DEVELOPMENT OF POLYTHIOPHENE/ZEOLITE COMPOSITES AS H_2 SENSOR

Kanuengnit Thuwachaosuan

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
2006

ISBN 974-9937-89-9

Thesis Title:	Development of Polythiophene/Zeolite Composites as H_2 Sensors
By:	Kanuengnit Thuwachaosuan
Program:	Polymer Science
Thesis Advisors:	Assoc. Prof. Anuvat Sirivat
	Prof. Johannes W.Schwank
	Asst. Prof. Ratana Rujiravanit

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

Nantaya Yanumet ..... College Director

(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Thesis Committee:

..... (Assoc. Prof. Anuvat Sirivat)

..... (Asst. Prof. Ratana Rujiravanit)

..... (Prof. Johannes W.Schwank)

..... (Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit)

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

490359

ABSTRACT

4772006063: Polymer Science Program
Kanuengnit Thuwachaosuan: Development of Polythiophene/Zeolite Composites as H_2 Sensor
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Anuvat Sirivat, Asst. Prof. Ratana Rujiravanit and Prof. Johannes W.Schwank 157 pp.
ISBN 974-9937-89-9
Keywords: Polythiophene/Gas sensor/Conductive Polymer/ZeoliteL, Zeolite Mordenite, Zeolite Beta

Poly(3-thiopheneacetic acid), P3TAA, was chemically synthesized via an oxidation polymerization and doped with perchloric acid to improve its conductivity. Using P3TAA as the matrix, composites were fabricated with zeolites through dry mixing and their interaction with H_2 was investigated. Zeolite L (L), Mordenite (MOR) and Beta (BEA) were chosen in our study. The electrical conductivity sensitivity toward H_2 was investigated for the effects of zeolite type, zeolite content, cation type, and cation concentration. The negative electrical conductivity response and sensitivity appeared when exposed to H_2. The weaker interaction exists between H_2 and the polaron or the bipolaron species than the interaction between N_2 and the active sites of Pth_200:1. At 20 %v/v of L, MOR and BEA dispersed in the P3TAA matrix, the electrical conductivity sensitivity increased with decreasing Al content due to the reduced interaction with H_2 and the greater interaction between H_2 and the active sites on the polymer chain. The higher electronegativity and smaller ionic radius of Li^+ loaded in MOR caused the lowering of electrical conductivity sensitivity than those of Na^+ and K^+. Na^+ was loaded in zeolite L at 0, 10, 20, 30 and 50 mole%, the electrical conductivity sensitivity increased with increasing Na^+ content up to 30 mole% and decreased beyond that. For the effect of zeolite content, 20 %v/v of MOR composite possesses the highest sensitivity values. The reduction of sensitivity values from 20 to 50 %v/v arises from the diminishing active sites available for the interaction between H_2 and the polaron or the bipolaron species.

บทคัดย่อ

นางสาว คนึงนิจ ธุวะชาวสวน : การปรับปรุงความสามารถในการตรวจวัดปริมาณไฮโดรเจนก๊าซของพอลิทิโอฟีนอะซิติกแอซิดโดยการผสมกับซีโอไลท์ (Development of Polythiophene/Zeolite Composites as H_2 Sensor) อ. ที่ปรึกษา: รศ.ดร. อนุวัฒน์ ศิริวัฒน์ รศ.ดร. รัตนา รุจิระวะนิต และ ศ.ดร. โจฮานเนส ดับบลิว ชแวงค์ 157 หน้า ISBN 974-9937-89-9

