

**SULFONATED POLY(ETHER ETHER KETONE) AND SULFONATED
POLY(1,4-PHENYLENE ETHER ETHER SULFONE) MEMBRANES
FOR VANADIUM REDOX FLOW BATTERY**



Suraluck Macksasitorn

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, and Institut Français du Pétrole

2011

Thesis Title: Sulfonated Poly(ether ether ketone) and Sulfonated Poly(1,4-phenylene ether ether sulfone) Membranes for Vanadium Redox Flow Battery

By: Suraluck Macksasitorn

Program: Petroleum Technology

Thesis Advisors: Prof. Anuvat Sirivat
Asst. Prof. Kitipat Siemanond

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

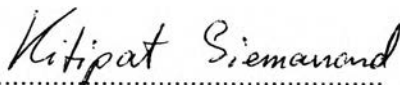


..... College Dean
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

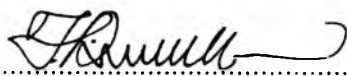
Thesis Committee:



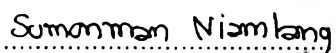
.....
(Prof. Anuvat Sirivat)



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



.....
(Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon)



.....
(Dr. Sumonman Niamlang)

ABSTRACT

5273023063: Petroleum Technology Program

Suraluck Macksasitorn: Sulfonated Poly(ether ether ketone) and Sulfonated Poly(1,4-phenylene ether ether sulfone) Membranes for Vanadium Redox Flow Battery.

Thesis Advisor: Prof. Anuvat Sirivat and Asst. Prof. Kitipat Siemanond 88 pp.

Keywords: Sulfonated poly(ether ether ketone)/ Sulfonated poly(1,4-phenylene ether ether sulfone)/ Degree of sulfonation/ Vanadium redox flow battery

Nafion[®] is a currently used Proton Exchange Membrane (PEM) in Vanadium Redox Flow Batteries (VRB). It is an excellent proton conducting and fully hydrated membrane, but it has a very high cost. In order to reduce the cost of the membrane used in VRB and to reduce the vanadium permeability across the membrane during the operation, sulfonated poly(ether ether ketone) (PEEK), and poly(1,4-phenylene ether ether sulfone) (PPEES) membranes were fabricated and studied as a function of the sulfonation reaction time. The increase in the degree of sulfonation (DS) from 46 to 86% induces the increase in the water uptake, the ion exchange capacity (IEC), the proton conductivity, and the vanadium permeability. The vanadium permeability coefficients of S-PEEK and S-PPEES membranes are in the range of 0 to $24.95 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$, which are significantly lower than that of Nafion[®] 117, which is $30.84 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$.

บทคัดย่อ

สุรลักษณ์ มรรคศศิธร : แผ่นซัลโฟเนตพอลิอีเทอร์อีเทอร์คีโตนและแผ่นซัลโฟเนตพอลิ 1,4-ฟีนิลีนอีเทอร์อีเทอร์ซัลโฟเนตเมมเบรน สำหรับใช้เป็นแคโทดรีวานาเดียม รีดอกซ์ โพล (Sulfonated Poly(ether ether ketone) and Sulfonated Poly(1,4-phenylene ether ether sulfone) Membranes for Vanadium Redox Flow Battery) อ. ที่ปรึกษา: ศ.ดร. อนุวัฒน์ ศิริวัฒน์ และ ผศ.ดร. กิตติพัฒน์ สีมานนท์ 88 หน้า

ในปัจจุบัน Nafion® 117 เมมเบรน เป็นวัสดุยอดนิยมสำหรับใช้ผลิตเป็นเชื้อเพลิงเซลล์ในแบตเตอรี่รีวานาเดียม รีดอกซ์ โพล ซึ่งเมมเบรนดังกล่าว มีความสามารถในการนำโปรตอนที่ดีเยี่ยมในขณะอิ่มตัวด้วยน้ำ แต่ก็มีข้อจำกัดหลายประการคือ มีราคาค่อนข้างสูง, มีค่าการซึมผ่านของรีวานาเดียมไอออนมาก เป็นต้น ทางคณะผู้วิจัยจึงความประสงค์ที่จะศึกษาและพัฒนาวัสดุชนิดใหม่ ที่มีราคาถูกและมีคุณสมบัติที่ขอมให้รีวานาเดียมไอออนซึมผ่านได้น้อยในระหว่างการใช้งาน งานวิจัยนี้จึงเป็นการเตรียมแผ่นซัลโฟเนตพอลิอีเทอร์อีเทอร์คีโตนและแผ่นซัลโฟเนตพอลิ 1,4-ฟีนิลีนอีเทอร์อีเทอร์ซัลโฟเนตเมมเบรน จากปฏิกิริยาซัลโฟเนชันของพอลิอีเทอร์อีเทอร์คีโตนและพอลิ 1,4-อีเทอร์อีเทอร์ซัลโฟเนต โดยทำการศึกษาถึงผลกระทบของระยะเวลาซึ่งใช้ในการทำปฏิกิริยาต่อคุณสมบัติของผลิตภัณฑ์ที่ได้ จากการศึกษาพบว่า เมื่อปริมาณการเกิดซัลโฟเนชัน (DS) เพิ่มจาก 46 ไปจนถึง 86 เปอร์เซ็นต์ จะส่งผลให้ประสิทธิภาพในด้านการดูดน้ำ, สมรรถนะในการแลกเปลี่ยนไอออน, ประสิทธิภาพในการเหนี่ยวนำโปรตอน และการซึมผ่านของรีวานาเดียม เพิ่มสูงขึ้นตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบกับประสิทธิภาพของการซึมผ่านของเมมเบรน ซึ่งผ่านการทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน (S-PEEK และ S-PPEES) โดยมีค่าอยู่ระหว่าง 0 ถึง $24.95 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$ จะมีค่าต่ำกว่าของ Nafion® 117 เมมเบรน คือ $30.84 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$

