PROCESSING OF PROTON EXCHANGE MEMBRANE FOR DIRECT METHANOL FUEL CELL

Monchai Pianmanakij

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and PetrochemicalCollege, ChulalongkornUniversity
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
Case Western Reserve University, and Institut Francais du Pétrole
2014

I28370302

Thesis Title:	Processing of Proton Exchange Membrane for Direct Methanol Fuel cell
By:	Monchai Pianmanakij
Program:	Petroleum Technology
Thesis Advisor:	Asst. Prof. Kitipat Siemanond
	Prof. Anuvat Sirivat

Accepted by The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.

..... College Dean
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

Thesis Committee:

.....
(Asst. Prof. Kitipat Siemanond)

.....
(Prof. Anuvat Sirivat)

.....
(Assoc. Prof. Sirirat Jitkanka)

.....
(Dr. Pimpa Hormnirun)

จ70021

ABSTRACT

5573014063: Petroleum Technology
Monchai Pianmanakij: Processing of Proton Exchange Membrane for Direct Methanol Fuel cell
Thesis Advisor: Asst. Prof. Dr. Kitipat Siemanond 109 pp.
Keywords: Fuel cell/ Proton exchange membranes/ Polysulfone/ Polyvinylidene fluoride/ Sulfonated polymer

Proton exchange membrane (PEM) is a polymeric electrolyte to be applied in direct methanol fuel cells (DMFC). The membrane supports proton transport and divides fuel of cathode and anode. Nafion is widely used as the membrane in DMFC because of its high proton conductivity and mechanical strength. Nevertheless, it is high methanol permeability and very expensive. The high methanol permeability leads to a decrease in DMFC performance. Therefore, alternate polymer membranes were developed. Polysulfone and polyvinylidene fluoride were used as PEMs in this work. The polymer membranes were characterized for the degree of sulfonation, ion exchange capacity, proton conductivity, water uptake, and mechanical strength. The degree of sulfonation was improved with increasing ratio of acid per polymer and affected both proton conductivity and water uptake. The properties of membranes were directly compared with a commercial membrane Nafion.

บทคัดย่อ

มนชัย เพียรมานะกิจ : กระบวนการพัฒนา Proton Exchange เมมเบรน สำหรับการใช้งานในด้านเซลล์เชื้อเพลิงเมทานอล (Processing of Proton Exchange Membrane for Direct Methanol Fuel cell) อ. ที่ปรึกษา : ผศ.ดร.กิติพัฒน์ สีมานนท์ และ ศ.ดร. อนุวัฒน์ ศิริวัฒน์ 109 หน้า

Fuel cell คือพลังงานทางเลือกใหม่ ด้วยการเปลี่ยนเชื้อเพลิงไปเป็นกระแสไฟฟ้า เยื่อเลือก โปรตอนผ่านคือ polymeric electrolyte เพื่อไว้ประยุกต์ใช้ใน direct methanol fuel cells (DMFC) แผ่นเยื่อช่วยโปรตอนในการเดินทาง และ แยกเชื้อเพลิงออกจากด้านระหว่าง cathode และ anode Nafion เป็นโพลิเมอร์ที่ถูกใช้อย่างแพร่หลายในการนำมาทำเป็นแผ่นเยื่อใน DMFC เพราะความสามารถในการนำโปรตอนสูง และ มีคุณสมบัติทางกายภาพสูง แต่อย่างไรก็ตาม Nafion ก็เป็นโพลิเมอร์ที่มีการทะลุของ methanolที่สูง และราคาของโพลิเมอร์ที่แพง การทะลุของ methanol นำไปสู่การทำให้ประสิทธิภาพของ DMFC ลดลง เพราะฉะนั้นจึงต้องพัฒนาโพลิเมอร์ทางเลือกเช่น Polysulfone และ Polyvinylidene fluoride ถูกเลือกใช้ในงานนี้ แผ่นเยื่อโพลิเมอร์ถูกพัฒนาความสามารถของมันด้วยกระบวนการ sulfonation เพื่อนำไปใช้เป็น เยื่อเลือก โปรตอนผ่าน แผ่นเยื่อโพลิเมอร์จะถูกวัดคุณลักษณะ ของระดับการถูกsulfonate, ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน, การนำของโปรตอน, การซึมของน้ำ และ คุณสมบัติทางกายภาพ ระดับการถูก sulfonate ถูกเพิ่มด้วยการ ใช้อัตราส่วน กรดต่อโพลิเมอร์ ซึ่งมีผลต่อการนำของโปรตอน และการดูดซึมน้ำ คุณสมบัติของแผ่นเยื่อโพลิเมอร์ ถูกเปรียบเทียบกับ Nafion ที่เป็นโพลิเมอร์ทางการค้า

ACKNOWLEDGEMENTS

I'm would like to acknowledge the financial supports from the Conductive and Electroactive Polymer Research Unit of Chulalongkorn University, the Petroleum and Petrochemical College, the Thailand Research Fund (TRF-RTA), and the Royal Thai Government.

