

DISS. ETH NO. 29271

# **Antioxidant strategies for non-fluorinated aromatic proton exchange membranes for hydrogen fuel cells**

A thesis submitted to attain the degree of

DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH

(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

Tym de Wild

Master of Science, Lund University

born on 15.12.1991

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. T. J. Schmidt

PD. Dr. L. Gubler

Dr. T. Nauser

---

# Summary

Proton exchange membranes are used in low temperature fuel cells and serve three important functions: conducting protons, providing electrical insulation, and serving as a gas barrier. Currently, most commercial fuel cell membranes are made from perfluorinated polymers such as perfluoroalkylsulfonic acid (PFSA) ionomer. These polymers work well in fuel cells due to their high chemical stability and good performance. However, the EU has announced that non-essential fluorinated materials may be phased out, which could affect fuel cell membrane production. Therefore, there is a need for alternative, environmentally friendly materials.

An alternative group of membranes, aromatic hydrocarbon-based membranes, have shown encouraging fuel cell performance. A major drawback of these membranes is that they are susceptible to oxidative degradation during fuel cell operation. Of the reactive species formed in the fuel cell,  $\text{HO}^\bullet$  was identified to be the most harmful. Radical attacks lead to deleterious reactions that ultimately cause reduced mechanical strength and premature cell failure. Previous kinetics studies, performed at PSI and ETH, have shown that utilising Ce(III) as a repair agent may mitigate membrane damage by preventing irreversible degradation.

This aim of this thesis is to promote the understanding of radical-induced chemical degradation of aromatic hydrocarbon-based membranes. This is achieved by studying model compounds and several differently modified membranes. The importance of developing a targeted antioxidant strategy is highlighted by contrasting to strategies used for perfluorinated materials. The final objective of this work is to develop a repair mechanism that could be applied to aromatic hydrocarbon ionomers generically. This would allow for the production of hydrocarbon membranes that could compete with perfluorinated membranes.

The investigation began by building a kinetics framework measuring the temperature dependence of degradation and repair reactions. For this study a model compound, poly( $\alpha$ -methylstyrenesulfonate), and Ce(III) were used. Pulse radiolysis experiments were conducted where radical species, mainly  $\text{HO}^\bullet$ , are generated and reactions are followed with time-resolved spectroscopy. Furthermore, Ce(III) regeneration reactions were investigated using stopped-flow experiments.

Results from kinetics measurements were integrated into a model of the molecular reaction mechanisms. Upon reaction of  $\text{HO}^\bullet$  with the model compound, aromatic cation radicals are formed, which are relatively long-lived radical intermediates. It was found that repair of the radical cation intermediate by Ce(III) is faster than self-decay of the intermediate, both at room temperature and 80°C. This allows for an effective repair strategy where the complete regeneration of Ce(III) is feasible through the reduction of formed Ce(IV) by  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Furthermore, the effect of molecular weight and ionic strength on the formation and decay of the cation radical was investigated. At higher molecular weights and ionic strengths, the oligomers are more confined and both the formation and decay reactions are faster. Mn(II) was also investigated as a catalytic repair agent. Results proved that Mn(II) can also reduce the cation radical, however, the rate of repair was approximately one order of magnitude slower than for Ce(III).

To test whether this repair mechanism is viable in fuel cell conditions, Ce(III) crown ether complexes were covalently attached to the polymer backbone of a grafted membrane. Cerium-containing membranes showed significantly slower degradation than reference membranes in fuel cell accelerated stress tests. This result was confirmed by post-test titration and FTIR analysis, indicating that Ce(III) could be utilised as a repair agent in fuel cell membranes.

Further kinetics and fuel cell testing with the same experimental framework as for the Ce(III) investigation were performed on Cu(II)-porphyrin containing membranes. The use of Cu(II)-porphyrins was inspired by hemes. Hemes are a group of chemicals found in biological systems capable of handling highly oxidizing species and thus, are resistant to irreversible oxidative damage. It was found from kinetics experiments that damage can likely be transferred from the cation radical to Cu(II)-porphyrin complexes. A model compound, *t*-butylmethoxyphenyl sulfonate, was irradiated in the presence and absence of Cu(II)-porphyrins. When Cu(II)-porphyrins were present, there was a systematically lower rate of degradation. Fuel cell tests and post-test analysis of Cu(II)-porphyrin-containing membranes and an analogous membrane without Cu(II) were performed. Cu(II) containing membranes showed increased resistance to radical-induced degradation over a few hundred hours of testing. Post-test results revealed the turnover number of Cu(II)-porphyrin to be at least 35, indicating that the repair mechanism is likely catalytic.

---

# Zusammenfassung

Protontauschmembranen werden in Niedertemperatur-Brennstoffzellen verwendet und erfüllen dort drei wichtige Funktionen: Protonenleitung, Isolation gegen Elektronentransport und Gasbarriere. Die meisten kommerziell erhältlichen Brennstoffzellmembranen basieren gegenwärtig auf perfluorinierten Polymeren wie Perfluoroalkylsulfonsäure (engl. PFSA). Sie eignen sich aufgrund ihrer hohen chemischen Stabilität und ihren ansprechenden Leistungsdaten. Die EU hat jedoch angekündigt den Gebrauch von fluorierten Materialien beschränken zu wollen, wobei auch Membranmaterialien betroffen sein könnten. Deshalb besteht ein Bedarf für einen umweltfreundlicheren Ersatz.

