Organic-Inorganic Hybrid Composites and Nanocomposites: An Approach to Develop Polymer Electrolyte Membranes for Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFCs)

Rapee Gosalawit

A Dissertation Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Doctor of Philosophy
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
and Case Western Reserve University
2008

512026

Thesis Title:	Organic-Inorganic Hybrid Composites and Nanocomposites: An Approach to Develop Polymer Electrolyte Membranes For Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFCs)
By:	Rapee Gosalwit
Program:	Polymer Science
Thesis Advisor:	Assoc. Prof. Suwabun Chirachanchai

Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Doctor of Philosophy.

Nantaya Yanumet .... College Director

(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Thesis Committee:

Nantaya Yanumet ....

(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Suwabun Chirachanchai ....

(Assoc. Prof. Suwabun Chirachanchai)

Hathaikarn Manuspiya ....

(Asst. Prof. Hathaikarn Manuspiya)

Thanyalak Chais ....

(Dr. Thanyalak Chaisuwan)

Jatuphorn ....

(Assoc. Prof. Jatuphorn Wootthikanokkhan)

ABSTRACT

4682007063: Polymer Science Program

Rapee Gosalawit: Organic-Inorganic Hybrid Composites and Nanocomposites: An Approach to Develop Polymer Electrolyte Membranes for Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFCs)

Thesis Advisor: Assoc. Prof. Suwabun Chirachanchai 122 pp.

Keywords: Nafion/ Silica/ Composite/ Nanocomposite/ Proton exchange membrane fuel cell/ Krytox/ Proton conductivity/ High operating temperature/ Montmorillonite/ Sulfonated SPEEK-WC/ PEEK/ SPEEK/ Direct methanol fuel cell/ methanol crossover

Two approaches of organic-inorganic hybrid composite membranes, i.e., (i) inorganic fillers functionalized with Krytox/Nafion® composite membranes; and (ii) clay silicate layers functionalized with sulfonic acid groups/ SPEEK (sulfonated polyether ether ketone) composite membranes are proposed for polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC) applications. For the Nafion®-based composite membranes, a Nafion®-like-polymer chains, i.e., Krytox 157 FSL (carboxylic acid terminated perfluoropolyether), immobilized onto the surface of inorganic fillers, i.e., silica particles and montmorillonite, via silane coupling agent are designed for modifying filler surface to be miscible with Nafion®. The composite membranes prepared by solution casting process showing the proton conductivity maintained in the wide range of temperature up to 130 °C and the homogeneous membrane as observed by SEM proves us successful "like dissolves like" between Nafion® polymer chains and Krytox-modified fillers. In the case of the SPEEK-based composite membrane, montmorillonite treated with aminosilane coupling agent followed by reacting with 4-sulfophthalic acid is proposed as an approach to improve methanol crossover reduction and proton conductivity to be a potential material for direct methanol fuel cells (DMFCs).

บทคัดย่อ

ระพี โกศัลวิตร : สารผสมอินทรีย์-อนินทรีย์แบบคอมโพสิท และนาโนคอมโพสิท: แนวทางหนึ่งสำหรับการพัฒนาเมมเบรนพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลท์ สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนแลกเปลี่ยนไอออน (Organic-Inorganic Hybrid Composites and Nanocomposites: An Approach to Develop Polymer Electrolyte Membrane for Proton Exchange Fuel Cells (PEMFCs)) อ.ที่ปรึกษา : รองศาสตราจารย์ ดร. สุวบุญ จิรชาญชัย 122 หน้า

