

**ESR-Untersuchung von Polymerdegradationsprozessen  
in Brennstoffzellen anhand von  
niedermolekularen Modellverbindungen  
und einer Miniaturbrennstoffzelle**

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

vorgelegt von  
**Andreas Dreizler**  
aus Stuttgart

Hauptberichter: Prof. Dr. Emil Roduner

Mitberichterin: Prof. Dr. Sabine Ludwigs

Tag der mündlichen Prüfung: 26. September 2012

**Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart**

**2012**

## Erklärung über die Eigenständigkeit der Dissertation

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Aus fremden Quellen entnommene Passagen und Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Stuttgart, den 25. Juli 2012



---

Andreas Dreizler

Hauptberichter: Prof. Dr. Emil Roduner  
Mitberichterin: Prof. Dr. Sabine Ludwigs  
Prüfungsvorsitzender: Prof. Dr.-Ing. Elias Klemm

Tag der mündlichen Prüfung: 26. September 2012

Wenn du ein wirklicher Wissenschaftler werden willst,  
dann denke wenigstens eine halbe Stunde am Tag  
das Gegenteil von dem, was deine Kollegen denken.

Albert Einstein

## Danksagung

Sehr herzlich möchte ich mich bei meinem Doktorvater Herrn Professor Dr. Emil Roduner für die interessante Themenstellung und seine immerwährende Gesprächsbereitschaft bedanken. Ich habe durch ihn viel dazulernen können, insbesondere was eine wissenschaftlich korrekte Arbeitsweise anbelangt. Weiterhin bin ich ihm zu großem Dank verpflichtet, dass er mir bei meiner experimentellen Arbeit alle nur erdenklichen Freiheiten eingeräumt hat, damit ich meine Forschung selbstständig bewerkstelligen und meine Ideen umsetzen konnte.

Zudem bedanke ich mich bei Frau Professor Dr. Sabine Ludwigs für die Begutachtung meiner Arbeit sowie bei Herrn Professor Dr.-Ing. Elias Klemm für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Zu großem Dank bin ich Herrn Dr. Herbert Dilger verpflichtet, der mir immer, wenn es technische Probleme gab, sofort mit Rat und Tat zur Seite stand. Durch sein hervorragendes fachliches Wissen und seine langjährige experimentelle Erfahrung hat er manche wissenschaftliche Diskussion wesentlich bereichert.

Mein Dank gebührt selbstverständlich auch allen Mitarbeitern der Institutswerkstätten, ohne deren Hilfe meine Arbeit nicht hätte durchgeführt werden können. Ich bedanke mich bei Ihnen für die unkomplizierte, akkurate und zügige Ausführung meiner Anliegen. In diesem Zusammenhang möchte ich im Besonderen die Herren Walter Ottmüller, Thomas Weigend, Timon Gold, Jürgen Hußke, Boris Tschertsche und Werner Hopf lobenswert erwähnen.

Bei den chemisch-technischen Mitarbeiterinnen Frau Gabriele Bräuning, Frau Beatrice Omiecienski, Frau Diana Zauser und Frau Birgit Feucht möchte ich mich für die Beschaffung von Verbrauchsartikeln und Chemikalien und ihre ständige Unterstützung in allen Anliegen der Laborarbeit betreffend bedanken.

Mein Dank gilt auch den Damen des Sekretariats, Frau Inge Blankenship, Frau Susan Luginland und Frau Marie-Luise Latteyer. Sie haben mich durch viele nach außen hin sichtbare Dinge aber auch durch wichtige Organisationsarbeit im Hintergrund unterstützt.

Meiner gesamten Arbeitsgruppe danke ich für die vielen wertvollen Gespräche, die hilfreichen, fachlichen Diskussionen und das sehr angenehme Arbeitsklima, welches wesentlich zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen und mich immer motiviert und aufgebaut hat. Besonders bedanken möchte ich mich bei meinen ehemaligen Zimmerkolleginnen Dr. Barbara Vogel und Dr. Augusta Bianca Ene sowie bei Anette Teifel, Tobias Kittel und Steffen Hink für die schöne Zeit inner- und außerhalb des Instituts, die wir miteinander verbringen durften.

Herrn Stefan Helmly vom Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V. in Stuttgart danke ich für die Trockenbeschichtung einiger Membranen mit Katalysator für die Verwendung in der Minaturbrennstoffzelle.

Für die Durchführung der zykelvoltammetrischen Messungen bin ich Herrn Michael Krafft vom Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart zu Dank verpflichtet.

Weiterer Dank gebührt meinen beiden Forschungspraktikantinnen Melanie Mechler und Ann-Kathrin Saur für die gewissenhafte Durchführung zahlreicher Laborarbeiten.

Meinem ehemaligen Kommilitonen Karsten Sammet danke ich für die ein oder andere fachliche Diskussion und sein stetiges Interesse am Fortgang meiner Arbeit.

Meinen Eltern danke ich von ganzem Herzen dafür, dass sie mir während meines Studiums und meiner Promotion den Rücken freigehalten haben und mich in jeder erdenklichen Art und Weise unterstützt haben. Ich denke, dass diese Arbeit ohne ihren Rückhalt in dieser Form wohl nie zustande gekommen wäre. Weiterhin haben sie mich gelehrt, dass man nur durch Fleiß und immerwährenden Einsatz seine Ziele im Leben erreichen kann.

## Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung .....	9
1.1	Allgemeine Einführung.....	9
1.2	Motivation und Zielsetzung .....	10
2	Grundlagen und Hintergrund.....	13
2.1	Funktionsprinzip und Grundlagen der Brennstoffzelle .....	13
2.2	Funktionsweise und Aufbau der Polymerelektrolytmembran .....	15
2.3	Funktionsweise der Elektrode.....	17
2.4	Membrandegradation.....	19
2.4.1	Chemische Degradation .....	21
2.4.2	Mechanische Degradation .....	27
2.4.3	Thermische Degradation.....	28
2.5	Prozesse und Degradation an der Elektrode .....	31
2.5.1	Platinwanderung und Partikelwachstum .....	32
2.5.2	Korrosion am Kohlenstoffträger .....	34
2.5.3	Degradation an der Gasdiffusionsschicht .....	35
2.5.4	Sauerstoffreduktionsreaktion an Platin-Katalysatoren .....	36
2.6	Detektion von Radikalen .....	39
2.6.1	Elektronenspinresonanz-Spektroskopie .....	39
2.6.2	Verwendung von Radikalfängern .....	42
2.7	Erzeugung von Hydroxylradikalen und Folgereaktionen.....	43
2.8	Wettbewerbskinetik.....	45
2.9	UV/VIS-Spektroskopie .....	48
2.10	Zyklovoltammetrie .....	52
3	Experimentelles.....	56
3.1	UV/VIS-Messungen .....	56
3.2	ESR-Experimente mit Modellverbindungen .....	57
3.2.1	Materialien und Chemikalien .....	57
3.2.2	Experimenteller Aufbau .....	59
3.2.3	Durchführung der ESR-Messungen.....	61

3.2.3.1	Radikalfängeruntersuchungen.....	62
3.2.3.2	Wettbewerbskinetik .....	64
3.3	In-operando-Messungen mit der Miniaturbrennstoffzelle .....	66
3.3.1	Miniatur-Brennstoffzelle.....	67
3.3.2	Verwendeter Messaufbau.....	69
3.3.3	Durchführung der ESR-Experimente.....	70
3.4	Aufnahme der Zyklovoltammogramme.....	74
4	Ergebnisse und Diskussion.....	76
4.1	UV/VIS-Messungen.....	76
4.2	Radikalfängeruntersuchungen.....	79
4.2.1	Photochemische Erzeugung von HO <sup>•</sup> .....	79
4.2.2	Erzeugung von HO <sup>•</sup> mit der Fenton-Reaktion .....	88
4.2.3	Direkte Detektion von Radikalen.....	96
4.2.4	Diskussion der Ergebnisse.....	97
4.3	Wettbewerbskinetik .....	100
4.3.1	MeOH als Referenzverbindung.....	100
4.3.1.1	AA als Kompetitor .....	100
4.3.2	DMPO als Referenzverbindung.....	103
4.3.2.1	TFAA als Kompetitor .....	103
4.3.2.2	AA als Kompetitor .....	105
4.3.2.3	MSA, PFEEESA und TFMSA als Kompetitor .....	105
4.3.2.4	Diskussion der Ergebnisse.....	107
4.4	In-operando-Messungen mit der Miniaturbrennstoffzelle .....	112
4.4.1	Bildung von DMPO/H und POBN/H .....	113
4.4.1.1	Ergebnisse für DMPO/H .....	115
4.4.1.2	Ergebnisse für POBN/H .....	127
4.4.2	Immobilisierte Radikale an der Kathode.....	132
4.4.3	H <sub>2</sub> -Membrandurchtritt zur Kathode .....	134
4.4.4	Einordnung der Ergebnisse.....	147
5	Zusammenfassung .....	153
6	Abstract.....	159
7	Abkürzungsverzeichnis.....	164

8 Literaturverzeichnis ..... 167

# 1 Einleitung

## 1.1 Allgemeine Einführung

Als Urväter der heutigen Brennstoffzellentechnologie werden Christian Friedrich Schönbein und Sir William Grove angesehen. Ersterer sorgte mit seiner Arbeit für die Grundlagen, während letzterer im Jahr 1839 die erste Brennstoffzelle, eine sogenannte „Gasbatterie“, der Öffentlichkeit vorstellte [1, 2]. Auch Jules Verne gab sich früh als Visionär zu erkennen, indem er 1870 die Idee der Brennstoffzelle aufgriff und Wasserstoff als Energieträger der Zukunft proklamierte – er sollte Recht behalten. Im Jahr 1870 schrieb er in seinem Werk „Die geheimnisvolle Insel“:

*„Das Wasser ist die Kohle der Zukunft. Die Energie von morgen ist Wasser, das durch elektrischen Strom zerlegt worden ist. Die so zerlegten Elemente des Wassers, Wasserstoff und Sauerstoff, werden auf unabsehbare Zeit hinaus die Energieversorgung der Erde sichern.“*

Die Brennstoffzelle ist damit im Grunde genommen eine relativ alte Technologie aus dem 19. Jahrhundert, die allerdings anschließend für lange Zeit in Vergessenheit geraten ist. Die Ursachen hierfür sind recht einfach zu benennen. Die Zeit war einfach noch nicht reif dafür. Zu diesem Zeitpunkt steckte die industrielle Revolution noch in den Kinderschuhen, der Ressourcenbedarf war somit mehr als überschaubar. Strom wurde viel einfacher durch Kopplung einer Dampfmaschine und der von Werner von Siemens entwickelten „Dynamomaschine“ (elektrischer Generator) bereitgestellt. Zudem hat sich damals noch niemand um Energieengpässe Gedanken machen müssen, denn Energie gab es, in Form von fossilen Energieträgern in Hülle und Fülle. Kurzum, es war einfach keine Notwendigkeit vorhanden, diesen Ansatz ernsthaft weiterzuverfolgen. Das änderte sich erst in den 1960er Jahren, als der Brennstoffzelle in der Apollo-13-Mondmission eine tragende Rolle zukam. An eine massenhafte Verwendung war aber, bedingt durch die hohen Kosten, noch nicht zu denken.

Abgesehen von der Tatsache, dass die Lagerstätten von Erdöl und Erdgas in den nächsten Jahrzehnten zur Neige gehen und dass der Energieverbrauch der Erdbevölkerung durch stetiges Bevölkerungswachstum weiter ansteigen wird, haben fossile Energieträger gravierende Nachteile. Ihre Verbrennung wird als Hauptquelle

für Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>) angesehen, welches unter anderem für den Treibhauseffekt und die daraus resultierenden Klimaveränderungen verantwortlich gemacht wird. Brennstoffzellen sind eine nützliche Technologie, um diese Probleme zu reduzieren. Unter der Voraussetzung, dass der Wasserstoff durch erneuerbare Energiequellen erzeugt wurde, ist die Verbrennungsreaktion ein sehr sauberer Prozess, bei dem als „Abfall“ nur Wärme und Wasser freigesetzt wird. Durch den deutlich höheren Wirkungsgrad im Vergleich zu Verbrennungsmaschinen wird zusätzlich wertvoller Rohstoff gespart, der für andere Aufgaben, wie z. B. als Ausgangsstoff für Medikamente in der Pharmaindustrie, deutlich sinnvoller eingesetzt werden kann.

In den letzten Jahren ist die für mobile Anwendungen prädestinierte Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle (PEMFC) immer weiter in den Fokus der Automobilindustrie gerückt. Von den meisten Fahrzeugherstellern wurden alternative Antriebskonzepte entwickelt, die alle unter dem Begriff „Hybrid-Technologie“ zusammengefasst werden können. In diesem Zusammenhang spielen Brennstoffzellen in Kombination mit Batteriesystemen und Elektromotoren eine wichtige Rolle in der Elektromobilität, die über kurz oder lang den Verbrennungsmotor vollständig ersetzen wird.

## **1.2 Motivation und Zielsetzung**

Die Prozesse, die in Brennstoffzellen ablaufen, sind nur auf den ersten Blick einfach zu verstehen. Man darf sich nicht vom sehr einfach erscheinenden Grundprinzip – näheres dazu im folgenden Kapitel – in die Irre führen lassen. Wie so oft steckt der Teufel im Detail. In Wirklichkeit handelt es sich um ein sehr komplexes und ineinander verschachteltes System, in dem sich die einzelnen Prozesse und Komponenten gegenseitig beeinflussen. Es ist daher unabdingbar, die einzelnen Bauteile getrennt voneinander zu betrachten. Dadurch können die Lebensdauer begrenzenden Vorgänge identifiziert, untersucht und in ihrer Relevanz eingeordnet werden.

Damit eine Brennstoffzelle kostengünstig und somit wirtschaftlich betrieben werden kann, muss für Automobile und Busse eine Lebensdauer von 5.000 bzw. 10.000 Betriebsstunden erreicht werden, während für stationäre Anwendungen sogar

40.000 Stunden anvisiert sind [3]. Zumindest wurden die 5.000 Betriebsstunden in Langzeitstudien schon erreicht, allerdings nur unter stationären Bedingungen, die für mobile Anwendungen keine Rolle spielen, da die Zelle dort zyklisch betrieben wird. Die Experten sind sich jedoch einig, dass gerade diese wechselnden Betriebsbedingungen extrem schädlich für die Zelle sind.

Es gibt drei wesentliche Punkte, von denen ausgegangen wird, dass sie die Hauptursache für die unbefriedigend kurze Lebensdauer der Zelle sind. Dazu gehören der Verlust an katalytisch aktiver Platinoberfläche durch einen Mechanismus, der als Ostwald-Reifung (Ostwald ripening) bekannt ist, die Korrosion des Katalysatorträgers und die Degradation der Polymermembran [4-6]. Die Auswirkungen dieser Mechanismen können deutlich reduziert werden, wenn die Zelle unter relativ konstanter Last und einer Spannung im Bereich von 0,4–0,8 V betrieben werden kann. Die nur kurzzeitig benötigten Leistungsspitzen, etwa bei einem Überholmanöver des Fahrzeugs, könnten von einem Batteriesystem oder von Superkondensatoren bereitgestellt werden, welche wiederum in Zeiten, in denen nur eine geringe Leistung erforderlich ist, von der Brennstoffzelle aufgeladen werden.

Im ersten Teil dieser Arbeit liegt der Fokus auf der Untersuchung der Membrandegradation. Die chemische Degradation wird radikalischen Prozessen mit Hydroxylradikalen zugeschrieben, seitdem bekannt ist, dass sich Wasserstoffperoxid und Flusssäure im Abwasser von Brennstoffzellen befinden [7]. Das Wasserstoffperoxid kann auf der Membranoberfläche adsorbieren und in zwei Hydroxylradikale dissoziieren [8]. Es konnte durch *in-situ*-ESR-Experimente mit Radikalfängern gezeigt werden, dass  $\text{H}_2\text{O}_2$  tatsächlich im regulären Betrieb der Brennstoffzelle auftritt [9]. Wasserstoffperoxid ist eine Zwischenstufe der Sauerstoffreduktion an der Kathode und ist in Konzentrationen im Bereich von 1–10 ppm in Brennstoffzellen vorhanden [10-12].

Um die Degradationsmechanismen besser verstehen zu können, ist es sinnvoll mit niedermolekularen Modellverbindungen (MVs) zu arbeiten, da sie eine sehr einfache Struktur aufweisen, anstatt direkt die Polymerelektrolytmembran zu untersuchen [13]. Zum Nachweis des für Nafion<sup>®</sup> postulierten radikalischen Degradationsmechanismus werden in dieser Arbeit fluorierte und nicht fluorierte Alkane mit endständiger Carbon- bzw. Sulfonsäuregruppe sowie eine Perfluorsulfonsäure mit Ethergruppe verwendet. Hierzu werden wässrige Wasserstoffperoxid-Lösungen

der Monomere bei verschiedenen pH-Werten mit UV-Licht im Mikrowellenresonator eines ESR-Spektrometers photolysiert. Die entstehenden Radikale haben eine sehr kurze Lebensdauer und können zumeist nur indirekt mittels Radikalfänger nachgewiesen werden. Die eigentliche strukturelle Information der eingefangenen Radikale ergibt sich in diesem Fall indirekt aus der Hyperfeinaufspaltung. Mithilfe der nachgewiesenen Radikalfragmente können dann Aussagen über den Abbau-mechanismus getroffen werden.

Die bisherigen Forschungsprojekte beschäftigten sich hauptsächlich mit der Identifizierung der potenziellen radikalischen Angriffspunkte der perfluorierten Membran. Bis jetzt konnten aber keine quantitativen Aussagen über die Reaktivität der im Polymer enthaltenen funktionellen Gruppen getroffen werden. Um diese Wissenslücke zu schließen, ist die Ermittlung der Reaktivitäten der Modellverbindungen mit den Hydroxylradikalen in Form von Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung erforderlich. Aufgrund der wettbewerbskinetischen Experimente lassen sich Empfehlungen aussprechen, wie die Struktur der Polymerelektrolyte angepasst werden sollte, um die chemische Reaktivität gegenüber den HO<sup>•</sup>-Radikalen zu verringern. Die dadurch erreichbare höhere Radikalresistenz der Materialien sollte sich positiv auf die Membranlebensdauer auswirken.

Die gemachten Aussagen werden im zweiten Teil dieser Dissertation durch die im realen Brennstoffzellenbetrieb (*in operando*) erarbeiteten Ergebnisse ergänzt. Diese Messungen werden mit einer in der Arbeitsgruppe Roduner entwickelten Miniaturbrennstoffzelle durchgeführt, die direkt im Mikrowellenresonator des ESR-Spektrometers betrieben werden kann [9]. Im Rahmen dieser Arbeit sollen mittels geeigneter Spintrap-Reagenzien Radikale im laufenden Zellbetrieb nachgewiesen werden. Das Hauptaugenmerk liegt auf der Quantifizierung der Radikalsignale, deren Intensitäten als Funktion der Betriebsbedingungen verfolgt werden sollen. Wesentliche Parameter sind die relative Feuchtigkeit in der Zelle und das Elektrodenpotenzial von Anode und Kathode.

Weiterhin soll unter Zuhilfenahme von Isotopenexperimenten mit Deuterium und zykl voltammetrischen Messungen der Bildungsmechanismus von DMPO/H und POBN/H geklärt werden. Die quantitative Auswertung des DMPO/H-Addukts auf der Kathodenseite kann als Maß für den H<sub>2</sub>-Membrandurchtritt herangezogen werden.

## 2 Grundlagen und Hintergrund

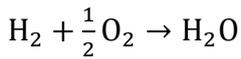
### 2.1 Funktionsprinzip und Grundlagen der Brennstoffzelle

Die Brennstoffzelle ist die älteste Technologie, mit der chemische Energie direkt in elektrische umgewandelt werden kann [1]. Die Idee, Brennstoffzellen als Energiewandler einzusetzen, wurde erstmals von Sir William Grove aufgegriffen. Die von ihm entwickelte „Gasbatterie“ stammt aus dem Jahre 1839 und hat mit den heutigen Brennstoffzellentechnologien allerdings nur noch sehr wenig gemeinsam [2]. Das Grundprinzip wurde jedoch von Christian Friedrich Schönbein entdeckt, der von 1829 bis 1868 an der Universität Basel lehrte, und in engem Kontakt zu William Grove stand [1].

Abbildung 1 zeigt das Funktionsprinzip einer Protonenaustauschmembranbrennstoffzelle (*proton exchange membrane fuel cell* – PEMFC), bei der Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser, Strom und Wärme umgesetzt werden. Im Gegensatz zur Knallgasreaktion läuft die Redoxreaktion sehr kontrolliert ab, da sowohl Kathoden- als auch Anodenreaktion über den Elektrolyten separiert voneinander an zwei Elektroden ablaufen. Der Elektrolyt, bei Membranbrennstoffzellen ein Polymer, übernimmt den Protonentransport von der Anode zur Kathode, während die Elektronen über einen äußeren Stromkreis ebenfalls in Richtung Kathode fließen und dabei elektrische Arbeit im Verbraucher verrichten. Die Elektroden müssen für Gase und Flüssigkeiten, in diesem Fall  $H_2$ ,  $O_2$  und  $H_2O$ , durchlässig sein und besitzen deshalb eine poröse Struktur. Sie werden jeweils von einer Gasdiffusionsschicht (*gas diffusion layer* – GDL) ergänzt, die eine optimale Verteilung der Gase auf der gesamten Katalysatoroberfläche sicherstellt. GDLs sind Gewebe oder Papiere aus leitfähigem Kohlenstoff, oftmals hydrophobiert, damit u. a. das Produktwasser auf der Kathodenseite besser abtransportiert werden kann. An der Anode wird Wasserstoff zu Protonen oxidiert, während an der Kathode der zugeführte Sauerstoff, im Normalfall aus der Luft, reduziert wird:



Die exergonische Gesamtreaktion ( $\Delta G^0 = -237 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) ist dann folglich:



(3)

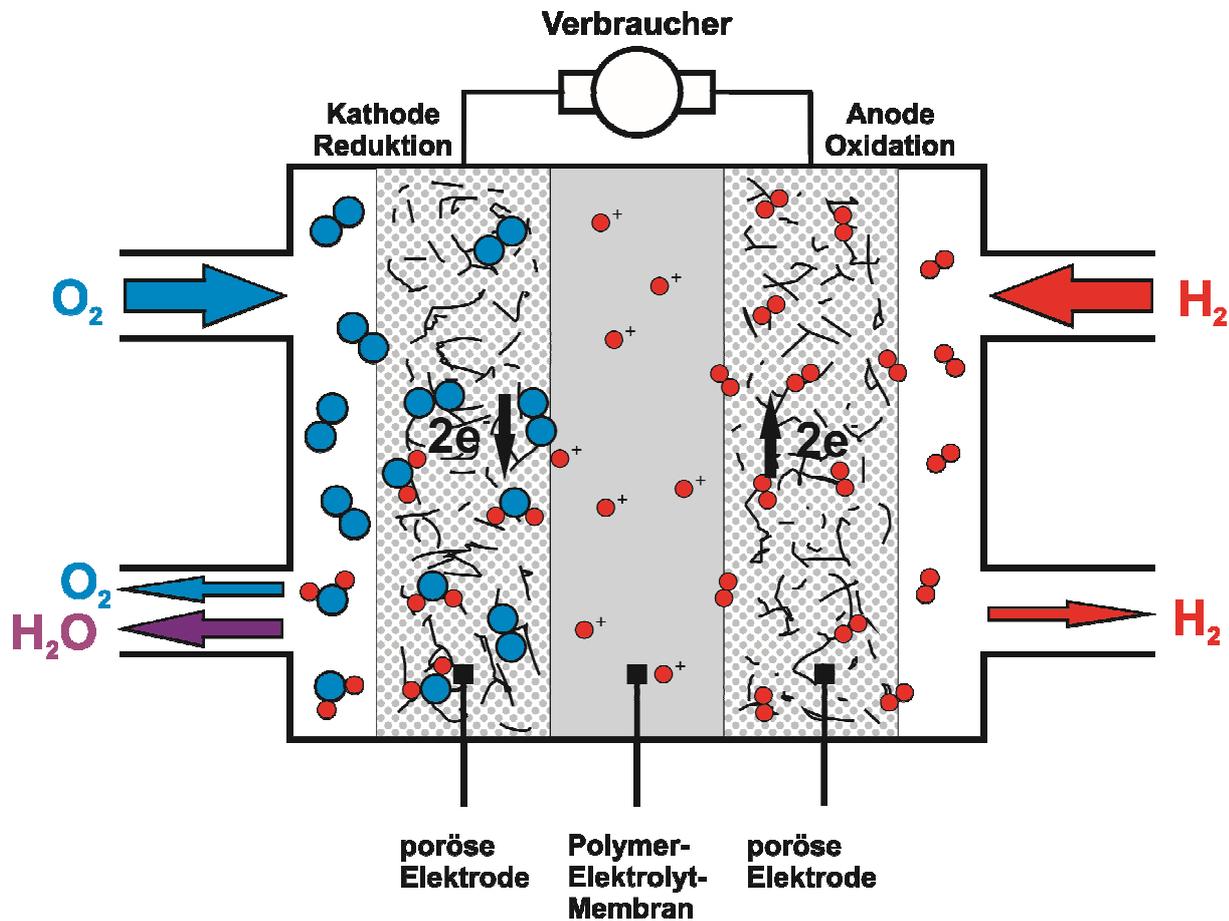


Abbildung 1: Funktionsprinzip und Aufbau einer PEM-Brennstoffzelle.

Wasserstoffbrennstoffzellen sind sogenannte Niedertemperaturbrennstoffzellen, die abhängig vom verwendeten Elektrolyten bei 80 bis 200 °C betrieben werden, in der Regel allerdings im Bereich von 85 bis 105 °C. Sie eignen sich vorwiegend für mobile Anwendungsbereiche. Allerdings führt die relativ niedrige Temperatur zu einer geringen Toleranz des Katalysators gegenüber Verunreinigungen, sodass der Reinheit der Gase eine große Bedeutung zukommt. Hochtemperaturbrennstoffzellen arbeiten bei Temperaturen von bis zu 1000 °C, besitzen eine lange Aufwärmphase und eine verringerte Betriebsdynamik, weshalb sie für stationäre Anwendungen prädestiniert sind. Neben Wasserstoff können auch Methan oder Biogas umgesetzt werden, welche z. B. als Verunreinigungen bei der Wasserstofferzeugung vorliegen. Im Vergleich zum Niedertemperaturbereich können Abstriche bei der Reinheit des



Auch Produkte von Konkurrenzfirmen (GEFC-N<sup>®</sup> von Golden Energy Fuel Cell, Fumion<sup>®</sup> von FuMa-Tech, Flemion<sup>®</sup> von Asahi Kasahi und Aciplex<sup>®</sup>-S von Asahi Glass) wurden in den letzten Jahren bis zur Marktreife entwickelt. Dadurch konnte teilweise die chemische Stabilität des Polymers verbessert werden. Welche Auswirkungen die Membranstruktur auf die chemische Stabilität der Membran hat, wird später im Text näher beleuchtet (Kapitel 4.2 und 4.3).

Die Triebkraft des Protonentransports ist der durch die Membran hindurch vorherrschende Konzentrationsgradient. Im vollständig protonierten Zustand lagern sich die an der perfluorierten Hauptkette befindlichen Seitenketten zu einer Kanalstruktur zusammen [16]. Untersuchungen mit dem Atomkraftmikroskop (*atomic force microscope* – AFM) haben gezeigt, dass die Protonenleitfähigkeit sehr inhomogen auf der Membranoberfläche verteilt ist [17]. Zonen mit hoher Leitfähigkeit sind am Ausgang der oben angesprochenen Kanäle zu finden, während Bereiche mit einer geringen Leitfähigkeit weiter davon entfernt liegen.

Der Protonentransport ist stark vom Befeuchtungsgrad der Membran abhängig. Die Protonen können auf unterschiedliche Art und Weise transportiert werden. Bei zwei bis drei Wassermolekülen pro Sulfonsäuregruppe beginnt die Säure zwar zu dissoziieren, die vollständige Protonenbeweglichkeit wird allerdings erst mit mindestens sechs Wassermolekülen erreicht [18]. Im erstgenannten Fall wandern die Protonen von einem Sulfonat zum nächsten, während im zweiten Fall die Protonen ein Verhalten haben, das dem im flüssigen Wasser entspricht. Sie besitzen dann eine Hydrathülle, die aus zwei (Zundel-Ionen  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ ) oder vier (Eigen-Ionen  $\text{H}_9\text{O}_4^+$ ) Wassermolekülen besteht [18]. Im Zundel-Fall sind die Sauerstoffatome der Wassermoleküle zum Proton hin angeordnet und die dazugehörigen vier Wasserstoffatome werden somit zu gleichwertigen Protonendonatoren. Die Protonenwanderung kommt bei den Eigen-Ionen wie folgt zustande: Im Zentrum (1. Sphäre) befindet sich ein Oxoniumion, dessen drei Wasserstoffatome jeweils ein Wassermolekül durch Wechselwirkungen (Wasserstoffbrückenbindungen) ausrichten können (2. Sphäre). Durch diese Anordnung werden alle Wasserstoffatome der Wassermoleküle der 2. Sphäre gleichwertig für die Protonenübertragung. Das Dipolmoment bleibt dabei während des Protonentransports gleichbleibend klein, was zu einer niedrigen Aktivierungsenergie und damit verbunden zu einer hohen Transportgeschwindigkeit führt [18]. Weitere Wassermoleküle aus der Umgebung sind

nicht am Ladungstransport beteiligt, und die Ladungsweitergabe erfolgt in den äußeren Koordinationsebenen durch Bindungsbruch und Bindungsbildung.

In der Literatur wird der Protonentransport oftmals mit dem Grotthuß-Mechanismus beschrieben, bei dem Wassermoleküle durch Wasserstoffbrückenbindungen eine kettenförmige Anordnung ausbilden und die Protonen über einen Umklappmechanismus von einem Wassermolekül zum anderen wandern. Die in diesem Mechanismus auftretenden dipolaren Zwischenstufen rechtfertigen aber nicht die hohe Diffusionsgeschwindigkeit der Protonen, die in Experimenten beobachtet wird. Aus heutiger Sicht wird dieses Modell deshalb als veraltet angesehen [18].

### **2.3 Funktionsweise der Elektrode**

Die Elektroden einer Brennstoffzelle sind poröse Gasdiffusionselektroden, damit das Reaktandgas an die katalytisch aktive Oberfläche gelangen kann, wo der Edelmetallkatalysator in Kontakt mit einem ionischen und einem elektrischen Leiter steht [1]. Die Struktur und das verwendete Herstellungsverfahren sind sehr wichtig, da die Elektrode weit mehr Funktionen hat als nur die Reaktion zu katalysieren, die auf der Oberfläche der Katalysatorpartikel stattfindet [1]. Es müssen folgende Punkte erfüllt sein:

- Die Elektrode muss eine große katalytisch aktive Oberfläche aufweisen (Oberfläche des Kohlenstoffträgers:  $800\text{--}1500\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  [19]; elektrochemisch aktive Platinoberfläche auf Trägermaterial (ESA):  $50\text{--}140\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  [20]; typische Oberfläche eines Platinkatalysators (z. B. 20% Pt/C von E-TEK):  $238\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  [20]).
- Die homogene Verteilung der Reaktandgase auf der gesamten Katalysatoroberfläche muss sichergestellt werden.
- Das auf der Kathode entstandene Produktwasser muss wirksam abtransportiert werden, da ansonsten die Katalysatorporen mit Wasser geflutet werden, was die Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs zur Elektrode hin verringert.
- Die elektrische Leitfähigkeit zwischen Katalysatorpartikel und Stromkreis muss gewährleistet sein.
- Die Protonen müssen an die Membran abgeleitet werden, die Katalysatorschicht muss also über eine gute Protonenleitfähigkeit verfügen.
- Das Elektrolytoligomer darf nicht Elektronen leitend sein.

Kernpunkt der Elektrode ist die sogenannte Dreiphasengrenze, die sich durch den Kontakt des Gases, dem Katalysator und dem ionischen Leiter ausbildet. Die Dreiphasengrenze wird durch Imprägnierung der Katalysatorschicht mit einem ionomeren Binder, in der Regel Nafion<sup>®</sup>-Lösung, hergestellt, bevor die Elektrode mit der Membran verpresst wird [21]. Bei diesem Verfahren spricht man von einer Nass- oder Feuchtbeschichtung. Die meisten Katalysatorpartikel sind in Kontakt mit dem Binder, und die ionische Leitfähigkeit mit der Membran kann hergestellt werden. Der Protonentransportmechanismus entlang der Ionmerkette wurde bereits in Kapitel 2.2 ausführlich behandelt.

Alternativ kann hierzu auch eine Trockenbeschichtung mit vermahlenem Oligomer und Katalysator erfolgen, bei dem jeder Ionomerpartikel nahezu gleichmäßig mit Katalysatorpartikeln besetzt ist [22]. Dadurch wird eine außerordentlich gute Verteilung erreicht und die Umsetzung erfolgt homogen über die gesamte Elektrodenfläche, was die Katalysatoreffizienz erhöhen kann. Das Verfahren ist allerdings wenig verbreitet und wird, wenn überhaupt, nur in geringem Maß kommerziell verwendet.

Damit die Elektronen von der Reaktionsoberfläche zu- oder abgeführt werden können, müssen die Katalysatorpartikel ebenfalls im direkten Kontakt mit dem elektrischen Leiter stehen. Die elektrische Leitfähigkeit wird u. a. durch Grafit enthaltende Kohlenstoffträger erreicht [19], auf denen der Edelmetallkatalysator, zumeist Platin oder Platin/Ruthenium, geträgert ist. Im Niedertemperaturbereich sind die Katalysatorbeladungen, insbesondere auf der Kathodenseite, von entscheidender Bedeutung, da die Kinetik der Sauerstoffreduktion langsam ist [23] und im Vergleich zu der Wasserstoffoxidation geschwindigkeitsbestimmend wird. Aus diesem Grund werden bei kommerziellen Brennstoffzellen an der Kathode oft höhere Beladungen verwendet.

Befindet sich die Katalysatorschicht auf einer Gasdiffusionsschicht (*gas diffusion layer* – GDL) spricht man von einer Gasdiffusionselektrode (*gas diffusion electrode* – GDE). Zwei GDEs und die Membran bilden dann die Membran-Elektroden-Einheit (*membrane electrode assembly* – MEA), diese kann verpresst oder unverpresst verwendet werden. Wird die Membran hingegen beidseitig mit Katalysator beschichtet, erhält man eine CCM (*catalyst coated membrane*). Für die Bildung einer MEA werden dann noch zwei GDLs hinzugefügt. Die GDLs dienen dazu, die zugeführten Gase gleichmäßig auf der Membranfläche zu verteilen, das entstandene Wasser von

der Kathode abzuführen und den Strom zu- oder abzuleiten. GDLs sind zudem wichtig für das Wassermanagement in der Zelle. Im Betrieb werden die Gase in der Regel befeuchtet eingesetzt, um die Austrocknung der Membran zu verhindern. Die GDL sorgt zum einen dafür, dass die Membran mit genügend Wasser versorgt wird und zum anderen, dass die Katalysatorporen der Elektrode nicht mit zu viel Wasser überflutet werden, was die Gasdiffusion behindern würde. Für das Labor hat sich der Einsatz von Toray-Paper<sup>®</sup>, einer mit PTFE beschichteten hydrophobierten Kohlenstofffaser, oder „carbon cloth“, ein Gewebe aus Kohlenstofffasern, bewährt.

## 2.4 Membrandegradation

Die Membran kann bei der Degradation auf der ganzen Fläche gleichmäßig abgebaut werden, was zu einer Ausdünnung führt (*membrane thinning*). Eine andere Möglichkeit ist, dass das Material punktuell seine Struktur verliert und ein Loch entsteht, man spricht dann von einem „*pinhole*“. Neue Brennstoffzellen haben einen frischen und damit reaktionsverminderten Katalysator, was dazu führen kann, dass die Gase nicht schnell genug umgesetzt werden können und sich im Reaktionsraum aufstauen. Auch wenn die Membran nur eine sehr geringe Gasdurchlässigkeit aufweist, können Gase in den jeweils anderen Reaktionsraum gelangen (*crossover*) und dort am Katalysator umgesetzt werden. Die Knallgasreaktion erzeugt lokal sehr hohe Temperaturen (*hotspots*), dadurch schmilzt die Membran und ein Loch entsteht. Über das Loch gelangen dann immer mehr Wasserstoff und Sauerstoff miteinander in Kontakt, was die Situation zunehmend verschlimmert. Eine vollständige Zerstörung der Membran ist infolgedessen unausweichlich (thermische Degradation).

Bestimmte Betriebsbedingungen können die Degradation fördern, wobei im Normalfall stets verschiedene Mechanismen gleichzeitig auftreten. Ist die Brennstoffzelle neu oder wurde sie über eine längere Zeit nicht benutzt, ist die Membran ausgetrocknet. Die Feuchtigkeit der Gase ist dann oft nicht ausreichend, um die trockenen Bedingungen zu kompensieren. Die Membran hat dann aufgrund des Wassermangels eine schlechte Protonenleitfähigkeit und zieht sich noch weiter zusammen. Dies ist mit einer erheblichen mechanischen Beanspruchung verbunden. Die Gasdurchlässigkeit ist dann allerdings niedriger, was wie oben schon an-

gedeutet, ein Vorteil ist [24]. Im schlimmsten Fall kommt es durch die mechanischen Spannungen zu Rissen im Polymer.

Die chemische Degradation, die in der vorliegenden Arbeit untersucht werden soll, wird im Unterkapitel 2.4.1 besonders ausführlich behandelt. Für den Membranaubbau sind reaktive Spezies verantwortlich, die im Betrieb durch unvollständige Umsetzung oder durch Nebenreaktionen am Katalysator auftreten.

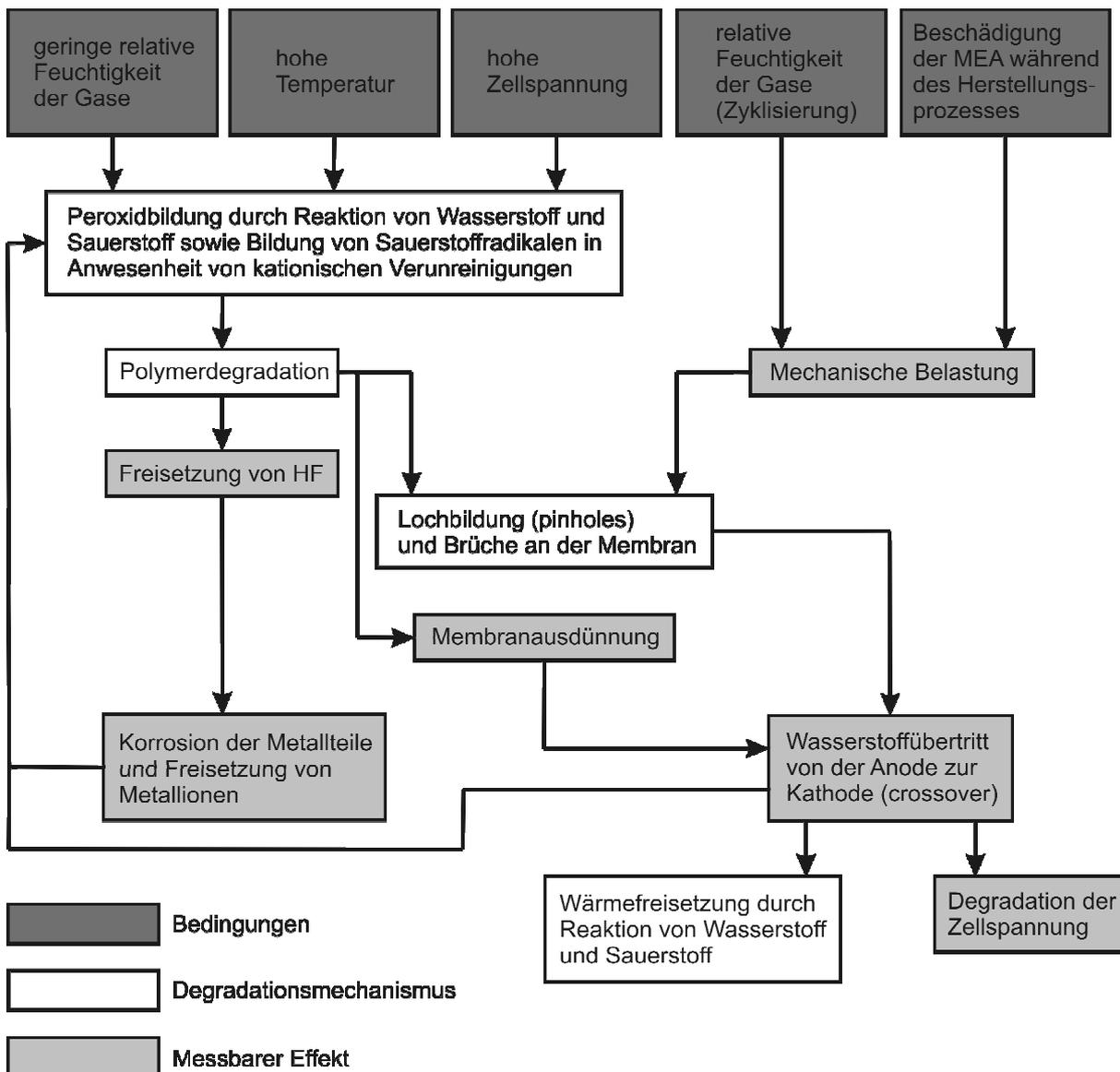


Abbildung 3: Bedingungen für die Membrandegradation, Mechanismen und messbare Effekte bei perfluorierten Polymerelektrolytmembranen. Nach Referenz [25].

Abbildung 3 gibt einen groben Überblick über die Betriebsbedingungen, die die Degradation fördern, welche Mechanismen damit zusammenhängen und welche Effekte im Laborexperiment und im tatsächlichen Betrieb beobachtet werden können.

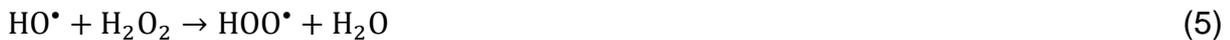
### 2.4.1 Chemische Degradation

Chemische Degradation ist eine der Hauptursachen, weshalb die Lebensdauer von Brennstoffzellen derzeit noch nicht den gewünschten Anforderungen entspricht. Während des Betriebs können extreme Bedingungen auftreten, die das Polymer nachhaltig schädigen können. Gerade das in Brennstoffzellen vorherrschende oxidative Milieu sorgt im normalen Zellbetrieb dafür, dass Wasserstoffperoxid gebildet und auch im Abwasser gefunden wird [26, 27].  $\text{H}_2\text{O}_2$  ist in Brennstoffzellen in Konzentrationen von 1–10 ppm zu finden [10-12]. Es entsteht hauptsächlich an der Kathode durch Sauerstoffreduktion an Platin oder am Kohlenstoffträger bei Potenzialen unterhalb von 0,3 V, da unter diesen Bedingungen die aktiven Zentren durch Wasserstoffadsorbatschichten blockiert sind [28]. Verursacht durch einen  $\text{O}_2$ -Übertritt ist  $\text{H}_2\text{O}_2$  allerdings auch auf der Anode zu finden [29]. Zusätzlich zum  $\text{H}_2\text{O}_2$  wird auch Flusssäure nachgewiesen, was auf einen radikalischen Abbaumechanismus schließen lässt [7]. Es gilt als gesichert, dass das metastabile  $\text{H}_2\text{O}_2$  auf der Membranoberfläche am Platinkatalysator über einen adsorptiven Dissoziationsmechanismus zu  $\text{HO}^\bullet$ -Radikalen zerfallen kann [8], welche dann zu  $\text{HOO}^\bullet$ -Radikalen weiterreagieren können [25, 30]. Diese Radikale wurden schon im laufenden Betrieb einer Brennstoffzelle mittels ESR-Spektroskopie und DMPO nachgewiesen [9, 31]. Das  $\text{HO}^\bullet$ -Radikalfängeraddukt konnte an beiden Elektroden detektiert werden, während DMPO/OOH nur an der Anode beobachtet wurde [31]. Das Auffinden des  $\text{HOO}^\bullet$ -Addukts an der Anode legt die Anwesenheit von Sauerstoff durch einen Membranübertritt von der Kathode zur Anode nahe. Die Radikale entstehen im Normalfall außerhalb der Membran auf dem Katalysator [9]. Die Katalysatorpartikel können allerdings auch in die Membran einwandern, was die mechanische Stabilität sowie die ionische Leitfähigkeit verringert [32]. Durch die Spaltung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  im Elektrolyten an Platin können dort  $\text{HO}^\bullet$ - und  $\text{HOO}^\bullet$ -Radikale gebildet werden [33, 34]. Es gibt bestimmte Bedingungen, unter denen verstärkt Radikale gebildet werden, die sich zudem auch noch gut vom Katalysator ablösen können [35]. Dazu gehören eine geringe Befeuchtung der Membran und der Zustand, der bei geöffnetem Stromkreis

vorliegt [36]. Die Desorption von Radikalen erfolgt insbesondere in trockenen Membranbereichen, in denen die auf Platin adsorbierten Hydroxylradikale ( $\text{Pt-OH}_{\text{ad}}$ ) nicht durch adsorbiertes Wasser stabilisiert werden können [28]. Dieser Effekt erklärt auch die erhöhte Membrandegradation an den trockenen Bereichen der Gaseinlässe der Zelle [28]. Die zeitliche Änderung der Zellspannung (*open circuit voltage* – OCV) ist dabei ein einfach zu bestimmendes Maß der Degradation.

Der Membranabbau kann sowohl radikalisch, wie von LaConti et al. [34] beschrieben, als auch über einen ionischen Mechanismus nach Samms et al. erfolgen [37]. Der ionische Mechanismus spielt aber eher bei der thermischen Degradation eine Rolle und dürfte bei der chemischen Degradation zu vernachlässigen sein. Healy et al. haben Nafion<sup>®</sup>-analoge Membranen mit dem Fenton-Test nach dem Zellbetrieb untersucht [38]. Es konnten dabei ähnliche Abbauprodukte nachgewiesen werden wie schon von LaConti et al., obwohl die beiden Methoden unterschiedlich effektiv waren.

Bisher ist die Wissenschaft davon ausgegangen, dass die Fenton-Reaktion (Gleichung 4) und die daraus resultierenden Folgereaktionen



radikalisch über  $\text{HO}^\bullet$ - und  $\text{HOO}^\bullet$ -Radikale verlaufen [39, 40]. Die klassische Fenton-Reaktion erfolgt mit  $\text{Fe}^{2+}$ -Salzen, es können allerdings auch andere Übergangsmetallionen verwendet werden. Diese Reaktionen legen nahe, dass die Mechanismen in der Brennstoffzelle ebenfalls radikalischer Natur sind. Nach neuesten Erkenntnissen kann die Fenton-Reaktion in stark saurer Umgebung ( $\text{pH} < 1$ ) aber auch ionisch unter Bildung von Hydroxylionen ablaufen [41, 42], was einen gewissen Zweifel aufwirft, ob der Membranabbau ausschließlich radikalischer Natur ist.



Auch wenn  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen an sich nur bei Lebensdauertestmethoden für die  $\text{HO}^\bullet$ -Bildung verwendet werden, so können diese und andere Metallkationen auch im

laufenden Zellbetrieb von Bedeutung sein, da durch sie die Membrandegradation gefördert wird [25]. Als mögliche Kontaminationsquellen sind im Wesentlichen Bipolarplatten und Gasbefeuchter anzusehen [25].

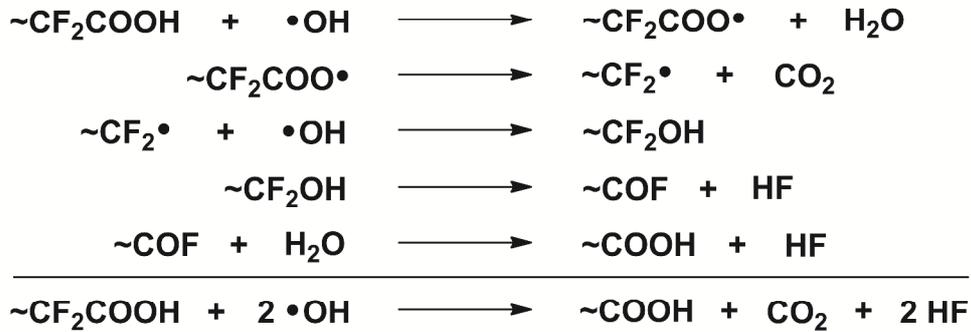
Grundsätzlich ist Nafion<sup>®</sup> chemisch sehr stabil, was hauptsächlich auf die sehr starke C–F-Bindungen zurückzuführen ist, deren lokale Bindungsstärke jedoch von der Struktur abhängig ist. Für primäre, sekundäre und tertiäre Fluoratome wurde die Bindungsdissociationsenergie der C–F-Bindung ermittelt zu 477, 435 und 385 kJ mol<sup>-1</sup> [43, 44]. Die Reaktionsenthalpie der Reaktion von HO<sup>•</sup> mit CF<sub>4</sub> zu HOF und F<sub>3</sub>C<sup>•</sup> beträgt 330,5 kJ mol<sup>-1</sup> [45]. Die Reaktion ist stark endotherm, insbesondere wegen der neu gebildeten und schwachen H–O-Bindung in HOF. Aus diesem Grund kann die C–F-Bindung aus thermodynamischer Sicht als inert gegenüber dem Angriff durch HO<sup>•</sup>-Radikale angesehen werden.

Im Polymer sind allerdings funktionelle Gruppen enthalten, die von den Hydroxylradikalen angegriffen werden können. Der Angriff erfolgt dabei in erster Linie an der schwächsten Bindung im Polymer. Die radikalischen Abbaumechanismen werden in Abbildung 4 detailliert aufgezeigt. Bedingt durch den Herstellungsprozess in der Membran sind im Polymer Carboxygruppen als terminales Ende am Hauptgerüst zu finden. Die –CF<sub>2</sub>COOH-Gruppen können durch HO<sup>•</sup>-Radikale angegriffen werden. Unterpunkt a) zeigt die allgemeine Form der oxidativen Decarboxylierungsreaktion, auch bekannt unter dem Namen Curtin-Healy-Mechanismus [7, 38]. Die –CF<sub>2</sub>COOH-Gruppen werden dabei durch HO<sup>•</sup>-Radikale jeweils um eine CF<sub>2</sub>-Einheit verkürzt. Die Reaktion wird daher im Englischen auch als „*unzipping mechanism*“ bezeichnet.

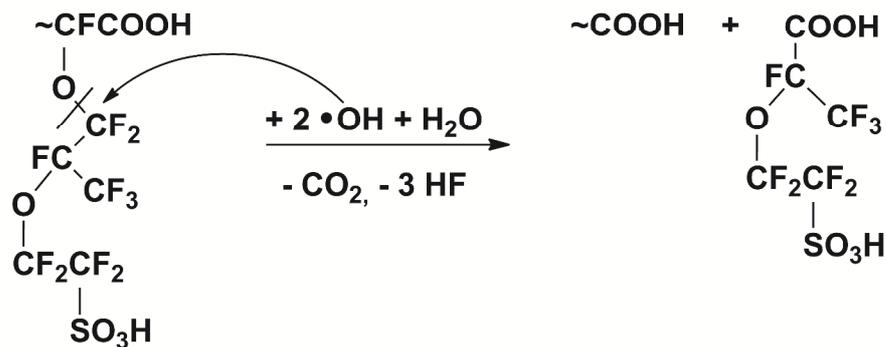
Der erste Schritt kann eine H<sup>•</sup>-Abstraktion durch HO<sup>•</sup> sein, was energetisch begünstigt ist. Da allerdings ein beträchtlicher Anteil der Säuregruppen deprotoniert vorliegt, wird wohl eher ein Charge-Transfer-Übergang von –COO<sup>-</sup> auf HO<sup>•</sup> stattfinden, weil Hydroxylradikale ein Standardreduktionspotenzial von 2,31 V [46] haben und somit sehr starke Oxidationsmittel sind. In beiden Fällen findet als zweiter Schritt eine Decarboxylierung statt. Anschließend kann der radikalische Rest mit einem weiteren HO<sup>•</sup>-Radikal zu einem Alkohol reagieren, der unter Eliminierung von HF zu einer –COF-Endgruppe wird. Die Hydrolyse führt letztendlich wieder zu einer Carboxygruppe und HF, allerdings nun mit einer um ein C-Atom verkürzten Hauptkette. Der radikalische Angriff kann nun von neuem beginnen, bis die Hauptkette

vollständig abgebaut ist, was mit einer stetigen Abnahme des Molekulargewichts verbunden ist [33].

a) Hauptkettenabbau an Carboxygruppen:



b) Hauptkettenabbau am Übergang zur Seitenkette:



c) Seitenkettenabbau:

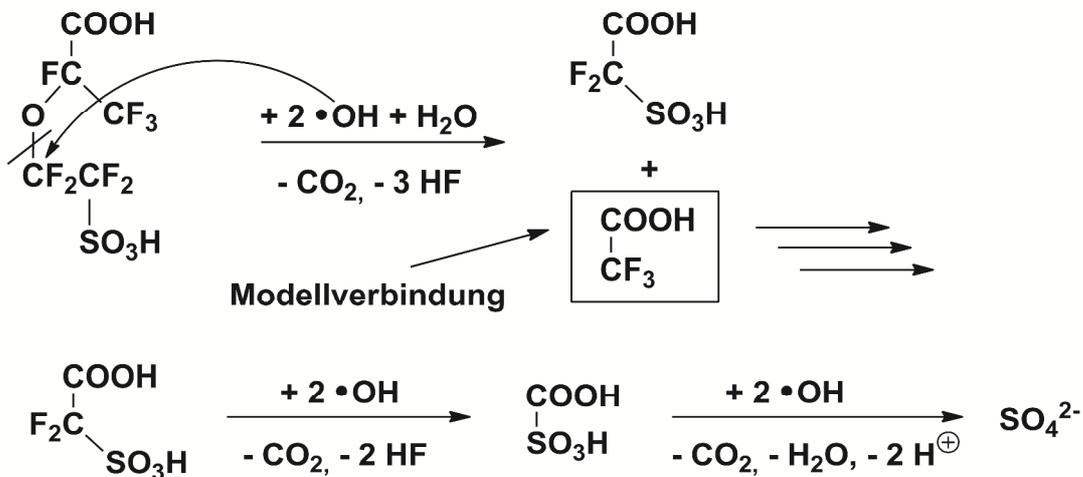


Abbildung 4: Radikalische Abbaumechanismen an Haupt- und Seitenkette. Nach Referenz [47].

Abbildung 4b zeigt den Abbaumechanismus an der Hauptkette, wenn eine Verzweigung zur Seitenkette erreicht wird. Die C–O-Bindung nahe des Polymerrückgrats ist am schwächsten und wird homolytisch gespalten. Der Abbau findet dann gleichzeitig an der Haupt- und an der Nebenkette anhand der beschriebenen Propagationsschritte statt. Unterpunkt c zeigt die weitere Fragmentierung der Seitenkette auf und benennt wichtige Intermediate. Ein Fragment ist Trifluoressigsäure, die in dieser Arbeit auch als Modellverbindung eingesetzt wird (siehe Kapitel 3.2.1).

Der fragmentweise Abbau von nicht vollständig fluorierten Endgruppen [7, 48] (weak end groups) kann durch die Verwendung von nachfluorierten Materialien, wie beispielsweise Nafion<sup>®</sup> XL, beträchtlich vermindert werden. Die Konzentration an Fluorid im Abwasser der Zelle (*fluoride emission rate* – FER) konnte durch solche Polymere um den Faktor 40 verringert werden [30, 49].

Je nach Betriebsbedingungen ist entweder der Hauptkettenabbau oder die Seitenkettenabspaltung bevorzugt. Es wurde ein Modell entwickelt, welches anhand der Konzentration der Carboxygruppen, die mittels IR-Spektroskopie bestimmt werden kann, das Verhältnis der beiden Abbauege berechnen kann [47]. Mittels der Kopplung aus Flüssigchromatografie und Massenspektrometrie (LC-MS) wurde der *unzipping*-Mechanismus bewiesen [50]. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die Degradation auch ohne endständige Carbonsäuregruppen möglich ist. Seither wird deshalb auch die Spaltung der Seitenkette diskutiert. Der Gewichtsverlust des Polymers, die Molekulargewichtsänderung sowie der im Laufe der Zeit immer weiter abnehmende prozentuale Massenverlust legen ebenfalls nahe, dass noch andere Degradationsprozesse vorhanden sind [33].

Nach Abbildung 4 entstehen pro endständiger –CF<sub>2</sub>COOH-Einheit 2 Moleküle Fluorwasserstoff und ein Molekül Kohlendioxid. Der Fluoridgehalt im Produktwasser kann als Maß der Degradation angesehen werden und hängt direkt mit der Lebensdauer der Zelle zusammen [51]. Mit ihm können zudem Aussagen getroffen werden, unter welchen Bedingungen die Degradation gefördert wird. Mithilfe von IR-Untersuchungen konnte der lineare Zusammenhang zwischen COOH-Gehalt und FER bestätigt werden [30]. Wenn also die FER steigt, muss gleichzeitig auch die Decarboxylierung und die damit verbundene Freisetzung von CO<sub>2</sub> zunehmen, was mit einem erhöhten Hauptkettenabbau korreliert, da die COOH-Gruppen am Ende der Hauptgruppen lokalisiert sind. Extrapoliert man allerdings die Auftragung des HF-

Gehalts über die Anzahl der Carboxygruppen, so wird ein y-Achsenabschnitt (keine COOH-Gruppen) ermittelt, der einer FER von 10% entspricht [30]. Das kann als ein direkter Beweis für die bereits angesprochene Seitenkettendegradation angesehen werden, die zusätzlich zum Hauptkettenabbau als Nebenreaktion stattfindet (Abbildung 4c).

Als mögliche Angriffspunkte sind die Etherbindungen, der tertiäre Kohlenstoff der Seitenkette und die CF<sub>3</sub>-Gruppe zu nennen [6, 30, 52]. Materialien, denen diese Strukturelemente fehlen oder die zumindest weniger enthalten (z. B. Hyflon<sup>®</sup>, Aquivion<sup>™</sup> und 3M), zeigen tatsächlich eine höhere chemische Stabilität [52, 53]. Weitere Hinweise auf den Abbau der Seitenkette lieferten *ex situ* durchgeführte Untersuchungen mit dem Fenton-Reagenz [54-56] und Spin-Trap-Experimente mit Modellverbindungen, bei denen die Hydroxylradikale *in situ* durch Bestrahlung von wässrigen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösungen mit UV-Licht hergestellt wurden [13]. In Anwesenheit von Metallionen bilden sich radikalische Defekte bevorzugt in der Nähe des Übergangs von der Haupt- zur Seitenkette aus [54].

Sind Ether- und COOH-Gruppen vorhanden, erfolgt der Angriff primär an den Carboxygruppen [53], obwohl die Etherkonzentration im Polymer höher ist. Diese Reaktion ist zwischen zwei und drei Größenordnungen schneller als die Etherspaltung [6]. Es ist bekannt, dass Übergangsmetallionen die HO<sup>•</sup>-Radikale abfangen können und damit für den Membranangriff unschädlichen machen. Cer(III)-Salz ist für diesen Zweck gut geeignet, da es leicht oxidierbar ist und sich irreversibel in das Polymer einlagern kann [57]. Der Membranabbau konnte dadurch allerdings nur maximal um den Faktor 12 verringert werden [53]. Eine zu hohe Cerionen-Konzentration ist zudem kontraproduktiv, weil parallel dazu die Protonenkonzentration fällt, was die Protonenleitfähigkeit und damit die Zelleistung verringert.

Oftmals ist die Membran auch unbeabsichtigt mit Fremdionen kontaminiert, die von metallischen Bipolarplatten, Befeuchtern, Schlauchmaterial und Luft her stammen. Sulfonsäuregruppen haben eine höhere Affinität zu Metallionen, mit Ausnahme von Li<sup>+</sup>, als zu Protonen [25]. Auch in diesem Fall reduziert sich die Protonenleitfähigkeit mit steigender Fremdionenkonzentration. Weiterhin ist es möglich, dass durch Metallionen der Katalysator für die Sauerstoffreduktionsreaktion auf der Kathode vergiftet [58] wird und infolgedessen mehr H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> produziert wird, woraus eine erhöhte chemische Degradation resultiert [59].

Das bisher Gesagte lässt sich auf die in dieser Arbeit verwendeten Modellverbindungen übertragen. Eine neuere Arbeit von Schiraldi et al. stellt die Verbindung zu den Experimenten mit Modellverbindungen her und fasst bereits publizierte Literatur wie folgt zusammen [60]:

- Carboxyendruppen sind reaktiv gegenüber  $\text{HO}^\bullet$  und die Reaktion folgt dem *unzipping*-Mechanismus.
- Modellverbindungen mit Ethergruppen degradieren durch C–O-Bindungsbruch.
- Es gibt derzeit keine Beweise, dass die Sulfonsäuregruppe radikalisch angegriffen wird.
- Unter Testbedingungen bestätigte sich, dass die Degradation von Nafion<sup>®</sup> zu einem gewissen Anteil von den Ethergruppen der Seitenkette verursacht wird.