Eine alternative Klasse von Membranen auf der Basis aromatischer Kohlenwasserstoffe zeigt dabei vielversprechende Resultate. Diese Substanzklasse ist jedoch anfällig für oxidative Alterung während des Betriebs von Brennstoffzellen. Während des Betriebs werden äusserst reaktive OH-Radikale gebildet, welche Abbauprozesse auslösen welche die mechanische Stabilität der Membran beeinträchtigen und zum Versagen der Zelle führen. Bisherige kinetische Untersuchungen am PSI und an der ETH haben gezeigt, dass Zusatz von Ce(III) in der Membran dessen Schädigungsmechanismus teilweise rückgängig machen kann, was den Abbauprozess verlangsamt.

Ziel dieser Dissertation ist die Verbesserung der Verständnisses radikalinduzierter Abbauprozesse von Membranen, welche auf aromatischen Kohlenwasserstoffen basieren. Dazu wurden Reaktionsmechanismen von Modellsubstanzen untersucht, welche verschieden derivatisiert wurden. Im Vergleich zu perfluorierten Materialien müssen hier andere Reparaturstrategien verwendet werden. Endziel ist die Entwicklung eines generischen Prozesses für aromatische Ionentauscher, welcher nicht Schäden verhindert, sondern Schäden repariert. Das würde die Entwicklung und Produktion von Kohlenwasserstoffmembranen ermöglichen, welche mit perfluorinierten konkurrieren könnten.

Die Untersuchung begann mit der Charakterisierung der Reaktionstypen. Temperaturabhängige Messungen von Schad- und Reparaturreaktionen wurden durchgeführt. Zentrale Modellverbindungen waren *t*-Butylphenylsulfonat und ihre Oligomere poly( $\alpha$ -methylstyrolsulfonat) und Ce(III). Pulsradiolyseexperimente lieferten die Startprodukte, vor allem Hydroxylradikale. Die Reaktionen wurden mit optischer UV/VIS-Spektroskopie zeitaufgelöst verfolgt. Reaktionen von Ce(IV) wurden per Stopped-Flow Spektroskopie untersucht.

Die Kinetikresultate der Messungen wurden in ein Reaktionsmodell der molekularen Prozesse eingebaut. Die Reaktion von Hydroxylradikalen mit den Modellverbindungen bildet auch aromatische Radikalkationen, welche relativ stabil sein können und deren Abbau aber durch Zusatz von Ce(III) beschleunigt wird. Weil das dabei gebildete Ce(IV) durch Wasserstoffperoxid reduziert wird, wirkt Ce als Katalysator für die Reduktion von aromatischen Radikalkationen durch Wasserstoffperoxid. Wir untersuchten auch den Einfluss von Oligomerlänge und Ionenstärke auf die Prozesse. Mit längeren Oligomeren und bei grösserer Ionenstärke bilden sich Dispersionen, was die Kinetiken verschnellert. Alternativ zu Ce(III) wurde auch die Verwendung von Mn(II) als Katalysator geprüft. Auch diese Reaktion

wurde gefunden, die Reduktion der Radikalkationen war aber etwa eine Grössenordnung langsamer als bei Ce(III).

Um zu prüfen, ob solche Prozesse auch in Brennstoffzellen stattfinden, wurde Ce(III) mit Kronenäthern komplexiert, welche anschliessend kovalent ans Membranpolymer gebunden wurden. Im Vergleich zu Membranen mit Kronenether aber ohne Ce(III) zeichneten sich diese durch höhere Resilienz gegenüber künstlicher erhöhter Belastung in Brennstoffzellen aus. Bei nachträglicher Untersuchung durch Titration oder FTIR-Spektroskopie bestätigte sich der Befund, dass Ce(III) wahrscheinlich als Reparaturkatalysator für Brennstoffzellmembranen verwendet werden kann.

Ähnliche Kinetik- und Brennstoffzellenexperimente wurden mit Kupfer(II)porphyrinen als Reparaturkatalysatoren durchgeführt. Porphyrine gehören zur selben Stoffklasse wie Häm, und diese sind eine Gruppe von Verbindungen, welche in biologischen Systemen hochoxidierende Chemikalien produziert oder umsetzt. Dies führte zur Spekulation, dass Porphyrine erhöhte Stabilität gegenüber oxidativer Schädigung besitzen sollten, was in unserer Anwendung hochwillkommen ist. Experimentell wurde bestätigt, dass aromatische Radikalkationen unserer Modellverbindungen von Kupfer(II)porphyrinen reduziert werden. Entsprechend fanden wir unter Radiolysebedingungen den Abbau unserer Modellverbindung, t-Butylphenylsulfonat, in Gegenwart von Kupfer(II)porphyrin verlangsamt. Entsprechende Membranen wurden auch in Brennstoffzellen eingesetzt. Im Vergleich zu Zellen ohne Kupfer zeichneten sie sich über den Zeitraum von mehreren hundert Stunden durch eine deutlich erhöhte Stabilität gegenüber chemischer Modifikation aus. Wir berechneten eine mittlere Effizienz von mindestens 35 Reduktionen pro Porphyrin, was unsere Prozessbeschreibung als «Katalyse» rechtfertigt.