เมมเบรนไคโตซานเคลือบแพลทินัมสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมทานอลโดยตรง



บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR) เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository (CUIR) are the thesis authors' files submitted through the University Graduate School.

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2557 ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Pt-PLATED CHITOSAN MEMBRANE FOR DIRECT METHANOL FUEL CELL



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of Science Program in Petrochemistry and Polymer Science Faculty of Science Chulalongkorn University Academic Year 2014 Copyright of Chulalongkorn University

| หัวข้อวิทยานิพนธ์ | เมมเบรนไคโตซานเคลือบแพลทินัมสำหรับเซลล์เชื้อเพลิง |
|---------------------------------|---|
| | ชนิดเมทานอลโดยตรง |
| โดย | นางสาวปรีติ วันแอเลาะ |
| สาขาวิชา | ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ |
| อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก | รองศาสตราจารย์ ดร.ขันทอง สุนทราภา |

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่ง ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญามหาบัณฑิต

| | a a |
|--|--|
| (ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ หารหนองบัว) | คณบดคณะวทยาศาสตร |
| | |
| มการสอบวิทยานิพนธ์ | |
| | ประธานกรรมการ |
| (ศาสตราจารย์ ดร.ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิ | ຈ) |
| | อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก |
| (รองศาสตราจารย์ ดร.ขันทอง สุนทราภา) | |
| Chulalongkorn Univ | กรรมการ |
| (รองศาสตราจารย์ ดร.นวลพรรณ จันทรศิริ) | |
| | กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย |
| | (ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ หารหนองบัว) มการสอบวิทยานิพนธ์ (ศาสตราจารย์ ดร.ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิ (รองศาสตราจารย์ ดร.ขันทอง สุนทราภา) (รองศาสตราจารย์ ดร.นวลพรรณ จันทรศิริ) |

(ดร.ชุติมา เอี่ยมโชติชวลิต)

ปรีติ วันแอเลาะ : เมมเบรนไคโตซานเคลือบแพลทินัมสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมทานอล โดยตรง (Pt-PLATED CHITOSAN MEMBRANE FOR DIRECT METHANOL FUEL CELL) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รศ. ดร.ขันทอง สุนทราภา, 69 หน้า.

้งานวิจัยนี้ได้เคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมแบบไม่ใช้ไฟฟ้าบนเมมเบรนไคโตซาน 4 ชนิด ้คือ แบบไม่มีการเชื่อมขวาง แบบมีการเชื่อมขวาง แบบโดปของแบบไม่มีการเชื่อมขวาง และแบบโดป ของแบบมีการเชื่อมขวาง พบว่า สภาวะการเคลือบที่เหมาะสมเมื่อพิจารณาจากค่าการนำโปรตอน ของเมมเบรนในแนวภาคตัดขวาง คือ ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส นาน 90 นาที ด้วยองค์ประกอบ สารละลายเคลือบที่ทำให้เมมเบรนมีค่าการนำโปรตอนสูงสุด ดังนี้ ปริมาณแพลทินัมคลอไรด์, ้อัตราส่วนโดยมวลของแพลทินัมกับไฮดราซีน, ปริมาณ Na2EDTA และปริมาณสารละลายแอมโมเนีย เท่ากับ 5 กรัมต่อลิตร, 2 : 1.5, 80.2 กรัมต่อลิตร และ 198 มิลลิลิตรต่อลิตร ตามลำดับ หลังการ ้เคลือบเมมเบรนทุกชนิดแสดงสมบัติดังนี้ ค่าการนำโปรตอนสูงกว่าก่อนเคลือบ ยอมให้เมทานอลที่ ความเข้มข้นเท่ากับ 2 และ 5 โมลาร์ เท่านั้นแพร่ผ่านเมมเบรนเช่นเดียวกับก่อนเคลือบ โดยมีค่าความ เข้มข้นของเพอร์มิเอตเมทานอลอยู่ในช่วง 0.4 - 0.5 โมลาร์ ที่ทั้งสองความเข้มข้นทั้งก่อนและหลัง ้เคลือบ ค่าการซึมผ่านของแก๊สออกซิเจนสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นแต่ต่ำกว่าก่อนเคลือบที่สภาวะ อุณหภูมิเดียวกัน เลือกใช้เมมเบรนแบบโดปของแบบมีการเชื่อมขวางที่ให้ค่าการนำโปรตอนสูงสุด เท่ากับ 3.97×10⁻³±7.99×10⁻⁶ ซีเมนส์ต่อเซนติเมตร นำมาเตรียมเป็นหน่วยเมมเบรนและอิเล็กโทรดที่ สภาวะการอัดที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ความดัน 35 กิโลกรัมต่อตารางเซนติเมตร เป็นเวลา 2 นาที ศึกษาสมรรถนะเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวที่ความเข้มข้นเมทานอล 2, 5, 10, 15, 20 โมลาร์ และความ เข้มข้นสูงสุดที่จำหน่าย (24.8 โมลาร์) พบว่าค่าศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิดมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 0.437 เป็น 0.513 และ 0.532 โวลท์ เมื่อความเข้มข้นของเมทานอลเพิ่มขึ้นจาก 2 เป็น 5 และ 10 โมลาร์ ตามลำดับ โดยมีค่าความหนาแน่นกำลังสูงสุดที่ความเข้มข้นดังกล่าวเท่ากับ 0.9±3.1×10⁻³, $1.0 \pm 9.5 \times 10^{-3}$ และ $1.7 \pm 1.2 \times 10^{-3}$ มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ

| สาขาวิชา | ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ | ลายมือชื่อนิสิต |
|------------|----------------------------------|----------------------------|
| ปีการศึกษา | 2557 | ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก |

KEYWORDS: CHITOSAN MEMBRANE / DIRECT METHANOL FUEL CELL / PLATINUM / ELECTROLESS PLATING

PREETI WANAELO: Pt-PLATED CHITOSAN MEMBRANE FOR DIRECT METHANOL FUEL CELL. ADVISOR: ASSOC. PROF. KHANTONG SOONTARAPA, Ph.D., 69 pp.

This research prepared Pt-plated chitosan membrane by electroless plating technique. The studied membranes were uncrosslinked, crosslinked, doped uncrosslinked and doped crosslinked chitosan membranes. Considering from the through-plane conductivity of the membrane, the plating conditions should be at 60° C for 90 min with the composition as follows: PtCl₂ = 5 g/L, PtCl₂:N₂H₄ = 2:1.5, $Na_2EDTA = 80.2$ g/L and NH_3 solution = 198 ml/L. The properties of all the plated membranes showed that the proton conductivity was higher than the corresponding unplated membranes, only the 2M and 5M methanol could permeate through both the unplated and plated membranes with the permeated methanol concentration in the range of 0.4 - 0.5 M. The plated membranes showed lower O₂ permeability that increased with temperature. The doped crosslinked membrane with highest conductivity of $3.97 \times 10^{-3} \pm 7.99 \times 10^{-6}$ S/cm was selected for making as MEA. The MEA was pressed at 60° C and 35 kg/cm² for 2 min. The cell performance was run at different methanol concentrations; i.e., 2M, 5M, 10M, 15M, 20M and as received (24.8M). The results showed that the open circuit voltages (OCV) increased from 0.437 to 0.513 and 0.532 V when the methanol concentration was increased from 2M to 5M and 10M, respectively. Their maximum power density was $0.9\pm3.1\times10^{-3}$, $1.0\pm9.5\times10^{-3}$ and $1.7\pm1.2\times10^{-3}$ mW/cm², respectively.

