

**POLYPYRROLE/MOLECULAR SIEVE 13X COMPOSITES TO CH₄, CO₂,
CO, AND SO₂: EFFECTS OF CATION TYPE AND CATION
CONCENTRATION**



Mr. Boonchoy Soontornworajit

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
Case Western Reserve University, The University of Michigan,
The University of Oklahoma, and Institut Français du Pétrole

2004

ISBN 974-9651-49-9

Thesis Title: Polypyrrole/Molecular Sieve13X Composites to CH₄, CO₂, CO,
and SO₂ : Effects of Cation Type and Cation Concentration
By: Mr. Boonchoy Soontornworajit
Program: Polymer Science
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Anuvat Sirivat
Prof. Johannes Schwank

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

K. Bunyakiat

..... College Director
(Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat)

Thesis Committee:

Anuvat Sirivat

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

Johannes Schwank

.....
(Prof. Johannes Schwank)

Sujitra Wongkasemjit

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

Pitt Supaphol

.....
(Asst. Prof. Pitt Supaphol)

ABSTRACT

4572003063: POLYMER SCIENCE PROGRAM
Boonchoy Soontornworajit: Polypyrrole/Molecular Sieve 13X
Composites to CH₄, CO₂, CO, and SO₂ : Effects of
Cation Type and Cation Concentration
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Anuvat Sirivat, Professor Johannes
Schwank 175 pp. ISBN 974-9651-49-9
Keywords: Polypyrrole/Molecular Sieve 13X/ Sensor/ Composites

Electrical conductivity sensitivity of polypyrrole(Ppy)/molecular sieve 13X composites exposed to CH₄, CO₂, CO, and SO₂ was investigated. Composites were prepared by dry mixing. Effects of molecular sieve 13X concentration, cation type, concentration of cation were investigated. The electrical conductivity of Ppy doped with naphthalene-2-sulfonic acid(β) sodium salt depends on the doping level. There is no electrical conductivity response when Ppy and its composites are exposed to CH₄, CO₂, and CO in contrast to the Ppy exposed to SO₂. Undoped Ppy and doped Ppy composites at 10% v/v of 13X content possess the highest sensitivity to SO₂; the sensitivity is reduced as molecular sieve 13X content increases. Cation-exchanged processes on the molecular sieve 13X were carried out by changing from Na⁺ to Li⁺, K⁺, and Cs⁺ at various amounts. The composites of unmodified 13X in which Na⁺ is fully present give the greatest sensitivity to SO₂. The sensitivity of Ppy/13X composite to SO₂ is reduced by exchanging cation in molecular sieve 13X from Na⁺ to other alkali cations in this decreasing order: Cs⁺, K⁺, and Li⁺.

บทคัดย่อ

บุญช่วย สุนทรวรจิต: การตอบสนองค่าการนำไฟฟ้าของผสมระหว่างพอลิไพร์โรล และ โมเลกุลาร์ สีฟ 13X ต่อ มีเทน คาร์บอนไดออกไซด์ คาร์บอนมอนอกไซด์ ซัลเฟอร์ไดออกไซด์: ศึกษาผลของชนิดของไอออนบวกและความเข้มข้นของไอออนบวก(Electrical Conductivity Response of Polypyrrole /Molecular Sieve 13X Composite to CH₄, CO₂, CO, and SO₂: Effects of Cation type and Cation Concentration) อ.ที่ปรึกษา: รศ. ดร.อนุวัฒน์ ศิริวัฒน์ ศ. ดร. โจษานนต ชเวงค์, 175 หน้า ISBN 974-9651-49-9

