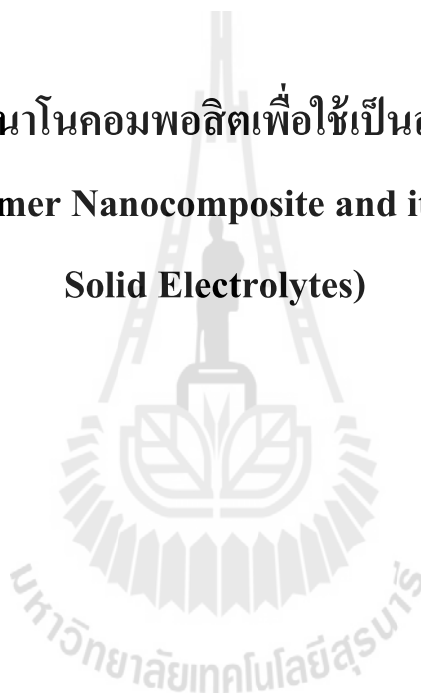




รายงานการวิจัย

การศึกษาวัสดุพอลิเมอร์นาโนคอมพอสิตเพื่อใช้เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ของแข็ง  
(Studies of Polymer Nanocomposite and its Application as  
Solid Electrolytes)



ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจาก  
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว



รายงานการวิจัย

การศึกษาวัสดุพอลิเมอร์นาโนคอมโพสิตเพื่อใช้เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ของแข็ง  
(Studies of Polymer Nanocomposite and its Application as  
Solid Electrolytes)

คณะผู้วิจัย

หัวหน้าโครงการ

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วิสิทธิ์ แวสูงเนิน  
สาขาวิชาเคมี

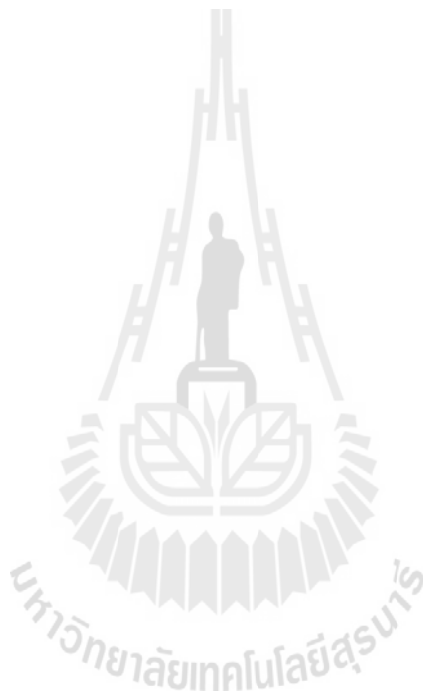
สำนักวิชาวิทยาศาสตร์  
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ พ.ศ. 2547  
ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว

พฤษภาคม 2557

## กิตติกรรมประกาศ

การดำเนินการวิจัยโครงการการศึกษาวัสดุพอลิเมอร์นาโนคอมพอสิตเพื่อใช้เป็นสารอิเล็กทรอนิกส์  
ไลต์ของแข็งในครั้งนี้ ผู้วิจัยขอขอบคุณ นางสาว สิริรัตน์ อินทรกำแหง ผู้ช่วยวิจัยในโครงการฯ และ  
ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ในความช่วยเหลือการใช้  
เครื่องมือวิเคราะห์ต่างๆ ขอขอบคุณสถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) สำหรับเทคนิค  
สเปกโตรสโกปีดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ (X-Ray Absorption Spectroscopy) การวิเคราะห์วัสดุขั้นสูง



## บทคัดย่อ

ได้ศึกษาโครงสร้าง อันตรกิริยา สมบัติทางความร้อนและการนำไฟฟ้าเชิงไอออนของสารอิเล็กโทรไลต์ระบบพอลิเมอร์นาโนคอมพอสิต โดยระบบที่สนใจในที่นี้คือพอลิเอทิลีนออกไซด์/เกลือโซเดียมไทโอไซยาเนต/มอนต์โมริลโลไนต์ (PEO)8NaSCN/MMT เมื่อ PEO, NaSCN, MMT ทำหน้าที่เป็นพอลิเมอร์ตัวกลาง, ประจุไอออน และสารเติมแต่งอนินทรีย์ ตามลำดับ งานวิจัยนี้เริ่มจากการใช้เทคนิคการจำลองแบบโมเลกุลด้วยคอมพิวเตอร์เพื่อศึกษาโครงสร้างพอลิเมอร์โดยใช้ทฤษฎีไอโซเมอร์เชิงโครงสร้าง (RIS) ในการทำนายสมบัติเชิงโครงสร้างของพอลิเมอร์ เช่น ขนาดของโมเลกุลพอลิเมอร์, ค่าไดโพลโมเมนต์ และสัมประสิทธิ์ที่ขึ้นกับอุณหภูมิได้สอดคล้องกับผลการทดลองเป็นอย่างดี และได้้นำการจำลองด้วยคอมพิวเตอร์มาศึกษาระบบพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์เพื่อศึกษาโครงสร้างระดับอะตอมของการจับกันระหว่างไอออนกับเกลือ

จากนั้นเป็นการศึกษาระบบอิเล็กโทรไลต์นาโนคอมพอสิต (PEO)8NaSCN/yMMT ซึ่งมีอัตราส่วน โมลาร์ของ PEO:NaSCN คงที่ที่ 8:1 และ y มีค่าตั้งแต่ร้อยละ 0 ถึง 20 โดยน้ำหนัก ได้ศึกษาผลของการเติมเกลือและดินเหนียวต่อโครงสร้างและสมบัติของวัสดุพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์ โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD), ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งคาลอริมิเตอร์ (DSC), อินฟราเรด สเปกโทรสโกปี (FT-IR), และการวิเคราะห์การนำไฟฟ้าเชิงไอออน (Impedance Analyzer) จากผลของ DSC และ XRD พบว่าร้อยละความเป็นผลึกของพอลิเมอร์ลดลงเมื่อเติมดินเหนียวลงไป สำหรับการศึกษากการเกิดสารเชิงซ้อนระหว่างเกลือกับพอลิเมอร์นั้นพบว่าเกิดแถบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดใหม่ขึ้นซึ่งจะไม่พบใน PEO และยังพบว่าการสั่นของพันธะ C-O-O มีแถบที่กว้างขึ้นตามปริมาณของเกลือที่เติม ข้อมูลจาก FTIR ยังใช้ศึกษาการเกิดอันตรกิริยาแบบแข่งขันระหว่าง PEO/NaSCN และ PEO/MMT กล่าวคือเมื่อเติม MMT จะดูเหมือนทำให้มีการแตกตัวของเกลือเพิ่มขึ้นและเพิ่มจำนวนไอออนอิสระในระบบ ค่าการนำไฟฟ้าของ (PEO)8NaSCN/MMT มีค่าสูงกว่า (PEO)8NaSCN และมีค่าสูงสุดประมาณ 5 เท่า ที่ร้อยละของดินเหนียวประมาณ 15 ซึ่งเป็นจากการที่ดินเหนียวมีผลต่อการแตกตัวของเกลือ ในขณะที่ทำให้วัสดุมีความหนืดสูงขึ้น ดังนั้น จะมีปริมาณดินเหนียวที่เหมาะสมที่สุดค่าหนึ่งที่ทำให้มีค่าการนำไฟฟ้าสูงสุดอันเป็นผลมาจากการแข่งขันของปัจจัยทั้งสอง

## Abstract

The structure, interaction, thermal behavior and ionic conductivity of polymer nanocomposite electrolytes were studied. The system of interest is (PEO)<sub>8</sub>NaSCN/MMT at various MMT content, where PEO (Polyethylene oxide), NaSCN (Sodium thiocyanate) and MMT (Montmorillonite) act as polymer hosts, ionic charge, and inorganic filler, respectively. This work starts from the computational molecular modeling of polymer conformation based on Rotational Isomeric State (RIS) model. These RIS models predict chain dimensions, dipole moments, and temperature coefficients in reasonably agreement with experiments.

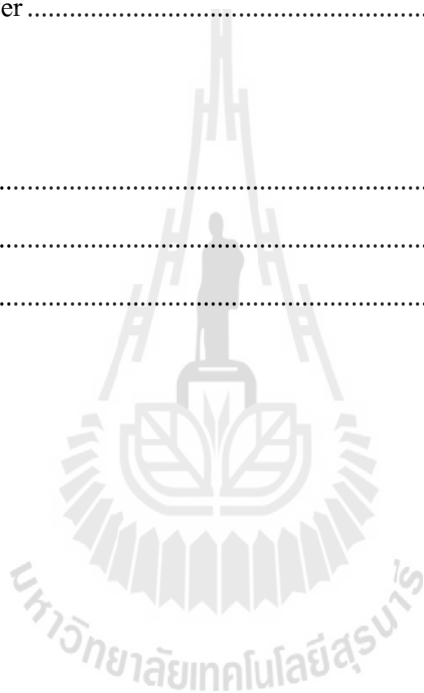
Next, (PEO)<sub>8</sub>NaSCN/yMMT system, where the molar ratio of PEO:NaSCN is fixed at 8:1 and y varies from 0 to 20 wt% were investigated. X-Ray Diffraction (XRD), Differential Scanning Calorimeter (DSC), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) and Impedance Analyzer were employed to investigate the effect of salt, clay and polymer filler on structures and properties of these materials. From DSC and XRD results, the percent of polymer crystallinity was decreased upon addition of clay. Complexation of salt to polymer was substantiated by an appearance of new bands not present in pure PEO and also broaden the C-O-C vibrations as the salt content increased. Competitive interaction between PEO/NaSCN and PEO/MMT can also be illustrated by FTIR data. Adding MMT seems to enhance salt dissociation and increase the carrier concentration. The magnitude of an ionic conductivity of (PEO)<sub>8</sub>NaSCN/MMT is highest at 15 %MMT as a result from a competitive interaction between ionic dissociation (MMT and NaSCN) and increased viscosity. Hence, optimized MMT content is needed to obtain the highest ionic conductivity for PEONaSCN/MMT electrolyte nanocomposite.

## สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ.....	ข
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ง
สารบัญ .....	จ
สารบัญตาราง.....	ช
สารบัญภาพ .....	ซ
<b>บทที่ 1 บทนำ</b>	
ความสำคัญและที่มาของปัญหาการวิจัย .....	1
วัตถุประสงค์ของการวิจัย .....	6
ขอบเขตของการวิจัย.....	6
ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย.....	8
<b>บทที่ 2 วิธีดำเนินการวิจัย</b>	
2.1 การจำลองโมเลกุลด้วยคอมพิวเตอร์ .....	9
2.2 การเตรียมตัวอย่าง .....	10
2.2.1 การเตรียมพอลิเมอร์อิลีกโตรไลต์ .....	10
2.2.2 การเตรียมพอลิเมอร์นาโนคอมพอสิตระหว่าง PEO/MMT ด้วยวิธี solution intercalation .....	11
2.2.3 การเตรียมพอลิเมอร์นาโนคอมพอสิตระหว่าง PEO/NaSCN/MMT ด้วยวิธี solution intercalation .....	12
2.3 การตรวจสอบสมบัติของวัสดุ .....	12
2.3.1 เอกซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน (X-ray Power Diffraction :XRD).....	12
2.3.2 สมบัติเชิงความร้อน (Differential Scanning Calorimeter : DSC) .....	13
2.3.3 FT-IR Spectroscopy (FT-IR).....	13
2.3.4 Ionic conductivity and impedance analyzer .....	13

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
บทที่ 3 ผลการทดลองและการวิเคราะห์ข้อมูล	
3.1 การจำลองโมเลกุลด้วยคอมพิวเตอร์ .....	17
3.2 X-ray diffraction (XRD) .....	19
3.3 Differential Scanning Calorimeter (DSC) .....	23
3.4 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR).....	27
3.5 Impedance analyzer .....	32
บทที่ 4 บทสรุป	
สรุปผลการวิจัย .....	38
บรรณานุกรม .....	39
ประวัติผู้วิจัย.....	41



## สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
1.1 สมบัติเฉพาะและข้อดีของวัสดุพอลิเมอร์อิเล็กโตรไลต์.....	1
1.2 สูตรเคมีของ 2:1 Phyllosilicate .....	4
3.1 พลังงานเชิงโครงสร้างสำหรับแบบจำลอง RIS สำหรับ PEO จากการคำนวณเคมีควอนตัม โดยวิธี <i>ab initio</i> โดยใช้ DME เป็นโมเลกุลจำลอง.....	18
3.2 สมบัติเชิงโครงสร้างของโมเลกุล PEO จากการคำนวณโดยใช้แบบจำลอง RIS กับข้อมูลการทดลอง ได้แก่ ขนาดของโมเลกุลเฉลี่ย ค่าไดโพลโมเมนต์ของ โมเลกุลเฉลี่ย สัมประสิทธิ์การเปลี่ยนแปลงเชิงอุณหภูมิจากขนาดโมเลกุลและ ไดโพลโมเมนต์ ตามลำดับ.....	19
3.3 ระยะห่างของชั้นดินเหนียว $d_{001}$ (Å) สำหรับ MMT และ PEO/MMT ที่ผสมดินเหนียว MMT ค่าต่างๆ.....	21
3.4 จุดหลอมเหลว ( $T_m$ ), เอนทัลปีในการหลอมเหลว ( $\Delta H_m$ ) และร้อยละความเป็นผลึก (% $X_c$ ) ของ PEO และ PEO+MMT ที่ปริมาณการผสมค่าต่าง.....	24
3.5 ความหนาของตัวอย่าง ค่าความต้านทาน ( $R_b$ ) และค่าการนำไฟฟ้า.....	35



## สารบัญภาพ

รูปที่	หน้า
1.1 โครงสร้างของ 2:1 phyllosilicates .....	4
1.2 โครงสร้างของวัสดุพอลิเมอร์นาโนคอมพอสิต .....	5
2.1 แสดงการติดตั้งอุปกรณ์ในการเตรียม พิล์ม SPEs .....	12
2.2 XRD (Bruker, model D5005 X-ray diffractometer Bruker).....	14
2.3 PerkinElmer PYRIS (Dimond) Differential Scanning Calorimeters (DSC) .....	14
2.4 stainless steel blocking electrodes .....	15
2.5 Solartron 2610 Impedance Analyzer .....	15
3.1 ตัวอย่างไดเมอร์ที่แสดงกลุ่มมบิดทั้งสามของแบบจำลอง PEO สำหรับ (1) พันธะ O-C และ C-C (2) พันธะ C-C และ C-O (3) พันธะ C-O และ O-C.....	16
3.2 XRD ของ (a) MMT, (b) PEO/5%MMT, (c) PEO/10%MMT, (d) PEO/15%MMT, และ (e) PEO/20%MMT .....	21
3.3 XRD ของระบบ (a) ดินเหนียว MMT (b) เกลือ NaSCN (c) (PEO)60NaSCN, (d) (PEO)20NaSCN (e) (PEO)8NaSCN และ (f) พอลิเมอร์ PEO.....	22
3.4 XRD สำหรับ (a) (PEO)8NaSCN, (b) (PEO)8NaSCN/5%MMT, (c) (PEO)8NaSCN/10%MMT, (d)(PEO)8NaSCN/15%MMT และ (e) (PEO)8NaSCN/20%MMT.....	22
3.5 DSC เทอร์โมแกรมสำหรับ (a) PEO, (b) PEO/5%MMT, (c) PEO/10%MMT, (d) PEO/15%MMT and (e) PEO/20%MMT.....	24
3.6 กราฟระหว่างร้อยละของปริมาณผลึก (%X <sub>c</sub> ) และปริมาณ MMT (wt%) ใน PEO/MMT และ (PEO)8NaSCN/MMT nanocomposite. ....	26
3.7 โครงสร้างของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนโดยโซเดียมไอออน (Na <sup>+</sup> ) กับ (a) polyether chains (complex I), (b) polyether and silicate layers (complex II), (c) silicate layers (complex III). ....	27
3.8 อินฟราเรดสเปกตรัมของระบบ PEO–NaSCN อิเล็กโตรไลต์ที่อัตราส่วนเกลือต่างๆ.....	28
3.9 การแยกแถบการสั่นของพันธะ CN สำหรับระบบ (PEO)20NaSCN และ (PEO)8NaSCN อิเล็กโตรไลต์.....	28

สารบัญญภาพ(ต่อ)

3.10 ตัวอย่างผลการวิเคราะห์ข้อมูลอินฟราเรดสเปกตรัมที่แสดงการเกิดการเกาะตัวของไอออนแบบต่างในระบบ  $(PEO)_nNaSCN$  อิเล็กโตรไลต์ ● :  $2047\text{ cm}^{-1}$ , ▲ :  $2060\text{ cm}^{-1}$ , ■ :  $2031\text{ cm}^{-1}$ ..... 29

3.11 สเปกตรัม FTIR ของ  $SCN^-$  ใน  $(PEO)/NaSCN/MMT$  ปริมาณดินเหนียว MMT จะแสดงในรูปร้อยละโดยน้ำหนักใน  $(PEO)8NaSCN$ ..... 30

3.12 ความเข้มของพีกสัมพันธ์สำหรับระบบ  $(PEO)8NaSCN$  อิเล็กโตรไลต์ที่มีปริมาณแร่ดินเหนียวค่าต่างๆ..... 31

3.13 แผนภาพแสดงอิมพีแดนซ์ของพอลิเมอร์อิเล็กโตรไลต์ระบบ (a)  $(PEO)60NaSCN$ , (b)  $(PEO)8NaSCN$  และ (c)  $(PEO)8NaSCN/15\%MMT$  ที่อุณหภูมิ  $30\text{ }^\circ\text{C}$ ..... 33

3.14 แผนภาพอิมพีแดนซ์และการฟิตโดยสมการจากแบบจำลอง RC ของพอลิเมอร์อิเล็กโตรไลต์ระบบ  $(PEO)60NaSCN$  ค่าความต้านทาน  $R_b$  หาได้จากจุดตัดแกนนอนของครึ่งวงกลม..... 34

3.15 ค่าการนำไฟฟ้าเชิงไอออนของ  $PEO:NaSCN$  ที่อัตราส่วนอีเทอร์ออกซิเจนต่อเกลือค่าต่างๆ..... 35

3.16 ค่าการนำไฟฟ้าเชิงไอออนของ  $(PEO)8NaSCN$  นาโนคอมพอสิต เมื่อเติมดินเหนียวในปริมาณต่างๆ..... 36



