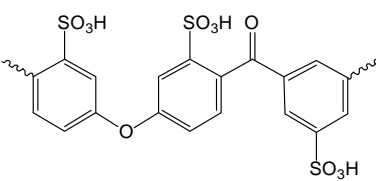
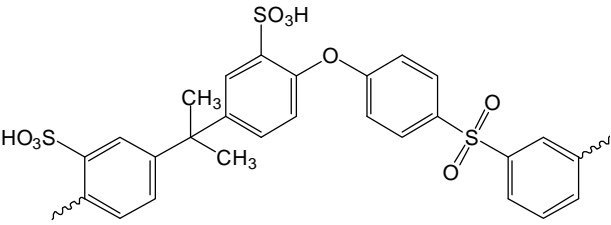
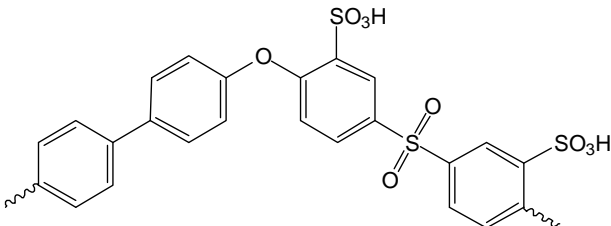
Sie lassen sich grob in zwei verschiedene Materialklassen einteilen: polyaromatische und perfluorierte. Unter letzteren wurden Ionomere der gleichen Art aus unterschiedlichen Herstellungsprozessen (Nafion<sup>®</sup>, F 1050 und GEFC-101) herangezogen. Die Verwendung der Aciplex<sup>®</sup>-Membran soll dem Nachweis dienen, dass der Membranabbau durch endständige Carbonsäuregruppen initiiert bzw. gefördert wird (Abbildung 7), wovon in der Literatur ausgegangen wird (Kapitel 2.3.4).

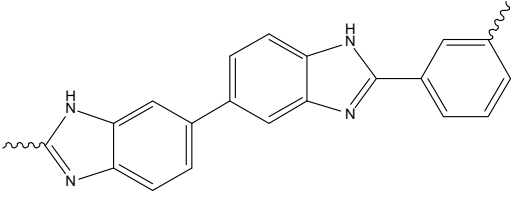
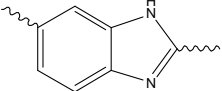
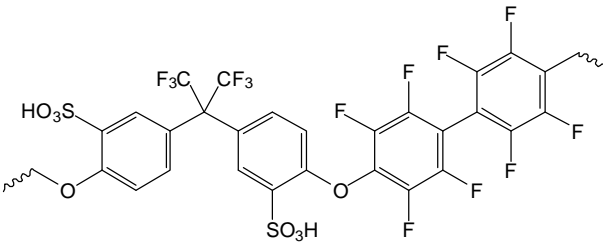
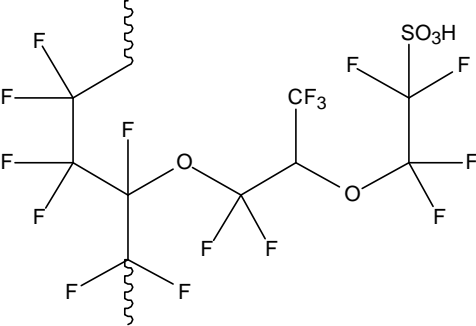
Die sogenannte SFS-Membran stellt eine Verknüpfung zwischen beiden her. Sie besteht aus Kohlenwasserstoff- und perfluorierten Anteilen. So kann die Degradation an beiden Systemen gleichzeitig in einer Probe untersucht und mit den Ergebnissen der jeweiligen Klasse verglichen werden.

Innerhalb der Klassen wurden jeweils strukturell unterschiedliche Proben herangezogen. Die sulfonierten Polyetherketone (s-PEK) sind durch s-PEEK (sulfoniertes Polyetheretherketon), s-PEKH (sulfoniertes Polyetherketon) und s-PSU (sulfoniertes Polysulfon) vertreten. Dabei liegt der Unterschied in den Brücken der Polymere (Tabelle 1). s-PEEK enthält doppelt so viele Ether- wie Ketonbrücken, in s-PEKH ist das Verhältnis 1:1. Die kommerzielle s-PEKH-Membran der Firma FuMa-Tech (P 730) enthält zudem eine Phtalazinonbrücke, die die Membran stabilisieren soll. Das s-PSU-Ionomer enthält keine Keton- sondern Sulfonbrücken.

Alle sulfonierten Polyether-Membranen wurden in unterschiedlichen Sulfonierungsgraden untersucht. Diese sind in Tabelle 1 als Äquivalentgewicht (EW, vgl. Kapitel 3.3.5) angegeben. Es sagt aus, wie viele Gramm Polymer auf ein Mol Sulfonsäuregruppen kommen. Je höher also der EW, desto geringer der Sulfonierungsgrad.

Tabelle 1: Übersicht über alle verwendeten Brennstoffzellenmembrantypen.

Typ	Name (Herkunft)	Aussehen	EW (g·eq <sup>-1</sup> )	Dicke (µm)	chemische Formel und weitere Eigenschaften
polyaromatisch	s-PEEK E 730 (FuMa-Tech)	bräunlich transparent, glatt	700	50	 <p><math>T_g=150-160\text{ °C}</math> Molekulargewicht &lt; 50000 g·mol<sup>-1</sup></p>
	(ICVT)	gelb transparent, gewellt, matt	556	70-75	$T_g=173\text{ °C}$
			757		$T_g=216\text{ °C}$
			1111		$T_g=153\text{ °C}$
	s-PEKH P 730 (FuMa-Tech)	gelblich transparent, glatt	700	50	 <p><math>T_g=220 - 240\text{ °C}</math> Molekulargewicht &lt; 90000 g·mol<sup>-1</sup></p>
	(ICVT)	gelb, inhomogen dunkelbraun bis schwarz, undurchsichtig, glatt	750	50	 <p><math>T_g=193\text{ °C}</math></p>
	Blend (ICVT)	grün transparent, gewellt, glänzend	500	65	65,2% s-PEKH, 17,4% Polybenzimidazol (PBI, <i>cross linker</i> ), 17,4% des Reaktionsproduktes von Polysulfone (PSU) und Bis(dimethylamin)-benzophenon für den Protonentransport im chinoiden System [25; 26] $T_g=162\text{ °C}$
	s-PSU (IVCT)	gelblich transparent, glatt	20000 (1) 862 (2)		 <p>1 Gr. SO<sub>3</sub>H <math>T_g=211\text{ °C}</math></p>
	s-PSU-BP (IVCT)		440		 <p><math>T_g=217\text{ °C}</math></p>
	Blend		714		50% s-PSU-BP mit 50% PBI

Typ	Name (Herkunft)	Aussehen	EW (g·eq <sup>-1</sup> )	Dicke (µm)	chemische Formel und weitere Eigenschaften
t e i l f l u o r i e r t	(IVCT)		529		dotiert mit 2,42 w% Zirkonium(IV)Phosphat
	<b>PBI</b> (ICVT)	dunkelbraun transparent, gewellt, glänzend	---	150	
	ABPBI (FuMa-Tech)	schwarz, undurchsichtig, glatt	---	30	 $T_g > 400\text{ °C}$
p e r f l u o r i e r t	<b>SFS blend</b> (ICVT)	gelb, dunkelbraun bis schwarz, undurchsichtig, glatt	363 529 443	50 50	 92,0% sulfoniertes Fluoropolymer (SFS 001S-3)-BP und 8,0 % PBI [27] dotiert mit 0,56 w% Zirkonium(IV)Phosphat
	<b>Nafion</b> N112 (DuPont)	farblos transparent, glatt	1100	50	 $T_g = 110\text{ °C}$
	F 1050 (FuMa-Tech)	farblos transparent, glatt	1000	50	$T_g = 100 - 110\text{ °C}$
p e r f l u o r i e r t	GEFC	farblos transparent, glatt	1000	50	
	Aciplex (Asahi Glass)	weißes Gitter mit weißlich gefüllten Zwischenräumen	1000		-COOH- anstelle von -SO <sub>3</sub> H-Endgruppen

Drei dieser Polymere wurden zudem mit Polybenzimidazol (PBI) „geblendet“. Dies kann durch Modifikation der Polymere entweder vor oder nach der Polymerisation erfolgen [28]. Im vorliegenden Fall wurde den sulfonsäuresauren Polymeren noch in der Syntheselösung basisches PBI beige-mischt. Auf diese Weise entstehen ionische Quervernetzungen zwischen den beiden Komponenten (Blends), wie sie Abbildung 4 am Beispiel von SFS und PBI zeigt.

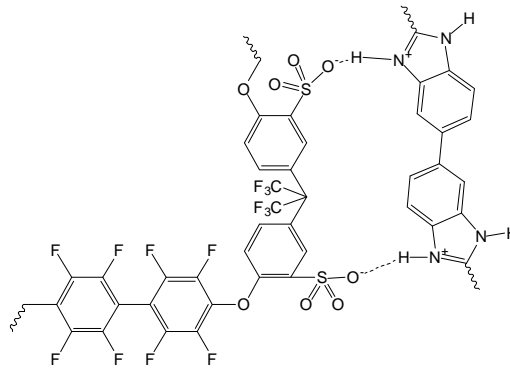


Abbildung 4: Säure-Base-Wechselwirkung in einer Blendmembran am Beispiel von SFS-BP-PBI

Durch die Säure-Base-Wechselwirkung verliert das sulfonierte Polymer einen Anteil an protonenleitenden Säuregruppen. Dieser lässt sich aus der Erhöhung des EWs quantifizieren. Allerdings zeigen geblendete Membranen geringes Quellverhalten und zumindest für den Einsatz in Direkt-Methanol-Brennstoffzellen gleiche Performance wie Nafion® [29].

Aus dem gleichen Grund befinden sich auch sogenannte Komposit-, kovalent vernetzte (*cross linked*) Membranen und Block-Copolymere in der Entwicklung. Keiner der drei Typen wurde untersucht. Sie sollen deswegen nur kurz erläutert werden: Komposit-Ionomere sind Membranen, deren zwei oder mehr Komponenten nicht, wie in den *cross-linked*-Vertretern chemisch vernetzt, sondern nur mechanisch verbunden, also zum Beispiel verpresst sind.

Block-Copolymere hingegen bilden eine Fortführung der Blend-Idee. In ihnen werden die Polymerketten bereits so synthetisiert, dass sich hydrophobe und hydrophile Blöcke in geordneter Folge aneinanderreihen. Bei der Kondensation zu Membranen entstehen so selbstorganisierte Strukturen, die sich in hydrophobe und hydrophile Teile anordnen (*nano phase separation*). Dadurch verringert sich die Quellung ohne den Verlust von protonischer Leitfähigkeit. Da zudem eine zunehmende mikroskopisch-morphologische Ordnung die Protonenleitfähigkeit auch bei geringer Feuchte verbessern soll [8], gelten Block-Copolymere als neue Hoffnungsträger der Membransynthese.

Untersucht wurde der Einfluss des Dopanden Zirkonium, der als Salz ( $Zr_3(PO_4)_4$ , 0,5 bzw. 2,5 w%, vgl. Tabelle 1) in die Polymerlösung vor deren Fällung gemischt wurde. Übergangsmetalle werden häufig dazu verwendet, Membranen zu stabilisieren. Durch ihr Redoxpotential sollten sie in der Lage sein, sowohl oxidierende also auch reduzierende Spezies abzufangen, bevor diese schädigend auf die Membran einwirken können. Für gleich dotierte Nafion®-Membranen konnte nachgewiesen werden, dass diese Zirkon als Phosphat gleichmäßig in ihre dadurch leicht vergrößerten Poren einlagern. Dadurch sinkt der Zellwiderstand bei gleichbleibender Protonenleitfähigkeit [29]. Zirkon ist in allen Oxidationsstufen ESR-inaktiv. So kann zwar seine Veränderung nicht gemessen werden, es kommt aber auch zu keiner Überlagerung zwischen Dopanden- und Polymerspektrum.



## 2.3 *Abbaumechanismen an der Membran*

Für die ausreichende Laufleistung einer Brennstoffzelle ist also die Langlebigkeit der Membran von grundlegender Bedeutung. Die Membranzersetzung kann durch großflächigen Materialabbau (*membrane thinning*) oder durch punktuelle Lochbildung (*pin hole*) stattfinden und ist in ihrem zeitlichen Rahmen schlecht vorauszusagen. Auch die Wanderung des Katalysators in die Membran bedingt deren schnelleren Abbau. Zwar haben alle Abbaumechanismen der Membran den Totalausfall des Systems durch Kurzschluss zur Folge, doch lohnt es sich im Sinne der Membranentwicklung, diese zu unterscheiden und ihre Einflüsse einzeln zu charakterisieren und zu untersuchen, wie dies auch in der Literatur getan wird (z. B. [30; 31]).

Im Betrieb treten alle Mechanismen gleichzeitig auf. Die folgende Situationsbeschreibung soll dies verdeutlichen: Zu Beginn der Laufzeit einer Zelle ist die Membran im Laufe des Einbaus in den Aufbau meist ausgetrocknet. Durch die befeuchtet zugeführten Gase werden die sehr trockenen Bedingungen zunächst nicht kompensiert. Der Membran steht wenig Wasser zur Verfügung, das Polymer zieht sich zusammen. Dadurch kommt es zwar zu weniger Gasdurchlässigkeit im Material [32], die mechanische Belastung im sonst starren Aufbau wächst jedoch an. Es kommt zu Spannungen im Polymer bis hin zur Rissbildung (mechanische Degradation, 2.3.1).

Dort, wo die Gase auf den frischen Katalysator treffen, können diese unter Umständen nicht schnell genug umgesetzt werden und stauen sich auf. Auch bei geringer Gasdurchlässigkeit der Membran ist dann ein Übertritt (*cross over*) möglich. Die resultierende Knallgasreaktion führt zu lokal sehr hohen Temperaturen (*hot spots*), die die Membran zum Schmelzen bringen und dadurch Lochbildung verursachen können (thermische Degradation, 2.3.2).

Wenngleich die lichtbedingte Alterung für Brennstoffzellen im Brennstoffzellenbetrieb keine Rolle spielt, soll sie der Vollständigkeit halber in Kapitel 2.3.3 kurz erläutert werden.

Unvollständige Umsetzung der Gase am Katalysator führt zur Entstehung reaktiver Spezies, die die Membran angreifen und diese kontinuierlich abbauen (chemische Degradation, 2.3.4). Dadurch werden die Eigenschaften des Polymers verändert, was zu neuen mechanischen, thermischen und lichtbedingten Instabilitäten führen kann. Diese Zusammenhänge werden ebenfalls in Kapitel 2.3.4 erläutert.

Die Degradation von Membranen und repräsentativer Modellverbindungen in (*in operando*) und außerhalb (*in situ*) des Zellbetriebs wurde von zahlreichen Arbeitsgruppen weltweit untersucht. Dabei wurde versucht, den Elektrolyt von den anderen Komponenten gesondert zu betrachten und ihn ähnlich den Bedingungen im Zellbetrieb oder beschleunigt (*accelerated degradation testing*) zu zersetzen [33]. Nicht immer waren die dadurch gewonnen Ergebnisse reproduzierbar. Es stellte sich zum Beispiel heraus, dass Membranen einen *Memory*-Effekt aufweisen: je nach Vorbehand-

lung ist zum Beispiel die Phasenseparation des Polymers unterschiedlich stark ausgeprägt, was zu unterschiedlichem Degradationsverhalten führen kann [34; 35]. Modellverbindungen helfen einerseits, diesen Effekt zu umgehen, andererseits führt die ihnen fehlende Mikrostruktur dazu, dass die entsprechenden Ergebnisse nicht immer auf das Polymer übertragbar sind [36].

### 2.3.1 Mechanische Degradation

Die mechanische Degradation der Membran findet nicht von außen statt. Nachdem die Membran in die Zelle eingebaut wurde, wird beispielsweise der Anpressdruck oder die Rahmenspannung (vgl. Abbildung 1) nicht weiter erhöht. Dennoch leidet das Polymermaterial durch innere Spannung (*environmental stress cracking*, [37]):

Die Ketten in festen Polymeren liegen amorph, teilkristallin und kristallin vor. Ihre Anteile legen die sogenannte Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) fest, eine charakteristische Größe für jeden Polymertyp (Tabelle 1). Seine Strukturblöcke lassen eine Abschätzung der  $T_g$  zu: Voluminöse sowie polare Substituenten erhöhen die  $T_g$ . Vernetzungen führen zu einer geringeren Packungsdichte, was die  $T_g$  ebenso erniedrigt, wie eine verringerte Beweglichkeit in den Ketten. Da geringe Molmassen des Polymers die Beweglichkeit der Ketten in der Regel erhöhen, weisen solche Materialien ebenso geringe  $T_g$ -Werte auf wie mit Weichmachern versetzte [12; 38].

Zudem hängt die Kettenflexibilität vom Quellzustand des Ionomers ab. Je höher die Feuchte, also die Menge an flüssigem aber auch gebundenem Wasser im Membranmaterial, desto beweglicher die Ketten des Polymers und desto geringer die innere Spannung. Die einzelnen Ketten können dann aneinander vorbei gleiten und weisen maximale Beweglichkeit auf. Die gesamte Struktur wird großporiger, was die erhöhte Gasdurchlässigkeit gequollener Membranen bestätigt [32]. Wird die Membran ausgetrocknet, ziehen sich die Ketten bis zum Bindungsbruch zusammen. Lokale Membranausdünnung bis hin zur Rissbildung wurde mehrfach mittels scannender Elektronenmikroskopie (*Scanning Electron Microscopy* SEM) nachgewiesen (vgl. z. B. [39; 40]).

Während sich die mechanische Belastung einer PEM durch Gefrier- und Auftauzyklen dem konstanten EW nach zu urteilen in Grenzen hält [33], leidet das Material stark unter variierender Feuchtigkeit. Dabei quillt das Material auf (*Swelling*) und zieht sich wieder zusammen (*Deswelling*) wodurch seine Brüchigkeit stark zunimmt [30], da lokale Inhomogenitäten und Defekte auftreten. Diese sind zufällig im Polymer verteilt und führen letzten Endes zum Materialbruch, der den Zelltod durch *cross over* zur Folge hat [40; 41].

Dieser Effekt tritt im Zellbetrieb verstärkt beim „*Cycling*“ auf. [31; 42]. Dabei wird die Last zyklisch variiert, was zu einer stetig veränderten Feuchte in der Membran führt. Da die Protonenkanäle im Material zudem nicht gleichmäßig verteilt sind, treten noch größere innere Spannungen auf, die

das Ionomer brechen lassen können. Damit hängt die mechanische Degradation nicht vom Typ des Polymers ab, sondern vielmehr von dessen Quellvermögen.

### 2.3.2 Thermische Degradation

Bis vor einigen Monaten wurde die mechanische Degradation meist mit der thermischen Degradation gleichgesetzt und davon ausgegangen, dass eine im Betrieb befindliche Membran nur noch thermisch zersetzt würde. Allerdings war schon seit einiger Zeit bekannt, dass eine rein thermische Zersetzung von Polymeren mit Zersetzungstemperaturen weit über 250 °C nicht bei 80 °C in merklichem Ausmaß vonstatten gehen kann. Die Tatsache, dass eine höhere Temperatur bei gleichbleibender Befeuchtung auch eine geringere relative Feuchte im Polymermaterial zur Folge hat, und entsprechende Abbauvorgänge auf eine erhöhte interne Spannung im Material zurückzuführen, also mechanisch sind, wird erst in der ganz neuen Literatur betrachtet.

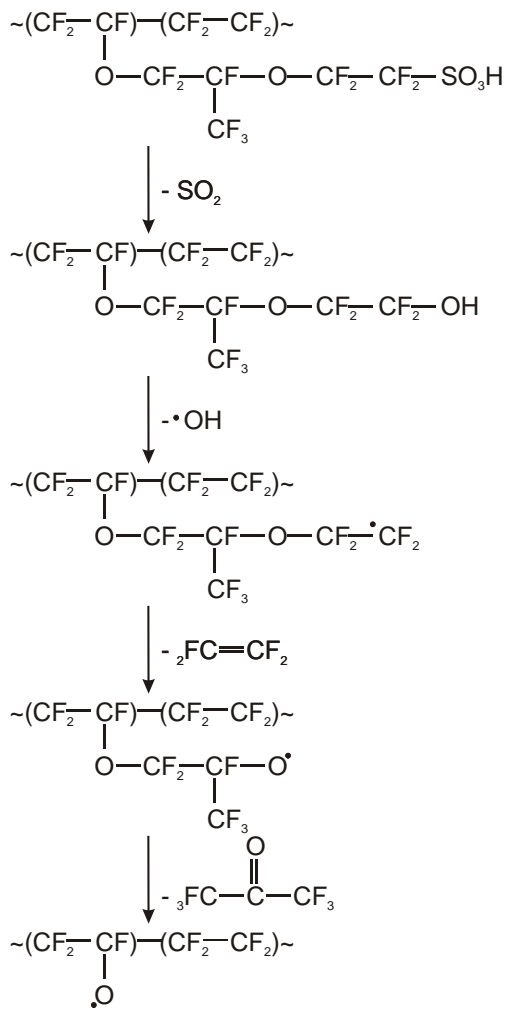
Die geringe thermische Degradation perfluorierter Ionomere wird der hohen Elektronegativität des Fluors zugeschrieben, welche eine Art Schutzschild für oxidative Angriffe darstellt (*shielding effect*, [43]). Der Abbau von Nafion<sup>®</sup>, der ab ca. 280 °C mit der Abspaltung der SO<sub>3</sub>H-Gruppen, also SO<sub>2</sub> einsetzt, wurde mehrfach untersucht. Samms et al. [44] brachten aufgrund ihrer massenspektrometrischen Ergebnisse den in Abbildung 5 gezeigten Vorschlag. Auffällig ist dabei, dass sowohl ein radikalischer (a) als auch ein ionischer (b) Mechanismus vorgeschlagen wird. Beide rechtfertigen die vermehrte Abspaltung von SO<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> bis 355 °C. Darüber wird Fluorwasserstoff und Carbonylfluorid frei.

Die Abspaltung der Sulfonsäuregruppen ist bei 300 °C bereits nach 15 min. abgeschlossen [44]. Sie erfolgt gleich effektiv in wasserstoff- oder sauerstoffhaltiger Atmosphäre. Auch die Anwesenheit von Platin verschiebt nur das Verhältnis der Abbauprodukte von C<sub>x</sub>F<sub>y</sub>H<sub>z</sub> nach C<sub>x</sub>F<sub>y</sub>O<sub>z</sub>, verschlechtert jedoch nicht die Gesamtstabilität von Nafion<sup>®</sup> [44].

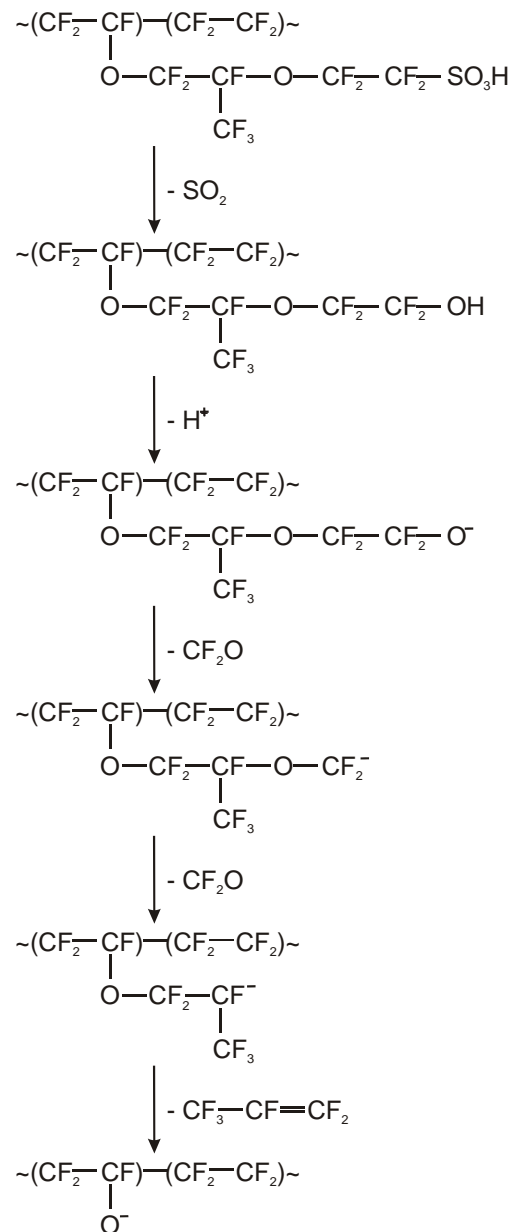
Die Daten wurden von Wilkie [43] mittels TGA (Thermogravimetrische Analyse) bestätigt, wobei die kurz-kettigen Degradationsprodukte einen radikalischen Prozess nahelegen.

Durch die gleiche Analysenmethode konnte der Zusammenhang zwischen den Gegenionen des Sulfonsäuresystems und dem thermischen Degradationsverhalten untersucht werden. Entgegen dem Verhalten anionischer Sulfate, die umso wärmeunempfindlicher sind, je größer das metallische Kation [45] ist, zeigt Nafion<sup>®</sup> die höchste Stabilität für kleine Gegenionen [46]. Wasserstoff und Lithium bilden aufgrund ihrer großen Hydrathülle eine Ausnahme, so dass Nafion<sup>®</sup> in K-Form die thermisch stabilste Modifikation darstellt [43].

## a) radikalischer Abbaumechanismus



## b) ionischer Abbaumechanismus

Abbildung 5: Thermische Abbaumechanismen für Nafion<sup>®</sup> nach Samms et. al [44].

Das Degradationsverhalten unter Hitzeeinfluss wurde für stabiles Poly(etheretherketon) 2009 in einem Review-Artikel zusammengefasst [47]: Ab 450 °C setzt Massenverlust ein. Innerhalb der ersten 200 °C tritt vornehmlich Kettenspaltung an der Carbonylgruppe auf, darüber Etherspaltung (vgl. auch [48]). Da ebenfalls von radikalischem Abbau ausgegangen wird, kann dieses Verhalten über die Stabilität der gebildeten Radikale gerechtfertigt werden. Während zu Beginn der Hitzebehandlung noch *cross linking* durch Rekombination gefunden wird, verkürzen sich mit ansteigender Temperatur die abgespaltenen Fragmente (Diphenylether, Phenol, Carbonsäuren und daraus CO<sub>2</sub>), sogar das aromatische System kann zerstört werden (Benzochinon). Es wird davon ausgegangen, dass der radikalische Abbau von den Kettenenden herrührt.

Im sulfonierten Pendant wurde der erste Zersetzungsschritt bereits bei 280 °C gefunden und konnte mittels Massenspektrometrie der Abspaltung von Sulfonsäuregruppen und dem Bruch der Carbonylbindungen zugeschrieben werden. Wird die Temperatur weiter erhöht, tritt auch für s-PEEK zufällige Etherspaltung auf. Je höher der Sulfonierungsgrad des Polyaromaten, desto niedriger seine Zersetzungstemperatur [49], jedoch stets weit über den 80 °C des Zellbetriebs.

Und so bleibt für die rein thermische Zersetzung in der Membran tatsächlich nur die Diskussion der „Hot Spots“ übrig, also jener punktuellen Schmelzpositionen, die Loch- statt Rissbildung zur Folge haben. Diese entstehen, wenn die Gase auf den Katalysator strömen und dort nicht schnell genug umgesetzt werden können, so dass sie aufgrund ihres hohen Drucks durch die Membran hindurch diffundieren. Treffen sie auf einer Seite an der Katalysatoroberfläche aufeinander wird die Knallgasreaktion energetisch begünstigt, und Wasserstoff und Sauerstoff reagieren unkontrolliert direkt miteinander. Dabei entsteht Wärme bis zu mehreren hundert Grad, die die Membran zusammenschmelzen lässt. Durch ein solches winziges Loch trifft noch mehr Gas aufeinander und reagiert unkontrolliert ab, bis der resultierende Schaden an der Membran schließlich sogar mit bloßem Auge zu erkennen ist.

### 2.3.3 Degradation durch UV-Licht

Durch die Absorption von ultraviolettem (UV) Licht, welches mit einer Wellenlänge von unter 400 nm den nötigen Energiebetrag ( $> 300 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) aufbringt, kann zum Beispiel eine in Nafion® vorhandene kovalente C-O- ( $385 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), C-C- ( $348 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) oder C-F-Einfachbindung ( $461 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) [50] bei Raumtemperatur homolytisch brechen.

Die Zersetzung der Membranen durch UV-Strahlung spielt nach dem Einbau der Membran in die Zelle keine Rolle. Dennoch ist das Verhalten unter Lichteinfluss in zweierlei Hinsicht interessant. Erstens erfolgt die Lagerung von Polymeren nicht zwangsweise unter Lichtausschluss, so dass darin ein Grund für die Alterung der Membranen gesucht werden kann. Für Polymere, die nicht auf den Einsatz in Brennstoffzellen zugeschnitten sind, ist dies oft der wichtigste Beitrag zur Zersetzung, wie zum Beispiel in Poly(2,6-Dimethyl-1,4-Phenylloxid) (PPO)), welches in Computergehäusen oder Armaturenbrettern in Autos Verwendung findet [51], aber auch als Basismaterial für PEMFCs vorgeschlagen wurde [52]. Die direkte Etherspaltung wurde beispielsweise für Wellenlängen ab 200 nm, ein merklicher Abbau im allgemeinen auch bei Wellenlängen ab 300 nm detektiert [51].

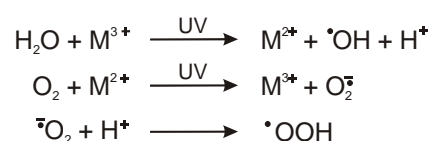


Abbildung 6: Photo-Fenton-Reaktion.

Zudem ist die beschleunigte Degradation durch Bestrahlung mit UV-Licht durch die Arbeitsgruppe Schlick zu einer bekannten Methode geworden [53]. Mit ihr lassen sich die vorhergesagten radikalischen Prozesse ebenso simulieren, wie durch die Verwendung der Photo-Fenton-Methode, bei der Wasser in Gegenwart von Metallionen durch UV-Licht „gespalten“ wird (Abbildung 6). Im Gegensatz zur Fenton-Reaktion (Abbildung 9 a,  $\beta$ ) werden dabei Protonen frei, was den pH-Wert gering und damit die Bedingungen brennstoffzellenähnlich hält.

Durch die Bestrahlung von Membranen und Modellkomponenten kommt es zur homolytischen Bindungsspaltung. Die dadurch entstehenden Radikale von Polymer und Monomer lassen sich anschließend eindeutig spektroskopisch charakterisieren [54] (s. Kapitel 4.2.2). Sind die detektierten Signale identifiziert, lassen sie sich über die *in-operando*-Messung gewonnenen Signale ebenfalls zuordnen und auf diese Weise Rückschlüsse auf die im Betrieb vorkommenden chemischen Abbauprozesse ziehen [55].

### 2.3.4 Chemische Degradation

Der wohl schwerwiegendste Anteil des Membranabbaus im Zellbetrieb wird durch chemische Prozesse verursacht. Dabei muss unterschieden werden zwischen Prozessen, die in der Zelle kontrolliert ablaufen, deren harsche Bedingungen jedoch das Membranmaterial schädigen, sowie fehlgeleiteten Reaktionen und Unregelmäßigkeiten im Ionomermaterial, die einen Abbau begünstigen.

Man ist sich einig, dass im Zellbetrieb Wasserstoffperoxid entsteht (z. B. [4], Kapitel 2.4), welches in Konzentrationen bis zu 15% im Abwasser gefunden wurde [56]. Unter den gegebenen Bedingungen vor allem an Platin als Katalysator reagiert dieses zu  $\cdot\text{H}$ -,  $\cdot\text{OH}$ -, und  $\cdot\text{OOH}$ -Radikalen [33]. Ihre Existenz wurde bereits mehrfach nachgewiesen, vor allem durch ESR-Spektroskopie (Kapitel 2.5.2), die Methode der Wahl für Radikalmessungen [57]. In Konzentrationen bis zu  $10^{14} \text{ cm}^{-2}$  Katalysatorfläche innerhalb von drei Stunden entstehen sie im Betrieb, außerhalb der Membran [5]. Die chemische Zersetzung findet besonders unter Null-Last-Bedingungen (*open circuit voltage* OCV) und niedriger Feuchte statt [58], da sich unter diesen Bedingungen die Radikale gut vom Katalysator lösen [59]. Ob die kathodische oder die anodenseitige Zersetzung dabei dominiert, konnte noch nicht geklärt werden [31; 33].

Ferner wandern Katalysatorpartikel jedoch auch in das Polymermaterial ein. Dort verringern sie nicht nur die mechanische Stabilität und ionische Leitfähigkeit des Materials [31], sondern spalten Wasserstoffperoxid zu Hydroxy- und Peroxidradikalen mitten im Elektrolyt [21; 60] (Abbildung 9). Da im Zellbetrieb Protonen entlang Sulfonsäuregruppen weitergegeben werden, finden sie dort, wie mittels Rasterkraftmikroskopie (*Atomic Force Microscopy* AFM) nachgewiesen werden konnte, einen lokal auf Werte bis zu 0,2 verringert pH-Wert [61] vor, der ihre Reaktivität steigern kann: Hydroxylradikale zeigen beispielsweise einen fast 30-fach schnelleren Umsatz von Ameisensäure,

wenn deren Konzentration von 0,0002 M auf 0,01 M erhöht wurde [62]. Die Reaktivität der  $\cdot\text{OH}$ -Radikale steigt also mit sinkendem pH-Wert, was zu einer stärkeren Zersetzung an den Schwachstellen im Polymer während des Zellbetriebs führt als oftmals aus neutralen oder basischen Vorversuchen vorausgesagt. Auch können Hydrolyse-empfindliche Strukturbausteine im Elektrolyt direkt gespalten werden [63].

Da die Zersetzung der Membran im Zellbetrieb mitunter einige tausend Stunden dauern kann, wurden Schnelltests eingeführt, die das radikalische Milieu in der Brennstoffzelle simulieren sollen, jedoch mit weit höherer Radikalkonzentration.

Ob dadurch zusätzliche Reaktionspfade beschritten werden, die im Zellbetrieb keine Bedeutung haben [30], ist noch nicht geklärt und so müssen alle *in situ* erhaltenen Ergebnisse vorsichtig diskutiert werden. Es hat sich beispielsweise gezeigt, dass die Verhältnisse der Abbauprodukte für Flüssig- und Gasphasenzersetzung nicht vergleichbar sind [22], obwohl die Reaktionskonstanten von Wasserstoffperoxid in beiden Phasen als vergleichbar nachgewiesen wurden [64]. Und auch wenn die Degradation von Nafion<sup>®</sup> in Fenton-Reagenz mittels SEM-Aufnahme eindeutig nachzuweisen war [65], kann noch nicht von einem übertragbaren Ergebnis ausgegangen werden. Allerdings stützen Untersuchungen wie die des Flemions<sup>®</sup> in gasförmigem Wasserstoffperoxid, das in An- und Abwesenheit von Eisen nur unterschiedlich schnell zersetzt wurde [21], die These der Übertragbarkeit der Ergebnisse bezüglich mechanistischer Betrachtungen.

#### 2.3.4.1 Abbau perfluorierter Membranen

Die Degradation von perfluorierten Membranen wurde von LaConti 2003 als radikalisch postuliert [60]. Allerdings lassen neuere Untersuchungen immer mehr Zweifel an der Gültigkeit dieses Vorschlags zu oder zumindest darüber, ob diese Reaktion die Hauptverantwortung für die zu geringe chemische Stabilität von Nafion<sup>®</sup> und seinen Analogen trägt. Healy hatte 2004 Nafion<sup>®</sup>-ähnliche Membranen mittels Fenton-Test und nach Zellbetrieb untersucht [3]. Auch dabei stellte sich heraus, dass beide Methoden zwar unterschiedlich effektiv waren, jedoch die gleichen Produkte hervorbrachten. Da bisher davon ausgegangen wurde, dass die Fenton-Reaktion (Abbildung 9) über  $\cdot\text{OH}$ -Radikale verläuft, wurde geschlossen, dass der Abbaumechanismus *in operando* ebenfalls radikalischer Natur sein muss. Neuere Untersuchungen gehen jedoch gerade für extrem niedrige pH-Werte von einem eher ionischen Mechanismus aus [66], der weitere Zweifel an der Radikalabbau-Theorie für Nafion<sup>®</sup> schürt.

Abbildung 7 zeigt den von Xie [67] detailliert ausgearbeiteten, radikalischen Abbaumechanismus perfluorierter Sulfonsäure-Membranen (*Perfluorinated Sulfonic Acids* PFSA).

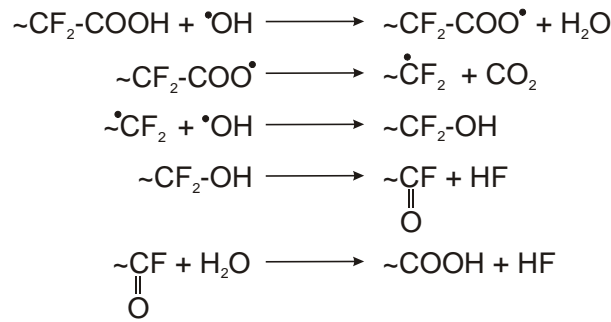
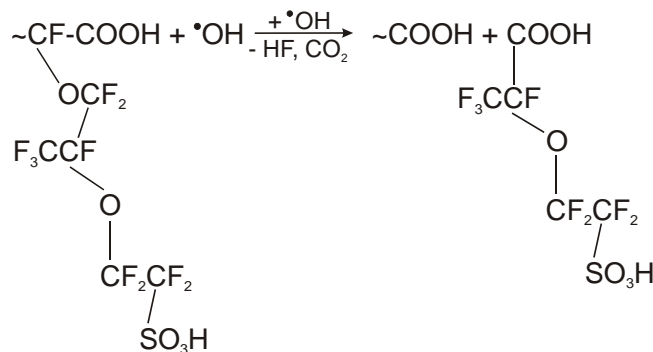
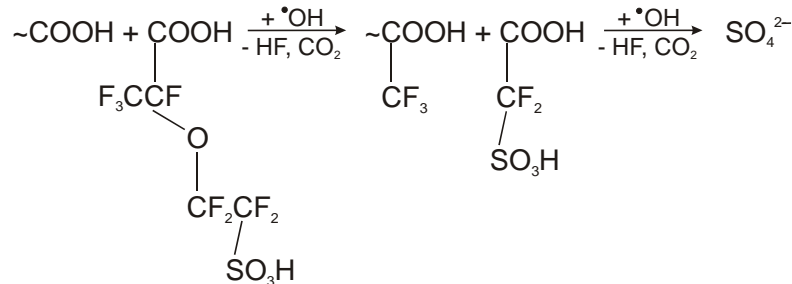
**a) Hauptkettenabbau allgemein****b) Hauptkettenabbau an der Seitenkette****c) Seitenkettenabbau**

Abbildung 7: Abbaumechanismus nach Healy [3], Curtin [68] und Xie [67].

Der Angriff des Hydroxylradikals erfolgt dabei stets an den schwächsten Bindungen im Polymer. Für die perfluorierten Membranmaterialien, die die Sulfonsäuregruppe am Ende ihrer Seitenkette tragen (Tabelle 1), werden in der Literatur (z. B. [67]) zwei Angriffspunkte unterschieden: Der Abbau kann an der Hauptkette erfolgen und sich entlang derselben fortsetzen (*unzipping mechanism*, Abbildung 7 a)). Für diesen fragmentweisen Abbau (Gleichung 1, Abbildung 7) werden nicht vollständig fluoridierte Endgruppen (*weak end groups*) verantwortlich gemacht [45; 68], da die im Polymer verbleibenden Wasserstoff-Kohlenstoff-Bindungen ( $410 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), die im Vergleich zu Fluor-Kohlenstoff-Bindungen ( $460 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , [69]) deutlich schwächer sind. Durch Verwendung von nachfluorierten Materialien („*reinforced*“, beispielsweise Nafion® XL, vgl. Kapitel 2.2) konnte der Abbau gemessen als Konzentration der Fluorid-Ionen im Produktwasser (*fluoride emission rate*, FER) von Nafion® um einen Faktor 40 verringert werden [33; 42].



Die an der Hauptkette neugebildeten Carbonsäuregruppen ermöglichen den weiteren Abbau durch Hydroxylradikale gemäß den weiteren in Abbildung 7 a) beschriebenen Vorgängen, der als stetige Abnahme des Molekulargewichts detektiert werden kann [21].

Sobald der Hauptkettenabbau eine Verzweigungsstelle zur Seitenkette erreicht, kann diese ebenfalls als ganzes abgespalten werden (Abbildung 7 b)). Ihr Abbau erfolgt unabhängig davon, ob sie von der Hauptkette her erreicht wird, oder als ganzes abgespalten wird (*side chain cleavage*) nach den in Abbildung 7c) beschriebenen Schritten.

Hauptkettenabbau und Seitenkettenabspaltung stehen in Konkurrenz zueinander und werden abhängig von den genauen Betriebsbedingungen unterschiedlich bevorzugt. Xie et al. [67] haben dazu ein kinetisches Modell entwickelt, das anhand der COOH-Konzentration aus IR-Messungen die Berechnung dieses Verhältnisses ermöglicht. In der Arbeitsgruppe Schiraldi wurde mittels LC-MS der *unzipping*-Mechanismus eindeutig nachgewiesen [65]. Dabei wurde herausgefunden, dass die Degradation von perfluorierten Ionomeren auch ohne endständige Carbonsäuregruppen möglich ist. So wird seit 2005 zusätzlich zum Abbau der Hauptkette von den Enden her auch eine Spaltung in der Hauptkette und in der Seitenkette diskutiert. Unter der Annahme von 14 Angriffspunkten pro Moleküleinheit stellte sich heraus, dass Molekulargewichtsänderung und Gewichtsverlust nicht nur durch „*unzipping*“ zustande kommen können [21]. Auch der im Laufe der Degradationsdauer immer weiter abnehmende, prozentuale Massenverlust deutet auf keinen reinen Hauptkettenabbau von den Enden her hin [21].

Bevorzugte Angriffspunkte in der Polymerstruktur sind die  $\alpha$ -Etherbindung, der tertiäre Kohlenstoff der Seitenkette [33], [70] sowie die CF<sub>3</sub>-Gruppe [71]. Untersuchungen an Polymeren, denen diese Strukturelemente fehlen und die tatsächlich weniger Abbau zeigten (z. B. *Hyflon*<sup>®</sup> [71], 3M [72]) beweisen dies.

Kardirov konnte zeigen, dass in Anwesenheit von Metallionen bevorzugt an oder neben der Seitenkette radikalische Defekte ausgebildet werden, die möglicherweise das *side chain cleavage* (vgl. Abbildung 5 a) rechtfertigen können [53]. Eindeutige Hinweise auf den Abbau von der Seitenkette konnten ebenso *ex-situ* über Fenton-Reaktion gefunden werden [53; 54; 73]. In Radikalfängerexperimenten an Modellverbindungen mittels Photo-Fenton-Reaktion zeigte sich neben dem Hauptkettenabbau (*unzipping*, vgl. Abbildung 7) auch der Abbau der Etherbrücke in der Seitenkette [74].

Es stellte sich heraus, dass in Anwesenheit von COOH der Angriff dominant über diese Gruppe erfolgt [72], da die Reaktion zwischen 500 [70] bis 1000 mal schneller verläuft als die Spaltung des Ethers. Dieser dagegen ist zwar in höherer Konzentration vorhanden, wird jedoch nur in Abwesenheit von Carbonsäuren bevorzugt angegriffen. In jedem Fall konnte die Aufnahme von Cer(III)-Lö-

sung durch die Membran den Abbau um höchstens einen Faktor 12 verringern, was als neuerlicher Beweis für den radikalischen Charakter der Reaktion gedeutet werden kann [72]: leicht oxidierbares Cer(III)-Salz, das als mehrfach geladenes Ion irreversibel ins Polymer einlagert [75], kann die  $\cdot\text{OH}$ -Radikale abfangen und dadurch für die Membran unschädlich machen.

Andere Metallionen reduzieren ebenfalls den Abbau des Ionomers und zwar, wie unter thermischen Bedingungen gefunden [46], umso mehr, je kleiner sie sind [76]. Ob dies der verringerten Sulfonsäuregruppenabspaltung [76] oder der Stabilisierung der COOH-Gruppen zuzuschreiben ist [59], muss ebenso geklärt werden, wie die Frage, ob Sulfonsäuregruppen als solche abgespalten werden. Neueste Untersuchungen der radikalischen Abbauprozesse in laufenden Brennstoffzellen weisen jedoch auf einen Abbau von der Seitenkette her hin [55].

Neben den mehrfach nachgewiesenen, perfluorierten Bruchstücken [3; 22; 60], entstehen Kohlendioxid und Fluorwasserstoff (Abbildung 7). Letzterer kann über den Fluoridgehalt im Produktwasser (FER) quantifiziert [3] und damit Rückschlüsse auf das parameterabhängige Zersetzungsverhalten unterschiedlicher Membranen gezogen werden. Für die Zersetzung mit Fenton-Reagenz wurde mittels IR-Untersuchung ein linearer Zusammenhang zwischen COOH-Gehalt und FER gefunden [33]. Das heißt, auch wenn die FER steigt, nimmt die COOH-Konzentration zu, was einer Beschleunigung der Hauptkettenspaltung gleich kommt [21]. Die Extrapolation auf null COOH-Gruppen ergab immer noch eine FER von 10%; ein weiterer Hinweis auf zusätzliche Mechanismen zum „*unzipping*“. Es wurde, abhängig von der Membranprobe, ein konstanter Wert von 50 - 500 ppm FER and 50 ppm  $\text{SO}_4\text{H}$  [33] gefunden. *In operando* blieben beide Parameter unabhängig voneinander [77].

Die FER ist ein Maß für den Massenverlust und den Abbau des Membranmaterials (*membrane thinning*, z. B. [42]), die eindeutig von Healy mittels Röntgenuntersuchung nachgewiesen wurden [3]. Ausgedünntes Membranmaterial ist noch anfälliger für Rissbildung unter wechselnden Feuchtebedingungen [45; 77], wie post-mortem-Analysen durch SEM [77] bzw. durch Elektronen-Mikroanalyse [42] zeigen. Der chemisch verursachte, mechanische Ausfall startet an einem zufälligen Punkt [41] und führt zum Zusammenbruch der Zellspannung. Nachfluorierung reduziert dieses Phänomen [42]. Allerdings zeigen dünnere Membranen weniger Degradation [71], wie sowohl aus NMR- als auch über FER-Messungen gefunden werden konnte [77].

#### **2.3.4.2 Abbau polyaromatischer Membranen**

Ferner wurden zur radikalischen Zersetzung von Kohlenwasserstoffmembranen zahlreiche Untersuchungen (z. B. [78]) durchgeführt, die eindeutig aufzeigen, dass dieser Prozess radikalisch getrieben ist. Unter der Annahme, dass Wasserstoffperoxid und  $\cdot\text{OH}$ -Radikale aus *cross over* entstehen [42], müssten für die polyaromatischen Ionomere mit ihrer geringeren Gasdurchlässigkeit

weniger Radikale zu erwarten sein [16]. Allerdings gibt es zu den nicht-fluorierten Membranen deutlich weniger systematische Untersuchungen, so dass diese einfach nacheinander besprochen werden sollen. Allerdings zeigen sich auch hier bevorzugte Stellen des Angriffs, die stark mit der elektronischen Struktur des Polymers variieren.

Wird PBI mit Fenton-Reagenz zersetzt (Abbildung 9), wird durch das  $\cdot\text{OH}$ - oder  $\cdot\text{OOH}$ -Radikal ein  $\alpha$ -Benzol-H abgespalten, dann Benzochinon und durch Ringöffnung eine Carbonsäure gebildet. Durch weitere Radikalangriffe auf das Stickstoffatom werden laut Reaktionsmechanismus N-zentrierte Radikale erwartet ([79], vgl. Kapitel 4.2.4). In reinem PBI erfolgt der Abbau von den Enden her. Wird die Polymerstruktur durch Heterogruppen unterbrochen, polarisieren diese ihre Bindungen und bilden so neue Angriffspunkte aus. Das Material wird also wider Erwarten durch elektronenziehende Gruppen wie  $-\text{SO}_2-$  oder  $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$  leichter angreifbar [28]. Durch die Degradationsvorgänge und seinen Gewichtverlust, nimmt die Flexibilität der Ketten im Polymer zu und die Belastung durch innere Spannung nimmt ab [79].

In s-PSU dagegen erhöhen elektronenziehende Substituenten erwartungsgemäß die Stabilität: die  $\cdot\text{OH}$ -Addition erfolgt viel schneller als  $\alpha$ -H-Abspaltung [80]. Die reine Addition einer Hydroxylgruppe an den Ring hat jedoch keine negativen Effekte auf die Membran [65]. Jedoch erfolgt anschließend der Abbau in Modellverbindungen durch Kettenspaltung und in Anwesenheit von Sauerstoff durch Ringöffnung (vgl. Kapitel 4.2.2).

Das geringere Quellverhalten des Polymers erlaubt den Einsatz niedrigerer EWs [16].

Sulfonierte Etherketone unterliegen im Wesentlichen zwei Degradationsmechanismen: der sauren Etherhydrolyse sowie der radikalischen Etherspaltung. In letzterer erfolgt, laut Literatur, der erste Schritt stets als Addition des  $\cdot\text{OH}$ -Radikals an den Benzolring [5; 65]: Die Sulfonsäuregruppe dirigiert dabei in meta-Position [5]. Auch die Benzylposition am Aromaten wird bevorzugt angegriffen [33].

Abhängig vom pH-Wert reagiert das delokalisierte Phenylradikal durch Abspaltung einer OR-Gruppe ( $\text{pH} < 5$ ) oder eines H-Radikals ( $\text{pH} > 5$ ), [81; 82]. Dieser Mechanismus führt zum Abbau des Polymers in wenigen Stunden [82].

Liegen im Polymer Dimethylbrücken vor, kann das delokalisierte Phenylradikal durch Wasserabspaltung, Rearomatisierung und H-Abspaltung ein Benzylradikal ausbilden [83].

Auch die Abspaltung der  $\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppen durch einen  $\cdot\text{OH}$ -Angriff und anschließende Sauerstoffaddition an die radikalische Defektstelle ist denkbar [84], wurde bisher allerdings nicht praktisch beobachtet. Stattdessen wurden Aromaten und Sulfonsäuregruppen gleichzeitig abgespalten [85].

Der Angriff des Hydroxylradikals hatte also stets entweder einen höheren OH-Gehalt oder einen Bindungsbruch zur Folge [45].

Absolut analoges Verhalten zeigen Vertreter mit höherem Ethergehalt, die in der Literatur am besten untersucht sind (s-PEEK).

Bereits die entsprechenden Modellverbindungen zeigen die immer gleichen Produkte unabhängig von der Temperatur. Dabei verbleiben die Sulfonsäuregruppen stets am Aromaten, das  $\cdot\text{OH}$ -Radikal addiert an den Ring und führt zur Keton- und später zur Etherspaltung [86], wie dies bereits für die thermische Zersetzung beschrieben wurde (vgl. Kapitel 2.3.2), woraus Carbonsäuren entstehen [86].

Diese wurden sowohl bei der Zersetzung in Wasserstoffperoxidlösung bei 80 °C als auch während der *in-operando*-Zersetzung von s-PEEK-Membranen nachgewiesen. Dies legt nahe, dass Ergebnisse aus polyaromatischen Modellverbindungen besser übertragbar sein könnten als von perfluorierten, weil die Mikrostruktur, die erst in Polymeren voll zum Tragen kommt, in ersteren ohnehin als weniger ausgeprägt gilt [9].

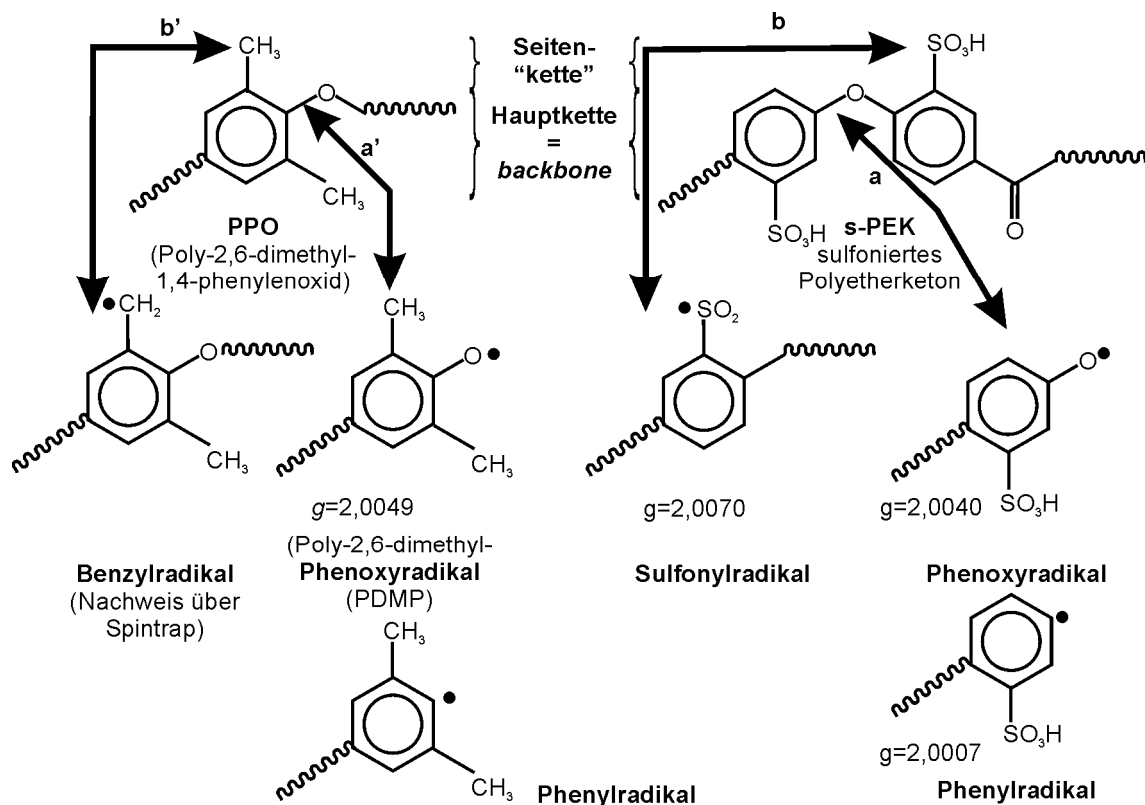


Abbildung 8: Abbaumechanismen in PPO und analog vorgeschlagene Angriffspunkte im s-PEK; die Existenz von Phenyl- und Phenoxylradikal wurde in der Literatur bereits nachgewiesen [78].

Ferner wurde Phenol mittels MS detektiert. Das Grundgerüst (*backbone*) zeigt keine merkwürdigen Veränderungen, was auch daran liegen könnte, dass offensichtlich abgespaltene Oligomere,

mit deutlich kleinerem Molekulargewicht als die verbleibende Membran, nicht im Laufe der Zersetzung aus dem Polymerverbund gespült wurden, sondern später aktiv ausgewaschen werden mussten. Gleiches gilt für die  $\text{SO}_3\text{H}$ -Produkte [30]. Dieses Verhalten repräsentiert auf jeden Fall Kettenspaltung zwischen den Polymeren, eventuell von den jeweiligen Enden her (*unzipping*, [30]). Die mit der Degradation steigende Sprödigkeit der Membranen [30] weist auf Rekombination der Ketten hin, wie sie schon für die thermische Zersetzung gefunden wurde ([47], Kapitel 2.3.2).

*In operando* wurde die Zersetzung vor allem an der Kathodenseite und heterogen gefunden [30].

Untersuchungen mittels UV zur Spaltung von Wasserstoffperoxid oder Fenton-Reagenz brachten gleiche Ergebnisse: Es konnten  $\cdot\text{Ph}$ - und  $\cdot\text{OPh}$ -Radikale detektiert werden, die auf  $\cdot\text{OH}$ -Addition und anschließende *Backbone*-Spaltung an Keton- und Etherbrücken schließen lassen [78]. Die beiden Spezies wurden im gesamten Temperaturbereich von 77 K bis Raumtemperatur, jedoch in wechselndem Verhältnis detektiert. H-Abspaltung wird ebenso wenig beobachtet wie die Reaktion der Sulfonsäuregruppen. Dass die Ketone gespalten werden, weil sie durch das verwendete UV-Licht aktiviert werden, ist nicht auszuschließen [78].

Beim Versuch, s-PEEK-Membranen mit Catechin als Radikalfänger zu stabilisieren, wurde festgestellt, dass dieses die Fenton-Reaktion katalysiert und folglich mehr statt weniger radikalische Angriffe auf das Polymer stattfinden [87].

Ein weiteres Polymermaterial, das aufgrund seiner hohen Präsenz im Alltag und seines deshalb gut erforschten Abbauverhaltens ebenfalls für Brennstoffzwecke sulfoniert wurde, ist Poly-2,6-Dimethyl-1,4-Phenyl-oxid (PPO). Bei der Photooxidation von PPO wurden Benzyl- und Poly-2,6-dimethylphenoxy-Radikale (PDMP) gefunden (Abbildung 8, [88]), wie sie durch Etherspaltung und Stabilisierung des aromatischen Systems durch Protonentransfer [82] entstehen können. Auch die direkte H-Abstraktion von der Methylgruppe ist denkbar. Analog zur Nomenklatur, die für Nafion<sup>®</sup> geprägt wurde, treten also Hauptkettenspaltung (*chain scission*) und Angriff an der „Seitenkette“ (*side chain attack*) auf. Abbildung 8 zeigt die entsprechende Reaktion und den daraus resultierenden Vorschlag zum Abbau von s-PEK-Membranen, der bereits teilweise in der Literatur bestätigt wurde [78].

## **2.4 Prozesse an und Abbau der Katalysatorschicht**

Bisher wurden die Konsequenzen der Entstehung reaktiver Spezies in der Brennstoffzelle auf die Membran diskutiert. Dieses Kapitel soll sich der Frage widmen, wie und unter welchen Bedingungen im Zellbetrieb Wasserstoffperoxid oder Radikale entstehen können.

Noch wesentlich umstrittener als die Prozesse in der Membran sind diejenigen in der Katalysatorschicht. Zahlreiche Untersuchungen von der Scheiben-Ring-Elektrode in der Flüssigkeit [60] bis hin zu *in-operando*-Experimenten konnten immerhin zeigen, dass alle Prozesse (Abbildung 9) an der Elektrode über das dort vorherrschende Potential geregelt werden. Insbesondere für Platin erbrachte man den Nachweis [89], dass für Potentiale höher als 0,78 V die Sauerstoffspezies so fest an den Katalysator gebunden sind, dass keine Wasserdissoziation mehr möglich ist und die Kathodenreaktion vollständig zum Erliegen kommt. Dennoch kann Platin als Katalysator der Wahl bezeichnet werden [89]: Unedlere Metalle, wie beispielsweise Nickel, binden Sauerstoff und  $\cdot\text{OH}$  so fest, dass überhaupt keine Dissoziation mehr erfolgen kann. Edlere Metalle, wie beispielsweise Gold binden die Sauerstoffspezies so schwach, dass Elektronen- und Protonentransfer wesentlich erschwert sind.

Da Platin also eventuell der beste, mit Sicherheit jedoch einer der besten Katalysatoren für die Potentialbereiche des Brennstoffzellenbetriebs ist, wurde es allein für alle durchgeführten Messungen verwendet und seine Reaktionen deshalb im Folgenden genauer betrachtet.

Abbildung 9 zeigt eine Gegenüberstellung sämtlicher Prozesse, wie sie in der Literatur gängig beschrieben werden. Nur die mit „ $\alpha$ “ bezeichneten sind erwünschte Reaktionen, alle anderen Schritte sind im Zellbetrieb zu vermeiden. Die Bildung von Platinoxid (Abbildung 9 b,  $\alpha$ ) jedoch erfordert sehr hohe Aktivierungsenergien und findet deshalb gemäß Anderson [90] kaum statt, auch wenn die Weiterreaktion zu Pt-OH, welches durch umgebendes Wasser stabilisiert wird [91], energetisch stark begünstigt ist. Stattdessen verläuft seine Bildung über die Adsorption von Sauerstoff und Wasserstoffperoxid (Abbildung 9 b,  $\beta$  und  $\gamma$ ), deren Aktivierungsenergien der Reduktion durch die Wechselwirkung mit Platin stark herabgesetzt werden. Diese reduziert ferner die Aktivierungsenergie von  $\cdot\text{OH}$ , erhöht sie für  $\cdot\text{OOH}$  und erlaubt damit auch die Rückreaktion von Wasser zu Sauerstoff [90].

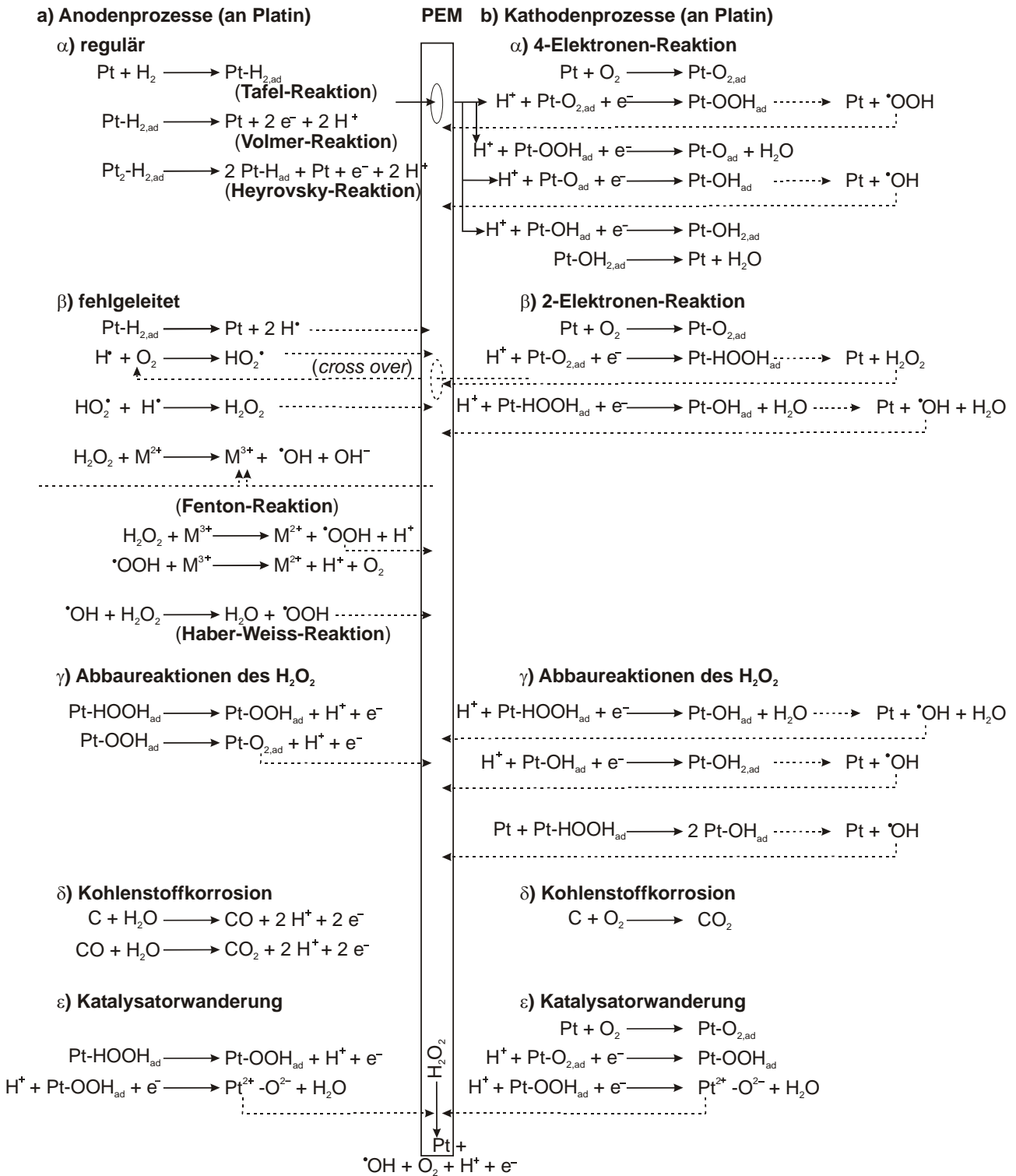


Abbildung 9: Reaktionsvorgänge an Brennstoffzellenelektroden am Beispiel von Platin. Die Kathodenreaktionen α,β wurden von Anderson [90], die Anodenreaktionen α,β sowie die die Entstehung des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> von LaConti [60] vorgeschlagen. Kohlenstoffkorrosion (a, δ, [31; 92]) und Katalysatorwanderung (b, ε, [93]) wurden ebenso wie die Fenton-Reaktion [59] in der Literatur gefunden. Nur die beiden Reaktionspfade α sind erwünscht, alle anderen Prozesse treten als Nebenreaktionen auf. Gestrichelte Pfeile deuten potentielle Desorptions- und Diffusionsprozesse an.

