

DISS. ETH NO. 19505

Damage to fuel cell membranes. Mechanism of reactions of poly(styrene sulfonate) and poly(α -methylstyrene sulfonate) under conditions of oxidative stress

A dissertation submitted to the
ETH ZURICH

for the degree of
DOCTOR OF SCIENCES

presented by
SINDY M. DOCKHEER

Dipl. Chem. ETH
born 13th November 1973
citizen of the Netherlands

Accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Willem H. Koppenol, examiner
Prof. Dr. Alexander Wokaun, co-examiner

2011

Summary

The limited lifetime of fuel cells is a central impediment to the continued progress in fuel cell technology. As oxidative stress is assumed to play an important role in the early lifetime degradation of polymer electrolyte fuel cell membranes, an understanding of the reactivity of oligomeric compounds that model fuel cell membrane materials under conditions that mimic the fuel cell operating environment can aid identification of material weaknesses and yield valuable insights into how to modify polymers to improve oxidative stability.

The reaction of hydroxyl radicals with a polymer electrolyte fuel cell membrane represents an initiation step for irreversible membrane oxidation. In the *first* part of this work, we demonstrated that follow-up reactions of the reaction of the hydroxyl radical with poly(styrene sulfonate) give rise to various intermediate species that result in direct chain-scission or autoxidation of the polymer. Pulse radiolysis measurements show that the nearly diffusion-controlled reaction of the hydroxyl radical with poly(styrene sulfonate) having an average molecular weight of 1100 Da (PSSS-1100) produces an estimated 90% yield of hydroxycyclohexadienyl radicals, while the remaining 10% are accounted for by hydrogen abstraction to form benzyl radicals. The hydroxycyclohexadienyl radicals react reversibly with dioxygen to generate the corresponding peroxy radicals; the second-order rate constant for the forward reaction is $k_f = (3.0 \pm 0.5) \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and, for the reverse reaction, we derive an upper limit for the rate constant k_r of $(4.5 \pm 0.9) \times 10^3 \text{ s}^{-1}$. These data place a lower limit of $(7 \pm 2) \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ on the equilibrium constant K at 295 K, which allows us to calculate a lower limit of $(-21.7 \pm 0.8) \text{ kJ mol}^{-1}$ for the standard Gibbs energy of the reaction. The hydroxycyclohexadienyl radical decays with $k = (6 \pm 1) \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ at low pH and in the absence of O_2 and is assumed to form the benzyl radical, an important intermediate in the breakdown of the polymer. Upon reaction with O_2 , it gives rise to peroxy and oxyl radicals, which may be responsible for chain-scission or the propagation of autoxidation reactions of the polymer. We discuss hydrogen abstraction from PSSS-1100 in terms of bond dissociation energies, and we calculate relevant electrode potentials that allow for predictions of related mechanisms.

The hydroxycyclohexadienyl radicals, formed after reaction of HO[•] with poly(styrene sulfonate), are thought to decay to short-lived radical cations at low pH. In the *second* part of the dissertation work, we generated short-lived radical cations by the reaction of PSSS-1100 with SO₄^{•-} to clarify subsequent reaction steps. This reaction proceeds with a second-order rate constant of $(4.5 \pm 0.6) \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ at room temperature both at pH 2.4 and 3.4 to ultimately yield benzyl radicals at an estimated upper limit of 60% of the initial SO₄^{•-} production. However, the postulated intermediate radical cation is too short lived to be observed. Our data place a lower limit of $6.8 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ on the first-order rate constant for intramolecular transformation of the aromatic radical cation of PSSS-1100 to a benzyl radical, a key intermediate in polymer degradation.