## 2.4.2 Mechanische Degradation

Unter mechanischer Degradation wird die Beschädigung des Membranmaterials durch innere Spannung verstanden (*environmental stress cracking*), wodurch es zu Rissen und Löchern kommen kann [61]. Dieser mechanische Stress wird durch eine Änderung der Morphologie des Polymers verursacht. Als weiterer Faktor kommt hinzu, dass von außen auf die Membran eine Kraft einwirken kann, indem beispielsweise der Anpressdruck des Gehäuses oder die Rahmenspannung durch den Betrieb der Zelle erhöht wird.

In erster Linie entscheidet der Quellzustand der Membran über die Stärke des mechanischen Stresses. Die Membranquellung hat einen großen Einfluss auf die Kettenflexibilität des Ionomers [8]. Je größer die Feuchtigkeit ist, desto höher ist die Kettenbeweglichkeit und desto besser können die Polymerketten aneinander vorbeigleiten. Die innere Spannung nimmt also bei höherer Feuchtigkeit ab. Bei aufgequollenen Membranen ist die Gasdurchlässigkeit erhöht, da die gesamte Struktur großporiger wird [24]. Wird die Membran ausgetrocknet, schrumpft sie zusammen und die Kanäle ziehen sich zusammen. Generell ist der Quellvorgang reversibel, falls es nicht zum Bindungsbruch kommt. Allerdings kann die Rehydrierung der Membran schwierig sein, da die hydrophilen Domänen während des Trocknungsvorgangs schrumpfen können [25]. Mit dem Rasterelektronenmikroskop (*scanning electron microscopy* – SEM) konnte eine Membranausdünnung bis zur Rissbildung nach-

gewiesen werden [62]. Röntgenbeugungsverfahren (*x-ray diffraction* – XRD) offenbarten, dass sich im Zellbetrieb der Kristallisationsgrad von Nafion® ändert [63]. Vermutlich bedeutet ein hoher Kristallisationsgrad offene Ionenkanäle und kollabierte dehydrierte Kanäle einen niedrigen [63]. Ob dieser Effekt reversibel ist, wird derzeit noch untersucht.

Es gibt ernst zu nehmende Hinweise, dass gelöste Pt<sup>2+</sup>-Ionen (Katalysator) in die Membran wandern und dort eine stärkere Vernetzung der Polymerketten induzieren, was schließlich eine steifere und brüchigere Membran zur Folge hat [64].

Der Großteil des Membranwassers kann bei niedrigen Umgebungstemperaturen gefrieren. Lediglich 10% bleiben in einem ungefrorenen Zustand [25]. Studien haben gezeigt, dass die Belastung des Polymerelektrolyten durch Gefrier- und Auftauzyklen zu vernachlässigen ist, da die morphologischen Änderungen reversibel sind [30, 65]. Unter feuchten Bedingung wird allerdings eine große Änderung im ohmschen Widerstand beobachtet, der jedoch keine veränderte Polarisationskurve zur Folge hat [66].

Gerade wenn die Brennstoffzelle in mobilen Anwendungen zum Einsatz kommt, führen die unterschiedlichen Lastbedingungen (*cycling*) zu einer sich stetig ändernden Membranfeuchtigkeit [32, 49]. Das Material quillt dabei ständig auf (*swelling*) und zieht sich wieder zusammen (*deswelling*), wodurch die Brüchigkeit durch lokal auftretende Inhomogenitäten stark zunimmt [67].

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die mechanische Degradation in erster Linie vom Quellvermögen abhängig ist und nicht vom Strukturtyp des Polymers.

### 2.4.3 Thermische Degradation

Niedrige Betriebstemperaturen mildern die Degradation der Membran ab. In einer Studie, die sich mit dem Einfluss von Start/Stop-Bedingungen beschäftigt hat, wurde bei 50 °C kein Wasserstoffübertritt zur Kathode festgestellt [68]. Untersuchungen zur Membranstabilität bei höheren Temperaturen (z. B. 120 °C) werden oft bei einer niedrigen relativen Feuchtigkeit von unter 50% RH durchgeführt. In dieses Bild passt, dass eine Kombination aus hoher Temperatur und einer damit verbunden geringen relativen Feuchtigkeit die Degradationsrate erhöhen kann [38], da die chemische Degradation unter diesen nicht idealen Bedingungen schneller abläuft

[25] und die inneren Spannungen im Material zunehmen (siehe Kapitel 2.4.2). Eine rein thermische Zersetzung der Polymere wird allerdings erst ab Temperaturen oberhalb von 250 °C beobachtet. Damit kann eine thermische Degradation der Membran im regulären Zellbetrieb ausgeschlossen werden.

Der Abbau von Nafion<sup>®</sup> beginnt erst ab 280 °C mit der Abspaltung von SO<sub>2</sub>, das von den Sulfonsäuregruppen her stammt [37]. Es handelt sich um einen schnellen 15-minütigen Prozess, der bei 300 °C bereits abgeschlossen ist [37]. Der Zersetzungsprozess ist unabhängig von der vorherrschenden Atmosphäre (H<sub>2</sub> oder O<sub>2</sub>), kann also nicht chemisch bedingt sein. Auch der Platinkatalysator verschiebt nur das Abbauproduktverhältnis 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>, ohne die Gesamtstabilität der Membran zu beeinflussen [37]. Die vermehrte Abspaltung von SO<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> wird bis 355 °C beobachtet, bei einer noch höheren Temperatur werden Fluorwasserstoff (HF) und Carbonylfluorid (CF<sub>2</sub>O) freigesetzt [37]. Mechanistisch gesehen kann der Abbau sowohl radikalisch als auch ionisch vonstattengehen (Abbildung 5) [37], wobei durch Thermogravimetrie kurzkettenartige Degradationsprodukte gefunden wurden, die einen radikalischen Prozess nahelegen [69].

Die thermische Stabilität kann durch die Auswahl geeigneter Gegenionen für die Sulfonatgruppe beeinflusst werden. Im Normalfall sind Sulfonate umso wärmeempfindlicher je größer das metallische Kation ist [48]. Bei Nafion<sup>®</sup> wurden im Gegensatz dazu höhere Stabilitäten für kleinere Gegenionen nachgewiesen [70]. Dabei kommt es auf die effektive Größe an, die Hydrathülle muss also auch berücksichtigt werden, sodass Lithiumkationen und Protonen eine Ausnahme darstellen. Nafion<sup>®</sup> ist als Kaliumsalz (K-Form) thermisch am stabilsten [69].



## 2.5 Prozesse und Degradation an der Elektrode

Auf die Degradationsprozesse der Membran wurde in Kapitel 2.4 eingegangen. Der nun folgende Abschnitt befasst sich mit den Abbauvorgängen an der Elektrode, deren Bedeutung für die Lebensdauer der Brennstoffzelle nicht zu unterschätzen ist. Abbildung 6 gibt einen ersten Einblick über die systemkritischen Betriebsbedingungen, den Degradationsmechanismus und die messbaren Auswirkungen.

Die Vorgänge an der Elektrode sind noch etwas undurchsichtiger, als diejenigen die an der Membran ablaufen. Da die meisten dort stattfindenden Prozesse Redoxreaktionen sind, werden sie durch das an den Elektroden vorhandene Potenzial direkt bestimmt und beeinflusst. Die kritischere Elektrodenseite ist die Kathode, da dort die Sauerstoffreduktionsreaktion viel langsamer abläuft als die Wasserstoffoxidation an der Anode und damit geschwindigkeitsbestimmend ist.

Nach wie vor ist Platin der Katalysator der Wahl [71], wenngleich es nicht optimal, selten und zudem sehr teurer ist. Es gibt deshalb Bestrebungen, anstatt Edelmetalle billigere Übergangsmetalle wie Eisen oder Nickel einzusetzen, insbesondere bei anionischen Ionenaustauschermembranen unter basischen Bedingungen [72, 73]. Auf der Suche nach einem geeigneten Katalysator kann eine sogenannte Vulkankurve „*vulkano plot*“ hilfreich sein, eine Auftragung der Katalysatoraktivität verschiedener Metalle und/oder Legierungen für die Sauerstoffreduktion als Funktion der Bindungsenergie des Sauerstoffs auf dem Katalysator. An der Spitze eines Dreiecks, also bei der höchsten Katalysatoraktivität, ist dann der beste Katalysator zu finden [71]. Die Vulkankurve hat ihren theoretischen Hintergrund im Sabatier-Prinzip [74]. Es sagt aus, dass die Wechselwirkung des Substrates mit dem Katalysator genau richtig sein muss, also weder zu stark noch zu schwach sein darf. Ist sie zu gering, kann das Substrat nicht richtig am Katalysator binden und die Reaktion bleibt aus. Das ist bei Gold und anderen edlen Metallen der Fall. Auf der anderen Seite kann die Wechselwirkung auch so stark sein, dass der Katalysator vom Substrat blockiert wird und überhaupt keine Dissoziation mehr erfolgen kann.

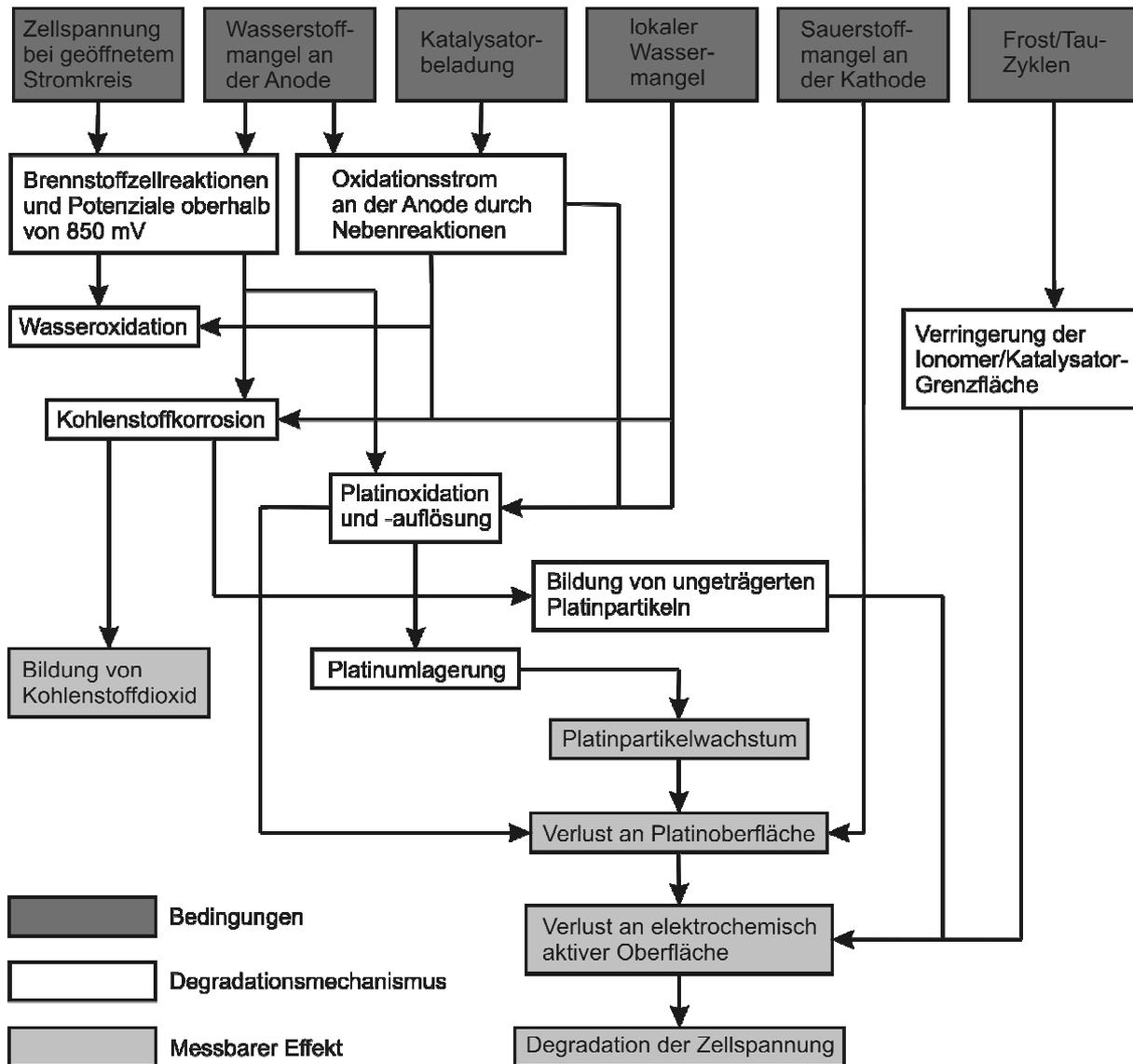


Abbildung 6: Kritische Betriebsbedingungen [28], Mechanismen und messbare Effekte der Elektroden-degradation. Nach Referenz [25].

### 2.5.1 Platinwanderung und Partikelwachstum

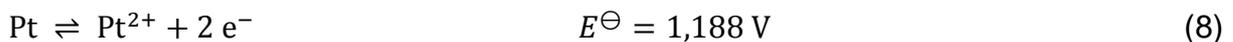
Prozesse, die mit dem Verlust an elektrochemisch aktiver Katalysatoroberfläche durch Agglomeration der Katalysatorpartikel einhergehen, sind folgenschwere Vorgänge, die die Leistung der Zelle im Betrieb enorm vermindern.

Der Oberflächenverlust wird durch die Ostwald-Reifung (*Ostwald ripening*) erklärt, die vor allem bei stark variierenden Betriebsbedingungen, hoher Last, hoher Zellspannung und hoher Feuchtigkeit auftritt und deren Triebkraft die Minimierung der Oberflächenenergie ist [4, 32, 75, 76]. Das Platin, welches zur Vergrößerung der katalytischen Oberfläche auf einem Kohlenstoffträger aufgebracht ist, kann in ge-

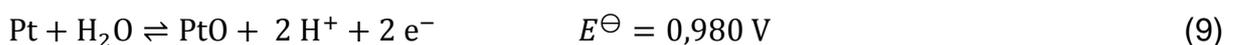
löster Form entlang der Trägerpartikel oder der Ionomerstruktur wandern. Die Platinionen führen somit eine Umverteilung durch und scheiden sich anschließend bevorzugt wieder auf einem bestehenden Platinpartikel ab [75]. Die Partikel können dabei auf die doppelte Größe anwachsen, was die Zelleistung etwa um die Hälfte reduziert.

Platin kann zusätzlich in gelöster Form (als  $\text{Pt}^{2+}$  oder  $\text{Pt}^{4+}$ ) in die Membran wandern. Das hat eine direkte und eine indirekte Auswirkung. Zum einen steht das Edelmetall nicht mehr für die katalytischen Vorgänge an der Elektrode zur Verfügung und zum anderen kann es dort Protonen an den Sulfonsäuregruppen ersetzen, woraus eine geringere Protonenleitfähigkeit resultiert. Beide Platinionen haben zudem eine hohe Tendenz, die in der Membran vorhandenen Anionen ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{F}^-$  und  $\text{SO}_4^{2-}$ ) zu komplexieren [77]. Diese Ionen werden in Form von Platinsalzen bei der Herstellung der Platinnanopartikel in der Katalysatorsynthese eingesetzt [77].

Es gibt Anzeichen dafür, dass der Kohlenstoffträger die Platinauflösung begünstigt, da bei 80 °C höhere  $\text{Pt}^{2+}$ -Konzentrationen für Pt/C als für reines Platin gemessen worden sind [4]. Für die Ostwald-Reifung ist der Kohlenstoff als elektrischer Leiter sogar zwingend notwendig, da durch ihn die Elektronen ausgetauscht werden [25].



Besonders in saurer Umgebung wird eine vermehrte Platinauflösung beobachtet, die nach thermodynamischen Berechnungen bereits bei Potenzialen im Bereich von 0.85 und 0.95 V stattfindet [78]. In Anwesenheit von Wasser wird bei diesen Potenzialen Platinoxid gebildet, welches darauffolgend ebenfalls in Lösung gehen kann [79].



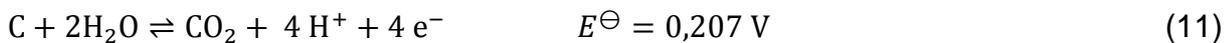
Schnelle Lastwechsel im Zellbetrieb führen zu schwer reduzierbaren  $\beta$ -Oxiden, deren Reduktion mit der Auflösung von Platin begleitet wird [80, 81].

Die Oberflächenverringerng durch Partikelwachstum kann auch durch Koaleszenz geschehen, deren Triebkraft die brownsche Molekularbewegung ist [25].

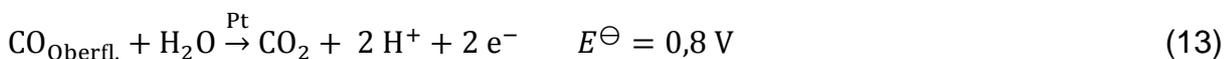
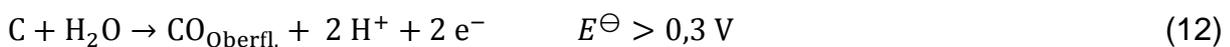
Die Partikel diffundieren auf der Oberfläche und kollidieren zufällig miteinander, was zur Koaleszenz führt [82]. Es kann allerdings davon ausgegangen werden, dass Koaleszenz nicht der vorwiegende Mechanismus ist, da Sinterung bei Temperaturen von unter 500 °C in der Gasphase de facto keine Rolle spielt.

## 2.5.2 Korrosion am Kohlenstoffträger

Neben dem Edelmetallkatalysator kann auch der Kohlenstoffträger unterschiedliche Reaktionen eingehen, die sich unter dem Stichwort Korrosion zusammenfassen lassen. Kohlenstoff bzw. Graphit kann schon bei sehr niedrigen Potenzialen zu CO<sub>2</sub> oxidiert werden. Die CO<sub>2</sub>-Bildung verursacht einen Masseverlust an der Elektrode, da stetig Trägermaterial verloren geht. Die Morphologie der Elektrode ändert sich und Ablösevorgänge des Platins können sich dadurch verstärken. Weiterhin erniedrigt sich durch den Verlust an Kohlenstoff auch die elektrische Leitfähigkeit der Elektrode.



Die Kinetik dieser Reaktion ist allerdings sehr langsam und deshalb wird Kohlenstoff nach wie vor noch in Brennstoffzellen verwendet [83]. Die Oberflächenoxidation des Kohlenstoffträgers „Vulcan XC72“ ist bei 65 °C und Potenzialen größer als 0,8 V zu beobachten [84]. Die Anwesenheit von Platin, in diesem Fall 20%, kann die Reaktion katalysieren [85]. Der Mechanismus besteht aus zwei Schritten:



Übersteigt das Potenzial 0,3 V, so bildet sich auf der Kohlenstoffoberfläche eine irreversible Oxidschicht (CO<sub>Oberfl.</sub>). Diese wird dann an den benachbarten Platinzentren ab einem Potenzial von 0,8 V zu CO<sub>2</sub> oxidiert. Die Menge an gebildetem CO<sub>2</sub> ist dabei proportional zur Fläche der zweidimensionalen Korngrenze zwischen den Platinpartikeln und dem Kohlenstoffträger [85]. Diese Ergebnisse wurden von Roen et al. [5] bestätigt, die in Abwesenheit von Platin die CO<sub>2</sub>-Emission erst oberhalb von 1,1 V beobachtet haben, mit Platin jedoch schon ab 0,55–0,60 V.

Extreme Betriebsbedingungen, die besonders hohe oder ganz niedrige Potenziale zur Folge haben, begünstigen im Allgemeinen die Degradationsvorgänge. Sie treten hauptsächlich beim Starten und Abschalten der Zelle sowie durch eine Unterversorgung mit Reaktandgas (*fuel starvation*) auf. In der Regel staut sich hauptsächlich Wasserstoff auf, weil zu Beginn kaum eine Umsetzung erfolgt, da die Protonenleitfähigkeit aufgrund der trockenen Membran noch schlecht ist. Gerade, wenn die Zelle bei Temperaturen unter dem Gefrierpunkt betrieben wird, kann das Gas nicht gleichmäßig auf der aktiven Fläche verteilt werden. Das führt zu recht niedrigen Potenzialen unterhalb des Kohlenstoff-Gleichgewichtspotenzials von 0,207 V (Gleichung 11), die jedoch die Oxidation von Kohlenstoff durch Wasser ermöglichen [32]. Weiterhin kann der Kohlenstoff unter diesen Bedingungen auch durch Wasserstoffperoxid und Hydroxylradikale korrodiert werden [28].

Ein anderes Trägermaterial aus Kohlenstoff „Black Pearls“ ist zwar thermisch bis 195 °C in der Luft stabil, verliert aber bei hohen Platinbeladungen mehr als 80% Kohlenstoff [86]. Es gilt aber als sicher, dass die thermische Oxidation bei Temperaturen von unter 100 °C keine Rolle spielt [86]. Eine hohe Luftfeuchtigkeit kann die thermische Korrosion von Kohlenstoff verstärken, da ein weiterer Reaktionspfad durch die direkte Oxidation mit Wasser eröffnet wird [87, 88].

Erste Erfolge konnten auch mit neuen Trägermaterialien verzeichnet werden. Beispielsweise reduziert der Einsatz von Kohlenstoffnanoröhren (*carbon nanotubes* – CNT), eine allotrope Form des Kohlenstoffs, den Abbau der Elektrode etwa um die Hälfte [32].

### 2.5.3 Degradation an der Gasdiffusionsschicht

Da die Gasdiffusionsschicht ebenfalls aus Kohlenstoff besteht, sind prinzipiell analoge Reaktionen wie am Katalysator möglich. Allerdings verbessert sich die Situation dadurch, dass kein Platin auf der GDL vorhanden ist, welches die Vorgänge katalysiert (siehe Abschnitt 2.5.2). Trotzdem können Oberflächenoxidation durch Wasser oder sogar der Verlust an Kohlenstoff durch Oxidation zu CO oder CO<sub>2</sub> nicht ganz ausgeschlossen werden [86, 88].

Oftmals sind die GDLs mit einer Schicht aus Teflon<sup>®</sup> versehen, die als Binder oder zur Hydrophobierung fungiert. Es gibt Beweise auf Basis von Röntgenphotoelektronenspektroskopie, dass sich das PTFE im Betrieb zersetzen kann, wobei noch keine mechanistischen Aussagen getroffen werden können [89].

Als Resultat der Degradation können der Verlust des hydrophoben Charakters und die Veränderung der Porenstruktur angesehen werden [89, 90]. Beide Phänomene haben einen großen Effekt auf den Wassergehalt der GDL und damit auf die Massentransporteigenschaften.

#### 2.5.4 Sauerstoffreduktionsreaktion an Platin-Katalysatoren

Im folgenden Unterkapitel sollen die Prozesse an der Kathode näher erläutert werden, die im Zellbetrieb unter anderem auch zur Bildung von Hydroxylradikalen führen können.

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt an den Elektroden einer Brennstoffzelle ist die Sauerstoffreduktion, bei der idealerweise Sauerstoff in einer 4-Elektronen-Reaktion direkt zu Wasser reduziert wird. Eine ungewollte Nebenreaktion ist die 2-Elektronen-Reduktion von Sauerstoff zu Wasserstoffperoxid [91].



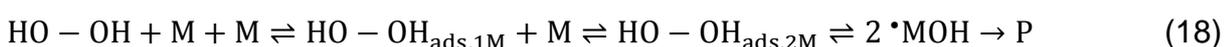
Neuste Erkenntnisse deuten darauf hin, dass es bei Platin auch noch einen 3-Elektronen-Pfad gibt, der insbesondere in neutraler und basischer wässriger Umgebung eine Rolle spielt [91]. Dieser führt direkt zur Bildung von Hydroxylradikalen.



Die homolytische Spaltung des Wasserstoffperoxids zu Hydroxylradikalen am Platin-Katalysator [92]



oder auch an Kohlenwasserstoff-Ionomeren [8]



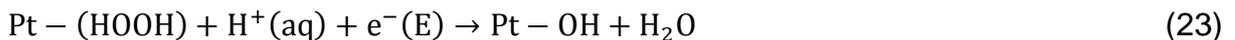
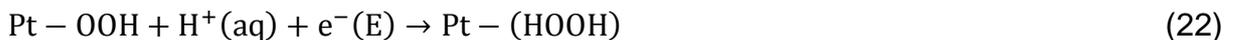
werden zusammen mit dem vorgestellten 3-Elektronen-Pfad als Ausgangsquellen für radikalische Degradationsprozesse an der Membran gesehen. M ist in diesem Zusammenhang ein freier Membranplatz.

Weiterhin sind Hydroxylradikale typischerweise nicht ionische grenzflächenaktive Spezies, die den hydrophilen Charakter der Katalysatoroberfläche beeinflussen [93]. Der Grad der Hydrophobizität ist an der Kathode von entscheidender Bedeutung, da das Produktwasser von der Elektrode abtransportiert werden muss.

Ein weiterer Ausgangspfad, der die Bildung von  $\text{HOO}^\bullet$ -Radikalen und  $\text{H}^\bullet$ -Atomen beinhaltet, wird ebenfalls diskutiert [94].



Eine theoretische Arbeit mit *ab-initio*-Berechnungen von Anderson et al. [95] proklamiert auf der Basis von den jeweils an einem Platinatom adsorbierten Spezies  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HOO}^\bullet$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{HO}^\bullet$  eine 1-Elektronen-Prozessfolge für die Sauerstoffreduktion.



Alternativ dazu (Austausch der Gleichungen 22 und 23 durch die Gleichungen 25 und 26) ist auch noch ein weiterer Pfad denkbar, der aber aufgrund der hohen Aktivierungsenergie für die Reduktion von  $\text{Pt}-\text{O}$  zu  $\text{Pt}-\text{OH}$  ausgeschlossen werden kann [95].



Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Sauerstoffreduktionsreaktion ist der Elektronenübergang von der Elektrode zu  $\text{Pt}-\text{O}_2$  (Gleichung 21) [96].

Werden sowohl die regulären Zellreaktionen als auch die ungewollten Degradationsphänomene berücksichtigt, können Empfehlungen für einen Betriebszustand ausgesprochen werden, bei dem die Zelle einer möglichst geringen Degradation unterliegt und mit einer hohen Lebensdauer zu rechnen ist.

Das für die Degradation verantwortlich gemachte Wasserstoffperoxid entsteht in erster Linie bei Potenzialen unter 0,3 V durch Sauerstoffreduktion an Kohlenstoff oder an Platin (Gleichung 15) [28]. Bei diesen Bedingungen sind die aktiven Zentren durch Wasserstoffadsorbatschichten blockiert [28]. Im Potenzialbereich um 1,0 V wurde eine erhöhte  $\text{CO}_2$ -Entstehung beobachtet (Gleichung 13) [28]. Die Entwicklung von  $\text{CO}_2$  kann auf die Oxidation einer stabilen Oberflächenoxidspezies am Kohlenstoffträger zurückgeführt werden, die sich ab 0,3 V (Gleichung 12) bildet. Ebenfalls im Potenzialbereich von 1,0 V kann bei Anwesenheit von Wasser lösliches Platinoxid gebildet werden (Gleichungen 9 und 10). Bei Einhaltung einer maximalen Klemmspannung von 0,85 V konnte bei potenzialzyklisierten Experimenten an Pt/C-Elektroden keine erhöhte Degradation gegenüber einer stationären Betriebsführung festgestellt werden [28]. Trotzdem bleibt festzuhalten, dass auch unter diesen Bedingungen ein messbarer Oberflächenverlust am Katalysator eingetreten ist. Die maximale Klemmspannung sollte deshalb noch niedriger gewählt werden. Wang et al. untermauern diese Aussage, indem sie demonstrierten, dass die Gleichgewichtskonzentration des gelösten Platins monoton bei Potenzialen zwischen 0,65 und 1,1 V ansteigt und ab 1,1 V wieder abnimmt [97].

Für einen möglichst degradationsarmen Betrieb können unter Berücksichtigung aller oben genannten Aspekte Klemmspannungen zwischen 0,3 und 0,6 V für Pt/C-Elektroden empfohlen werden. Bei kohlenstofffreien Platinelektroden ist das Betriebsfenster etwas größer, da die Reaktionen am Kohlenstoffträger keine Rolle spielen. In diesem Fall kann für die Klemmspannung ein optimaler Bereich zwischen 0,3 und 0,9 V angegeben werden.

In Anbetracht der Gleichungen 11 bis 13 spielt auch der Wassergehalt in der Zelle eine entscheidende Rolle. Die Absenkung der relativen Feuchte an der Kathode stellt eine zusätzliche Möglichkeit dar, unerwünschte Degradationsprozesse zurückzudrängen [28].

## 2.6 Detektion von Radikalen

### 2.6.1 Elektronenspinresonanz-Spektroskopie

Mit der Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (ESR) können paramagnetische Spezies nachgewiesen werden, die ein oder mehrere ungepaarte Elektronen aufweisen und damit einen Netto-Elektronenspin haben. Hauptsächlich sind das freie Radikale, die sowohl in der Gasphase als auch in kondensierten Phasen (Flüssigkeiten und Feststoffe) auftreten können. Das mit dem Elektronenspin assoziierte magnetische Moment kann mit elektromagnetischer Strahlung wechselwirken. Elektromagnetische Strahlung wird klassisch als Kopplung von magnetischem ( $B$ ) und elektrischem Feld ( $E$ ) angesehen, wobei die beiden Wellen senkrecht aufeinander stehen und ihre Amplituden senkrecht zur Ausbreitungsrichtung sind. Beide Transversalwellen oszillieren mit einer bestimmten Frequenz  $\nu$ . Die Messmethode ist eng verwandt mit der Kernspinresonanz-Spektroskopie (NMR), bei der Kernspinübergänge durch Einstrahlung einer Radiofrequenz erzwungen werden. Die Elektronenspin-Übergänge werden im Gegensatz hierzu durch Mikrowellenfrequenzen im Bereich von  $10^9$ – $10^{12}$  s<sup>-1</sup> (1–1000 GHz) induziert [98]. Weit verbreitet sind ESR-Spektrometer im X-Band, die mit Frequenzen von ca. 10 GHz arbeiten, das entspricht einer Wellenlänge von 3 cm [99]. Die verwendete Wellenlänge hat einen bautechnischen Hintergrund, da sie eng mit der Dimensionierung der zur Energieübertragung notwendigen Hohlleiter verknüpft ist. Die Abmessungen der Bauteile werden für kürzere Wellenlängen immer kleiner, was ihre Handhabung sehr schwierig macht [99]. Weiterhin ist auch die Größe der Probenkammer (Cavity) von der Wellenlänge abhängig, da sich dort eine stehende Welle ausbilden muss, damit der Resonator mit seiner Eigenfrequenz arbeitet. Das ist der Fall, wenn die Länge des Resonanztopfes gerade ein ganzzahliges Vielfaches der halben Wellenlänge beträgt [99].

Vereinfacht gesehen kann jedes Elektron als ein kleiner Permanentmagnet aufgefasst werden, der sich, wenn er in ein externes Magnetfeld gebracht wird, selbstständig entlang der Feldlinien ausrichtet. Durch Einstrahlung einer geeigneten elektromagnetischen Strahlung im Mikrowellenbereich kann das Elektron, bzw. sein magnetisches Moment, entgegen dem angelegten Feld um 180° gedreht werden.

Das äußere Magnetfeld ist zeitlich konstant und homogen. Es ist nach Konvention in z-Richtung orientiert und in der Literatur oft mit  $B_0$  bezeichnet. Für ein X-Band-Spektrometer hat der Magnet eine Flussdichte von ungefähr 0,3 T [99]. Das Elektron versucht diesem Feld auszuweichen und führt eine Präzessionsbewegung um die Achse des statischen Magnetfelds aus, ähnlich der Bewegung eines Kreisels. Die zur Präzessionsbewegung gehörende Frequenz wird als Larmorfrequenz  $\nu_L$  bezeichnet. Im Gegensatz zur klassischen Mechanik sind in der Quantenmechanik nur zwei Ausrichtungen möglich. Der Spin richtet sich nur parallel oder antiparallel zum  $B_0$ -Feld aus. Beide Zustände werden über die zugehörige Spinquantenzahl  $m_s$  beschrieben, die für den Fall des Elektrons die Werte  $\pm 1/2$  annimmt.

Damit die Spinübergänge stattfinden können, muss die Resonanzbedingung erfüllt sein. Sie lautet für einen Elektronenspin in einem äußeren Magnetfeld:

$$\Delta E = h\nu = g_e\mu_B B \quad (27)$$

$h$	Plancksche Konstante ( $6,626 \cdot 10^{-34}$ J·s)
$\nu$	Frequenz (Hz)
$g_e$	$g$ -Faktor des freien Elektrons (2,002319)
$\mu_B$	Bohrsches Magneton ( $9,274 \cdot 10^{-24}$ J·T <sup>-1</sup> )
$B$	statisches Magnetfeld (T)

Ist das äußere Magnetfeld abgeschaltet, sind die beiden Spinzustände entartet. Erst das angeschaltete Feld sorgt für die erforderliche Energiedifferenz. Der Effekt ist nach Pieter Zeeman benannt, der dieses Phänomen zum ersten Mal beschrieben hat. Es besteht ein linearer Zusammenhang zwischen dem angelegten Magnetfeld und der Larmorfrequenz.

Analog zur NMR tritt das magnetische Moment eines Elektronenspins mit dem lokalen Magnetfeld in Wechselwirkung [100]. Daher sollte für die Resonanzbedingung besser der folgende Ausdruck verwendet werden:

$$h\nu = g_e\mu_B B_{\text{lokal}} = g_e\mu_B(1 - \sigma)B \quad (28)$$

Die allgemeine Gleichung für ein Radikal oder einen Komplex lautet:

$$h\nu = g\mu_B B \quad \text{mit} \quad g = (1 - \sigma)g_e \quad (29)$$

Der angesprochene  $g$ -Faktor ist nur für isotrope Systeme gültig. Das ist z. B. in Flüssigkeiten der Fall, da sich dort die Moleküle schnell im Vergleich zur Zeitskala des Experiments bewegen können und sich damit die Richtungsabhängigkeit herausmitteln kann oder wenn zufällig  $g_x = g_y = g_z$  ist. In diesem Fall wird nur der isotrope Mittelwert des  $g$ -Faktors beobachtet. Für anisotrope Systeme muss die Richtungsabhängigkeit in alle drei Raumrichtungen über einen Tensor berücksichtigt werden.

Die Abweichung des  $g$ -Faktors vom Wert des freien Elektrons  $g_e$  hängt von der Fähigkeit des Magnetfeldes ab, lokale elektronische Ströme im Radikal zu induzieren und gibt daher Aufschluss über die elektronische Struktur des Systems [100]. Die Abweichungen der  $g$ -Faktoren von  $g_e$  sind aber meistens sehr gering, sodass sein Hauptzweck in der Identifikation von Radikalen in der Probe liegt.

Ein zweites Magnetfeld  $B_1$ , welches senkrecht zu  $B_0$  entlang der  $y$ -Achse ausgerichtet ist und sich mit  $\nu_L$  dreht, bewirkt, dass der Spin zusätzlich um die  $y$ -Achse präzediert. Bei der eingestrahlten Energie handelt es sich um eine zirkular polarisierte elektromagnetische Welle, die dafür sorgt, dass der Spin umklappt, sofern die Resonanzbedingung erfüllt ist [99]. Aus technischen Gründen ist es jedoch einfacher das  $B_1$ -Feld konstant zu halten und dafür das  $B_0$ -Feld durchzustimmen, welches sehr genau mit einer Hall-Sonde bestimmt werden kann [98].

Die Hauptinformation eines ESR-Spektrums ist die Hyperfeinstruktur, die Aufspaltung einzelner Resonanzlinien in mehrere Komponenten. Die Ursache der Hyperfeinstruktur ist die magnetische Wechselwirkung zwischen dem Elektronenspin und den magnetischen Dipolmomenten der Kerne, die sich im Radikal befinden. Zu diesen Wechselwirkungen gehören die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und die Fermi-Kontaktwechselwirkung. Im einfachsten Fall, wenn nur ein Kern mit dem Kernspin  $I$  vorhanden ist, wird das Spektrum in  $2I+1$  Linien gleicher Intensität aufgespalten. Sind jedoch mehrere Kerne vorhanden, so trägt jeder zur Hyperfeinstruktur bei. Die Anzahl der Gesamtlinien  $N$  ergibt sich dann zu:

$$N = \prod_i (2n_i I_i + 1) \quad (30)$$

Chemisch und magnetisch äquivalente Kerne spalten für  $I = \frac{1}{2}$  analog dem Pascalschen Dreieck auf. Die Größe der Aufspaltung wird Hyperfeinkopplungskonstante  $a$  genannt und entspricht den Abständen der aufgespaltenen Linien im

Spektrum. Diese Größe ist neben dem Aufspaltungsmuster ebenfalls charakteristisch für das vorliegende Radikal. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Hyperfeinstruktur eines ESR-Spektrums eine Art Fingerabdruck darstellt, der hilft, die Radikale in einer Probe zu identifizieren.

## 2.6.2 Verwendung von Radikalfängern

Viele Radikale haben aufgrund ihrer hohen Reaktivität nur eine sehr kurze Lebensdauer, die oft nicht ausreichend ist, um die Spezies direkt mittels ESR-Spektroskopie zu untersuchen. In diesem Fall muss auf die Verwendung von Radikalfängerverbindungen (*spin traps*) zurückgegriffen werden. Die Methode ist seit den 1970er Jahren bekannt, mit ihr können kurzlebige Radikale indirekt nachgewiesen werden [101]. Als Radikalfänger dienen hauptsächlich C-Nitroso-, Nitroverbindungen und Nitronen [102]. Sie sind zunächst diamagnetisch, also für das ESR-Spektrometer „unsichtbar“, und werden erst durch eine schnelle Abfangreaktion mit dem zu untersuchenden Radikal paramagnetisch und damit detektierbar. Das Radikal wird dabei kovalent gebunden und besitzt anschließend eine deutlich höhere Lebenszeit, die teilweise bis in den Minutenbereich reicht.

Abbildung 7 zeigt die Radikalabfangreaktionen der in dieser Arbeit verwendeten Radikalfänger 5,5-Dimethyl-1-pyrrolin-N-oxid (DMPO),  $\alpha$ -(4-Pyridyl-1-oxid)-N-*tert*-butylnitron (POBN) und 2-Methyl-2-nitrosopropan (MNP). Letzteres ist kommerziell als Dimer erhältlich, welches in wässriger Lösung zum Monomer zerfällt [103].

Über die Hyperfeinstruktur der Radikaladdukte können Rückschlüsse auf die Struktur der eingefangenen Spezies gezogen werden. Die Signalintensitäten der Addukte dienen der Quantifizierung der Radikale. Das Radikalfängeraddukt von Nitrosoverbindungen (hier MNP) kann eine große strukturelle Information über das eingefangene Radikal liefern. Die eingefangenen Radikale besitzen je nach Struktur ein anderes  $\beta$ -H-Atom, was direkt die Hyperfeinkopplungskonstanten  $a_N$  und  $a_H$  beeinflusst. Die Strukturinformationen, die mit Nitronen (beispielsweise DMPO), erzielt werden können, sind etwas geringer als bei den Nitrosoverbindungen, weil das  $\beta$ -H-Atom nicht vom eingefangenen Radikal stammt, sondern vom Radikalfänger selber. Die Hyperfeinaufspaltung wird damit nur indirekt über die geänderte elektronische und sterische Umgebung des  $\beta$ -H-Atoms beeinflusst. Sowohl die Reaktivität als auch

die Selektivität ist für ein bestimmtes Radikal von Radikalfänger zu Radikalfänger unterschiedlich. Der Einsatz von mehreren Radikalfängern führt deshalb in den meisten Fällen zu einem Plus an Strukturinformation.

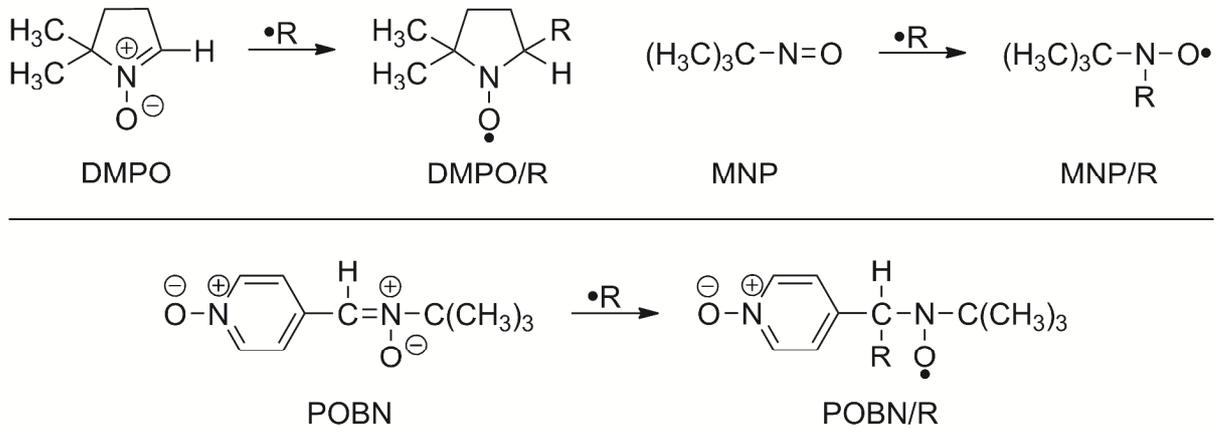


Abbildung 7: Abfangreaktionen von Radikalen mit den Radikalfängern DMPO, MNP und POBN.

## 2.7 Erzeugung von Hydroxylradikalen und Folgereaktionen

Sowohl für die Radikalfängeruntersuchungen mit DMPO und MNP als auch für die wettbewerbskinetischen Untersuchungen mit DMPO und Methanol müssen Hydroxylradikale direkt im Mikrowellenresonator des ESR-Spektrometers erzeugt werden [104]. In wässriger Lösung ist bekannt, dass Wasserstoffperoxid durch Photolyse mit UV-Licht homolytisch zu zwei Hydroxylradikalen gespalten wird [105, 106]. Dieses Verfahren wird auch in dieser Arbeit angewendet, weitere Informationen hierzu werden in Kapitel 3 bereitgestellt. Die drei wesentlichen Hauptreaktionen sind:



Die Hydroxylradikale sind allerdings aufgrund ihrer schnellen Spinrelaxation nur bei tiefen Temperaturen [105] oder indirekt mittels Radikalfänger nachweisbar [107]. Das gilt im Übrigen auch für die anderen Sauerstoffradikale ( $\text{HOO}^\bullet$ ,  $\text{O}_2^{\bullet-}$  und  $\text{O}^\bullet$ ), die

in wässriger Lösung vorkommen können. Die unmittelbare Weiterreaktion von HO<sup>•</sup> ist hauptsächlich von den vorhandenen Reaktionspartnern abhängig. Im vorliegenden Fall können beispielsweise Hydroxylradikale mit Wasserstoffperoxid oder mit den Produkten aus der Dissoziation (HO<sup>-</sup>, HOO<sup>-</sup>) reagieren (Tabelle 1, Reaktionen a bis c), was zur Bildung des Hydroperoxylradikals (HOO<sup>•</sup>), des Superoxidradikalanions (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>) und des Sauerstoffradikalanions (O<sup>•-</sup>) führt. Zudem kann HO<sup>•</sup> mit den Radikalfängern das HO<sup>•</sup>-Addukt bilden (Reaktionen d und e) oder eine Reaktion mit der Referenzverbindung Methanol unter Bildung von <sup>•</sup>CH<sub>2</sub>OH (93%) und CH<sub>3</sub>O<sup>•</sup> (7%) eingehen (Reaktion f).

Tabelle 1: Geschwindigkeitskonstanten für mögliche Reaktionen von HO<sup>•</sup> mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>OH, DMPO und MNP. Nach Ref. [108] sofern nicht anderweitig gekennzeichnet.

	pH-Wert	Reaktion	Geschwindigkeitskonstante <i>k</i> [10 <sup>9</sup> M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]
a	2–4	HO <sup>•</sup> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O + HOO <sup>•</sup>	0,042 <sup>[109]</sup>
b	7,7–13	HO <sup>•</sup> + HOO <sup>-</sup> → H <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub> <sup>•-</sup>	7,5
c	11,0	HO <sup>•</sup> + HO <sup>-</sup> → H <sub>2</sub> O + O <sup>•-</sup>	13
d	7–11	HO <sup>•</sup> + DMPO → DMPO/OH	4,3; 4,6 <sup>[110]</sup>
e	9,2	HO <sup>•</sup> + MNP → MNP/OH	2,5 <sup>[103]</sup>
f	6–7	HO <sup>•</sup> + CH <sub>3</sub> OH → <sup>•</sup> CH <sub>2</sub> OH + H <sub>2</sub> O (93%)	0,9
	6–7	HO <sup>•</sup> + CH <sub>3</sub> OH → CH <sub>3</sub> O <sup>•</sup> + H <sub>2</sub> O (7%)	0,07
g	13	O <sup>•-</sup> + HOO <sup>-</sup> → HO <sup>-</sup> + O <sub>2</sub> <sup>•-</sup>	0,4
h	13,1–13,6	O <sup>•-</sup> + CH <sub>3</sub> OH → H <sub>2</sub> O + <sup>•</sup> CH <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0,75
i	7,0	HO <sup>•</sup> + HO <sup>•</sup> → H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5,5
j	0,46–6,76	HO <sup>•</sup> + O <sub>2</sub> <sup>•-</sup> → HO <sup>-</sup> + <sup>1</sup> O <sub>2</sub>	8; 10,1 <sup>[111]</sup>
k	> 12	HO <sup>•</sup> + O <sup>•-</sup> → HOO <sup>-</sup>	≤ 20
l	13–14	O <sub>2</sub> <sup>•-</sup> + O <sup>•-</sup> + H <sub>2</sub> O → 2 HO <sup>-</sup> + <sup>1</sup> O <sub>2</sub>	0,6 <sup>[111]</sup>

Der genaue Reaktionsverlauf wird stark vom pH-Wert beeinflusst, dieser kann unter Zuhilfenahme der Säurekonstanten und der korrespondierenden Säure-Base-Paare H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/HOO<sup>-</sup> (pK<sub>s</sub> = 11,7 [112]), HO<sup>•</sup>/O<sup>•-</sup> (pK<sub>s</sub> = 11,5 [113]) und HOO<sup>•</sup>/O<sub>2</sub><sup>•-</sup> (pK<sub>s</sub> = 4,7 [114]) sowie den in Tabelle 1 aufgelisteten Geschwindigkeitskonstanten zu-

mindest qualitativ abgeschätzt werden. Hydroxylradikale reagieren bevorzugt mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu  $\text{HOO}^\bullet$  und mit  $\text{HOO}^-$  zu  $\text{O}_2^{\bullet-}$  (Reaktionen a und b), wobei im Alkalischen die Reaktionen allgemein schneller ablaufen. Bei  $\text{pH} > 11$  reagiert  $\text{HO}^\bullet$  mit  $\text{HO}^-$  zum Sauerstoffradikalanion  $\text{O}^{\bullet-}$  (Reaktion c). Bei noch höheren pH-Werten ( $> 13$ ) ist dann  $\text{O}^{\bullet-}$  die hauptsächlich reaktive Spezies (Reaktionen g und h). Zudem sind noch diverse Radikalrekombinationen denkbar (Reaktionen i bis l), bei denen teilweise Singulett-Sauerstoff gebildet wird.

Werden die Werte der Tabelle zusammengefasst, so zeigt sich, dass für  $\text{pH} < 10$  die reaktiven Spezies  $\text{HO}^\bullet$  und  $\text{HOO}^\bullet$  dominieren, im Bereich  $10 \leq \text{pH} \leq 13$  eine Mischung aus den Radikalen  $\text{HO}^\bullet$ ,  $\text{O}^{\bullet-}$  sowie  $\text{O}_2^{\bullet-}$  vorliegt und im stark alkalischen Bereich  $> \text{pH} 13$  hauptsächlich die Radikale  $\text{O}^{\bullet-}$  sowie  $\text{O}_2^{\bullet-}$  vorhanden sind [112, 115]. Folglich ist bei pH-Werten unter 10 die höchste Konzentration an Hydroxylradikalen zu erwarten. Hinzu kommt, dass Nitroxid-Radikale in saurer Umgebung nicht besonders stabil sind [116]. Außerdem wurden in Vorversuchen im sauren pH-Bereich für die Radikale  $^\bullet\text{CH}_2\text{OH}$  und  $\text{CH}_3\text{O}^\bullet$  ebenfalls geringe ESR-Signalintensitäten beobachtet. Aus diesem Grund können Messungen im Bereich von pH 7 als am geeignetsten angesehen werden.

## 2.8 Wettbewerbskinetik

Unbekannte Geschwindigkeitskonstanten von Reaktionen können durch Wettbewerbskinetik bestimmt werden. Reagiert eine chemische Spezies mit zwei unterschiedlichen Reaktanden gleichzeitig, und ist die Reaktionsgeschwindigkeit für eine der Reaktionen bekannt, so kann durch eine einfache Messreihe die unbekannt Konstante bestimmt werden. Zunächst wird hierbei der Reaktand der Referenzreaktion ohne den zweiten Reaktanden mit der reaktiven Spezies umgesetzt und das resultierende ESR-Signal detektiert. Anschließend wird die zweite Komponente in immer größer werdender Konzentration zugegeben und die Abnahme der ESR-Signalfäche in Abhängigkeit des Konzentrationsverhältnisses der beiden Reagenzien verfolgt.

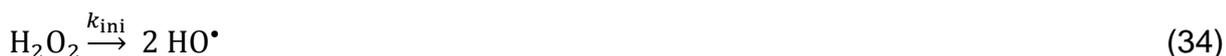
Übertragen auf den vorliegenden Fall sind die beiden Reaktanden die Modellverbindung und der Radikalfänger DMPO, welche beide mit den *in situ* erzeugten Hydroxylradikalen (Kapitel 2.7) reagieren können. Die Geschwindigkeitskonstante

der Reaktion zwischen der Modellverbindung und den Hydroxylradikalen kann durch Bestimmung der ESR-Signalfäche des DMPO/OH-Addukts, zuerst in Abwesenheit der Modellverbindung und anschließend mit ihr in ansteigender Konzentration, bestimmt werden [102]. HO<sup>•</sup> kann wegen seiner schnellen Spinrelaxation in wässriger Lösung nicht direkt nachgewiesen werden. Das DMPO/OH-Addukt ist relativ einfach nachweisbar, da die Hydroxylradikale vom Radikalfänger DMPO schnell und effizient abgefangen werden.

Aufgrund der hohen Stabilität von DMPO/OH und der dadurch bedingten ausreichend langen Lebensdauer sind nur geringe DMPO-Konzentrationen notwendig. Das ist ein entscheidender Vorteil, wenn es darum geht, die Reaktionskonstanten von den sehr reaktionsträgen MVs zu bestimmen.

Voruntersuchungen mit DMPO und Hydroxylradikalen haben ergeben, dass die ESR-Linienbreite von DMPO/OH unter den gewählten Bedingungen konzentrationsunabhängig ist. Dadurch kann die Auswertung der Messergebnisse erheblich beschleunigt und vereinfacht werden. Anstatt der Signalfäche des DMPO/OH Signals, welche durch Doppelintegration des ESR-Spektrums ermittelt wird, kann ohne Genauigkeitseinbußen der Abstand der beiden Maxima, also die Amplitude einer ESR-Signallinie, verwendet werden. Da die beiden inneren der insgesamt vier ESR-Linien die doppelte relative Intensität aufweisen, empfiehlt es sich zur Ermittlung der Amplitude diese Linien heranzuziehen. Die Änderungen der Signalintensitäten können dann mit einer doppelt so hohen Genauigkeit verfolgt werden. Für die Auswertung wurde der zweite Peak von links aus gesehen, also bei niedrigerem Magnetfeld, verwendet.

Die folgenden Reaktionen beschreiben die grundlegenden Reaktion, die für die Wettbewerbskinetik von Relevanz sind.



Die Rekombination der Hydroxylradikale zu Wasserstoffperoxid (Rückreaktion von Gleichung 34) kann vernachlässigt werden, da sich dadurch lediglich der Wert

für  $k_{\text{ini}}$  reduziert. Weiterhin kann die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration in die Geschwindigkeitskonstante der  $\text{HO}^\bullet$ -Bildung miteinbezogen werden, wenn dafür gesorgt wird, dass die Konzentration des Wasserstoffperoxids bei allen Messungen konstant ist. Nach Einführung der effektiven Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{ini,eff}}$  lautet die entsprechende Geschwindigkeitsgleichung für die Konzentration der Hydroxylradikale

$$\frac{d[\text{HO}^\bullet]}{dt} = k_{\text{ini,eff}} - k_{\text{DMPO}}[\text{DMPO}][\text{HO}^\bullet] - k_{\text{MV}}[\text{MV}][\text{HO}^\bullet] \quad (37)$$

Unter stationären Bedingungen, näheres hierzu in Kapitel 3, gilt  $d[\text{HO}^\bullet]/dt = 0$  und damit

$$[\text{HO}^\bullet] = \frac{k_{\text{ini,eff}}}{k_{\text{DMPO}}[\text{DMPO}] + k_{\text{MV}}[\text{MV}]} \quad (38)$$

Die Signalamplitude des DMPO/OH-Addukts entspricht der stationären Konzentration von  $\text{HO}^\bullet$  in Anwesenheit (Amplitude  $A$ ) und in Abwesenheit der Modellverbindung (Amplitude  $A_0$  mit  $[\text{MV}] = 0$ ). Die relativen Amplituden von zwei Experimenten sind unabhängig von  $k_{\text{ini,eff}}$  und sind gegeben durch

$$\frac{[\text{HO}^\bullet]_0}{[\text{HO}^\bullet]} = \frac{A_0(\text{DMPO/OH})}{A(\text{DMPO/OH})} = 1 + \frac{k_{\text{MV}}[\text{MV}]}{k_{\text{DMPO}}[\text{DMPO}]} \quad (39)$$

Eine Auftragung von  $(A_0/A)$  gegen das Verhältnis der Konzentrationen,  $[\text{MV}]/[\text{DMPO}]$  führt zu einer Ausgleichsgeraden mit der Steigung  $k_{\text{MV}}/k_{\text{DMPO}}$ . Für den Fall, dass  $k_{\text{DMPO}}$  bekannt ist, kann  $k_{\text{MV}}$  bestimmt werden. Die Kinetik entspricht der der klassischen Stern-Volmer-Kinetik, bei der die Reaktion eines Quencher-Moleküls mit anderen Desaktivierungsprozessen im angeregten Zustand im Wettbewerb zueinander stehen.

Die DMPO-Konzentration sollte theoretisch mindestens doppelt so hoch sein wie die Konzentration des Wasserstoffperoxids um sicherzustellen, dass wirklich alle Hydroxylradikale in Abwesenheit der Modellkomponente eingefangen werden. Ist die DMPO-Konzentration zu niedrig, reagiert das überschüssige  $\text{HO}^\bullet$  nur noch mit der Modellverbindung, was letztendlich zu undefinierten Werten für  $k_{\text{MV}}$  führt. Da effektiv, bedingt durch die Rekombination zu  $\text{H}_2\text{O}_2$ , nur ein relativ kleiner Bruchteil der maximal möglichen  $\text{HO}^\bullet$ -Radikale in der Reaktionslösung vorhanden ist, reicht in der Praxis auch eine wesentlich geringere DMPO-Konzentration aus.

Um die Messungen mit DMPO zu validieren und um die Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{DMPO}}$  bestimmen zu können, wurden zusätzlich auch Messungen mit Methanol als Referenz durchgeführt. Näheres hierzu ist in Kapitel 3 zu finden.

Grundsätzlich gelten die obigen Gleichungen auch für die Experimente mit Methanol. Falls jedoch die radikalischen Spezies der Modellverbindung und des Methylolradikals ( $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ ) zusammen im Spektrum sichtbar sind, können die Geschwindigkeitskonstanten auch über die relativen Signalintensitäten bestimmt werden:

$$k_{\text{MV}} = \frac{k_{\text{MeOH}}[\text{MeOH}]}{[\text{MV}]} \cdot \frac{A_{\text{MV}}}{A_{\text{MeOH}}} \quad (40)$$

Für Essigsäure ist  $\cdot\text{CH}_2\text{COOH}$  die radikalische Spezies.  $A_{\text{MV}}$  und  $A_{\text{MeOH}}$  sind in diesem Fall die Flächen der jeweils beiden äußeren ESR-Linien. Das Signal in der Mitte der beiden Triplets eignet sich nicht für die Interpretation der Daten, weil die  $g$ -Faktoren von beiden Radikalen nahezu identisch sind und die beiden intensivsten Linien sich überlappen.

## 2.9 UV/VIS-Spektroskopie

Die UV/VIS-Spektroskopie ist eine der ältesten Methoden der Molekülspektroskopie überhaupt [117]. Sie wird sehr häufig verwendet, da nahezu jede organische oder anorganische Verbindung dieser spektroskopischen Bestimmung zugänglich ist.

Es ist schon lange bekannt, dass farbige Lösungen nur für einen Teil des Lichts durchlässig sind, während der zumeist größere Anteil absorbiert wird. Die Grundlagen der Fotometrie wurden von den Physikern Johann Heinrich Lambert (1728–1777) und August Beer (1825–1863) bereits recht früh gelegt [118]. Das nach ihnen benannte Gesetz beschreibt den Zusammenhang zwischen der Absorption des Lichts in einer (farbigen) Lösung und der Konzentration des Analyten.

Fällt Licht durch ein optisch dichteres Medium, so wird seine Geschwindigkeit geringer und ein Teil der Strahlungsenergie wird absorbiert. Einige Photonen übertragen ihre Energie auf die äußeren Elektronen des Analyten, die sich im Grundzustand  $\psi_1$  befinden. Die Elektronen können dann auf höhere Energieniveaus, also

in sogenannte angeregte Zustände  $\psi_2$  angehoben werden. Nach dem Planckschen Gesetz ist die Energie eines Photons von der Wellenlänge des Lichts abhängig.

Damit überhaupt eine Absorption stattfinden kann, muss die Energie der eingestrahlenen Photonen genau dem Energieunterschied zwischen den beiden Zuständen entsprechen.

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad (41)$$

Das System kann durch spontane Emission oder durch eine elektronische Anregung durch das eingestrahlte Licht die vorher aufgenommene Lichtenergie wieder abgeben und in den Grundzustand relaxieren. Die spontane Emission beinhaltet auch die Erscheinungen der Fluoreszenz und der Phosphoreszenz [118].

Von den vorhandenen Molekülorbitalen sind zwei von besonderer Bedeutung. Das energiehöchste besetzte Orbital wird HOMO (highest occupied molecular orbital) genannt, während das energietiefste unbesetzte Orbital das LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) ist. Die Energiedifferenz zwischen diesen beiden Orbitalen ist am geringsten und damit ist auch dieser elektronische Übergang am wahrscheinlichsten. Der HOMO-LUMO-Übergang kann bereits durch relativ langwellige UV/VIS-Strahlung angeregt werden und wird auch längstwelliger Übergang genannt [118].

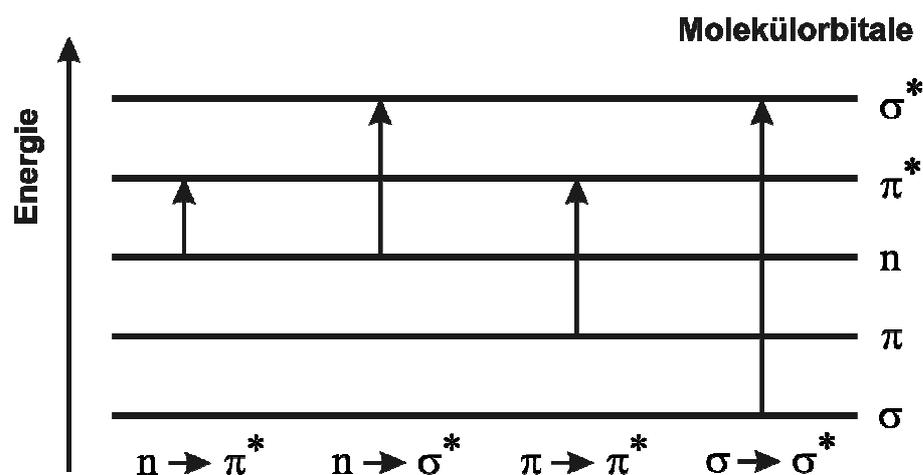


Abbildung 8: Mögliche Elektronenübergänge in der UV/VIS-Spektroskopie. Nach Referenz [118].