| Field of Study: | Petrochemistry and | Student's Signature |
|-----------------|--------------------|---------------------|
| | Polymer Science | Advisor's Signature |
| Academic Year: | 2014 | |

กิตติกรรมประกาศ

การจัดทำวิทยานิพนธ์นี้ จะสำเร็จลุล่วงมิได้ถ้าหากขาดความช่วยเหลือ ความร่วมมือ ตลอดจนคำแนะนำต่าง ๆ ที่เป็นประโยชน์อย่างยิ่งแก่ผู้จัดทำจากบุคคลและองค์กรต่าง ๆ

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.ขันทอง สุนทราภา อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ได้กรุณาให้คำปรึกษาแนะนำและความช่วยเหลือให้งานวิจัยสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอขอบพระคุณ ศาสตราจารย์ ดร.ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ ประธานกรรมการสอบ วิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร.นวลพรรณ จันทรศิริ และดร.ชุติมา เอี่ยมโชติชวลิต ที่กรุณามา เป็นกรรมการสอบ ตลอดจนให้คำแนะนำและข้อเสนอแนะต่าง ๆ ที่เป็นประโยชน์อย่างยิ่ง

ขอขอบพระคุณ บริษัท เอส เอส เมมเบรน จำกัด ที่ให้ความอนุเคราะห์เมมเบรนเพื่อ การศึกษาวิจัย

ขอขอบพระคุณ โครงการพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็มขนาด 1 kW ที่ให้ความ อนุเคราะห์ทุนสนับสนุนเพื่อการศึกษาวิจัย

ขอขอบพระคุณ ศาสตราจารย์ ดร.สุวบุญ จิรชาญชัย วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ความอนุเคราะห์ใช้เครื่อง Potentiostat/Galvanostat : AUTOLAB type III วิเคราะห์ความสามารถในการนำโปรตอนของเมมเบรน

ขอขอบพระคุณเจ้าหน้าที่หลักสูตรปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ และภาควิชา เคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือในการ อำนวยความสะดวกตลอดการทำวิจัย

ขอขอบพระคุณ พี่ ๆ เพื่อน ๆ และน้อง ๆ ในหลักสูตรปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิ เมอร์ และภาควิชาเคมีเทคนิค ที่ได้ให้ความช่วยเหลือและเป็นกำลังใจในการทำวิทยานิพนธ์ให้ สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอขอบพระคุณบิดา มารดา และทุกคนในครอบครัวตลอดจนผู้มีพระคุณทุกท่านที่ให้ กำลังใจ ให้ความช่วยเหลือ และให้การสนับสนุนเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

นอกจากนี้ยังมีบุคคลที่มีส่วนช่วยเหลืออีกมากมาย ที่มิได้กล่าวถึง ณ ที่นี้ ทางผู้จัดทำ ขอขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้ด้วย

| م | |
|----------|--|
| สารบญ | |

| | | หน้า |
|---------|--|------|
| บทคัดเ | ข่อภาษาไทย | ۰.۹ |
| บทคัดย | ย่อภาษาอังกฤษ | . จ |
| กิตติกร | รมประกาศ | . ົີ |
| สารบัญ | J | . જ |
| สารบัญ | ูเตาราง | ល្ង |
| สารบัญ | ງູລູປ | . ฦ |
| บทที่ 1 | บทนำ | . 1 |
| 1.1 | ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา | . 1 |
| 1.2 | วัตถุประสงค์ของการวิจัย | . 2 |
| 1.3 | ขอบเขตของการวิจัย | . 2 |
| 1.4 | ผลที่คาดว่าจะได้รับ | . 3 |
| บทที่ 2 | เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง | . 4 |
| 2.1 | เทคโนโลยีเซลล์เชื้อเพลิง | . 4 |
| 2.2 | การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมทานอลโดยตรง | . 4 |
| | 2.2.1 เมมเบรน (Membrane) | . 6 |
| | 2.2.2 หน่วยเมมเบรนและอิเล็กโทรด (Membrane electrode assembly) | . 6 |
| | 2.2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) | . 7 |
| | 2.2.4 ชั้นการแพร่ของแก๊ส (Gas diffusion layer) | . 7 |
| | 2.2.5 แผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า (Current collector plate) | . 8 |
| 2.3 | การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับประกอบหน่วยเมมเบรนและอิเล็กโทรด | . 8 |
| 2.4 | การเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาโดยไม่ใช้ไฟฟ้า (Electroless deposition) | . 9 |
| 2.5 | งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง | 12 |
| | | |

| บทที่ 3 | อุปกรณ์และวิธีการทดลอง | . 14 |
|---------|--|------|
| 3.1 | วัสดุ สารเคมีหลักที่ใช้ในงานวิจัย | . 14 |
| 3.2 | เครื่องมือ อุปกรณ์หลักที่ใช้ในงานวิจัย | . 14 |
| 3.3 | เครื่องวิเคราะห์หลักที่ใช้ในงานวิจัย | . 15 |
| 3.4 | วิธีดำเนินงานวิจัย | . 15 |
| | 3.4.1 ร้อยละการดูดซับและการเปลี่ยนแปลงความหนาในเมทานอลและน้ำ | . 15 |
| | 3.4.2 การทดสอบค่าการซึมผ่านเมมเบรนของแก๊ส | . 16 |
| | 3.4.3 การวัดสมบัติการแพร่ผ่านเมมเบรนของเมทานอล | . 17 |
| | 3.4.4 การวัดค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนในแนวภาคตัดขวางตามวิธี Two point | |
| | probe | . 18 |
| | 3.4.5 การเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมโดยไม่ใช้ไฟฟ้า | . 19 |
| | 3.4.6 การวิเคราะห์สมบัติของเมมเบรนที่เคลือบตัวเร่งปฏิกิริยา | . 20 |
| | 3.4.7 การเตรียมหน่วยเมมเบรนและอิเล็กโทรด | . 20 |
| | 3.4.8 การวัดสมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง | . 21 |
| | 3.4.8.1 การประกอบเซลล์เชื้อเพลิง | . 21 |
| | 3.4.8.2 ขั้นตอนการทดลอง | . 22 |
| | 3.4.8.3 ขั้นตอนภายหลังการทดลอง | . 23 |
| บทที่ 4 | ผลการทดลอง และวิจารณ์ผลการทดลอง | . 24 |
| 4.1 | ผลการทดสอบสมบัติของเมมเบรน | . 24 |
| | 4.1.1 ความสามารถทนต่อแรงดึงและร้อยละการยืด | . 24 |
| | 4.1.2 ร้อยละการดูดซับน้ำและเมทานอล | . 25 |
| | 4.1.3 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงความหนา | . 26 |
| | 4.1.4 ค่าการแพร่ผ่านของเมทานอล | . 27 |