# บทที่ 1

## บทนำ

### ความสำคัญและที่มาของปัญหาการวิจัย

พอลิเมอร์อิเล็กโตรไลต์เป็นวัสดุที่เกิดจากการผสมเกลือที่ละลายได้ดีกับพอลิเมอร์ที่เหมาะสมบางชนิดเพื่อให้เกิดสภาพการนำไฟฟ้าที่สูง โดยโมเลกุลพอลิเมอร์จะทำหน้าที่เป็นตัวทำละลายที่ไม่เคลื่อนที่ซึ่งต่างจากสารอิเล็กโตรไลต์อื่นที่มักมีสถานะเป็นของเหลว สำหรับวัสดุพอลิเมอร์ที่เป็นของแข็งนั้น ไอออนจะเคลื่อนที่ได้โดยไม่ต้องอาศัยการพา นอกจากนี้สารจำพวกพอลิเมอร์ยังมีน้ำหนักเบาและสามารถขึ้นรูปเป็นชิ้นงานขนาดเล็กได้ดี วัสดุประเภทนี้ยังช่วยลดปัญหาการรั่วซึมของสารเคมีของเหลวและจัดเป็นเทคโนโลยีสะอาดที่เหมาะสมต่อการพัฒนาเพื่อประยุกต์ใช้เป็นแบตเตอรี่ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่มีขนาดเล็ก โดยทั่วไปวัสดุพอลิเมอร์อิเล็กโตรไลต์ที่นำมาใช้เป็นแบตเตอรี่ได้จะต้องมีสมบัติเฉพาะดังนี้ [Gray 1997, Armand 1979]

### ตารางที่ 1.1 สมบัติเฉพาะและข้อดีของวัสดุพอลิเมอร์อิเล็กโตรไลต์

สมบัติเฉพาะ	ข้อดี
<ul style="list-style-type: none"><li>■ ความหนาแน่นพลังงานสูง</li><li>■ น้ำหนักเบา</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>■ มีขนาดเล็กแต่จ่ายไฟได้มาก</li><li>■ เหมาะต่อการเป็นแหล่งจ่ายไฟในอุปกรณ์พกพาขนาดเล็ก</li></ul>
<ul style="list-style-type: none"><li>■ อายุการใช้งานนาน</li><li>■ ความยืดหยุ่น</li><li>■ ปลอดภัยต่อสิ่งแวดล้อม</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>■ มีราคาต่อช่วงเวลาในการอัดไฟใหม่ที่คุ้มค่า</li><li>■ สามารถขึ้นรูปชิ้นงานได้ง่าย</li><li>■ การกำจัดทำได้ง่ายและถูก</li></ul>

พอลิเมอร์ที่เป็นตัวทำละลายของเกลือที่ดีควรประกอบด้วยอะตอม ออกซิเจน ไนโตรเจน หรือกำมะถัน เพราะอะตอมเหล่านี้จะเกิดอันตรกิริยากับแคตไอออน แล้วทำให้เกิดเกลือที่ใช้ผสมแตกตัวและนำไฟฟ้าได้ดี [Chintapalli 1996]

แนวคิดในการศึกษาและพัฒนาเพื่อหาพอลิเมอร์ที่เหมาะสมในการทำอิเล็กโตรไลต์ของแข็ง สรุปได้ดังนี้

1. พอลิเมอร์ที่ใช้จะต้องเป็นตัวทำละลายที่ดีของเกลือเพื่อให้เกิดเป็นสารละลายของแข็งเฟสเดียว

2. การนำไฟฟ้าของระบบจะเกิดขึ้นได้ดีในบริเวณเฟสที่เป็นออสถฐานของพอลิเมอร์ ดังนั้นวัสดุที่ใช้ควรมีปริมาณความเป็นผลึกน้อยที่สุด
3. กลไกการนำไฟฟ้าของไอออนจะมีความสัมพันธ์กับการคลายตัว (relaxation process) ของโมเลกุลพอลิเมอร์ที่คล้ายสถานะของเหลว ดังนั้นระบบที่ใช้จึงควรมีค่า  $T_g$  (glass transition temperature) ต่ำเพื่อทำให้โซ่พอลิเมอร์เคลื่อนไหวได้มากที่อุณหภูมิปกติ ซึ่งจะช่วยให้ไอออนแพร่ได้ดีขึ้น
4. วัสดุผสมที่ได้ควรมีสสมบัติเชิงกลที่แข็งแรงพอและมีเสถียรภาพในเชิงไฟฟ้าเคมี

ตัวกลางที่เหมาะสมสำหรับใช้เป็นพอลิเมอร์อิเล็กโตรไลต์ที่มีการศึกษาอย่างต่อเนื่องจนถึงปัจจุบัน คือ poly (ethylene oxide) (PEO) ซึ่งมักใช้เป็นต้นแบบทางโครงสร้างระดับโมเลกุล ในการพัฒนาหาวัสดุพอลิเมอร์อิเล็กโตรไลต์อื่นๆ โครงสร้างของ PEO จะเป็นของแข็งกึ่งผลึก (semicrystalline) มีหมู่มอนอเมอร์คือ  $-O-CH_2-CH_2-$  สามารถเกิดโครงรูปที่คล้ายกับ crown ether ได้ และยังมีสมบัติในการยึดจับแคตไอออนบางชนิดได้ดีเนื่องจากมีอะตอมออกซิเจนซึ่งเป็นตัวให้อิเล็กตรอนจัดเรียงโมเลกุลเป็นวงแหวนซึ่งมีช่องว่างตรงกลาง ในปี ค.ศ. 1973 ได้มีการค้นพบวัสดุพอลิเมอร์อิเล็กโตรไลต์ของแข็งเป็นครั้งแรกโดยได้รายงานสภาพการนำไฟฟ้าของไอออนพอลิเมอร์อิเล็กโตรไลต์ ซึ่งระบบพอลิเมอร์อิเล็กโตรไลต์ที่ศึกษาในครั้งนั้นคือ PEO-Li โดยเตรียมจาก PEO กับเกลือลิเทียม มีค่าการนำไฟฟ้าประมาณ  $10^{-7}-10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$  ที่อุณหภูมิห้อง ต่อมาจึงมีผู้เสนอถึงความเป็นไปได้ที่จะใช้วัสดุชนิดนี้เพื่อพัฒนาเป็นแบตเตอรี่ชนิดใหม่ทำให้เกิดความตื่นตัวเป็นอย่างมาก [Quartarone 1998, Rhodes 2001, Preechatiwong 1996]

อย่างไรก็ตาม การแพร่ของไอออนในระบบนี้จะเกิดขึ้นได้ดีในส่วนของพอลิเมอร์ที่มีการเรียงตัวเป็นออสถฐานเท่านั้น ดังนั้นงานวิจัยในระยะต่อมามีมุ่งเน้นในการเพิ่มอัตราส่วนที่เป็นเฟสออสถฐานของระบบ PEO/เกลือ ให้มากขึ้น โดย [Chaodamrongsakul 2003]

1. วิธีการสังเคราะห์โมเลกุลพอลิเมอร์ชนิดใหม่ เช่น การโคพอลิเมอร์ไรซ์กับมาโครมอนอเมอร์ การกราฟท์กับพอลิเมอร์ การคลอสลิงค์ หรือ การสังเคราะห์เป็นโครงข่ายที่ซับซ้อน (Interpenetrating Network)
2. การหาสารเจือที่มีมวลโมเลกุลน้อยๆที่เหมาะสมมาเติม หรือการผสมกับพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้าง ออสถฐานชนิดอื่นๆเพื่อเพิ่มการนำไฟฟ้า อย่างไรก็ตามถึงแม้ว่าประสิทธิภาพที่ได้จะทำให้ค่าการนำไฟฟ้าสูงขึ้นจนอยู่ในระดับ  $10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$  แต่วัสดุใหม่ที่ได้ยังมีสมบัติอื่นที่ด้อยลงและเป็นข้อจำกัดต่อการพัฒนาเชิงประยุกต์
3. การเติมสารเจือที่เป็นสารอนินทรีย์เพื่อให้พอลิเมอร์ตกผลึกได้น้อยลงโดยไม่มีผลกระทบต่อสมบัติเชิงกลจะได้วัสดุใหม่ที่มีชื่อเรียกเฉพาะว่า คอมพอสิตอิเล็กโตรไลต์ (composite electrolyte)

แนวทางการวิจัยที่น่าสนใจอันหนึ่งเพื่อให้มีสภาพการนำไฟฟ้าและสมบัติทางกายภาพอื่นที่ดีขึ้นก็คือการนำสารเจืออินทรีย์อนุภาคขนาดเล็กมาเติม ซึ่งได้มีตัวอย่างงานวิจัยจำนวนมากได้รายงานว่าคุณสมบัติของวัสดุพอลิเมอร์นาโนคอมพอสิต เช่น สมบัติเชิงกลและเสถียรภาพต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิจะดีกว่าวัสดุพอลิเมอร์ทั่วไปซึ่งในบางกรณีสมบัติการนำไฟฟ้าก็ดีขึ้นด้วยเมื่อนำมาใช้เป็นวัสดุตัวกลางอิเล็กทรอนิกส์ โดยระบบที่สนใจของงานวิจัยชุดนี้คือพอลิเมอร์ผสมกับแร่ดินเหนียวที่มีอยู่ในธรรมชาติ คือ Montmorillonite [Alexandre 2000]

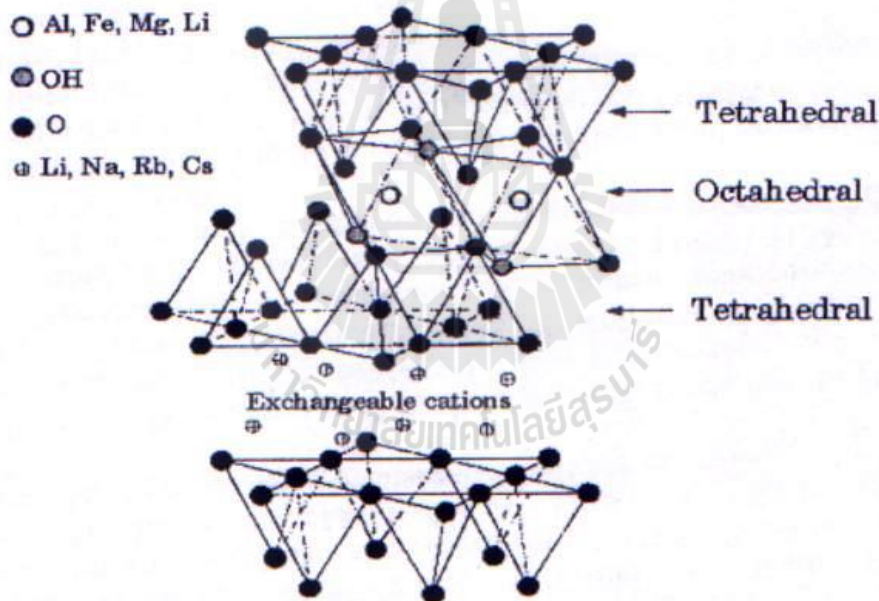
โครงการวิจัยนี้จะศึกษาอิเล็กทรอนิกส์จากวัสดุพอลิเมอร์นาโนคอมพอสิตโดยการเติมสารเจือที่มีขนาดอนุภาคเล็กในช่วงนาโนเมตร สารเจือที่คณะวิจัยให้ความสนใจในการศึกษาคั้งนี้จะเป็นสารจำพวก layered silicates ซึ่งมีโครงสร้างในกลุ่มที่เรียกว่า 2:1 phyllosilicates โครงสร้างผลึกจะประกอบด้วยชั้นที่ขนานกันใน 2 มิติ โดยจะมีชั้นออกตะฮีดรอล ของ อะลูมินา หรือ แมกนีเซียม ที่เชื่อมต่อกับชั้น เทตระฮีดรอล ภายนอก 2 ชั้น ความหนาของชั้นมีค่าประมาณ 1 นาโนเมตรและมีความยาวอยู่ในช่วงตั้งแต่ 300 อังสตรอมขึ้นไปขึ้นอยู่กับชนิดของซิลิเกต ชั้นเหล่านี้จะยึดอยู่ด้วยกันโดยแรงดึงดูดแบบ van der Waals ระหว่างองค์ประกอบที่เรียกว่า interlayer การแทนที่ที่เกิดขึ้นภายในชั้นของแคตไอออน (Isomorphic substitution) เช่น การแทนที่  $Al^{3+}$  ด้วย  $Mg^{2+}$  หรือ  $Fe^{2+}$  และการแทนที่  $Mg^{2+}$  ด้วย  $Li^+$  จะทำให้เกิดประจุลบที่จะต้องถูกดุลด้วยแคตไอออนในหมู่ I หรือ II ที่แทรกอยู่ในระหว่างกลาง แต่เนื่องจากว่าแรงที่ใช้ในการพองชั้นเหล่านี้ค่อนข้างอ่อนจึงสามารถนำโมเลกุลขนาดเล็กเข้ามาแทรกในระหว่างชั้นได้โดยง่ายและถ้าหากต้องการแทรกโมเลกุลพอลิเมอร์ลงไปก็สามารถทำได้โดยการปรับสภาพ hydrophilic phyllosilicates นี้ให้มีสมบัติเป็น organophilic โดยการแทนที่ hydrated cation ที่อยู่ในระหว่างชั้นด้วย cationic surfactant เช่น alkylammonium หรือ alkylphosphonium (onium) หลังจากการปรับสภาพแล้วจะทำให้พลังงานพื้นผิวลดลงและทำให้เข้ากับโมเลกุลพอลิเมอร์ได้ดีขึ้นซึ่งเราเรียกวัดคุณลักษณะใหม่นี้ว่า พอลิเมอร์นาโนคอมพอสิต สำหรับในกรณีของ PEO ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่มีขั้ว จะสามารถเตรียมเป็นนาโนคอมพอสิตได้เลยโดยไม่ต้องปรับสภาพแร่ดินเหนียวโดย cationic surfactant จึงทำให้ลดต้นทุนการผลิตได้อีกด้วย [Gianellis 1999, Ruiz 1992]

Montmorillonite, Hectorite และ Saponite เป็นชั้นซิลิเกตที่นิยมนำมาประยุกต์กันมาก โครงสร้างทั่วไปและสูตรทางเคมีของวัสดุนี้จะแสดงในรูปที่ 1.1 และตารางที่ 1.2 ต่อไปนี้

ตารางที่ 1.2 สูตรเคมีของ 2:1 Phyllosilicate

2:1 Phyllosilicate	General formula
Montmorillonite	$M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$
Hectorite	$M_x(Al_{6-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$
Saponite	$M_xMg_6(Si_{8-x}Al_x)Si_8O_{20}(OH)_4$

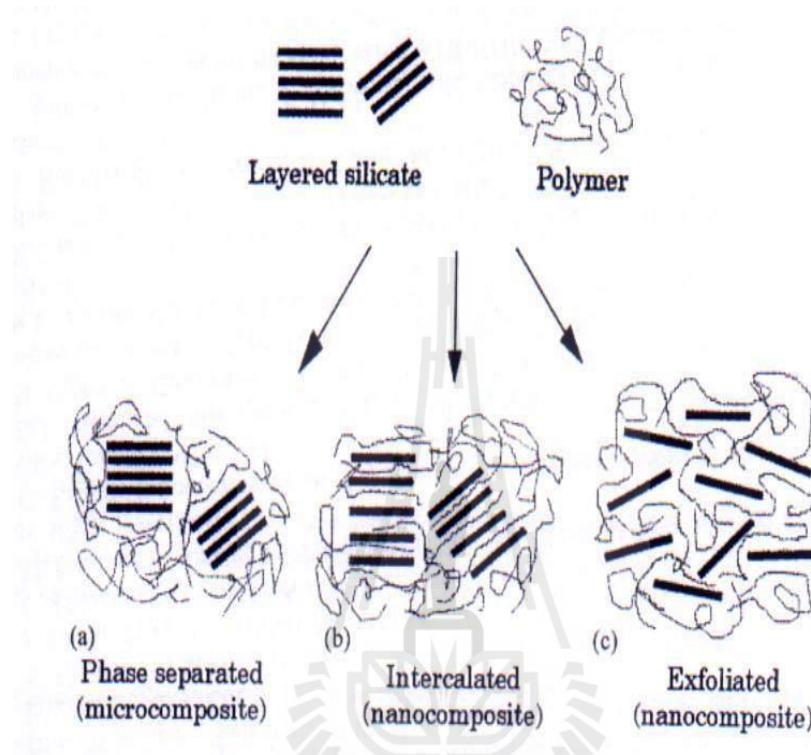
M = monovalent cation; x = degree of isomorphous substitution (between 0.5 and 1.3)



รูปที่ 1.1 โครงสร้างของ 2:1 phyllosilicates

โครงสร้างของวัสดุพอลิเมอร์นาโนคอมพอสิตที่สังเคราะห์ได้นั้นแบ่งได้เป็น 3 ประเภทด้วยกันขึ้นอยู่กับธรรมชาติขององค์ประกอบที่ใช้ ได้แก่ layered silicate, organic cation และ polymer matrix วัสดุประเภทที่ 1 เกิดเมื่อโมเลกุลพอลิเมอร์ไม่สามารถเข้ามาแทรกระหว่างชั้นกลางของซิลิเกต ก็จะเกิดเป็น phase-separated composite ซึ่งมีสมบัติทางกายภาพไม่ต่างจากวัสดุจำพวกไมโครคอมพอสิตนัก ประเภทที่ 2 คือ โครงสร้างชนิด intercalated ซึ่งมีโมเลกุลพอลิเมอร์จำนวนไม่กี่โมเลกุลเข้า

มาแทรกระหว่างชั้นซิลิเกต ส่วนประเภทที่ 3 นั้นเกิดเมื่อชั้นกลางดังกล่าวได้กระจายไปทั่ววัสดุพอลิเมอร์ตัวกลาง และเรียกโครงสร้างนี้ว่า exfoliated หรือ delaminated ซึ่งจะตรวจสอบชนิดของวัสดุที่สังเคราะห์ ซึ่งมีโครงสร้างเป็นแบบ intercalated ได้โดยเทคนิค XRD ส่วน โครงสร้างแบบ nanocomposite จะใช้เทคนิค TEM โครงสร้างของวัสดุพอลิเมอร์นาโนคอมพอสิตแสดงดังรูป 1.2



