

DISS. ETH NO. 21257

Comonomer Effects in Radiation Grafted Membranes for Polymer Electrolyte Fuel Cells

A dissertation submitted to
ETH ZURICH

for the degree of
Doctor of Sciences

presented by
Kaewta Jetsrisuparb

MSc in Chemical Engineering
TU Delft
born February 15th 1984
citizen of Thailand

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. A. Wokaun, examiner
Prof. Dr. T. J. Schmidt, co-examiner
Dr. L. Gubler, co-examiner

2013

Synopsis

High stability and low cost proton conducting membranes are a prerequisite for the commercialization of the polymer electrolyte fuel cell (PEFC). The state-of-the-art PEFC has achieved a durability of several thousands of hours under operating conditions using perfluorosulfonic acid (PFSA) membrane. Nevertheless, the PFSA membrane places a high burden on the cost of the PEFC. This drives the need for alternative materials to lower the cost of the proton conducting membrane while maintaining or improving the performance and durability of the PEFC.

Radiation grafting is an attractive way to modify a polymer film to serve as polymer electrolyte membrane (PEM). Such membranes are commonly prepared by grafting of styrene or its derivatives into a polymer matrix and subsequent sulfonation to introduce proton conductivity. The use of styrene based membranes has been motivated by the easy polymerization and sulfonation of styrene. However, such membranes are prone to radical attack in the fuel cell environment, which leads to premature failure of the fuel cell. Membrane properties can be tuned and durability enhanced by introducing a comonomer that is incorporated in the grafts by covalent attachment and is thus not washed out by water present in the fuel cell.

To understand the effects of comonomers on the membrane properties and stability, several co-grafted membranes containing styrene (as a primary monomer) and various comonomers were prepared. Methacrylonitrile (MAN), acrylonitrile (AN), methyl methacrylate (MMA) and methacrylic acid (MAA) were chosen to be grafted with styrene as they are commercially available and can be polymerized with styrene by radical polymerization. The graft composition is carefully controlled by changing the styrene to comonomer ratio in the grafting solution, which was done to investigate the effect of the graft composition and comonomer functionality on the membrane properties. Compatibility of the monomer and base film facilitates monomer transport to the grafting sites, allowing grafting to occur by a reaction front mechanism. The grafting kinetics and degree of sulfonation of the styrene units are affected by the nature and chemical structure of the comonomer. Complete sulfonation of styrene is obtained in styrene grafted membranes, styrene / MAN and styrene / AN co-grafted membranes.

The chemical composition of the grafted films and membranes was characterized by FTIR analysis. Some of the nitrile groups of MAN and AN underwent acid catalyzed hydrolysis during

membrane preparation and fuel cell operation, converting nitrile into amide and carboxylic acid. Under the same conditions, AN is more susceptible to hydrolysis than MAN, because the latter contains a methyl substituent at the α -position and its electron donating nature inhibits the nucleophilic attack by water molecules. The resistance to hydrolysis of the nitrile-containing membranes is reduced with increasing styrene to comonomer ratio in the grafts. For MMA, partial hydrolysis takes place during sulfonation by substituting the ester groups with carboxylic acids, whereas styrene / MAA membranes undergo an internal Friedel-Crafts acylation, leading to a cyclic ketone structure.

The influence of the comonomer functionality was further investigated by evaluating the key properties affecting proton conductivity, such as ion exchange capacity (IEC), water uptake and nanoscale structure. The proton conductivity is strongly influenced by the relative humidity and IEC. In water swollen state, proton conductivity of grafted membranes with similar IEC are comparable. At reduced relative humidity (10-80%), however, the co-grafted membranes exhibit lower proton conductivity compared to a styrene grafted membrane at the same IEC. It is proposed that the proton conductivity at low water content is dominated by the structure and morphology of the membranes, which is changed upon varying the graft composition. When the IEC and styrene molar fraction are kept constant, the proton conductivities of all co-grafted membranes are comparable, irrespective of the comonomer type. The presence of a comonomer reduces the proximity of acid groups and decreases the connectivity within the hydrophilic domain, thereby hampering the proton transport. The nanostructure of the membranes was studied by small angle X-ray scattering (SAXS). In comparison with Nafion, the distribution of hydrophilic domains in the grafted membranes is less homogeneous. This increases the percolation threshold of the aqueous phase in the membrane, thereby hindering proton transport. The proton conductivity of the grafted membranes at reduced humidity is limited by the presence of the crystalline phase in the base film, serving as a barrier of the aqueous pathway. Yet, this crystalline phase is required for mechanical stability. The insight gained from the structural investigation is critical and should enable optimization of membrane design for fuel cell applications.

Although the comonomer functionality does not lead to any considerable effect on proton conductivity, an appropriate comonomer should be selected for oxidative stabilization. The preliminary accelerated stress tests carried out under open circuit voltage (OCV) conditions showed that the styrene / MAN co-grafted membrane has a superior durability compared to styrene / AN, styrene / MAA and pure styrene grafted membranes. The nitrile functionality results in effective chemical stabilization by reducing hydrogen crossover. Loss of this functional group by hydrolysis leads to accelerated membrane degradation.

Zusammenfassung

Kostengünstige protonenleitende Membranen von hoher Stabilität sind eine der Anforderungen für die Kommerzialisierung der Polymerelektrolyt Brennstoffzelle (PEFC, polymer electrolyte fuel cell). Derzeit verwendete PEFC Systeme haben eine Lebensdauer von mehreren tausend Stunden unter Betriebsbedingungen mit der Verwendung von perfluorierten Sulfonsäure (PFSA, perfluorosulfonic acid) Membranen. Die hohen Kosten dieses Typs Membran erschweren jedoch die Erlangung der Marktreife von PEFC Systemen. Dies nährt die Suche nach alternativen, kostengünstigen Materialien mit gleichzeitig gleicher oder verbesserter Leistungsfähigkeit und Langzeitstabilität.

