

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SULFONATED
POLY(AROMATIC IMIDE-CO-ALIPHATIC IMIDE) (S-coPI)
MEMBRANE FOR DIRECT METHANOL FUEL CELL**

Naphat Taweekarn

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
Case Western Reserve University
2011

I 28394964

Thesis Title: Synthesis and Characterization of Sulfonated
Poly(Aromatic Imide-co-Aliphatic Imide) (S-coPI)
Membrane for Direct Methanol Fuel Cell

By: Naphat Taweekarn


Program: Polymer Science


Thesis Advisor: Prof. Anuvat Sirivat

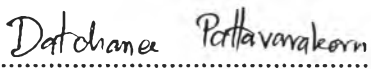
Accepted by The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.


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

Thesis Committee:


.....
(Prof. Anuvat Sirivat)


.....
(Prof. Pitt Supaphol)


.....
(Dr. Datchanee Pattavarakorn)

ABSTRACT

5272010063: Polymer Science Program
Naphat Taweekarn: Synthesis and Characterization of Sulfonated Poly(Aromatic Imide-*co*-Aliphatic Imide) (S-*co*PI) Membrane for Direct Methanol Fuel Cell.
Thesis Advisor: Prof. Anuvat Sirivat 77 pp.
Keywords: Sulfonated poly(aromatic imide-*co*-aliphatic imide)/Sulfonated group/Proton conductivity/Methanol permeability

A novel polymer electrolyte membrane (PEM) was based on the sulfonated poly(aromatic imide-*co*-aliphatic imide) (S-*co*PI) was synthesized by the poly condensation of 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride(BPTDA) with 4,4'-diaminodiphenylmethane (DDM), 4,4'-diaminodiphenylmethane-2,2'-disulfonic acid disodium salt (S-DDM), and adipic acid dihydrazide (ADH). ADH helped to increase the flexibility of the backbone structure due to its aliphatic structure. The sulfonation degree of S-*co*PI was controlled by varying the mole ratio of DDM, S-DDM and ADH. The S-DDM containing two sulfonated groups was confirmed by ¹H-NMR. S-*co*PI membranes were characterized by FTIR to confirm the characteristic peaks of the sulfonated group at 1298, 1159, 1098, and 1065 cm⁻¹. TGA was used to investigate the thermal stability of S-*co*PI, it underwent a 2 steps degradation process, one at 320 °C which represented the decomposition of the sulfonated group and one at 560 °C which represented the polymer backbone degradation. The S-*co*PI-3, with the highest sulfonation degree, had the proton conductivity about 1.16×10⁻² S cm⁻¹. The methanol permeability of the S-*co*PI films is in the range of 3.864×10⁻⁸ - 6.521×10⁻⁸ cm²/s which is lower than that of Nafion117 about 26 - 40 times.

บทคัดย่อ

นักทรร ทวีกาญจน์ : การสังเคราะห์และศึกษาสมบัติของ ซัลโฟเนตพอลิ(อะโรมาติก อิมิด-โค-อะลิฟาติก อิมิด)เมมเบรน สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้เมทานอล (Synthesis and Characterization of Sulfonated Poly(Aromatic Imide-co-Aliphatic Imide) (S-coPI) Membrane for Direct Methanol Fuel Cell) อ. ที่ปรึกษา : ศ. ดร. อนุวัฒน์ ศิริวัฒน์ 77 หน้า

งานวิจัยนี้เป็นการสังเคราะห์ ซัลโฟเนตพอลิ(อะโรมาติก อิมิด-โค-อะลิฟาติก อิมิด)เมมเบรน (S-coPI) ชนิดใหม่ เพื่อใช้เป็นอิเล็กโตรไลต์เมมเบรนสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้เมทานอล ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ชนิดนี้ใช้วิธีพอลิเมอไรเซชันแบบกลับ โดยใช้ 3,3',4,4'-เบนโซฟีโนนเตตระคาร์บอกซิลิก ไดแอนไฮไดรด์ (BPTDA) กับ ไดเอมีน 3 ชนิด ได้แก่ 4,4'-ไดอะมีโนไดฟีนิลมีเทน (DDM), 4,4'-ไดอะมีโนไดฟีนิลมีเทน-2,2'-ไดซัลโฟนิคแอซิด ไดโซเดียมซอล (S-DDM) และ อะดิปิกแอซิด ไดไฮดรอกไซด์ (ADH) เป็นสารตั้งต้น ซึ่งอะดิปิกแอซิด ไดไฮดรอกไซด์ นั้นมีโครงสร้างแบบอะลิฟาติกซึ่งจะช่วยให้พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ขึ้นมีความยืดหยุ่นมากขึ้น นอกจากนี้ จำนวนหมู่ซัลโฟเนตในสายโซ่พอลิเมอร์สามารถควบคุมได้โดยการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนโดยโมลระหว่างไดเอมีนโมโนเมอร์กับ 4,4'-ไดอะมีโนไดฟีนิลมีเทน-2,2'-ไดซัลโฟนิคแอซิด ไดโซเดียมซอล โดยโมโนเมอร์แต่ละตัวประกอบไปด้วยหมู่ซัลโฟเนต 2 ตัว ซึ่งสามารถยืนยันตำแหน่งของกลุ่มซัลโฟเนตได้โดยอาศัยเครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (NMR) นอกจากนี้ยังใช้เทคนิค FTIR ในการยืนยันกลุ่มซัลโฟเนตในพอลิเมอร์เมมเบรน โดยจะปรากฏยอดกราฟที่ 1298, 1159, 1098, และ 1065 cm^{-1} ในการตรวจสอบความทนต่ออุณหภูมิของพอลิเมอร์เมมเบรนจะใช้เครื่อง TGA โดยจะพบการลดลงของน้ำหนักพอลิเมอร์ที่อุณหภูมิ 320 °C และ 560 °C ซึ่งบ่งบอกถึงการสลายตัวของสายโซ่ของพอลิเมอร์ ในการศึกษาครั้งนี้ตัวอย่างพอลิเมอร์เมมเบรน S-coPI-3 ซึ่งมีปริมาณกลุ่มซัลโฟเนตสูงสุดในการศึกษาครั้งนี้ จะให้ค่าการนำโปรตอนสูงสุด คือ $1.16 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ นอกจากนี้ตัวอย่างพอลิเมอร์เมมเบรนที่ศึกษาทั้งหมดยังให้ค่าการแพร่ผ่านของเมทานอลที่ต่ำ ซึ่งอยู่ในช่วงระหว่าง 3.864×10^{-8} ถึง $6.521 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ ซึ่งมีค่าต่ำกว่า Nafion I 17 ที่ใช้ในทางอุตสาหกรรมประมาณ 26 ถึง 40 เท่า