รูปที่ 1.2 โครงสร้างของวัสดุพอลิเมอร์นาโนคอมพอสิต

การสังเคราะห์วัสดุพอลิเมอร์นาโนคอมพอสิตมี 4 วิธีที่สำคัญ คือ

- (1) Exfoliation-adsorption ใช้ตัวทำละลายเพื่อให้พอลิเมอร์แพร่เข้าไปแทรกระหว่างชั้นซิลิเกต
- (2) In situ intercalative polymerization นำชั้นซิลิเกตไปผสมกับมอนอเมอร์เหลวหรือสารละลายมอนอเมอร์แล้วเกิดปฏิกิริยาจนได้พอลิเมอร์แทรกอยู่ระหว่างกลางของชั้นซิลิเกต
- (3) Melt intercalation นำชั้นซิลิเกตไปผสมกับพอลิเมอร์ที่หลอมเหลว เพื่อให้พอลิเมอร์เข้าไปแทรกระหว่างชั้นซิลิเกต
- (4) Template synthesis พอลิเมอร์ช่วยในขั้นตอนการเกิดและการเพิ่มขนาดของนิวเคลียสของผลึกอนินทรีย์ และจะถูกกักไว้ในระหว่างชั้นในขณะที่เพิ่มขนาด

สมบัติของวัสดุพอลิเมอร์นาโนคอมพอสิต เช่น สมบัติเชิงกล เสถียรภาพต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิจะดีกว่าวัสดุพอลิเมอร์ทั่วไปและในบางกรณีสมบัติการนำไฟฟ้าก็ดีขึ้นด้วยเมื่อนำมาใช้เป็นวัสดุตัวกลางอิเล็กทรอนิกส์

### วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. เพื่อศึกษาปัจจัยทางเคมีเชิงฟิสิกส์ที่มีผลต่อสภาพการนำไฟฟ้าของวัสดุพอลิเมอร์อิเล็กทรอนิกส์ที่เตรียมจากสารผสมระหว่างเกลือบางชนิดกับพอลิเมอร์ (PEO/NaSCN)
2. เพื่อศึกษาผลของการเติมสารเจือปนินทรีย์ (Montmorillonite, MMT) ในการเตรียมเป็นวัสดุพอลิเมอร์นาโนคอมพอสิตต่อสภาพการนำไฟฟ้าและสมบัติทางกายภาพของวัสดุ
3. เพื่อใช้วิธีทางทฤษฎีและการจำลองแบบระดับโมเลกุลในการศึกษาระบบพอลิเมอร์อิเล็กทรอนิกส์เพื่อให้มีความเข้าใจเกี่ยวกับ โครงสร้างและกลไกระดับจุลภาคของระบบพอลิเมอร์ดังกล่าวให้มากขึ้น

### ขอบเขตของการวิจัย

แผนงานวิจัยส่วนนี้จะแบ่งออกเป็น 3 หัวข้อย่อย คือ

- (1) การศึกษาโดยใช้วิธีการจำลองแบบโมเลกุล
- (2) การเตรียมตัวอย่างโดยกระบวนการทางเคมี
- (3) การทดลองเพื่อวิเคราะห์โครงสร้างและสมบัติการนำไฟฟ้าของวัสดุ

รายละเอียดโดยสังเขปของขอบเขตงานวิจัยทั้ง 3 ส่วน คือ

#### 1. การศึกษาโดยใช้วิธีการจำลองแบบโมเลกุล

คณะวิจัยสนใจที่จะนำเอาทฤษฎีไอโซเมอร์เชิงรูป (Rotational Isomeric State, RIS Model) ในการประยุกต์เพื่อศึกษาสมบัติทางกายภาพของ โมเลกุลพอลิเมอร์ที่ขึ้นอยู่กับโครงสร้างระดับโมเลกุล (conformational dependent properties) ทฤษฎี RIS ได้ถูกสร้างขึ้นบนพื้นฐานของกลศาสตร์สถิติ หลักการสำคัญของทฤษฎีนี้ก็คือการหาค่าอันตรกิริยาหว่านหมู่เคมีที่กระทำต่อกันเมื่อหมุนมุมบิดและเลือกจำนวน ไอโซเมอร์เชิงโครงสร้างที่มีพลังงานต่ำเป็นตัวแทน โครงสร้างที่สำคัญ จากนั้นจึงสร้างชุดตัวแปรเพื่อแทนค่าความแรงอันตรกิริยาเหล่านั้นแล้วจัดให้อยู่ในรูปเมทริกซ์ที่เรียกว่า ชุดตัวเลขค่าถ่วงน้ำหนักเชิงสถิติ (statistical weight matrices) (U) [Abe 1998]

นอกจากนี้คณะวิจัยได้นำเทคนิคการจำลองแบบ โมเลกุลวิธีพลวัตของโมเลกุล (Molecular Dynamic, MD) และ X-Ray Absorption Spectroscopy มาศึกษาวัสดุพอลิเมอร์อิเล็กทรอนิกส์



ไพลด์ในระดับอะตอมอีกด้วย โดยผลการศึกษานี้จะเป็นบทความวิจัยที่ได้รับการตีพิมพ์ในวารสารวิจัยระดับนานาชาติ ดังเอกสารแนบในภาคผนวก

## 2. การเตรียมตัวอย่างโดยกระบวนการทางเคมี

การเตรียมตัวอย่างของวัสดุพอลิเมอร์อิเล็กโตรไลต์ที่ใช้วิธีการเตรียมเป็นแผ่นฟิล์มบางจากสารละลาย ทำได้โดยการละลายพอลิเมอร์ในตัวทำละลายที่เหมาะสมซึ่งจะละลายได้ทั้งพอลิเมอร์ และเกลืออนินทรีย์ ตลอดจนช่วยกระจายสารเจือให้เป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นจึงมาทำเป็นแผ่นฟิล์มโดยการเคลือบสารละลายที่ได้บนแผ่นกระจกเรียบแล้วทิ้งไว้จนตัวทำละลายระเหยหมดและแห้งสนิทแล้วจึงศึกษาโครงสร้างและสมบัติของวัสดุพอลิเมอร์อิเล็กโตรไลต์ที่เตรียมได้ด้วยเครื่องมือวิเคราะห์ขั้นสูงต่อไป สำหรับพอลิเมอร์นาโนคอมพอสิตจะใช้วิธี Exfoliation-adsorption ซึ่งก็เป็นการใช้ตัวทำละลายเพื่อให้พอลิเมอร์แพร่เข้าไปแทรกกระหว่างชั้นซิลิเกต [Simon 2002]

## 3. การทดลองเพื่อวิเคราะห์โครงสร้างและสมบัติการนำไฟฟ้าของวัสดุ

โครงสร้างและกลไกการแพร่ของไอออนในระบบพอลิเมอร์อิเล็กโตรไลต์ที่มีความแตกต่างอย่างมากเมื่อเทียบกับวัสดุอิเล็กโตรไลต์ที่ทำมาจากสารประกอบอนินทรีย์แบบอื่น ดังนั้นโครงการวิจัยนี้จึงมีวัตถุประสงค์ในการศึกษาเพื่อหาหลักทั่วไปและปัจจัยทางเคมีเชิงฟิสิกส์ที่มีผลต่อการนำไฟฟ้าของวัสดุพอลิเมอร์อิเล็กโตรไลต์ ตัวอย่างเช่น จากรายงานการวิจัยในปัจจุบันพบว่าความสามารถในการนำไฟฟ้าของวัสดุจะอยู่บนพื้นฐานที่ว่า การแพร่ของไอออนในพอลิเมอร์อิเล็กโตรไลต์จะมีความสัมพันธ์กับการเคลื่อนที่ของโมเลกุลพอลิเมอร์ในระดับการเปลี่ยนโครงสร้างของสายโซ่ที่อยู่ใกล้ๆกับไอออน หรือความสามารถในการเกิดเป็นสารประกอบกับเกลือในแต่ละสถานะที่แตกต่างกันของการเตรียมตัวอย่างก็มีผลต่อสมบัติการนำไฟฟ้าของพอลิเมอร์อิเล็กโตรไลต์ด้วย เป็นต้น

สำหรับเทคนิคการวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือที่เลือกใช้ในการทดลองนี้ ได้แก่ การวิเคราะห์เชิงความร้อนด้วย DSC เพื่อทดสอบหาจุดหลอมเหลวหรือการเกิดเป็นเฟสอื่นๆ การวิเคราะห์โครงสร้างอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นในวัสดุ โดยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี FTIR และเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ XRD เพื่อเป็นเกณฑ์ในการพิจารณาความสัมพันธ์ของโครงสร้างระดับจุลภาคและสมบัติของวัสดุ และการวัดค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุ เป็นต้น

### ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย

1. เข้าใจถึงปัจจัยทางเคมีเชิงฟิสิกส์ที่มีผลต่อสภาพการนำไฟฟ้าของวัสดุพอลิเมอร์ อิเล็กโตรไลต์
2. สามารถประยุกต์วิธีทางทฤษฎีและการจำลองโมเลกุลเพื่อใช้ศึกษาระบบพอลิเมอร์ อิเล็กโตรไลต์
3. เข้าใจบทบาทของการเติมสารเจืออินทรีย์กลุ่มแร่ดินเหนียว montmorillonite เพื่อเตรียมเป็นวัสดุพอลิเมอร์อิเล็กโตรไลต์นาโนคอมพอสิต



## บทที่ 2

### วิธีดำเนินการวิจัย

#### 2.1 การจำลองโมเลกุลด้วยคอมพิวเตอร์

##### 2.1.1 แบบจำลองไอโซเมอร์เชิงโครงสร้าง (Rotational Isomeric State, RIS Model)

โครงการวิจัยนี้ใช้ทฤษฎีไอโซเมอร์เชิงโครงสร้าง (RIS) ในการศึกษาสมบัติทางกายภาพของโมเลกุลพอลิเมอร์ที่ขึ้นอยู่กับโครงสร้างระดับโมเลกุล ทฤษฎี RIS ได้ถูกสร้างขึ้นบนพื้นฐานของกลศาสตร์สถิติ หลักการสำคัญของทฤษฎีนี้ก็คือการหาค่าอันตรกิริยาหว่างหมู่เคมีที่กระทำต่อกัน เมื่อหมุนมุมบิดและเลือกจำนวนไอโซเมอร์เชิงโครงสร้างที่มีพลังงานต่ำเป็นตัวแทนโครงสร้างที่สำคัญ จากนั้นจึงสร้างชุดตัวแปรเพื่อแทนค่าความแรงอันตรกิริยาเหล่านั้นแล้วจัดให้อยู่ในรูปเมทริกซ์ที่เรียกว่า ชุดตัวเลขค่าถ่วงน้ำหนักเชิงสถิติ [Abe 1998]

การคำนวณหาค่าสมบัติทางกายภาพของโมเลกุลพอลิเมอร์ที่ขึ้นอยู่กับโครงสร้างสามารถทำได้โดยวิธีการคูณเมทริกซ์ ของ super generator matrix (G) ดังสมการ

$$\langle A_0 \rangle = Z^{-1} \prod_i G_i \quad (2.1)$$

โดย super generator matrix จะเป็นส่วนประกอบระหว่างค่าถ่วงน้ำหนักเชิงสถิติ และค่าตัวแปรของสมบัติที่ต้องการคำนวณ ซึ่งนิยามจากผลคูณระหว่าง 3 เมทริกซ์ ได้แก่ statistical weight matrix (U), identity matrix (E) และ block diagonal matrix  $\|F\|_i$  ตามสมการ

$$G_i = (U_i \otimes E_s) \|F\|_i \quad (2.2)$$

และค่าพาร์ทิชันฟังก์ชันสามารถหาได้จากผลคูณของ เมทริกซ์ถ่วงน้ำหนักเชิงสถิติ (U)

$$Z = \prod_i U_i \quad (2.3)$$

ทฤษฎี RIS ได้สร้างขึ้นบนพื้นฐานของกลศาสตร์สถิติ หลักการสำคัญของทฤษฎีนี้ก็คือ การหาค่าอันตรกิริยาหว่างหมู่เคมี ที่กระทำต่อกันเมื่อหมุนมุมบิด (torsion angle) และเลือกจำนวนไอโซเมอร์เชิงโครงสร้างที่มีพลังงานต่ำ เป็นตัวแทนโครงสร้างที่สำคัญ จากนั้นจึงสร้างชุดตัวแปรเพื่อแทน

ความแรงอันตรกิริยาเหล่านั้น แล้วจัดให้อยู่ในรูปแมทริกซ์ที่เรียกว่า ชุดตัวเลขค่าถ่วงน้ำหนักเชิงสถิติ (U) การศึกษาโดยเทคนิคการจำลองแบบโมเลกุลนี้จะใช้สำหรับระบบ Poly(ethylene oxide), (PEO)

## 2.2 การเตรียมตัวอย่าง

วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้ในการศึกษาในโครงการวิจัยนี้ประกอบด้วย

- Magnetic stirrers and magnetic bars
- Hot air and vacuum oven
- Cannon-Ubbelohde Viscometer No. 150.
- Digital temperature controller, capable of maintaining  $10^{\circ}$ - $100^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$
- Water bath shaker
- Na-Montmorillonite (Na-MMT), SWy-1, Source Clay Minerals (USA)
- Poly(ethylene oxide) (PEO MW 200000, 4000000 g/mol), Aldrich.
- Sodium Thiocyanate (NaSCN), APS Finechem.
- Methanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), Analytical Reagent, Merck
- Benzene ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ), Analytical Reagent, Merck.
- Acetonitrile ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ), Analytical Reagent, Merck.
- Tetrahydrofuran (THF), Analytical Reagent, Merck.
- Acetone ( $\text{CH}_3\text{COH}$ ), Analytical Reagent, Merck.

### 2.2.1 การเตรียมพอลิเมอร์อิเล็กโตรไลต์

ได้ใช้ PEO น้ำหนักโมเลกุล  $4 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$  ในการเตรียมอิเล็กโตรไลต์ เริ่มจากการนำเกลือมาอบให้แห้งในเตาอบสุญญากาศที่อุณหภูมิ  $100$ - $140^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 48 ชั่วโมงและเก็บไว้ในโถดูดความชื้น จากนั้นชั่งพอลิเมอร์และเกลือตามน้ำหนักที่คำนวณมาจากอัตราส่วนที่ต้องการมาละลายในเมทานอลและกวนสารละลายเป็นเวลา 24 ชั่วโมงที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นทิ้งไว้อีก 24 ชั่วโมงเพื่อไล่ฟองอากาศออกไปจากสารละลายก่อนการขึ้นรูปฟิล์มซึ่งทำโดยการเทสารละลายเจลที่ได้บนที่ขึ้นรูปแล้วปาดให้เรียบ ทิ้งให้แห้งแล้วลอกออก วัดความหนาของฟิล์มโดยไมโครมิเตอร์ นำตัวอย่างไปอบที่อุณหภูมิ  $50^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 24 ชั่วโมงเพื่อระเหยตัวทำละลายออกไป จากนั้นจึงเก็บตัวอย่างไว้ในโถดูดความชื้นก่อนนำไปวิเคราะห์โดยเครื่องมือต่อไป รูปที่ 2.1 แสดงอุปกรณ์การเตรียมตัวอย่างและการขึ้นรูปฟิล์มของตัวอย่าง





รูปที่ 2.1 แสดงการติดตั้งอุปกรณ์ในการเตรียมพอลิเมอร์อิเล็กโตรไลต์และนาโนคอมพอสิต

### 2.2.3 การเตรียมพอลิเมอร์นาโนคอมพอสิตระหว่าง PEO/NaSCN/MMT ด้วยวิธี solution intercalation

ความเข้มข้นของเกลือในสารประกอบเชิงซ้อนพอลิเมอร์กับเกลือจะแสดงในรูปอัตราส่วน โดยโมลของออกซิเจนในอีเทอร์ของพอลิเมอร์กับไอออนบวกของเกลือของโลหะ (O: M) โดยอัตราส่วน O:M จะถูกแปลงเป็นความเข้มข้นในหน่วยของโมลแลต (โมลของเกลือต่อกิโลกรัมพอลิเมอร์) หรืออัตราส่วนน้ำหนักของเกลือพอลิเมอร์โดยคำนวณจากสมการที่ (2.4) และ (2.5) ตามลำดับ ส่วนตัวอย่างสารผสมจะถูกจัดเตรียมโดยวิธีเดียวกันกับการเตรียมที่อธิบายไว้ในหัวข้อ 2.2.1

## 2.3 การตรวจสอบสมบัติของวัสดุ

### 2.3.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Power Diffraction :XRD)

เทคนิค XRD (Bruker, model D5005 X-ray diffractometer) แสดงในรูป 2.2 เพื่อศึกษาผลของการเติม MMT ลงใน PEO โดยเน้นความสำคัญสองด้านคือการลดลงของส่วนที่เป็นผลึกใน PEO และการเกิดตัวของนาโนคอมพอสิตระหว่าง PEO / โดยใช้แหล่งกำเนิดรังสี  $\text{Cu K}\alpha$  และรูปแบบการเลี้ยวเบนถูกบันทึกไว้ที่อุณหภูมิห้องระหว่าง  $2\theta$  ค่า  $2^\circ$  ถึง  $30^\circ$

### 2.3.2 เทคนิคการวิเคราะห์เชิงเชิงความร้อน (Differential Scanning Calorimeter : DSC)

อุณหภูมิการหลอมผลึก ( $T_m$ ) และร้อยละผลึกของฟิล์ม PEO และ SPEs จะวิเคราะห์โดยใช้เครื่อง PerkinElmer PYRIS (Diamond) DSC ดังแสดงในรูป 2.3 โดยใช้ โลหะอินเดียมเป็นสารมาตรฐานในการสอบเทียบเครื่อง DSC โดยจะใช้ตัวอย่างประมาณ 10 มิลลิกรัม ในช่วงของอุณหภูมิการทดสอบจาก 10 ถึง 100 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

### 2.3.3 FT-IR Spectroscopy (FT-IR)

อันตรกิริยาระหว่างพอลิเมอร์/MMT, พอลิเมอร์/พอลิเมอร์ และพอลิเมอร์/สารเชิงซ้อนของเกลือและ salt association ถูกตรวจสอบโดย FTIR เพื่อการศึกษาได้ดำเนินการกับ FT-IR สเปกโตรมิเตอร์ Perkin-Elmer รุ่น GX ช่วงการวัดระหว่าง  $4000\text{ cm}^{-1}$  และ  $400\text{ cm}^{-1}$  ตัวอย่างในการวิเคราะห์นี้จะวิเคราะห์โดยวิธี ATR (ฟิล์มบาง) และ KBr (ตัวอย่างผง)