I would like to thank all faculties who have offered valuable knowledge, especially, Asst. Prof. Dr. Kitipat Siemanond and Prof. Dr. Anuvat Sirivat who are my advisors with offering several enlightening suggestions, discussions and problem solving direction entirely the course of his work. I would like to thanks Assoc. Prof. Dr. Sirirat Jitkanka and Dr. Pimpa Hormnirun for kindly being on my thesis committee. I would like to thanks Asst. Prof. Dr. Pongsakorn Jantaratana, Department of Physics, Faculty of Science, Kasetsart University, for providing impedance phase analyser HP 4194.

Special thanks for all CEAP group members for their various helpful discussions and suggestions on this work.

Finally, I really would like to thank with sincerest appreciation for my parents and family for the love, understanding, and encouragement, for friends of me for suggestions, helping and cheering.

TABLE OF CONTENTS

		PAGE
Title Page		i
Abstract (in English)		iii
Abstract (in Thai)		iv
Acknowledgements		v
Table of Contents		vi
List of Tables		ix
List of Figures		x
CHAPTER		
I	**INTRODUCTION**	1
II	**THEORETICAL BACKGROUND AND LITERATURE REVIEW**	4
	2.1 Direct Methanol Fuel Cells (DMFC)	4
	2.2 Polysulfone (PSF)	11
	2.3 Polyvinylidene fluoride (PVDF)	18
III	**METHODOLOGY**	23
	3.1 Materials and Instruments	23
	3.2 Experimental Methods	23
	3.2.1 Sulfonated Polysulfone and Sulfonated Polyvinylidene Fluoride	23
	3.2.2 Membrane Preparations	24
	3.3 Characterizations and Testing	24
	3.3.1 Characterizations	24
	3.3.2 Degree of Sulfonation (DS)	25
	3.3.3 Ion Exchange Capacity (IEC)	25
	3.3.4 Water Uptake	26

CHAPTER PAGE

3.3.5 Proton Conductivity 26
3.3.6 Methanol Permeability 26

IV **PROCESSING OF PROTON EXCHANGE MEMBRANE FOR DIRECT METHANOL FUEL CELL** 28
4.1 Abstract 28
4.2 Introduction 28
4.3 Experimental 30
4.4 Result and Discussion 34
4.5 Conclusions 38
4.6 Acknowledgements 38
4.7 References 39

V **CONCLUSIONS** 49

REFERENCES 50

APPENDICES

Appendix A Identification of Characteristic Peaks of FT-IR Spectrum of Polysulfone, Sulfonated Polysulfone, Polyvinylidene Fluoride and Sulfonated Polyvinylidene Fluoride 56

Appendix B The TGA Thermogram of Polysulfone, sulfonated Polysulfone, Polyvinylidene Fluloride and sulfonated Polyvinylidene Fluloride 59

Appendix C Solubility and Precipitation of Polymer 61

Appendix D Sulfonation Process 63

Appendix E Water Uptake 67

Appendix F Ion Exchange Capacity 74

Appendix G Proton Conductivity of Dry State 80

CHAPTER PAGE

Appendix H Proton Conductivity of Wet State 100
Appendix I Methanol Permeability 118
Appendix J Mechanical Properties 139
Appendix K XRD 147
Appendix L Nuclear Magnetic Resonance 150

CURRICULUM VITAE 152

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
	CHAPTER II	
2.1	Proton Conductivity and Methanol Permeability of Polysulfone Compared with Nafion in Previous Work	12
	CHAPTER IV	
4.1	Comparison of Proton Exchange Membranes used in DMFC	43
4.2	Mechanical Properties of Pristine and Sulfonated Membranes at 70 °C	45

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
	CHAPTER I	
1.1	Schematic Principle of a DMFC Single Cell	2

FIGURE		PAGE
	CHAPTER IV	
4.1	FTIR Spectra of PSF and SPSF	46
4.2	XRD Pattern of Sulfonated SPSF and SPVDF	46
4.3	Water Uptake of SPSF, SPVDF, and Nafion 117	47
4.4	Proton Conductivity of SPSF, SPVDF, and Nafion 117 under Dry and Wet State at 25 °C	47
4.5	Methanol Permeability of SPSF, SPVDF and Nafion 117 with Degree of Sulfonation at 70 °C	48
4.6	Ion Exchange Capacity of SPSF, SPVDF, and Nafion 117	48