$\sigma$ -Elektronen bilden Einfachbindungen ( $\sigma$ -Bindungen) zwischen Atomen aus. In Mehrfachbindungen ( $\pi$ -Bindungen) sind  $\pi$ -Elektronen beteiligt, die sich unterhalb und oberhalb der atomaren Ebene in den Molekülorbitalen befinden. Als  $n$ -Elektronen werden Elektronen bezeichnet, die an ein Heteroatom als freies Elektronenpaar gebunden sind. Die Energiewerte der HOMOs sind in der Reihenfolge  $E_\sigma < E_\pi < E_n$  geordnet, da  $\sigma$ -Elektronen gewöhnlich sehr stark gebunden sind, die  $\pi$ -Elektronen mittelstark und die  $n$ -Elektronen am lockersten [118].

Abbildung 8 zeigt mögliche Übergänge von Elektronen durch Anregung mit elektromagnetischer Strahlung. Es wird ersichtlich, dass der  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -Übergang am energieaufwendigsten ist, d. h. es werden sehr kleine Wellenlängen der elektromagnetischen Strahlung, in der Regel deutlich unter 200 nm, benötigt [118]. In organischen Substanzen sind das häufig C–H- und C–C-Bindungen. Der  $n \rightarrow \sigma^*$ -Übergang wird bereits bei größerer Wellenlänge eintreten. Die dazu benötigte Wellenlänge hängt von der Elektronegativität des Heteroatoms und von den sonstigen Bindungsverhältnissen ab und liegt im Bereich von 200 nm und darüber [118].

Die Übergänge  $\pi \rightarrow \pi^*$  und  $n \rightarrow \pi^*$  sind für die UV/VIS-Spektroskopie am wichtigsten, da sie oft sehr charakteristisch sind und zu gut ausgeprägten Spektren führen. Hat ein Molekül mehr als eine Doppelbindung und sind diese konjugiert, findet eine Verschiebung in den längerwelligen Bereich statt, da sich der Energieunterschied zwischen HOMO und LUMO bei jeder Konjugation verringert. Die Konjugation spielt auch bei anderen funktionellen Gruppen mit Mehrfachbindungen (z. B. N=N, C=O, C=N) eine Rolle [118].

Die Substitution mit einer funktionellen Gruppe mit konjugierten Mehrfachbindungen führt zu einer Verschiebung der Mindestwellenlänge in den langwelligen Bereich und wird bathochrom (rot verschiebend) genannt. Umgekehrterweise heißt eine Verschiebung der Wellenlänge in den kurzwelligen Bereich hypsochrom (blau verschiebend). Verursacht wird eine bathochrome Verschiebung durch sogenannte chromophore Gruppen, die elektromagnetische Strahlungen sowohl nach dem  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang, als auch nach dem  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang absorbieren können [118]. Durch Kombination verschiedener Chromophore im Molekül kann die Absorption sogar in den Bereich von 400–800 nm, dem sichtbaren Bereich (*visible*, VIS), geschoben werden. Eine solche große Verschiebung kann beobachtet werden, wenn

mehrere geeignete Chromophore in Konjugation zueinander im Molekül angeordnet sind.

Die Grundlage für alle quantitativen Auswertungen in der UV/VIS-Spektroskopie bildet das Lambert-Beersche Gesetz [117, 118].

$$-\lg \frac{I}{I_0} = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (42)$$

In Gleichung 42 sind  $I_0$  die Lichtintensität vor dem Durchgang durch die Küvette,  $I$  die Lichtintensität danach,  $\varepsilon$  der molare (dekadische) Extinktionskoeffizient in  $\text{L}\cdot\text{cm}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $c$  die Konzentration der Lösung in  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  und  $d$  die Schichtdicke, die in cm angegeben wird.

Der negativ dekadische Logarithmus des Transmissionsgrades wird als Extinktion  $E$  bezeichnet (lat. *extingere*, auslöschen). Damit kann das Gesetz weiter vereinfacht werden.

$$E = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (43)$$

Im englischsprachigen Raum wird die Extinktion Absorbanz (*absorbance*) genannt, die Abkürzung wird mit „Abs“ vorgenommen. Mathematisch gesehen ist die Extinktion zwar dimensionslos, jedoch wird aus historischen Gründen oft die Einheit „Abs“ verwendet. Die Extinktionswerte sollten in der Praxis im Bereich von 0,1 bis 1,5 liegen, da nur in diesem Bereich ein hinreichend linearer Zusammenhang zwischen Extinktion und Konzentration gegeben ist. Ist die Extinktion zu niedrig streuen die Werte sehr stark, da der Messfehler durch das auftretende Grundrauschen groß wird. Ist sie hingegen zu hoch, können nicht alle Moleküle angeregt werden, da die Photonen bereits in den ersten Schichten der Lösung vollständig absorbiert werden.

Der Extinktionskoeffizient  $\varepsilon$  ist vom Molekülaufbau des Analyten und von der Wellenlänge der Strahlung abhängig. Wenn die Konzentration, die Schichtdicke, im Normalfall 1 cm bei einer Quarzglasküvette, und die Extinktion der Lösung bei einer bestimmten Wellenlänge durch eine Messung bekannt sind, kann der Koeffizient  $\varepsilon$  ermittelt werden.

$$\varepsilon = \frac{E}{c \cdot d} \quad (44)$$

## 2.10 Zyklovoltammetrie

Als eine relativ leicht zugängliche und schnell durchzuführende Messmethode hat sich die Zyklovoltammetrie in den letzten Jahrzehnten zu einem wichtigen Standardverfahren in der Elektrochemie entwickelt. Die Zyklovoltammogramme liefern hierbei neben den nahezu „fingerprint“-artigen Potenziallagen der Strommaxima viele weitergehende Informationen, die weit über die bloßen elektrochemischen Eigenschaften des Redoxsystems hinausgehen. Neben der Thermodynamik von Redoxprozessen lassen sich beispielsweise auch Kenntnisse über die Kinetik von heterogenen Elektronentransferreaktionen sowie von angekoppelten chemischen Reaktionen gewinnen [119].

In den meisten Fällen wird eine stationäre Arbeitselektrode (AE) verwendet, deren Potenzial, ausgehend von einem bestimmten Startwert  $E_i$ , zeitlich linear verändert wird. Um den Zyklus abzuschließen, wird nach dem Erreichen des Umkehrpotenzials  $E_\lambda$  das Potenzial wiederum zeitlich linear zum Ausgangswert zurückgeführt. Über die Vorschubgeschwindigkeit  $v = dE/dt$  kann die Zeitskala des Experiments eingestellt werden. Für gängige Messungen liegt sie in der Regel im Bereich zwischen  $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  und  $1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  [119].

Dadurch, dass keine absoluten Einzelelektrodenpotenziale gemessen werden können, muss das Potenzial der Arbeitselektrode immer auf eine nicht polarisierbare Referenzelektrode (RE) bezogen werden (z. B. eine Ag/AgCl- oder eine gesättigte Kalomelektrode). Im Prinzip genügt hierbei eine Zweielektrodenanordnung, wie dies von der klassischen Polarographie her bekannt ist. Diese Methode hat aber bei großen Strömen und bei hohen Elektrolytwiderständen  $R$  den Nachteil, dass nach dem Ohmschen Gesetz ( $U = R \cdot I$ ) ein Spannungsabfall auftritt, der dafür sorgt, dass die Zellspannung nicht mehr mit der Sollspannung zwischen der Arbeits- und der Referenzelektrode übereinstimmt [119]. Aus diesem Grund wird heutzutage ausschließlich eine sogenannte Dreielektrodenanordnung verwendet. Der Strom wird bei diesem Verfahren über die Arbeits- und über eine zusätzliche Gegenelektrode (GE) geführt, sodass die Bezugselektrode aufgrund ihrer hohen Impedanz stromlos verbleibt. Abbildung 9 zeigt die experimentelle Anordnung der Elektroden in schematischer Weise.

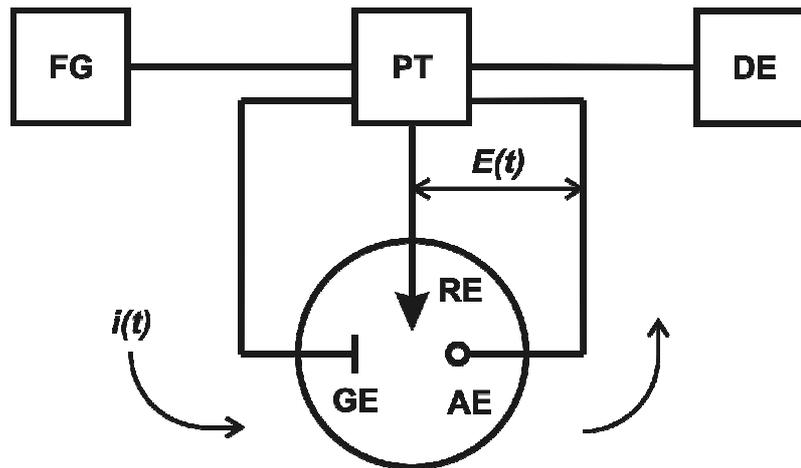


Abbildung 9: Schema einer Apparatur zur Aufnahme von Zyklovoltammogrammen in der Dreielektrodenanordnung. FG: Funktionsgenerator, PT: Potenziostat, DE: Detektionseinheit, AE: Arbeitselektrode, RE: Referenzelektrode, GE: Gegenelektrode. Nach Ref. [119].

Der Massentransport der elektroaktiven Spezies, die an der Elektrode reduziert oder oxidiert wird, erfolgt ausschließlich durch Diffusion. Die Verwendung des Elektrolyts (ca.  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) ist notwendig, um die benötigte Ionenleitfähigkeit im Lösungsmittel sicherzustellen und um eventuell auftretende Migrationsströme zu verhindern [119]. Als Leitsalz haben sich neben Alkalimetall- vor allem Tetraalkylammonium-Salze bewährt, weil diese ionischen Verbindungen sich durch außerordentlich hohe Zersetzungsspannungen auszeichnen [119]. Die Konzentration der elektrochemisch aktiven Spezies liegt bei lediglich  $10^{-4}$  bis  $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  [119], weshalb die Zyklovoltammetrie als eine sehr materialschonende Methode angesehen wird.

Die einfachste denkbare Elektrodenreaktion ist ein heterogener Ladungstransfer von einer elektroaktiven Spezies A zur Elektrode oder umgekehrt. In Abhängigkeit des Elektrodenpotenzials wird die Spezies A zu Spezies B oxidiert oder reduziert. In der Literatur wird dieser Elektronentransfer-Mechanismus als E-Mechanismus bezeichnet [119].



Anhand dieses Ladungstransfers soll das Erscheinungsbild einer typischen voltammetrischen Strom-Spannungskurve diskutiert werden. Es sind zwei wesentliche Prozesse beteiligt: Der heterogene Ladungstransfer und der diffusionsbedingte

Massentransport [119]. Der Ladungstransfer erfolgt an der Phasengrenzfläche Elektrode/Elektrolyt und wird über die Butler-Volmer-Gleichung [119] beschrieben.

$$j_A(0, t) = \frac{i}{nFA} = C_A(0, t) \cdot k_0 \cdot \exp\left[-\alpha \frac{nF}{RT} (E - E^0)\right] - C_B(0, t) \cdot k_0 \cdot \exp\left[(1 - \alpha) \frac{nF}{RT} (E - E^0)\right] \quad (46)$$

In Gleichung 46 bedeutet:

$j$	Ladungsfluss an der Phasengrenzfläche
$k_0$	Standardgeschwindigkeitskonstante des heterogenen Durchtritts
$\alpha$	Durchtrittsfaktor
$E$ bzw. $E^0$	Elektrodenpotenzial bzw. Standardpotenzial
$A$	Elektrodenfläche
$C_A(0, t), C_B(0, t)$	Oberflächenkonzentrationen der Spezies A und B

Nach Gleichung 46 hängt die messbare Stromdichte von den Oberflächenkonzentrationen  $C_A(0, t)$  und  $C_B(0, t)$  der beteiligten Redoxpartner, dem aktuellen Elektrodenpotenzial und der Standardgeschwindigkeitskonstanten des heterogenen Durchtritts ab. Das Standardpotenzial charakterisiert hierbei einen Zustand, bei dem unter thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen die Oberflächenkonzentrationen der oxidierten und reduzierten Form gleich groß sind [119].

Die Konzentrationsverteilung in der Diffusionsschicht kann für die Spezies A und B mit dem zweiten Fickschen Gesetz berechnet werden.

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} \quad \text{und} \quad \frac{\partial c_B}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 c_B}{\partial x^2} \quad (47, 48)$$

Der Konzentrationsgradient an der Elektrodenoberfläche ist dem Ladungsfluss direkt proportional [119].

$$j_A(0, t) = -D_A \left(\frac{\partial c_A}{\partial x}\right)_{x=0} = D_B \left(\frac{\partial c_B}{\partial x}\right)_{x=0} \quad (49)$$

Ist die Geschwindigkeitskonstante ( $k_0 > 10^{-1} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ) des heterogenen Ladungstransfers groß, kann sich an der Phasengrenze ein dynamisches Gleichgewicht einstellen und die Butler-Volmer-Gleichung vereinfacht sich zur Nernst-Gleichung [119]. In diesem Fall hängen die beiden Oberflächenkonzentrationen nur noch vom

Elektrodenpotenzial ab. Der Fachmann spricht in diesem Zusammenhang von einem reversiblen Verhalten, bei dem der Ladungsdurchtritt an der Elektrodenoberfläche nur durch den Massentransport als langsamstem Schritt kontrolliert wird (Diffusionskontrolle).

Die charakteristische Form der Zyklovoltammogramme ist ein Ergebnis der potenzialabhängigen Änderung der Oberflächenkonzentration und den damit verbundenen synchron ablaufenden Diffusionsprozessen [119]. Mit zunehmendem Potenzial  $E(t)$  nimmt die Oberflächenkonzentration des Edukts A ab. Im Gegenzug nimmt die von B immer weiter zu, was mit einem immer größer werdenden Ladungsfluss einhergeht. Nach dem Überschreiten des  $E^0$ -Potenzials ist die Konzentration von A auf der Oberfläche verschwindend klein und der Strom erreicht einen Maximalwert. Die Diffusionsschicht dehnt sich nun immer weiter aus, und der Konzentrationsgradient an der Elektrodenoberfläche nimmt nahezu unabhängig vom Potenzial ab. Der Strom wird infolgedessen wieder kleiner. Die analogen Phänomene lassen sich auch bei abnehmendem Potenzial beobachten. Hierbei wird Spezies B wieder potenzialabhängig in A umgewandelt. Die nun umgekehrte Flussrichtung führt zu einem negativen Strom, der einen Minimalwert erreicht und mit zunehmender Verarmung an B in der Diffusionsschicht langsam gegen Null ansteigt.

Im irreversiblen Fall ( $k_0 < 10^{-5} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ) ist der Ladungstransfer an der Elektrode extrem langsam, sodass je nach Potenzial nur die kathodische und anodische Durchtrittsreaktion eine messbare Geschwindigkeit aufweist [119]. Der Strom wird dann weitgehend durch die Ladungstransferreaktion kontrolliert (Durchtrittskontrolle). Das System befindet sich damit in einem thermodynamischen Ungleichgewicht und die gemessenen Potenziale können nicht mit thermodynamischen Gleichgewichtspotenzialen verglichen werden. Die Bedingungen der Nernst-Gleichung sind nicht erfüllt. Im quasireversiblen Fall ( $10^{-1} > k_0 > 10^{-5} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ) spielen sowohl der Ladungstransfer als auch der Massentransfer eine Rolle, sodass die Nernst-Gleichung nur näherungsweise anwendbar ist [119].

Durch geeignete Variation der Vorschubgeschwindigkeit kann die Elektrodenreaktion in den meisten Fällen sowohl durchtritts- als auch diffusionskontrolliert durchgeführt werden [119].

### 3 Experimentelles

In diesem Kapitel werden die durchgeführten Versuche und der dazugehörige experimentelle Aufbau vorgestellt.

Sowohl die ESR-Messungen, die zur Aufklärung der radikalischen Abbaumechanismen durchgeführt werden, als auch die wettbewerbsskinetischen Untersuchungen, bei denen die Reaktivität der MVs in Form von Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung quantifiziert wird, unterscheiden sich von den verwendeten Materialien und vom Messaufbau her nur unerheblich. Sie werden deshalb so gut wie möglich zusammen abgehandelt. Besonderheiten oder Unterschiede werden anschließend separat in den entsprechenden Abschnitten aufgegriffen.

Diese Arbeit wird von Experimenten mit einer Miniaturbrennstoffzelle abgerundet. Anhand von zykovoltammetrischen Messungen wird das Redoxverhalten der Radikalfänger DMPO und POBN untersucht. Ergänzend werden im Vorfeld UV-VIS-Messungen mit den Modellverbindungen, Wasserstoffperoxid und den Radikalfängern durchgeführt.

#### 3.1 UV/VIS-Messungen

Die Messungen werden bei Raumtemperatur mit dem UV/VIS-Spektrometer „Specord<sup>®</sup> 210“ der Firma Analytik Jena durchgeführt. Bei diesem Spektrometer handelt es sich um ein Zweistrahlgerät, bei dem das Licht abwechselnd durch die Messlösung und die Vergleichslösung geleitet wird, die sich in Quarzglas-Küvetten befinden. Die Vergleichslösung beinhaltet nur das Lösungsmittel, während die Messlösung die im Lösungsmittel gelöste Substanz enthält. Sollte das Lösungsmittel im Spektralbereich der Messung absorbieren, so wird diese Absorption vom Gesamtspektrum abgezogen. Letztendlich wird also nur die Absorption der reinen Verbindung gemessen. Werden zwei baugleiche Küvetten verwendet, spielt bei diesem Spektrometer die Absorption des Küvettenmaterials ebenfalls keine Rolle, da diese, wie beim Lösungsmittel ebenfalls abgezogen wird.

Bei den eingesetzten Modellverbindungen ist der Dissoziationsgrad der Säuregruppe vom pH-Wert abhängig. Da sich je nach Bedingungen die Absorption verändert, muss der pH-Wert genaustens eingehalten und kontrolliert werden.

Einige Messungen werden mit der stark verdünnten Säure in bidestilliertem Wasser durchgeführt. In diesem Fall liegt der pH-Wert im sauren Bereich (pH 1–3).

Überwiegend werden die Absorptionskoeffizienten aber bei pH 7 bestimmt. Durch Zugabe von Phosphat-Pufferlösung (pH 7, grüne Farbcodierung, Merck) können die Messungen am einfachsten akkurat durchgeführt werden.

Von einer konzentrierten – mit Natronlauge und NaOH-Plätzchen neutralisierten – Stammlösung wird die erforderliche Stoffmenge entnommen und mit 1 mL Phosphat-Pufferlösung versetzt. Die Mischung wird anschließend im Messkolben auf ein Gesamtvolumen von 10 mL mit bidest. Wasser aufgefüllt. Die Vergleichslösung besteht aus 1 mL Phosphat-Puffer und 9 mL bidest. Wasser, damit sichergestellt werden kann, dass die gleiche Puffermenge in beiden Küvetten vorhanden ist. Die Küvetten werden grundsätzlich mit 3 mL Lösung aufgefüllt.

## **3.2 ESR-Experimente mit Modellverbindungen**

### **3.2.1 Materialien und Chemikalien**

In Abbildung 10a sind die potenziellen radikalischen Angriffspunkte der Hydroxylradikale an Nafion<sup>®</sup> mit Pfeilen markiert. Die verwendeten Modellverbindungen der Radikalfängerexperimente und der wettbewerbsskinetischen Untersuchungen sind die selben (Abbildung 10b) und wurden anhand der funktionellen Gruppen, die in der Polymermembran vorliegen, mit Bedacht ausgewählt. Die Referenzverbindungen bzw. die Radikalfänger werden in Abbildung 10c vorgestellt.

Perfluor-(2-ethoxyethan)-sulfonsäure (perfluoro-(2-ethoxyethane)-sulfonic acid, PFEEESA) wurde ausgewählt, weil es eine Ethergruppe enthält und als ein Teil der Nafion<sup>®</sup>-Seitenkette als typisches Strukturelement des Polymers angesehen werden kann. Trifluoressigsäure (trifluoroacetic acid, TFAA) und Trifluormethansulfonsäure (trifluoromethanesulfonic acid, TFMSA) eignen sich hervorragend, um die Reaktivitäten der beiden Säuregruppen zu untersuchen. Weiterhin werden Essigsäure (acetic

acid, AA) und Methansulfonsäure (methanesulfonic acid, MSA) herangezogen, um vergleichen zu können, wie sich die Reaktivität gegenüber den Hydroxylradikalen verringert, wenn die Modellverbindung perfluoriert ist.

Methanol (methanol, MeOH) und 5,5-Dimethyl-1-pyrroline-N-oxid (5,5-dimethyl-1-pyrroline-N-oxide, DMPO) werden als Referenzsubstanz und Kompetitor in den kinetischen Untersuchungen eingesetzt. Letztere Verbindung dient, zusammen mit 2-Methyl-2-nitrosopropan (2-methyl-2-nitrosopropane, MNP) auch als Radikalfänger in den weiteren Experimenten.

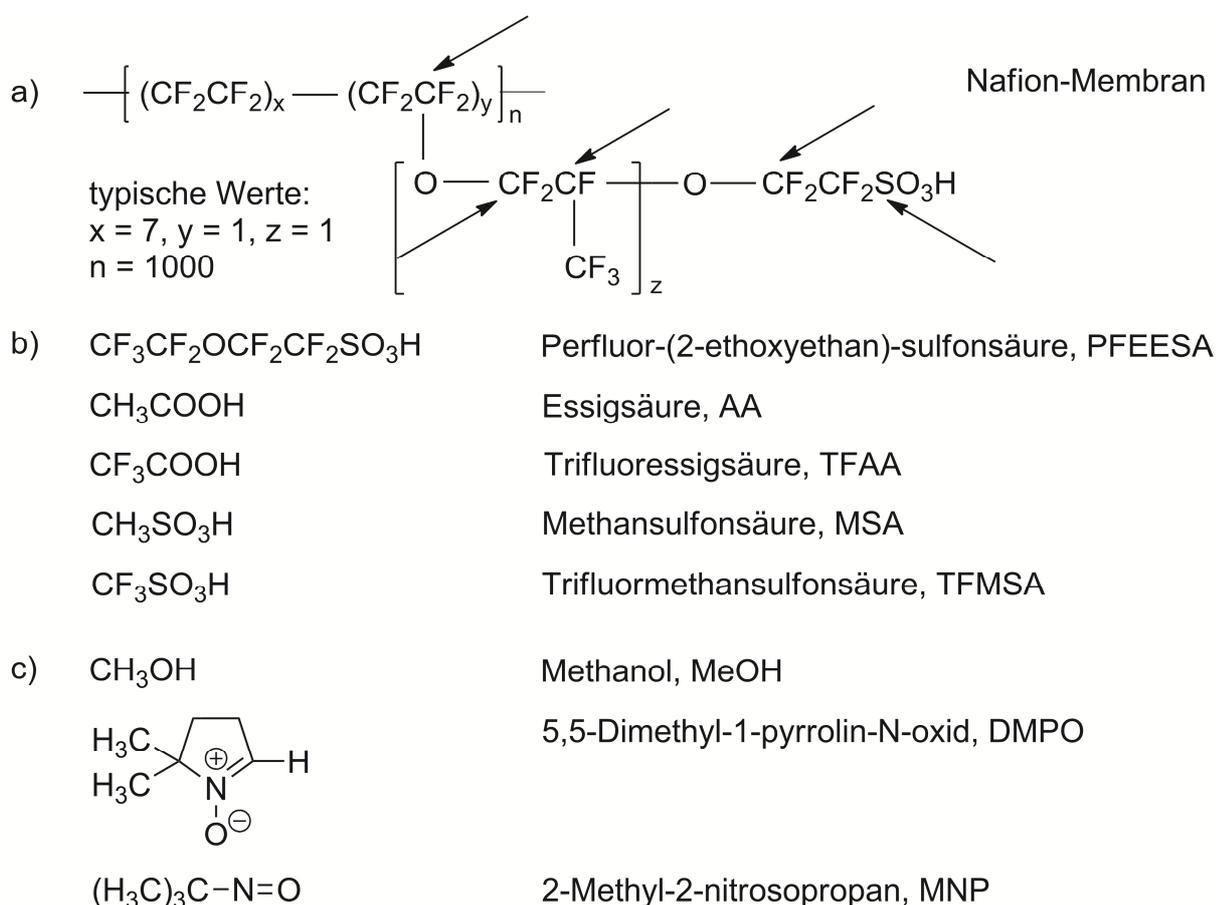


Abbildung 10: a) Struktur von Nafion<sup>®</sup>. Mögliche radikalische Angriffspunkte der Hydroxylradikale sind durch Pfeile markiert. b) Verwendete Modellverbindungen in den Experimenten. c) Referenz- bzw. Radikalfänger-Verbindungen.

In den nachfolgenden Kapiteln werden die angegebenen Abkürzungen der Einfachheit halber für die Langnamen verwendet. Diese richten sich nach der in der englischsprachigen Fachliteratur verwendeten Nomenklatur.

Alle Chemikalien wurden ohne weitere Reinigung wie vom Hersteller geliefert verwendet. PFEESA wurde von Fluorochem bezogen. Die wässrige  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung (30%, stabilisiert), AA und MeOH sind von Merck. Teilweise wurde auch mit nicht stabilisierter  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung (30%) von Acros gearbeitet. TFAA, TFMSA, MSA und MNP (kommerziell als Dimer erhältlich) wurden von Sigma-Aldrich gekauft. DMPO wurde über TCI Europe bezogen.

Ein interner  $\text{Mn}^{2+}/\text{ZnS}$ -Standard von Magnettech wurde in leicht modifizierter Form für die wettbewerbskinetischen Messungen verwendet.

### 3.2.2 Experimenteller Aufbau

Der Aufbau der Radikalfängerexperimente zur Untersuchung der Membrandegradation und die wettbewerbskinetischen Untersuchungen arbeiten grundsätzlich mit einem identischen Versuchsaufbau (Abbildung 11). Das hier Gesagte gilt daher für beide Experimente. Eventuelle Abweichungen werden in den Kapiteln 3.2.3.1 und 3.2.3.2 erläutert.

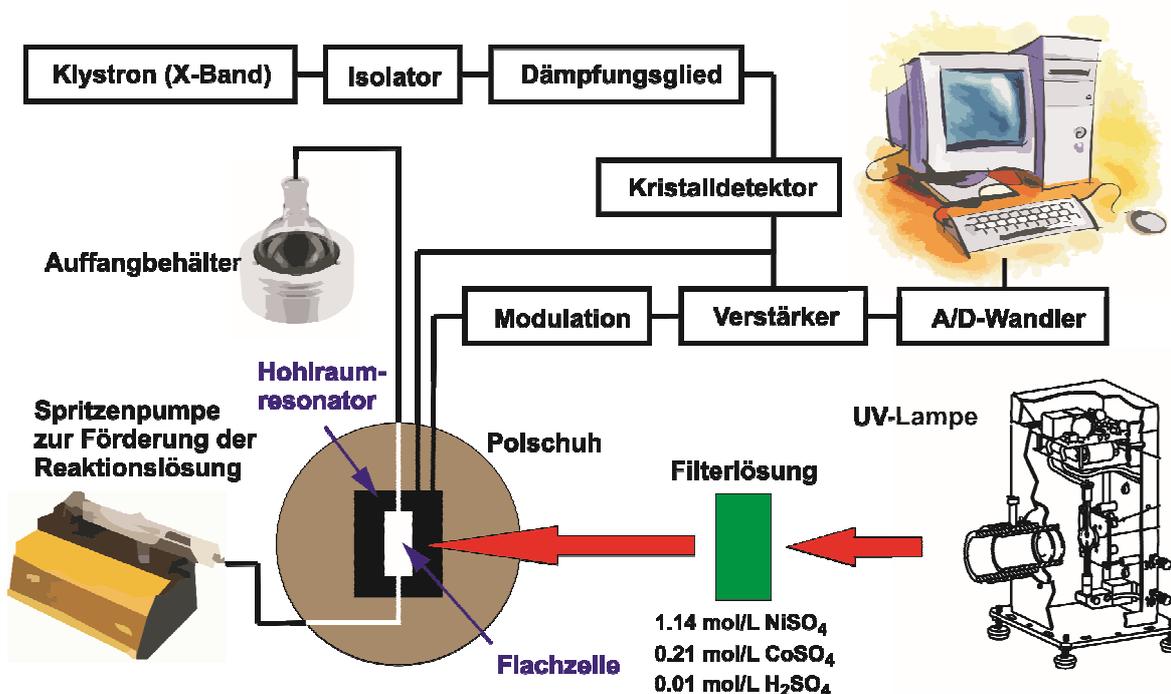


Abbildung 11: Schematischer Aufbau des ESR-Spektrometers inklusive der Photolyseeinheit und der Durchflusszelle.

Zur Erzeugung der Hydroxylradikale werden wässrige Wasserstoffperoxid-Lösungen, die die Modellverbindungen (siehe Kapitel 3.2.1) in gelöster Form enthalten, mit UV-Licht in einer Flachzelle aus Quarzglas direkt im Hohlraumresonator eines X-Band-ESR-Spektrometers (Varian-E-Line) bestrahlt.

Die Verwendung einer Flachzelle (0,3 mm Dicke, 162  $\mu\text{L}$ ) ist unbedingt erforderlich, da das Lösungsmittel Wasser eine hohe Dielektrizitätskonstante aufweist. Elektrische Felder, in diesem Fall die Mikrowelle des Spektrometers, werden stark abgeschwächt. Mit einer doppelt so großen Schichtdicke ist bereits so viel Wasser im Resonator enthalten, dass dieser nicht mehr mit der Mikrowelle abgeglichen werden kann.

Die Quarzglaszelle wird als Durchflusszelle verwendet. Die Reaktionslösungen werden mit einer Spritzenpumpe durch die Zelle gefördert. Die Durchflussgeschwindigkeit kann bei der verwendeten 25-mL-Spritze zwischen 4 und 68  $\text{mL}\cdot\text{h}^{-1}$  variiert werden, was einer Verweildauer von 196 bis 9 Sekunden im Hohlraumresonator entspricht. Bei einem hohen Durchfluss können eher Primärradikale detektiert werden, während bei einer längeren Aufenthaltsdauer eher die Folgeradikale in Erscheinung treten.

Als UV-Lichtquelle wird eine 500-W-Xe-Lichtbogenlampe von Oriel verwendet. Um sicherzustellen, dass sich Zelle und Resonator nicht aufheizen, werden die langwelligen Strahlungsanteile, die für die Homolyse des Wasserstoffperoxids nicht benötigt werden, durch eine Filterlösung (1,14  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{NiSO}_4$ , 0,21  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{CoSO}_4$  und 0,01  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) weitgehend eliminiert [115, 120]. Diese reduziert die Transmission der Strahlung außerhalb des durchlässigen Wellenlängenbereichs von 210-380 nm beträchtlich.

Das Licht wird durch ein zweiteiliges Linsensystem auf die Flachzelle fokussiert. Der Position der Linsen kommt eine entscheidende Bedeutung zu. Die Justierung des Linsensystems muss durch Vorversuche ausgetestet werden, da die maximale Intensität des UV-Lichts im Hohlraumresonator nicht unbedingt mit der idealen Fokussierung des sichtbaren Lichts übereinstimmt.

Für die Radikalfänger-Experimente ist es essenziell, dass die Leistung der Lampe auf 200 W reduziert wird. Weiterhin wurden Transmissionsfilter aus Drahtnetz verwendet, um die Lichtintensität weiter zu verringern. Ist die Intensität zu groß,

werden vermutlich die Radikaladdukte gleich nach ihrer Bildung wieder zerstrahlt. Für die Experimente ohne Radikalfänger muss mit der gesamten Lichtintensität gearbeitet werden, damit möglichst viele Hydroxylradikale zur Verfügung stehen.

### 3.2.3 Durchführung der ESR-Messungen

Die Konzentrationen der Modellverbindungen, des Wasserstoffperoxids und des Radikalfängers sollten so gewählt werden, dass möglichst viele Photonen der Photolyse des Wasserstoffperoxids dienen können. Das ist der Fall, wenn die Ungleichungen 50 und 51 erfüllt sind.

$$\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}_2} \gg \varepsilon_{\text{MV}} \cdot c_{\text{MV}} \quad (50)$$

$$\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}_2} \gg \varepsilon_{\text{RF}} \cdot c_{\text{RF}} \quad (51)$$

Hierbei sind  $\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}_2}$ ,  $\varepsilon_{\text{MV}}$  und  $\varepsilon_{\text{RF}}$  die molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten des Wasserstoffperoxids, der entsprechenden Modellverbindung und der Radikalfänger bei einer bestimmten Wellenlänge ( $\varepsilon = f(\lambda)$ ; hier: 230 nm). Dementsprechend sind  $c_{\text{H}_2\text{O}_2}$ ,  $c_{\text{MV}}$  und  $c_{\text{RF}}$  die dazugehörigen Konzentrationen. Die Extinktionskoeffizienten wurden durch UV/VIS-Messungen bestimmt (siehe Kapitel 3.1).

Wasserstoffperoxid absorbiert ultraviolettes Licht nur schwach. Der Extinktionskoeffizient  $\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}_2}$  liegt für pH-Werte  $< 10$  im Wellenlängenbereich von 230 bis 280 nm deutlich unter  $100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  [121]. In stark alkalischer Umgebung ( $\text{pH} > 12$ ) ist die Absorption allerdings um den Faktor 5 bis 10 höher [121]. Für pH 7,0 und 230 nm wurde experimentell ein Wert von  $66 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  ermittelt. Gängige Literaturwerte liegen mit Werten von  $61 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  [122] und  $62,4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  [123] im selben Bereich.

Die Bedingung in Ungleichung 50 lässt sich trotz des niedrigen Absorptionsvermögens des  $\text{H}_2\text{O}_2$  relativ einfach erfüllen, da alle Modellverbindungen einen vergleichbar niedrigen Extinktionskoeffizienten aufweisen. Im Gegensatz hierzu müssen die Konzentrationen der Radikalfänger (Ungleichung 51) mit Bedacht gewählt werden, da Nitrone wie DMPO um 2 bis 3 Größenordnungen stärker absorbieren und damit die für die Photolyse des  $\text{H}_2\text{O}_2$  zur Verfügung stehende Photonenzahl deutlich verringern. Für  $\varepsilon_{\text{DMPO}}$  wurde bei 230 nm, dem Absorptions-

maximum ( $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang, [124]), und pH 7 ein Wert von  $8489 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  gemessen. Ein literaturbekannter Wert liegt bei  $7700 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  [125].

In Vorversuchen, bei denen die Intensität des DMPO/OH-Addukts verfolgt wurde, konnte ermittelt werden, dass eine  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentrationen im Bereich von 40 bis 50 mM optimal ist. Ist die Konzentration niedriger oder höher, ist die Anzahl der zur Verfügung stehenden Hydroxylradikale reduziert. Im letzteren Fall findet dann verstärkt die Rekombination zu  $\text{H}_2\text{O}_2$  statt (Rückreaktion von Gleichung 31 bzw. 34), da die Konzentration der Teilchen in der Lösung zunimmt. Weiterhin konnte ein Gefühl dafür entwickelt werden, bei welchen Durchflussgeschwindigkeiten am effektivsten gearbeitet werden kann.

### 3.2.3.1 Radikalfängeruntersuchungen

Sämtliche Messungen werden bei Raumtemperatur und in wässriger Lösung durchgeführt. Das Gesamtvolumen der Reaktionslösungen beträgt in der Regel 25 mL, was ausreichend ist, um genügend lange messen zu können und gleichzeitig auch das erforderliche Volumen darstellt, damit die Lösungen durch 10-minütiges Durchleiten von Stickstoff deoxygeniert werden können. Eine Entfernung des in der wässrigen Lösung gelösten Luftsauerstoffs ist von Vorteil, da Sauerstoff ein reaktives Diradikal ist (Triplettspezies mit  $S = 1$ ), welches die Lebensdauer der in der Lösung enthaltenen Radikale erniedrigen kann, indem es zu einem Spinaustausch der beiden Spezies kommt. Nach der Heisenbergschen Unschärferelation führt eine kürzere Lebensdauer zu einer Linienverbreiterung und damit zu einem schlechter aufgelösten Spektrum (Zeit-Energie-Unschärfe).  $^3\text{O}_2$  übernimmt in der Regel die Rolle der schnell relaxierenden Spezies. Nähert sich das Sauerstoffmolekül einer langsamer relaxierenden Spezies an, so kann eine Austauschwechselwirkung auftreten. Bildlich gesprochen kann ein Elektron des mittels ESR beobachteten Radikals auf die schneller relaxierende Spezies ( $^3\text{O}_2$ ) übergehen, dort seinen Spinzustand wechseln und zurückkommen, was für den Beobachter wie eine Beschleunigung der Relaxation der langsam relaxierenden Spezies aussieht und zu einer im Spektrum sichtbaren Linienverbreiterung führt.

Typischerweise enthält ein Reaktionsgemisch 0,45 mM ( $\text{M} \equiv \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) des Radikalfängers DMPO oder MNP und 40 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$  und die entsprechende Modell-

verbindung, wobei deren Konzentration mindestens 50 mM beträgt und ihre höchste nur durch die Löslichkeitsgrenze der Modellverbindung bestimmt wird. Besonders bei den perfluorierten Modellverbindungen sind aufgrund ihrer Reaktionsträgheit hohe Konzentrationen erforderlich.

Die Messungen werden bei unterschiedlichen pH-Werten durchgeführt. Diese werden mit verdünnter Schwefelsäure, Natriumhydroxid-Plättchen und verdünnter Natronlauge mithilfe eines pH-Meters (pH 330, WTW, Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH) eingestellt.

Insbesondere bei Reihenmessungen ist es sinnvoll, mit einer schon auf den entsprechenden pH-Wert eingestellten Stammlösung der Modellverbindung zu arbeiten. Das Volumen der benötigten Stoffmenge wird dann mit einer Mikroliterpipette zu der erforderliche Wassermenge gegeben. Mit Wasserstoffperoxid (30%ige wässrige Lösung) und Radikalfänger (50 mM in H<sub>2</sub>O) wird ebenfalls analog verfahren. Der pH-Wert jeder Lösung wird anschließend nochmals überprüft. Weicht er durch die Mischung der einzelnen Komponenten in der Lösung etwas vom Sollwert ab, so sind geringe Mengen an Säure oder Base ausreichend, um den pH-Wert zu korrigieren. Die dadurch entstehenden geringen Konzentrationsänderungen aufgrund des etwas größeren Gesamtvolumens können bei diesen qualitativen Untersuchungen vernachlässigt werden und beeinflussen die Resultate nicht.

Die Spektren bestehen fast immer aus einer Überlagerung der Linien der verschiedenen Radikale bzw. Radikalfängeraddukte. Sie sind schwierig auszuwerten und werden deshalb mit der ESR-Software WinSim (Version 0.96) simuliert. Aus der Simulation werden die Kopplungskonstanten jeder Radikalspezies ermittelt. Mit diesen Werten werden mit einer weiteren Software (WINEPR SimFonia, Version 1.25) die Einzelspektren der Komponenten simuliert. Unter Zuhilfenahme der simulierten Spektren werden anschließend die relativen Anteile der Radikale am Gesamtspektrum in Prozent durch Doppelintegration (OriginLab, OriginPro, Version 8.5.1G SR2) bestimmt.

Um ausschließen zu können, dass das für die Generierung der Hydroxylradikale verwendete UV-Licht bereits die Komponenten der Reaktionslösung ohne den Einfluss von HO<sup>•</sup> degradiert, wird bei einigen Experimenten die Fenton-Reaktion zur Erzeugung der Sauerstoffradikale (siehe Kapitel 2.4.1) verwendet. In diesem Fall be-

steht die Lösung typischerweise aus 195 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 39 mM DMPO und 0,39 mM  $\text{Fe}^{2+}$  in Form von  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Es empfiehlt sich die Messungen mit einem Konzentrationsverhältnis  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$  von 500 : 1 oder höher durchzuführen, da nur katalytische Mengen an  $\text{Fe}^{2+}$  benötigt werden [126].

Häufig verwendete Einstellungen am ESR-Spektrometer sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Typische Einstellungen am X-Band-ESR-Spektrometer Varian-E-Line für Radikalfängeruntersuchungen.

Parameter	Einstellung
Mikrowellenfrequenz	9,5–9,6 GHz
Modulationsfrequenz	100 kHz
Modulationsamplitude	0,5 G
Spektrenbreite	80 G
Zentrales Magnetfeld	3385 G
Mikrowellenleistung	5–30 mW
Verstärkungsfaktor am Empfänger	$2,0 \cdot 10^4$
Messdauer	960 s
Zeitkonstante	2 s
Auflösung	2048 Messpunkte

### 3.2.3.2 Wettbewerbskinetik

Alle Experimente werden in wässriger Lösung bei Raumtemperatur durchgeführt. Für jede Modellverbindung wird eine Stammlösung hergestellt. Die Konzentrationen liegen je nach Reaktivität der MVs gegenüber  $\text{HO}^\bullet$  im Bereich von 10 mM bis 5 M. Der pH-Wert jeder Lösung wird auf 7–8 unter Verwendung von NaOH-Plättchen und verdünnter Natronlauge eingestellt. Aufgrund der hohen Reaktionswärme beim Neutralisieren müssen die Lösungen teilweise durch ein Eisbad gekühlt werden. Zusätzlich werden einige Messungen auch bei pH 1–3 durchgeführt, allerdings sind

die ESR-Signale unter diesen sauren Bedingungen sehr schwach und die DMPO-Addukte äußerst kurzlebig.

Unter Verwendung der Stammlösungen werden gewöhnlich 10 Lösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen der entsprechenden Modellverbindung hergestellt. Das Gesamtvolumen beträgt jeweils 25 mL und die Lösungen beinhalten im Normalfall 40 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und 0,1125 mM DMPO oder 100,0 mM MeOH. Schließlich wird der pH-Wert nochmals überprüft und wenn nötig erneut eingestellt.

Voruntersuchungen haben gezeigt, dass bei den Messungen mit DMPO die Breite der ESR-Linien unabhängig von den vorliegenden Konzentrationen ist. Aus diesem Grund kann die Amplitude des DMPO/OH-Signals, also der Abstand von Maxima und Minima einer Signallinie, anstatt des Doppelintegrals des differenzierten Signals für die Auswertung verwendet werden, ohne dass die Ergebnisse an Genauigkeit verlieren. Dabei wird die zweite Linie des DMPO/OH-Addukts herangezogen, da die relativen Intensitäten der beiden inneren Linien doppelt so intensiv sind, was zu genaueren Ergebnissen führt.

Spektren, bei denen Methanol als Referenz verwendet wird, werden mithilfe von WinSim (Version 0.96) simuliert. Anschließend werden die simulierten Spektren doppelt integriert (OriginPro, Version 8.5.1G SR2) und daraus die Geschwindigkeitskonstante für jede einzelne Messung der Konzentrationsreihe ermittelt. Die Geschwindigkeitskonstante ist das arithmetische Mittel aller Einzelwerte. Die Werte der Hyperfeinaufspaltungen (hyperfine splittings, hfs) werden ebenfalls aus der Simulation entnommen.

Nach jeder Messung wird die Lösung aus dem System entfernt und die Flachzelle mit bidestilliertem Wasser durchgespült. Nach dem Wiederbefüllen der Zelle mit der nächsthöheren Konzentration der Modellverbindung muss das Spektrometer im Normalfall neu abgestimmt werden, und es wird notwendig die Intensitäten der Signale zu rekalisieren. Um die Signalintensitäten zu korrigieren, wird ein interner Mn<sup>2+</sup>/ZnS-Standard verwendet, der außerhalb der Flachzelle in einer separaten Kapillare im Resonator befestigt wird. Dieser Standard wurde ausgewählt, weil seine sechs Linien nicht mit den anderen Signallinien der zu untersuchenden Radikal-spezies überlappen. Es ist zu beachten, dass lediglich zwei Linien des Standards im Aufnahmebereich der Spektren zu sehen sind.

Typische Einstellungen am ESR-Spektrometer sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Einstellungen am X-Band-ESR-Spektrometer Varian-E-Line für wettbewerbskinetische Untersuchungen.

Parameter	Einstellung
Mikrowellenfrequenz	9,5–9,6 GHz
Modulationsfrequenz	100 kHz
Modulationsamplitude	1 G
Spektrbreite	100 G
Zentrales Magnetfeld	3385 G
Mikrowellenleistung	5 mW
Verstärkungsfaktor am Empfänger	$1,25 \cdot 10^4$ bis $1,6 \cdot 10^4$
Messdauer	960 s
Zeitkonstante	2 s
Auflösung	2048 Messpunkte

### 3.3 *In-operando-Messungen mit der Miniaturbrennstoffzelle*

In den bisherigen ESR-Untersuchungen ging es darum, die Radikalstabilität der Polymerelektrolytmembran gegenüber Hydroxylradikalen zu untersuchen. Um diese Versuche zu komplettieren und um den Bezug zu einer laufenden Brennstoffzelle herstellen zu können, werden Messungen mit katalysatorbeschichteten Membranen durchgeführt, die in eine Miniaturbrennstoffzelle eingebaut werden. Die in der Arbeitsgruppe Roduner entwickelte Brennstoffzelle [127] hat den Vorteil, dass sie aufgrund ihrer geringen Ausmaße direkt im Mikrowellenresonator des ESR-Spektrometers betrieben werden kann. Mit dieser Methode können brennstoffzellenrelevante Vorgänge radikalischer Natur unter realen Betriebsbedingungen untersucht werden.

Neben der radikalischen Membrandegradation kann bei den *in-operando*-Messungen auch der Platinkatalysator auf seine Radikal bildenden Eigenschaften in

Abhängigkeit der Betriebsbedingungen untersucht werden. Der Katalysator wurde vom Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V. (DLR) durch ein speziell entwickeltes Trockenbeschichtungsverfahren auf die Membran aufgebracht [22]. Eine kurze Gegenüberstellung des Trockenbeschichtungsverfahrens im Vergleich zum herkömmlichen nasstechnischen Prozess ist in der Dissertation von B. Vogel (Kapitel 2.1.2) zu finden [128].

Der Hauptvorteil dieser Methode liegt darin, dass das Katalysatormaterial ohne Lösungsmittel direkt auf die Membran aufgebracht werden kann. Die normalerweise notwendige Trocknungszeit der Membran, bei der das Lösungsmittel verdunstet wird, entfällt. Gerade bei einer großtechnischen Produktion kann dieses Verfahren einen enormen Zeitvorteil darstellen. Nach dem Sprühvorgang werden die CCMs bei 160 °C heiß verwalzt, um sicherzustellen, dass der mit vermahlenem Oligomer (30% Nafion<sup>®</sup>) vermischte Katalysator gut auf dem Polymer haftet und um die ionische (Membran) und elektrische (Elektrode) Leitfähigkeit herzustellen. Weiterhin wird eine Teflon<sup>®</sup>-Schablone verwendet, die es ermöglicht in einem Arbeitsgang 35 CCM-Proben mit einer jeweiligen Katalysatorfläche von 0,32 cm<sup>2</sup> (4 × 8 mm) herzustellen. Als Membranen kommen Nafion<sup>®</sup> 112 und 117 zum Einsatz. Die letzte Ziffer gibt die Membrandicke in Milli-Inch (mil) an, während die beiden vorderen Ziffern das Äquivalentgewicht, also die Masse des Polymers pro mol Sulfonsäuregruppen angeben. 1 mil entspricht 25,4 µm, damit ist Nafion<sup>®</sup> 112 50,8 µm dick und hat eine Äquivalentmasse von 1100 g·mol<sup>-1</sup>. Nafion<sup>®</sup> 117 ist mit 177,8 µm deutlich dicker, bei jedoch gleicher Äquivalentmasse.

### 3.3.1 Miniatur-Brennstoffzelle

Die Brennstoffzelle besteht aus zwei Teflon<sup>®</sup>-Halbzylindern (Abbildung 12a), die miteinander verschraubt werden (Abbildung 12b). In der Mitte der beiden Hälften ist eine Vertiefung eingearbeitet, in der die CCM als „Sandwich“ mit zwei feinmaschigen Platinnetzen eingelegt wird. Die Platinnetze stellen den elektrischen Kontakt zu den Elektroden her und leiten die Elektronen an einen Golddraht weiter, der über eine Hohlleitung mit einem externen Kabel verbunden ist. Gleichzeitig werden die Gase über diese Bohrung zur Kathode oder Anode transportiert. Die befeuchteten Gase kommen aus der in Kapitel 3.3.2 vorgestellten Gasapparatur und werden über Metall-

leitungen mit der Zelle verbunden. Als Übergangsstücke dienen flexible Kunststoffschläuche, die auf eine Messingbuchse aufgedrückt werden. An diese Buchse sind auch die Strom führenden Kabel gelötet.

Durch die Verschraubung der beiden spiegelsymmetrisch aufgebauten Zylinderhälften werden CCM, Platinnetze und Golddrähte gasdicht aneinander gepresst. Sind die beiden Halbzellenräume nicht vollständig voneinander getrennt kann es zu einer stark exothermen Knallgasreaktion kommen, bei der ungewollt Wasserstoff mit Sauerstoff zu Wasser umgesetzt wird. Bei dieser „Kurzschluss“-Reaktion wird keine nutzbare elektrische Arbeit in der Brennstoffzelle verrichtet, sondern nur Abwärme produziert. Die auftretenden Temperaturen sind teilweise hoch genug, um die CCM mit dem Golddraht oder dem Teflon<sup>®</sup>-Material zu verschmelzen.

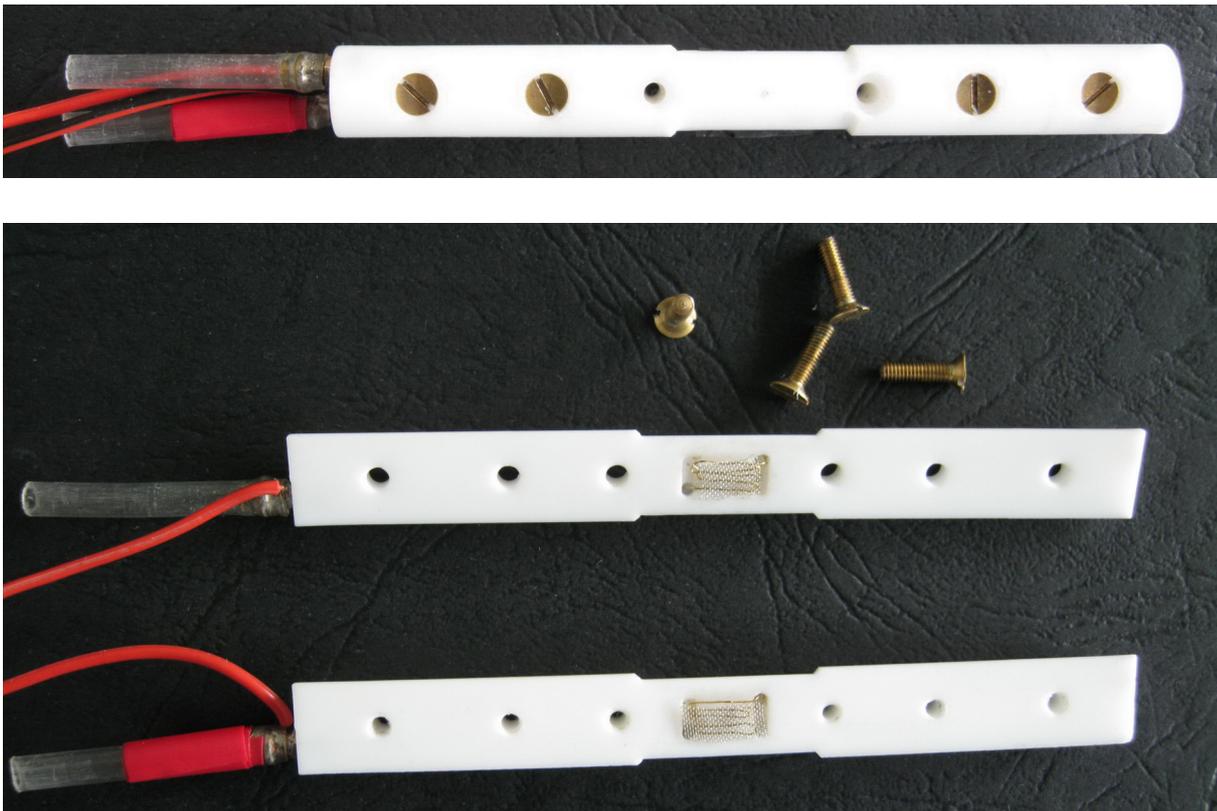


Abbildung 12: Ansicht der Miniaturbrennstoffzelle. a) Zusammengebaute Zelle. b) Auseinander gebaute Zelle, die aus zwei Hälften besteht.

Spezielle Einkerbungen (*flowfield*) in den Vertiefungen der beiden Halbzylinder sollen für eine bessere Verteilung der Gase auf der gesamten Katalysatoroberfläche

sorgen, da sonst die Gase hauptsächlich am Versorgungseingang abreagieren, was die Lochbildung durch punktuelle Überhitzung begünstigt und die Zerstörung der Membran zur Folge haben kann.

Aufgrund seiner hohen chemischen Stabilität wurde Teflon<sup>®</sup> als Material für die Brennstoffzelle ausgewählt. Allerdings hat das PTFE-Material den Nachteil, dass es sehr weich ist und sich nur schwer mechanisch bearbeiten lässt. Andere Materialien wie Delrin<sup>®</sup> (ein Polyoxymethylen) sind aber aufgrund der höheren Dielektrizitätskonstante noch weniger geeignet. Das Platindrahtnetz und der Golddraht sind ebenfalls chemisch inert und stellen sicher, dass keine Signale von der Zelle selber detektiert werden.

### 3.3.2 Verwendeter Messaufbau

Die relative Feuchtigkeit der Gase Wasserstoff und Sauerstoff muss, um reproduzierbare Bedingungen gewährleisten zu können, kontrolliert und eingestellt werden. Dies ist am einfachsten möglich, wenn ein befeuchtetes Gas mit einem trockenen Gas gemischt wird. Das trockene Gas wird aus einer Gasflasche über das Leitungssystem des Instituts entnommen und in der Apparatur (Abbildung 13) in zwei Wege verzweigt.

Beim einen Weg wird das Gas in einen Sättiger geleitet, in dem sich bidest. Wasser befindet. Dort wird das Gas auf eine Feuchtigkeit von über 95% RH (*relative humidity*) befeuchtet. Beim anderen Weg verbleibt das Gas so, wie es aus der Gasflasche entnommen wird, nämlich mit einer relativen Feuchtigkeit von unter 5%. Mit jeweils zwei Schwebekörperdurchflussmessern kann der Durchfluss von jedem Zweig einzeln reguliert werden und somit sowohl der Gesamtfluss als auch die relative Feuchtigkeit eingestellt werden. Nach dem Sättiger werden die beiden getrennten Gasleitungen über ein T-Stück wieder vereint und in eine zylinderförmige Kammer geleitet. Diese besitzt ein Gewindeloch, in das ein handelsüblicher Feuchtigkeitsmesser (Modell HT-200 von Voltcraft) eingeschraubt wird. Mit ihm wird für das jeweilige Gas die Temperatur, der Taupunkt und die relative Feuchtigkeit bestimmt.

Die Parameter werden in regelmäßigen Abständen kontrolliert und gegebenenfalls über die Durchflussmesser angepasst. Mithilfe dieser Apparatur kann die Befeuchtung der Gase mit einer Genauigkeit von  $\pm 2\%$  RH vorgenommen werden.

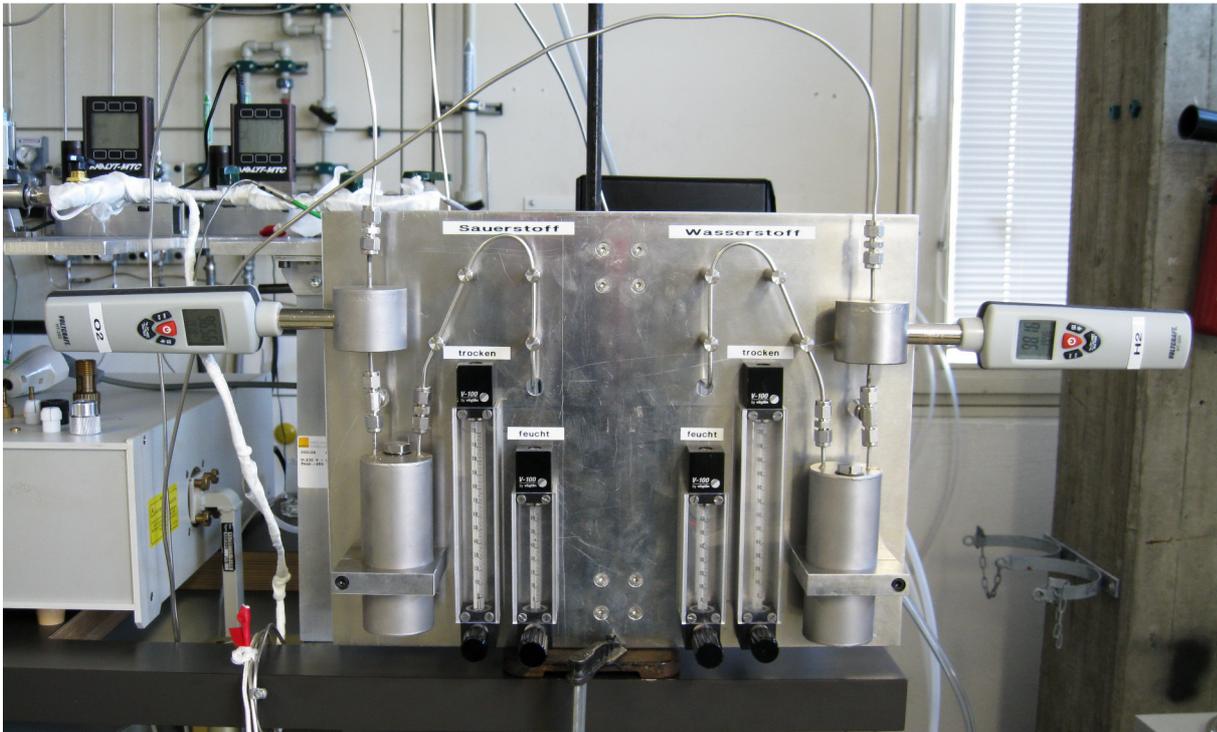


Abbildung 13: Apparatur zur Befeuchtung der Gase Wasserstoff und Sauerstoff. Mithilfe von Schwebekörperdurchflussmessern wird das trockene mit dem feuchten Gas vermischt. Somit kann zum einen die relative Feuchtigkeit eingestellt und zum anderen der Gasdurchfluss reguliert werden. Der Wassergehalt der Gase wird mit Feuchtigkeitsmessern kontrolliert.

Da das Gerät für Raumluftmessungen konzipiert ist, ist das Gehäuse nicht gasdicht. Der Messkopf mit dem Sensor wurde deshalb mit einem Zweikomponentenkleber (Epoxidharz) abgedichtet und das Gewinde mit einer Gummidichtung versehen.

### 3.3.3 Durchführung der ESR-Experimente

Die gebildeten Radikale, sei es nun an der Elektrode oder an der Membranoberfläche, besitzen oft eine kurze Lebensdauer. Deshalb bietet es sich an, mit Radikalfängersubstanzen wie DMPO und POBN zu arbeiten, um die Detektierbarkeit zu er-

höhen. Aus den Reinsubstanzen DMPO und POBN wird jeweils eine verdünnte wässrige Lösung ( $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) hergestellt. Für jede Messung werden  $2 \mu\text{L}$  entweder auf der Kathode oder auf der Anode aufgetragen und gleichmäßig auf der gesamten Katalysatoroberfläche verteilt. Mit der aufgebrauchten Radikalfängermenge kann bei Raumtemperatur ungefähr drei Stunden gemessen werden bis wieder neue Lösung aufgetragen werden muss. Die CCM wird vor dem Experiment über Nacht in bidest. Wasser eingelegt, weil eine ausreichend befeuchtete Membran eine deutlich bessere Protonenleitfähigkeit aufweist, was die Leistung der Zelle spürbar verbessert.

Um überprüfen zu können, nach welchem Mechanismus die Radikalfängeraddukte DMPO/H und POBN/H gebildet werden, müssen in Ergänzung zu den routinemäßigen Messungen Isotopenversuche mit Deuterium durchgeführt werden. In diesem Zusammenhang kommen zwei unterschiedliche Messreihen zum Einsatz. Im ersten Fall wird anstelle von Wasserstoff Deuterium zur Gasversorgung der Kathode verwendet. Für die zweite Messreihe werden die Membranen mindestens fünf Tage lang in  $2 \text{ M D}_2\text{SO}_4$  (96–98%, in  $\text{D}_2\text{O}$ , 99,5 Atom% D) eingelegt, um einen Austausch der Protonen durch Deuteronen zu bewirken. Die Lösungen der Radikalfänger werden für diese Versuche mit schwerem Wasser (99,9%  $\text{D}_2\text{O}$ ) hergestellt. Da nicht ausgeschlossen werden kann, dass die unterschiedlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften von DMPO und POBN sich auf den Bildungsmechanismus auswirken, werden die Experimente mit beiden Radikalfängern durchgeführt.

