คงวิทย์ ประสิทธิ์นอก : การใช้เทคนิคเอ็กซาฟส์และการจำลองโมเลกุลเพื่อศึกษาโครงสร้างระดับอะตอมของเมมเบรนเซลล์เชื้อเพลิงชนิดไอโอโนเมอร์ที่มีหมู่ซัลโฟเนต (EXAFS AND MOLECULAR SIMULATION STUDIES OF ATOMIC STRUCTURE OF FUEL CELL MEMBRANE BASED ON SULFONATED IONOMERS) อาจารย์ที่ปรึกษา : ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วิสิษฐ์ แววสูงเนิน, 193 หน้า.

ได้ศึกษาโครงสร้างระดับอะตอมของไอโอโนเมอร์ ซัลโฟเนต พอลิสไตรีน (SPS) และซัลโฟเนต พอลิอีเทอร์อีเทอร์คีโตน (SPEEK) โดยใช้เทคนิค EXAFS และ การจำลองโมเลกุล ทั้งนี้ได้เติมไอออนของโลหะโพแทสเซียมและแคลเซียมลงในไอโอโนเมอร์ที่สนใจ เพื่อศึกษาผลของไอออนดังกล่าวต่อโครงสร้างและสมบัติของไอโอโนเมอร์ งานวิจัยนี้ได้ใช้ SPS ที่มีหมู่ซัลโฟเนต 3.4 เปอร์เซ็นต์ต่อโมล และใช้ SPEEK จากการเตรียมผ่านปฏิกิริยาซัลโฟเนชันกับกรดซัลฟิวริกเข้มข้นโดยค่าเปอร์เซ็นต์ต่อโมลที่เตรียมได้เท่ากับ 25.0 เปอร์เซ็นต์ จากนั้นได้เติมเกลือโพแทสเซียมและแคลเซียมลงในไอโอโนเมอร์ทั้งสองชนิดโดยผ่านกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออนกับไฮโดรเจนของหมู่ซัลโฟเนต จากการศึกษาโดย EXAFS พบว่าไอออนที่เติมลงไปทั้งสองชนิดจะเหนี่ยวนำให้หมู่ซัลโฟเนตของไอโอโนเมอร์เข้ามาล้อมและเกิดการเกาะกลุ่มของไอออน (Ionic aggregation) ขึ้น ทั้งนี้พบว่าอะตอมแคลเซียมใน Ca-SPS จะถูกล้อมรอบด้วยอะตอมออกซิเจน 6 อะตอมซึ่งมาจากน้ำ 2 โมเลกุล และหมู่ซัลโฟเนต 4 หมู่ สำหรับ Ca-SPEEK พบว่ามีออกซิเจนเข้ามาล้อม 5 อะตอม โดยมาจากน้ำ 1 และหมู่ซัลโฟเนต 4 หมู่ ส่วนระบบไอโอโนเมอร์ที่เติมเกลือโพแทสเซียม พบว่ามีจำนวนออกซิเจนเข้ามาล้อมน้อยกว่าระบบที่เติมเกลือแคลเซียม โดยทั้ง K-SPS และ K-SPEEK มีออกซิเจนเข้ามาล้อมโพแทสเซียมเท่ากันคือ 4 อะตอมซึ่งจากการวิเคราะห์พบว่าออกซิเจนดังกล่าวเป็นของน้ำ 2 โมเลกุล และหมู่ซัลโฟเนต 2 หมู่

ต่อจากนั้นจึงเป็นการศึกษาโดยการจำลองโมเลกุลด้วยคอมพิวเตอร์ โดยใช้เทคนิคพลวัตเชิงโมเลกุล (Molecular Dynamics) เพื่อศึกษาโครงสร้างและสมบัติของพอลิเมอร์อสัณฐาน ทั้ง PS และ PEEK ซึ่งพบว่าการทำนายนิวตรอนและ X-ray structure factor พารามิเตอร์การละลาย พลังงานพื้นผิว และสัมประสิทธิ์การแพร่ของน้ำในพอลิเมอร์สอดคล้องกับการทดลองเป็นอย่างดี ดังนั้นจึงใช้เทคนิคดังกล่าวจำลองโครงสร้างระดับอะตอมระบบซัลโฟเนตไอโอโนเมอร์เพื่อศึกษาการล้อมของไอออนโลหะเทียบกับผลที่ได้จากการทดลอง EXAFS ทั้งนี้จำนวนองค์ประกอบที่ใช้ในการจำลองแบบได้จากการวิเคราะห์โดยเทคนิคการวิเคราะห์เชิงความร้อนเทอร์โมกราวิเมทริก (TGA) จากฟังก์ชันการกระจายเชิงรัศมี (RDF) ของผลการจำลองแบบพบว่าระยะห่างระหว่างอะตอมโลหะกับออกซิเจนทั้งในไอโอโนเมอร์ที่เติมไอออนแคลเซียมและโพแทสเซียมได้ผลการคำนวณที่สอดคล้องกับผลการทดลอง โดยพบว่าในระบบไอโอโนเมอร์ที่เติมไอออนของ

