

TỔNG HỢP MÀNG ĐIỆN CỰC POLYMER SỬ DỤNG TRONG PIN NHIÊN LIỆU BẰNG PHƯƠNG PHÁP GHEP MẠCH BỨC XẠ

^{1*}Trần Duy Tập, ^{1,2,3}La Lý Nguyên, ²Lưu Anh Tuyên, ¹Lâm Hoàng Hào

¹*Khoa khoa học và công nghệ vật liệu, Trường Đại Học Khoa Học Tự Nhiên TP.HCM, 227 Nguyễn Văn Cừ, Q5, TP.HCM*

²*Trung tâm hạt nhân TP.HCM, 217 Nguyễn Trãi, Q1, TP.HCM*

³*Viện công nghệ nano, Đại học quốc gia TP.HCM, Phường Linh Trung, Quận Thủ Đức, TP.HCM*

⁴*Khoa vật lý – vật lý kỹ thuật, Trường Đại Học Khoa Học Tự Nhiên TP.HCM, 227 Nguyễn Văn Cừ, Q5, TP.HCM*

*Email: tdtap@hcmus.edu.vn

Tóm tắt: Màng dẫn proton poly(ethylene-co-tetrafluoroethylene) (ETFE) ghép mạch poly(styrene sulfonic acid) (ETFE-PEM) sử dụng cho pin nhiên liệu được tổng hợp bằng phương pháp ghép mạch bức xạ gamma từ nguồn Co-60 thông qua 3 bước (i) chiếu xạ, (ii) ghép mạch (PS-g-ETFE), và (iii) sunfo hóa (ETFE-PEM). Cơ chế ghép mạch và sulfo hóa của vật liệu này sẽ được làm rõ từ phổ cộng hưởng từ hạt nhân ¹³C rắn (solid ¹³C NMR). Các kết quả cho thấy rằng các phản ứng ghép mạch xảy ra trên cả vị trí C-H và C-F trên mạch polymer ETFE nên trong khi phản ứng sulfo hóa để tạo màng dẫn proton chỉ xảy ra trên vị trí para của vòng thơm của polystyrene.

Từ khóa: Pin nhiên liệu, màng dẫn proton, ghép mạch bức xạ.

1. MỞ ĐẦU

Pin nhiên liệu hydro là thiết bị điện hóa chuyển năng lượng hóa học của nhiên liệu hydro từ phản ứng tại các điện cực thành năng lượng điện. Trong các thiết bị điện hóa như siêu tụ điện, pin mặt trời, pin sạc, v.v... thì pin nhiên liệu cho hiệu suất cao nhất (40 – 70%) [1]. Pin nhiên liệu hydro hoạt động từ nhiệt độ phòng hoặc cao hơn tới khoảng 80 °C do đó rất phù hợp cho các ứng dụng trong các thiết bị di động, thiết bị cầm tay, làm nguồn điện cung cấp trong hộ gia đình hoặc các tòa nhà và là nguồn cung cấp điện cho các phương tiện giao thông vận tải, đặc biệt là xe ô tô [2]. Một công bố trên tạp chí quốc tế về năng lượng hydro dự đoán rằng đến năm 2035, xe ô tô chạy bằng pin nhiên liệu hydro chiếm khoảng 20% và tăng lên đến 60% vào năm 2045 [3].

Thách thức lớn nhất hiện nay để ứng dụng rộng rãi pin nhiên liệu hydro như là một nguồn năng lượng mới vào đời sống là thiết bị này phải có giá thành cạnh tranh cùng với những tính chất của màng dẫn proton (hay màng điện cực polymer – PEM) để pin nhiên liệu hoạt động một cách ổn định, lâu dài và hiệu quả. Vật liệu thương mại màng dẫn proton Nafion đang được sử dụng phổ biến nhất cho pin nhiên liệu xe hơi [4]. Tuy nhiên, Nafion đang gặp phải một số hạn chế đó là tính thấm thấu khí qua màng cao, chỉ hoạt động trong khoảng nhiệt độ tương đối thấp (< 80°C) và có giá thành cao. Hơn nữa, tại điều kiện hoạt động khắt khe hơn (> 80°C, độ ẩm (RH) < 50%), tính dẫn proton của Nafion giảm xuống, dẫn đến làm giảm hiệu quả hoạt động của pin [4]. Đó là lý do cho thực tế là có rất nhiều nghiên cứu đang triển khai để tìm vật liệu mới thay thế Nafion. Mặc dù các vật liệu mới có giá thành cạnh tranh nhưng độ bền, độ ổn định và hiệu suất sử dụng cho pin nhiên liệu hydro vẫn chưa thể so sánh với Nafion [5,6]. Một thách thức khác đối với các vật liệu mới này là làm sao có thể sản xuất với quy mô lớn trong thời gian hợp lý để thương mại hóa. Vật liệu màng dẫn proton poly(ethylene-co-tetrafluoroethylene) ghép mạch poly(styrene sulfonic acid) (ETFE-PEM)