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้เสนอ 2 วิธีการในการเตรียมเมมเบรนคอมโพสิทผสมระหว่างสารอินทรีย์ และสารอนินทรีย์สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดแลกเปลี่ยนไอออน ซึ่งประกอบด้วย (1) เมมเบรนคอมโพสิทระหว่างสารอนินทรีย์ที่ถูกปรับปรุงโครงสร้างด้วยไครทอกซ์ และนาฟิออน และ (2) เมมเบรนคอมโพสิทระหว่างแร่ดินขาวที่ปรับปรุงโครงสร้างด้วยหมู่ซัลโฟนิก และซัลโฟเนตพอลิอีเทอร์ อีเทอร์ คีโตน ในกรณีที่ 1 ไครทอกซ์ 157 เอฟเอสแอล (สารประกอบกรดคาร์บอกซีลิกที่ปลายสายโซ่ของเพอร์ฟลูโอโรพอลิอีเทอร์) ซึ่งเป็นสารที่มีโครงสร้างคล้ายนาฟิออน ถูกติดลงบนพื้นผิวของสารอนินทรีย์ได้แก่ ซิลิกา และ มอนท์มอริลโรไนท์ โดยใช้สารผนวกไซเลนในการพัฒนาพื้นผิวของสารอนินทรีย์ เพื่อความเข้ากันได้กับนาฟิออน แผ่นฟิล์มคอมโพสิทเตรียมได้จากการขึ้นรูปของสารละลาย แสดงค่าการนำโปรตอนที่คงที่จนกระทั่งอุณหภูมิสูงถึง 130 °C ความเป็นเนื้อเดียวกันซึ่งแสดงให้เห็นความเข้ากันได้ระหว่างนาฟิออน และสารอนินทรีย์ที่ถูกปรับปรุงโครงสร้างด้วยไครทอกซ์ ของแผ่นฟิล์มถูกยืนยันด้วยภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ในกรณีของเมมเบรนคอมโพสิทของ และซัลโฟเนตพอลิอีเทอร์ อีเทอร์ คีโตน และมอนท์มอริลโรไนท์ที่ถูกปรับปรุงโครงสร้างโดยใช้สารผนวกอะมิโนไซเลน ตามด้วยการทำปฏิกิริยากับกรด 4-ซัลโฟพทาลิกนั้น ค่าการซึมผ่านของเมทานอลลดลง และค่าการนำโปรตอนเพิ่มขึ้นซึ่ง แสดงให้เห็นถึงความเป็นไปได้ที่จะใช้เมมเบรนนี้ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมทานอล

ACKNOWLEDGEMENTS

The present dissertation would not have been accomplished without the author's Thai supervisor, Associate Professor Suwabun Chirachanchai, who not only originated this work, but also provided her with intensive suggestions, invaluable guidance, constructive criticisms, constant encouragement, inspiration, vital assistance throughout this research especially the helps to get opportunities for conduct some part of research in Italy and in Germany. She also would like to acknowledge the Institute for the Promotion of Teaching Science and Technology (IPST) for the financial support from her undergraduate level to Ph.D. level.

The author would like to express her thanks to her co-advisors, Professor Enrico Traversa (Department of Chemical Science and Technology, University of Roma "Tor Vergata", Rome, Italy), Dr. Angelo Basile (The institute for Membrane Technology, ITM-CNR, University of Calabria, Italy) and Professor Sunzana P. Nunes (Institute of Polymer Research, GKSS Research Center, Germany) for the recommendations, strong supports, and concerns during her stay in Italy and Germany. Deep gratitude is also given to Dr. A. Figoli and Dr. J. C. Jansen for their fruitful discussion, with advice for methanol and gas permeability of the membrane (ITM-CNR, Italy), respectively. The gratitude is also to Dr. I. Buder, Dr. M. L. Ponce and Dr. J. Roeder (GKSS Research Center, Germany) for Proton conductivity measurements and single cell performance tests. She thanks to all members in ITM-CNR and GKSS Research Center for their helps, the good time, and the good memories throughout her stay in Italy and Germany.

The author is grateful for the scholarship and funding of this thesis work provided by the Petroleum and Petrochemical College; and the National Excellence Center for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Thailand. The author would like to express her appreciation to the dissertation committee for their suggestions and comments. The appreciation would not be able to accomplish if it does not extend to all Professors who have tendered invaluable knowledge to her at the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University. She never forgets the friendship from college staff members, and all her friends at the Petroleum and Petrochemical College.

Last but not least, she wishes to express her gratitude to her family for their love, understanding, encouragement, limitless sacrifice, and for being a constant source of her inspiration throughout her study.

TABLE OF CONTENTS

LIST OF SCHEMES

SCHEME **PAGE**

CHAPTER II

CHAPTER III

CHAPTER V

CHAPTER VI

LIST OF TABLES

LIST OF FIGURES