ของผสมระหว่างพอลิไพร์โรลและโมเลกุลาร์สีฟ 13 เอ็กซ์ถูกนำมาศึกษาการตอบสนองทางคุณสมบัติการนำไฟฟ้าเมื่อของผสมดังกล่าวสัมผัสกับก๊าซมีเทน ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และ ก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ของผสมดังกล่าวสามารถเตรียมโดยการผสมแบบแห้งระหว่างพอลิไพร์โรลที่สังเคราะห์ขึ้นกับโมเลกุลาร์สีฟ 13 เอ็กซ์ โดยได้ทำการศึกษาอิทธิพลของปัจจัยด้านความเข้มข้นของโมเลกุลาร์สีฟ 13เอ็กซ์, ชนิดของไอออนบวกในโมเลกุลาร์สีฟ 13 เอ็กซ์, และความเข้มข้นของไอออนบวกในโมเลกุลาร์สีฟ 13 เอ็กซ์ จากการศึกษาพบว่าค่าการนำไฟฟ้าจำเพาะของพอลิไพร์โรลที่กระตุ้นด้วยกรดแนฟทาซีน-2-ซัลโฟนิคแอซิดโซเดียมซอลท์จะขึ้นอยู่กับระดับในการกระตุ้นและจะลดลงเมื่อปริมาณซีโอไลท์ในสารประกอบเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าความไวของค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบระหว่างพอลิไพร์โรลและโมเลกุลาร์สีฟ 13 เอ็กซ์ต่อก๊าซมีเทน ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และ ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์นั้นมีความไวตรงกันข้ามกับเมื่อสารประกอบนี้เมื่อสัมผัสถูกก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ซึ่งแสดงค่าความไวต่อก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ พบว่าของผสมที่มี ซีโอไลท์ปริมาณ 10 % โดยปริมาตร แสดงค่าความไวต่อก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์สูงสุด ค่าความไวจะมีค่าลดลงเมื่อปริมาณของซีโอไลท์เพิ่มขึ้นสำหรับสารประกอบของพอลิไพร์โรลและโมเลกุลาร์สีฟ 13 เอ็กซ์ซึ่งภายในโมเลกุลาร์สีฟ 13 เอ็กซ์มีโซเดียมเป็นไอออนบวกเพียงชนิดเดียว มีความไวต่อก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์สูงสุด ความไวต่อก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์จะมีค่าลดลงเมื่อไอออนบวกถูกเปลี่ยนจากโซเดียมเป็นลิเทียม(Li⁺) โพแทสเซียม (K⁺) และซีเซียม(Cs⁺) ความไวต่อก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์จะแปรตามชนิดของไอออนบวกดังนี้ ซีเซียม โพแทสเซียม และลิเทียม

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to express his sincere gratitude to his advisors, Prof. Johanness Schwank and Assoc.Prof.Anuvat Sirivat for their sincere assistances. They have provided the very useful guidance and the great encouragement throughout this research. Next, the author would like to express his gratitude to Asst. Prof. Surasak Niumcharuan for his kind assistance in electrical conductivity measurement at the Electronics Research Lab, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang.

The author also would like to forward his recognition to Dr.Ladawan Wannatong, a lecturer in the Department of Production Technology North Bangkok for her helpful suggestions.

The author is grateful to the Development and Promotion Science and Technology Talent Project the grant. This organization had provided the scholarship and financial support for his study and research. This thesis work is partially funded by Postgraduate Education and Research Programs in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT Consortium) and the Ratchadapisek Somphot Endowment Fund for the foundation of the Conductive and Electroactive Polymers Research Unit.

The author would like to thank the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University where the author have gained the invaluable knowledge in the Polymer Science program and the author greatly appreciates all professors, lecturers and staffs who have tendered knowledge and technical support during his stay in this college.

Ultimately, extreme appreciation is to his family for their love, understanding, and constant encouragement during his studies and thesis work.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (English)	iii
Abstract (Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	x
List of Figures	xi

CHAPTER

I	INTRODUCTION	1
	1.1 Conductive Polymer	1
	1.2 Polypyrrole	2
	1.3 Zeolite	2
	1.4 The Air Pollutant	3
II	LITERATURE SURVEY	5
	2.1 Electronic Structure of Polypyrrole	5
	2.2 Chemical Synthesis of Polypyrrole	6
	2.3 Electrical Conductivity of Polypyrrole	7
	2.4 Polypyrrole as Gas and Chemical Vapor Sensor	8
	2.5 The Interaction between Gas and Zeolite	10
III	EXPERIMENTAL	12
	3.1 Materials	12
	3.2 Methodology	12
	3.2.1 Preparation of Polypyrrole	12
	3.2.2 Preparation of Molecular Sieve 13X	13
	3.2.3 Composite Preparation	13

