



Doctoral Thesis

## Radiation-Grafted Polymer Electrolyte Membranes for Water Electrolysis

**Author(s):**

Albert, Albert

**Publication Date:**

2017

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-010818557> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

DISS. ETH NO. 24058

***Radiation-Grafted Polymer Electrolyte Membranes for  
Water Electrolysis***

A thesis submitted to attain the degree of

DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH

(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

*Albert Albert*

*M.Sc., Technische Universität München*

born on *15.03.1988*

citizen of Indonesia

accepted on the recommendation of

*Prof. Dr. Thomas Justus Schmidt, examiner*

*Prof. Dr. Giuseppe Storti, co-examiner*

*Dr. Lorenz Gubler, co-examiner*

2017

# Summary

Radiation-grafted membranes can be considered an alternative to commercial perfluoroalkylsulfonic acid (PFSA) membranes, such as Nafion, in a polymer electrolyte water electrolyzer. The advantage of radiation-grafted membrane is that its properties can be readily modified by varying the composition and architecture of the graft copolymer. This offers possibilities to adjust and obtain desired properties from the membrane for a certain application, in this context as polymer electrolyte for water electrolysis.

In the first part of this work, radiation-grafted membranes based on styrene (St), acrylonitrile (AN), and 1,3-diisopropenylbenzene (DiPB) monomers are cogenerated into preirradiated 50  $\mu\text{m}$  thick ethylene tetrafluoroethylene (ETFE) base film from DuPont (DP) and Saint-Gobain (SG), followed by sulfonation to introduce proton exchange sites to the obtained grafted films. The key properties of radiation-grafted membranes, such as gas crossover, area resistance, and mechanical properties, are evaluated and compared to those of Nafion membranes. The plot of hydrogen crossover versus area resistance of the membranes results in a property map that indicates the target areas for membrane development for electrolyzer applications. Tensile tests are performed to assess the mechanical properties of the membranes. Finally, these three properties are combined to establish a figure of merit, which indicates that obtained radiation-grafted membranes are promising candidates with properties superior to those of Nafion membranes.

In the second part of this work, stability of the radiation-grafted membranes is investigated. Stability is an important factor in view of the expected long lifetime of an electrolyzer (40 000 h or more).  $\alpha$ -methylstyrene (AMS) with protected  $\alpha$ -position is introduced in addition to St, and combined with AN and DiPB monomers to produce radiation-grafted membranes. The stability and the degradation mechanisms of the membranes with these different monomer combinations are investigated under an accelerated stress test (AST). To mimic the conditions in an electrolyzer, in which the membrane is always in contact with liquid water at elevated temperature, the membranes are immersed in water for 5 days at 90  $^{\circ}\text{C}$ , so-called thermal stress test (TST).

The stability increases along the sequence St/AN, St/AN/DiPB, AMS/AN, and AMS/AN/DiPB grafted membrane. The use of AMS with the  $\alpha$ -protected position and DiPB as the cross-linker improves the stability of the membranes. The degradation at the weak-link, i.e. peroxide bonds in polymer chains, oxygen-induced degradation, and hydrothermal degradation are proposed in addition to the "swelling-induced detachment" reported in the literature. By mitigating the possible paths of degradation, the AMS/AN/DiPB grafted membrane is shown to be the most stable membrane.

In the third part of this work, another nitrile containing monomer with  $\alpha$ -protected position is investigated to substitute AN, which does not have  $\alpha$ -protected position. The monomer 2-methyleneglutaronitrile (MGN) has been found in this study to readily copolymerize with AMS. The new radiation-grafted membranes containing MGN, namely AMS/MGN and AMS/MGN/DiPB, are evaluated in similar manner to the first and second part of this work. The obtained new membranes demonstrate improvement in the stability compared to the previous membranes. In addition, the two nitrile groups of the MGN improve the gas barrier properties of the membranes, so that thinner membranes based on the preirradiated 25  $\mu\text{m}$  ETFE base film can be utilized. For the same polymer, thinner membranes offer a lower resistance than thicker membranes.

Finally, the radiation-grafted membranes are catalyst coated externally, tested in a water electrolyzer, and compared to catalyst coated membranes (CCMs) made from Nafion membranes. The results in the water electrolyzer show that the radiation-grafted membranes have a better performance, lower resistance and lower hydrogen crossover compared to the commercial membrane N117. By designing the membrane with  $\alpha$ -protected monomer and cross-linker combinations, a radiation-grafted membrane with properties superior to those Nafion membranes can be obtained. In addition, in terms of stability optimized radiation-grafted membranes offer promising characteristics for long term operation in an electrolysis cell.

# Zusammenfassung

Strahlengepfropfte Membranen können als eine Alternative zu kommerziellen Perfluoralkylsulfonsäure (PFSA)-Membranen, wie z.B. Nafion, in einem Polymerelektrolyt Wasser Elektrolyseur in Betracht gezogen werden. Der Vorteil von strahlengepfropften Membranen besteht darin, dass ihre Eigenschaften durch Variieren der Zusammensetzung und der Architektur des Pfropfcopolymers modifiziert werden können. Dies bietet die Möglichkeit, die gewünschten Eigenschaften der Membranen für eine bestimmte Anwendung, in diesem Zusammenhang als Polymerelektrolyt für den Wasserelektrolyseur anzupassen und zu abzustimmen.