Die Zelle wird bei allen Messungen mit  $15 \text{ mL}$  Sauerstoff pro Minute an der Kathode und  $30 \text{ mL}$  Wasserstoff bzw. Deuterium pro Minute an der Anode versorgt. Die Gase sind je nach Messreihe auf 20, 40, 60, 80 oder 95% relativ befeuchtet, um den Einfluss des Membranfeuchtigkeitsgrades studieren zu können. Die Temperatur wird mit einem Temperaturfühler gemessen, der durch die Gaszuleitungsröhrchen in die Zelle eingeführt wird und nahe der Membran platziert ist. Aufgrund der geringen Ströme der Zelle und der damit verbundenen geringen Wärmeentwicklung kann die Temperatur allerdings als konstant angenommen werden. Messbare Temperaturschwankungen lagen lediglich im Bereich von  $1\text{--}2^\circ\text{C}$  und sind damit für die Interpretation der Ergebnisse irrelevant.

Die Zellspannung wird mit einem handelsüblichen Multimeter (Voltcraft) gemessen. Für die Experimente bei geschlossenem Stromkreis wird als veränderlicher

Lastwiderstand ein Potenziostat verwendet (entweder Modell 7050 der Firma Amel oder Modell LB95AR der Firma Bank Elektronik). Mit ihm kann die Zellspannung konstant gehalten werden und der Strom in Abhängigkeit der Zeit verfolgt werden. Somit sind Untersuchungen der Strom- bzw. Spannungsabhängigkeit der ESR-Signalintensitäten möglich.

Sämtliche Messungen wurden mit einem X-Band-ESR-Spektrometer der Baureihe EMX 10127 mit der Mikrowellenbrücke ER 041 XG der Firma Bruker durchgeführt. Die Steuerung des Spektrometers und die Speicherung der Spektren wird über einen Messrechner mit der hauseigenen Software von Bruker WinEPR-Aquisition durchgeführt. Gängige Spektrometer-Einstellungen sind in Tabelle 4 aufgelistet.

Tabelle 4: Einstellungen am X-Band-ESR-Spektrometer EMX 10127 für *in-operando*-Experimente.

<b>Parameter</b>	<b>Einstellung</b>
Mikrowellenfrequenz	9,5–9,6 GHz
Modulationsfrequenz	100 kHz
Modulationsamplitude	2 G
Spektrenbreite	400 G
Zentrales Magnetfeld	3410 G
Mikrowellenleistung	1 mW (23 dB)
Verstärkungsfaktor am Empfänger	$2,0 \cdot 10^5$
Messdauer	335,54 s
Zeitkonstante	327,68 oder 655,36 ms
Auflösung	2048 Messpunkte

Ein Indikator für die Güte des Abgleichvorgangs der Mikrowelle mit dem Resonator und den dort vorherrschenden Messbedingungen ist der Qualitätsfaktor  $Q$ , der im Betriebsmodus über die Software abgelesen werden kann. Der  $Q$ -Faktor sollte möglichst hoch liegen (maximal ist bei diesem Gerät ein Wert von 3800–4100 möglich). Messungen mit einem ähnlichen  $Q$ -Wert sind dabei aufgrund der nahezu gleichen Bedingungen im Resonator gut miteinander vergleichbar.

Zu Beginn der Messungen ändert sich der Q-Faktor recht schnell und stark. Ist Wasser in der Zelle vorhanden, verschlechtern sich die Messbedingungen teilweise dramatisch, was sich in einem sehr schlechten Q-Wert (600-900) niederschlägt und dazu führen kann, dass der Resonator nicht mehr automatisch über die Software abgeglichen werden kann. Entsprechend schlecht ist dann auch das Signal-Rausch-Verhältnis. In diesem Fall müssen die Einstellungen am Spektrometer manuell durchgeführt werden. Es konnte festgestellt werden, dass die Stickstoffspülung des Resonators das Austrocknen der Membran fördert. Dadurch werden die Bedingungen im Resonator trockener und der Q-Faktor steigt. Der gegenteilige Effekt kann im Zellbetrieb bei geschlossenem Stromkreis beobachtet werden, da dann Wasser auf der Kathodenseite produziert wird. Letztendlich muss der Resonator nach jeder Messung neu abgeglichen werden. Somit ist auch eine Aufnahme des Standardsignals nach jedem Abgleichvorgang unerlässlich.

Bei quantitativen Messungen muss auf jeden Fall darauf geachtet werden, dass die Mikrowellenleistung nicht zu hoch gewählt wird, da sonst die Signale abgesättigt werden, was zu falschen Ergebnissen führen würde.

Um die erhaltenen ESR-Signale quantifizieren zu können, wird ein Doppelresonator (ER4118-X-MD5, Bruker) mit einem Ultramarinblau-Standard ( $2,68 \pm 0,84 \cdot 10^{16}$  Spins $\cdot$ cm $^{-1}$ ) eingesetzt. Der Standard verbleibt hierbei immer in der hinteren Resonatorkammer, während die zu untersuchende Probe bzw. Zelle in der vorderen ausgewechselt werden kann. Die wirksame Länge des Standards im Resonator beträgt 2,3 cm. Dementsprechend werden bei der Auswertung der Ergebnisse ( $6,164 \pm 0,322$ ) $\cdot 10^{16}$  Spins für den ESR-Standard angesetzt. Die beiden Resonatoren können einzeln über die Software angesteuert werden, indem die Modulationsspulen des betreffenden Hohlraumresonators an- bzw. abgeschaltet werden. Aus diesem Grund ist es möglich, jeden Probenraum getrennt vom anderen zu messen. Mit dieser Art der Quantifizierung können Fehlertoleranzen von ungefähr 10% eingehalten werden [129].

Die Bestimmung der absoluten Spinkonzentration in der Brennstoffzelle erfolgt über einen Vergleich der Signalfächen von Proben- und Referenzspektrum. Die Flächen der Signale werden durch Doppelintegration mit OriginPro (Version 8.5.1G SR2) ermittelt und mit Gleichung 52 [98] ausgewertet.

$$c_{\text{Spin,Probe}} = \frac{A_{\text{Probe}} \cdot R_{\text{Probe}} \cdot (\text{Scan}_{\text{Probe}})^2 \cdot G_{\text{Std}} \cdot B_{\text{m,Std}} \cdot (g_{\text{Std}})^2 \cdot [m_s(m_s+1)]_{\text{Std}}}{A_{\text{Std}} \cdot R_{\text{Std}} \cdot (\text{Scan}_{\text{Std}})^2 \cdot G_{\text{Probe}} \cdot B_{\text{m,Probe}} \cdot (g_{\text{Probe}})^2 \cdot [m_s(m_s+1)]_{\text{Probe}}} \cdot c_{\text{Spin,Std}} \quad (52)$$

Einfachheitshalber wird versucht so viele Parameter wie möglich bei der Messung des Standards und der Probe konstant zu halten. Im Normalfall vereinfacht sich Gleichung 52 deutlich zu Gleichung 53.

$$c_{\text{Spin,Probe}} = \frac{A_{\text{Probe}} \cdot (g_{\text{Std}})^2}{A_{\text{Std}} \cdot (g_{\text{Probe}})^2} \cdot c_{\text{Spin,Std}} \quad (53)$$

In Gleichung 52 und 53 bedeutet:

$c_{\text{Spin,X}}$	Spinkonzentration
$A_X$	Signalfläche bzw. Wert des Doppelintegral des Signals
$R_X$	Anteil des zur Integration verwendeten Spektrenausschnitts am Gesamtspektrum
$\text{Scan}_X$	Horizontaler Maßstab im Spektrum in mT pro Längeneinheit
$G_X$	Verstärkungsfaktor des Verstärkers
$B_{\text{m,X}}$	Modulationsamplitude in G
$g_X$	$g$ -Faktor des Radikals
$m_s$	Spinquantenzahl

### 3.4 Aufnahme der Zyklovoltammogramme

Der apparative Aufbau erfolgt in einer üblichen Dreielektrodenanordnung. Die Arbeitselektrode besteht aus Glaskohlenstoff (glassy carbon), einem hochreinen Kohlenstoff, der glasartige und keramische Eigenschaften mit denen des Graphits vereint [130]. Er besitzt eine fullerenartige Mikrostruktur [130], woraus sich eine Vielzahl an positiven Materialeigenschaften ergeben. Als Gegenelektrode wird ein dünner Platindraht verwendet. Die Referenzelektrode ist in diesem Fall ein Silberdraht. Da das Potenzial der Ag-Elektrode vom System abhängig ist, müssen die gemessenen Potenziale mit einem Ferrocen-Standard geeicht werden. Nach getaner Arbeit wird das Zyklovoltammogramm erneut mit etwas gelöstem Ferrocen vermessen. Das Halbstufenpotenzial  $E_{1/2}$  bzw. das Standardreduktionspotenzial  $E^0$  des Redoxsystems Ferrocen/Ferrocenium liegt bei 0,40 V vs. NHE (Normalwasserstoffelektrode) [131]. Zur Eichung wird das Zyklovoltammogramm solange auf der x-Achse (Potential-

achse) verschoben, bis die Lage des Halbstufenpotenzials  $Fc/Fc^+$  genau 0,40 V entspricht.

Als Lösungsmittel wird wasserfreies Dichlormethan ( $CH_2Cl_2$ ) verwendet, welches jeweils kurz vor dem Experiment frisch destilliert wird. Die Apparatur sowie das Lösungsmittel werden durch Einleiten von Argon deoxygeniert, da Sauerstoff ebenfalls Redoxreaktionen eingehen kann, welche im Zyklovoltammogramm sichtbar werden und die Messung stören. Für die Tieftemperaturmessungen bei  $-30$  und  $-60^\circ C$  wird zur Abkühlung von Messkammer und Lösung eine Aceton-Trockeneis-Kältemischung verwendet.

Als Leitsalz wird Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat ( $Bu_4NPF_6$ ) in einer Konzentration von ungefähr  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  verwendet. Die Mengen der Radikalfänger DMPO und POBN belaufen sich auf jeweils eine kleine Spatelspitze. Bei Bedarf kann die Konzentration des Radikalfängers durch eine weitere Zugabe der Substanz zwischen den einzelnen Messvorgängen erhöht werden.

Durch Variation der Vorschubgeschwindigkeit wird versucht eine möglichst diffusionskontrollierte Reaktionsführung zu erhalten, damit das Halbstufenpotenzial der Redoxreaktion ermittelt werden kann. Größtenteils konnten die Reaktionen aber nur irreversibel durchgeführt werden, was auf Folgeprozesse hindeutet. Da in diesem Fall die entsprechende Gegenwelle im Zyklovoltammogramm fehlt, wird in der Auswertung das Potenzial am Strommaximum angegeben.

Die Messungen erfolgen mit einem EG&G Potentiostat/Galvanostat M273 unter Verwendung der Software Electrochemistry PowerSuite (Version 2.57, Princeton Applied Research Advanced Measurement Technology, Inc.), die auch für die Auswertung verwendet wird.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 UV/VIS-Messungen

Im Vorfeld der ESR-Messungen wurden mittels UV/VIS-Spektroskopie diverse Spektren von DMPO,  $\text{H}_2\text{O}_2$  und den Modellverbindungen aufgenommen. Das Studieren des Absorptionsverhaltens ist bei der Auswahl geeigneter Konzentrationen für die ESR-Messungen hilfreich. Für die Aufnahme der Absorptionsspektren wurden die Konzentrationen der Substanzen so gewählt, dass das Lambert-Beersche Gesetz Gültigkeit besitzt und die Extinktionskoeffizienten mit hoher Genauigkeit bestimmt werden konnten. Diese Konzentrationen geben nicht unbedingt diejenigen wieder, die in den Experimenten der Kapitel 4.2 und 4.3 verwendet werden. Selbst bei gleicher Konzentration könnten die Absorptionskurven nicht ohne weiteres verglichen werden, weil sich die Schichtdicken beträchtlich unterscheiden. Bei den UV/VIS-Messungen kommt eine 1-cm-Küvette zum Einsatz, während die Schichtdicke der ansonsten verwendeten Flachzelle lediglich 0,3 mm beträgt. Abbildung 14 zeigt die gemessenen Kurven von DMPO und  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

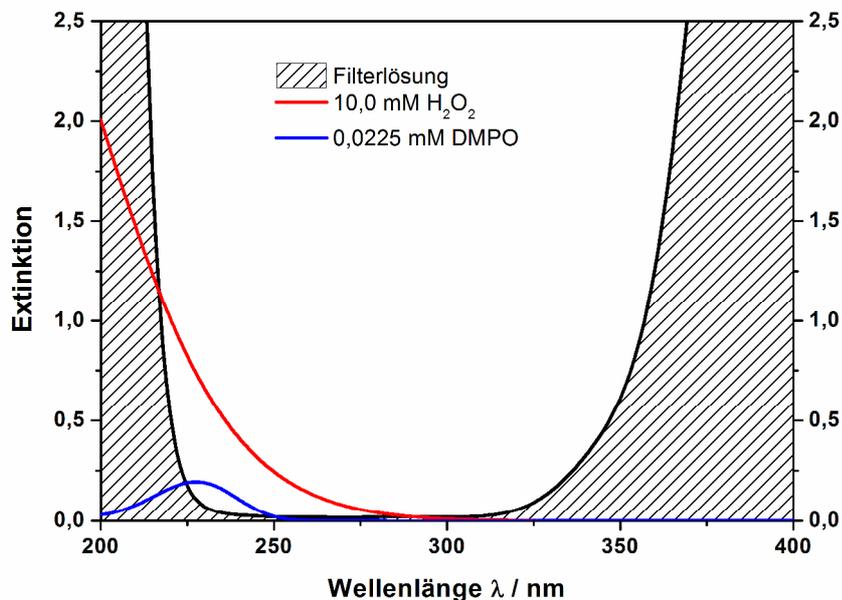


Abbildung 14: UV/VIS-Spektren von DMPO und  $\text{H}_2\text{O}_2$  in bidest. Wasser bei pH 7. Die schraffierte Fläche stellt den Absorptionsbereich der Filterlösung dar, in dem elektromagnetische Strahlung herausgefiltert wird.

Bei der Interpretation der Abbildung ist zu beachten, dass sich die Konzentrationen um mehr als drei Größenordnungen voneinander unterscheiden.  $H_2O_2$  absorbiert also im Vergleich zum Radikalfänger relativ schwach. Ebenfalls mit eingezeichnet ist das Spektrum der unverdünnten Filterlösung (siehe Kapitel 3.2.2), durch die das Licht der Bogenlampe hindurchstrahlt. Der schraffierte Bereich stellt die Zone dar, in der das Licht herausgefiltert wird. Wesentlich sind deshalb nur die Bereiche außerhalb der markierten Fläche.

Die Spektren der Modellverbindungen werden in Abbildung 15 gezeigt. Auch hier ist wieder auf die unterschiedlichen Konzentrationen zu achten. Die Spektren von Essigsäure und Trifluoressigsäure bzw. von Methansulfonsäure und Trifluormethansulfonsäure ähneln sich jeweils sehr stark. In Anbetracht der Tatsache, dass sich die chemischen Verbindungen nur an der Methylgruppe unterscheiden – diese ist einmal perfluoriert und einmal nicht – ist dieses Verhalten zu erwarten.

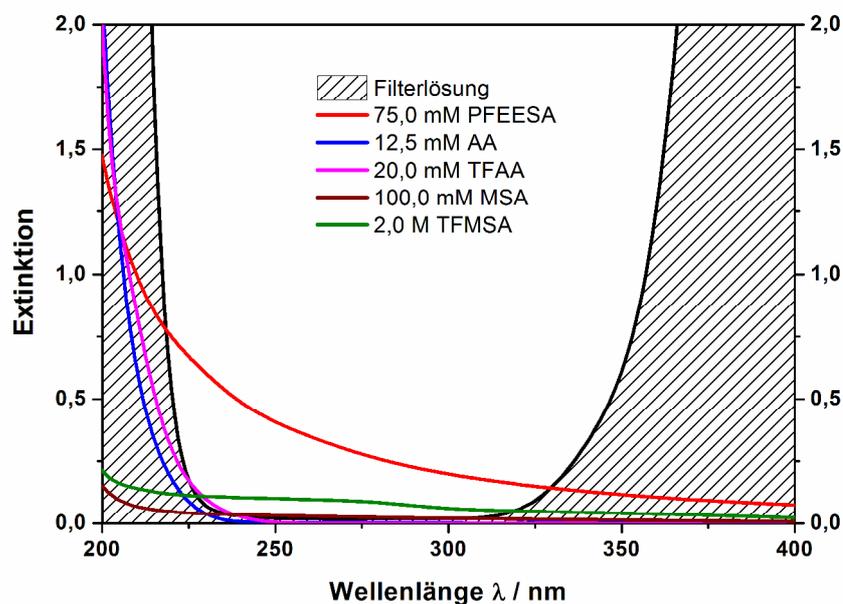


Abbildung 15: UV/VIS-Spektren der Modellverbindungen PFEESA, AA, TFAA, MSA und TFMSA in wässriger Lösung bei pH 7. Die schraffierte Fläche stellt den Absorptionsbereich der Filterlösung dar.

Auffallend ist, dass bei den MVs keine konkreten Absorptionsmaxima im gewählten Messbereich auftreten. Es sind lediglich breite Absorptionsbanden zu erkennen. Um die Absorptionswerte untereinander vergleichen zu können, wird am einfachsten der Extinktionskoeffizient bei einer charakteristischen Wellenlänge er-

mittelt. DMPO besitzt als einzig untersuchte Verbindung ein Absorptionsmaximum bei 230 nm. Für die Auswertung wird deshalb diese Wellenlänge herangezogen.

Tabelle 5 zeigt, dass DMPO im Wellenlängenbereich, in dem Wasserstoffperoxid gespalten werden kann, sehr stark absorbiert. Seine Konzentration muss deshalb möglichst niedrig im Vergleich zu der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration gewählt werden. Sonst wird ein Großteil der elektromagnetischen Strahlung nicht von  $\text{H}_2\text{O}_2$  sondern vom Radikalfänger absorbiert. Die Konzentration an Hydroxylradikalen ist dann selbstverständlich auch niedrig. Gleichzeitig darf die Konzentration des Radikalfängers aber nicht zu niedrig gewählt werden, damit die Detektierbarkeit der abgefangenen Radikale gewährleistet werden kann. Die Wahl der richtigen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration gestaltet sich ebenso schwierig. Ist sie zu niedrig, wird Licht „verschenkt“, da die Konzentration der Hydroxylradikale maximal doppelt so hoch sein kann wie die des Wasserstoffperoxids. Ist sie zu hoch, steigt die Rekombinationsrate von  $\text{HO}^\bullet$  zu  $\text{H}_2\text{O}_2$  deutlich an, was sich ebenfalls negativ auswirkt (siehe auch Kapitel 3.2.3).

Tabelle 5: Durch UV/VIS-Spektroskopie ermittelte Extinktionskoeffizienten bei 230 nm Wellenlänge und einem pH-Wert von 7,0.

<b>chemische Verbindung</b>	<b>gemessen Extinktion <math>E</math></b>	<b>Konzentration <math>c</math> / mM</b>	<b>Extinktionskoeffizient <math>\epsilon_{\lambda = 230 \text{ nm}} / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}</math></b>
DMPO	0,191	0,0225	8489
$\text{H}_2\text{O}_2$	0,661	10,0	66
PFEESA	0,603	75,0	8
AA	0,039	12,5	3
TFAA	0,098	20,0	5
MSA	0,039	100,0	0,4
TFMSA	0,109	2000,0	0,05

Die Extinktionskoeffizienten der Modellverbindungen sind so niedrig, dass die Absorption dieser Komponenten in den wässrigen Lösungen vernachlässigt werden kann. Das spielt insbesondere bei den wettbewerbskinetischen Untersuchungen eine entscheidende Rolle, da dort die Konzentration der Modellverbindung variiert wird. Absorbiert die MV zu einem wesentlichen Anteil elektromagnetische Strahlung,

würde innerhalb der Konzentrationsreihe bei steigender Konzentration immer weniger Licht für die photochemische Homolyse des Wasserstoffperoxids zur Verfügung stehen. Die direkte Folge wäre, dass die Signalintensität des DMPO/OH-Addukts in Abhängigkeit der MV-Konzentration zu stark abnehmen würde, woraus letztendlich eine zu hohe Geschwindigkeitskonstante  $k_{MV}$  resultieren würde.

## 4.2 Radikalfängeruntersuchungen

Wie schon in der Einleitung angesprochen, gilt es als gesichert, dass für die chemische Degradation von Polymerelektrolytmembranen radikalische Prozesse verantwortlich sind, an denen Hydroxylradikale beteiligt sind. Die Bildung von Wasserstoffperoxid und Flusssäure wurde durch Untersuchungen des Produktwassers von perfluorierten Protonenaustauschmembranen nachgewiesen [7]. Das deutet sehr auf einen radikalischen Abbaumechanismus hin.

Um die Lebensdauer der Zelle verlängern zu können, ist es notwendig, die radikalischen Vorgänge besser zu verstehen. Mit den gewonnenen Erkenntnissen können dann bei der Membransynthese die richtigen Schlüsse gezogen werden, damit die Polymerstruktur so angepasst werden kann, dass eine höhere chemische Stabilität erzielt wird.

Grundsätzlich sind perfluorierte Brennstoffzellmembranen chemisch sehr stabil. Von Nafion<sup>®</sup> ist jedoch bekannt, dass es unter stark oxidierenden Bedingungen, die in Brennstoffzellen vorherrschen, angegriffen und abgebaut werden kann. Die ESR-Experimente sollen dazu dienen, die Abbauvorgänge besser zu verstehen.

### 4.2.1 Photochemische Erzeugung von HO<sup>•</sup>

Nachfolgend werden die Ergebnisse der Radikalfängerexperimente vorgestellt, bei denen die Hydroxylradikale photochemisch durch Homolyse von wässrigen Wasserstoffperoxidlösungen und UV-Licht erzeugt werden (siehe Kapitel 2.7).

Bei den Experimenten muss die DMPO-Konzentration so hoch gewählt werden, dass die Radikale mit einer ausreichend hohen Intensität nachgewiesen werden können. Gleichzeitig sollte sie allerdings so niedrig wie möglich sein, weil DMPO

einen sehr hohen Extinktionskoeffizienten besitzt und damit per se einen Großteil des eingestrahlt UV-Lichts absorbiert. In der Flachzelle (162  $\mu\text{L}$ ) stehen bei einer Konzentration von 0,45 mM  $4,39 \cdot 10^{16}$  DMPO-Moleküle zur Verfügung. Maximal kann dieselbe Anzahl an Radikale eingefangen werden. In der Regel wird dieser Wert aber unterschritten, da die DMPO-Addukte durch das UV-Licht auch wieder zerstrahlt werden können und das DMPO degradieren kann. Die gewählte Konzentration ist ein Kompromiss aus einer möglichst niedrigen Konzentration und einer gerade noch guten Detektierbarkeit der Radikale.

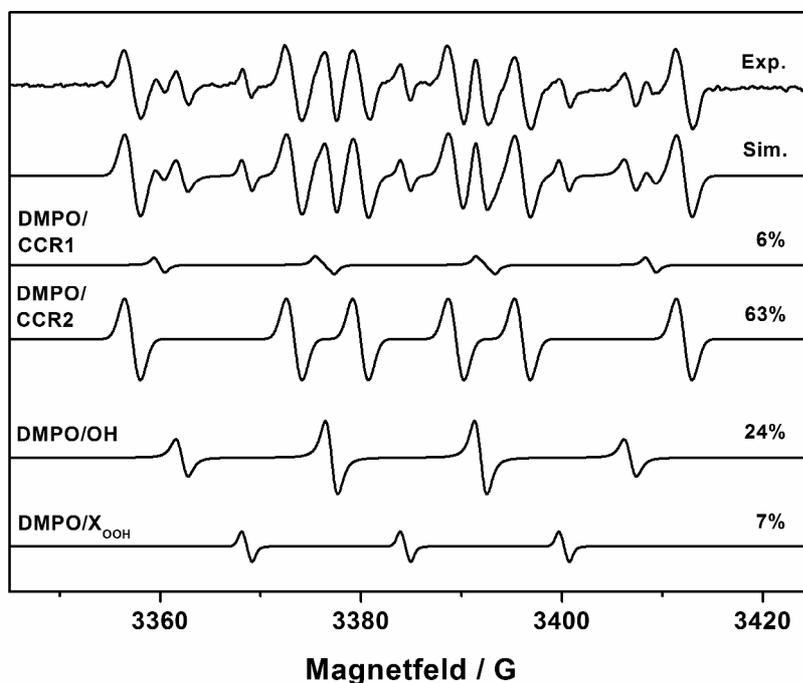


Abbildung 16: ESR-Spektrum und simulierte Spektren des UV-bestrahlten Systems bestehend aus wässrigen Lösungen mit 50 mM AA, 40 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$  und 0,45 mM DMPO bei pH 6,6 und Raumtemperatur. Neben DMPO/OH und dem Degradationsprodukt DMPO/ $\text{X}_{\text{OOH}}$  sind die kohlenstoffzentrierten Radikale CCR1 und CCR2 zu erkennen.

Abbildung 16 zeigt das experimentelle ESR-Spektrum und die dazugehörige Simulation für die Modellverbindung Essigsäure sowie die simulierten Spektren der einzelnen Radikale, die zum überlagerten Gesamtspektrum führen. Bei einem pH-Wert von 6,6 ist die Säure ( $\text{pK}_s = 4,76$  [132]) zu 98,6% deprotoniert, sie liegt damit de facto als  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  vor bzw. durch den Neutralisationsvorgang mit Natronlauge als dissoziiertes Natriumacetat. Es konnten vier verschiedene Radikale bzw. Radikal-

addukte detektiert werden. Im Einzelnen sind das die Kohlenstoff-zentrierten Radikale CCR1 ( $a_N = 16,0$  G,  $a_H = 16,9$  G) und CCR2 ( $a_N = 16,1$  G,  $a_H = 22,7$  G) sowie in guter Übereinstimmung mit der Literatur das DMPO/OH-Addukt ( $a_N = 14,8$  G,  $a_H = 15,0$  G) [126] und das Degradationsprodukt DMPO/X<sub>OOH</sub> ( $a_N = 15,8$  G) [13]. Abbildung 25 weiter hinten im Text erläutert die Entstehung von DMPO/X<sub>OOH</sub>.

Von Experimenten ohne Radikalfänger ist bekannt, dass unter den gegebenen Bedingungen  $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{COO}^-$  durch Abstraktion des Methyl-H-Atoms durch  $\text{HO}\dot{\text{O}}$  gebildet wird (siehe Abbildung 28). Aus diesem Grund kann davon ausgegangen werden, dass es sich beim beobachteten CCR2-Addukt um DMPO/ $\text{CH}_2\text{COO}^-$  handelt [133, 134]. Bekannte Literaturwerte für die Hyperfeinaufspaltung passen gut zu CCR2 ( $a_N = 15,34$  G,  $a_H = 23,01$  G) [134]. Es kann allerdings nicht ganz ausgeschlossen werden, dass es sich auch um  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$  handeln könnte, da die Hyperfeinaufspaltung für diese Spezies mit  $a_N = 16,15$  G und  $a_H = 22,95$  G fast äquivalent zu der von  $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{COOH}$  bzw.  $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{COO}^-$  ist [134]. Unter Einbeziehung der hohen Reaktivität und der damit verbundenen sehr kurzen Lebensdauer des Methylradikal, welches nur durch Decarboxylierung gebildet werden könnte, kann diese Möglichkeit aber nahezu ausgeschlossen werden.

Ungleichung 50 ist auch bei höheren Essigsäure-Konzentrationen erfüllt, da AA im Vergleich zu Wasserstoffperoxid etwa 30-mal weniger absorbiert. Ungleichung 51 ist hingegen nur erfüllt, falls die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration deutlich höher als die DMPO-Konzentration gewählt wird. In Vorversuchen hat sich allerdings eine  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration von 40 mM als optimal herauskristallisiert. In diesem Fall wird der Hauptanteil des UV-Lichts zwar vom DMPO absorbiert, jedoch beträgt die Extinktion lediglich 0,115. Damit steht noch genügend Lichtintensität für die Spaltung des Wasserstoffperoxids zur Verfügung ( $E = 0,079$ ). Insgesamt wird in diesem System nur ein geringer Anteil des Lichts von den Komponenten absorbiert, sodass sichergestellt werden kann, dass über die gesamte Schichtdicke von 0,3 mm eine Absorption der UV-Strahlung durch das Wasserstoffperoxid stattfindet. Ist die Extinktion hingegen zu hoch, dann wird bereits in den vorderen Schichten der Flachzelle vollständig absorbiert, was zu einer inhomogenen Verteilung der Hydroxylradikale in der Flachzelle führen würde. Die Rekombinationsrate der  $\text{HO}\dot{\text{O}}$ -Radikale zu  $\text{H}_2\text{O}_2$  wäre dann aufgrund der höheren lokalen Radikalkonzentration im vorderen Bereich der

Zelle höher, was sich in einer geringeren  $\text{HO}^\bullet$ -Konzentration niederschlagen würde. Hieraus resultieren dann ungewollt niedrigere Signalintensitäten im ESR-Spektrum.

Abbildung 17 zeigt eine sehr ähnliche Messung, jedoch mit einem vergleichsweise höheren Anteil an CCR1. Die Hyperfeinaufspaltungskonstanten sind für DMPO/CCR1  $a_N = 15,8 \text{ G}$  und  $a_H = 17,0 \text{ G}$ , für DMPO/CCR2  $a_N = 16,1 \text{ G}$  und  $a_H = 22,7 \text{ G}$ , für DMPO/OH  $a_N = 15,0 \text{ G}$  und  $a_H = 14,7 \text{ G}$  sowie für DMPO/ $\text{X}_{\text{OOH}}$   $a_N = 15,8 \text{ G}$ .

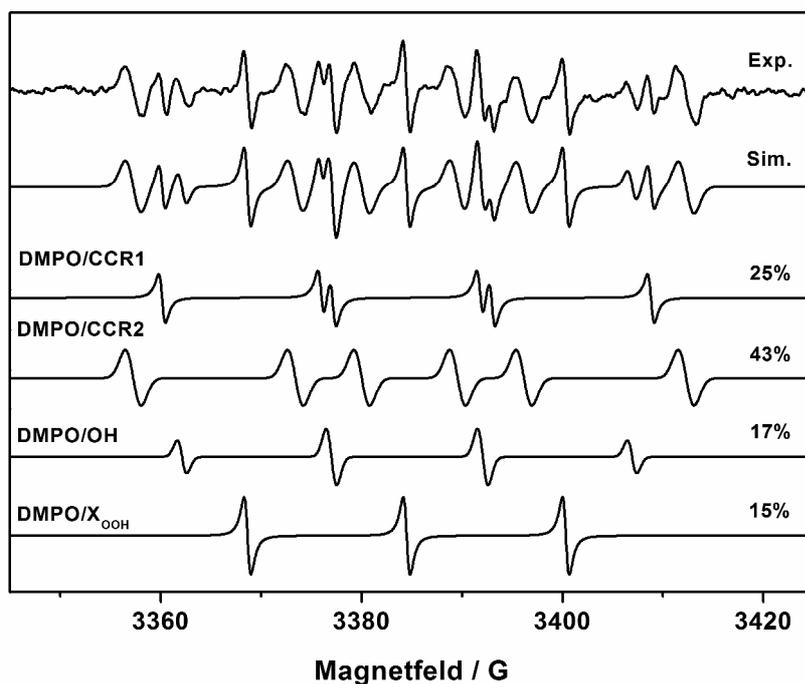


Abbildung 17: ESR-Spektren des Systems bestehend aus 100 mM AA, 40 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$  und 0,45 mM DMPO bei pH 8,6. Im Vergleich zu Abbildung 16 führt die doppelt so hohe Konzentration von AA zu einem höheren prozentualen Anteil an CCR1.

Das Verhältnis von CCR1 und CCR2 verschiebt sich in Richtung von CCR1, wenn die Konzentration von AA erhöht wird. Da bei dieser Messung mit einem etwas höheren pH-Wert gearbeitet wurde, kann eine gewisse pH-Abhängigkeit für das Verhältnis CCR1/CCR2 nicht ausgeschlossen werden. In erster Linie bestimmt der pH-Wert aber nur, ob die Säure überwiegend protoniert oder deprotoniert vorliegt sowie die möglichen Folgereaktionen der Sauerstoffradikale in der wässrigen Lösung (siehe Kapitel 2.7). Im Gegensatz zu Abbildung 16 ist die Oxonium-Konzentration um den Faktor 100 erniedrigt. Die Essigsäure liegt damit vollständig (99,99%) als

$\text{CH}_3\text{COO}^-$  vor. Da die Säure im Vergleich zu der Messung bei pH 6,6 (Abbildung 16) aber nur um 1,4% mehr deprotoniert ist, kann der Dissoziationsgrad das deutlich geänderte Verhältnis von CCR1 und CCR2 (6 und 63% gegenüber 25 und 43%) nicht erklären. Bei letzterer Messung wurde allerdings mit einer doppelt so hohen AA-Konzentration gearbeitet, was einen ersten Hinweis liefert, dass möglicherweise das CCR1-Addukt irgendetwas mit der Essigsäure zu tun haben könnte.

Um diese erste Vermutung bezüglich der Natur von CCR1 zu untersuchen, wurden diverse Überlegungen angestellt und Experimente durchgeführt, die im Folgenden vorgestellt und diskutiert werden. Als mögliche Quellen für CCR1 kommen das Hydroperoxylradikal ( $\text{HOO}^\bullet$ ) bzw. das Superoxidradikalanion ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ), die Modellverbindung selber und ein (weiteres) UV-Photolyseprodukt von DMPO in Betracht.

Für  $\text{DMPO}/\text{O}_2^{\bullet-}$  spricht, dass sich bei steigendem pH-Wert (vgl. Abbildungen 16 und 17) die prozentualen Intensitätenverhältnisse zugunsten von CCR1 verschieben, also vermehrt CCR1 gebildet wird. Das deckt sich mit der in Kapitel 2.7 getroffenen Aussage, nach der ab etwa pH 8 vermehrt  $\text{O}_2^{\bullet-}$  gebildet wird (Tabelle 1, Reaktion b), welches dann ab  $\text{pH} > 10$  überwiegt und vom Radikalfänger als  $\text{DMPO}/\text{O}_2^{\bullet-}$  abgefangen werden kann. Für  $\text{pH} < 10$  dominieren hingegen die Spezies  $\text{HO}^\bullet$  und  $\text{HOO}^\bullet$ . Ob sich in erster Linie  $\text{DMPO}/\text{O}_2^{\bullet-}$  oder eher  $\text{DMPO}/\text{OOH}$  bilden wird, ist somit von dem im System vorherrschenden pH-Wert abhängig. Da das Spektrum in Abbildung 16 bei einem pH-Wert von 6,6 aufgenommen wurde, ist davon auszugehen, dass die nachgewiesene Spezies  $\text{DMPO}/\text{OOH}$  ist, während bei dem höheren pH-Wert von 8,6 (Abbildung 17) wohl eher das Addukt  $\text{DMPO}/\text{O}_2^{\bullet-}$  überwiegt. Die entsprechenden Literaturwerte [135] für die Hyperfeinkopplungskonstanten des  $\text{DMPO}/\text{OOH}$ -Addukts sind:  $a_{\text{N}} = 14,3 \text{ G}$ ,  $a_{\text{H}}^{\beta} = 11,7 \text{ G}$  und  $a_{\text{H}}^{\gamma} = 1,25 \text{ G}$ . Die Aufspaltung  $a_{\text{H}}^{\gamma}$  hat ihre Ursache in den zwei unterschiedlichen Konformeren des  $\text{DMPO}/\text{OOH}$ -Addukts [135] und ist je nach Aufnahmebedingungen im ESR-Spektrum nicht sichtbar. Bei einer ausreichend hohen Lebensdauererweiterung ist es denkbar, dass nicht alle 12-Signallinien von  $\text{DMPO}/\text{OOH}$  im Spektrum zu sehen sind. Im Extremfall ist nur ein Quartett in Analogie zu Abbildung 16 beobachtbar, dessen beide innere Linien etwas intensiver und breiter sind als die beiden äußeren. Die Hyperfeinkopplungskonstanten für  $\text{DMPO}/\text{O}_2^{\bullet-}$  sind gleich groß wie die des  $\text{DMPO}/\text{OOH}$ -Addukts:  $a_{\text{N}} = 14,3 \text{ G}$  und  $a_{\text{H}}^{\beta} = 11,7 \text{ G}$  [136]. Die bereits an-

gesprochene Aufspaltung  $a_{\text{H}}^{\gamma}$  konnte in diesem Fall nicht beobachtet werden. Dadurch, dass die Kopplungskonstanten und die  $g$ -Faktoren für beide Addukte gleich sind, kann zwischen der protonierten und der deprotonierten Spezies nicht unterschieden werden. Auf das Spektrum von DMPO/OOH wird in Kapitel 4.2.2 (Abbildung 22) näher eingegangen. Für den Moment soll deshalb an dieser Stelle genügen, dass es sich bei CCR1 nicht um die Radikale  $\text{HOO}^{\bullet}$  und  $\text{O}_2^{\bullet-}$  handelt. Einerseits weichen die ermittelten Hyperfeinkopplungskonstanten von CCR1 zu stark von den Literaturwerten ab und andererseits wird das DMPO/CCR1-Addukt nicht beobachtet, falls das Experiment unter den gleichen Bedingungen aber ohne Essigsäure durchgeführt wird. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass die Modellverbindung eine entscheidende Rolle spielen muss.

Eine weitere Möglichkeit ist die Bildung eines unbekanntes DMPO-Degradationsprodukts. Um diese Vermutung zu überprüfen, wurden wässrige Lösungen, die nur DMPO oder DMPO und  $\text{H}_2\text{O}_2$  enthielten, im Mikrowellenresonator unter den gleichen Bedingungen wie bei den Radikalfängerexperimenten bestrahlt. Aufgrund der relativ niedrigen Lichtintensität (200 anstatt der maximal möglichen 500 W und Verwendung von Transmissionsfiltern) konnten keine radikalischen Photolyseprodukte beobachtet werden. War Wasserstoffperoxid in der wässrigen Lösung vorhanden, konnte, wie zu erwarten, nur das DMPO/OH-Addukt nachgewiesen werden. Folgerichtig kann ausgeschlossen werden, dass CCR1 durch Zerstreuung des DMPOs verursacht wird. Es bleibt noch anzumerken, dass hingegen ohne  $\text{H}_2\text{O}_2$  bei viel höheren Lichtintensitäten (maximale Lampenleistung und ohne Filter) bei unterschiedlichen pH-Werten komplizierte überlagerte Spektren mit jeweils mindestens drei ESR-aktiven Komponenten aufgenommen werden konnten. Die DMPO-Degradation, die unter diesen drastischen Bedingungen aufgetreten ist, ist aber für die Diskussion über die Entstehung von CCR1 ohne Belang, da das CCR1-Adduktspektrum dabei nicht auftritt.

Bei Kontrollexperimenten ohne DMPO (nur AA und  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) konnte CCR1 nicht detektiert werden. In diesen Fällen wurde bei einer hohen UV-Strahlungsintensität lediglich  $\text{}^{\bullet}\text{CH}_2\text{COOH}$  (bzw.  $\text{}^{\bullet}\text{CH}_2\text{COO}^-$ ) nachgewiesen (siehe Abbildung 28). Aus den bisher diskutierten Punkten kann bereits geschlossen werden, dass CCR1 nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von Essigsäure und DMPO auftritt. Untermuert wird diese Aussage dadurch, dass bei der Verwendung des Radikalfängers MNP nur das

CCR2-Addukt im Spektrum sichtbar war ( $\text{MNP}/\text{CH}_2\text{COO}^-$ , siehe Abbildung 20). Es handelt sich also mit großer Wahrscheinlichkeit um ein Radikaladdukt, bei dem die Essigsäure und das DMPO in irgendeiner Form beteiligt sein müssen.

Die chemische Struktur von  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ist allerdings sehr einfach, was nicht viele Möglichkeiten für eine Beteiligung dieses Moleküls zulässt. Auf den ersten Blick ist nur eine H-Abstraktion an der Methylgruppe und eine Decarboxylierungsreaktion zu  $\text{H}_3\text{C}^\bullet$  denkbar. Es darf aber nicht außer Acht gelassen werden, dass das System ständig einer UV-Strahlung ausgesetzt ist, was noch eine weitere Reaktionsfolge eröffnet, die in Abbildung 18 schematisch vorgestellt wird.

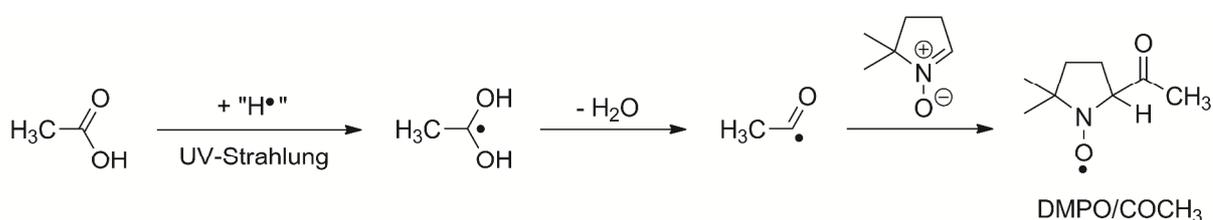


Abbildung 18: Die Bildung von DMPO/COCH<sub>3</sub> verursacht durch die Photoreduktion von  $\text{CH}_3\text{COOH}$  durch UV-Strahlung im ersten Reaktionsschritt.

Im ersten Reaktionsschritt wird die Essigsäure durch das UV-Licht in einen angeregten Zustand überführt. Das angeregte Molekül abstrahiert dann ein  $\text{H}^\bullet$ -Atom aus der Umgebung und wird damit in ein radikalisches Diol überführt. Unter Wasserabspaltung bildet sich dann das Acylradikal, welches vom DMPO abgefangen wird. Aufgrund der kurzen Lebensdauer der Zwischenprodukte können diese mittels ESR nicht nachgewiesen werden. Die ermittelten Werte aus den Abbildungen 16 und 17 für die Hyperfeinkopplungskonstanten von CCR1 ( $a_N = 16,0 \text{ G}$  und  $a_H = 16,9 \text{ G}$  bzw.  $a_N = 15,8 \text{ G}$  und  $a_H = 17,0 \text{ G}$ ) stimmen in akzeptabler Weise mit den Literaturwerten [137] von DMPO/COCH<sub>3</sub> ( $a_N = 15,2 \text{ G}$  und  $a_H = 18,7 \text{ G}$ ) überein. Weitere Literaturdaten mit Kopplungskonstanten von anderen Arbeitsgruppen konnten für wässrige Lösungen nicht ausfindig gemacht werden, sodass die Werte nicht weiter verifiziert werden konnten. Die geringfügigen Abweichungen der Konstanten kommen wohl dadurch zustande, dass sowohl in dieser als auch in der zitierten Arbeit die Werte der Konstanten durch Simulation bestimmt worden sind und damit auf unzureichende Simulationen zurückgeführt werden können. Mit Sicherheit hat auch die Lösungs-

mittelumgebung der Radikaladdukte einen Einfluss auf die Hyperfeinkopplungskonstanten. Für Spektren der Spezies DMPO/COCH<sub>3</sub>, differieren die in Aceton ermittelten Werte für die Hyperfeinkopplungskonstanten [138] zumindest sehr deutlich ( $a_N = 13,3$  G und  $a_H = 17,5$  G) von den oben genannten im wässrigen System.

Mit dem in Abbildung 18 vorgestellten Mechanismus kann nun auch das sich in Abhängigkeit der AA-Konzentration verändernde Intensitätenverhältnis CCR1/CCR2 erklärt werden. Bei einer höheren Konzentration der Modellverbindung werden mehr Acylradikale gebildet und damit steigt auch die Konzentration des CCR1-Addukts im Vergleich zu der des CCR2-Addukts an. Das geänderte Konzentrationsverhältnis kommt auch in den angegebenen prozentualen Verhältnissen zum Ausdruck.

Die Spektren der nächsten Abbildung legen die pH-Abhängigkeit der Signalintensitäten im Bereich von pH 4,0 bis 8,2 dar. Generell werden bei höheren pH-Werten bessere Ergebnisse in Form von höheren Signalintensitäten beobachtet. Unterhalb des  $pK_s$ -Werts der Essigsäure ist nur noch das DMPO/OH-Addukt im Spektrum zu sehen.

Die Ergebnisse der wettbewerbsskinetischen Untersuchungen (Kapitel 4.3.2.4, Tabelle 6) werden zeigen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit, mit der HO<sup>•</sup> und Essigsäure miteinander reagieren, stark vom pH-Wert abhängig ist. Bei pH 4 ist lediglich 14,8% der Säure dissoziiert, während bei pH 8,2 die Säure nahezu vollständig (zu 99,96%) als CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> vorliegt. Da HO<sup>•</sup> deutlich schneller mit Ac<sup>-</sup> als mit HAc reagiert, lassen sich die abnehmenden Signalintensitäten bei immer niedriger werdendem pH-Wert recht einfach erklären. Weiterhin kommt hinzu, dass Wasserstoffperoxid im Alkalischen deutlich stärker als in saurer Umgebung absorbiert, das wirkt sich unmittelbar auf die Anzahl der zur Verfügung stehenden Hydroxylradikale aus. Ist diese hoch, so sind auch mehr Radikaladdukte zu erwarten. Dieser Effekt sollte allerdings in der vorliegenden Abbildung keine Rolle spielen, da die Absorption des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> erst oberhalb von pH 10 sprunghaft ansteigt. Zudem ist bekannt, dass Nitroxid-Radikale in saurem Milieu weniger stabil sind [116], was zu noch geringeren Konzentrationen an Radikaladdukten führen kann, da ihre Lebensdauer unter diesen Bedingungen kürzer ist. Dieser Aspekt spielt im vorliegenden Fall aber ebenfalls keine Rolle, da das DMPO/OH-Addukt bei pH 4 in guter Intensität detektiert werden konnte.

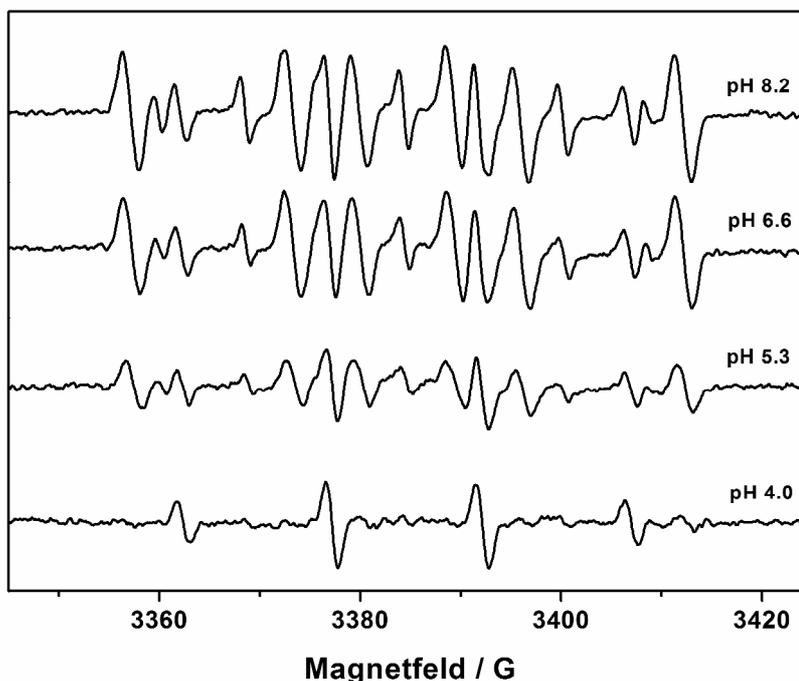


Abbildung 19: Experimentelle ESR-Spektren des Systems bestehend aus 50 mM AA, 40 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und 0,45 mM DMPO bei unterschiedlichen pH-Werten. Die Signalintensitäten nehmen mit fallendem pH-Wert ab. Die beiden DMPO/CCR-Addukte sind nur bei pH > 4 detektierbar.

Die Verwendung von verschiedenen Spintraps führt in den meisten Fällen zu einem Plus an struktureller Information der radikalischen Spezies. Abbildung 20 zeigt die Ergebnisse mit MNP. Die Messbedingungen entsprechen denen von Abbildung 16, allerdings mit dem einen Unterschied, dass anstatt DMPO 0,45 mM MNP verwendet worden ist. Neben MNP/OH ( $a_N = 14,2$  G,  $a_H = 14,7$  G [139]) konnte das zweite Signal eindeutig MNP/CH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup> ( $a_N = 16,1$  G,  $2a_H = 8,4$  G [13]) zugeordnet werden. Um nochmals auf die Identifizierung von CCR2 zurückzukommen: Nun steht mit hoher Sicherheit fest, dass es sich bei CCR2 um  $\cdot\text{CH}_2\text{COO}^-$  handelt.

Auffallend ist, dass das aus zwei Komponenten bestehende überlagerte Spektrum kein Inversionszentrum besitzt. Die  $g$ -Faktoren der Spezies unterscheiden sich aus diesem Grund geringfügig. Mit dem zur Verfügung stehenden ESR-Spektrometer der Firma Varian konnten die  $g$ -Faktoren nicht in zufriedenstellender Genauigkeit ermittelt werden. Für MNP/CH<sub>2</sub>COOH bzw. MNP/CH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup> lässt sich aber ein Literaturwert von 2,0055 finden [13]. Über MNP/OH liegen hingegen keinerlei Informationen aus der Literatur bezüglich seines  $g$ -Faktors vor. Mithilfe des für

MNP/CH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup> zugrunde gelegten Werts kann allerdings der  $g$ -Faktor auf 2,0058 beziffert werden.

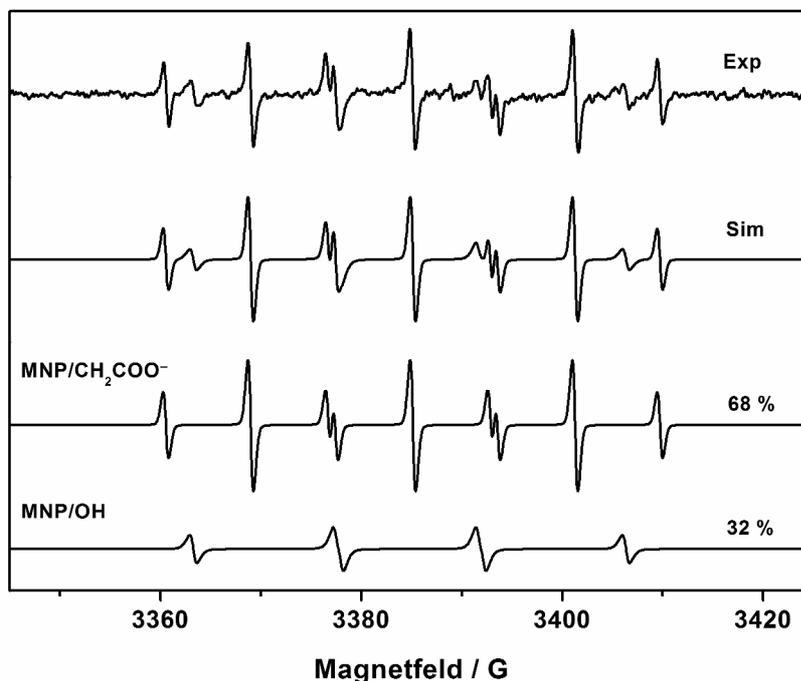


Abbildung 20: ESR-Spektrum und simulierte Spektren des UV-bestrahlten Systems bestehend aus wässrigen Lösungen mit 50 mM AA, 40 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und 0,45 mM MNP bei pH 7 und Raumtemperatur. Die Radikaladdukte konnten MNP/CH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup> und MNP/OH zugeordnet werden.

An dieser Stelle soll besonders herausgestellt werden, dass das CCR1-Addukt in Abbildung 20 nicht zu sehen ist. Da das MNP/COCH<sub>3</sub>-Addukt in wässriger Lösung nach dem heutigen Kenntnistand literaturunbekannt ist, ist dieser Befund zu erwarten. Für die weitere Einordnung der Ergebnisse sind die im nächsten Textabschnitt (Kapitel 4.2.2) vorgestellten Experimente hilfreich, da diese ohne UV-Strahlung durchgeführt wurden. Falls das gefundene CCR1-Addukt tatsächlich durch UV-Degradation der Modellverbindung verursacht wird, sollte es bei diesen Messungen nicht nachweisbar sein.

#### 4.2.2 Erzeugung von HO<sup>•</sup> mit der Fenton-Reaktion

Um die Ergebnisse aus Kapitel 4.2.1 besser bewerten zu können, wurde mit der Fenton-Reaktion (Gleichung 4) eine zweite Möglichkeit gefunden, Hydroxylradikale *in*

*situ* in wässriger Lösung herzustellen. Diese Methode ist insbesondere zur Klärung des Sachverhalts bezüglich des Radikalfängeraddukts DMPO/CCR1 hilfreich, weil bei diesen Experimenten ausgeschlossen ist, dass das DMPO und die Modellverbindung durch die UV-Strahlung degradieren.

Von entscheidender Bedeutung ist hierbei die Wahl eines geeigneten Konzentrationsverhältnisses zwischen  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen und  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Nicht nur das Verhältnis, sondern auch die absoluten Konzentrationen spielen eine wesentliche Rolle. Ist beispielsweise die Konzentration an  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu hoch, reagieren die gebildeten Hydroxylradikale anstatt mit der Modellverbindung bevorzugt mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  zum Hydroperoxylradikal, welches mit dem gebildeten  $\text{Fe}^{3+}$  aus Gleichung 4 zu Sauerstoff umgesetzt werden kann. Das dabei entstehende  $\text{Fe}^{2+}$ -Ion kann anschließend in einen weiteren Katalysezyklus eintreten, sodass nur katalytische Mengen an Eisen(II)-ionen notwendig sind. Die  $\text{O}_2$ -Bildung in der Reaktionslösung lässt sich in der Glasspritze gut in Form von kleinen Gasbläschen beobachten.

Ist die Konzentration an  $\text{Fe}^{2+}$  zu hoch, werden die Hydroxylradikale so schnell produziert und durch Weiterreaktion zu  $\text{HOO}^\bullet$  und  $\text{O}_2$  wieder abgebaut, dass sie nicht mehr für die eigentliche Reaktion mit der Modellverbindung zur Verfügung stehen. Experimente im Vorfeld haben gezeigt, dass der  $\text{Fe}^{2+}$ -Konzentration eine Schlüsselrolle für das Gelingen der Experimente zukommt. Als optimal stellte sich das folgende Konzentrationsverhältnis heraus:  $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{DMPO}]/[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 : 100 : 500$ .

Sowohl die Komplexverbindungen von  $\text{Fe}^{2+}$  als auch von  $\text{Fe}^{3+}$  lassen die wässrige Lösung in Abhängigkeit des pH-Werts rotbraun bis violett erscheinen. In Anwesenheit von Sauerstoff wird Eisen(III)-hydroxid gebildet, welches unter Wasserabspaltung zu amorphem Eisen(III)-oxidhydroxid reagiert [140].



Weitere Vorgänge sind [140]:



Letztendlich wird das Gemisch aus Eisen(II)- und Eisen(III)-hydroxid unter Wasserabgabe zu einer beständigen Mischung aus Eisen(II)-oxid, Eisen(III)-oxid und Kristallwasser umgesetzt, die gemeinhin als Rost bezeichnet wird:



Dadurch, dass die erzeugten  $\text{HO}^\bullet$ -Radikale ein sehr hohes Standardreduktionspotenzial von 2,31 V [46] besitzen, ist auch die Oxidation von Eisen(II)- zu Eisen(III)-Ionen zu erwarten.



Durch die Anwesenheit von Chloridionen sind auch die Aquakomplexe  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$  und  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$  denkbar, wobei letzteres eine gelbliche Farbe aufweist.

Abbildung 21 zeigt das überlagerte Spektrum und die dazugehörigen Simulationen der DMPO-Addukte von  $\text{HO}^\bullet$  ( $a_N = 14,9 \text{ G}$ ,  $a_H = 14,9 \text{ G}$ ) und  $^\bullet\text{CH}_2\text{COO}^-$  ( $a_N = 15,9 \text{ G}$ ,  $a_H = 22,64 \text{ G}$ ). Letzteres stimmt gut mit den Kopplungskonstanten aus den Abbildung 16 und Abbildung 17 überein (CCR2).

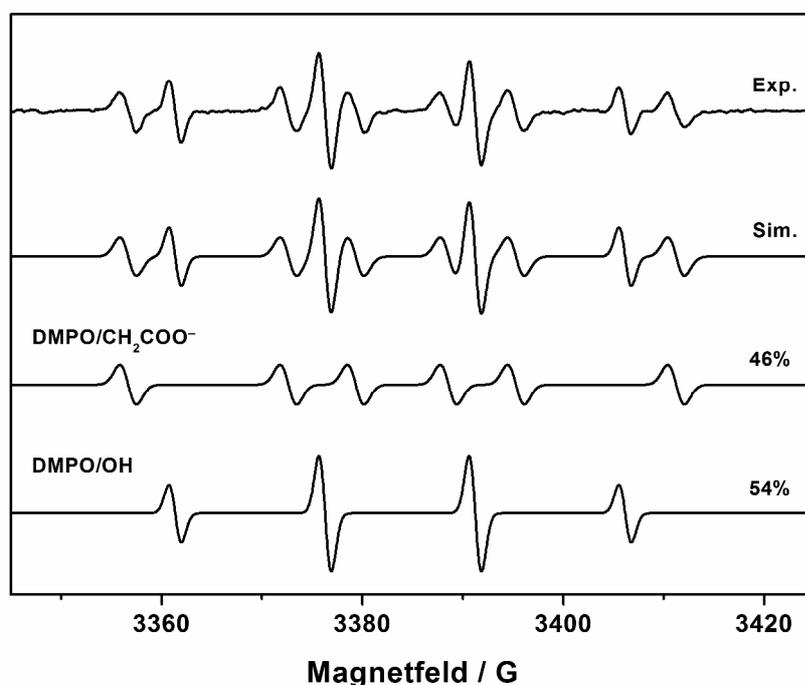


Abbildung 21: ESR-Spektrum und simulierte Spektren des wässrigen Systems bei pH 7 bestehend aus 2,0 M AA, 40 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 39 mM DMPO und 0,39 mM  $\text{FeCl}_2$ . Die nachgewiesenen Radikaladdukte sind  $\text{DMPO}/\text{CH}_2\text{COO}^-$  und  $\text{DMPO}/\text{OH}$ .

Die Bildung des Radikals CCR1 bzw. das Auftreten von DMPO/CCR1 konnte bei den Experimenten, die mit dem Fenton-Reagenz durchgeführt worden sind, nicht beobachtet werden. Dieser Befund unterstützt in eindrucksvoller Art und Weise die Schlussfolgerungen, die in Kapitel 4.2.1 getroffen wurden. Unter den gegebenen Bedingungen sind keine Photolyseprodukte von DMPO möglich. Ohne UV-Bestrahlung der Lösung können auch keine Acylradikale erzeugt werden. Die hohe Konzentration von 2 M AA bewirkt, dass gebildete Hydroxylradikale sofort von der Modellverbindung abgefangen werden, was zu einem gut aufgelösten Spektrum führt.

Die nächste Abbildung zeigt auf anschauliche Weise die Auswirkungen, wenn zu viel Wasserstoffperoxid verwendet wird.

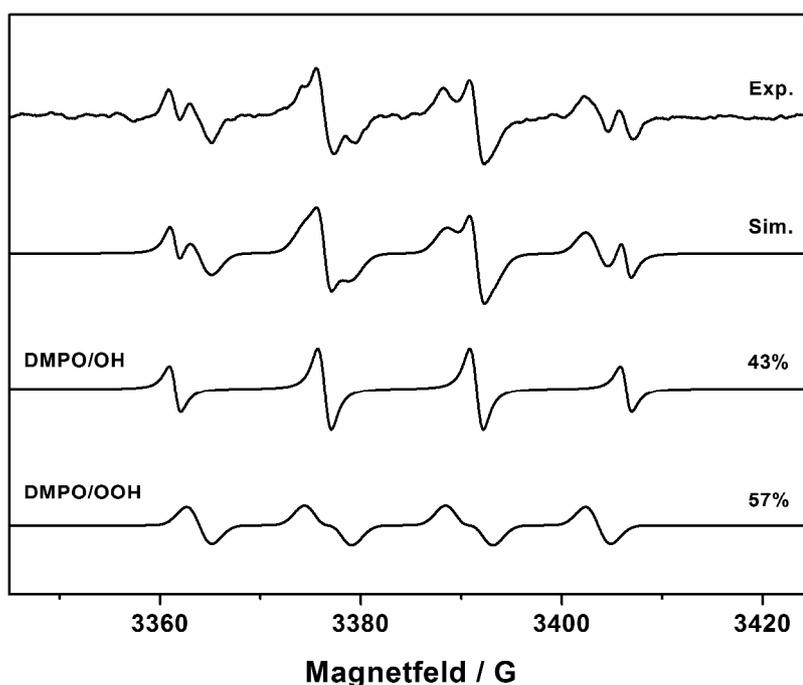


Abbildung 22: Ergebnisse der ESR-Messung des wässrigen Systems bei pH 7,1 bestehend aus 0,5 M AA, 195 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 39 mM DMPO und 0,39 mM FeCl<sub>2</sub>. Die nachgewiesenen Radikaladdukte sind DMPO/OOH und DMPO/OH.