### 2.3.4 Ionic conductivity and impedance analyzer

การนำไฟฟ้าเชิงไอออนและตอบสนองต่อความต้านทานจะทดสอบโดยใช้ Solartron 2610 Impedance Analyzer โดยตัวอย่างฟิล์มคอมพอสิตจะถูกกั้นกลางระหว่างขั้วไฟฟ้าสแตนเลสสองขั้ว ความหนาของชั้นงานอยู่ในช่วง 0.03 - 0.08 มิลลิเมตร ซึ่งฟิล์มเหล่านี้ได้ต่อกับขั้วไฟฟ้าแผ่นเหล็กในการวัดการตอบสนองต่อความต้านทานที่อุณหภูมิห้อง การวัดความต้านทานต่อไฟฟ้ากระแสสลับในช่วงความถี่ 10 MHz ถึง 1 Hz และการวัดความต้านทานต่อไฟฟ้ากระแสสลับจะวิเคราะห์โดยใช้ซอฟต์แวร์ Zview รุ่น 2.8d (Scribner Associates, Inc) รูปที่ 2.4 และ 2.5 แสดงอิมพีแดนซ์ของตัวอย่างและเครื่องมือวิเคราะห์ความต้านทานที่ใช้ในการศึกษาครั้งนี้ตามลำดับ



รูปที่ 2.2 XRD (Bruker, model D5005 X-ray diffractometer Bruker)



รูปที่ 2.3 PerkinElmer PYRIS (Dimond) Differential Scanning Calorimeters (DSC)





រូប​ភ័​ 2.4 stainless steel blocking electrodes



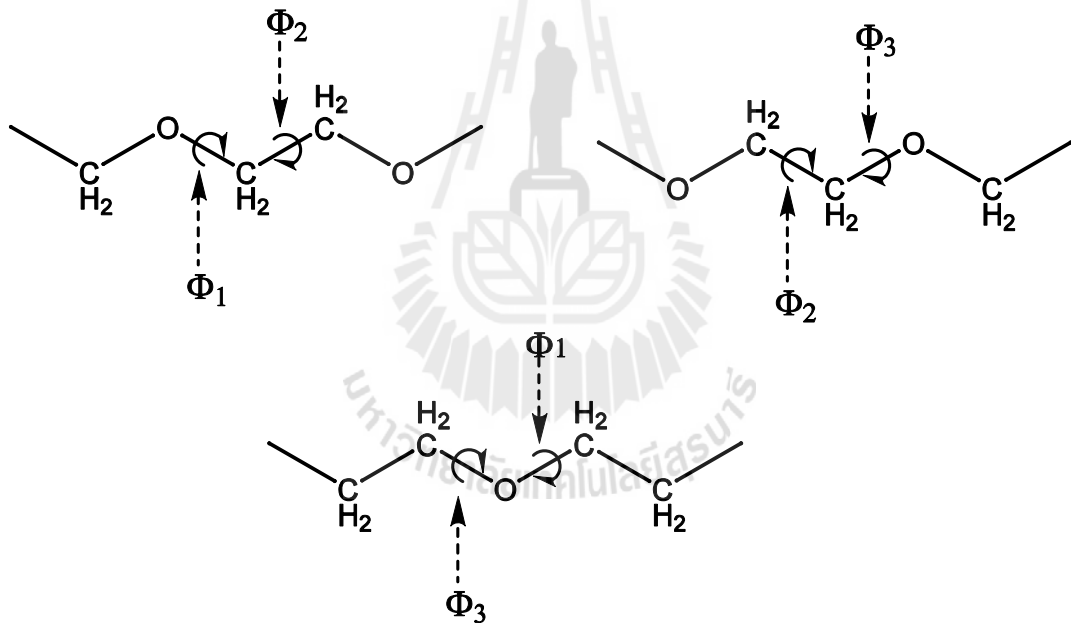
រូប​ភ័​ 2.5 Solartron 2610 Impedance Analyzer

### บทที่ 3

## ผลการทดลองและวิเคราะห์ข้อมูล

### 3.1 แบบจำลอง RIS ของ Poly(Ethylene Oxide, PEO)

ได้ใช้แบบจำลอง RIS ในการศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้างโดยค้นหาค่ามุมบิดของสายโซ่ที่มีพลังงานต่ำของ PEO ซึ่งทำได้โดยการคำนวณพลังงานเชิงโครงสร้างของไดเมอร์ทั้งสามที่เป็นตัวแทนของ PEO หรือ โดยจะคำนวณในรูปแบบเมทริกซ์ถ่วงน้ำหนักเชิงสถิติ (U) ของกลุ่มมุมบิด  $\phi_1$  และ  $\phi_2$  ดังรูปที่ 3.1 ทุกๆค่า 10 องศา จาก 0 ถึง 360 องศา ได้แก่  $U_{CC}$  สำหรับ  $O-CH_2-CH_2-O-CH_3$ ,  $U_{CO}$  สำหรับ  $CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$  และ  $U_{OC}$  สำหรับ  $H-O-CH_2-CH_2-OH$  ดังรูปที่ 3.1 โดยใช้โปรแกรม Hyperchem และคำนวณด้วยเทคนิค AM1



รูปที่ 3.1 ตัวอย่างไดเมอร์ที่แสดงกลุ่มมุมบิดทั้งสามของแบบจำลอง PEO สำหรับ (1) พันธะ O-C และ C-C (2) พันธะ C-C และ C-O (3) พันธะ C-O และ O-C

แบบจำลอง RIS สำหรับพอลิเมอร์ เช่น PEO ซึ่งมีโครงสร้าง poly(A-A-B) โดยที่ A = CH<sub>2</sub> และ B = O สำหรับพันธะ A-A, A-B และ B-A สามารถเขียนรูปแมทริกซ์ของค่าถ่วงน้ำหนักเชิงสถิติได้ดังนี้

$$U_a = \begin{bmatrix} 1 & \sigma & \sigma \\ 1 & \sigma & \omega \\ 1 & \omega & \sigma \end{bmatrix} U_b = \begin{bmatrix} 1 & \sigma & \sigma \\ 1 & \sigma & 0 \\ 1 & 0 & \sigma \end{bmatrix} U_c = \begin{bmatrix} 1 & \rho & \rho \\ 1 & \rho & \rho\omega \\ 1 & \rho\omega & \rho \end{bmatrix} \quad (3.1)$$

เมื่อ

$$\begin{aligned} \sigma &= 0.99 \exp(-E_\sigma/RT) \\ \rho &= 0.61 \exp(-E_\rho/RT) \\ \omega &= 0.88 \exp(-E_\omega/RT) \end{aligned} \quad (3.2)$$

โดยที่ค่าสัมประสิทธิ์ก่อนหน้าเลขยกกำลังหาได้จากการคำนวณแผนภาพพลังงานตามฟังก์ชันของกลุ่มมุมบิดโดยวิธีเคมีควอนตัมแบบ semi-empirical AM1 ส่วนค่าพลังงานนั้นจะหาจากตัวแทนชุดโครงรูปพลังงานต่ำด้วยวิธีเคมีควอนตัมแบบ *ab initio* โดยใช้ 1,2-dimethoxyethane (CH<sub>3</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>3</sub>; DME) เป็นโมเลกุลที่ใช้แทน PEO โครงรูป DME ที่มีพลังงานต่ำทั้ง 9 ที่คัดเลือกมาจะถูกนำมาคำนวณโครงสร้างเรขาคณิตและพลังงานโดยใช้ HF/6-311+G\* level แล้วจึงคำนวณหาพลังงานในส่วนของสหสัมพันธ์อิเล็กตรอนโดย MP2 ที่ใช้เบสิตเดียวกัน ค่าพลังงานของแต่ละโครงรูปของ DME แสดงดังตารางที่ 3.1 จากการวิเคราะห์ พบว่า การใช้  $E_{oo} = 0.1$ ,  $E_{cc} = 1.4$ , และ  $E_{co} = -1.3$  kcal/mol จะสามารถแทนค่าพลังงานของ DME ได้ถึง 8 โครงรูปซึ่งถือว่าได้แบบจำลอง RIS ที่ดีพอสำหรับ PEO ตารางที่ 3.2 แสดงการนำแบบจำลอง RIS ที่ได้ไปคำนวณสมบัติเชิงโครงรูปของ PEO และเปรียบเทียบกับข้อมูลการทดลอง เช่น  $\langle r \rangle_0^2/ml^2$ ,  $\langle \mu \rangle_0^2/ml^2$ ,  $[d \ln \langle r \rangle_0^2/dT]$  และ  $[d \ln \langle \mu \rangle_0^2/dT]$  รายละเอียดของหัวข้อนี้สามารถศึกษาได้ในเอกสารอ้างอิง [Intarakamhang 2005]

ตารางที่ 3.1 พลังงานเชิงโครงสร้างสำหรับแบบจำลอง RIS สำหรับ PEO จากการคำนวณเคมีควอนตัมโดยวิธี *ab initio* โดยใช้ DME เป็นโมเลกุลจำลอง

โครงสร้าง	พลังงานโครงสร้าง RIS	พลังงานจากการคำนวณเคมีควอนตัมแบบ <i>ab initio</i> (kcal/mol)*	พลังงานจากการใช้แบบจำลอง RIS (kcal/mol)**
<i>ttt</i>	0	0.00	0.0
<i>tgt</i>	$\sigma_{oo}$	0.14	0.1
<i>ttg</i>	$\sigma_{cc}$	1.43	1.4
<i>tgg</i>	$\sigma_{oo} + \sigma_{co}$	1.51	1.5
<i>tgg'</i>	$\sigma_{oo} + \sigma_{co} + \omega_{co}$	0.23	0.2
<i>gtg</i>	$2\sigma_{cc}$	3.13	2.8
<i>gtg'</i>	$2\sigma_{cc}$	3.08	2.8
<i>ggg'</i>	$\sigma_{oo} + 2\sigma_{cc} + \omega_{co}$	1.86	1.6
<i>g'gg'</i>	$\sigma_{oo} + 2\sigma_{cc} + 2\omega_{co}$	2.41	0.3
<i>ggg</i>	$\sigma_{oo} + 2\sigma_{cc}$	1.64	2.9

\*การคำนวณเคมีควอนตัม MP2/6-311+G\*

\*\*หาค่าพลังงานของแบบจำลอง RIS ที่ใช้คือ  $E_{oo} = 0.1$ ,  $E_{cc} = 1.4$  และ  $E_{co} = -1.3$  kcal/mol.

ตารางที่ 3.2 สมบัติเชิงโครงสร้างของโมเลกุล PEO จากการคำนวณโดยใช้แบบจำลอง RIS กับข้อมูลการทดลอง ได้แก่ ขนาดของโมเลกุลเฉลี่ย ค่าไดโพลโมเมนต์ของโมเลกุลเฉลี่ย สัมประสิทธิ์การเปลี่ยนแปลงเชิงอุณหภูมิของขนาดโมเลกุลและไดโพลโมเมนต์ ตามลำดับ

	$\langle r \rangle_0^2/nl^2$ (273 K)	$\langle \mu \rangle_0^2/nl^2$ (273 K)	$[d \ln \langle r \rangle_0^2/dT]$ ( $10^{-3}K^{-1}$ )	$[d \ln \langle \mu \rangle_0^2/dT]$ ( $10^{-3}K^{-1}$ )
Observed*	5.2	0.53	0.23	2.6
<b>PM3</b>	2.08	0.54	0.17	0.27
<b>Ab initio</b>				
Parameter sets 1	5.2	0.27	0.26	1.46
Parameter sets 2	5.2	0.24	0.26	1.80
Parameter sets 3	5.2	0.24	0.26	1.98
Parameter sets 4	3.75	0.15	0.95	3.34
Parameter sets 5	3.57	0.51	1.27	3.45

**Note : Observed\***, D. R. Beech and C. Booth, *J. Polym. Sci., Part A-2*, 1969, **7**, 575. **Parameter set 1** are  $E_\sigma = -200$ ,  $E_\rho = 800$  and  $E_\omega = -497$  cal/mol. **Parameter set 2** are  $E_\sigma = -200$ ,  $E_\rho = 1100$  and  $E_\omega = -660$  cal/mol. **Parameter set 3** are  $E_\sigma = -200$ ,  $E_\rho = 1400$  and  $E_\omega = -825$  cal/mol. **Parameter set 4** are  $E_\sigma = 230$ ,  $E_\rho = 1750$  and  $E_\omega = -1680$  cal/mol. **Parameter set 5** are  $E_\sigma = 580$ ,  $E_\rho = 1340$  and  $E_\omega = -1650$  cal/mol.

นอกจากการวิเคราะห์โครงสร้างพอลิเมอร์โดยใช้แบบจำลอง RIS แล้ว คณะวิจัยยังได้ขยายผลในการศึกษาโครงสร้างระดับอะตอมโดยใช้เทคนิค X-Ray Absorption Spectroscopy และเทคนิคการจำลอง Molecular Dynamics ระบบ Tetraglyme/KSCN ซึ่งเป็นระบบที่เทียบเคียงได้กับที่ได้ศึกษาในโครงการนี้ ทำให้ทราบโครงสร้างระดับอะตอมของวัสดุพอลิเมอร์อเล็กโตรไลต์ของระบบ PEO/เกลือ รายละเอียดของงานส่วนนี้สามารถดูได้จากผลงานตีพิมพ์ที่ระบุไว้ในภาคผนวก

[Chaodamrongsakul 2014]

### 3.2 X-ray diffraction (XRD)

#### พอลิเมอร์นาโนคอมพอสิตระหว่าง PEO/ แร่ดินเหนียว Montmorillonite (MMT)

การเตรียมตัวอย่างจากวิธีที่แตกต่างกัน อาจจะทำให้พบความแตกต่างของช่องว่างระหว่างชั้นของดินเหนียวในนาโนคอมพอสิตเมื่อแร่ดินเหนียว มีแรงกระทำกับพอลิเมอร์ ซึ่งโครงสร้างของดินเหนียวที่แบบหลายชั้นภายในนาโนคอมพอสิตศึกษาได้จากระยะช่องว่างระหว่างชั้นด้วยเทคนิค XRD ในการระบุโครงสร้างโดยใช้สมการ Bragg

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.3)$$

- เมื่อ  $\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ ( $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$  สำหรับ  $\text{CuK}\alpha$ )  
 $d$  คือ ระยะห่างระหว่างชั้นของแร่ดินเหนียว MMT  
 $\theta$  คือ มุมสะท้อนของรังสีเอ็กซ์

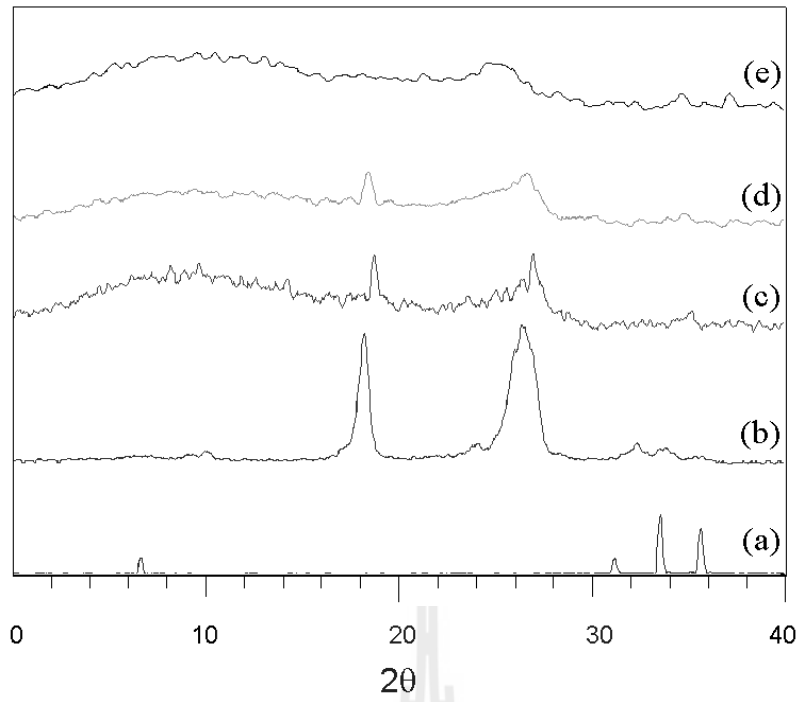
จากการศึกษาผลของการเพิ่มปริมาณ MMT ลงใน PEO โดยใช้ XRD พบว่า PEO สามารถแทรกเข้าไปในชั้นของดินเหนียวและอยู่ในรูปของนาโนคอมพอสิตที่ได้รับการยืนยันโดยฟีกของการเลี้ยวเบนที่ค่าต่ำกว่า  $10^\circ$  โดยอยู่ถัดไปจากฟีกของผลึก PEO ( $19.5$  และ  $23.7^\circ$ ) ซึ่งจะมีขนาดลดลงเมื่อผสม MMT ในวัสดุหรือวัสดุนาโนคอมพอสิตจะมีความเป็นผลึกลดลงเมื่อเทียบกับ PEO บริสุทธิ์ (รูปที่ 3.2)

#### การแทรกตัวของพอลิเมอร์ระหว่างชั้นดินเหนียว

รูปที่ 3.2 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบน XRD ของ PEO, MMT และ PEO/MMT นาโนคอมพอสิต ซึ่ง XRD ของดินเหนียว MMT จะเกิดฟีกที่มุม  $2\theta = 6.0^\circ$  คิดเป็นระยะห่าง  $d_{001} = 14.7 \text{ \AA}$  ส่วน XRD ของ PEO/MMT ที่มีดินเหนียวผสมอยู่เป็นค่าต่างๆในช่วง 5-20% นั้นจะเกิดกลุ่มฟีกใหม่ที่แสดงถึงการเกิดเป็นนาโนคอมพอสิตโดยจะมีระยะห่างของชั้นดินเหนียวเพิ่มขึ้นจาก  $14.7 \text{ \AA}$  เป็น  $17.6 \text{ \AA}$  ดังตารางที่ 3.3 แสดงว่าพอลิเมอร์เข้าไปแทรกระหว่างชั้นดินเหนียวทำให้ระยะห่างระหว่างชั้นขยายตัว

