

DISS. ETH N° 24049

**Structure-Property Correlations in Radiation-  
Grafted Fuel Cell Membranes Investigated on a  
Polystyrene Based Model System**

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

Presented by

*VERONIQUE SPROLL*

*M. Sc., Ludwig Maximilians University*

born on *October 1<sup>st</sup>, 1985*  
citizen of Germany

accepted on the recommendation of  
Prof. Dr. Thomas. J. Schmidt, examiner  
Prof. Dr. Walter Caseri, co-examiner  
Dr. Lorenz Gubler, co-examiner

2017

# Summary

This work focuses on the investigation of structure-property correlations in radiation grafted membranes. Specific modifications in the architecture of the well-defined model system of (sulfonated) polystyrene grafted onto the base film of ethylene-*alt*-tetrafluoroethylene (ETFE, ETFE-*g*-PS(SA)) were analyzed regarding their impact on polymer properties such as proton conductivity. Moreover, the impact on polymer morphology was investigated in collaboration with the laboratory of neutron scattering and imaging at the Paul Scherrer Institute and the Adolphe Merkle Institute in Fribourg.

In the first part an overview of proton exchange membranes (PEMs) and the design principles that can be found in the literature is given. However, most of these studies have been performed on solution cast membranes synthesized by lab-scale techniques such as ATRP. Structure-property correlations in approaches like radiation grafting which can be, on the one hand, easily scaled up and, on the other hand, have the particularity of modifying a preformed film instead of ending with a casting procedure are scarce. As radiation grafted membranes represent a serious alternative to perfluorinated membranes such as Nafion<sup>®</sup> in polymer electrolyte fuel cells (PEFCs) and were shown to be capable to outlast these membranes while maintaining a comparable performance, it is essential to extend the investigations on structure-property correlations to this type of membranes.

Chapter 3 and 4 focus on the impact of structural parameters of the chosen base polymer. It was shown that not only film inherent structural anisotropy is preserved even in highly functionalized films and has a strong influence on water and proton mobility as well as proton conductivity but also that variations in the arrangement of the crystalline phase in base films that are otherwise chemically identical do have an effect. One of the thereby induced differences was an increased stability upon humidity cycling in the fuel cell.

The water uptake of a membrane is known to be one of the key parameters for a high proton conductivity as a certain amount of incorporated water is needed to form a well-connected network of hydrophilic proton conducting channels. The conductivity of radiation grafted and most non perfluorinated membranes, however, is known to be very sensitive towards relative humidity. Therefore, in Chapter 5 an approach to

increase the water uptake and capability to retain water of radiation grafted membranes is presented. Different amounts of a comonomer that is known for its hygroscopic properties were introduced to the model system. Though the water uptake could be increased this did not translate into an increased proton conductivity. It could be shown that the density of sulfonic acid groups has a higher influence on the proton conductivity of the PEM than an increased water uptake.

Furthermore, a synthetic approach was developed to transfer the tunable design parameters of graft length and number density from “lab-scale” model systems as discussed in the introduction to radiation grafted membranes. Two model compounds were prepared – one comprising long graft chains and a low number density, the other having shorter grafts with a higher number density of grafts. The influence of synthesis parameter, such as applied irradiation dose, reaction temperature and monomer concentration were investigated for their impact on graft distribution. Finally, the optimized systems were compared regarding water uptake and proton conductivity at different relative humidity values and the impact on the phase segregated structure of the model system. The morphology of the system with a high number density of short grafts could be shown to comprise smaller ionic domains that were better connected. This resulted in increased proton conductivity over the whole relative humidity range.

Finally, swift heavy ion (SHI) irradiation was used to introduce proton conducting domains aligned in the required direction of proton transport. The standard electron or  $\gamma$ -irradiation induced grafting results in the statistical formation of a random morphology with phase-separated hydrophilic / hydrophobic domain structure, in which case the tortuosity of the aqueous phase places an inherent limitation on the conductivity of the material. It could be shown that the SHI approach successfully reduced this limiting factor and resulted in a superior proton conductivity and fuel cell performance. Membranes with various densities of proton conducting channels were synthesized, which were identified *via* elemental mapping and electrochemical AFM.

# Zusammenfassung

Im Zentrum dieser Arbeit steht die Untersuchung der Zusammenhänge zwischen Struktur und Membraneigenschaften in strahlen-gepfropften Membranen. Gezielte Veränderungen der Architektur eines bekannten Modellsystems – (sulfoniertes) Polystyrol gepfropft in einen ethylene-*alt*-tetrafluoroethylene (ETFE) Basisfilm (ETFE-*g*-PS(SA)) – wurden bezüglich ihrer Auswirkungen auf Polymereigenschaften wie protonische Leitfähigkeit hin untersucht. Zudem wurden die dadurch induzierten Veränderungen der Morphologie in Zusammenarbeit mit dem Labor für Neutronenstreuung und Bildgebung am Paul Scherrer Institut und dem Adolphe Merkle Institut in Fribourg analysiert.