Es bildet sich unter anderem das Hydroperoxylradikal HOO<sup>•</sup> (siehe Tabelle 1, Reaktion b), welches als DMPO/OOH abgefangen wird ( $a_N = 14,0$  G,  $a_H = 11,6$  G). Ob das abgefangene Radikal als DMPO/OOH oder als DMPO/O<sub>2</sub><sup>-</sup> vorliegt, ist vom vorliegenden pH-Wert abhängig (siehe auch die dahin gehende Diskussion in Unter-

kapitel 4.2.1). Die Literaturwerte für  $a_N$  und  $a_H$  sind in guter Übereinstimmung mit dem Experiment 14,3 und 11,7 G [136]. Zudem werden, wie zu erwarten, Hydroxylradikale nachgewiesen ( $a_N = 15,0$  G,  $a_H = 14,7$  G). Die DMPO-Adduktssignale des Hydroperoxyradikals und des Hydroxylradikals sind durch die Lebensdauererweiterung der Linien, die durch den Spinaustausch mit dem in der Lösung vorhandenen Sauerstoff verursacht wird, ziemlich breit und dadurch schlecht aufgelöst. Das Radikaladdukt der Essigsäure ist in diesem Fall vermutlich aufgrund der relativ niedrigen Konzentration von 0,5 M nicht zu sehen.

Bei den Experimenten, die mit den perfluorierten Modellverbindungen durchgeführt worden sind, konnten keine Radikale der MVs detektiert werden. Dieser Befund wird im nächsten Abschnitt (Kapitel 4.2.3) ausführlich diskutiert. Stattdessen tritt im alkalischen (pH 10) und im sauren (pH 3) Medium neben DMPO/OH das Degradationsprodukt DMPOX in den Vordergrund.

Das Spektrum in Abbildung 23 zeigt eine Messung bei pH 3, die stellvertretend auch für alle anderen perfluorierten Modellverbindungen gilt, obwohl in diesem Fall 50 mM Trifluoressigsäure in der Lösung enthalten ist.

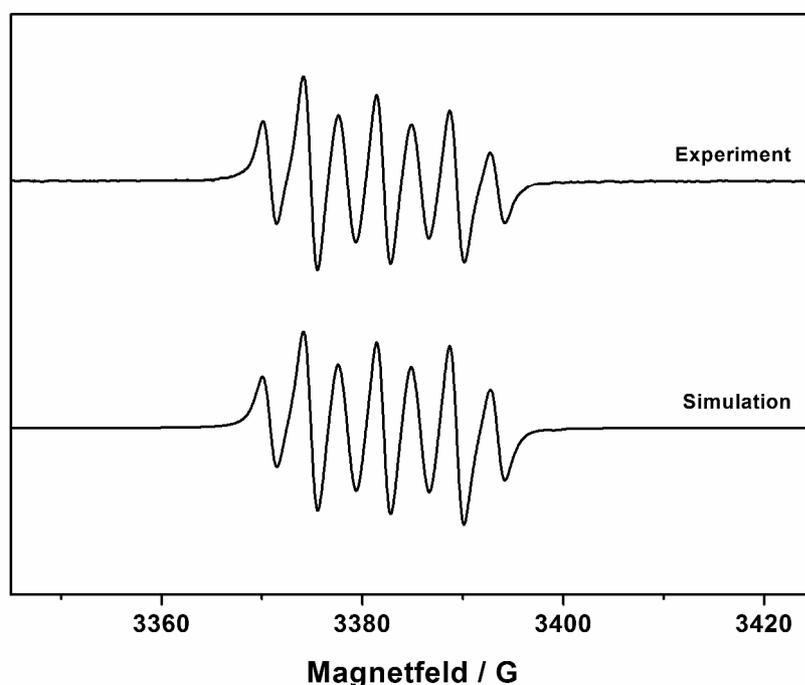


Abbildung 23: Experimentelles und simuliertes ESR-Spektrum von DMPOX bei pH 10. Die Zusammensetzung der Lösung ist: 50 mM TFAA, 195 mM  $H_2O_2$ , 39 mM DMPO und 0,39 mM  $FeCl_2$ .

Die perfluorierten Säuren erweisen sich bei den Radikalfängerexperimenten als inert, sodass sie keinen Einfluss auf die Reaktionen haben und deshalb nicht in den Spektren in Erscheinung treten. Ein solches Spektrum kann deshalb auch ohne Modellverbindung beobachtet werden.

Die Anzahl der Linien und die Hyperfeinaufspaltung ( $a_N = 7,3 \text{ G}$ ,  $2a_{H\gamma} = 4,1 \text{ G}$ ) lassen darauf schließen, dass es sich bei der nachgewiesenen Spezies um ein Degradationsprodukt von DMPO handelt. In der Literatur ist von DMPOX die Rede [102]. In sehr guter Übereinstimmung mit dem Experiment sind dort als Hyperfeinkopplungskonstanten die Werte  $a_N = 7,2 \text{ G}$  und  $2a_{H\gamma} = 4,1 \text{ G}$  angegeben.

Abbildung 24 zeigt ein überlagertes Spektrum bei pH 3, welches ohne Modellverbindung aufgenommen ist und wiederum stellvertretend für alle Spektren bei diesem pH-Wert ist. In der Abbildung sind die simulierten Spektren von DMPO/OH ( $a_N = 15,0 \text{ G}$ ,  $a_H = 14,8 \text{ G}$ ), DMPOX ( $a_N = 7,3 \text{ G}$ ,  $2a_{H\gamma} = 4,0 \text{ G}$ ) und DMPO/X<sub>OOH</sub> ( $a_N = 15,4 \text{ G}$ ) dargestellt. Das Signal von DMPOX ist durch die geringere Linienbreite etwas besser aufgelöst als in Abbildung 23 zu sehen.

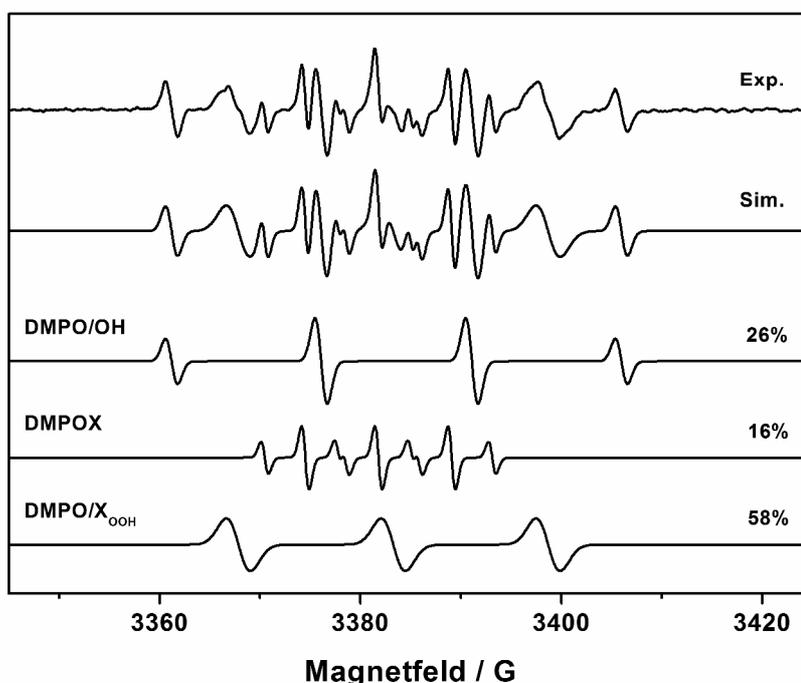


Abbildung 24: Experimentelle und simulierte ESR-Spektren bei pH 3. Die Zusammensetzung der Lösung ist: 195 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 39 mM DMPO und 0,39 mM FeCl<sub>2</sub>. Neben DMPO/OH konnten zwei Degradationsprodukte von DMPO detektiert werden.

Die Bildung und der Zerfall von auf DMPO beruhenden Artefaktsignalen ist in der Literatur bereits ausführlich untersucht und diskutiert worden [102, 141, 142]. Die Reaktionen in einem Radikalfängerexperiment sind dabei recht komplex und teilweise unüberschaubar. Beispielsweise konnten Makino et al. bei Verwendung von hohen DMPO-Konzentrationen in Kaninchenserum-Proben mittels ESR-Spektroskopie neben DMPO/OH und DMPO/H eine weitere Spezies mit sechs Linien beobachten [141]. Die Aufklärung der Struktur ergab, dass es sich um ein Aminoxylradikal handelt, welches durch Oxidation des Epoxyhydroxylamins gebildet wird [141]. Eine Literaturstelle über die Synthese von DMPO berichtet über Verunreinigungen, die ein Triplettpektrum ergeben und ebenfalls über die radikalische Spezies, die Makino et al. erfolgreich identifizieren konnten [143]. In einer weiteren Literaturquelle wird ebenso auf die Bildung von Messartefakten in Spin-Trapping-Systemen, die unter anderem DMPO enthalten, eingegangen [142]. Dort konnte nachgewiesen werden, dass die im ESR-Spektrum sichtbaren Störsignale durch Zerfallsprodukte des Hyperoxidaddukts verursacht werden.

Die dabei auftretenden Reaktionen sind erstmals für DMPO/OH-Addukte beschrieben worden. Am Anfang der Reaktionsfolge steht eine nukleophile Addition von Wasser an DMPO. Obwohl die genauen Mechanismen unbekannt sind, können die einzelnen Schritte nachvollzogen werden (Abbildung 25).

Der von Dikalov et al. vorgeschlagene Mechanismus formuliert alle Reaktionen mit  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen und  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Im Rahmen dieser Dissertation werden die  $\text{HO}^\bullet$ -Radikale aber mit der Fenton-Reaktion durch  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  erzeugt. Entsprechend den Gleichungen 4, 6 und 59 liegt somit ein Gemisch aus  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$  vor, wodurch alternative Reaktionswege erschlossen werden können. Beispielsweise kann im ersten Reaktionsschritt das DMPO/OH-Addukt direkt aus DMPO und  $\text{HO}^\bullet$  gebildet werden. Die in Abbildung 25 aufgeführten Reaktionen sind aber ebenfalls denkbar.

DMPO/ $\text{X}_{\text{OOH}}$  ergibt im ESR-Spektrum ein Triplett mit den relativen Linienintensitäten 1:1:1. Dieses Degradationsprodukt ist in den Abbildungen 16, 17 und 24 zu sehen. Das 7-Linien-Signal von DMPOX taucht in den Abbildungen 23 und 24 auf. Bisher ist unbekannt, welche der insgesamt 10  $\gamma$ -H-Atome für die Hyperfeinaufspaltung  $2a_{\text{H}\gamma}$  verantwortlich sind. Es ist jedoch am wahrscheinlichsten, dass es die beiden sind, die in unmittelbarer Nachbarschaft zur Carbonylgruppe stehen.

Für den Fall, dass DMPO/OOH in der Lösung gebildet wird, ist auch noch ein unimolekularer Mechanismus bekannt, der ebenfalls zu DMPOX führen kann [144] (Abbildung 26). Der erste Reaktionsschritt ist bei Raumtemperatur exergonisch ( $\Delta G_{298K} = -11,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) [144].

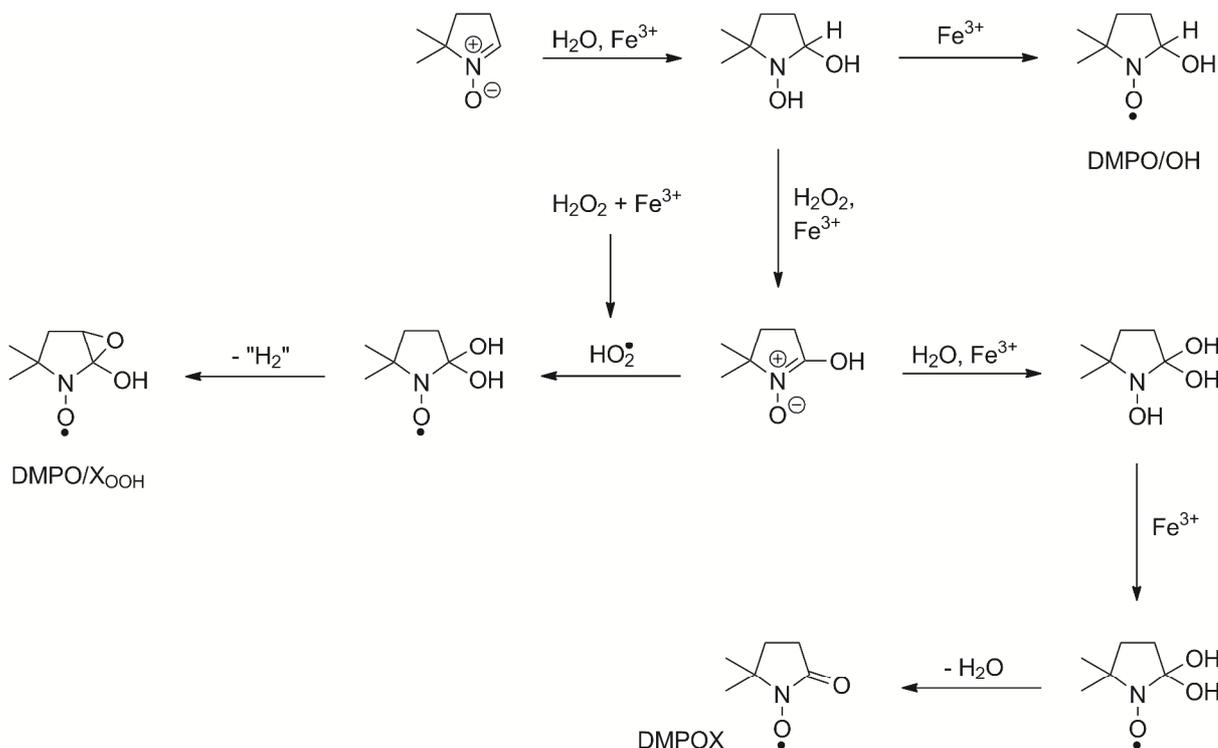


Abbildung 25: Bildung der DMPO-Addukte durch nucleophile Addition von Wasser an DMPO. Nach Referenz [142].

Die Bildung von NO wurde in neutraler und saurer Umgebung nachgewiesen, wobei die Bildungsrate mit abnehmendem pH-Wert stark ansteigt [144]. Diese pH-Abhängigkeit ist durchaus zu erwarten, da für die Bildung von DMPOX das DMPO/OOH-Addukt vorhanden sein muss. Nach Tabelle 1 sind  $\text{HOO}^\bullet$ -Radikale vorwiegend bei  $\text{pH} < 10$  vorhanden. Im stärker basischen Medium ( $\text{pH} > 10$ ) ist hingegen keine NO-Bildung zu erwarten [144], und der DMPO-Abbaumechanismus sollte unter diesen Bedingungen keine Rolle spielen. Während der ESR-Messungen konnte keine NO-Bildung detektiert werden. Das muss aber nicht heißen, dass diese Spezies nicht vorhanden ist, da sie mit dem in der Lösung gelösten Sauerstoff sofort zum  $\text{NO}_2$  weiterregieren kann, welches seinerseits ebenfalls mit DMPO oder Wasser augenblicklich abreagieren kann.

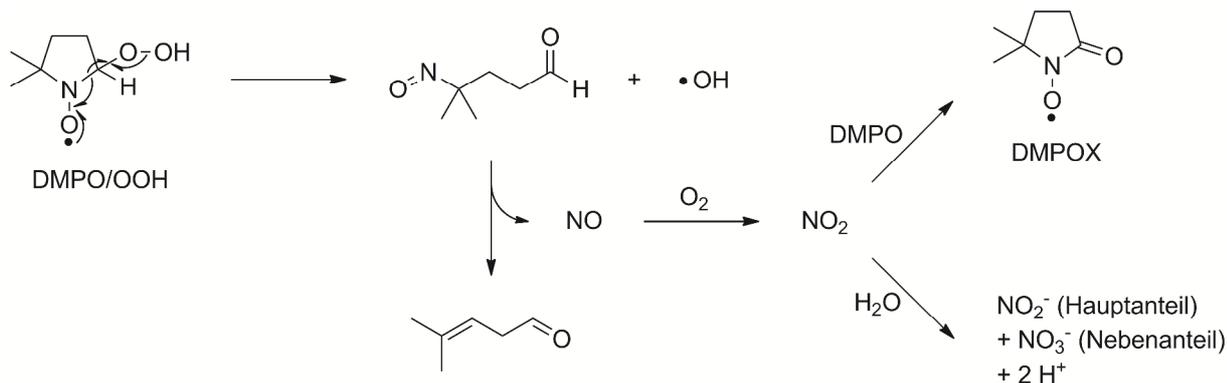


Abbildung 26: Prognostizierter Abbaumechanismus von DMPO/OOH zu DMPOX. Nach Ref. [144].

Es kann davon ausgegangen werden, dass andere Radikaladdukte nach einem ähnlichen Mechanismus abgebaut werden. Vermutlich lässt sich so auch die gezeigte pH-Abhängigkeit der ESR-Signale in Abbildung 19 erklären.

### 4.2.3 Direkte Detektion von Radikalen

In Ergänzung zu den Spin-Trapping-Experimenten wurde versucht mit einem geänderten Messaufbau (siehe Kapitel 3.2.2), sprich mit intensiverem UV-Licht, Radikale zu erzeugen und diese ohne Radikalfänger nachzuweisen. Diese Experimente dienen unter anderem dazu, den Messaufbau validieren zu können. Der Direktnachweis ist bei allen unfluorierten Verbindungen, die C–H-Bindungen enthalten, relativ einfach möglich. Da alle Radikale literaturbekannt sind, sollen an dieser Stelle der Vollständigkeit halber nur die Ergebnisse dieser Spezies aufgezählt werden. Im Einzelnen nachgewiesen wurde das Isopropylradikal ( $\text{HOC}^{\bullet}(\text{CH}_3)_2$ , Septett mit rel. Int. 1:6:15:20:15:6:1,  $a_{\text{H},(\text{CH}_3)_2} = 19,9 \text{ G}$ , nur die 5 intensivsten Linien sind zu sehen), das Methylradikal ( $^{\bullet}\text{CH}_2\text{OH}$ , 6 Linien, Dublett von Triplett mit rel. Int. 1:2:1,  $a_{\text{H},\text{CH}_2} = 17,5 \text{ G}$ ,  $a_{\text{H},\text{OH}} = 0,9 \text{ G}$ ), das  $^{\bullet}\text{CH}_2\text{COOH}$ -Radikal (Triplett mit rel. Int. 1:2:1,  $a_{\text{H},\text{CH}_2} = 21,3 \text{ G}$ ) sowie das  $^{\bullet}\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ -Radikal (Dublett von Triplett mit rel. Int. 1:2:1,  $a_{\text{H},\text{CH}_2} = 22,1 \text{ G}$ ,  $a_{\text{H},\text{SO}_3\text{H}} = 0,8 \text{ G}$ ).

#### 4.2.4 Diskussion der Ergebnisse

Im Gegensatz zu der Arbeit von Danilczuk et al. [13], bei der auch Radikalfängeraddukte von perfluorierten Verbindungen nachgewiesen wurde, konnten mit DMPO und MNP nur Radikale der unfluorierten Modellverbindungen detektiert werden. Dieser Umstand lässt sich zwar auf den ersten Blick betrachtet durch einen etwas anderen experimentellen Aufbau begründen, da bei diesen Experimenten nicht unter Durchfluss gearbeitet und eine andere UV-Lichtquelle verwendet wurde. Dennoch bleiben bei dem Vergleich der beiden Arbeiten gewisse Ungereimtheiten offen, die einer Diskussion bedürfen.

Der in dieser Arbeit verwendete Messaufbau hat sich bei den unfluorierten Modellverbindungen für die Messungen mit und ohne Radikalfänger bewährt. Es konnten gut aufgelöste und rauscharme Spektren aufgenommen werden. Insofern ist nicht anzunehmen, dass der apparative Aufbau für den Nachweis der perfluorierten Radikale weniger geeignet ist. Im Gegenteil, denn Durchflussmessungen sind im Normalfall statischen Messungen überlegen, weil die Aufenthaltsdauer der Radikale im Resonator und damit die Länge der Bestrahlung mit UV-Licht beliebig über eine breite Zeitspanne angepasst werden kann.

Es ist vielmehr anzunehmen, dass die Stabilität der Fluorverbindungen der entscheidende Faktor ist. Die geringe Reaktivität der perfluorierten Verbindungen beruht hauptsächlich darauf, dass schwächere C–H-Bindungen, die von  $\text{HO}^\bullet$  angegriffen werden können, durch stärkere C–F-Bindungen ersetzt sind. Aufgrund der höheren Bindungsstärke führt das zu einer endothermen Abstraktionsreaktion von  $\text{F}^\bullet$  durch  $\text{HO}^\bullet$ . Die Aktivierungsbarriere ist im Allgemeinen so hoch, dass diese Bindungen als inert angesehen werden können.

Danilczuk et al. ist es in Radikalfängerexperimenten gelungen, das MNP/F-Addukt zu detektieren, was auf den ersten Blick betrachtet für eine  $\text{F}^\bullet$ -Abstraktion durch die homolytische Spaltung einer C–F-Bindung der Modellverbindung spricht. In Wirklichkeit sind für die MNP/F-Addukte Fluorid-Ionen verantwortlich, die in der oxidativen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Umgebung nucleophil am MNP angreifen können (Abbildung 27) [13].

In den von Danilczuk et al. vorgeschlagenen Abbauwegen der drei genannten Modellverbindungen wird Flusssäure gebildet, sodass das Auftreten von MNP/F

ohne  $F^\bullet$ -Abstraktion von einer C–F-Bindung zu erklären ist. Die Abbauege von TFAA und PFEESA werden in Abbildung 34 und in den Gleichungen 60 und 61 aufgezeigt.

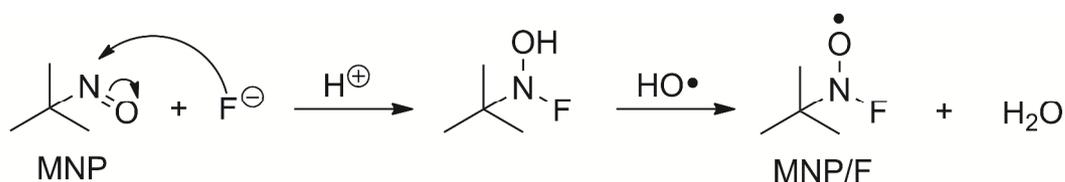


Abbildung 27: Bildung des MNP/F-Addukts durch den nucleophilen Angriff von  $F^-$  in oxidativer  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Umgebung. Nach Referenz [13].

Die Ergebnisse des Kapitels „Wettbewerbskinetik“ zeigen, dass es beträchtliche Differenzen zwischen den unfluorierten und fluorierten MVs gibt. Die Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung für die Reaktionen zwischen Modellverbindung und dem Hydroxylradikal sprechen eine deutliche Sprache: Die Unterschiede liegen bei den verwendeten MVs zwischen zwei und drei Größenordnungen. Das bedeutet, dass die Konzentrationen der perfluorierten Modellverbindungen um den Faktor 100 bis 1000 erhöht werden müssten, damit die gleiche Reaktivität im Vergleich zu den unfluorierten Molekülen erreicht werden könnte. Dies ist aber aus Gründen der begrenzten Wasserlöslichkeit der Substanzen nicht möglich bzw. wird durch die maximale Stoffmengenkonzentration der Reinsubstanzen begrenzt. Stellvertretend sei hier erwähnt, dass die Konzentration der reinen Trifluoressigsäure „nur“ 12,98 M beträgt.

In diesem Zusammenhang bleibt unklar, warum es Danilczuk et al. gelungen ist, mit denselben Konzentrationen Radikale von vergleichbaren unfluorierten und perfluorierten MVs mit den Radikalfängern abzufangen, wenn sich die Reaktivitäten so stark unterscheiden. Anzuführen sind hierbei die gezeigten Spektren von  $\text{CH}_3\text{COOH}$  und  $\text{CF}_3\text{COOH}$  in Abbildung 7 der Referenz [13]. Beide Spektren sind mit der gleichen Konzentration (0,1 M) und den gleichen Bedingungen (pH 7) aufgenommen worden. Im ersteren Fall konnte MNP/ $\text{CH}_2\text{COOH}$  und im zweiten Fall ein MNP/ $\text{OCF}_2\text{R}$ -Addukt nachgewiesen werden.

Denkbar wäre es, dass eine Degradation durch die zu lange Bestrahlung der Probe mit UV-Licht eingetreten ist, da teilweise von bis zu einer Stunde Einstrahldauer die Rede ist (siehe Abbildung 3 in Ref. [13]). Die angesprochene Messung mit Trifluormethansulfonsäure ist zudem bei einem pH-Wert von 1,12 durchgeführt worden. Wie oben bereits erwähnt, begünstigt das saure Milieu die Zersetzung von DMPO enorm. Es ist deshalb nicht auszuschließen, dass das vermeintliche von TFMSA verursachte DMPO/CCR-Addukt ( $a_N = 15,8 \text{ G}$ ,  $a_H = 22,6 \text{ G}$ ) in Wirklichkeit ein Degradationsprodukt von DMPO ist. Danilczuk et al. berichteten, dass die maximale Signalintensität erst nach 10-minütiger *in-situ*-Bestrahlung mit UV-Licht beobachtet worden ist. Weiterhin gibt zu denken, dass die größten relativen Signalintensitäten bei niedrigen pH-Werten erreicht worden sind. Das gleiche Addukt wurde im Übrigen auch für die Modellverbindung PFEESA nachgewiesen.

Unterstützt wird diese These durch eine Publikation von Chignell et al. [124], in der in einer Studie über die Photochemie des DMPOs über ein unbekanntes C-zentriertes Addukt ( $a_N = 15,6 \text{ G}$ ,  $a_H = 22,8 \text{ G}$ ) berichtet wird. Die radikalische Spezies konnte in einer phosphatgepufferten (pH 7,4) wässrigen DMPO-Lösung beobachtet werden, die mit UV-Licht bestrahlt worden ist. Die Autoren kommen dabei zu dem Ergebnis, dass dieses Addukt durch die photochemische Zersetzung von DMPO verursacht wurde. Bezeichnenderweise stimmen die Hyperfeinkopplungskonstanten auffallend gut mit DMPO/CCR2 überein, sodass davon ausgegangen werden kann, dass es sich tatsächlich um die gleiche Spezies handelt.

Weitere Differenzen ergeben sich aus dem zur Verfügung stehenden Zeitfenster, in dem Radikale überhaupt nachgewiesen werden können. Während in der Arbeit von Danilczuk et al. die Einstrahlung mit UV-Licht im Minuten- bis Stundenbereich lag, konnte bei eigenen Vorversuchen festgestellt werden, dass das DMPO/OH-Addukt auch bei einem neutralen pH-Wert bereits nach wenigen Sekunden wieder verschwunden ist. Die Signalintensität von DMPO/OH war dabei umso höher, je intensiver das eingestrahlte UV-Licht war. Eine Abschwächung der Lichtquelle, d. h. die Verwendung einer geringen Lampenleistung unterhalb des Maximums von 500 W und/oder die Verwendung von Transmissionsfiltern, führte lediglich zu einem verzögerten Auftreten des HO<sup>•</sup>-Addukts und zu einer geringeren Signalintensität. Nach spätestens einer Minute Einstrahldauer konnten in allen Fällen keine Radikale mehr nachgewiesen werden.

### 4.3 Wettbewerbskinetik

Da mit den Radikalfängeruntersuchungen nur reaktive Spezies der unfluorierten Modellverbindungen nachgewiesen werden konnten, soll die Reaktivität gegenüber Hydroxylradikalen nun über einen wettbewerbskinetischen Ansatz indirekt bestimmt werden (siehe Kapitel 2.8). Die gängige Fachliteratur konzentrierte sich bisher hauptsächlich auf die Identifizierung der potenziellen radikalischen Angriffsstellen am Polymergerüst. Jedoch liegen bisher keine quantitativen Daten über die Reaktivität der im Polymer befindlichen funktionelle Gruppen vor. Diese Wissenslücke soll nun mit dieser Arbeit geschlossen werden.

Die Ergebnisse dieses Kapitels wurden in der Fachzeitschrift „Fuel Cells“ veröffentlicht [110].

#### 4.3.1 MeOH als Referenzverbindung

##### 4.3.1.1 AA als Kompetitor

Abbildung 28 zeigt ein typisches Spektrum eines wettbewerbskinetischen Ansatzes. Es sind die Spektren der Modellverbindung Essigsäure bei pH 1.6 gezeigt, wobei Methanol als Referenzverbindung zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung eingesetzt wird. Methanol ist eine allgemein akzeptierte Referenz für kinetische Untersuchungen mit HO<sup>•</sup>-Reaktionen [108].

Für die Wasserstoffabstrahierung von der Methylgruppe liegen die Literaturwerte im Bereich zwischen  $8,0 \cdot 10^8$  und  $1,0 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Der empfohlenen Wert ist  $9,0 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [108]. Die beiden Radikale  $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$  ( $a_{\text{H}}(\text{CH}_2) = 17,5 \text{ G}$ ) und  $\cdot\text{CH}_2\text{COOH}$  ( $a_{\text{H}}(\text{CH}_2) = 21,3 \text{ G}$ ), die durch die Abstraktion des Wasserstoffatoms H<sup>•</sup> von den Methylgruppen entstehen, ergeben im Spektrum jeweils ein Triplett mit dem selben  $g$ -Faktor, was dazu führt, dass sich die zentralen Linien in der Signalmitte überlappen. Für die Ermittlung des Signalflächenverhältnisses werden deshalb nur die beiden äußeren Linien herangezogen. Die Hyperfeinkopplungskonstanten stimmen gut mit der Literatur überein [145, 146].

Die Signalintensitäten müssen in diesem Fall nicht durch den Standard korrigiert werden, da nur die relativen Signalflächen bei der Auswertung herangezogen

werden. Der Wert von  $k_{AA}$  ist die Reaktionsgeschwindigkeit für die  $H^{\bullet}$ -Abstraktion von der Methylgruppe, da das  $CH_3COO^{\bullet}$ -Radikal unter den gegebenen Bedingungen nicht beobachtet werden konnte.

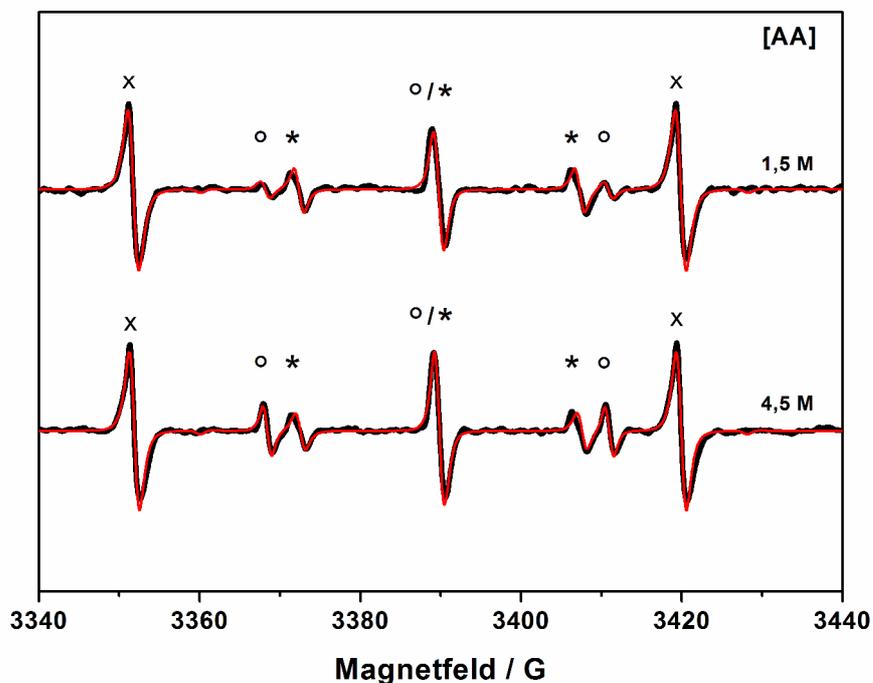


Abbildung 28: AA mit MeOH als Referenzverbindung: Experimentelle (schwarz) und simulierte (rot) Spektren für zwei unterschiedliche AA-Konzentrationen. Die Signale des  $^{\bullet}CH_2COOH$ -Triplets sind mit Kreisen, die von  $^{\bullet}CH_2OH$  mit Sternchen und die des  $Mn^{2+}/ZnS$ -Standards mit Kreuzen markiert. Das Flächenverhältnis der beiden Radikalsignale ändert sich in Abhängigkeit der AA-Konzentration. Nach Referenz [110].

Unter Berücksichtigung von  $k_{MeOH} = 9,0 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  und unter Verwendung von Gleichung 40 wurde für jedes Spektrum der Konzentrationsreihe  $k_{AA}$  bestimmt. Der Mittelwert aus zehn Experimenten mit unterschiedlicher AA-Konzentration bei pH 1,6 ist  $k_{AA} = (1,4 \pm 0,2) \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Der angegebene Fehler ist der Durchschnittsfehler der Standardabweichung. Buxton et al. [108] geben einen Wert von  $1,6 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  für pH 1 an, bestimmt aus Konstanten im Bereich zwischen  $9,2 \cdot 10^6$  und  $2,3 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Diese hervorragende Übereinstimmung kann als positive Validierung der eingesetzten Methode gedeutet werden.

#### 4.3.1.2 DMPO als Kompetitor

Die Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion von  $\text{HO}^\bullet$  mit DMPO,  $k_{\text{DMPO}}$ , ist äußerst wichtig, wenn sie als Referenz für die weiteren Messungen dienen soll. Um diese notwendige Konstante bestimmen zu können, wurde Methanol als Referenz verwendet. Im Gegensatz zu Kapitel 4.3.1.1 beträgt der Literaturwert für  $k_{\text{MeOH}}$  nun  $9,7 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , weil sowohl die Abstraktion von der Hydroxylgruppe (7%) als auch die der Methylgruppe (93%) berücksichtigt werden muss [108]. Der Wert für  $k_{\text{DMPO}}$ ,  $(4,6 \pm 0,1) \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Abbildung 29), ist in guter Übereinstimmung mit dem empfohlenen Wert von  $4,3 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  für  $\text{pH} \geq 7$ , wobei dort Werte im Bereich von  $(3,6 \text{ bis } 4,9) \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  angegeben sind [108].

Unter diesen Gesichtspunkten kann davon ausgegangen werden, dass die Messmethode zuverlässig ist. Im Folgenden werden deshalb die Reaktivitäten der anderen Modellverbindungen mithilfe von  $k_{\text{DMPO}}$  berechnet.

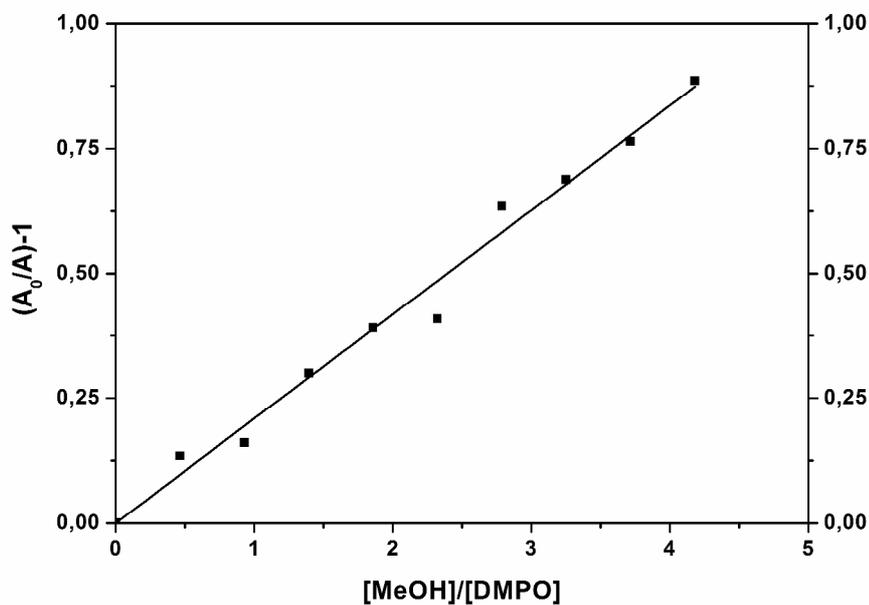


Abbildung 29: Auftragung von  $(A_0/A) - 1$  gegen das Konzentrationsverhältnis  $[\text{MeOH}]/[\text{DMPO}]$  bei  $\text{pH } 6,8$ . Der Wert von  $k_{\text{DMPO}} = (4,6 \pm 0,1) \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  wurde durch Division von  $k_{\text{MeOH}} = 9,7 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  durch die Steigung  $k_{\text{MeOH}}/k_{\text{DMPO}} = 0,209$  ermittelt. Nach Referenz [110].

## 4.3.2 DMPO als Referenzverbindung

### 4.3.2.1 TFAA als Kompetitor

Die Hemmung der DMPO/OH-Adduktbildung wird in Abbildung 30 für verschiedene Konzentrationen der Trifluoressigsäure bei pH 6,8 gezeigt. Das erste Spektrum zeigt das Ergebnis in Abwesenheit der Modellverbindung TFAA. Sowohl Pfeil als auch Kasten heben das Signal hervor, dessen Intensität für die Auswertung verwendet wird. Es ist die intensivste Linie im Spektrum und liefert deshalb die größte Genauigkeit.

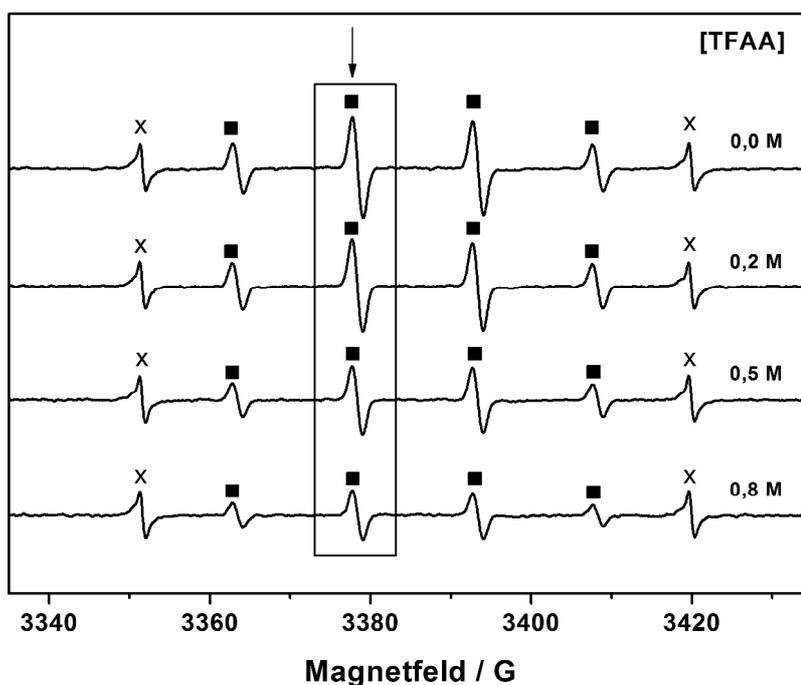


Abbildung 30: Die ESR-Spektren des DMPO/OH-Addukts sind mit Quadraten markiert und für die angegebenen TFAA-Konzentrationen aufgetragen. Die sichtbaren Linien des Standards sind mit Kreuzen versehen. Der Kasten und der Pfeil heben die Signallinie hervor, die für die Ermittlung der Amplitude bei der Auswertung verwendet wird. Nach Referenz [110].

Abbildung 31 stellt die Ergebnisse aus Abbildung 30 dar: Die Auftragung von  $(A_0/A) - 1$  gegen das Konzentrationsverhältnis  $[TFAA]/[DMPO]$ . Die Steigung  $k_{TFAA}/k_{DMPO}$  ist  $1,72 \cdot 10^{-4}$  und unter Verwendung von  $k_{DMPO} = 4,6 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  resultiert daraus  $k_{TFAA} = (7,9 \pm 0,2) \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Der angegebene Fehler berücksichtigt den

Fehler von  $k_{\text{DMPO}}$  sowie eine Standardabweichung der Messpunkte von der Ausgleichsgeraden.

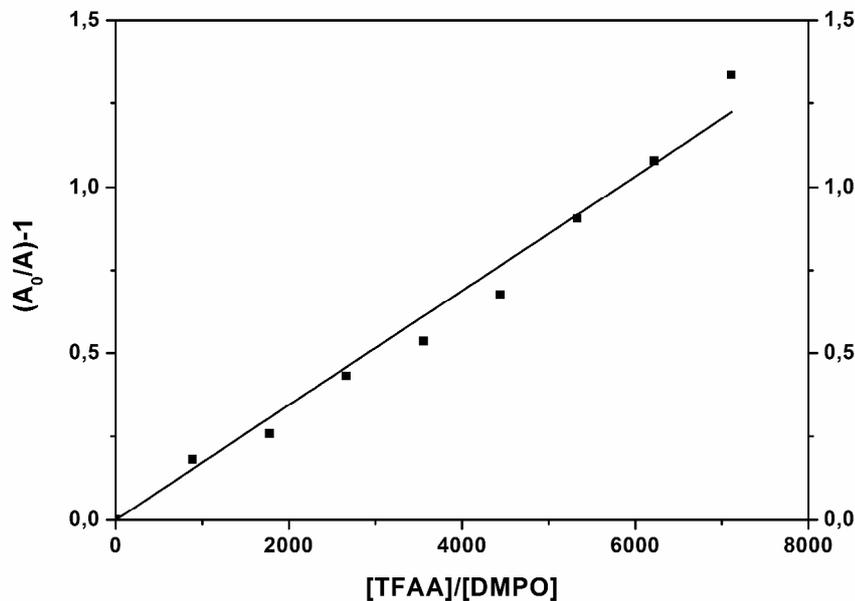


Abbildung 31: Auftragung von  $(A_0/A) - 1$  gegen das Konzentrationsverhältnis  $[TFAA]/[DMPO]$  bei pH 6,8. Der Wert von  $k_{\text{TFAA}} = 7,9 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  wurde durch Multiplikation der Steigung  $k_{\text{TFAA}}/k_{\text{DMPO}} = 1,72 \cdot 10^{-4}$  mit  $k_{\text{DMPO}}$  ermittelt. Nach Referenz [110].

Das Experiment wurde bei pH 1,6 wiederholt, um die Ergebnisse mit den Messungen für Essigsäure beim selben pH-Wert vergleichen zu können. Die Interpretation von allen Daten führt zur Steigung  $k_{\text{TFAA}}/k_{\text{DMPO}} = 1,58 \cdot 10^{-4}$  und damit zu  $k_{\text{TFAA}} = (7,3 \pm 0,2) \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Der Wert der Konstante deckt sich mit der Aussage von Maruthamuthu et al. [147], die besagt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit niedriger sein muss als  $1,0 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Erwähnenswert ist, dass der pH-Wert im Gegensatz zu AA nur einen geringen Einfluss auf die Geschwindigkeitskonstante hat. Das hängt wohl mit der Tatsache zusammen, dass die Säure sehr stark ist ( $\text{p}K_s = 0,23$ ) und bei beiden pH-Werten hauptsächlich deprotoniert in Form von  $\text{CF}_3\text{COO}^-$  vorliegt.

#### 4.3.2.2 AA als Kompetitor

Die bereits vorgestellten Experimente mit Essigsäure und Methanol als Referenz (Kapitel 4.3.1) werden zusätzlich noch von den Resultaten ergänzt, die mit DMPO erzielt wurden. Da Essigsäure eine schwache Säure ist, ist eine größere pH-Abhängigkeit zu erwarten als bei TFAA (vgl. Kapitel 4.3.2.1).

Der pH-Wert liegt nun etwas höher (anstatt 1,6 bei 2,6), was dazu führt, dass die Säure geringfügig mehr (1%) deprotoniert ist. Radikale sind Elektronenmangelverbindungen, welche durch die negative Ladungen stabilisiert werden können. Die unmittelbare Folge ist, dass  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  reaktiver für die  $\text{H}^\bullet$ -Abstraktion an der Methylgruppe als  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ist. Die Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{AA}}$  sollte damit folgerichtig ebenfalls höher sein.

In der Tat ist das auch der Fall. Die Geschwindigkeitskonstante hat bei pH 2,6 einen Wert von  $(4,2 \pm 0,3) \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  ( $k_{\text{AA}}/k_{\text{DMPO}} = 9,15 \cdot 10^{-3}$ ) und ist damit deutlich höher als der Wert der Konstante, der in Kapitel 4.3.1.1 ermittelt wurde.

#### 4.3.2.3 MSA, PFEESA und TFMSA als Kompetitor

Die Auftragungen von  $(A_0/A) - 1$  gegen das Konzentrationsverhältnis der jeweiligen Modellverbindung und DMPO,  $[\text{MV}]/[\text{DMPO}]$ , werden für MSA (pH 7,2) und für PFEESA (pH 7) in den Abbildungen 32 und 33 zur Verfügung gestellt. Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von MSA mit  $\text{HO}^\bullet$  sollte erwartungsgemäß im Bereich von AA liegen, für den Fall, dass die Säuregruppen keine Reaktivität aufweisen bzw. die  $\text{H}^\bullet$ -Abstraktion an der Methylgruppe überwiegt und damit geschwindigkeitsbestimmend ist.

Aus dem Verhältnis  $k_{\text{MSA}}/k_{\text{DMPO}} = 1,04 \cdot 10^{-2}$  kann  $k_{\text{MSA}} = (4,8 \pm 0,2) \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  berechnet werden. Dieses Ergebnis stimmt in etwa mit  $k_{\text{AA}} = (4,2 \pm 0,3) \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  überein und passt gut zum Literaturwert von Milne et al. ( $4,7 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) [148]. Olson und Fessenden berichteten einen niedrigeren Wert ( $(1,24 \pm 0,07) \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) [149]. Allerdings sind beträchtliche Unterschiede bei den Geschwindigkeitskonstanten nicht unüblich, da ihre Bestimmung sehr vom gewählten kinetischen Referenzsystem und dem verwendeten Messaufbau abhängig ist.

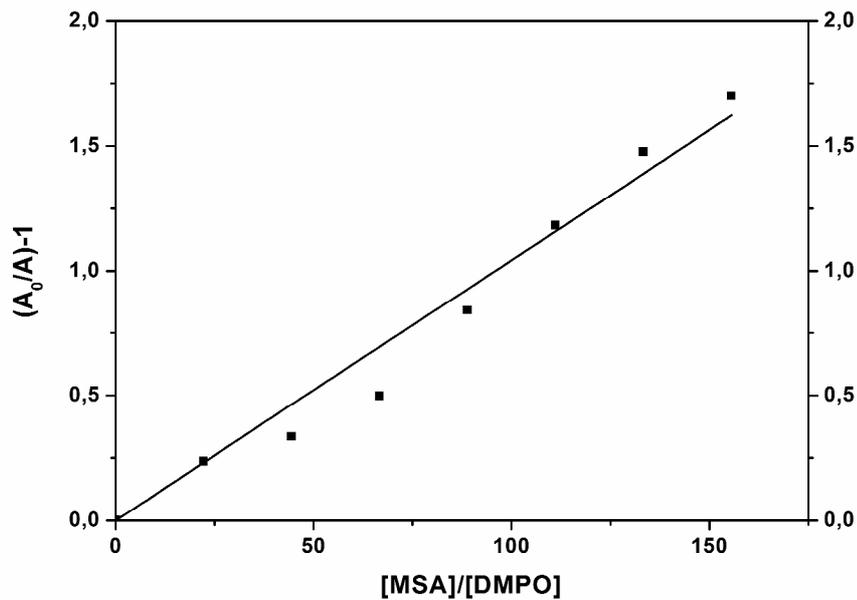


Abbildung 32: Auftragung von  $(A_0/A) - 1$  gegen das Konzentrationsverhältnis  $[MSA]/[DMPO]$  bei pH 7,2. Der Wert von  $k_{MSA} = (4,8 \pm 0,2) \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  wurde mithilfe der Steigung  $k_{MSA}/k_{DMPO} = 1,04 \cdot 10^{-2}$  ermittelt. Nach Referenz [110].

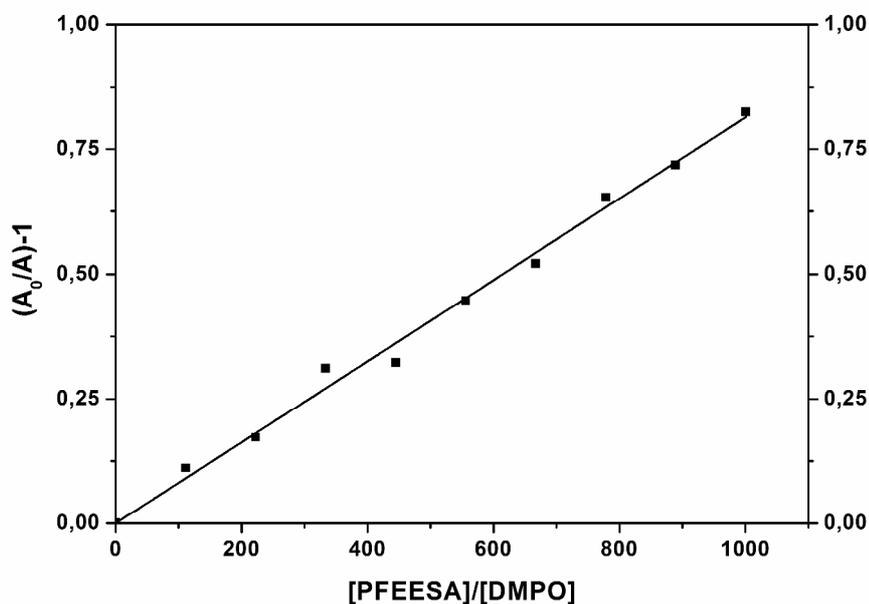


Abbildung 33: Auftragung von  $(A_0/A) - 1$  gegen das Konzentrationsverhältnis  $[PFEEESA]/[DMPO]$  bei pH 7. Der Wert von  $k_{PFEEESA} = (3,7 \pm 0,1) \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  wurde mithilfe der Steigung  $k_{PFEEESA}/k_{DMPO} = 8,13 \cdot 10^{-4}$  ermittelt. Nach Referenz [110].

In diesem Zusammenhang soll darauf hingewiesen werden, dass die Konstante des Übersichtsartikels von Buxton et al. [108],  $1,3 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , und der dazugehörige

Wert aus der Originalreferenz [150],  $(1,4 \pm 0,2) \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , um zwei Zehnerpotenzen zu hoch sein müssen.

Die Perfluor-(2-ethoxyethan)-sulfonsäure besitzt zwei funktionelle Gruppen, eine Ethergruppe und eine Sulfonsäuregruppe. Die dazugehörige Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{PFEEESA}} = (3,7 \pm 0,1) \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  basiert auf der Steigung  $k_{\text{PFEEESA}}/k_{\text{DMPO}} = 8,13 \cdot 10^{-4}$ .

Die Auftragung für die Trifluormethansulfonsäure ergibt eine Ausgleichsgerade mit der Steigung Null, auch wenn die Konzentration der TFMSA knapp unter der Löslichkeitsgrenze in Wasser gewählt wird. Offensichtlich ist die Säure bzw. die  $\text{SO}_3$ -Gruppe im Rahmen der Messempfindlichkeit inert. Es kann lediglich eine obere Grenze von  $1,0 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  für  $k_{\text{TFMSA}}$  angegeben werden.

#### 4.3.2.4 Diskussion der Ergebnisse

Tabelle 6 gibt eine Zusammenfassung der Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion der Modellverbindungen mit den  $\text{HO}^\bullet$ -Radikalen wieder. Um die Ergebnisse besser vergleichen zu können, wird als Ergänzung für jede MV ein relativer Reaktivitätsfaktor angegeben. Der Wert der Konstanten  $k_{\text{MSA}}$  wird hierbei willkürlich auf 100 festgelegt.

Die Reaktivität von Methansulfonsäure und Essigsäure ist annähernd gleich groß und ein Beweis dafür, dass nur das Wasserstoffatom der Methylgruppe durch das Hydroxylradikal abstrahiert wird. Das  $^\bullet\text{CH}_2\text{COOH}$ -Radikal ist einfach zu erzeugen und kann durch ESR-Spektroskopie mit und ohne Radikalfänger (siehe auch Kapitel 4.2) beobachtet werden, weil die Bildungsrate hoch ist und deshalb die Radikalkonzentration ebenfalls hoch ist. Für beide Verbindungen spielen die Sulfonsäure- und die Carboxygruppe ( $-\text{SO}_3\text{H}$  und  $-\text{COOH}$ ) nur eine untergeordnete Rolle bei der Reaktivität.

Die C–F-Bindung ist inert gegenüber dem Angriff von  $\text{HO}^\bullet$ , und damit können die Trifluormethylgruppen in Trifluoressigsäure und Trifluormethansulfonsäure als unreaktiv angesehen werden. Die Carbonsäuregruppe von TFAA kann zwar angegriffen werden, jedoch ist diese Reaktion etwa 30 bis 40 mal langsamer als die Abstraktion von der Methylgruppe.

Tabelle 6: Ermittelte Geschwindigkeitskonstanten für den radikalischen Angriff der Hydroxylradikale an den Modellverbindungen. Nach Referenz [110].

Modellverbindung	$pK_s$	Geschw.- Konstante $k_{MV} / M^{-1} s^{-1}$	pH	Literaturwerte $k_{MV} / M^{-1} s^{-1}$	pH	Reak- tivitäts- faktor <sup>(a)</sup>
MSA: $CH_3SO_3^-$	-1,9 <sup>[151, 152]</sup>	$(4,8 \pm 0,2) \cdot 10^7$	7,2	$4,7 \cdot 10^7$ <sup>[148]</sup> $1,24 \cdot 10^7$ <sup>[149]</sup>	6,4	100
AA: $CH_3COOH^{(b)}$	4,76 <sup>[132]</sup>	$(4,2 \pm 0,3) \cdot 10^7$	2,6	$1,6 \cdot 10^7$ <sup>[108]</sup> $8,5 \cdot 10^7$ <sup>[108]</sup>	1 $\geq 7$	88
AA: $CH_3COOH^{(b, c)}$	4,76 <sup>[132]</sup>	$(1,4 \pm 0,2) \cdot 10^7$	1,6	$1,6 \cdot 10^7$ <sup>[108]</sup> $8,5 \cdot 10^7$ <sup>[108]</sup>	1 $\geq 7$	29
PFEESA: $CF_3CF_2OCF_2CF_2SO_3^-$	–	$(3,7 \pm 0,1) \cdot 10^6$	7,0	–	–	8
TFAA: $CF_3COO^-$	0,23 <sup>[132]</sup>	$(7,9 \pm 0,2) \cdot 10^5$	6,8	$< 1,0 \cdot 10^6$ <sup>[147]</sup>	6,2	2
TFAA: $CF_3COO^-$	0,23 <sup>[132]</sup>	$(7,3 \pm 0,2) \cdot 10^5$	1,6	$< 1,0 \cdot 10^6$ <sup>[147]</sup>	6,2	2
TFMSA: $CF_3SO_3^-$	-5,9 <sup>[153]</sup> -14 <sup>[154]</sup>	$< 1,0 \cdot 10^5$	7,0	–	–	$< 0,2$

<sup>(a)</sup> Die Reaktivität von MSA wird willkürlich auf den Wert „100“ festgelegt.

<sup>(b)</sup> Die Geschwindigkeitskonstante  $k_{AA}$  ist pH-abhängig (siehe Literaturwerte).

<sup>(c)</sup> Experiment mit Methanol als Referenz. Alle anderen Ergebnisse wurden mit DMPO erzielt.

Es war aufgrund seiner Reaktionsträgheit nicht möglich, die Reaktion von TFMSA zu messen. Der Reaktivitätsfaktor ist deshalb kleiner als 0,2. Zwei mögliche TFAA-Degradationswege werden in Abbildung 34a aufgezeigt.

Um zwischen den beiden Mechanismen unterscheiden zu können, bleibt anzumerken, dass die homolytische Abstraktion des Wasserstoffatoms der Säuregruppe aktiviert ist, wobei allerdings Säuren leicht deprotoniert werden können. Sogar im stark sauren Milieu (pH 1,6) liegt das Gleichgewicht von TFAA auf der Seite der dissoziierten Säure. Aufgrund der stark oxidierenden Eigenschaften der Hydroxylradikale mit einem Standardreduktionspotenzial von 2,31 V [46] ist der erste Schritt wohl eher eine Charge-Transfer-Reaktion vom Carboxylat zum Hydroxylradikal gefolgt von einer  $CO_2$ -Eliminierung.

Anschließend kann das übrig gebliebene  $F_3C^\bullet$ -Radikal mit einem zweiten Molekül  $HO^\bullet$  zu Trifluormethanol abgefangen werden. Wie alle primären und sekundären Perfluoralkohole eliminiert  $CF_3OH$  in einer endothermen Reaktion Fluorwasserstoff und bildet dabei Carbonylfluorid ( $CF_2O$ ). Die Energiebarriere für diese Reaktion ist allerdings ziemlich hoch ( $167 \pm 13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) und ab-initio-Berechnungen haben er-

geben, dass diese Reaktion, zumindest in der Gasphase bei Raumtemperatur, vernachlässigbar ist [155]. Niedrigtemperatur-Brennstoffzellen werden allerdings bei höheren Temperaturen (mind. 80 °C) betrieben, sodass diese Reaktion durchaus im Zellbetrieb von Relevanz sein kann.

Bei der Durchführung von Radikalfängeruntersuchungen bei Raumtemperatur haben Danilczuk et al. bereits die Bildung von MNP/F- und MNP/OCF<sub>2</sub>R-Addukten beobachtet [13]. Dies stellt einen möglichen Widerspruch für den Fall dar, dass die oben genannte Reaktion tatsächlich zu vernachlässigen ist. Ohne die Bildung von CF<sub>2</sub>O sollten weder <sup>•</sup>OCF<sub>2</sub>R-Radikale noch HF in wässriger Lösung vorhanden sein. Es bleibt weiterhin festzuhalten, dass in dieser Arbeit (ebenfalls bei Raumtemperatur) keine Primär- oder Sekundärradikale von TFAA nachgewiesen werden konnten.

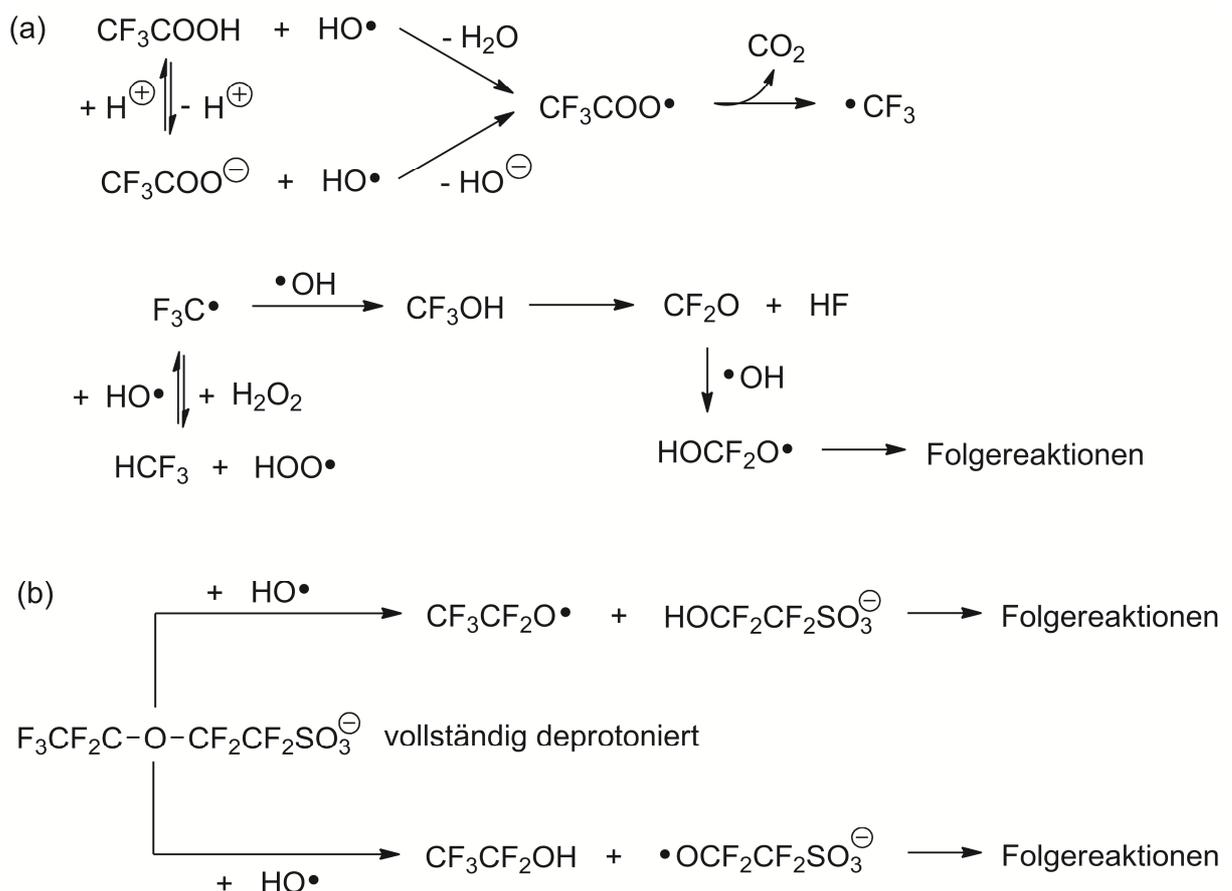


Abbildung 34: Mögliche Reaktionen des radikalischen Angriffs der Hydroxylradikalen an Carbonsäure- und Ethergruppen. a) Decarboxylierung von TFAA unter Bildung des sehr reaktiven F<sub>3</sub>C<sup>•</sup>-Radikals, welches sofort Folgereaktionen eingeht [13]. b) Radikalischer C–O-Bindungsbruch von PFEEESA und mögliche Folgereaktionen unter Bildung eines Alkohols und einer Hydroxysulfonsäure [156].