Im ersten Teil dieser Arbeit werden strahlengepfropften Membranen auf Basis von Styrol (St), Acrylnitril (AN) und 1,3-Diisopropenylbenzol (DiPB) als Monomere auf vorbestrahlte 50 µm dicke Ethylen-Tetrafluorethylen (ETFE) Basisfilme von DuPont (DP) und Saint-Gobain (SG) co-gepfropft, gefolgt von einer Sulfonierung, um Protonaustauschstellen in die erhaltenen gepfropften Filme einzuführen. Die wichtigsten Eigenschaften der strahlengepfropften Membranen, wie Gasdurchtritt, Flächenwiderstand und die mechanischen Eigenschaften werden ermittelt und verglichen mit denen von Nafion-Membranen. Die Darstellung von Wasserstoff-Durchtritt gegen den Flächenwiderstand der Membranen führt zu einer Eigenschaftskarte, die die Zielbereiche der Membranentwicklung für Elektrolyseur Anwendungen zeigt. Zugversuche werden durchgeführt, um die mechanischen Eigenschaften der Membranen zu bestimmen. Schließlich werden diese drei Eigenschaften kombiniert, um eine Gütezahl zu erhalten, die angibt, dass die erhaltenden strahlengepfropften Membranen vielversprechende Materialien mit besseren Eigenschaften als die von Nafion-Membranen sind.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wird die Stabilität der strahlengepfropften Membranen untersucht. Stabilität ist ein wichtiger Faktor im Hinblick auf die zu erwartende lange Lebensdauer eines Elektrolyseurs (40 000 Std. oder mehr).  $\alpha$ -Methylstyrol (AMS) mit geschützter  $\alpha$ -Position wird als weiteres Monomer neben St verwendet und mit AN und DiPB Monomeren kombiniert, um strahlengepfropfte Membranen mit verbesserter Stabilität herzustellen. Die Degradationsmechanismen der Membranen mit diesen

unterschiedlichen Monomerkombinationen werden unter der Verwendung eines beschleunigten Stresstests (accelerated stress test, AST) untersucht. Um die Bedingungen in einem Elektrolyseur, in welcher die Membran stets in Kontakt mit flüssigem Wasser bei erhöhter Temperatur ist, nachzuempfinden, werden die Membranen für 5 Tage in Wasser bei 90 °C eingetaucht. Dies stellt einen Wärmebelastungstest (thermal stress test, TST) dar.

Die Stabilität der Membranen erhöht sich entlang der Reihe St/AN, St/AN/DiPB, AMS/AN und AMS/AN/DiPB also Pflropfmonomere. AMS mit der  $\alpha$ -geschützten Position und DiPB als Vernetzer verbessern die Stabilität der Membranen. Der Abbau an Schwachstellen in der Pflropfkette, z.B. Peroxidbindungen, sauerstoffinduzierter Abbau und hydrothormaler Abbau werden zusätzlich zu der in der Literatur angegebenen "quellinduzierten Ablösung" als Alterungsmechanismen vorgeschlagen. Durch die Behinderung der möglichen Abbaupfade erweist sich die AMS/AN/DiPB-gepfropfte Membran als die stabilste von den bis zu dem Zeitpunkt untersuchten Membranen.

Im dritten Teil dieser Arbeit wird ein weiteres nitrilhaltiges Monomer mit geschützter  $\alpha$ -Position untersucht, um AN zu ersetzen, welches keine  $\alpha$ -geschützte Position aufweist. Das Monomer 2-Methylglutaronitril (MGN) lässt sich, wie gezeigt werden kann, mit AMS zu copolymerisieren. Diese neuen strahlengepfropften Membranen, die MGN enthalten, nämlich AMS/MGN und AMS/MGN/DiPB, werden ähnlich wie in dem ersten und zweiten Teil dieser Arbeit charakterisiert. Die MGN enthaltenden Membranen zeigen eine Verbesserung der Stabilität gegenüber den bisherigen Membranen. Zusätzlich verbessern die beiden Nitrilgruppen des MGN die Gasbarriereigenschaften der Membranen, so dass dünnere Membranen auf der Basis von vorbestrahlten 25  $\mu$ m ETFE-Basisfilmen hergestellt werden können. Für ein als gegeben vorliegendes Polymer bieten dünnere Membranen einen geringeren Widerstand als dickere Membranen.

Schließlich werden die strahlengepfropften Membranen extern mit Katalysator beschichtet und in einem Wasser-Elektrolyseur zum Vergleich mit katalysatorbeschichteten Nafion Membranen getestet. Die Ergebnisse im Wasserelektrolyseur zeigen, dass die strahlengepfropften Membranen eine bessere Leistung, geringeren Widerstand und geringeren Wasserstoff-Durchtritt im Vergleich zu der kommerziellen Membrane N117 aufweisen. Durch das Versehen der Membran mit  $\alpha$ -geschützten Monomer- und

Vernetzerkombinationen kann eine strahlengepfropfte Membran erhalten werden, deren Eigenschaften besser als die von den gängigen Nafion-Membranen sind. Ferner bieten optimierte strahlengepfropfte Membranen hinsichtlich der Stabilität vielversprechende Eigenschaften für einen Langzeitbetrieb in einer Elektrolysezelle.