Doch selbst in der geplanten Reduktion von Sauerstoff an der Kathode kommt es in Zwischenstufen zur Ausbildung reaktiver Sauerstoffspezies, die bei entsprechendem Zellpotential größer als

1,0 V OCV [93] vom Katalysator freigesetzt werden und einen Angriff auf die Membran vornehmen können. Entsprechend gibt es in dieser Diskussion zwei Lager: zum einen wird behauptet (z. B. [94]), dass Wasserstoffperoxid nur durch Oxidation des Wassers oder durch Reduktion von Sauerstoff am Katalysator entsteht. Je nach Bedingungen erfolgt, entsprechend Pourbaix-Diagramm, entweder die vollständige Umsetzung an Platin oder ein  $2e^-$ -Übergang an Kohlenstoff. Das heißt, Wasserstoffperoxid wird auf jeden Fall aus reinen Elektrodenvorgängen gebildet, wobei die Modifikation des Platins die Art der Reaktion bestimmt. Dass Wasserstoffperoxid bevorzugt an der Anode, wo das höhere negative Überpotential möglich ist, gefunden wurde, könnte ein Beweis für diesen Mechanismus sein [94]. Einen weiteren Beitrag dazu liefert die Tatsache, dass das Ionomer zwar in Membran und Katalysatorschicht degradiert, jedoch in ersterer, vor allem an der Kathode, viel schneller (nach 440 h@1,0 V<sub>RHE</sub> kein Dickenverlust der CCM, aber 50% Gewichtsverlust in der Membran), was vermutlich an der näheren Katalysatorschicht liegt.

Andererseits könnte auch das Diffundieren von Sauerstoff oder Wasserstoff durch die Membran die Bildung von Wasserstoffperoxid und  $\cdot\text{OH}$ - bzw.  $\cdot\text{OOH}$ -Radikalen bewirken [33; 95]. Atomarer Wasserstoff kann dabei durch Reaktion von Hydroxylradikalen mit Wasserstoff auf der Anode oder nach Durchtritt durch die Membran an der Kathode gebildet werden [55].

Für diese Theorie spricht, dass ohne Sauerstoff-cross-over bisher keine Degradation zu verzeichnen war [96], und dass eine Erhöhung des Sauerstoffpartialdruckes den Abbau wesentlich erhöht [59]. Bei 0,695 V läuft der Zwei-Elektronen-Prozess zur Bildung von Wasserstoffperoxid ab (vgl. Abbildung 9). Diese reduzierenden Bedingungen bei niedrigem Potential liegen allerdings nicht an der Kathode, sondern auf der Anodenseite vor, besonders dann, wenn der Katalysator auf Kohlenstoff geträgert ist [97]. Die Messungen, denen diese Ergebnisse entnommen sind, zeigen mittels Mikrosonde die Entstehung des Wasserstoffperoxids in einer Membran auf. So können einerseits der *cross-over*-Mechanismus bestätigt werden und zudem erste Zweifel an der alleinigen Abhängigkeit der Degradation von  $\text{H}_2\text{O}_2$  und den daraus gebildeten Radikalen aufkommen.

Mittal et al. [4] gehen in der Interpretation ihrer Ergebnisse noch einen Schritt weiter: Wasserstoffperoxid wurde eindeutig nachgewiesen. Jedoch war die Degradation, gemessen als FER, auch unter OCV-Bedingungen und mit nur einseitig beschichteten Membranen vorhanden, was nahelegt, dass nicht die aus Wasserstoff gebildeten Radikale den Membranabbau verursachen, sondern andere, nicht-radikalische Prozesse zugrunde liegen könnten.

Von Interesse ist diese Betrachtungsweise, weil kohlenwasserstoffbasierte Membranen gegenüber perfluorierten eine reduzierte Gasdurchlässigkeit aufweisen [16] (Größenordnung  $10^{-14} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$  für Sauerstoff und Wasserstoff in Nafion<sup>®</sup> 117 [98]). Trotz geringerer Radikalstabilität können sie daher eine höhere Lebensdauer aufweisen [42], [99].



Außerdem wird auch das Ionomer in der Katalysatorschicht (bei Nafion® optimalerweise 37% auf der Anode [39]) ebenfalls von den Radikalen angegriffen.

Die Beurteilung der Mechanismen über den bevorzugten Abbau ist aus der Literatur nicht möglich, da sich sowohl Befürworter des Kathodenabbaus (z. B. [94]), als auch der Anodendegradation finden (z. B. [100]).

Einige wenige Untersuchungen bestehen auch zum mechanischen Verhalten der Elektroden, zum Beispiel wenn die Zelle gefroren und aufgetaut wird [31]. Dabei spielt selbstverständlich einmal mehr der Wasserhaushalt wesentlich in das Verhalten mit ein. Es ist deshalb auch in der Elektrode unabdingbar, durch Beimengung von PTFE oder Nafion® ausreichend Hydrophobizität zu gewährleisten, um die leitenden Strukturen vor Verstopfen und „Aufrieren“ zu schützen.

Allerdings spielt, wie Abbildung 9 zeigt, nicht nur die Bildung von aggressiven (Zwischen-) Produkten eine Rolle für den Leistungsverlust von Brennstoffzellen. Alleine durch Agglomeration und Platinwanderung in die Membran verliert der Katalysator 40 - 50% seiner Aktivität [94]. Es ist also unabdingbar, auch Abbaumechanismen des Katalysators kurz zu betrachten.

#### **2.4.1 Aktivitäts- und Selektivitätsverlust durch Agglomeration**

Agglomeration, also die Verschiebung der Teilchengrößenverteilung zu höheren Werten hin, kann in der Brennstoffzelle nach drei Mechanismen erfolgen: Migration ist die Trennung der Partikel aus der Katalysatorphase, dadurch kommt es zur Segregation, also zur Ungleichverteilung der Teilchen. Im Zuge des Sinterns finden sich anschließend aufgrund erhöhter Temperatur die gewanderten und deshalb in Wechselwirkung miteinander stehenden Teilchen zu im Vergleich zur Summe der Einzelteilchen stark im Volumen reduzierten Körnern zusammen.

Platin, welches zum Zwecke der Oberflächenvergrößerung auf Kohlenstoffpartikel aufgebracht wurde, zeigt in der Regel eine mittlere Partikelgröße von 3 nm [101]. Im Laufe des Zellbetriebs, vor allem unter variierenden Spannungsbedingungen (*Cycling*) kommt es zum Aktivitätsverlust, durch das „*Ostwald Ripening*“ [31; 101]. Das heißt, Platinpartikel werden gelöst und migrieren über die Ionomerstruktur oder entlang der Trägerpartikel. Da sie bevorzugt an Platin segregieren [102], kommt es zur Vergrößerung bestehender Platinpartikel auf doppelte Größe, was etwa die Hälfte des Gesamtverlusts der Zelleistung nach sich zieht. Dieser Prozess im Nanometermaßstab findet umso mehr statt, je höher die Spannung in OCV oder unter Last ist und je stärker sie variiert [101].

In thermischen Untersuchungen zur Platin-Wanderung auf Kohlenstoff wurde beobachtet, dass sich Platinkristallite nur unter Nichtvakuum-Bedingungen bis zu einer Größe von 100 nm über eine adsorbierte Gasschicht bilden und „fortbewegen“ können. Dies wird, so die Vermutung, gefördert durch die Entstehung von CO- und CO<sub>2</sub>-Gas, welches den Partikeln wie ein Luftkissenboot zur

Verfügung steht [103]. Bett et al. [104] fanden zusätzlich heraus, dass das Anwachsen der Partikelgröße, welches in  $H_2$ -Gasphase nur bei Temperaturen größer  $600\text{ }^\circ\text{C}$  beobachtet wurde, in Flüssigkeiten bereits ab  $100\text{ }^\circ\text{C}$  stattfindet. Dies gilt sowohl für reines Platin, als auch für kohlenstoffgeträgertes. Dennoch wurden Elektroden aus reinem Platin als wesentlich stabiler charakterisiert als Platin-Kohlenstoff-basierte [105].

Das Segregationsverhalten von Platin-Ruthenium-Katalysatoren, so fanden Zawodzinski et al. [106] heraus, hängt stark von Anwesenheit und Art der oxidierenden Spezies ab: Sauerstoff bindet so stark an Ruthenium, dass dieses im Potential der Kathode zur Oberfläche segregieren und dort inselartige Strukturen bilden kann. Durch die Variation des Sauerstoffpotentials gehen also für die Reaktion wichtige Wechselwirkungen zwischen Platin und Ruthenium verloren.

In Zellen, die Fahrzyklen ausgesetzt waren, fand sich ebenfalls das Phänomen des Partikelwachstums stärker an der Kathode als an der Anode [102].

## 2.4.2 Katalysatorwanderung in die Membran

Bei Potentialen höher  $0,9\text{ V}$  [101] (z. B. bei OCV:  $1\text{ V}_{\text{RHE}}$ ), kann Pt zu PtO oxidiert werden, welches, sobald über die Reaktion mit Protonen das Sauerstoffanion abgespalten wurde, als  $\text{Pt}^{2+}$  auf der Trägeroberfläche oder im Ionomer bis in die Membran wandert (Abbildung 9,  $\epsilon$ ).

Tatsächlich bedingt ein höherer Ionomergehalt in der Elektrode mehr Wanderung von Platin und anderen Verunreinigungen [94] (Fe, Co, Cr, Cu), was diesem Mechanismus zuträgt. Da der Ionomergehalt der (kathodenseitigen) Katalysatorbeschichtung mit zunehmender Zersetzung zunimmt [94], kommen die Folgen der Katalysatorwanderung immer mehr zum Tragen und führen auch zu einem deutlichen Verlust der Zelleistung. Sie nehmen ebenfalls, als Konsequenz des *Ostwald Ripenings*, mit steigendem und zunehmend schwankendem Potential zu [101]. Unter gleichbleibenden Spannungsbedingungen ist die Bildung von oxidierten Platinteilchen um vier Zehnerpotenzen langsamer als beim Cycling, durch das PtO immer wieder gebildet wird [94].

Die Partikel wandern über die gesamte Kontaktfläche in das Polymer ein und werden dort, beispielsweise von Wasserstoff, reduziert [31]. Dabei bildet sich ein „Platinband“ in der Membran aus, welches um so weiter in Kathodennähe gefunden wird, je geringer der Sauerstoffpartialdruck ist [101]. Nach 440 h bei  $1,0\text{ V}_{\text{RHE}}$  wurde das Band mittels SEM-Aufnahmen in der Nähe der Kathodenkatalysatorschicht gefunden, an der Anode war die Platinfront noch nicht bis in die Membran vorgerückt [94]. Neuere Untersuchungen begründen dieses Verhalten: Auch im Stackzellbetrieb wurde die Wanderung von Platin beobachtet, vor allem am Übergang zwischen Anode und Membran [102]. Allerdings deutet dies wohl nicht auf eine bevorzugte Wanderung in der Anode hin, sondern Platinpartikel lösen sich von der Kathode, wandern durch die Membran

und schlagen sich bevorzugt an einer Platinoberfläche nieder, die sie beim ersten Kontakt mit der Anode finden.

Als logische Konsequenz werden auch in der Membran Platinkristallite gefunden. Ihre Verteilung zeigt ein Maximum in der Mitte der Membran und nimmt in Richtung Elektroden ab. Sauerstoff verhindert ihre Bildung. Ihre Existenz wird für den Abfall der Zelleistung verantwortlich gemacht, da, aufgrund der höheren ohmschen Widerstandswerte der Membran, von ihrer Einlagerung in die protonenleitenden Kanäle bis zu deren Verstopfung ausgegangen werden muss [102].

Es hat sich zudem mehrfach gezeigt, dass das Platinband einen Einfluss auf die Degradation der Membran über radikalische Spezies hat: Ob der metallische Katalysator schädigend wirkt, wie der Nachweis von  $\cdot\text{OH}$ -Radikalen mittels Coumarin-Floureszenz gezeigt hat [93], oder ob Platin-Ionen wie  $\text{-Atome H}_2\text{O}_2$  und  $\cdot\text{OH}$ -Radikale (unter Anoden- und Kathodenbedingungen), katalysiert durch Protonen aus der Membran, abfangen [32], ist noch nicht eindeutig geklärt.

Die Verwendung von Platinmohr statt kohlenstoffgeträgertem Platin verringert sowohl die FER und also auch die Dicke des Platinbandes in der Membran, allerdings scheint der erste Parameter unabhängig vom zweiten zu sein [75].

### 2.4.3 Korrosion von Kohlenstoff

Der Rolle der Kohlenstoffkorrosion (Abbildung 9,  $\delta$ ) wurde man sich erst in den letzten fünf Jahren bewusst. Eigentlich war davon ausgegangen worden, dass das nötige Zellpotential von 1,1 V im Zellbetrieb kaum erreicht wird. Allerdings konnte gezeigt werden, dass Platin oder Platin und Ruthenium, die auf Kohlenstoff geträgert sind, dessen Oxidationspotential auf unter 0,55 V drücken können, ein Spannungswert, der in der Zelle auf jeden Fall erreicht wird [31]. Spannungen unterhalb des Gleichgewichtspotentials der Kohlenstoffoxidation (0,203 V) führen zur chemischen Korrosion des Kohlenstoffs durch Wasserstoffperoxid und Hydroxylradikale [105].

Da das aktivkohleähnliche *Carbon Black* [19] zum Trägern des Platins Verwendung findet, ist es in reichlicher Menge vorhanden und macht einen Großteil der Dicke der Elektrode aus. Das heißt, die Abtragung der Elektrode wird durch Kohlenstoffdegradation im Zellbetrieb verursacht [102], [105]. Potentiale höher 0,8 V [101], wie sie vor allem beim Hoch- und Herunterfahren vorkommen können, ermöglichen diesen Prozess ebenso wie die Stockung der Prozesse durch zu niedrige Reaktandgaskonzentration (*fuel starvation*) [31]. In der Regel wird vor allem Wasserstoff aufgestaut, wenn zu Beginn des Zellbetriebs kaum Umsetzung erfolgt. Während die Zelle unter dem Gefrierpunkt läuft, kann er zudem nicht gleichmäßig auf der aktiven Fläche verteilt werden und bleibt zurückgestaut. Dadurch kann das Zellpotential soweit gesenkt werden, dass die Oxidation von Kohlenstoff durch Wasser bei 0,207 V möglich wird [31]. Dynamisches Potentialverhalten erhöht den

Kohlenstoffabbau [105]. Es ergeben sich zudem eine direkt proportionale Steigerung der Degradation mit dem Molenbruch des Wassers und ein Arrhenius-Zusammenhang mit der Temperatur [105]. Dies steht in Konkurrenz mit dem Abbau der Membran, der durch hohe relative Feuchte verringert werden kann.

Der Einsatz einer röhrenartigen Kohlenstoffmodifikation (*carbon nano tubes*, CNT) reduzierte den Abbau der Elektrode auf gut die Hälfte [31].

#### **2.4.4 Katalysatorvergiftung**

Von Katalysatorvergiftung wird gesprochen, wenn eine Spezies derart starke Adsorption am Katalysatorpartikel zeigt, dass diese nicht mehr umgesetzt und abgespalten werden kann. So bleibt der Partikel blockiert und die Gesamtaktivität verringert.

An Platin ist vor allem aus Untersuchungen von Direkt-Methanol-Brennstoffzellen (*Direct Methanol Fuel Cell*, DMFC), in denen, statt Sauerstoff zu Wasser reduziert, Methanol zu Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) oxidiert wird, bekannt, dass das Nebenprodukt Kohlenmonoxid (CO) als Platingift wirkt. Inzwischen weiß man, dass auch im Betrieb bei Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzellen CO entstehen kann, wenn der Katalysator auf Kohlenstoff geträgert ist (vgl. 2.4.3 und Abbildung 9, δ).

Die Co-Adsorption von \*OH oder O verringert den Vergiftungseffekt, da sie die CO-Wechselwirkung schwächt. Die Anwesenheit von Ruthenium als Co-Katalysator, vor allem an der Kathode [19], reduziert diese noch mal dramatisch: Durch Sauerstoff reduziertes Ru erleichtert zusätzlich die Kohlenstoffmonoxidabspaltung von Platin [106].

### **2.5 Radikalische Zersetzung und ihre Detektion**

Nachdem in den vorangegangenen Kapiteln die Entstehung von Radikalen im Zellbetrieb erläutert, und die in der Literatur vorherrschenden Vorstellungen zur Zersetzung der Zellkomponenten, allen voran der Membran, eingehend vorgestellt wurden, befassen sich die folgenden Kapitel zunehmend konkreter mit den für diese Arbeit relevanten Hintergründen.

Wie in Kapitel 2.4 erläutert, ist man sich einig, dass im Zellbetrieb Wasserstoffperoxid entsteht. Wie sich dieses gegenüber verschiedener Reaktanden verhält und wann es homolytische Bindungsspaltung zeigt, wird eingehend erörtert.

Mit der Elektronenspinresonanz-Spektroskopie wird anschließend die Methode der Wahl für die Detektion der resultierenden Radikale vorgestellt und ihre Anwendung in den Kapiteln 2.5.2.1 und 2.5.2.2 direkt der vorliegenden Problemstellung angepasst.

Kapitel 2.5.3 schließlich befasst sich mit der Entwicklung einer kinetischen Gleichung für die Wechselwirkung von Wasserstoffperoxid mit Membranmaterial.

### 2.5.1 Eigenschaften des Wasserstoffperoxids [107; 108]

Wie Wasserstoffperoxid im Brennstoffzellenprozess entsteht, wurde in Kapitel 2.4 dargestellt. Da es sowohl *in operando* als auch in den beschriebenen Versuchen als wässrige Lösung bis maximal 15 Gewichtsprozent [56] in neutralem bis saurem Milieu vorliegt, werden seine Eigenschaften im Folgenden schwerpunktmäßig für diese Bedingungen beschrieben.

Reines Wasserstoffperoxid ist bei Raumtemperatur eine farblose Flüssigkeit. Es ist in seiner Drehbarkeit um die O-O-Einfachbindung durch Wechselwirkungen der freien Elektronenpaare des Sauerstoffs mit den Wasserstoffatomen eingeschränkt. Im gasförmigen Zustand ergibt sich dadurch ein Diederwinkel von  $111,5^\circ$ . Der Siedepunkt liegt bei  $150^\circ\text{C}$ .

Die hohe chemische Reaktivität des Wasserstoffperoxids wird durch die instabile Oxidationsstufe -1 im Sauerstoff bedingt. Sie ermöglicht sowohl die Reduktion in Richtung  $\text{O}^{2-}$  als auch die Oxidation zum molekularen Sauerstoff (heterogene Zersetzung). Auch die homolytische Bindungsspaltung ist möglich, wobei Bindungsdissoziationsenergien von  $D_0(\text{HO-OH}) = 200 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  und  $D_0(\text{H-OOH}) = 375 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  zu überwinden sind.



Abbildung 10: Säureeigenschaften von wässriger Wasserstoffperoxidlösung.

In wässriger Lösung reagiert Wasserstoffperoxid sauer ( $20^\circ\text{C}$ :  $\text{pK}_a(\text{H}_2\text{O}_2) = 11,75 \pm 0,02$  vgl.  $\text{pK}_a(\text{H}_2\text{O}) = 15,7$ , Abbildung 10). Bei  $25^\circ\text{C}$  entspricht das einem pH-Wert von etwa 6,7 für eine 3-gewichtsprozentige  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung. Es wird aufgrund von Isotopenmessungen davon ausgegangen, dass bei der Reduktion die bestehende Peroxidbindung im gebildeten Sauerstoff erhalten bleibt. Weitere Dissoziationsstufen sind nicht zu erwarten.

Abhängig von Potential, pH und Konzentrationen können auch  $\text{H}_2\text{O}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ -Gemische reduzierend oder oxidierend wirken (Abbildung 11).

Für die ESR-Spektroskopie sind die elektromagnetischen Eigenschaften von Belang:  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  weisen große Ähnlichkeit bezüglich Dielektrizitätskonstante und Dipolmoment auf. Diese bedingt einerseits eine starke Wechselwirkung der Moleküle (starke Abweichung vom idealen Verhalten) und die Mischbarkeit der Komponenten in jedem Verhältnis unter Ausbildung von Di- oder Monohydraten. Das diamagnetische  $\text{H}_2\text{O}_2$  besitzt für die vorliegende Konzentration von weniger als 10 Gewichtsprozent eine Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  die sich aus Abbildung 12 [109] als unter 75 bei  $80^\circ\text{C}$  Messtemperatur approximieren lässt.

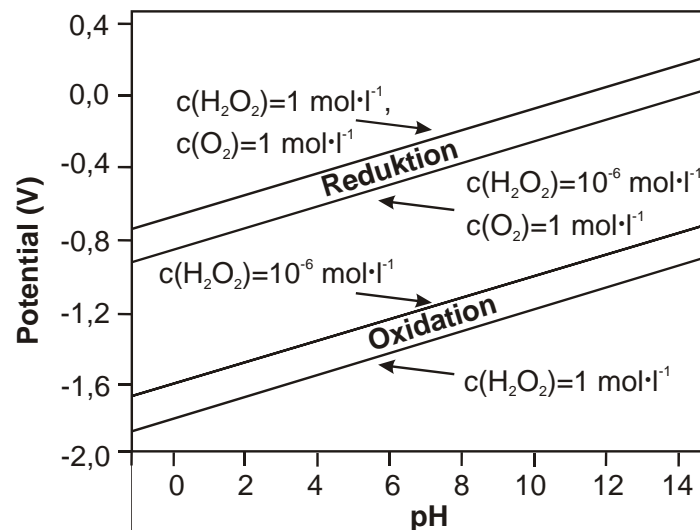


Abbildung 11: Potentialbereiche der Oxidation und der Reduktion von Wasserstoffperoxid in Abhängigkeit von pH und Konzentration [110].

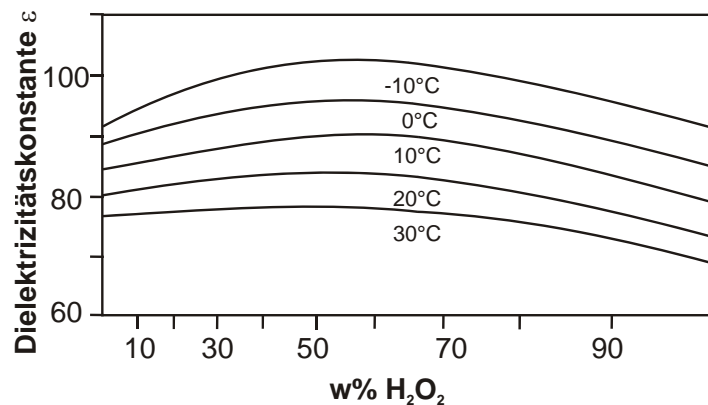


Abbildung 12: Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante bei verschiedenen Temperaturen von der Konzentration wässriger Wasserstoffperoxidlösungen [109].

Ebenfalls wichtig für Untersuchungen mittels des in Kapitel 3.2.3 beschriebenen Aufbaus ist der Dampfdruck wässriger Wasserstoffperoxidlösung, der aus Abbildung 13 für verschiedene Konzentrationen temperaturabhängig abgelesen werden kann.

Eine Wasserstoffperoxidlösung von 3 Gewichtsprozenten siedet bei knapp über  $100^\circ\text{C}$  und gefriert bei etwa  $0^\circ\text{C}$ . Sie ist bei Temperaturen bis  $80^\circ\text{C}$  thermodynamisch stabil ( $\Delta H^0(\text{HO-OH}) = 163 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Ihre Reaktion mit Oberflächen erfolgt bei Temperaturen unter  $400^\circ\text{C}$  in der Regel nicht über Spaltung der Peroxidbindung, sondern heterogen (Abbildung 14). Da spezifische Oberflächenaktivität fehlt und große Mengen Wasserdampf die Reaktion „merklich“ hemmen, wird davon ausgegangen, dass die Zersetzung nach physikalischer Adsorption auf einer Oberfläche stattfindet, wobei aus wässrigen Lösungen konzentrationsbedingt  $\text{H}_2\text{O}$  bevorzugt adsorbiert. Zusätze von Stick- oder Sauerstoff höher als 50 mbar verringern die heterogene Zersetzung so stark, dass sie vernachlässigt werden kann.

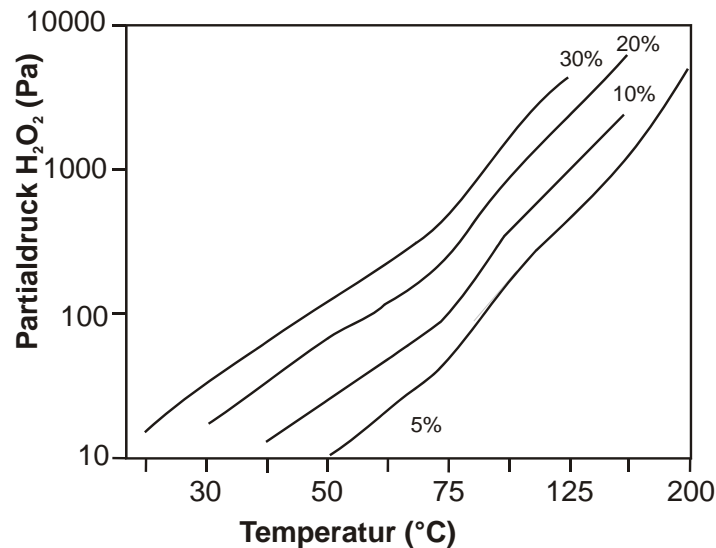


Abbildung 13: Abhängigkeit des Partialdrucks von wässrigen Wasserstoffperoxidlösungen verschiedener Konzentration von der Temperatur [110].

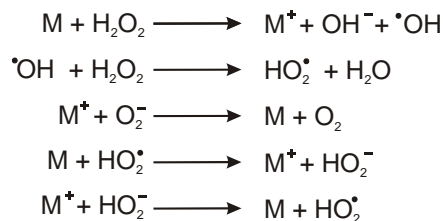


Abbildung 14: Mechanismus der heterogenen Zersetzung von Wasserstoffperoxid. Rekombination erfolgt stets unter Energieabgabe an einen Stoßpartner.

Die Aktivierungsenergien liegen unter  $84 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ( $3,5 - 50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  für Quarzglas bei  $100 \text{ }^\circ\text{C} - 220 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Je geringer die Temperatur, desto höher die Zersetzungsgeschwindigkeit, die vor allem unter  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  steil ansteigt. Dies lässt sich vermutlich auf die bei niedrigen Temperaturen bevorzugte Kondensation des Wasserstoffperoxids an den Behältniswänden und anschließender Adsorption, die den Zerfall begünstigt, zurückführen. Bei pH 3 - 4 wird das Minimum der Zerfallsgeschwindigkeit detektiert.

Die homogene, thermische Zersetzung erfolgt in Stickstoffatmosphäre schneller als in Sauerstoff und tritt erst bei Temperaturen höher  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  bevorzugt auf, wie auch die in Kapitel 2.5.3 durchgeführte Rechnung zur thermischen  $\cdot OH$ -Radikalbildung beweist. Ihre Aktivierungsenergie liegt bei  $230 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Abbildung 15 zeigt den zugehörigen Mechanismus. Der erste Reaktionsschritt ist geschwindigkeitsbestimmend. Seine Aktivierungsenergie ist ungefähr gleich der Bindungsdissoziationsenergie ( $200 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

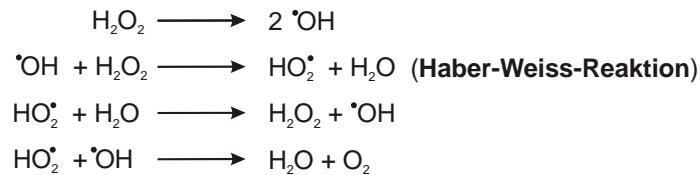


Abbildung 15: Mechanismus der homogenen Zersetzung von Wasserstoffperoxid. Rekombination erfolgt stets unter Energieabgabe an einen Stoßpartner.

Die katalytische Zersetzung verläuft dagegen bevorzugt homogen, wie die nachfolgende Diskussion *in-operando*-relevanter Reaktionspartner zeigt (vgl. außerdem [64]).

Die Reaktion eines  $\text{H}_2\text{O}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ -Dampfes geringen Gesamtdrucks mit Wasserstoffatomen, wie sie in der Brennstoffzelle am Katalysator entstehen können (Abbildung 9), führt bereits bei 17 °C nach 0,4 Sekunden zu einem 99,8%-igen Abbau des Wasserstoffperoxids gemäß den in Abbildung 16 beschriebenen Vorgängen. Auch dabei entstehen Hydroxylradikale, die das Zellmaterial schädigen können.

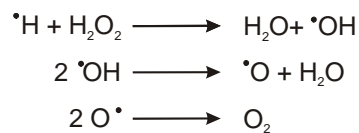


Abbildung 16: Mechanismus der Zersetzung von Wasserstoffperoxid durch die Reaktion mit atomarem Wasserstoff. Rekombination erfolgt stets unter Energieabgabe an einen Stoßpartner.

Wechselwirkung von wässrigen Wasserstoffperoxidlösungen erfolgt vor allem mit Schwermetall-Ionen, die in mehreren Oxidationsstufen auftreten, zum Beispiel in absteigender Reaktivität mit  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ . Der katalytisch aktivste pH-Bereich liegt für Eisen bei pH 3 - 4, vermutlich weil dort das kolloidale  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , dem die Reaktivität zugeschrieben wird, am stabilsten ist. Liegt  $\text{Fe}^{2+}$  in katalytischen Mengen vor, verläuft die Zersetzung des  $\text{H}_2\text{O}_2$  unter starker Sauerstoffentwicklung nach dem Radikalmechanismus (Abbildung 15). Die so gebildeten Hydroxyl- und Hydroperoxylradikale können dann Akzeptorverbindungen angreifen („Fenton-Reaktion“). Erfolgt die Zugabe von Eisen(II)-salzen im Überschuss erfolgt lediglich die Oxidation zu  $\text{Fe}^{3+}$  ohne Entwicklung von  $\text{O}_2$ . Kupfer (II)-Ionen zeigen in jedem Fall Promotorwirkung.

An Platinmohr (*Platin Black*) verläuft die Zersetzung stark verdünnter Lösungen (< 4,3 w%) heterogen als Reaktion 1. Ordnung, wobei die größte Geschwindigkeit im schwach Schwefelsauren zu verzeichnen ist. Kathodische Polarisierung erleichtert die saure Zersetzung an Platin, vor allem wenn dieses kolloidal verteilt vorliegt.

Auch an kohlenstoffgeträgtem Platin verläuft der Abbau 1. Ordnung. Es wird davon ausgegangen, dass die Reaktion über ein platinüberbrückendes Peroxid verläuft, so dass sich Platin(IV)oxid bilden und dieses weiter zu Platin und Sauerstoff reagieren kann (vgl. Abbildung 9).



Mit Aktivkohle werden geringe Mengen an CO<sub>2</sub> frei, die durch Oxidation des organischen Materials zu basischen Oberflächenoxiden entstehen. Wird Kohle als Trägermaterial eingesetzt, steigt seine Aktivität überproportional zur Ionenkonzentration.

Allgemein können aromatische Kohlenwasserstoffe und aromatische tertiäre Amine in der Reaktion mit Wasserstoffperoxid hydroxyliert werden, es kann aber auch die „Ringsprengung“ erfolgen, die zur Aufhebung des aromatischen Systems unter Ausbildung von Dicarbonsäuren führt (vgl. [82]). Beide Reaktionen sind jedoch nur in Anwesenheit katalysierender Ionen möglich. Die Reaktion mit aromatischen Sulfonsäuren verläuft in Gegenwart von Eisen(II)-Ionen aus der verdünnten H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung über den Radikalmechanismus (Abbildung 15) als Hydroxylierung des Benzolrings. Benzophenon reagiert nur sehr träge mit Wasserstoffperoxid, wobei sich Di-Benzophenon-Peroxid bildet.

Gegenüber Fluor und seinen Verbindungen zeigt Wasserstoffperoxid keine Reaktion.

## 2.5.2 Elektronenspinresonanz-Spektroskopie [57; 111]

Wie der Name bereits andeutet, dient die der Kernspinresonanz-Spektroskopie verwandte Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (ESR) der Detektion von Spezies, die einen Netto-Elektronenspin aufweisen. Das sind paramagnetische Teilchen, die ein oder mehrere ungepaarte Elektronen enthalten, wie:

- Freie Radikale in Gas-, Flüssig- oder fester Phase, wobei auch Systeme mit mehreren ungepaarten Elektronen vorkommen können (Biradikale,...).
- Übergangsmetalle und Actinoide in den entsprechenden Oxidationsstufen.
- Feststoffe mit Defektstellen, die ungepaarte Elektronen nach sich ziehen.
- Leitungselektronen.

Ein Elektron der Masse  $m_0$  trägt die einfache negative Elementarladung ( $e$ ) und besitzt einen Eigendrehimpuls (*Spin*  $\vec{S}$ ). Als somit bewegter Ladungsträger ist dem Elektron ferner ein magnetisches Moment  $\vec{\mu}_s$  zugeschrieben. Dieses kann man sich als Elementarmagneten vorstellen.

In ein äußeres Magnetfeld, das definitionsgemäß in z-Richtung orientiert wird ( $\vec{B}_z$ ), eingebracht, erfolgt seine Ausrichtung nach Gleichung (1).

$$E_z = \vec{\mu}_s \cdot \vec{B}_z \quad (1)$$

Gleichzeitig versucht es, dieser auszuweichen, wobei, ähnlich einem Kreisel, eine *Präzessionsbewegung* um die Achse des angelegten Magnetfeldes induziert wird. Während ein der klassischen Mechanik folgender Kreisel jeden Winkel zur Achse einnehmen kann, schränkt die Quantenmechanik mögliche Ausrichtungen über die Spinquantenzahl  $m_s = \pm \frac{1}{2}$  ein:

Das magnetische Moment des Elektrons lässt sich über das Bohrsche Magneton  $\beta$ , den  $g$ -Faktor des freien Elektrons  $g_s$  (Tabelle 2) und dessen Eigendrehimpuls  $\vec{S}$  nach Gleichung (2) definieren.

$$\vec{\mu}_s = -g_s \frac{e}{2m_0} \cdot m_s = -g_s \beta \vec{S} \quad (2)$$

Die Energie(eigen)werte sind über den Hamiltonoperator gemäß Gleichung (3) verknüpft.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (3)$$

Durch Einsetzen von (2) in (1) ergeben sich die möglichen Energiewerte in Gleichung (4).

$$E_z = g_s \beta B_z m_s \quad (4)$$

Der Spin richtet sich also in zwei Winkeln, „parallel“ und „antiparallel“ zu  $\vec{B}_z$  aus. Die Energiedifferenz zwischen den beiden einstellbaren Niveaus kann allgemein als Produkt des Planckschen Wirkungsquantums und einer Frequenz oder, resultierend aus Gleichung (4), als Differenz der beiden Energieeigenwerte zwischen  $m_s = \frac{1}{2}$  und  $m_s = -\frac{1}{2}$  angegeben werden (Gleichung (5)).

$$\Delta E_z = h\nu = g_s \beta B_z \quad (5)$$

Die zur Präzessionsbewegung gehörende Frequenz wird oft als *Larmor-Frequenz*  $\nu_L$  bezeichnet.

Die Anwendung eines zweiten Magnetfeldes, das sich senkrecht zu  $\vec{B}_z$  ( $\vec{B}_y$ ) mit  $\nu_L$  dreht, bewirkt ebenfalls Präzession des Spins allerdings entlang der  $y$ -Achse. Dadurch kommt es letztendlich zum „Umklappen“ des Spins, wenn die eingestrahlte Energie der zirkular polarisierten elektromagnetischen Welle gerade der oben beschriebenen Energiedifferenz entspricht (*Resonanzbedingung*). In der Praxis wird aus technischen Gründen jedoch nicht die Frequenz des  $\vec{B}_y$ -Feldes, sondern das  $\vec{B}_z$ -Feld durchgestimmt, was zu der Resonanzdarstellung in Gauß (G) oder Millitesla (mT) auf der  $x$ -Achse führt.

Für ein freies, ungepaartes Elektron, dessen Bahndrehimpuls als null ( $\vec{L} = 0$ ) angenommen wurde, beträgt der  $g$ -Faktor 2,002319 ( $g_s$ , Gleichung (5)). Die auftretende Verschiebung der Werte für die einzelnen Spezies kommt durch Spin-Bahn-Kopplung zustande. Tatsächlich bewegen sich Elekt-

ronen nicht nur aufgrund ihres *Spins*  $\vec{S}$ . Zu ihrem Gesamtdrehimpuls  $\vec{J}$  trägt vektoradditiv auch ihr Bahndrehimpuls  $\vec{L}$  bei. Der Bahndrehimpuls ist ebenfalls mit einem magnetischen Moment  $\vec{\mu}_L$  verknüpft. Bei ungepaarten Elektronen spielt er mit zunehmender Masse des Atomkerns, auf dem das ungepaarte Elektron zentriert ist, eine zunehmende Rolle. Je höher also die Ordnungszahl des radikalischen Zentrums, desto größer die Abweichung von  $g_S$ . Um dieses Maß für das effektive magnetische Moment formal ähnlich der chemischen NMR-Verschiebung eindeutig charakterisieren und tabellieren zu können, wurde der sogenannte *Landé-Faktor* oder *g-Faktor* eingeführt. Er wird nach Gleichung (6) aus dem jeweiligen Gauß-Wert berechnet und ist deshalb eine frequenzunabhängige, probencharakteristische Größe, die durch Literaturvergleich (vgl. Tabelle 2) erste Hinweise auf die vorliegende Spezies geben kann.

$$g = \frac{h\nu}{\beta B} \quad (6)$$

mit

- $h$  = Plancksche Konstante ( $6,63 \cdot 10^{-27} \text{ Js}^{-1}$ )
- $\beta$  = Bohrsches Magneton ( $9,27 \cdot 10^{-21} \text{ Gauss}^{-1}$ )
- $B$  = statisches Feld (Gauss, für X-Band-ESR 1-10000 Gauss)
- $\nu$  = Frequenz (Hertz, für X-Band-ESR etwa 9,5 GHz)

Gepaarte Elektronen haben einen Gesamtdrehimpuls  $\vec{J} = 0$  und weisen deshalb kein effektives magnetisches Moment auf, das mit den angelegten Magnetfeldern wechselwirken könnte. Diamagnetische Spezies, die nur gepaarte Elektronen beinhalten, sind folglich ESR-inaktiv.

Weitere Informationen lassen sich aus dem Spektrum lesen, wenn das Signal nicht aus einer Linie besteht, sondern ein Aufspaltungsmuster zeigt (vgl. Abbildung 19). Diese sogenannte Hyperfeinstruktur (HFS) kommt durch die Wechselwirkung des Elektron-Magnetfeldes mit denen weiterer bewegter Ladungsträger zustande. Dabei handelt es sich vor allem um die Atomkerne mit Kernspin  $\vec{I}$ . Auch er ist analog den oben angestellten Betrachtungen mit einem Gesamtkernmoment  $\vec{\mu}_I$  und der Kernquantenzahl  $m_I$  ( $m_I = I, I-1, \dots, 0, \dots, -I$ ) verknüpft. Durch die Wechselwirkung der beiden Momente kommt, unter Berücksichtigung der Auswahlregeln der ESR-Spektroskopie ( $\Delta m_S = \pm 1, \Delta m_I = 0$ ), eine  $2I+1$ -fache Aufspaltung (*Kern-Zeemann-Effekt*) des Signals zustande. Ihre Stärke schlägt sich im Abstand der Energieniveaus, also im Abstand ( $a$ -Faktor) der Linien im Spektrum nieder. Unter Berücksichtigung des äußeren Magnetfeldes tritt eine zusätzliche Wechselwirkung auf, die die Niveaus proportional zur Feldstärke absenkt ( $m_I > 0$ ) oder anhebt ( $m_I < 0$ ). Die zugehörige Wechselwirkungsenergie setzt sich aus seinem anisotropen und einem isotropen Anteil zusammen. Ersterer ergibt sich klassisch aus der winkelabhängigen Wechselwirkung zweier Dipole. Rotieren die Teilchen schneller als die Hyperfein-Aufspaltung im Spektrum ( $> 10 \text{ MHz}$ , z.

B. bei Zimmertemperatur in Lösung), entfällt dieser Anteil. Ist die Rotation in der gleichen Größenordnung verbreitern sich die Linien.

Tabelle 2: *g*-Faktoren und zugehörige Spezies [112].

<b><i>g</i>-Faktor</b>	<b>radikalische Spezies</b>
2,002319 (= $g_s$ )	freies Elektron
< $g_s$ ; 2,0006-2,0008	Phenylradikal
≈ 2,0026	Benzylnradikal
> 2,0030	Phenoxyradikal
2,0030 - 2,0050	Sulfonylaminylnradikal ( $RN^{\bullet}SO_2R$ )
2,0033 - 2,0035	$^{\bullet}SO_3^-$
≈ 2,0033	Cyclohexadienylradikal
2,0050 - 2,0090	Sulfonylnradikal $ArSO_2^{\bullet}$
> 2,0080	Thioaminylnradikal ( $RN^{\bullet}SR$ )
> 2,0090	Thionylradikal $ArSO^{\bullet}$
> 2,0170	Thionitroxidradikal ( $R_2NS^{\bullet}$ )
> 2,0200	Thiylradikal ( $RS^{\bullet}$ )
≈ 2,0054	DMPO-H
≈ 2,0062	DMPO-OH
≈ 2,0054	DMPO-OOH
≈ 2,0065	DMPOX
≈ 2,0057	DMPO-OEt

Der isotrope Anteil dagegen, die „Kontakt-„ oder „*Fermi*-Wechselwirkung“ gibt quantenmechanisch die Kopplung über die Elektronenverteilung an. Dieser Anteil ist winkelunabhängig und trägt von daher unabhängig von der Beweglichkeit der Radikale konstant zur HFS bei.

Beide Kopplungen setzen sich im Falle der Überlagerung mehrerer Kerne additiv zusammen, wobei in der Regel die Wechselwirkung nicht über mehr als drei Bindungen hinweg wirkt [113]. Wieder analog der NMR-Spektroskopie zeigen chemisch und magnetisch äquivalente Kerne gleiche Kopplungskonstanten und spalten für  $I = \frac{1}{2}$  analog dem *Pascalschen* Dreieck auf (DMPO-H, Abbildung 19). Nicht-äquivalente Kerne haben in der Regel unterschiedliche Kopplungskonstanten (DMPO-OOH, Abbildung 19), wobei sich gerade am Fall des DMPO-OH-Adduktes (Abbildung 19) zeigt, dass Kopplungskonstanten zufällig gleicher Größe sein können.

Allgemein berechnet sich die Anzahl der Spektrallinien  $N$  nach Gleichung (7), wobei  $n$  die Anzahl der jeweiligen Kerne des Kernspins  $I$  repräsentiert.

$$N = \prod_i (2n_i l_i + 1) \quad (7)$$

Die Intensität des Signals ergibt sich aus der Überlegung, dass Umklappen des Spins ebenso vom niedrigeren Niveau (*Absorption*) also auch vom höheren Niveau (*Emission*) erfolgen kann. Folglich ist die Zahl der Übergänge in die jeweilige Richtung der Besetzungszahl des Ausgangsniveaus proportional. Wenn das untere Niveau zu Beginn stärker besetzt vorliegt, wie dies im thermischen Gleichgewicht der Fall ist, ist die Absorption direkt proportional zur Differenz in den Besetzungszuständen, die sich über Boltzmann-Verteilung beschreiben lässt. Daraus ergibt sich, dass die Absorption linear mit der Anzahl der untersuchten Radikale steigt und somit eine Konzentrationsbestimmung der Probe über die Linienintensität möglich wird.

Da aus technischen Gründen stets die erste Ableitung des Absorptionssignals gemessen wird, ergibt das Doppelintegral die Fläche unter der eigentlichen gauß- oder lorentzartigen Kurve.

Eine durch die Anregung erreichte Sättigung des Signals, wenn also pro Zeiteinheit gleich viele Spins relaxieren wie angeregt werden, wird durch Relaxation des Systems mit der paramagnetischen Umgebung („Spin-Gitter-Relaxation“) erreicht.

Abbildung 17 zeigt den Aufbau eines ESR-Spektrometers. Ein Elektromagnet erzeugt ein homogenes, statisches  $\vec{B}_z$ -Feld um die 3500 G. Die Homogenität und Stabilität des Feldes sind wichtig, um schmale Linien gut auflösen bzw. den  $g$ -Faktor auf mindestens vier Nachkommastellen genau angeben zu können. Eine direkt am Elektromagneten in Probennähe angebrachte NMR-Hallsonde misst das Magnetfeld im Bereich von etwa 3200 bis 3800 G ständig nach, und bewirkt dessen Feinjustage und Korrektur um etwa 5 G. Im Mikrowellensender, einer Gunn-Diode, wird das im X-Band-Bereich mit etwa 9 GHz ultrahochfrequente  $\vec{B}_y$  erzeugt. Diese wandert (dunkelgraue Pfeile in Abbildung 17) über einen Hohlleiter in den reflektierenden Resonator und einen zweiten, nicht reflektierenden Arm des „magischen Ts“.

Durch die „Irisöffnung“ kann der Resonator so abgeglichen werden, dass seine Eigendämpfung ebenfalls die Reflexion der sich ausbildenden stehenden Wellen verhindert. Wird nun beim Durchstimmen der Frequenz die Resonanzbedingung erreicht, befindet sich der Resonator nicht mehr im Gleichgewicht und reflektiert einen Teil der eingestrahnten Welle (hellgrau). Diese wird im Gunn-Dioden-Kanal abgefangen, trifft aber im Detektorleiter auf eine Kristalldiode, die die Welle in eine verstärk- und detektierbare Gleichspannung umwandelt. Technische Probleme bei der Verstärkung eines Gleichspannungssignals sowie durch das frequenzabhängige Kristallrauschen können durch die Modulation des Absorptionssignals umgangen werden. Dadurch wird die Empfindlichkeit der Methode wesentlich gesteigert. Zusätzliche Magnetspulen im homogenen Feld des Elektromagneten erlauben die hochfrequente, periodische (100 kHz) Modulation des  $\vec{B}_z$ -Feldes durch

Überlagerung mit einem homogenen Wechselfeld. Das ursprüngliche Gleichspannungssignal der Resonanz wird dadurch in ein Wechselfeldsignal überführt. Seine Detektion am Kristall ist weniger fehlerbehaftet und seine Verstärkung wesentlich einfacher. Seine Amplitude ist proportional zum Betrag der Steigung des Absorptionssignals. Das heißt, so lange das Absorptionssignal steigt, sind die Vorzeichen von Amplitude und Steigung gleich (in Phase). Wird über das Maximum hinaus gemessen, wechselt das Vorzeichen der Steigung. Durch die Betragsverknüpfung wird damit auch die Wechselfeldamplitude negativ und es liegt eine Phasenverschiebung um  $180^\circ$  vor. Am phasenempfindlichen Gleichrichter wird dadurch die erste Ableitung des Absorptionssignals detektiert.

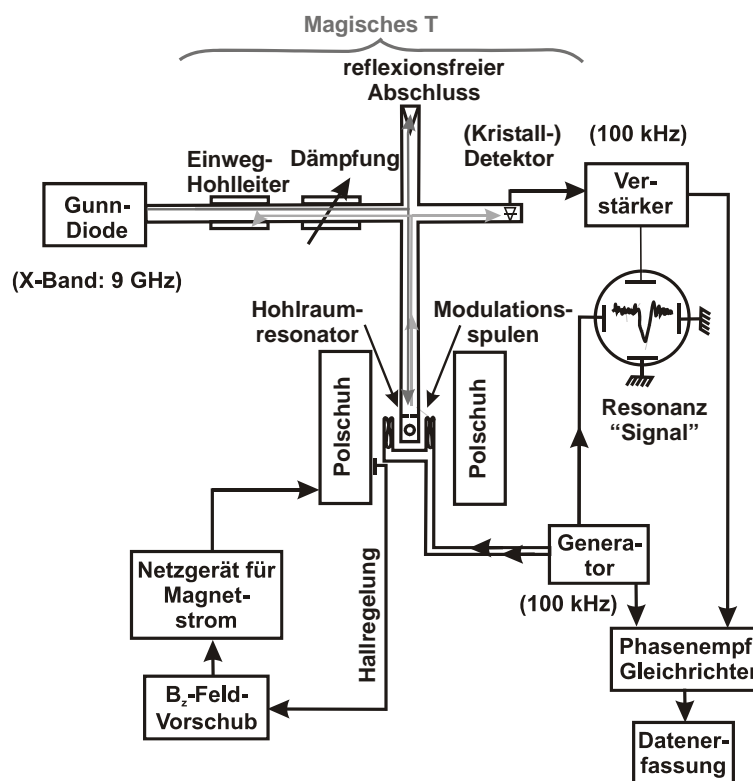


Abbildung 17: Aufbau eines ESR-Spektrometers und Funktionsweise des magischen T (grau).

Das Herzstück des ESR-Messaufbaus ist der sogenannte Resonator. In ihm wird durch Reflexion an den metallischen Seitenwänden eine stehende Welle ausgebildet, wenn seine Länge dem Vielfachen der halben Wellenlänge entspricht. Ihre elektrischen und magnetischen ( $\vec{B}_y$ ) Felder, deren Stärke davon abhängt, wie oft die Welle im Resonator reflektiert wird (*Gütefaktor*  $Q$ ), umgeben die Probe, wie in Abbildung 18 gezeigt. Daraus wird ersichtlich, dass die Position der Probe zwar im Maximum des magnetischen Feldes platziert wird, jedoch auch elektrische Anteile nicht vermieden werden können. Da diese durch die Wechselwirkung von Verbindungen mit hoher Dielektrizitätskonstante (wie z. B. flüssigem Wasser) „verschluckt“ werden und somit  $Q$  wesentlich abnimmt, ist deren Einsatz zu meiden und geeignetes Material für die Probenhalter zu verwenden. In Brennstoffzellenmessungen, in denen Wasser erzeugt wird, muss der Resonator entsprechend

ständig nachgestimmt werden (vgl. [114]). Auch Temperaturvariationen bringen Veränderungen der Signalintensität mit sich, die beachtet werden müssen [115].

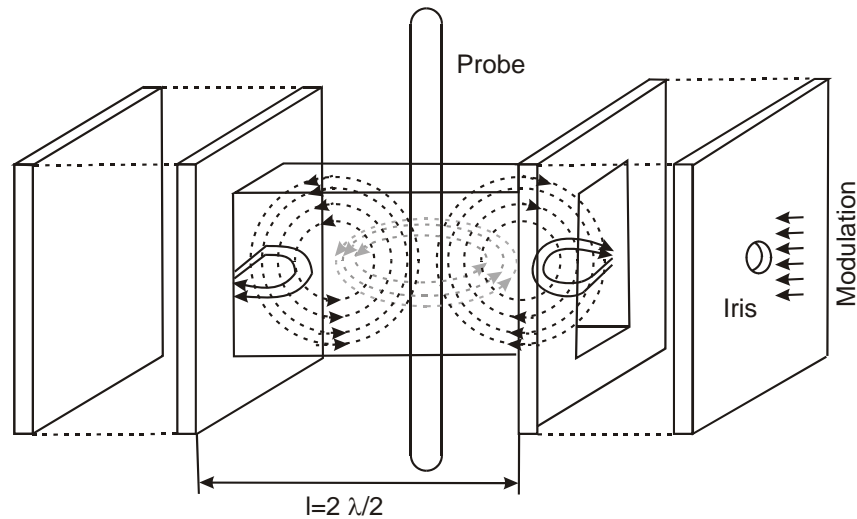


Abbildung 18: Aufbau eines Resonators für die ESR-Spektroskopie mit Verlauf des magnetischen (grau) und elektrischen (schwarz) Feldes.

Dennoch ist die Messung einer absoluten Spinkonzentration möglich, und zwar in einem Doppelresonator, der es ermöglicht, einen Standard bekannter Spinkonzentration unter absolut identischen Spektrometereinstellungen zu messen wie die Probe. Das heißt, der Resonator, der die Probe enthält, wird optimal auf Resonanz abgestimmt und die Messung durchgeführt. Dann werden alle Einstellungen (Temperatur, Mikrowellenleistung außerhalb der Sättigung, Probenausrichtung, Gütefaktor Q,...) beibehalten und der Standardresonator inklusive Referenz gemessen. Die Radikalzahl in der Probe lässt sich dann nach Gleichung (8) berechnen.

Unter zusätzlicher Berücksichtigung vor allem der Probengeometrie und weiterer Details, die Mazur in einem Review-Artikel zur Vermeidung von Fehlerquellen in der quantitativen Messung vorschlägt, kann diese bis auf 10% akkurat vorgenommen werden [116].

$$[X] = \frac{A_x R_x (Scan_x)^2 G_{Std} (B_m)_{Std} (g_{Std})^2 [m_s (m_s + 1)]_{Std} [Std]}{A_{Std} R_{Std} (Scan_{Std})^2 G_x (B_m)_x (g_x)^2 [m_s (m_s + 1)]_x} \quad (8)$$

A = Signalfäche (Doppelintegral des Signals)

R = Anteil des zur Integration verwendeten Spektrenausschnitts  
am Gesamtspektrum

mit G = Signalverstärkung

B<sub>m</sub> = Modulationsamplitude

g = g-Faktor des jeweiligen Radikals

m<sub>s</sub> = Spinquantenzahl

Die Anwendung der ESR-Spektroskopie zur Messung von Brennstoffzellenprozessen erleichtert wesentlich die quantitative Auswertung der Ergebnisse: zum einen sind Radikale in sehr kleinen Konzentrationen ab  $10^{15}$  Spins [57] im Messraum nachweisbar und sie können direkt detektiert werden. Andere Beurteilungsmethoden, wie die Bestimmung des Massenverlusts oder mechanische Veränderungen (z. B. Youngs Modulus), sind wesentlich unempfindlicher. Da es sich dabei um von Radikalen ausgelöste Defekte handelt, die sowohl vom Membranmaterial als auch von der Radikalkonzentration abhängen, sind sie wesentlich schlechter zur Stabilitätseinordnung geeignet [30]. Zudem lassen sie keinerlei Aussagen über den zugrundeliegenden Mechanismus zu [117].

Der größte Vorteil der ESR-Spektroskopie beruht in der Tatsache, dass die direkte Messung des magnetischen Moments des ungepaarten Elektrons die Messmethodik für diamagnetische Matrixkomponenten „blind“ macht [113]. Dadurch bietet sich die ESR-Spektroskopie besonders für komplexe Systeme, wie sie in der Biologie (vgl. Kapitel 2.5.2.1), aber auch in Brennstoffzellen vorliegen, an.

### 2.5.2.1 Verwendung von Radikalfängern

Da viele Radikale, aufgrund ihrer hohen Reaktivität nicht ausreichend langlebig für die direkte Detektion mittels ESR-Spektroskopie sind, hat sich die Verwendung von Radikalfängerverbindungen (*spin trap*) etabliert. Sie ermöglichen die Untersuchung der Radikale durch Verlängerung der Lebenszeit ohne Verlust der Information über ihre dynamische Orientierung, wie dies durch Einfrieren der Fall ist [113]. Durch das Aufspaltungsmuster (Hyperfein-Struktur, vgl. 2.5.2) der Addukte können Rückschlüsse auf Art und Menge der kumulativ gefangenen Radikale gezogen werden. Dazu eignen sich vor allem C-Nitroso- oder Nitroverbindungen [113]. Sie sind zunächst nicht radikalischer Natur, ermöglichen Radikalen die kovalente Anbindung und stabilisieren dann im gewonnenen Nitroxid-Addukt die Eigenschaften des ungepaarten Elektrons durch Delokalisation.

TEMPO (2,2,6,6-Tetramethylpiperidinoxid), POBN ( $\alpha$ -4-Piperidyl-1-oxid) und DMPO (5,5-Dimethyl-1-pyrrolin-1-oxid) sind die bekanntesten Radikalfänger.

In Nitroso-Spintraps binden die Radikale direkt an den Stickstoff des Systems, was zu großen Kopplungskonstanten und damit gut aufgelösten Spektren führt. In Nitro-Radikalfängern, wie DMPO, reagiert das Radikal am  $\alpha$ -Kohlenstoff, was grundsätzlich eine schlechtere Auflösung zur Folge hat. Durch die Anwesenheit des  $\beta$ -Wasserstoffs jedoch tritt eine Wechselwirkung mit diesem und dem Stickstoff des Nitroxids auf, deren Größe wesentlich vom getrappten Radikal abhängt. So kann eine im speziellen Fall des DMPO hohe Selektivität mit der im Vergleich zu Nitroso-Fallen wesentlich erhöhten Reaktivität (Radikalfang innerhalb  $10^{-10}$  s [118]) gegenüber sämtlichen erwarteten Spezies (kohlenstoff-, wasserstoff-, sauerstoff- und stickstoffzentriert) kombiniert werden [113].



Da es in den Experimenten aus Kapitel 4.5 nicht um die Identifizierung unbekannter, sondern vielmehr um die Quantifizierung bereits identifizierter Spezies geht, wurde einzig DMPO eingesetzt. Auf sein Verhalten wird im Folgenden detailliert eingegangen.

Die Literatur zum Verhalten von DMPO und seinen Addukten sowie seiner Stabilität unter oxidativen und reduzierenden Bedingungen wurde eingehend untersucht. Allerdings basieren beinahe alle Untersuchungen auf dem Einsatz in biologischen Systemen [119-121], die sich jedoch gut auf *in-operando*-Ergebnisse übertragen lassen.

DMPO kann mit  $\cdot\text{OH}$ - oder  $\cdot\text{H}$ -Radikalen reagieren. Abbildung 19 zeigt die resultierenden Spezies und ihre Aufspaltungsmuster in den ESR-Signalen.

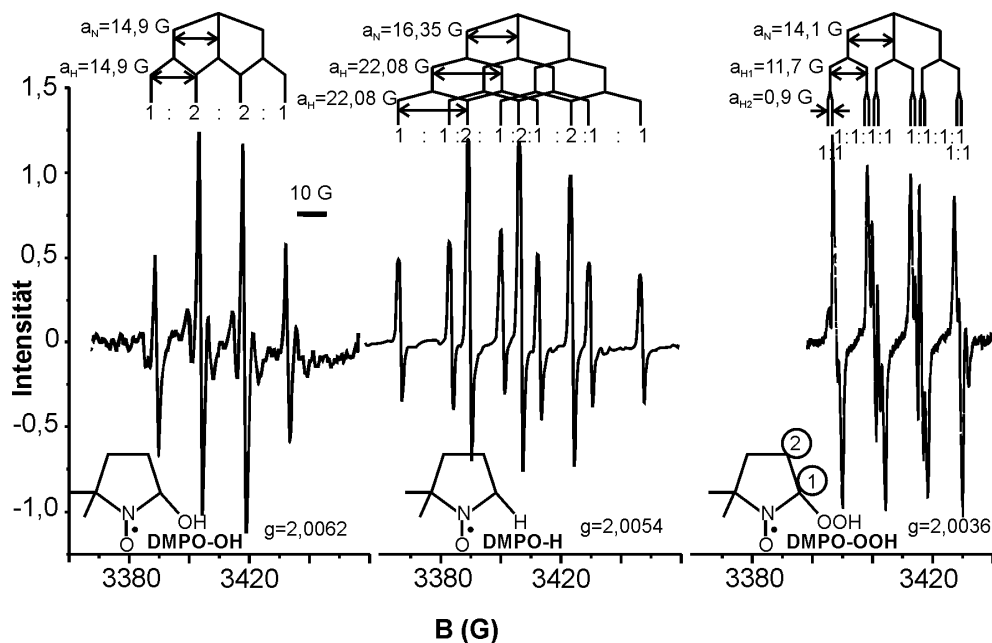


Abbildung 19: Aufspaltungsmuster der Addukte von DMPO mit den Radikalen  $\cdot\text{OH}$  [120],  $\cdot\text{H}$  [122] und  $\cdot\text{OOH}$ .

Durch das Einfangen eines Wasserstoffatoms weist das DMPO-H-Addukt ein Radikalzentrum am Stickstoff auf und wird ESR-aktiv. Durch die Spin-Spin-Kopplung des Stickstoffs und den benachbarten Wasserstoffatomen kommt es zur Aufspaltung des Signals (vgl. Kapitel 2.5.2) mit Kopplungskonstanten von  $a_N = 16,7 \text{ G}$  und  $a_{H1} = a_{H2} = 22,4 \text{ G}$  [123]. Abbildung 19 zeigt das DMPO-H-Signal und dessen Zustandekommen.

Analog dazu ergeben sich die Signale für DMPO-OH und DMPO-OOH wie in Abbildung 19 angegeben.

Wichtig für den Einsatz zur Detektion von Radikalen im Brennstoffzellenbetrieb ist die Stabilität zum einen des Radikalfängers selbst als auch seiner Addukte unter den harschen Bedingungen. Die Abhängigkeit des pH-Wertes ist hier an erster Stelle aufzuführen. DMPO selbst geht bereits in

einer bei pH 7,4 gepufferten Lösung eine Autooxidationsreaktion ein und zerfällt in mehrere radikalische Spezies [120].

Da die Stabilität des Hydroxylradikals mit steigendem pH-Wert stark sinkt [82], muss auch von einer Abhängigkeit der DMPO-OH-Bildung ausgegangen werden: Es wurde gezeigt [124], dass die Reaktionskonstante für das Trappen von Hydroxylradikalen bei etwa  $10^9 \text{ M}^{-1}\text{L}^{-1}$  liegt (vgl. auch [125]) und damit um sechs bis neun Größenordnungen schneller als das Fangen von  $\cdot\text{OOH}$ - (bei  $\text{pH} < 7,7$ ) oder  $\cdot\text{O}_2^-$ -Radikalen (bei  $\text{pH} > 7,7$ ), wobei der Unterschied den Größenordnungen der Reaktivität von Hydroxyl- und Hydroperoxyradikalen entspricht.

Da diese in der Literatur nur im pH-Bereich von 6 bis 8, und als stark konzentrationsabhängig beschrieben sind [126], wurden sie für die konkret vorliegenden Bedingungen in einigen Vorversuchen getestet (Kapitel 4.5.1). Dabei stellte sich heraus, dass das OH-Addukt im Neutralen, also in der reinen DMPO-Lösung [122] am besten gebildet wird. Für die in der Brennstoffzelle vorherrschenden niedrigen pH-Werte ist die Umsetzung deutlich schlechter. Dennoch ist die Messung und der Vergleich verschiedener Proben möglich, sofern unter gleichen Bedingungen gemessen wird (vgl. Kapitel 4.5.1).

Es muss ferner davon ausgegangen werden, dass die hohe Acidität der OH-Gruppe des Radikalfängeradduktes bei hohen pH-Werten zur Bildung des  $\text{DMPO-O}^-$  führt, welches um bis zu zwei Gauß vergrößerte Kopplungskonstanten aufweist [122].

Ferner nimmt die DMPO-OH Stabilität mit steigender Wasserstoffperoxidkonzentration ab [124], wobei bei pH 7,4 und 0,6%  $\text{H}_2\text{O}_2$  immerhin eine Halbwertszeit von 2,6 h zu verzeichnen ist [113]. Die Anwesenheit von Sauerstoff verkürzt die Lebenszeit des DMPO-OH im Vergleich zu Inertatmosphäre [127].

Auch das Hydroperoxyradikaladdukt ist in wässriger Lösung instabil. Es zerfällt in ein diamagnetisches Produkt und DMPO-OH [113]. Ob dies radikalisch oder ionisch verläuft, ist umstritten [124]. Da davon ausgegangen wird, dass grundsätzlich nur ungeladene Radikale gefangen werden, sollte das Superoxid-Radikal-Anion nicht addieren, sondern statt dessen über Protonenfang und Haber-Weiss-Reaktion zu Hydroxylradikalen reagieren, die anschließend getrappt werden (Abbildung 20, [120]).

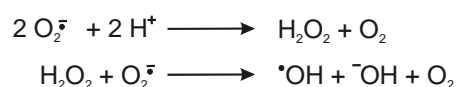


Abbildung 20: Reaktion des Superoxid-Radikal-Anions in saurem Medium [120].

In Gegenwart von Eisenionen kann das so gebildete Wasserstoffperoxid auch über die Fenton-Reaktion in Hydroxylradikal und  $\text{OH}^-$ -Ionen zerfallen (Abbildung 9, [119]).

Die Halbwertszeit von DMPO-OOH steigt im Gegensatz zu DMPO-OH nicht linear mit abnehmendem pH. Es wird von einer Konkurrenzsituation zwischen Trapping und Superoxid-Disproportionierung ausgegangen. Für höheren pH wird das Superoxid-Anion zerlegt, wodurch die pH-Abhängigkeit abnimmt. Nur im niedrigen pH-Bereich dominiert der Radikalfang [124]. Für pH 6 konnte die Halbwertszeit von DMPO-OOH zu 80 Sekunden bestimmt werden [128].

Außerdem ist DMPO temperaturempfindlich. Seine Lagerung erfolgt bei maximal  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , da sonst thermischer Zerfall eintritt. Auch Messungen im *in-operando*-Aufbau sind höchstens über vier Stunden hinweg möglich.