พอลิทิโอฟีนอะซิติกแอซิดถูกสังเคราะห์ขึ้นโดยวิธีพอลิเมอร์ไรเซชันแบบออกซิเดชันและเพิ่มความสามารถทางการนำไฟฟ้าด้วยการเติมกรดไฮโดรคลอลิก เพื่อปรับปรุงความสามารถทางการนำไฟฟ้าของพอลิทิโอฟีน พอลิทิโอฟีนผสมกับซีโอไลท์ด้วยการบดผสมโดยมีพอลิทิโอฟีนเป็นเมทริกซ์ เพื่อใช้ในการทดลองตัวจับวัดก๊าซไฮโดรเจน ความว่องไวของการตรวจจับก๊าซไฮโดรเจนโดยการสังเกตความสามารถทางการนำไฟฟ้า เมื่อมีปัจจัยของชนิดซีโอไลท์ ปริมาณของซีโอไลท์ ชนิดของแคทไอออน และปริมาณของแคทไอออนเข้ามาเกี่ยวข้อง การตอบสนองและความว่องไวของการนำไฟฟ้าเมื่อเปรียบเทียบค่าที่วัดได้ในก๊าซไนโตรเจนกับก๊าซไฮโดรเจนแล้วมีค่าเป็นลบ เนื่องมาจากการกระทำต่อกันเพียงเล็กน้อยระหว่างก๊าซไฮโดรเจนกับประจุบวกบนสายโซ่ของพอลิทิโอฟีน ซึ่งมีการกระทำต่อกันน้อยกว่าในกรณีของก๊าซไฮโดนเจนที่อัตราส่วนของซีโอไลท์ 20 เปอร์เซนต์โดยปริมาตร ค่าความว่องไวต่อการนำไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณอะลูมิเนียมในซีโอไลท์เพิ่มมากขึ้น เนื่องจากมีการกระทำระหว่างก๊าซไฮโดนเจนกับประจุบวกบนสายโซ่พอลิทิโอฟีนมากขึ้น ลิเทียมแคทไอออนในซีโอไลท์มอดิไนท์มีค่าความสามารถในการดึงอิเล็กตรอนและมีขนาดเล็กกว่าโซเดียมและโพแทสเซียมแคทไอออน เป็นสาเหตุให้ค่าความว่องไวในการนำไฟฟ้ามีค่าลดลง ปริมาณโซเดียมแคทไอออนที่มากขึ้นในซีโอไลท์แอล ทำให้ค่าความว่องไวในการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้น ค่าความว่องไวในการนำไฟฟ้าเมื่อผสมซีโอไลท์มอดีไนท์ 20 %โดยปริมาตรมีค่าสูงที่สุด การลดลงของความว่องไวในการนำไฟฟ้าที่ 20 ถึง 50 %โดยปริมาตร เนื่องมาจากการลดลงของประจุบวกบนสายโซ่พอลิทิโอฟีน

ACKNOWLEDGEMENTS

The author is grateful for the scholarship and partial funding of the thesis work provided by Postgraduate Education and Research Programs in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT Consortium).

The author gratefully acknowledges Assoc. Prof. Anuvat Sirivat who is her advisor, for several enlightening suggestions, discussions, and problem solving throughout the course of his work. She would like to thank Prof. Johannes W.Schwank for being an advisor.

She would like to express her sincere appreciation to Dr. Sujitra Wongkasemjit and Prof. Teerasak for being on her thesis committee.

Special thanks are due to Ms. Datchanee Chotpattananont, Mr. Toemphong Puvanatvattana and Mr. Puripong Totsatitpisan for their various suggestions and discussion on this work and the oral presentations.

She would like to thank The Petroleum and Petrochemical College's staffs for the instrumental analysis teachings.

Finally, she would like to take this opportunity to thank all her friends for their friendly helps and suggestions. She is also greatly indebted to her parents and her 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 SURVEY**	4
	2.1 Conductive Polymer	4
	2.2 Semiconductor Model	5
	2.3 Concept of Doping	7
	2.4 Polythiophene	9
	2.5 Zeolite	11
	2.6 Applications of Zeolite	13
	2.7 Polythiophene Synthesis and Derivatives	14
	2.8 Polythiophene as Gas and Chemical Sensors	16
	2.9 Other applications of polythiophene	18
	2.10 Conductive Polymer as Gas sensor	19
	2.11 Zeolite for Gas Sensor Application	19
	2.12 Conductive Polymer/Zeolite Composite	20