Polymers based on α -methylstyrene sulfonate represent an important class of components used in the manufacture of radiation-grafted polymer electrolyte fuel cell membranes with enhanced oxidative stability. The higher stability of poly(α -methylstyrene sulfonate), compared to the poly(styrene sulfonate) based analogues, is attributed to the lack of a benzylic hydrogen. To gain an understanding of reactions of poly(α -methylstyrene sulfonate) under oxidative-stress conditions, we examined the reaction of HO[•] and SO₄^{•-} with suitable model compounds in aqueous solution. The diffusion-controlled reaction of HO[•] with low-molecular weight polymers yields hydroxycyclohexadienyl radicals, similar to the reaction with poly(styrene sulfonate). The decay of the hydroxycyclohexadienyl radical thus formed at low pH is accompanied by the development on the μs time scale of an absorption in the visible region of the spectrum that we assign to formation of the radical cation of the parent compounds, which are, thus, longer-lived than the radical cation of poly(styrene sulfonate). We also observed formation of the radical cation of poly(α -methylstyrene sulfonate) *via* one-electron oxidation by SO₄^{•-}, which proceeds with k on the order of $10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ at room temperature. Although the absence of the benzylic hydrogen in poly(α -methylstyrene sulfonate) precludes autoxidation in the form observed for poly(styrene sulfonate), formation of the radical cation may precede fragmentation of the C–C bond in the β -position to the aromatic ring or loss of the protogenic substituent –SO₃. Indeed, analysis by HPLC of the products of the reaction of the radical cation of benzenesulfonate indicates elimination of the protogenic group *via* cleavage of the C–S bond.

Zusammenfassung

Die limitierte Dauerhaftigkeit der Brennstoffzelle stellt ein zentrales Problem für die weitere Entwicklung der Brennstoffzellentechnologie dar. Oxidativer Stress scheint eine bedeutende Rolle beim frühzeitigen Abbau von Membranen in Polymerelektrolytbrennstoffzellen zu spielen. Ein Verständnis der Reaktionen von Oligomeren als Modellsubstanzen für die Membranmaterialien unter oxidativem Stress, welcher die Bedingungen in einer Brennstoffzelle imitiert, kann zur Identifikation der Schwachstellen der Membranmaterialien beitragen. Dies kann wiederum Modifikationen der Polymere ermöglichen, um deren oxidative Stabilität zu verbessern.

Die Reaktion des Hydroxylradikals mit der Polymermembran initiiert die irreversible Oxidation der Membran. Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit haben wir gezeigt, dass Folgereaktionen der Reaktion des Hydroxylradikals mit Poly(natriumstyrolsulfonat) zu kurzlebigen Spezies führen, welche einen direkten Kettenbruch oder die Autoxidation des Polymers zur Folge haben. Messungen mittels der Technik der Pulsradiolyse wässriger Lösungen haben gezeigt, dass die praktisch diffusionkontrollierte Reaktion des Hydroxylradikals mit Poly(styrolsulfonat) mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 1100 Da (PSSS-1100) mittels Addition geschätzte 90% Adduktradikale ergeben. Die restlichen 10% Hydroxylradikale abstrahieren ein Wasserstoffradikal, wobei Benzylradikale gebildet werden. Die Reaktion von Sauerstoff mit den gebildeten Adduktradikalen ist reversibel und führt zur Bildung von Peroxidradikalen. Die Geschwindigkeitskonstante für die Hinreaktion beträgt $k_H = (3.0 \pm 0.5) \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und für die Rückreaktion berechnen wir eine obere Grenze für die Geschwindigkeitskonstante von $k_R = (4.5 \pm 0.9) \times 10^3 \text{ s}^{-1}$. Diese Daten setzen der Gleichgewichtskonstanten K eine untere Grenze von $(7 \pm 2) \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ bei 295 K, welche es uns ermöglicht, eine untere Grenze für die Standard Gibbs Energie von $(-21.7 \pm 0.8) \text{ kJ mol}^{-1}$ zu berechnen. Die Radikaladdukte zerfallen mit einer Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung von $(6 \pm 1) \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ bei tiefem pH in der Abwesenheit von Sauerstoff und bilden dabei vermutlich Benzylradikale. Die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung für die Reaktion des Benzylradikals mit

Sauerstoff beträgt $k = (2 - 5) \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und hat die Bildung von Peroxid -und Oxidradikalen zur Folge, welche für den Kettenbruch und für die Autoxidation des Polymers verantwortlich sind. Auf der Grundlage von Bindungsdissoziationsenergien diskutieren wir die Abstraktion von Wasserstoffradikalen von PSSS-1100 und die Berechnung von Standardelektrodenpotentialen erlaubt es uns, Voraussagen über die zugehörigen Reaktionsmechanismen zu machen.

