



Doctoral Thesis

## Antioxidants in Radiation Grafted Membranes for Fuel Cells

**Author(s):**

Buchmüller, Yves Alexandre

**Publication Date:**

2014

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-010256802> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

DISS. ETH NO. 22075

*Antioxidants in Radiation Grafted Membranes  
for Fuel Cells*

A thesis submitted to attain the degree of  
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH  
(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

*YVES ALEXANDRE BUCHMÜLLER*

*Dipl. Chem. ETH*

born on 27.02.1982

citizen of Lotzwil, BE

accepted on the recommendation of

*Prof. Dr. A. Wokaun, examiner*  
*Prof. Dr. T.J. Schmidt, co-examiner*  
*Prof. Dr. R. Nesper, co-examiner*  
*Dr. L. Gubler, co-examiner*

2014

---

# Synopsis

Fuel cells are clean and efficient energy converters. Nevertheless, commercialization of fuel cells is still restricted to niche markets, e.g. fork lifts or backup power. One of the main factors hindering the market entrance is the high cost of the components. One cost driver is the noble metal catalyst (usually Pt), but at small production volumes the main cost factor is the proton exchange membrane (PEM). Radiation grafted membranes are a potential low-cost alternative to state-of-the-art perfluorosulfonic acid (PFSA) membranes for application in fuel cells. The radiation grafting method is applied to a polymeric base material (e.g. film), which is activated with ionizing radiation (in our case electron beam) and used as macroinitiator for radical induced polymerization of a suitable monomer (e.g. styrene) onto the polymer chains of the base material. The obtained graft copolymer exhibits properties of the base film and grafted polymer (e.g. for proton exchange membranes made by radiation grafting of styrene, the proton conductivity stems from sulfonated polystyrene and mechanical integrity from the base film). The Paul Scherrer Institut (PSI) has investigated radiation grafting for different applications including fuel cell membranes for more than twenty years. The test facilities allow fuel cell testing and, therefore, *in situ* characterization of the membranes, which is of eminent importance for fuel cell systems and components, since processes therein are difficult to model.

The oxidative environment in the fuel cell leads to radical induced degradation of the membrane material. For PFSA membranes, radical induced degradation leads to microfissures, cracks and eventually to holes in the membrane. These holes can lead to catastrophic failure of the fuel cell, since the separation of gasses is not provided anymore. For radiation grafted membranes, however, even though the radical induced degradation of the material leads to loss of grafted components, the base material still provides the separator function to prevent mixing of the reactant gasses. Nevertheless, the loss of grafted components is associated with loss of proton exchange sites (ion exchange capacity (IEC)) and, consequently, loss of proton conductivity. Therefore, this degradation is to be avoided.

---

Three strategies to mitigate chemical degradation are basically possible for radiation grafted membranes: Since the  $\alpha$ -hydrogen of polystyrene is prone to radical attack and the formed carbon centered radical leads to chain scission, one approach is to substitute styrene with more stable monomers containing a sulfonic acid group (e.g. sulfonated poly( $\alpha$ -methylstyrene)). This approach led to the development of the PSI Generation 2 membranes. A second mitigation strategy is to reduce reactant gas crossover, since the more reactants permeate the membrane, the more radicals are produced. For radiation grafted membranes this is done by cografting a barrier comonomer (e.g. methacrylonitrile) together with styrene.

A third mitigation strategy consists of implementation of antioxidants (AOs) into the membrane. This approach was investigated in the present work. Implementation of different AOs into PEMs is applied within the fuel cell community: For PFSA type membranes, nowadays, metal ions (e.g. Ce (III) or  $\text{MnO}_2$ ) are introduced into the PFSA material to react with radical species. Since, in the case of cerium, the oxidized species is reduced by hydrogen peroxide, the AO is self-regenerative. For grafted membranes, implementation of AOs has not been published to date, therefore this new approach was developed in the framework of this thesis.

In preliminary studies, phenol type AOs were introduced to the membrane by immersion in AO containing solution. Performance enhancement of the AO-doped membranes was observed depending on the applied phenol derivative. For tocopherol and butylated hydroxytoluene such an enhancement of the performance was observed. This was explained by a plasticizing effect of the implemented AO leading to enhanced mobility of the grafted chains and, consequently, to elevated proton conductivity. Additionally, degradation was slowed down for membranes containing these AOs. For catechol doped membranes, no stability enhancement was observed and the performance was significantly lower compared to AO-free membranes. Since non-attached AOs can get massaged out of the membranes under the influence of varying current densities (varying electroosmotic drag), the approach in this work was to covalently attach a model AO. No data on such attached AO functionality is published, therefore a synthetic pathway had to be developed and *in situ* demonstration of the feasibility was to be performed.