ଖ

| | หน้า |
|---|------------------|
| 4.1.5 ค่าการซึมผ่านของแก๊สออกซิเจน | |
| 4.1.6 ค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนแนวภาคตัดขวาง | |
| 4.2 ผลการศึกษาสภาวะการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่เหมาะ | สม 30 |
| 4.2.1 ผลของอุณหภูมิและเวลาในการเคลือบ | |
| 4.2.2 ผลขององค์ประกอบในสารละลายเคลือบ | |
| 4.2.2.1 ผลของอัตราส่วนโดยมวลแพลทินัมกับไฮดราซีน | |
| 4.2.2.2 ผลของปริมาณแพลทินัมคลอไรด์ | |
| 4.2.2.3 ผลของปริมาณไดโซเดียมเอทิลีนไดเอมีนเททระแฮ | เซีเทต 35 |
| 4.2.2.4 ผลของปริมาณสารละลายแอมโมเนีย | |
| 4.3 ผลการศึกษาสมบัติของเมเบรนหลังเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทิง | นัม 38 |
| 4.3.1 ค่าการแพร่ผ่านของเมทานอล | |
| 4.3.2 ค่าการซึมผ่านของแก๊สออกซิเจน | |
| 4.4 ผลการศึกษาหาสภาวะในการเตรียม Membrane Electrode A | ssembly (MEA) 40 |
| 4.5 ผลการทดสอบสมรรถนะเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยว | |
| บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ | |
| 5.1 สรุปผลการวิจัย | |
| 5.2 ข้อเสนอแนะ | |
| รายการอ้างอิง | |
| ภาคผนวก | |
| ภาคผนวก ก | |
| ข้อมูลการทดลอง | |
| ภาคผนวก ข | |
| ตัวอย่างการคำนวณ | |

| | หน้า |
|----------------------------|------|
| ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์ | 69 |



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย Chulalongkorn University

สารบัญตาราง

| | | หน้า |
|---------------|--|------|
| ตารางที่ 2. 1 | ชนิดของชั้นโลหะเคลือบที่ได้จากการเคลือบโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้า | |

| ตารางที่ | 4. 1 | องค์ประกอบสารละลายเคลือบที่ใช้ในการศึกษาสภาวะการเคลือบที่เหมาะสม | 31 |
|----------|------|--|----|
| ตารางที่ | 4.2 | สภาวะการเคลือบที่เหมาะสมของเมมเบรนไคโตซานแต่ละชนิด | 32 |
| ตารางที่ | 4. 3 | องค์ประกอบของสารละลายแพลทินัม (II) เพื่อใช้ในการเคลือบเมมเบรน | 33 |
| ตารางที่ | 4. 4 | สรุปค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนไคโตซานก่อนและหลังการเคลือบ | 38 |

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย Chulalongkorn University

สารบัญรูป

หน้า

| รูปที่ 2.1 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมทานอลโดยตรง | 5 |
|--|---|
| รูปที่ 2.2 โครงสร้างของเมมเบรนแนฟิออน | 6 |

| รูปที่ | 3. | 1 ชุดทดสอบค่าการซึมผ่านเมมเบรนของแก๊ส1 | 7 |
|--------|----|---|---|
| รูปที่ | 3. | 2 ชุดทดสอบค่าการแพร่ผ่านเมมเบรนของเมทานอลแบบ Plate and frame module 1 | 8 |
| รูปที่ | 3. | 3 ชุดทดสอบค่าการนำโปรตอนแบบ Two point probe1 | 9 |
| รูปที่ | 3. | 4 แม่แบบและการแตรียมชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยไม่ใช้ไฟฟ้าบนเมมเบรนโดยตรง | 0 |
| รูปที่ | 3. | 5 เครื่อง Compression Mold: Lab Tech LP202 | 1 |
| รูปที่ | 3. | 6 ชุดทดสอบสมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง | 3 |

| รูปที่ 4. 1 ปฏิกิริยาและโครงสร้างของเมมเบรนไคโตซานแบบเชื่อมขวางด้วยกรดซัลฟูริก | 1 |
|--|---|
| รูปที่ 4. 2 สมบัติเชิงกลของเมมเบรนไคโตซาน a) ความสามารถทนต่อแรงดึง b) ร้อยละการยืด 2 | 5 |
| รูปที่ 4. 3 ร้อยละการดูดซับน้ำและเมทานอล20 | 5 |
| รูปที่ 4. 4 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงความหนา27 | 7 |
| รูปที่ 4. 5 ความสามารถในการแพร่ผ่านเมมเบรนของเมทานอล | 3 |
| รูปที่ 4. 6 ค่าการซึมผ่านของแก๊สออกซิเจนที่อุณหภูมิต่าง ๆ |) |
| รูปที่ 4. 7 ค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนในแนวภาคตัดขวาง |) |
| รูปที่ 4. 8 ผลของอุณหภูมิและเวลาในการเคลือบต่อค่าค่าการนำโปรตอนของเมมเบรน | 1 |
| รูปที่ 4. 9 ค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนก่อนและหลังเคลือบ | 2 |
| รูปที่ 4. 10 ลักษณะพื้นผิวของเมมเบรนไคโตซานเคลือบแพลทินัม | 3 |
| รูปที่ 4. 11 สเปกตรัม EDX แสดงธาตุบนพื้นผิวของเมมเบรนไคโตซานเคลือบแพลทินัม | 3 |

| รูปที่ 4. 12 ผลของอัตราส่วนโดยมวลแพลทินัมกับไฮดราซีนในสารละลายเคลือบ | . 34 |
|--|------|
| รูปที่ 4. 13 ผลของแพลทินัมคลอไรด์ในสารละลายเคลือบ | . 35 |
| รูปที่ 4. 14 ผลของปริมาณสาร Na2EDTA ในสารละลายเคลือบ | . 36 |
| รูปที่ 4. 15 ผลของปริมาณสารละลายแอมโมเนียในสารละลายเคลือบ | . 37 |
| รูปที่ 4. 16 ค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนไคโตซานก่อนและหลังเคลือบแบบไม่ใช้ไฟฟ้า | . 37 |
| รูปที่ 4. 17 ค่าการแพร่ผ่านเมมเบรนของเมทานอลก่อนและหลังการเคลือบแบบไม่ใช้ไฟฟ้า | . 39 |
| รูปที่ 4. 18 ค่าการซึมผ่านของแก๊สออกซิเจนก่อนและหลังการเคลือบแบบไม่ใช้ไฟฟ้า | . 39 |
| รูปที่ 4. 19 ผลการหาสภาวะการเตรียม MEA จากเมมเบรนไคโตซานแบบโดปของแบบเชื่อม | |
| ขวาง | . 40 |
| รูปที่ 4. 20 กราฟโพลาไรเซชันของเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวชนิดเมทานอลโดยตรงที่เตรียมจาก | . 41 |
| รูปที่ 4. 21 กราฟความหนาแน่นกำลังของเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวชนิดเมทานอลโดยตรงที่เตรียมจาก | |
| เมมเบรนไคโตซานแบบโดปของแบบมีการเชื่อมขวาง ที่ค่าความเข้มข้นเมทานอลต่าง ๆ | . 42 |



บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

พลังงานเป็นทรัพยากรที่สำคัญของโลกที่มีความสำคัญอย่างยิ่งในการพัฒนาประเทศจาก ้ความต้องการพลังงานที่มากขึ้นทำให้แหล่งพลังงานที่สำคัญอย่างเชื้อเพลิงฟอสซิล เช่น น้ำมัน แก๊ส ธรรมชาติ ถ่านหิน เป็นต้น ลดลงอย่างรวดเร็ว จากวิกฤตราคาพลังงานที่ปรับตัวขึ้นลง ขณะที่ ประเทศไทยต้องพึ่งพาการนำเข้าพลังงานจากต่างประเทศ ประกอบกับการผลิตไฟฟ้าของประเทศ ต้องพึ่งพาแก๊สธรรมชาติเป็นหลักมากกว่าร้อยละ 70 [1] จึงมีความจำเป็นในการพัฒนาพลังงาน ทดแทนอย่างจริงจังเพื่อช่วยกระจายความเสี่ยงในการจัดหาเชื้อเพลิงเพื่อการผลิตไฟฟ้า เซลล์ เชื้อเพลิงเป็นอุปกรณ์ที่ใช้ผลิตกระแสไฟฟ้า โดยการเปลี่ยนพลังงานเคมีของเชื้อเพลิงให้เป็นพลังงาน ไฟฟ้าโดยตรง ทำให้เซลล์เซื้อเพลิงมีประสิทธิภาพสูง อีกทั้งยังเป็นอุปกรณ์ผลิตพลังงานไฟฟ้าที่สะอาด เนื่องจากของเสียที่เกิดขึ้นจากกระบวนการคือน้ำ จึงสามารถช่วยลดสาเหตุภาวะโลกร้อนจากการ ปล่อยแก๊สเรือนกระจกของเชื้อเพลิงฟอสซิลได้อีกทางหนึ่งด้วย งานวิจัยนี้มีความสนใจเซลล์เชื้อเพลิง ชนิดเมทานอลโดยตรง (Direct Methanol Fuel Cell: DMFC) เนื่องจากมีสมบัติให้ค่าความ หนาแน่นของพลังงานสูง ทำงานที่อุณหภูมิต่ำ เหมือนกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนแลกเปลี่ยน โปรตอน (Proton Exchange Membrane Fuel Cell: PMFC) แต่ใช้เมทานอลเป็นเชื้อเพลิงจึงมี ความอันตรายในเรื่องของถังเก็บเชื้อเพลิงน้อยกว่ากรณีของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนแลกเปลี่ยน โปรตอนซึ่งใช้แก๊สไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิง

องค์ประกอบที่สำคัญอย่างหนึ่งของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมทานอลโดยตรงหรือชนิดเมมเบรน แลกเปลี่ยนโปรตอนคือเมมเบรน ซึ่งมีหน้าที่หลักเป็นตัวกลางในการถ่ายโอนโปรตอนจากขั้วแอโนดไป ยังขั้วแคโทด เป็นตัวกั้นระหว่างขั้วอิเล็กโทรดทั้งสอง และเป็นตัวกั้นระหว่างเชื้อเพลิงที่ป้อนเข้ามาทาง ขั้วแอโนดและแก๊สออกซิเจนที่ป้อนเข้ามาทางขั้วแคโทด ปัจจุบันมีเมมเบรนเพียงชนิดเดียวที่นำมาใช้ ในเซลล์เชื้อเพลิงคือเมมเบรนแนฟิออน ซึ่งมีสมบัติให้ความหนาแน่นของกระแสสูง มีค่าการนำ โปรตอนสูง และมีความเสถียรต่อความร้อน แต่เมมเบรนแนฟิออนมีข้อเสียคือต้องนำเข้าจาก ต่างประเทศ ราคาแพง และเกิดการแพร่ผ่านของเมทานอลจากขั้วแอโนดไปยังขั้วแคโทดได้ [2] ซึ่ง เป็นสาเหตุสำคัญที่ทำให้ประสิทธิภาพของเซลล์เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมทานอลโดยตรงลดลง จึงมีความ สนใจศึกษาพัฒนาเมมเบรนไคโตซานเพื่อนำมาใช้แทนเมมเบรนแนฟิออน โดยจากงานวิจัยที่ผ่านมา [3-5] พบว่ามีความสามารถในการนำมาใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมนเบรน แลกเปลี่ยนโปรตอนได้ผลระดับปานกลาง

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

- 1. เตรียมและทดสอบสมบัติของเมมเบรนไคโตซานเคลือบแพลทินัม
- ทดสอบสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวชนิดเมทานอลโดยตรงที่ใช้เมมเบรนไคโตซาน เคลือบแพลทินัมเป็นอิเล็กโทรไลต์

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

- วิเคราะห์สมบัติของเมมเบรนไคโตซานเชิงพาณิชย์ 2 ชนิด คือ แบบไม่มีการเชื่อมขวาง และ แบบมีการเชื่อมขวาง ดังนี้
- 1.1 สมบัติทางกายภาพ
 - ความสามารถทนต่อแรงดึงและร้อยละการยืด
 - ร้อยละการดูดซับน้ำและเมทานอล
- 1.2 สมบัติการแพร่ผ่านของเมทานอลที่ความเข้มข้น 2, 5, 10, 15, 20 โมลาร์ และความเข้มข้น สูงสุดที่จำหน่าย (24.8 โมลาร์)
- 1.3 สมบัติการซึมผ่านของแก๊สออกซิเจน
- 1.4 ค่าการนำโปรตอน
- แช่เมมเบรนไคโตซานทั้ง 2 ชนิด ในสารละลายกรดซัลฟิวริก 1% โดยน้ำหนัก จนสมดุล เรียกว่า เมมเบรนแบบโดปของแบบไม่มีการเชื่อมขวาง และเมมเบรนแบบโดปของแบบมีการ เชื่อมขวาง แล้ววิเคราะห์สมบัติทางกายภาพ สมบัติการแพร่ผ่านของเมทานอล สมบัติการซึม ผ่านของแก๊สออกซิเจน และค่าการนำโปรตอน
- เคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมแบบไม่ใช้ไฟฟ้าบนเมมเบรนไคโตซาน 4 ชนิด คือ แบบไม่มี การเชื่อมขวาง แบบมีการเชื่อมขวาง เมมเบรนแบบโดปของแบบไม่มีการเชื่อมขวาง และเมม เบรนแบบโดปของแบบมีการเชื่อมขวาง จากสารละลายเคลือบตามงานวิจัยก่อนหน้านี้ [4] และศึกษาผลของตัวแปร ดังนี้
- วิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของเมมเบรนและปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค SEM และ EDS ตามลำดับ
- 4.1 ช่วงอุณหภูมิที่ใช้ในการเคลือบ เท่ากับ 30 60 องศาเซลเซียส

4.2 ช่วงเวลาที่ใช้ในการเคลือบ เท่ากับ 30 - 120 นาที

- 4.3 องค์ประกอบของสารละลายที่ใช้ในการเคลือบ (Plating solution)
 - ปริมาณแพลทินัมคลอไรด์ เท่ากับ 3, 4 และ 5 กรัม/ลิตร
 - อัตราส่วนโดยมวลระหว่างแพลทินัมคลอไรด์กับสารละลายไฮดราซีน เท่ากับ 2:0.5,
 2:1 และ 2:1.5
 - ปริมาณ Na2EDTA เท่ากับ 20, 40 และ 80 กรัม/ลิตร
 - ปริมาณสารละลายแอมโมเนีย เท่ากับ 99, 198 และ 396 มิลลิลิตร/ลิตร
- 5. วิเคราะห์สมบัติของเมมเบรนที่เคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม ณ อุณหภูมิห้อง ดังนี้
- 5.1 ค่าการแพร่ผ่านของเมทานอลที่ความเข้มข้น 2, 5, 10, 15, 20 โมลาร์ และความเข้มข้น สูงสุดที่จำหน่าย (24.8 โมลาร์)
- 5.2 ค่าการซึมผ่านของแก๊สออกซิเจน
- 5.3 ค่าการนำโปรตอน
- เตรียมหน่วยเมมเบรนและอิเล็กโทรด (Membrane electrode assembly: MEA) โดย ศึกษาผลของตัวแปรดังนี้
- 6.1 ช่วงอุณหภูมิที่ใช้ในการอัด เท่ากับ 40 60 องศาเซลเซียส
- 6.2 ความดันที่ใช้ในการอัด เท่ากับ 30 55 กิโลกรัมต่อตารางเซนติเมตร
- กดสอบสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวชนิดเมทานอลโดยตรงที่ความเข้มข้นของเมทานอล เท่ากับ 2, 5, 10, 15, 20 โมลาร์ และความเข้มข้นสูงสุดที่จำหน่าย (24.8 โมลาร์)