แคลเซียมจะมีน้ำ 1 โมเลกุล และหมู่ซัลโฟเนต 3 โมเลกุลมาล้อมรอบไอออน ส่วนระบบที่เติมโพแทสเซียมนั้นจะมีโครงสร้างการล้อมรอบเหมือนที่พบในแคลเซียมคือ 1 โมเลกุลจากน้ำ และ 3 โมเลกุลจากหมู่ซัลโฟเนต จากการทดลองและการจำลองโมเลกุลแสดงให้เห็นสอดคล้องกันว่าไอออนที่เติมลงไปในไอโอโนเมอร์จะเหนี่ยวนำให้ไอออนลบของหมู่ซัลโฟเนตเข้ามาเกาะโดยมีน้ำเข้ามาแทรก 1 ถึง 2 โมเลกุลเพื่อจำกัดขอบเขตของการเกาะกลุ่มที่เกิดขึ้น งานวิจัยนี้ยังได้คำนวณสัมประสิทธิ์การแพร่ผ่านของโปรตอนในไอโอโนเมอร์ โดยพบว่าค่าดังกล่าวในระบบที่เติมไอออนแคลเซียมและโพแทสเซียมมีค่าใกล้เคียงกับระบบไอโอโนเมอร์ที่ไม่มีการเติมไอออนโลหะ

สาขาวิชาเคมี ลายชื่อนักศึกษา คงวิทย์ ประสิทธิ์นอก

ปีการศึกษา 2551 ลายชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา

KHONGVIT PRASITNOK : EXAFS AND MOLECULAR SIMULATION STUDIES OF ATOMIC STRUCTURE OF FUEL CELL MEMBRANE BASED ON SULFONATED IONOMERS. THESIS ADVISOR : ASST. PROF. VISIT VAO-SOONGNERN, Ph.D., 193 PP.

SPS/SPEEK/SULFONATED IONOMERS/EXAFS/MOLECULAR DYNAMICS SIMULATIONS

The local atomistic structure of sulfonated polystyrene (SPS) and sulfonated poly (ether-ether-ketone) (SPEEK) ionomers were investigated mainly by EXAFS and molecular modeling techniques. Calcium and potassium cations were chosen to dope the sulfonate ionomers and the change in structure and properties were studies. SPS and SPEEK with 3.4% and 25.0% sulfonate groups, respectively, were obtained by the sulfonation reaction of these polymers with concentrated sulfuric acid. Then, both SPS and SPEEK ionomers were neutralized with a stoichiometric amount of potassium and calcium ions via an ion-exchange process between the hydrogens of sulfonate groups and the cations of metal salts. EXAFS results revealed that sulfonated groups of ionomers were induced by cations to from an ionic aggregation structure. The first solvation shell of Ca-SPS consists of six oxygen atoms, while Ca-SPEEK was coordinated by five oxygen atoms. The best structures for both Ca-SPS and Ca-SPEEK in the EXAFS fittings contain four oxygens from the sulfonate groups surrounding calcium ion with the remaining two and one water of hydration, respectively. For the systems of monovalent cation, the best-fit structure for K-SPS and K-SPEEK was tetrahedrally rather than octahedrally coordinated. It was indicated

from EXAFS that potassium atoms in K-SPS and K-SPEEK were surrounded by two water molecules and two sulfonate anions.

Next, an atomistic morphous model of PS and PEEK were simulated via MD simulation technique. The predictions of neutron and X-ray structure factor, solubility parameters, surface energy and diffusion of water molecules were in good agreement with the experimental observations. Then, the atomistic models of sulfonated ionomers with estimated amount of molecular species obtained from TGA experiment were performed via MD simulation. It was evident from the RDFs of MD simulation that the first coordination shell distance between Ca-O and K-O agreed very well with the EXAFS fits. Coordination number obtained by an integration of the RDF peak revealed one water and three anions in the first coordination shell of the probed for both Ca and K-ionomer. Both experimental and simulation techniques revealed that sulfonate anions can be induced by cations to from an ionic aggregation and one or two water molecules must be present in order to satisfy the coordination needed by the metal cation at the aggregated boundaries where the repeat structure terminates. Moreover, the diffusion coefficients of proton through the ionomers were estimated by MD method. It was found that the diffusion coefficients of proton through Ca and K-ionomers were comparable to the one found in H-form ionomer.

School of Chemistry

Academic Year 2008

Student's Signature _____

Advisor's Signature _____