---

The synthetic pathway consisted of cografting a “linker” comonomer together with styrene. After sulfonation, styrene units yielded proton conductivity of the material and the linker was functionalized with tyramine, a phenol (“AO”) containing amine. Two linker monomers were used: vinylbenzyl chloride (VBC) and glycidyl methacrylate (GMA). For GMA (cografted), the conversion of the functionalization with tyramine was superior compared to the films containing cografted VBC ( $59 \pm 1 \%$  vs.  $25 \pm 1 \%$ ). The obtained, potentially stabilized membranes were characterized *ex situ*, in terms of water uptake (important for proton conductivity), IEC and through-plane conductivity. Membranes of similar IEC showed superior conductivity containing GMA as linker. Additionally, cross-sectional SEM-EDX analysis of the obtained membranes indicated a homogeneous distribution of graft components throughout the bulk, which is of eminent importance when intending to use these materials in a fuel cell. The difference in proton conductivity was confirmed when the different types of membranes were tested *in situ* in a fuel cell of  $16 \text{ cm}^2$  active area. The stabilized membranes containing GMA as linker performed significantly better compared to the VBC containing membranes. The performance of GMA(Tyr) type membranes was even slightly enhanced compared to the reference system, i.e. membranes containing only sulfonated styrene grafts (of slightly higher IEC).

The next step was demonstration of a stabilizing effect of the membranes containing AOs. *In situ* chemical degradation was performed using an open circuit voltage (OCV) protocol. This leads to an increased production of radical species, compared to lower cell potentials. The degradation of the membrane materials was analyzed *in situ* by comparing the performance before and after OCV and *ex situ* by analyzing the membranes after the test by means of FTIR and IEC (determination of the loss of grafts). The reference grafted system lost approximately two thirds of its grafts, whereas both stabilized membrane types lost ten percent or less of its grafts. These results were reflected *in situ* as significant performance loss for styrene-only grafted membranes, whereas the stabilized membranes showed only small change in performance after the accelerated stress test. OCV duration of all tests mentioned above was four hours. However, application relevant OCV hold times are 100 hours or more. Therefore, the most promising membrane type in terms of performance and stability (GMA(Tyr)) was subjected to a long term OCV hold test (six days OCV). The results were very promising on the one hand, since 65% of grafts were retained after this long term OCV hold test. On the other hand, however, the repeat

---

experiment showed a lower stabilizing effect (35% IEC retention), indicating significant degradation of the AO functionality during storage. For comparison, a radiation grafted membrane containing barrier comonomer (nitrile) lost approximately two thirds of its grafts during a similar test.

Since the AO functionality is consumed during use in a fuel cell, an electrochemical regeneration strategy for these attached AOs was investigated. The approach consisted of enhancement of the electrochemical interface from 2D to 3D by one-sided polymerization of a conductive polymer into the proton exchange membrane. Therefore, a synthetic route for one-sided polymerization of pyrrole was developed. The thickness of the one-sided mixed layer (polypyrrole / proton exchange membrane) can be controlled by varying the initiator concentration. *Ex situ* cyclic voltammetry measurements indicated thin mixed layers being the most promising for regeneration of used AOs, since a better electrochemical contact to the electrodes was established for thinner mixed layers. The synthetic parameters were then adapted for and applied to chemically stabilized membranes (GMA(Tyr) and VBC(Tyr) type). *In situ* cyclic voltammetry measurements of the obtained composite membranes indicated the feasibility of this regeneration concept. However, since the polypyrrole is located in the aqueous domains of the membrane, proton conductivity is reduced upon introduction of the conducting polymer.

---

# Zusammenfassung

Die Kommerzialisierung von Brennstoffzellen ist leider auf Nischenmärkte beschränkt, obwohl sie eine emissionsarme Alternative zu Verbrennungsmotoren wären. Einer der Hauptgründe dafür sind die hohen Kosten von Brennstoffzellen und deren Komponenten. Ein Kostentreiber ist der Edelmetallkatalysator (Pt). Bei kleineren Produktionsvolumina macht allerdings die Protonenauschermembran den höchsten Anteil an den Kosten aus. Die heutzutage angewendeten Membranen sind (teure) perfluorierte Polymere (PFSA). Strahlenpfropfen könnte eine Route zu weniger teuren Membranmaterialien bieten. Man geht dabei von einem Basisfilm aus, der mit ionisierender Strahlung (z.B.  $\beta$ ) aktiviert und anschliessend als Makroinitiator zur Polymerisation der Ppropfkomponente verwendet wird. Das erhaltene Ppropfkopolymer zeigt Eigenschaften des Basisfilms und der Ppropfkomponente (im Falle protonenauschender, gepropfter Membranen kommt die Protonenleitfähigkeit durch die sulfonierten (Polystyrol) Ppropfketten und die mechanische Stabilität vom Basisfilm). Das Paul Scherrer Institut (PSI) hat mehr als zwanzig Jahre Erfahrung mit Strahlenpfropfen zur Synthese protonenleitender Membranen. Die Infrastruktur am PSI erlaubt auch das Testen dieser Membranen in Brennstoffzellen, was eminent wichtig ist, da *ex situ* und *in situ* Daten oft nicht übereinstimmen.