#### พอลิเมอร์อิเล็กโตรไลต์ระบบ PEO/NaSCN และ ระบบ PEO/NaSCN/MMT นาโนคอมพอสิต

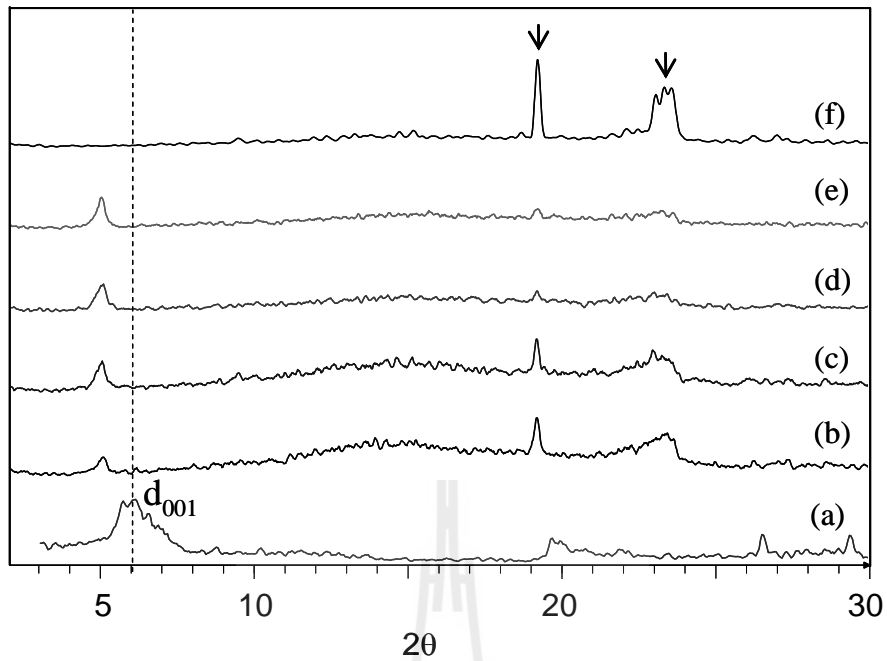
รูปที่ 3.3 แสดงผลของ XRD ในช่วงมุม  $2\theta = 0-40^\circ$  สำหรับระบบ PEO/NaSCN ที่มีอัตราส่วนจำนวนโมลออกซิเจนต่อไอออนโลหะ (O:M) 60:1, 20:1 และ 8:1 นอกจากนี้ยังแสดง XRD ของพอลิเมอร์ PEO และเกลือ NaSCN ในการเปรียบเทียบด้วย จะเห็นได้ว่าในระบบ 8:1 จะพบฟีกใหม่ขึ้นเมื่อเทียบกับฟีกของ PEO และเกลือ NaSCN ความสูงของฟีกที่แทนส่วนที่เป็นผลึกของ PEO จะลดลงเมื่อเติมเกลือมากขึ้น จนกระทั่งหมดไปที่อัตราส่วน EO:Na = 8:1 รูปที่ 3.4 แสดง XRD ของ (PEO)<sub>8</sub>NaSCN/MMT นาโนคอมพอสิต เกลือ NaSCN จะมีผลทำให้ส่วนที่เป็นผลึกของ PEO ลดลงและหายไปในระบบ (PEO)<sub>8</sub>NaSCN เมื่อผสมดินเหนียว MMT เข้าไปจะยังมีผลทำให้ส่วนที่เป็นผลึกลดลง



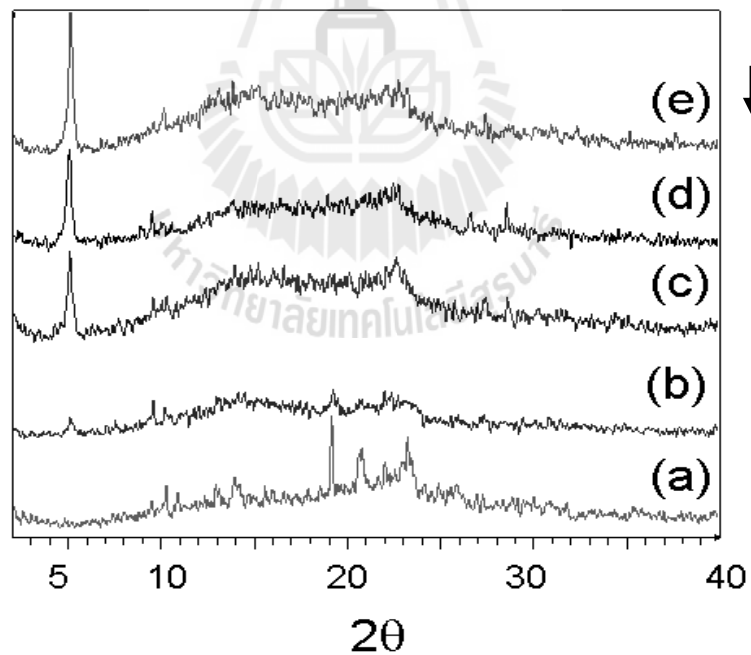
รูปที่ 3.2 XRD ของ (a) MMT, (b) PEO/5%MMT, (c) PEO/10%MMT, (d) PEO/15%MMT และ (e) PEO/20%MMT

ตารางที่ 3.3 ระยะห่างของชั้นดินเหนียว  $d_{001}$  (Å) สำหรับ MMT และ PEO/MMT ที่ผสมดินเหนียว MMT ค่าต่างๆ

ตัวอย่าง	$2\theta$	$d_{001}$ (Å)
Pure MMT	6.00	14.7
PEO/5%MMT	5.03	17.5
PEO/10%MMT	5.00	17.7
PEO/15%MMT	5.03	17.6
PEO/20%MMT	4.99	17.7



รูปที่ 3.3 XRD ของระบบ (a) ดินเหนียว MMT (b) เกลือ NaSCN (c) (PEO)60NaSCN, (d) (PEO)20NaSCN (e) (PEO)8NaSCN และ (f) พอลิเมอร์ PEO



รูปที่ 3.4 XRD สำหรับ (a) (PEO)8NaSCN, (b) (PEO)8NaSCN/5%MMT, (c) (PEO)8NaSCN/10%MMT, (d)(PEO)8NaSCN/15%MMT และ (e) (PEO)8NaSCN/20%MMT.



### 3.3 Differential Scanning Calorimeter (DSC)

สำหรับพฤติกรรมเชิงความร้อนของ PEO-เกลือ อิเล็กโตรไลต์นั้น เป็นที่ทราบกันมาว่าขึ้นอยู่กับลักษณะของความเป็นผลึกและเฟสอสัณฐานที่ปรากฏในสารเชิงซ้อนซึ่งสามารถวิเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค DSC ซึ่งเทอร์โมแกรมของ PEO/เกลือ อิเล็กโตรไลต์จะให้ข้อมูลเกี่ยวกับอุณหภูมิหลอมเหลว ( $T_m$ ), เอนทาลปีของการหลอมเหลว ( $\Delta H_m$ ) และร้อยละของความเป็นผลึก ( $\% X_c$ ) โดยที่ร้อยละของผลึกคำนวณได้จากพื้นที่ใต้กราฟที่อุณหภูมิหลอมเหลวโดยจะเป็นการเปลี่ยนแปลงแบบดูดความร้อน และเมื่อเทียบกับค่าในเชิงทฤษฎีของผลึก 100% จะคำนวณได้จากสมการ (3.4)

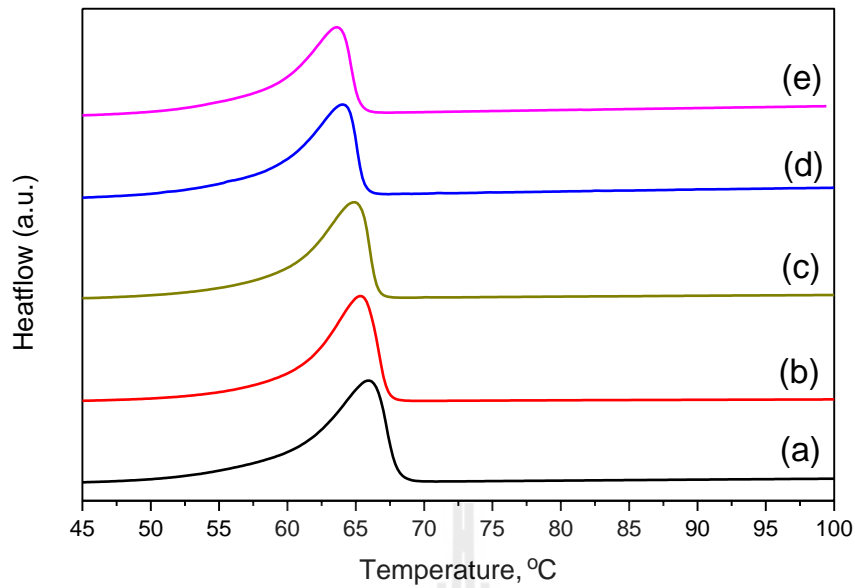
$$\% \text{ crystallinity} = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times 100 \quad (3.4)$$

เมื่อ  $\Delta H_m$  คือ เอนทาลปีของการหลอมผลึกที่ได้จากทดลอง DSC

$\Delta H_m^0$  คือ เอนทาลปีของการหลอมผลึก 100% PEO ( $45 \text{ cal g}^{-1}$  หรือ  $188.1 \text{ J g}^{-1}$ )

#### ระบบ PEO/MMT นาโนคอมพอสิต

รายละเอียดของผลการทดลองและอภิปรายสามารถดูได้ในเอกสารอ้างอิง [Intarakamhang 2005] ในรายงานวิจัยนี้จะเป็นการนำเสนอเชิงสรุปและการอภิปรายผลที่สำคัญ โดยเริ่มจากการศึกษาอุณหภูมิหลอมเหลวและร้อยละของปริมาณผลึกของตัวอย่าง PEO-เกลือ แสดงในตารางที่ 3.4 จากการศึกษา DSC เทอร์โมแกรมของ PEO ในรูปที่ 3.5 นั้น จะพบอุณหภูมิหลอมเหลวที่ 69 องศาเซลเซียส และร้อยละของปริมาณผลึกเท่ากับ 91% โดยพบว่าเมื่อปริมาณ MMT เพิ่มขึ้น ร้อยละของปริมาณผลึกจะลดลง จากผลการศึกษาข้างต้นอาจกล่าวได้ว่ามีปริมาณของเฟสอสัณฐานมากขึ้นในระบบซึ่งผลที่ได้สอดคล้องกับข้อมูลที่วิเคราะห์จาก XRD ของระบบ PEO/MMT ในหัวข้อ 3.1 จากตารางที่ 3.4 พบว่า  $T_m$  ของ PEO/MMT ค่อยๆลดลงเมื่อเติม MMT เท่ากับ 5 10 15 และ 20 wt% ตามลำดับ จากผลดังกล่าวสามารถอธิบายได้ว่าจะมีการเกิดผลึกขนาดเล็กๆของ PEO เมื่อเติม MMT เข้าไปในระบบโดยอนุภาคของ MMT จะทำหน้าที่คล้ายเป็นตัวต่อผลึก นอกจากนี้ยังพบว่า  $\Delta H_m$  จะมีค่าลดลงอีกด้วยเมื่อปริมาณ MMT เพิ่มมากขึ้นเนื่องจาก MMT จะไปรบกวนการเกิดผลึกของ PEO ถึงแม้ว่า MMT จะทำหน้าที่เป็นตัวต่อผลึกในตอนแรก



รูปที่ 3.5 DSC เทอร์โมแกรมสำหรับ (a) PEO, (b) PEO/5%MMT, (c) PEO/10%MMT, (d) PEO/15%MMT and (e) PEO/20%MMT.

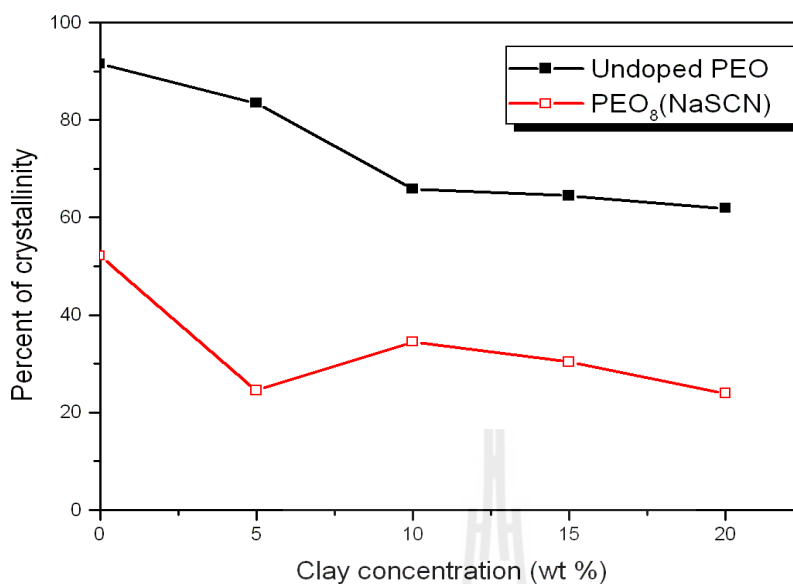
ตารางที่ 3.4 จุดหลอมเหลว ( $T_m$ ), เอนทาลปีในการหลอมเหลว ( $\Delta H_m$ ) และร้อยละความเป็นผลึก ( $\%X_c$ ) ของ PEO และ PEO+MMT ที่ปริมาณการผสมค่าต่างๆ

ระบบ	$T_m$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\Delta H_m$ ( $\text{J g}^{-1}$ )	ร้อยละความเป็นผลึก ( $\%X_c$ )
PEO	65.98	166.90	91.46
PEO/5%Clay	65.28	152.54	83.47
PEO/10%Clay	65.13	139.11	65.84
PEO/15%Clay	64.09	121.23	64.43
PEO/20%Clay	63.64	116.36	61.86
(PEO)gNaSCN	62.58	135.33	52.10
(PEO)gNaSCN/5%Clay	54.24	57.90	30.80
(PEO)gNaSCN/10%Clay	63.95	66.14	34.45
(PEO)gNaSCN/15%Clay	62.11	54.50	30.31
(PEO)gNaSCN/20%Clay	61.78	46.78	23.88

The reported value of  $\Delta H_m$  of 100% crystalline PEO is  $45 \text{ cal g}^{-1}$  or  $188.1 \text{ J g}^{-1}$ . (Preechatiwong)

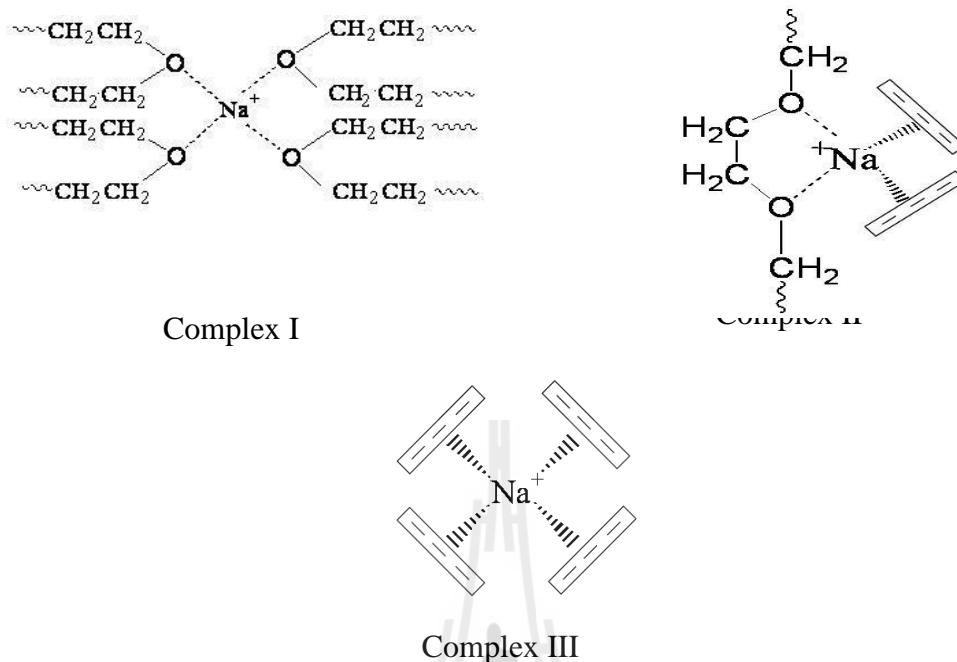
### ระบบ PEO/NaSCN/MMT นาโนคอมพอสิต

จากรูป 3.6 แสดงข้อมูลผลของการเติมดินเหนียวต่อร้อยละความเป็นผลึกจากการวิเคราะห์เชิงความร้อนของ PEO และ (PEO)<sub>8</sub>NaSCN อิเล็กโตรไลต์ที่มีปริมาณ MMT ในช่วง 5 ถึง 20 wt% ซึ่งพบว่าร้อยละความเป็นผลึกของ PEO มีแนวโน้มลดลงตามปริมาณ MMT ที่ผสมลงไป เมื่อปริมาณ MMT ต่ำกว่า 10 wt% จะส่งผลให้ร้อยละความเป็นผลึกลดลงถึง 30% แต่เมื่อปริมาณ MMT สูงกว่า 10 wt% ร้อยละความเป็นผลึกลดลงเพียง 10% การลดลงของร้อยละความเป็นผลึกในระบบ PEO ตามปริมาณของ MMT อธิบายได้โดยการขัดขวางการตกผลึกโดย MMT เนื่องจาก MMT มีขนาดอนุภาคเล็กแต่มีพื้นที่ผิวมากและเกิดอันตรกิริยาแบบ Lewis acid–base ระหว่างพอลิเมอร์กับ MMT ปริมาณผลึก PEO ในระบบ (PEO)<sub>8</sub>NaSCN/MMT ก็มีการเปลี่ยนแปลงเมื่อเติม MMT ด้วยเช่นกันคือ ปริมาณผลึก PEO จะลดลงจนถึงปริมาณ MMT ที่ 5 wt% จากนั้นจะค่อยๆเพิ่มขึ้นจนมีค่าสูงสุดที่ MMT 10 wt% หลังจากนั้นปริมาณผลึกจะลดลงต่อแต่ไม่มากนัก ถึงแม้ว่าจะไม่ได้ศึกษาการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว ( $T_g$ ) ของระบบ PEO/MMT และ (PEO)<sub>8</sub>NaSCN/MMT แต่ก็ได้คาดได้ว่า  $T_g$  จะมีค่าลดลงเมื่อผสม MMT เพิ่มขึ้น และจะลดลงต่ำสุดที่ 5wt% หลังจากนั้น  $T_g$  ควรจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อเพิ่มปริมาณของ MMT โดยการลดลงของ  $T_g$  เกิดจากการที่ MMT สามารถลดอันตรกิริยาระหว่างหมู่เอเทอร์และโซเดียมไอออน เมื่อปริมาณ MMT มากขึ้นจะช่วยลดอันตรกิริยาระหว่างชั้นซิลิเกตและเกลือโซเดียมเนื่องจากเกิดการรวมตัวกันเองระหว่างชั้นซิลิเกตเหล่านี้ ในขณะที่หมู่เอเทอร์มีโอกาสเกิดการรวมกลุ่มกับโซเดียมไอออนซึ่งนำไปสู่การเพิ่ม  $T_g$  ของ PEO จากการรวมกลุ่มกันเองไม่เพียงแต่ลดอันตรกิริยาระหว่างชั้นของซิลิเกตและแคตไอออนแต่ยังก่อให้เกิดการกีดขวางการเคลื่อนที่ของสายโซ่พอลิเมอร์ด้วย [Intarakamhang 2005]



รูปที่ 3.6 กราฟระหว่างร้อยละของปริมาณผลึก (% $X_c$ ) และปริมาณ MMT (wt%) ใน PEO/MMT และ (PEO)<sub>8</sub>NaSCN/MMT nanocomposite.