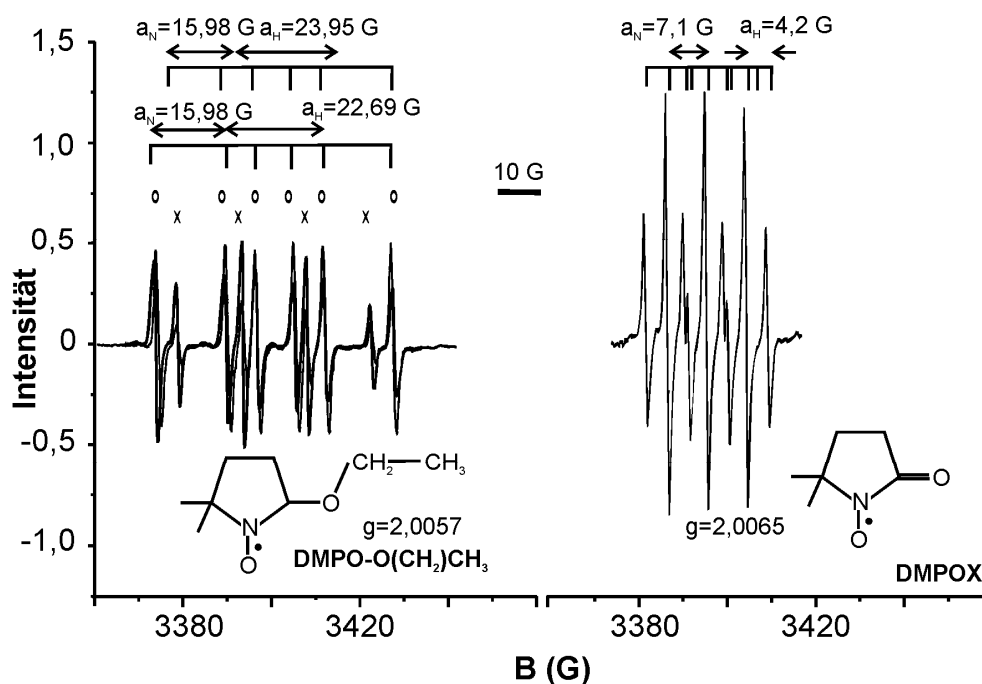


Abbildung 21: DMPO-OH-Signal in ethanolischer [113] und methanolischer [126] Lösung sowie Signal des oxidativen Abbauprodukts von DMPO (DMPOX) [129].

Auf der Kathodenseite hat die wässrige Lösung des DMPO direkten Kontakt mit dem zugeführten Sauerstoff. Unter diesen Bedingungen kann es selbst oxidiert werden und ein ebenfalls ESR-aktives Abbauprodukt, das in der Literatur unter dem Begriff DMPOX (5,5-Dimethyl-pyrrolidone-(2)-oxyl-(1) bekannt [129] ist, bilden. Sein Erscheinungsbild im ESR-Spektrum ist in Abbildung 21 erläutert.

Im Gegensatz zu anderen Produkten wird DMPOX bevorzugt in saurem und neutralem Medium gebildet [130] und wurde in den *in-operando*-Messungen auch erst ab einem  $\text{pH} < 9$  detektiert. Es wird allerdings auch unter oxidativen Bedingungen nur gebildet, wenn keine anderen Radikale vorliegen. Auch wässrige Eisen(III)chlorid-Lösung führt zur Bildung des DMPOX [113].

Ebenfalls oxidiert werden kann DMPO durch Wasserstoffperoxid, welches in den Messungen erwartet wird. In der biologisch orientierten Literatur wurde ein solches Verhalten als „Autooxidation

des DMPOs mit NADPH als Reduktionsäquivalent“ gefunden [120] (Abbildung 21). Die Ergebnisse sind gut vergleichbar, wie in Kapitel 4.5.1 erläutert wird.

In beiden Fällen wird dabei ein Reaktionspfad besprochen, dessen Produkte nicht ohne weiteres von denen des wirklichen Trappens unterschieden werden können (Abbildung 22).

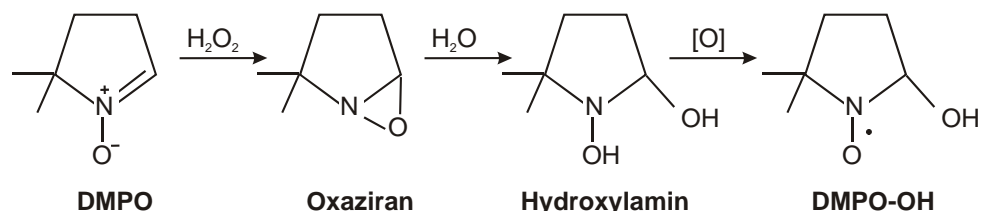


Abbildung 22: Bildung des DMPO-OH-Produktes nach Oxidation durch Wasserstoffperoxid.

Es muss also in jedem Fall der DMPO-OH-Detektion untersucht werden, ob die entsprechende Spezies wirklich durch Radikalfang gebildet wurde, oder ob ausreichend Wasserstoffperoxid gebildet wurde, welches DMPO oxidiert. Dies ist möglich durch den Umsatz in ethanolischer Lösung [113] (Abbildung 23).

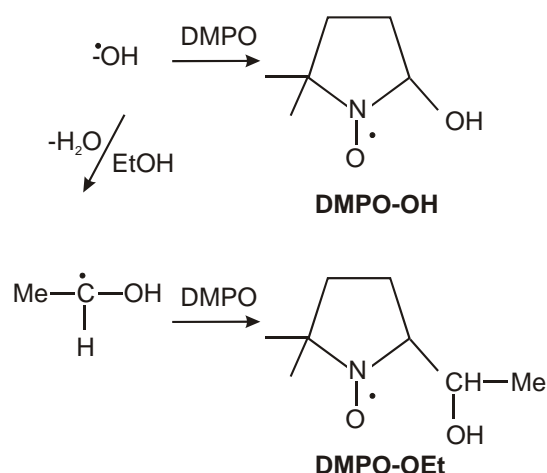


Abbildung 23: Reaktionspfade des Hydroxylradikals mit DMPO in An- und Abwesenheit von Ethanol.

Tritt in Anwesenheit von Ethanol keine Signalveränderung auf, ist das DMPO-OH aus Oxidation entstanden. Ändert das Signal jedoch sein Aussehen und bildet sich zusätzlich DMPO-OEt (Abbildung 21), liegen Hydroxylradikale vor. Diese sind dann in der Lage, H-Atome aus Ethanol zu abstrahieren und so ein Gleichgewicht zwischen OH- und EtO-Addukten zu schaffen. Auch die Umsetzung mit Methanol ist möglich [120; 126]. Kleine Unterschiede in den Linienpositionen werden dabei durch Unterschiede in den pH-Werten der Messung verursacht, die zwar die Kopplungskonstanten, nicht aber die *g*-Faktoren der Signale beeinflussen [122] (vgl. Kapitel 2.5.2).

Die Hydrolyse von DMPO in wässrigen Lösungen gilt als vernachlässigbar [113].

Eine weitere Quelle der Fehlinterpretation bietet die Verwendung bestimmter Materialien als Probenhalter, die die homolytische Spaltung des Wasserstoffperoxids katalysieren (vgl. 2.5.1, [64]). Dies trifft zum Beispiel auch auf frisch bearbeitetes Quarzglas zu, welches in der ESR-Spektroskopie häufig verwendet wird. Bereits kurzer Kontakt mit Wasser reduziert seine Reaktivität jedoch bis zur Vernachlässigbarkeit [64; 131].

Auch anodenseitig aufgebracht Radikalfänger kann Fehlreaktionen unterliegen: im Wasserstoffmilieu kann er reduziert und vom Wasser aus der Umgebung protoniert werden, was formal ebenfalls zum H-Addukt führt [124].

Untersuchungen mit DMPO und  $\cdot\text{OH}$ -Radikalen aus der Fenton-Reaktion zeigten die gleichzeitige Anwesenheit von DMPO-OOH und DMPO-O<sub>2</sub><sup>-</sup> und DMPO-CH<sub>3</sub> in methanolischer Lösung. Die Anwesenheit von Nafion<sup>®</sup>, oder der Austausch von Methanol gegen Wasser, zeigt nur noch das DMPO-OH-Addukt sowie nach etwa drei Stunden bei knapp 90 °C ein kohlenstoffzentriertes Addukt, das dem Abbau von Nafion<sup>®</sup> zugeordnet wird [54; 132]. Weitere Untersuchungen an Modellkomponenten von Nafion<sup>®</sup> zeigten ebenfalls perfluorierte Abbauprodukte getrappt an DMPO, die aufgrund der geringen Selektivität von DMPO zwar nicht vollständig charakterisiert werden konnten, jedoch eindeutig auf verschiedene, konkurrierende Abbaumechanismen hindeuten, wie dies von Zhou [70], Curtin [68] und anderen (z. B. [33; 71]) vermutet wurde. Es zeigten sich in den Modellverbindungen die Carbonsäure-, Sulfonsäure- und Ethergruppen als schwächste Stellen, die auch im Monomer bevorzugt angegriffen werden [74] (vgl. Kapitel 2.3.4)

Die neuere Literatur beschäftigt sich indes nicht mehr nur mit der Wechselwirkung zwischen Radikalen und der Membran, sondern versucht auch, mittels Radikalfängertechnik die Entstehung von Radikalen zu durchleuchten. Dabei wurde bisher nachgewiesen, dass  $\cdot\text{OH}$ -Radikale aus Wasserstoffperoxid an einer kohlenstoffgeträgerten Platinelektrode erst ab einem Potential von 0,4 V entstehen [133]. Ihre Konzentration nimmt durch den Kontakt mit Wasserstoffgas zu und wird auch ohne Eisenverunreinigungen gebildet. Daraus kann geschlossen werden, dass Wasserstoffperoxid nicht gespalten, sondern auf Kosten von PtO (Abbildung 9) oxidiert wurde. Die Verwendung von Legierungen (z. B. mit Ruthenium) und die Modifikation der Kathodenseite ließen sich aus den Ergebnissen der Radikalfängeruntersuchungen empfehlen. Auch der Nachweis von Sauerstoff-*cross-over* konnte über den DMPO-Nachweis von anodenseitigen Hydroxylradikalen erbracht werden [100].

Der Einfluss von Übergangsmetallionen wie beispielsweise Cer(III) auf den radikalischen Abbau von Nafion<sup>®</sup> kann mittels DMPO untersucht werden [72]. Es zeigte sich, dass Membranen, die mit Cer(III)-Salzen neutralisiert wurden, eine um einen Faktor 12 reduzierte Adduktkonzentration auf-

weisen. Dies kann als Beweis dafür interpretiert werden, dass  $\cdot\text{OH}$ -Radikale von den Metallionen abgefangen und reduziert werden.

Mittels Untersuchungen einer laufenden Brennstoffzelle im ESR-Spektrometer, anlehnend an den Aufbau von Panchenko [134], konnten einige wesentlich Punkte zum Radikalabbau über die Radikalfängermethodik gefunden werden [55]: DMPO-OH wurde nur an der Kathode einer Nafion<sup>®</sup>-Membran unter geschlossenem Stromkreis gemessen, was die vorgeschlagene Zwei-Elektronen-Reduktion des Sauerstoffs unterstützt. H-Atome wurden dagegen an der Kathode nach geschlossenem Stromkreis, an der Anode unter beiden Bedingungen gefunden. Dass mit Deuterium an der Anode sowohl das DMPO-D- als auch DMPO-H-Addukt gefunden wurde, weist auf einen zweiten Mechanismus hin, der zumindest mit der homolytischen Spaltung und dem anschließenden Radikalfang konkurriert. Es handelt sich dabei um die Reduktion und anschließende Protonierung durch Wasser [134]. Auch kohlenstoffzentrierte Radikale, wie sie bereits *ex situ* an Modellkomponenten erzeugt wurden, konnten getrappt werden [74]. Der erste, direkte Vergleich der Produkte weist auf einen Abbau von der Seitenkette her hin [55].

Die Instabilität von  $\cdot\text{OOH}$ -Radikal-Addukten, die schon für Nafion<sup>®</sup> beschrieben wurde [132], spielt ebenso in neuesten Untersuchungen von polyaromatischen Membranmaterialien eine wesentliche Rolle [78]. Auch dort findet sich DMPO-OOH trotz Flüssigstickstoff-Bedingungen nur, wenn DMPO-OH vorhanden ist. Daraus kann geschlossen werden, dass alle anderen Radikale aus dem Hydroxylradikal gebildet werden. Zwei weitere Addukte konnten nachgewiesen werden, die höchstwahrscheinlich durch *Backbone*-Spaltung entstandene Phenyl- und Phenoxyradikale repräsentieren [78].

### 2.5.2.2 Direkte Detektion

Um die Unsicherheiten durch die Verwendung eines Radikalfängers auszuschließen, bietet es sich an, Radikale zu erzeugen und diese direkt auf das zu untersuchende Material einwirken zu lassen.

Dies wurde parallel zu den hier vorgestellten Untersuchungen in anderen Arbeitsgruppen eingeführt.

Die Arbeitsgruppe Schlick untersuchte die Auswirkungen unterschiedlicher Radikale auf die perfluorierten Modellverbindungen und Membranen. Die Fenton-Reaktion mit  $\text{TiCl}_3$  konnte aufzeigen, dass Nafion<sup>®</sup> die Stabilität der so erzeugten (analog Abbildung 9)  $\cdot\text{OOH}$ -Radikale steigert und die Bildung der  $\cdot\text{O}_2^-$ -Radikale hemmt. Das perfluorierte Polymer selbst bildet nach 92 Tagen unter den extremen Bedingungen von 30%-igem Wasserstoffperoxid ein Radikal aus, das über  $g$ -Faktor und Hyperfein-Aufspaltung als fluorierte Alkylspezies charakterisiert wurde [117]. Detaillierte Untersuchungen mit Cu(II), Fe(II) und Fe(III) sowie der photolytischen Erzeugung von Hydroxylradikalen ermöglichten die Detektion weiterer perfluorierter Bruchstücke aus der Seitenkette des

Nafions® [53]. Vor allem das „*chain end radical*“,  $\text{ROCF}_2\text{CF}_2^\bullet$  konnte über DFT-Berechnungen und Spektrensimulation identifiziert werden [73]. Die Fragmente deuten darauf hin, dass die verwendeten Ionen eine Oxidation der Sulfonsäure zum Radikal auslösen, von wo aus sich der radikalische Abbau der Seitenkette fortsetzt, wie dies bereits mittels anderer Methoden vorausgesagt wurde (vgl. Kapitel 2.3.4). Zudem wird die Abspaltung der Seitenkette (*side chain cleavage*, vgl. Abbildung 5 a) zumindest dahin gehend untermauert, dass ein weiterer radikalischer Angriff an oder benachbart der Seitenkette stattfindet [54; 132]. Da diese Reaktionen direkt nur in Anwesenheit von Metallionen gefunden wurden, wird diesen eine tragende Rolle für den Membranabbau zugeschrieben [53].

Schönberger et al. [125] legten den Schwerpunkt auf die Untersuchung teilfluorierter Modellverbindungen aromatischer Membranen. Dazu wurden Mischungen aus wässriger Wasserstoffperoxidlösung und verschiedener Modellkomponenten mit UV-Licht bestrahlt und der Einfluss der resultierenden  $^\bullet\text{OH}$ - ( $\text{pH} < 13$ ) und  $^\bullet\text{O}$ -Radikale ( $\text{pH} > 13$ ) auf die Membranmonomere untersucht. Sie fanden dabei heraus, dass die C-S-Bindung einer sulfonierten Benzophenonverbindung nur in Abwesenheit von Wasserstoffperoxid gespalten wird, ansonsten jedoch die Hydroxylgruppe bevorzugt zum Phenoxyradikal reagiert. Der Mechanismus konnte nicht eindeutig geklärt werden, aber es steht fest, dass die Bildung freier Sulfonsäureradikale ( $^\bullet\text{SO}_3^-$ ,  $g=2,0033$ ) unter brennstoffzellenähnlichen Bedingungen keine Rolle spielt. Perfluorierte Diphenyle bilden mit einem  $g$ -Faktor von 2,0007  $\sigma$ -ähnliche Radikale aus, die entweder der Bindungsspaltung zwischen den Aromaten oder einer Fluorabspaltung zugeschrieben werden können. Die Ergebnisse aus der Untersuchung von 4,4'-Dithiophenol legen nahe, dass der Angriff am schwefelbenachbarten C-Atom vermutlich sterisch gehindert ist und deswegen bevorzugt Phenoxyradikale gebildet werden. Diese können konsequenterweise auch in etherverbrückten Polymeren gebildet werden. Dadurch, wird vermutet, bilden sich weitere Angriffspunkte im Polymer, die dessen Abbau beschleunigen, und zwar umso schneller, je höher der pH-Wert. Es muss also synthetisch darauf geachtet werden, keine basischen Blockbereiche im Polymer zu schaffen und die Etherbrücken zu stabilisieren.

Untersuchungen des gleichen Aufbaus von Hübner an nicht fluorierten Modellverbindungen hatten bereits ähnliche Ergebnisse gezeigt [82]: Die Sulfonsäuregruppe verblieb an der Modellverbindung. Unterhalb von pH 11,7 wurde hauptsächlich der Angriff durch Hydroxylradikale beobachtet. Ohne Bestrahlung des Wasserstoffperoxids wurden keine Degradationssignale detektiert. Als erster Schritt des Abbaus wurde stets die Addition von  $^\bullet\text{OH}$ -Radikalen bevorzugt in ortho-Stellung zu Alkyl- und RO-Substituenten beobachtet. In Anwesenheit eines labilen  $\alpha$ -Benzyl-H-Atoms folgte die Wasserabspaltung zum Hydroxycyclohexdienyl-Zwischenprodukt, welches besonders bei niedrigen pH-Werten unter Ringöffnung weiterreagiert. Dieser Prozess ist irrelevant für PSU- und PEK-Komponenten. Hier spielt im zweiten Schritt die Spaltung der Etherbrücke unter Ausbildung detektierbarer Peroxyradikale die dominante Rolle.

Dies wurde auch an s-PEEK-Membranen gefunden [78]. Zunächst addiert  $\cdot\text{OH}$  an den Ring, dann bricht die Etherbrücke auf, und es bilden sich Phenoxy- (und Phenyl-, s. o.) Radikale. Es wurde keine Abspaltung von H-Atomen beobachtet, auch wenn die gegebenen Bedingungen unter Einsatz von UV-Licht nicht die Anregung von Ketonen und damit leicht verfälschte Mechanismen auszuschließen sind.

### 2.5.3 Kinetik [135]

Seit Beginn des letzten Jahrhunderts wurde die Wechselwirkung von Wasserstoffperoxid mit unterschiedlichen Polymeren immer wieder zum Fokus unterschiedlichster Untersuchungen. Diese dienten dem Zweck, ein Lagermaterial für das instabile, weil stark oxidierende Reagenz zu finden. Satterfield et al. [64] machten dabei bereits erste Vorschläge zu einem Degradationsmechanismus von Wasserstoffperoxid an relativ inerten Oberflächen. „Relativ inert“ deutet bereits an, dass Wasserstoffperoxid an jeder Oberfläche zersetzt wird, jedoch mit unterschiedlicher Geschwindigkeit. Die homolytische Spaltung ohne Wechselwirkung mit einer Oberfläche dagegen gewinnt in der Gasphase erst ab 450 °C an Bedeutung [64]. Die in den Experimenten maximale Temperatur von 80 °C (3.1.4) rechtfertigt unter Berücksichtigung der freien Reaktionsenthalpie der homolytischen Spaltung bezogen auf eine Atmosphäre ( $163 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten zu  $7\cdot 10^{-25}$  (Gleichung(9)). Über Gleichung(10) lässt sich aus der Konzentration des Wasserstoffperoxids die Anzahl an  $\cdot\text{OH}$ -Radikalen berechnen, die pro Volumen- (Gleichung(12)) oder Zeiteinheit gebildet werden (Gleichung(13)). Diese liegen im Bereich von  $1\cdot 10^8 \text{ } \cdot\text{OH}\text{-Radikalen}\cdot\text{h}^{-1}$ , was selbst unter Berücksichtigung des aktiven Messvolumens von etwa 0,3 ml (3.1.4) nicht die um bis zu zehn Größenordnungen höheren Spinkonzentration aus den Messungen (Kapitel 4.4.1) rechtfertigt.

$$K(\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \cdot\text{OH}) = e^{\frac{\Delta G^0(80^\circ\text{C}, 1 \text{ atm})}{RT}} = e^{\frac{1,63\cdot 10^5 \text{ Jmol}^{-1}}{8,314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1} \cdot 353,15\text{K}}} = 7,76 \cdot 10^{-25} \quad (9)$$

$$K = \frac{p^2(\cdot\text{OH})}{p(\text{H}_2\text{O}_2)} \quad (10)$$

Um aus der Gleichgewichtskonstanten bezogen auf eine Atmosphäre Standardkonzentration die Konzentration in Mol beziehungsweise Gramm pro Liter berechnen zu können, muss ein Korrekturfaktor  $f$  eingeführt werden, der sich für den niedrigen Partialdruck der Flüssigkeit im Gasstrom grob über das allgemeine Gasgesetz ableiten lässt. Unter Standardbedingungen nimmt ein Mol Gas ein Volumen von 22,41 L ein, bei 80 °C entspricht das 28,98 L. Die Konzentration verringert sich also auf 77%.



$$c(\text{H}_2\text{O}_2) = w(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot c(\text{Flüssigkeit in Gas, r. h.}) \cdot f = 0,03 \cdot 5,2 \cdot 0,77 \text{ gm}^{-3} \quad (11)$$

$$= 12,1 \cdot 10^{-2} \text{ gm}^{-3}$$

$$c(\cdot\text{OH}) = \sqrt{K \cdot c(\text{H}_2\text{O}_2)} = \sqrt{7,76 \cdot 10^{-25} \cdot 12,1 \cdot 10^{-2} \text{ gm}^{-3}}$$

$$= 3,05 \cdot 10^{-13} \text{ gm}^{-3} = 3,05 \cdot 10^{-10} \text{ gL}^{-1} = 1,80 \cdot 10^{-11} \text{ molL}^{-1} \quad (12)$$

$$= 1,08 \cdot 10^{13} \text{ TeilchenL}^{-1}$$

$$c_t(\cdot\text{OH}) = c(\cdot\text{OH}) \cdot \text{Fluss}_{\text{eff}} \cdot w(\text{H}_2\text{O}_2)$$

$$= 1,08 \cdot 10^{13} \text{ TeilchenL}^{-1} \cdot 3,7 \cdot 10^{-4} \text{ Lh}^{-1} \cdot 0,03 \quad (13)$$

$$= 1,20 \cdot 10^8 \text{ Teilchenh}^{-1}$$

Das heißt, der Zersetzung von Ionomeren mittels Wasserstoffperoxid kann nicht der Angriff thermisch entstandener Hydroxylradikale zugrunde liegen. Vielmehr deuten die stark unterschiedlichen Reaktionsraten, die in der Literatur für unterschiedliche Oberflächen gefunden wurden, darauf hin, dass die homolytische Bindungsspaltung nur durch eine Wechselwirkung mit der Oberfläche zustande kommt [64]. Daraus kann direkt der Hinweis gewonnen werden, dass zum Beispiel die stärker ausgebildete Phasenseparation in perfluorierten Materialien, die zu größeren, zur Oberfläche hin gewandeten hydrophilen Bereichen führt [9], weniger Angriffsfläche für Wasserstoffperoxid bilden sollte, als Kohlenwasserstoff-Ionomere.

In der Literatur [64] wird die Wechselwirkung als Langmuir-artig begriffen, wobei zweifach adsorbiertes Wasserstoffperoxid in  $\cdot\text{OH}$ -Radikale gespalten wird. Diese können anschließend von der Elektronen-Donor-Oberfläche, vermutlich als Ionen, desorbieren.

In Anlehnung an diesen Mechanismus wurde das in Abbildung 24 dargestellte Modell entwickelt.

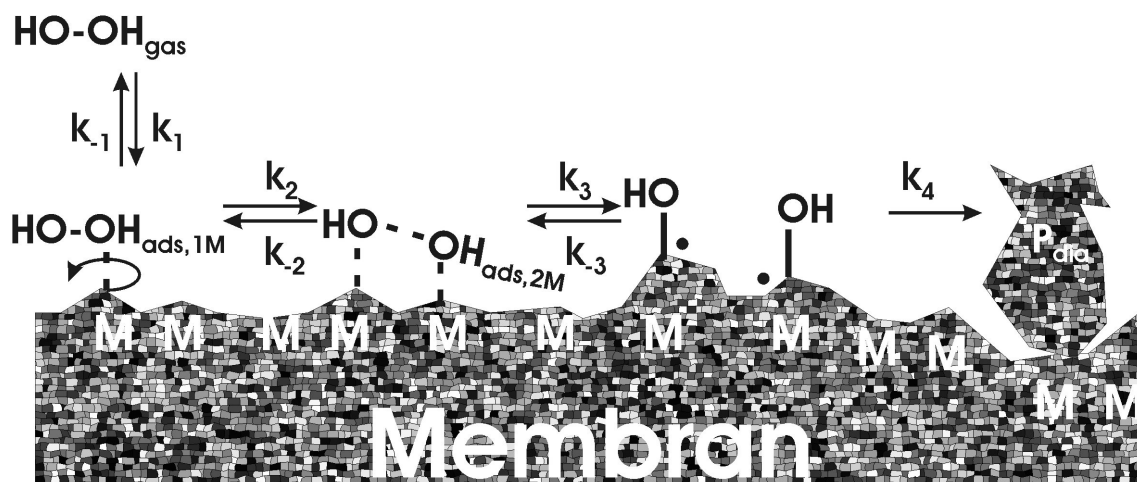


Abbildung 24: Wechselwirkung des Wasserstoffperoxids aus der Gasphase mit der Membranoberfläche.

Gasförmiges Wasserstoffperoxid wird dabei über das Trägergas Stickstoff (vgl. Kapitel 3.1.4) an der Membranoberfläche vorbeigeleitet. Durch die Wechselwirkung kommt es zur Chemisorption an

zunächst einem ( $k_1$ ), dann zwei ( $k_2$ ) benachbarten Membranplätzen M, wobei stets auch die (partielle) Desorption in die Gasphase ( $k_{-1}$ ,  $k_{-2}$ ) auftreten kann. Durch elektronische Umstrukturierung folgt diesem vorgelagerten Gleichgewicht die Bindungsspaltung im Peroxid ( $k_3$ ,  $214 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [136]). Der gesamte Verlauf der Reaktion in Form eines dissoziativen Langmuir-Mechanismus ist in Abbildung 25 beschrieben. Dieser beschreibt die Chemisorption als linearen Anstieg und Übergang zur Sättigung, also der vollständigen Besetzung der Oberfläche in einer Schicht. Die Ausbildung zweier neuer C-O-Einfachbindungen (etwa  $385 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , [50]) rechtfertigt dies energetisch, wobei ebenfalls die Rückreaktion möglich bleibt ( $k_3$ ).

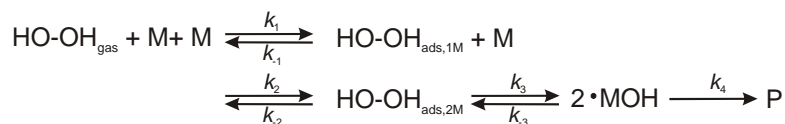


Abbildung 25: Kinetische Betrachtung der Wasserstoffperoxidwechselwirkung.

Die Vernichtung von Radikalen ist jedoch nicht nur über die Rückreaktion benachbarter Kettenbrüche im Polymer möglich. Auch eine Rekombination von Kettenenden, die durch Bindungsbruch an Flexibilität und Mobilität gewonnen haben, muss mitberücksichtigt werden ( $k_4$ ).

Um die Ergebnisse der ESR-Spektroskopie, die alleine radikalische Spezies darzustellen vermag (2.5.2), quantitativ fassen zu können, sollte die Radikalbildungs- und -vernichtungsrate berechnet werden. Dies wird über einen kinetischen Ansatz möglich, der davon ausgeht, dass

- die zeitliche Änderung der Wasserstoffperoxidkonzentration durch  $k_1$  und  $k_{-1}$  beschrieben werden kann, insgesamt im Gasstrom jedoch konstant bleibt:

$$\frac{d[\text{HO-OH}]_{\text{gas}}}{dt} = -k_1 [\text{HO-OH}]_{\text{gas}} [\text{M}] + k_{-1} [\text{HO-OH}]_{\text{ads},1\text{M}} = 0 \quad (14)$$

- sich die Konzentration der einfach adsorbierten Spezies beschreiben lässt als:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{HO-OH}]_{\text{ads},1\text{M}}}{dt} &= k_1 [\text{HO-OH}]_{\text{gas}} [\text{M}] - k_{-1} [\text{HO-OH}]_{\text{ads},1\text{M}} \\ &\quad - k_2 [\text{HO-OH}]_{\text{ads},1\text{M}} [\text{M}] + k_{-2} [\text{HO-OH}]_{\text{ads},2\text{M}} \end{aligned} \quad (15)$$

- die Anzahl an freien Membranplätzen [M] zu jedem Zeitpunkt die Differenz aus den insgesamt für die Reaktion mit Wasserstoffperoxid zur Verfügung stehenden Plätzen  $[\text{M}]_{\text{max,chem}}$  und den bereits gebildeten Radikalen  $[\cdot\text{MOH}]_t$  ist:

$$[\text{M}] = [\text{M}]_{\text{max,chem}} - [\cdot\text{MOH}]_t \quad (16)$$

- folglich die freien Membranplätze in gleichem Maß verbraucht, wie Radikale gebildet werden:

$$\frac{d[M]}{dt} = -\frac{d[\cdot\text{MOH}]}{dt} \quad (17)$$

- sich die zeitabhängige Radikalbildung  $d[\cdot\text{MOH}]/dt$  beschreiben lässt als:

$$\frac{d[\cdot\text{MOH}]_{\text{Form}}}{dt} = 2k_3 [\text{HO-OH}]_{\text{ads},2M} \quad (18)$$

Durch Umformung und Ableiten nach der Zeit lässt sich Gleichung (14) schreiben als

$$\frac{d[\text{HO-OH}]_{\text{ads},1M}}{dt} = \frac{k_1}{k_{-1}} [\text{HO-OH}]_{\text{gas}} \frac{d[M]}{dt} \quad (19)$$

Wird diese Gleichung (19) nun mit (15) gleichgesetzt

$$\begin{aligned} \frac{k_1}{k_{-1}} [\text{HO-OH}]_{\text{gas}} \frac{d[M]}{dt} &= k_1 [\text{HO-OH}]_{\text{gas}} [M] \\ &\quad - (k_{-1} + k_2 [M]) \frac{k_1}{k_{-1}} [\text{HO-OH}]_{\text{gas}} [M] + k_2 [\text{HO-OH}]_{\text{ads},2M} \quad (20) \\ &= -\frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [\text{HO-OH}]_{\text{gas}} [M]^2 + k_2 [\text{HO-OH}]_{\text{ads},2M} \end{aligned}$$

kann die Konzentration an doppelt adsorbiertem Wasserstoffperoxid berechnet

$$[\text{HO-OH}]_{\text{ads},2M} = \frac{k_1}{k_{-1} k_2} [\text{HO-OH}]_{\text{gas}} \frac{d[M]}{dt} + \frac{k_1 k_2}{k_{-1} k_2} [\text{HO-OH}]_{\text{gas}} [M]^2 \quad (21)$$

und in Gleichung (18) verwendet werden.

$$\frac{d[\cdot\text{MOH}]}{dt} = -\frac{2k_1 k_3}{k_{-1} k_2} [\text{HO-OH}]_{\text{gas}} \frac{d[M]}{dt} + \frac{2k_1 k_2 k_3}{k_{-1} k_2} [\text{HO-OH}]_{\text{gas}} [M]^2 \quad (22)$$

Die Abhängigkeit der Radikalbildung errechnet sich damit nach Gleichung (23).

$$\begin{aligned} \frac{d[\cdot\text{MOH}]_{\text{Form}}}{dt} &= \frac{2k_1 k_2 k_3 [\text{HO-OH}]_{\text{gas}}}{\left(k_{-1} k_2 + 2k_1 k_3 [\text{HO-OH}]_{\text{gas}}\right)} \left([M]_{\text{max,chem}} - [\cdot\text{MOH}]_t\right)^2 \\ &= k_{\text{Form}} \left([M]_{\text{max,chem}} - [\cdot\text{MOH}]_t\right)^2 \quad (23) \end{aligned}$$

Um die Radikalvernichtung mit einzubeziehen, wird diese gemäß Abbildung 24 und Abbildung 25 ergänzt:

$$\frac{d[\cdot\text{MOH}]}{dt} = \underbrace{\frac{2k_1k_2k_3[\text{HO-OH}]_{\text{gas}}}{(k_{-1}k_{-2} + 2k_1k_3[\text{HO-OH}]_{\text{gas}})} \left( [M]_{\text{max,chem}} - [\cdot\text{MOH}]_t \right)^2}_{\text{Radikalbildung}} - \underbrace{2(k_{-3} + k_4)[\cdot\text{MOH}]_t^2}_{\text{Radikalvernichtung}} \quad (24)$$

Da über die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten aus den durchgeführten Messungen keine Aussagen getroffen werden können, werden diese im Folgenden zu einer Radikalbildungs- ( $k_{\text{Form}}$ ) und einer Radikalterminationsrate ( $k_{\text{T}}$ ) zusammengefasst.

$$\frac{d[\cdot\text{MOH}]}{dt} = k_{\text{Form}} \left( [M]_{\text{max,chem}} - [\text{MOH}]_t \right)^2 - 2k_{\text{T}} [\cdot\text{MOH}]_t^2 \quad (25)$$

Dies ermöglicht zum einen eine verlässliche Bewertung der Ergebnisse für unterschiedliche Membranmaterialien ohne die Gefahr der Überbewertung nicht direkt messbarer Effekte.

Zudem kann Gleichung (25) direkt in die Form einer Differentialgleichung (Gleichung (26)) übertragen werden, die sich unter der Randbedingung  $[\cdot\text{MOH}]_{t=0} = 0$  in MATLAB lösen lässt (Gleichung (27)).

$$\frac{d[\cdot\text{MOH}]}{dt} = a_1 \left( [\cdot\text{MOH}]_t + a_2 \right) \left( [\cdot\text{MOH}]_t + a_3 \right) \quad (26)$$

$$[\cdot\text{MOH}]_t = \frac{a_2 a_3 \left\{ \exp[a_1(a_3 - a_2)t] - 1 \right\}}{a_3 - a_2 \exp[a_1(a_3 - a_2)t]} \quad (27)$$

Durch Koeffizientenvergleich, der im Anhang ausführlich durchgerechnet wird (Kapitel 9.1), ergibt sich die zeitliche Abhängigkeit der Radikalkonzentration zu:

$$[\cdot\text{MOH}]_t = \frac{k_{\text{Form}} [M]_{\text{max,chem}}^2 (\exp[\Omega t] - 1)}{k_{\text{Form}} [M]_{\text{max,chem}} (\exp[\Omega t] - 1) + \frac{\Omega}{2} (\exp[\Omega t] + 1)} \quad (28)$$

$$\text{wobei } \Omega = \pm 2 [M]_{\text{max,chem}} \sqrt{k_{\text{Form}} k_{\text{T}}} \quad (29)$$

Um verschiedene Membranmaterialien miteinander vergleichen zu können, können die drei Grundparameter der Gleichung unterschiedlicher Proben direkt verglichen werden: Die Geschwindigkeitskonstante der Radikalbildung  $k_{\text{Form}}$  sowie der Radikalvernichtung  $k_{\text{T}}$  und die Anzahl maximal auf der Membranoberfläche zur Reaktion zur Verfügung stehenden Plätze  $[M]_{\text{max,chem}}$ .

$k_{\text{Form}}$  ist per definitionem ein Maß dafür, wie stark die Wechselwirkung des Wasserstoffperoxids mit dem Ionomer ist und wie effektiv dessen Peroxidbindung gespalten wird.

$k_T$  dagegen ist vor allem eine Funktion der Kettenbeweglichkeit. Je beweglicher die Ketten im Polymerverbund, desto mehr Rekombination ist zu erwarten. Die Packungsdichte des Materials legt einerseits die Beweglichkeit der Ketten fest, die über dessen Glasübergangstemperatur  $T_g$  beurteilt werden kann (vgl. Kapitel 2.1.1 und Tabelle 1). Darüber hinaus nimmt die Kettenbeweglichkeit mit steigender Temperatur zu, was zu einer erhöhten Flexibilität der Ketten führt, die die Reaktion zwischen radikalischen Kettenenden erleichtert. Auch die Ausbildung von radikalischen Defekten durch wasserstoffperoxidbedingten Bindungsbruch im Polymer führt zu einer erhöhten Beweglichkeit der Ketten. Durch die Rekombination zweier vorher nicht in Kontakt stehenden Polymerketten kommt es zur unkontrollierten „kovalenten Quervernetzung“ die auch in diesem Fall die mechanische Festigkeit erhöht, jedoch bis zur oft beschriebenen (z. B. [47]) Brüchigkeit des Materials.

Da die Radikalvernichtung eine Funktion der Temperatur ist, kann davon ausgegangen werden, dass bei genügend geringer Temperatur die Radikale nur gebildet werden, nicht aber abreagieren können, dass also  $k_T$  gegen Null strebt. Für diese Randbedingung ( $k_T \rightarrow 0$ ) ergibt sich die Radikalkonzentration  $[\cdot\text{MOH}]_t$  durch Lösen von Gleichung (30) und Koeffizientenvergleich (analog 9.1) gemäß Gleichung (31).

$$\frac{[\cdot\text{MOH}]_t}{dt} = 2k_{\text{Form}} \left( [M]_{\text{max,chem}} - [\cdot\text{MOH}]_t \right)^2 = a_1 \left( [\cdot\text{MOH}]_t + a_{2/3} \right)^2 \quad (30)$$

$$[\cdot\text{MOH}]_t = \frac{[M]_{\text{max,chem}} t}{t + \frac{1}{k_{\text{Form}} [M]_{\text{max,chem}}}} \quad (31)$$

Da zu Beginn des Kontaktes mit Wasserstoffperoxid noch sehr wenige Radikale auf der Oberfläche gebildet sind, kann für dann Fall  $t \rightarrow 0$  deren Vernichtung vernachlässigt werden. Das heißt, die Anfangssteigung der Funktion kann als Maß für die Radikalbildungsrate dienen. Sie kann entweder graphisch durch optische Anpassung einer Geraden an den anfänglichen Kurvenverlauf (vgl. Kapitel 4.4.1) oder durch Ableiten der jeweiligen Konzentrationsfunktion ermittelt werden. Gleichung (28) und (31) zeigen dabei erwartungsgemäß das gleiche Ergebnis (Gleichung (32)), Berechnung in Kapitel 9.2) da deren Unterschied durch  $k_T$  unter den gegebenen Voraussetzungen ( $k_T \rightarrow 0$ ) keine Rolle spielt.

$$[\cdot\text{MOH}]'_{t=0} = 2k_{\text{Form}} [M]_{\text{max,chem}}^2 \quad (32)$$

Die Geschwindigkeit der Radikalbildung kann direkt zur Beurteilung der Membranstabilität gegen Wasserstoffperoxid aus der Gasphase herangezogen werden. Sie wird aus den durch Anpassen der berechneten Funktion an die Messkurven erhaltenen Größen  $k_{\text{Form}}$  und  $[M]_{\text{max,chem}}$  errechnet und diskutiert (Kapitel 4.4.1).

## 3 Experimentelles

### 3.1 *In-situ-Messungen*

Zunächst musste eine Möglichkeit gefunden werden, Membranmaterialien unter dem Einfluss von gasförmigem  $\text{H}_2\text{O}_2$  und seinen Radikalen zu untersuchen.

Die in der Literatur am häufigsten verwendete Methode ist die Zersetzung mit Fenton-Reagenz (vgl. Abbildung 9). Sie ist in der Durchführung einfach, schnell und kostengünstig. Allerdings hat sich der Einsatz von Eisenionen zur Katalyse der Radikalentstehung aus relativ hochkonzentriertem Wasserstoffperoxid (> 3 w%) in der flüssigen Phase als realitätsfern herausgestellt. Der Zerfall von Wasserstoffperoxid erfolgt dann in weit höherem Anteil, so dass die Hydroxylradikale auch nur durch die hohe Konzentration bedingte Reaktionspfade einschlagen können [30].

Die Vorteile gasförmiger Zersetzung liegen klar auf der Hand und wurden in der Literatur zusammengefasst [21]: Die Membran degradiert ohne Verunreinigungen homogen und rein chemisch, ohne äußere mechanische Belastung. Die Einflüsse von Wasserstoffperoxid(konzentration), Temperatur und relativer Feuchte können einzeln untersucht werden (vgl. Kapitel 4.2).

Dazu wurde auf eine im Ulmer Forschungszentrum der Daimler AG entwickelte Apparatur zurückgegriffen (Kapitel 3.1.2). Sie wurde für den Abbau verschiedener Membranmaterialien unter Wasserstoffperoxid (*Membrane Enhanced Radical Ageing*, MERA) und dessen Quantifizierung durch Massenverlustbestimmung ausgelegt.

Anschließend erfolgte in mehreren Generationen die Modifikation des Aufbaus, bis ein homogener und kontinuierlicher Kontakt von gasförmigem  $\text{H}_2\text{O}_2$  mit einer Polymerprobe in der Größenordnung erfolgen konnte, die eine gleichzeitige ESR-Messung ermöglicht.

#### 3.1.1 Protonenaustausch zur Probenvorbereitung

Vor der Messung der kommerziellen Membranen wurde durch einen Konditionierungsvorgang sichergestellt, dass alle Sulfonsäuregruppen im Polymer in protonierter Form vorliegen. Dazu wurden Membranstücke für mindestens zwei Stunden bei 80 °C in 0,5 M Schwefelsäure gekocht. Es wurde darauf geachtet, dass 10 mg Probenmaterial mindestens 10 mL Schwefelsäure für den Protonenaustausch zur Verfügung standen. Danach wurden die Proben mit demineralisiertem Wasser abgespült und für weitere drei Stunden in demineralisiertem Wasser bei 80 °C gehalten. Abschließend wurde nochmals mit Wasser abgespült und die Proben entweder in Wasser oder trocken bei Raumtemperatur aufbewahrt.

### 3.1.2 MERA

Die MERA-Apparatur ermöglicht das Besprühen von Membran- oder CCM-Proben bis zu 100 cm<sup>2</sup> Größe. Ihren Aufbau zeigt Abbildung 26.

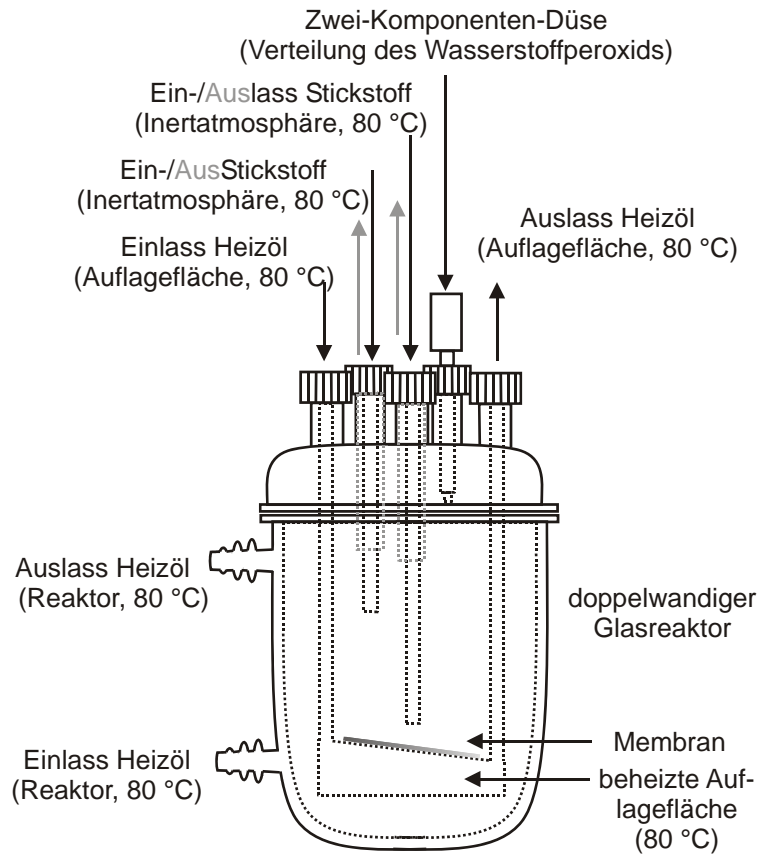


Abbildung 26: Schematische Darstellung des Aufbaus der MERA-Apparatur.

Der gesamte Reaktor sowie die Auflagefläche der Probe sind doppelwandig aufgebaut und werden von einem temperaturregulierten Malothermöl-Heizstrom durchströmt, wodurch im Innenraum Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 100 °C eingestellt werden können. Die Probe wird nur von der oberen Seite mit fein verteilter Wasserstoffperoxidlösung aus der Zwei-Komponenten-Düse besprüht. Ohne zusätzliche Befeuchtung und bei Temperaturen höher als 70 °C im MERA-Reaktor verdampfen die mittels Stickstoff als Trägergas erzeugten feinen Tröpfchen sofort und kommen gasförmig an der Probe an. Um unkontrollierte Reaktionen mit beispielsweise Luftsauerstoff zu verhindern und leichtflüchtige Abbauprodukte für weitere Untersuchungen *in situ* aus dem Reaktor entfernen zu können, spülen zwei Stickstoffströme ständig die Apparatur. Diese werden durch Heizschläuche eingebracht, was eine Abkühlung der Atmosphäre im Reaktor verhindert. Ihre Auslässe werden in einen Kühler eingeleitet, der die Kondensation der Feuchte und ihrer Inhaltsstoffe aus der Degradation in einen Glaskolben bewirkt.

Tabelle 3 zeigt die Einstellungen für Messungen bei 80 °C oder 100 °C im Reaktor.



Tabelle 3: MERA-Einstellungen für die Zersetzung von Membranen bei 80 bzw. 100 °C.

Komponente	Temperatur (°C)	Fluss (NL·h <sup>-1</sup> )	Konzentration/ Reinheit
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	18 - 23	0,4	3 w% (wässr. Lösung)
Spülgas 1 (N <sub>2</sub> )	80/100	900	Hausleitung
Spülgas 2 (N <sub>2</sub> )	80/100	90	Hausleitung
Gas für Düse (N <sub>2</sub> )	80/100	450	Hausleitung
Heizöl (Malotherm)	93/112	---	technisch
Kühler	5	---	50 Vol% Ethylenglykol (wässr. Lösung)

In der MERA degradierte Proben wurden zum Transport in Argon gefüllte Eppendorf Caps gelegt. Ihre Lagerung erfolgte ebenfalls unter Argon bei -70 °C.

### 3.1.3 Entwicklung eines ESR-Aufbaus

Die Hauptanforderung bei der Übertragung eines MERA-ähnlichen Aufbaus für die ESR-Spektroskopie liegt in der Reduzierung der Probengröße. Der Resonator des ESR-Gerätes sieht gängig Röhrchen von 4 mm Durchmesser und 3 cm Füllhöhe vor. Um eine ausreichende Abstimmungsqualität der Cavity (vgl. 2.5.1) zu erreichen, sind zudem nur höchstens 1 bis 2 µl flüssigen Wassers oder anderer Bauteile mit hohen Dielektrizitätskonstanten im gesamten Probenraum zulässig. Abbildung 27 zeigt den ersten Umsetzungsversuch, der dem gerecht wird.

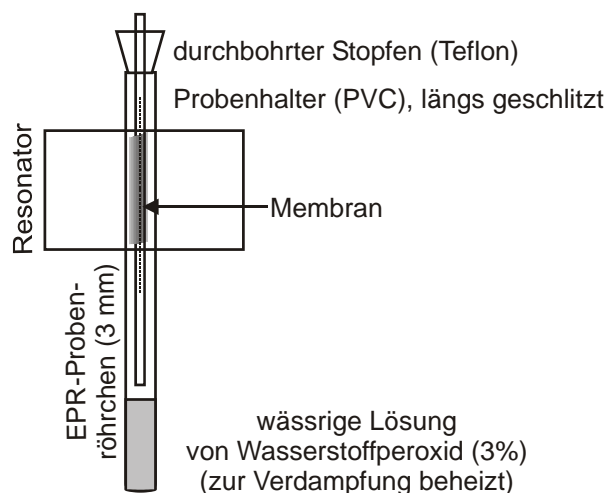


Abbildung 27: Erste Generation zur *in-situ*-Messung der radikalischen Membranzerstörung im ESR-Resonator.

Ein Quarzglasröhrchen mit 3 mm Innendurchmesser und 15 cm Länge wurde mit 150 µl 3%-iger Wasserstoffperoxidlösung (etwa 2 cm Füllhöhe) so befüllt, dass die Wandung nicht mit Flüssigkeit benetzt wurde. Ein etwa 4 cm langes und 3,5 mm breites Stück Membran wurde in den Schlitz des

PVC-Probenhalters (getestet auf ESR-Inaktivität und  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Inertheit) geklemmt und dieser in die Bohrung des Teflonstopfens soweit eingeführt, bis die Probe oberhalb der Lösung im Zentrum des Resonators hing. Anschließend wurde das befüllte Röhrchen einige Minuten mit Stickstoff oder Argon geflutet und schließlich die Probe eingesetzt.

Ein von unten um das Probenröhrchen geführter, beheizter Stickstoffstrom erhitzte das Wasserstoffperoxid auf etwa  $80\text{ °C}$ . Das Probenglas selbst heizte sich ausreichend auf, um eine Kondensation der Lösung innerhalb des Resonators zu verhindern. Der Teflonstopfen ließ den nötigen Druckausgleich, aber keine signifikante Verdunstung der wässrigen Lösung zu.

Der in Abbildung 27 gezeigte Aufbau diente ausschließlich einigen Vortests zur grundsätzlichen Durchführbarkeit der Messungen.

Sein schwerwiegendster Nachteil war die begrenzte Menge an Wasserstoffperoxid, die sich nicht ohne Zerstörung der Inertatmosphäre im Reaktor nachfüllen ließ.

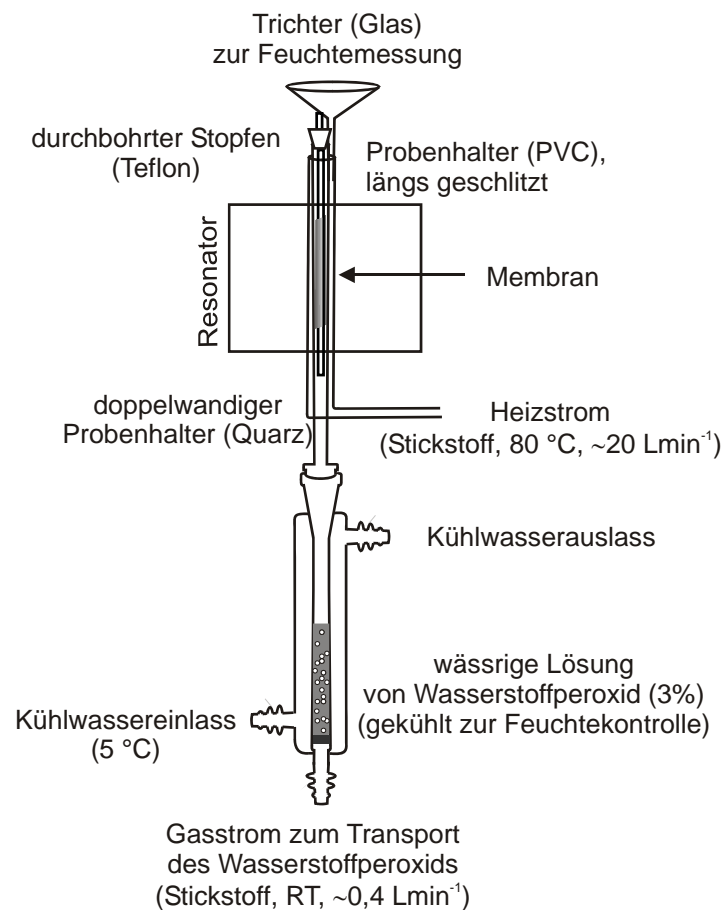


Abbildung 28: Zweite Generation zur *in-situ*-Messung der radikalischen Membranzerersetzung im ESR-Resonator.

Ein zweiter Aufbau sollte vorrangig dieses Manko beheben. Dazu wurde ein doppelwandiger Quarzglasreaktor konstruiert, der einen kontinuierlichen Fluss von Wasserstoffperoxid an der separat beheizten Probe vorbei ermöglichte (Abbildung 28).

Der äußere Teil des Aufbaus (Durchmesser: innen 7 mm, außen 10 mm) wurde wiederum mit einem heißen Stickstoffstrom (ca.  $20 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ) so aufgeheizt, dass in unmittelbarer Nähe der Probe  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  vorherrschten. Das innere Rohr (Durchmesser: innen 4 mm, außen 6 mm) wurde wieder mit dem in 3.1.3 beschriebenen Probenhalter samt Probe bestückt und mittels des Teflonstopfens in Position gebracht. Ein Glaszylinder vermied das dichte Verschließen des Probenraums und erlaubte gleichzeitig die Feuchte- und Temperaturmessung im Probenraum aus dem kontinuierlichen Gasfluss. Dieser diente in erster Linie dem Transport des Wasserstoffperoxids zur Probe hin. Um die Menge an Flüssigkeit im Dampf zu kontrollieren, wurde ein Aufbau mit Sättiger gewählt: Dieser doppelwandige Glaszylinder und damit auch die Flüssigkeit in seinem Inneren kann durch einen Kühlstrom (Kältethermostat Haake K15) temperiert werden. Wird ein Gasstrom durch das Diaphragma am unteren Ende des Vorratszylinders die Flüssigkeit gedrückt, nimmt dieser ebenfalls die Temperatur an und sättigt bis zu diesem Wert (Taupunkt). Das heißt, die Menge des absolut an der Probe ankommenden Wasserstoffperoxids pro Zeiteinheit lässt sich über drei Parameter variieren: die Konzentration des Wasserstoffperoxids im Vorrat, die Temperatur des Vorrates und die Höhe des Gasflusses.

Letztere wurde über einen Schwebekörperdurchflussmesser auf etwa  $0,4 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  reguliert.

Der Aufbau führte mitunter zur Kondensation der Lösung in den oberen Bereichen des Aufbaus. Die Tropfen perlten dann in den Resonator zurück und erschwerten die Messungen.

Um langzeitliche, reproduzierbare Messungen durchführen zu können, wurde der Aufbau nochmals modifiziert.

### 3.1.4 Optimierter ESR-Aufbau

Abbildung 29 zeigt den für die ESR-Messungen optimierten Aufbau. Das Wasserstoffperoxid wird von oben an der Probe vorbeigeführt, welche im Gegenstromprinzip auf Temperatur gebracht wird. Auf diese Weise kondensiert Wasserstoffperoxid nur außerhalb des Resonatorraumes. Kombiniert mit dem Austausch des Schwebekörperdurchflussmessers gegen einen stickstoffkalibrierten Masseudurchflussregler, konnten so verschiedene Proben ohne Eingriff auf das System über mehrere Tage hinweg gemessen werden. Die qualitativen und quantitativen Ergebnisse erwiesen sich im Rahmen der ESR-Genauigkeit (min. 10% Fehler für Quantifizierung [116]) als gut reproduzierbar.

Die Probengröße liegt auch für diesen Aufbau bei etwa 4 mm auf 4,5 cm. Da es sich um einen stark beschleunigten Zersetzungstest handeln soll, wurde weiterhin die oft verwendete 3 w%-ige,

wässrige Lösung von Wasserstoffperoxid eingesetzt, auch wenn inzwischen bekannt ist, dass bereits das 0,07 w%-ige Pendant nach 100 h in der wässrigen Phase Kohlenwasserstoffmembranen stärker zersetzt, als dies 500 h Zellbetrieb vermögen [30].

Tabelle 4: Einstellungen für die ESR-*in-situ*-Zersetzung von Membranen bei 65 bzw. 80 °C.

Komponente	Temperatur (°C)	Fluss (L·h <sup>-1</sup> )	Konzentration/Reinheit
Wasserstoffperoxid	5,0 - 20,0 ± 0,3	4·10 <sup>-5</sup> ± 4·10 <sup>-6</sup>	3 w% (wässr. Lösung)
Transportgas (N <sub>2</sub> /Ar)	18 - 21	0,40/0,80 (± 5% lt. Hersteller)	N <sub>2</sub> : Hausleitung Argon 5.0
Heizgas (N <sub>2</sub> )	113/91 ± 1	20 ± 5	Hausleitung
Lösungsmittel für GC	5,0 ± 0,3	2,6·10 <sup>-3</sup> ± 5,0·10 <sup>-4</sup>	chromatographisch

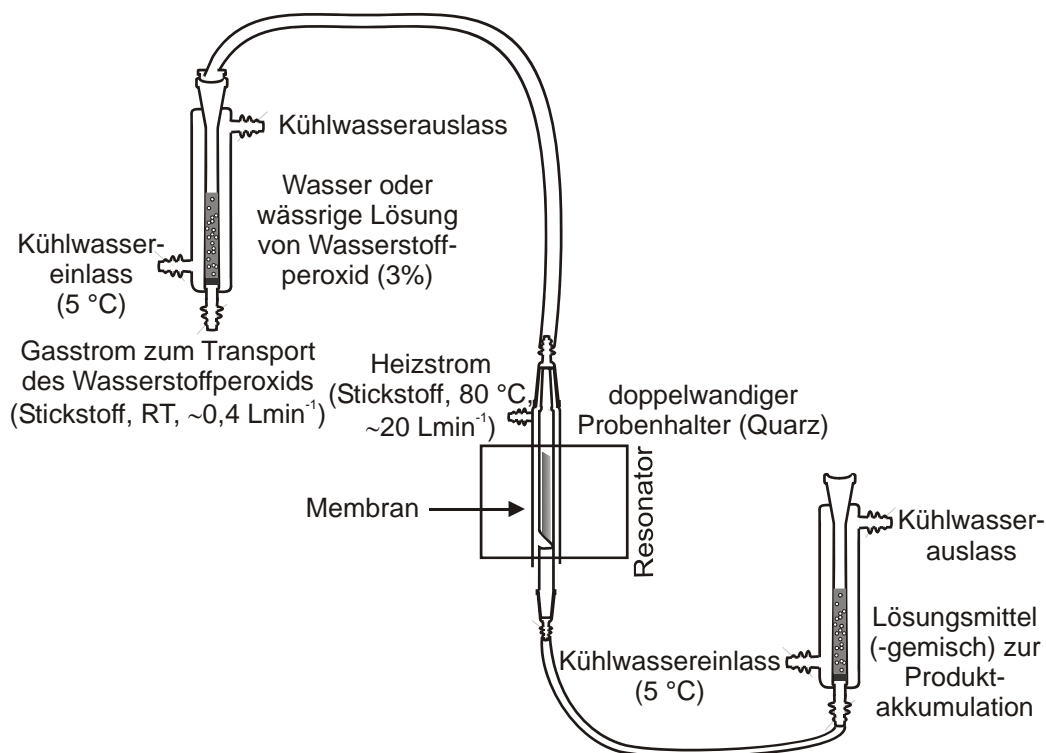


Abbildung 29: Dritte Generation zur *in-situ*-Messung der radikalischen Membranzerstörung im ESR-Resonator mit gleichzeitiger Akkumulation leichtflüchtiger Abbauprodukte für die Chromatographie.

Um nicht nur die auf der Membran verbleibenden Spezies messen zu können, sondern auch die flüchtigen Abbauprodukte, die im MERA-Aufbau am Kühler abgeschieden werden, wurde eine weitere Sättigereinheit an den Aufbau angeschlossen: das am unteren Ende des Reaktors austretende Gas strömt über einen inerten Teflonschlauch in einen mit Lösungsmittel von chromatographischer Qualität gefüllten Zylinder. Dessen Kühlung reduziert die Menge an mit dem Gasstrom aus dem Vorrat ausgetragenen Lösungsmittel (für Ethanol zum Beispiel 2,6 mL·h<sup>-1</sup> bei 5 °C statt 10 mL·h<sup>-1</sup> bei 23 °C). Der Einsatz des Lösungsmittels diente der Anreicherung der flüchtigen

Abbauprodukte, wofür verschiedene Lösungsmittel und ihre Gemische auf ihre Effektivität getestet wurden [137]. Ethanol stellte sich dabei als ungiftige und kostengünstige Lösung mit guten Akkumulationseigenschaften heraus.

## **3.2 *In-operando*-Messungen**

Um Ergebnisse aus den Untersuchungen der Membranen unter dem Einfluss von Wasserstoffperoxid auf ihre Relevanz in der laufenden Brennstoffzelle zu übertragen, wurden ebenfalls Messungen an beschichteten Membranen durchgeführt. Ihre Ergebnisse tragen zur ganzheitlichen Betrachtung der Degradation bei und weisen einen starken Praxisbezug auf.

Im Zuge der *in-operando*-Messungen geht es jedoch nicht nur darum, die Ergebnisse der radikalischen Membranzersetzung einzuordnen, sondern auch darum, Katalysatoren auf ihre radikalbildenden Eigenschaften abhängig von den Betriebsparametern zu untersuchen. Da sich bereits im Vorfeld der Arbeit herausgestellt hatte, dass die ESR-relevanten Eigenschaften auch wesentlich von der Methode der Katalysatoraufbringung abhängen (Trockenbeschichtung vs. Sprühbeschichtung, Abbildung 3), wurden neben den im Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR) in Stuttgart trocken beschichteten Membranen (vgl. [17]) zusätzlich Proben nass besprüht. Der dazu am Institut vorgenommene Aufbau (Abbildung 30) orientiert sich an dem des Zentrums für Solarenergie und Wasserstofftechnik (ZSW) in Ulm [18].

### **3.2.1 Aufbau einer Sprühanlage**

Die Anlage zum Besprühen von Membranen mit Katalysatorpaste (Abbildung 30) besteht im Wesentlichen aus einem Vakuumtisch, auf den die Membran aufgespannt werden kann.

Dieser ist als dicht verschweißter, hohler Kupferquader mit einer quadratischen Lochplatte (64 cm<sup>2</sup>) an der oberen Fläche versehen und auf einer Heizplatte aufgebracht. Durch einen Temperaturfühler (EKT HeiCon von Heidolph) im Metall kann der gesamte Block gut temperiert werden. Über einen Anschluss zur Membranpumpe MP 601 EP der Firma Ilmvac wird der Innenraum evakuiert und die auf der Lochplatte aufliegende Membran angesaugt. Kleinere Veränderungen der Membrangröße, wie die Quellung durch das Anfeuchten mit der Katalysatorpaste und das Schrumpfen durch die Absaugung der Lösungsmittel, werden durch das Einspannen der Probe (100 cm<sup>2</sup>) in einen passgenauen Metallrahmen auf der Lochplatte abgefangen. Teflonabdeckungen sorgen dafür, dass die Membran zu keinem Zeitpunkt Kontakt mit den metallischen Oberflächen hat und kein Ionenaustausch stattfindet.

Der eigentliche Sprühvorgang erfolgt über eine Airbrush-Pistole (AB 200 der Firma Conrad), die die Katalysatorpaste mittels eines vorregulierten Stickstoffstromes (1,5 bar) verteilt. In mehreren

Schichten wird mit einer Schablone in Probengröße die Membran über ihre gesamte Fläche horizontal und vertikal in sogenannten Kreuzgängen besprüht. Ein Kreuzgang dauert etwa 10 Minuten, die Membran wird anschließend etwa 30 Minuten getrocknet. Nach Abschluss der einen Seite wird die Membran mit dem Rahmen umgedreht und auf der anderen Seite besprüht.

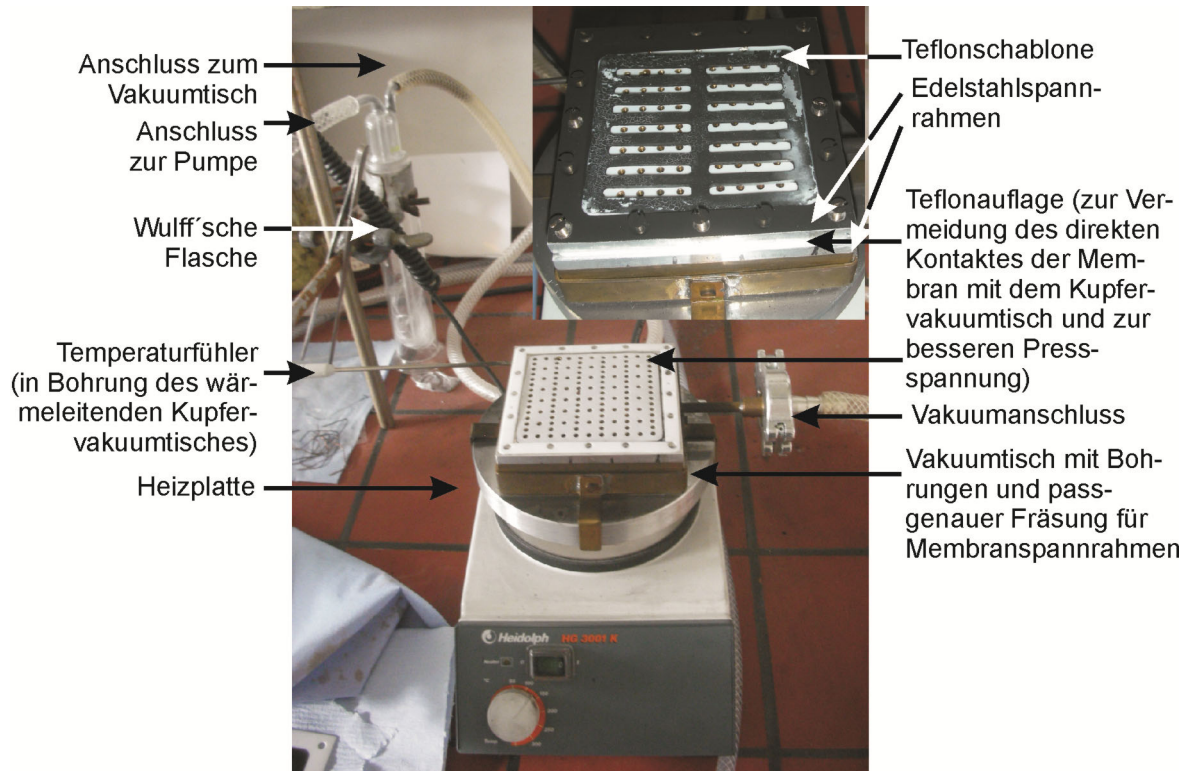


Abbildung 30: Aufbau der Sprühanlage zum Beschichten von Membranproben mit Katalysatorpaste.