1.4 ผลที่คาดว่าจะได้รับ ^{GHULA}

ได้สภาวะในการเตรียมเมมเบรนไคโตซานเคลือบแพลทินัมสำหรับใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์ใน เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมทานอลโดยตรง

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 เทคโนโลยีเซลล์เชื้อเพลิง

เซลล์เชื้อเพลิงเป็นอุปกรณ์ผลิตกระแสไฟฟ้าที่อาศัยกระบวนการเคมีไฟฟ้าในการเปลี่ยนรูป พลังงานจากพลังงานเคมีในสารตั้งต้นหรือเชื้อเพลิงไปเป็นพลังงานไฟฟ้าในรูปของไฟฟ้ากระแสตรง กระบวนการดังกล่าวมีประสิทธิภาพในการแปรรูปพลังงานสูงกว่ากระบวนการเผาไหม้ภายใน ส่งผล ให้ช่วยลดการใช้เชื้อเพลิง ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการแปรรูปพลังงานจะมีเพียงความร้อนและน้ำเท่านั้น เซลล์เชื้อเพลิงจัดเป็นเซลล์กัลวานิกชนิดหนึ่ง มีหลักการทำงานคล้ายคลึงกับแบตเตอรี แต่แตกต่างกัน ที่เซลล์เชื้อเพลิงนั้นออกแบบมาให้มีการเติมเชื้อเพลิงเข้าสู่ระบบตลอดเวลา ทำให้เซลล์เชื้อเพลิง สามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้อย่างต่อเนื่องตราบเท่าที่มีการป้อนเชื้อเพลิงเข้าสู่ระบบ

เซลล์เชื้อเพลิงแบ่งตามประเภทของตามอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ได้เป็น 6 ประเภท คือ

- 1) เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton exchange membrane fuel cell: PMFC)
- 2) เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมทานอลโดยตรง (Direct methanol fuel cell: DMFC)
- 3) เซลล์เชื้อเพลิงชนิดแอลคาไลน์ (Alkaline fuel cells: AFC)
- 4) เซลล์เชื้อเพลิงชนิดกรดฟอสฟอริก (Phosphoric acid fuel cells: PAFC)
- 5) เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเกลือคาร์บอเนตหลอมเหลว (Molten carbonate fuel cell: MCFC)
- 6) เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง **(**Solid oxide fuel cell: SOFC)

2.2 การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมทานอลโดยตรง

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมทานอลโดยตรง ซึ่งสนใจศึกษาในงานวิจัยนี้ใช้เมทานอลเป็นเชื้อเพลิงซึ่ง ถูกป้อนเข้าทางขั้วแอโนด เมื่อเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันให้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ โปรตอน และ อิเล็กตรอน โปรตอนจะเคลื่อนที่ผ่านอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) ไปยังขั้วแคโทด ในขณะที่ อิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ผ่านวงจรภายนอกระหว่างขั้วอิเล็กโทรดทั้งสองมายังขั้วแคโทดเช่นเดียวกัน อิเล็กตรอนจะรวมตัวกับโปรตอนและแก๊สออกซิเจนที่ป้อนเข้ามายังขั้วแคโทด เกิดปฏิกิริยารีดักชัน กลายเป็นโมเลกุลของน้ำ ดังสมการ [6]

| Anode reaction: | $CH_{3}OH + H_{2}O \rightarrow CO_{2} + 6H^{+} + 6e^{-}$ | $E_{o} = 0.016 V$ | (2.1) |
|-------------------|--|-------------------|-------|
| Cathode reaction: | $3/2O_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 3H_2O$ | $E_{o} = 1.229 V$ | (2.2) |
| Overall reaction: | $CH_3OH + 3/2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$ | $E_{o} = 1.213 V$ | (2.3) |

โดยหลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมทานอลโดยตรง แสดงดังรูปที่ 2.1





ในเซลล์เซื้อเพลิงชนิดเมทานอลโดยตรง เมมเบรนที่ใช้เป็นสารอิเล็กโทรไลต์จะอยู่ระหว่างขั้ว อิเล็กโทรดสองขั้ว มีลักษณะที่สำคัญคือให้โปรตอนเคลื่อนที่ผ่านได้ ขั้วอิเล็กโทรดมีความเป็นรูพรุน และนำไฟฟ้า ส่วนมากทำจากผ้าคาร์บอน (Carbon cloth) หรือกระดาษคาร์บอน (Carbon paper) ชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งอยู่ระหว่างขั้วอิเล็กโทรดและเมมเบรน ทำให้โมเลกุลเมทานอลซึ่งถูกป้อนเข้า ทางด้านขั้วแอโนดเกิดปฏิกิริยาให้โปรตอนและอิเล็กตรอน โปรตอนจะเคลื่อนที่ผ่านเมมเบรนไปยังขั้ว แคโทด ซึ่งมีชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ระหว่างเมมเบรนและขั้วอิเล็กโทรด ทำปฏิกิริยากับออกซิเจนและ อิเล็กตรอนได้น้ำเป็นผลิตภัณฑ์ น้ำและแก๊สออกซิเจนส่วนเกินจะถูกขับออกจากเซลล์เชื้อเพลิงจาก ปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจะทำให้ได้ไฟฟ้ากระแสตรงออกมา มีค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของเซลล์อุดม คติที่ 25°C เท่ากับ (E₀) 1.18 - 1.21 โวลท์ เมื่อผลิตภัณฑ์น้ำอยู่ในเฟสไอหรือเฟสของเหลว ตามลำดับ โดยมีค่าศักย์ไฟฟ้าในการระเหยผลิตภัณฑ์น้ำเท่ากับ 0.03 โวลท์ แต่ค่าศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิด (Open circuit volt) ที่ดีที่สุดโดยทั่วไปมีค่าเพียง 0.6 - 0.8 โวลท์ [8]

ส่วนประกอบที่สำคัญของเซลล์เชื้อเพลิง ได้แก่ เมมเบรน ขั้วอิเล็กโทรด ชั้นของตัวเร่ง ปฏิกิริยาซึ่งอาจจะเคลือบอยู่บนขั้วอิเล็กโทรดหรือบนเมมเบรน เมมเบรนจะถูกประกบอยู่ระหว่างขั้ว อิเล็กโทรดสองขั้ว รวมเรียกว่าหน่วยเมมเบรนและอิเล็กโทรด (Membrane electrode assembly: MEA) มีรายละเอียดของส่วนประกอบต่าง ๆ ดังนี้

2.2.1 เมมเบรน (Membrane)