Die oxidative Decarboxylierung ist in der Wissenschaft wohlbekannt als Curtin-Healy-Mechanismus [7, 38], der im Englischen auch unter „*unzipping mechanism*“ bekannt ist, weil jedes  $\text{HO}^\bullet$  die Kohlenstoffkette um eine  $\text{CF}_2$ -Einheit verkürzt [6].

Im Prinzip ist dieses Reaktionsschema auch für AA denkbar, aber die Abstraktion des Wasserstoffs von der Methylgruppe sollte bevorzugt sein, da die Radikaladdukte von DMPO bzw. MNP und  $^\bullet\text{CH}_2\text{COOH}$  im Rahmen dieser Forschungsarbeit nachgewiesen werden konnten (Kapitel 4.2).

Für Trifluormethansulfonsäure ist die Sachlage noch etwas kontroverser. Von einer japanischen Arbeitsgruppe wurde berichtet, dass die perfluorierte Sulfonsäure  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_8\text{SO}_3\text{H}$  auch unter sehr extremen Bedingungen (6–24 Std., 15%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , kat.  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  und  $100^\circ\text{C}$ ) keine Degradation aufweist [156]. Theoretische Berechnungen der gleichen Arbeitsgruppe kommen weiterhin zu dem Ergebnis, dass die Charge-Transfer-Reaktion von  $-\text{SO}_3^-$  zu  $\text{HO}^\bullet$  so stark endotherm ist, dass die Sulfonsäuregruppe inert ist [156]. Dieser Befund deckt sich mit dem Ergebnis dieser Arbeit für TFMSA. Beide Modellverbindungen können miteinander verglichen werden, da sie sich nur in der Länge der Perfluoralkankette unterscheiden und die Anzahl der  $\text{CF}_2$ -Einheiten keinen Einfluss auf die Reaktivität haben. Da die Geschwindigkeitskonstante aufgrund der Reaktionsträgheit der MV nicht bestimmt werden konnte, kann davon ausgegangen werden, dass die Sulfonsäuregruppe inert ist oder zumindest so langsam abgebaut wird, dass sie für die Degradation der Polymermembran keine entscheidende Rolle spielt.

Schiraldi et al. haben ebenfalls keine Beweise gefunden, dass die Sulfonsäuregruppe mit  $\text{HO}^\bullet$ -Radikalen reagiert [60]. Im Gegensatz hierzu berichteten Danilczuk et al. das Abfangen eines Kohlenstoff-zentrierten Radikals von TFMSA durch DMPO und MNP, wobei jeweils die  $\text{F}^\bullet$ - und die  $^\bullet\text{OCF}_2\text{R}$ -Addukte nachgewiesen werden konnten [13]. Aufgrund dieser widersprüchlichen Aussagen bedarf es weitere klärende Experimente, um den Sachverhalt näher zu beleuchten.

Perfluor-(2-ethoxyethan)-sulfonsäure wurde eingesetzt, um die Seitenkette der Nafion<sup>®</sup>-Membran nachzuahmen. Sie enthält eine Ethergruppe in der Mitte der Kohlenstoffkette. Der Vergleich der Reaktivitäten der eingesetzten Modellverbindungen zeigt, dass die C–O-Bindungsspaltung durch den Angriff eines Hydroxylradikals annähernd fünf mal schneller abläuft als die oben bereits angesprochene

Decarboxylierung. Das widerspricht zum Teil den getroffenen Aussagen von Schiraldi et al., die u. a. behaupten, dass die Ethergruppen nicht so reaktiv sind wie die Carboxylatgruppen.

In Anlehnung an Referenz [156] wird ein möglicher Degradationspfad für TFMSA in Abbildung 34b vorgestellt. Die beiden Kohlenstoffatome, die benachbart zum Sauerstoffatom liegen, sind elektronenarm, was dazu führt, dass die C–O-Bindungen schwach sind. HO• kann an einem der beiden möglichen Kohlenstoffatome in einer konzertierten Reaktion, unter Ausbildung einer neuen C–O-Bindung und einer homolytischen Spaltung der Etherbindung, angreifen. Die Produkte sind ein Alkohol und eine Hydroxysulfonsäure. Beide Verbindungen können in Folgereaktionen weiter umgesetzt werden.

Modellverbindungen mit Ethergruppen – wie z. B. CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>O(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H und ähnliche Strukturen – unterliegen der Degradation durch HO• durch die Spaltung der Ethergruppen [60, 156, 157]. Im Gegensatz hierzu ist bei den perfluorierten Sulfonsäuren ohne Ethergruppen, also wie bei der oben bereits angesprochenen Verbindung CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>8</sub>SO<sub>3</sub>H, kein radikalischer Abbau durch Hydroxylradikale zu verzeichnen [156]. Der vorgeschlagene Mechanismus in Abbildung 34b scheint richtig zu sein, da CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OCF<sub>2</sub>COOH mittels <sup>19</sup>F-NMR-Spektroskopie nachgewiesen wurde (siehe Gleichungen 60 und 61) [156]. Weiterhin wurden die radikalischen Spezies •OCF<sub>2</sub>R und •OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>R sowie HF bei Radikalfängeruntersuchungen mit PFEEISA gefunden, was den vorgeschlagenen Mechanismus unterstützt [13].



Carbonsäuregruppen sind nur in geringen Mengen, bedingt durch den Herstellungsprozess der Polymermembranen, vorhanden. Weiterhin kann aufgrund der vorgestellten Ergebnisse die höhere Reaktivität den Ethergruppen zugeschrieben werden. Sie können deshalb als hauptverantwortlich für die Degradation der Brennstoffzellen-Membran gemacht werden. In vielen kommerziellen Polymeren, wie z. B. Nafion<sup>®</sup>, ist mehr als eine Ethergruppe pro Seitenkette enthalten, was noch ungünstiger ist. Das Quellverhalten der Membran hängt stark von der Ionen austauschenden Gruppe ab und hängt im Normalfall nicht von der perfluorierten Struktur des Polymers ab [158]. Infolgedessen sollte eine Reduzierung der Anzahl der

Ethergruppen im Polymer das Quellverhalten und damit auch die Protonenleitfähigkeit nicht beeinflussen, während die chemische Stabilität ansteigen sollte.

In einer anderen Arbeit von Danilczuk et al. [53] wurde dieser Ansatz näher untersucht, indem die Stabilität von Nafion<sup>®</sup>, stabilisiertem Nafion<sup>®</sup>, einem Polymer von 3M mit einer Ethergruppe pro Seitenketteneinheit und einer Aquivion<sup>™</sup>-Membran mit ebenfalls einem –C–O–C–Fragment miteinander verglichen wurde. Das stabilisierte Nafion<sup>®</sup>-Ionomer war etwas besser als die unstabilisierte Variante. Die anderen beiden Membranen zeigen eine ähnliche Stabilität, sind aber in etwa um den Faktor 20 reaktionsträger verglichen mit Nafion<sup>®</sup> und damit deutlich stabiler. Studien mit Nafion<sup>®</sup>- und Hyflon<sup>®</sup>-Membranen zeigen, dass das Fehlen des –O–CF<sub>2</sub>–CF(CF<sub>3</sub>)–Fragments in Hyflon<sup>®</sup> seine höhere Seitenkettenstabilität erklären kann [157]. Weiterhin konnte herausgefunden werden, dass der radikalische Abbau von Nafion<sup>®</sup> durch Etherspaltung bevorzugt am Ende der Seitenkette anstatt an der –OCF<sub>2</sub>–Gruppe in der Nähe der Polymerhauptkette stattfindet [157]. Diese Aussage ist wiederum in Einklang mit dem aufgestellten Mechanismus in Referenz [156]. Dort wird hervorgehoben, dass der C–O-Bindungsbruch nahe der –SO<sub>3</sub><sup>–</sup>–Gruppe bevorzugt ist (Gleichungen 60 und 61).

#### **4.4 *In-operando*-Messungen mit der Miniaturbrennstoffzelle**

In diesem Abschnitt werden die experimentellen Ergebnisse mit der in Kapitel 3.3.1 vorgestellten Miniaturbrennstoffzelle präsentiert und diskutiert. Mit den *in-operando*-Messungen können die Vorgänge an der Elektrode während des Zellbetriebs näher beleuchtet werden. Bei den chemisch sehr stabilen perfluorierten Polymerelektrolytmembranen kann im Gegensatz zu den polyaromatischen Membranen davon ausgegangen werden, dass die Radikalbildung auf der Katalysatoroberfläche und nicht auf der Oberfläche der Membran stattfindet. In erster Linie sollte hierbei das an der jeweiligen Elektrode vorliegende Potenzial bzw. die Zellspannung eine entscheidende Rolle spielen.

Um überprüfen zu können, wie die Radikalbildung an der Platinelektrode mechanistisch gesehen vonstattengeht, werden Isotopenexperimente herangezogen. In einer Versuchsreihe wird das H<sub>2</sub>-Gas der Anode durch D<sub>2</sub> ersetzt. Bei anderen

Experimenten wird der enthaltene Wasserstoff der wässrigen Radikalfängerlösung und der Sulfonsäuregruppen der Membran durch Deuterium ausgetauscht.

Alle im Kapitel 4.4 vorgestellten Resultate sind auf Raumtemperaturmessungen zurückzuführen (20–25°C). Die Stromdichten der Miniaturbrennstoffzelle sind mit maximal 30–50 mA·cm<sup>-2</sup> bei hoher Gasbefeuchtung (> 90% RH) sehr niedrig. Bei sehr trockenen Bedingungen (20% RH) waren die Ströme um bis zu einer Größenordnung kleiner. Bedingt durch den geringen Umsatz, wirkt sich die exotherme Zellreaktion nur in zu vernachlässigendem Ausmaß auf die Temperatur aus. Bei geschlossenem Stromkreis ist lediglich mit einer Temperaturerhöhung von 1–2°C zu rechnen. Bei Stromlosigkeit, d. h. unter OCV-Bedingungen, kann keine Temperaturerhöhung festgestellt werden. Die für eine Brennstoffzelle ungewöhnlich niedrige Stromdichte hat mehrere Ursachen. Ist die Befeuchtung der Gase zu gering, führt das im Laufe der Zeit zur Austrocknung der Membran, was zu einer geringeren Protonenleitfähigkeit und zu niedrigeren Strömen führt. Weiterhin ist die Zelle nicht für hohe Stromdichten konzipiert. Der Kontakt zwischen der Membran und den Katalysatorpartikeln ist vermutlich nur sehr mangelhaft, wodurch sowohl die elektrische als auch die ionische Leitfähigkeit niedrig ist.

#### 4.4.1 Bildung von DMPO/H und POBN/H

Die Bildung des H<sup>•</sup>-Addukts mit den Radikalfängern DMPO und POBN wird kontrovers diskutiert, da es zwei mögliche Reaktionspfade gibt [9, 31, 159]. Im Folgenden werden die beiden Möglichkeiten für DMPO exemplarisch aufgezeigt. Für POBN gelten die gleichen Überlegungen in analoger Weise, auch wenn dies nicht explizit im Text und in Abbildung 35 Erwähnung findet.

Es besteht die Möglichkeit, dass DMPO elektrochemisch an der Elektrode zur anionischen Spezies DMPO<sup>•-</sup> reduziert wird, welche anschließend in wässriger Umgebung zu DMPO/H protoniert werden kann (Abbildung 35a). Falls diese Reaktionsfolge von Relevanz ist, sollte sie prinzipiell an der Kathode bei geschlossenem Stromkreis eine größere Rolle spielen, da dort konträr zur Anode reduktive Bedingungen vorherrschen. Dieser Reaktionspfad kann nicht als Beweis für das Vorhandensein von H<sup>•</sup> angesehen werden. Ein zweiter Reaktionsweg schlägt vor, dass in wässriger Umgebung zuerst die Protonen der Oxoniumionen an der Elektrode zu

H<sup>•</sup>-Atomen reduziert und auf Platin adsorbiert werden. Alternativ kann die Bildung von Pt–H auch über die dissoziative Chemisorption von H<sub>2</sub> erfolgen. Der adsorbierte Wasserstoff kann dann vom Radikalfänger unter Bildung von DMPO/H abgefangen werden (Abbildung 35b). Wird das H<sup>•</sup>-Addukt des Radikalfängers auf diese Art und Weise gebildet, müssen zwingend H<sup>•</sup>-Atome vorhanden sein.

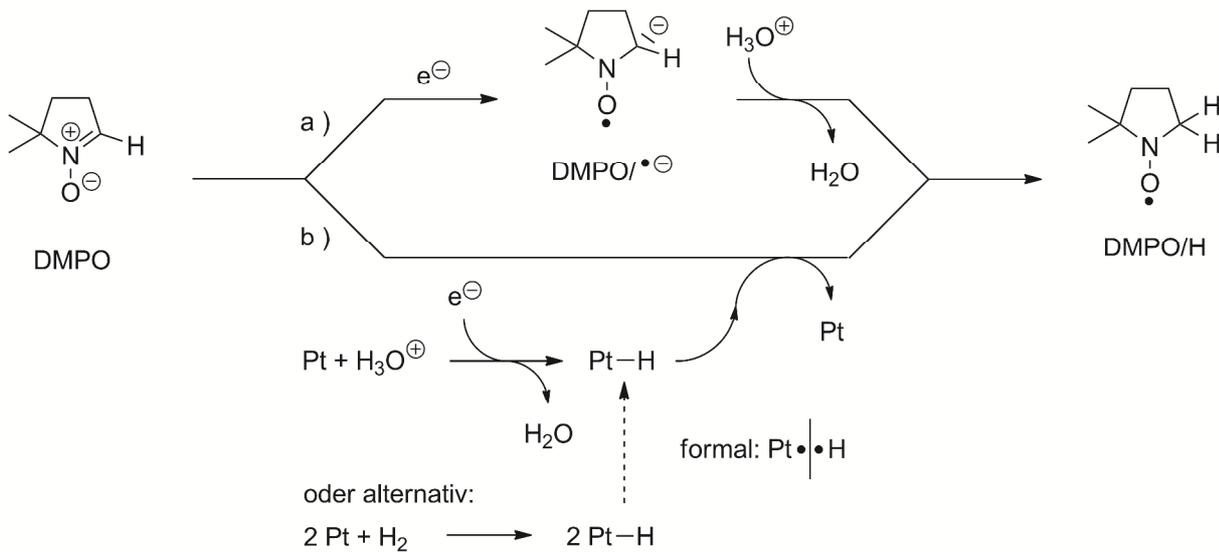


Abbildung 35: Möglichkeiten für die Bildung von DMPO/H. a) DMPO wird elektrochemisch zum Radikalanion reduziert und in wässriger Umgebung protoniert. b) Protonen (Oxoniumionen) werden an der Pt-Elektrode zu H<sup>•</sup>-Atomen reduziert und adsorbiert. Alternativ ist auch die dissoziative Chemisorption von H<sub>2</sub> denkbar. In beiden Fällen wird der adsorbierte Wasserstoff (Pt–H) durch den Radikalfänger DMPO abgefangen. Für POBN gelten entsprechende Überlegungen.

Panchenko et al. kommen zu dem Ergebnis, dass der Radikalfänger POBN zum Radikalanion reduziert wird [9]. Die Experimente hatten gezeigt, dass die Versorgung der Anode der Miniaturbrennstoffzelle mit H<sub>2</sub> oder D<sub>2</sub> immer zum POBN/H-Addukt führt. Wird der Radikalfänger jedoch in schwerem Wasser (D<sub>2</sub>O) gelöst, kann das POBN/D-Addukt mittels ESR detektiert werden. Diese experimentellen Befunde sprechen für den in Abbildung 35a vorgestellten Mechanismus, da das H<sup>•</sup>-Addukt (D<sup>•</sup>-Addukt) offensichtlich durch Protonierung (Deuterierung), verursacht durch das an der Elektrode vorhandene (schwere) Wasser, und nicht durch H<sup>•</sup>-Abstraktion (D<sup>•</sup>-Abstraktion) vom Platinkatalysator durch POBN gebildet wird.

Bei DMPO spricht hingegen viel dafür, dass für die Produktion von DMPO/H tatsächlich H<sup>•</sup>-Atome vorhanden sein müssen. Endo et al. konnten durch ESR-Untersuchungen mittels einer elektrochemischen Zelle zeigen, dass DMPO/H durch die Reaktion von elektrochemisch erzeugten H<sup>•</sup>-Atomen und DMPO zustande kommt [159]. Weiterhin haben Danilczuk et al. das DMPO/D-Addukt nachgewiesen, nachdem sie die Anode der Brennstoffzelle mit D<sub>2</sub> versorgt hatten [31]. Bei nicht deuteriertem Umgebungswasser ist die Bildung des Radikaladdukts nur möglich, falls D<sup>•</sup>-Atome auf der Elektrode vorhanden sind. Für DMPO sollte deshalb der Mechanismus nach Abbildung 35b der entscheidende oder zumindest der dominierende Reaktionspfad sein.

#### 4.4.1.1 Ergebnisse für DMPO/H

Bei den Isotopenexperimenten mit Wasserstoff und Deuterium wurde für jede Messreihe eine neue CCM verwendet. Besonders wichtig ist diese Herangehensweise bei den Deuterium-Messungen. Nur so kann sichergestellt werden, dass der Austausch des Wasserstoffs durch Deuterium möglichst vollständig erfolgt (–SO<sub>3</sub>D in der Membran und D<sub>2</sub>O bei der Radikalfängerlösung) und es zu keiner Kontamination durch Protonen oder durch H<sub>2</sub>O aus vorangegangenen Experimenten kommt.

Bei geöffnetem Stromkreis konnten an der Anode keine Radikale beobachtet werden. Im Folgenden werden die Ergebnisse bei geschlossenem Stromkreis vorgestellt. Zwischen dem Start der Gasversorgung und dem Schließen des Stromkreises liegen jeweils 1–2 Minuten.

Abbildung 36 zeigt zwei typische DMPO/H-Spektren, welche durch Auftragung von 2 µL 3 M DMPO-Lösung auf der Anodenseite der CCM erhalten wurden. Das obere Spektrum zeigt eine Messung, bei der die Membran zuvor in Wasser eingelegt und die verdünnte DMPO-Lösung mit H<sub>2</sub>O hergestellt wurde. Die Hyperfeinkopplungskonstanten ( $a_N = 16,1$  G,  $2a_H = 21,7$  G) sind in sehr guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten [31, 159]. Die entsprechende Simulation ist im mittleren Spektrum wiedergegeben. Das untere Spektrum wurde mit den gleichen Messparametern aufgenommen, jedoch wurde die Membran vorher fünf Tage lang in 2 M D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (96–98%, in D<sub>2</sub>O, 99,5 Atom% D) eingelegt, um die Protonen der in der Membran enthaltenen Sulfonsäuregruppen durch Deuteronen zu ersetzen. Die Ver-

dünnung der Radikalfängerlösung auf 3 M erfolgte mit  $D_2O$  (99,9%). Die Gasversorgung der Zelle wurde in beiden Fällen mit befeuchtetem  $H_2$  an der Anode und  $O_2$  an der Kathode bewerkstelligt. Der Austausch von Wasserstoff durch Deuterium im Lösungsmittel und in den Sulfonsäuregruppen der Membran hatte keinen messbaren Einfluss auf das Spektrum. Es konnte lediglich das Wasserstoffaddukt  $DMPO/H$  detektiert werden. Falls das  $DMPO$  an der Elektrode zum Radikalanion  $DMPO^{\bullet-}$  reduziert und vom Umgebungswasser  $D_2O$  deuteriert werden würde, sollte im unteren Spektrum das  $DMPO/D$ -Addukt sichtbar werden. Da dies nicht geschehen ist, bleibt als Möglichkeit nur noch das Abfangen von Wasserstoff- oder Deuteriumatomen durch den Radikalfänger übrig.

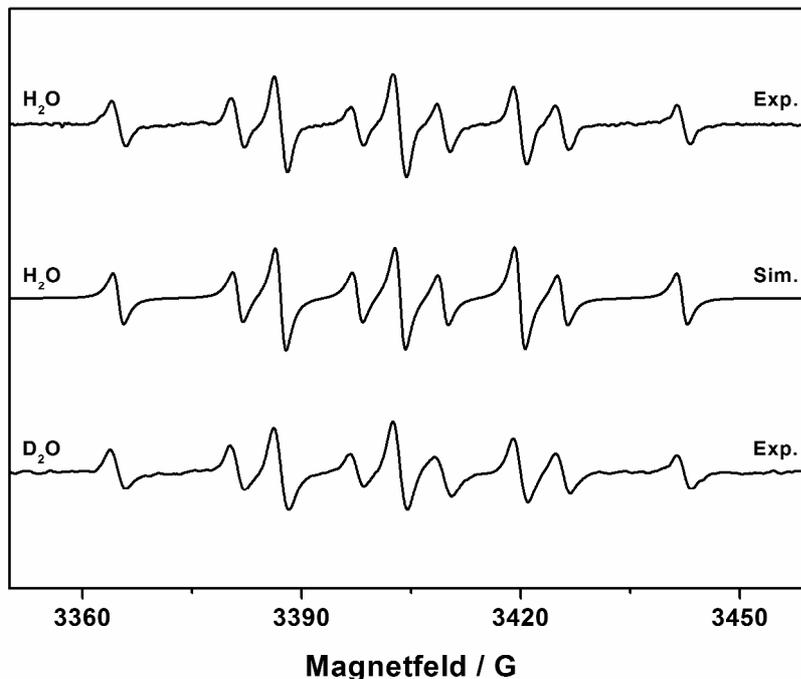


Abbildung 36: ESR-Spektren des  $DMPO/H$ -Addukts auf der Anodenseite einer CCM mit Nafion<sup>®</sup> 117 bei geschlossenem Stromkreis ( $U_{Zelle} = 0$  V). Die Platinbeladung (Pt black) ist auf der Anode  $0,81 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  und auf der Kathode  $0,80 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Die Gase  $H_2$  und  $O_2$  sind bei Raumtemperatur auf 95% relativ befeuchtet. Das obere Spektrum ist mit einer protonierten Membran und  $DMPO$  in  $H_2O$  aufgenommen. Darunter befindet sich die dazugehörige Simulation. Bei der Aufnahme des unteren Spektrums ist der Wasserstoff weitgehend durch Deuterium ersetzt ( $-SO_3D$  und  $D_2O$ ).

Abbildung 37 zeigt ein überlagertes Spektrum, welches sich aus den beiden Radikalfängeraddukten  $DMPO/H$  und  $DMPO/D$  zusammensetzt. Die Mess-

bedingungen entsprechen denen aus Abbildung 36, allerdings wurde an der Anode  $D_2$  anstatt  $H_2$  eingesetzt. Als Lösungsmittel für den Radikalfänger diente  $H_2O$  und die Sulfonsäuregruppen der Membran waren protoniert ( $-SO_3H$ ). Die durch Simulation ermittelten Hyperfeinkopplungskonstanten für DMPO/D sind  $a_N = 16,1$  G,  $a_H = 21,7$  G und  $a_D = 3,3$  G. Sie entsprechen den Literaturangaben von Danilczuk et. al. [31] in sehr guter Übereinstimmung ( $a_N = 15,5$  G,  $a_H = 21,8$  G und  $a_D = 3,2$  G). Im Gegensatz zu dem Befund, der in Abbildung 36 zu sehen ist, zeigt sich nun der Einfluss des Deuteriums. Es wird mit 31% Anteil das DMPO/D-Addukt gebildet, der überwiegende Anteil ist jedoch auch weiterhin DMPO/H.

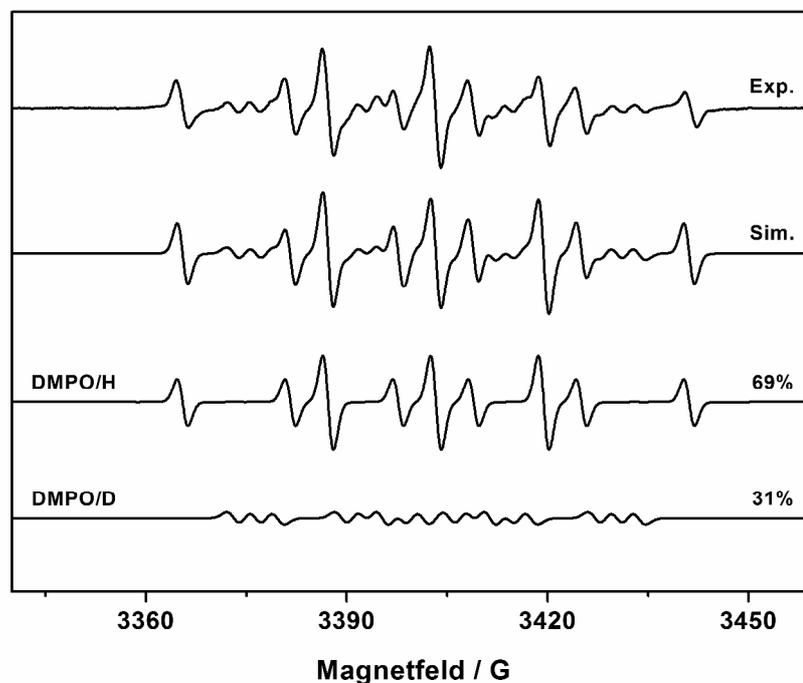


Abbildung 37: ESR-Spektren auf der Anodenseite einer CCM mit Nafion® 117 bei geschlossenem Stromkreis ( $U_{Zelle} = 0$  V). Zu sehen ist das überlagerte Spektrum – bestehend aus den Radikalfängeraddukten DMPO/H und DMPO/D – sowie die dazugehörigen Simulationen. Die Platinbeladung (Pt black) ist auf der Anode  $0,81$   $mg \cdot cm^{-2}$  und auf der Kathode  $0,80$   $mg \cdot cm^{-2}$ . Die Anode wird mit Deuterium versorgt. Die Gase  $D_2$  und  $O_2$  sind bei Raumtemperatur auf 95% relativ befeuchtet.

Die Ergebnisse der beiden Abbildungen sprechen für den Mechanismus nach Abbildung 35b. Die Bildung von DMPO/D, sichtbar im überlagerte Spektrum in Abbildung 37, kann als Beweis angesehen werden, dass tatsächlich an der Platinelektrode adsorbiertes Wasserstoff/Deuterium mit dem Radikalfänger reagiert. In

diesem Fall haben die nachgewiesenen Deuteriumatome ihren Ursprung vom an der Anode eingesetzten Reaktandgas  $D_2$ . Die in Form von DMPO/H nachgewiesenen  $H^\bullet$ -Atome stammen ebenfalls von der Elektrode, verursacht durch das saure Membranwasser und die wässrige ( $H_2O$ ) Radikalfängerlösung. Die Begründung hierzu wird in den folgenden Textabschnitten geliefert.

Unklar bleibt zunächst, warum das DMPO/D-Addukt nur zu 31% gebildet wird, während zum überwiegenden Anteil von 69% das DMPO/H-Addukt auftritt, obwohl der Reduktionsmechanismus, der zum  $H^\bullet$ -Addukt führt, durch die Experimente ausgeschlossen werden konnte. Der Befund entspricht bis auf eine Abweichung von 1% der Intensitätsverteilung, die von Danilczuk et al. bei geschlossenem Stromkreis bestimmt wurde (32% DMPO/D und 68% DMPO/H; Abbildung 5b in Ref. [31]). Das Intensitätenverhältnis zwischen dem  $H^\bullet$ - und dem  $D^\bullet$ -Addukt kann aus diesem Grund als bestätigt und reproduzierbar angesehen werden.

Als Begründung für das Auftreten von DMPO/H hat dieselbe Arbeitsgruppe in ihrer Veröffentlichung die Reduktion von Oxoniumionen zu Wasserstoffatomen und Wasser angenommen.



Die Autoren geben aber zu bedenken, dass das Potenzial für die Reduktion von  $H_3O^+$  bei über 2 V liegt [31], was ihre Argumentation wieder stark abschwächt, da solche Potenziale in der Brennstoffzelle im Regelbetrieb nicht auftreten können. Diese Betrachtung vernachlässigt aber vollkommen die Beteiligung des Platinkatalysators auf dem der Wasserstoff chemisorbiert wird (siehe Reaktionsgleichung 64). Es ist zudem unwahrscheinlich, dass der atomare Wasserstoff von der Platinoberfläche, wie in Gleichung 62 angedeutet, desorbiert, denn die benötigte Desorptionsenergie ist mit rund 2,5 eV [160] ( $\sim 240 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) viel zu hoch. Experimentelle Werte für die Bindungsenergie von Pt(111)–H liegen im Bereich zwischen 2,456 und 2,643 eV, während theoretische Berechnungen Energien im Bereich von 2,16 bis 2,64 eV liefern [160]. Zudem sind Wasserstoffatome stark hydrophob und besitzen deshalb ein geringes Bestreben in Lösung zu gehen.

Es ist bekannt, dass im Potenzialbereich unter 0,4 V chemisorbierter Wasserstoff auf der Platinoberfläche existiert [161]. Da das absolute Potenzial der Anode immer unterhalb 0,4 V liegt, ist die Platinoberfläche sowohl bei geöffnetem als auch bei ge-

geschlossenem Stromkreis immer mit Wasserstoffatomen besetzt. Zykelvoltammetrische Untersuchungen mit einer Platinmohr- und einer Ketjenblack-geträgerten Platinelektrode (Pt/C) bestätigen diesen Befund [28]. Während der Messungen wurden die MEAs mit gesättigtem Stickstoff auf der Arbeitselektrode und mit gesättigtem Wasserstoff auf der Gegenelektrode überströmt [28]. Die Chemisorption von H<sub>2</sub> auf Platin verläuft bei der gegebenen Wasserstoffatmosphäre über einen dissoziativen Adsorptionsmechanismus.



Den Befund aus Abbildung 37 kann die obige Reaktion nicht erklären, da bei diesem Experiment kein gasförmiger Wasserstoff vorhanden ist. Es muss deshalb noch eine weitere Möglichkeit für die Bildung von Pt–H geben: In saurer Umgebung kann chemisorbierter Wasserstoff nach Gleichung 64 an der Elektrode gebildet werden.



Bei geschlossenem Stromkreis ist diese Reaktion an der Kathode einleuchtend, da ständig Elektronen von der Anode nachgeliefert werden. Hingegen ist an der Anode aufgrund des abwandernden Stromflusses mit nur wenig Elektronen zu rechnen. Nach dem Anschließen der Gase und vor dem Schließen des Stromkreises sollten im Gleichgewicht unter OCV-Bedingungen aber genügend Elektronen vorhanden sein. Die adsorbierten Wasserstoffatome müssen dann aber sofort mit dem an der Elektrode vorhandenen DMPO reagieren, denn das Gleichgewicht von Reaktion 64 wird mit fortschreitender Betriebsdauer durch den Abtransport der Elektronen zur Kathode immer weiter auf die linke Seite der Desorption verschoben. Es bleibt dann noch zu klären, warum bei geöffnetem Stromkreis keine H<sup>•</sup>-Atome detektiert werden konnten. Spätere Ergebnisse werden jedoch zeigen, dass der Nachweis der H<sup>•</sup>-Addukte vom Elektrodenpotenzial abhängig ist (siehe Abbildungen 39 und 41). Insofern stellt das beobachtete Verhalten keinen Widerspruch dar.

Die Reaktion nach Gleichung 64 steht in direkter Konkurrenz mit der Adsorption des an der Anode eingesetzten Deuteriums (analog Reaktion 63, nur für D<sub>2</sub> anstatt für H<sub>2</sub>).



Die entsprechende Reaktion nach Gleichung 64 ist für Deuterium ebenfalls denkbar, sodass im ersten Schritt  $\text{DH}_2\text{O}^+$  gebildet wird, was letztendlich auch zur Bildung von  $\text{D}_2\text{O}$  führen sollte (Gleichungen 66–69).



Das gemeinsame Auftreten der Addukte DMPO/D und DMPO/H lässt sich mit dieser Argumentation nun schlüssig erklären. Zusätzlich konnte beobachtet werden, dass vermehrt DMPO/D gebildet wird, wenn in Ergänzung zur  $\text{D}_2$ -Versorgung an der Anode eine Radikalfängerlösung in  $\text{D}_2\text{O}$  und/oder eine Membran mit überwiegend deuterierten Sulfonsäuregruppen verwendet wird. Diese Tatsache kann als ein weiteres Indiz für die Richtigkeit der These angesehen werden, da sich dadurch die Anzahl der adsorbierten Deuteriumatome auf der Platinoberfläche erhöht, was zu mehr DMPO/D-Addukten im Vergleich zu DMPO/H führt. Wird auf der Anode  $\text{H}_2$  zur Gasversorgung eingesetzt, so ist vermutlich die Konzentration an DMPO/H so hoch, dass dieses ausschließlich im Spektrum sichtbar wird, auch wenn  $\text{D}_2\text{O}$  für die Radikalfängerlösung und eine Membran mit  $-\text{SO}_3\text{D}$ -Gruppen verwendet wird. Die Konzentration des DMPO/D-Addukts ist dann so niedrig, dass sie unterhalb der Nachweisgrenze der ESR-Spektroskopie liegt.

In Ergänzung zu den ESR-Messungen wurde das Oxidations- und Reduktionsverhalten von DMPO durch zykovoltammetrische Messungen untersucht. Es wurden diverse Experimente in Dichlormethan ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) und in Wasser durchgeführt. Der mögliche Potenzialbereich ist vom verwendeten Lösungsmittel abhängig, da dieses je nach Potenzial selber oxidiert oder reduziert werden kann. Der Messbereich ist für  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  auf etwa  $\pm 2$  V und bei Wasser auf ca.  $\pm 1$  V beschränkt.

Abbildung 38 zeigt zwei Zykovoltammogramme von DMPO in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Innerhalb des möglichen Potenzialfensters konnte keine Reduktion zu  $\text{DMPO}^{\bullet-}$  festgestellt werden, was als Bestätigung angesehen werden kann, dass der Mechanismus nach Abbildung 35a irrelevant ist.

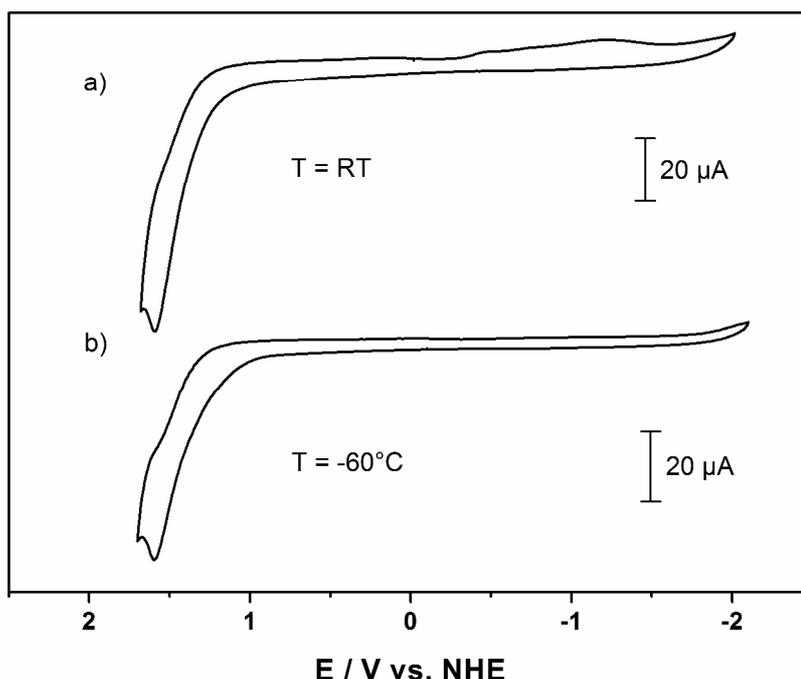


Abbildung 38: Zyklovoltammogramme von DMPO in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei einer Vorschubgeschwindigkeit von  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Als Leitsalz wurde Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat ( $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ ) verwendet. a) Messung bei Raumtemperatur. b) Messung bei  $-60^\circ\text{C}$ .

Die Messungen zeigen weiterhin, dass sich DMPO bei relativ hohen Potentialen ab ca.  $1,0 \text{ V}$  gegen NHE oxidieren lässt. Das Strommaximum tritt erst bei  $1,6 \text{ V}$  auf. Das dabei gebildete Radikalkation, vermutlich  $\text{DMPO}^{\bullet+}$ , geht eine oder mehrere Folgereaktionen ein. Die dabei entstandenen Spezies können reduziert werden, was bei Raumtemperatur als lang gezogene Verbreiterung in der darauffolgenden Reduktionswelle sichtbar wird (Abbildung 38a). Die Reduktionswelle wird erst erkennbar, nachdem der Oxidationszyklus durchlaufen wurde. Bei einem Startpotenzial von  $0 \text{ V}$  und einer nachfolgenden Erniedrigung des Potenzials bis zum Umkehrpunkt auf der rechten Seite, wird die Welle erwartungsgemäß erst beim zweiten Messzyklus sichtbar. Die Folgereaktionen lassen sich bei niedrigen Temperaturen ( $-60^\circ\text{C}$ ) so weit unterdrücken, dass die Reduktionswelle nach der Bildung des Radikalkations ausbleibt (Abbildung 38b). Alle beobachteten Vorgänge haben einen irreversiblen Charakter, da die entsprechende Gegenwelle im Zyklovoltammogramm fehlt.

Die von McIntire et al. [162] durchgeführte elektrochemische Charakterisierung verschiedener Radikalfänger mittels Zyklovoltammetrie bestätigt den obigen Sachverhalt für DMPO. Die auf das Bezugssystem NHE umgerechneten Peak-Potenziale

von Referenz [162] liegen im nichtwässrigen System (Acetonitril,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) bei 1,87 V für die Oxidation und bei -2,11 V für die Reduktion. Im wässrigen System (0,1 M  $\text{LiClO}_4$ ) liegt das Reduktionspotenzial bei -1,68 V [162]. Innerhalb des möglichen lösungsmittelbedingten Potenzialfensters von maximal 1,44 V konnte keine Oxidationsreaktion festgestellt werden [162].

Die Experimente zeigten, dass der Befeuchtungsgrad eine entscheidende Rolle für das Auftreten von Radikalen spielt. Endo et al. berichteten, dass detektierbare Konzentrationen des DMPO/H-Radikals nur in Anwesenheit von Wasser vorhanden sind [159]. Diese Aussage ist für die Anode in Einklang mit den Erfahrungen, die im Rahmen dieser Forschungsarbeit gemacht wurden. Das  $\text{H}^\bullet$ -Addukt konnte dort nur bei nahezu maximaler Befeuchtung (> 90% RH bei Raumtemperatur) der Gase  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  beobachtet werden. An der Kathode konnte die Detektion von DMPO/H auch bei sehr geringer Befeuchtung erfolgen. Das Wasser wird deshalb wohl in erster Linie nicht für die Bildung der Radikaladdukte benötigt, sondern nur für deren Beobachtung. Das wässrige Milieu sorgt vermutlich für eine ausreichend schmale Linienbreite und eine damit verbundene gute Detektierbarkeit. Bei trockenen Bedingungen ist die Linienbreite unter Umständen ungünstig groß, sodass das Signal im Rauschen untergeht. An der Kathode sind die trockenen Bedingungen nicht ganz so entscheidend, da durch die Zellreaktion bei geschlossenem Stromkreis laufend Wasser gebildet wird, wodurch an der Elektrode immer ein Wasserfilm vorhanden ist.

Die an der Anode erhaltenen DMPO/H-Spektren sind alle isotroper Natur, was auf eine ausreichend wässrige Umgebung schließen lässt. Es konnte bisher nicht eindeutig geklärt werden, ob die Radikalfängeraddukte nach ihrer Bildung auf der Elektrode verbleiben oder ob sie in die wässrige Lösung der Elektrodenumgebung übergehen. Das im Folgenden diskutierte potenzialabhängige Detektionsverhalten für DMPO/H spricht aber eher dafür, dass sich die  $\text{H}^\bullet$ -Addukte auf der Elektrode befinden, denn nur dort können sie an Redoxreaktionen teilnehmen.

Für die Detektion von DMPO/H sind Bedingungen erforderlich, die zum einen zur Produktion von  $\text{H}^\bullet$ -Atomen an der Elektrode führen (Potentialabhängigkeit) und zum anderen geeignet sind, dass die adsorbierten Wasserstoffatome mit den DMPO-Molekülen wechselwirken können (rel. Feuchtigkeit an der Elektrode), was zur Bildung von DMPO/H führt. Beim Angriff des DMPOs an die Pt-H-Bindung ist ein konzertierter Mechanismus denkbar. Der Bindungsabstand von Pt-H wird bei An-

näherung des DMPOs immer länger, gleichzeitig nimmt die Bindungsstärke zwischen DMPO und  $\text{H}^\bullet$  immer mehr zu, bis eine kovalente Bindung zwischen den beiden Reaktionspartnern ausgebildet ist und die ursprüngliche Pt–H-Bindung vollständig dissoziiert vorliegt.

Damit die Bildung des DMPO/H-Addukts energetisch gesehen überhaupt ablaufen kann, muss die Bindungsstärke des im DMPO/H-Addukts kovalent gebundenen Wasserstoffs höher sein, als die Bindungsstärke der Pt–H-Bindung. Die ausgebildete  $\text{Csp}^3\text{--H}$ -Bindung in DMPO/H muss folgerichtig stärker als  $240 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  sein. Dies ist auch tatsächlich der Fall, da typische Werte für eine solche C–H-Bindung um die  $400 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  liegen. Beispielsweise beträgt die Bindungsenergie von  $\text{H}_3\text{C--H}$   $436,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [45].

Im Rahmen dieser Dissertation wurden nun erstmalig ESR-Untersuchungen unter definierten und reproduzierbaren Bedingungen durchgeführt, insbesondere was die Kontrolle der Reaktandgasbefeuchtung und des Zellpotenzials anbelangt.

Da die Elektrodenpotenziale einer Brennstoffzelle nur schwer zu bestimmen sind, und beide Elektroden ohne den Einsatz einer Referenzelektrode nicht getrennt voneinander betrachtet werden können, muss für die Auswertung der Ergebnisse auf die Klemmspannung der Brennstoffzelle, also auf die Potentialdifferenz zwischen Kathode und Anode, zurückgegriffen werden. Für diverse Anwendungen wird die Anode der Brennstoffzelle in guter Näherung als eine Normalwasserstoffelektrode (NHE) mit dem Potenzial  $0 \text{ V}$  angesehen, da die Umgebungsparameter ( $\text{pH } 0$ ,  $p = 1,013 \text{ bar}$ ,  $T = 298,15 \text{ K}$ ) denen in einer  $\text{H}_2$ -Brennstoffzelle sehr ähnlich sind. In beiden Fällen stellt sich an der Elektrode ein  $\text{H}_2$ -Gleichgewicht ein. Im regulären Zellbetrieb liegt der pH-Wert der wässrigen Umgebung des Nafion<sup>®</sup>-Polymerelektrolyts bei ungefähr 1 [163]. Unter Berücksichtigung der genannten Näherung sollte dann die gemessene Spannung der Zelle dem Potenzial an der Kathode bezogen auf die NHE bzw. auf die Anode entsprechen. Dies gilt aber nur im Gleichgewicht bei geöffnetem Stromkreis, denn nur dann ist das Potenzial auch tatsächlich  $0 \text{ V}$ . Sobald bei geschlossenem Stromkreis ein Strom fließt, ist die Anode polarisiert und das absolute Potenzial wird angehoben. Die Polarisierung der Anode ist aber deutlich geringer, als die der Kathode, bei der das absolute Potenzial unter Stromfluss deutlich abgesenkt wird. Die absoluten Potenziale in Abhängigkeit des Stromes bzw. der Stromdichte können in Referenz [164] (Seite 28, Abbildung 3-1) eingesehen werden.

Aufgrund der sehr geringen Stromdichten, die mit der Miniaturbrennstoffzelle möglich sind, kann die Polarisierung der Anode in guter Näherung vernachlässigt werden, sodass das Zellpotenzial dem absoluten Potenzial an der Kathode gleichgesetzt werden kann. Bei Kurzschluss beträgt die Zellspannung 0 V und das Potenzial von Anode und Kathode ist gleich. Um die Betriebsparameter unterschiedlicher Systeme miteinander vergleichen zu können, genügt im Normalfall die Angabe der Zellspannung. In dieser Dissertation wird dies ebenso gehandhabt.

Abbildung 39 zeigt die Abhängigkeit der ESR-Signalintensitäten des anodischen DMPO/H-Addukts von der Zellspannung. Das Signal-Rausch-Verhältnis ist aufgrund des geringen Q-Faktors von 1000, bedingt durch den hohen Wassergehalt in der Cavity, schlechter als in Abbildung 36.

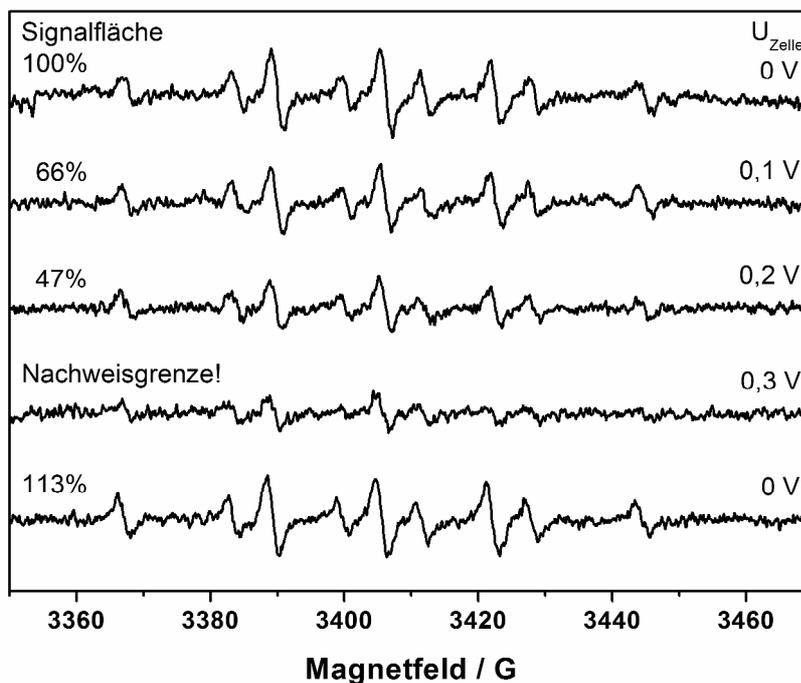


Abbildung 39: ESR-Spektren und relative Signalfächen des DMPO/H-Addukts in Abhängigkeit von der Zellspannung (geschlossener Stromkreis) auf der Anodenseite einer CCM mit Nafion<sup>®</sup> 112. Die Platinbeladung (Pt black) ist auf der Anode  $0,79 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  und auf der Kathode  $0,87 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Die Gase  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  sind bei Raumtemperatur auf 95% relativ befeuchtet.

DMPO/H ist im Bereich zwischen 0 und 0,3 V detektierbar. Wird die entsprechende Zellspannung mit dem Potenziostaten eingestellt, so kann unmittelbar

danach das DMPO/H-Radikal detektiert werden. Die Adsorption des Wasserstoffs auf dem Platinkatalysator ist hierbei ein sehr schneller und reversibler Prozess, bei dem es zu einer raschen Gleichgewichtseinstellung kommt. Eine Erhöhung der Zellspannung führt sofort zu einer geringeren Signalintensität. Für den umgekehrten Vorgang, also einer Erniedrigung der Spannung, wird die Intensität augenblicklich wieder größer. Die in Abbildung 39 gezeigten Spektren sind alle unmittelbar nacheinander aufgenommen worden. Die Zellspannung wurde ausgehend von 0 V in 100-mV-Schritten erhöht. Ab etwa 0,3 V ist die Konzentration der Radikalfängeraddukte so gering, dass die ESR-Nachweisgrenze erreicht ist. Im letzten Spektrum ist zu erkennen, dass bei einer mit dem Potenziostaten durchgeführten Spannungsänderung von 0,3 V zurück auf 0 V innerhalb eines Messvorgangs wieder die ursprüngliche Signalintensität erreicht wird. Die Linienintensitäten korrelieren somit direkt mit dem Elektrodenpotenzial und das Spintrap-Molekül fungiert als eine Art reversibler H<sup>•</sup>-Indikator.

Der quantitative Zusammenhang ergibt sich durch die Auswertung der Doppelintegrale der ESR-Spektren, des Standards und des DMPO/H-Signals unter Verwendung von Gleichung 52 bzw. 53. Gängige DMPO/H-Radikalkonzentrationen auf der Anodenseite liegen im Bereich von  $2,0 \cdot 10^{14}$  Spins pro  $\text{cm}^2$  katalysatorbeschichteter Membranfläche bei 0 V Zellspannung. Die entsprechenden prozentualen Konzentrationsangaben für die anderen Spannung bezogen auf 0 V (1. Spektrum) können der obigen Abbildung entnommen werden. Die Differenz von 13% zwischen dem 1. und dem 5. Spektrum kann als ungefährender Fehler angesehen werden. Da der Fehler relativ groß ist, haben die prozentualen Angaben nur einen qualitativen Charakter, der aber zumindest die Abschätzung zulässt, dass sich beim Spannungswechsel von 0 auf 0,2 V die Radikalkonzentration in etwa halbiert.

Das beschriebene reversible potenzialabhängige Verhalten bezüglich der DMPO/H-Konzentration wirft einige Fragen auf, die an dieser Stelle ausführlich diskutiert werden müssen.

Auffällig ist, dass gerade bei einer Zellspannung von 0 V die meisten Radikale beobachtet werden. Eigentlich wäre zu erwarten gewesen, dass die auf der Platinoberfläche chemisorbierten H-Atome sofort zu Protonen oxidiert werden, weil unter diesen Bedingungen am meisten Strom in Richtung der Kathode abfließt. Die vorhandene Pt-H-Oberfläche sollte sich bei Kurzschluss und hohen Stromdichten in-

folgedessen schnell abbauen, was mit einer geringeren Konzentration der DMPO/H-Addukte einhergeht. Im Experiment konnte aber das umgekehrte Verhalten beobachtet werden, was darauf schließen lässt, dass das Redoxverhalten des Radikalfängers für das reversible Verhalten verantwortlich ist und nicht die momentane vorhandene Pt-H-Oberflächenkonzentration am Katalysator. In diesem Fall werden dann nur diejenigen H<sup>•</sup>-Atome beobachtet, die zuvor bei geöffnetem Stromkreis durch den Radikalfänger abgefangen wurden. Insofern beeinflusst der jeweils vorliegende Betriebszustand bei geschlossenem Stromkreis nur die Detektion des DMPO/H-Addukts und nicht dessen Bildung. Wie sich in Kapitel 4.4.3 zeigen wird, hängt die Radikalkonzentration von DMPO/H tatsächlich nur in sehr geringem Maß vom Betriebszustand der Zelle ab. In dieses Bild passt gut, dass das DMPO/H-Addukt auch nach dem Abklemmen der H<sub>2</sub>-Gasversorgung noch über einen längeren Zeitraum (mindestens 30 Minuten) hinweg beobachtet werden konnte. Damit dieses Gesamtbild als stimmig erachtet werden kann, muss im Folgenden noch das Redoxverhalten des Radikalfängers geklärt werden.

Wie schon angesprochen, halbiert sich beim Zellspannungswechsel von 0 auf 0,2 V die Radikalkonzentration in etwa. An der Anode liegen oxidative Bedingungen vor, was für ein reversibles potenzialabhängiges Gleichgewicht zwischen den Spezies DMPO/H und DMPO/H<sup>+</sup> spricht.



Dadurch, dass die Spezies DMPO/H<sup>+</sup> diamagnetisch und somit ESR-inaktiv ist, ist nur das DMPO/H-Addukt detektierbar. Mit abnehmender Zellspannung wird das Gleichgewicht immer mehr in Richtung von DMPO/H verschoben, was zu höheren ESR-Signalintensitäten führt und sowohl die Potenzialabhängigkeit als auch die beobachtete Reversibilität plausibel erklärbar macht.

Wird für obige Gleichgewichtsreaktion die Nernst-Gleichung zugrunde gelegt, entspricht eine Konzentrationsänderung um den Faktor 2 in Richtung der oxidierten Spezies einer Potenzialerhöhung um 18 mV.

$$\Delta E = \frac{RT}{F} \ln \left[ \frac{a(\text{DMPO/H}^+)}{a(\text{DMPO/H})} \right] = \frac{8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}}{9,65 \cdot 10^4 \text{ J} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \ln 2 = 18 \text{ mV} \quad (71)$$

Diese Potenzialänderung scheint auf den ersten Blick sehr gering zu sein, ist aber in Anbetracht der geringen Polarisierbarkeit der Anode durchaus im Bereich des Möglichen, sodass dieses Verhalten als stimmig erachtet werden kann.

Es ist nicht ungewöhnlich, dass das DMPO/H-Addukt ein anderes Redoxverhalten als das DMPO-Molekül zeigt, welches im brennstoffzellenrelevanten Potenzialbereich kein nachweisbares Reduktions- oder Oxidationsverhalten aufweist (siehe Abbildung 38). Durch die radikalische Addition eines H<sup>•</sup>-Atoms wird das ursprünglich diamagnetische DMPO-Molekül paramagnetisch. Das ungepaarte Elektron von DMPO/H sitzt in einem einfach besetzten Molekülorbital, welches SOMO (singly occupied molecular orbital) genannt wird. Die Orbitalenergie des SOMOs liegt zwischen der LUMO- und der HOMO-Orbitalenergie des DMPO-Moleküls, wodurch die benötigte Energie für eine Elektronenübertragung kleiner wird. Das Adduktmolekül DMPO/H lässt sich somit leichter oxidieren und reduzieren als das DMPO-Molekül selbst.

#### 4.4.1.2 Ergebnisse für POBN/H

Zur Bestätigung oder Widerlegung des von Panchenko et al. veröffentlichten Statements bezüglich der Bildung des POBN/H-Addukts (siehe Kapitel 4.4.1) wurden in Ergänzung zu den Experimenten mit DMPO Versuche mit dem Radikalfänger POBN unternommen. Erklärtes Ziel war herauszufinden, ob sich die beiden Radikalfänger gleich verhalten oder ob sich diverse Unterschiede herauskristallisieren, die sich aus der Natur des Radikalfängers ergeben. Weiterhin helfen die neu gewonnenen Ergebnisse, den mit DMPO erzielten Befund besser einordnen zu können.

Abbildung 40 zeigt ein typisches Spektrum des Radikalfänger-Wasserstoff-Addukts POBN/H, welches auf der Anodenseite bei geschlossenem Stromkreis detektiert werden kann. Die Hyperfeinkopplungskonstanten unterscheiden sich hierbei deutlich von den für DMPO/H gültigen Werten. Die aus der Simulation mit WinSim ermittelten Kopplungen ( $a_N = 15,8$  G,  $2a_H = 9,7$  G) stimmen gut mit den entsprechenden Literaturwerten ( $a_N = 15,1$  G,  $2a_H = 9,8$  G) aus Referenz [9] überein. Der  $g$ -Faktor dieser radikalischen Spezies liegt bei 2,0056, was einem typischen Wert für POBN-Radikale entspricht [9].

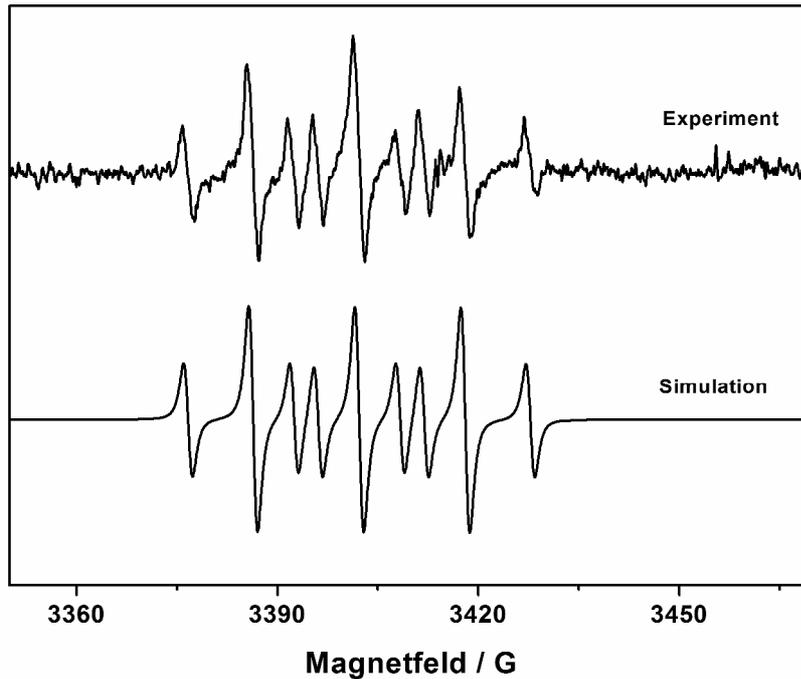


Abbildung 40: Experimentelles und simuliertes ESR-Spektrum des POBN/H-Addukts auf der Anodenseite einer CCM mit Nafion<sup>®</sup> 117 bei geschlossenem Stromkreis ( $U_{\text{Zelle}} = 0 \text{ V}$ ). Die Platinbeladung (Pt black) ist auf der Anode  $0,81 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  und auf der Kathode  $0,80 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Die Gase  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  sind bei Raumtemperatur auf 95% relativ befeuchtet. Das Spektrum ist mit einer protonierten Membran und POBN in  $\text{H}_2\text{O}$  aufgenommen.

Für die Aufnahme des Spektrums wurde die Anode auf herkömmliche Art und Weise mit Wasserstoff versorgt, während an der Kathode reiner Sauerstoff zum Einsatz kam. Des Weiteren wurde eine protonierte 117-er Nafion<sup>®</sup>-Membran und eine POBN-Lösung in  $\text{H}_2\text{O}$  ( $2 \mu\text{L}$  3 M) verwendet. Vor dem Schließen des Stromkreises waren für 1–2 Minuten OCV-Bedingungen vorhanden.

Abbildung 41 zeigt die potenzialabhängige Detektion des POBN/H-Addukts, nachdem, ausgehend von OCV-Bedingungen bei geöffnetem Stromkreis und anschließendem Kurzschluss ( $0 \text{ V}$  Zellspannung), das Potenzial immer weiter bis  $0,9 \text{ V}$  erhöht wurde. Die Protonen der Sulfonsäuregruppen in der Membran wurden im Vorfeld gegen Deuteronen ausgetauscht. Zudem wurde schweres Wasser ( $\text{D}_2\text{O}$ ) für die Herstellung der verdünnten POBN-Lösung verwendet.

Es sind zwei interessante Aspekte zu erkennen. Einerseits kann auf den ersten Blick gesehen werden, dass sich die Potenzialabhängigkeit der Signalintensität grundlegend von der des DMPOs unterscheidet (vergleiche hierzu Abbildung 39).

Der Wert des Doppelintegrals der Messung bei  $U_{\text{Zelle}} = 0 \text{ V}$  wird als 100% angenommen, sodass sich alle anderen prozentualen Angaben auf dieses Spektrum beziehen. Die höchste Intensität bzw. besser gesagt, die größte Radikalkonzentration, konnte bei einer Zellspannung von 0,9 V, also nahe der Ruhespannung bei geöffnetem Stromkreis (OCV-Bedingungen), registriert werden. Mit DMPO wurde die höchste Signalintensität stets bei Kurzschluss ( $U_{\text{Zelle}} = 0 \text{ V}$ ) erreicht. Offensichtlich ist das POBN/H-Radikal im gesamten Zellspannungsbereich oxidations- und reduktionsresistent, sodass die Detektion der  $\text{H}^{\bullet}$ -Addukte durch POBN im Gegensatz zu DMPO potenzialunabhängig erfolgt. Die Adduktkonzentration ist im Rahmen der Messgenauigkeit nahezu konstant, abgesehen von der etwas größeren Abweichung bei 0,9 V.