Die Masse der Katalysatorpaste pro Probe und Seite berechnet sich nach Formel (33).

$$\begin{aligned} \text{Beladung} &= \frac{m(\text{Platin})}{A_{\text{besprüht}}} \\ &= \frac{w\%(\text{Platin an Katalysatorpaste}) \cdot \Delta m_{\text{Schablone}}}{A_{\text{gesamt}} - A_{\text{Schablone}}} \cdot \frac{A_{\text{besprüht}}}{A_{\text{Schablone}}} \end{aligned} \quad (33)$$

Für eine Beladung von  $0,4 \text{ mg Platin cm}^{-2}$  beispielsweise wurden für jede Seite  $17,4 \text{ mg Platin}$  geträgert auf Kohlenstoff (20 w%) und  $7,5 \text{ mg wässrige Nafion}^{\text{®}}\text{-Lösung}$  (10 w%) in ein Schnappdeckelglas exakt eingewogen, mit Wasser auf etwa  $10 \text{ mL}$  aufgefüllt und abgedeckt für  $12 \text{ h}$  bei Raumtemperatur gerührt. So konnten mittels der in Abbildung 30 dargestellten Schablone  $14 \text{ CCM-Proben}$  gleichzeitig hergestellt werden. Die Schablone für das Beschichten der *in-operando*-Proben (4.5.3) (ohne Abbildung) erlaubt die Herstellung von  $35 \text{ CCM-Proben}$  à  $4 \text{ mm mal } 8 \text{ mm}$  in einem Arbeitsdurchgang.

Da die Membranmasse aufgrund deren hygroskopischer Eigenschaften nur schlecht reproduzierbar zu bestimmen ist, wurde die an sich gewichtskonstante Teflonschablone zur Auswaage heran-

gezogen. Da die Beschichtung gleichmäßig über die gesamte Fläche des Vakuumschisches aufgetragen wurde, kann davon ausgegangen werden, dass Schablone und Membran mit der gleichen Menge an Katalysatorpaste versehen werden.

In der Regel wurden Beschichtungsmengen von bis zu einem Milligramm Platin pro Quadratzentimeter angestrebt.

### 3.2.2 Verbesserung der Miniatur-Brennstoffzelle

Ebenso wie bei der MERA-Apparatur für die *in-situ*-Messungen konnte auch für die Messungen in der laufenden Brennstoffzelle (*in operando*) auf einen bestehenden Aufbau [134] zurückgegriffen werden. Nach geringfügiger Optimierung bestand er aus einem dreigeteilten Teflonhalter (vgl. Abbildung 31). Der rechte Teil dient dem Einlass der Gase. Der linke Teil ist in eine Anoden- und eine Kathodenhälfte geteilt. Eine Seite enthält ein Bohrloch, das den Einsatz eines Temperaturfühlers nahe der Probe erlaubt. Abgesehen davon sind beide Seiten spiegelbildlich aufgebaut. Auf halber Höhe der Innenseite ist eine Vertiefung eingearbeitet, in die die katalysatorbeschichtete Membran (CCM) mit Platinnetz auf jeder Seite abgedeckt, eingelegt werden kann. Die Vertiefung ist nach oben hin über eine Bohrung mit der Gaszufuhr verbunden. Diese dient gleichzeitig als Hohlleitung für einen Golddraht (Abbildung 31, b), der als guter Leiter mit den metallischen Gaseinleitungen verlötet ist. So können die Messingrohre am oberen Ende der Zelle mit Kabel umwickelt werden, so dass dort ein Abgreifen der Spannung möglich wird. Über die Kabel sind Kunststoffschlauchanschlüsse gezogen, die einerseits die Kabel anpressen und fixieren sowie andererseits gleichzeitig die Gaszufuhr ermöglichen.

Durch die Verschraubung der beiden Teflonteile miteinander werden CCM, Platinnetze und Golddrähte aneinander gepresst und gleichzeitig Anode und Kathode gasdicht abgeschlossen.

Für eine erste Leistungsoptimierung wurde der Zellaufbau dahin gehend verändert, dass die Probenvertiefungen im Gegenstromprinzip mit Gasen versorgt werden konnten (Abbildung 31, c). Ein „Flowfield“-Muster in den Vertiefungen sorgte zusätzlich für eine bessere Verteilung der Gase über die gesamte aktive Fläche der CCM. So können die Brennstoffe nicht nur effektiver genutzt und höhere Spannungen erreicht werden, der Gasstau am Einlass wird ebenfalls reduziert. Weniger Wasser- oder Sauerstoff tritt durch die Membran hindurch, Knallgasreaktionen werden vermieden und Lochbildung an der Membran nur noch für extrem hohe Katalysatorbeladungen ( $> 1 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) beobachtet.

Eine Verkleinerung des Zellaufbaus von 10 auf 8 mm Durchmesser ermöglichte das Einsetzen der Messzelle in ein Quarzglasrohr (Suprasil<sup>®</sup>, Abbildung 31, a). Dadurch wurde einerseits der

Resonator gegen austretende Produkte geschützt, andererseits konnte durch Anlegen eines beheizten Stickstoffstromes die Zelle auf Betriebstemperaturen bis zu 80 °C erwärmt werden.

Der Einsatz von Schwebekörperdurchflussmessern verbesserte die Regulierbarkeit der Gasmenge und ermöglichte auch den Betrieb mit Stickstoff statt Wasserstoff oder Sauerstoff.

Eine Bohrung auf das Flowfield von außen her führte mit dem vorbeiströmenden Stickstoff zu einem wasserstrahlpumpenähnlichen Austrocknen der Zelle, welches die wasserempfindlichen ESR-Messungen erleichtert.

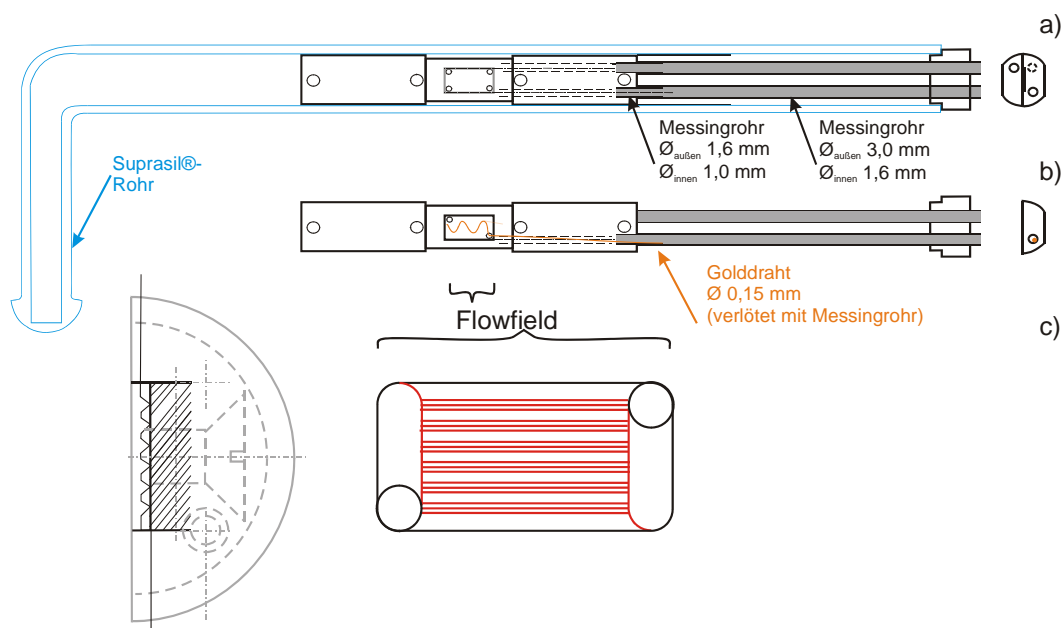


Abbildung 31: Technische Darstellung der modifizierten Miniatur-Brennstoffzelle: a) Positionierung im Glasrohr, b) Darstellung der geöffneten Zelle und Positionierung des Golddrahtes, c) Vergrößerte Darstellung des Flowfields.

Die Verwendung des Potentiostaten/Galvanostaten Modell 7050 der Firma Amel oder zweier Multimeter ermöglicht die Untersuchung der Strom- oder Spannungsabhängigkeit.

Getestet wurde auch der Einsatz von mechanisch stabilerem Delrin<sup>®</sup> anstelle von Teflon<sup>®</sup>, was sich jedoch aufgrund seiner höheren Dielektrizitätskonstante nicht als Verbesserung erwies.

### 3.2.3 Durchführung der in-operando-Messungen

Da die auf dem Katalysator gebildeten Radikale von kurzer Lebensdauer sind und deswegen nicht direkt ESR-spektroskopisch gemessen werden können, bedient man sich des unter 2.5.1 diskutierten Einsatzes sogenannter Radikalfängersubstanzen (*spin trap*).

In der vorliegenden Arbeit wurde als solche Dimethylpyrrolidon-oxid (DMPO) verwendet. Dieses wurde in 96%-iger Reinheit mit Wasser zu einer 3 M Lösung verdünnt. Für jede Messung fanden



2 µl Verwendung, die auf Anode oder Kathode der CCM aufgebracht und sorgfältig verteilt wurden. Dann wurde die Probe in den oben beschriebenen Zellaufbau eingesetzt (Abbildung 30). Bei Raumtemperatur waren mit dem einfachen Volumen Messungen über bis zu vier Stunden möglich, bei erhöhter Temperatur führte die Temperaturempfindlichkeit des Radikalfängers dazu, dass spätestens nach einer Stunde frische Lösung nötig wurde.

Eine Begasung der Zellen mit 15 mL Sauerstoff pro Minute bzw. 30 mL Wasserstoff pro Minute, beide auf 12% relativ befeuchtet, war am effektivsten.

### 3.3 Analytik

Zur Auswertung der aus den verschiedenen Messaufbauten erhaltenen Ergebnisse wurden verschiedene Methoden herangezogen. Die qualitative und quantitative ESR-Spektroskopie wurden bereits theoretisch vorgestellt (2.5.2) und sollen im Folgenden nochmals bezüglich praktischer Details erläutert werden. IR- und NMR-Aufnahmen vertiefen die ESR-Erkenntnisse. Ihre Probenvorbereitung und Durchführung wird in den Kapiteln 3.3.3 und 3.3.4 vorgestellt. Die Vorgehensweise für die einzelnen Messreihen werden ebenfalls nachfolgend erläutert, genauso wie Anwendung einiger nasschemischer Methoden (3.3.1, 3.3.5) und der Chromatographie (3.3.6).

#### 3.3.1 Konzentration des Wasserstoffperoxids an der Probe

Die Zudosierung des Wasserstoffperoxids zur Zersetzung der Membranen erfolgt, wie in Kapitel 3.1.4 erläutert, für alle diskutierten Messungen über einen flüssigkeitsgesättigten Stickstoffstrom. Dieser wurde entweder durch reines Wasser (für die Einstellung der scherkraftinduzierten Radikalentwicklung 4.2) oder durch 3w%-ige Wasserstoffperoxidlösung (4.2.2) geleitet. Da nicht davon ausgegangen werden kann, dass die Lösung, die dadurch an der Probe ankommt, von der gleichen Konzentration ist wie das Reservoir im Sättiger, wurde der Messaufbau ohne Membran betrieben und der Dampf am Auslass kondensiert. Diese Lösung wurde auf ihre Konzentration hin untersucht. Dabei fand eine zertifizierte Methode (Appl. 8.4) der Firma Methrom Verwendung, in der die Konzentration des Wasserstoffperoxids über die potentiometrische, vollautomatische Titration mit Kaliumpermanganat (Abbildung 32, a) am Titrino DMP 785 mittels der Pt-Titrode 6.0431.100 bestimmt wird.

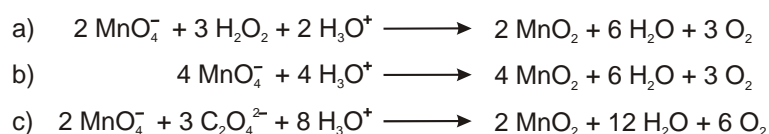


Abbildung 32: Redoxreaktionen der Konzentrationsbestimmung von Wasserstoffperoxid durch Titration.

Dazu muss zunächst der genaue Titer der sich gemäß Abbildung 32, b) zu Braunstein zersetzenden Kaliumpermanganatlösung durch Dreifachmessung bestimmt werden. Dazu werden je in ein

100-ml-Becherglas 10 mL Oxalsäure aus der Vollpipette exakt eingewogen und mit Wasser auf 60 mL aufgefüllt. In die auf die Heizplatte (Einstellung: 150 °C) gestellten Gläser pipettiert man sofort je 80 µL konzentrierte Schwefelsäure und deckt diese mit Parafilm ab.

Nach ca. 15 Minuten, wenn der Parafilm zu schmelzen beginnt und die Lösung 80 °C erreicht hat, können die Proben, mit einem Rührfisch versehen, noch heiß titriert werden (Reaktion nach Abbildung 32, c).

Die dabei erhaltenen Ergebnisse werden gemittelt und als Titer automatisch bis zur Neubestimmung von dem Gerät übernommen. Zur Gehaltsbestimmung (vgl. Methode T-25/1 der Firma Metrohm AG) werden in 3 100-mL-Bechergläser je ca. 0,1 g Mangan(II)sulfat-Monohydrat und ca. 0,5 g Wasserstoffperoxid auf der Analysenwaage exakt eingewogen. Anschließend werden mittels einer PE-Pipette je 2 mL 0,5 M Schwefelsäure zugegeben und mit deionisiertem Wasser auf 60 mL aufgefüllt.

Nach Zugabe eines Rührfisches können die Proben sofort titriert werden.

Der Gehalt an Wasserstoffperoxid in Prozent ( $\beta$ ) berechnet sich nach Formel (34).

$$\begin{aligned}\beta_{\text{H}_2\text{O}_2} &= \frac{V(\text{KMnO}_4) \cdot c(\text{KMnO}_4) \cdot \text{Norm.}(\text{KMnO}_4) \cdot M(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot \text{Titer}(\text{KMnO}_4) \cdot \text{Verdünnungsf.}}{\text{Einwaage}(\text{H}_2\text{O}_2)} \\ &= \frac{V(\text{KMnO}_4) \cdot \text{Titer}(\text{KMnO}_4) \cdot 0,02 \text{ molL}^{-1} \cdot 2,5 \cdot 34,04 \text{ g mol}^{-1} \cdot 0,01}{m(\text{H}_2\text{O}_2)}\end{aligned}\quad (34)$$

Die Konzentration der Lösung an der Probe wurde dabei für einen Fluss von 0,4 NL·min<sup>-1</sup> innerhalb von 24 h zu 6%, für 0,8 NL·min<sup>-1</sup> innerhalb von 12 h zu 9% gefunden.

### 3.3.2 Identifikation und Spinkonzentration durch ESR

Der in Kapitel verwendete Aufbau wurde herangezogen, um die Proben ESR-spektroskopisch auf Degradation untersuchen zu können. Für alle Messungen wurde ein X-Band-Spektrometer EMX 10127 mit der Mikrowellenbrücke ER 041 XG der Firma Bruker® verwendet. Diese ist über seine Konsole mit dem Messrechner verbunden, auf dem die Bruker-Software *WinEPR-Aquisition* die Messsteuerung und Datenspeicherung ermöglicht.

Tabelle 5 zeigt die gängigen Einstellungen am Spektrometer, wie sie über die Software vorgenommen wurden.

Die Identifikation der Spezies erfolgt über drei Größen: die Lage des Signals im Spektrum in  $g$ -Werten, die Signalbreite und das Aufspaltungsmuster des Signals (vgl. Kapitel 2.5.1).

Tabelle 5: Einstellungen am ESR-Spektrometer EMX 10127.

Parameter	Einstellung	Bemerkung
Receiver Gain	$1 \cdot 10^5$	
Modulation Amplitude	1 G	ausreichend für Radikalfänger- und Membransignale
Modulation Frequency	100 kHz	
Sweep Width	100 G	nur für SFS-PBI und Standardmessungen: 200 G
Center Field	3434 G	leichte Variation, je nach tatsächlicher Frequenz, die zum Beispiel auch von der Menge des Suprasils im Resonator abhängt (Dicke des Probenhalters)
Attenuation	2/10/23/33	entspricht einer Leistung von 100/4/1/0,1 mW
Mikrowellenfrequenz	9,5 - 9,6 GHz	(9,5 GHz = X-Band)
Gaussmeter	an	ohne Verwendung des Gaußmeters: Verschiebung der detektierten Messfrequenz um etwa 5 G, d. h. auf der $g$ -Faktor-Skala tritt eine Verschiebung als Messartefakt auf
Time Constant	163,84 ms	
Sweep Time	335,544 s	
Resolution	2048	Zahl der Messpunkte
Phase	0 deg	
<b>Für Serienmessung</b>	y: incremental sweep	
Resolution in y	(Anzahl der Spektren, die im 30 Min.-Takt gemessen werden)	
Time Delay	after each sweep	
	1464,46 s	Zusammen mit der Sweep-Time ergibt sich so genau alle 30 Minuten eine Messung

Alle Messungen wurden in einem sogenannten Doppelresonator (ER4118-X-MD5 von Bruker®) an Standard (Ultramarinblau,  $3,00 \pm 0,84 \cdot 10^{16}$  Spins·cm<sup>-1</sup>) und Probe durchgeführt. Dabei ist in einer Messreihe die Mikrowellenleistung durchzustimmen um sicherzustellen, dass diese für die Messungen möglichst hoch ist, ohne aber die Signale zu sättigen. Dies ist der Fall solange sich die Signalintensität proportional zur Wurzel der Mikrowellenleistung verhält. Da auch die Relaxation jeder Spezies und damit die Sättigung für jedes Signal charakteristisch ist, kann die Variation der Mikrowellenleistung zusätzlich dazu herangezogen werden, zu überprüfen, ob es sich bei einer Linie um ein aufgespaltenes Spektrum einer Spezies oder um die Überlagerung mehrerer Spektren

verschiedener Spezies handelt: Eine gleichmäßige Sättigung des Signals deutet auf eine zugrundeliegende Spezies hin, während unterschiedlich starke Sättigung bei steigender Mikrowellenleistung Überlagerung beweist.

Wenn sich das Signal aus einer Überlagerung mehrerer unaufgespalteter Linien ergibt, besteht die Möglichkeit, diese durch Lorentz-Linien anzupassen. Besonders bei hohem Datenumsatz bietet es sich an, die Datenanalyse mittels des auf C++-basierenden "Root"-Paketes [138] vorzunehmen. Seine MINUIT-Bibliothek konnte so angepasst werden, dass eine automatische Anpassung von Linienbreite, Signalzentrum und –intensität erfolgte, und die daraus durch Doppelintegration (vgl. Kapitel 2.5.2) resultierende Fläche automatisch berechnet wurde.

Über einen Vergleich der Flächen von Proben- und Referenzspektren unter Berücksichtigung der Probenmasse ist die Berechnung der absoluten Spinkonzentration sowie ihres zeitabhängigen Verhaltens möglich (Gleichung (35)). In der vorliegenden Arbeit wurde dazu Origin 8.1<sup>®</sup> [139] herangezogen.

$$c_{\text{spin,Probe}} \left[ \text{g}^{-1} \right] = \frac{A(\text{Doppelintegral}_{\text{Probe}}) \cdot c_{\text{spin,Std}} \cdot 1000 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}}{A(\text{Doppelintegral}_{\text{Std}}) \cdot m_{\text{Probe}} [\text{mg}]} \quad (35)$$

Es ist von besonderer Wichtigkeit, dass für diese Quantifizierung stets auf eine sehr gute Vergleichbarkeit der Messbedingungen für Probe und Referenz geachtet wird: Zum einen muss innerhalb einer Messserie die Referenz stets neu aufgenommen werden, sobald der Resonator aufgrund veränderter Bedingungen im Probenraum nachjustiert („getuned“) werden musste. Für die Vergleichbarkeit verschiedener Messserien sollten die Länge und Position der Proben möglichst vergleichbar gehalten werden.

Ein Maß dafür, wie gut der Resonator getuned wurde, ist der sogenannte Qualitätsfaktor (*Q factor*), der auf dem Parametertableau der Software angegeben wird. Er beschreibt die Güte der Abstimmung der Mikrowelle im Probenraum (also die Tiefe und Schärfe des Resonanzdips, vgl. 2.5.1). Messungen gleichen Q-Wertes sind sehr gut vergleichbar und lassen eine Quantifizierung auf etwa 10% genau zu [116].

Eine große Rolle spielt diese Tatsache bei der Durchführung der Experimente an der laufenden Brennstoffzelle. Die Entstehung von flüssigem Wasser mit seiner hohen Dielektrizitätskonstante verschlechtert, je nach Leistung der Zelle, innerhalb von 10 Minuten bis 4 Stunden die Abstimmbarkeit des Resonators extrem (Q-Faktor von 3000 für die trockene Zelle auf 600 nach Betrieb). Deshalb muss nach jeder Probenmessung eine Detektion der Referenz unmittelbar angeschlossen und die jeweiligen Spektren miteinander verglichen werden.

Für die *in-situ*-Messungen wurde hingegen festgestellt, dass bereits nach gut einer Stunde die Membran auf die jeweils eingestellte Feuchte konditioniert und keine Nachjustage mehr nötig war. Nachdem dieses Verhalten über 170 h hinweg sichergestellt worden war, konnte die automatische Aufnahme langer zeitlicher Verläufe der Wasserstoffperoxid-Zersetzung programmiert werden. Die *WinEPR-DataAquisition*-Software sieht die Messung nach konstanten Zeitintervallen (Messdurchlaufdauer + „*time delay*“) als „*y incremental sweep*“ vor, wobei die Auflösung in y-Richtung die Anzahl der zu messenden Spektren angibt (Tabelle 5).

### 3.3.3 Fouriertransformierte Infrarot-Spektroskopie

Zur zusätzlichen Identifikation der degradationsbedingten Veränderung in den Polymerstrukturen der Membranen wurde die Fouriertransformierte Infrarot-Spektroskopie (FT-IR) herangezogen. Die Messungen wurden am Gerät Magna IR 560 der Firma Nicolet (jetzt Thermo) mit 512 Scans, einer Auflösung von  $2\text{ cm}^{-1}$  im spektralen Bereich  $4000 - 600\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen. Der Probenraumbackground wurde alle 200 Minuten aktualisiert. Alle Parametereinstellungen wurden über die Geräte-Software OMNICs vorgenommen.

Für die Durchführung der Messung wurden die oft durch den Wasserstoffperoxidkontakt sehr brüchigen Membranstücke zwischen zwei Kaliumbromid-Einkristalle gepresst. Besonders bei kleinen Probengrößen wurde mittels des Justierlasers des Spektrometers sichergestellt, dass die Probe mittig im Messstrahl justiert war. Da der IR-Strahl einen viel größeren Durchmesser besitzt als der Laser kann dadurch eine möglichst vollständige Erfassung der Probe gewährleistet werden.

Die Messung über die mechanisch anspruchsvollere ATR-Messzelle (*attenuated total reflection*) wurde verworfen. Zum einen zerbröseln degradierte Proben stark in diesem Aufbau, der zudem keine von der Transmissionsmessung unterschiedlichen Ergebnisse bringt [140].

### 3.3.4 Kernspinresonanz-Spektroskopie

Mittels der Kernspinresonanz-Spektroskopie (*Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* NMR) wurden ausgewählte Membranproben von und nach deren Degradation mit Wasserstoffperoxid untersucht, um festzustellen, ob sich die Art oder Verhältnisse funktioneller Gruppen im Polymer verändert hatten.

Dazu wurden rund 100 mg Probenmaterial in 1,5 ml deuteriertem Dimethylsulfoxid (d-DMSO) gelöst und anschließend am Institut für Organische Chemie  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -, zweidimensionale  $^1\text{H},^1\text{H}$ - (*Correlated Spectroscopy* COSY) und  $^1\text{H}^{13}\text{C}$ - (*Heteronuclear single quantum coherence* HSQC)-Spektren aufgenommen.

### 3.3.5 Äquivalentgewicht

Das Äquivalentgewicht (EW) gibt die Masse an Polymer an, die pro Mol Sulfonsäuregruppen vorliegt ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Es ist damit der Kehrwert der Ionenaustauscherkapazität (IEC), ( $\text{meq}\cdot\text{g}^{-1}$ ) mit dem Faktor 1000 multipliziert. Die Sulfonsäuregruppen machen den hydrophilen Anteil der Membran aus und sind damit für deren Quellung verantwortlich. Ein höherer EW lässt eine geringere Quellung zu als ein niedriger. Auch über die Protonenleitfähigkeit können mittels des EW Aussagen getroffen werden: je höher der EW, desto geringer die Protonenleitfähigkeit (vgl. Kapitel 2.1.1). In diesem Zusammenhang lassen sich zwei Arten von EW unterscheiden: Da Ionen z. B. aus dem Herstellungsprozess oder bei ionischer Vernetzung Sulfonsäuregruppen für den Protonentransport blockieren, gibt man den AEW (*available equivalent weight*) als den Wert an, der auch ohne Vorbehandlung der Membranproben zur Verfügung steht. Durch Ionenaustausch kann der TEW (*total equivalent weight*) ermittelt werden.

Die Bestimmung des EW verläuft grundsätzlich über Säure-Base-Titration. In der vorliegenden Arbeit wurde der EW über eine potentiometrische Titration mittels der pH-Trode am Titrino DMP 785 durch Titration mit 0,002 M Natronlauge bestimmt.

Dazu musste zunächst der genaue Titer der hygroskopischen Lösung gemessen werden: In drei 100-mL-Bechergläser wurden ca. 0,04 - 0,05 g Kaliumhydrogenphthalat (KHP) exakt eingewogen und in 50 mL deionisiertem Wasser im Ultraschallbad vollständig gelöst (RT, 15 Min.).

$$c(\text{NaOH}) = \frac{\text{Einwaage(KHP)}}{\text{Molmasse(KHP)}} \cdot \frac{1000 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}}{V(\text{NaOH})} = \frac{\text{Einwaage(KHP)}}{204,23 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}} \cdot \frac{1000 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}}{V(\text{NaOH})} \quad (36)$$

Jede Probe wurde bis zum potentiometrischen Endpunkt titriert und die aktuelle Konzentration der Natronlauge nach Formel (36) für alle drei Proben geräteintern berechnet und gespeichert.

Für die EW-Bestimmung der Proben wurden diese in sechs gleich große, rechteckige Stücke je nach Probenmenge bis zu einer Größe von  $25 \text{ cm}^2$  geschnitten. Zunächst wurden drei Proben für die TEW-Bestimmung für mindestens drei Stunden bei Raumtemperatur in 50 mL 2 M Kochsalzlösung eingelegt, um alle Protonen oder Metallionen durch Natrium-Ionen zu ersetzen.

Danach wurden die drei Proben gründlich mit demineralisiertem Wasser abgewaschen und alle sechs Proben für mindestens drei Stunden bei Raumtemperatur in 50 mL 2 M Salzsäure eingelegt, um alle Natrium-Ionen durch Protonen auszutauschen.

Über die Titration mit etwa 0,002 M Natronlauge konnte aus dem bis zum Äquivalenzpunkt ( $\text{pH} = 7$ ) verbrauchten Volumen der EW nach Formel (37) berechnet werden. Dazu wurde ferner

die Trockenmasse der Membran in Natriumform nach Trocknung über Nacht im Trockenschrank bei 80 °C und 20 mbar verwendet.

$$EW = \frac{m(\text{Membran})}{V(\text{NaOH}) \cdot c(\text{NaOH})} \quad (37)$$

Die Mittelwertbildung aus den drei jeweiligen Proben ergab TEW und AEW. Gleichzeitig konnte dadurch der Fehler der Messung ( $\Delta EW < 10$ ) bestimmt werden.

### 3.3.6 Gaschromatographie-gekoppelte Massenspektrometrie

Alle gaschromatographischen Untersuchungen wurden am Gerät HP 6890, G1540A der Firma Hewlett-Packard gekoppelt mit der Massenspektrometereinheit MS 5973 durchgeführt. Zur Ionenerzeugung am Massenspektrometer wurde das Modell 59864 B verwendet. Tabelle 6 gibt die über die Software HP Chem Station am Gerät eingestellten Messparameter wieder.

Die Probenvorbereitung für die chromatographischen Messungen erfolgte zunächst ebenfalls aus den degradierten Membranproben (jeweils etwa 20 mg). Diese wurden nach der Behandlung in der MERA-Apparatur (3.1.2) in je 100 µl verschieden polarer Lösungsmittel (Aceton, Dichlormethan (Chromosolv<sup>®</sup>), Ethanol (LiChrosolv<sup>®</sup>), n-Hexan, Toluol, Wasser) eingelegt. Die Suspensionen wurden in *Head-Space*-Gläschen aufbewahrt und je 1 µl Lösung vermessen [137].

Für die Probennahme aus den ESR-Messungen wurde aus dem zweiten, Lösungsmittel-gefüllten Sättiger des in Abbildung 29 beschriebenen Aufbaus je 1 µl der Akkumulationsflüssigkeit entnommen und direkt injiziert.

Da sich Ethanol in den kurz beschriebenen Vorversuchen als Lösungsmittel der Wahl herausgestellt hatte [137], wurde das in Tabelle 6 beschriebene Heizprogramm entwickelt und verwendet. Damit konnten bei minimierter Laufzeit alle Produkte vom Lösungsmittel und voneinander getrennt in das MS transportiert werden. Um gleichzeitig zu verhindern, dass die großen Mengen an Lösungsmittel das Filament des Spektrometers durch zu hohe Spannungen beschädigen, wurde stets zunächst mit einer Split-Verdünnung von 1:100 das reine Lösungsmittel mit dem entsprechenden Heizprogramm auf seine Retentionszeit getestet. Die Messläufe konnten dann splitlos, aber mit einer Detektorverzögerung oder –abschaltung (*Time Delay*) um die Retentionszeit des Lösungsmittels gefahren werden.

Um ein möglichst breites Spektrum an Degradationsprodukten abzudecken, wurde die Standardsäule HP-01 (Methylsiloxan, Länge: 60,0 m, Innendurchmesser: 250,00 µm, Filmdicke: 0,25 µm) in den Ofen eingesetzt.

Die Datenanalyse erfolgt bezüglich der Gaschromatographie mittels der Software HP Chem Station MSD (Version D 03.00.611), bezüglich der Massenspektren über die zum Paket gehörende NIST-Datenbank für Massenspektren (Version 2.0 d).

Tabelle 6: Einstellungen am GC-MS.

Parameter	Einstellung	Bemerkung
Injektor-Temperatur	250 °C	
Split	splitlos	nur für Vorversuche: 1:100
Injektionsvolumen	1 µL	
Gasfluss Säule	0,8 mL Helium·min <sup>-1</sup>	
Ofentemperatur	für Ethanol: 10 min @ 30 °C → 100 °C (1 °C/min) → 200 °C (5 °C/min)	
MS Time Delay	für Ethanol: bis 4,18 min	
Temperatur des GC-MS-Interface	250 °C	
MS-Temperatur Quad.	150 °C	
MS-Temperatur Source	230 °C	
Ionisationsenergie im MS (EII)	69,9 eV	
Massenbereich des MS	50 – 550 m/z	

### 3.3.7 Induktiv gekoppeltes Plasma

Messungen mittels induktiv gekoppelten Plasmas (ICP) zur Ultrapurenanalyse von Metallen in den Membranproben wurden an zwei Instituten durchgeführt:

Die Messungen für die Bestimmung der aus der Herstellung in den kommerziellen Membranen zurückbleibenden (Übergangsmetall-)Ionen wurden an das Forschungs- und Entwicklungszentrum für Sondertechnologien weitergegeben. Dort wurde nach Methode EN 11885 die schwefelsaure Lösung der Proben aus der Konditionierung (3.1.1) der kommerziellen Proben auf Ionen hin untersucht. Die positiven nasschemischen Nachweise auf Kupfer, Eisen, Mangan und Nickel wurden dabei bestätigt. Die genauen Resultate finden sich in Tabelle 12.

Die in Tabelle 1 gezeigten, mit Zirkonium(IV)phosphat dotierten Proben wurden im undegradierten Zustand auf ihren prozentualen Zirkongehalt untersucht. Dazu wurden 200,7 mg SFS-PBI in 4 mL bzw. 14,3 mg s-PSU-PBI in 2 mL Schwefelsäure (96%) für eine Stunde gelinde erwärmt (Plattentemperatur 45 °C). Bereits nach dem ersten Kontakt mit der Säure entstand eine schwarze Färbung, die auch in der zähflüssigen, trüben Lösung erhalten blieb. Die Verdünnung der Lösungen durch 0,5 (s-PSU-PBI) bis 1 mL (SFS-PBI) konzentrierter Schwefelsäure führte zur Aufklärung. Die



dunkelbraune (SFS-PBI) und hellgrüne (SFS-PBI) Lösung wurde mit demineralisiertem Wasser vorsichtig auf 50 mL aufgefüllt, wobei ein flockiger Niederschlag entstand. Dieser wurde abfiltriert und die nun noch schwach farbigen, klaren Lösungen an das Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen der Universität Stuttgart gegeben. Dort wurde der Zirkongehalt nach der Methode Zirkon EN ISO 11885 im mit Atomabsorptionsspektrometer verbundenen induktiv gekoppelten Plasma (AAS-ICP) ohne weitere Verdünnung aus der Lösung bestimmt. Tabelle 14 zeigt die Ergebnisse.

### **3.3.8 Elementaranalyse**

Durch Elementaranalysen der Membranproben zeigen sich Änderungen in der elementaren, prozentualen Zusammensetzung durch die Degradation auf.

Da die jeweilige Probenmenge nur wenige Milligramm beträgt, ist die Homogenisierung der Proben wichtig. Deshalb wurden die filmartigen, undegradierten Proben in 1 - 2 mm<sup>2</sup> große Stücke geschnitten, die nach dem Kontakt mit Wasserstoffperoxid brüchig gewordenen Proben vorsichtig in einem Papierumschlag zerdrückt und zerbröselt.

Die Analyse auf Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel wurde vom Institut für Organische Chemie durch Verbrennung mit Sauerstoff auf 0,01% genau durchgeführt. Der prozentuale Anteil an Sauerstoff ergibt sich rechnerisch als Rest der Gesamtmasse abzüglich der anderen Elementmassenanteile.



## 4 Ergebnisse und Diskussion

Durch ergänzende Methoden und Betrachtungen, Bezug nehmend auf Kapitel 2.3.2 und 2.3.4 soll die Identität der detektierten Spezies weit möglichst geklärt und so ein Abbaumechanismus für verschiedene Membrantypen aufgestellt werden (Kapitel 4.2.2).

Die quantitative Betrachtung der chemischen Membrandegradation (Kapitel 4.4) über die Änderung der Spinkonzentration mit der Zeit nach dem im Kapitel 2.5.3 entwickelten kinetischen Modell sowie über den Massenverlust rundet die beschleunigte Zersetzung ab.

Der zweite große Abschnitt der Ergebnisbetrachtung (4.5) beschäftigt sich mit den *in-operando*-Messungen eines Miniaturbrennstoffzellenaufbaus (3.2.2) im ESR-Spektrometer. Die damit durchgeführten Messungen werden zunächst kritisch hinterfragt (4.5.1) und anschließend einzelne Ergebnisse qualitativ und quantitativ vorgestellt, wobei versucht werden soll, die Zellkomponenten Membran (4.5.3) und Elektrode (4.5.2) separat zu diskutieren.

Schließlich werden die unabhängig voneinander entwickelten Vorstellungen miteinander in Verbindung gebracht (4.6).

### 4.1 ESR-Ergebnisse der perfluorierten Proben

Wurden die in Tabelle 1 aufgelisteten, perfluorierten Proben in einen Zersetzungsabbau eingesetzt, ergaben sich unter keinen Messbedingungen ESR-Signale. Dabei wurden die Proben in der MERA bis zu 72 h mit 3 bis 10-gewichtsprozentiger, wässriger  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung besprüht. Im *in-situ*-Aufbau erfolgte die Umsetzung über bis zu 1200 h. Alle Membranproben waren nach der jeweiligen Behandlung trüb und spröde. Ferner zeigte sich die offensichtliche Zersetzung auch in einem Massenverlust von über 10%. Dass dennoch keine Radikale detektiert wurden, scheint mit der gängigen Literatur, die einen radikalischen Abbau durch Wasserstoffperoxid-resultierende Radikale postuliert (2.3.4), kaum in Einklang zu bringen. Allerdings gibt es auch andere Stimmen [4], denen zufolge in an Nafion<sup>®</sup>-betriebenen Halbzellen Wasserstoffperoxid auch unter OCV-Bedingungen entsteht. Obwohl unter diesen Bedingungen keine Radikale gebildet werden, wurde dennoch der Polymerabbau über die FER eindeutig nachgewiesen, was für nicht-radikalische Prozesse spricht (2.4) und so die erhaltenen Ergebnisse zu rechtfertigen vermag.

## 4.2 ESR-Ergebnisse der Kohlenwasserstoffproben

### 4.2.1 Feuchteabhängigkeit

Teilweise oder nicht fluorierte Ionomere dagegen zeigen bereits nach der Lagerung ein schwaches Signal. Abbildung 33 zeigt exemplarisch solch ein extrem schwaches, aber dennoch eindeutig detektierbares Signal von s-PEEK (E 730).

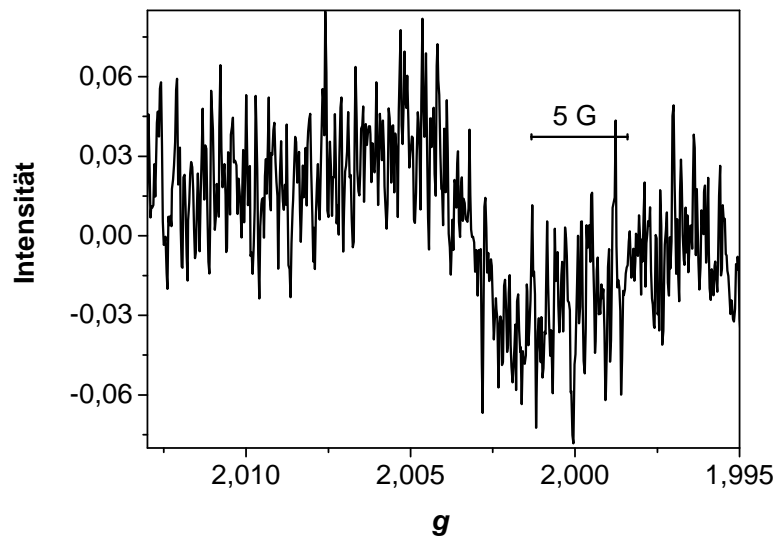


Abbildung 33: ESR-Signal (Leistung: 4 mW) von s-PEEK (E 730) nach Lagerung bei Raumtemperatur.

Dieses wurde zunächst durch gelinde Bestrahlung mit UV-Licht bei 254 nm zu verstärken versucht. Diese Vorgehensweise, die homolytische Bindungsspaltung im Polymer durch energiereiches Licht zugrunde legt (vgl. Kapitel 2.3.3), zeigte jedoch keinen Einfluss auf die Signalintensität. Die Lagerung der Membranen muss also nicht zwangsläufig unter Lichtausschluss erfolgen.

Temperaturerhöhung und Austrocknung des Materials vergrößert das Signal. Abbildung 34 zeigt exemplarisch ein ESR-Signal, welches nach zweistündiger Behandlung einer kommerziellen s-PEEK-Membran im trockenen Stickstoffstrom bei 80 °C erhalten wurde.

Um den Einfluss von Temperatur und relativer Feuchte quantitativ fassen zu können, wurde die bereits durch mehrere Feuchte-Temperatur-Zyklen gealterte Probe von s-PEEK (E 730), die dadurch eine höhere Spinkonzentration zeigt als eine frische Membran, bei 25 °C und 80 °C relativen Feuchten zwischen 2 und 30% ausgesetzt. Wie in Kapitel 3.3.2 erläutert, erfolgt die Quantifizierung über Flächenvergleich der Doppelintegrale von Proben- und Referenzspektrum. So kann die zeitliche Änderung der Spinkonzentration errechnet und dargestellt werden (Abbildung 35). Die senkrechten Linien repräsentieren den Zeitpunkt der Parameteränderung.

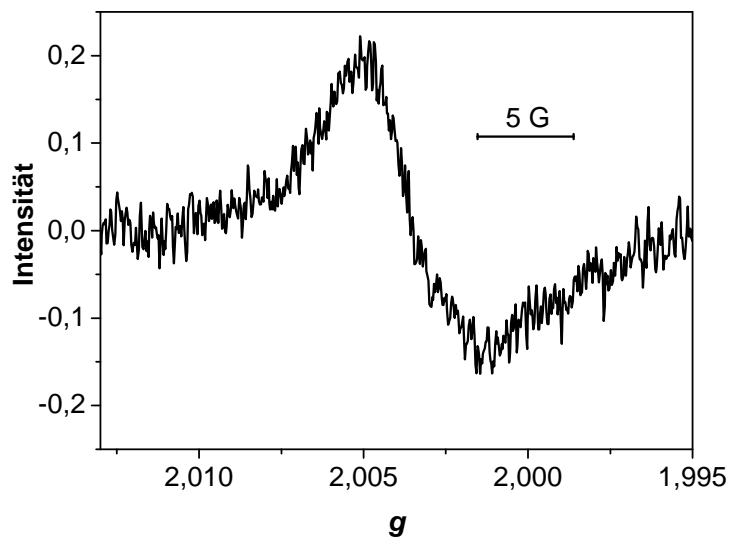


Abbildung 34: ESR-Signal (Leistung: 4 mW) von s-PEEK (E 730) nach zwei Stunden Austrocknung im unbefeuchteten Stickstoffstrom bei 80 °C.

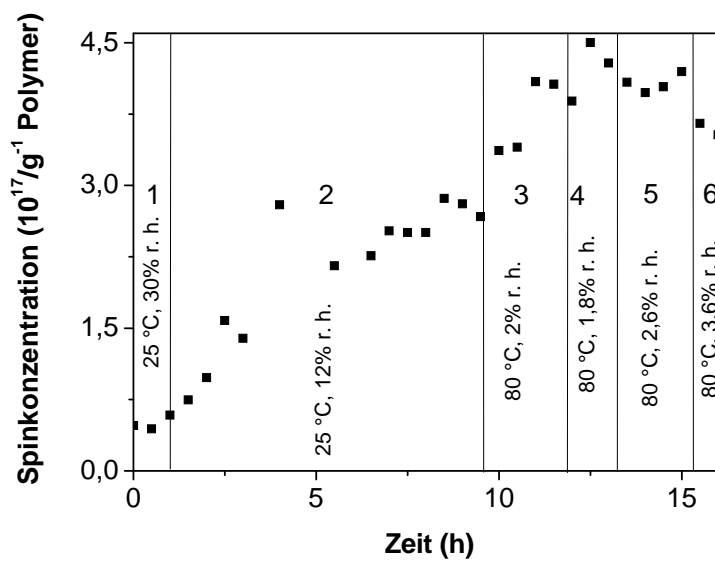


Abbildung 35: Abhängigkeit der Radikalkonzentration von Befeuchtung und Temperatur einer s-PEEK-(E 730) Membranprobe.

Die Membran wurde zunächst einem sehr feuchten Stickstoffstrom (25 °C, 30% r. h.) ausgesetzt (Abbildung 35, Bereich 1). Die Radikalkonzentration verblieb mit  $0,5 \cdot 10^{17}$  Spins pro Gramm Polymer auf niedrigem Niveau. Nach etwa einer Stunde wurde durch Temperaturverminderung im Sättiger (5 °C statt 18 °C) die relative Feuchte des Stickstoffstromes auf 12% abgesenkt (Bereich 2). Über die nächsten Stunden hinweg stieg die Konzentration zunächst linear und schien anschließend einen um etwa einen Faktor 6 erhöhten Maximalwert der Spinkonzentration anzustreben. Warum der Messwert bei 4,5 h ausreißt, kann nicht erklärt werden. Es handelt sich nicht um einen

Integrier- oder Rechenfehler. Eventuell haben Schwankungen im Aufbau, wie beispielsweise ein kurzzeitiger Ausfall des Stickstoffstromes, zur Abweichung geführt.

Bereich 3 zeigt das Verhalten nach der Temperaturerhöhung im Reaktor. Da die Einstellungen im Sättiger konstant blieben, führte das Aufheizen zu einer relativen Feuchte von 2%. Die Spinkonzentration steigt an, wobei keine Aussage darüber getroffen werden kann, ob dies von der erhöhten Temperatur oder von der verringerten Feuchte herrührt. Die Erhöhung der Feuchte bei konstant 80°C im Reaktor führt eindeutig zu einer abnehmenden Spinkonzentration (Bereich 4 - 6).

Das heißt, das Austrocknen des Ionomers führt zu einer erhöhten Spin- bzw. Radikalkonzentration. Zudem stellt sich zwischen den Senkrechten für jede Bedingung ein Gleichgewicht ein, welches umso schneller erreicht wird, je höher die Temperatur liegt. Die Höhe des Gleichgewichts jedoch hängt von Temperatur und relativer Feuchte an der Probe ab.

Diese Abhängigkeit ließe sich aus der Betrachtung der Kettenstruktur des Polymers erklären: Wie bereits in Kapitel 2.3.1 erläutert, führt eine geringe Feuchte zu einer erhöhten Spannung in den Ketten des Polymers, bis hin zum scherkraftinduzierten (*strain induced*) Bindungsbruch. Dieser findet analog zu dem unter äußerem Zug [141] homolytisch statt. Dadurch entstehen neue Kettenenden radikalischer Natur und mit erhöhter Flexibilität. Dies könnte den Anstieg der Radikalkonzentration, vor allem von Bereich 1 nach Bereich 2 erklären.

Gleichzeitig jedoch führt eine Erhöhung der Temperatur in Richtung der Glasübergangstemperatur von 150 - 160 °C ohnehin zu einer erhöhten Beweglichkeit der Ketten. Dadurch wird die Rekombination der gebildeten Radikale begünstigt, wie es die kürzere Radikallebenszeit sowohl in amorphen als auch in kristallinen Bereichen (oberhalb der Glastemperatur) [142] beweist. Demzufolge sollte die Spinkonzentration bei reiner Temperaturerhöhung zurückgehen. Dies ist allerdings aus der Messreihe in Abbildung 35 nicht eindeutig nachzuvollziehen, weshalb eine weitere Serie gemessen wurde.

In Abbildung 36 ist wiederum die zeitliche Entwicklung der Spinkonzentration einer s-PEEK-Probe ohne Wasserstoffperoxid dargestellt. Durch schrittweises Erwärmen des Probenraumes um 77 °C, wurde, technisch bedingt, gleichzeitig die relative Feuchte von 30% r. h. auf 1% r. h. verringert. Nur im Bereich 1, in dem sich die frisch eingebaute s-PEEK-Membran noch an die vorherrschenden Bedingungen anpassen musste, kam es zum Anstieg der Spinkonzentration. In den folgenden Bereichen allerdings nahm die Spinkonzentration insgesamt ab. Ausgehend von der Idee von Kettenmobilität und Kettenbruch kann dies gut begründet werden: Die effektivere Austrocknung führt zwar zu einer höheren inneren Spannung, und damit mehr Kettenbrüchen. Mit steigender Temperatur jedoch werden die Ketten mobiler. Dies lässt mehr Rekombination gebrochener Ketten zu

und verringert so die bereits erzeugte Radikalzahl. Diese Konkurrenz aus Temperatur und Feuchte wird in Kapitel 4.4.1 näher diskutiert.

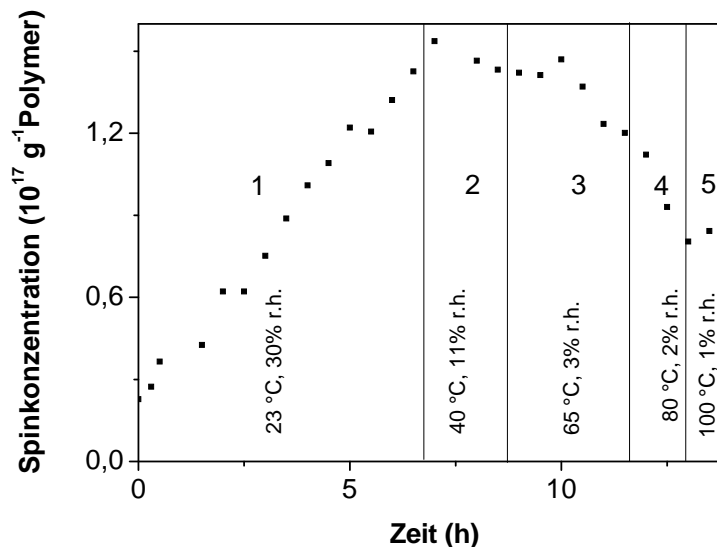


Abbildung 36: Abhängigkeit der Radikalkonzentration von der Temperatur der s-PEEK-Membranprobe (E 730).

In einer weiteren Messserie wurde das Verhalten der Probe gegenüber Sauerstoff untersucht. Dazu wurde Stickstoff als Transportgas durch  $\text{O}_2$  ersetzt. Es zeigte sich, dass die Spinkonzentration außerhalb der Inertatmosphäre auf einen Minimalwert abnahm, und zwar umso schneller, je höher die Temperatur war. Dies könnte bedeuten, dass der paramagnetische Sauerstoff mit den radikalischen Defekten aus feuchtebedingtem Kettenbruch reagiert. Die daraus resultierenden Phenoxyradikale wurden bisher nicht in deutlich erhöhter Anzahl beobachtet.

Es kann also davon ausgegangen werden, dass sich, abhängig von den Bedingungen an der Probe nach einer gewissen Zeit eine konstante Spinkonzentration einstellt. Diese repräsentiert das Gleichgewicht aus scherkraftinduziertem Kettenbruch und Rekombination in Abhängigkeit von Temperatur, Feuchte und (Inert-) Atmosphäre.

Mehrere Literaturstellen weisen auf den gleichen Sachverhalt hin: Meyer et al. [63] fanden bei der Untersuchung von sulfonierten Polyimid-Membranen ebenfalls zwei konkurrierende Mechanismen, die sie der Oxidation durch Radikale und einem thermisch aktivierten Prozess zuschreiben. Allerdings wurde auch dort eingeräumt, dass Zyklen des Quellens und Austrocknens das Material stark belasten und seine Lebenszeit so um einen Faktor 4 reduziert wird. Vergleiche mit Nafion<sup>®</sup> zeigten sogar eine um den Faktor 200 reduzierte Lebensdauer des stabilen Fluoropolymers unter zyklischer Feuchteänderung. Offensichtlich spielt auch hier die variierende Feuchte die tragende Rolle, während der Einfluss der Temperatur deutlich geringer bleibt. Gerade für Nafion<sup>®</sup> mit seiner ausgeprägten Kanalstruktur (2.1.1) ist der Wassergehalt wichtig. Es muss daher vor jedem Einsatz der

Membran für eine ausreichende Konditionierung gesorgt werden. Das heißt, die Membran muss ausreichend, aber nicht bis zum „Verstopfen“ der Kanäle befeuchtet werden, bevor Strom gezogen werden kann, da andernfalls die Ergebnisse nicht reproduzierbar und Fehlinterpretationen unvermeidlich sind [34].

Auch wenn die Spaltung der Membranketten erst in jüngster Zeit in der Brennstoffzellenforschung Beachtung findet, ist es eine bereits in den 1970-igern gemachte Beobachtung, dass Polymere, die in eine Richtung gezogen werden, radikalische Defekte ausbilden [143]. Da auch hier amorphe Teile schlechter brechen als orientierte, wurde davon ausgegangen, dass die Ketten der Polymere zunächst aneinander vorbeigleiten, und schließlich die ausgestreckten Ketten nur mehr durch Bruch der wachsenden Dehnung nachgeben können. Dieses Verhalten kann analog zu dem oben beschriebenen gesehen werden, auch wenn die Spannung einmal von außen und einmal durch das Schrumpfen des Materials intern ausgelöst wird.

Für die These des inneren Bindungsbruchs spricht auch die Tatsache, dass Polymerproben, die nicht sulfoniert sind und demzufolge kein Quellvermögen aufweisen, keine feuchteabhängige Radikalbildung zeigen, wie am Beispiel von PEEK gemessen wurde.

Welche die jeweils höchste Spinkonzentration einer Probe ist, kann nur bei genauer Kenntnis der Materialmorphologie vorausgesagt werden. Da diese im Rahmen dieser Arbeit nicht näher untersucht werden konnte, war es unabdingbar eine Vorgehensweise zu entwickeln, die dieses Phänomen dennoch berücksichtigt: Die Membranproben wurden also nach Lagerung bei Raumtemperatur in demineralisiertem Wasser in gequollenem Zustand nur leicht abgetupft in den Reaktor (Abbildung 29) eingesetzt. Der Sättiger war auf 5 °C vorgekühlt und wurde mit H<sub>2</sub>O befüllt. Durch den so befeuchteten Stickstoffstrom und das Aufheizen der Probe auf 80 °C bzw. 65 °C stellte sich eine definierte Feuchte (1,8 bzw. 3,5 % r. h.) und damit, auch ohne Kontakt mit oxidierenden Medien, eine nach einigen Stunden konstante Spinkonzentration aus dem Bindungsbruch ein.

Ziel der Arbeit war es jedoch, die Zersetzung von Ionomer unter Wasserstoffperoxid- oder Radikaleinfluss zu untersuchen, worauf im Folgenden eingegangen wird.

#### **4.2.2 Beschleunigte Zersetzung der kommerziellen s-PEK-Membranen**

Die schwarze Kurve in Abbildung 37 zeigt ein Signal, welches aus der 15-stündigen Behandlung von s-PEEK (E 730) mit gasförmigem Wasserstoffperoxid resultiert. Sein Zentrum liegt bei etwa 2,004. Dies entspricht in etwa den Spektren nach scherkraftinduziertem Kettenbruch. Der direkte Vergleich mit Abbildung 34 zeigt jedoch zwei wesentliche Unterschiede: Zum einen ist das Signal nach dem Kontakt mit Wasserstoffperoxid wesentlich intensiver (vgl. auch Kapitel 4.4). Des Weiteren scheint es nicht nur aufgrund der höheren Intensität deutlich breiter zu sein. Vielmehr erscheint links im Spektrum noch eine weitere Schulter. Rein aus der Überlegung der Kettenbrüche heraus,



ließe sich diese den Sulfonsäuregruppen zuordnen: Wird das Polymer getrocknet und treten seine Ketten unter Spannung, können dadurch nur Radikale aus der Kette entstehen. Die Sulfonsäuregruppen stehen jedoch nicht unter Spannung und werden deshalb nur nach chemischer Degradation ESR-aktiv.

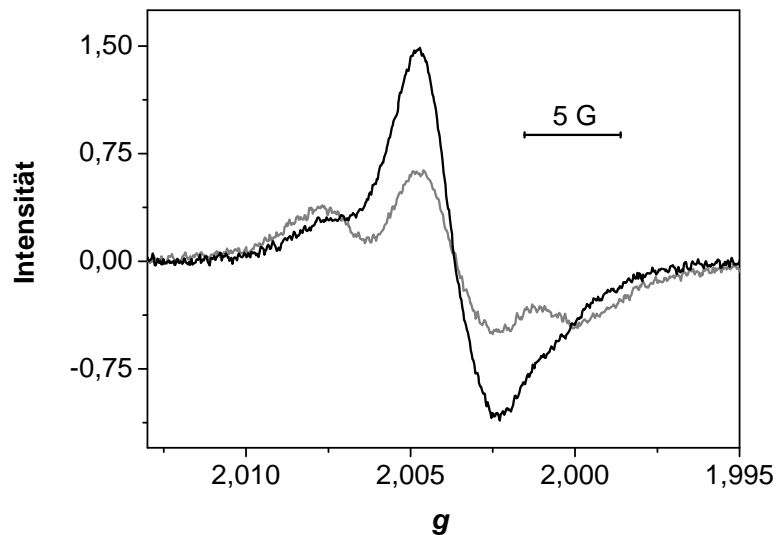


Abbildung 37: ESR-Signale (Leistung: 4 mW (schwarz) und 100 mW (grau)) von s-PEEK (E 730) nach 15 Stunden Behandlung mit Wasserstoffperoxid bei 80 °C.

Die asymmetrische Form der schwarzen Kurve repräsentiert eindeutig mehr als eine Linie, wobei vorerst nicht eindeutig geschlossen werden kann, ob es sich um eine Überlagerung der Spektren mehrerer Spezies oder um ein einzelnes Spektrum mit Aufspaltungsmuster handelt. Dazu kann die in Kapitel 3.3.2 erläuterte Vorgehensweise herangezogen werden: Verschiedene Spezies weisen in aller Regel unterschiedliche Relaxationszeiten auf. Deshalb sättigen die Signale verschiedener Spezies abhängig von der Mikrowellenleistung unterschiedlich stark. Ein aufgespaltenes Signal dagegen würde in all seinen Teilbereichen gleich stark sättigen.

Abbildung 37 zeigt die ESR-Signale einer s-PEEK-Probe nach 15-stündiger Zersetzung mit Wasserstoffperoxid bei 80 °C aufgenommen bei 4 mW Mikrowellenleistung (schwarz) und bei 100 mW (grau). Befänden sich die Signale im ungesättigten Bereich, müssten sie bei 100 mW fünfmal intensiver sein als bei 4 mW. Tatsächlich nehmen die beiden äußeren Resonanzen ( $g=2,001$  und  $g=2,007$ ) zwar noch zu, bei weitem jedoch nicht um den Faktor 5. Sie befinden sich also schon im Bereich der Sättigung. Noch auffälliger verhält sich die mittlere Linie ( $g=2,004$ ), deren Intensität auf etwa die Hälfte zurückgeht. Aus diesem Gesamtsättigungsverhalten zeigt sich allein schon durch bloßes Betrachten von Abbildung 37, dass es sich um mindestens zwei verschiedene Spezies handeln muss. Eine genauere Analyse zeigt, dass auch die beiden äußeren Linien stark unterschiedlich sättigen und man von drei unterschiedlichen koexistierenden Spezies ausgehen kann.

Demzufolge lassen sich die Signale mit drei isotropen Linien anpassen. Dass die Signale isotrop und schmal sind, deutet auf die Ausmittelung anisotroper Effekte durch eine hohe Kettenmobilität bei 80 °C hin. Das Fitten der Kurven erfolgt deshalb über Lorentz-Kurven (vgl. 3.3.2).

Abbildung 38 zeigt nochmals das bei 4 mW gemessene s-PEEK-Spektrum von Abbildung 37 (schwarz), die drei angepassten Lorentz-Linien (grau, durchgezogen) einzeln, so wie ihre Summe (grau, gestrichelt) auf. Aus ersteren lassen sich die  $g$ -Faktoren und die Linienbreiten der Kurven herauslesen (Tabelle 7). Über die Kurvenanpassung kann auch die Höhe der Kurve zur Flächenberechnung herangezogen werden. Dadurch erfolgt die Doppelintegralbildung automatisch und ohne Einfluss des Signalrauschens, was die Auswertung wesentlich vereinfacht und verbessert.

Letztere zeigt wie akkurat das Anpassungsverfahren arbeitet. Die geringen Abweichungen am dargestellten Beispiel könnten daher rühren, dass die Signale bei 4 mW schon teilgesättigt vorliegen und dadurch ihre ideale (Lorentz-) Form verloren haben. Um dieses Problem zu umgehen, wurden zur Analyse nur Spektren von 0,1 mW Mikrowellenleistung herangezogen. Abbildung 38 dient rein der Veranschaulichung an einem intensitätsreichen Signal.

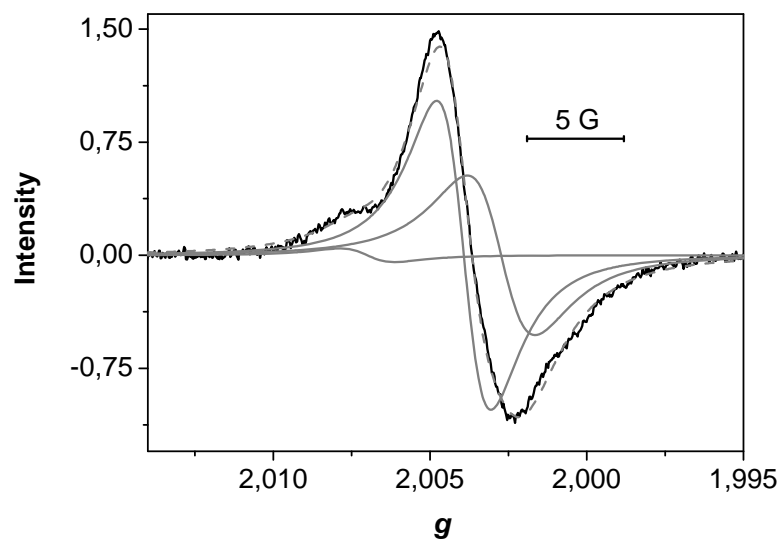


Abbildung 38: ESR-Signal (Leistung: 4 mW) von s-PEEK (E 730) (Abbildung 37, schwarz), drei gefittete Einzellinien die je einer radikalischen Spezies entsprechen (graue, durchgezogene Linien) sowie deren Summe (graue, gestrichelte Linie).

Da die  $g$ -Werte charakteristisch für bestimmte Radikale sind, konnte durch Literaturvergleich nach Tabelle 2 geschlossen werden, dass die detektierten Spezies eventuell Phenyl-, Phenoxy- und schwefelzentrierten Radikalen entsprechen könnten. Wie bereits erläutert, deutet der direkte Vergleich zwischen Abbildung 34 und Abbildung 37 bereits die Zugehörigkeit der rechten Schulter ( $g=2,0070$ ) zum Sulfonsäureabbau an. Durch den Bindungsbruch in den Polymerketten würden

nur die daraus resultierenden Radikale, also Phenyl- und Phenoxy Spezies erwartet. In der Tat scheint unter Abwesenheit von Wasserstoffperoxid das schwefelzentrierte Radikal aus der Zersetzung der Sulfonsäure zu fehlen. Die beiden anderen Radikale tragen zum Gesamtsignal bei, jedoch ist das Phenoxyradikal weniger dominant.

Vollkommen analog zu der oben beschriebenen Vorgehensweise wurde mit allen untersuchten Membrantypen verfahren. Wie aus der groben Übersicht in Tabelle 7 einfach zu ersehen, zeigen alle nicht-fluorierten Proben ein Trio aus relativ ähnlichen Linien. Auf die feinen Unterschiede wird in Kapitel 4.2.4 näher eingegangen.

Tabelle 7: Signalcharakteristika verschiedener Membrantypen, gewonnen durch Anpassung mehrerer, überlagerter Lorentz-Linien an den detektierten Kurvenverlauf (3.3.2).

	Parameter	Signal 1	Signal 2	Signal 3	Signal 4	Fehler
s-PEEK	<i>g</i> -Faktor	2,0016	2,0034	2,0071		±0,0001
	Linienbreite	3,4 G	5,2 G	6,2 G		±0,1 G
s-PEKH	<i>g</i> -Faktor	2,0016	2,0038	2,0062		±0,0001
	Linienbreite	3,4 G	6,9 G	7,6 G		±0,1 G
s-PSU- BP-PBI	<i>g</i> -Faktor	2,0019	2,0037	2,0072		±0,0001
	Linienbreite	9,5 G	5,7 G	2,5 G		±0,1 G
SFS-BP- PBI	<i>g</i> -Faktor	2,0031	2,0050	2,0110	2,0208	±0,0001
	Linienbreite	28,6 G	7,1 G	26,7 G	10,1 G	±0,1 G

Auffällig sind jedoch die großen Abweichungen von den Kohlenwasserstoffsignalen, die die Membranprobe mit perfluorierten Fragmenten zeigt. Abbildung 39 zeigt das ESR-Spektrum einer SFS-BP-PBI-Membran, die über 12 h mit Wasserstoffperoxid bei 80 °C behandelt wurde. Das Signal (schwarz) setzt sich additiv (grau, gestrichelt) aus vier überlagerten Kurven zusammen (grau, durchgezogen). Wie die Anpassung ergibt, sind diese um bis zu einem Faktor 10 breiter als die bisher vorgestellten. Die *g*-Faktoren des dritten und vierten Signalbeitrags liegen so hoch, dass sie laut Literatur [112] nur noch wenige organische Radikale repräsentieren können. Es handelt sich dabei ausschließlich um schwefel- oder stickstoffzentrierte Spezies wie sie in Tabelle 2 wiedergegeben sind.