จากผลของ DSC ข้างต้น สามารถอธิบายเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างพอลิเมอร์กับเกลือและแร่ดินเหนียว ได้ 3 แบบ ดังแสดงในรูปที่ 3.7 ซึ่ง Complex I คือ  $\text{Na}^+$  ปรากฏอยู่ในเฟสของ PEO และ Complex III คือ  $\text{Na}^+$  ปรากฏอยู่ในเฟสของแร่ดินเหนียว และ Complex II คือ  $\text{Na}^+$  ปรากฏอยู่ระหว่างเฟสซึ่งมีบทบาทสำคัญในการรักษาเสถียรภาพของทั้งสองเฟสในระดับไมโครเมตร เมื่อปราศจากแร่ดินเหนียว ระบบ (PEO)<sub>8</sub>NaSCN จะเกิดขึ้นเฉพาะแบบ Complex I เท่านั้น และมีแนวโน้มที่จะเปลี่ยนแปลงไปสู่ complex II และ complex III เนื่องจากอันตรกิริยาระหว่าง  $\text{Na}^+$  และชั้นซิลิเกตของแร่ดินเหนียว การเปลี่ยนจาก Complex I เป็น Complex II และ Complex III เนื่องจากโซเดียมไอออนถูกดึงเข้าสู่ชั้นของแร่ดินเหนียวและเหนียวทำให้สายโซ่ PEO มีความยืดหยุ่นสูงและมีความเป็นผลึกสูงอีกด้วย การเติมแร่ดินเหนียวเข้าไปเล็กน้อย (<10 wt%) ทำให้ความเป็นผลึกของ PEO สูงขึ้นเนื่องจากแร่ดินเหนียวทำให้มีเฟสอสัณฐานเพิ่มมากขึ้นและเพราะสายโซ่ PEO มีความยืดหยุ่นมากจึงตกผลึกได้ดี อย่างไรก็ตามเมื่อปริมาณแร่ดินเหนียวเพิ่มมากขึ้น (>10 wt%) จะเป็นผลให้เกิดเป็น complex II และ complex III ขึ้นซึ่งสามารถต้านการเกิดผลึกของ PEO ได้ (โดยเฉพาะ Complex II) เนื่องจากผลของการกีดขวางของอนุภาคแร่ดินเหนียวและนำไปสู่การลดลงของปริมาณผลึก PEO ดังแสดงในรูป 3.6 [Intarakamhang 2005]

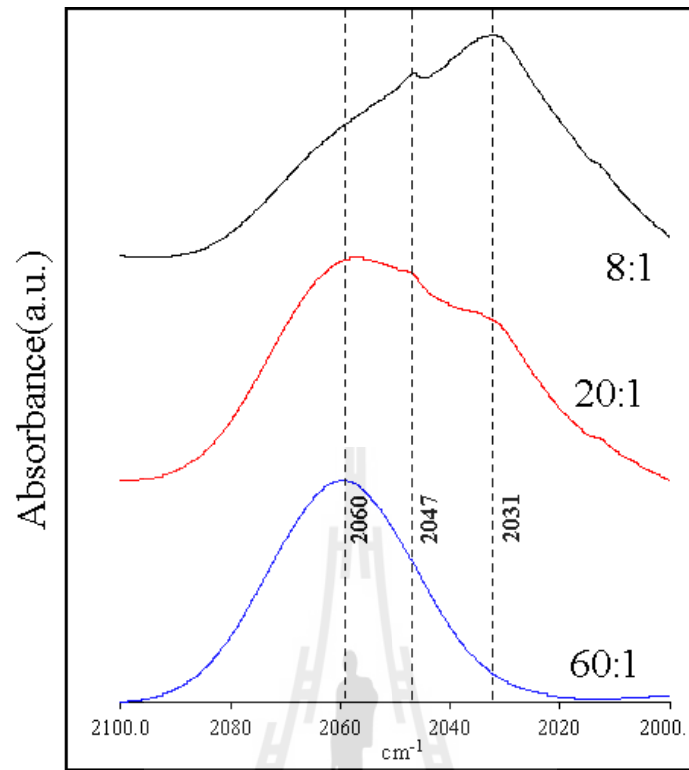


รูปที่ 3.7 แสดงโครงสร้างของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนโดยโซเดียมไอออน ( $\text{Na}^+$ ) กับ (a) polyether chains (complex I), (b) polyether and silicate layers (complex II), (c) silicate layers (complex III) [Intarakamhang 2005].

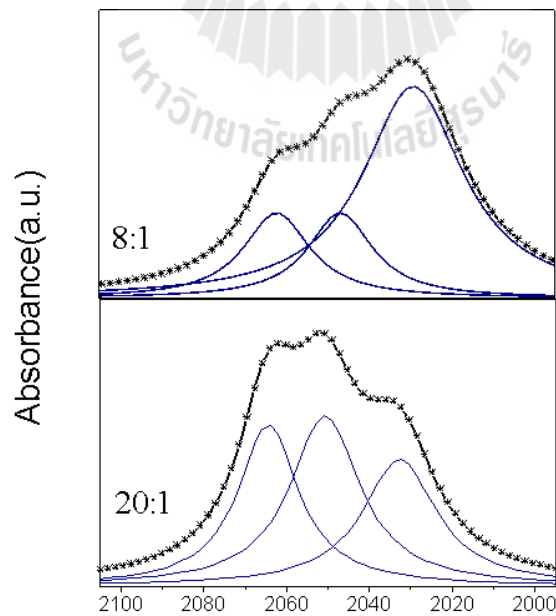
### 3.4 อินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (FT-IR)

#### ระบบ PEO/NaSCN อิเล็กโทรไลต์

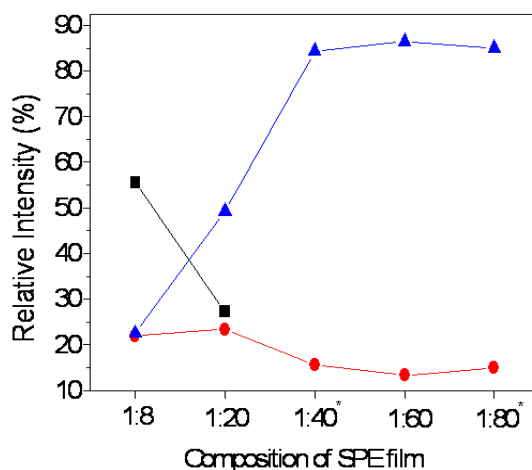
เนื่องจากโหมดการสั่นแบบยืดหดของ  $\text{SCN}^-$  แอนไอออนจะมีความถี่การสั่นที่ขึ้นอยู่กับสิ่งแวดล้อมจึงทำให้ศึกษาปรากฏการณ์การจับกลุ่มกันของเกลือในแต่ละแบบได้ซึ่งจะมีความเกี่ยวข้องกับอัตรานำไฟฟ้าเชิงไอออนของอิเล็กโทรไลต์ รูปที่ 3.8 แสดง FTIR การสั่นของพันธะ CN สำหรับ PEO-NaSCN ของอิเล็กโทรไลต์ ที่ความเข้มข้นของเกลือค่าต่างๆ พีคที่  $2047 \text{ cm}^{-1}$  จะเกี่ยวข้องกับไอออน  $\text{SCN}^-$  อิสระ และ คู่ไอออนที่อยู่แยกกันโดยพอลิเมอร์ ( $\text{Na}^+ \dots \text{SCN}^-$ ) พีคที่  $2060 \text{ cm}^{-1}$  จะแสดงการสั่นของคู่ไอออน ที่อยู่ติดกัน ( $\text{Na}^+ \text{SCN}^-$ ) และ ไดเมอร์ ( $\text{Na}^+ \text{SCN}^- \dots \text{Na}^+ \text{SCN}^-$ ) พีคที่  $2031 \text{ cm}^{-1}$  จะเป็นการสั่นของ  $\text{SCN}^-$  ไอออนที่อยู่ใน (PEO) $8\text{NaSCN}$  และใช้เป็นดัชนีบ่งชี้ในการเกิดรูปผลึกของ (PEO) $8\text{NaSCN}$  ดังนั้น อินฟราเรดสเปกตรานในช่วง  $2000\text{--}2100 \text{ cm}^{-1}$  จึงสามารถนำมาวิเคราะห์เพื่อหาปริมาณสัมพัทธ์ของชนิดไอออนแบบต่างๆ โดยวิธีการแยกสเปกตรา (deconvolution) ดังที่ได้แสดงในรูป 3.9



รูปที่ 3.8 อินฟราเรดสเปกตรัมของระบบ PEO-NaSCN อิเล็กโตรไลต์ที่อัตราส่วนเกลือต่างๆ



รูปที่ 3.9 การแยกแยะการสั่นของพันธะ CN สำหรับระบบ (PEO)20NaSCN และ (PEO)8NaSCN อิเล็กโตรไลต์



รูปที่ 3.10 ตัวอย่างผลการวิเคราะห์ข้อมูลอินฟราเรดสเปกตรัมที่แสดงการเกิดการเกาะตัวของไอออนแบบต่างในระบบ P(EO)*m*NaSCN อิเล็กโตรไลต์ ● : 2047 cm<sup>-1</sup>, ▲ : 2060 cm<sup>-1</sup>, ■ : 2031 cm<sup>-1</sup>.

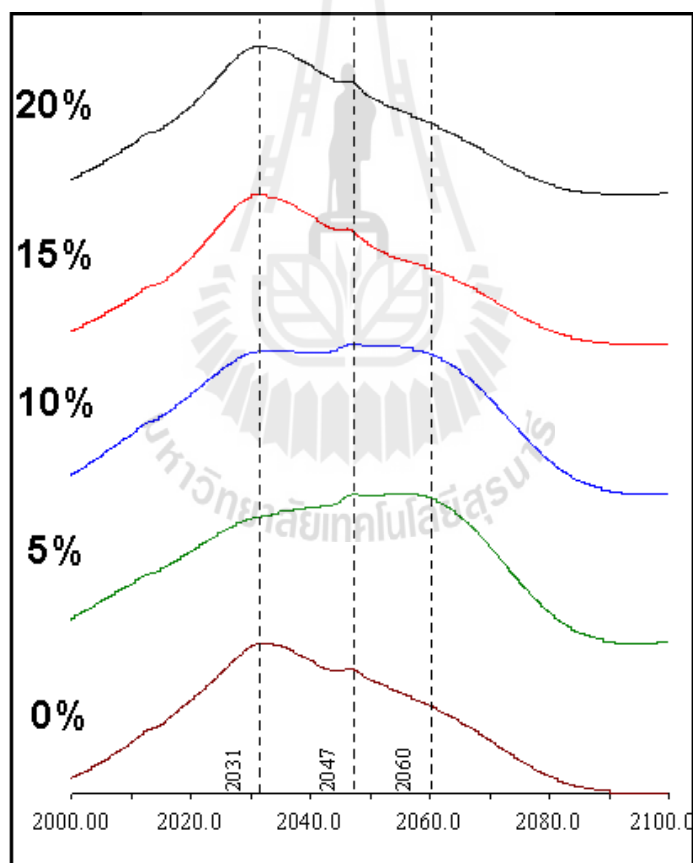
ผลการวิเคราะห์แสดงในรูปที่ 3.10 ซึ่งแสดงปริมาณสัมพัทธ์ร้อยละการเปลี่ยนของเกลือที่ผสมกับพอลิเมอร์ โดยพบว่าร้อยละของไอออนอิสระและคู่ไอออนที่สัมพันธ์กันมีปริมาณลดลงเมื่อความเข้มข้นของเกลือเพิ่มขึ้นซึ่งเป็นที่ทราบกันดีว่าการผสมเกลือลงไป ใน PEO นั้นจะมีผลทำให้ส่วนที่เป็นผลึกเปลี่ยนแปลงไปเป็นเฟสอสัณฐานและทำให้ปริมาณของการเกาะกลุ่มแบบต่างๆของไอออนเปลี่ยนแปลงโดยส่วนที่เป็นแบบเกาะกลุ่มใหญ่เพิ่มขึ้น ในขณะที่แบบไอออนอิสระและคู่ไอออนที่สัมพันธ์กันลดลง ผลการทดลองเสนอว่า (PEO)<sub>8</sub>NaSCN จะเกิดขึ้นโดยทำให้ปริมาณของไอออนอิสระลดลงโดย Na<sup>+</sup> จะถูกล้อมรอบโดยอีเทอร์ออกซิเจนของสายโซ่ PEO และคู่ไอออนจะเพิ่มมากขึ้นในส่วนของ PEO ที่เป็นเฟสอสัณฐาน

#### ระบบ PEO/NaSCN/MMT นาโนคอมพอสิต

เนื่องจากโดยรอบของไอออน SCN<sup>-</sup> สามารถจับกับไอออนโลหะที่ตำแหน่งในโคโรนหรือกำมะถันในรูปแบบสะพานโดยขึ้นอยู่กับชนิดของโลหะ ลักษณะของลิแกนด์ และผลของหมู่เกาะ ดังนั้น การมีอันตรกิริยาในระบบ PEO-NaSCN/MMT นาโนคอมพอสิตจะเกี่ยวข้องกับอันตรกิริยาระหว่างอีเทอร์ออกซิเจนใน PEO กับพื้นผิวของแร่ดินเหนียว MMT และไอออน Na<sup>+</sup> กับแอนไอออน SCN<sup>-</sup> ผลของการผสม MMT กับอิเล็กโตรไลต์ระบบ PEO-NaSCN จะขึ้นอยู่กับสมดุลของอันตร

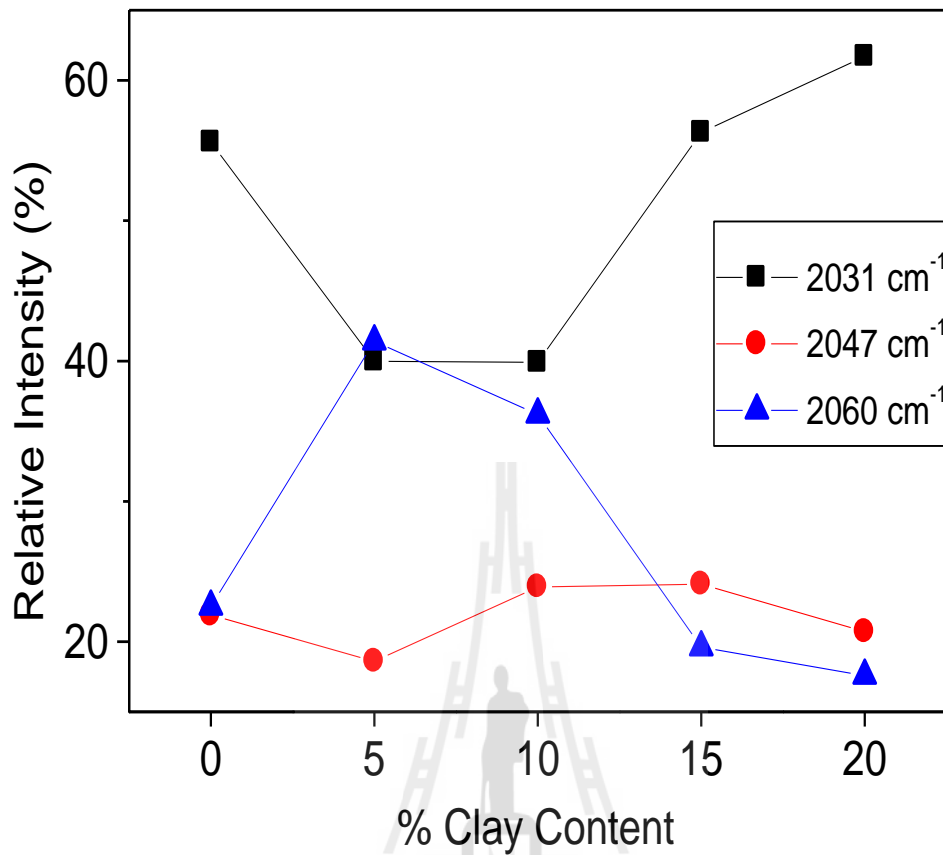
กิริยาระหว่าง MMT กับอิเทอร์ออกซิเจนใน PEO และการแตกตัวของเกลือโดยเฉพาะการจับที่ เกี่ยวข้องกับ SCN- แอนไอออน

รูปที่ 3.11 แสดง FTIR สเปกตรัมของ (PEO)8NaSCN เมื่อเติมแร่ดินเหนียว MMT ค่าต่างๆ สำหรับระบบ (PEO)8NaSCN แถบที่  $2031\text{ cm}^{-1}$  จะเป็นการสั่นของพันธะ CN ในช่วง  $2150 - 2000\text{ cm}^{-1}$  เมื่อเติมแร่ดินเหนียว MMT 15% จะไม่พบการเปลี่ยนแปลงที่สำคัญในสเปกตรัมโดยที่แถบการ สั่น  $2037\text{ cm}^{-1}$  จะใช้เป็นที่บ่งชี้ของการเกิดผลึก (PEO)8NaSCN โดยจะเป็นการสั่นของพันธะ CN ในผลึก (PEO)8NaSCN จากข้อมูลพบว่าความเข้มสัมพัทธ์ของพีคที่  $2060\text{ cm}^{-1}$  (การสั่นของ SCN<sup>-</sup>) จะเพิ่มขึ้นจนถึงปริมาณของดินเหนียว 10 wt% จากนั้นจะลดลงในส่วนของพีค  $2037\text{ cm}^{-1}$  ด้วยแสดง ว่าส่วนที่เป็นผลึกของ (PEO)8NaSCN มีปริมาณลดลง



รูปที่ 3.11 สเปกตรัม FTIR ของ SCN<sup>-</sup> ใน (PEO)8NaSCN/MTM ปริมาณดินเหนียว MMT จะแสดง ในรูปร้อยละโดยน้ำหนักใน (PEO)8NaSCN





รูปที่ 3.12 ความเข้มของพีคสัมพัทธ์สำหรับระบบ (PEO)8NaSCN อิเล็กโตรไลต์ที่มีปริมาณแร่ดินเหนียวค่าต่างๆ