tổng hợp bằng phương pháp ghép mạch polymer khơi mào bằng bức xạ hạt nhân là một trong những ứng viên tiềm năng nhất trong các vật liệu màng dẫn proton mới đang nghiên cứu để cạnh tranh với Nafion [7-10].

Phương pháp tổng hợp chiếu xạ ghép mạch khơi mào các phản ứng ghép mạch bằng cách chiếu xạ vật liệu bởi bức xạ hạt nhân nên không cần thêm bất kỳ hóa chất nào và có thể tổng hợp mẫu với quy mô lớn trong thời gian ngắn mà các phương pháp tổng hợp khác không thể so sánh [7-10]. Trong các nghiên cứu trước đây, cơ chế ghép mạch bởi monomer styrene vào polymer nền ETFE và sau đó là phản ứng sulfo trên phim đã ghép mạch để tạo thành màng dẫn proton vẫn chưa được làm rõ hoàn toàn bởi các phương pháp quang phổ FT-IR hoặc Raman [9,11,12]. Lý do chủ yếu của tồn tại nêu trên là phổ FT-IR cho quá nhiều đỉnh chồng chập lên nhau trong khi phổ Raman cho nền nhiễu huỳnh quang rất lớn khiến cho các đỉnh đặc trưng của mẫu bị chìm sâu trong nền nhiễu này gây khó khăn trong phân tích phổ và định danh các liên kết. Để vượt qua những thách thức nêu trên, trong nghiên cứu này, chúng tôi sẽ sử dụng phổ ^{13}C NMR rắn để nghiên cứu các cơ chế ghép mạch khơi mào bởi bức xạ hạt nhân và sau đó là phản ứng sulfo hóa của màng dẫn proton ETFE-PEM sử dụng cho pin nhiên liệu hydro.

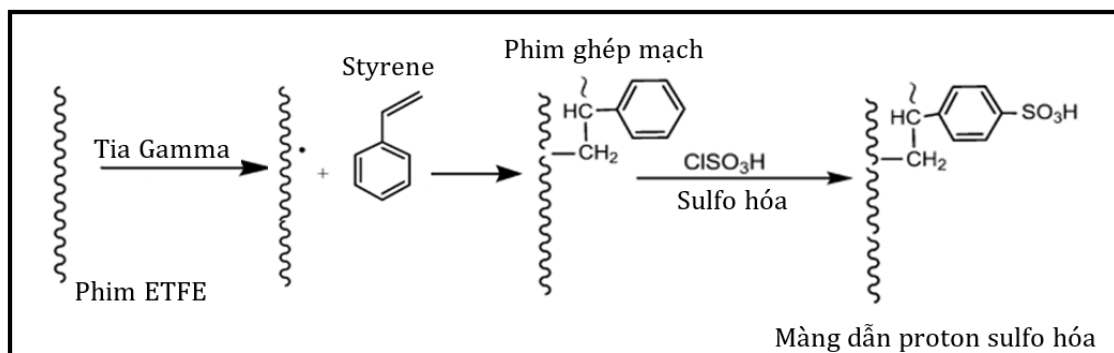
2. THỰC NGHIỆM

2.1. Tổng hợp mẫu

Phim ETFE với bề dày 50 μm được mua từ công ty Asahi Glass, Nhật Bản được chiếu xạ bằng tia gamma của nguồn Co-60 với suất liều 15 kGy/h trong môi trường khí argon ở nhiệt độ phòng rồi ngâm trong dung dịch styrene trong toluene ở 60 $^{\circ}\text{C}$ để tạo thành phim ETFE ghép polystyrene (PS-g-ETFE). Sau đó mẫu PS-g-ETFE được ngâm trong axit chlorosulfonic 0,2 M trong 1,2-dichloroethane ở 50 $^{\circ}\text{C}$ trong 6 giờ rồi rửa sạch bằng nước tinh khiết ở 50 $^{\circ}\text{C}$ trong 24 giờ để thu được màng dẫn proton poly(styrene sulfonic acid) ghép mạch ETFE (ETFE-PEMs). Quy trình tổng hợp mẫu được minh họa trong Hình 1. Mức độ ghép mạch (GD) được xác định như sau:

$$\text{GD} (\%) = 100(W_g - W_0)/W_0 \quad (1)$$

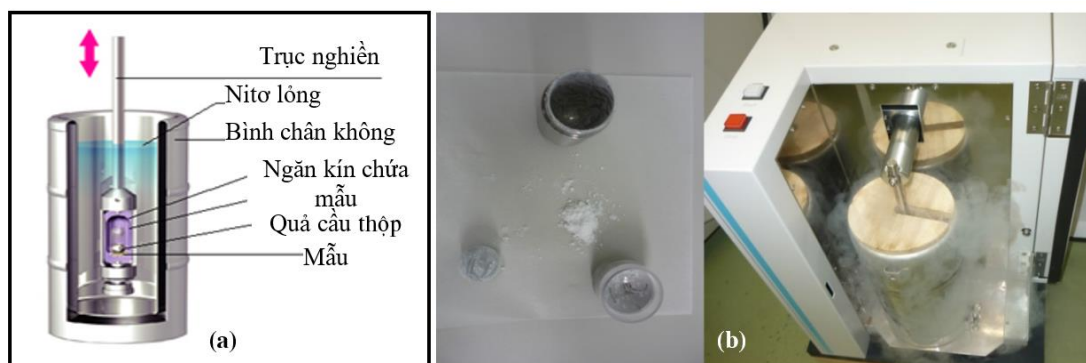
trong đó W_0 và W_g lần lượt là khối lượng của màng trước và sau khi trùng hợp ghép. Trong bài báo này, các mẫu màng ETFE ban đầu chưa chiếu xạ, màng PS-g-ETFE và ETFE-PEM có GD = 37,7% được nghiên cứu.



Hình 1. Quy trình tổng hợp phim ghép mạch **PS-g-ETFE** và màng dẫn proton ETFE-PEM bằng chiếu xạ gamma từ nguồn Co-60.

2.2. Thực nghiệm đo phổ ^{13}C NMR rắn

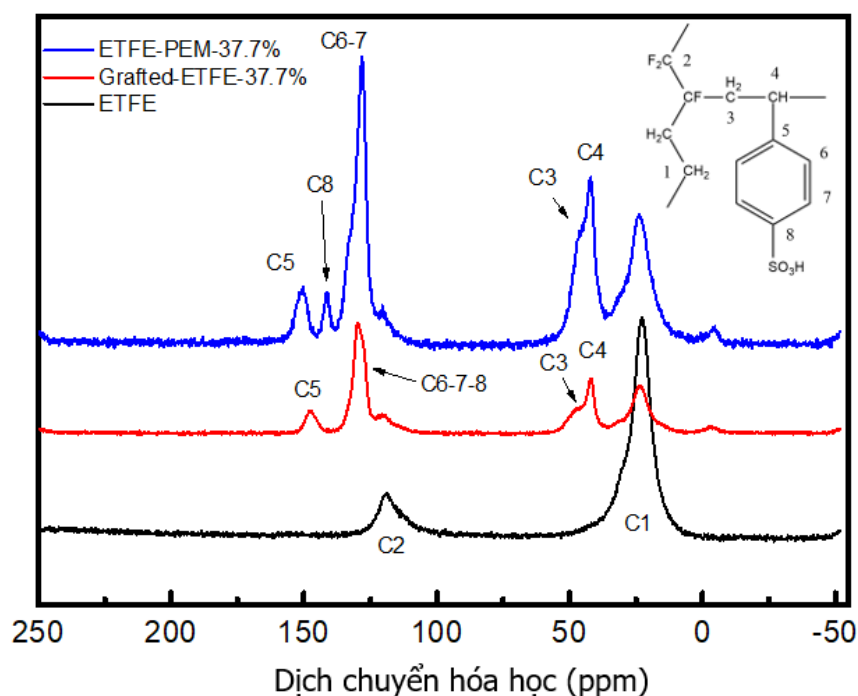
Mẫu polymer dạng rắn ETFE được cắt nhỏ ra và cho vào ngăn chứa hình trụ rỗng bằng thép không gỉ của thiết bị nghiền mẫu. Phía trên mẫu đặt một quả cầu thép, mẫu và quả cầu thép nằm trong ngăn chứa bằng thép không gỉ được gắn vào một thanh nghiền. Cho thanh nghiền vào nitơ lỏng (77 K) để đông băng mẫu. Bước tiếp theo gắn thanh nghiền vào máy nghiền mẫu JFC. Sau đó thanh nghiền chuyển động lên và xuống và làm cho quả cầu thép bên trong nghiền mẫu thành bột mịn (Hình 2). Sau đó, phổ ^{13}C NMR của các mẫu được đo bằng hệ đo BRUKER Avance III 400 MHz tại viện năng lượng nguyên tử Nhật Bản, chi nhánh Takasaki, với tần số hoạt động 75,5 MHz và 300,1 MHz tương ứng cho ^{13}C và ^1H . Mẫu khi đo được đặt trong rotor ZrO_2 có đường kính 4 mm. Tần số MAS được đặt 10 kHz và nhiệt độ của mẫu là 298 K. Tổng số lần quét 600 - 2500 được thu nhận trên một phổ rộng 23 kHz với độ trễ lặp lại 5s để có đủ thống kê.