Unter Berücksichtigung der Struktur von SFS-BP-PBI (Abbildung 4) kann zunächst auf keines der entsprechenden Radikale geschlossen werden. Ihr Erscheinen wäre durch die Bildung echter kovalenter Bindungen im Blend-Material zu rechtfertigen. Ein Vergleich zwischen dem geblendeten s-PSU- und SFS-BP-Ionomer kann diese These stützen: Durch das Blenden verändert sich in beiden Polymeren der EW bereits unterschiedlich. In s-PSU erhöht er sich um 270, in SFS-BP um

160. Die Dotierung durch Zirkon verringert den EW in s-PSU um 190, in SFS-BP dagegen nur um 80. Das heißt, im teilfluorierten Ionomer werden einerseits deutlich weniger Sulfonsäuregruppen durch das Blenden verbraucht. Andererseits bleibt der Einfluss der Metallionen deutlich gegenüber dem in anderen Proben zurück. Durch Wasserabspaltung können die protonierte Sulfonsäure und die Imin-Funktion zu einer kovalenten Bindung reagieren. Dies wurde in der Tat bereits für SFS-Blends beobachtet [144]: Im Gegensatz zu s-PSU- und s-PEK-Blends ist in ihnen der fluorierte Biphenyl-Teil sehr elektronenarm und verringert damit auch die Elektronendichte am Ring der Sulfonsäuregruppe. Das heißt, die Säure ist nicht deprotoniert, sondern zieht vielmehr den Wasserstoff vom Imidazol fest an sich. Diese besonderen Bindungsverhältnisse erklären sowohl den geringeren Einfluss des Blendes auf den EW-Wert als auch den weniger effektiven Ionenaustausch bei Dotierung. Außerdem erfolgt dadurch ein radikalischer Angriff eventuell zuerst in p- oder m-Position zur Sulfonsäure. Das System rearomatisiert durch Bindungsbruch zwischen Schwefel und Phenylring. Unter den vorliegenden sauren Bedingungen wird durch Wasserabspaltung ein  $\cdot\text{SO}_2$ -Radikal gebildet, welches am Stickstoff des nahen Imidazols angreifen und so ein Radikal mit S-N-Bindung ausbilden kann. Dieses könnte die Grundlage für die neuen Radikale (Tabelle 2) bilden, deren genaue Identifizierung an dieser Stelle nicht weiter vorgenommen werden kann.

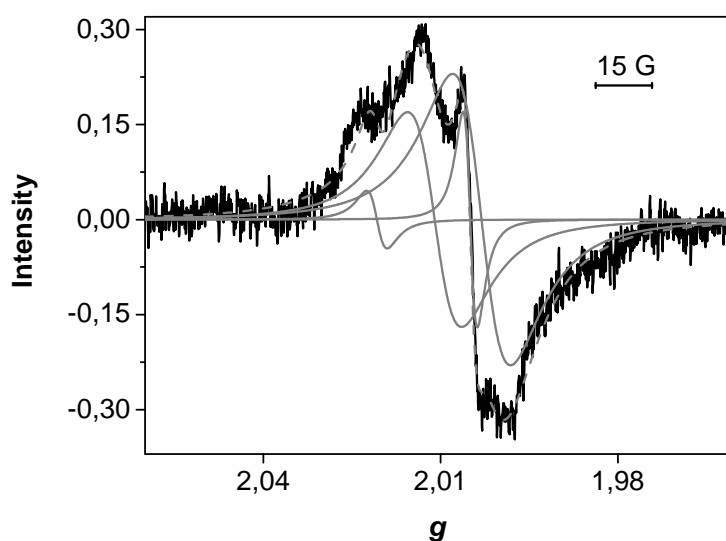


Abbildung 39: ESR-Signal (Leistung: 4 mW) von SFS-BP-PBI (schwarz), drei gefittete Einzellinien die je einer radikalischen Spezies entsprechen (graue, durchgezogene Linien) sowie deren Summe (graue, gestrichelte Linie).

Alle detektierten Signale zeigten sich dabei unter Luftausschluss außerordentlich stabil. In Anwesenheit von Sauerstoff verschwinden die Signale innerhalb einiger Stunden, was vermutlich auf die Bildung von Peroxidspezies zurückzuführen ist [143]. Sie sind bei  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  über mehrere Monate, bei  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  immerhin einige Stunden stabil. Einzig der Kontakt mit flüssigem Wasser lässt sie sofort verschwinden.

### 4.2.3 Abbauvorschläge aus den Strukturelementen

Generell lassen sich aus den Strukturen bereits einige Vorschläge zu den Abbaumechanismen machen. Abbildung 40 zeigt die wichtigsten Reaktionen an s-PEK- und s-PSU-Membranen auf. Reaktionspfad a) behandelt die Reaktion des Hydroxylradikals mit der Etherbrücke. Im Sinne einer radikalischen Substitution wird, über die Zwischenstufe des Cyclohexadienylradikals, ein Phenoxyradikal und ein diamagnetisches Phenolderivat gebildet.

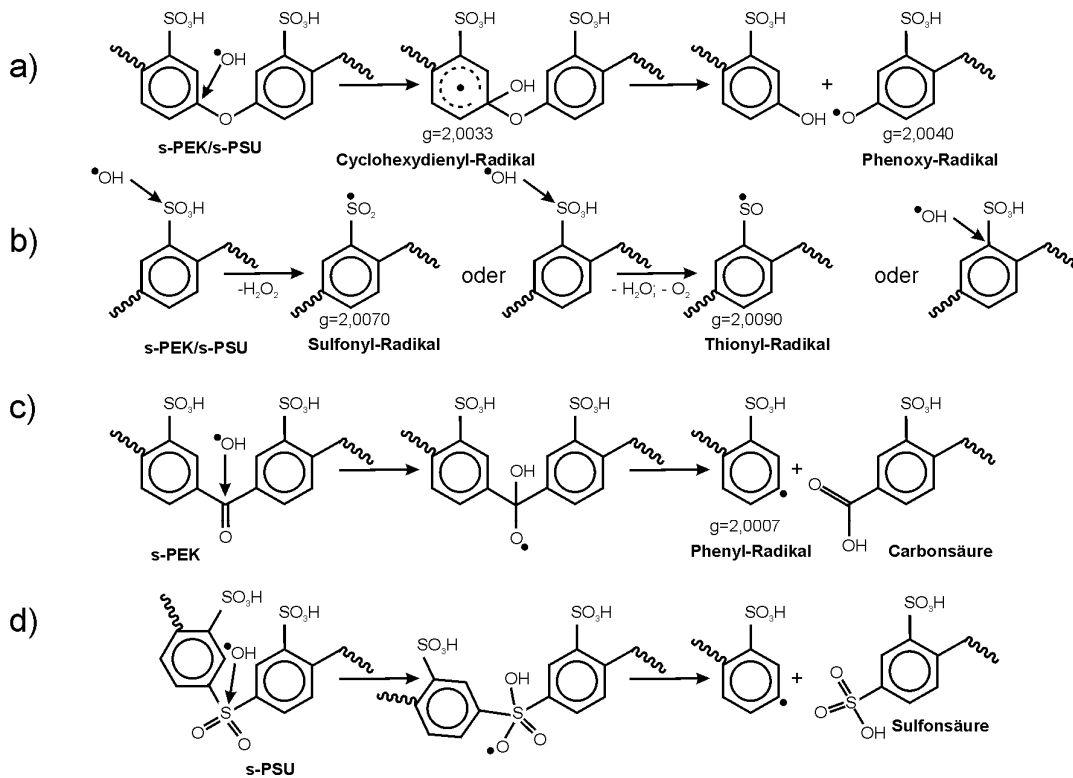


Abbildung 40: Mögliche Reaktionspfade des Hydroxylradikals mit den Strukturelementen der Ionomere am Beispiel von s-PEK- und s-PSU-Membranen.

Die Möglichkeiten der Reaktion des  $\cdot\text{OH}$ -Radikals mit der Sulfonsäuregruppe sind in b) gegeben. Es ist vereinfachend die protonierte Sulfonsäure dargestellt, auch wenn ihr  $\text{pK}_\text{s}$ -Wert von rund -2,6 bereits bei geringer Feuchte eine Deprotonierung nahe legt. Das Anion mit seiner erhöhten Elektronendichte erleichtert den Angriff des elektrophilen Radikals. Dieser kann entweder am Schwefel der Säuregruppe, an einem Sauerstoff der Säuregruppe, oder am schwefelgebundenen Kohlenstoff des aromatischen Rings erfolgen. Der erste, sterisch leicht gehinderte Fall führt zu einem Thionylradikal mit einem  $g$ -Wert von rund 2,009. Der zweite Fall bildet ein Sulfonylradikal bei etwa 2,007 aus. Auch die vollkommene Abspaltung der protonenleitenden Gruppe, analog zur Diskussion in Nafion<sup>®</sup> (2.3.4), als radikalische Substitution über das Cyclohexadienylradikal ist denkbar. Der Nachweis dieses Schritts kann nicht über ESR-Messungen erfolgen, da das freie Sulfonradikal ausgewaschen wird. Die Untersuchung mittels Elementaranalyse zeigte jedoch keine Änderung der Elementverhältnisse (Tabelle 10), so dass wohl eher von einer Reaktion an der

Sulfonsäuregruppe als von deren Abspaltung ausgegangen werden kann. Eine Untersuchung des EW-Wertes, die ebenfalls die Änderung der Säuregruppenzahl aufdecken könnte ist aufgrund der kleinen Probengröße und der Nachweisgrenze der Methode nicht verlässlich möglich.

Der Angriff auf den planaren Carbonyl-Kohlenstoff der Ketonbrücke ist in Abbildung 40 c) dargestellt. Analog zum Angriff auf die Sulfongruppe in s-PSU (Abbildung 40 d) entsteht dabei das am  $\alpha$ -Kohlenstoff zentrierte  $\sigma$ -Phenylradikal und eine Säuregruppe, die wiederum den EW-Wert des Polymers verringert und von daher in Konkurrenz zur Sulfonsäureabspaltung tritt. Die Bildung einer sauren Endgruppe durch Hauptkettenspaltung ist ein in der Literatur für Nafion<sup>®</sup> [21] bekanntes Phänomen, welches bereits in Kapitel 2.3.4 ausführlich diskutiert wurde.

Aus dieser allgemeinen Betrachtung lassen sich weitere Voraussagen für die Membransignale treffen: Werden aus der Keton- und aus der Etherbrücke unterschiedliche Signale gebildet, muss sich deren Verhältnis mit dem der Strukturelemente ändern. Das heißt, für s-PEEK-Materialien werden etwa doppelt so viel Phenoxyradikale erwartet wie für s-PEKH. Da Angriffe auf jede Brücke des Polymers möglich sind, ist für die kommerziell erhältliche s-PEK-Variante, P 730, ein zusätzliches Signal aus dem Abbau der Phtalazinon-Struktur zu erwarten. Auch der Einbau von PBI in die Polymerketten sollte zusätzlich Signale bringen.

s-PSU enthält keine Ketonbrücken, so dass das daraus nach Abbildung 40 c) erhaltene Phenoxyradikal nicht erhalten werden sollte. Reaktionsweg d) kann die Bildung von Radikalen bei  $g=2,004$  für diese Polymer erklären.

Stimmt der vorausgesetzte Abbauvorschlag, dürfen nicht sulfonierte Polymere, wie beispielsweise PEEK, kein schwefelzentriertes Signal bei  $g$ -Faktoren größer 2,007 zeigen.

Da die ionische Wechselwirkung, die in Blendmembranen ausgebildet wird (vgl. Abbildung 4), die Struktur der Membran fixiert, kann davon ausgegangen werden, dass sich der Angriff auf manche Fragmente sterisch erschwert und sich folglich die Intensitätsverhältnisse ändern werden. Auch ein Angriff, vorzugsweise auf der negativen Seite der Bindung, durch das elektrophile Hydroxidion ist denkbar.

Ebenfalls strukturstabilisierend können die in das Polymergerüst eingelagerten Zirkoniumionen wirken, so dass für dotierte Proben zwar gleiche Signale wie für die reinen Polymere zum Spektrum beitragen, jedoch in verändertem Verhältnis.

Das Cyclohexadienylradikal, welches durch Ringaddition an freien oder substituierten Positionen des Aromaten gebildet wird, ist als in der Literatur [82] beschriebene Hauptreaktion an aromatischem Polymer in hoher Konzentration und von daher gut detektierbar zu erwarten. Sein Multiliniensignal liegt bei  $g=2,0033$  und zeigt eine  $^1\text{H}$ -Aufspaltung von 34 G [145], was zu einer

Gesamtlinienbreite von über 150 G führt. In den Messungen dieser Arbeit wurde es jedoch nicht detektiert. Das kann daran liegen, dass es nicht gebildet wird, also vor allem Reaktion Abbildung 40 a) nicht stattfindet. Viel wahrscheinlicher ist jedoch, dass seine Konzentration aufgrund der schnellen Weiterreaktion in Richtung der stabilen Phenoxyradikale unter der Nachweisgrenze bleibt.

Welche Angriffe stattfinden hängt von den genauen Positionen der Substituenten, ihren dirigierenden Effekten ( $\pm M/I$ ) und der Morphologie des Polymers, also zum Beispiel der Phasenseparation, ab. Sterische Hinderung durch Ausbildung der Kanalstruktur kann dabei auch eine Rolle spielen.

Durch Analogien mit vergleichbaren Messungen in der Literatur kann eine erste Vorauswahl der zu erwartenden Reaktionen getroffen werden.

In Abbildung 8 wurde bereits der radikalische, photo-oxidative Abbau von PPO [88] diskutiert, welches mit seinen Ether-verbrückten Aromaten eine s-PEK-analoge Grundgerüststruktur aufweist. Diese degradiert in Schritten, die den Pfaden a) und b) in Abbildung 40 entsprechen.

Ob die zusätzlichen Ketongruppen in s-PEK zusätzliche Signale verursachen, kann damit nicht beurteilt werden. Allerdings kann ihr Einfluss auf die Spaltung der Ethergruppen (Reaktionspfad a, Abbildung 8) abgeschätzt werden: Ihr schwacher  $-M$  und  $-I$ -Effekt kann vernachlässigt werden. So entsteht in beiden Fällen ein Phenoxyradikal. Im PPO ist dies PDMP, dessen  $\beta$ -H-Atom mit benachbarten Methylgruppen koppelt und so eine Viellinien-Aufspaltung des Signals bei  $g=2,0049$  verursacht. Seine Folgeprodukte bewirken eine Gelbfärbung des Materials [146], wie sie auch für s-PEK beobachtet wird. Dies kann ein Hinweis für die Spaltung der Hauptkette an der Ethergruppe auch im Ionomer sein, eine Reaktion, die zumindest in der Literatur der perfluorierten Materialien wie Nafion<sup>®</sup> einen anerkannten Abbaumechanismus darstellt (vgl. 2.3.4).

Neben der Farbänderung des s-PEKs durch die Degradation trägt auch der  $g$ -Wert des Hauptsignals von 2,0036 zur These aus Abbildung 40 a) bei: er liegt zum einen dem des PDMP nahe und zudem in einem typischen Bereich für organische  $\pi$ -Radikale, deren Zentrum auf dem Sauerstoff liegt.

Die aktuelle Literatur schlägt Phenoxy- und Phenylradikale aus dem Abbau von Polyetherketonen vor (vgl. 2.3.4). Letzteres stellt ein  $\sigma$ -Radikal dar, das einen  $g$ -Faktor kleiner  $g_s$  (vgl. Tabelle 2) wie zum Beispiel den gemessenen Wert von 2,0016 haben kann [88].

Im Vergleich der Angriffe (Reaktionspfad b, Abbildung 8) auf Methyl- (PPO) und Sulfonsäuregruppe (s-PEK) zeigt letztere einen starken  $+M$ -Effekt, der intermediäre  $\pi$ -Radikale stabilisiert. Dadurch wird die selbst für PPO mit seinem schwachen  $+I$ -Effekt nachgewiesene Reaktion [88] deutlich begünstigt. Sie führt dann zur Bildung von Radikalen des Sulfonyltyps ( $ArSO_2^{\bullet}$ ), deren  $g$ -

Faktoren je nach Struktur des gebundenen Arylsystems [147; 148] die ganze Bandbreite von 2,005 bis 2,010 [149] einnehmen können. Der höchste für s-PEEK detektierte  $g$ -Faktor liegt bei 2,0068 und könnte damit das Sulfonylradikal repräsentieren.

Alle gebildeten Radikale können in zwei Weisen abreagieren. Zum einen kommt Disproportionierung in Frage. Dabei kann das aromatische System, eventuell durch Ringbruch, aufgehoben werden. Eine weitere Möglichkeit der Radikalvernichtung ist die Rekombination. Durch die erhöhte Flexibilität gebrochener Membranketten nimmt die Möglichkeit der Annäherung und Reaktion (*cross linking*) radikalischer Kettenenden zu. Welche Möglichkeit bevorzugt wird, kann nicht mittels ESR-Spektroskopie beurteilt werden, da diese die diamagnetischen Produkte der Radikalvernichtung nicht zu detektieren vermag.

#### 4.2.4 Beschleunigte Zersetzung der nicht kommerziellen s-PEK-Membranen

Aus diesem Grund macht die Untersuchung von Modellkomponenten nach dem Ausschlussprinzip Sinn: Es werden einzelne Komponenten der Polymerstruktur variiert und die Ergebnisse verglichen.

Während in der Untersuchung von Modellkomponenten des s-PEK in wässriger Lösung das Cyclohexadienylradikal detektiert wurde [82], zeigen keine der in dieser Arbeit gemessenen Spektren seinen Beitrag. Daraus lässt sich schließen, dass die reine Addition des  $\cdot\text{OH}$ -Radikals an den Ring, bei dem diese in hoher Konzentration und ausreichender Lebensdauer erwartet würde, nicht der Hauptreaktionspfad sein kann. Vielmehr scheint die Addition an substituierten C-Atomen stattzufinden, wo das System durch Kettenbruch rasch weiterreagieren kann.

Unter den oben getroffenen Annahmen, dass s-PEEK Phenyl- ( $g=2,0016$ ), Phenoxy- ( $g=2,0036$ ) und Sulfonylradikale ( $g=2,0070$ ) bildet, wurden weitere Untersuchungen an Materialien durchgeführt, welche die entsprechenden Strukturelemente nur teilweise enthielten. Dazu wurden Pellets von PEEK (von Victrex<sup>®</sup>) bei 400 °C zu einem dünnen Film verschmolzen. Die in diesem Polymer fehlende Sulfonsäuregruppe sollte von daher im Gegensatz zu s-PEEK nicht das schwefelzentrierte Radikal bei  $g=2,007$  zeigen.

s-PSU enthält anstelle der Ethergruppen Dimethyl- und Sulfonbrücken.

Abbildung 41 zeigt die Spektren von s-PEEK (schwarz, E 730), PEEK (dunkelgrau), s-PSU (hellgrau) und PBI (schwarz gestrichelt) nach etwa 12-stündiger Behandlung bei 4 mW Mikrowellenleistung. PBI zeigt wie s-PEEK drei Linien bei 2,0070, 2,0040 und 2,0012. Die große Ähnlichkeit der  $g$ -Faktoren, auch bei Messungen besonders niedriger Leistung (0,1 mW) ohne jegliche Sättigungseffekte, deutet darauf hin, dass sie gleiche Spezies repräsentieren. Offensichtlich ist jedoch in s-PSU das mittlere Signal deutlich weniger ausgeprägt, während die beiden Schultern ver-



gleichbare Intensität zu s-PEEK aufweisen. Unter Berücksichtigung der Reaktionspfade von Abbildung 40 ist dies gut zu begründen: neben der Reaktion an den Etherbrücken wird vermutlich die Sulfon- und eventuell auch die Dimethylgruppe angegriffen. Dabei bilden sich ebenfalls Phenyl- und Phenoxyradikale. Die Sulfonsäuregruppe bietet mit ihrem –M-Effekt die Voraussetzung dafür, die Elektronendichte über den Ring an der benachbarten Ethergruppe zu reduzieren und so den dortigen Angriff zu erschweren. So würden weniger Phenylradikale in s-PSU gebildet. Durch elektronische Effekte über das delokalisierte  $\pi$ -System des Grundgerüsts können zudem die  $g$ -Faktoren leicht variieren.

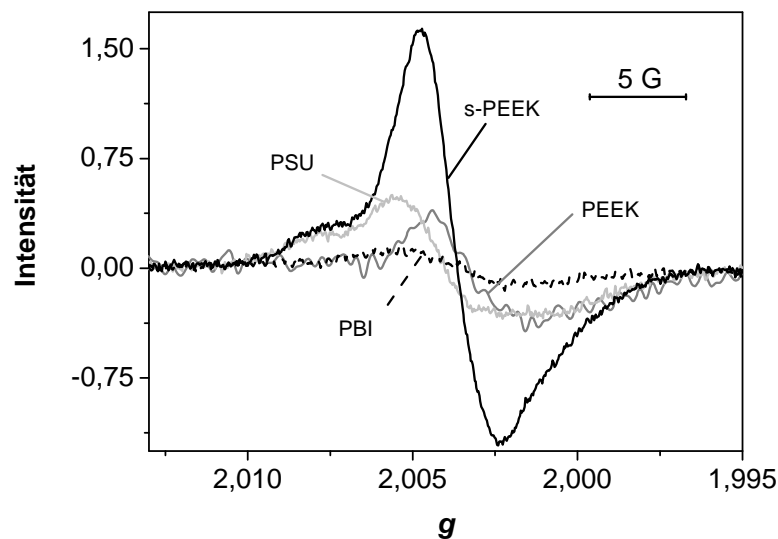


Abbildung 41: ESR-Signale (Leistung 4 mW) von s-PEEK (E 730, schwarz, durchgezogene Linie), PBI (schwarz, gestrichelte Linie), s-PSU (hellgrau) und PEEK (grau) bei 80 °C.

Der Linie von PEEK fehlt dagegen der Signalanteil bei hohem  $g$ -Wert, während die beiden anderen Signalanteile (2,0035; 2,0016) schwach aber eindeutig vorhanden sind. Dies zeigt, dass das Signal bei 2,0070 von der Reaktion der Sulfonsäuregruppe herrührt und sich dabei schwefelzentrierte, vermutlich Sulfonylradikale bilden.

Die bei allen Leistungen unaufgespaltete Kurve von PBI hat ihren Nulldurchgang bei  $g=2,0040$ . Das heißt, bei Anwesenheit von phenylradikalbildenden Blendmembranen können die Signale aus ihrem sauren und ihrem basischen Teil nicht unterschieden werden.

Der Einfluss der Phtalazinonbrücke auf den Abbau kann durch Vergleich von s-PEEK (E 730) mit s-PPEK (P 730) [150] ebenso geklärt werden wie der Zusammenhang zwischen Anzahl der Brücken im Polymergerüst und Signalintensität.

Die Spektren von s-PEEK (schwarz) und s-PPEK (grau) nach gleicher Behandlungsdauer und unter identischen Messbedingungen sind in Abbildung 42 dargestellt. Beide zeigen wiederum drei

Linien, jedoch in unterschiedlicher Intensität. Allerdings sind die Signale bei 4 mW Mikrowellenleistung bereits teilgesättigt. Sie können deshalb nur zur besseren Darstellung der bei kleineren Leistungen recht schwach erscheinenden Signale und zum qualitativen Vergleich der Membranen Verwendung finden. Alle quantitativen Auswertungen müssen und werden aus Spektren bei 0,1 mW entnommen.

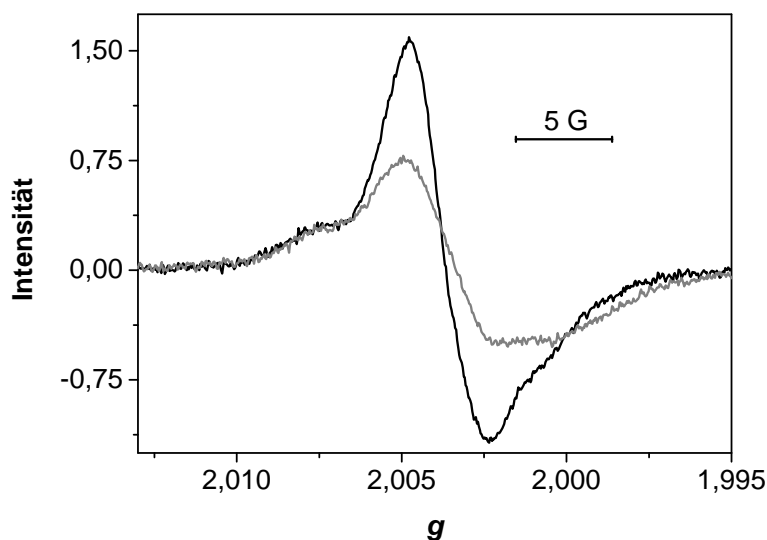


Abbildung 42: ESR-Spektren (Leistung: 4 mW) von s-PEEK (E 730, schwarz) und s-PPEK (P 730, grau) nach 18 Stunden Behandlung mit Wasserstoffperoxid bei 80 °C.

Offensichtlich ergibt also die Phthalazinon-Struktur unter dem Einfluss von Wasserstoffperoxid keine zusätzlichen Signale und nimmt demzufolge nicht am radikalischen Abbau teil. Das Signal von zyklischen Hydrazinen wäre in der Nähe von 2,004 zu erwarten [151] und müsste deshalb zu einer Zunahme des Hauptsignals im Vergleich zu s-PEEK führen.

Die beiden äußeren Signale sind für beide Membranen in etwa gleich intensiv, während das mittlere einen Intensitätsunterschied von etwa einem Faktor 2 zeigt. Da E 730 etwa doppelt so viele Ether- wie Ketonbrücken trägt, während dieses Verhältnis in P 730 etwa bei 1:1 ist, liegt die Vermutung nahe, dass das Signal um 2,0040 beim Angriff auf die Etherbrücke gebildet wird. Abbildung 40 a) stellt somit einen realistischen Reaktionsvorschlag dar.

Da sich die EW-Werte der beiden in Abbildung 42 vermessenen, kommerziellen Membranen nur um etwa einen Wert 50 unterscheidet, kann über den Einfluss der Sulfonsäuregruppe keine Aussage getroffen werden. Es wurde eine zweite Messreihe angeschlossen, die Polymere absolut identischen Grundgerüsts mit unterschiedlichen Sulfonierungsgraden untersucht. Diese wurden vom ICVT erhalten (vgl. Tabelle 1).

In Abbildung 43 sind die 0,1 mW-Spektren von s-PEKH (grau) und s-PEEK (schwarz) bei einem EW von 550 (gepunktet), 750 (gestrichelt) und 1100 (durchgezogen) nach 12 h der Wasserstoffperoxidbehandlung dargestellt. Obwohl die Signale, die, um Sättigungseffekte ausschließen zu können, bei nur 0,1 mW detektiert wurden, geringere Intensität zeigen als die bisher dargestellten, zeigen sich auch hier einige Unterschiede sehr deutlich. Für s-PEKH kann dabei ausgesagt werden, dass mit steigender Anzahl an Sulfonsäuregruppen (geringerer EW) die Intensität des Signals abnimmt. Dies trifft nicht auf das Signal als ganzes zu, wie vielleicht erwartet würde, sondern nur für einzelne Anteile. S-PEEK verhält sich ebenso, jedoch zeigt die Messung mit der geringsten Anzahl an Sulfonsäuregruppen (EW 1100) wiederum eine geringere Intensität.

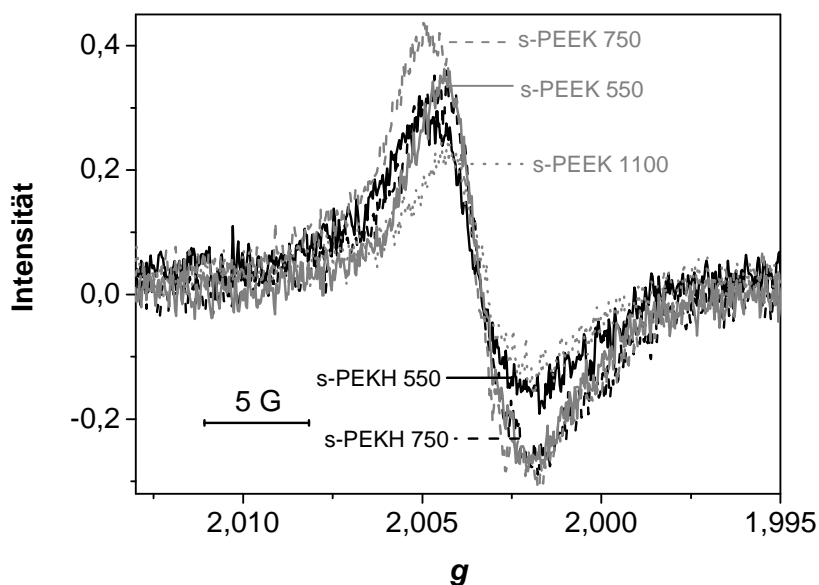


Abbildung 43: ESR-Signal (Leistung: 0,1 mW) von s-PEKH (schwarz) und s-PEEK (grau) unterschiedlichen EWs nach 12 Stunden Behandlung mit Wasserstoffperoxid bei 80 °C.

Die gleichmäßige Signalab- und zunahme legt die Annahme nahe, dass sich die Anzahl an Sulfonsäuregruppen nicht im Abbaumechanismus niederschlägt. Vielmehr scheint die mit steigender Sulfonsäureanzahl steigende Hydrophilie eine Rolle zu spielen: Solange der EW der Membran ausreichend groß ist, kann das Wasserstoffperoxidmolekül kaum mit der bevorzugt hydrophoben Oberfläche wechselwirken (Abbildung 24). Mit steigender Zahl von Sulfonsäuregruppen nimmt die Hydrophilie der Oberfläche zu, die Reaktion mit Wasserstoffperoxid wird dadurch begünstigt, und die Intensität des ESR-Signals steigt mit der Radikalanzahl. Nimmt die Hydrophilie noch weiter zu, kommt es zur Löslichkeit des Polymers in Wasser. Aus diesem Grund fehlt die Kurve von s-PEEK bei 550 und es konnten keine geringeren EW-Werte untersucht werden. Das heißt, die Radikale werden zwar häufiger gebildet, werden jedoch auch wesentlich besser ausgetragen, so dass die Radikalkonzentration gering bleibt.

Das Quellvermögen und damit die Eindringtiefe des Wasserstoffperoxids kann dabei nicht beurteilt werden. Da flüssiges Wasser die Güte des Resonators herabsetzen würde, die Messbedingungen jedoch konstant bleiben sollen, kann nur geringe Feuchte im Probenraum zugelassen werden. Wasser nimmt das Polymer entweder zur Quellung oder zur Hydrathüllenbildung in den Kanälen (2.1.1) auf. Letzteres ist stark gebunden und seine Dielektrizitätskonstante daher reduziert. Die ESR-Spektroskopie reagiert darauf wesentlich schlechter als auf flüssiges Wasser und eventuelle Unterschiede bleiben unterhalb der Nachweisgrenze. Es kann weiterhin nur von den Erkenntnissen der Literatur [51] ausgegangen werden, dass der Abbau von Polymer in den äußeren 2 µm stattfindet.

Die Untersuchung der SFS-Membranen erbrachte ebenfalls neue Erkenntnisse: Die Membran enthält neben den perfluorierten Biphenylbrücken noch Ether- sowie Di-Trifluormethyl- und Sulfonsäuregruppen. Die Ausbildung dreier Radikale, die wieder die *g*-Faktoren der bereits diskutierten, koexistierenden Radikale aufweisen, beweist die grundsätzliche Angreifbarkeit des Materials. Allerdings ergeben sich keine zusätzlichen Signalanteile und die Signalintensitäten sind extrem klein. Dies deutet nicht nur auf eine Nichtteilnahme der perfluorierten Anteile am Abbau hin, sondern legt ferner die Vermutung nahe, dass die erhöhte Hydrophobizität der Kette den Angriff des Wasserstoffperoxids hemmt.

### **4.3 Weitere Analytik zur beschleunigten Zersetzung**

Um die bisher erhaltenen Ergebnisse weiter zu festigen, wurden weitere Untersuchungen durchgeführt. Zum einen dienen Messungen der ausgetriebenen und akkumulierten Abbauprodukte (Aufbau Abbildung 29) mittels GC-MS einer weiteren Verifizierung der Abbaupfade aus Abbildung 40.

Da die *in-situ*-zersetzten Proben für eine post-mortem-IR-Analyse zu klein waren, wurde für die Vorbereitung dieser Proben auf die MERA-Apparatur (3.1.2) zurückgegriffen. Die mechanistische Vergleichbarkeit beider Aufbauten wird in Kapitel 4.3.3 kurz erläutert, um anschließend (4.3.4) einige relevante IR-Ergebnisse zu präsentieren.

Schließlich wird kurz auf den Einfluss der Konditionierung, in diesem Fall den vollständigen Ionenaustausch gegen Protonen, auf die Zersetzung eingegangen und versucht, Interpretationsansätze für das stark unterschiedliche Verhalten unkonditionierter und konditionierter Proben zu finden (4.3.5).

### 4.3.1 Absicherung über GC-MS-Untersuchungen

Nachdem die Abbauprodukte aus dem Polymerverband ausgespült wurden, transportiert sie der Stickstoffstrom weiter in den ethanolgefüllten Sättiger, von wo aus sie zur GC-MS-Untersuchung zur Verfügung stehen. Die radikalischen Fragmente verlassen den Reaktor dabei entweder bereits nach Rekombination oder Disproportionierung oder können im Sättiger mit dem Lösungsmittel abreagieren. In jedem Fall kann davon ausgegangen werden, Ionomersegmente nicht in der nach Abbildung 40 dargestellten Form, sondern in einer weiterreagierten Struktur zu finden. Um dies genauer zu überprüfen, wurde die degradierte Membran zudem in Ethanol eingelegt und die Lösung nach mindestens 4-stündiger Einwirkdauer ebenfalls untersucht. Diese Vorgehensweise deckt gleichzeitig die Idee von Perrot et al. ab, die davon ausgeht, dass manche Komponenten des Abbaus nicht ausgespült werden, sondern noch am Polymermaterial „verhakt“ sind und durch ein Lösungsmittel aktiv herausgelöst werden müssen [30].

Die Ringöffnung, die in Gegenwart von Sauerstoff erwartet würde [82], ist jedoch im kontinuierlichen Stickstoffstrom eher unwahrscheinlich.

Die Probenvorbereitung wurde an P 730, s-PSU, SFS sowie Nafion<sup>®</sup> über bis zu 48 h vorgenommen. Über den Vergleich der MS-NIST-Datenbank konnten die detektierten Spezies charakterisiert und in Tabelle 8 dargestellt werden. Signale unter 45%-iger Übereinstimmung wurden dabei ebenso ausgelassen wie Signale mit Silizium-Oxid-Bausteinen, da diese vom Säulenabbau herühren.

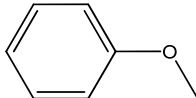
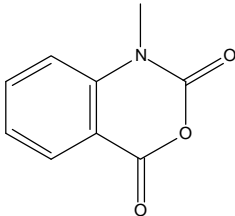
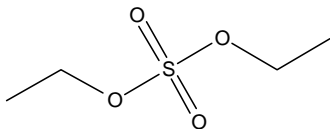
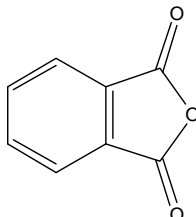
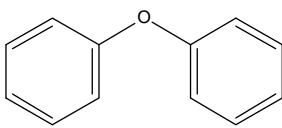
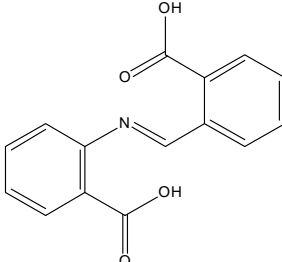
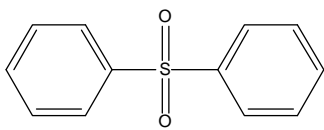
Der Abbau des Rings kann aufgrund der Vielzahl an aromatischen Spezies nicht bestätigt werden (Tabelle 8).

Nafion<sup>®</sup> brachte auch nach zwei Tagen Akkumulation keine Signale.

Die Vielfalt an detektierten Spezies in s-PSU und P 730 ist dagegen wesentlich höher, wie Tabelle 8 zeigt. Beide zeigen ein Derivat der Sulfonsäure ( $t_R=45,3$  min), welches vermutlich aus der Reaktion mit Ethanol entstanden ist. Seine Anwesenheit in beiden Membranproben deutet darauf hin, dass es nicht aus der Sulfonbrücke, sondern aus der Sulfonsäure entsteht. Allerdings werden die Signale nur nach dem Einlegen der Membran in Ethanol gemessen, was wiederum als Beweis gewertet werden kann, dass die Sulfonsäuregruppe zwar angegriffen, aber nicht als ganzes abgespalten wird. Darauf deutet auch das Diphenylsulfon hin, welches als einzige Struktur aus SFS nachgewiesen wurde. SFS enthält keine Sulfonbrücke in seinem Grundgerüst, so dass die entsprechende Struktur nur durch Quervernetzung zwischen einer angegriffenen, im Ionomer verbliebenen Sulfonsäuregruppe und einem weiteren Polymerfragment gebildet werden kann. Dabei käme, bezugnehmend auf Abbildung 40, die Rekombination zwischen Sulfonyl- und Phenoxy-

radikal infrage, die ein Sulfonylradikal ausbilden kann. Auch die GC-Messungen bestätigen damit die Bildung von Sulfonyl- und Phenoxyradikalen.

Tabelle 8: Übersicht über die mittels GC-MS ermittelten Membranbruchstücke nach Akkumulation in Ethanol (mit Zeitangabe in h) und durch Herauslösen aus der degradierten Membran („Membran“).

Retentionszeit (min)	Probe	Übereinstimmung (%)	NIST-Strukturvorschlag
33,0	s-PSU: Membran	71,4	
37,6	P 730: 1 h, 21 h	77,3	
45,3	P 730: Membran s-PSU: Membran	96,2	
83,8	P 730: Membran	45,5	
91,1	s-PSU: Membran	78,3	
93,9	P 730: 1 h	45,5	
99,4	SFS: alle Proben	98,2	

Zwei stickstoffhaltige Fragmente in P 730 zeigen auf ( $t_R=37,6$  min und 93,9 min), dass der Angriff auf die Membran auch die Abspaltung beziehungsweise den Abbau der Phthalazinonbrücke mit

einschließt. Da in diese jedoch keine veränderten ESR-Signale verursacht, muss davon ausgegangen werden, dass entweder ihr Degradationsprodukt genau mit dem Phenoxyradikal überlagert (vgl. PBI-Signal in Abbildung 41) oder der Bruch der Brücke nach einem nicht-radikalischen Mechanismus verläuft, der eventuell erst in Ethanol stattfindet.

Für P 730 kann über die bereits diskutierten Fragmente hinaus ein Lactam detektiert werden. Dieses wird nur nach Einlegen der Membran detektiert, was dafür spricht, dass das zugrunde liegende Fragment in der Membran verbleibt und nur durch direkten Kontakt mit dem Lösungsmittel abreagiert. Um welche Spezies es sich dabei handelt kann nicht aus der Struktur geschlossen werden.

Im Gegensatz zu P 730 zeigt s-PSU in seiner Degradation etherische Produkte. Diese lassen den Schluss zu, der bereits in Kapitel 4.2.4 angedeutet wurde: Die Sulfonbrücken erniedrigen die Elektronendichte im  $\pi$ -System und verringern deswegen den elektrophilen Angriff durch das Hydroxylradikal. So bleiben mehr Etherbrücken erhalten. Des Weiteren bilden sich jedoch auch mehr Phenoxyradikale, die über Quervernetzung wiederum Sauerstoffbrücken ausbilden können. Insgesamt wird deren Anzahl über die Nachweisgrenze der GC-Methodik hinweg erhöht.

Eine weitergehende Diskussion oder gar Quantifizierung der erhaltenen Ergebnisse macht auf dem momentanen Stand des Aufbaus keinen Sinn. Es muss davon ausgegangen werden, dass das durch den Stickstoffstrom ausgetragene Lösungsmittel auch leicht flüchtige Fragmente mitreißt oder diese erst gar nicht zurückbleiben.

Auch aus der rein qualitativen Betrachtung konnten weitere Nachweise für die Bildung von Sulfonyl-, Phenyl- und Phenoxyradikalen in allen nicht perfluorierten Membranen erbracht werden.

Um eine quantitative Auswertung zu ermöglichen, wäre die Verwendung von festen, großporigen Materialien, wie beispielsweise Aktivkohle, unabdingbar. Darauf adsorbieren auch leichtflüchtige Komponenten kumulativ und ohne Verlust. Die Extraktion erfolgt quantitativ mit einem geeigneten Lösungsmittel von der festen Phase (*solid phase extraction*). Diese Methodik hat für Nafion® bereits eine Vielzahl von Produktwasseranalysen ermöglicht [22].

### 4.3.2 NMR-Aussagen für s-PSU

Abbildung 44 zeigt die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Spektren der Lösungen von s-PSU-Membranen (1,5 mL d-DMSO-100 mg $^{-1}$  Polymer) vor und nach 24-stündiger Behandlung mit Wasserstoffperoxid im *in-situ*-Aufbau bei 80 °C. Die zweidimensionale HSQC-Darstellung entkoppelt die Kerne so, dass eine reliefartige Darstellung direkter Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen möglich wird. Über Literaturvergleich [26] konnten also die vertikal aufgetragenen  $^{13}\text{C}$ -Atome charakterisiert, auf die horizontale Achse übertragen und den jeweiligen  $^1\text{H}$ -Atomen zugeordnet werden.

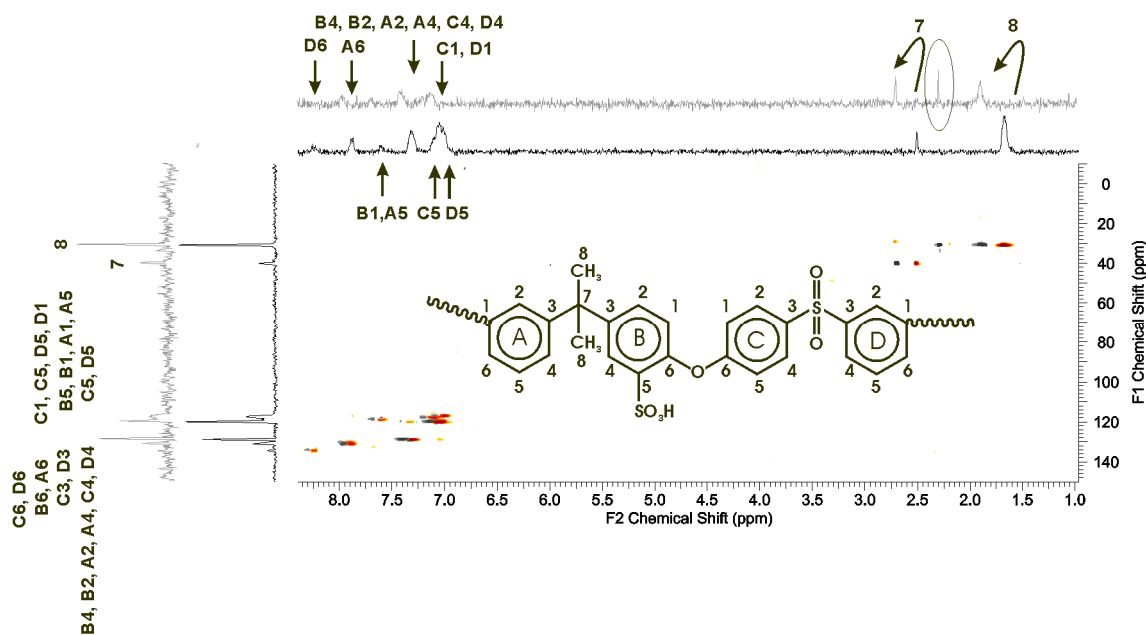


Abbildung 44: HSQC- $^{13}\text{C}$ -Spektrum von s-PSU (EW 862) ohne (schwarze Kurve, rotes Relief) und nach 24 h (graue Kurve, graues Relief) Behandlung mit Wasserstoffperoxid. Die Signale wurden über Literaturvergleich [26] den Strukturelementen zugeordnet.

Das in der Messung der degradierten Proben etwas schlechtere Signal-zu-Rausch-Verhältnis rührt daher, dass sich die ursprünglich gleiche Menge an Membranmaterial im Abbau verringert hat und eine geringfügig weniger konzentrierte Lösung hergestellt wurde.

Der Vergleich der  $^{13}\text{C}$ -Spektren vor und nach der Degradation zeigt eine wesentliche Veränderung: bei 206,69 ppm tritt nach dem Wasserstoffperoxidkontakt ein Signal auf. Dieses liegt *off-scale* in einem Bereich, der typisch ist für ein Carbonyl-C-Atom mit benachbarten elektronenziehenden Gruppen. Dafür kommt beispielsweise die Carbonsäure in Frage, die nach Abbildung 40 d) durch Kettenspaltung entsteht.

Bemerkenswert ist außerdem die beinahe konstante Intensität des Peaks „B5“. Dieser ist dem C-Atom zugeordnet, welches die Sulfonsäuregruppe trägt. Es kann also einmal mehr deren Abspaltung ausgeschlossen werden.

In den  $^1\text{H}$ -Spektren ergeben sich wesentlich größere Änderungen. Alle Signale sind zu tieferem Feld verschoben, die Alkyl- stärker als die Arylprotonen. In letzteren wird der Effekt der erhöhten Elektronendichte, der die Verschiebung verursacht, durch das  $\pi$ -System abgefangen. Dennoch zeigen alle Protonen einen solchen Effekt, der sich zum Beispiel über Bindungsspaltung in der Hauptkette begründen lässt. Ein Angriff auf das Methyl-C-Atom wird durch die Ausbildung neuer Protonenspezies an „C8“ dokumentiert.

Tabelle 9 ordnet den  $^1\text{H}$ -Signalen und -Multipletts über Integralbildung die Anzahl der Protonen zu, welche sie repräsentieren. So kann die Degradation semi-quantitativ betrachtet werden. Die An-



zahl der aromatischen Protonen (> 6,75 ppm) bleibt in etwa gleich, was gegen den Ringabbau spricht.

Tabelle 9. Signalzuordnung über Integrale in den <sup>1</sup>H-Spektren von s-PSU vor und nach der Behandlung mit Wasserstoffperoxid.

Probe	ppm	1,50 - 1,75	1,75 - 3,75	6,75 - 7,25	7,25 - 7,50	7,50 - 8,50
		8	7	C4, D4, A5, C1, C5, D5, D1	B4, B2, A2, A4	D6, A6, B1, A5
s-PSU, neu		6,00	0,54	7,47	4,00	3,90
s-PSU, deg.		6,00	4,53 (2,14 ppm)	7,71	3,98	3,78

Die Kohlenstoffatome „8“ und „9“ sind magnetisch und chemisch äquivalent. Sie koppeln deswegen mit einem Multiplett von Wasserstoffatomen, dessen Integral 6 Protonen anzeigt (vgl. Tabelle 9). Dies entspricht den Erwartungen aus der Strukturformel. Unerwartet dagegen zeigt sich ferner eine Korrelation des eigentlich quartären Kohlenstoffs „7“. Die Anzahl der Alkylprotonen steigt durch den Beitrag eines neuen Signals bei 2,14 ppm um etwa 4. Die chemische Verschiebung ist typisch für ein Methylproton benachbart zu einem Arylsystem [152]. Dieses entsteht, wenn an der Alkylbrücke gespalten wird und so C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- in CH(CH<sub>3</sub>)-Gruppen übergehen. Dann koppelt das einzelne, neue Proton mit C „7“ und das Signal der zugehörigen Methylgruppe wird verschoben, so dass sich insgesamt in diesem Bereich 4 Protonen in zwei Signalen detektieren lassen. Die so entstandenen alkylierten Endgruppen können im Abbau als bevorzugte Angriffspunkte dienen und so einen von perfluorierten Proben her bekannten [21] seitenketteninduzierten Abbau (*unzipping*) fördern.

Auch wenn die gewonnenen Ergebnisse nicht so vielfältig sind, wie sie in der Literatur für s-PEEK nach der Zersetzung in flüssigem Wasserstoffperoxid gefunden wurden [30], lässt sich doch für s-PSU die Aussage treffen, dass zum einen die Sulfonsäuregruppen nicht abspalten und die Dimethylgruppe ein Angriffspunkt ist.

Weitere NMR-Untersuchungen wurden an SFS-BP und s-PSU-BP durchgeführt, um den Einfluss der Dotierung mit Zirkon zu beleuchten. Im s-PSU-Blendmaterial zeigte sich im <sup>1</sup>H-Spektrum ein Shift (4,4 nach 3,9) des in der Probe verbliebenen Wassers. Dieses wechselwirkt mit den Sulfonsäuregruppen. Durch die Zugabe von Zirkon nimmt der EW des Kohlenwasserstoffblends ab, das

heißt, es stehen mehr Sulfonsäuregruppen zur Verfügung, die Wechselwirkung mit Wasser wird also schwächer, wie die Verschiebung des Wasserprotonsignals zeigt. Die verringerte Wechselwirkung führt zur Abnahme der ohnehin schwachen Phasenseparation und „schwammigerer“ Morphologie. Dieser Effekt führt in perfluorierten Proben zu veränderten Angriffschwerpunkten [153]. Das dort verwendete  $\text{Ce}^{3+}$  stabilisiert das Ionomergerüst. Da Zirkon offensichtlich das Ionomergerüst destabilisiert, lässt sich für die polyaromatischen Proben ein gegenläufiger Effekt erwarten. Dies bestätigt die These [32], dass es bei der Stabilisierung nicht nur auf die Verteilung sondern auch auf die Natur des Dopanden ankommt. Dass sich im teilfluorierten Polymer keine Unterschiede zwischen den beiden Proben ergeben, ist eine erste Bestätigung der in Kapitel 4.2.3 formulierten Vermutung, dort statt kovalenter Wechselwirkungen echte Bindungen vorliegen zu haben. Diese werden durch die Metallionen nicht merklich beeinflusst und reduzieren dem Zirkon zur Verfügung stehende Gruppen unter die Nachweisgrenze der NMR.

### 4.3.3 Vergleichbarkeit von MERA- und in-situ-Zersetzung

Da die *in-situ*-zersetzten Proben nicht groß genug waren, um daran IR-Messungen durchführen zu können, wurde auf den Grundaufbau, die MERA-Apparatur zurückgegriffen. Darin lassen sich Proben bis zu einer Fläche von  $100 \text{ cm}^2$  vorbereiten, so dass auch die für die IR-Messungen benötigte Größe von  $1,5 \text{ cm}$  mal  $3 \text{ cm}$  präpariert werden konnte. Um jedoch die bezüglich des Massenverlusts deutlich effektivere, aber schlecht reproduzierbare Methodik zur Unterstützung der oben aufgeführten Thesen verwenden zu können, musste sichergestellt werden, dass beide Methoden die gleichen Radikale bilden.

Die MERA-Apparatur versprüht im Vergleich zum *in-situ*-Aufbau eine um den Faktor  $10^4$  größere Menge an Wasserstoffperoxid auf die um einen Faktor 3,5 größere Probe. Die beinahe horizontale Lage der Probe führt dazu, dass das Austragen bereits abgespaltener Fragmente zusätzlich erschwert wird (vgl. [30]), und so die Quantifizierung des Abbaus weder über den Massenabbau noch über die absolute Radikalkonzentration möglich ist. Es lassen sich nur grobe Tendenzen ablesen.

Allerdings weicht nur die Effektivität der Messung, nicht aber der zugrunde liegende Mechanismus ab, was im Folgenden für die kommerziellen Proben kurz erläutert werden und als Rechtfertigung von Kapitel 4.3.4 dienen soll.

Zunächst wurden dazu Proben von E 730 (s-PEEK) und P 730 (s-PPEK) in den beiden Aufbauten zersetzt. Am Institut für Organische Chemie erfolgt danach die Elementaranalyse, die die in Tabelle 10 dargestellten Ergebnisse erbrachte. Es zeigt sich dabei, dass das ursprüngliche Verhältnis der Elemente eingehalten wird. Die lässt auf die gleichen Angriffspunkte in den beiden

Degradationsvarianten schließen. Besonders der Schwefelanteil bleibt konstant, was die Abspaltung der Sulfonsäuregruppe in beiden Aufbauten ausschließt.

Tabelle 10: Ergebnisse aus den Elementaranalysen der MERA- und *in-situ* degradierten kommerziellen Proben E 730 und P 730 in Gewichtsprozent (w%).

Probe	Element	neu	MERA		<i>in-situ</i>	
			15 min	60 min	16 h	27 h
s-PEEK (E 730)	C	65,2	64,5	65,6	64,8	61,0
	O	26,7	27,7	26,0	26,5	30,4
	H	4,3	4,1	4,0	4,1	4,3
	N	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	S	3,8	3,8	4,4	4,6	4,3
s-PPEK (P 730)	C	59,4	58,3	58,5	58,0	60,2
	O	27,0	28,3	28,2	---	25,4
	H	4,1	3,9	3,8	4,3	3,9
	N	5,1	4,9	5,0	4,9	5,3
	S	4,4	4,6	4,6	---	5,2

Die ESR-Signale der MERA-Proben lassen sich über Leistungsvariation ebenfalls als Überlagerung dreier Spezies auffassen. Die Kurvenanpassung ergibt identische *g*-Faktoren und Linienbreiten wie *in situ* dargestellt (vgl. 4.2.2). Bezogen auf die Gesamtsignalfäche kann halb-quantitativ der Beitrag der einzelnen Spezies zum Gesamtsignal verglichen (Tabelle 11) und damit die Priorität der Angriffspunkte bewertet werden.

In s-PEEK (E 730) bleibt das Verhältnis der Radikale mit fortschreitender Degradation in beiden Zersetzungsmethoden gleich. Für s-PPEK (P 730) ändert sich der prozentuale Anteil im Laufe der Zeit in beiden Aufbauten: Je länger das Ionomer im Kontakt mit Wasserstoffperoxid steht, desto dominanter der Anteil an Radikalen mit einem *g*-Faktor um 2,0040. Dies könnte jedoch, im Falle der in Kapitel 4.3 angedachten Signalüberlagerung, auch bedeuten, dass die Anzahl der gebildeten Phenoxyradikale konstant bleibt und stattdessen die Phthalazinonbrücke abgebaut wird. Ihr Signal läge auch bei 2,003 – 2,004.

Der Anstieg beträgt beinahe 30%. Der Beitrag des Phenylradikals nimmt in gleichem Maße ab. Der Beitrag der Sulfonsäure nimmt in der MERA-Apparatur merklich ab, während er *in situ* gleich bleibt.

Dass sich der Beitrag der beiden Spezies mit niedrigem  $g$ -Faktor in beiden Proben gleich auswirkt, lässt sich aus der Strukturformel nicht nachvollziehen. S-PEEK sollte mit seinen etwa doppelt so häufig im Grundgerüst eingeschlossenen Etherbrücken auch etwa doppelt so viele Phenoxyradikale bilden (Abbildung 40), wie dies die rein qualitative Betrachtung der ESR-Spektren angedeutet hatte. Die erhaltenen Ergebnisse weisen jedoch darauf hin, dass die Schwerpunkte des Angriffs für beide Membranen variieren. Dieses Phänomen ist neben dem Material auch stark von der Feuchte abhängig, wie Untersuchungen an perfluorierten [21], aber auch an Kohlenwasserstoffmaterialien zeigen [78] (vgl. 2.3.4; 4.2).

Tabelle 11: Intensitätsbeiträge der radikalischen Spezies in kommerziellen Membranen nach verschiedenen Degradationszeiten im MERA- und *in-situ*-Aufbau.

Probe	beitragende Radikale	MERA		<i>in situ</i>	
		15 min	60 min	12 h	24 h
s-PEEK E 730	Phenylradikal ( $g=2,0006$ )	19%	21%	46%	49%
	Phenoxyradikal ( $g=2,0036$ )	78%	76%	52%	49%
	Sulfonylradikal ( $g=2,0070$ )	3%	3%	2%	2%
s-PPEK P 730	Phenylradikal ( $g=2,0006$ )	23%	22%	54%	24%
	Phenoxyradikal ( $g=2,0036$ )	68%	76%	46%	75%
	Sulfonylradikal ( $g=2,0070$ )	9%	2%	0%	1%

Da die Feuchte in der MERA-Apparatur etwa doppelt so hoch ist wie *in situ*, ist dies wohl der Grund für die geringfügigen Abweichungen in den Signalanteilen.

Daraus kann für die Vergleichbarkeit der beiden Methoden geschlossen werden, dass die gleichen Radikale gebildet werden und damit der gleiche Degradationsmechanismus zugrunde liegt. Ihre geringfügig unterschiedlichen Beiträge rühren nicht von einem veränderten Schema des Abbaus, sondern vielmehr von einer feuchtebedingten Änderung der Ionomermorphologie her. Die Angriffspunkte bleiben also grundsätzlich die gleichen und die Vergleichbarkeit der (Zwischen-) Produkte in der MERA und *in situ* ist gewährleistet.

#### 4.3.4 Absicherung über IR-Untersuchungen

Da die beiden angewandten Zersetzungsmethoden also gleiche Spezies hervorbringen, ist es möglich, die größeren Proben aus der MERA der IR-Analyse zur Unterstützung der *in-situ*-Ergebnisse heranzuziehen.

#### 4.3.4.1 IR-Untersuchung undegradierter, kommerzieller Membranproben

Abbildung 45 zeigt die Absorption einer kommerziellen perfluorierten (Nafion<sup>®</sup> 112, schwarz) und einer käuflichen Kohlenwasserstoffmembran (s-PPEK P 730, grau) vor der Behandlung mit Wasserstoffperoxid im IR-Bereich von 4000 bis 650 Wellenzahlen. Die gestrichelte graue Linie repräsentiert eine zweite Messung der gleichen s-PPEK-Probe an einer anderen Stelle des degradierten Monomers. Die Intensitätsunterschiede der beiden Messungen sollen die Fehlerabschätzung ermöglichen und so eine halbquantitative Betrachtung erlauben.

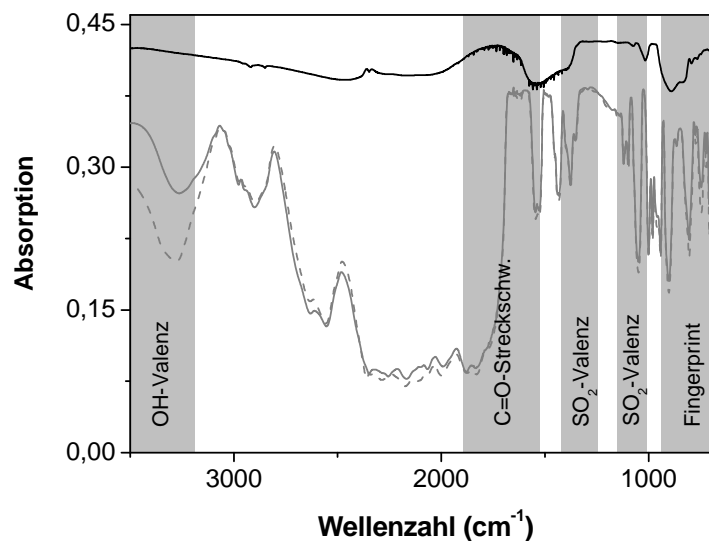


Abbildung 45: IR-Spektren eines kommerziellen perfluorierten (Nafion<sup>®</sup> 112, schwarz) und eines käuflichen Kohlenwasserstoffpolymers (s-PPEK P 730, grau) in undegradierem Zustand.

Es zeigt sich, dass Nafion<sup>®</sup> 112 über den gesamten Messbereich hinweg eine wesentlich höhere Absorption zeigt als s-PPEK. Dies lässt sich einfach über den Dickenvergleich der Proben rechtfertigen: die perfluorierte Membran ist etwa 50  $\mu\text{m}$ , die polyaromatische etwa 30  $\mu\text{m}$  dick.

Die höhere Anzahl an Sulfonsäuregruppen im Kohlenwasserstoffionomer (EW etwa 700, Nafion<sup>®</sup> 112 etwa 1100) führt zu einer Intensitätsannäherung im Bereich der Sulfonylvalenzen (etwa 1400 - 1000  $\text{cm}^{-1}$ , Abbildung 45). Allerdings ist der Wassergehalt, der sich in der Intensität und Breite der OH-Valenz bei Wellenzahlen größer 3200  $\text{cm}^{-1}$  [136], niederschlägt, für Nafion<sup>®</sup> 112 deutlich höher.

Ferner zeigt das Schwingungsbild von s-PPEK (P 730) die erwartete gute strukturelle Auflösung in der Struktur der Spektren auf, während die schwarze Linie unaufgelöste, breite Banden zeigt. Ein möglicher Erklärungsansatz könnte die Effektivität der Phasenseparation sein. Je ausgeprägter die Trennung in hydrophile und hydrophobe Bereiche, desto breiter ist das Spektrum an chemischer Umgebung für eine einzelne Schwingung. Da die chemische Umgebung jedoch die Kraftkonstante

der Bindung beeinflusst, schlägt sich die Vielzahl an Konstellationsmöglichkeiten in einer breiten Verteilung der Kraftkonstanten, also einer breiten Bande nieder. In P 730 als Vertreter der Kohlenwasserstoffmembranen ist die Kanalstruktur weniger ausgeprägt [16]. Die Wechselwirkungen sind damit weit geringer und die Bindungen bleiben unbeeinflusst, was zu relativ scharfen Banden führt.

Die  $\text{SO}_2$ -Valenzschwingung organischer Sulfonylverbindungen liegt bei etwa 1420 - 1330 Wellenzahlen (Abbildung 45). Aromatische Verbindungen zeigen ein Dublett der antisymmetrischen Streckschwingung, das in der Literatur sowohl bei  $1327\text{ cm}^{-1}$  und  $1296\text{ cm}^{-1}$  [154] als auch bei  $1466\text{ cm}^{-1}$  und  $1327\text{ cm}^{-1}$  [81] angegeben wird. Die schlechte Auflösung von vor allem Nafion® in diesem Bereich, die in 4.3.4.2 diskutiert wird, lässt an diesem Punkt keine Interpretation zu.

Die Carbonylbande von protonierten Carbonsäuren liegt bei 1780 bis  $1690\text{ cm}^{-1}$ , die ihrer Salze bei  $1610$  bis  $1560\text{ cm}^{-1}$  [136]. Ihre Betrachtung ist von besonderem Interesse, da C=O-Schwingungen als scharfe, intensive Banden bekannt sind, die sich so aber nicht in Abbildung 45 darstellen. Dieses Verhalten soll nachfolgend untersucht werden.

#### 4.3.4.2 Carbonylschwingungen perfluorierter Membranen vor und nach Ionenaustausch

Abbildung 46 zeigt die Absorptionsspektren von Nafion® 112 von 1900 bis  $1400\text{ cm}^{-1}$  Wellenzahlen und damit im Bereich der Carbonylschwingungen. Alle Proben wurden unzersetzt vor und nach dem Ionenaustausch vermessen. Carbonsäuregruppen sind für perfluorierte Materialien nicht vorgesehen. Trotz aller Bemühungen, diese oft als potentielle Angriffspunkte für den Polymerabbau diskutierten Endgruppen aus dem Material (vgl. Kapitel 2.3.4.1) zu eliminieren, finden sie sich doch immer noch in beträchtlichem Ausmaß, wie die starke Absorption in Abbildung 46 beweist. Die durchgezogene Linie repräsentiert die protonierte, die gestrichelte Linie die Natrium-ausgetauschte Form. In der  $\text{H}^+$ -Form zeigt das Spektrum zwei intensive, schlecht aufgelöste Banden. Die intensivere bei größeren Wellenzahlen ( $1770\text{ cm}^{-1}$ ) kann durch Literaturvergleich der Carbonylschwingung der Carbonsäure zugeordnet werden [152]. Der zweite, in seiner Intensität wegen der Überlagerung mit der ersten Bande nur schwer abzuschätzende Peak entspricht der Carbonylvalenz im Carboxylation ( $1630\text{ cm}^{-1}$ , [152]). Das heißt, im ursprünglichen Zustand, der laut Hersteller der protonierten Form des Ionomers entsprechen soll, müssen Metallionen enthalten sein, die die Salzbande rechtfertigen. Dass es sich tatsächlich bei dem Signal um die  $1630\text{ cm}^{-1}$  Wellenzahlen um die Schwingung entlang der C=O-Bindung handelt, zeigt das Spektrum der ionenausgetauschten Probe. Werden alle Protonen durch Einlegen in 3 M Kochsalzlösung (min. 20 mL pro 10 mg Polymer) eingelegt, verschwindet die linke Bande in Abbildung 46, während die rechte an Intensität gewinnt. Daraus kann zum einen die Interpretation aus der Literatur abgesichert werden, zum anderen zeigt sich dadurch die Vollständigkeit des Ionenaustauschs.

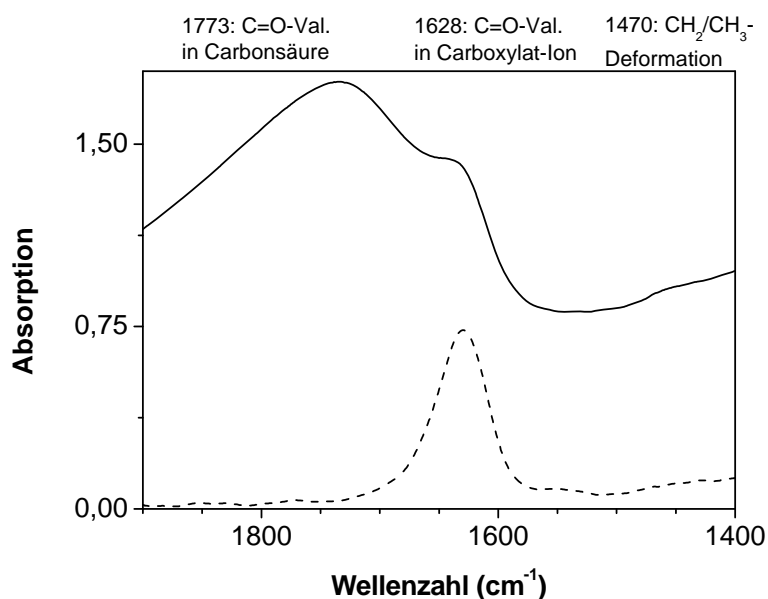


Abbildung 46: Carbonylbereich der IR-Spektren von Nafion® 112 in protonierter (durchgezogene Linie) und Natriumform (gestrichelte Linie).