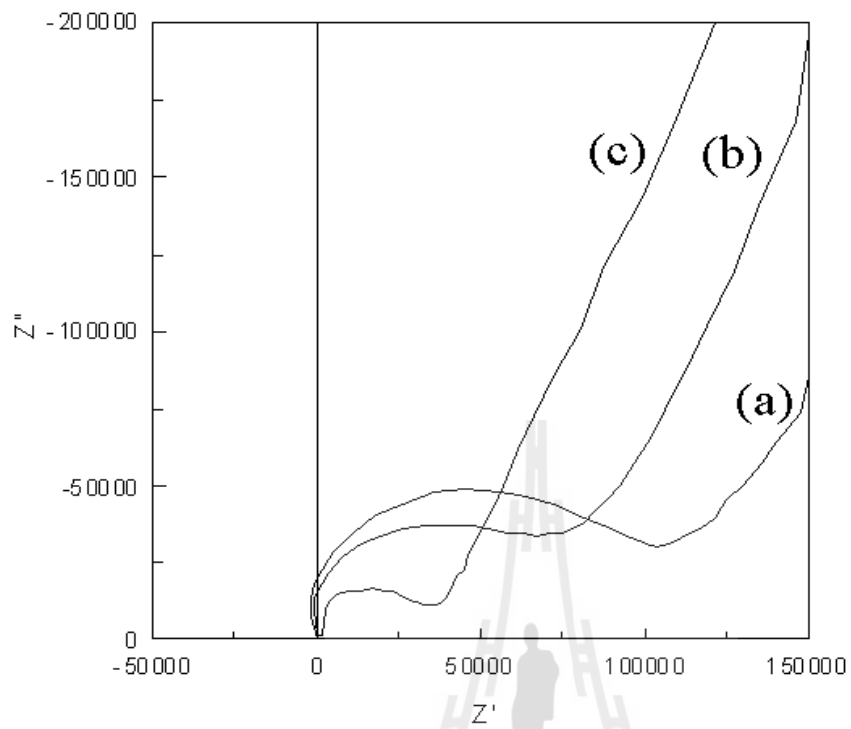
การอธิบายผลของการเติมดินเหนียวต่อการจับกันของไอออนเกลือในระบบ (PEO)8NaSCN อิเล็กโตรไลต์นั้น การวิเคราะห์ได้จากสเปกตรัมในช่วง  $2000-2100 \text{ cm}^{-1}$  ซึ่งจากรูป 3.12 พบว่าเมื่อวิเคราะห์ปริมาณพื้นที่ใต้กราฟของการสั่นที่เลขคลื่น 2031 (ไอออน  $\text{SCN}^-$  ใน (PEO)8NaSCN), 2047 (ไอออน  $\text{SCN}^-$  อิสระ) และ  $2060 \text{ cm}^{-1}$  (คู่ไอออนสัมผัส  $\text{Na}^+ \cdot \text{SCN}^-$ ) ต่อปริมาณแร่ดินเหนียว MMT ที่ผสม พบว่าความเข้มสัมพัทธ์ของ  $2060 \text{ cm}^{-1}$  มีค่าเพิ่มขึ้นในขณะที่ความเข้มของ  $2047 \text{ cm}^{-1}$  ค่อนข้างไม่เปลี่ยนแปลง อย่างไรก็ตาม ความเข้มของ  $2031 \text{ cm}^{-1}$  จะมีค่าลดลงเมื่อผสมแร่ดินเหนียวในช่วง 0-10% หลังจากนั้นจะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของ MMT มากขึ้นมากกว่า 10% สำหรับ (PEO)8NaSCN อิเล็กโตรไลต์ที่มีแร่ดินเหนียวสูงมากกว่า 5% ความเข้มของ  $2060 \text{ cm}^{-1}$  จะลดลงในขณะที่  $2031 \text{ cm}^{-1}$  เพิ่มขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากดินเหนียวที่ผสมเข้าไปจะทำให้ความสามารถในการละลายของ PEO ลดลงโดยเป็นผลมาจากอันตรกิริยาระหว่าง PEO, MMT และ NaSCN โดยการสั่นที่  $2060 \text{ cm}^{-1}$  เกี่ยวข้องกับเฟสอสัณฐานของ PEO ดังนั้น ผลของการเติม MMT ต่อการเกาะกลุ่มกันของไอออนใน PEO-

NaSCN อิเล็กโทรไลต์จะเป็นผลมาจากการเปลี่ยนรูปของเฟสผลึกใน PEO ผลเหล่านี้ทำให้คาดได้ว่าการเติมดินเหนียว MMT เข้าไปใน (PEO)<sub>8</sub>NaSCN อิเล็กโทรไลต์ในปริมาณที่เหมาะสมจะช่วยให้วัสดุมีปริมาณเฟสที่เป็นผลึกลดลงและส่งผลให้มีค่าการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้นได้

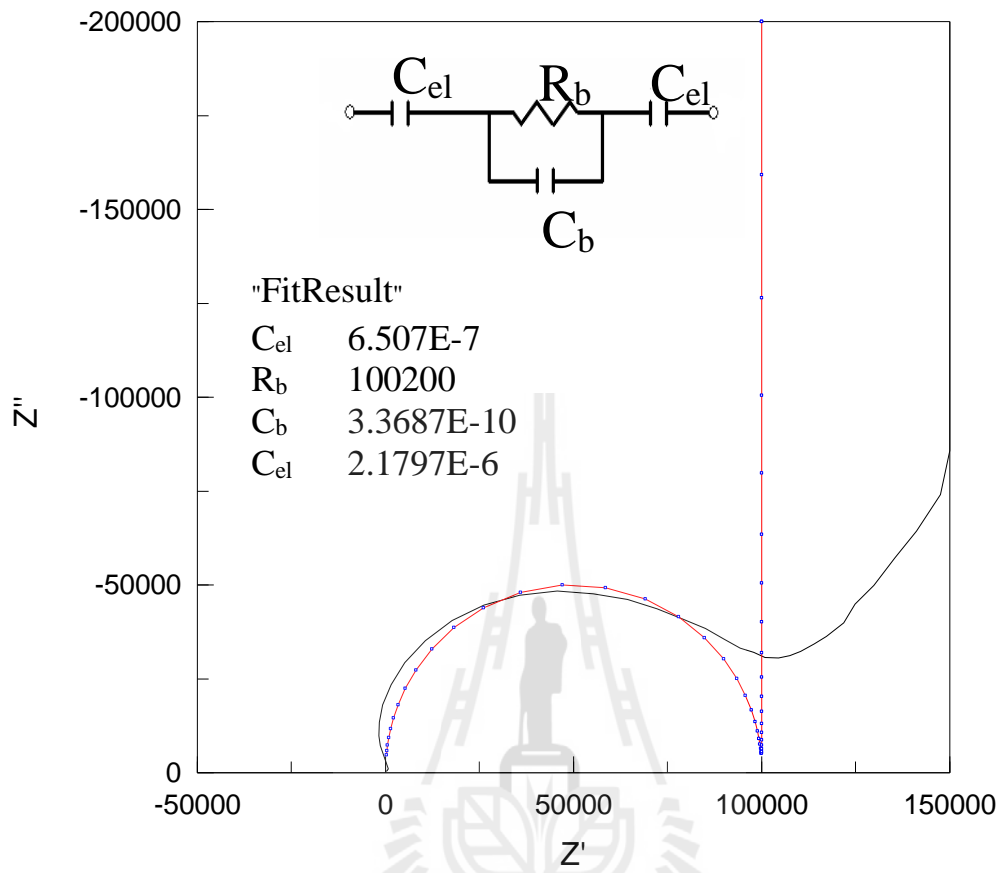
### 3.5 การวิเคราะห์การนำไฟฟ้าโดยเทคนิคอิมพีแดนซ์ (Impedance Analyzer)

สมบัติการนำไฟฟ้าเชิงไอออนทำได้โดยการใช้เครื่องโซลาร์ตรอน 2610 โดยตัวอย่างจะถูกวางในตำแหน่งกึ่งกลางระหว่างสองขั้วไฟฟ้าสแตนเลส ความหนาของชิ้นงานที่เป็นแผ่นฟิล์มอยู่ในช่วง 0.03-0.08 มิลลิเมตร และทดลองที่อุณหภูมิห้อง ภายใต้สัญญาณ AC ในช่วงความถี่ 10 MHz ถึง 1 Hz แผนภาพความต้านทานแบบ Cole-Cole แสดงดังรูปที่ 3.13 ซึ่งประกอบด้วยครึ่งวงกลมที่มีความถี่ต่ำ ตามด้วยหางที่มีความถี่สูง ภาพครึ่งวงกลมจะแทนผลของการนำไฟฟ้าโดยไอออนจาก NaSCN จุดตัดของครึ่งวงกลมที่แกน  $Z'$  ที่ความถี่ต่ำจะให้ค่าความต้านทานซึ่งสามารถแปลงเป็นค่าการนำไฟฟ้าจำเพาะได้โดยจะอยู่ในช่วง  $10^{-5}$ - $10^{-7}$  S/cm ที่อุณหภูมิห้อง รูปที่ 3.13 แสดงผลที่ได้สำหรับระบบ PEO-NaSCN และ PEO/MMT/NaSCN ซึ่งพบว่าเมื่อเติมดินเหนียว 15%MMT ลงใน (PEO)<sub>8</sub>NaSCN, จะทำให้ค่าการนำไฟฟ้าสูงขึ้น

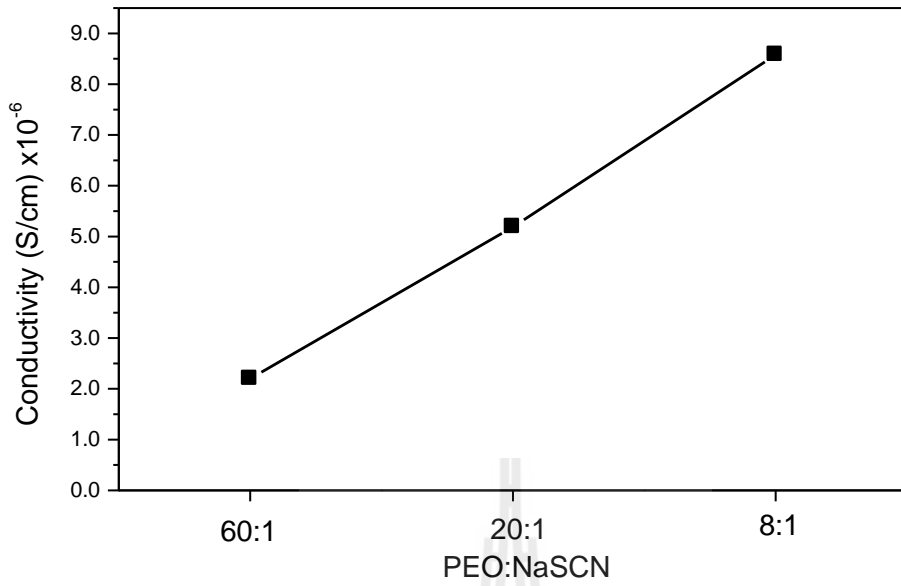
รูปที่ 3.14 แสดงแผนภาพอิมพีแดนซ์ของ (PEO)<sub>60</sub>NaSCN อิเล็กโทรไลต์ ข้อมูลการทดลองสามารถฟิตกับแบบจำลอง RC ได้ดังรูปตัวเก็บประจุที่ต่ออนุกรมกับตัวต้านทานที่คร่อมกับตัวเก็บประจุ โดย ค่าความต้านทาน  $R_0$  ค่าความต้านทาน อันเนื่องมาจากไอออนที่หาจากจุดตัดแกนนอน แผนภาพ cole-cole จากค่า  $R_b$  และขนาดของตัวอย่างอิเล็กโทรไลต์ ค่าการนำไฟฟ้าไอออนหาได้โดย  $\sigma = l/R_b A$  (เมื่อ  $l$  และ  $A$  คือ ความหนาของฟิล์มและพื้นที่ ตามลำดับ ข้อมูลดังตาราง 3.5)



รูปที่ 3.13 แผนภาพแสดงอิมพีแดนซ์ของพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์ระบบ (a) (PEO)60NaSCN, (b) (PEO)8NaSCN และ (c) (PEO)8NaSCN/15%MMT ที่อุณหภูมิ 30 °C



รูปที่ 3.14 แผนภาพอิมพีแดนซ์และการฟิตโดยสมการจากแบบจำลอง RC ของพอลิเมอร์อิเล็กโตรไลต์ระบบ (PEO)60NaSCN ค่าความต้านทาน  $R_b$  หาได้จากจุดตัดแกนอนของครึ่งวงกลม

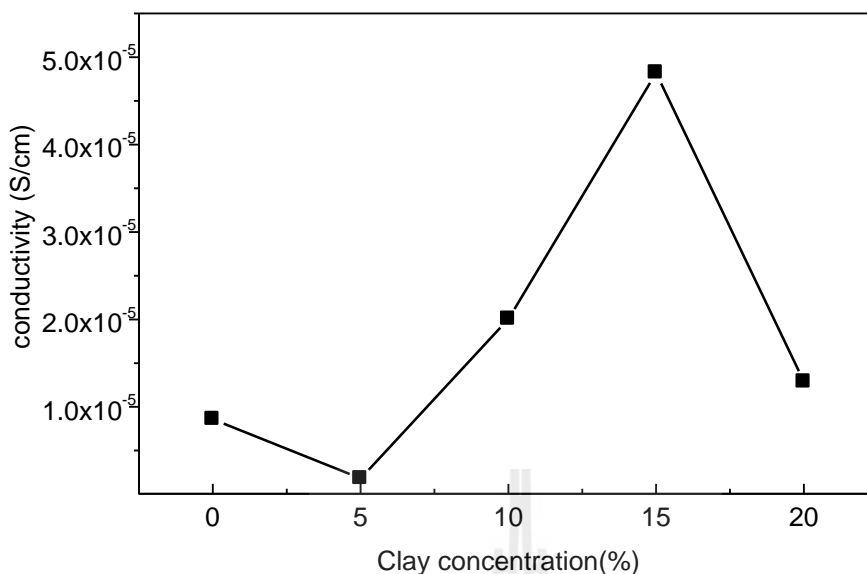


รูปที่ 3.15 ค่าการนำไฟฟ้าเชิงไอออนของ PEO:NaSCN ที่อัตราส่วนอีเทอร์ออกซิเจนต่อเกลือค่าต่างๆ

ตารางที่ 3.5 ความหนาของตัวอย่าง ค่าความต้านทาน ( $R_b$ ) และค่าการนำไฟฟ้า

ตัวอย่าง	ความหนา (mm)	$R_b$ (ohm)	Conductivity(S/cm)
(PEO)8NaSCN	0.090	66285	8.58E-06
(PEO)20NaSCN	0.030	43422	5.19E-06
(PEO)60NaSCN	0.045	100200	2.22E-06
(PEO)8NaSCN/5%MMTP	0.035	145890	1.80E-06
(PEO)8NaSCN/10%MMT	0.030	11251	2.00E-05
(PEO)8NaSCN/15%MMT	0.040	6238	4.82E-05
(PEO)8NaSCN/20%MMT	0.080	46720	1.29E-05

\* ความหนาของตัวอย่างวัดโดยใช้ไมโครมิเตอร์

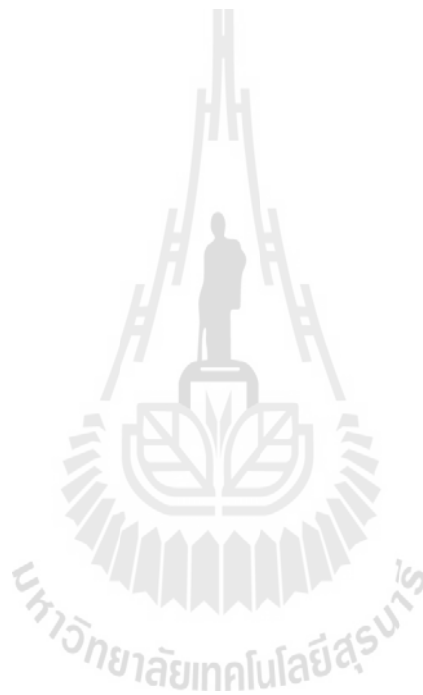


รูปที่ 3.16 ค่าการนำไฟฟ้าเชิงไอออนของ (PEO)<sub>8</sub>NaSCN นาโนคอมพอสิต เมื่อเติมดินเหนียวในปริมาณต่างๆ

ตารางที่ 3.5 และรูปที่ 3.15 แสดงค่าการนำไฟฟ้าเชิงไอออนของ (PEO)<sub>n</sub>NaSCN อิเล็กโทรไลต์ที่ความเข้มข้นของเกลือค่าต่างๆ แนวโน้มที่พบ คือ ค่าการนำไฟฟ้าจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของเกลือเพิ่มขึ้นจนถึงอัตราส่วนพอลิเมอร์ต่อเกลือเท่ากับ 8:1 ซึ่งเป็นผลมาจากการมีจำนวนของไอออนอิสระเพิ่มมากขึ้นจากการแตกตัวของเกลือ จากนั้นเมื่อเพิ่มปริมาณเกลือมากขึ้นค่าการนำไฟฟ้าจะลดลง

รูปที่ 3.16 แสดงค่าการนำไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลงไปเมื่อผสมดินเหนียวเข้ากับ (PEO)<sub>8</sub>NaSCN อิเล็กโทรไลต์ โดยค่าการนำไฟฟ้าจะสูงขึ้นตามปริมาณของดินเหนียวที่ผสมเข้าไปในอิเล็กโทรไลต์จนถึงค่าประมาณ 15 wt%. จากนั้น ค่าการนำไฟฟ้าจะลดลงอย่างรวดเร็วเมื่อปริมาณดินเหนียวเพิ่มขึ้น ปรากฏการณ์ดังกล่าวสามารถอธิบายได้ ดังนี้ เนื่องจากพื้นผิวของดินเหนียวเป็นชั้นซิลิเกตที่มีประจุลบที่มีอันตรกิริยากับไอออนโซเดียม และดินเหนียวจะไปรบกวนอันตรกิริยาระหว่างไอออนบวกและลบของเกลือ ปริมาณของดินเหนียวที่มากเกินไปจะส่งผลให้ระบบมีความหนืดสูงขึ้น และจำกัดการเคลื่อนที่ของประจุบวกและส่งผลให้การนำไฟฟ้าเชิงไอออนโดยรวมมีค่าลดลง ซึ่งเป็นไปตามทฤษฎีที่ใช้อธิบายค่าการนำไฟฟ้าเชิงไอออนซึ่งเสนอว่าค่าดังกล่าวจะขึ้นอยู่กับจำนวนของไอออนนำไฟฟ้า ( $n_i$ ) ในระบบและความสามารถในการเคลื่อนที่ ( $\mu_i$ ) ของไอออนแต่ละชนิด การเติมดินเหนียวจะช่วยเพิ่มจำนวนแอนไอออนอิสระ (เพิ่ม  $n_i$ ), ในขณะที่ความสามารถในการเคลื่อนที่