Die oxidative Umgebung in Brennstoffzellen führt u.a. zu Radikal induzierter Degradation der Protonenauschermembran. Für PFSA basierte Materialien führt dieser Abbau der Polymerketten zu Rissen und schlussendlich zu Löchern in der Membran, was katastrophale Folgen haben kann, da die Membran eine ihrer Hauptaufgaben, die Reaktionsgase zu trennen, nicht mehr erfüllen kann. Für gepropfte Membranen führt diese Degradation zum Verlust der Ppropfkomponente, wobei der Basisfilm immer noch die Gase voneinander trennt. Da der Verlust der Ppropfkomponente mit dem Verlust von Protonenauschereinheiten und folglich Protonenleitfähigkeit einher geht, ist diese Degradation dennoch zu vermeiden.



---

Grundsätzlich gibt es drei Ansätze, die Membran gegen radikalische Degradation zu wappnen: Ein Ansatz ist, ein intrinsisch stabileres Monomer zu pfpfen, welches im Gegensatz zu Styrol kein  $\alpha$ -H aufweist (das benzyliche Radikal, das bei Polystyrol gebildet wird, führt zur Pfpfkettenspaltung und Verlust derjenigen). Dieser Ansatz führte zur PSI Membranen der zweiten Generation. Ein weiterer Ansatz besteht darin, die Umgebung weniger oxidierend zu gestalten. Dies kann durch Kopfpfen von Barriere-Monomeren (z.B. Nitril-haltige Monomere) erreicht werden, da eine tiefere Permeationsrate der Reaktionsgase zu tieferen Radikalbildungsraten führt.

Ein dritter Ansatz beinhaltet die Implementierung von Antioxidantien in die Membran. Dieser Ansatz wurde für die hier vorgestellte Arbeit gewählt. PFSA Materialien können z.B. mit Metallionen (Ce(III) oder  $MnO_2$ ) dotiert werden, die dann mit den Radikalen reagieren und somit die Membran vor Degradation schützen, respektive diese verlangsamen. Für strahlengepfpfte Membranen ist allerdings wenig zu Antioxidantien (AOs) publiziert, daher war ein Hauptteil der hier vorgestellten Arbeit die Entwicklung einer Syntheseroute zur Implementierung von Antioxidantien in diese Art von Membran.

In Vorexperimenten wurden selbst synthetisierte (Styrol-basierte) Membranen mit verschiedenen, phenolischen AOs dotiert. durch Einlegen der Membran in entsprechende Lösungen. Abhängig vom verwendeten AO wurde eine Änderung in der Leistung der Membran beobachtet. Für BHT („butylated hydroxy toluene“) und Tocopherol dotierte Membranen wurde eine Leistungsverbesserung gefunden, und auch die radikalische Degradation war weniger ausgeprägt. Diese Leistungsverbesserung wurde mit Weichmachereigenschaften der verwendeten AOs erklärt. Dies würde zu einer verbesserten Beweglichkeit der Pfpfketten und folglich zu einer erhöhten Protonenleitfähigkeit führen. Für Catechol- und Ce-dotierte Membranen hingegen wurden deutliche Leistungseinbussen und keine eindeutige Degradationsverlangsamung gefunden. Weil aber nicht gebundene AOs während des Betriebes ausgewaschen werden (können), war das Ziel dieser Arbeit die AOs kovalent an die Polymermatrix anzubinden. Die Vielfältigkeit des Strahlenpfpfens erlaubt diesen Ansatz prinzipiell, aber da nichts dazu publiziert ist, musste eine Syntheseroute entwickelt werden bevor diese Membranen getestet werden konnten.