Unter der Annahme, dass es sich in Nafion® tatsächlich um Carbonylschwingungen handelt, wurden weitere Untersuchungen an kommerziellen Perfluormaterialien durchgeführt. GEFC 112 (von GEFC), F 950 und F 1050 (von FuMa-Tech) vertreten wie Nafion® die Klasse Perfluorsulfonsäuren (Tabelle 1). Im Gegensatz zu diesen, die nur aus der Synthese oder der Lagerdegradation Carbonsäuregruppen aufweisen, verwendet Aciplex® sie ausschließlich für den Ionentransport. Abbildung 47 zeigt die IR-Spektren aller Nafion®-Analoge im Carbonylbereich. Ihre Natriumform nach Ionenaustausch ist durch eine gestrichelte Linie, die protonierte Form aus der Herstellung durch eine durchgezogene Linie dargestellt. Die Aciplex®-Kurve in der Protonenform ist in dem angegebenen Bereich unaufgelöst, breit sowie intensiv und aus diesem Grund nicht dargestellt. Dies bestätigt die für Nafion® getroffene Bandenzuordnung. Wenn Aciplex® mit seinem hohen Carbonsäureanteil eine wesentlich höhere Intensität im Carbonylbereich zeigt, können die im gleichen Bereich absorbierenden Banden von Nafion® und seinen Analogen ebenfalls C=O-Schwingungen zugeordnet werden.

Das IR-Verhalten der Perfluorsulfonsäuren vor und nach dem Ionenaustausch in 3 M Natriumchloridlösung ist absolut analog dem von Nafion® (Abbildung 46) und bestätigt den vollständigen Ionenaustausch durch den Verbleib nur eines Signals (Abbildung 47).

Aciplex® hingegen zeigt auch in der Na<sup>+</sup>-Form zwei Signale, die Carbonylschwingung des Carboxylats und der Säure, was auf unvollständigen Protonentausch hindeutet.

Da jedoch ein deutlicher Überschuss an Natriumionen zur Verfügung steht, scheinen die Carbonsäuregruppen dem Ionenaustausch unterschiedlich gut zugänglich. Es liegt die Vermutung nahe,

dass in Aciplex<sup>®</sup> zwei Sorten von Carbonsäuren koexistieren: solche in der Kanalstruktur, die die zugeführten Ionen gut aufnehmen und so Salzcharakter annehmen und solche, die schlecht zugänglich einzeln im Polymer vorliegen. Zwei Gründe sind für diese Verteilung, die in Nafion<sup>®</sup> und seinen Analogen nicht nachweisbar ist, vorstellbar: Zum einen ist die Anzahl der Carbonsäuregruppen in Aciplex<sup>®</sup> per se viel höher, es ist also eine größere Zahl an COOH-Gruppen im Polymer statistisch verteilt zu erwarten. Zudem könnte der wesentlich höhere  $pK_S$ -Wert der Carbonsäure ( $> 3,7$ ) im Vergleich zur Sulfonsäure ( $\approx -2,6$ ) zu einer weniger ausgeprägten Ausrichtung der Gruppen zu protonenleitenden Strukturen (vgl. Abbildung 2) führen.

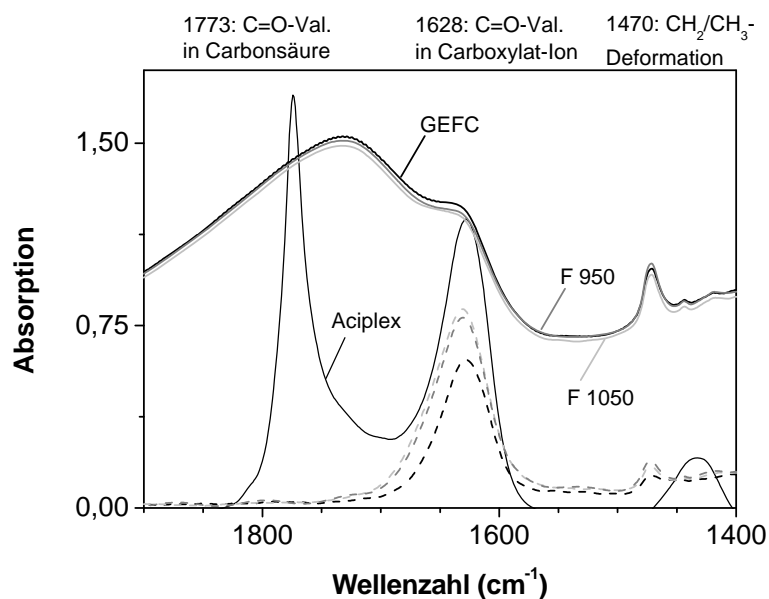


Abbildung 47: Carbonylbereich der IR-Spektren verschiedener kommerzieller und perfluorierter Membranen in protonierter (durchgezogene Linien) und Natriumform (gestrichelte Linien).

Das COO<sup>-</sup>-Signal wird in Aciplex<sup>®</sup> durch den Ionenaustausch schmaler. Da Natrium im Gegensatz zu H<sup>+</sup> keine Wasserstoffbrücken ausbildet, wird die chemische Umgebung durch Ionenaustausch definiert. Das heißt, die Verteilung der Kraftkonstanten wird enger. Carbonsäuregruppen, die in den überwiegend hydrophilen Bereichen des Polymers verteilt sind, können zum einen schlechter ionenausgetauscht werden, des Weiteren wechselwirken sie nur schwach mit ihren Nachbarn und haben deshalb alle ungefähr gleiche Schwingungsfrequenz. Carbonsäuregruppen in der Kanalstruktur dagegen wechselwirken über Protonen stark miteinander. Ihre Kraftkonstanten werden dadurch beeinflusst und verteilt. Deshalb könnte die Carbonsäurebande in protonierten Ionomeren so breit vorliegen. Wird davon ausgegangen, dass durch das Einlegen in 3 M Natriumchloridlösung (vgl. 3.1.1) jede Carbonsäuregruppe des Kanals mit einem Gegenion abgesättigt wird, verschiebt sich die Bandenverteilung stark in Richtung Carboxylatsignal. Da gleichzeitig die Konkurrenz um Gegenionen wegfällt, tritt keine (Wasserstoffbrücken-) Wechselwirkung mehr auf, weshalb die Carboxylatbande immer schmal ist.



**4.3.4.3 Zuordnung polyaromatischer Banden durch Literaturvergleich**

Abbildung 48 vergleicht zunächst die Spektren von P 730 (s-PPEK, schwarz) und E 730 (s-PEEK, grau) im Bereich von 2000 bis 650  $\text{cm}^{-1}$  miteinander. Beide wurden unbehandelt vermessen. P 730 beinhaltet eine Phthalazinonbrücke bei sonst gleicher Struktur. Folgerichtig zeigt das Spektrum von s-PPEK (P 730) zwei zusätzliche Peaks: Die Lactamschwingung bei 1669  $\text{cm}^{-1}$  [152] sowie die Phthalazinonbande im Fingerprintbereich bei 730  $\text{cm}^{-1}$ . Da Wellenlängen über 2000 nur die aromatischen C-H-Streckschwingungen bei 3073  $\text{cm}^{-1}$  (P 730) und 3062  $\text{cm}^{-1}$  (E 730) [81; 155] (Abbildung 46) beinhalten, wird dieser Bereich nicht explizit dargestellt. Die Banden ergeben sich als Überlagerung aller C-H-Schwingungsbanden. Ihre geringfügige Verschiebung kommt durch die unterschiedlichen Umgebungen der  $\pi$ -Systeme zustande. Da die Spektren der undegradierten Membranen in einigen Bereichen nur schlecht aufgelöst werden konnten, ist in Abbildung 48 zum Vergleich das Literaturspektrum von sulfoniertem Polyethersulfon (rot, [81]) dargestellt. So kann die Bandenlage besser abgeschätzt und werden. Die C-H-Pendelschwingungen isolierter, aromatischer Wasserstoffatome werden bei 994  $\text{cm}^{-1}$  detektiert [152].

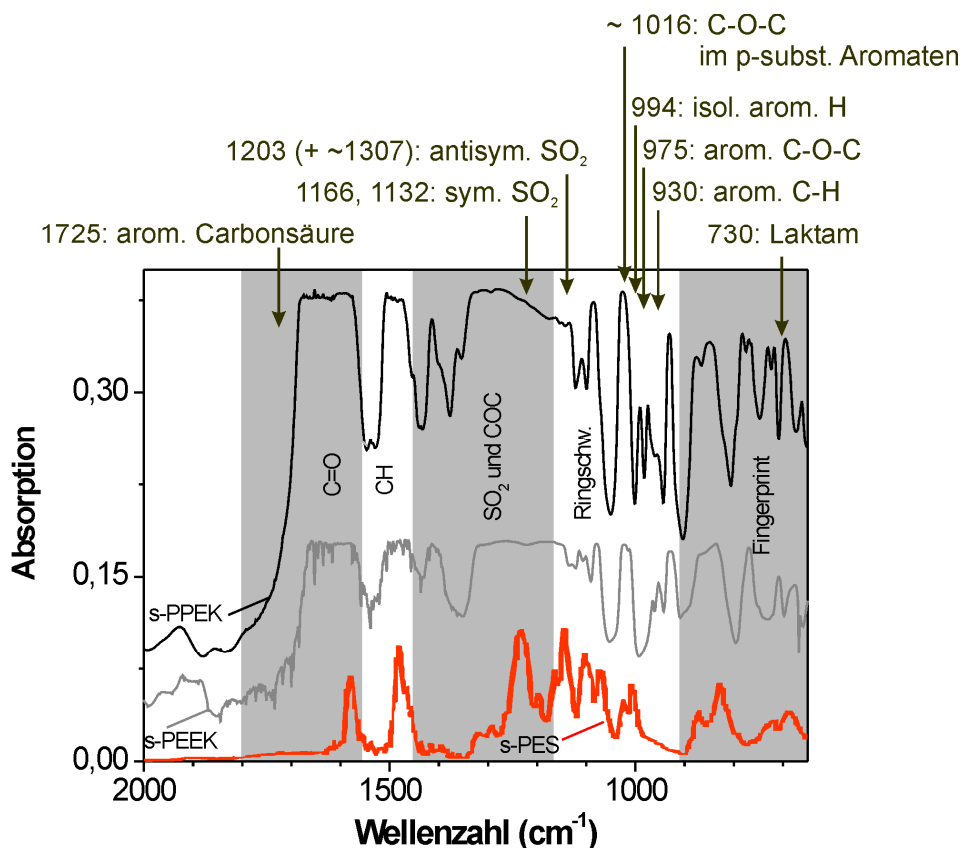


Abbildung 48: Vergleich der IR-Spektren undegradierter Proben von P 730 (s-PPEK, schwarz) and E 730 (s-PEEK, grau). Die rote Kurve gibt die Möglichkeit des direkten Vergleichs mit sulfoniertem Polyethersulfon [81].

Alle drei Polymere weisen in ihren Grundgerüsten Aryl-Ether-Gruppen auf. Deren Dublett der antisymmetrischen C-O-C-Streckschwingung liegt bei 1245-1233  $\text{cm}^{-1}$  und 1193-1187  $\text{cm}^{-1}$  [52; 81; 86;

156]. Für die untersuchten Polymere ist dieser Bereich nicht ausreichend aufgelöst, jedoch weist die hohe Absorption in diesem gesamten Bereich auf eine Überlagerung mehrerer, verschobener Banden um die erwarteten Werte (vgl. rote Linie) hin. Bei  $1015\text{ cm}^{-1}$  wird die Ringschwingung des para-substituierten Aryl-Ether-Benzols erwartet [81; 146; 154; 155; 157]. Die Anwesenheit einer Bande bei  $1011\text{ cm}^{-1}$  als Schulter des Signals bei  $1022\text{ cm}^{-1}$  (Abbildung 48) zeigt, dass P 730 und E 730 bevorzugt in para-Position substituiert vorliegen. Auch die C-O-C-Schwingung bei  $975\text{ cm}^{-1}$  [67; 158; 159] liegt gut aufgelöst in allen drei Spektren vor.

Das Gleiche gilt für den Bereich von  $1700$  bis  $1650\text{ cm}^{-1}$ , in dem die C=O-Streckschwingungen liegen. Carbonylschwingungen werden im undegradierten Kohlenwasserstoffionomer nur aus dem Grundgerüst erwartet. Carbonsäure-„Fehlstellen“, wie sie für Nafion<sup>®</sup> und Analoge bekannt sind und bereits diskutiert wurden, schließt die Herstellung der s-PEK-Materialien, die im letzten Schritt sulfoniert werden, aus. Perrot et al. [86] schreiben die C=O-Schwingung für s-PEEK-Material den Banden bei etwa  $1652\text{ cm}^{-1}$  zu.

Signale im Bereich von  $1500\pm 40\text{ cm}^{-1}$  müssen aromatischen C=C Streckschwingungen zugeordnet werden. Speziell die Bande bei  $1479\text{ cm}^{-1}$  zeigt diese im Phthalazinon [81; 154; 155; 157] (P 730) und im Gerüstbenzol von P 730 und E 730 [86; 156]. Die gemessene Bande bei  $1070\text{ cm}^{-1}$  entspricht genau derjenigen, die von Zhang et al. [81] der aromatischen Ringschwingung zugeordnet wurde. Da eine weitere Ringschwingungsbande bei etwa  $990\text{ cm}^{-1}$  nur für P 730 detektiert wurde, gehört sie vermutlich zum  $\pi$ -System der Phthalazinonbrücke (vgl. [152]).

Der Bereich der Sulfon(säure)banden um etwa  $1300$  Wellenzahlen wurde bereits in Abbildung 45 betrachtet. Auch die aromatischen Sulfonsäurebanden sind nur schlecht aufgelöst und wahrscheinlich ein Resultat der Überlagerung vieler, um wenige Wellenzahlen verschobener Banden. Die rote Linie in Abbildung 48 zeigt die drei wichtigsten Banden auf. Zum einen das Dublett der anti-symmetrischen O=S=O-Streckschwingung, das sowohl von Sulfonbrücken als auch von Sulfonsäuregruppen herrühren kann. Es liegt bei etwa  $1307\text{ cm}^{-1}$  und  $1205\text{ cm}^{-1}$  [81; 156; 160]. Der symmetrische Anteil der Bande tritt bei etwa  $1090 - 1165\text{ cm}^{-1}$  [52; 81; 155; 156; 159; 160] auf. Diese ist in allen dargestellten Spektren aufgelöst zu erkennen. Wenn die Sulfonsäuregruppen in den Kanälen fixiert werden, sind ihre symmetrischen Kraftkonstanten weniger beeinflusst als die der antisymmetrischen Schwingung. Damit wäre wieder ein Hinweis auf die wechselwirkungsbedingte Verteilung besonders der geladenen oder stark dipolaren Anteile gefunden.

#### 4.3.4.4 IR-Untersuchungen an kommerziellen, degradierten s-PEK-Membranen

Da die s-PEK-Proben durch die Degradation in der MERA-Apparatur deutlich Massenverlust zeigen und von daher nicht von einer gleichbleibenden Dicke ausgegangen werden kann, ist ein quantitativer Vergleich der Spektren nicht sinnvoll.

Jedoch konnten qualitativ vier Beobachtungen gemacht und interpretiert werden:

Die in der MERA-Apparatur behandelten Membranproben zeigen durchweg eine bessere Auflösung in der Spektrenstruktur. Mit den bereits eingeführten Erläuterungen des Einflusses der Phasenseparation könnte auch diese Beobachtung begründet werden. Durch die extrem trockenen Bedingungen während der Behandlung mit Wasserstoffperoxid und durch die Bindungsbrüche, die bereits über die ESR-Spektroskopie nachgewiesen wurden (4.2), kollabieren Teile der Kanäle [34] und die Wechselwirkungen im Polymergerüst werden schwächer bzw. die Phasenseparation wird aufgehoben. Dadurch werden die Kraftkonstanten der einzelnen Bindungen einander ähnlicher. Sie zeigen kaum Abweichungen abhängig von der chemischen Umgebung der einzelnen Vertreter und schlagen sich in scharfen Banden nieder.

Im Laufe der Degradation entstehen zwei Banden, die in relativer Intensität zu den anderen Signalen zunehmen. Es handelt sich dabei einmal um ein Signal bei 1531 Wellenzahlen. In der Literatur wurden Phenoxyradikale bei etwa 1505 bis 1513  $\text{cm}^{-1}$  [161] detektiert. Ob diese allerdings so stabil sind, dass sie, wenngleich mit geringer Intensität, detektierbar bleiben, ist fraglich. Zudem ist der Unterschied von 30 Wellenzahlen nicht unbedingt mehr der gleichen Spezies zuzuordnen, es könnte sich jedoch gut um ein Folgeprodukt des mittels ESR nachgewiesenen Radikals handeln. Diese These kann aus den E 730-Spektren nicht geklärt werden, da der hier diskutierte Bereich dort in der Flanke der ausgeprägten C-H-Streckschwingungen liegt.

Über diese eher spekulativen Ansätze hinaus sind zwei weitere Aussagen konkret möglich.

Die zweite, neue Spezies wird bei 1725 Wellenzahlen im Bereich aromatischer Carbonsäuren [152] detektiert. Ihr Auftreten in zunehmender Intensität beweist somit eindeutig die Existenz des Reaktionsweges Abbildung 40 c). Die IR-Untersuchung der E 730-Proben zeigt diese Bande ebenso wie P 730, was auf den gleichen Angriffspunkt in beiden Materialien hinweist. Die Abnahme der Intensität in der C-O-C-Schwingungsbande in para-substituiertem Benzol (etwa 1016  $\text{cm}^{-1}$ ) bleibt hinter der Zunahme in der Carbonylbande zurück. Jedoch verbreitert sich das Signal, was auf zusätzliche Reaktionen an nicht-para-substituierten Ringen hinweist.

Die Neuausbildung einer Bande bei 1440  $\text{cm}^{-1}$ , die die Existenz von Quervernetzung im Sinne von S-O-S-Schwingungen bestätigen würde [162], ist nicht detektierbar.

#### **4.3.5 Einfluss der Vorbehandlung von polyaromatischen Proben**

Die Membranhersteller schlagen für alle Membranen eine Vorbehandlung vor, die Eduktreste durch Behandlung mit flüssigem Wasserstoffperoxid oder Ionenrückstände durch Kochen in Schwefelsäure aus dem Polymer waschen sollen. Im Fall der kommerziellen Membranen E 730 und P 730 wurden die Membranen wie in Kapitel 3.1.1 beschrieben zur Messung vorbereitet.

Durch ICP-Messungen der zum Ionenaustausch verwendeten, schwefelsauren Lösung konnten die in Tabelle 12 aufgelisteten Restionengehalte festgestellt werden. Die Probenmengen lagen bei etwa 10 mg, der Austausch erfolgt in genau 50 mL 0,5-molarer Schwefelsäure, so dass die Konzentration der Lösung wie angegeben auf die Masse des Polymers bezogen werden kann.

Tabelle 12: Metallionengehalt der Membranproben vor der Konditionierung nach Methode EN 11885 (ICP).

	<b>P 730</b> <b>(mg·L<sup>-1</sup>)</b> <b>(Lsg.)</b>	<b>(µg·g<sup>-1</sup>)</b> <b>(Polymer)</b>	<b>E 730</b> <b>(mg·L<sup>-1</sup>)</b> <b>(Lsg.)</b>	<b>(µg·g<sup>-1</sup>)</b> <b>(Polymer)</b>	<b>Nachweis-</b> <b>grenze</b> <b>(mg·L<sup>-1</sup>)</b>
Kobalt	< 0,002	< 0,12	< 0,002	< 0,01	0,002
Chrom	0,057	3,37	0,012	0,02	0,002
Kupfer	0,040	2,36	0,018	0,03	0,002
Eisen	0,85	50,20	0,092	1,60	0,003
Mangan	0,46	27,17	0,003	0,01	0,002
Nickel	0,15	8,86	0,047	0,08	0,001
Zinn	0,089	5,26	0,051	0,09	0,002

Um den Einfluss der Metallionen auch auf die Degradation von polyaromatischen Membranen beurteilen zu können, wurden die Ionomere sowohl mit als auch ohne Vorbehandlung in der MERA-Apparatur zersetzt.

Der Einfluss der Vorbehandlung wirkt sich auf die ESR-Spektren aus. Abbildung 49 zeigt die Spektren der *in-situ*-Zersetzung nach 24 h bei 80 °C ohne (grau) und nach Vorbehandlung (schwarz).

Während die protonierte Probe das bereits vorgestellte Signal (4.2.2) bei  $g=2,004$  zeigt, ergibt die unvorbehandelte eine starke, unaufgespaltete Linie bei einem  $g$ -Faktor von etwa 2,51. Dieser entspricht einem typischen Wert für ein Übergangsmetall mit halb gefüllter d-Schale [57], wie Eisen oder Kupfer, die nachweislich (Tabelle 12) im Polymer vorhanden sind. Dieses wird offensichtlich bevorzugt oxidiert und verhindert so die Radikalbildung im Polymer.

Aoki et al. gingen diesem Phänomen bereits in Nafion<sup>®</sup> auf den Grund [32]: Die Membran wurde mit Platin- und Eisenionen ausgetauscht, aber auch im protonierten Zustand verwendet. Die Reaktion wurde am meisten durch Eisen, am wenigsten durch Platin beschleunigt. Eine Mischung der beiden Metalle zeigte keinen Einfluss auf die Zersetzung. Daraus wurde geschlossen, dass Eisen an protonierten Sulfonsäuregruppen die Radikalbildung aus Wasserstoffperoxid beschleunigt. Platin dagegen hat keinen oder einen verlangsamen Einfluss. Wahrscheinlich kommt es zur Reaktion mit Wasserstoffperoxid (Fenton-Reaktion) bzw. mit Radikalen. Dabei wird das Metall je nach Bedingungen reduziert oder oxidiert, während Radikale gebildet bzw. vernichtet werden.

Für die ESR-Messungen von E 730 und P 730 würde dies bedeuten, dass die in manchen Oxidationsstufen ESR-aktiven und in ausreichender Menge vorhandenen Übergangsmetallionen ihr Signal mit der Zeit ändern müssten. In der Tat zeigt das ESR-Signal über die ersten 24 h *in-situ*- und die ersten 2 h MERA-Zersetzung Intensitätszu- und abnahmen, sowie minimale *g*-Faktor-Verschiebungen. Danach scheinen die Ionen ausgewaschen und die Degradation des Polymermaterials, wie bereits beschrieben, setzt ein.

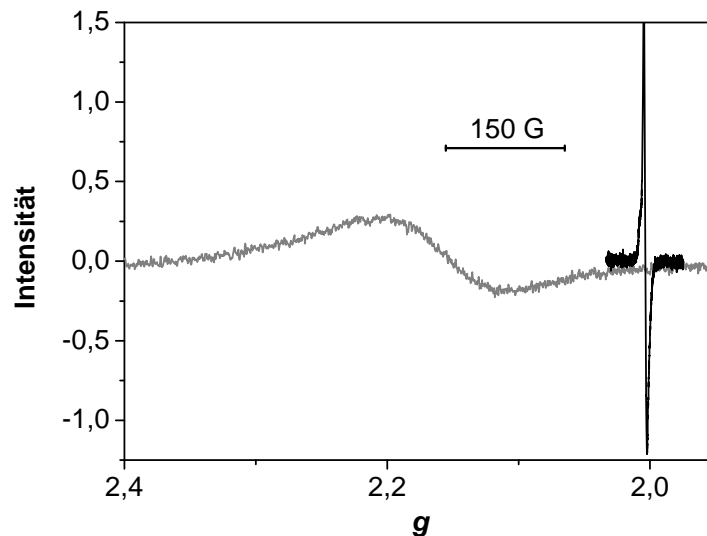


Abbildung 49: Vergleich der ESR-Signale von s-PPEK (P 730) mit (schwarz) und ohne (grau) Vorbehandlung nach der *in-situ*-Zersetzung mit Wasserstoffperoxid über 24 h bei 80 °C.

#### 4.4 Zeitabhängigkeit der *in-situ*-Zersetzung

Die qualitativen Betrachtungen zur Zersetzung sowohl durch scherkraftinduzierten Kettenbruch als auch durch die Wechselwirkung mit gasförmigem Wasserstoffperoxid wurden bereits in Kapitel 4.2 vorgenommen. Nachfolgend soll nun die Zeitabhängigkeit der Degradation durch Diskussion der Spinkonzentration vorgestellt werden.

Abbildung 50 zeigt die zeitliche Entwicklung der Spinkonzentration konkret am Beispiel von E 730 auf. Innerhalb der ersten 13 h wurde das Polymer auf die im Reaktor bei 80 °C vorherrschenden 1,8% r. h. konditioniert, wie in Kapitel 3.1.4 beschrieben. Dadurch bildet sich die Radikalkonzentration rein aus Polymerkettenbrüchen unter innerer Spannung (Scherkraft) aus. Sie liegt etwa bei  $0,5 \cdot 10^{17}$  Spins·g<sup>-1</sup> Polymer.

Der Zeitpunkt des Austauschs von Wasser im Sättiger gegen Wasserstoffperoxidlösung ist in Abbildung 50 deutlich markiert. Danach erhöht sich die Spinkonzentration wesentlich (für E 730 um einen Faktor 7), was für eine chemische Zersetzung (4.2.2) in oxidativer Atmosphäre spricht.

Abbildung 50 zeigt zudem, dass sich auch in der Zersetzung mit Wasserstoffperoxid ein Sättigungswert ( $[M]_{\max}$ ) einstellt. Dieser setzt sich additiv aus dem Wert der scherkraftinduzierten ( $[M]_{\max,\text{strain}}$ ) und dem der chemisch induzierten Radikalbildung ( $[M]_{\max,\text{chem}}$ ) zusammen.

Für die Auswertung der Ergebnisse aus der chemischen Zersetzung kann aus diesem Ergebnis geschlossen werden, dass für jede Probe der zunächst  $[M]_{\max,\text{strain}}$  bestimmt und schließlich von der gemessenen Gesamtradikalkonzentration abgezogen werden muss (vgl. Tabelle 15).

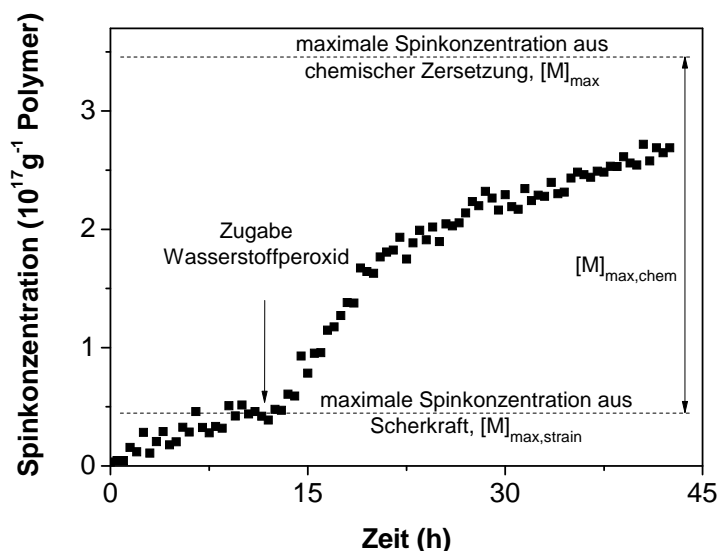


Abbildung 50: Zeitabhängige Entwicklung der Spinkonzentration [ $\bullet$ MOH] auf s-PEEK (E 730). Bis 13 Stunden im trockenen Stickstoffstrom, danach befeuchtet mit 3 gewichtsprozentiger, wässriger Wasserstoffperoxidlösung (5 °C) bei 65 °C.

Die meisten bisherigen Experimente zur beschleunigten Zersetzung von Membranmaterialien mittels Wasserstoffperoxid bedienen sich der Bestimmung des Massenverlusts zur Quantifizierung. Die Untersuchungen mittels ESR-Spektroskopie zeigen, dass darin bereits nach etwa 5 Minuten Signale gemessen werden konnten, während die kleinste detektierbare Massenverringernug von 0,1 mg erst nach 24 h auftrat. Der neue Aufbau erlaubt also eine 300-mal schnellere bzw. feiner aufgelöste Detektion der Zersetzung.

Abbildung 51 zeigt die Entwicklung der Spinkonzentration für E 730 (s-PPEK) und P 730 (s-PEEK), die nach der in Kapitel 3.3.2 beschriebenen Methode aus den in 4.2.2 diskutierten Signalen errechnet wurde. Da jede Messung einer Serie unter konstanten Bedingungen erfolgt, ist der relative Fehler in der Datenreihe nahe der unteren Fehlergrenze von 10% [116].

Mit dem bloßen Auge lassen sich aus dieser Kurve bereits zwei Parameter ohne Anpassung oder kinetische Näherungen herauslesen: Zum einen die Anfangssteigung der Radikalkonzentration  $R$  im Bereich des linearen Anstiegs. Sie kann als Maß für die chemische Inertheit des Materials ver-

standen werden. Darüber hinaus stellt sich ein Sättigungswert  $[M]_{\max, \text{chem, opt}}$  durch die Konkurrenz zwischen Radikalbildung und -vernichtung ein.

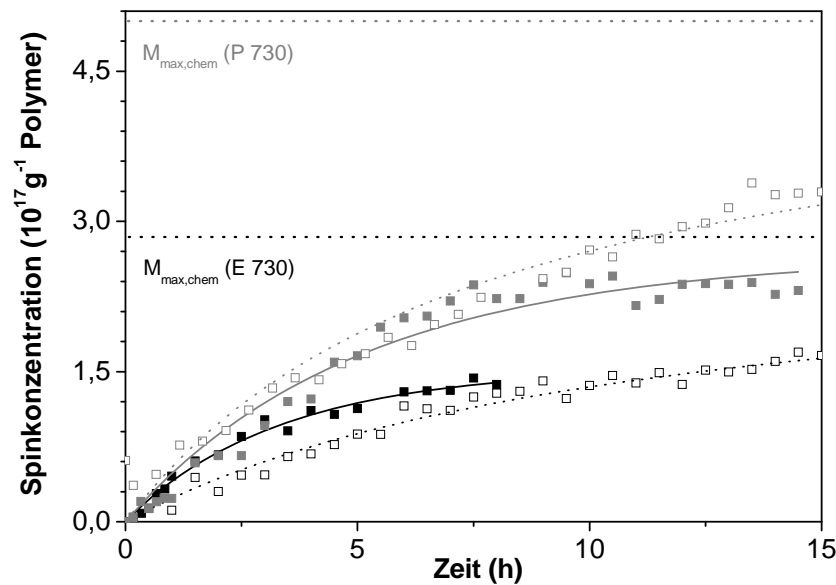


Abbildung 51: Zeitliche Entwicklung der Spinkonzentration  $[^*MOH]$  von s-PEEK (E 730, schwarz) und s-PPEK (P 730, grau) bei 65 °C (offene Quadrate) und 80 °C (volle Quadrate) im *in-situ*-Aufbau. Durchgezogene Linien zeigen den Fit nach Gleichung (28), gepunktete repräsentieren die Kurvenanpassung nach Gleichung (31).

Tabelle 13 zeigt die aus der Graphik abgelesenen Daten für P 730 und E 730. Sie unterscheiden sich für die beiden Proben eindeutig: Der  $R$ -Wert der Membranen ist bei 80 °C beinahe doppelt so hoch für E 730, bei 65 °C dagegen etwa gleich dem von P 730. In beiden Proben ist  $[M]_{\max, \text{chem, opt}}$  bei 80 °C wesentlich größer als bei 65 °C, wobei die Sättigung noch nicht vollständig erreicht ist. Deshalb ist ein großer Fehler in dieser Größe zu erwarten. Folglich bietet dieses Verfahren keine Möglichkeit, geringfügige Abweichungen zu erfassen. Es bietet sich also die automatische Datenanpassung aus Kapitel 2.5.3 nach den in Kapitel 2.5.3 hergeleiteten Gleichungen (28) und (31) an. Das zugrunde gelegte Modell ermöglicht ebenfalls Aussagen über die beiden Parameter und geht sogar noch einen Schritt weiter: es lässt nicht nur die aus der Graphik ablesbare Spinkonzentration als Überlagerung von Radikalbildung und Rekombination zu  $([M]_{\max, \text{chem, opt}})$ , sondern erlaubt die Abschätzung der auf der Membran zum Radikalangriff zur Verfügung stehenden Plätze  $[M]_{\max, \text{chem}}$ . Die Gesamtreaktionskonstante der Radikalbildung  $k_{\text{Form}}$  sowie der Vernichtung der Radikale  $k_T$  können außerdem separat bestimmt und diskutiert werden. Damit hat sich die Auswertung gegen die optisch bestimmte Radikalbildungsrate  $R$  in zweierlei Hinsicht verbessert: Zum einen wird der reine Ablesefehler ausgeschlossen. Zweitens kann bei Proben, die einen langen, scheinbar linearen Anstieg der Radikalkonzentration aufweisen, bereits ein Einfluss der Terminationsrate  $k_T$  gegeben sein, der sich graphisch in  $R$  nicht erfassen lässt.

Über die Zerlegung der Spektren in einzelne Kurven können die Anteile der einzelnen Signale zur Gesamtspinkonzentration bestimmt und auch bevorzugte Angriffspunkte in den folgenden Kapiteln diskutiert werden.

Tabelle 13: Anfangsrate der Radikalbildung  $R$  und maximale Spinkonzentration von s-PEEK (E 730) and s-PPEK (P 730) (durch optische Abschätzung aus Abbildung 51).

Probe	T (°C)	$[M]_{\text{max.chem.opt}}$ ( $10^{17}$ Spins $\text{g}^{-1}$ )	$R$ ( $10^{16}$ Spins $\text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ )
s-PEEK	65	1,7	3,4
	80	2,8	4,0
s-PPEK	65	2,4	4,0
	80	4,9	2,0

#### 4.4.1 Schnelltests

Da die beschleunigte Zersetzung von Membranen kosten- und zeitsparend verlässliche Ergebnisse liefern soll, wurden die Membranen zunächst einem Schnelltest unterzogen. Das heißt, die Membranen wurden auf die entsprechende Feuchte 12 (80 °C) bis 18 h (65 °C) konditioniert. Der graphisch ermittelte Sättigungswert  $[M]_{\text{max, strain}}$  wurde als Basis von allen 49 äquidistanten Werten der chemischen Zersetzung über 24 h abgezogen (vgl. 4.4). Die so erhaltenen Kurven wurden gemäß Gleichung (28) angepasst. Vorzugsweise bei 65 °C ergab sich für viele Ionomere die Radikalvernichtungsrate  $k_T$  zu null (Tabelle 15). Um die Fitfunktion um einen Parameter zu reduzieren und damit das Ergebnis weniger fehlerbelastet zu erhalten, wurde in diesen Fällen Gleichung (31) herangezogen.

Tabelle 14: Zirkongehalt der dotierten Membranproben nach Zirkon EN ISO 11885 (AAS-ICP).

	Einwaage (mg)	Zirkon ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	Zirkon ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ Polymer)
s-PSU	14,3 (+ 2,5 mL $\text{H}_2\text{SO}_4$ , aufgefüllt auf 50 ml)	6,93 +/- 0,34	24,23
SFS	200,7 (+ 5 mL $\text{H}_2\text{SO}_4$ , aufgefüllt auf 50 ml)	22,3 +/- 0,6	5,56



Tabelle 15: Übersicht über alle Membranergebnisse.

Probe (EW)	T / °C	[M] <sub>max, strain</sub> (10 <sup>16</sup> Spins g <sup>-1</sup> )	[M] <sub>max, chem</sub> (10 <sup>17</sup> Spins g <sup>-1</sup> )	k <sub>Form</sub> (10 <sup>-19</sup> g spin <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	k <sub>T</sub> (10 <sup>-19</sup> g spin <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	2k <sub>Form</sub> [M] <sub>max, chem</sub> <sup>2</sup> (10 <sup>16</sup> Spins g <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> )
SFS	65	0,1	0,32±0,056	35,59±19,09	2,93±3,73	0,73±0,47
	80	0,2	0,32 (fix)	21,37±3,04	9,39 ±6,48	0,44±0,06
-PBI	80	7,0	15,67±0,86	5,05±1,03	0,03±0,07	248,00±57,44
-PBI +Zr	80	6,0	15,67 (fix)	0,51±0,01	→0	25,05±0,49
<b>s-PEEK</b> (1111)	80	5,4	2,75 (fix)	0,56±0,01	0,80±0,21	0,85±0,02
(757)	65	28,0	7,98±4,174	0,05±0,06	→0	0,64±1,01
	80	24,4	7,98 (fix)	0,13±0,01	1,50±0,12	1,66±0,13
(556)	80	2,3	2,75 (fix)	1,3±0,1	→0	1,97±0,15
E 730	65	8,6±1,9	2,91±1	1,6±0,1	→ 0	2,5±0,2
(820)	80	2,3±0,9	2,91 (fix)	2,9±0,1	2,1±0,5	4,7±0,2
<b>s-PEKH</b> (750)	65	1,8	5,28±0,1	1,75±0,17	→0	9,76±0,95
	80	12,4	5,28 (fix)	0,80±0,03	→0	4,46±0,17
(556)	65	2,3	5,76±0,25	0,42±0,05	→0	2,79±0,41
	80	9,0	5,76 (fix)	0,73±0,01	→0	4,84±0,07
-Blend	65	10,0	7,98±0,5	0,175±0,028	→0	2,23±0,45
	80	10,3	7,98 (fix)	0,104±0,003	5,3±0,4	1,32±0,04
P 730	65	10,3±1,4	4,80±1	1,3±0,2	→ 0	6,2±0,8
(680)	80	6,1±0,3	4,80 (fix)	1,2±0,1	0,7±0,2	5,4±0,3
<b>s-PSU</b> (20000)	65	2,5	2,96±0,11	0,78±0,08	→0	1,37±0,17
	80	3,7	2,96 (fix)	0,52±0,01	1,03±0,13	0,91±0,02
(862)	65	0,8	2,48±0,06	1,11±0,07	→0	1,37±0,11
	80	3,8	2,48 (fix)	0,93±0,02	0,08±0,09	1,14±0,02
-BP-PBI	80	0	3,85±0,11	0,84±0,08	→0	2,49±0,28
-BP- PBI+Zr	80	0,54	3,85 (fix)	3,43±0,67	33,63±7,65	8,79±1,72

Zum Vergleich der am ICVT mit Zirkon dotierten Proben mit denen, die noch andere Übergangsmetalle (Tabelle 12) aus dem Produktionsprozess enthalten, wurde zunächst mittels AAS-ICP die Menge an im Polymer verbliebenen Metall bestimmt, die Tabelle 14 zeigt. Sie liegt mit 5 bis

24 mg·g<sup>-1</sup> Polymer um zwei bis drei Größenordnungen höher als die aus der Produktion im Ionomer verbliebenen (vgl. Tabelle 12).

Tabelle 15 zeigt die Ergebnisse der Kurvenanpassung aller Messungen bei 0,1 mW im Überblick. Die maximale Spinkonzentration  $[M]_{\max, \text{chem}}$  wird zusätzlich in die drei bis vier Beiträge der Einzelkomponenten zerlegt und mit Hilfe der ebenfalls am ICVT bestimmten bzw. der aus den Datenblättern entnommenen Glasübergangstemperaturen  $T_g$  betrachtet (Tabelle 16).

Zunächst sollen jeweils die kommerziellen Membranen in aller Ausführlichkeit diskutiert werden, um anschließend die Diskussion der anderen Membranen verkürzt vornehmen zu können.

#### 4.4.1.1 Scherkraftinduzierte Radikalbildung

Für P 730 und E 730 liegt die scherkraftinduzierte Spinkonzentration ( $[M]_{\max, \text{strain}}$ ) einen Faktor 3 bis 12 unter der, die die Reaktion mit Wasserstoffperoxid bewirkt ( $[M]_{\max, \text{chem}}$ , 4.4). Das Verhältnis der beiden Werte hängt von Materialmorphologie und Feuchte ab und kann von daher aus der Strukturformel ebenso wenig abgeschätzt werden wie der Absolutwert für  $[M]_{\max, \text{strain}}$ .

Die Werte liegen für E 730 für beide Temperaturen unter denen von s-PPEK, was sich aus den unterschiedlichen Spannungen in den Polymerketten begründen lässt: P 730 weist eine um fast 70 °C höhere Glasübergangstemperatur (Tabelle 16, [163]) auf. Mit seiner planaren, sperrigen Phthalazinonbrücke und seiner höheren Molmasse ist die Beweglichkeit der Polymerketten reduziert [12]. Entsprechend sieht sich das Material größerer, innerer Spannung ausgesetzt als E 730 mit seiner größeren Kettenbeweglichkeit. Der von Meyer et. al. [63] beobachtete Effekt des Sulfonierungsgrades auf die Aktivierungsenergie der „thermischen Degradation“ von s-PI beeinflusst ebenso den Bindungsbruch in s-PEK-Materialien: Der höhere Sulfonierungsgrad von P 730 (EW 680) führt zu höheren Werten als in E 730 (EW 820). Letzteres kann dem scherkraftinduzierten Kettenbruch besser durch Reorientierung der Ketten ausweichen. Allerdings ist dies nur bei ausreichender Feuchte möglich. Wird diese reduziert, z. B. durch Temperaturerhöhung im Reaktor, schrumpfen die Ketten enger zusammen als dies in Materialien mit voluminösen Gruppen (P 730) der Fall sein kann. Dadurch wird die Beweglichkeit überproportional eingeschränkt und der Bindungsbruch erfolgt häufiger. Tatsächlich führt eine Temperaturerhöhung von 65 auf 80°C zu einem nur um einen Faktor 2 (P 730) verringerten  $[M]_{\max, \text{strain}}$ , während in E 730 ein Faktor 3 (E 730) gemessen wird. Die Verringerung des Wertes kommt aus der erhöhten Kettenbeweglichkeit bei höherer Temperatur, die sich auch in der größeren Rekombinationsrate niederschlägt, wie in Kapitel 4.4.1.4 erläutert wird. Hier soll allerdings ein erster Bezug auf die jeweiligen Werte hergestellt werden, da dies die Diskussion wesentlich vereinfacht. Es sind dann nämlich drei Gruppen von Polymeren zu unterscheiden. Zum einen die bereits diskutierten zu denen neben P und E 730 noch s-PEEK (757) gehört. Sie zeigen

bei der höheren Temperatur eine erniedrigte Radikalzahl aus Kettenbrüchen und gleichzeitig eine deutlich erhöhte Rekombinationsrate. Beides weist auf höhere Kettenbeweglichkeit hin. Das heißt, es wird zwar bei höherer Temperatur das Grundgerüst stärker gespalten, da die Ketten jedoch beweglich genug sind, um sich zur Rekombination anzunähern, sinkt insgesamt die Radikalkonzentration.

Die zweite Gruppe zeigt mit der steigenden Temperatur auch einen deutlichen Anstieg in der scherkraftinduzierten Radikalkonzentration. In den beiden s-PEKH-Membranen beispielsweise steigt der Wert um einen Faktor 6 (750) bzw. 3 (556), in s-PSU (862) immerhin auf das 1,5-fache. Offensichtlich wirkt sich bei ihnen die durch die höhere Temperatur eingestellte niedrigere Feuchte ungehindert aus. Das heißt, die Ketten sind nicht beweglich genug, um entweder aneinander vorbeizugleiten oder durch Rekombination abzureagieren. Dieses Verhalten wird bestätigt von den extrem kleinen (0,08 oder 0) Rekombinationsraten in diesen Proben.

Für die SFS-, s-PSU- (20000) und s-PEKH-Blendmembran lässt sich nicht beurteilen, ob die Reduzierung der Feuchte, also der vermehrte Kettenbruch, oder die Erhöhung der Temperatur, also die verbesserte Rekombination, dominiert. In der s-PEKH-Blendmembran scheinen sich beide Effekte bei höherer Temperatur auszugleichen. Sie zeigt ebenfalls einen sehr geringen Temperatureffekt, was sich auf die Versteifung des Materials durch die Blendbrücken zurückführen lässt. Dies bestätigt auch das im Vergleich zu den reinen Membranen meist deutlich erhöhte  $[M]_{\max, \text{strain}}$  der Blendmembranen. Die Ausnahme bildet hierbei s-PSU, dessen Blendmembran sogar eine Verringerung zeigt. Eventuell liegt dies jedoch daran, dass diese Membran wahrscheinlich nicht effektiv geblendet werden konnte, wie bereits aus der Art des ESR-Signals vermutet wurde (4.2.4).

#### 4.4.1.2 Reaktionskonstante der Radikalbildung

Bei 65 °C statt 80 °C verringert sich  $k_{\text{Form}}$  für s-PEEK (E 730) auf etwa die Hälfte. Unter den in 2.5.3 getroffenen Annahmen hebt sich der Temperatureinfluss auf die Gleichgewichtskonstanten  $k_1/k_{-1}$  und  $k_2/k_{-2}$  etwa auf. Damit wird  $k_{\text{Form}}$  durch  $k_3$  bestimmt. Die Tatsache, dass sich  $k_3$  in dem gegebenen Temperaturintervall um den Faktor 2 ändert, legt nahe, dass der Angriff auf s-PEEK (E 730) eine Energiebarriere überwinden muss. Für s-PPEK (P 730) dagegen zeigt sich  $k_{\text{Form}}$  temperaturunabhängig, weshalb seine Aktivierungsenergie viel kleiner sein muss.

Aus dem Vergleich der  $k_{\text{Form}}$ -Werte aus Tabelle 15 lassen sich noch weitere Ergebnisse ablesen: Zum einen ergibt sich eine umso größere Radikalbildungsrate, je höher der EW der sonst strukturgleichen Polymeren ist. Dieses Verhalten wurde bereits für s-PI-Membranen gefunden [140].

Das Blenden von Membranen verringert die Reaktionskonstante der Radikalbildung.

Der Effekt des Dotierens verhält sich gegenläufig für SFS und s-PSU. Ob dies durch den Einfluss des Blendens oder des Dotierens ausgelöst wird, kann nicht beurteilt werden.

Wird die temperaturbedingte Änderung Radikalbildungskonstanten ( $k_3(80\text{ °C})/k_3(65\text{ °C})$ ) als Maß für die Aktivierungsenergie verstanden, lassen sich alle Membranen gemäß ihrer Fähigkeit zur Radikalbildung mit Wasserstoffperoxid einreihen. Nachfolgende Auflistung zeigt alle bei zwei Temperaturen untersuchten Ionomere in der Reihenfolge zunehmender Aktivierungsenergie:

s-PEKH (750) < s-PEKH-Blend < SFS < s-PSU (20000) < s-PSU (862) < P 730 < s-PEKH (556) < E 730 < s-PEEK (757)

Das erste Polymer ist damit am wenigsten inert gegen den radikalischen Angriff. Wie bereits mehrfach erwähnt, lässt dies jedoch keine vollkommene Beurteilung seiner Stabilität zu.

#### 4.4.1.3 Maximale Spinkonzentration

$[M]_{\max, \text{chem}}$  von s-PPEK (P 730) ist mit  $2,8 \cdot 10^{17}$  Spins·g<sup>-1</sup> doppelt so hoch wie für s-PEEK (E 730). Die folgende Berechnung soll dieses Ergebnis bezüglich seiner Richtigkeit und damit die Gültigkeit des kinetischen Modells verdeutlichen: Die durchschnittliche Probenmasse liegt bei etwa 7 mg, wobei beide Seiten der 0,4 cm mal 3,0 cm großen Membranstücke dem radikalischen Angriff zur Verfügung stehen. Damit bildet jeder Quadratcentimeter etwa  $0,8 \cdot 10^{15}$  Spins aus, auf einem Quadratnanometer s-PEEK (E 730) finden 8 Spins, auf der gleichen Fläche s-PPEK (P 730) 14 Radikale Platz.

Werden diese Werte mit der Literatur verglichen, die sich mit dem Schneiden von Polymeren zur ESR-Untersuchung von Polymeren beschäftigt, zeigen diese die gleiche Größenordnung:  $10^{13}$  Spins·cm<sup>-2</sup> finden sich in Polyethylenterephthalat [164],  $10^{15}$  Spins·cm<sup>-2</sup> in verdichtetem Polyethylen [165]. Die Ionomeroberfläche sättigt folglich mit radikalischen Defekten. Dies unterstützt die Idee des zugrunde gelegten Langmuir-Mechanismus und damit das darauf aufbauende kinetische Modell. Verfolgt man dieses weiter, lässt sich eine Begründung finden, warum perfluorierte Proben bisher keine radikalischen Defekte zeigen: Zum einen weist zum Beispiel Polyfluoroethylen (Teflon<sup>®</sup>), das unsulfonierte Homologe von Nafion<sup>®</sup> einen derart starken hydrophoben Charakter auf, dass die Interaktion und Reaktion mit Wasserstoffperoxid unterdrückt [64] wird. Teflon<sup>®</sup>-beschichtete Gefäße sind deshalb das Mittel der Wahl zur Lagerung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Des Weiteren wird die im Modell vorgesehene Sauerstoff-Oberflächen-Wechselwirkung durch die hohe Elektronendichte des Fluors und dessen Abschirmeffekt unterdrückt.

Unter Berücksichtigung aller Werte von  $[M]_{\max, \text{chem}}$  in Tabelle 15 lässt sich außerdem schließen, dass die Anzahl der freien Plätze für den radikalischen Angriff in Blendmaterialien um einen Faktor 0,3 - 0,4 in Kohlenwasserstoff- und um das 50-fache in teilfluorierten Membranen steigt. Wie die

scherkraftinduzierte Radikalbildung nahelegt, sind die Polymerketten in Blendmembranen weniger beweglich. Dadurch wird die Packungsdichte des Polymers verringert und das vorbeiströmende Wasserstoffperoxid kann tiefer in das Material eindringen. Auf diese Weise stehen mehr Angriffspunkte zur Verfügung. Da die Dotierung höchstwahrscheinlich die Packungsdichte des Polymers nicht beeinflusst (Tabelle 16), lässt sich damit ebenfalls die unveränderte und deswegen für die Fits fixierte Radikalkonzentration begründen.

E 730 (820) ↔ s-PEEK (757) ↔ s-PEKH (750) ↔ s-PSU (862) sowie s-PEEK (556) ↔ s-PEKH (556) weisen vergleichbare EW-Werte auf, unterscheiden sich jedoch im Aufbau ihrer Wiederhol-einheit. Alle  $[M]_{\text{max,chem.}}$ -Werte liegen in der gleichen Größenordnung und unterscheiden sich nur maximal um den Faktor 3. Innerhalb der s-PEKH-Gruppe liegt der Unterschied um  $5,5 \cdot 10^{17}$  Spins·g<sup>-1</sup> unter 10% über dem EW-Bereich von 200. Für s-PEEK und auch s-PSU liegen mit Ausnahme der Probe s-PEEK (757;  $8,0 \cdot 10^{17}$  Spins·g<sup>-1</sup>) alle Werte in einem ähnlich engen Bereich um  $2,5 \cdot 10^{17}$  Spins·g<sup>-1</sup>. Daraus lässt sich schließen, dass der Aufbau der Wiederholungs-einheit, also nicht nur die Art, sondern auch die Anzahl der darin enthaltenen Strukturelemente, die Ausbildung radikalischer Defekte deutlich mehr beeinflusst als der Sulfonierungsgrad.

Da gerade s-PEEK mit dem höchsten Anteil der labilen Ethergruppe mit der Probe 757 einen der-artigen „Ausreißer“ zeigt, liegt die Vermutung nahe, dass die Effektivität des Angriffs auf den Ether vom pH abhängt und für den entsprechenden Wert von 1,8 meq·g<sup>-1</sup> sein Maximum erreicht.

#### 4.4.1.4 Rekombination

Grundsätzlich wird die Rekombinationsrate  $k_T$  bei kleineren Temperaturen niedriger erwartet. Wie bereits erwähnt, geht sie bei 65 °C für beide Membranen gegen null. Bei 80 °C ist  $k_T$  für s-PEEK (E 730) dreimal höher als für s-PPEK (P 730). Es liegt die Vermutung nahe, dass die Rekombination in s-PPEK (P 730), das mit seiner steifen Phthalazinonbrücke den Polymerketten weniger Beweglichkeit bietet, sterisch gehemmt und damit geringer ist. Ein Maß für die Beweglichkeit der Ketten im Polymer bietet, wie bereits diskutiert, auch sein  $T_g$ -Wert. Dieser ist umso höher, je höher die Packungsdichte, je voluminöser die Substituenten also je geringer die Kettenbeweglichkeit. S-PPEK (P 730) weist in der Tat eine im Vergleich zu s-PPEK (P 730) um gut 70 °C erhöhte Glas-übergangstemperatur auf und bestätigt somit den Zusammenhang.

Auch alle anderen Membranproben zeigen bei 65 °C niedrigere Rekombinationsraten als bei 80 °C, wenn die Ketten thermisch mobiler sind. SFS zeigt als einzige Membran bereits bei 65 °C Rekombination, was hohe Kettenmobilität voraussetzt. Dies hatte bereits die geringe Scherkräft-radikalzahl nahegelegt.

Werden die kommerziellen Proben außer acht gelassen, führt eine Abnahme des EW-Wertes zu einer Verringerung der Rekombination. s-PEKH zeigt in den Proben des ICVT die geringere Re-

kombination. Offensichtlich ist auch ohne die sperrige Phtalazinonbrücke die Kettenbeweglichkeit in s-PEKH eingeschränkt und Reaktion radikalischer Defekte an den Kettenenden damit örtlich nicht möglich. Dies bestätigen auch die Glasübergangstemperaturen (Tabelle 16): Vergleicht man die  $T_g$ s von s-PEEK und s-PEKH-Membranen gleichen EWs, so liegt für den geringeren Sulfonierungsgrad die Glasübergangstemperaturen für s-PEEK gut 30 °C unter dem von s-PEKH. Das heißt, die Ketten der 556-Proben sind in s-PEKH weit weniger beweglich und damit nicht zur Rekombination befähigt. Für die weniger sulfonierten Proben steigt die Glasübergangstemperatur in der s-PEEK-Serie um etwa 30 °C an, während sie für s-PEKH um etwa 10 °C absinkt. Dies bedeutet zum einen, dass im s-PEEK-Material der Einfluss des Sulfonierungsgrades auf die Kettenbeweglichkeit eine wesentlichere Rolle spielt. Wird noch der Wert von s-PEEK (1111) hinzugezogen, der wieder um 50 °C erniedrigt ist, kann dies nur bestätigt werden. Allerdings weisen die Ergebnisse auch darauf hin, dass selbst die Kenntnis der Glasübergangstemperaturen nur der groben Abschätzung des Membranverhaltens, nicht aber zu dessen Voraussage dienen kann.

Es zeigt sich, dass SFS-Blends und s-PSU-Blends die Rekombination ebenfalls um bis zu einen Faktor 30 verlangsamt ist. In s-PEKH-Kombinationsmaterial hingegen nimmt die Rekombination zwischen den Ketten zu. Dies ist sehr gut mit der um 40 °C verringerten  $T_g$  (Tabelle 16) in Einklang zu bringen, die die dazu nötige hohe Kettenbeweglichkeit bestätigt.

#### 4.4.1.5 Radikalbildungsgeschwindigkeit

Die Radikalbildungsgeschwindigkeit  $2k_{\text{Form}} \cdot [M]_{\text{max,chem}}^2$  erreicht bei 65 °C in s-PEEK (E 730) nur die Hälfte des Wertes von s-PPEK (P 730). Dies lässt sich bei vernachlässigbarer Rekombination nur durch die höhere Stabilität von s-PEEK (E 730) gegenüber s-PPEK (P 730) erklären. Bei 80 °C dagegen erfolgt die Radikalbildung in beiden Proben etwa gleich schnell. Da  $k_T$  jedoch dreimal so hoch in s-PEEK (E 730) ist, muss  $[M]_{\text{max,chem}}$  wesentlich kleiner sein. Es entsteht also quervernetztes (*cross-linked*), diamagnetisches Produkt, welches die Membranen starr und brüchig macht und somit den Massenverlust (vgl. Kapitel 4.4.2) begünstigt. S-PEEK (E 730) zeigte diesen schneller als s-PPEK (P 730), was darauf schließen lässt, dass mit fortschreitender Degradationszeit nicht mehr nur die chemische Inertheit die tragende Rolle im Abbaumechanismus spielt.

Dennoch kann die Radikalbildungsgeschwindigkeit  $2k_{\text{Form}} \cdot [M]_{\text{max,chem}}^2$  als Maß für die erste Abschätzung der Stabilität von Membranen bei einer bestimmten Temperatur dienen. Bei 65 °C nimmt sie innerhalb einer Probengruppe mit abnehmendem EW ab. Bei 80 °C sind die Tendenzen weniger eindeutig. Wieder zeigen die Blend-Membranen von SFS- und s-PSU mit ihrer Zunahme in der Reaktionsgeschwindigkeit einen gegenläufigen Effekt zur s-PEKH-Blend-Membran. Auch die Dotierung führt für SFS- zur Verlangsamung der Reaktion und damit genau in die andere Richtung wie für s-PSU. Dies zeigt auf, dass in die Radikalbildungsgeschwindigkeit einer Membran so viele Größen hineinspielen, dass eine Vorhersage nicht möglich ist. Wohl aber können die untersuchten

Proben aufgrund der erhaltenen Ergebnisse in der Reihe aufsteigender radikalischer Stabilität klassifiziert werden:

SFS-Blend << SFS-Blend+Zr << s-PSU-Blend+Zr < P 730 < s-PEKH (556) < s-PEKH (750) < E 730 < s-PSU-Blend < s-PEEK (556) < s-PEEK (757) < s-PEKH-Blend < s-PSU (862) < s-PSU (20000) < s-PEEK (1111) < SFS.

Die Aufreihung nach der Radikalbildungsrate in Kapitel 4.4.1.2 zeigt eine andere Reihenfolge, was eindeutig darauf hinweist, dass die Beurteilung der Gesamtstabilität eines Ionomers nicht allein an einem Parameter festgemacht werden kann. Vielmehr sollte ein stabiles Material sowohl wenige Angriffspunkte bieten (kleines  $[M]_{\max, \text{chem}}$ ) als auch die Wechselwirkung und Reaktion des Wasserstoffperoxids zu Radikalen unterdrücken (kleines  $k_{\text{Form}}$ ). Dies ist ein weiterer Hinweis auf den bereits in Kapitel 4.4.1.4 angesprochenen Aspekt, dass eine Voraussage des Degradationsverhaltens von strukturell ähnlichen Proben nicht möglich ist, sondern vielmehr alle Parameter des Abbaus einzeln betrachtet und diskutiert werden müssen (vgl. Kapitel 4.7).

#### 4.4.1.6 Bevorzugte Angriffspunkte

Um die Beiträge der einzelnen Signale genauer abschätzen zu können, wurden die Werte der Komponenten nach 24 h der Zersetzung mit Wasserstoffperoxid aus den Fits zueinander ins Verhältnis gesetzt. Diese Betrachtung erfolgte aus Messreihen, die mit Ausnahme der zirkondotierten Proben bei 0,1 mW gemessen wurden. Dadurch sollen Sättigungseffekte, wie sie in den Werten bei 4 mW auftreten können, gänzlich ausgeschlossen werden. Tabelle 16 zeigt die einzelnen Signalbeiträge, aus denen sich, über Vergleich mit Abbildung 40, Aussagen über bevorzugte Punkte des Angriffs in verschiedenen Materialien treffen lassen.

Nicht aus der Tabelle ersichtlich ist dabei folgendes Verhalten, welches sich aus den Einzelkurven ebenfalls herauslesen lässt (vgl. Abbildung 53): In allen Proben sättigt das Sulfonylradikal nach spätestens zwei Stunden. Das Phenylradikal sättigt außer in s-PSU als zweites nach maximal 10 h, während das Phenoxyradikal weitgehend allein den Anstieg auch über 24 h hinaus trägt. Für s-PSU sättigt das Phenoxyradikal schneller als das Phenylradikal. Getreu den bisher vorgeschlagenen und vielfach bestätigten Reaktionspfaden spricht das für eine höhere Stabilität des Ethers in Anwesenheit von Sulfongruppen, die jedoch einfacher gespalten werden als die Ketonbrücke. Durch die Zugabe von Sauerstoff zu den Proben mit radikalischen Defekten sättigt das Phenoxyradikal am stärksten, gefolgt vom Phenylsignal.

In den meisten Proben trägt das Sulfonylradikal nicht einmal 1% zum Gesamtsignal bei. Das Signal bei 2,004 dominiert in dreiteiligen Signalen das Gesamtergebnis. Einzige Ausnahme ist dabei wieder (vgl. Tabelle 11) E 730, welches nur bei 80 °C nach etwa 14-stündiger Degradationszeit seinen Radikalschwerpunkt vom Phenoxy- auf das Phenylradikal verschiebt. Eventuell haben sich

dann die elektronischen Verhältnisse durch Quervernetzung so weit verschoben, dass der bevorzugte Angriffspunkt zum Keton hin verschoben wird.

Tabelle 16: Signalbeiträge zu den einzelnen Membranergebnissen.

Probe (EW)	$T$ (°C)	$T_g$ (°C)	Signal $g \approx 2,0007$ (%)	Signal $g \approx 2,0040$ (%)	Signal $g \approx 2,0070$ (%)	Signal $g \approx 2,0180$ (%)
<b>SFS</b>	65		---	~100	---	---
	80		20	60	20	---
-PBI	80		5	19	2	74
-PBI +Zr	80		6	27	4	63
<b>s-PEEK (1111)</b>	80	153	5	42	53	---
(757)	65	216	11	88	~ 1	---
	80		12	87	~ 1	---
(556)	80	173	13	86	~ 1	---
E 730	65	150-160	15	84	~ 1	---
	80		50	49	~ 1	---
<b>s-PEKH (750)</b>	65	193	21	78	~ 1	---
	80		25	74	~ 1	---
(556)	65	204	12	87	~ 1	---
	80		10	89	~ 1	---
-Blend	65	162	13	83	3	---
	80		10	89	~ 1	---
P 730	65	220-240	16	83	~ 1	---
	80		15	84	~ 1	---
<b>s-PSU (20000)</b>	65	211	31	68	~ 1	---
	80		33	66	~ 1	---
(862)	65		35	64	~ 1	---
	80		42	57	~ 1	---
-BP-PBI	80	---	23	76	~ 1	---
-BP- PBI+Zr	80		49	50	~ 1	---



In reinem SFS liegt ebenfalls hauptsächlich das phenoxyartige Radikal vor. In seinen Blendmembranen dagegen dominiert das Signal bei 2,0180 (vgl. Abbildung 39), welches als Folgeradikal des Blendbrücken-Angriffs vorgeschlagen wurde (Kapitel 4.2.4). Dieses wird durch die Anwesenheit des Zirkons um beinahe 10% reduziert. Das spricht dafür, dass die Dotierung in der Tat den Angriff dirigiert, wie bereits in Kapitel 4.3.2 erläutert. Im dotierten Polymer erfolgt der Angriff seltener an der sonst stark begünstigten Brücke. Als weiteres bevorzugt ist die Stelle im Polymer, die zur Ausbildung eines phenoxyähnlichen Radikals führen kann. Diese verliert ebenfalls durch die Dotierung an Gewicht.

Die Proben von s-PEEK und s-PEKH weisen in etwa ein Verhältnis von Phenyl- zu Phenoxyradikal von 15:85 auf. Die Proben 1111 von s-PEEK sowie die Proben P 730 und s-PEKH (750) zeigen dabei einen wesentlichen Unterschied auf. In dem Material mit dem höheren Anteil an Etherbrücken nimmt auch eher das Signal bei 2,0040 zu, während sich im s-PEKH-Ionomer das Verhältnis in Richtung der Phenylspezies verschiebt. Dies passt sehr gut zu den Strukturverhältnissen und den Vorschlägen zu den bevorzugten Angriffspunkten: Die Etherbrücken werden in s-PEK-Material bevorzugt gespalten. Erst in zweiter Priorität erfolgt der Angriff auf die Ketonbrücke. Die Sulfonsäuregruppe bleibt relativ unbeeinflusst am Polymer. Sollte sie rekombinieren, würde das wegen der hohen Konzentration an Phenoxyradikalen bevorzugt zur Ausbildung einer O-S-O-Schwingung führen. Diese fehlt jedoch auch in den IR-Untersuchungen (4.3.4).

Im s-PSU-Material dagegen bestätigen die Signalverhältnisse die Andersartigkeit des Abbaus, der sich bereits aus den Signalverläufen angekündigt hatte: das Verhältnis von Phenyl- zu Phenoxyradikal, also von Sulfon- zu Etherangriff, liegt hier nahe bei 1:2. Der Etherangriff ist also durch die Sulfongruppen deutlich weniger begünstigt.