ACKNOWLEDGEMENTS

The author is grateful for the partial scholarship and partial funding of the thesis work provided by the Petroleum and Petrochemicals College; and the National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Thailand.

The author acknowledges the financial support from the Thailand Research Fund (TRF-BRG), the Conductive and Electroactive Research Unit of Chulalongkorn University, and the Royal Thai Government (Budget of Fiscal Year 2552). More importantly, the author would like to thank his advisor, Professor Anuvat Sirivat for several informative suggestions, discussions, and problem solvings throughout the course of his work.

He would like to express his sincere appreciation to Dr. Datchanee Pattavarakorn and Professor Pitt Supaphol for being on his thesis committee.

He would like to thank The Petroleum and Petrochemical College's staffs for the instrumental analysis teachings, instrument fixing, and facilitating in instrument usages.

Finally, he would like to take this opportunity to thank his friends and seniors for friendly helps and suggestions. He is also greatly indebted to his family for their supporting, care, and love.

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	LITERATURE REVIEW	3
III	EXPERIMENTAL	11
	3.1 Materials and Instruments	11
	3.1.1 Materials	11
	3.1.2 Instruments	11
	3.2 Experimental Methods	12
	3.2.1 Synthesis of 4,4'-Diaminodiphenylmethane -2,2'-Disulfonic Acid Disodium Salt (S-DDM)	12
	3.2.2 Preparation of Sulfonated Poly(Aromatic Imide- <i>co</i> -Aliphatic Imide)	12
	3.2.3 Films Preparation	12
	3.3 Characterizations and Testing	13
	3.3.1 Fourier Transform Infrared (FT-IR)	13
	3.3.2 ¹ H-Nuclear Magnetic Resonance (¹ H-NMR)	13
	3.3.3 Thermogravimetric Analysis (TGA)	13
	3.3.4 Tensile Test	13

CHAPTER	PAGE
3.3.5 X-Ray Diffraction (XRD)	13
3.3.6 Water Uptake and Moisture Absorption	14
3.3.7 Degree of Sulfonation (DS)	14
3.3.8 Ion Exchange Capacity (IEC)	14
3.3.9 Proton Conductivity Measurement	15
3.3.10 Methanol Permeability	15
IV SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SULFONATED POLY(AROMATIC IMIDE-CO-ALIPHATIC IMIDE) (S-coPI) MEMBRANE FOR DIRECT METHANOL FUEL CELL	17
Abstract	17
Introduction	18
Experimental	19
Characterizations and Testing	21
Results and Discussion	24
Conclusions	27
Acknowledgments	27
References	28
V CONCLUSIONS	34
REFERENCES	35
APPENDICES	39
Appendix A FT-IR Spectrum	39
Appendix B Thermogravimetric Analysis (TGA)	44
Appendix C Methanol Permeability	45
Appendix D Tensile Test	53
Appendix E Water Uptake and Moisture Absorption	58
Appendix F Determination of Proton Conductivity	61

Appendix G	¹H-NMR	71
Appendix H	X-Ray Diffraction (XRD)	73
Appendix I	Degree of Sulfonation (DS) and Ion Exchange Capacity (IEC)	74
Appendix J	Comparison of Polyimide Membrane Properties	76
CURRICULUM VITAE		77

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
CHAPTER II		
2.1	Reaction of polymer electrolyte membrane of hydrogen and methanol feed	4
CHAPTER IV		
4.1	The degree of sulfonation with difference monomer feed ratio by titration method	32
4.2	Proton conductivity, methanol permeability, and selectivity of S-coPI membranes and Nafion117	33

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
CHAPTER II		
2.1	Operation principle of proton exchange membrane fuel cell (hydrogen feed).	5
2.2	Operation principle of direct methanol fuel cell.	5
CHAPTER III		
3.1	Schematic diagram for methanol permeability measurement	16
CHAPTER IV		
4.1	The scheme for sulfonation of DDM.	29
4.2	The scheme for S-coPI synthesis.	29
4.3	The ¹ H-NMR spectrum of S-DDM.	29
4.4	FT-IR spectra of: a) Non S-coPI; b) S-coPI-1; c) S-coPI-2; d) S-coPI-3.	30
4.5	The thermogravimetric analysis curves of S-coPI membranes.	30
4.6	XRD diffraction patterns of the Non S-coPI and S-coPI-3 films.	31
4.7	Water uptake of S-coPI and Nafion117 films	31
4.8	The proton conductivity of the S-coPI and Nafion117 films.	32