ของไอออนลดลง (ลด  $\mu_i$ ) ซึ่งเป็นผลจากความหนืดของวัสดุพอลิเมอร์นาโนคอมพอสิตสูงขึ้นตามปริมาณของดินเหนียว ปัจจัยทั้งสองจะมีผลตรงข้ามกันและแข่งขันกัน โดยเหตุนี้การผสมดินเหนียวในปริมาณที่เหมาะสมจะสามารถทำให้ได้ค่าการนำไฟฟ้าสูงสุด สำหรับระบบ (PEO)<sub>8</sub>NaSCN ที่มีค่าการนำไฟฟ้าสูงสุดนั้น พบว่าเมื่อผสมดินเหนียวจำนวน 15 wt% จะช่วยเพิ่มค่าการนำไฟฟ้าสูงสุดโดยมีค่าเพิ่มขึ้น 5 เท่า ถึงแม้ว่าค่าการนำไฟฟ้าจะดูเพิ่มขึ้นไม่สูงนัก แต่การผสมดินเหนียวลงไปในพอลิเมอร์อิเล็กโตรไลต์ให้เป็นวัสดุนาโนคอมพอสิตจะมีข้อดี คือ สมบัติเชิงกลของวัสดุที่ได้จะดีขึ้น



## บทที่ 4

### บทสรุป

โครงการวิจัยนี้ได้ศึกษาโครงสร้าง อันตรกิริยา สมบัติทางความร้อนและการนำไฟฟ้าเชิงไอออนของสารอิเล็กโตรไลต์ระบบพอลิเมอร์นาโนคอมพอสิต โดยระบบที่ศึกษาคือพอลิเอทิลีนออกไซด์/เกลือโซเดียมไทโอไซยานาต/มอนต์โมริลโลไนต์ ที่อัตราส่วนอีเทอร์ออกซิเจนต่อเกลือเท่ากับ 8 ต่อ 1 โดยเป็นอัตราส่วนที่ทำให้มีค่าการนำไฟฟ้าเชิงไอออนสูงสุด หรือ (PEO)<sub>8</sub>NaSCN/MMT เมื่อ PEO, NaSCN, MMT ทำหน้าที่เป็นพอลิเมอร์ตัวกลาง, ประจุไอออน และแร่ดินเหนียว Montmorillonite ตามลำดับ งานวิจัยนี้เริ่มจากการใช้เทคนิคการจำลองแบบโมเลกุลด้วยคอมพิวเตอร์เพื่อศึกษาโครงสร้างพอลิเมอร์โดยใช้ทฤษฎีไอโซเมอร์เชิงโครงสร้าง (RIS) ในการทำนายสมบัติเชิงโครงสร้างของพอลิเมอร์ เช่น ขนาดของโมเลกุล ค่าไดโพลโมเมนต์และสัมประสิทธิ์สมบัติเชิงโครงสร้างที่ขึ้นกับอุณหภูมิและได้นำการจำลองด้วยคอมพิวเตอร์มาศึกษาระบบพอลิเมอร์อิเล็กโตรไลต์เพื่อศึกษาโครงสร้างระดับอะตอมของการจับกันระหว่างพอลิเมอร์กับไอออนเกลือ

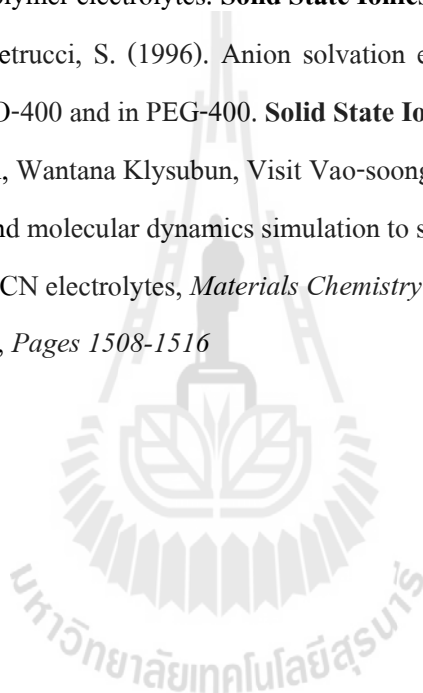
จากนั้นเป็นการทดลองเพื่อศึกษาระบบอิเล็กโตรไลต์นาโนคอมพอสิต (PEO)<sub>8</sub>NaSCN/yMMT ซึ่ง y คือปริมาณของดินเหนียวที่ผสมในพอลิเมอร์อิเล็กโตรไลต์โดยมีค่าตั้งแต่ร้อยละ 0 ถึง 20 โดยน้ำหนัก ได้ศึกษาโครงสร้างและสมบัติของวัสดุพอลิเมอร์อิเล็กโตรไลต์นาโนคอมพอสิตนี้โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD), การวิเคราะห์เชิงความร้อน (DSC), อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FTIR), และการวิเคราะห์การนำไฟฟ้าเชิงไอออน (Impedance Analyzer) จากผลของ DSC และ XRD พบว่าร้อยละความเป็นผลึกของพอลิเมอร์ลดลงเมื่อเติมแร่ดินเหนียวลงไป ข้อมูล FTIR จะบอกถึงการเกิดอันตรกิริยาแบบแข่งขันระหว่าง PEO/NaSCN และ PEO/MMT กล่าวคือเมื่อเติม MMT จะทำให้การแตกตัวของเกลือเพิ่มขึ้นและเพิ่มจำนวนไอออนอิสระในระบบทำให้ค่าการนำไฟฟ้าของ (PEO)<sub>8</sub>NaSCN/MMT มีค่าสูงกว่า (PEO)<sub>8</sub>NaSCN ประมาณ 5 เท่า การเติมดินเหนียวประมาณร้อยละ 15 โดยน้ำหนักจะทำให้มีค่าการนำไฟฟ้าของ (PEO)<sub>8</sub>NaSCN/MMT สูงสุดซึ่งเป็นผลจากปัจจัยทั้งสอง คือ ดินเหนียวทำให้การแตกตัวของเกลือมากขึ้นแต่ทำให้วัสดุมีความหนืดสูงขึ้น ดังนั้น จะมีปริมาณดินเหนียวที่เหมาะสมที่สุดค่าหนึ่งที่ทำให้มีค่าการนำไฟฟ้าสูงสุด



## บรรณานุกรม

1. Abe, A., Furuya, H., Mitra, M. K. and Hiejima, T. (1998). The polyoxyethylene chain on the origin of its conformational flexibility. **Comp. Computational and Theoretical Polymer Science**. 8: 253.
2. Alexandre, M., Dubois, P. (2000). Polymer-layer silicate nanocomposites: Preparation, Properties and Uses of A New Class Materials. **Mater. Sci. Eng., R**. 28: 1-63.
3. Armand, M. B. (1979). **Fast Ion Transport in Solids**. Elsevier North-Holland. Quoted in Puatrakul, T. (2000). **Studies of Ionic Conductivity of Uniaxially Stretched Polymer Electrolytes Films**. Ph.D. Thesis, University of Arkron, USA.
4. Chaodamrongsakul, J. (2003). **Structure and Properties of Solid Polymer Electrolyte : Poly(Ethylene Oxide)/Salt system**. M. Sc. Dissertation, Suranaree University of Technology, Thailand.
5. Chintapalli, S. (1996). **Structural characterization of polymer – salt complexes and the role of plasticizers in ionic transport**. Ph. D. Dissertation, University of Oklahoma Graduate College, USA.
6. Chen, H. W., Chiu, C. Y., Wu, H. D., Shen, I. W., Chang, F. C. (2002). Solid state electrolyte nanocomposites based on poly(ethylene oxide), poly(oxypropylene) diamine, mineral clay and lithium perchlorate. **Polymer**. 43: 5011.
7. Giannelis, E. P., Krishnamoorti, R., Manias, E. (1999). Polymer-Silicate Nanocomposites: Model Systems for Confined Polymers and Polymer Brushes. **Adv. Polym. Sci**. 138: 108-147.
8. Gray, F. M. (1997). **Polymer Electrolytes**. London: The Royal Society of Chemistry.
9. Quartarone, E., Mustarelli, P., Magistris, A. (1998). PEO – based composite polymer electrolytes. **Solid State Ionics**. 110: 1-14.
10. Preechatiwong, W. and Schultz, J. M., (1996). Electrical conductivity of poly(ethylene oxide)-alkali metal salts systems and effects of mixed salts and mixed molecular weights. **Polymer** 37: 5109 – 5116.
11. Rhodes, C. P., Frech, R. (2001). Vibrational Study of the Polymer Electrolyte Poly(ethylene oxide):LiAsF<sub>6</sub>. **Macromolecules**. 34: 1365.

12. Ruiz, E. and Aranda P. (1992). Poly(ethylene oxide)-Silicate Intercalation Materials. **Chem. Mater.** 4: 1395.
13. Simon, G. P., Shen, Z. and Cheng, Y. B (2002). Comparison of solution intercalation and melt intercalation of polymer–clay nanocomposites. **Polymer.** 43: 4251.
14. Sireerat Intarakamhang (2005). Structure, interaction and thermal behavior in electrolytes of polyethylene oxide/sodium thiocyanate/montmorillonite nanocomposites, Master Thesis, Suranaree University of Technology.
15. Wang, J., Zhang, H., Xuan X. and Wang, H. (2003). FT-IR investigations of ion association in PEO-MSCN (M=Na,K) polymer electrolytes. **Solid State Ionics.** 164: 73.
16. Xu, M., Eyring, E. M., Petrucci, S. (1996). Anion solvation effects in polymer-electrolytes: NaSCN and LiSCN in PEO-400 and in PEG-400. **Solid State Ionics.** 83: 293.
17. Jittima Chaodamrongsakul, Wantana Klysubun, Visit Vao-soongnern, Application of X-ray absorption spectroscopy and molecular dynamics simulation to study the atomistic solvation structure of tetraglyme:KSCN electrolytes, *Materials Chemistry and Physics, Volume 143, Issue 3, 14 February 2014, Pages 1508-1516*



## ประวัตินักวิจัย

ดร.วิศิษฐ์ แววสูงเนิน เกิดที่ อำเภอด่านขุนทด จังหวัดนครราชสีมา ได้รับการศึกษาชั้นประถมศึกษาที่โรงเรียนพงษ์ศิริวิทยาและมัธยมศึกษาตอนต้นที่โรงเรียนมัธยมด่านขุนทด จากนั้นได้ผ่านการคัดเลือกให้รับทุนโครงการพัฒนาและส่งเสริมผู้มีความสามารถพิเศษทางวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี (พสวท) และได้เดินทางไปศึกษาต่อระดับมัธยมศึกษาตอนปลายที่โรงเรียนแก่นนครวิทยาลัยจนจบมัธยมศึกษาปีที่ 6 หลังจากนั้นจึงเข้าศึกษาต่อระดับอุดมศึกษาที่คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น โดยเลือกสาขาเคมีเป็นวิชาเอก จบการศึกษาระดับปริญญาตรีด้วยเกียรตินิยมอันดับ 1 ในปี พ.ศ. 2537 และได้เดินทางไปศึกษาต่อที่ประเทศสหรัฐอเมริกาด้วยทุนโครงการพสวท. โดยเลือกศึกษาที่สาขาวิชา Polymer Science มหาวิทยาลัย Akron มลรัฐ Ohio จนจบการศึกษาระดับปริญญาเอกในปี 2542 ได้เดินทางกลับประเทศไทยในปีเดียวกันและเริ่มปฏิบัติงานที่สาขาวิชาเคมี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี จังหวัดนครราชสีมา โดยรับผิดชอบการสอนและเป็นอาจารย์ที่ปรึกษานักศึกษาทั้งระดับปริญญาตรีและบัณฑิตศึกษา ต่อมาในปี 2546 จึงได้เดินทางไปทำวิจัยเพิ่มเติมทางด้านการจำลองแบบโมเลกุลของระบบพอลิเมอร์ผสมและบล็อกโคพอลิเมอร์ที่ภาควิชา Material Science and Engineering, Seoul National University, South Korea เป็นเวลา 6 เดือน

งานวิจัยหลักที่สนใจจะเกี่ยวข้องกับเคมีเชิงฟิสิกส์ของพอลิเมอร์ การจำลองแบบโมเลกุลและเคมีคำนวณ นอกจากนี้ยังได้เริ่มทำงานวิจัยประยุกต์ 2 หัวข้อ ได้แก่ การศึกษาพอลิเมอร์อิเล็กโตรไลต์และพอลิเมอร์นาโนคอมพอสิตเพื่อใช้เป็นสารอิเล็กโตรไลต์ในแบตเตอรี่และการศึกษาพอลิเมอร์ไมเซลล์เพื่อใช้ในการขนส่งยาในร่างกาย นอกจากนี้ยังมีผลงานการเขียนหนังสือ 1 เล่ม คือ เคมีเชิงฟิสิกส์ของพอลิเมอร์ เพื่อใช้ประกอบการสอนวิชาหัวข้อเลือกสรรทางเคมีเชิงฟิสิกส์ที่มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

## ภาคผนวก

Jittima Chaodamrongsakul, Wantana Klysubun, Visit Vao-soongnern, Application of X-ray absorption spectroscopy and molecular dynamics simulation to study the atomistic solvation structure of tetraglyme:KSCN electrolytes, *Materials Chemistry and Physics*, Volume 143, Issue 3, 14 February 2014, Pages 1508-1516

Journal of Non-Crystalline Solids 379 (2013) 21–26



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Journal of Non-Crystalline Solids

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jnoncrysol](http://www.elsevier.com/locate/jnoncrysol)



### A combined molecular dynamic simulation and X-ray absorption spectroscopy to investigate the atomistic solvation structure of cation in poly(vinyl alcohol):potassium thiocyanate (KSCN) solid electrolytes



Jittima Chaodamrongsakul<sup>a</sup>, Kesorn Merat<sup>a</sup>, Wantana Klysubun<sup>b</sup>, Visit Vao-soongnern<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Laboratory of Computational and Applied Polymer Science (LCAPS), School of Chemistry, Institute of Science, Suranaree University of Technology, Thailand

<sup>b</sup> Synchrotron Light Research Institute (Public Organization), Nakhon Ratchasima, Thailand

#### ARTICLE INFO

##### Article history:

Received 5 May 2013

Received in revised form 26 July 2013

Available online xxxxx

##### Keywords:

KSCN;

Poly(vinyl alcohol);

EXAFS;

Molecular dynamic simulation and MD-EXAFS

#### ABSTRACT

Molecular dynamic (MD) simulation and extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) spectroscopy were combined to investigate the atomistic solvation structures of poly(Vinyl Alcohol):potassium thiocyanate (PVA:KSCN) solid electrolytes. The radial distribution functions (RDFs) calculated from MD simulation with COMPASS forcefield give structural parameters such as K<sup>+</sup>-O and K<sup>+</sup>-H distances, coordination numbers (N) and Debye-Waller factor (only from configurational disorder part). For PVA:KSCN (K<sup>+</sup>:O molar ratio = 1:20) system, the RDFs of the first solvation shell around K<sup>+</sup> ions consist mainly of oxygen atoms from PVA chain with an average K<sup>+</sup>-O distance and coordination number (N) of 2.57 Å and 4.8 atoms, respectively. A direct comparison between MD-EXAFS and experimental EXAFS spectra gives an overall good agreement for both frequency and amplitude of the oscillations over the wide k range (2.0 < k < 11.0 Å<sup>-1</sup>). Agreement in the frequencies of oscillations implies that the K<sup>+</sup>-O distances from experiment and simulation data are almost the same. However, the experimental EXAFS spectra have a broader peak compared to the MD-EXAFS spectra. The Debye-Waller factor determined from MD-EXAFS (0.0183 Å<sup>2</sup>) is smaller than that of the experimental spectra (0.0204 Å<sup>2</sup>).

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

#### 1. Introduction

In recent years, extensive research efforts have been devoted to the development of amorphous polymeric materials with high ionic conductivity at room temperature as well as good mechanical, optical and thermal properties. The main aim to use these polymer solid electrolytes is in rechargeable solid polymer batteries which have some advantages over conventional batteries for their light weight, flexible media, thin film shape, non-toxic components, etc. The electrical and optical properties of polymer solid electrolytes can be suitably modified by an addition of dopants depending on their reactivity with the host matrix. These materials usually consist of alkali metal salt complexes with solid polar polymer, such as poly(ethylene oxide) (PEO), poly(propylene oxide) (PPO), poly(vinyl alcohol) (PVA), etc. Although PEO-based electrolytes can form a dimensionally stable film, their ionic conductivity at an ambient temperature is only in the range of 10<sup>-7</sup> to 10<sup>-8</sup> S cm<sup>-1</sup>. This is too small for an application in electrochemical devices. Besides PEO, PVA is one of the possible host materials used for solid polymer electrolytes. PVA is also one of the most important polymeric materials that has many applications in industries and is relatively low cost. Most of the commercial PVA samples have been prepared by hydrolyzing the poly(vinyl acetate).

Due to the presence of hydroxyl groups, there are extensive hydrogen bonds between PVA chains. This results in a high melting point and good mechanical stability. The ionic conductivity of PVA mixed with inorganic acids was reported by Vargas et al. [1]. The small amount of water in the PVA based electrolyte could enhance the ionic conductivity while preserving dimensional stability of this solid electrolyte.

Various methods have been employed to investigate the structure of polymer-salt electrolytes. Ultimately the objective is to understand how the structures (both macroscopic and molecular) of these polymer-salt complexes are related to their behaviours particularly in terms of their ionic conductivity. The ionic conductivity of polymer electrolyte is due mainly to cation and anion charge carriers in polymer matrix. Ionic mobility can be enhanced by segmental motions of polymer chains, mainly localized to their amorphous portion. For example, in PVA:KOH electrolyte [2,3], it possesses the ionic conductivity level of 10<sup>-2</sup> to 10<sup>-4</sup> S cm<sup>-1</sup> at room temperature, which highly depends on the composition of salt to polymer molar ratio in the electrolyte. X-ray diffraction (XRD) analysis reveals that KOH can disrupt the crystalline nature of PVA-based polymer electrolytes and convert them to amorphous phase, which enhances the ionic conductivity of these complexes. For an initial step to better understand ionic conductivity of this polymer solid electrolyte material, a detailed insight for the structure and property of the solvation structure of molecules surrounded by ions should be one of the important keys in material development for future

\* Corresponding author. Tel.: +66 44 224 637; fax: +66 44 224 648.  
E-mail address: [visit@sc.tu.su.ac.th](mailto:visit@sc.tu.su.ac.th) (V. Vao-soongnern).