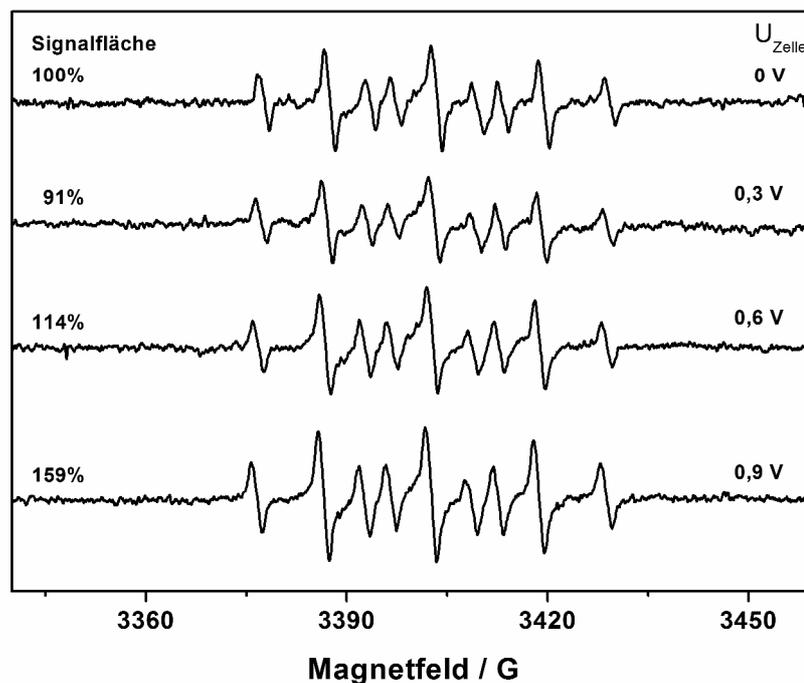


Abbildung 41: ESR-Spektren und relative Signalfächen des POBN/H-Addukts in Abhängigkeit von der Zellspannung (geschlossener Stromkreis) auf der Anodenseite einer CCM mit Nafion<sup>®</sup> 117. Die Platinbeladung (Pt black) ist auf der Anode  $0,81 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  und auf der Kathode  $0,80 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Die Gase  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  sind bei Raumtemperatur auf 95% relativ befeuchtet. Der Wasserstoff wurde weitgehend durch Deuterium ersetzt ( $-\text{SO}_3\text{D}$  in der Membran und  $\text{D}_2\text{O}$  für die POBN-Lösung).

Andererseits ist kein Deuterium-Isotopensignal im Spektrum zu sehen, was darauf hindeutet, dass das POBN nicht an der Elektrode reduziert wird und das für

die Bildung von POBN/H tatsächlich Pt-adsorbierte  $\text{H}^{\bullet}$ -Atome verantwortlich sind. Dieses Verhalten konnte bereits mit DMPO beobachtet werden, allerdings stellt das einen Widerspruch zu Panchenko et al. dar, die die gegenteilige Meinung vertreten [9].

Um diesen kontroversen Sachverhalt weitergehend untersuchen zu können, wurde erneut auf die Methodik der Zyklovoltammetrie zurückgegriffen. Nachfolgend ist eine Messung von POBN in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  zu sehen (Abbildung 42). Im brennstoffzellenrelevanten Potenzialbereich ist weder eine Reduktion noch eine Oxidation von POBN zu erwarten. Allerdings sind die Positionen der Peak-Potenziale stark vom Lösungsmittel abhängig, sodass sich möglicherweise im brennstoffzellen-ähnlichen wässrigen System ein anderes Resultat herauskristallisiert.

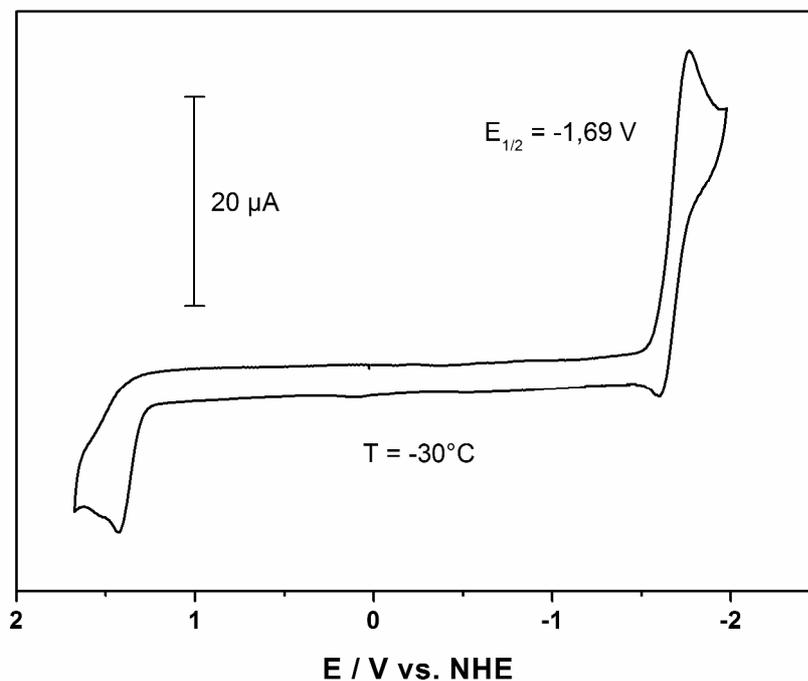


Abbildung 42: Zyklovoltammogramm von POBN in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  und einer Vorschubgeschwindigkeit von  $100\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Als Leitsalz wurde  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  verwendet. Das Halbstufenpotenzial der quasireversiblen Reduktionswelle liegt bei  $-1,69\ \text{V}$ .

Außerhalb des relevanten Potenzialfensters ist allerdings eine quasireversible Reduktionswelle zu einer reduzierten POBN-Spezies zu erkennen. In diesem Zusammenhang bedeutet quasireversibel, dass Bedingungen vorherrschen, denen

weder ein vollständig reversibles noch ein vollständig irreversibles Verhalten zugeordnet werden kann. Bei Raumtemperatur ist das Verhalten hingegen komplett irreversibel. Das dazugehörige Halbstufenpotenzial  $E_{1/2}$  beträgt  $-1,69$  V gegen NHE. Der maximale Strom wird bei einem Reduktionspotenzial von  $-1,77$  V erreicht. Im Bereich positiver Potenziale ist ein irreversibler Oxidationsvorgang zu erkennen. Das Strommaximum der Oxidationswelle wird bei  $1,42$  V erreicht. Die ermittelten NHE-Peak-Potenziale in  $\text{CH}_3\text{CN}$  liegen nach McIntire et al. bei  $-1,53$  V für die Reduktion und bei  $1,61$  V für die Oxidation [162].

Im besonders interessanten wässrigen System liegt das Strommaximum der Reduktionsreaktion hingegen deutlich tiefer, nämlich bei einem Potenzial von gerade einmal umgerechnet  $-0,96$  V vs. NHE [162]. Dieses Potenzial kommt vom Betrag her in den Bereich der OCV-Zellspannung. Damit der Radikalfänger POBN reduziert werden könnte, müsste dieses Potenzial an der Anode überschritten werden. Aufgrund der Tatsache, dass das absolute Potenzial auf dieser Elektrodenseite jedoch immer in der Gegend um  $0$  V liegt, kann dieser Prozess aber ausgeschlossen werden. Hierbei ist es unerheblich, ob der Stromkreis der Miniaturbrennstoffzelle geschlossen oder geöffnet ist. Weiterhin ist die Anode zu jedem Zeitpunkt positiv polarisiert, wohingegen für die Reduktion von POBN ein negatives Potenzial benötigt werden würde. Deshalb kann der in Literaturquelle [9] vorgeschlagene Mechanismus aufgrund der nun bekannt gewordenen neuen Erkenntnisse der zykelvoltammetrischen Messungen nicht bestätigt werden. Bei der Wiederholung des von Panchenko et al. durchgeführten Experiments (Referenz [9], Abbildung 1) konnten diese Ergebnisse nicht reproduziert werden. Es war lediglich das POBN/H-Addukt im Spektrum sichtbar.

Zusammenfassend deuten die Ergebnisse dieser Forschungsarbeit nicht darauf hin, dass das POBN vor der Bildung des  $\text{H}^\bullet$ -Addukts reduziert wird. Leider konnte kein zu Abbildung 37 analoges Deuterium-Isotopenspektrum detektiert werden, was den letzten und damit eindeutigen Beweis für den in Abbildung 35b vorgestellten Mechanismus geliefert hätte. Abgesehen vom anderen Oxidationsverhalten der Radikalspezies POBN/H zum diamagnetischen Molekül  $\text{POBN}/\text{H}^+$  lassen sich zwischen den Radikalfängern POBN und DMPO keine wesentlichen Unterschiede im Reaktionsverhalten feststellen, die auf einen anderen Bildungsmechanismus des  $\text{H}^\bullet$ -Addukts hindeuten würden.

Die Messungen mit POBN haben sich als besonders schwierig in der Durchführung erwiesen. Die Spektren ließen sich nur schwer reproduzieren, was die Interpretation der Ergebnisse erschwert hat. Zudem erwies sich der Nachweis der Radikale aufgrund eines in der Regel schlechteren Signal-Rausch-Verhältnisses im Vergleich zu DMPO als sehr schwierig. Möglicherweise ist das Bestreben von POBN Radikale einzufangen weniger ausgeprägt als bei DMPO, was dann wohl mit der C–R-Bindungsenergie zusammenhängt, wobei  $R^\bullet$  das jeweils eingefangene Radikal, in diesem Fall  $H^\bullet$ , symbolisieren soll.

Die Messungen mit POBN führen aber auch zu einer für DMPO relevanten übergeordneten Schlussfolgerung: Die potenzialabhängige Linienintensität des DMPO/H-Signals im ESR-Spektrum muss, wie schon erläutert, in erster Linie mit dem Redoxverhalten des  $H^\bullet$ -Addukts und nicht mit dem Potenzial an der Anode zusammenhängen, welches relativ konstant in der Nähe von 0 V liegt.

#### 4.4.2 Immobilisierte Radikale an der Kathode

Abbildung 43 zeigt ein ESR-Spektrum, bei dem jeweils 2  $\mu\text{L}$  3 M POBN-Lösung in  $\text{D}_2\text{O}$  auf beide Elektroden aufgetragen wurde. Weiterhin wurden die im Membranmaterial Nafion<sup>®</sup> 117 vorhandenen Sulfonsäuregruppen durch mehrtägiges Einlegen in 2 M  $\text{D}_2\text{SO}_4$  (96–98% in  $\text{D}_2\text{O}$ , 99,5 Atom% D) deuteriert ( $-\text{SO}_3\text{D}$ ). Zur Gasversorgung der Zelle wurden  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  verwendet. Bei dem gezeigten Spektrum ist kein Isotopeneffekt durch das in der Zelle vorhandene Deuterium zu erkennen. Das bestätigt nochmals die bereits diskutierten Ergebnisse aus Kapitel 4.4.1.2., was sowohl das Ausbleiben eines sichtbaren Deuterium-Isotopeneffekts als auch die Detektion des DMPO/H-Addukts auf der Anodenseite der Elektrode anbelangt. Deshalb wird an dieser Stelle auf das DMPO/H-Spektrum der Anode nicht mehr eingegangen.

Nach einer Betriebsdauer von ca. 1 Stunde konnte bei geschlossenem Stromkreis ( $U_{\text{Zelle}} = 0 \text{ V}$ ) mithilfe des auf der Kathode aufgetragenen POBN ein unbekanntes Nitroxidradikal detektiert werden, dessen Signalintensität in den darauffolgenden Minuten immer weiter anstieg. Die maximale Signalintensität war nach etwa 90 Minuten Betrieb erreicht.

Ein solches Nitroxidradikal konnte bereits von Panchenko et al. sowohl bei einer F-freien polyaromatischen Membran als auch bei einer Nafion<sup>®</sup>-Membran detektiert werden (siehe Abbildung 3 in Referenz [9]). Allerdings war bei diesen Messungen das ESR-Signal der perfluorierten Membran sehr schwach im Vergleich zu der Polyaryl-Ionomer(blend)membran, die eine in etwa um den Faktor 10 höhere Signalintensität lieferte. Bei den jetzigen Messungen konnten diese Ergebnisse bestätigt werden, jedoch war die Radikalkonzentration bei der untersuchten Nafion<sup>®</sup>-Membran ziemlich stark im Vergleich zum Grundrauschen. Leider konnten die Ergebnisse nicht reproduziert werden, sodass auf eine quantitative Aussage, was die absolute Radikalkonzentration anbelangt, verzichtet werden muss. Auffallend ist jedoch, dass der prozentuale Anteil von 80% dieses Signals im Vergleich zum Anodensignal DMPO/H sehr hoch war.

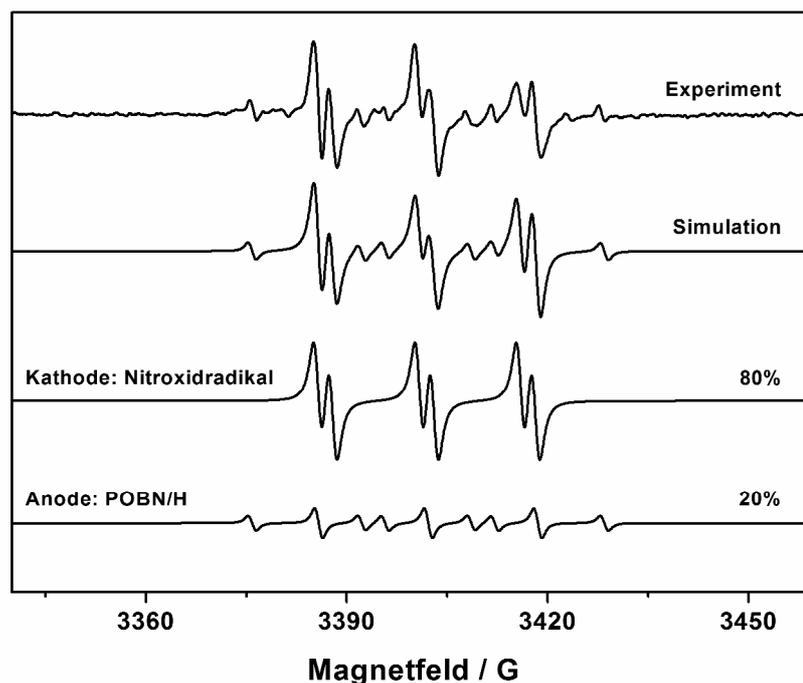


Abbildung 43: Überlagertes ESR-Spektrum von POBN-Radikaladdukten auf beiden Elektrodenseiten einer CCM mit Nafion<sup>®</sup> 117 bei geschlossenem Stromkreis ( $U_{\text{Zelle}} = 0 \text{ V}$ ). Zu sehen ist auf der Anode das DMPO/H und auf der Kathode ein unbekanntes Nitroxidradikal. Die Platinbeladung (Pt black) ist auf der Anode  $0,81 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  und auf der Kathode  $0,80 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Die Gase  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  sind bei Raumtemperatur auf 95% relativ befeuchtet. Die Sulfonsäuregruppen der Membran sind deuteriert ( $-\text{SO}_3\text{D}$ ) und das POBN ist in  $\text{D}_2\text{O}$  gelöst.

Die durch Simulation ermittelten Kopplungsparameter ( $a_N = 15,1 \text{ G}$ ,  $a_H = 2,2 \text{ G}$ ) entsprechen dem zu erwartenden Befund aus der Literaturquelle [9]. Die Linienbreite des ESR-Signals (gemessen von Spitze zu Spitze) beträgt für alle sechs Linien  $0,97 \text{ G}$ . Dies lässt auf ein isotropes Signal einer mobilen Radikalspezies in wässriger Umgebung schließen. Im Vergleich zur Literatur [9] ( $\Delta H_{pp} = 1,51 \text{ G}$  für die ersten vier Linien,  $1,91$  für das Dublett bei hohem Feld) bedeutet dies einen deutlich niedrigeren Wert. Die Autoren kommen aufgrund des in ihrem Fall anisotropen Spektrums zu dem Ergebnis, dass es sich bei dem gemessenen Signal um ein auf der Elektrode immobilisiertes Nitroxidradikal handelt. Dafür spricht auch die nicht durchgehend gleiche Breite aller sechs Signallinien. Weiterhin wird dort erklärt, dass während der Sauerstoffreduktion an der Kathode Hydroxylradikale auf der Platinoberfläche gebildet werden. Die gebildeten  $\text{HO}^\bullet$ -Radikale können dann in Gegenwart von Wasser zu kleinen Anteilen den Katalysator verlassen und die Membran attackieren [9]. Ob es sich bei dem gemessenen POBN-Addukt tatsächlich um ein eingefangenes Radikalfragment der Membran handelt, kann mangels weiterer Erkenntnisse weder bestätigt noch dementiert werden.

#### 4.4.3 $\text{H}_2$ -Membrandurchtritt zur Kathode

Im Gegensatz zur Anode, wo der Nachweis von  $\text{H}^\bullet$ -Radikalen aufgrund der Wasserstoffoxidation zu erwarten ist, ist dies auf der Kathodenseite nicht unbedingt einleuchtend. Wasserstoff ist aber auch an der Kathode stets in geringen Mengen vorhanden, da die in Brennstoffzellen verwendeten Membranen für Gase eine gewisse Permeabilität aufweisen [165]. Im Allgemeinen sind die Gasdurchtrittsraten bei perfluorierten Membranen höher als bei unfluorierten polyaromatischen Elektrolyten [166]. Für Nafion<sup>®</sup> 112 liegen die  $\text{H}_2$ -Permeationsraten bei einer neuen MEA in der Regel bei  $0,1\text{--}0,3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , während sie im Langzeitbetrieb auf  $10\text{--}20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  am Ende der Membranlebensdauer ansteigen können [167]. Wird eine für Brennstoffzellen typische erreichbare Stromdichte von  $1 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  angenommen, so entspricht das einer  $\text{H}_2$ -Durchtrittsrate im Bereich von  $0,01\text{--}2\%$  ( $100\text{--}20.000 \text{ ppm}$ ). In diesem Zusammenhang ist auch die Membrandicke entscheidend, da im Allgemeinen eine dickere Membran weniger gasdurchlässig ist als eine dünnere. Die Permeationsraten liegen aber so dicht beieinander [167], dass die oben genannten Richtwerte von der Größenordnung her für alle Polymere dieses Typs gelten.

Unabhängig vom Wasserstoffdurchtritt von der Anode zur Kathode kann auch der Sauerstoff von der Kathode durch die Polymermembran hindurch zur Anode wandern [25]. Da auf der Kathodenseite im regulären Zellbetrieb Luftsauerstoff (21% O<sub>2</sub>, 78% N<sub>2</sub>, 1% Edelgase) verwendet wird, ist Stickstoff in großen Mengen im System enthalten. Dieser kann, wie der Sauerstoff, durch die Membran hindurch zur Anode gelangen, wo er sich hauptsächlich an den Gasausgängen der Strömungskanäle akkumuliert und dort für eine geringere Wasserstoffkonzentration sorgt [168]. Das führt zu einer lokalen H<sub>2</sub>-Unterversorgung, die zu einer geringeren Leistung der Zelle führt [165]. Da die Miniaturbrennstoffzelle mit reinem Sauerstoff betrieben wird, sollte der N<sub>2</sub>-Durchtritt in dieser Studie keine Rolle spielen.

Das Ausmaß des H<sub>2</sub>-Durchtritts kann *in situ* mithilfe einer elektrochemischen Messmethode bestimmt werden [169]. Dabei wird die Kathode mit Stickstoff gespült und das Potenzial um ungefähr 0,4 V höher gelegt als auf der Anode. Durch die angelegte Spannung wird die ursprüngliche Kathode der Brennstoffzelle zur Anode und umgekehrt. Der zur Anode (vormals die Kathode) diffundierende Wasserstoff wird dort oxidiert und wandert in Form von Protonen wieder zurück zur Kathode (die ehemalige Anode), wo die Reduktion zu Wasserstoff stattfindet. Der bei der Redoxreaktion gemessene Strom ist direkt proportional zur Membrandurchtrittsrate des Wasserstoffs.

Eine viel einfachere und schnellere Methode, um den Gasdurchtritt abschätzen zu können, ist die Messung der Ruhespannung, also die Zellspannung bei geöffnetem Stromkreis (OCV). Die Klemmspannung ist bei einer H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>-Brennstoffzelle ausnahmslos um 200–250 mV niedriger als die thermodynamisch berechnete Spannung von 1,229 V bei 298,15 K [170]. Ein theoretisches Modell basierend auf gemischten Potenzialen mit *a-priori*-Parametern kommt zu dem Ergebnis, dass die Spannungsverluste bei geöffnetem Stromkreis ausschließlich durch den H<sub>2</sub>-Crossover und durch die auftretende Überspannung der Sauerstoffreduktionsreaktion an der Kathode zustande kommen [170]. Falls das Überpotenzial an der Kathode während der Experimente konstant bleibt, ist die zeitliche Änderung der OCV ein direktes Maß für den (zunehmenden) Gasdurchtritt. Allerdings muss gesagt werden, dass Veränderungen bzw. Alterungsprozesse am Katalysator bei voranschreitender Betriebsdauer ebenfalls zu einer geringeren OCV führen. Da bei den

hier vorgestellten Experimenten aber für jede Messreihe neue CCMs verwendet wurden, sollte dieser Effekt nicht oder nur gering ins Gewicht fallen.

Die gemessene Zellspannung lag bei einer neuen CCM in Übereinstimmung mit dem oben diskutierten Sachverhalt bei ungefähr 1 V. Wurde das DMPO/H-Addukt auf der Kathodenseite nachgewiesen, was gleichbedeutend ist mit einem H<sub>2</sub>-Membran-durchtritt, konnten lediglich OCV-Zellspannungen im Bereich von 0,7–0,8 V beobachtet werden. Es ist gut möglich, dass auch das an der Elektrode aufgetragene DMPO einen gewissen Anteil an der niedrigeren Zellspannung hat, da es möglicherweise als Katalysatorgift wirken kann. Teilweise waren aber auch mit aufgetragener DMPO-Lösung Spannungen im Bereich um 1 V zu verzeichnen, sodass dieser Effekt wohl ebenfalls zu vernachlässigen ist und die geringere Spannung aus diesem Grund dem Gasdurchtritt zuzuschreiben ist.

Bevor die Messergebnisse im Einzelnen vorgestellt werden, sollte diskutiert werden, wie es überhaupt zur Bildung von H<sup>•</sup>-Radikalen an der Kathode kommen kann. Im Unterschied zur Anode ist die Elektrodenpolarisierung der Kathode stark von der Stromdichte abhängig. Die Zellspannung kann in guter Näherung als Kathodenpotenzial angenommen werden, da die Polarisation der Anode vernachlässigbar ist. Auch wenn sich im Rahmen dieser Arbeit kein DMPO/OH-Addukt beobachten lassen konnte, wurde dessen Bildung an der Kathode bereits durch *in-situ*-ESR-Messungen mit einer Miniaturbrennstoffzelle nachgewiesen [9, 31]. Die Bildung von HO<sup>•</sup> ist das Ergebnis einer elektrochemischen 2-Elektronen-Sauerstoffreduktion auf der Oberfläche des Platinkatalysators zu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [91] (siehe Gleichung 15), welches dann in zwei HO<sup>•</sup>-Radikale dissoziieren kann. Die Bildung kann allerdings auch auf chemischem Weg erfolgen, indem der an der Kathode vorhandene Sauerstoff am Katalysator mit dem durch die Membran überführten Wasserstoff reagiert [29].



Die Hydroxylradikale können dann mit weiterem Wasserstoff zu H<sup>•</sup>-Radikalen umgesetzt werden [31].



Der von Danilczuk et al. [31] beschriebene  $H^\bullet$ -Bildungsmechanismus liefert eine schlüssige Erklärung für das Auftreten von  $H^\bullet$ -Atomen bei Kathodenpotenzialen oberhalb von 0,4 V, da sich in diesem Potenzialbereich insbesondere Sauerstoffspezies anstatt Wasserstoff auf der Katalysatoroberfläche befinden [28]. Bei den Experimenten dieser Arbeitsgruppe konnte das DMPO/H-Addukt allerdings nur bei geschlossenem Stromkreis beobachtet werden, was eine Zellspannung nahe 0 V impliziert, auch wenn dies nicht näher im Text angegeben ist. Der vorgeschlagene Mechanismus ist aus diesem Grund in den meisten Fällen bei geschlossenem Stromkreis unnötig kompliziert. Bei niedrigen Zellspannungen ist viel wahrscheinlicher, dass stattdessen der in Kapitel 4.4.1.1 diskutierte Mechanismus greift.

Abbildung 44 zeigt die zeitliche Änderung der Spinkonzentration pro  $cm^2$  Membranfläche von DMPO/H bei einer CCM mit Nafion<sup>®</sup> 112 und bei geöffnetem Stromkreis. Die Gase  $H_2$  und  $O_2$  werden jeweils auf 20% RH befeuchtet, was besonders trockenen Bedingungen entspricht. Nach dem Anschließen der Gase konnte nach 10 Minuten das Auftreten des DMPO/H-Addukts beobachtet werden. Da bereits bei geöffnetem Stromkreis Radikale detektiert werden konnten, spricht das für einen  $H^\bullet$ -Atombildungsmechanismus nach den Gleichungen 72 und 73, weil bei einer gemessenen OCV-Zellspannung von 0,73 V keine Pt-H-Oberfläche auf Platin existiert [28, 161]. Bei Experimenten mit einer höheren Gasbefeuchtung (40% RH und darüber) konnten keine Radikale unter vergleichbaren Bedingungen (geöffneter Stromkreis) nachgewiesen werden, was darauf schließen lässt, dass Hydroxylradikale an der Kathode hauptsächlich bei sehr trockenen Bedingungen auf der Elektrode gebildet werden. Da bei allen anderen Messungen die potenzialabhängige Detektion von DMPO/H nur im Bereich von 0–0,3 V erfolgen konnte, bleibt an dieser Stelle unklar, wie das DMPO/H-Addukt bei einer Zellspannung von über 0,4 V beobachtet werden konnte.

Die Auswertung der Absorptionssignalfächen des DMPO/H-Addukts und des Ultramarinblau-Standards kann zur quantitativen Einschätzung des  $H_2$ -Membrandurchtritts herangezogen werden. Unter OCV-Bedingungen ist die Radikalkonzentration im Rahmen der Messgenauigkeit während eines längeren Beobachtungszeitraums von über 2,5 Stunden nahezu konstant und liegt im Bereich zwischen  $3,0$  und  $4,5 \cdot 10^{15}$  Spins· $cm^{-2}$ . Das ist in etwa um den Faktor 15–25 höher als an der Anode. Grundsätzlich konnten auf Seiten der Kathode höhere Spin-

konzentrationen pro CCM-Flächeneinheit detektiert werden. Die Menge an adsorbiertem Wasserstoff sollte unter logischen Gesichtspunkten eigentlich nicht höher sein als an der Anode, da dort eine nahezu reine Wasserstoffatmosphäre vorliegt, während an der Kathode nur eine relativ geringe Menge an Wasserstoff vorhanden sein sollte. Dieses Verhalten bedarf deshalb einer Diskussion.

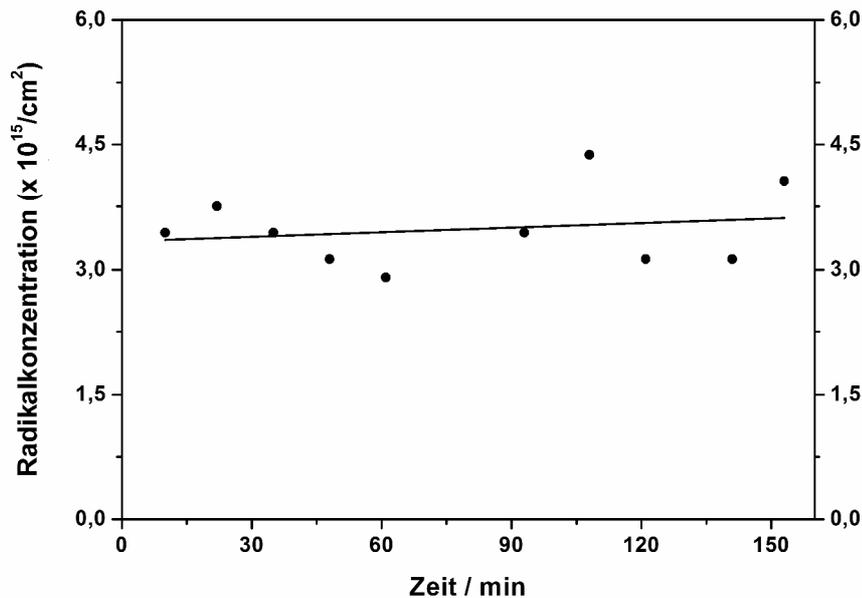


Abbildung 44: Zeitliche Änderung der Spinkonzentration pro  $\text{cm}^2$  Membranfläche der DMPO/H-Addukte bei geöffnetem Stromkreis auf der Kathodenseite einer CCM mit Nafion<sup>®</sup> 112. Die Platinbeladung (Pt black) ist auf der Anode  $0,79 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  und auf der Kathode  $0,87 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Die Gase  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  sind bei Raumtemperatur auf 20% relativ befeuchtet.

Aufgrund der an der Elektrode aufgetragenen wässrigen Radikalfängerlösung ( $2 \mu\text{L}$   $3 \text{ M}$  DMPO) sind maximal  $3,6 \cdot 10^{18}$  Radikale detektierbar. Da in etwa um drei Größenordnungen niedrigere Radikalkonzentrationen festgestellt wurden, ist DMPO stets im großen Überschuss ( $1.000 : 1$ ) vorhanden. Die Sauerstoffreduktionsreaktion an der Kathode ist im Vergleich zur Wasserstoffoxidation an der Anode kinetisch sehr gehemmt. Es ist gut möglich, dass auf der Kathodenseite am Katalysator bevorzugt Wasserstoffatome nach dem obigen Mechanismus gebildet werden, falls  $\text{HO}^\bullet$ -Radikale vorliegen und  $\text{H}_2$ -Crossover stattfindet. Aufgrund der hohen DMPO-Konzentration in der Nähe der Elektrode können diese Radikale dann schnell eingefangen und detektiert werden. Weil an der Anode die Kinetik der  $\text{H}_2$ -Oxidation zu

zwei Protonen und zwei Elektronen viel schneller und damit ungehemmter ablaufen kann, sind weniger Nebenreaktionen und damit weniger Radikale zu erwarten. Zudem ist an der Kathode bei geschlossenem Stromkreis ein reduktives Milieu vorhanden, da laufend Elektronen von der anodischen Wasserstoffoxidation angeliefert werden. Unter diesen Bedingungen sind Wasserstoffatome langlebiger, da sich in Anwesenheit von Elektronen die Umsetzung zu Protonen als schwieriger erweist. Letztendlich führen beide Punkte zu einer höheren DMPO/H-Konzentration.

Abbildung 45 zeigt die Ergebnisse bei den gleichen Bedingungen, nur dass nun der Stromkreis geschlossen und die Zellspannung potenziostatisch auf 0,1 V eingestellt wurde. Die bis zum jeweiligen Zeitpunkt geflossene Anzahl der Elektronen, bezogen auf die CCM-Fläche, kann aus einem separaten Grafen entnommen werden. Es handelt sich um die gleiche CCM, die auch schon bei dem in Abbildung 44 vorgestellten OCV-Experiment verwendet wurde.

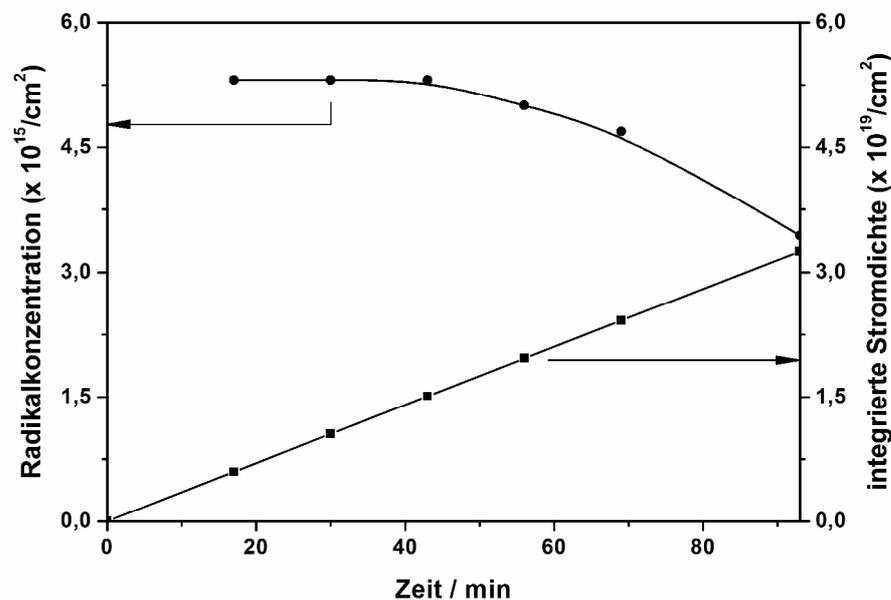


Abbildung 45: Zeitliche Änderung der DMPO/H-Konzentration und die Anzahl der bisher geflossenen Elektronen pro  $\text{cm}^2$  Membranfläche bei geschlossenem Stromkreis auf der Kathodenseite einer CCM mit Nafion<sup>®</sup> 112. Die Platinbeladung (Pt black) ist auf der Anode  $0,79 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$  und auf der Kathode  $0,87 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Die Zellspannung wird potenziostatisch auf 0,1 V geregelt. Die Gase  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  sind bei Raumtemperatur auf 20% relativ befeuchtet.

Bei den Messungen an der Kathode hat sich gezeigt, dass die Intensitäten der DMPO/H-Addukte, wie an der Anode, stark von der Zellspannung bzw. vom Elektrodenpotenzial abhängig sind. Die Radikalkonzentrationen waren bei 0,1 V Zellspannung höher als bei geöffnetem Stromkreis. Das kann aber möglicherweise auch mit dem Öffnen der Zelle, dem Abspülen der Membran mit bidestilliertem Wasser, gefolgt vom Auftragen der frischen Radikalfängerlösung und dem erneuten Zusammenbau der Zelle zusammenhängen. Dabei kann nicht sichergestellt werden, dass die Position der Membran und der beiden Platindrahtgitter in der Zelle immer gleich ist, sodass sich hieraus gewisse Änderungen bei den Bedingungen ergeben. Weiterhin wäre denkbar, dass beide  $H^\bullet$ -Bildungsmechanismen synergistisch zusammenwirken, was zu höheren Radikalkonzentrationen führt. Vor dem Schließen des Stromkreises werden bei angeschlossenen Gasen über den  $HO^\bullet$ -Mechanismus  $H^\bullet$ -Atome gebildet. Hinzu kommen die  $H^\bullet$ -Atome, die nach dem Aufbau einer Wasserstoffadsorbatschicht auf der Platinoberfläche bei 0,1 V Zellspannung vom Radikalfänger eingefangen werden. Die Anzahl der Radikalzentren ist im Rahmen der Messgenauigkeit konstant und liegt im Bereich von  $3,4\text{--}5,3 \cdot 10^{15} \text{ Spins} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Zum einen wäre denkbar, dass sich in der Zelle eine Art Fließgleichgewicht einstellt, wodurch sich die Radikalkonzentration bei einem konstanten Betriebszustand der Zelle über die Zeit hinweg kaum ändert. Das würde für eine eher kurze Lebensdauer des DMPO/H-Adduktes sprechen und mit einer fortwährenden Bildung und Zerstörung des DMPO/H-Addukts einhergehen. Zum anderen wäre eine lange DMPO/H-Lebensdauer im Stundenmaßstab denkbar, hierbei müssten die Radikaladdukte schnell nach der Inbetriebnahme (Gasversorgung und Radikalbildung bei geöffnetem Stromkreis, sowie anschließende Bildung bei geschlossenem Stromkreis im Wasserstoffadsorbatsbereich unter 0,4 V) im Minutenmaßstab generiert werden. Die geringe Abhängigkeit vom Betriebszustand der Zelle deutet eher auf die letztgenannte Möglichkeit hin. Allerdings sind die Ströme der Zelle im Allgemeinen sehr niedrig, dass sich der Betriebszustand nicht groß auswirken sollte, wodurch auch die erste Möglichkeit nicht ausgeschlossen werden kann. Der leichte Rückgang ab ca. 45 Minuten Betrieb ist wohl auf die Messgenauigkeit und auf eine mögliche DMPO-Degradation zurückzuführen.

Wegen des hohen Wassergehalts im Hohlraumresonator und des damit verbundenen niedrigen Q-Faktors musste das ESR-Spektrometer jeweils von Hand abgeglichen werden. Teilweise konnten deshalb erst nach mehr als 10 Minuten

Messungen durchgeführt werden, wodurch die genaue Bestimmung des Zeitpunkts, an dem die Radikale zum ersten Mal sichtbar wurden, nicht immer möglich war. Es kann aber davon ausgegangen werden, dass sich das DMPO/H-Addukt innerhalb einer sehr kurzen Zeit nach dem Anschluss der Gase bei geöffnetem Stromkreis bildet, während die Detektion erst nach dem Schließen des Stromkreises im Potenzialbereich unter 0,4 V erfolgen kann. Oftmals war die ermittelte Radikalkonzentration bei der ersten Messung schon an ihrem Maximum angelangt. Damit ist aber für die Auswertung unklar, wie viele Elektronen benötigt wurden, um die maximale Radikalkonzentration zu erreichen. Aus diesem Grund kann die Anzahl der bis zum jeweiligen Zeitpunkt geflossenen Elektronen nicht immer in korrekter Art und Weise mit den ermittelten Radikalkonzentrationen in Verbindung gebracht werden. Die im Folgenden angegebenen ppm-Angaben für die H<sup>•</sup>-Radikalbildung sind demzufolge nur als grobe Hausnummer anzusehen, wenngleich die Größenordnung auf jeden Fall stimmen sollte.

Die Steigung in Abbildung 45 entspricht einer zeitlich konstanten Stromdichte von rund  $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , was einem sehr niedrigen Strom entspricht. Die relative Befeuchtung der Gase auf 20% führt im Laufe der Zeit zur Austrocknung der Membran, was zu einer geringeren Protonenleitfähigkeit und zu niedrigeren Strömen führt. Insofern können die oben genannten H<sub>2</sub>-Durchtrittswerte aus Referenz [167] nicht direkt als Vergleich herangezogen werden, wohl aber sollten die entsprechenden ppm-Angaben eine Einordnung der Ergebnisse erlauben.

Nach 17 Minuten Betrieb betrug die Radikalkonzentration  $5,3\cdot 10^{15} \text{ Spins}\cdot\text{cm}^{-2}$  und die Anzahl der übertragenen Elektronen pro  $\text{cm}^2$  lag bei  $6,0\cdot 10^{18}$ , was einem H<sub>2</sub>-Durchtritt von 883 ppm entspricht. Der ermittelte Wert liegt dabei für eine relativ neue Membran in etwa um den Faktor 10 zu hoch, was auf eine Undichtigkeit in der Zelle oder auf eine Membranbeschädigung schließen lässt. Im Allgemeinen hängt der H<sub>2</sub>-Crossover bei gleichbleibenden Umgebungsbedingungen (Druckgradient zwischen den Elektroden, Temperatur, Feuchtigkeit) nur von der Permeabilität der Membran und einer eventuellen Lochbildung durch diverse Degradationsvorgänge zusammen. Die Gasdurchtrittsmenge sollte deshalb unabhängig von der Stromdichte und von der Zellspannung sein.

Für das nachfolgend vorgestellte Experiment wurde erneut die gleiche CCM verwendet. Nach einem mehrminütigen Spülvorgang in bidestilliertem Wasser wurde sie

an der Kathode mit neuer Spintrap-Lösung versehen. Beim Betrachten von Abbildung 46 wird deutlich, dass die Radikalkonzentration im Vergleich zu Abbildung 45 etwas gesunken ist, was auf den ersten Blick betrachtet auf eine geringere  $H_2$ -Permeabilität der Membran schließen lässt. Um das Ergebnis richtig einschätzen zu können, muss wiederum das Verhältnis zwischen Radikalen und Elektronen bestimmt werden, denn die Anhebung der Zellspannung von 0,1 auf 0,3 V führt nicht nur zu einer geringeren DMPO/H-Konzentration (siehe Kapitel 4.4.1.1) sondern auch zu einer niedrigeren Stromdichte. Der 3. Messpunkt (45 Minuten Betrieb, Radikalkonzentration  $4,5 \cdot 10^{15}$  Spins $\cdot$ cm $^{-2}$  und  $4,3 \cdot 10^{18}$  Elektronen $\cdot$ cm $^{-2}$ ) liefert einen  $H_2$ -Durchtritt von 1047 ppm, was einem sogar noch etwas höheren Wert entspricht. Im Rahmen der Messgenauigkeit kann der  $H_2$ -Crossover aber als konstant angenommen werden. Dies entspricht vollkommen den Erwartungen.

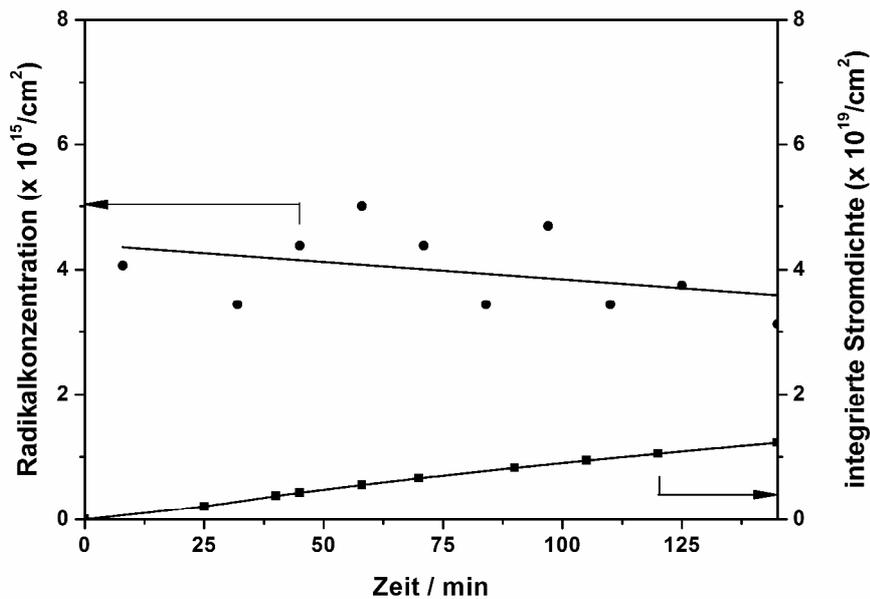


Abbildung 46: Zeitliche Änderung der DMPO/H-Konzentration und die Anzahl der bisher geflossenen Elektronen pro  $\text{cm}^2$  Membranfläche bei geschlossenem Stromkreis auf der Kathodenseite einer CCM mit Nafion<sup>®</sup> 112. Die Platinbeladung (Pt black) ist auf der Anode  $0,79 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  und auf der Kathode  $0,87 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Die Zellspannung wird potenziostatisch auf 0,3 V geregelt. Die Gase  $H_2$  und  $O_2$  sind bei Raumtemperatur auf 20% relativ befeuchtet.

Unter OCV-Bedingungen konnten bei einer stärkeren Befeuchtung von  $H_2$  und  $O_2$ , bei 40% RH und darüber, keine  $H^\bullet$ -Atome mehr nachgewiesen werden. Der  $H_2$ -Durchtritt ist aufgrund des höheren Wassergehalts in der Membran und auf der

Elektrode so niedrig, dass die Konzentration von DMPO/H unterhalb der ESR-Nachweisschwelle liegt. Dieses Ergebnis widerspricht auf den ersten Blick dem zu erwartenden Verhalten für den H<sub>2</sub>-Übertritt durch die Membran. Nach Francia et al. steigt die Diffusionsrate des Wasserstoffs durch die Membran mit steigendem Druck und zunehmender Temperatur sowie Feuchtigkeit in der Zelle an [167]. Das gilt allerdings nur, wenn die H<sub>2</sub>-Wanderung durch die Gaspermeabilität der Membran verursacht wird. Ist hingegen eine mechanische Beschädigung der Membran in Form einer Lochbildung (pinhole) die Ursache, so ist der gegenteilige Effekt zu beobachten und die H<sub>2</sub>-Membranmigration reduzieren sich bei höherer Feuchtigkeit [171]. Mit röntgentomographischer Mikroskopie (X-ray tomographic microscopy, XTM) konnte gezeigt werden, dass der höhere Wassergehalt die Membran stärker aufquellen lässt, was eine Reduzierung des Lochdurchmessers zur Folge hat [171]. Dabei müssen die Löcher in der Membran nicht unbedingt sichtbar sein, da die Durchmesser oftmals nur im µm-Bereich liegen. Bei 100% RH kann kondensiertes Wasser das Loch sogar verschließen, wenn der Druckgradient zwischen Anode und Kathode, typischerweise 0–200 mbar, gering genug ist [171]. An den Gaseinlässen der Brennstoffzelle ist für gewöhnlich nur wenig Wasser vorhanden, sodass die Membranlöcher in der Nähe dieser Bereiche frei liegen. Der erhöhte Gasdurchtritt sorgt dort lokal für eine erhöhte Membrandegradationsrate [171].

In Analogie zur Anode konnten bei geschlossenem Stromkreis und einer relativen Befeuchtung auf 40% RH DMPO/H-Signale bei Zellspannungen im Bereich von 0–0,3 V beobachtet werden. Abbildung 47 zeigt die Ergebnisse der Messungen bei einer Spannung von 0,1 V. Auch wenn die Streuung der Messpunkte, bedingt durch die Messmethode und die zur Auswertung durchgeführte Doppelintegration der ESR-Spektren, relativ groß ist, können die Radikalkonzentrationen über 3 Stunden hinweg als nahezu konstant angesehen werden. Der 1. Messpunkt (11 Minuten Betrieb, Radikalkonzentration  $3,4 \cdot 10^{15}$  Spins·cm<sup>-2</sup> und integrierte Stromdichte  $1,3 \cdot 10^{19}$  Elektronen·cm<sup>-2</sup>) liefert einen Wert von 262 ppm. Dieser Wert ist um den Faktor 5 kleiner als bei den Messungen, die bei 20% RH Gasbefeuchtung durchgeführt wurden. Das deutet auf eine Lochbildung in der Membran hin, denn die höhere relative Feuchtigkeit sorgt dafür, dass durch dieses Loch weniger Wasserstoff durchdringen kann.

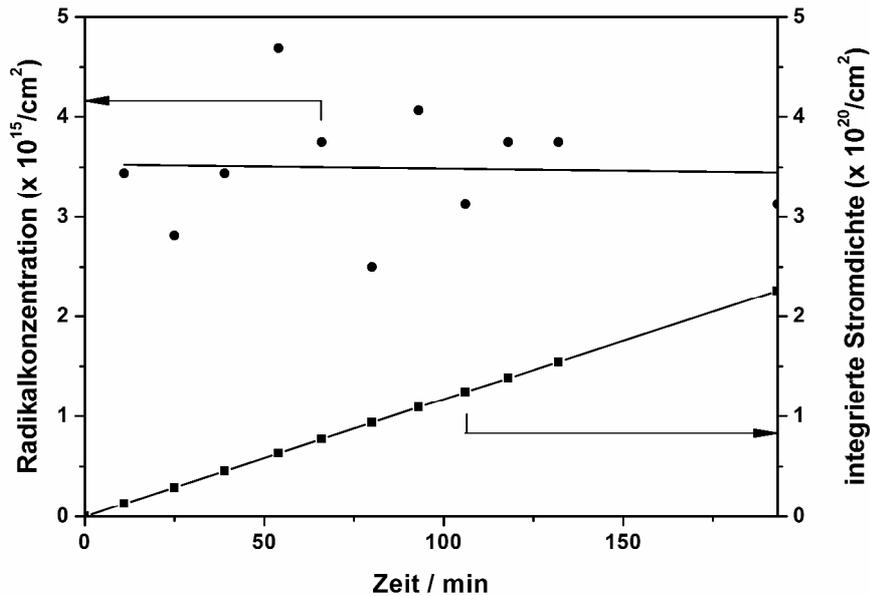


Abbildung 47: Zeitliche Änderung der DMPO/H-Konzentration und die Anzahl der bisher geflossenen Elektronen pro  $\text{cm}^2$  Membranfläche bei geschlossenem Stromkreis auf der Kathodenseite einer CCM mit Nafion<sup>®</sup> 112. Die Platinbeladung (Pt black) ist auf der Anode  $0,79 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  und auf der Kathode  $0,87 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Die Zellspannung wird potenziostatisch auf  $0,1 \text{ V}$  geregelt. Die Gase  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  sind bei Raumtemperatur auf 40% relativ befeuchtet.

Abbildung 48 veranschaulicht die zeitliche Änderung der Spinkonzentration bei einer Zellspannung von zunächst  $0,3 \text{ V}$ . Gegen Ende hin wurde der Stromkreis geöffnet, sodass OCV-Bedingungen vorlagen. Die Radikalkonzentration durchläuft nach 72 Minuten ein Maximum ( $6,3 \cdot 10^{15} \text{ Spins}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) und sinkt dann in etwa mit der gleichen Rate wieder ab, wie sich das DMPO/H-Signal zuvor akkumulierte. Der erste Messpunkt korreliert mit einer integrierten Stromdichte von  $1,6 \cdot 10^{19}$  pro  $\text{cm}^2$  und einer entsprechenden Radikalkonzentration von  $2,9 \cdot 10^{15} \text{ Spins}\cdot\text{cm}^{-2}$ , was zusammenfassend einem Durchtritt von rund 181 ppm entspricht. Dieser Wert liegt auf vergleichbarem Niveau mit der Messung, die bei gleicher relativer Feuchte durchgeführt wurde (Abbildung 47). Da bei 40% RH und geöffnetem Stromkreis keine Radikale nachgewiesen werden konnten, entspricht der beobachtete Abbau der Radikaladdukte unter OCV-Bedingungen den Erwartungen. Eine noch längere Beobachtungszeit bei geöffnetem Stromkreis hätte wohl zum Verlust des DMPO/H-Signals geführt. Untypisch ist im Vergleich zu den anderen Messungen, dass die Radikalkonzentration während der ersten Betriebsstunde der Zelle stetig zunimmt, obwohl der Zellstrom konstant bleibt. Bei den vorangegangenen Messungen wurde das Maximum kurz nach dem Start der Gasversorgung und/oder dem Schließen des

Stromkreis erreicht. Das hier beobachtete zeitabhängige Verhalten deutet deshalb eher auf das bereits angesprochene Fließgleichgewicht hin, bei dem das DMPO/H-Addukt gebildet und wieder zerstört wird. Die zum jeweiligen Zeitpunkt messbare Gleichgewichtskonzentration schwankt dann in Abhängigkeit der Betriebsbedingungen. Die Lebensdauer der H<sup>•</sup>-Addukte mit der Radikalfänger Verbindung DMPO bestimmt hierbei die Sensitivität bei der Detektion, mit der die Konzentrationsänderung verfolgt werden kann. Eine zu hohe Trägheit, d. h. wenn die Lebensdauer von DMPO/H im Vergleich zum zeitlichen Beobachtungsfenster lang ist, kann zu Fehlern bei der Bestimmung des H<sub>2</sub>-Membrandurchtritts führen. An der Anode konnte ein sehr schnell ansprechendes und zudem noch reversibles Detektionsverhalten beobachtet werden. Der parabelförmige Verlauf ist deshalb wohl vermutlich tatsächlich auf Konzentrationsänderungen zurückzuführen.

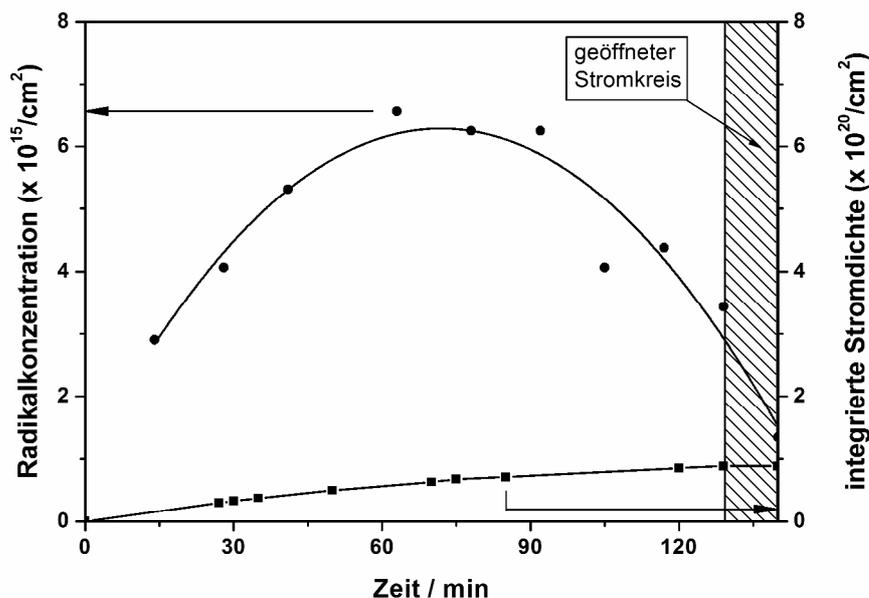


Abbildung 48: Zeitliche Änderung der DMPO/H-Konzentration und die Anzahl der bisher geflossenen Elektronen pro cm<sup>2</sup> Membranfläche bei geschlossenem Stromkreis auf der Kathodenseite einer CCM mit Nafion<sup>®</sup> 112. Die Platinbeladung (Pt black) ist auf der Anode 0,79 mg·cm<sup>-2</sup> und auf der Kathode 0,87 mg·cm<sup>-2</sup>. Die Zellspannung wird potenziostatisch auf 0,3 V geregelt. Die Gase H<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> sind bei Raumtemperatur auf 40% relativ befeuchtet.

Eine Erhöhung der Befeuchtung der Gase auf 60% RH brachte ein ähnliches Bild wie bei 40% RH zu Tage (Abbildung 49). Bei geöffneten Stromkreis konnte ebenfalls keine Radikalbildung beobachtet werden. Die Radikalkonzentrationen bei einer Zell-

spannung von 0,3 V lagen im Bereich der Werte, die bei 20 und 40% RH gemessen wurden.

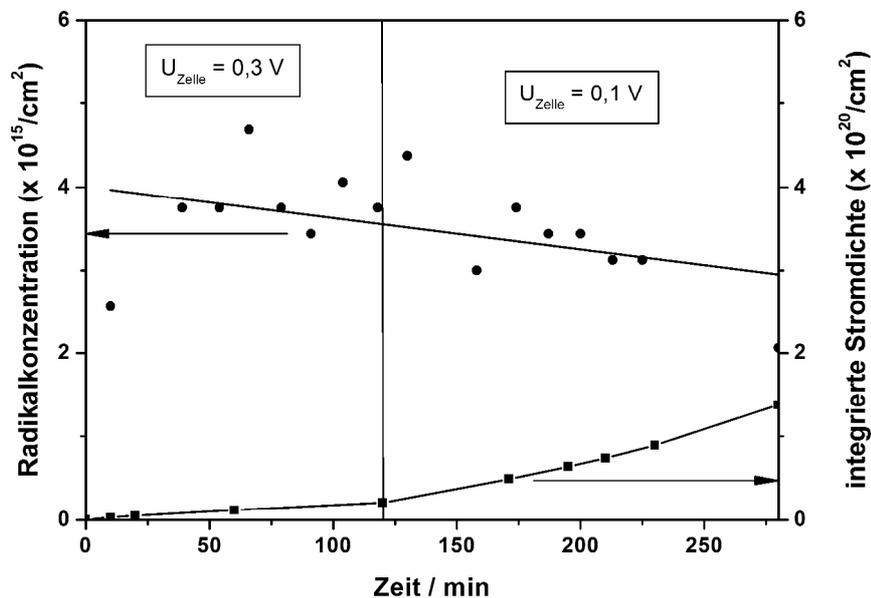


Abbildung 49: Zeitliche Änderung der DMPO/H-Konzentration und die Anzahl der bisher geflossenen Elektronen pro  $\text{cm}^2$  Membranfläche bei geschlossenem Stromkreis auf der Kathodenseite einer CCM mit Nafion<sup>®</sup> 112. Die Platinbeladung (Pt black) ist auf der Anode  $0,79 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  und auf der Kathode  $0,87 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Die Zellspannung wird potenziostatisch auf 0,3 V bzw. 0,1 V geregelt. Die Gase  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  sind bei Raumtemperatur auf 60% relativ befeuchtet.

Beim Wechsel von 0,3 auf 0,1 V zeigten sich keinerlei Veränderungen bei den Radikalkonzentrationen, obwohl die niedrigere Zellspannung für einen höheren Zellstrom sorgte. Nach den Erfahrungen, die an der Anode gemacht wurden, sollten sich bei 0,1 V Zellspannung mehr  $\text{H}^\bullet$ -Atome detektieren lassen als bei 0,3 V. Möglicherweise trocknen Membran und Elektrode innerhalb der ca. 200 Betriebsminuten so stark aus, dass die Elektrode für die in wässriger Lösung befindlichen DMPO-Moleküle schlechter erreichbar ist und somit die Abfangreaktion von Pt-H durch DMPO erschwert wird. Falls mehr DMPO/H-Addukte zerstört werden als neue gebildet werden können, fällt aufgrund der begrenzten DMPO/H-Lebensdauer die Gleichgewichtskonzentration langsam mit der Zeit ab. Da sich die Linienbreite der DMPO/H-Signale während des Betriebs nicht verändert, ist nicht mit einer Immobilisierung des Radikalfängers durch die trockenen Bedingungen zu rechnen. Wahrscheinlicher ist, dass sich im Laufe der Zeit die Konzentration der  $\text{H}^\bullet$ -Atome tat-

sächlich verringert. Vermutlich werden die anfangs bei geöffnetem Stromkreis und angeschlossenen Gasen gebildeten H<sup>•</sup>-Addukte sukzessive abgebaut.

Für die *in-operando*-Messungen bei Raumtemperatur empfiehlt es sich spätestens alle 3 Stunden neue DMPO-Lösung auf die entsprechende Elektrode aufzutragen. Bei höheren Temperaturen muss dies aufgrund der Temperaturempfindlichkeit des DMPOs und der noch schnelleren Membranaustrocknung früher erfolgen. Dies entspricht auch der Empfehlung von B. Vogel [128].

#### 4.4.4 Einordnung der Ergebnisse

Generell kann gesagt werden, dass Radikale nur bei gealterten CCMs auftraten. Die trockenbeschichteten Membranen zeigten erst nach längeren Laufzeiten und mehrmaligem Auftragen der Radikalfängerlösungen ESR-Signale. Rein optisch mit bloßem Auge betrachtet blieb dabei die Membran unverändert, während sich im Laufe der Zeit immer mehr Platin vom Polymerelektrolyten löste. Durch die immer geringer werdende Katalysatorbeladung besitzen bestimmte Bereiche des Katalysators nur noch eine geringe elektrische Leitfähigkeit, was dazu führen kann, dass der Umsatz der eigentlichen Elektrodenreaktion stark abnimmt. Das ermöglicht unerwünschte Nebenreaktionen, die zur Radikalbildung führen. An der Anode könnten beispielsweise schlecht kontaktierte Bereiche für eine negative Ladung auf der Platinoberfläche sorgen und dadurch die Oxidation der adsorbierten Wasserstoffatome zu Protonen zurückdrängen, wodurch die dort immer vorhandene Pt-H-Oberfläche stabilisiert werden würde. Die Folge wäre eine höhere DMPO/H-Konzentration. Daraus kann gefolgert werden, dass Veränderungen am Katalysator bzw. an der Elektrode notwendig sind, um die Radikalbildung erst zu ermöglichen oder deren Konzentration soweit zu erhöhen, dass sie nachgewiesen werden können.