ACKNOWLEDGEMENTS

Since this thesis work was funded by many organizations, I would like to thank for their generosity in helping with furnishing various kinds of information toward the accomplishment of this research.

Special thanks are to the National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Thailand, the Conductive and Electroactive Polymers Research Unit of Chulalongkorn University, the Thailand Research Fund (TRF), and the Royal Thai Government (Budget of Fiscal Year 2552).

I would like to express my sincere gratitude and appreciation to my advisors, Prof. Anuvat Sirivat and Asst. Prof. Kitipat Siemanond for several enlightening suggestions, discussions, and problem solving throughout the course of work. Their advice and support has been a major part to the success of this research.

My special thanks are extended to Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon and Dr. Sumonman Niamlang for their valuable guidance and kind support on being my thesis committee.

Many thanks to all staffs of the Petroleum and Petrochemical College for your kind advice and assistance for the instrument training.

Most of all, I would like to take this opportunity to thank all my colleagues for sharing learning experience. Besides, I am greatly indebted to my parents and my family for their support, love, and understanding.

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
2.1 The Basic Principles of Vanadium Redox Battery	3
2.2 Commercial Membrane (Nafion [®])	5
2.3 Sulfonation of Aromatic Compound	6
III EXPERIMENTAL	14
3.1 Materials and Instruments	14
3.2 Experimental Methods	15
3.2.1 Sulfonation of Poly(ether ether ketone) (S-PEEK)	15
3.2.2 Sulfonation of Poly(1,4-phenylene ether ether sulfone) (S-PPEES)	15
3.2.3 Preparation of S-PEEK and S-PPEES Membranes	15
3.3 Characterizations and Testing	16
3.3.1 FT-IR Spectrometer	16
3.3.2 Thermogravimetric Analyzer (TGA)	16
3.3.3 Degree of Sulfonation (DS) by Titration	16

CHAPTER	PAGE
3.3.4 Ion-Exchange Capacity (IEC) by Titration	17
3.3.5 Water Uptake Measurement	17
3.3.6 Proton Conductivity (σ)	17
3.3.7 Permeability of Vanadium Ions	18
3.3.8 Mechanical Property	19
IV SULFONATED POLY(ETHER ETHER KETONE) AND SULFONATED POLY(1,4-PHENYLENE ETHER ETHER SULFONE) MEMBRANE FOR VANADIUM REDOX FLOW BATTERY	20
Abstract	20
Introduction	21
Experimental	22
Characterizations and Testing	23
Results and Discussion	26
Conclusions	29
Acknowledgments	30
References	30
V CONCLUSIONS	37
REFERENCES	38
APPENDICES	43
Appendix A Identification of Characteristic Peaks of FT-IR Spectrum of Poly(ether ether ketone), Sulfonated Poly(ether ether ketone), Poly(1,4-phenylene ether ether sulfone) and Sulfonated Poly(1,4-phenylene ether ether sulfone)	43

CHAPTER	PAGE
Appendix B The TGA Thermogram of Poly(ether ether ketone), sulfonated Poly(ether ether ketone), Poly(1,4-phenylene ether ether sulfone) and sulfonated Poly(1,4-phenylene ether ether sulfone)	46
Appendix C Determination Degree of Sulfonation (DS) by Titration	48
Appendix D Determination Ion Exchange Capacity (IEC) by Titration	52
Appendix E Determination of the Water Uptake	54
Appendix F Proton Conductivity	56
Appendix G Determination Vanadium Permeability	70
Appendix H Determination Mechanical Properties of Sulfonated Poly(ether ether ketone) and Sulfonated Poly(1,4-phenylene ether ether sulfone)	80
CURRICULUM VITAE	88

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
CHAPTER IV		
1	Characterization data of the S-PEEK, S-PPEES, and Nafion [®] 117 Membranes	35
2	The mechanical properties of the membranes	36

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
CHAPTER II		
2.1	Schematic of vanadium redox battery.	4
2.2	Nafion [®] chemical structure.	5
2.3	Sulfonation reaction of benzene ring.	6
CHAPTER III		
3.1	Device for the measurements of vanadium permeability.	18
CHAPTER IV		
1	The scheme of the sulfonation of PEEK.	32
2	The scheme of the sulfonation of PPEES.	32
3	The FT-IR spectra of: a) S-PEEK and b) PEEK.	33
4	The FT-IR spectra of: a) S-PPEES and b) PPEES.	33
5	TGA thermograms of: (a) S-PEEK; and (b) PEEK.	34
6	TGA thermograms of: (a) S-PPEES; and (b) PPEES.	34
7	The vanadium ions permeability across S-PEEK, S-PPEES, and Nafion [®] 117.	35