เมมเบรนทำหน้าที่เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ ควรมีสมบัติให้ค่าการนำโปรตอนสูง มีความคงทน ต่อแรงเชิงกล ทนต่อสารเคมี และไม่ยอมให้เมทานอลหรือแก๊สซึมผ่าน เมมเบรนเชิงพาณิชย์ที่ใช้ใน เซลล์เชื้อเพลิง คือ เมมเบรนประเภทเปอร์ฟลูออโรซัลโฟนิก (Per-fluorosulfonic membrane) หรือ ซัลโฟเนตฟลูออโรเอทิลีน (Sulfonated fluoroethylene) มีชื่อทางการค้าว่า "เมมเบรนแนฟิออน (Nafion[®] membrane)" ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ผสมระหว่างเทฟลอน (Tetrafluoroethylene: Teflon) กับ Perfluoro-3,6-dioxa-4-methyl-7-octene sulfonic acid ประกอบไปด้วยส่วนที่ไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic section) ซึ่งก็คือส่วนเทฟลอน มีพันธะระหว่างฟลูออนรีนกับคาร์บอนซึ่งมีความ แข็งแรง และส่วนที่ชอบน้ำ (Hydrophilic section) คือหมู่ซัลโฟนิก (SO₃) ทำหน้าที่ในการดูดซึม โมเลกุลน้ำ โครงสร้างของเมมเบรนแนฟิออนแสดงดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 โครงสร้างของเมมเบรนแนฟิออน [9]

2.2.2 หน่วยเมมเบรนและอิเล็กโทรด (Membrane electrode assembly)

หน่วยเมมเบรนและอิเล็กโทรดประกอบด้วยชั้นต่าง ๆ ได้แก่ ชั้นเมมเบรนอิเล็กโทรไลต์ ชั้น ตัวเร่งปฏิกิริยาด้านแอโนดและด้านแคโทด และชั้นการแพร่ของแก๊ส (Gas diffusion layer) โดยมีวิธี ประกอบชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นหน่วยเมมเบรนและอิเล็กโทรด 2 วิธี คือเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาด้าน แอโนดบนด้านหนึ่งของชั้นการแพร่ของแก๊ส และตัวเร่งปฏิกิริยาด้านแคโทดบนชั้นการแพร่ของแก๊ส อีกชิ้นหนึ่ง แล้วประกบติดเข้ากับเมมเบรน 2 ข้างด้วยเครื่องอัดร้อน ได้เป็นขั้วแอโนดและขั้วแคโทด ตามลำดับ อีกวิธีหนึ่งคือเคลือบชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาด้านแอโนดบนผิวหน้าด้านหนึ่งของเมมเบรน และ ผิวหน้าอีกด้านหนึ่งด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาด้านแคโทด แล้วจึงประกบติดกับชั้นการแพร่ของแก๊ส 2 ชิ้น ด้วยเครื่องอัดร้อน

2.2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst)

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในเซลล์เซื้อเพลิงชนิดเมทานอลโดยตรง คือ แพลทินัม (Platinum) เนื่องจากว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา โดยเป็นที่ทราบกันดีว่าแพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดในการ ทำให้พันธะ C-H และ C-O ของแอลกอฮอลแตกตัว มีความทนทานต่อการกัดกร่อนจากปฏิกิริยา ออกซิเดชันของเมทานอล (Methanol oxidation reaction: MOR) ทางด้านแอโนด และที่แพร่ผ่าน เมมเบรนอิเล็กโทรไลต์ไปยังด้านแคโทด เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดีกชัน (Oxidation reduction reaction: ORR) แต่มีราคาแพง นอกจากนั้นในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอล เกิดโมเลกุลแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (Carbon monoxide: CO) จากการแตกตัว ดูดซับติดแน่นบน ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม เพราะมีอนุมูล OH จากการแตกตัวของโมเลกุลน้ำไม่มากพอที่จะเข้ารวมตัว กับ CO ได้เป็น CO₂ ทำให้มีจำนวนพื้นที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาของแพลทินัมลดลง ทำให้สมรรถนะของ เซลล์ลดลง ดังนั้นปัจจุบันมีการเติมโลหะชนิดอื่น เช่น รูธีเนียม (Ruthenium) หรือทองเข้ากับ แพลทินัมเพื่อช่วยแก้ปัญหานี้

2.2.4 ชั้นการแพร่ของแก๊ส (Gas diffusion layer)

ชั้นการแพร่ของแก๊สเป็นตัวรองรับทำจากวัสดุมีรูพรุน ประกอบด้วยอาร์เรย์หนาแน่นของ เส้นใยคาร์บอน (Dense array of carbon fibers) เพื่อให้สามารถทำหน้าที่เป็นเส้นทางนำไฟฟ้าได้ ด้วย จึงมักทำจากวัสดุ 2 ชนิด คือ กระดาษคาร์บอน (Carbon paper) หรือผ้าคาร์บอน (Carbon cloth) มีหน้าที่ที่สำคัญดังนี้ [10]

- ก. เป็นช่องทางสำหรับแก๊สหรือสารเริ่มต้นที่ป้อนเข้าจากแผ่นช่องทางการไหลไปยังชั้นของ
 ตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อให้เข้าถึงบริเวณที่จะเกิดปฏิกิริยาได้อย่างทั่วถึง
- กำจัดน้ำผลิตภัณฑ์ออกจากชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อไม่ให้เกิดการท่วมน้ำ แต่ที่พื้นผิวเปียก น้ำได้บางส่วนเพื่อช่วยให้เกิดการนำโปรตอนผ่านเมมเบรน
- ค. เป็นตัวนำอิเล็กตรอนจากชั้นปฏิกิริยาไปยังแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าเพื่อให้เกิดเป็นวงจร
 กระแสไฟฟ้า
- ถ่ายโอนความร้อนที่เกิดจากปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าออกจากเซลล์เชื้อเพลิง
- จ. ให้ความแข็งแรงเชิงกลกับหน่วยเมมเบรนและอิเล็กโทรดไม่ให้เสียรูปทรงจากการดูดซับน้ำ
- ฉ. ป้องกันชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาจากการกัดกร่อนหรือสึกกร่อนจากการไหลของแก๊สหรือสาร
 เริ่มต้นหรือปัจจัยอื่น ๆ

ชั้นการแพร่ของแก๊สควรมีสมบัติดังต่อไปนี้

ก. มีความเป็นรูพรุนที่เพียงพอ

- ข. มีคุณสมบัติในการนำไฟฟ้าและนำความร้อน
- ค. บริเวณที่สัมผัสกันระหว่างชั้นการแพร่ของแก๊สและชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาต้องไม่ใหญ่เกินไป
- มีความแข็งเพื่อค้ำจุนหน่วยเมมเบรนและอิเล็กโทรด แต่ก็ต้องมีความยืดหยุ่นเพื่อให้มีการ สัมผัสประจุไฟฟ้าที่ดี

2.2.5 แผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า (Current collector plate)

แผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าเรียกอีกอย่างหนึ่งว่า แผ่นช่องทางเดินแก๊ส (Gas flow field plate) มี 2 แบบ คือ แบบสองขั้ว (Bipolar plate) และแบบขั้วเดียว (Unipolar plate) โดยแบบ สองขั้วจะมีความสำคัญกับเซลล์เชื้อเพลิงที่ต่อกันหลาย ๆ เซลล์ แผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าแบบสองขั้ว แต่ละแผ่นจะทำหน้าที่เป็นทั้งขั้วแอโนดและขั้วแคโทดในเวลาเดียวกัน โดยเป็นขั้วแอโนดของเซลล์ หนึ่งและเป็นขั้วแคโทดของเซลล์ที่ติดกัน สำหรับแบบขั้วเดียวจะทำหน้าที่เป็นขั้วแอโนดหรือขั้วแคโทด อย่างใดอย่างหนึ่งเท่านั้น แผ่นสะสมกระแสไฟฟ้ามีหน้าที่หลักดังต่อไปนี้ [10]