Hình 2. (a) Mô hình thiết bị nghiền mẫu, (b) Máy JFC và mẫu sau khi nghiền.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình 3 trình bày phổ NMR khử ghép ^1H CP/MAS ^{13}C của các mẫu ETFE ban đầu, PS-g-ETFE (GD = 37,7%) và ETFE-PEM (GD = 37,7%). Cấu tạo phân tử của ETFE-PEM được minh họa ở góc trên bên phải của Hình 3 trong đó các nguyên tử carbon trên các nhóm chức được gán số thứ tự từ 1-8 tương ứng với carbon thuộc nhóm CH_2 (1), CF_2 (2) trên mạch ETFE chính và các carbon thuộc nhóm chức styrene (3-8). Phổ ^{13}C NMR của mẫu ETFE ban đầu thể hiện hai đỉnh cộng hưởng đặc trưng ở khoảng 23 ppm đối với carbon gắn với hydro CH_2 và ở khoảng 120 ppm đối với carbon gắn với flo CF_2 . Các đỉnh này lần lượt được kí hiệu là C1 và C2 trên phổ. Đây là các đỉnh cộng hưởng đặc trưng cho các nhóm chức của polyethylene-tetrafluoroethylene [13,14]. Phép gán đỉnh cộng hưởng cho các carbon có thể dựa vào sự che chắn của chúng. Vì F là nguyên tử có độ âm điện cao ($\chi = 3,98$) nên khi liên kết với C sẽ rút đôi điện tử hóa trị về phía nó, làm giảm sự che chắn từ trường ngoài nên C liên kết F cộng hưởng tại vùng trường thấp (downfield) và có độ dịch chuyển hóa học lớn. Các nguyên tử C liên kết với H bị che chắn nhiều hơn (vì H có độ âm điện thấp ($\chi = 2,2$)) nên cộng hưởng tại vùng trường cao (upfield) và có độ dịch chuyển hóa học nhỏ. Vì thế nên ta gán đỉnh cộng hưởng C1 và C2 lần lượt cho nhóm CH_2 và CF_2 (do C1 có độ dịch chuyển hóa học thấp hơn C2). Phổ kế ^{13}C NMR trong nghiên cứu này chỉ có thể thực hiện một kênh khử ghép ^1H trong khi khử ghép ^{19}F không được thực hiện. Do đó đỉnh cộng hưởng của carbon CH_2 có cường độ lớn vì được khử ghép tốt với ^1H trong khi đó đỉnh cộng hưởng của carbon CF_2 tương đối rộng và có cường độ thấp [15].



Hình 3. Phổ ^{13}C NMR trạng thái rắn của các mẫu ETFE ban đầu, PS-g-ETFE (GD = 37,7%) và ETFE-PEM (GD = 37,7%).