Die Methode des Strahlenpfropfens bietet die Möglichkeit, vorgefertigte Polymerfilme derart zu modifizieren, dass protonenleitende Membranen für die PEFCs hergestellt werden können. Styrol ist ein gebräuchliches Monomer, um Fluorpolymerfilme durch Propfkopolymerisation zu funktionalisieren, da es sich einfach polymerisieren und sulfonieren lässt. Jedoch zeigen Styrol gepfropfte Membranen eine geringe chemische Stabilität in Brennstoffzellenversuchen. Durch eine geeignete Wahl eines Comonomers, das zusammen mit Styrol in den Basisfilm gepfropft wird, können die Stabilität und Eigenschaften von Membranen verbessert werden. Da die gepfropften Monomere kovalent an das Basispolymer gebunden ist, findet kein Auswaschen der Pfropfkomponente statt.

Methacrylnitril (MAN), Acrylnitril (AN), Methylmethacrylat (MMA) and Methacrylsäure (MAA) sind günstig und kommerziell erhältlich und wurden als Comonomere des Styrols untersucht. Das Verhältnis von Styrol zu Comonomer in der gepfropften Polymerkette kann über die Zusammensetzung der Propflösung gesteuert werden, wobei der Einfluss des Comonomer Typs und dessen funktionellen Gruppen auf die Membraneigenschaften untersucht wurde. Typischerweise erfolgt die Pfropfreaktion nach dem Frontmechanismus, wobei die Polymerisation an der Filmoberfläche startet und langsam ins Innere des Basisfilmes vordringt. Die Propfkinetik und der Sulfonierungsgrad werden durch die Art und chemischen Eigenschaften des Comonomers beeinflusst. Eine vollständige Sulfonierung der aromatischen Einheiten des gepfropften Styrols wurde in Styrol, Styrol / MAN und Styrol / AN gepfropften Membranen erhalten.

Die chemische Zusammensetzung der gepfropften Filme und Membranen wurde mittels FTIR Spektroskopie analysiert. Die Hydrolyse der Nitrilgruppen des MAN und AN wird durch die säurehaltige Umgebung während der Membransynthese und im Brennstoffzellbetrieb begünstigt. Durch Hydrolyse wird das Nitril ins entsprechende Amid und die Carbonsäure überführt. Unter identischen Bedingungen zeigt AN eine grössere Hydrolyseanfälligkeit als MAN. Im MAN stabilisiert die Methylgruppe das Monomer aufgrund seiner elektronenspendenden Eigenschaft gegen Hydrolyse. Die Hydrolysebeständigkeit der nitrilhaltigen Gruppen sinkt mit zunehmendem Comonomergehalt in der Propfkomponente. Bei MMA findet während der Sulfonierung eine partielle Hydrolyse der Estergruppe zur Carbonsäure statt, während in den Membranen mit MAA eine interne Friedel-Crafts-Acylierung mit Styrol beobachtet wurde, wobei eine zyklische Keton-Struktur gebildet wird.

Der Einfluss der Comonomerfunktionalität auf die Ionenaustauschkapazität (IEC, ion exchange capacity), die Quellung und die Nanostruktur der Membranen wurde eingehend untersucht. Die Protonleitfähigkeit ist von der relativen Feuchte und der IEC beeinflusst. Hingegen ist die Protonleitfähigkeit von gequollenen Membranen mit verschiedenen Comonomeren bei konstanter IEC vergleichbar. Bei reduzierter relativer Feuchte (10-80%) zeigen alle co-gepfropften Membranen jedoch eine geringere Protonenleitfähigkeit als vergleichbare, nur mit Styrol gepfropften Membranen mit identischer IEC. Die Nanostruktur der Membranen wurde durch Kleinwinkelstreuung mit Röntgenstrahlen (SAXS, small-angle X-ray scattering) untersucht. Im Vergleich zu Nafion ist bei den gepfropften Membranen die Verteilung der hydrophilen Domänen weniger homogen. Dies führt zu einer höheren Perkolationsgrenze der wässrigen Phase in der Membran, bei tiefer relativer Feuchte und dem damit verbundenen geringen Wassergehalt ist dadurch der Protonentransport behindert. Der kristalline Anteil im Basispolymer wirkt offenbar als Barriere für die Transportwege des Protons in der wässrigen Phase und limitiert daher die Leitfähigkeit der gepfropften Membranen bei geringerer relativer Feuchte. Andererseits ist der kristalline Anteil massgeblich für die mechanische Stabilität der Membran verantwortlich.

Obwohl die Art des Comonomers keine wesentlichen Auswirkungen auf die Protonenleitfähigkeit aufweist, ist die Wahl des Comonomers hinsichtlich der Stabilisierung des Pfropfcopolymers gegen oxidative Schädigung von hoher Wichtigkeit. Die oxidative Stabilität von Membranen wurde in der Zelle unter Bedingungen beschleunigter Alterung bei Leerlaufspannung untersucht. Im Vergleich zu Styrol, co-gepfropften Styrol / AN und Styrol / MAA Membranen zeigen co-gepfropfte Styrol / MAN Membranen die höchste Stabilität. Die Nitril-Funktionalität führt zu einer chemischen Stabilisierung durch eine Verringerung des Durchtritts von Reaktanden (H_2 , O_2) durch die Membran. Ein Verlust dieser funktionellen Gruppe durch Hydrolyse führt zu beschleunigter Membranalterung.