

พรทิพย์ สีม่า : การจำลองโมเลกุลเชิงคำนวณนาโนคอมโพสิตอเล็กโทรไลต์สำหรับเซลล์  
แสงอาทิตย์แบบไวต่อสีข้อม: ระบบพอลิเอทรีนออกไซด์/โพแทสเซียมไอโอไดด์/ไทเท-  
เนียมไดออกไซด์ (COMPUTATIONAL MOLECULAR MODELING OF  
NANOCOMPOSITE ELECTROLYTES FOR DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS:  
POLY(ETHYLENE OXIDE)/POTASSIUM IODIDE/TITANIUM DIOXIDE  
SYSTEMS) อาจารย์ที่ปรึกษา : ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วิสิทธิ์ แวสูงเนิน, 199 หน้า.

วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้คือการศึกษาผลการเติมเกลือ KI และสารเติมแต่ง  $\text{TiO}_2$  ต่อ  
สมบัติของพอลิเมอร์อเล็กโทรไลต์แข็ง (SPEs) ที่มี PEO เป็นพอลิเมอร์ตัวกลาง ด้วยเทคนิค  
โมเลกูลาร์ไดนามิกส์ (MD) ที่ 300 เคลวินโดยใช้ COMPASS forcefield งานวิจัยนี้เริ่มจากการนำ  
เทคนิค MD มาศึกษาโครงสร้างของระบบโพแทสเซียมไอออนและไอโอไดด์ไอออนในน้ำ และ  
โพแทสเซียมไอออนใน tetraglyme ( $\text{K}^+/\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{I}^-/\text{H}_2\text{O}$  และ  $\text{K}^+/\text{tetraglyme}$  ตามลำดับ) ระบบเหล่านี้  
เป็นระบบอย่างง่ายของ SPEs พบว่าข้อมูลเชิงโครงสร้างได้แก่ ระยะระหว่างอะตอมและจำนวน  
อะตอมที่ล้อมรอบไอออนสอดคล้องกับผลการศึกษาที่มีรายงานไว้แล้ว นอกจากนี้ได้ใช้วิธีของ  
อะตอมใน MD (MD trajectories) รวมกับการจำลองการกระเจิงของอิเล็กตรอน (electron scattering  
simulation) สร้างสเปกตรัม EXAFS สเปกตรัมที่ได้จาก MD สอดคล้องกับสเปกตรัมที่ได้จากการ  
ทดลอง ลำดับต่อไปได้นำเทคนิค MD มาศึกษาระบบ KI/tetraglyme ซึ่งมีอัตราส่วนโมลของ  
ออกซิเจนและ  $\text{K}^+$  เป็น 10:1 ( $\text{EO}:\text{K} = 10:1$ ) พบว่าการเกิดสารเชิงซ้อนระหว่าง  $\text{K}^+$  และออกซิเจนมี  
ผลทำให้โมเลกุล tetraglyme มีขนาดเล็กลงและการเคลื่อนที่ของ  $\text{K}^+$  ช้ากว่า  $\text{I}^-$  ลำดับต่อไปได้นำ  
เทคนิค MD มาศึกษาในระบบ PEO/ $\text{TiO}_2$  และ PEO/KI/ $\text{TiO}_2$  ( $\text{EO}:\text{K} = 10:1$ ) พบว่าอันตรกิริยาแบบ  
ดึงดูดระหว่างพื้นผิว  $\text{TiO}_2$  และ PEO ทำให้ PEO บริเวณใกล้พื้นผิวหนาแน่นมากกว่าบริเวณ bulk  
และบริเวณที่ไม่มีพื้นผิว (free surface) และผลของพื้นผิวต่อความหนาแน่นของ PEO นี้ครอบคลุม  
บริเวณจนถึงประมาณ 15 อังสตรอมจากพื้นผิว เนื่องจาก PEO ที่บริเวณพื้นผิวมีความหนาแน่นสูง  
และเคลื่อนที่ได้น้อย จึงทำให้ไอออนส่วนใหญ่อยู่บริเวณไกลจากพื้นผิว (มากกว่า 15 อังสตรอมจาก  
พื้นผิว) ไอออนที่อยู่ไกลจากพื้นผิวเคลื่อนที่ได้เร็วกว่าไอออนในระบบที่ไม่มี  $\text{TiO}_2$  และไอออนที่อยู่  
ใกล้พื้นผิว ตามลำดับ