Với mẫu PS-g-ETFE, ngoài hai đỉnh C1 và C2 của ETFE ban đầu có sự xuất hiện của các đỉnh mới và được gán cho các carbon thuộc nhóm chức styrene được ghép mạch. Bên trái đỉnh C1 xuất hiện hai đỉnh mới ở vị trí khoảng 47 ppm và 42 ppm, chúng lần lượt được gán cho các carbon CH và CH₂ trên polystyrene và được đặt tên là C3 và C4. Dựa vào cấu trúc hóa học trên Hình 3, cả hai đỉnh C3 và C4 đều nằm gần nhóm rút điện tử CF và vòng benzene nên khi ghép mạch, đỉnh C3 và C4 cộng hưởng ở vùng trường thấp hơn C1 và có độ dịch chuyển hóa học cao hơn C1 ($\delta_{\text{C3-4}} = 43$ ppm so với $\delta_{\text{C1}} = 23$ ppm). Ngoài ra, đỉnh C4 cộng hưởng ở vùng trường cao hơn đỉnh C3 do C3 nằm gần nhóm CF nên bị rút điện tử mạnh hơn C4 nằm cạnh vòng benzene. Các đỉnh cộng hưởng xuất hiện bên trái đỉnh C2 thuộc về các carbon của vòng benzene. Vị trí khoảng 129 ppm và 147 ppm tương ứng với các carbon được kí hiệu C6-7-8 của vòng thơm và C5 cho carbon không gắn hydro. Việc gán đỉnh như vậy dựa trên nghiên cứu trước đó về phổ ^{13}C NMR của PS (poly styrene) [16]. Sau ghép mạch các đỉnh C1 và C2 không có sự thay đổi nhiều về độ dịch chuyển hóa học so với mẫu ETFE ban đầu, chứng tỏ quá trình ghép mạch không làm thay đổi nhiều về liên kết hóa học, cấu trúc của mạch polymer nền.

Đối với phổ ^{13}C NMR của mẫu ETFE-PEM, các đỉnh cộng hưởng của C1 và C2 không có sự thay đổi lớn về vị trí độ dịch chuyển hóa học. Tuy nhiên, có thể quan sát thấy sau quá trình sulfo hóa, cường độ của đỉnh C2 suy giảm lớn và gần như chìm vào đỉnh C6-7-8 bên cạnh trong khi đỉnh C1 tuy cường độ có suy giảm nhưng vẫn giữ nguyên hình dạng đỉnh. Ngoài ra, có một đỉnh mới xuất hiện tại vùng cộng hưởng của các carbon vòng benzene. Đỉnh này ở vị trí khoảng 141 ppm và được gán cho carbon vòng thơm gắn với nhóm chức $-\text{SO}_3\text{H}$ và được đặt tên là C8. Vì được liên kết với nhóm $-\text{SO}_3\text{H}$ có độ âm điện cao nên đỉnh cộng hưởng C8 bị tách ra khỏi nhóm đỉnh của vòng benzene và dịch về phía độ dịch chuyển hóa học cao để hình thành một đỉnh riêng biệt. Lúc này đỉnh cộng hưởng của các carbon thuộc vòng thơm ở vị trí khoảng 128 ppm được gán cho các carbon C6-7. Đỉnh cộng hưởng C5 có sự dịch chuyển nhỏ về vùng trường thấp khoảng 151 ppm so với mẫu ghép mạch và là đỉnh có

độ dịch chuyển hóa học lớn nhất trong các đỉnh của vòng benzene. Việc gán các đỉnh cộng hưởng được chúng tôi tham chiếu bằng tương quan độ dịch chuyển hóa học NMR chung và theo các tài liệu phổ NMR trạng thái rắn ^{13}C của polystyrene [17,18] và được xác nhận lại bằng cách so sánh với phổ ^{13}C NMR lỏng báo cáo trong tài liệu cho styrene/MAA copolymer [19].

Từ việc so sánh các phổ ^{13}C NMR của mẫu ETFE ban đầu, PS-g-ETFE và ETFE-PEM, chúng ta thấy rằng quá trình ghép mạch và sulfo hóa đã được thực hiện thành công. Quá trình ghép mạch đã đưa chuỗi styrene vào trong mẫu và được gắn vào vị trí C-H và C-F nhưng chủ yếu lên carbon của CF_2 . Quá trình sulfo hóa đã gắn các gốc $-\text{SO}_3\text{H}$ vào vị trí carbon para trên vòng benzene. Ở đây chúng tôi không so sánh về cường độ các đỉnh cộng hưởng vì chúng có sự thay đổi lớn theo các tham số thực nghiệm, đặc biệt là phụ thuộc vào số lần quét. Chúng ta có thể thấy trên phổ có một đỉnh nhỏ xuất hiện tại vị trí dịch chuyển hóa học khoảng -2 ppm. Đây được xem là đỉnh nhiễu (spinning sideband) do sự quay mẫu trong quá trình thực nghiệm.

4. KẾT LUẬN

Màng ETFE-PEM được tổng hợp bằng phương pháp ghép mạch bức xạ gamma từ nguồn Co-60 thông qua 3 bước (i) chiếu xạ, (ii) ghép mạch (PS-g-ETFE), và (iii) sunfo hóa (ETFE-PEM). Phổ NMR của mẫu ETFE ban đầu xuất hiện hai đỉnh C1 trong khoảng 22 ppm và C2 trong khoảng 122 ppm được gán lần lượt cho nhóm CH_2 và CF_2 . Phổ NMR của vật liệu ghép mạch PS-g-ETFE xuất hiện thêm 3 đỉnh C3-4, C5 và C6-7-8 so với mẫu ETFE ban đầu được gán cho các carbon thuộc nhóm chức styrene được ghép mạch. Phổ NMR của phim ghép mạch sau khi sunfo hóa ETFE-PEM xuất hiện thêm 4 đỉnh C3-4, C5, C6-7 và C8 so với ETFE ban đầu. Các styrene được gắn lên phim ETFE ở các carbon của cả hai nhóm chức CF_2 và CH_2 , nhưng chủ yếu là ở nhóm chức CF_2 . Nhóm chức sulfo hóa $-\text{SO}_3\text{H}$ được gắn lên carbon C8 của vòng thơm benzene. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân rắn ^{13}C NMR khử ghép ^1H của vật liệu ETFE ban đầu, sau khi ghép mạch và sulfo hóa đã chứng minh được quá trình ghép mạch và sulfo hóa thành công.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.04-2015.61

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. B.Smitha, S.Sridhar, A.A.Khan, “Solid polymer membranes for fuel cell applications – a review”, *Journal of Membrane Science*, 259, 10 – 26, 2005.
- [2]. A.Baroutaji, J.G.Carton, M.Sajjia, A.G.Olabi, “Materials in ETFE-PEM Fuel Cells”, *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, 2016.
- [3]. A.Veziroglu, R.Macario, “Fuel cell vehicles: State of the art with economic and environmental concerns”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 25-43, 2011.
- [4]. D.Brandell, J.Karo, A.Liivat, J.O.Thomas, “Molecular dynamics studies of the Nafion, Dow and Aciplex fuel-cell polymer membrane systems”, *Journal of Molecular Modeling*, 13, 1039 – 1046, 2007.
- [5]. N.L.Garland, T.G.Benjamin, J.P.Kopasz, “Materials Issues in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells”, *Material Matters*, 34, 85, 2008.
- [6]. D.Sebastian, V.Baglio, “Advanced materials in polymer electrolyte fuel cells”, *Materials*, 10, 1163 – 1166, 2017.
- [7]. T.D.Tap, S.Sawada, S.Hasegawa, K.Yoshimura, Y.Oba, M.Ohnuma, Y.Katsumura, Y.Maekawa, “Hierarchical structure-property relationships in graft-type fluorinated polymer electrolyte membranes using small- and ultrasmall-angle X-ray scattering analysis”, *Macromolecules*, 47, 2373 – 2383, 2014.
- [8]. T.D.Tap, S.Sawada, S.Hasegawa, Y.Katsumura, and Y.Maekawa, “Poly(ethylene-co-tetrafluoroethylene) (ETFE)-based graft-type polymer electrolyte membranes with different ion exchange capacities: Relative humidity dependence for fuel cell applications”, *Journal of Membrane Science*, 447, 19 – 25, 2013.
- [9]. T.D.Tap, D.D.Khiem, L.L.Nguyen, N.Q.Hien, L.Q.Luan, P.B.Thang, S.Sawada, S.Hasegawa, Y.Maekawa, “Humidity and temperature effects on mechanical properties and conductivity of graft-type polymer electrolyte membrane”, *Radiation physics and chemistry*, 151, 186 – 191, 2018.
- [10]. T.D.Tap, P.M.Hien, N.H.Anh, L.T.Anh, L.A.Tuyen, “Study of lamellar structures of graft-type fluorinated proton exchange membranes by small- angle X-ray scattering: preparation procedures and grafting degree dependence for fuel application”, *Science & Technology Development Journal*, 8, 153 – 161, 2015.
- [11]. B.Mattsson, H.Ericson, L.M.Torell, F.Sundholm, “Degradation of a fuel cell membrane, as revealed by micro-Raman spectroscopy”, *Electrochimica Acta*, 45, 1405–1408, 2000.
- [12]. B.Mattsson, H.Ericson, L.M.Torell, F.Sundholm, "Micro-Raman Investigations of PVDF-Based Proton-Conducting Membranes", *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 37, 3317–3327, 1999.
- [13]. K. Jetsrisuparb et al., “Proton conducting membranes prepared by radiation grafting of styrene and various comonomers”, *European Polymer Journal*, 53, 75-89, 2014.
- [14]. K. Yoshimura et al., “Imidazolium cation based anion-conducting electrolyte membranes prepared by radiation induced grafting for direct hydrazine hydrate fuel cells”, *Journal of The Electrochemical Society*, 161, 889-893, 2014.

