FABRICATION OF POLY(*P*-PHENYLENE)/ZEOLITE COMPOSITES AS AMMONIA SENSOR

Pimchanok Phumman

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalonkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
Case Western Reserve University and Institute Français du Pétrole
2007

501996

Thesis Title:	Fabrication of Poly(*p*-phenylene)/Zeolite Composites as Ammonia Sensor
By:	Pimchanok Phumman
Program:	Polymer Science
Thesis Advisors:	Assoc. Prof. Anuvat Sirivat
	Prof. Johannes W. Schwank

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

..... College Director
(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Thesis Committee:

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

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

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

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

ABSTRACT

4872016063: Polymer Science Program
Pimchanok Phumman: Fabrication of a Poly(*p*-phenylene)/Zeolite Composites as Ammonia Sensor.
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Anuvat Sirivat, and Prof. Johannes W. Schwank 116 pp.
Keywords: Conductive polymer/ Gas sensor/ Poly(*p*-phenylene)/ Ammonia/ ZSM-5

Poly(*p*-phenylene) (PPP) is a one type of conductive polymers that has a potential as a gas sensing material because its optical and electrical property changes when exposed to particular gases. PPP was chemically synthesized via the oxidative polymerization of benzene and doped with $FeCl_3$. Electrical conductivity response of doped PPP (dPPP) towards CO, H_2 and NH_3 was investigated. dPPP showed no response towards CO and H_2, but it showed a definite negative response to NH_3. The electricacl conductivity sensitivity of dPPP increased with increasing NH_3 concentration. In order to improve sensitivity of the sensor, ZSM-5 zeolite was added into the conductive polymer matrix. The sensitivity of the sensor increased with increasing zeolite content up to 30%. Moreover, an effect of cation type containing in the zeolite pore was investigated, including Na^+, K^+, NH_4^+ and H^+. The sensitivity of the composite with different cation containing in zeolite were organized; 50:1dPPP(90)/KZ23 <50:1dPPP <50:1dPPP(90)/NaZ23 <50:1dPPP(90)/NH_4Z23 <50:1dPPP(90)/HZ23. The sensitivity increase with changing cation type can be described in term of acidic properties. The 50:1dPPP(90)/HZ23 possessed highest sensitivity of -0.36 due to H^+ has highest acidity which induces more favorable NH_3 adsorption and interaction with the conductive polymer.

บทคัดย่อ

พิมพ์ชนก พุ่มมั่น : การสร้างคอมโพสิตของพอลิพาราฟีนิลีนและซีโอไลท์เพื่อใช้ในการตรวจวัดก๊าซแอมโมเนีย (Fabrication of Poly(p-phenylene)/Zeolite composites as Ammonia Sensor) อ. ที่ปรึกษา : รศ.ดร. อนุวัฒน์ ศิริวัฒน์ และ ศ.ดร. โจแฮนเนส ดับบลิว ชแวงค์ 116 หน้า

พอลิพาราฟีนิลีนเป็นพอลิเมอร์นำไฟฟ้าชนิดหนึ่งที่มีความสามารถใช้เป็นวัสดุที่ใช้สำหรับงานตรวจวัดก๊าซได้เนื่องจากสามารถเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางแสงและทางไฟฟ้าได้เมื่ออยู่ภายใต้สภาวะของก๊าซชนิดพิเศษ พอลิพาราฟีนิลีนถูกสังเคราะห์โดยวิธีพอลิเมอร์ไรเซชันแบบออกซิเดชันและเพิ่มความสามารถทางการนำไฟฟ้าด้วยสารสะลายเฟอร์ริกคลอไรด์ จากนั้นได้ศึกษาการตอบสนองทางคุณสมบัติการนำไฟฟ้าของพอลิพาราฟีนิลีนเมื่อสัมผัสกับก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์ ไฮโดรเจนและแอมโมเนีย จากการทดลองพบว่าพอลิพาราฟีนิลีนไม่มีการตอบสนองทางคุณสมบัติการนำไฟฟ้าเมื่อสัมผัสกับก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์และไฮโดรเจน แต่มีการตอบสนองทางคุณสมบัติการนำไฟฟ้าทางลบกับก๊าซแอมโมเนีย ซึ่งความว่องไวทางคุณสมบัติการนำไฟฟ้าของพอลิพาราฟีนิลีนเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของก๊าซแอมโมเนียเพิ่มขึ้น และเพื่อเพิ่มความว่องไวดังกล่าว จึงผสมซีโอไลท์ซีเอสเอ็มไฟฟ์เข้ากับเมทริกซ์ของพอลิพาราฟีนิลีน พบว่าความว่องไวในการจับก๊าซแอมโมเนียเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณซีโอไลท์เพิ่มขึ้นจนถึง 30% นอกจากนี้ได้ศึกษาปัจจัยของชนิดของแคทไอออนในซีโอไลท์ ซึ่งประกอบด้วย โซเดียมไอออน โพแทสเซียมไอออน แอมโมเนียมไอออน และไฮโดรเจนไอออน พบว่าความว่องไวทางคุณสมบัติการนำไฟฟ้าของคอมโพสิตเนื่องจากชนิดของไอออนสามารถลำดับจากมากไปน้อยได้ดังนี้ ไฮโดรเจน แอมโมเนียม โซเดียม และโพแทสเซียมไอออน ความว่องไวในการจับแอมโมเนียของคอมโพสิตที่มีแคทไอออนในซีโอไลท์แตกต่างกันสามารถอธิบายโดยเหตุผลของความเป็นกรด ซึ่งคอมโพสิตของพอลิพาราฟีนิลีนกับซีโอไลท์ที่มีไฮโดรเจนไอออนมีความว่องไวในการจับก๊าซแอมโมเนียมากที่สุดถึง -0.36 อาจเป็นผลมาจากความเก็นกรดสูงสุดของซีโอไลท์ซึ่งมีส่วนช่วยในการเหนี่ยวนำการดูดซับแอมโมเนียของคอมโพสิต

ACKNOWLEDGEMENTS

The author is thankful for the scholarship and partial of the thesis work provided by the Petroleum and Petrochemical College; and the National Excellence Center for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Thailand.