CHAPTER	PAGE
3.2.4 Characterization	13
3.2.4.1 UV-Vis Spectrophotometer	13
3.2.4.2 FTIR Spectrophotometer	14
3.2.4.3 Scanning Electron Microscope	14
3.2.4.4 Thermogravimetric Analyzer	14
3.2.4.5 X-Ray Diffraction	14
3.2.4.6 Elemental Analysis	14
3.2.4.7 Particle Size Analyzer	15
3.2.4.8 Surface Area Analyzer	15
3.2.4.9 Atomic Absorption Spectrophotometer	15
3.2.4.10 X-Ray Fluorescence	15
3.2.4.11 Four-Point Probe Meter	16
IV ELECTRICAL CONDUCTIVITY RESPONSE OF POLYPYRROLE/MOLECULAR SIEVE 13X COMPOSITES TO CH₄, CO₂, CO, AND SO₂: EFFECT OF CATION TYPE AND CATION CONCENTRATION	19
Abstract	19
Introduction	20
Experimental	21
Results and Discussion	24
Conclusion	30
Acknowledgements	31
References	32
Caption of Tables	34
Caption of Figures	35
V CONCLUSIONS	46
REFERENCES	47

CHAPTER	PAGE
APPENDICES	
Appendix A Determination of Charge Carrier Species by Ultraviolet-Visible Spectroscopy	51
Appendix B Determination of Functional Groups in Ppy by Fourier Transform Infrared Spectroscopy	53
Appendix C Elemental Analysis	55
Appendix D Determination of Degradation Temperature of Ppy by Thermogravimetric Analysis	56
Appendix E Determination of Crystal Lattice Spacing and Order of Aggregation by X-ray Diffraction	58
Appendix F Particle Size Analyzer	62
Appendix G Scanning Electron Microscope	65
Appendix H Density Determination by Pycnometer	67
Appendix I Determination of Unit Cell per Particle of Molecular Sieve 13X	69
Appendix J Surface Area of Molecular Sieve 13X	70
Appendix K Characterization of Molecular Sieve 13X by X-ray Diffraction	71
Appendix L Determination of Cation in Molecular Sieve 13X by Atomic Absorption Spectrophotometer	76
Appendix M Determination of 13X Composition by X-ray Fluorescence	80
Appendix N Determination of the Geometric Correction Factor (K)	82
Appendix O Determination of Specific Conductivity of Ppy as Various N_d/N_m Ratios by Four Point Probe Meter	83

CHAPTER	PAGE
Appendix P The Specific Conductivity of Ppy When Exposed to Methane	89
Appendix Q The Specific Conductivity of Ppy When Exposed to CO ₂	116
Appendix R The Specific Conductivity of Ppy When Exposed to CO	121
Appendix S The Specific Conductivity of Ppy When Exposed to SO ₂	126
Appendix T The Interaction between Ppy, 13X, and SO ₂ by FTIR	168
CURRICULUM VITAE	175

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
CHAPTER IV		
1	The Ppy/zeolite13X samples and their % apparent doping levels (DL), % degrees of crystallinity (DC), the induction times (t_i), the recovery time (t_{re}), electrical conductivity values in air, N ₂ , 10%methane, 10%CO ₂ , and1000 ppm CO and the electrical response ($\Delta\sigma/\sigma_{N_2}$) upon exposed to 10 %methane, 10% CO ₂ and 1000 ppm CO at 28 °C, at atmospheric pressure	36
2	The Ppy/zeolite13X samples and their % apparent doping levels (DL), % degrees of crystallinity (DC), the induction times (t_i), the recovery time (t_{re}), electrical conductivity values in air, electrical conductivity values in N ₂ , electrical conductivity values in SO ₂ and the electrical response ($\Delta\sigma/\sigma_{N_2}$) upon exposed to 1000 ppm SO ₂ /NO ₂ mixture at 28 °C, at atmospheric pressure	37

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
CHAPTER I		
1.1	The repeating unit of a) trans-polyacetylene, b) polypyrrole, c) polythiophene, and d) polyaniline	1
CHAPTER III		
3.1	Conductivity detectors with gas chamber	16
CHAPTER IV		
1	The electrical conductivity of polypyrrole at various N_d/N_m .	38
2	The FTIR spectra of ;a) Ppy_ud, b) molecular sieve 13X: before the SO ₂ exposure (solid line) and after the SO ₂ exposure (broken line).	39
3	The electrical conductivity of Ppy_ud and Ppy_1:6 at various 13X contents.	41
4	The electrical response of Ppy_ud and Ppy_1:6 to methane at various 13X contents.	42
5	The electrical sensitivity of Ppy/13X composites at various 13X contents.	43
6	The electrical sensitivity of Ppy/13X of various cation type: Na[100], Li[50], K[50], and Cs[50] to 1000 ppm SO ₂ .	44
7	The electrical sensitivity of Ppy/13X composites of various Li ⁺ concentrations to 1000 ppm SO ₂ .	45