- [15]. J.R. Varcoe et al., "Poly(ethylene-co-tetrafluoroethylene)-derived radiation-grafted anion-exchange membrane with properties specifically tailored for application in metal-cation-free alkaline polymer electrolyte fuel cells", *Chemistry of Materials*, 19, 2686-2693, 2017.
- [16]. J.Li et al., "Pre-irradiation induced grafting of styrene into crosslinked and non-crosslinked polytetrafluoroethylene films for polymer electrolyte fuel cell applications. II: Characterization of the styrene grafted films", *European Polymer Journal*, 41, 547-555, 2005.
- [17]. M.J. Canovas et al., "Proton mobility in hydrated sulfonated polystyrene NMR and impedance studies", *Journal of Membrane Science*, 280, 461-469, 2006.
- [18]. T. K. Kwei et al., "Solid-state NMR analysis of blends of nylon 6 and zinc salts of sulfonated polystyrene ionomers", *Macromolecules*, 26, 6583-6588, 1993.
- [19]. A.S. Brar, S.K. Hekmatyar, "Characterization of styrene/methacrylic acid copolymers by 2D-NMR spectroscopy", *Journal of Applied Polymer Science*, 82, 2444-2453, 2001.

PREPARATION OF POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANES FOR FUEL CELL USING RADIATION INDUCED-GRAFTING

^{1*}Tran Duy Tap, ^{1,2,3}La Ly Nguyen, ²Luu Anh Tuyen, ¹Lam Hoang Hao

¹*Faculty of Materials Science and Technology, University of Science, Viet Nam National University Ho Chi Minh City, 227 Nguyen Van Cu, District 5, Ho Chi Minh, Viet Nam*

²*Center for Nuclear Techniques, Vietnam Atomic Energy Institute, 217 Nguyen Trai, District 1, Ho Chi Minh, Viet Nam*

³*Institute for Nanotechnology (INT), Vietnam National University Ho Chi Minh City, Community 6, Linh Trung Ward, Thu Duc District, Ho Chi Minh City, Vietnam.*

⁴*Faculty of Physics and Engineering Physics, University of Science, Viet Nam National University Ho Chi Minh City, 227 Nguyen Van Cu, District 5, Ho Chi Minh, Viet Nam*

*Email: tdtap@hcmus.edu.vn

Abstract: Poly(styrenesulfonic acid)-grafted poly(ethylene-co-tetrafluoroethylene) polymer electrolyte membrane (ETFE-PEM) using for fuel cell was prepared by radiation induced-grafting using gamma ray from Co-60 source including three steps (i) irradiation, (ii) grafting (Grafted-ETFE), and (iii) sulfonation (ETFE-PEM). Mechanism of grafting and sulfonation are revealed by solid C13 nuclear magnetic resonance (NMR). The obtained results indicate that the grafting reactions occurred at sites of C-H and C-F in the ETFE backbone while the sulfonation took place at para position of polystyrene.

Keywords: Fuel cell, proton exchange membrane, radiation induced-grafting.