Das Blenden des Materials verschiebt das Verhältnis in Richtung der s-PEK-Ergebnisse, während die Zugabe von Zirkon den Angriff auf die Sulfongruppe deutlich erhöht. Die veränderten Signalanteile bei 2,004 könnten daher rühren, dass die schwachen Signale des PBI bei etwa diesem  $g$ -Faktor eine Rolle spielen, indem sie das Phenoxysignal überlagern. Eventuell ist das Ergebnis jedoch eine Folge der örtlichen Nähe im Polymer. Die polare  $\text{SO}_2$ -Gruppe könnte mit dem Zirkon-Ion wechselwirken. Zerfällt an ihm das Wasserstoffperoxid schneller als durch Wechselwirkung mit Membranmaterial, kann der Angriff direkt benachbart erfolgen.

#### 4.4.2 Langzeittests

Um das langzeitliche Degradationsverhalten der Membranen zu testen, wurden je ein Stück s-PPEK (P 730) und s-PEKH (EW 750) über eine Woche hinweg ohne Unterbrechung alle 30 Minuten gemessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 52 und Abbildung 53 dargestellt.

Beide Membranen zeigen dabei grundsätzlich gleiches Verhalten: Zunächst kommt es zum Anstieg der Spinkonzentration, bis nahezu an den Sättigungswert (Bereich I, 14 h für s-PPEK (P 730), 27 h für s-PEKH). In diesem Bereich spielen nur Radikalbildung und -vernichtung eine Rolle. Die Probe verfärbt sich in dieser Phase gelb (*cross linking*).

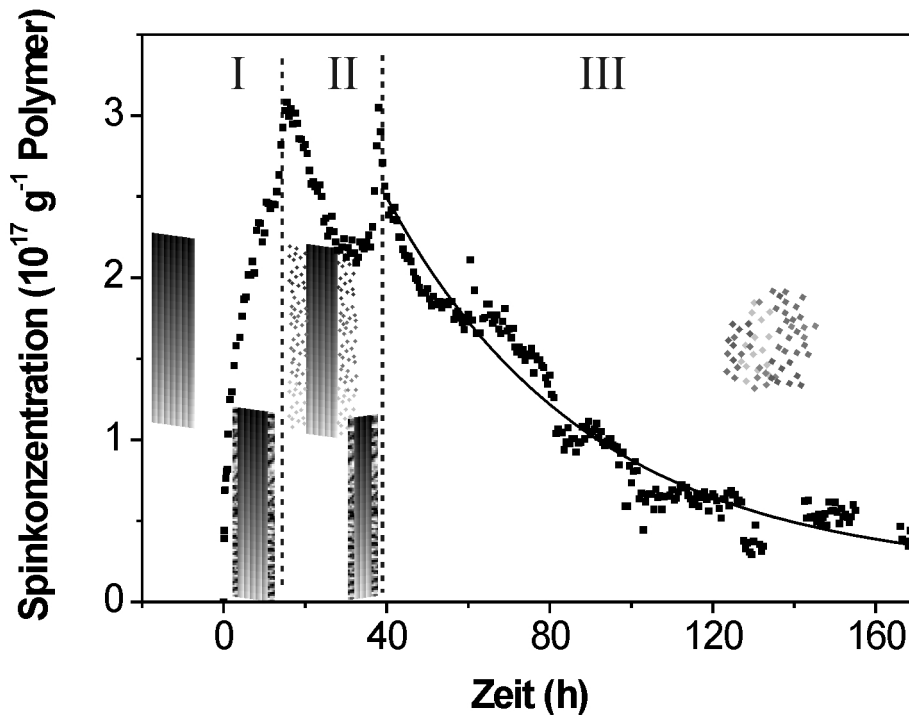


Abbildung 52: Langzeitliche Entwicklung der Spinkonzentration an s-PPEK (P 730) bei 80 °C. Ab 60 h erfolgt der exponentielle Abfall. Die Skizzen verdeutlichen die Idee des *Peel-Off*-Effektes: Die zunächst unversehrte ( $t < 0$ ), oberste Schicht der Membran wird geschwächt (0 - 15 h) und stückweise abgetragen. (15 - 30 h). Dadurch steht die nächste Schicht zum Angriff bereit (30 - 40 h) bis schließlich die innerste Schicht zerfällt (40 - 170 h). Die schwarze Linie repräsentiert den exponentiellen Zerfall.

Im Bereich II kommt auch der Massenverlust zum Tragen: Sobald der äußere Bereich des in Schichten abbauenden Membranmaterials durch die Radikalbildung und die rekombinatorische Quervernetzung ausreichend geschwächt ist, werden einzelne Stückchen der Lage abgetragen. Der Stickstoffstrom erleichtert diesen Vorgang, der zur Abnahme der Spinkonzentration führt. Danach steht dem vorbeigeführten Wasserstoffperoxid neues Ionomermaterial zum Angriff zur Verfügung, wodurch die Radikalkonzentration wiederum ansteigt. Auf diese Weise lässt sich das „oszillierende“ Verhalten der Kurve für s-PPEK (P 730) zwischen 15 und 30 h und für s-PEKH zwischen 27 und 75 h erklären. Der Übergang von Bereich eins nach zwei kann nicht vorhergesagt werden. Da mit zunehmender Materialschwächung der Abbau immer zufälliger erfolgt, sind Vorhersagen für den Übergang von Bereich I nach II nicht möglich. Je weiter die Degradation fortschreitet, desto schlechter reproduzierbar werden die Ergebnisse. Wann eine Oszillation auftritt, lässt sich im Voraus nicht bestimmen. Dass sie jedoch auftritt, bestätigen auch andere Untersuchungen jüngerer Zeit an verschiedenen Membranmaterialien. S-PI zeigt „einen auf der Mikrometerskala nicht gänz-

lich homogenen Abbauprozess“ [63], s-PEK-Materialien zeigen ebenfalls oszillierenden Abbau [166], und Nafion® degradiert in „wellenartiger Art und Weise“ [59]. Der schichtweise Austrag erklärt ferner die über die gesamte Degradationszeit konstante Elementzusammensetzung (Tabelle 10). Insgesamt erinnert der Vorgang an den radikalinduzierten Oberflächenprozess des Sonnenbrands, der schichtenweises Abschälen der Haut zur Folge hat. Er wird deshalb im Folgenden als *Peel-off-Effekt* bezeichnet.

Schließlich ist das Material soweit geschwächt, dass nur die Kernschicht der Probe übrig geblieben ist. Wenn die Membran schließlich nur noch in kleine Stücke zerfallen kann, repräsentiert die Radikalkonzentration einzig den Massenverlust (Bereich III) als exponentiellen Abfall. Für s-PPEK (P 730) beträgt die Zerfallskonstante etwa  $(50 \pm 3) \text{ h}^{-1}$ , wobei die Masse von anfänglich 6,5 mg auf weniger als 1 mg abfällt. Dass der Massenverlust in etwa der Abnahme in der Spinkonzentration entspricht, legt plötzlichen Massenverlust nahe. Der Massenverlust ist für s-PEKH etwa gleich, die Zerfallskonstante jedoch um einen Faktor 4 kleiner  $((12 \pm 1) \text{ h}^{-1})$ , was erklärt, warum die Einteilung der chemischen Inertheit nicht rein auf des Spinverhalten bezogen werden darf (s. o.).

Die Tatsache, dass s-PEKH als dickere Membran auch mehr Spitzen in der Spinkonzentration aufweist, bestätigt zusätzlich den *Peel-Off-Effekt*.

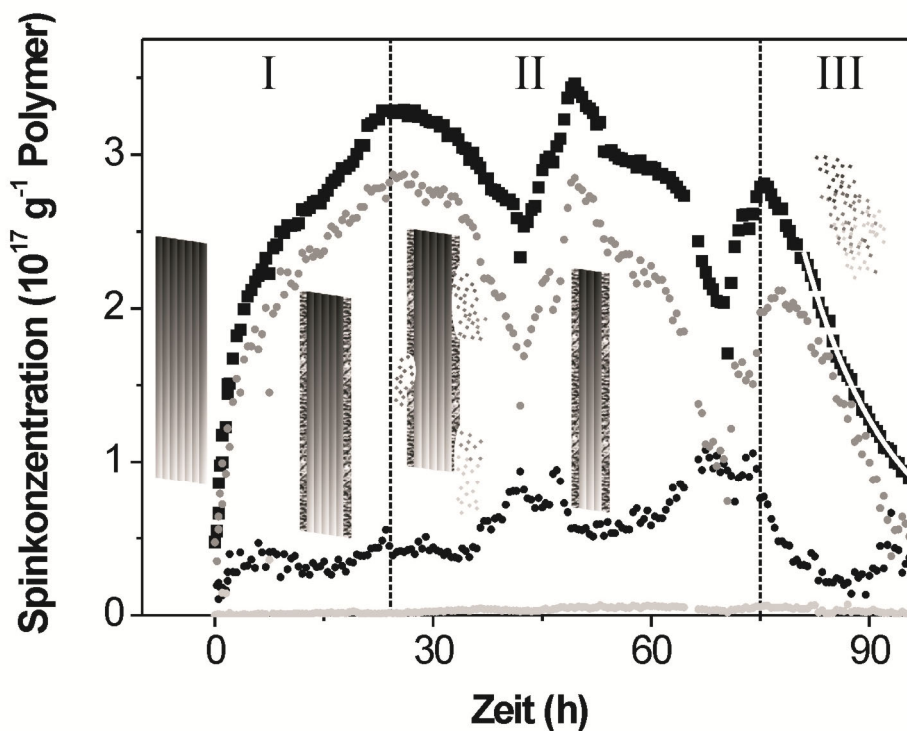


Abbildung 53: Langzeitliche Entwicklung der Spinkonzentration an s-PEKH bei 80 °C (schwarze Quadrate). Die Beiträge der einzelnen Radikale sind durch Kreissymbole dargestellt (Sulfonyl-: hellgrau, Phenoxy-: grau und Phenyl-: schwarz). Die Skizzen verdeutlichen die Idee des *Peel-Off-Effektes*. Die weiße Linie repräsentiert den exponentiellen Zerfall.

Abbildung 53 zeigt zusätzlich noch die Einzelbeiträge (Kreise) der radikalischen Spezies zur Gesamtspinkonzentration (Quadrate). Das Sulfonylradikal ( $g\sim 2,0070$ ) ist in hellgrau, das Phenoxy-signal ( $g\sim 2,0036$ ) in grau und die Phenylspezies ( $g\sim 2,0008$ ) in schwarz dargestellt. Zweites trägt am meisten zur Spinkonzentration bei und prägt deren Änderungen. Das Phenylradikal trägt bis zu 30% bei. Die beiden verhalten sich konträzyklisch, wobei mit fortschreitender Degradation immer mehr Phenylradikal gebildet wird. Diese Beobachtung geht mit bisherigen einher und findet sich auch in der Literatur bestätigt. Ether- und Ketonbrücken liegen im betrachteten Polymer mit gleicher Häufigkeit vor. Dass das Phenoxyradikal als Spaltungsprodukt der in nicht-sulfonierten [47] wie sulfonierten Polymeren [30] als extrem labil gefundenen Ethergruppe bevorzugt gebildet wird, lässt sich aus Abbildung 40 a) erklären. Die Ketonbrücke hingegen ist stabiler und das Phenylradikal entsprechend seltener. Es scheint jedoch umso häufiger gebildet zu werden, je mehr (Phenoxy-) Radikale bereits vorliegen und je geschwächer folglich das Polymer ist.

Der geringe Beitrag der Sulfonsäuregruppe über das Radikal bei  $g\sim 2,0070$  bleibt über das gesamte Zeitintervall gleich ( $\sim 1 \cdot 10^{16}$  Spins $\cdot g^{-1}$ ), was eindeutig für den Verbleib der Sulfonsäuregruppen im Polymer spricht.

#### **4.5 In-operando-Zersetzung**

Um die Ergebnisse, die in der beschleunigten Zersetzung mittels Wasserstoffperoxid erhalten wurden, auch auf die Bedingungen im Zellbetrieb übertragen zu können, wurden zusätzliche Messungen mit der in Kapitel 3.2.2 und 3.2.3 vorgestellten Miniatur-Brennstoffzelle durchgeführt.

Es handelt sich dabei um die Messung von trocken beschichtetem und besprühtem Nafion<sup>®</sup> sowie kommerziellem s-PEK-Material (E 730 und P 730).

Die Untersuchungen an Nafion<sup>®</sup> sind an trocken beschichteten Membranen bereits erfolgreich durchgeführt worden [5], [167]. Es handelt sich dabei um Radikalfängermessungen, die die am Katalysator entstehenden Radikale unter Beachtung gewisser Limitierungen (Kapitel 4.5.1) quantifizierbar machen. Bei den neuen Untersuchungen geht es darum, die Folgen des unterschiedlichen Arrangements der Katalysatorpartikel nach Trockenbeschichtung und Sprühverfahren (Abbildung 3) in der Radikalentstehung zu bewerten. Dazu wurde eine Apparatur zur Katalysatoraufbringung (Abbildung 30) gebaut und kommerzielle Probenmaterialien besprüht. Die Trockenbeschichtung übernahmen freundlicherweise Mitarbeiter des DLRs. Die Ergebnisse werden in Kapitel 4.5.2 vorgestellt.

Es sollte jedoch neben den Untersuchungen zur Entstehung der Radikale auf dem Katalysator auch deren Einfluss auf das Membranmaterial bewertet werden. Dazu mussten Kohlenwasserstoffmembranen herangezogen werden, da sich mit den perfluorierten Proben bereits in der be-

schleunigten Zersetzung keine Membransignale hatten detektieren lassen. Die Ergebnisse mit den polyaromatischen Proben, die durch ihre guten Signaleigenschaften den Nachweis für Hydroxylradikale im Zellbetrieb erlauben, sind in Kapitel 4.5.3 erläutert.

#### 4.5.1 Messunsicherheiten

Wie bereits in den Grundlagen und theoretischen Hintergründen erläutert, ist die ESR-Methodik per se nicht gut geeignet, um Proben zu untersuchen, die flüssiges Wasser beinhalten. Entsprechend schwierig ist die Durchführung von Brennstoffzellenmessungen, in denen sich die Menge an flüssigem Wasser zusätzlich über die Laufzeit hinweg ändert. Da die ESR-Spektroskopie andererseits die einzige Möglichkeit ist, die im Brennstoffzellenprozess als so wichtig erachteten Radikale zu detektieren, müssen Unannehmlichkeiten minimiert werden. Das heißt konkret für den Messaufbau eine Probengröße, die den Nachweis der Radikale in den erwarteten Mengen erlaubt, dabei aber möglichst klein bleibt. Auch die Verwendung von Zellkomponenten, die das Abfließen des Wassers aus der Zelle behindern und zudem beispielsweise Kohlenstoff-Störsignale bewirken können, vor allem GDLs, ist zu vermeiden. Besonders wenn die Quantifizierung der Signale angestrebt wird, muss den sich ständig ändernden Bedingungen im Resonator Rechnung getragen werden. Das heißt, jeder Probenmessung muss direkt eine Referenzmessung folgen, um die für den Flächenvergleich unabdingbaren, möglichst gleichen Messbedingungen für beide Proben sicherzustellen. Der Q-Faktor, der als Gütefaktor für die Abstimmung der Cavity ein Maß für die Qualität der erhaltenen Ergebnisse ist, kann sich im Laufe einer Messung von 2500 auf 900 reduzieren. In diesem Fall sind nur noch intensive Radikalsignale detektierbar. Der Fehler, den ein Vergleich eines Probenspektrums bei  $Q=900$  mit einem bei 2500 aufgenommenen Referenzspektrum nach sich zieht kann bis zu zwei Zehnerpotenzen in der Spinkonzentration betragen.

Über die Problematik der ESR hinaus müssen ferner die Radikalfängeruntersuchungen mit Bedacht durchgeführt werden, wie auch die Arbeitsgruppe Schlick betont [132]. Zunächst geht es dabei um die Stabilität von Radikalfängeraddukten, die meist in basischer und neutraler statt in der vorherrschenden sauren Umgebung stabil sind. Dies muss berücksichtigt werden, wenn es um den zeitlichen Verlauf der Radikalmessung geht. Eine Abnahme der Radikalkonzentration kann dann sowohl real vorliegen, also auch durch die schlechte Stabilität der Addukte verursacht sein. Dies kann an Vorversuchen geklärt werden.

Abbildung 54 zeigt die Ergebnisse des Vorversuchs zur DMPO-H-Stabilität. Diese wurde in der Literatur beschrieben und in einigen Vorversuchen auf einer einseitig beschichteten Membran getestet. Unter diesen Bedingungen laufen nicht die üblichen Prozesse ab, die niedrige pH-Werte unumgänglich einstellen, sondern es ist möglich, durch Verwendung entsprechender Pufferlösungen einen fixen pH-Wert einzustellen: (schwefelsauer pH 1) mit 0,5 M Säure, schwach basisch (pH 9) mit Basepuffer oder basisch (pH 14) mit 0,5 M Natriumhydroxidlösung 2  $\mu\text{L}$ . Die Zugabe von

wässriger DMPO-Lösung (2  $\mu\text{l}$ , 3 M) bewirkt neutrale Bedingungen [122]. Es zeigt sich eindeutig, dass die üblichen, stark sauren Bedingungen das Addukt nur über kurze Zeit stabil halten.

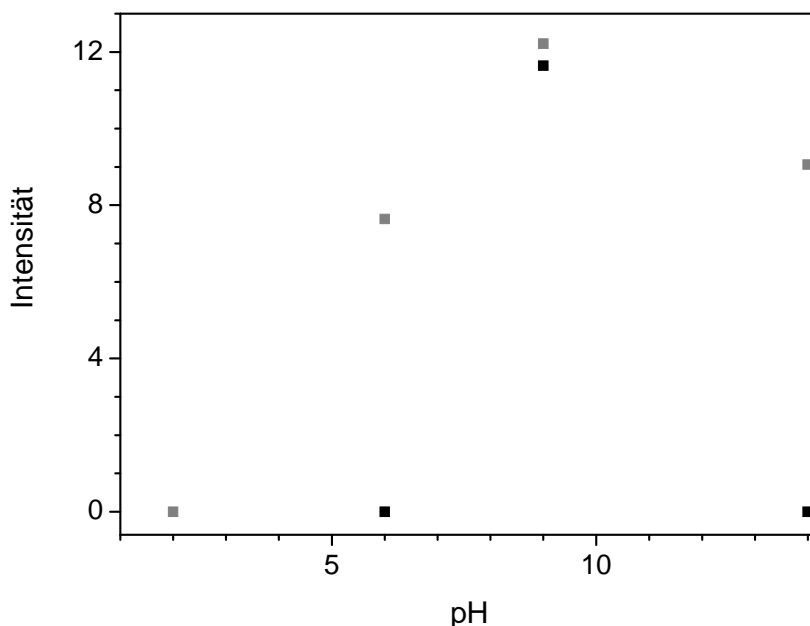


Abbildung 54: pH-Abhängigkeit der Intensität des DMPO-H-Addukts auf der Anodenseite von platinbeschichtetem Nafion<sup>®</sup> nach 30 (grau) und 60 min (schwarz). Die Probe wurde anodenseitig mit 2  $\mu\text{l}$  3 M wässriger DMPO-Lösung benetzt und auf der gleichen Seite mit Wasserstoff (30  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , auf 12% r. h. befeuchtet), begast.

Auch der Radikalfänger selbst kann unter den harschen Bedingungen in der Brennstoffzelle reduziert oder oxidiert werden. Die daraus resultierenden Spezies weisen oftmals ebenfalls Signale auf, die gleich sind denen des wirklichen Trappens (vgl. Kapitel 2.5.2.1). Für DMPO beispielsweise kann der Radikalfänger anodenseitig reduziert werden und mit Wasser scheinbar zum DMPO-H-Addukt reagieren. Nach der Oxidation auf der Kathode kann es zur scheinbaren Ausbildung von DMPO-OH kommen. Durch Verwendung von Deuterium bzw. ethanolischer Lösung können diese beiden Effekte bestätigt oder ausgeschlossen werden. Um die in Abbildung 23 dargestellte Fehlreaktion auszuschließen, wurden zusätzlich zum Radikalfänger 2  $\mu\text{L}$  Ethanol (LichroSolv<sup>®</sup>) auf die Katalysatorschicht aufgebracht. Da das ethanolische Produkt in allen so abgesicherten Messungen stets detektiert werden konnte, ist jeweils von einem echten Fangvorgang auszugehen.

Zusätzliche, einseitige Messungen auf der Kathode zeigten, dass DMPOX, welches stabil in neutralem und saurem Medium ist, sich unter den gegebenen Bedingungen aus DMPO und molekularem Sauerstoff [130] nur bei  $\text{pH} > 9$  entwickelt.

### 4.5.2 Messungen am Katalysator

Die Messungen der Vorgänge am Katalysator sind von fundamentaler Bedeutung für das Verständnis der Entstehung radikalischer Spezies. Es ist interessant, zu untersuchen, unter welchen Bedingungen auf dem (kohlenstoffgeträgerten) Katalysator welche und wie viele Radikale gebildet werden. Dies kann, wie auch die neuere Literatur bestätigt durch ESR-Messungen mit DMPO als Radikalfänger geklärt werden [100].

Allerdings ist es mit dem in dieser Arbeit verwendeten Aufbau nur möglich, die Radikale auf der membranabgewandten Seite des Katalysators zu untersuchen. Ob diese anschließend zur Membran wandern, muss im nachfolgenden Kapitel geklärt werden.

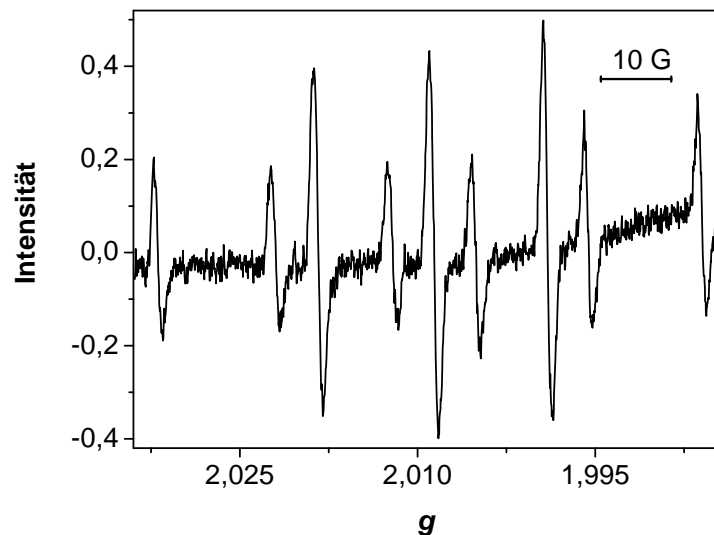


Abbildung 55: DMPO-H-Addukt auf der Anodenseite einer gealterten CCM (Nafion<sup>®</sup>, sprühbeschichtet mit kohlenstoffgeträgertem Platin etwa  $0,3 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) nach 45 min des offenen Zellbetriebs bei etwa  $24 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $4 \text{ mW}$  Mikrowellenleistung.

Im Zuge vieler Messreihen stellte sich heraus, dass die Radikaldetektion auf nass aufgetragenen Katalysatorschichten erst nach einiger Alterung der CCM möglich war. Dabei spielte es keine Rolle, ob die Zellen nur besprüht oder anschließend auch heiß ( $60 \text{ }^\circ\text{C}$  -  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ ) verpresst worden waren, oder unter welcher Last die Zellen betrieben wurden. Die Induktionsphase ging dabei über mehrere Stunden, so dass es sich nicht um den bekannten Konditionierungszeitraum handeln kann. Signale ließen sich immer erst dann detektieren, wenn die Katalysatorschicht bereits Schaden genommen hatte, oder die Radikalfängerlösung in die Schicht „eingeritzt“ worden war. Abbildung 55 zeigt das ESR-Spektrum eines anodenseitigen DMPO-H-Signals an einer solchen gealterten Probe. Es handelt sich um eine Nafion<sup>®</sup>-basierte CCM, deren Katalysator einen Platingehalt von etwa  $0,3 \text{ mg}$  Platin pro Quadratzentimeter aufweist. Die intensivsten Signale wurden unter offenem Stromkreis detektiert, so wie das Signal aus Abbildung 55. Vermutlich handelt es

sich bei den unter OCV-Bedingungen gemessenen Spezies jedoch nicht um die jeweiligen Radikalfängeraddukte aus der Reaktion mit einem H-Atom (Anode) oder  $\cdot\text{OH}$  (Kathode). Es liegt vielmehr nahe, dass es sich um ein Produkt der Reaktion zwischen Radikalfänger und Reaktandgas, eventuell auch nach Gasdurchtritt (*cross over*), handelt, welches im OCV am besten gebildet wird, da keine Umsetzung der Gase erfolgt [96]. Stattdessen dient dann der Wasserstoff vor oder nach der Diffusion durch die Membran der Reduktion des DMPOs, welches mit Wasser aus der Befeuchtung zum DMPO-H weiterreagiert, wie dies bereits in der Literatur überprüft wurde [134]. Der Sauerstoff setzt den verwendeten Radikalfänger gemäß Abbildung 22 zu DMPO-OH um. Die dabei erhaltenen Ergebnisse waren quantitativ nicht reproduzierbar.

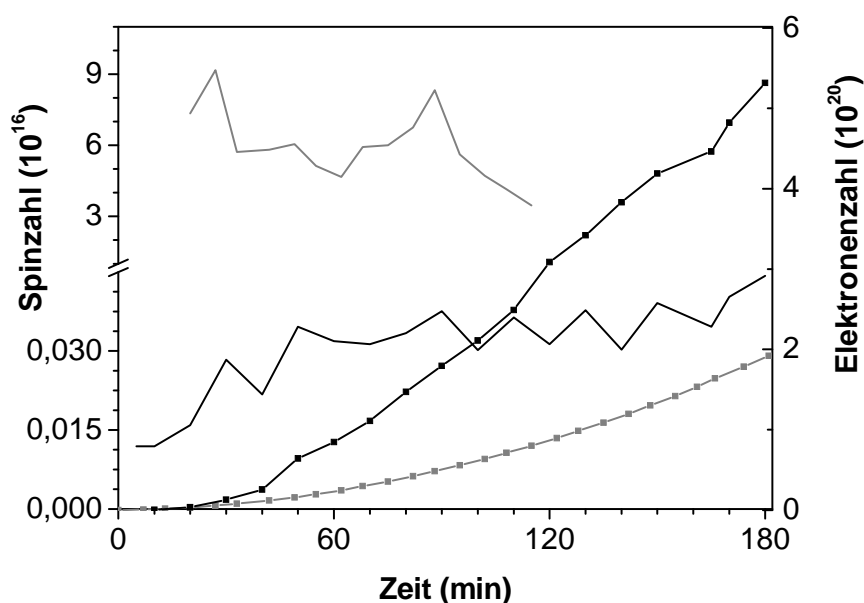


Abbildung 56: Abhängigkeit der DMPO-H-Adduktzahl (Linien) und der Elektronenzahl (Linien mit Symbolen) von der Laufzeit der Miniaturbrennstoffzelle im Kurzschluss. Als Probe dient eine Nafion<sup>®</sup> 112-Membran, die kathodenseitig mit  $0,1 \text{ mg cm}^{-2}$  Pt/Ru und anodenseitig mit  $1 \text{ mg cm}^{-2}$  Pt trocken beschichtet wurde. Die DMPO-Lösung ( $2 \mu\text{L}$  3 M, wässrig) wurde auf der Kathodenseite auf der frisch beschichteten (schwarz) und ein Jahr gelagerten (grau) CCM aufgebracht.

Die trocken besprühten Membranen hingegen hatten sich bereits im Vorfeld dieser Arbeit zur Messung bewährt [167]. Abbildung 56 zeigt beispielhaft die Entwicklung des DMPO-H-Signals unter Kurzschluss auf der Kathodenseite einer trocken beschichteten Nafion<sup>®</sup>-Membran. Diese wurde wenige Wochen nach der Beschichtung (schwarz, [167]) und gut ein Jahr später vermessen (grau, [168]). Die Linien zeigen die Radikalentwicklung, die mit Symbolen versehenen Linien die dabei unter Kurzschluss gewonnenen Elektronen. Die beiden Skalen unterscheiden sich um sechs (schwarz) bis vier (grau) Zehnerpotenzen. Die hier gezeigte Gegenüberstellung der Ergebnisse zeigt eindeutig einen Alterungseffekt im Katalysator. Während für den frischen Katalysator die Anzahl der Radikale pro Elektron im ppm-Bereich liegt, zeigt sich bereits nach einem Jahr der Lagerung eine Erhöhung der Radikalbildung um zwei Zehnerpotenzen. Auch der aus der Zelle abgreif-



bare Strom reduziert sich um einen Faktor 2. Welcher Prozess den Katalysator altern lässt, kann nicht geklärt werden, allerdings verliert er dabei sowohl an Effektivität (weniger Elektronen) als auch an Selektivität (mehr Radikale). Die mangelnde Selektivität wird durch die Tatsache bestätigt, dass auch auf der Anodenseite DMPO-H-Addukt gemessen wird. Dieses kann dort nicht durch Fehlreaktion des Radikalfängers entstehen. Auch ein in diesem Ausmaß auftretendes *cross over* ist unter Kurzschlussbedingungen nicht möglich.

Zusammenfassend lässt sich eine zusätzliche Aussage über die unterschiedlichen Beschichtungsmethoden treffen. Offensichtlich führt der bessere Kontakt der Katalysatorpartikel (vgl. Abbildung 3) durch die Trockenbeschichtung nicht nur zu der höheren Effektivität der CCMs. Vielmehr kommt es dadurch offensichtlich zum Selektivitätsverlust, der zu mehr Fehlreaktionen und damit zum schnelleren Abbau der Membran oder anderer Zellkomponenten führt, was die Lebenszeit der Zelle wesentlich verringert.

### 4.5.3 Messungen zur Membrandegradation

Polyaromatische Membranen bieten die Möglichkeit, den Radikalangriff direkt zu messen. Das heißt, werden diese trocken zu CCMs beschichtet, kann über Radikalfängerexperimente zunächst die Bildung und Art der Radikale überprüft werden. Im Anschluss erlaubt das Material Untersuchungen ohne Radikalfänger, die zeigen sollen, ob die Radikale an die Membran heran“diffundieren“ und diese schädigen können.

Die Messung mit polyaromatischen Membranen ist jedoch zusätzlich durch deren viel hydrophileren Charakter erschwert. Das heißt für die Untersuchung, dass die Detektion von Signalen nur unter sehr trockenen Bedingungen möglich ist. Die Befeuchtung der Gase wurde also teilweise unterlassen, andernfalls bis 12% r. h. des Gasstromes bei Raumtemperatur vorgenommen.

Die Entstehung von Wasserstoffperoxid wurde im Brennstoffzellenbetrieb eindeutig nachgewiesen [4]. Da in den beschleunigten Tests dessen Wechselwirkung mit dem Membranmaterial untersucht wurde, sind die Bedingungen im Bezug auf dieses Reagenz gleich. Es bleiben also noch zwei Faktoren, die im Betrieb zusätzlich auftreten. Zum einen sollen am Katalysator Radikale gebildet werden. Die kurze Zugabe von wässriger DMPO-Lösung (2  $\mu$ L, 3 M) auf der Anodenseite erbrachte sofort das DMPO-H-Addukt. Es konnte jedoch weder der Nachweis erbracht werden, dass es sich um ein echtes Addukt und nicht um ein mit Wasser abreagiertes Reduktionsprodukt von DMPO handelt, noch konnten  $\cdot$ OH-Radikale nachgewiesen werden.

Auch die Konzentration des Wasserstoffperoxids ist in der Brennstoffzelle vermutlich bis zu einem Faktor 400 kleiner als die in den Schnelltests verwendete [30].

Eventuell deshalb konnten nur sehr intensitätsschwache Membransignale erkannt werden. Diese waren definitiv nachweisbar und lagen bei einem  $g$ -Faktor von etwa 2,004 wie die bisher detektierten Signale. Allerdings blieb die Intensität selbst für den besseren Radikalbildner E 730 unter allen Umständen (OCV, CCV) zu gering, um reproduzierbare Betrachtungen vornehmen zu können. Darüber hinaus änderten sich die Messbedingungen deutlich schneller als Referenzspektren detektiert werden konnten, so dass auch die Quantifizierung nicht diskutierbar wäre.

Dennoch wurde ein Signal detektiert, welches bei der hohen Feuchte in der Zelle, die die schlechten Messbedingungen verursacht, mit Sicherheit radikalisch und nicht scherkraftinduziert verursacht ist.

#### **4.6 Vergleich- und Übertragbarkeit der in-situ-Ergebnisse auf die in-operando-Zersetzung**

Insgesamt lassen sich aus den Experimenten der beschleunigten Zersetzung vielfältige Erkenntnisse für das Degradationsverhalten polyaromatischer Membranen unter dem Einfluss von Wasserstoffperoxid ziehen. Seine Existenz wurde in laufenden Brennstoffzellen mehrfach nachgewiesen (z. B. [4]), so dass auch in der Miniatur-Brennstoffzelle diese Wechselwirkung möglich sein muss.

In der Tat wurden schwache Signale mit einem  $g$ -Faktor sehr ähnlich dem des Gesamtsignals aus den Degradationstests mit Wasserstoffperoxid gemessen. Dies ist ein wichtiger Hinweis auf die Relevanz radikalischer Prozesse im Betrieb der Zelle.

Eine genaue Aussage über die Qualität und Quantität des Signals ist aufgrund der hohen Hydrophilie der Probe und der infolge dessen schlechten Messqualität nicht möglich. Auch eine Verlängerung der Messzeit hat vor diesem Hintergrund wenig Sinn. Dadurch entstehen eventuell mehr Radikale, aber auch mehr Wasser. Die einzige Möglichkeit, die Membranen nach langer Laufzeit messen zu können, ist ihre vorübergehende Austrocknung. Dann ist allerdings nicht mehr zu unterscheiden zwischen Radikalen, die die Verringerung der Feuchte mit sich bringt, und den chemisch verursachten, radikalischen Defekten.

Da die Methodik in dieser Kombination aus Katalysator, Membran und Messtechnik jedoch eine wichtige und vielleicht die einzig mögliche Art ist, das dynamische Verhalten der Membran-Katalysator-Grenze, die sogar eine partielle Phaseninversion nach sich ziehen kann [169], zu untersuchen, sind Optimierungen am Aufbau lohnenswert.

Dazu böte sich als ein Verbesserungsschritt die Verwendung eines zylindrischen, dielektrischen Resonators an. Dieser verteilt die elektromagnetische Welle im äußeren Bereich statt im Zentrum des Messraumes und erlaubt so die Untersuchung stärker wässriger Proben. Allerdings ist der

Probenraum mit maximal 4 mm Durchmesser deutlich kleiner, was einen neuen Messaufbau erforderlich macht. Abbildung 57 zeigt eine mögliche Umsetzung des Aufbaus, die bereits verwirklicht, jedoch noch ohne Messergebnisse ist.

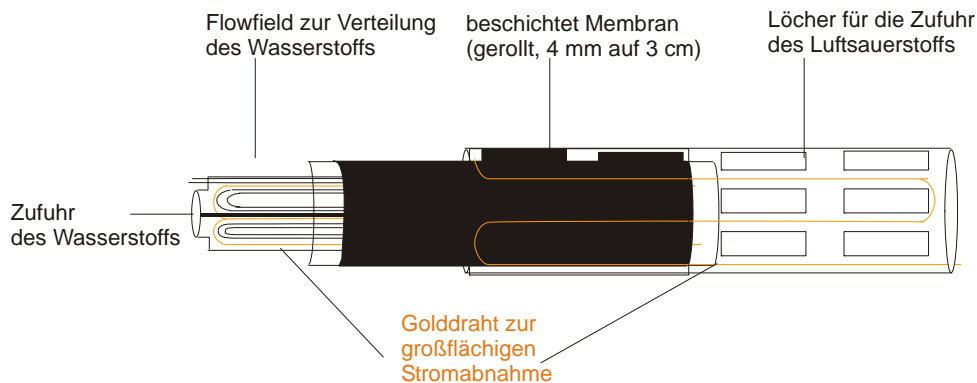


Abbildung 57: Miniatur-Brennstoffzelle für die Messung in einem dielektrischen Resonator.

#### 4.7 Schlussfolgerung

Bezugnehmend auf die in den Kapiteln 2.3 und 2.5 erläuterten Abbaumechanismen lassen die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Ergebnisse einige neue Erkenntnisse zu. Insgesamt konnte gezeigt werden, dass die ESR-Spektroskopie das Mittel der Wahl zur Untersuchung radikalischer Prozesse in Brennstoffzellen ist, wie dies bereits vielfach in der Literatur diskutiert wurde [5; 78; 82; 117; 132].

Demzufolge wurde ein Aufbau entwickelt, der im Gegensatz zu den neuesten Untersuchungen in der Literatur [78] die Detektion von Radikalangriffen in oxidativer Wasserstoffperoxidatmosphäre auf unbeschichteten Membranmaterialien statt bei 77 K bei bis zu 100 °C erlaubt. Auch auf den Einsatz von Radikalfängersubstanzen kann verzichtet werden. So bietet sich die Möglichkeit, nahe der gängigen Betriebstemperatur von PEMFCs (80 °C) zu arbeiten. Gleichzeitig kann die Radikalentwicklung in 5-Minuten-Schritten zeitaufgelöst verfolgt werden. Damit stellt die neue Methode eine Verbesserung zur vorangegangenen MERA-Apparatur (3.1.2, 4.3.3) dar. Deren pro Zeiteinheit effektivere Zersetzung folgt zwar dem gleichen Mechanismus und kann von daher zur Probenvorbereitung großer Membranstücke für weitere analytische Verfahren dienen, bietet jedoch keine Möglichkeit zur zeitgleichen Mitverfolgung der Radikalentwicklung.

Entgegen anderer Methoden zur Untersuchung von Degradation am Ionomer, wie dem Massenverlust, lässt sich der Abbau bis zu einem Faktor 300 schneller und mit wesentlich mehr Informationsgehalt beobachten.

Beispielsweise stützen Mittal et al. ihre Untersuchung zur parameterabhängigen Entstehung von Wasserstoffperoxid auf die FER [4]. Allerdings ist dies nur eingeschränkt (vgl. [170]) und für

perfluorierte Materialien möglich. Insofern stellt sich die entwickelte Methode als Ergänzung zu den bekannten Quantifizierungen dar. Sie eignet sich zwar nicht für Experimente an perfluorierten Materialien, da diese nicht oder nicht über die Nachweisgrenze der ESR hinaus radikalisch abgebaut werden, ermöglicht jedoch einen Einblick in Abbaumechanismen an Kohlenwasserstoffmaterialien.

Die ESR unter relativ trockenen Bedingungen am Membranmaterial (> 12% r. h.) ist für Stunden unter konstanten Bedingungen automatisiert möglich. Die am Abbau beteiligten Spezies lassen sich aus den ESR-Spektren gut vorschlagen. So konnte ein Abbaumechanismus für reine s-PEK-Materialien vorgeschlagen und abgesichert werden. Der radikalische Abbau findet demzufolge sowohl an der Hauptkette, bevorzugt an Ether-, in zweiter Priorität an Ketonbrücken statt. Diese Stabilitätsabschätzung der Kettenbausteine wurde bereits für unsulfoniertes PEEK gefunden, welches sich in analoger Weise thermisch zersetzt [47; 48]. Weit seltener, aber eindeutig nachweisbar, werden auch die protonenleitenden Gruppen angegriffen. Eine Abspaltung der Sulfonsäuregruppen, die in der Literatur immer noch kontrovers diskutiert wird (z. B. [84] versus [85]) kann zum jetzigen Stand der Untersuchungen ausgeschlossen werden. Für die Degradation von teilfluorierten Blend-Materialien konnten bisher nur ESR-spektroskopische Ergebnisse diskutiert und damit der Mechanismus nicht eindeutig geklärt werden.

Es stellte sich zudem heraus, dass die innere Spannung im Polymer, die in jüngster Zeit in den Fokus der Untersuchungen gerückt ist (vgl. Kapitel 2.3.1), in der Tat eine tragende Rolle im Ionomerabbau spielt. Der Leistungsabfall, der laut Literatur in laufenden Zellen alleine durch stromlose, zyklische Feuchtevariation beobachtet wurde [45; 77], konnte über den scherkraftinduzierten, homolytischen Kettenbruch unter extrem trockenen Bedingungen (< 2% r. h.) begründet werden.

Aus dem chemischen Abbau unter oxidativen Bedingungen ergab sich, dass die homolytische Bindungsspaltung des Wasserstoffperoxids nicht zur gemessenen Spinkonzentration führen kann. Vielmehr kommt es zur Wechselwirkung mit der Oberfläche und dadurch zur Ausbildung radikalischer Defekte. Diese folgen für alle untersuchten polyaromatischen Proben einer Kinetik des dissoziativen Langmuir-Mechanismus und werden von daher bezüglich der zur Reaktion zur Verfügung stehenden Membranplätze, Radikalbildungs- und Radikalvernichtungsrate quantifizierbar. Es zeigte sich, dass die drei betrachteten Parameter keine einheitliche Aussage über die Stabilität zulassen. Das heißt beispielsweise, Materialien mit einer hohen Radikalbildungsrate müssen nicht zwangsläufig auch eine hohe Rekombination zeigen. Da nach dem entwickelten Modell (vgl. Abbildung 24 und Abbildung 52) auf der Oberfläche nur eine begrenzte Anzahl an Angriffspunkten zur Verfügung steht, könnten sich ohne Rekombination bis zu  $10^{15}$  radikalische Defekte pro Quadratcentimeter Polymer ausbilden. Auch wenn dies eine relativ hohe Konzentration ist, die die Funktionalität des Polymers mit Sicherheit einschränkt, käme damit der Abbauprozess zum Erliegen. Da derartige Extremfälle in der Realität ausgeschlossen sind, gilt es weiterhin, alle drei Beiträge

des Abbaus zu minimieren. Die Rekombination, also die zufällige Quervernetzung flexibler Kettenenden, ließ sich in erster Instanz durch die Verwendung voluminöser Kettenbestandteile (Phthalazinon in s-PPEK) und geblendeter Materialien unterdrücken. Die Größe, die Flexibilität makroskopisch messbar machen soll, die Glasübergangstemperatur  $T_g$ , konnte dabei bereits für einige Erklärungen herangezogen werden. Allerdings ergaben sich auch Ungereimtheiten, die zeigen, dass entweder noch weitere Einflüsse eine Rolle spielen oder die Gesamtmobilität des Polymers über  $T_g$  nicht ausreichend abgeschätzt werden kann.

Erste Versuche zur Verringerung der Radikalbildung wurden durch die Dotierung einiger Blends mit Zirkon unternommen, die jedoch nicht an die in der Literatur für PFSA-Membranen mit Cer erzielten Verbesserungen um bis zu einem Faktor 12 [72; 153] anknüpfen konnten.

Folglich lassen sich die untersuchten Membranen zwar in ihrer Stabilität gegenüber oxidativen Angriffen und Rekombination einordnen, eine ganzheitliche Beurteilung oder systematische Vorhersagen sind derzeit nicht möglich.

Während die ESR-Spektroskopie in der Literatur ausschließlich von den Arbeitsgruppen Roduner und Schlick genutzt wird, finden sich zahlreiche Angaben zu IR-, NMR- und GC-MS-Analysen, die deshalb auch im Rahmen dieser Arbeit Verwendung fanden.

Aus der IR-Methode, die in der Literatur bereits seit Jahren, z. B. von der Arbeitsgruppe Meyer diskutiert wird, ergaben sich hier nur qualitative Resultate. Die Betrachtung von Intensitätsänderungen ist grundsätzlich möglich und wurde beispielsweise von Xie et al. [67] zur Entwicklung eines kinetischen Modells anhand der COOH-Konzentration in perfluorierten Ionomeren genutzt. Allerdings schließt die Idee der schichtenweisen Abtragung und zeitlich zufälligen Ausdünnung von Kohlenwasserstoffmembranen eine Quantifizierung der IR-Spektren aus. Stattdessen war es möglich, die Ausbildung neuer Komponenten aus der Degradation polyaromatischer Membranen nachzuweisen, wie dies bisher nur von Qiao et al. [162] für perfluoriertes Material in der Literatur beschrieben wurde. Zudem konnten, soweit derzeit in der Literatur gefunden, erstmalig Änderungen in der Kanalstruktur durch Ionentausch aufgeklärt werden.

Auch die NMR wurde bisher nicht gängig zur Degradationsuntersuchung eingesetzt. In der Literatur finden sich Ergebnisse meist zur Charakterisierung der erfolgreichen Synthese von Polymeren (z. B. [26; 86]). Die Methode bestätigte vorhandene Ergebnisse, ist jedoch zeit- und kostenintensiv und von daher nur bedingt für Abbaumessungen zu empfehlen.

Der Einsatz von chromatographischen Untersuchungen findet besonders in letzter Zeit in den Gruppen von Schiraldi und Meyer immer mehr Anwendung. Der Vorteil, der auch in dieser Arbeit ausgenutzt wurde, liegt vor allem darin, dass die Kopplung von zum Teil bereits maßgeschneiderten Säulenmaterialien [171] mit spektroskopischen oder spektrometrischen Detektoren eine

gleichzeitige Auftrennung und Charakterisierung zulässt. Während in früheren Arbeiten bevorzugt der thermische Abbau von Ionomergrundgerüsten, vor allem von s-PEEK [48] untersucht wurde, ist es aktuell auch möglich sowohl degradiertes Membranmaterial als auch die ausgetragenen Abbauprodukte zu untersuchen. Dies wurde von Perrot et al. [30; 86] analog den hier vorgestellten Untersuchungen an s-PEK-Material veröffentlicht. Die Tatsache, dass sich bereits im direkten Vergleich dieser beiden Arbeiten Übereinstimmungen aber auch Abweichungen ergeben, deutet darauf hin, dass die Methode noch der Entwicklung bedarf, jedoch viel Potential bietet. Dies trifft besonders auf die Analyse des Abwassers von leistungsoptimierten Zellen zu, wie sie bereits in der Literatur beschrieben wurde [22].

Bisherige *in-operando*-Messungen beriefen sich wie die *in-situ*-Versuche auf Massenverlust und FER, weit seltener auf spektroskopische Methoden (Kapitel 2.3.4) und boten deshalb kaum Einblicke in die mechanistischen Hintergründe. Die ESR-Spektroskopie konnte auch im Zellbetrieb neue Erkenntnisse bringen. Die Tatsache, dass Radikale nicht als solche auftreten müssen, sondern sich aus dem mehrfach eindeutig im Zellbetrieb nachgewiesenen Wasserstoffperoxid (z. B. [56]) bilden können (Abbildung 24), lässt befürchten, dass  $\text{H}_2\text{O}_2$  wesentlich mehr zum Abbau des Zellmaterials beiträgt, als bisher angenommen (vgl. [4]). Besonders die Polymeranteile der Katalysatorschicht sind davon betroffen. Um dies genauer zu beleuchten, wurden *in-operando*-Untersuchungen an einer optimierten, miniaturisierten Brennstoffzelle (Abbildung 31) im ESR-Spektrometer vorgenommen. Diese erwiesen sich als wertvoll, um die Entstehung von Radikalen durch unvollständige Umsetzung der Reaktandgase auf dem Katalysator zu beurteilen. Sie bieten damit die Möglichkeit, unterschiedliche Katalysatormaterialien auf ihre Effektivität und Selektivität im neuen und gealterten Zustand zu untersuchen. Die Verwendung von pH- und temperaturempfindlichen Radikalfängern zur Katalysatoruntersuchung stellte sich als für das stark saure Milieu der beheizten Zelle nur bedingt verwendbar heraus (Kapitel 4.5.1). Die Quantifizierung bietet sich von daher direkt über das ebenfalls radikalfangende Kohlenwasserstoff-Membranmaterial an. Allerdings konnten bisher keine Signale aus dem Ionomer erhalten werden. Dafür wären drei Erklärungen denkbar: Zum einen ist es möglich, dass die feuchten Bedingungen die ESR-Messungen schwierig machen und dabei die Nachweisgrenze der Methode über die Radikalkonzentration heben. Des Weiteren ist es möglich, dass unter *in-operando*-Bedingungen der Mechanismus nicht radikalisch verläuft. Der Ansatz, dass die Radikalkonzentration den Reaktionspfad beeinflusst, wurde bereits von Perrot et al. diskutiert. Auch dass in der laufenden Brennstoffzelle bei relativen Feuchten von über 12% die Mobilität im Ionomer so stark erhöht wird, dass radikalische Defekte mehrheitlich rekombinieren können, könnte ein Grund für das veränderte Verhalten sein.

## 5 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde das Abbauverhalten von Polymerelektrolytmembranen für Brennstoffzellenanwendungen unter beschleunigten und realen Bedingungen untersucht. Als Proben dienten perfluorierte Sulfonsäurealkane wie Nafion<sup>®</sup> und seine Analogen sowie aromatische Kohlenwasserstoffsulfonsäuren (sulfoniertes Polyetherketon s-PEK und sulfoniertes Polyethersulfon s-PSU). Es kamen sowohl kommerziell erhältliche Proben (FuMa-Tech, GEFC, u. a.) also auch maßgeschneiderte Polymere aus dem Forschungsstadium zum Einsatz. Einige Proben waren PBI-geblendet, manche mit Zirkoniumsalzen dotiert.

Da die Zersetzungsvorgänge in Brennstoffzellen als radikalisch postuliert wurden, bietet sich die Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (ESR) zu deren Untersuchung an. Als angreifende Spezies werden Wasserstoffperoxid und die daraus resultierenden Radikale  $\cdot\text{OH}$  und  $\cdot\text{OOH}$  vermutet.

Die beschleunigte Zersetzung wurde deshalb durch die Wechselwirkung von gasförmigem Wasserstoffperoxid mit einer unbeschichteten Membran verwirklicht. Der entwickelte, auf bis zu 120 °C beheizbare Reaktor sieht das freie Umströmen eines Ionomerstreifens mit Stickstoff vor, der mit wässriger Wasserstoffperoxidlösung befeuchtet ist. Die Maße des Probenraums lassen dessen Einbau in das Spektrometer zu, so dass radikalische Prozesse zeitaufgelöst und *in situ* mitverfolgt werden können. Um auch nicht-radikalische Prozesse fassen zu können, wurden die so zersetzten Proben weiterer Analytik unterzogen. Infrarot- (IR-), Kernmagnetische Resonanz- (NMR-) Spektroskopie und Elementaranalysen der Membranen selbst erbrachten ebenso zusätzliche Erkenntnisse, wie die Untersuchung der „Abgase“ mittels gaschromatographisch gekoppelter Massenspektrometrie (GC-MS).

Die Zersetzung in einer laufenden Brennstoffzelle wurde mittels eines modifizierten Aufbaus zur ESR-Messung von Prozessen mit Radikalfängersubstanzen untersucht. Kommerziell erhältliche Vertreter der oben beschriebenen Membrantypen wurden dabei nass und trocken mit kohlenstoffgeträgertem Platin beschichtet und diese Katalysator-Membran-Einheiten (CCMs) auf Radikalentstehung an der Elektrode vermessen.

Die Ergebnisse bestätigen den radikalischen Abbauvorschlag für perfluorierte Materialien nicht: In mehreren Messserien konnten keine Radikale detektiert werden.

Polyaromatische Ionomere hingegen zeigten bereits unter Feuchtevariation ESR-Signale. Je trockener die Bedingungen bei gleicher Temperatur, desto intensiver sind diese. Bei konstanter Feuchte führt eine erhöhte Temperatur zur Verringerung der aus den Signalen berechneten Radikalkonzentration. Daraus wurde abgeleitet, dass das Material einer inneren Spannung (Scherkraft) ausgesetzt ist, die sich durch Austrocknung bis hin zum scherkraftinduzierten Bindungsbruch stei-

gern lässt. Je trockener die Umgebung, desto mehr Ketten brechen homolytisch auf und bilden radikalische, ESR-aktive Spezies. Wird die Temperatur erhöht, nimmt die Beweglichkeit der Ketten zu. Die Radikale können sich leichter annähern und rekombinieren. Auf diese Weise nimmt die gemessene Spinkonzentration ab. Für eine bestimmte Feuchte und Temperatur stellt sich somit ein Gleichgewicht der beiden Prozesse und damit eine konstante Spinintensität ein, die als Basis für die Messungen der beschleunigten Zersetzung diene. Bereits nach wenigen Minuten des Kontakts mit Wasserstoffperoxid nimmt die Spinkonzentration merklich zu. Sie lässt den Abbau um einen Faktor 300 schneller erkennen, als dies mit der bisher gängigen Methode, der Massenverlustbestimmung, möglich war. Ihre quantitative und qualitative Auswertung erbrachte neue Erkenntnisse über die der Degradation zugrunde liegende Kinetik und bevorzugte Angriffspunkte: Da die homolytische, thermische Bindungsspaltung bei maximal 80 °C nicht die auftretende Konzentration radikalischer Defekte rechtezufertigen vermag, muss die Wechselwirkung des Wasserstoffperoxids mit der Probenoberfläche diese begünstigen. Sie ist umso größer, je hydrophiler die Oberfläche, sie hängt damit von der Effektivität der Phasenseparation zusammen. Da Kohlenwasserstoffmembranen eine weniger definierte Trennung in hydrophile und hydrophobe Bereiche aufweisen als perfluorierte, liegt darin ein Argumentationsansatz für das stark unterschiedliche Verhalten der beiden Ionomertypen.

Wasserstoffperoxid besetzt gemäß einem dissoziativen Langmuir-Mechanismus über doppelte Anbindung die Oberfläche bis zu deren nahezu vollständiger Besetzung. Durch O-O-Bindungsspaltung im Peroxid kommt es zur Ausbildung radikalischer Defekte die als Spinkonzentration quantifizierbar wird. Sie steigt innerhalb der ersten Stunden linear an und geht innerhalb von zwölf bis 16 Stunden in die Sättigung. Der sich dabei einstellende Wert ergibt sich aus dem Gleichgewicht von Radikalbildung und -vernichtung. Letztere kommt durch die Rekombination radikalischer Kettenenden, die durch Bindungsbruch entstanden sind, also zufällige Quervernetzung, zustande und hängt deshalb hauptsächlich von der Kettenbeweglichkeit im Polymer ab. Nach mehr als 24 Stunden des Wasserstoffperoxidkontakts ist das Material durch die Quervernetzung spröde geworden. Dann beginnt das schichtenweise Abtragen (*Peel-off*-Effekt) der angegriffenen Randschichten durch den Stickstoffstrom. Damit spielt der Massenverlust ebenfalls eine Rolle. Durch das Zusammenspiel der drei Vorgänge wird das Abbauverhalten immer zufälliger, wie die oszillierende Spinkonzentration beweist. Nach einigen Dutzend Stunden ist das Material bis auf die innerste Schicht ausgedünnt. Als letzter Abbauschritt erfolgt nur noch der Massenverlust, welcher sich im exponentiellen Abfall der Spinkonzentration quantifizieren lässt.

Es wurde gefunden, dass in erster Linie die Etherbrücken zwischen den sulfonsäuresubstituierten Aromaten angegriffen werden. Keton- und Sulfonelemente werden seltener gespalten, wobei elektronenziehende Verknüpfungen die Spaltung begünstigen. Die Sulfonsäuregruppen werden nicht als Ganzes abgespalten, sondern verbleiben am Polymer, wo sie allerdings ebenfalls angegriffen



werden. Der Abbau verläuft deshalb über Phenyl- (aus Keton- oder Sulfonspaltung), Phenoxy- (aus der Etherbrücke) und Sulfonylradikale (durch Angriff auf die Sulfonsäuregruppe), wie die ESR-Ergebnisse nahelegen. Ihre Existenz konnte über den Nachweis ihrer Folgeprodukte mittels NMR, IR und GC-MS bestätigt werden. Das genaue Verhältnis aller Beiträge hängt von der Anzahl an Brückenelementen in der Wiederholungseinheit, von der Kettenausrichtung und damit auch von den Feuchtebedingungen an der Probe ab.

Membranen, die aus perfluorierten und Kohlenwasserstoffbausteinen aufgebaut sind, zeigten keine zusätzlichen Signale. Dies deutet ebenfalls darauf hin, dass die hydrophoben, durch das Fluor zusätzlich abgeschirmten Brücken nicht mit dem Wasserstoffperoxid wechselwirken und demzufolge keine radikalischen Defekte ausbilden können.

Der Einfluss des PBI in Blendmembranen ließ sich nicht qualitativ fassen, da es zu einer Signalüberlagerung des PBIs mit dem Grundmaterial kommt. Allerdings scheinen Blendmembranen ihren Vorteil nicht in einer verlangsamten Radikalbildungs-, sondern vielmehr, durch ihre sterische Hinderung, in der reduzierten Rekombinationsrate zu haben. Kommt es beim Blendvorgang zu kovalenten Bindungen, entstehen zusätzliche Punkte für den radikalischen Angriff, die diesen wesentlich fördern.

Es liegt also nahe, polymersynthetisch den Einbau von Ethergruppen zu vermeiden und stattdessen durch voluminöse Brücken oder Substituenten die Kettenbeweglichkeit und damit die Rekombination im Polymer zu unterdrücken.

Im *in-operando*-Aufbau kann die am Katalysator durch unvollständige Umsetzung entstehende Zahl an Radikalen abhängig von den Betriebsparametern ESR-technisch zeit- und orts aufgelöst bestimmt werden. Auch die Art der Radikale lässt sich über die Verwendung von Radikalfänger-substanzen eindeutig charakterisieren. In den Experimenten zeigte sich, dass die Reaktivität an trocken beschichteten Proben höher ist als an nass besprühten und dass sich also damit bessere Leistungen der Brennstoffzelle erzielen lassen. Allerdings leidet darunter offensichtlich die Selektivität der Umsetzung da auch mehr Radikale gebildet werden. Die Alterung des Katalysators führt zu einem zusätzlichen Selektivitäts- und Aktivitätsverlust. Dieser Effekt ist ebenfalls im trocken beschichteten Proben ausgeprägter.

Die am Katalysator entstehenden Radikale zeigten in ersten Versuchen keine Auswirkung auf das Membranmaterial. Nicht nur die perfluorierten, auch die kommerziellen sulfonierten Polyetherketonmaterialien blieben in direkten ESR-Messungen ohne Signal. Die in der beschleunigten Degradation genau studierten radikalischen Defekte traten nicht auf. Dies ist vermutlich auf die im Vergleich zum *in-situ*-Aufbau wesentlich erhöhten Feuchtwerte zurückzuführen: So schließt sich zum einen die scherkraftinduzierte Radikalbildung aus. Des Weiteren führt die relative Feuchte von

mehr als 12% im Betrieb mit Sicherheit zu einer ausgeprägten Phasenseparation im Material. Das heißt, hydrophile Bereiche sind dem Katalysator abgewandt. Der radikalische Angriff ist damit ebenso erschwert, wie die Wechselwirkung mit Wasserstoffperoxid, welche ebenso zur Degradation befähigt wäre.

**Stichworte:** Phenylradikal, Phenoxyradikal, Sulfonylradikal, Degradation, chemische Zersetzung, Wasserstoffperoxid, Nafion, perfluoriert, polyaromatisch, Kohlenwasserstoff, Sulfonsäure, protonenleitend, Membran, in situ, in operando, Radikalentstehung, ESR, Elektronenspinresonanz, Brennstoffzelle, s-PEK sulfoniertes Polyetherketon, s-PSU sulfoniertes Polyethersulfon.

## 6 Abstract

Investigations were performed under accelerated as well as under lifetime degradation conditions of fuel cell membranes. Perfluorinated sulfonic acid alkanes like Nafion<sup>®</sup> and analogues on the one hand and aromatic hydrocarbon sulfonic acids (sulfonated poly(etherketone) s-PEK, sulfonated poly(ethersulfone) s-PSU) on the other hand were used as samples. They are either commercially available or tailored research material, for example PBI blended ionomers, and some of them doped with zirconium.

As common literature predicts degradation processes in working fuel cells as radical driven processes, electron paramagnetic spin resonance spectroscopy (EPR) is the technique of choice for their investigation. Hydrogen peroxide and  $\cdot\text{OH}$  and  $\cdot\text{OOH}$  radicals are thought to attack the material.

So the accelerated degradation was performed by the interaction of gaseous hydrogen peroxide with the bare membrane. The developed setup can be heated up to 120 °C externally. Inside, a nitrogen flow, which is humidified by aqueous hydrogen peroxide solution, passes a piece of ionomer. The reactor fits into the cavity of the spectrometer. Therefore radical processes are monitored just in time. For investigating non-radical reaction steps in degradation, membranes were post-mortem analyzed by infrared (IR-), nuclear magnetic spin resonance (NMR-) spectroscopy and elemental analysis. Split-off products in the nitrogen flow which exhausts the reactor were also measured with gas chromatography coupled to mass spectrometry (GS-MS).

In a working fuel cell, degradation was monitored with the aid of a modified setup, which had been developed for EPR-measurements on fuel cell processes using the spin trap technique. Commercial membranes, perfluorinated and non-fluorinated were covered on both sides with platinum on carbon. In such catalyst coated membranes (CCMs) the development of radicals on the electrode is illustrated.

All measurements on perfluorinated material contradict the idea of radical degradation. Numerous series revealed no radical signals.

In contrast, aromatic ionomers show EPR signals just on varying humidity. At constant temperature, the signals are the more intense, the lower humidity is. At constant humidity increasing the temperature leads to decreasing signal intensity. As spin concentration is calculated from signal intensity, it consequently decreases, too. It was concluded, that there is an inner tension (strain) in the material, which gets stronger on drying up and leads to strain induced, homolytical chain scission. So EPR active species form. Increasing the temperature makes the chains more mobile and radicals are more prone to approach each other and recombine, which

lowers spin concentration. For a certain humidity and temperature, both processes are balanced, and spin concentration is adjusted to a specific limit. This was used as a basis for the measurements of accelerated degradation. Already after a few minutes of contact between hydrogen peroxide and ionomer, the spin concentration increases drastically. It allows monitoring the decomposition 300 times faster than by the common mass loss determination. Its quantitative and qualitative analysis gave raise to new ideas about degradation kinetics and preferred positions of attack: As the homolytical bond breakage by heat at 80 °C does not legitimate the measured concentration of radical defects, the interaction of hydrogen peroxide with the sample surface enforces bond scission. The influence is the stronger, the more hydrophilic the surface is. Therefore it depends on the effectiveness of phase separation, which is less distinct in hydrocarbon material. Probably this is one criterion for the different degradation behavior of perfluorinated and polyaromatic material.

Hydrogen peroxide covers the surface nearly completely, followed by a dissociative Langmuir mechanism. It gets doubly bonded via its oxygen atoms, which weakens the O-O bonding up to its breakage. So radical defects on the membrane are formed and quantified as spin concentration. It increases during the first few hours linearly and reaches a value of saturation after 12 to 16 hours. Again it is balanced by radical formation and termination. The latter means recombination of chain ends, radicalized by chain scission, which is equal to random cross linking, and is, as already discussed, mainly dependent on chain mobility. After more than 24 hours cross linking has made the material brittle. Then the weakened surface is split off in layers (peel off) by the nitrogen flow and mass loss plays a role. By the combination of these three procedures degradation gets more and more random, represented by the oscillating spin concentration. After some dozen hours the ionomer is thinned out to the last layer. Finally, only mass loss takes place, which is quantified by the exponential decay of spin concentration.

It was found that first of all, ether bridges between aromatic rings in the hydrocarbon material are attacked. Ketone as well as sulfone parts are split less often, but electron withdrawing groups enforce their breakage. Sulfonic acid groups are not cleaved off, but attacked on the polymer. EPR results suggest the decomposition performs via phenyl (from ketone and sulfon cleavage), phenoxy (from ether bridge) and sulfonyl (from attack at the sulfonic acid groups). Their existence was proven by their secondary products in NMR, IR and GC-MS. Their contribution depends on the number of bridge element per repeat unit, on the chain orientation and therefore on the humidity conditions at the sample, too.

Membranes which may link the results of perfluorinated and hydrocarbon materials, as they contain both components in their repeat unit, show the same signals as the latter ones. This supposes that the shielding effect of fluoro alkanes inhibit the interaction with hydrogen peroxide and radical defect formation.

The influence of PBI in blends could not be judged qualitatively, as the PBI signal superimposes the phenoxy radical. However, blended membranes do not form radicals more slowly, but their higher stiffness reduces the recombination sterically. If blending leads to covalent bonds, additional, extremely preferred positions of attack are formed.

Consequently, polymer synthesis ought to avoid ether bridges and to combine rather voluminous bridges or substituents, which lower chain mobility and therefore recombination.

The *in operando* EPR setup allows distinguishing the number of radicals, which are formed by incomplete reaction on the catalyst with time and spatial resolution under different current and voltage conditions. Using spin trap substances enables the characterization of the radicals. These experiments revealed that reactivity is higher for dry coated, high performance CCMs than on spray coated ones. Obviously, the higher activity of those leads to reduced selectivity as more radicals are formed. Aging of the catalyst reduces both in all CCMs, but losses are stronger in the dry coated samples.

First experiments did not show any effect of the radicals on the ionomers. Perfluorinated as well as commercial sulfonated poly(etherketones) remained without EPR signal. The radical defects, which have been studied in detail during accelerated degradation testing, were not monitored. Probably, the higher humidity values in the working fuel cell systems trace back to this fact: Strain induced radical formation is excluded. Furthermore, the relative humidity higher than 12% leads for sure to a distinct phase separation in the material. This means, hydrophilic areas of the membrane turn away from the catalyst. So interaction with hydrogen peroxide and radical attack are impeded and degradation handicapped.