Es wird angenommen, dass die Adduktradikale, welche mittels der Reaktion von HO^\bullet mit Poly(styrolsulfonat) gebildet werden, bei tiefem pH zu kurzlebigen Radikalkationen zerfallen. Für die Aufklärung der entsprechenden Folgereaktionen haben wir das Radikalkation mittels der Reaktion von $\text{SO}_4^{\bullet-}$ mit PSSS-1100 erzeugt. Die Reaktion findet bei pH 2.4 und 3.4 und 295 K mit einer Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung von $(4.5 \pm 0.6) \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ statt und erzeugt Benzylradikale mit einer geschätzten maximalen Ausbeute von 60% relativ zur anfänglichen $\text{SO}_4^{\bullet-}$ Konzentration. Das postulierte intermediäre Radikalkation ist zu kurzlebig für dessen Beobachtung. Für die intramolekulare Transformation des aromatischen Radikalkations von PSSS-1100 zu einem Benzylradikal berechnen wir eine untere Grenze für die Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung von $6.8 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$. Das Benzylradikal wiederum stellt eine Schlüsselkomponente bei der Kettenspaltung des Polymers dar.

Poly(α -methylstyrolsulfonate) stellen eine wichtige Klasse von Polymeren bei der Herstellung von Membranen für Polymerelektrolytbrennstoffzellen mit erhöhter oxidativer Stabilität dar. Die erhöhte Stabilität von Poly(α -methylstyrolsulfonat) im Vergleich zu Poly(styrolsulfonat) wird der Abwesenheit des benzyliischen Wasserstoffs zugewiesen. Für die Aufklärung der Reaktionen von Poly(α -methylstyrolsulfonat) unter oxidativem Stress haben wir die Reaktionen von HO^\bullet und $\text{SO}_4^{\bullet-}$ mit geeigneten Modellsubstanzen untersucht. Die diffusionskontrollierte Reaktion von HO^\bullet mit entsprechenden Polymeren führt mittels Addition von HO^\bullet an die Aromaten, ähnlich zur entsprechenden Reaktion mit Poly(styrolsulfonat), zur Bildung von Adduktradikalen. Auf einer μs Zeitskala und bei tiefen pH Werten (pH 2 – 3) ist deren Zerfall durch das Auftreten einer Absorbanz im sichtbaren Bereich des Spektrums begleitet, welche wir der Bildung von Polymerradikalkationen zuschreiben. Dieses wäre damit langlebiger als das Radikalkation von Poly(styrolsulfonat). Mittels der Oxidation von Poly(α -methylstyrolsulfonat) mit

$\text{SO}_4^{\bullet-}$, eine Reaktion, welche mit einer Geschwindigkeitskonstante der Grössenordnung $10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei Raumtemperatur verläuft, konnten wir das Radikalkation ebenfalls erzeugen. Obwohl das Fehlen des benzylichen Wasserstoffs in Poly(α -methylstyrolsulfonat) eine Autoxidation wie im Falle des Poly(styrolsulfonates) verhindert, kann die Bildung des Radikalkations eine Vorstufe einer C–C Bindungsspaltung in der β -Position zum Aromaten oder zum Verlust des protonenleitenden Substituenten $-\text{SO}_3$ darstellen. Tatsächlich weist die Produktanalyse mittels HPLC der Reaktion des Radikalkations von Benzenesulfonat auf eine Spaltung der C–S Bindung hin.