- ก. นำไฟฟ้าได้ดี
- ข. แยกแก๊สในเซลล์เชื้อเพลิงที่ติดกัน และป้องกันการรั่วของแก๊สข้ามเซลล์
- ค. มีโครงสร้างที่ค้ำจุนชั้นของเซลล์เชื้อเพลิงที่ต่อกัน มีความแข็งแรงและน้ำหนักเบา
- ง. นำความร้อน
- จ. ให้การไหลของแก๊สที่สม่ำเสมอ
- ฉ. สามารถขึ้นรูปได้
- ช. ดูดซับน้ำต่ำและไม่สึกกร่อน การณ์มหาวิทยาลัย

Chulalongkorn University

2.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับประกอบหน่วยเมมเบรนและอิเล็กโทรด

การเตรียมชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับประกอบเป็นหน่วยเมมเบรนและอิเล็กโทรดแบ่งออก เป็น 2 ประเภท คือ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้า (Gas diffusion layer/Catalyst assembly) และการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรน (Membrane/Catalyst assembly) โดยใน ที่นี่จะกล่าวถึงเพียงการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรน ซึ่งเกี่ยวข้องกับงานวิจัยนี้เท่านั้น

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรน สามารถทำได้หลายวิธี ดังนี้

ก. การพ่น (Spraying) การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาลงบนเมมเบรนโดยตรงด้วยวิธีการพ่นจะใช้
 วิธีการเช่นเดียวกับการพ่นลงบนขั้วไฟฟ้า เพียงแต่เปลี่ยนจากพ่นสารละลายลงบนกระดาษ
 คาร์บอนเป็นการพ่นลงบนเมมเบรนโดยตรง และเมื่อทำการพ่นสารละลายลงบนเมมเบรนทั้ง
 สองด้านแล้วจึงนำไปอัดด้วยความร้อน การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีนี้จะได้ชั้นตัวเร่ง

ปฏิกิริยาที่มีแรงยึดเกาะที่แข็งแรง เหมาะสำหรับการเตรียมชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความหนา ไม่เกิน 5 ไมโครเมตร

- การทา (Painting) เป็นการทาสารละลายตัวเร่งปฏิกิริยาลงบนเมมเบรน มีข้อระวังในกรณีใช้ กับเมมเบรนที่มีความบางและใช้สารละลายที่มีความเข้มข้นสูง เพราะอาจทำให้ได้ชั้นตัวเร่ง ปฏิกิริยาบนเมมเบรนไม่เรียบเสมอกัน ทำให้ความต้านทานภายในเซลล์เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยัง ต้องระวังในขั้นตอนของการอบแห้งโดยต้องทำให้แห้งที่อุณหภูมิต่ำ เพื่อให้อัตราการระเหย ของสารละลายต่ำ
- ค. การเคลือบโดยไม่ใช้ไฟฟ้า (Electroless deposition) เป็นการเตรียมชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาลง บนเมมเบรนโดยอาศัยปฏิกิริยาเคมีระหว่างสารรีดิวซ์และไอออนโลหะในสารละลาย ทำให้ เกิดเป็นชั้นโลหะในรูปฟิล์มบางบนผิวชิ้นงาน วิธีนี้เป็นวิธีที่เลือกใช้ในงานวิจัยนี้

2.4 การเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาโดยไม่ใช้ไฟฟ้า (Electroless deposition)

การเคลือบโดยไม่ใช้ไฟฟ้า (Electroless deposition) คือ กระบวนการจับตัวของโลหะที่ ้ผิวหน้าวัตถุที่เกิดจากปฏิกิริยาทางเคมีโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้า โดยอาศัยการเกิดปฏิกิริยารีดักชั้น ซึ่ง เป็นไปแบบอัตโนมัติ (Autocatalytic reaction) ทำให้เกิดเป็นชั้นโลหะเคลือบบนผิวซับสเตรท สารละลายที่ใช้ประกอบด้วยสารละลายของไอออนโลหะและสารรีดิวซ์ อาจมีการเติมสารเติมแต่ง ทางเคมีชนิดอื่น ๆ ลงไปด้วย เช่น สารเพิ่มความเสถียร (Stabilizer) สารเชิงซ้อน (Complexing เพื่อป้องกันการเกิดปฏิกิริยารีดักซันของไออนโลหะในสารละลาย แต่ทำให้เกิดปฏิกิริยา agents) รีดักชั้นที่ต้องการบนผิวซับสเตรท สารละลายบัฟเฟอร์ (Buffer solution) เพื่อควบคุมค่าพีเอช และ สารส่งเสริมอัตราการเกิดปฏิกิริยา (Rate promotor) เป็นต้น โดยสารรีดิวซ์จะเกิดปฏิกิริยา ออกซิเดชันให้อิเล็กตรอนบนผิวหน้าซับสเตรท ซึ่งถือเป็นผลิตภัณฑ์ระหว่างปฏิกิริยาที่มีความว่องไว (Active intermediate product) ส่วนไอออนโลหะจะรับอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นเกิดปฏิกิริยารีดักชัน ได้เป็นโลหะพอกพูนขึ้นในรูปของชั้นฟิล์มบางบนผิวซับสเตรท ปฏิกิริยาทั้งสองจะเกิดขึ้นใน กระบวนการเคลือบพร้อมกัน ที่สภาวะคงตัว (Steady state) อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าทั้งสอง ปฏิกิริยาจะเท่ากัน และได้ค่าความต่างศักย์รวม (Mixed potential, E_{MP}) ที่มีค่าระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้า มาตรฐาน (Equilibrium potential, E^0) ของโลหะ (E^0_M) กับสารรีดิวซ์ (E^0_R) นอกจากนี้ อัตราการ เกิดปฏิกิริยายังขึ้นกับตัวแปรทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าทั้งสองปฏิกิริยาอีกด้วย

สารรีดิวซ์ที่เหมาะสมกับโลหะแต่ละธาตุ แสดงดังตารางที่ 2.1 สารรีดิวซ์ส่วนใหญ่ที่ใช้ใน กระบวนการเคลือบโดยไม่ใช้ไฟฟ้าจะมีไฮโดรเจนเป็นองค์ประกอบ การดำเนินของปฏิกิริยาจะเป็น แบบอัตโนมัติเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นตัวผลิตภัณฑ์โลหะที่ต้องการรีดิวซ์ และใช้สารรีดิวซ์ที่เหมาะสม ประสิทธิภาพในการทำงานของสารรีดิวซ์ส่วนหนึ่งเป็นผลมาจากค่า pH ของสารละลาย ซึ่งช่วยให้สาร รีดิวซ์แตกตัวได้ดี และยังป้องกันการเกิดตะกอนที่ไม่ต้องการในระบบ

| | สารรีดิวซ์ | | | | | | |
|------|--------------------------------|----------|-------------------|----------|------------------|------------|--------|
| โลหะ | H ₂ PO ₄ | N_2H_4 | CH ₂ O | BH4 | RBH ₃ | Me ions | Others |
| Ni | Ni-P | Ni | - | Ni-B | Ni-B | - | |
| Со | Co-P | Со | Со | Co-B | Co-B | - | - |
| Fe | - | - | shi la | Fe-B | - | - | - |
| Cu | Cu | Cu | Cu | Cu | Cu | Cu | - |
| Ag | - | Ag | Ag | Ag | Ag | Ag | Ag |
| Au | - | Au | Au | Au | Au | - | Au |
| Pd | Pd-P | Pd | Pd | Pd-B | Pd-B | - | - |
| Rh | - | Rh | | | - | - | - |
| Ru | - | - / | (xccc+) ===== | Ru | - | - | - |
| Pt | - | Pt | | Pt | - | - | Pt |
| Sn | - | | - | | - | Sn | - |
| Pb | - | จุหาลงเ | Pb | วิทยาลัย | _ | _ | - |