---

Zur Synthese solcher chemisch stabilisierter Membranen wurde zusammen mit Styrol ein „Linker“-Komonomer gepropft. Dieser „Linker“ wurde dann mit Tyramin (phenolisches Amin) funktionalisiert und die Styroleinheiten sulfoniert. Die Phenolfunktionalität wurde als potentiell AO eingeführt und die Styrolsulfonsäure führt zur Protonenleitfähigkeit des Materials. Zwei „Linker“-Monomere wurden mit Styrol kogepropft: Vinylbenzylchlorid (VBC) und Glycidymethacrylat (GMA). Der Umsatz der Aminierungsreaktion war für GMA höher ( $59 \pm 1$  % gegenüber  $25 \pm 1$  % für VBC). Die synthetisierten Membranen wurden *ex situ* charakterisiert, indem die Quellung in Wasser, Ionenaustauschkapazität (IEC) und Protonenleitfähigkeit bestimmt wurden. Für Membranen mit gleicher IEC wurde gezeigt, dass die GMA basierten Membranen eine höhere Leitfähigkeit haben. Zusätzlich wurden Membranquerschnitte bezüglich der Verteilung der Sulfonsäure- und Tyramingruppen mittels energiedispersiver Röntgenanalyse untersucht. Diese zeigte eine homogene Verteilung der untersuchten Gruppen, was sehr wichtig für Brennstoffzellenmembranen ist. Derart potentiell stabilisierte Membranen wurden danach *in situ* in einer Brennstoffzelle ( $16 \text{ cm}^2$  aktive Fläche) getestet, wo sich die unterschiedlichen Protonenleitfähigkeiten bestätigten, da die GMA enthaltenden Membranen deutlich höhere Leistungsdichten erreichten als die VBC basierten. Membranen, die GMA enthielten, waren diesbezüglich sogar etwas besser als das Referenzsystem (nur gepropftes und sulfoniertes Styrol).

Der nächste Schritt war die Demonstration eines allfälligen stabilisierenden Effekts der Membranen mit enthaltenem AO. Dies erforderte ein angepasstes Testprotokoll, nämlich gehaltene Leerlaufspannung („open circuit voltage“, OCV hold). Bei Leerlaufspannung entstehen am meisten Radikale pro Zeit, daher wird dies häufig als Protokoll zur beschleunigten Alterung für *in situ* chemische Degradation angewendet. Die Degradation der Membran wurde *in situ* durch Vergleich der vorher respektive nachher aufgenommenen Polarisationskurven und *ex situ* durch Titration (IEC) und FTIR Analyse der Membran nach Ausbau aus der Zelle untersucht. Das Referenzsystem (gepropftes Styrol) verlor in dem Test zwei Drittel seiner Ppropfkomponente, wohingegen beide Tyramin-enthaltenden Membranen nur ungefähr 10% der Ppropfkette verloren. Dies wurde auch *in situ* gefunden: Das Referenzsystem zeigte nach dem Degradationstest eine wesentlich schlechtere Leistungsdichte, während bei den chemisch stabilisierten Membranen kein wesentlicher Unterschied zwischen den Polarisationskurven gefunden wurde. In allen oben genannten Tests wurde die Zellspannung während vier Stunden auf

---

Leerlaufspannung gehalten, was in keiner Weise anwendungsorientiert ist (100h und mehr). Daher wurden die vielversprechenden, GMA basierten, stabilisierten Membranen in gleicher Weise getestet, aber mit längerer Dauer der Leerlaufspannung (6 Tage). Einerseits war der gefundene Stabilisierungseffekt beeindruckend (lediglich ein Drittel der Pfropfkomponente ging verloren), aber andererseits wurde auch der Verdacht bestätigt, dass die AO-Funktionalität während der Lagerung schwindet, da im Wiederholungsexperiment zwei Drittel der Pfropfkomponente abgebaut wurde. Zum Vergleich: Eine erst kürzlich publizierte Studie zeigte auf Styrol-basierten Membranen mit Barriere-Eigenschaften einen Verlust von zwei Drittel der Pfropfkomponente nach 140 h Leerlaufspannung, wohingegen reine Styrol gepfropfte Membranen einen kompletten Verlust der Pfropfkomponente nach 12h Leerlaufspannung erleiden.

Da die AOs mit der Zeit aufgebraucht werden, wurde auch die elektrochemische Regenerierung der AOs untersucht. Hierfür wurde eine einseitige Polymerisation eines elektronisch leitenden Polymers (Polypyrrol) durchgeführt, um die elektrochemische Grenzfläche von 2D auf 3D zu vergrößern. Hierzu wurde eine Syntheseroute zur einseitigen Polymerisation von Pyrrol in protonenleitende Membranen entwickelt. Die Dicke der Mischschicht (Polypyrrol / protonenleitende Membran) kann durch Wahl der Initiatorkonzentration kontrolliert werden. *Ex situ* zyclovoltammetrische Messungen zeigten, dass dünne Mischschichten vorteilhaft sind, da bei diesen ein optimierter elektrochemischer Kontakt zu den Elektroden entsteht. Die Syntheseroute wurde dann für chemisch stabilisierte Membranen (GMA(Tyr) and VBC(Tyr)) angepasst und auf diese angewendet. *In situ* zyclovoltammetrische Messungen zeigten die Machbarkeit des Konzeptes auf solchen Kompositmembranen. Es muss aber hier erwähnt werden, dass das Pyrrol in der wässrigen Phase der Membran polymerisiert und dadurch die Protonenleitfähigkeit der Membran erheblich beeinträchtigt.