สุดท้ายได้ศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้าง สมบัติเชิงพลวัต และกระบวนการเกิดผลึกของระบบ  
พอลิเมอร์นาโนคอมโพสิตที่ประกอบด้วย PE ( $\text{C}_{40}\text{H}_{82}$ ) และพื้นผิวแบบเป็นกลาง แบบจุด และแบบ  
ผลึก ที่ 473 เคลวิน ด้วยเทคนิค Monte Carlo (MC) โดยใช้ coarse-grained polymer model on a  
high coordination lattice จากการศึกษาพบว่าสมบัติเชิงโครงสร้างและสมบัติเชิงพลวัตขึ้นอยู่กับ

อันตรกิริยาระหว่าง PE และพื้นผิว การศึกษากระบวนการเกิดผลึกโดยการลดอุณหภูมิจาก 473 เคลวิน มาที่ 298 เคลวิน ผลที่ได้คือพอลิเมอร์นาโนคอมสิตมีโครงสร้างแบบทรานส์ (*trans* conformation) เพิ่มขึ้นจนถึงค่าคงที่ที่ ~73% สำหรับระบบพื้นผิวแบบจุด และ ~82% สำหรับพื้นผิวแบบกลางและแบบผลึก ซึ่งน้อยกว่าค่าที่คำนวณจากเทคนิคเดียวกันของระบบที่ไม่มีพื้นผิว (~85%)

สาขาวิชาเคมี

ปีการศึกษา 2551

ลายมือชื่อนักศึกษา พรทิพย์ สี่มา

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา 

PORNTIP SEEMA : COMPUTATIONAL MOLECULAR MODELING OF NANOCOMPOSITE ELECTROLYTES FOR DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS: POLY(ETHYLENE OXIDE)/POTASSIUM IODIDE/TITANIUM DIOXIDE SYSTEMS. THESIS ADVISOR : ASST. PROF. VISIT VAO-SOONGNERN, Ph.D. 199 PP.

MOLECULAR DYNAMICS/MONTE CARLO/NANOCOMPOSITE ELECTROLYTES/PEO/KI/TIO<sub>2</sub>

The objective of this research is to study the effect of adding KI salt and TiO<sub>2</sub> nanofiller on the properties of PEO based solid polymer electrolytes (SPEs) by using Molecular Dynamics (MD) simulations with COMPASS forcefield at 300 K. Firstly, the solvation structures of K<sup>+</sup> and I<sup>-</sup> in water, and K<sup>+</sup> in tetraglyme as model complexes for the SPEs were determined. The structural properties *i.e.* pair distances and coordination numbers are in very good agreement with literatures. Moreover, MD trajectories were coupled to electron scattering simulations to generate MD-EXAFS spectra. EXAFS spectra from MD simulations are consistent with those from experiments. Next, MD was performed on KI/tetraglyme system with tetraglyme oxygen:K<sup>+</sup> mole ratio of 10:1 (EO:K = 10:1). MD results indicated that the complexation between K<sup>+</sup> and oxygens causes tetraglyme chains become more compact, and K<sup>+</sup> is slightly slower than I<sup>-</sup>. Next, MD were performed on PEO/TiO<sub>2</sub> and PEO/KI/TiO<sub>2</sub> (EO:K = 10:1) nanocomposites. MD results revealed that an attractive interaction between TiO<sub>2</sub> and PEO results in a highly dense PEO layer near the interface that persists up to ~15 Å from the interface with further than that the

PEO density profile becomes flat and then drops at free surface region. A slow mobility of the highly dense PEO expels most of the ions to the region away from the interface. The mobilities of ions away from the interface are remarkably faster than those in filler-free system and those away from the interface, respectively.

Finally, the structures, dynamics, and crystallization of PE nanocomposites composed of *n*-tetracontane ( $C_{40}H_{82}$ ) mixed with a neutral, attractive and repulsive flat interface were investigated by using Monte Carlo (MC) method of a coarse-grained polymer model on a high coordination lattice at 473 K. The results revealed that the chain structures and dynamics changed according to energetic. For crystallization simulated by quenching the structure from 473 K to 298 K, chains adopt more *trans* conformation, and then the fraction of *trans* approaches a limiting value ~73% for the attractive interface system, and ~82% for the neutral and repulsive interface systems. These values are smaller than the value of the crystallization in the bulk (~85%) by the same MC method.

School of Chemistry

Academic Year 2008

Student's Signature พรทิพย์ สี่มา

Advisor's Signature วิศิต วิชาญ