Im ersten Teil wird ein Überblick über protonenleitfähige Membranen (PEMs) und die in der Literatur diskutierten Designprinzipien gegeben. Der Grossteil dieser Studien basiert auf aus Polymerlösung gegossenen Membranen, die unter Verwendung von Methoden wie ATRP im Labormassstab hergestellt wurden. Untersuchungen zu den Zusammenhängen zwischen Struktur und Membraneigenschaften in Materialien wie strahlen-gepfropfte Membranen, die über einen Prozess hergestellt werden, der zum Einen einfach auf grössere Produktionsmengen umgestellt werden kann und zum Anderen die Besonderheit aufweist Modifizierungen innerhalb eines vorgeformten Polymerfilms durchzuführen anstatt das modifizierte Material über eine Lösung zu einem Film zu giessen, sind dabei selten zu finden. Da strahlen-gepfropfte Membranen in Polymerelektrolyt Brennstoffzellen (PEFCs) eine ernstzunehmende Alternative zu perfluorierten Membranen wie Nafion® darstellen und wie bereits gezeigt wurde diese Membranen bei gleicher Leistung in Beständigkeit überdauern können, ist es unumgänglich die Untersuchungen der Zusammenhänge zwischen Struktur und Membraneigenschaften auf diesen Typ Membran auszuweiten.

Im Zentrum von Kapitel 3 und 4 stehen die Auswirkungen der Struktureigenschaften des gewählten Basisfilms. Es wurde gezeigt, dass nicht nur basisfilminhärente strukturelle Anisotropie selbst noch in stark modifizierten Membranen erhalten bleibt und starken Einfluss auf die Beweglichkeit von Wassermolekülen und Protonen sowie die Protonenleitfähigkeit hat, sondern auch dass Variationen in der Anordnung der kristallinen Phase von anderweitig identischen Basisfilmen Auswirkungen auf

Membraneigenschaften zeigen. Eine dieser Auswirkungen war eine erhöhte Stabilität der Membran gegenüber wiederholten Änderungen der relativen Feuchte in Brennstoffzellen.

Es ist bekannt, dass die Wasseraufnahme einer Membran ein Schlüsselparameter für hohe Protonenleitfähigkeit ist, da eine bestimmte Menge aufgenommenes Wasser nötig ist um ein gutverknüpftes Netzwerk aus hydrophilen protonenleitenden Kanälen auszubilden. Die Leitfähigkeit von strahlen-gepfropften sowie den meisten anderen nicht perfluorierten Membranen ist sehr empfindlich gegenüber der herrschenden relativen Feuchte. Deshalb stellt Kapitel 5 ein Ansatz zur Erhöhung der Wasseraufnahme und des Wasserrückhaltevermögens von strahlen-gepfropften Membranen vor. Unterschiedliche Anteile eines als hygroskopisch bekannten Co-Monomers wurden dem Modellsystem hinzugefügt. Obwohl die Wasseraufnahme vergrößert werden konnte wurde dies nicht in höhere Protonenleitfähigkeit umgesetzt. Es konnte gezeigt werden, dass die Anordnung der Säuregruppen einen grösseren Einfluss auf die protonische Leitfähigkeit in einer PEM hat als eine erhöhte Wasseraufnahme.

Des Weiteren wurde ein synthetischer Ansatz entwickelt die einstellbaren Designparameter der Länge und Anzahl der gepfropften Polymerketten von Labormodellsystemen wie sie in der Einleitung vorgestellt werden auf strahlen-gepfropfte Membranen zu übertragen. Zwei Modelmembranen wurden hergestellt – eine bestehend aus einer geringen Anzahl von langen gepfropften Ketten, die Andere bestehend aus kürzeren Ketten dafür in einer höheren Dichte. Der Einfluss von Syntheseparametern wie angewandte Strahlendosis, Reaktionstemperatur und Monomerkonzentration wurde hinsichtlich ihrer Auswirkung auf die Verteilung der Pfropfkomponente hin analysiert. Abschliessend wurden die optimierten Modelmembranen bezüglich ihrer Wasseraufnahme, Protonenleitfähigkeit bei unterschiedlichen relativen Feuchten und des Einflusses auf ihre phasen-separierte Struktur untersucht. Die Morphologie des Systems mit einer höheren Dichte an kürzeren Ketten wies kleinere und besser verknüpfte ionische Domänen auf. Dies führte bei allen relativen Feuchten zu einer erhöhten Protonenleitfähigkeit.

Zuletzt wurde Schwerionenstrahlung (SHI) verwendet um protonenleitende Strukturen einzuführen, die in der erforderlichen Richtung des Protonentransports ausgerichtet sind. Das übliche Elektronen oder  $\gamma$ -strahlungsinduzierte Pfropfen führt zu einer statistisch gebildeten willkürlichen Morphologie mit einer phasenetrennten hydrophilen / hydrophoben Domänenstruktur, unter deren Bedingungen die Tortuosität der wässrigen Phase eine inhärente Limitierung der Leitfähigkeit des Materials darstellt. Es konnte gezeigt werden, dass der SHI Ansatz diesen

Limitierungsfaktor erfolgreich verringerte und zu einer ausgezeichneten Protonenleitfähigkeit und Leistung in der Brennstoffzelle führte. Es wurden Membranen mit unterschiedlichen Dichten an protonenleitenden Kanälen hergestellt, welche über EDX und elektrochemisches AFM nachgewiesen wurden.