The author would like to thank all faculties who have offered valuable knowledge, especially, Assoc. Prof. Anuvat Sirivat who is her advisor with offering several enlightening suggestions, discussions and problem solving direction entirely the course of his work. She also would like to thank Prof. Johannes W. Schwank for being an advisor.

She would like to express thanks to Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit and Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon for kindly being on her thesis committee

Special thanks for all EACP group members for their various helpful discussions and suggestions on this work.

She would like to thank Mr. Robert Wright for the encouragement and the suggestions on both writing and all presentations.

Extraordinary thanks Mr. Surapas and his advisor who are very kind to allow me to use NH_3-TPD system.

Finally, she really would like to thank with sincerest appreciation for her parents and family for the love, understanding, and encouragement, for friends of hers for suggestions, helping and cheering.

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 REVIEW**	3
	2.1 Conductive Polymer	
	2.1.1 Mechanism of Polymer Conductivity and Doping	3
	2.1.2 Poly(*p*-phenylene)	6
	2.2 Zeolite	8
	2.3 Poly(*p*-phenylene) Synthesis	10
	2.4 Conductive Polymer as Sensors	11
	2.5 Zeolite as Gas Adsorbents	14
	2.6 Conductive Polymer/Zeolite composite as Sensors	17
	2.7 Poly(*p*-phenylene) as a Gas Sensor	18
III	**EXPERIMENTAL**	
	3.1 Materials	20
	3.2 Equipments	20
	3.3 Methodology	21

CHAPTER **PAGE**

3.3.1 Preparation of Poly(*p*-phenylene) 21

3.3.1.1 Preparation of Poly(*p*-phenylene) Synthesis 21

3.3.1.2 Preparation of Poly(*p*-phenylene) Doping 21

3.3.2 Preparation of Zeolitic Materials 22

3.3.3 Composite Preparation 22

3.3.4 Characterization 22

3.3.5 Gas Measurement 25

IV FABRICATION OF A POLY(P-PHENYLENE)/ZEOLITE COMPOSITES AS AMMONIA SENSOR

4.1 Abstract 28

4.2 Introduction 29

4.3 Experiment 30

4.4 Results and Discussion 32

4.5 Conclusions 37

4.6 Acknowledgement 38

4.7 References 45

V CONCLUSIONS 49

REFERENCES 50

APPENDICES

Appendix A Investigation of Characteristic Peaks of FT-IR Spectrum of Undoped and Doped Poly(*p*-phenylene) 57

Appendix B Thermal Property of uPPP and 50:1 dPPP 59

Appendix C Identification of Crystallinity of uPPP and 50:1 dPPP and Structure of Zeolite 61

CHAPTER **PAGE**

Appendix D	Determination of Particle Size and Particle Size Distribution of PPP and Zeolite Powder	63
Appendix E	Density Measurement	66
Appendix F	Morphology	67
Appendix G	Identification of Si/Al and Cation Exchange Level of Zeolite	70
Appendix H	Surface Area and Pore Volume of Zeolite	71
Appendix I	Correction Factor Measurement	72
Appendix J	Conductivity Measurement	78
Appendix K	Electrical Conductivity Sensitivity Measurement	82
Appendix L	Ammonia Temperature Programmed Desorption	107
Appendix M	Investigation of Interaction between dPPP, dPPP Composites, NaZSM-5(23) and NH_3 by using FTIR Technique	109

CURRICULUM VITAE 116

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
	CHARPTER IV	
4.1	The cation exchange level of NH_4ZSM-5(23) with Na^+ and K^+	38
4.2	Surface area and pore volume of zeolite	38
4.3	dPPP samples with electrical conductivity responses, sensitivities and temporal responses to CO, and H_2	39

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
	CHAPTER II	
2.1	π-conjugation in poly(acetylene)	3
2.2	Different band gab of an insulator, a semiconductor and a metal	4
2.3	Repeat unit of electrically conductive polymers	5
2.4	Simplified polaron-bipolaron of PPP	7
2.5	Zeolite constructions	8
	CHAPTER III	
3.1	Conductivity detectors with gas chamber.	24
	CHAPTER IV	
4.1	NH_3-TPD thermogram of ZSM-5(23) with various cation types	39
4.2	The morphology of dPPP particles, ZSM-5(23) powders and dPPP/zeolite composites	40
4.3	σ vs. ZSM-5(23) content by volume of 50:1dPPP/NaZSM-5(23) in air and N_2	41
4.4	$\Delta\sigma / \sigma_{N_2}$ of 50:1dPPP at various NH_3 concentrations	41
4.5	Proposed mechanism of the 50:1dPPP-NH_3 interaction	42
4.6	$\Delta\sigma / \sigma_{N_2}$ of 50:1dPPP/NaZSM-5(23) composites to NH_3 at various NaZSM-5(23) contents	42
4.7	$\Delta\sigma / \sigma_{N_2}$ of 50:1 dPPP and 50:1 dPPP(90)/ZSM-5(23) composites to 0.625%v NH_3 at various cation types	43
4.8	FT-IR spectra of 50:1 dPPP before, during and after NH_3 exposure	43
4.9	FT-IR spectra of NaZSM-5(23) before, during and after NH_3 exposure	44