Thesis Title Design and Simulation of Materials in Polymer Membrane for Fuel Cell Application

Author Miss Janchai Yana

Degree Doctor of Philosophy (Chemistry)

Thesis Advisory Committee

Asst.Prof. Dr. Piyarat Nimmanpipug Advisor

Asst.Prof. Dr. Vannajan Sanghiran Lee Co-advisor

Dr. Min Medhisuwakul Co-advisor

ABSTRACT

The design and developments of polymer electrolyte membrane and catalyst are essential for improvement of proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) performance. In this study, three modifications of electrolyte membrane; adding of 5% by weight of Krytox-silica composite in Nafion membrane, increasing of Nafion surface by Ar^+ beam bombardment, and application of imidazole-based water-free proton conducting polymer, were simulated to follow their atomistic behavior and projected into the its experimental measurement-based properties. Both electrolyte membrane and catalyst developments were studied by various molecular simulations tools to describe the interaction and properties at molecular level. In the first study, to study the modification of Nafion by adding of composite material, two models which

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

are 5% by weight of Krytox-silica in Nafion and pure Nafion, were simulated by classical molecular dynamic (MD) simulations at temperature of 298-373 K with the associated content of water in range of 354-1,766 molecules, and compared with the published experimental data. 5% by weight Krytox-silica composite polymer can improve its efficiency at high operating temperatures due to the fact that silica acts as water absorbent so it can retain the water which has an important role in the proton transfer process. For the second work, effects of the kinetic energy and dose of Ar^+ on the surface damage and possibility of sulfonate fragment sputtering after bombardment were investigated by classical MD simulations. The damage of the Nafion surface after bombardment by Ar^+ with initial KE of 0.5-3.0 keV, and doses in the range of 10^{14}-10^{15} ions/cm^2 were deduced from the simulations. The damaged roughness was analyzed in terms of implantation depth and volume. The expose surface profile was found increase by Ar^+ beam bombardment. The surface hydrophobicity of Nafion was analyzed in term of percentage of sulfonate fragment sputtering. In last work, the proton transfer in water and imidazole systems were simulated using DFT-MD simulations. Application of electric field was included to mimic the real condition of proton transfer in the PEMFC working condition. The change of energy barriers in both systems under external electric field in one specific applied vector was investigated. The lowering of proton transfer energy barrier and higher proton diffusion coefficient were found in the system with electric field in the parallel direction.

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์ การออกแบบและการจำลองวัสดุในเมมเบรนพอลิเมอร์สำหรับการประยุกต์ในเซลล์เชื้อเพลิง

ผู้เขียน นางสาวจันทร์ฉาย ยานะ

ปริญญา วิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต (เคมี)

คณะกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

ผศ.ดร. ปิยรัตน์ นิมมานพิภักดิ์	อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก
ผศ.ดร. วรรณจันทร์ แสงหิรัญ ลี	อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม
ดร. มิญช์ เมธีสุวกุล	อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

บทคัดย่อ

การออกแบบและการพัฒนาเมมเบรนพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์และตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งเป็นสิ่งที่จำเป็นต่อการปรับปรุงประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดแลกเปลี่ยนโปรตอน (PEMFC) ในการศึกษานี้ ได้จำลองการดัดแปรวัสดุเพื่อความเข้าใจพฤติกรรมในระดับอะตอมเพื่อใช้อธิบายและทำนายคุณสมบัติที่ได้จากการทดลอง ประกอบด้วย การเติมวัสดุผสมไครทอกซ์-ซิลิกาห้าเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักลงในเมมเบรนแนฟิออน การเพิ่มพื้นที่ผิวเมมเบรนแนฟิออนด้วยการระดมยิงไอออนอาร์กอนบวก (Ar^+) และการประยุกต์ใช้อิมิดาโซลทีมีโครงสร้างเป็นฐานในพอลิเมอร์ ชนิดไม่ใช้น้ำในการเหนี่ยวนำโปรตอน สำหรับการศึกษาแรกได้ศึกษาการดัดแปรแนฟิออนโดยการเติมวัสดุผสม แบบจำลองในการจำลองประกอบด้วย แบบจำลองที่เติมไครทอกซ์-ซิลิกา 5% โดยน้ำหนัก ลงในแนฟิออน และแบบจำลองแนฟิออนล้วน จำลองโดยการจำลองพลวัติเชิงโมเลกุลแบบดั้งเดิมที่อุณหภูมิ 298-373 องศาเคลวิน ด้วยปริมาณน้ำในระบบในช่วง 354-1,766 โมเลกุล ได้เปรียบเทียบกับข้อมูลผลการทดลองที่ได้เผยแพร่มาก่อน ผลการจำลองพบว่าระบบที่เติมวัสดุผสมไครทอกซ์-ซิลิกา 5% โดยน้ำหนักนั้นสามารถเพิ่มประสิทธิภาพการทำงานของเมมเบรนที่อุณหภูมิสูงได้ โดยที่ซิลิกาทำหน้าที่เป็นตัวดูดซับและรักษาน้ำในเมมเบรนไว้ ซึ่งน้ำเป็นส่วนที่สำคัญในกระบวนการส่งผ่านโปรตอน สำหรับงานที่สองได้ศึกษาผลของพลังงานจลน์และปริมาณของไอออน Ar^+ ต่อพื้นที่ผิวและโอกาสในการหลุดของกลุ่มซัลโฟเนตหลังการระดมยิง โดยศึกษาการจำลองพลวัติเชิงโมเลกุลแบบดั้งเดิม พื้นผิวของแนฟิออนหลังการระดมยิง

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ด้วยไอออน Ar^+ ที่มีพลังงานจลน์ 0.5-3.0 กิโลอิเล็กตรอนโวลต์ และปริมาณไอออนในช่วง 10^{14}-10^{15} ไอออนต่อตารางเซนติเมตร อนุมานได้จากการความขรุขระที่เกิดโดยวิเคราะห์จากความลึกและปริมาตรของการฝังตัวของพื้นผิว ซึ่งได้พบการเพิ่มขึ้นของพื้นผิวสัมผัสหลังการระดมยิงด้วยไอออน Ar^+ สำหรับคุณสมบัติความไม่ชอบน้ำของพื้นผิวแนฟิออนวิเคราะห์จากเปอร์เซ็นต์การหลุดออกของซัลโฟเนต ในงานสุดท้าย ศึกษาการส่งผ่านโปรตอนในระบบน้ำและระบบอิมิดาโซลจากการการจำลองพลวัติเชิงโมเลกุลแบบ DFT-MD โดยการใส่สนามไฟฟ้าเพื่อจำลองสภาวะจริงของการส่งผ่านโปรตอนในสภาวะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง PEMFC การเปลี่ยนแปลงกำแพงพลังงานในระบบทั้งสองภายใต้สนามไฟฟ้าในหนึ่งทิศทางได้พบว่าเมื่อใส่สนามไฟฟ้าในทิศทางขนานจะส่งผลให้กำแพงพลังงานของการส่งผ่านโปรตอนลดลงและค่าสัมประสิทธิ์การนำโปรตอนสูงขึ้น

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved