

บทคัดย่อ

ปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอน (proton transfer reaction) ในสารละลายที่เป็นน้ำ ของเหลว และของแข็ง เป็นปฏิกิริยาสำคัญในวิชาเคมีไฟฟ้า โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ที่เกี่ยวข้องกับการพัฒนา พลังงานทดแทน เช่น เซลล์เชื้อเพลิง (fuel cell) เซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้เมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน (proton exchange membrane fuel cell, PEMFC) ส่วนใหญ่มีน้ำเป็นตัวกลาง โดยแปลงพลังงานเคมี ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาระหว่างแก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจนไปเป็นพลังงานไฟฟ้า เมมเบรนแลกเปลี่ยน โปรตอนที่มีนิยมนำใช้ในปัจจุบันได้แก่ Nafion[®] ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ประเภท perfluorinated Nafion[®] มีความคงทนค่อนข้างสูง เนื่องจากการทำงานพื้นฐานของเซลล์เชื้อเพลิงขึ้นอยู่กับความสามารถในการ ถ่ายโอนโปรตอน (H^+) จากขั้วไฟฟ้าแอโนด (anode) ผ่านเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนไปยังแคโทด (cathode) การพัฒนาประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงจึงต้องศึกษาปฏิกิริยามูลฐาน (elementary reaction) และพลวัต (dynamics) ของโปรตอนในตัวกลางต่างๆ ในรายละเอียด ถึงแม้ว่าที่ผ่านมาจะมี รายงานผลการศึกษาปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนทั้งทางทฤษฎีและการทดลองมากพอควร ปรากฏว่าในปัจจุบันยังไม่มีข้อสรุปที่ชัดเจนและเป็นที่ยอมรับ

งานวิจัยเรื่องนี้ศึกษาปฏิกิริยามูลฐาน กลไกปฏิกิริยา และพลวัตของปฏิกิริยาการถ่ายโอน โปรตอนในแบบจำลอง protonated water clusters สารเชิงซ้อน $CH_3OH-H_3O^+-H_2O$ และ $CF_3SO_3H-H_3O^+-H_2O$ โดยใช้วิธีเคมีควอนตัมและ Born-Oppenheimer Molecular Dynamics (BOMD) simulations ที่ 350 K การศึกษาเริ่มจากการคำนวณโครงสร้างของสารเชิงซ้อนในสถานะสมดุลโดยวิธี density functional theory (DFT method) ที่ระดับ B3LYP/TZVP โดยเน้นโครงสร้างพันธะไฮโดรเจน ที่สามารถเกิดการถ่ายโอนโปรตอนได้ง่าย ผลการวิเคราะห์ IR spectra แสดง asymmetric O-H stretching frequency ของโปรตอนที่มีศักยภาพในการถ่ายโอนที่ $\nu^{OH} \approx 1000\text{ cm}^{-1}$ โดยมีความถี่ ขีดเริ่มเปลี่ยน (threshold frequency) (ν^{OH*}) ในช่วง 1700 ถึง 2200 cm^{-1} ทั้งนี้ ขึ้นกับชนิดและ สภาพแวดล้อมของพันธะไฮโดรเจนที่นำมาศึกษา BOMD simulations แสดง ν^{OH} เพิ่มขึ้นที่ความถี่ สูงขึ้น โดยแถบ IR ที่ความถี่ต่ำสัมพันธ์กับ oscillatory shuttling motion และที่ความถี่สูงสัมพันธ์กับ structural diffusion motion ความถี่ทั้งสองนี้ถือเป็นอัตลักษณ์สำคัญสำหรับโปรตอนที่มีศักยภาพใน การถ่ายโอนโปรตอนสูง ผลการศึกษายังแสดงด้วยว่า การที่ในพันธะไฮโดรเจนมีการสั่นหลายประเภท คู่ควบกัน (coupling) ทำให้ไม่สามารถศึกษาปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนโดยใช้ static proton transfer potential และแบบจำลองการคำนวณที่นำมาใช้ต้องพิจารณาการกระเพื่อมของพลังงานความร้อน (thermal energy fluctuation) และพลวัตในพันธะไฮโดรเจนด้วย งานวิจัยเรื่องนี้ทำให้ทราบ พฤติกรรมการสั่นของโปรตอนที่กำลังถ่ายโอนในรายละเอียด โดยเสนอทฤษฎีและแนวทางในการ เปรียบเทียบความสามารถในการถ่ายโอนโปรตอนในพันธะไฮโดรเจนเมื่ออยู่ในสภาพแวดล้อมต่างๆ ตลอดจนเสนอเกณฑ์และวิธีการใช้ IR spectroscopy ในการติดตามปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนทั้ง ระดับทฤษฎี เช่น ในการทดลอง ทั้งนี้ ผลการวิจัยสามารถนำไปเป็นแนวทางในการประยุกต์ เพื่อการ ปรับปรุงประสิทธิภาพการถ่ายโอนโปรตอนในเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนได้ในอนาคต

Abstract

Proton transfer reaction in condensed phase represents one of the most important problems in electrochemistry, especially in connection with the development of alternative energy sources such as fuel cells (FC). Since the basic operations in fuel cells depend upon the transportation of protons (H^+) generated at anode across proton exchange membrane (PEM) to cathode, it is vital to understand elementary reactions and dynamics of proton transfer processes in liquid, solid and aqueous solution. Although some theoretical and experimental information has been accumulated, precise mechanisms of proton transfer in PEMFC, especially in hydrogen bond (H-bond) complexes, are not completely known. In the present work, elementary reactions, energetic and dynamics of proton transfer were studied using three model systems namely, protonated water clusters, the $CH_3OH-H_3O^+-H_2O$ and $CF_3SO_3H-H_3O^+-H_2O$ complexes. The H-bond complexes were investigated using quantum chemical methods and Born-Oppenheimer Molecular Dynamics (BOMD) simulations. The investigations began with searching for equilibrium structures at low hydration levels using the DFT method at the B3LYP/TZVP level, from which the H-bonds susceptible to proton transfer were characterized and analyzed. The analyses of IR spectra showed characteristic asymmetric O-H stretching frequencies of the transferring proton at $\nu^{OH} \approx 1000\text{ cm}^{-1}$ and the threshold frequencies for proton transfer (ν^{OH*}) in the range of 1700 and 2200 cm^{-1} . However, these cannot be definitive, due to the neglect of the thermal energy fluctuation and dynamics in B3LYP/TZVP calculations. BOMD simulations at 350 K revealed an additional ν^{OH} at higher frequency. The low- and high-frequency bands can be associated with the oscillatory shuttling and structural diffusion motions of the transferring proton in H-bond, respectively. The present results concluded that, due to coupling among various modes of vibrations, the discussions on proton transfer reactions cannot be made based on static proton transfer potentials. In order to study proton transfer reactions, thermal energy fluctuations and dynamics must be included in the model calculations, as in the case of BOMD simulations. The present work provided insights into vibrational behaviors of the transferring protons, as well as suggested theoretical methods and criteria to monitor and improve the efficiency of proton transfer in more complex systems.