

Diss. ETH No. 16995

Radiation Grafted Fuel Cell Membranes with Improved Oxidative Stability

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY
For the degree of
DOCTOR OF SCIENCES

presented by

Michał Wiesław Ślaski

Master of Science (Warsaw University of Technology, Poland)

born 29.09.1973

citizen of Poland

Accepted on the recommendation of
Prof. Dr. Alexander Wokaun, examiner
Prof. Dr. A. Dieter Schlüter, co-examiner
Dr. Günther G. Scherer, co-examiner
Dr. Selmiye Alkan Gürsel, co-examiner

Zürich, 2007

Abstract

This thesis contains results from the research work toward radiation grafted membranes for polymer electrolyte fuel cell with improved oxidative stability. Fuel cell membranes are now one of the most expensive parts of a fuel cell, the prices of 800 USD/m² of commercially available Nafion® trigger researchers to undertake research for cheaper materials.

New materials for the synthesis of radiation grafted membranes were proposed in literature. The monomers AMS (α -methylstyrene) and MAN (methacrylonitrile) were grafted with preirradiation technique from FEP. The obtained material, FEP grafted with poly(AMS-co-MAN) side chains, branching from a main chain of the backbone, was sulfonated in order to provide proton conductivity. The fuel cell test confirmed the expected better oxidative stability for a membrane synthesized by grafting of AMS and MAN from FEP than uncrosslinked styrene based membranes. The membrane performed 500 hrs, most of this time at 80 °C, the performance time is 10 times longer than for uncrosslinked styrene based membranes, which perform only 50 hrs and the working temperature can not be elevated to 80 °C because it results in sudden failure.

Studies of grafting AMS and MAN from FEP were carried out in order to find the optimum grafting parameters. A mixture of isopropanol and water was found to be the best solvent for the grafting reaction, yielding the highest graft levels.

As a step, to improve oxidative stability, a study addressing the topic of crosslinked radiation grafted membranes, was carried out. Two crosslinkers were investigated, well known commercially available DVB (divinylbenzene) and DIPB (1,3-diisopropenylbenzene), both showed typical effects for membranes, e.g. reduced IEC, reduced swelling, brittleness when applied in high extend. The fuel cell test of DVB-crosslinked membranes showed improved oxidative stability by crosslinking. The first AMS/MAN/DVB crosslinked membrane performed 1000 hrs until the failure. The second test was terminated by the operator after 1000 hrs in order to estimate the lost of IEC during the operation time. Post mortem analysis results showed a difference between the two crosslinked membranes, yielding 43% and 16%, for the first membrane and the second membrane, respectively. Until now crosslinked AMS/MAN membranes did not yet reach performance of the optimized styrene based

crosslinked membranes. Therefore, the future work should focus on a crosslinker optimization.

Kurzfassung

Diese Dissertation enthält Resultate aus der Forschungsarbeit, die das Ziel hatte die Herstellung von strahlengepfropften Membranen für Polymer Elektrolyt Brennstoffzellen mit verbesserter Oxidationsstabilität zur ermöglichen. Membranen in Brennstoffzellen zählen mit einem Preis von ca. 800 USD/m² für kommerziell erhältliche Produkte wie, DuPonts Nafion, gegenwärtig zu den teuersten Komponenten in der Brennstoffzelle. Dieser Umstand veranlasst Forscher, nach billigeren Materialien mit vergleichbaren oder besseren chemischen Eigenschaften zu forschen.

Aufbauend auf Literaturstudien wurden neue Materialien für die Synthese von strahlengepfropften Membranen vorgeschlagen. Die Monomere AMS (α -Methylstyrol) und MAN (Methacrylnitril) wurden als viel versprechende Komponenten für die Pfropfung fluorierter Polymere befunden, um Zwischenprodukte zur Herstellung von Membranen zu erhalten. Das Konzept, AMS und MAN gleichzeitig auf das perfluorierte Polymergrundgerüst FEP (poly(Hexafluorpropylen-co-tetrafluoroethylen)) zu pfropfen, erwies sich dabei am erfolgreichsten. Das so dargestellte Material, ein FEP Basisfilm mit poly(AMS-co-MAN) Seitenketten, wurde anschliessend sulfoniert, um Protonenleitfähigkeit zu erzielen. Tests dieser FEP basierten Membranen in der Brennstoffzelle zeigten bessere Oxidationsstabilitäten als die nicht vernetzten styrolbasierten Membranen. Die Membrane überdauerte 500 Stunden Betrieb bei 80 °C, was einer 10fachen Verbesserung gegenüber der nicht vernetzten styrolbasierten Membranen entspricht. Diese überdauerten lediglich 50 Stunden bei einer Zelltemperatur unter 80 °C; der Betrieb der Brennstoffzelle bei höherer Temperatur hätte zu einem noch schnelleren Ausfall geführt. Die optimalen Parameter bei der Pfropfung von AMS und MAN auf FEP wurden ermittelt. Es zeigte sich, dass eine Mischung aus Isopropanol in Wasser das beste Lösungsmittel für die Pfropfreaktion darstellte und den höchsten Pfropfgrad ergab. Um die Oxidationsstabilität weiter zu erhöhen, wurde in einem nächsten Schritt das Potential vernetzter Membranen untersucht. Dabei wurden zwei Vernetzer untersucht; das schon bekannte DVB (Divinylbenzol) und DIPB (1,3-Diisopropyl-benzol). Die hiermit hergestellten, vernetzten Membranen zeigten typisches Verhalten, wie etwa verminderte Ionenaustauschkapazität (IEC), verminderte Wasseraufnahme und Quellung und Brüchigkeit im Falle hochvernetzter Filme. Die erste mit DVB vernetzte

AMS/MAN Membran hielt im Brennstoffzellentest 1000 Stunden. Der zweite Test wurde vom Experimentator nach 1000 Stunden unterbrochen, um den Verlust an IEC zu ermitteln. Diese *post mortem* Analysen ergaben einen Verlust an IEC der beiden vernetzten Membranen von 43% bzw. 16%. Bis jetzt erreichten die AMS/MAN Membranen nicht die Haltbarkeit von optimierten, vernetzten und auf Styrol basierenden Membranen. Die weitere Forschung sollte sich daher auf die Optimierung des Vernetzers konzentrieren.