**Keywords:** phenyl radical, phenoxy radical, sulfonyl radical, chemical degradation, hydrogen peroxide, Nafion, perfluorinated, polyaromatic, hydrocarbon sulfonic acid, proton conducting, membrane, *in operando*, *in-situ* formation of radicals, EPR, electron paramagnetic resonance, fuel cell, sulfonated poly(etherketone) s-PEK, sulfonated poly(ethersulfone) s-PSU.



## 7 Abkürzungsverzeichnis

AFM	Rasterkraftmikroskopie ( <i>Atomic Force Microscopy</i> )
CCM	Katalysatorbeschichtete Membran ( <i>Catalyst Coated Membrane</i> )
CCV	Zellspannung unter Last ( <i>Closed Current Voltage</i> )
CNT	Kohlenstoff-Nanoröhren ( <i>Carbon Nano Tubes</i> )
DLR	Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrttechnik
DMPO	5,5-Dimethyl-1-pyrrolin-1-oxid
$\epsilon$	Dielektrizitätskonstante
ESR	Elektronenspinresonanz-Spektroskopie
EW	Äquivalentgewicht ( <i>Equivalent Weight</i> )
FER	Fluoridemissionsrate ( <i>Fluoride Emission Rate</i> )
FT-IR	Fourier-transformierte Infrarot-Spektroskopie
$g$	$g$ -Faktor, Landé-Faktor
GC-MS	Gaschromatographie-gekoppelte Massenspektrometrie
GDL	Gasdiffusionsschicht ( <i>Gas Diffusion Layer</i> )
HFS	Hyperfein-Struktur
H <sub>2</sub>	Wasserstoffmolekül
H <sub>2</sub> O	Wassermolekül
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Wasserstoffperoxidmolekül
ICP	Induktiv gekoppeltes Plasma ( <i>Inductive Coupled Plasma</i> )
LC-MS	Flüssigkeitschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie
MEA	Membran-Elektroden-Einheit ( <i>Membrane Electrode Assembly</i> )
[M] <sub>max</sub>	Gesamtspinkonzentration auf einer Membranprobe
[M] <sub>max,chem</sub>	Spinkonzentration aus der chemischen Zersetzung
[M] <sub>max,strain</sub>	Scherkraftinduzierte Spinkonzentration
MS	Massenspektrometrie
NMR	Kernspinresonanz-Spektroskopie ( <i>Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy</i> )
O	atomarer Sauerstoff

---

$\cdot\text{O}^-$	Sauerstoffradikal-Anion
OCV	Null-Last-Bedingungen ( <i>Open Circuit Voltage</i> )
$\cdot\text{OH}$	Hydroxylradikal
$\cdot\text{OOH}$	Hydroxylperoxidradikal
PBI	Polybenzimidazol
PDMP	Poly-2,6-dimethylphenoxy-Radikal
PEM	Polymerelektrolytmembran
PEMFC	Polymerelektrolytmembranbrennstoffzelle
PFSA	perfluorierte Sulfonsäure-Membranen ( <i>Perfluorinated Sulfonic Acids</i> )
pH	negativer Dekadischer Logarithmus der $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionenkonzentration
POBN	$\alpha$ -4-Piperidyl-1-oxid
PPO	Poly(2,6-Dimethyl-1,4-Phenylenoxid)
Q	Gütefaktor des ESR-Resonators
R	Anfangssteigung der Radikalkonzentration
r. h.	relative Feuchte ( <i>relative humidity</i> )
SEM	scannende Elektronenmikroskopie ( <i>Scanning Electron Microscopy</i> )
s-PEEK	sulfoniertes Polyetheretherketon
s-PEK	sulfonierte Polyetherketone
s-PEKH	sulfoniertes Polyetherketon
s-PES	sulfoniertes Polyethersulfon
s-PSU	sulfoniertes Polyethersulfon
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidinoxid
$T_g$	Glasübergangstemperatur ( $^{\circ}\text{C}$ )
TGA	Thermogravimetrische Analyse ( <i>Thermal Gravimetric Analysis</i> )
$T_m$	Schmelzpunkt ( <i>melting point</i> )
UV	Ultraviolette Strahlung
w%	Gewichtsprozent ( <i>weight percent</i> )
ZSW	Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoffforschung



## 8 Literaturverzeichnis

- [1] S. Geithmann. Wasserstoff & Brennstoffzellen. Die Technik von morgen! Berlin: Hydrogeit Verlag, 2002.
- [2] <http://www.callux.net/>.
- [3] J. Healy, et al., Aspects of the Chemical Degradation of PFSA Ionomers used in PEM Fuel Cells, Fuel Cells 5 (2004) 302-308.
- [4] V.O. Mittal, H.R. Kunz, J.M. Fenton, Is H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> involved in the membrane degradation mechanism in PEMFC?, Electrochem. Solid St. 9 (2006) A299-A302.
- [5] A. Panchenko, et al., In-situ spin trap electron paramagnetic resonance study of fuel cell processes, Phys. Chem. Chem. Phys. 6 (2004) 2891-2894.
- [6] W.G.F. Grot. Nafion<sup>®</sup> as a separator in electrolytic cells. Electrochemical society meeting. Honolulu, Hawaii, 1987.
- [7] K.D. Kreuer, S.J. Paddison, E. Spohr, M. Schuster, Transport in Proton Conductors for Fuel Cell Applications: Simulations, Elementary Reactions, and Phenomenology, Chem. Rev. 104 (2004) 4637-4678.
- [8] N. Takimoto, et al., Hydration behavior of perfluorinated and hydrocarbon-type proton exchange membranes: Relationship between morphology and proton conduction, Polymer 50 (2009) 534-540.
- [9] K.D. Kreuer, On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells, J. Membrane Sci. 185 (2001) 29-39.
- [10] S. Licoccia. Strategies to increase the operating temperature of PEMFCs: from Nanocomposites to hybrids. Advances in Materials for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Systems. Pacific Grove, CA, USA, 2007.
- [11] Y.S. Kim, et al., State of water in disulfonated poly(arylene ether sulfone) copolymers and a perfluorosulfonic acid copolymer (nafion) and its effect on physical and electrochemical properties, Macromolecules 36 (2003) 6281-6285.
- [12] H.-G. Elias. Macromolecules: Weinheim : Wiley-VCH, 2008.
- [13] K.D. Kreuer, et al., Short-side-chain proton conducting perfluorosulfonic acid ionomers: Why they perform better in PEM fuel cells, J. Pow. Sources 178 (2008) 499-509.
- [14] M. Ise, K.D. Kreuer, J. Maier, Electroosmotic drag in polymer electrolyte membranes: an electrophoretic NMR study, Solid State Ionics 125 (1999) 213-223.
- [15] K.D. Kreuer. Exploring the Limits of Sulfonic Acid Based Proton Conducting Membranes. Advances in Materials for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Systems. Pacific Grove, CA, USA, 2007.
- [16] M. Schuster, K.-D. Kreuer, H.T. Andersen, J. Maier, Sulfonated Poly(phenylene sulfone) Polymers as Hydrolytically and Thermooxidatively Stable Proton Conducting Ionomers, Macromolecules 40 (2007) 598-607.

- [17] E. Gülzow, et al., Dry layer preparation and characterisation of polymer electrolyte fuel cell components, *J. Pow. Sources* 86 (2000) 352-362.
- [18] L. Jörissen, V. Gogel, J. Kerres, J. Garche, New membranes for direct methanol fuel cells, *J. Pow. Sources* 105 (2002) 267-273.
- [19] E. Auer, A. Freund, J. Pietsch, T. Tacke, Carbons as support for industrial precious metal catalysts, *Appl. Catal. A-Gen.* 173 (1998) 259-271.
- [20] T. Kaz. Herstellung und Charakterisierung von Membran-Elektroden-Einheiten für Niedertemperatur Brennstoffzellen. Universität Stuttgart: Fakultät Energie-, Verfahrens- und Biotechnik, Doktorarbeit, 2008.
- [21] S. Hommura, K. Kawahara, T. Shimohira, Y. Teraokab, Development of a Method for Clarifying the Perfluorosulfonated Membrane Degradation Mechanism in a Fuel Cell Environment, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) A29-A33.
- [22] A. Carlsson, L. Joerissen, Accelerated Degradation of Perfluorinated Sulfonic Acid Membranes, *ECS Trans.* 25 (2009) 725-732.
- [23] D. Trudel, et al., Estimating consumer exposure to PFOS and PFOA, *Risk Anal.* 28 (2008) 251-269.
- [24] K. Goto, et al., Development of Aromatic Polymer Electrolyte Membrane with High Conductivity and Durability for Fuel Cell, *Polymer Journal* 41 (2009) 95-104.
- [25] J. Kerres, W. Zhang, L. Joerissen, V. Gogel, Application of Different Types of Polyaryl-Blend-Membranes in DMFC, *J. New. Mat. Elect. Syst.* 5 (2002) 97-107.
- [26] J. Kerres, A. Ullrich, M. Hein, Preparation and Characterization of Novel Basic Polysulfone Polymers, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* 39 (2001) 2874–2888.
- [27] J.A. Kerres, D. Xing, F. Schönberger, Comparative Investigation of Novel PBI Blend Ionomer Membranes from Nonfluorinated and Partially Fluorinated Poly Arylene Ethers, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 44 (2006) 2311 – 2326.
- [28] Q.F. Li, et al., Properties, degradation and high temperature fuel cell test of different types of PBI and PBI blend membranes, *J. Membrane Sci.* 347 (2010) 260-270.
- [29] V. Neburchilov, J. Martin, H. Wang, J. Zhang, A review of polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cells, *J. Pow. Sources* 169 (2007) 221-238.
- [30] C. Perrot, et al., Aging mechanism of sulfonated poly(aryl ether ketone) (sPAEK) in an hydroperoxide solution and in fuel cell, *J. Pow. Sources* 195 (2010) 493-502.
- [31] J. Wu, et al., A review of PEM fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies, *J. Pow. Sources* 184 (2008) 104–119.
- [32] M. Aoki, H. Uchida, M. Watanabe, Decomposition mechanism of perfluorosulfonic acid electrolyte in polymer electrolyte fuel cells, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 1509–1513.
- [33] D.A. Schiraldi, Perfluorinated polymer electrolyte membrane durability, *Polym. Rev.* 46 (2006) 315-327.
- [34] L.M. Onishi, J.M. Prausnitz, J. Newman, Water-Nafion Equilibria. Absence of Schroeder's Paradox, *J. Phys. Chem. B* 111 (2007) 10166-10173.

- [35] G. Alberti, R. Naducci. Water-uptake of Nafion Membranes and Relations with Temperature, Relative Humidity, Conformation Memory, Elastics Modulus, Instability Maps and Presence of Inorganic Particles. *Advances in Materials for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Systems*. Pacific Grove, CA, USA, 2007.
- [36] D. Jones, J. Rozière. Developments of proton exchange membranes for high temperature PEMFC. *Advances in Materials for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Systems*. Pacific Grove, CA, USA, 2007.
- [37] D.W.v. Krevelen, P.J. Hoftyzer, *Correlations with Chemical Structure. Properties of Polymers*, Elsevier, Amsterdam, London, New York, 1972.
- [38] B. Tieke. *Makromolekulare Chemie : eine Einführung*. Weinheim: WILEY-VCH 2005.
- [39] A. Havranek. Relationship between Structure and Electrochemical Properties of Direct Methanol Fuel Cell Anodes. Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule: Fakultät für Maschinenwesen, Doktorarbeit, 2005.
- [40] X.Y. Huang, et al., Mechanical endurance of polymer electrolyte membrane and PEM fuel cell durability, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 44 (2006) 2346-2357.
- [41] M. Luoa, et al., Degradation behaviors of polymer electrolyte membrane fuel cell under freeze/thaw cycles, *Int. J. Hydrogen Energ.* 35 (2010) 2986-2993.
- [42] T.R. Ralph, et al., Reinforced Membrane Durability in Proton Exchange Membrane Fuel Cell Stacks for Automotive Applications, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) B411-B422.
- [43] C.A. Wilkie, J.R. Thomsen, M.L. Mittleman, Interaction of Poly (Methyl-Methacrylate) and Nafions, *J. Appl. Polymer Sci.* 42 (1991) 901-909.
- [44] S.R. Samms, S. Wasmus, R.F. Savinell, Thermal stability of Nafion® in simulated fuel cell environments, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 1498-1504.
- [45] A. Collier, et al., Degradation of polymer electrolyte membranes, *Int. J. Hydrogen Energ.* 31 (2006) 1838-1854.
- [46] D.L. Feldheim, D.R. Lawson, C.R. Martin, Influence of the Sulfonate Counteraction on the Thermal-Stability of Nafion® Perfluorosulfonate Membranes, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 31 (1993) 953-957.
- [47] P. Patel, et al., Mechanism of thermal decomposition of poly(ether ether ketone) (PEEK) from a review of decomposition studies, *Polym. Degrad. Stab.* 95 (2010) 709-718.
- [48] C.J. Tsai, L.H. Perng, Y.C. Ling, A study of thermal degradation of poly(aryl-ether-ether-ketone) using stepwise pyrolysis gas chromatography mass spectrometry, *Rapid Commun. Mass Spec.* 11 (1997) 1987-1995.
- [49] Y. Luo, R. Hue, X. Jinb, F.E. Karasz, Thermal degradation of sulfonated poly(aryl ether ether ketone), *J. Anal. Appl. Pyrol.* 34 (1995) 229-242.
- [50] K.P.C. Vollhardt, N.E. Schore. *Organische Chemie*. Weinheim: Wiley-VCH, 1999.
- [51] J.E. Pickett, Photodegradation and Stabilisation of PPO Resin Blends. In: G. Scott, (Ed.), *Mechanisms of Polymer Degradation and Stabilisation*, Elsevier, New York, 1990. pp. 135-167.

- [52] K. Ramya, K.S. Dhathathreyan, Poly(phenylene oxide)-Based Polymer Electrolyte Membranes for Fuel-Cell Applications, *J. Appl. Polymer Sci.* 88 (2003) 307-311.
- [53] M.K. Kadirov, A. Bosnjakovic, S. Schlick, Membrane-Derived Fluorinated Radicals Detected by Electron Spin Resonance in UV-Irradiated Nafion and Dow Ionomers: Effect of Counterions and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 7664-7670.
- [54] M. Danilczuk, A. Bosnjakovic, M.K. Kadirov, S. Schlick, Direct ESR and Spin Trapping methods for the detection and identification of radical fragments in Nafion and model compounds exposed to oxygen radicals, *J. Pow. Sources* 172 (2007) 78-82.
- [55] M. Danilczuk, F.D. Coms, S. Schlick, Visualizing Chemical Reactions and Crossover Processes in a Fuel Cell Inserted in the ESR Resonator: Detection by Spin Trapping of Oxygen Radicals, Nafion-Derived Fragments, and Hydrogen and Deuterium Atoms, *J. Phys. Chem. B* 113 (2009) 8031-8042.
- [56] N.M. Markovic, T.J. Schmidt, V. Stamenkovic, P.N. Ross, Oxygen Reduction Reaction on Pt and Pt Bimetallic Surfaces: A Selective Review, *Fuel Cells* 1 (2001) 105.
- [57] J.A. Weil, J.R. Bolton, J.E. Wertz. Principles of Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Practical Applications. Chichester, England: John Wiley & Sons Ltd., 1994.
- [58] E. Endoh, S. Terazono, H. Widjaja, Y. Takimoto, Degradation Study of MEA for PEMFCs under Low Humidity Conditions, *Electrochem. Solid St.* 7 (2004) A 209-A211.
- [59] A.A. Shah, T.R. Ralph, F.C. Walsha, Modeling and Simulation of the Degradation of Perfluorinated Ion-Exchange Membranes in PEM Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) B465-B484.
- [60] A.B. LaConti, M. Hamdan, R.C. McDonald. Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications. New York: Wiley, 2003.
- [61] E. Aleksandrova, R. Hiesgen, K.A. Friedrich, E. Roduner, Electrochemical atomic force microscopy study of proton conductivity in a Nafion membrane, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007) 2735-2743.
- [62] E.J. Hart, Mechanism of the Gamma-Ray Induced Oxidation of Formic Acid in Aqueous Solution, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 68-73.
- [63] G. Meyer, et al., Degradation of sulfonated polyimide membranes in fuel cell conditions, *J. Pow. Sources* 157 (2006) 293-301.
- [64] C.N. Satterfield, T.W. Stein, Decomposition of Hydrogen Peroxide Vapor on Relatively Inert Surfaces, *Ind. Eng. Chem.* 49 (1957) 1173-1180.
- [65] D.A. Schiraldi, D. Savant, C. Zhou, J. Thomas A. Zawodzinski. Durability of Non-Flourinated Materials for Fuel Cells. American Chemical Society. Asilomar: American Chemical Society, 2009.
- [66] M.L. Kremer, The Fenton Reaction. Dependence of the Rate on pH, *J. Phys. Chem. A* 107 (2003) 1734-1741.
- [67] T. Xie, C.A. Hayden, A kinetic model for the chemical degradation of perfluorinated sulfonic acid ionomers: Weak end groups versus side chain cleavage, *Polymer* 48 (2007) 5497-5506.

- [68] D.E. Curtin, et al., Advanced materials for improved PEMFC performance and life, *J. Pow. Sources* 131 (2004) 41-48.
- [69] M. Pianca, E. Barchiesi, G. Esposito, S. Radice, End groups in fluoropolymers, *J. Fluorine Chem.* 95 (1999) 71-84.
- [70] C. Zhou, et al., Chemical durability studies of perfluorinated sulfonic acid polymers and model compounds under mimic fuel cell conditions, *Macromolecules* 40 (2007) 8695-8707.
- [71] L. Ghassemzadeha, et al., Chemical degradation of proton conducting perfluorosulfonic acid ionomer membranes studied by solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy, *J. Pow. Sources* 186 (2009) 334-338.
- [72] M. Danilczuk, A.J. Perkowski, S. Schlick, Ranking the Stability of Perfluorinated Membranes Used in Fuel Cells to Attack by Hydroxyl Radicals and the Effect of Ce(III): A Competitive Kinetics Approach Based on Spin Trapping ESR, *Macromolecules* 43 (2010) 3352-3358.
- [73] A. Lund, et al., Determining the Geometry and Magnetic Parameters of Fluorinated Radicals by Simulation of Powder ESR Spectra and DFT Calculations: The Case of the Radical  $\text{RCF}_2\text{CF}_2$  in Nafion Perfluorinated Ionomers, *J. Phys. Chem. B* 111 (2007) 9484-9491.
- [74] M. Danilczuk, F.D. Coms, S. Schlick, Fragmentation of Fluorinated Model Compounds Exposed to Oxygen Radicals: Spin Trapping ESR Experiments and Implications for the Behaviour of Proton Exchange Membranes used in Fuel Cells, *Fuel Cells* 8 (2008) 436-452.
- [75] Q. Guo, R. Pollard, J. Elter. Membrane-Material Interactions in Fuel Cell Systems. *Advances in Materials for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Systems*. Pacific Grove, CA, USA, 2007.
- [76] V.O. Mittal, H.R. Kunz, J.M. Fenton, Membrane degradation mechanisms in PEMFCs, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) B652-B656.
- [77] J.M. Fenton, Membrane Degradation Mechanisms and Accelerated Durability Testing of Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *ECS Transactions* 25 (2009) 233-247.
- [78] M. Pinteala, S. Schlick, Direct ESR detection and spin trapping of radicals generated by reaction of oxygen radicals with sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK) membranes, *Polym. Degrad. Stab.* 94 (2009) 1779-1787.
- [79] Z. Chang, et al., Chemical oxidative degradation of Polybenzimidazole in simulated environment of fuel cells, *Polym. Degrad. Stab.* 94 (2009) 1206-1213.
- [80] D. Behar, J. Rabani, Pulse-Radiolysis of Poly(Styrenesulfonate) in Aqueous-Solutions, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 5288-5292.
- [81] L. Zhang, S. Mukerjee, Investigation of Durability Issues of Selected Nonfluorinated Proton Exchange Membranes for Fuel Cell Application, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A1062-A1072.
- [82] G. Hübner, E. Roduner, EPR investigation of  $\text{HO}\bullet$  radical initiated degradation reactions of sulfonated aromatics as model compounds for fuel cell proton conducting membranes, *J. Mat. Chem.* 9 (1999) 409-418.

- [83] A. Panchenko. Polymer Electrolyte Membrane Degradation an Oxygen Reduction in Fuel Cells: an EPR and DFT Investigation. Universität Stuttgart: Institut für Physikalische Chemie, Doktorarbeit, 2004.
- [84] A. Panchenko, DFT investigations of the polymer electrolyte membrane degradation caused by OH radicals in fuel cells, *J. Mem. Sci.* (2005).
- [85] J. Yu, et al., In Situ Analysis of Performance Degradation of a PEMFC under Nonsaturated Humidification, *J. Electrochem. Soc.* 8 (2005) A156-A158.
- [86] C. Perrot, et al., Degradation of a sulfonated aryl ether ketone model compound in oxidative media (sPAEK), *Polymer* 50 (2009) 1671-1681.
- [87] S.D. Mikhailenko, F. Celso, S. Kaliaguine, Properties of SPEEK based membranes modified with a free radical scavenger, *J. Membrane Sci.* 345 (2009) 315-322.
- [88] M. Scoconi, C. Ghigliorri, Photo-Oxidation Mechanisms of Poly(2,6-Dimethyl-1,4-phenylenoxide), *Angew. Makromol. Chem.* 252 (1997) 237 - 256.
- [89] J.K. Norskov, et al., Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 17886-17892.
- [90] A.B. Anderson, T.V. Albu, Catalytic effect of platinum on oxygen reduction - An ab initio model including electrode potential dependence, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 4229-4238.
- [91] A. Panchenko, et al., Ab initio calculations of intermediates of oxygen reduction on low-index platinum surfaces, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A2016-A2027.
- [92] G.J.M. Janssen, Modelling study of CO<sub>2</sub> poisoning on PEMFC anodes, *J. Pow. Sources* 136 (2004) 45-54.
- [93] N. Ohguri, A.Y. Nosaka, Y. Nosaka, Detection of OH Radicals Formed at PEFC Electrodes by Means of a Fluorescence Probe, *Electrochem. Solid St.* 12 (2009) B94-B96.
- [94] A.P. Young, J. Stumper, S. Knights, E. Gyenge, Ionomer Degradation in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) B425-B436.
- [95] J.M. Fenton. Durability and Degradation of Nafion and Nafion Composite Membranes in Working PEM Fuel Cells. *Advances in Materials for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Systems*. Pacific Grove, CA, USA, 2007.
- [96] M. Aoki, H. Uchida, M. Watanabe, Novel evaluation method for degradation rate of polymer electrolytes in fuel cells, *Electrochem. Commun.* 7 (2005) 1434–1438.
- [97] W. Liu, D. Zuckerbrod, In situ detection of hydrogen peroxide in PEM fuel cells, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A1165-A1170.
- [98] S.S. Kocha, J.D. Yang, J.S. Yi, Characterization of Gas Crossover and Its Implications in PEM Fuel Cells, *AIChE Journal* 52 (2006) 1916-1925.
- [99] M. Aoki, et al., Durability of Sulfonated Polyimide Membrane Evaluated by Long-Term Polymer Electrolyte Fuel Cell Operation, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A1154-A1158.
- [100] Y. Nosaka, et al., Spin-Trapping ESR Detection of OH Radicals Generated in the Electrode Reactions for PEFCs, *Electrochem. Solid St.* 12 (2009) B14-B17.

- [101] P.J. Ferreira, et al., Instability of Pt/C Electrocatalysts in Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A2256-A2271.
- [102] F. Ettingshausen, et al., Spatially resolved degradation effects in membrane-electrode-assemblies of vehicle aged polymer electrolyte membrane fuel cell stacks, *J. Pow. Sources* 194 (2009) 899-907.
- [103] Y.F. Chu, E. Ruckenstein, Behavior of Platinum Crystallites on Carbon Substrates, *Surface Science* 67 (1977) 517-540.
- [104] J.A.S. Bett, K. Kinoshita, P. Stonehart, Crystallite Growth of Platinum Dispersed on Graphitized Carbon Black - II Effect of Liquid Environment, *J. Catalysis* 41 (1976) 124-133.
- [105] S. Maaß. Langzeitstabilität der Kathoden-Katalysatorschicht in Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen. Universität Stuttgart: Institut für Chemische Verfahrenstechnik, Doktorarbeit, 2007.
- [106] T.A. Zawodzinski, A. Wieckowski, S. Mukerjee, M. Neurock. Integrated Theoretical and Experimental Studies of Fuel Cell Electrocatalysis. *Advances in Materials for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Systems*. Pacific Grove, CA, USA, 2007.
- [107] Hydrogen Peroxide, In: E. Fluck (Ed.), *Gmelin. Handbook of Inorganic Chemistry*, VCH, Weinheim, Germany, 1966, pp. 2264.
- [108] W.C. Schumb, C.N. Satterfield, R.L. Wentworth. *Hydrogen Peroxide*. New York: Reinhold Publishing Corporation, 1955.
- [109] P.M. Gross, R.C. Taylor, The Dielectric Constants of Water, Hydrogen Peroxide and Hydrogen Peroxide-Water Mixtures, *J. Am. Chem. Soc.* 72 (1950) 2075-2080.
- [110] *US Peroxide - Technologies for a clean technologies*. Atlanta, 2009.
- [111] K. Scheffler, H.B. Stegmann. *Elektronenspinresonanz - Grundlagen und Anwendungen in der organischen Chemie*. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 1970.
- [112] *Molecules and Radicals II*, In: K.-H. H. H. Fischer (Ed.), *Landolt-Börnstein - Numerical data and functional relationships in science and technology*, Springer, Berlin, Germany, 1990, pp. 1042.
- [113] E. Finkelstein, G.M. Rosen, E.J. Rauckman, Spin Trapping of Superoxide and Hydroxyl Radical - Practical Aspects, *Arch. Biochem. Biophys.* 200 (1980) 1-16.
- [114] Y.E. Nsmelov, A. Gopinath, D.D. Thomas, Aqueous sample in an EPR cavity: sensitivity considerations, *J. Magn. Reson.* 167 (2004) 138-146.
- [115] J.G. Mohanty, J.M. Rifkind, The Effect of Temperature on ESR Signal Intensities in Aqueous Solutions, *J. Magn. Reson.* 57 (1984) 178-184.
- [116] M. Mazur, A dozen useful tips on how to minimise the influence of sources of error in quantitative electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy - A review, *Anal. Chim. Acta* 561 (2006) 1-15.
- [117] A. Bosnjakovic, S. Schlick, Nafion Perfluorinated Membranes Treated in Fenton Media: Radical Species Detected by ESR Spectroscopy, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 4332-4337.

- [118] E. Roduner. Elektron-Spin-Resonance-Investigations on the Stability of Fuel Cell Membranes. GRC, 2005.
- [119] G.M. Rosen, E. Finkelstein, Use of Spin Traps in Biological Systems, *Adv. Free Radicals Biology and Medicine* 1 (1985) 345-375.
- [120] C.-S. Lai, L.H. Piette, Hydroxyl Radical Production Involved in Lipid Peroxidation of Rat Liver Microsomes, *Bioch. Biophys. Res. Com.* 78 (1977) 51-59.
- [121] H. Yoshioka, et al., Spin-Trapping Study on the Hydroxyl Radical Formed from a Tea Catechin-Cu(II) System, *Biosci. Biotechnol. Biochem.* 65 (2001) 1697-1706.
- [122] Y. Kirino, T. Ohkuma, T. Kwan, Spin Trapping with 5,5-Dimethylpyrroline-N-Oxide in Aqueous-Solution, *Chem. Pharm. Bull.* 29 (1981) 29-34.
- [123] F.P. Sargent, E.M. Gardy, Spin trapping of radicals formed during radiolysis of aqueous solutions. Direct electron spin resonance observations, *Can. J. Chem.* 54 (1975) 275-279.
- [124] E. Finkelstein, G.M. Rosen, E.J. Rauckman, Spin Trapping - Kinetics of the Reaction of Superoxide and Hydroxyl Radicals with Nitrones, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 4994-4999.
- [125] F. Schönberger, J. Kerres, H. Dilger, E. Roduner, EPR spectroscopic investigation of radical-induced degradation of partially fluorinated aromatic model compounds for fuel cell membranes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 5782 - 5795.
- [126] P.R. Marriott, M.J. Perkins, D. Griller, Spin trapping for hydroxyl in water: a kinetic evaluation of two popular traps, *Can. J. Chem.* 58 (1980) 803-808.
- [127] B.E. Britigan, D.R. Hamill, The Interaction of 5,5-Dimethyl-1-Pyrroline-N-Oxide with Human Myeloperoxidase and Its Potential Impact on Spin Trapping of Neutrophil-Derived Free-Radicals, *Arch. Biochem. Biophys.* 275 (1989) 72-81.
- [128] G.R. Buettner, L.W. Oberley, Considerations in the Spin Trapping of Superoxide and Hydroxyl Radical in Aqueous Systems Using 5,5-Dimethyl-1-pyrroline-1-oxide, *Bioch. Biophys. Res. Com.* 83 (1978) 69-74.
- [129] R.A. Floyed, L.M. Soong, Spin Trapping in Biological Systems. Oxidation of the Spin Trap 5,5-Dimethyl-1-pyrroline-1-oxide by a Hydroperoxide-Hematin System, *Bioch. Biophys. Res. Com.* 74 (1977) 79-84.
- [130] S.D. Stan, M.A. Daeschel, 5,5-Dimethyl-2-pyrrolidone- N-oxyl Formation in Electron Spin Resonance Studies of Electrolyzed NaCl Solution Using 5,5-Dimethyl-1-pyrroline- N-oxide as a Spin Trapping Agent, *J. Agric. Food Chem.* 53 (2005) 4906-4910.
- [131] X. Shi, N.S. Dalal, V. Vallyathan, ESR Evidence for the Hydroxyl Radical Formation in Aqueous Suspension of Quartz Particles and its Possible Significance to Lipid Peroxidation in Silicosis, *J. Toxicol. Env. Health* 25 (1988) 237-245.
- [132] A. Bosnjakovic, S. Schlick, Spin Trapping by 5,5-Dimethylpyrroline-N-oxide in Fenton Media in the Presence of Nafion Perfluorinated Membranes: Limitations and Potential, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 10720-10728.
- [133] M. Kitazawa, A.Y. Nosaka, Y. Nosaka, Radical formation in polymer electrolyte fuel cell components as studied by ESR spectroscopy, *J. Appl. Electrochem.* 38 (2008) 491-496.



- [134] A. Panchenko, et al., In situ EPR investigation of polymer electrolyte membrane degradation in fuel cell applications, *J. Pow. Sources* 127 (2004) 325-330.
- [135] B. Vogel, H. Dilger, E. Roduner, Rapid Radical Degradation Test of Polyaromatic Fuel Cell Membranes by Electron Paramagnetic Resonance, *Macromolecules* 43 (2010) 4688-4697.
- [136] H.G.O. Becker, et al. *Organikum - Organisch-Chemisches Grundpraktikum*. Weinheim,: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001.
- [137] C. Reiter. Entwicklung einer Methode zur Untersuchung der Degradation von sulfonierten Polyetherketonmembranen mittels Gaschromatographie. Universität Stuttgart: Institut für Physikalische Chemie, Protokoll zum Forschungspraktikum, 2009.
- [138] R. Brun, F. Rademakers, ROOT - An Object Oriented Data Analysis Framework, Proceedings AIHENP'96 Workshop, Lausanne, Sep. 1996, *Nucl. Inst. & Meth. in Phys. Res. A* 389 (1997) 81-86.
- [139] C.P. Yang. Origin. Northampton, MA: OriginLab Corporation, 2008.
- [140] G. Meyer, et al., Ex situ hydrolytic degradation of sulfonated polyimide membranes for fuel cells, *Polymer* 47 (2006) 5003–5011.
- [141] A. Peterlin, ESR Investigation of Chain Rupture in Mechanically Strained Crystalline Polymer Solids, *J. Magn. Reson.* 19 (1975) 83-98.
- [142] S. Mitov, et al., In situ electron spin resonance study of styrene grafting of electron irradiated fluoropolymer films for fuel cell membranes, *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* 44 (2006) 3323-3336.
- [143] A. Peterlin, Molecular Mechanism of Chain Rupture in Strained Crystalline Polymers, *J. Phys. Chem.* 75 (1971) 3921-3929.
- [144] T. Häring. Mündliche Information zum Abbau von Sulfonsäuren nach radikalischem Angriff. Stuttgart, 2010.
- [145] H. Taniguchi, R.H. Schuler, An ESR Study of the Dissociation of Hydroxyl Protons In Hydroxycyclohexadienyl Radicals, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 3095-3101.
- [146] Z. Slama, Thermal, thermooxidative and photooxidative degradation of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide), *Acta Polym.* 32 (1980) 446-451.
- [147] B.C. Gilbert, C.M. Kirk, R.O.C. Norman, H.A.H. Laue, Electron Spin Resonance Studies. Part 51 .I Aliphatic and Aromatic Sulphonyl Radicals, *J. C. S. Perkin II* (1977) 497-501.
- [148] C. Chatgialloglu, B.C. Gilbert, R.O.C. Norman, Investigations of Structure and Conformation. Part 12.I The Structure of Aromatic Sulphonyl Radicals: An E.s.r. and INDO Molecular Orbital Study, *J.C.S. Perkin II* (1979) 770.
- [149] J.R. Morton, K.F. Preston, 1.2.16 Sulfur-centered radicals, In: H. Fischer (Ed.), *Landolt-Börnstein - Numerical data and functional relationships in science and technology*, Springer, Berlin, Germany, 1990, pp. 97-106.
- [150] M. Schuster. Mündliche Information: Sulfonated Hydrocarbon Membranes made by FUMATECH. 2008.

- [151] F.A. Neugebauer, II/9c1, 5.4 Cyclic Hydrazyl Radicals, In: H. Fischer, K.-H. Hellwege (Eds.), Landolt-Börnstein - Numerical data and functional relationships in science and technology, Springer, Berlin, Germany, 1990, pp. pp. 68.
- [152] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh. Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie. Stuttgart, New York: Georg Thieme Verlag, 2005.
- [153] M. Danilczuk, S. Schlick, F.D. Coms, Cerium(III) as a Stabilizer of Perfluorinated Membranes Used in Fuel Cells: In Situ Detection of Early Events in the ESR Resonator, *Macromolecules* 42 (2009) 8943-8949.
- [154] M.R. Pereira, J. Yarwood, ATR-FTIR spectroscopic studies of the structure and permeability of sulfonated poly(ether sulfone) membranes - Part 2: Water diffusion processes, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 92 (1996) 2737-2743.
- [155] D.A. Zimmerman, J.L. Koenig, H. Ishida, Infrared spectroscopic analysis of poly(p-phenylene sulfide), *Spectrochim. Acta Part A* 51 (1995) 2397-2409.
- [156] M.R. Pereira, J. Yarwood, ATR-FTIR spectroscopic studies of the structure and permeability of sulfonated poly(ether sulfone) membranes -Part 1: Interfacial water-polymer interactions, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 92 (1996) 2731-2735.
- [157] J.G. Radziszewski, M.R. Nimlos, P.R. Winter, G.B. Ellison, Infrared Absorption Spectroscopy of the Phenyl Radical, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 7400-7401.
- [158] F. Wang, H. Tang, M. Pan, D. Li, Ex situ investigation of the proton exchange membrane chemical decomposition, *Int. J. Hydrogen Energ.* 33 (2008) 2283-2288.
- [159] N. Ramaswamy, N. Hakim, S. Mukerjee, Degradation mechanism study of perfluorinated proton exchange membrane under fuel cell operating conditions, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 3279-3295.
- [160] W. Kujawski, Q.T. Ncuyen, J. Nee, Infrared Investigations of Sulfonated Ionomer Membranes. 1. Water-Alcohol Compositions and Counterions Effects, *J. Appl. Polymer Sci.* 44 (1992) 951-958.
- [161] C. Berthomieu, C. Boullais, e.-M. Neumann, A. Boussac, Effect of <sup>13</sup>C-, <sup>18</sup>O- and <sup>2</sup>H-labeling on the infrared modes of UV-induced phenoxyl radicals, *Biochem. and Biophys. Acta* 1365 (1998) 112-116.
- [162] J. Qiao, M. Saito, K. Hayamizu, T. Okada, Degradation of Perfluorinated Ionomer Membranes for PEM Fuel Cells during Processing with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A967-A974.
- [163] B. Bauer. Material Safety Data Sheets: E 370 and P 730. Technical Data Sheets. St. Ingbert: FUMATech, 2008.
- [164] D.K. Backman, K.L. Devries, Formation of Free Radicals During Machining and Fracture of Polymers, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* 7 (1969) 2125-2134.
- [165] T. Pazonyi, F. Tudos, M. Dimitrov, A Study of Radicals Formed in Polymer Cutting, *Angew. Makromol. Chem.* 10 (1970) 75-82.
- [166] C. Perrot, G. Meyer, L. Gonon, G. Gebel, Ageing Mechanisms of Proton Exchange Membrane Used in Fuel Cell Applications, *Fuel Cells* 1 (2005) 10-15.

- [167] E. Aleksandrova. Untersuchung der Bildung von Radikalen in Niedertemperatur-Brennstoffzellen mittels in-situ Spintrap ESR. Universität Stuttgart: Institut für Physikalische Chemie, Diplomarbeit, 2005.
- [168] A. Dreizler. Untersuchungen zur Stabilität der Niedertemperatur-Brennstoffzell-Membranen mittels ESR. Universität Stuttgart: Institut für Physikalische Chemie, Protokoll zum Forschungspraktikum, 2006.
- [169] K. Kanamura, H. Morikawa, T. Umegaki, Observation of Interface Between Pt Electrode and Nafion Membrane, J. Electrochem. Soc. 150 (2003) A193-A198.
- [170] K. Nicholson, Fluorine Determination in Geochemistry: Errors in the Electrode Method of Analysis, Chemical Geology 38 (1983) 1-22.
- [171] M. Zedda, et al., A strategy for the systematic development of a liquid chromatographic mass spectrometric screening method for polymer electrolyte membrane degradation products using isocratic and gradient phase optimized liquid chromatography, Journal of Chromatography A 1216 (2009) 8910-8917.



## 9 Anhang

### 9.1 Koeffizientenvergleich zur Beschreibung der zeitabhängigen Radikalkonzentration

$$\begin{aligned}\frac{d[\cdot\text{MOH}]}{dt} &= 2k_{\text{Form}} \left( [\text{M}]_{\text{max,chem}} - [\cdot\text{MOH}]_t \right)^2 - 2k_{\text{T}} [\cdot\text{MOH}]_t^2 \\ &= a_1 \left( [\cdot\text{MOH}]_t + a_2 \right) \left( [\cdot\text{MOH}]_t + a_3 \right)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\frac{d[\cdot\text{MOH}]}{dt} &= 2k_{\text{Form}} \left( [\text{M}]_{\text{max,chem}}^2 - 2[\text{M}]_{\text{max,chem}} [\cdot\text{MOH}]_t + [\cdot\text{MOH}]_t^2 \right) - 2k_{\text{T}} [\cdot\text{MOH}]_t^2 \\ &= a_1 \left( [\cdot\text{MOH}]_t^2 + a_2 [\cdot\text{MOH}]_t + a_3 [\cdot\text{MOH}]_t + a_2 a_3 \right)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\frac{d[\cdot\text{MOH}]}{dt} &= 2k_{\text{Form}} [\text{M}]_{\text{max,chem}}^2 - 4k_{\text{Form}} [\text{M}]_{\text{max,chem}} [\cdot\text{MOH}]_t \\ &\quad + 2k_{\text{Form}} [\cdot\text{MOH}]_t^2 - 2k_{\text{T}} [\cdot\text{MOH}]_t^2 \\ &= a_1 [\cdot\text{MOH}]_t^2 + a_1 a_2 [\cdot\text{MOH}]_t + a_1 a_3 [\cdot\text{MOH}]_t + a_1 a_2 a_3\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\frac{d[\cdot\text{MOH}]}{dt} &= [\cdot\text{MOH}]_t^2 (2k_{\text{Form}} - 2k_{\text{T}}) - 4k_{\text{Form}} [\text{M}]_{\text{max,chem}} [\cdot\text{MOH}]_t \\ &\quad + 2k_{\text{Form}} [\text{M}]_{\text{max,chem}}^2 \\ &= a_1 [\cdot\text{MOH}]_t^2 + [\cdot\text{MOH}]_t (a_1 a_2 + a_1 a_3) + a_1 a_2 a_3\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\frac{d[\cdot\text{MOH}]}{dt} &= (2k_{\text{Form}} - 2k_{\text{T}}) [\cdot\text{MOH}]_t^2 - 4k_{\text{Form}} [\text{M}]_{\text{max,chem}} [\cdot\text{MOH}]_t + 2k_{\text{Form}} [\text{M}]_{\text{max,chem}}^2 (2k_{\text{Form}} - 2k_{\text{T}}) = a_1 \\ &= a_1 [\cdot\text{MOH}]_t^2 + [\cdot\text{MOH}]_t (a_1 a_2 + a_1 a_3) + a_1 a_2 a_3 \\ &\quad (38)\end{aligned}$$

$$-4k_{\text{Form}} [\text{M}]_{\text{max,chem}} = a_1 (a_2 + a_3) \quad (39)$$

$$2k_{\text{Form}} [\text{M}]_{\text{max,chem}}^2 = a_1 a_2 a_3 \quad (40)$$

(38) in (39):

$$-4k_{\text{Form}} [\text{M}]_{\text{max,chem}} = (2k_{\text{Form}} - 2k_{\text{T}}) (a_2 + a_3)$$

$$\frac{-2k_{\text{Form}} [M]_{\text{max,chem}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} - a_3 = a_2$$

(38) und (39) in(40):

$$2k_{\text{Form}} [M]_{\text{max,chem}}^2 = (2k_{\text{Form}} - 2k_{\text{T}}) \left[ \frac{-2k_{\text{Form}} \cdot [M]_{\text{max,chem}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} - a_3 \right] a_3$$

$$\frac{k_{\text{Form}} [M]_{\text{max,chem}}^2}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} = \left[ \frac{-2k_{\text{Form}} [M]_{\text{max,chem}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} - a_3 \right] a_3$$

$$0 = a_3^2 + 2a_3 \left[ \frac{k_{\text{Form}} [M]_{\text{max,chem}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} \right] + \frac{k_{\text{Form}} [M]_{\text{max,chem}}^2}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})}$$

$$a_{3(1,2)} = \frac{-2 \left[ \frac{k_{\text{Form}} [M]_{\text{max,chem}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} \right] \pm \sqrt{4 \left[ \frac{k_{\text{Form}} [M]_{\text{max,chem}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} \right]^2 - 4 \frac{k_{\text{Form}} [M]_{\text{max,chem}}^2}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})}}}{2}$$

$$a_{3(1,2)} = - \left[ \frac{k_{\text{Form}} [M]_{\text{max,chem}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} \right] \pm \sqrt{\left[ \frac{k_{\text{Form}} [M]_{\text{max,chem}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} \right]^2 - \frac{k_{\text{Form}} [M]_{\text{max,chem}}^2}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})}}$$

$$a_{3(1,2)} = - \left[ \frac{k_{\text{Form}} [M]_{\text{max,chem}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} \right] \pm [M]_{\text{max,chem}} \sqrt{\frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} \left[ \frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} - 1 \right]}$$

$$a_{3(1)} = \frac{-k_{\text{Form}} [M]_{\text{max,chem}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} + [M]_{\text{max,chem}} \sqrt{\frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} \left[ \frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} - 1 \right]}$$

$$a_{2(1)} = \frac{-k_{\text{Form}} [M]_{\text{max,chem}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} - [M]_{\text{max,chem}} \sqrt{\frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} \left[ \frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} - 1 \right]}$$

$$a_{3(2)} = \frac{-k_{\text{Form}} [M]_{\text{max,chem}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} - [M]_{\text{max,chem}} \sqrt{\frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} \left[ \frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} - 1 \right]}$$

$$a_{2(2)} = \frac{-k_{\text{Form}} [M]_{\text{max,chem}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} + [M]_{\text{max,chem}} \sqrt{\frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} \left[ \frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} - 1 \right]}$$

$$a_{1(1)}(a_{3(1)} - a_{2(1)}) = (2k_{\text{Form}} - 2k_{\text{T}}) \left\{ - \left[ \frac{k_{\text{Form}} [\text{M}]_{\text{max,chem}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} \right] \right. \\ \left. + [\text{M}]_{\text{max,chem}} \sqrt{\frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} \left[ \frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} - 1 \right]} - \left[ \frac{-k_1 [\text{M}]_{\text{max,chem}}}{(k_1 - k_{\text{T}})} \right] \right. \\ \left. - [\text{M}]_{\text{max,chem}} \sqrt{\frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} \left[ \frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} - 1 \right]} \right\}$$

$$a_{1(1)}(a_{3(1)} - a_{2(1)}) = (2k_{\text{Form}} - 2k_{\text{T}}) \left( 2[\text{M}]_{\text{max,chem}} \sqrt{\frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} \left[ \frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} - 1 \right]} \right)$$

$$a_{1(1)}(a_{3(1)} - a_{2(1)}) = 4[\text{M}]_{\text{max,chem}} (k_{\text{Form}} - k_{\text{T}}) \sqrt{\frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} \left[ \frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} - 1 \right]}$$

$$a_{2(1)}a_{3(1)} = \left( \frac{-k_{\text{Form}} [\text{M}]_{\text{max,chem}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} - [\text{M}]_{\text{max,chem}} \sqrt{\frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} \left[ \frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} - 1 \right]} \right) \\ \cdot \left( \frac{-k_{\text{Form}} [\text{M}]_{\text{max,chem}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} + [\text{M}]_{\text{max,chem}} \sqrt{\frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} \left[ \frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} - 1 \right]} \right)$$

$$a_{2(1)}a_{3(1)} = \left( \frac{-k_{\text{Form}} [\text{M}]_{\text{max,chem}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} \right)^2 - \left( [\text{M}]_{\text{max,chem}} \sqrt{\frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} \left[ \frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} - 1 \right]} \right)^2$$

$$a_{2(1)}a_{3(1)} = \left( \frac{-k_{\text{Form}} [\text{M}]_{\text{max,chem}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} \right)^2 - [\text{M}]_{\text{max,chem}}^2 \frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} \left[ \frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} - 1 \right]$$

$$a_{2(1)}a_{3(1)} = [\text{M}]_{\text{max,chem}}^2 \frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})}$$

$$\begin{aligned}
 [\cdot\text{MOH}]_{1,t} &= \left\langle \frac{k_{\text{Form}} [\text{M}]_{\text{max,chem}}^2}{(k_{\text{Form}} - k_2)} \right. \\
 &\quad \cdot \left. \left\{ \exp \left[ 4[\text{M}]_{\text{max,chem}} (k_{\text{Form}} - k_{\text{T}}) \sqrt{\frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} \left[ \frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} - 1 \right] t} - 1 \right] \right\} \right. \\
 &\quad / \left. \left\{ \frac{-k_{\text{Form}} [\text{M}]_{\text{max,chem}}}{(k_{\text{Form}} - k_2)} + [\text{M}]_{\text{max,chem}} \sqrt{\frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} \left[ \frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} - 1 \right]} \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. - \left( \frac{-k_{\text{Form}} [\text{M}]_{\text{max,chem}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} - [\text{M}]_{\text{max,chem}} \sqrt{\frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} \left[ \frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} - 1 \right]} \right) \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. \cdot \exp \left[ 4[\text{M}]_{\text{max,chem}} (k_{\text{Form}} - k_{\text{T}}) \sqrt{\frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_2)} \left[ \frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} - 1 \right] t} \right] \right\} \right.
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 [\cdot\text{MOH}]_{1,t} &= \left\langle \frac{k_{\text{Form}} [\text{M}]_{\text{max,chem}}^2}{(k_{\text{Form}} - k_2)} \right. \\
 &\quad \cdot \left. \left\{ \exp \left[ 4[\text{M}]_{\text{max,chem}} (k_{\text{Form}} - k_{\text{T}}) \sqrt{\frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} \left[ \frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} - 1 \right] t} - 1 \right] \right\} \right. \\
 &\quad / \left. \left\{ \frac{k_{\text{Form}} [\text{M}]_{\text{max,chem}}}{(k_{\text{Form}} - k_2)} \exp \left[ 4[\text{M}]_{\text{max,chem}} (k_{\text{Form}} - k_{\text{T}}) \sqrt{\frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_2)} \left[ \frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} - 1 \right] t} - 1 \right] \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. + [\text{M}]_{\text{max,chem}} \sqrt{\frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} \left[ \frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} - 1 \right]} \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. \cdot \exp \left[ 4[\text{M}]_{\text{max,chem}} (k_{\text{Form}} - k_{\text{T}}) \sqrt{\frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_2)} \left[ \frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} - 1 \right] t} \right] \right\} \right. \\
 &\quad \Omega_1 = 2[\text{M}]_{\text{max,chem}} (k_{\text{Form}} - k_{\text{T}}) \sqrt{\frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} \left[ \frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} - 1 \right]} \\
 &\quad = 2[\text{M}]_{\text{max,chem}} \sqrt{k_{\text{Form}} \cdot k_{\text{T}}}
 \end{aligned}$$

$$[\cdot\text{MOH}]_{1,t} = \frac{\frac{k_{\text{Form}} [\text{M}]_{\text{max,chem}}^2}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} \{ \exp[2\Omega_1 t] - 1 \}}{\frac{k_{\text{Form}} [\text{M}]_{\text{max,chem}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} (\exp[2\Omega_1 t] - 1) + \frac{\Omega_1}{2(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} \{ \exp[2\Omega_1 t] + 1 \}}$$

$$[\cdot\text{MOH}]_{1,t} = \frac{k_{\text{Form}} \cdot [\text{M}]_{\text{max,chem}}^2 \{ \exp[2\Omega_1 t] - 1 \}}{k_{\text{Form}} [\text{M}]_{\text{max,chem}} (\exp[2\Omega_1 t] - 1) + \frac{\Omega_1}{2} \{ \exp[2\Omega_1 t] + 1 \}}$$



$$a_{1(2)}(a_{3(2)} - a_{2(2)}) = (2k_{\text{Form}} - 2k_{\text{T}}) \left\{ - \left[ \frac{k_{\text{Form}} [M]_{\text{max,chem}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} - [M]_{\text{max,chem}} \sqrt{\frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} \left[ \frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} - 1 \right]} \right] - \left( \frac{-k_{\text{Form}} [M]}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} + [M] \sqrt{\frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} \left[ \frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} - 1 \right]} \right) \right\}$$

$$a_{1(2)}(a_{3(2)} - a_{2(2)}) = (2k_{\text{Form}} - 2k_{\text{T}}) \left[ - [M]_{\text{max,chem}} \sqrt{\frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} \left[ \frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} - 1 \right]} - [M] \sqrt{\frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} \left[ \frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} - 1 \right]} \right]$$

$$a_{1(2)}(a_{3(2)} - a_{2(2)}) = (2k_{\text{Form}} - 2k_{\text{T}}) \left[ -2 [M]_{\text{max,chem}} \sqrt{\frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} \left[ \frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} - 1 \right]} \right]$$

$$a_{1(2)}(a_{3(2)} - a_{2(2)}) = -4 [M]_{\text{max,chem}} (k_{\text{Form}} - k_{\text{T}}) \left[ - \sqrt{\frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} \left[ \frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} - 1 \right]} \right] = -a_{1(1)}(a_{3(1)} - a_{2(1)})$$

$$a_{2(2)} a_{3(2)} = \left\{ \frac{-k_{\text{Form}} [M]_{\text{max,chem}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} + [M]_{\text{max,chem}} \sqrt{\frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} \left[ \frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} - 1 \right]} \right\} \cdot \left\{ \frac{-k_{\text{Form}} [M]_{\text{max,chem}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} - [M]_{\text{max,chem}} \sqrt{\frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} \left[ \frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} - 1 \right]} \right\}$$

$$a_{2(2)} a_{3(2)} = \left[ \frac{-k_{\text{Form}} [M]_{\text{max,chem}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} \right]^2 - \left\{ [M]_{\text{max,chem}} \sqrt{\frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} \left[ \frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} - 1 \right]} \right\}^2$$

$$a_{2(2)} a_{3(2)} = \left[ \frac{-k_{\text{Form}} [M]_{\text{max,chem}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} \right]^2 - [M]_{\text{max,chem}}^2 \left\{ \frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} \left[ \frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} - 1 \right] \right\}$$

$$a_{2(2)} a_{3(2)} = \left( \frac{-k_{\text{Form}} [M]_{\text{max,chem}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} \right)^2 - [M]_{\text{max,chem}}^2 \left\{ \left[ \frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} \right]^2 - \left[ \frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} \right] \right\}$$

$$a_{2(2)}a_{3(2)} = \left( \frac{-k_{\text{Form}} [M]_{\text{max,chem}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} \right)^2 - [M]_{\text{max,chem}}^2 \left[ \frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} \right]^2 + [M]_{\text{max,chem}}^2 \left[ \frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} \right]$$

$$a_{2(2)}a_{3(2)} = [M]_{\text{max,chem}}^2 \frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} = a_{2(1)}a_{3(1)}$$

$$\begin{aligned} [\cdot\text{MOH}]_{2,t} &= \frac{a_{2(2)}a_{3(2)} \left\{ \exp \left[ a_{1(2)} (a_{3(2)} - a_{2(2)}) \right] - 1 \right\}}{a_{3(2)} - a_{2(2)} \exp \left[ a_{1(2)} (a_{3(2)} - a_{2(2)}) t \right]} \\ &= \frac{a_{2(1)}a_{3(1)} \left\{ \exp \left[ -a_{1(1)} (a_{3(1)} - a_{2(1)}) t \right] - 1 \right\}}{a_{3(2)} - a_{2(2)} \exp \left[ -a_{1(1)} (a_{3(1)} - a_{2(1)}) t \right]} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [\cdot\text{MOH}]_{2,t} &= [M]_{\text{max,chem}}^2 \left( \frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} \right) \\ &\cdot \left[ \exp \left\langle \left\{ 2(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}}) \left[ -2[M]_{\text{max,chem}} \sqrt{\frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} \left[ \frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} - 1 \right]} \right] \right\} t \right\rangle - 1 \right] \\ &/ \left[ \frac{-k_{\text{Form}} [M]_{\text{max,chem}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} - 2[M]_{\text{max,chem}} \sqrt{\frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} \left[ \frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} - 1 \right]} \right] \\ &- \left[ \frac{-k_{\text{Form}} [M]_{\text{max,chem}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} + [M]_{\text{max,chem}} \sqrt{\frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} \left[ \frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} - 1 \right]} \right] \\ &\cdot \exp \left[ \left\langle 2(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}}) \left\{ -2[M]_{\text{max,chem}} \sqrt{\frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} \left[ \frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} - 1 \right]} \right\} t \right\rangle \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [\cdot\text{MOH}]_{2,t} &= [M]_{\text{max,chem}}^2 \left( \frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} \right) \\ &\cdot \left[ \exp \left\langle \left\{ -4(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}}) \left[ [M]_{\text{max,chem}} \sqrt{\frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} \left[ \frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} - 1 \right]} \right] \right\} t \right\rangle - 1 \right] \\ &/ \frac{-k_{\text{Form}} [M]_{\text{max,chem}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} \left[ \exp \left[ \left\langle -4(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}}) \left\{ [M]_{\text{max,chem}} \sqrt{\frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} \left[ \frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} - 1 \right]} \right\} t \right\rangle - 1 \right] \right] \\ &- [M]_{\text{max,chem}} \sqrt{\frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} \left[ \frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} - 1 \right]} \\ &\cdot \exp \left[ \left[ \left\langle -4(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}}) \left\{ [M]_{\text{max,chem}} \sqrt{\frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} \left[ \frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} - 1 \right]} \right\} t \right\rangle + 1 \right] \right] \end{aligned}$$

mit

$$\begin{aligned}\Omega_2 &= -2[M]_{\max, \text{chem}} (k_{\text{Form}} - k_{\text{T}}) \sqrt{\frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} \left[ \frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} - 1 \right]} \\ &= -2[M]_{\max, \text{chem}} \sqrt{k_{\text{Form}} k_{\text{T}}}\end{aligned}$$

$$[\cdot\text{MOH}]_{2,t} = \frac{\frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} \cdot [M]_{\max, \text{chem}}^2 \{ \exp[2\Omega_2 t] - 1 \}}{\frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} [M]_{\max, \text{chem}} (\exp[2\Omega_2 t] - 1) + \frac{\Omega_1}{2(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} \{ \exp[2\Omega_2 t] + 1 \}}$$

$$[\cdot\text{MOH}]_{2,t} = \frac{k_{\text{Form}} \cdot [M]_{\max, \text{chem}}^2 \{ \exp[2\Omega_2 t] - 1 \}}{k_{\text{Form}} [M]_{\max, \text{chem}} (\exp[2\Omega_2 t] - 1) + \frac{\Omega_2}{2} \{ \exp[2\Omega_1 t] + 1 \}}$$

$$[\cdot\text{MOH}]_{1,t} = \frac{k_{\text{Form}} [M]_{\max, \text{chem}}^2 \{ \exp[2\Omega_1 t] - 1 \}}{k_{\text{Form}} [M]_{\max, \text{chem}} (\exp[2\Omega_1 t] - 1) + \frac{\Omega_1}{2} \{ \exp[2\Omega_1 t] + 1 \}}$$

$$\Omega_1 = 2[M]_{\max, \text{chem}} \sqrt{k_{\text{Form}} k_{\text{T}}}$$

Für  $k_{\text{T}} \rightarrow 0$

$$\begin{aligned}[\cdot\text{MOH}]_{1,t} &= \left\langle \frac{k_{\text{Form}} [M]_{\max, \text{chem}}^2}{(k_{\text{Form}} - k_2)} \right. \\ &\quad \cdot \left. \left\{ \exp \left[ 4[M]_{\max, \text{chem}} (k_{\text{Form}} - k_{\text{T}}) \sqrt{\frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} \left[ \frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} - 1 \right] t} - 1 \right] \right\} \right\rangle \\ &= \left[ \frac{k_{\text{Form}} [M]_{\max, \text{chem}}}{(k_{\text{Form}} - k_2)} \exp \left[ 4[M]_{\max, \text{chem}} (k_{\text{Form}} - k_{\text{T}}) \sqrt{\frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_2)} \left[ \frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} - 1 \right] t} - 1 \right] \right. \\ &\quad \left. + [M]_{\max, \text{chem}} \sqrt{\frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} \left[ \frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} - 1 \right]} \right. \\ &\quad \left. \cdot \exp \left[ 4[M]_{\max, \text{chem}} (k_{\text{Form}} - k_{\text{T}}) \sqrt{\frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_2)} \left[ \frac{k_{\text{Form}}}{(k_{\text{Form}} - k_{\text{T}})} - 1 \right] t} \right] \right\} \\ &= \frac{[M]_{\max, \text{chem}} t}{t + \frac{1}{2k_{\text{Form}} [M]_{\max, \text{chem}}}}\end{aligned}$$

## 9.2 Ableitung Radikalkonzentrationsfunktion zur Bestimmung der (Anfangs-)Steigung

$$[\bullet\text{MOH}]_{1,t} = \frac{k_{\text{Form}} [\text{M}]_{\text{max,chem}}^2 \{ \exp[2\Omega_1 t] - 1 \}}{k_{\text{Form}} [\text{M}]_{\text{max,chem}} (\exp[2\Omega_1 t] - 1) + \frac{\Omega_1}{2} \{ \exp[2\Omega_1 t] + 1 \}}$$

$$\begin{aligned} [\bullet\text{MOH}]'_{1,t} &= \frac{\text{Nenner} \cdot \text{Ableitung Zähler} - \text{Zähler} \cdot \text{Ableitung Nenner}}{\text{Nenner}^2} \\ &= \frac{n_t \cdot z'_t - z_t \cdot n'_t}{n_t^2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} n_t &= k_{\text{Form}} [\text{M}]_{\text{max,chem}} (\exp[2\Omega_1 t] - 1) + \frac{\Omega_1}{2} \{ \exp[2\Omega_1 t] + 1 \} \\ &= -k_{\text{Form}} [\text{M}]_{\text{max,chem}}^2 + k_{\text{Form}} [\text{M}]_{\text{max,chem}}^2 \exp[2\Omega_1 t] + \frac{\Omega_1}{2} + \frac{\Omega_1}{2} \exp[2\Omega_1 t] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} n_{t=0} &= -k_{\text{Form}} [\text{M}]_{\text{max,chem}}^2 + k_{\text{Form}} [\text{M}]_{\text{max,chem}}^2 \exp[2\Omega_1 0] + \frac{\Omega_1}{2} + \frac{\Omega_1}{2} \exp[2\Omega_1 0] \\ &= \Omega_1 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} n'_t &= 2\Omega_1 k_{\text{Form}} [\text{M}]_{\text{max,chem}}^2 \exp[2\Omega_1 t] + \Omega_1^2 \exp[2\Omega_1 t] \\ &= (2\Omega_1 k_{\text{Form}} [\text{M}]_{\text{max,chem}}^2 + \Omega_1^2) \exp[2\Omega_1 t] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} n'_{t=0} &= (2\Omega_1 k_{\text{Form}} [\text{M}]_{\text{max,chem}}^2 + \Omega_1^2) \exp[2\Omega_1 0] \\ &= 2\Omega_1 k_{\text{Form}} [\text{M}]_{\text{max,chem}}^2 + \Omega_1^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} z_t &= k_{\text{Form}} [\text{M}]_{\text{max,chem}}^2 \{ \exp[2\Omega_1 t] - 1 \} \\ &= -k_{\text{Form}} [\text{M}]_{\text{max,chem}}^2 + k_{\text{Form}} [\text{M}]_{\text{max,chem}}^2 \exp[2\Omega_1 t] \end{aligned}$$

$$z_{t=0} = -k_{\text{Form}} [M]_{\text{max,chem}}^2 + k_{\text{Form}} [M]_{\text{max,chem}}^2 \exp[2\Omega_1 0] = 0$$

$$z'_t = 2\Omega_1 k_{\text{Form}} [M]_{\text{max,chem}}^2 \exp[2\Omega_1 t]$$

$$\begin{aligned} z'_{t=0} &= 2\Omega_1 k_{\text{Form}} [M]_{\text{max,chem}}^2 \exp[2\Omega_1 0] \\ &= 2\Omega_1 k_{\text{Form}} [M]_{\text{max,chem}}^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & z'_t \cdot n_t - z_t \cdot n'_t \\ &= -2\Omega_1 k_{\text{Form}} [M]_{\text{max,chem}}^2 \exp[2\Omega_1 t] \\ & \cdot \left( -k_{\text{Form}} [M]_{\text{max,chem}}^2 + k_{\text{Form}} [M]_{\text{max,chem}}^2 \exp[2\Omega_1 t] + \frac{\Omega_1}{2} + \frac{\Omega_1}{2} \exp[2\Omega_1 t] \right) \\ & + \left[ \left( 2\Omega_1 k_{\text{Form}} [M]_{\text{max,chem}}^2 + \Omega_1^2 \right) \exp[2\Omega_1 t] \right] \left( -k_{\text{Form}} [M]_{\text{max,chem}}^2 + k_{\text{Form}} [M]_{\text{max,chem}}^2 \exp[2\Omega_1 t] \right) \\ &= - \left( \frac{2\Omega_1^2 k_{\text{Form}} [M]_{\text{max,chem}}^2 \exp[2\Omega_1 t]}{2} + \frac{2\Omega_1^2 k_{\text{Form}} [M]_{\text{max,chem}}^2 \exp^2[2\Omega_1 t]}{2} \right) \\ & + \left( -\Omega_1^2 k_{\text{Form}} [M]_{\text{max,chem}}^2 \exp[2\Omega_1 t] + \Omega_1^2 k_{\text{Form}} [M]_{\text{max,chem}}^2 \exp^2[2\Omega_1 t] \right) \\ &= 2\Omega_1 k_{\text{Form}} [M]_{\text{max,chem}}^2 \exp[2\Omega_1 t] \end{aligned}$$

$$\frac{z_t \cdot n'_t - z'_t \cdot n_t}{n_t^2} = \frac{2\Omega_1 k_{\text{Form}} [M]_{\text{max,chem}}^2 \exp[2\Omega_1 t]}{\left\langle k_{\text{Form}} [M]_{\text{max,chem}} (\exp[2\Omega_1 t] - 1) + \frac{\Omega_1}{2} \{ \exp[2\Omega_1 t] + 1 \} \right\rangle}$$

$$\begin{aligned} \frac{z_{t=0} \cdot n'_{t=0} - z'_{t=0} \cdot n_{t=0}}{n_{t=0}^2} &= \frac{2\Omega_1 k_{\text{Form}} [M]_{\text{max,chem}}^2 \exp[2\Omega_1 0]}{\left\langle k_{\text{Form}} [M]_{\text{max,chem}} (\exp[2\Omega_1 0] - 1) + \frac{\Omega_1}{2} \{ \exp[2\Omega_1 0] + 1 \} \right\rangle} \\ &= \frac{2\Omega_1 k_{\text{Form}} [M]_{\text{max,chem}}^2}{\Omega_1} = 2k_{\text{Form}} [M]_{\text{max,chem}}^2 \end{aligned}$$