CHAPTER		PAGE
III	**EXPERIMENTAL**	22
	3.1 Materials and Instruments	22
	3.2 Experimental Methods	23
	3.2.1 Polymerization Procedure	23
	3.2.2 Doping of Polythiophene	25
	3.2.3 Ion Exchanged Zeolite	25
	3.2.4 Preparation of Composite	25
	3.2.5 Characterization	26
IV	**POLYTHIOPHENE/ZEOLITE COMPOSITES AS H_2 SENSOR**	32
	Abstract	32
	Introduction	33
	Experimental	34
	Results and Discussion	40
	Conclusions	46
	Acknowledgements	47
	References	49
V	**CONCLUSIONS**	58
	REFERENCES	59
	APPENDICES	65
	Appendix A FT-IR spectrum of Undoped and Doped poly(3-thiopheneacetic acid)	65
	Appendix B The TGA thermogram of Undoped and Doped poly(3-thiopheneacetic acid)	67
	Appendix C UV-Visible Spectrum of Undoped and Doped poly(3-thiophene acetic acid)	69

Appendix D	Determination of Particle sizes of Undoped and Doped poly(3-thiophene acetic acid)	71
Appendix E	^{1}H-NMR of Undoped and Doped poly(3-thiophene acetic acid)	77
Appendix F	Determination Crystallinity of Undoped and Doped poly(3-thiopheneacetic acid) and Structure of Zeolite L, Mordenite and Beta by using X-ray diffraction	82
Appendix G	Calculation of Doping Level of Poly (3-thiopheneacetic acid)	88
Appendix H	Identification Morphology of Materials by SEM	89
Appendix I	Determination of the Correction Factor (K)	94
Appendix J	Conductivity Measurement of Undoped and Doped Poly(3-thiopheneacetic acid)	99
Appendix K	Density Measurement of Poly(3-thiopheneacetic acid) and Zeolite	106
Appendix L	Determination the Amount of Cation in Zeolite by Atomic Adsorption Spectrophotometer	108
Appendix M	Determination Surface area and Pore size of Zeolite by BET	112
Appendix N	Sensitivity Measurement	115
Appendix O	The Interaction between Pth, L, MOR, BEA and H_2 by FTIR	149
Appendix P	Temperature Program Desorption (TPD)	155

CURRICULUM VITAE 157

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
	CHAPTER IV	
1	Modification and unmodified zeoiite MOR and L and the amount of the cations present as determined by AAS	51
2	The electrical conductivity, response and sensitivity of Pth_200:1/zeolite composites	52

LIST OF FIGURES

FIGURES		PAGE
	CHAPTER II	
2.1	Intrinsically Conducting Polymers.	4
2.2	Schematic diagram of the band structure of metals, semiconductors, and insulators.	6
2.3	Schematic diagram neutral, polaron, bipolaron state.	9
2.4	Structure of polythiophene.	10
2.5	Structure of polythiophene derivatives.	11
2.6	Schematic diagram of p-Type doping of polythiophene.	12
2.7	Zeolite framework structure as the tetrahedral.	12
	CHAPTER III	
3.1	Synthesis route of poly(3-thiopheneacetic acid).	24
3.2	Conductivity detectors with gas chamber.	29
	CHAPTER VI	
1	The morphology of polythiophene particles, Zeolite powders and polythiophene/Zeolite composites.	53
2	TPD profiles of H_2 adsorbed of L, MOR and BEA.	54
3	Specific conductivity of Pth_200:1/MOR with various cation type when exposed to H_2.	54
4	Specific conductivity of Pth_200:1/MOR with various cation type after evacuating H_2 and exposed to N_2.	55
5	Proposed mechanism of the H_2-Pth_200:1 interaction.	55
6	FTIR spectra of Pth_200:1: before, expose and after expose with H_2.	56
7	The electrical conductivity sensitivity of Pth_200:1 mixed with Zeolite L with various cations conentration, 0, 15, 20,	

FIGURES **PAGE**

	30 and 50 mole% at 20%v/v	56
8	The electrical conductivity sensitivity of Pth_200:1 mixed with Zeolite Mordenite at various zeolite content: 0, 10, 20, 30, 40 and 50%v/v	57