Mit dem Radikalfänger DMPO konnte an beiden Elektroden ausschließlich das DMPO/H-Addukt detektiert werden, wobei die Intensitäten der ESR-Signale auf der Kathode im Allgemeinen größer waren als auf der Anode. Der Radikalfänger POBN lieferte an der Anode ausschließlich das H<sup>•</sup>-Addukt, während an der Kathode ein unbekanntes Nitroxidradikal nachgewiesen wurde. Es besteht die Möglichkeit, dass es sich um ein eingefangenes Radikalfragment der Membran handelt, was als Beweis

für eine radikalisch verursachte Membrandegradation gewertet werden könnte. Die an der Kathode zu erwartenden Radikaladdukte von  $\text{HO}^\bullet$  und  $\text{HOO}^\bullet$  konnten nicht detektiert werden. Hydroxylradikale können mit Wasserstoff an der Elektrode zu Wasser und einem Wasserstoffatom umgesetzt werden (Gleichung 73). Deshalb kann aus dem fehlenden Nachweis nicht geschlossen werden, dass diese Spezies nicht im Zellbetrieb gebildet werden. Vermutlich ist nur die Lebensdauer oder ihre Konzentration zu gering für eine Detektion.

Während der Versuche wurden die Zellspannung und die Befeuchtung der Gase variiert. Dabei konnten verschiedene Betriebszustände ermittelt werden, unter denen sich  $\text{H}^\bullet$ -Atome auf dem Platinkatalysator bilden (Tabelle 7).

Tabelle 7: Bedingungen, unter denen sich das DMPO/H-Addukt an der Anode oder an der Kathode bildet.

relative Feuchtigkeit	Zellspannung				
	OCV	0,3 V	0,2 V	0,1 V	0 V
20% RH	Kathode	Kathode	Kathode	Kathode	Kathode
40% RH	---	Kathode	Kathode	Kathode	Kathode
60% RH	---	Kathode	Kathode	Kathode	Kathode
80% RH	---	---	---	---	---
90% RH	---	Anode	Anode	Anode	Anode

Die auf dem Katalysator chemisorbierten  $\text{H}^\bullet$ -Atome ( $\text{Pt-H}$ ) werden in einer Abfangreaktion mit dem Radikalfänger in dessen  $\text{H}^\bullet$ -Addukt überführt. Dabei wird im Radikalfängermolekül eine starke C–H-Bindung ausgebildet, während die  $\text{Pt-H}$ -Bindung dissoziiert. Anhand der durchgeführten Isotopenexperimente mit Deuterium und den zykl voltammetrischen Untersuchungen konnte für DMPO und POBN nachgewiesen werden, dass die Bildung der  $\text{H}^\bullet$ -Addukte tatsächlich radikalisch verläuft und nicht durch Protonierung des entsprechenden Radikalanions  $\text{DMPO}^{\bullet-}$  bzw.  $\text{POBN}^{\bullet-}$  zustande kommt (Reaktionspfade a und b in Abbildung 35) [31, 159].

An der Anode konnten die Radikale nur bei einer sehr hohen Gasbefeuchtung (> 90% RH) sowie für Zellspannungen im Bereich von 0 bis 0,3 V nachgewiesen

werden. Das entspricht dem Bereich, in dem sich auf der Elektrode Wasserstoffadsorbatschichten befinden [28].

Für den H<sub>2</sub>-Membrandurchtritt von der Anode zur Kathode spielt die Dicke der Membran eine große Rolle. Der Nachweis von DMPO/H ist auf der Kathode nur mit Nafion<sup>®</sup> 112 gelungen. Nafion<sup>®</sup> 117 ist deutlich dicker (177,8 anstatt 50,8 µm) und besitzt infolgedessen eine geringere Permeabilität gegenüber Gasen. Weiterhin ist letztere Membran weniger anfällig für die Ausbildung von Löchern. Auf ihren Einsatz wird in der Industrie allerdings weitestgehend verzichtet, da der interne Widerstand deutlich höher ist, was einen stärkeren Spannungsabfall im ohmschen Bereich der Zellkennlinie zur Folge hat. Zudem ist die Protonenleitfähigkeit bei dünnen Polymer-elektrolyten wesentlich höher als bei dicken.

Anders als an der Anode konnte das DMPO/H-Addukt an der Kathode nur bei relativ trockenen Bedingungen (20–60% RH) nachgewiesen werden. Unter sehr trockenen Verhältnissen (20% RH) wurden sogar bei geöffnetem Stromkreis Radikale beobachtet. Andernfalls lagen die Zellspannungen wie an der Anode im Bereich von 0–0,3 V. Der beobachtete H<sub>2</sub>-Übertritt wurde mit höchster Wahrscheinlichkeit von einem Loch in der Membran verursacht. Feuchte Bedingungen begünstigen die Membranquellung und verringern den Lochdurchmesser [171]. Weiterhin kann kondensiertes Wasser dazu führen, dass die Löcher abgedichtet werden [171].

Gerade bei Nafion<sup>®</sup> 112 kam es bei den Experimenten mit der Miniaturbrennstoffzelle oftmals vor, dass beim Anschließen der Gase die Membran sofort durchgebrannte, insbesondere wenn eine trockene CCM eingesetzt wurde, die zuvor nicht in bidestilliertem Wasser gelagert wurde. Bei Nafion<sup>®</sup> 117 konnte dieses Verhalten nicht beobachtet werden. Im Falle einer unkontrollierten Knallgasreaktion waren in der Nähe der Membran kurzzeitig Temperaturen von über 100 °C zu beobachten. Im regulären Zellbetrieb konnte bei geschlossenem Stromkreis lediglich eine geringe Temperaturerhöhung von maximal 2 °C beobachtet werden, sodass alle gezeigten Resultate Raumtemperaturergebnisse sind. Bei der Sichtprüfung der zerstörten Membran zeigte sich, dass in den meisten Fällen die Lochbildung an den Gaseinlässen der Zelle erfolgt. Dies ist häufig zu beobachten, da es im Bereich der Einlässe oftmals zu einem Gasstau kommen kann, der dazu führt, dass die exotherme Zell-

reaktion hauptsächlich an diesen Stellen lokalisiert ist. Dadurch steigt die Temperatur stark an und die Wahrscheinlichkeit der Lochbildung nimmt zu.

Die Quantifizierung der Signale lieferte an der Kathode, im Vergleich zu den Resultaten von B. Vogel [128], eine um etwa 10-fach höhere DMPO/H-Konzentration. Allerdings hatte sich dort ein sehr großer Einfluss bezüglich der Lagerungsdauer der Membran gezeigt, sodass die Ergebnisse nicht einfach zu vergleichen sind, insbesondere, falls der H<sub>2</sub>-Crossover zum überwiegenden Anteil durch die Lochbildung und nicht durch die Gaspermeabilität bestimmt wird.

Da es im Vergleich zu den Sauerstoffradikalen HO<sup>•</sup> und HOO<sup>•</sup> deutlich einfacher ist H<sup>•</sup>-Radikale oberhalb der Nachweisgrenze der ESR-Spektroskopie nachzuweisen, muss diskutiert werden ob und inwieweit H<sup>•</sup>-Atome an den Degradationsvorgängen beteiligt sind.

Das Wasserstoffatom reagiert mit organischen Komponenten durch H<sup>•</sup>-Abstraktion von gesättigten Kohlenwasserstoffen und durch Addition an ungesättigten Kohlenstoffzentren (C-Mehrfachbindungen). Um zwei Beispielreaktionen zu nennen:



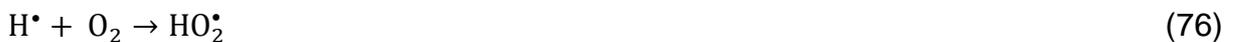
Im Prinzip können die Radikale HO<sup>•</sup> und H<sup>•</sup> die gleichen Reaktionen mit organischen Verbindungen eingehen. Hydroxylradikale sind allerdings bei der Abstraktion von C–H-Bindungen reaktiver und weniger selektiv als Wasserstoffatome, da die Ausbildung der H–OH-Bindung um 57 kJ·mol<sup>-1</sup> stärker exotherm ist als die Bildung der H–H-Bindung [108]. Die etwas schwächere Bindung von H<sub>2</sub> ist dafür verantwortlich, dass die in den Nafion<sup>®</sup>-Polymeren vorhandenen funktionellen Gruppen –COOH (bzw. –COO<sup>-</sup>) und –C–O–C– von H<sup>•</sup> im Unterschied zu HO<sup>•</sup> nicht angegriffen werden können. C–F-Bindungen sind inert gegenüber beiden Radikalen (siehe auch Kapitel 4.2.4).

Unter der Voraussetzung dass bei den perfluorierten Membranen, bedingt durch den Herstellungsprozess, keine unvollständig fluorierte Gruppen oder Mehrfachbindungen vorhanden sind, ist bei diesen Materialien keine Membrandegradation

durch H<sup>•</sup>-Atome zu erwarten. Bei polyaromatischen Membranen dürfen die Abstraktionsreaktionen mit H<sup>•</sup> aber auf keinen Fall vernachlässigt werden.

So oder so spielen die Radikalreaktionen bei der Membrandegradation aber nur eine Rolle, falls die Spezies vom Katalysator desorbieren und von der Elektrode zur Membran wandern. In den meisten Fällen sind dafür feuchte Bedingungen essenziell. Das gilt im Übrigen nicht nur für H<sup>•</sup>, sondern auch für die beiden Sauerstoffradikale HO<sup>•</sup> und HOO<sup>•</sup>.

Auf indirektem Weg könnten Wasserstoffatome allerdings an Degradationsvorgängen beteiligt sein. Bei Anwesenheit von Sauerstoff, was auf der Kathodenseite einer Brennstoffzelle der Fall ist, können Hydroperoxyradikale gebildet werden [31].



Da Brennstoffzellen in den seltensten Fällen im Spannungsfenster von 0–0,3 V betrieben werden – das schließt sich schon unter anderem wegen der Degradation des Kohlenstoffträgermaterials bei diesen Zellspannungen aus –, sollte diese Reaktion aber keine große Rolle spielen. Davon ausgenommen sind sehr trockene Bedingungen, bei denen das DMPO/H-Addukt auch bei geöffnetem Stromkreis detektiert wurde. Dies könnte bei einem mobilen Einsatz der Brennstoffzelle in Fahrzeugen eine Rolle spielen, weil die Zelle dort zyklisch betrieben wird. Wegen der Start-/Stopp-Vorgänge durch Ampelphasen und wechselnde Leistungsanforderungen befindet sich die Zelle oftmals im Leerlauf. Ein weiterer kritischer Punkt ist der Start der Brennstoffzelle mit ausgetrockneter Membran nach einer längeren Standzeit des Automobils.

Was die Auswirkungen bezüglich der Membrandegradation anbelangt, können die im Zellbetrieb gebildeten H<sup>•</sup>-Radikale als relativ harmlos erachtet werden. Aus diesem Grund sollte darüber nachgedacht werden, ob es nicht sinnvoll ist, an der Kathode gezielt geringe Mengen an Wasserstoff einzubringen, damit das deutlich schädlichere Hydroxylradikal entsprechend der Reaktion nach Gleichung 73 in ein reaktionsträgeres H<sup>•</sup>-Atom umgewandelt werden könnte, was allerdings mit einer etwas geringeren Zellspannung verbunden wäre. Es würde jedoch nur sehr wenig Wasserstoff benötigt werden, weil die maximal zu erwartende H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentration bei ungefähr 10 ppm liegt [10-12], was 20 ppm HO<sup>•</sup>-Radikalen entspricht. Diese geringe Wasserstoffmenge sollte sich nicht sehr auf die Leistung der Brennstoffzelle

auswirken. Die vermutlich deutlich höhere Membranlebensdauer könnte diesen Nachteil mehr als wettmachen.

## 5 Zusammenfassung

Im ersten Teil dieser Dissertation wurde das Degradationsverhalten von perfluorierten Polymerelektrolytmembranen anhand von niedermolekularen Modellverbindungen untersucht. In diesem Zusammenhang konnte das Absorptionsverhalten der Modellverbindungen, der verwendeten Radikalfänger und des Wasserstoffperoxids durch UV/VIS-Spektroskopie in Form von molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten ermittelt werden. Um den Bezug zum laufenden Zellbetrieb herstellen zu können, wurden im zweiten Teil der Arbeit Messungen mit einer in der Arbeitsgruppe Roduner entwickelten Miniaturbrennstoffzelle durchgeführt. Ein besonderes Augenmerk lag auf der Quantifizierung der Radikale in Abhängigkeit der Betriebsbedingungen der Zelle. Hierbei sind insbesondere das Elektrodenpotenzial von Anode und Kathode sowie der Grad der Befeuchtung an der CCM (katalysatorbeschichtete Membran) entscheidend. In diesem Rahmen wurde auch der H<sub>2</sub>-Membrandurchtritt von der Anode zur Kathode untersucht, der durch die Gaspermeabilität der Membran und durch mechanische Beschädigungen (z. B. durch Lochbildung) zustande kommt. Weiterhin konnte der Bildungsmechanismus der H<sup>•</sup>-Addukte DMPO/H und POBN/H mittels Deuterium-Isotopenexperimente und Zyklovoltammetrie aufgeklärt werden.

Der chemische Abbau der Polymermembran wird radikalischen Prozessen zugeschrieben, für deren Untersuchung die Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (ESR) geradezu prädestiniert ist. Als Hauptursache für den radikalischen Zersetzungsprozess der Membran werden Hydroxylradikale verantwortlich gemacht, die an der Kathode durch eine Nebenreaktion bei der Sauerstoffreduktion gebildet werden.

Um den radikalischen Angriff auf die Membran zielgerichtet für jede im Polymer enthaltene funktionelle Gruppe untersuchen zu können, wurden unterschiedliche Modellverbindungen eingesetzt. Das Degradationsverhalten dieser Verbindungen wurde anhand von Hydroxylradikalen untersucht, welche durch Photolyse von wässrigen Wasserstoffperoxid-Lösungen mit UV-Licht *in situ* in einer ESR-Flachzelle im Hohlraumresonator des Spektrometers erzeugt wurden. Es bestand die Möglichkeit die Experimente entweder mit oder ohne Radikalfänger durchzuführen. Der erste Fall eignet sich für die Detektion von äußerst kurzlebigen Radikalen, die nur als langlebige Radikalfängeraddukt nachgewiesen werden können, während im zweiten

Verfahren die generierten Radikale der Modellverbindungen direkt beobachtet werden. Letztere Methode ist hervorragend für unfluorierte Verbindungen geeignet, bei denen Primärradikale aufgrund der hohen Reaktivität mit  $\text{HO}^\bullet$  einfacher in großer Konzentration erzeugt werden können. Bei den Messungen wurden die beiden Radikalfänger DMPO (5,5-Dimethyl-1-pyrrolin-N-oxid) und MNP (2-Methyl-2-nitrosopropan) verwendet.

Es konnten folgende Radikale bzw. Radikalfängeraddukte nachgewiesen werden: DMPO/ $\text{CH}_2\text{COOH}$ , MNP/ $\text{CH}_2\text{COOH}$ , DMPO/ $\text{O}_2^-$ , DMPO/ $\text{COCH}_3$  (durch UV-Photoreduktion von  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), DMPO/OH, MNP/OH, DMPOX (DMPO-Degradation), DMPO/ $\text{X}_{\text{OOH}}$  (DMPO-Degradation),  $\text{HOC}^\bullet(\text{CH}_3)_2$ ,  $^\bullet\text{CH}_2\text{COOH}$ ,  $^\bullet\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $^\bullet\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ . Je nach pH-Wert sind auch die Radikaladdukte der korrespondierenden Basen denkbar.

Es zeigte sich, dass die  $\text{H}^\bullet$ -Abstraktion der Methylgruppe ( $-\text{CH}_3$ ) begünstigt gegenüber der Abstraktion an der Säure- ( $-\text{COOH}$  und  $-\text{SO}_3\text{H}$ ) oder der Hydroxygruppe ( $-\text{OH}$ ) ist. Unvollständig perfluorierte Membranen werden damit in erster Linie an den enthaltenen C–H-Bindungen angegriffen. Hingegen ist die C–F-Bindung vollständig inert gegenüber dem Angriff der  $\text{HO}^\bullet$ -Radikale.

Von den perfluorierten Verbindungen konnten wegen ihrer geringen Reaktivität keine Radikale nachgewiesen werden. Aus diesem Grund wurden die Messungen um einen wettbewerbskinetischen Ansatz ergänzt, der in der Lage war, eine Einordnung der Reaktivitäten dieser Verbindungen bereitzustellen.

Bisherige Forschungsarbeiten, die sich mit dem Gebiet der Polymerdegradation in Brennstoffzellen beschäftigten, konzentrierten sich hauptsächlich darauf die radikalischen Angriffspunkte von  $\text{HO}^\bullet$  an der Protonenaustauschmembran zu lokalisieren und haben deshalb einen qualitativen Charakter. Ein erklärtes Hauptziel dieser Arbeit war die Quantifizierung der Reaktivität der im Polymer relevanten funktionellen Gruppen in Form von Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung für die Reaktion der Hydroxylradikale mit den unterschiedlichen Modellverbindungen.

Die zwei Hauptangriffsstellen sind die Ethergruppen, gefolgt von den Carbonsäuregruppen, letztere sind um den Faktor fünf weniger reaktiv. Dieser Befund korreliert mit früheren Beobachtungen, dass sich durch die nachträgliche chemische Eliminierung der ungewollten Carboxylat-Gruppen, die durch den Herstellungs-

prozess in das Polymer gelangen, die Freisetzung von Fluorid linear reduzieren lässt. Der Achsenabschnitt der Auftragung ist jedoch ungleich null, was darauf schließen lässt, dass mindestens ein weiterer Degradationsmechanismus vorhanden sein muss [60]. Der wettbewerbskinetische Ansatz dieser Dissertation lieferte den Beweis, dass sich der in der Referenz genannte zusätzliche Mechanismus auf die Degradation der Ethergruppen durch C–O-Bindungsbruch zurückführen lässt.

Die direkte Abstraktion des Wasserstoffatoms in –COOH ist eher nicht zu erwarten. Viel wahrscheinlicher ist, dass die deprotonierte Carboxylatgruppe durch die Oxidation mit  $\text{HO}^\bullet$  gefolgt von einer Decarboxylierung nach dem Curtin-Healy-Mechanismus zum  $\text{F}_3\text{C}^\bullet$ -Radikal reagiert. Diese reaktive Spezies ist sehr kurzlebig und geht deshalb sofort Folgereaktionen ein. Weder in dieser Arbeit noch in den Radikalfänger-Experimenten von Danilczuk et al. konnte dieses Radikal beobachtet werden [13].

Es gibt keine Anzeichen dafür, dass die Sulfonsäuregruppen mit  $\text{HO}^\bullet$  reagieren, denn TFMSA (Trifluormethansulfonsäure) hat sich als inert im Rahmen der Messempfindlichkeit der konkurrenzkinetischen Methode ( $k_{\text{TFMSA}} < 1,0 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) erwiesen. Aus diesem Grund muss die Reaktivität von PFEEESA (Perfluor-(2-ethoxyethan)-sulfonsäure) ihren Ursprung in der Ethergruppe haben.

Zusammenfassend können folgende, für die Membransynthese wichtige, Schlussfolgerungen gezogen werden:

- Die Anzahl der Ethergruppen in den Seitenketten müssen minimiert werden. Idealerweise sollte die perfluorierte Membran keine C–O-Bindungen enthalten. Falls das aufgrund der eingesetzten Produktionsverfahren nicht möglich ist, sollte eine Ethergruppe pro Seitenkette ausreichend sein. Solche Polymerelektrolyte sind bereits kommerziell erhältlich und damit Stand der Technik (3M, Aquivion™ und Hyflon®).
- Die chemische Nachbehandlung von Membranen kann die Anzahl der Carbonsäuregruppen im Polymer reduzieren und somit zu einer deutlich höheren Lebensdauer führen, wie das beispielsweise bei Nafion® XL (extended lifetime) gelungen ist [53].

- Für die Protonenleitfähigkeit ist die Sulfonsäuregruppe am besten geeignet, da sie chemisch stabil ist und außerdem auch unter den sauren Bedingungen, die in der Brennstoffzelle vorherrschen, nahezu vollständig dissoziiert vorliegt.

Bei den Experimenten mit der Miniaturbrennstoffzelle konnte mittels ESR das DMPO/H-Addukt auf beiden Elektrodenseiten nachgewiesen werden. Auf der Anodenseite lag die Konzentration der H<sup>•</sup>-Addukte im Bereich von  $2,0 \cdot 10^{14}$  Spins pro  $\text{cm}^2$  unter Kurzschlussbedingungen (0 V Zellspannung). Die Anwesenheit von H<sup>•</sup>-Radikalen erschließt sich auf der Anode aufgrund der dort ablaufenden Wasserstoffoxidation. Auf der Kathodenseite der CCM ist die Bildung von DMPO/H durch einen H<sub>2</sub>-Membrandurchtritt von der Anode zur Kathode erklärbar. Analoge Ergebnisse wurden in Form von POBN/H auch für den zweiten Radikalfänger auf der Anodenseite erzielt. An der Kathode konnte mittels POBN ein unbekanntes Nitroxidradikal nachgewiesen werden. Bei dem eingefangenen Radikal handelt es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit um ein Fragment der Membran, was als Beweis für eine radikalisch induzierte Degradation des Polymers gewertet werden kann.

Durch zwei verschiedene Isotopenexperimente mit Deuterium und ergänzende zykl voltammetrische Messungen konnte gezeigt werden, dass DMPO/H durch das Abfangen von Pt-adsorbiertem Wasserstoff (Pt-H) und nicht durch Protonierung des zuvor an der Elektrode reduzierten Radikalanions DMPO<sup>•-</sup> erzeugt wird. Letzterer Reaktionsweg würde keinen Beweis für die Anwesenheit von H<sup>•</sup>-Radikalen erbringen. Aus den Resultaten dieser Dissertation kann geschlossen werden, dass POBN/H auf die gleiche Art und Weise gebildet wird. Das Oxidations- und Reduktionsverhalten von POBN/H unterscheidet sich jedoch grundlegend von dem des DMPO/H-Addukts, sodass sich Unterschiede beim potenzialabhängigen Detektionsverhalten der ESR-Signale ergaben.

An der Anode konnte DMPO/H nur bei einer sehr hohen relativen Befeuchtung der Gase (> 90% RH) und bei Zellspannungen im Bereich von 0–0,3 V nachgewiesen werden. Das ist genau der Potenzialbereich, bei dem auf Platin Wasserstoffadsorbatschichten vorhanden sind [28]. Die hohe Feuchtigkeit wurde wohl für die Detektion der Radikaladdukte benötigt. Die Linienintensitäten im Spektrum sind stark von der Zellspannung bzw. vom Elektrodenpotenzial abhängig. Die intensivsten

Signale konnten bei einer Zellspannung von 0 V beobachtet werden. Es kann davon ausgegangen werden, dass DMPO/H an der Anode reversibel zur diamagnetischen Spezies DMPO/H<sup>+</sup> oxidiert wird. DMPO/H fungiert somit als eine Art reversibler H<sup>•</sup>-Indikator.

Auf der Kathodenseite konnten die DMPO/H-Radikaladdukte im Gegensatz zur Anode nur bei relativ trockenen Verhältnissen (20–60% RH) detektiert werden. Die für die Detektion benötigte Feuchtigkeit wird in diesem Fall durch die Wasserbildung an der Elektrode durch die Zellreaktion geliefert. Wurden H<sup>•</sup>-Radikale beobachtet, so lagen die Zellspannungen ebenfalls zwischen 0 und 0,3 V. Bei 20% RH konnte DMPO/H allerdings auch noch bei geöffnetem Stromkreis ( $U_{\text{Zelle}} = 0,73 \text{ V}$ ) beobachtet werden. Noch ist unklar, wie es zur Detektion bei einem absoluten Elektrodenpotenzial von über 0,3 V kommen konnte. Analog zur Anode zeigten die Signalintensitäten eine gewisse Potenzialabhängigkeit, während der Betriebszustand der Zelle eher eine untergeordnete Rolle spielte, was vermutlich mit der niedrigen Stromdichte zusammenhängt, da weder Zelle noch CCM für hohe Ströme ausgelegt sind. Die Radikalkonzentrationen waren im Zellbetrieb über einen längeren Zeitraum nahezu konstant, was darauf hindeutet, dass die H<sup>•</sup>-Radikale gleich zu Beginn bei angeschlossenen Gasen und geöffnetem Stromkreis sowie nach dem Schließen des Stromkreises bei unter 0,4 V Zellspannung im Wasserstoffadsorbatbereich gebildet werden.

Der Nachweis von H<sup>•</sup>-Radikalen an der Kathode ist nur mit Nafion<sup>®</sup> 112 gelungen. Da Nafion<sup>®</sup> 117 deutlich dicker ist, besitzt dieser Polymerelektrolyt eine geringere Gaspermeabilität und eine geringere Anfälligkeit zur Lochbildung. Im konkreten Fall kann als gesichert angesehen werden, dass der H<sub>2</sub>-Übertritt hauptsächlich aufgrund einer Lochbildung in der Membran beobachtet und in erster Linie nicht der Permeabilität der Membran angerechnet werden konnte. Mit zunehmender Feuchtigkeit quillt eine Membran im Allgemeinen immer stärker auf, was den Lochdurchmesser deutlich reduziert [171]. Bei höheren Feuchtigkeiten (> 60% RH) verschließt kondensiertes Wasser schließlich das Loch, sodass kein Wasserstoff mehr durchdringen kann [171].

Die Quantifizierung mithilfe eines Ultramarinblau-Standards lieferte an der Kathode Spinkonzentrationen im Bereich von  $3,0\text{--}6,5 \cdot 10^{15}$  Spins pro cm<sup>2</sup>. Das ist etwa um den Faktor 15–30 höher als an der Anode. Dort sind generell weniger

Radikale zu erwarten, weil die Kinetik der  $\text{H}_2$ -Oxidation zu zwei Protonen und zwei Elektronen schneller ablaufen kann als die stark gehemmte  $\text{O}_2$ -Reduktion zu Wasser an der Kathode. Die Fehlerquote in Form von Nebenreaktionen ist deshalb an der Anode geringer.

Bei perfluorierten Membranen sollten  $\text{H}^\bullet$ -Atome bezüglich der Membrandegradation keine Rolle spielen, da alle enthaltenen funktionellen Gruppen inert gegenüber dem Angriff der  $\text{H}^\bullet$ -Radikale sind. Bei polyaromatischen Membranen ist hingegen ein Einfluss zu erwarten, da  $\text{H}^\bullet$ -Atome von C–H-Bindungen abstrahiert werden können.

Es konnten an der Kathode keine Hydroxyl- oder Hydroperoxyradikale detektiert werden. Das schließt allerdings eine Bildung der Radikale während des Zellbetriebs nicht aus. Es ist möglich, dass die  $\text{HO}^\bullet$ -Radikale in Anwesenheit von Wasserstoff zu einem  $\text{H}^\bullet$ -Atom und Wasser umgesetzt wurden. Falls die Konzentrationen von  $\text{HO}^\bullet$  und  $\text{HOO}^\bullet$  unterhalb der ESR-Nachweisgrenze lagen, konnten ebenfalls keine Radikale nachgewiesen werden.

**Stichwörter:** Brennstoffzelle, Degradation, Elektrode, Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (ESR-Spektroskopie), Gaspermeabilität, Hydroxylradikale, Miniaturbrennstoffzelle, Modellverbindungen, Nafion<sup>®</sup>, Platinkatalysator, Protonenaustauschmembran (PEM), Radikalfänger, Reaktionskinetik, reaktive Sauerstoffradikale, Wasserstoffadsorption, Wasserstoffdurchtritt, Wettbewerbskinetik

## 6 Abstract

In the first part of this dissertation, radical degradation processes of low temperature perfluorinated proton exchange membranes are investigated with low molecular weight model compounds. Furthermore, the adsorption behavior of the model compounds, of the spin traps and of hydrogen peroxide was investigated using UV/VIS-spectroscopy. In order to establish a relation to running fuel cells, measurements were carried out with a miniature fuel cell. This method was invented in 2004 by Roduner and coworkers. The main focus of the present work was the radical quantification in dependence of the operating conditions of the cell. Thereby, the electrode potential of anode and cathode as well as the level of humidification at the CCM (catalyst-coated membrane) is essential. Additionally, the membrane permeation of H<sub>2</sub> from the anode to the cathode was explored. In this context, the gas permeability and mechanical damages (e.g. pinholes) of the membrane material are important. Furthermore the formation mechanism of the H<sup>•</sup>-adducts DMPO/H and POBN/H were clarified with deuterium isotopic experiments and cyclic voltammetry.

Since chemical degradation is attributed to radical processes electron paramagnetic resonance (ESR) spectroscopy is the best method for their study. The chief causes for radical membrane decomposition are hydroxyl radicals that were produced in side reactions of the oxygen reduction reaction at the cathode.

Different perfluorinated and non-perfluorinated model compounds were used to prove the radical stability of each functional group in the polymer. The necessary hydroxyl radicals were generated *in situ* by UV photolysis of hydrogen peroxide in a quartz glass flat cell placed in the ESR resonator. The measurements were carried out with and without spin traps. The first method is suitable for the detection of short-lived radicals, which can only be verified as a long-lived spin trap adduct while in the second case the generated radicals are monitored directly. The latter method is predestined for non-fluorinated compounds because it is much easier to produce the essential amount of radicals due to the much higher polymer reactivity. The spin traps were DMPO (5,5-dimethyl-1-pyrroline-N-oxide) and MNP (2-methyl-2-nitrosopropane).

The following radicals and spin trap adducts were detected: DMPO/CH<sub>2</sub>COOH, MNP/CH<sub>2</sub>COOH, DMPO/O<sub>2</sub><sup>-</sup>, DMPO/COCH<sub>3</sub> (through UV photo reduction of

CH<sub>3</sub>COOH), DMPO/OH, MNP/OH, DMPOX (DMPO degradation), DMPO/X<sub>OOH</sub> (DMPO degradation), HOC\*(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, \*CH<sub>2</sub>COOH, \*CH<sub>2</sub>OH, \*CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H. Depending on the pH value the adducts of the corresponding bases are also possible.

The results show that the abstraction of hydrogen atoms from methyl groups (–CH<sub>3</sub>) is preferred over the abstraction from acid (–COOH and –SO<sub>3</sub>H) and hydroxyl (–OH) groups. Incompletely fluorinated membranes are attacked at the remaining C–H bonds. In contrast, C–F bonds are completely inert against the attack of HO\* radicals.

No radicals were detected from perfluorinated model compounds due to their marginal reactivity. The measurements were therefore supplemented by a competition kinetics approach that was suitable to provide a reactivity classification of the model compounds against hydroxyl radicals.

Former research activities have concentrated on the detection of the point of radical attack on the proton exchange membranes and have therefore a qualitative character. The main aim of the present work was a quantification in the form of second order rate constants for the reaction of HO\* with low molecular weight model compounds for each functional group of the polymer.

Applying these results to perfluorinated fuel cell membranes like Nafion<sup>®</sup>, the main points of attack by HO\* are concluded to be the ether groups of the side chains, followed by the remaining carboxyl groups from the manufacturing process of the polymers. This agrees with earlier observations that the chemical elimination of the unwanted residual carboxylate groups reduced the fluoride emission linearly, but with a non-zero intercept, suggesting at least one additional degradation mechanism [60]. The results of the kinetic approach of this dissertation provided evidence that this additional mechanism can be C–O bond breaking of ether groups.

The direct abstraction of the carboxylic acid hydrogen is unlikely, rather, the carboxylate group reacts by oxidation with HO\*, followed by the Curtin-Healy decarboxylation to the F<sub>3</sub>C\* radical. This species has a very short lifetime and immediately undergoes consecutive reactions. For this reason, it could not be detected in the spin trap experiments of this thesis and in the work of Danilczuk et al. [13].

There is no evidence that sulfonic acid groups react with  $\text{HO}^\bullet$  since TFSA is unreactive within the detection limit of the method ( $k_{\text{TFMSA}} < 1.0 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). Therefore, the reactivity of PFEESA (perfluoro(2-ethoxyethane)sulfonic acid) must have its origin in the ether group.

The following conclusions may be drawn for further polymer and ionomer development:

- The number of the ether groups in the side chains should be minimized. Ideally, the membrane should not contain any C–O bonds. If this is not possible due to the manufacturing process, one ether group per side chain unit as in the 3M, the Aquivion™ and the Hyflon® membranes should be enough.
- Secondly, chemical post-treatment which reduces the number of carboxylic acid groups has led to stabilized Nafion® XL which shows a considerably extended lifetime [53].
- For proton conductivity, the sulfonic acid group is best suitable since it is chemically inert and fully dissociated even under the acidic conditions of a fuel cell.

By using ESR and the miniature fuel cell the DMPO/H adduct was detected on both electrodes. Under short circuit conditions (0 V cell voltage) the concentration of the  $\text{H}^\bullet$  adduct at the anode was in the range of  $2.0 \cdot 10^{14}$  spins per  $\text{cm}^2$ . The presence of  $\text{H}^\bullet$  radicals at the anode is expected due to the hydrogen oxidation process. At the cathode of the CCM the formation of DMPO/H can be explained by  $\text{H}_2$  crossover through the membrane from the anode to the cathode. Analogous results were obtained in the form of POBN/H for the second spin trap at the anode. At the cathode, an unknown nitroxide radical could be trapped by POBN. Probably, this is a membrane fragment, which can indicate radical induced membrane degradation.

Two different isotopic experiments with deuterium and cyclic voltammetry showed that DMPO/H is formed by trapping hydrogen atoms adsorbed on the platinum surface of the catalyst (Pt–H) and not via protonation of the electrochemically reduced radical anion  $\text{DMPO}^{\bullet-}$ . The latter reaction would not provide evidence for the presence of  $\text{H}^\bullet$  radicals at the electrode. Due to the results of this work it is concluded that POBN/H is formed in the same manner. The oxidation and reduction behavior of

POBN/H is dramatically different from that of DMPO/H so that there are serious differences in the potential dependent detection of the ESR signals.

At the anode, DMPO/H was only detected at very high relative humidification of the gases (> 90% RH) and at cell voltages in the range of 0–0.3 V, which is exactly in the potential range of the hydrogen adsorbate layer on the platinum surface [28]. Perhaps the high humidity is necessary to detect the radical adducts. The observed line intensities depend strongly on the cell potential or rather on the absolute electrode potential. The most intensive signals were noticed at zero cell voltage. At the anode it can be assumed that DMPO/H is reversibly oxidized to the diamagnetic species DMPO/H<sup>+</sup>. One can thus say that DMPO/H acts as a reversible H<sup>•</sup> indicator.

In contrast, at the cathode, the DMPO/H adduct was observed only at relatively dry conditions (20–60% RH). The necessary humidity for detection is provided through water formation at the electrode during the cell reaction. H<sup>•</sup> radicals were observed at cell voltages between 0 and 0.3 V, too. Additionally, at 20% RH, the DMPO/H adduct appeared under open circuit conditions ( $U_{\text{cell}} = 0.73 \text{ V}$ ). So far it is not clear why they are observed at an absolute potential above 0.3 V. In analogy to the anode, the signal intensities showed a certain potential dependence, while the operating state has a rather limited role. It is possible that this characteristic originates in the low current densities in these miniature fuel cells. Neither the cell nor the CCM were constructed for high currents. In a running cell, the radical concentrations were nearly constant over a longer period. This indicates that the H<sup>•</sup> radicals are generated quickly at the beginning of the experiment when the cell was connected to the gas supply under open as well as closed circuit below 0.4 V in the hydrogen adsorbate layer.

H<sup>•</sup> atoms at the cathode were only seen with Nafion<sup>®</sup> 112. Since Nafion<sup>®</sup> 117 is considerably thicker it has a lower gas permeability and a lower trend for pinhole formation. It seems that H<sub>2</sub> crossover is caused by pinhole formation and not primarily by membrane permeability. In general, the membrane swells more with increasing humidity [171]. This leads to a substantial hole diameter reduction [171]. At higher humidification (> 60% RH) condensed water can even seal the holes and prevent hydrogen permeation [171].

At the cathode, an ultramarine-blue standard was used to determine the spin concentrations. They were in the range of  $3.0\text{--}6.5 \cdot 10^{15}$  spins per  $\text{cm}^2$ , which is a surprisingly high value, and the anode concentrations were lower by a factor of 15 to 30. Due to the fast kinetics of the  $\text{H}_2$  oxidation in comparison with the strongly inhibited  $\text{O}_2$  reduction at the cathode, the values for anode reaction are more accurate. This should lead to lower anodic DMPO/H concentrations.

In case of the perfluorinated polymers  $\text{H}^\bullet$  atoms should not play a role in terms of membrane degradation since all functional groups are inert against its attack. However, for the polyaromatic polymer electrolytes  $\text{H}^\bullet$  atoms can abstract from C–H bonds or add to aromatic rings, and thus an influence has to be expected.

No hydroxyl or hydroperoxyl radicals could be observed at the cathode, but this does not exclude their formation during cell operation. It is possible that  $\text{HO}^\bullet$  radicals are converted to water and an  $\text{H}^\bullet$  atom. Furthermore, the concentrations of  $\text{HO}^\bullet$  and  $\text{HOO}^\bullet$  could be below the ESR detection limit.

**Keywords:** competition kinetics, degradation, electrode, electron spin resonance (ESR) spectroscopy, fuel cell, gas permeability, hydrogen adsorption, hydrogen crossover, hydroxyl radicals, miniature fuel cell, model compounds, Nafion<sup>®</sup>, platinum catalyst, proton exchange membrane (PEM), reaction kinetics, reactive oxygen radicals, spin trap

## 7 Abkürzungsverzeichnis

<i>a priori</i>	lat. für „von vornherein“; Annahme bestimmter Bedingungen
AA	Essigsäure
<i>ab initio</i>	lat. für „von Anfang an“; ohne Verwendung von Messergebnissen
Abs	(historische) Einheit der Extinktion (absorbance)
AE	Arbeitselektrode
AFM	Atomkraftmikroskopie (atomic force microscopy)
Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub>	Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat
CCM	katalysatorbeschichtete Membran (catalyst coated membrane)
CCR	kohlenstoffzentriertes Radikal (carbon-centered radical)
CF <sub>2</sub> O	Carbonylfluorid
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Dichlormethan
CNT	Kohlenstoffnanoröhren (carbon nanotubes)
CO	Kohlenmonoxid
CO <sub>2</sub>	Kohlenstoffdioxid
D <sup>•</sup>	Deuteriumatom
D <sub>2</sub>	Deuteriummolekül
D <sub>2</sub> O	Deuteriumoxid, schweres Wasser
DE	Detektionseinheit
DLR	Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e. V.
DMPO	5,5-Dimethyl-1-pyrrolin-N-oxid
DMPO/X <sub>OOH</sub>	Degradationsprodukt von 5,5-Dimethyl-1-pyrrolin-N-oxid
DMPOX	Degradationsprodukt von 5,5-Dimethyl-1-pyrrolin-N-oxid
ESA	elektrochemisch aktive Oberfläche (electrochemical surface area)
ESR	Elektronenspinresonanz (electron spin resonance)
<i>ex situ</i>	lat. für „außerhalb des Ursprungsortes“; Messung außerhalb des Entstehungsorts
FER	Fluoridgehalt im Produktwasser (fluoride emission rate)
FG	Funktionsgenerator
GDE	Gasdiffusionselektrode (gas diffusion electrode)
GDL	Gasdiffusionsschicht (gas diffusion layer)
GE	Gegenelektrode

H <sup>•</sup>	Wasserstoffatom
H <sub>2</sub>	Wasserstoffmolekül
H <sub>2</sub> O	Wassermolekül
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Wasserstoffperoxid
HF	Fluorwasserstoff bzw. in wässriger Lösung Flusssäure
hfs	Hyperfeinaufspaltung (hyperfine splittings)
HO <sup>•</sup>	Hydroxylradikal
HOF	Hypofluorige Säure
HOMO	höchstbesetztes Orbital (highest occupied molecular orbital)
HOO <sup>•</sup>	Hydroperoxyradikal
<i>in operando</i>	lat. für „im Betrieb“; direkte Messung im Zellbetrieb
<i>in situ</i>	lat. für „am Ursprungsort“; sofortige Messung am Entstehungsort
IR	Infrarot
LC-MS	Flüssigkeitschromatographie-gekoppelte Massenspektrometrie
LUMO	niedrigst unbesetztes Orbital (lowest unoccupied molecular orbital)
MEA	Membran-Elektroden-Einheit (membrane electrode assembly)
MeOH	Methanol
MNP	2-Methyl-2-nitrosopropan
MSA	Methansulfonsäure
MV	Modellverbindung
NHE	Normalwasserstoffelektrode
NMR	Kernspinresonanz (nuclear magnetic resonance)
O <sup>•-</sup>	Sauerstoffradikalanion
O <sub>2</sub>	Sauerstoffmolekül
O <sub>2</sub> <sup>•-</sup>	Superoxidradikalanion
OCV	Zellspannung bei geöffnetem Stromkreis (open circuit voltage)
PEM	Protonenaustauschmembran
PEMFC	Protonenaustauschmembran-Brennstoffzelle
PFEESA	Perfluor-(2-ethoxyethan)-sulfonsäure
pH	lat. für „potentia Hydrogenii“
POBN	α-(4-Pyridyl-1-oxid)-N- <i>tert</i> -butylnitron
ppm	parts per million
PT	Potenziostat
PTFE	Polytetrafluorethylen; Handelsname von DuPont: Teflon <sup>®</sup>

RE	Referenzelektrode
RH	relative Feuchtigkeit (relative humidity)
SEM	Rasterelektronenmikroskopie (scanning electron microscopy)
SO <sub>2</sub>	Schwefeldioxid
SOMO	einfach besetztes Orbital (singly occupied molecular orbital)
TFAA	Trifluoressigsäure
TFE	Tetrafluorethylen (tetrafluoroethylene)
TFMSA	Trifluormethansulfonsäure
UV	Ultraviolette Strahlung
UV/VIS	Ultraviolette/sichtbare Strahlung
XRD	Röntgenbeugungsanalyse (x-ray diffraction)
XTM	Röntgentomographische Mikroskopie (x-ray tomographic microscopy)

## 8 Literaturverzeichnis

- [1] L. Carrette, K. A. Friedrich, U. Stimming, *Fuel Cells* **2001**, 1, 5-39.
- [2] W. R. Grove, *Edinb. Journ. of Science* **1839**, 14, 127-130.
- [3] R. Borup, et al., *Chem. Rev.* **2007**, 107, 3904-3951.
- [4] P. J. Ferreira, et al., *J. Electrochem. Soc.* **2005**, 152, A2256-A2271.
- [5] L. M. Roen, C. H. Paik, T. D. Jarvic, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2004**, 7, A19-A22.
- [6] C. Zhou, et al., *Macromolecules* **2007**, 40, 8695-8707.
- [7] D. E. Curtin, et al., *J. Power Sources* **2004**, 131, 41-48.
- [8] B. Vogel, H. Dilger, E. Roduner, *Macromolecules* **2010**, 43, 4688-4697.
- [9] A. Panchenko, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, 6, 2891-2894.
- [10] H. Liu, et al., *ECS Trans.* **2006**, 3, 493-505.
- [11] I. Morcos, E. Yeager, *Electrochim. Acta* **1970**, 15, 953-975.
- [12] O. Antoine, R. Durand, *J. Appl. Electrochem.* **2000**, 30, 839-844.
- [13] M. Danilczuk, F. D. Coms, S. Schlick, *Fuel Cells* **2008**, 8, 436-452.
- [14] K. A. Mauritz, R. B. Moore, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 4535-4585.
- [15] T. H. Yu, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 19857-19863.
- [16] W. G. F. Grot, Nafion<sup>®</sup> as a separator in electrolytic cells, *Electrochemical society meeting*, Honolulu, Hawaii, **1987**.
- [17] E. Aleksandrova, S. Hink, R. Hiesgen, E. Roduner, *J. Phys. Condens. Matter* **2011**, 23, 234109.
- [18] K. D. Kreuer, S. J. Paddison, E. Spohr, M. Schuster, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 4637-4678.
- [19] E. Auer, A. Freund, J. Pietsch, T. Tacke, *Appl. Catal., A* **1998**, 173, 259-271.
- [20] B. Krishnamurthy, S. Deepalochani, *Int. J. Electrochem. Sci.* **2009**, 4, 386-395.
- [21] S. Gottesfeld, T. A. Zawodzinski, in: *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, R. C. Alkire, H. Gerischer, D. M. Kolb, C. W. Tobias, (Eds.), Wiley-VCH, Weinheim, New York, **1997**.
- [22] E. Gülzow, et al., *Fuel Cells Bull.* **1999**, 2, 8-12.
- [23] H. A. Gasteiger, S. S. Kocha, B. Sompalli, F. T. Wagner, *Appl. Catal., B* **2005**, 56, 9-35.
- [24] M. Aoki, H. Uchida, M. Watanabe, *Electrochem. Commun.* **2006**, 8, 1509-1513.
- [25] F. A. de Bruijn, V. A. T. Dam, G. J. M. Janssen, *Fuel Cells* **2008**, 8, 3-22.

- [26] V. O. Mittal, H. R. Kunz, J. M. Fenton, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2006**, *9*, A299-A302.
- [27] N. M. Markovic, T. J. Schmidt, V. Stamenkovic, P. N. Ross, *Fuel Cells* **2001**, *1*, 105.
- [28] S. Maaß, *Langzeitstabilität der Kathoden-Katalysatorschicht in Polymer-elektrolyt-Brennstoffzellen*, Doktorarbeit, Universität Stuttgart, Institut für Chemische Verfahrenstechnik, **2007**.
- [29] V. O. Mittal, H. R. Kunz, J. M. Fenton, *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, B652-B656.
- [30] D. A. Schiraldi, *J. Macromol. Sci. Part C* **2006**, *46*, 315-327.
- [31] M. Danilczuk, F. D. Coms, S. Schlick, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 8031-8042.
- [32] J. F. Wu, et al., *J. Power Sources* **2008**, *184*, 104-119.
- [33] S. Hommura, K. Kawahara, T. Shimohira, Y. Teraoka, *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *155*, A29-A33.
- [34] A. B. LaConti, M. Hamdan, R. C. McDonald, *Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications*, Wiley, New York, **2003**.
- [35] A. A. Shah, T. R. Ralph, F. C. Walsh, *J. Electrochem. Soc.* **2009**, *156*, B465-B484.
- [36] E. Endoh, S. Terazono, H. Widjaja, Y. Takimoto, *Electrochemical and Solid State Letters* **2004**, *7*, A 209-A211.
- [37] S. R. Samms, S. Wasmus, R. F. Savinell, *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 1498-1504.
- [38] J. Healy, et al., *Fuel Cells* **2005**, *5*, 302-308.
- [39] V. Kavitha, K. Palanivelu, *Chemosphere* **2004**, *55*, 1235-1243.
- [40] A. Safarzadeh-Amiri, J. R. Bolton, S. R. Cater, *Wat. Res.* **1997**, *31*, 787-798.
- [41] M. L. Kremer, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 1734-1741.
- [42] M. L. Kremer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 3595-3605.
- [43] E. Roduner, S. Schlick, in: *Advanced ESR Methods in Polymer Research*, S. Schlick, (Ed.), Wiley, Hoboken, NJ, **2006**, pp. 197.
- [44] S. Mitov, A. Panchenko, E. Roduner, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *402*, 485-490.
- [45] S. W. Benson, *Thermochemical Kinetics*, Wiley, New York, **1976**, pp. 288.
- [46] W. H. Koppenol, D. M. Stanbury, P. L. Bounds, *Free Radical Biol. Med.* **2010**, *49*, 317-322.

- [47] T. Xie, C. A. Hayden, *Polymer* **2007**, *48*, 5497-5506.
- [48] A. Collier, et al., *Int. J. Hydrogen Energ.* **2006**, *31*, 1838-1854.
- [49] T. R. Ralph, et al., *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *155*, B411-B422.
- [50] D. A. Schiraldi, D. Savant, C. Zhou, J. Thomas A. Zawodzinski, Durability of Non-Flourinated Materials for Fuel Cells, *American Chemical Society, Asilomar*, **2009**.
- [51] R. Baldwin, et al., *J. Power Sources* **1990**, *29*, 399-412.
- [52] L. Ghassemzadeh, et al., *J. Power Sources* **2009**, *186*, 334-338.
- [53] M. Danilczuk, A. J. Perkowski, S. Schlick, *Macromolecules* **2010**, *43*, 3352-3358.
- [54] M. K. Kadirov, A. Bosnjakovic, S. Schlick, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 7664-7670.
- [55] M. Danilczuk, A. Bosnjakovic, M. K. Kadirov, S. Schlick, *J. Power Sources* **2007**, *172*, 78-82.
- [56] A. Lund, et al., *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 9484-9491.
- [57] 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**.
- [58] T. Okada, in: *Handbook of Fuel Cells*, W. Vielstich, A. Lamm, H. A. Gasteiger, (Eds.), Wiley, Chichester, **2003**, pp. 627.
- [59] A. B. LaConti, M. Hamdan, R. C. McDonald, in: *Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications*, W. Vielstich, A. Lamm, H. A. Gasteiger, (Eds.), Wiley, Chichester, **2003**, pp. 611.
- [60] D. A. Schiraldi, C. Zhou, D. Savant, T. A. Zawodzinski Jr., in: *Fuel Cell Chemistry and Operation*, A. Herring et al., (Ed.), ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington, DC, **2010**, pp. 125. Und darin enthaltene Referenzen.
- [61] D. W. van Krevelen, P. J. Hoftyzer, *Correlations with Chemical Structure. Properties of Polymers*, Elsevier, Amsterdam, London, New York, **1972**.
- [62] X. Huang, et al., *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2006**, *44*, 2346-2357.
- [63] C. D. Huang, K. S. Tan, H. Y. Lin, K. L. Tan, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *371*, 80-85.
- [64] C. Iojoiu, et al., *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, B1115-B1120.

- [65] R. C. McDonald, C. K. Mittelsteadt, E. L. Thompson, *Fuel Cells* **2004**, 4, 208-213.
- [66] E. A. Cho, et al., *J. Electrochem. Soc.* **2003**, 150, A1667-A1670.
- [67] C. Perrot, et al., *J. Power Sources* **2010**, 195, 493-502.
- [68] B. Du, R. Pollard, J. Elter, *Fuel Cell Seminar Abstracts*, Courtesy Associates, Hawaii, **2006**.
- [69] C. A. Wilkie, J. R. Thomsen, M. L. Mittleman, *J. Appl. Polymer Sci.* **1991**, 42, 901-909.
- [70] D. L. Feldheim, D. R. Lawson, C. R. Martin, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* **1993**, 31, 953-957.
- [71] J. K. Nørskov, et al., *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 17886-17892.
- [72] H. Meng, P. K. Shen, *Electrochem. Commun.* **2006**, 8, 588-594.
- [73] P. Kurzweil, *Brennstoffzellentechnik: Grundlagen, Komponenten, Systeme, Anwendungen*, Vieweg & Teubner, Wiesbaden, **2003**, pp. 56.
- [74] G. Rothenberg, *Catalysis: Concepts and Green Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, pp. 65.
- [75] F. Ettingshausen, et al., *J. Power Sources* **2009**, 194, 899-907.
- [76] R. L. Borup, et al., *J. Power Sources* **2006**, 163, 76-81.
- [77] E. Guilminot, et al., *J. Electrochem. Soc.* **2007**, 154, B96-B105.
- [78] M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, National Association of Corrosion Engineers, New York, **1974**, pp. 379.
- [79] R. M. Darling, J. P. Meyers, *J. Electrochem. Soc.* **2003**, 150, A1523-A1527.
- [80] L. D. Burke, D. T. Buckley, *J. Electroanal. Chem.* **1994**, 366, 239-251.
- [81] V. I. Birss, M. Chang, J. Segal, *J. Electroanal. Chem.* **1993**, 355, 181-191.
- [82] K. Kinoshita, *Electrochemical Oxygen Technology*, John Wiley & Sons, Inc., New York, **1992**, pp. 203.
- [83] K. Kinoshita, *Carbon. Electrochemical and Physicochemical Properties*, John Wiley & Sons, Inc., New York, **1988**, pp. 316.
- [84] K. H. Kangasniemi, D. A. Condit, T. D. Jarvi, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, 151, E125-E132.
- [85] J. Willsau, J. Heitbaum, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1984**, 161, 93-101.
- [86] D. A. Stevens, J. R. Dahn, *Carbon* **2005**, 43, 179-188.

- [87] D. A. Stevens, M. T. Hicks, G. M. Haugen, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, A2309-A2315.
- [88] M. Cai, et al., *J. Power Sources* **2006**, *160*, 977-986.
- [89] M. Schulze, N. Wagner, T. Kaz, K. A. Friedrich, *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 2328-2336.
- [90] J. St-Pierre, D. P. Wilkinson, S. Knights, M. L. Bos, *J. New Mater. Electrochem. Syst.* **2000**, *3*, 99-106.
- [91] J.-M. Noël, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2835-2841.
- [92] S. Nakanishi, et al., *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 4181-4188.
- [93] S. Ouyang, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 1974-1977.
- [94] Y. Mukoyama, et al., *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 7246-7253.
- [95] A. B. Anderson, T. V. Albu, *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 4229-4238.
- [96] N. M. Markovic, T. J. Schmidt, V. Stamenkovic, P. N. Ross, *Fuel Cells* **2001**, *1*, 105-116.
- [97] X. P. Wang, R. Kumar, D. J. Myers, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2006**, *9*, A225-A227.
- [98] J. A. Weil, J. R. Bolton, J. E. Wertz, *Principles of Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Practical Applications*, Second Edition, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, England, **2006**.
- [99] K. Scheffler, H. B. Stegmann, *Elektronenspinresonanz - Grundlagen und Anwendungen in der organischen Chemie*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, **1970**.
- [100] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [101] E. G. Janzen, *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 31-40.
- [102] E. Finkelstein, G. M. Rosen, E. J. Rauckman, *Arch. Biochem. Biophys.* **1980**, *200*, 1-16.
- [103] K. P. Madden, H. Taniguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5541-5547.
- [104] J. Kerres, E. Roduner, in: *Wechselwirkungen (Jahrbuch)*, Universität Stuttgart, **2001**, pp. 52-68.
- [105] J. Bednarek, S. Schlick, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 9940-9944.
- [106] E. J. Hart, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 68-73.
- [107] F. A. Villamena, J. K. Merle, C. M. Hadad, J. L. Zweier, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 6083-6088.

- [108] G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, A. B. Ross, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**, *17*, 513-886.
- [109] X. Y. Yu, J. R. Barker, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 1313-1324.
- [110] A. M. Dreizler, E. Roduner, *Fuel Cells* **2012**, *12*, 132-140.
- [111] B. H. J. Bielski, D. E. Cabelli, R. L. Arudi, A. B. Ross, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1985**, *14*, 1041-1100.
- [112] S. Mitov, O. Delmer, J. Kerres, E. Roduner, *Helv. Chim. Acta* **2006**, *89*, 2354-2370.
- [113] G. A. Poskrebyshev, P. Neta, R. E. Huie, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 11488-11491.
- [114] A. D. N. J. De Grey, *DNA Cell Biol.* **2002**, *21*, 251-257.
- [115] G. Hübner, E. Roduner, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 409-418.
- [116] B. J. Gaffney, in: *Spin Labeling. Theory and Applications*, L. J. Berliner, (Ed.), Academic Press, New York, **1976**, pp. 183.
- [117] H.-H. Perkampus, *UV-VIS Spectroscopy and Its Applications*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **1992**.
- [118] W. Gottwald, K. H. Heinrich, *UV/VIS-Spektroskopie für Anwender*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [119] J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823-840.
- [120] M. Kasha, *J. Opt. Soc. Am.* **1948**, *38*, 929-934.
- [121] B. H. J. Bielski, A. O. Allen, *J. Phys. Chem.* **1977**, *81*, 1048-1050.
- [122] J. J. Goto, E. B. Gralla, J. S. Valentine, D. E. Cabelli, *J. Biol. Chem.* **1998**, *273*, 30104-30109.
- [123] D. P. Nelson, L. A. Kiesow, *Anal. Biochem.* **1972**, *49*, 474-478.
- [124] C. F. Chignell, et al., *Photochem. Photobiol.* **1994**, *59*, 5-11.
- [125] J. van der Zee, et al., *Free Radical Biol. Med.* **1993**, *14*, 105-113.
- [126] A. Bosnjakovic, S. Schlick, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 10720-10728.
- [127] A. Panchenko, et al., *J. Power Sources* **2004**, *127*, 325-330.
- [128] B. Vogel, *Zersetzungsmechanismen von Polymerelektrolytmembranen für Brennstoffzellenanwendungen*, Dissertation, Institut für Physikalische Chemie, Universität Stuttgart, **2010**.
- [129] M. Mazur, *Anal. Chim. Acta* **2006**, *561*, 1-15.
- [130] P. J. F. Harris, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **2005**, *30*, 235-253.
- [131] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877-910.

- [132] J. F. J. Dippy, S. R. C. Hughes, A. Rozanski, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2492-2498.
- [133] Z. H. Wang, et al., *Environ. Sci. Technol.* **2010**, *44*, 263-268.
- [134] B. C. Gilbert, et al., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1996**, 519-524.
- [135] G. M. Rosen, et al., *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 1321-1330.
- [136] L. H. Piette, *Period. Biol.* **1981**, *83*, 23-30.
- [137] L. S. Nakao, et al., *Free Radical Biol. Med.* **2000**, *29*, 721-729.
- [138] National Institutes of Health, U.S. Department of Health and Human Services, Spin Trap Database, <http://tools.niehs.nih.gov/stdb/index.cfm>.
- [139] C. S. Lai, L. H. Piette, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 775-778.
- [140] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102., stark umgearbeitete und verbesserte Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **2007**.
- [141] K. Makino, et al., *Free Rad. Res. Comms.* **1989**, *6*, 19-28.
- [142] S. Dikalov, J. J. Jiang, R. P. Mason, *Free Rad. Res.* **2005**, *39*, 825-836.
- [143] E. G. Janzen, et al., *Chem.-Biol. Interactions* **1989**, *70*, 167-172.
- [144] E. J. Locigno, J. L. Zweier, F. A. Villamena, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 3220-3227.
- [145] W. T. Dixon, R. O. C. Norman, *J. Chem. Soc.* **1963**, 3119-3124.
- [146] B. C. Gilbert, R. O. C. Norman, G. Placucci, R. C. Sealy, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1975**, 885-891.
- [147] P. Maruthamuthu, S. Padmaja, R. E. Huie, *Int. J. Chem. Kinet.* **1995**, *27*, 605-612.
- [148] P. J. Milne, R. G. Zika, E. S. Saltzman, in: *Biogenic Sulfur in the Environment*, E. S. Saltzman, W. J. Cooper, (Eds.), ACS Symposium Series 393, American Chemical Society, Washington, DC, **1989**, pp. 518.
- [149] T. M. Olson, R. W. Fessenden, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 3317-3320.
- [150] J. Lind, T. E. Eriksen, *Radiochem. Radioanal. Lett.* **1975**, *21*, 177-181.
- [151] J. H. R. Clarke, L. A. Woodward, *Trans. Faraday Soc.* **1966**, *62*, 2226-2233.
- [152] A. K. Covington, R. Thompson, *J. Solut. Chem.* **1974**, *3*, 603-617.
- [153] J. P. Guthrie, *Can. J. Chem.* **1978**, *56*, 2342-2354.
- [154] D. A. Evans, [http://evans.harvard.edu/pdf/evans-pKa\\_table.pdf](http://evans.harvard.edu/pdf/evans-pKa_table.pdf).
- [155] W. F. Schneider, T. J. Wallington, R. E. Huie, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 6097-6103.
- [156] T. Ishimoto, et al., *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, B1305-B1309.

- [157] L. Ghassemzadeh, K. D. Kreuer, J. Maier, K. Müller, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 2490-2497.
- [158] R. S. Yeo, S. F. Chan, J. Lee, *J. Membr. Sci.* **1981**, *9*, 273-283.
- [159] N. Endo, K. Higashi, K. Tajima, K. Makino, *Chem. Lett.* **2001**, *30*, 548-549.
- [160] Y. Yu, et al., *J. Comput. Theor. Nanosci.* **2009**, *6*, 439-448.
- [161] F. G. Will, *J. Electrochem. Soc.* **1965**, *112*, 451-455.
- [162] G. L. McIntire, et al., *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 916-921.
- [163] V. Prabhakaran, C. G. Arges, V. Ramani, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2012**, *109*, 1029-1034.
- [164] K. Kordesch, G. Simader, *Fuel cells and their applications*, VCH, Weinheim, **1996**.
- [165] S. S. Kocha, J. D. L. Yang, J. S. Yi, *AIChE J.* **2006**, *52*, 1916-1925.
- [166] L. Zhang, C. Ma, S. Mukerjee, *Electrochim. Acta* **2003**, *48*, 1845-1859.
- [167] C. Francia, V. S. Ijeri, S. Specchia, P. Spinelli, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 1833-1839.
- [168] A. Z. Weber, *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *155*, B521-B531.
- [169] S. S. Kocha, in: *Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications*, W. Vielstich, A. Lamm, H. A. Gasteiger, (Eds.), Wiley, Chichester, **2003**, pp. 538.
- [170] S. A. Vilekar, R. Datta, *J. Power Sources* **2010**, *195*, 2241-2247.
- [171] S. Kreitmeier, A. Wokaun, F. N. Büchi, *PSI Electrochemistry Laboratory Annual report 2011*, **2012**, 30-31.