ตารางที่ 2. 1 ชนิดของชั้นโลหะเคลือบที่ได้จากการเคลือบโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้า [11]

Chulalongkorn University

สารไฮดราซีน (N₂H₄) เป็นสารรีดิวซ์ที่แรงในสารละลายแอลคาไลน์ (Aqueous alkaline solution) ปฏิกิริยาการรีดักซันของไอออนโลหะแพลทินัมด้วยไฮดราซีนในสารละลายแอลคาไลน์ แสดงดังสมการที่ (2.4) เมื่อคิดประสิทธิภาพการรีดักซันของไฮดราซีนเป็น 100% กล่าวคือเกิดการ รีดักชันของไอออนโลหะเท่านั้น ไม่เกิดแก๊สไฮโดรเจนดังแสดงในสมการที่ (2.5) [12]

$$2Pt^{+2} + N_2H_4 + 4OH \longrightarrow 2Pt^{\circ} + N_2 + 4H_2O$$
 (2.4)

$$Pt^{+2} + 2OH^{-} \rightarrow Pt(OH)_{2}^{+2}$$
(2.5 n)

 $Pt(OH)_{ad}^{+1} + N_2H_3OH \longrightarrow Pt + N_2H_2(OH)_2 + H$ (2.5 A)

 $2H \rightarrow H_2$ (2.5 s)

 $Pt^{+2} + N_2H_4 + 2OH \rightarrow Pt^{\circ} + N_2 + 2H_2O + H_2$ (2.5) โดยตัวห้อย "ad" หมายถึง สปีชีส์ที่ดูดซับบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา

ข้อดีของวิธีการเคลือบโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้า ได้แก่ [11] , [13]

- ก. ปฏิกิริยาสามารถดำเนินไปโดยไม่ต้องอาศัยกระแสไฟฟ้า
- ข. สามารถเคลือบโลหะได้โดยตรงลงเฉพาะบนผิวชิ้นงาน
- ค. กระบวนการเคลือบไม่ซับซ้อน
- ความหนาของชั้นโลหะขึ้นกับปริมาณองค์ประกอบในสารละลายซึ่งผันแปรปริมาณได้ตาม ต้องการ
- สามารถเคลือบปิดจุดตามด (Pinhole) และบริเวณซอกเล็กซอกน้อย (Recess) ต่าง ๆ มี
 ความหนาสม่ำเสมอ
- สามารถตรวจติดตามเติมสารเคมีชดเชยได้อย่างอัตโนมัติ
- ช. ไม่ต้องมีขั้นตอนการกรองที่ซับซ้อน
- ซ. สามารถตกแต่งให้มีผิวด้าน (Matte) กึ่งเงามัน (Semi bright) หรือแบบเงามัน (Bright) ได้
- ณ. สามารถเคลือบโลหะบนผิวชิ้นงานที่เป็นฉนวนและกึ่งตัวนำได้

ข้อเสียของวิธีการเคลือบโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้า คือ

- ก. อายุของสารละลายเคลือบสั้น
- ข. ต้องมีค่าใช้จ่ายในการกำจัดของเสียเนื่องจากการเปลี่ยนสารละลายเคลือบใหม่
- ค. ค่าใช้จ่ายในการดำเนินการแพงกว่าวิธีการเคลือบโดยใช้กระแสไฟฟ้า เนื่องจากสารรีดิวซ์มี ราคาแพงกว่าค่ากระแสไฟฟ้าในปริมาณที่สมมูลกัน
- อัตราการพอกพูนโลหะถูกจำกัดด้วยอัตราเร็วในการรีดักชันไอออนโลหะในสารละลาย

2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Hasani-Sadrabadi และคณะ (2011) [14] ได้เตรียมเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนแบบสอง ชั้นสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมทานอลโดยตรง โดยการเคลือบไคโตซานที่ปรับปรุงโครงสร้างด้วย สารละลายเชื่อมขวางผสมของกรดซัลโฟซักซินิกและกลูทารัลดีไฮด์ลงบนเมมเบรนแนฟิออน 112 ผล การศึกษาพบว่าเมมเบรนที่ได้ช่วยลดการแพร่ผ่านของเมทานอลลงอย่างมาก เนื่องจากชั้นของเมม เบรนไคโตซานทำหน้าที่เป็นชั้นกั้นเมทานอล ทำให้ได้ค่าเมมเบรนซิเล็กทิวิที (Membrane selectivity) ซึ่งนิยามเป็นค่าอัตราส่วนของค่าการนำโปรตอนต่อค่าการแพร่ผ่านเมทานอลสูงกว่าเมม เบรนแนฟิออน 117 อย่างมาก ทำให้เมมเบรนของงานวิจัยนี้ให้ค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าสูงกว่า เมมเบรนแนฟิออน 117

Osifo และคณะ (2010) [15] เตรียมเมมเบรนไคโตซานที่เชื่อมขวางด้วยกรดซัลฟิวริกเพื่อใช้ เป็นเมมเบรนอิเล็กโทรไลต์แทนเมมเบรนแนฟิออนสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมทานอลโดยตรง โดย ทำการศึกษาสมบัติการดูดซับน้ำ ความเสถียรต่อความร้อน การแพร่ผ่านของเมทานอล และค่าการนำ โปรตอน เปรียบเทียบกับเมมเบรนแนฟิออน 117 พบว่า เมมเบรนแนฟิออนมีความเสถียรทางความ ร้อนที่ดีกว่าเมมเบรนไคโตซาน แต่เมมเบรนไคโตซานสามารถดูดซับน้ำได้มากกว่าเมมเบรนแนฟิออน ถึง 3 เท่า ค่าฟลักซ์โปรตอนผ่านเมมเบรนไคโตซานและเมมเบรนแนฟิออน เท่ากับ 2.73 และ 1.12 โมล/ตารางเซนติเมตร-วินาที ตามลำดับ เมมเบรนไคโตซานยังให้การแพร่ผ่านของเมทานอลที่ต่ำกว่า คือ 1.4×10⁻⁶ ตารางเซนติเมตร/วินาที ในขณะที่ของเมมเบรนแนฟิออนเท่ากับ 3.9×10⁻⁶ ตาราง เซนติเมตร/วินาที เมื่อนำไปเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาและประกอบเป็นหน่วยเมมเบรนและอิเล็กโทรด (MEA) แล้วทดสอบสมรรถนะในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมทานอลโดยตรง พบว่าเมมเบรนแนฟิออนให้ค วามหนาแน่นกำลังไฟฟ้าเท่ากับ 0.0075 วัตต์/ตารางเซนติเมตร สูงกว่า MEA ที่เตรียมจากเมมเบรน ไคโตซาน 2.7 เท่า

Dashtimoghadam และคณะ (2010) [16] เตรียมเมมเบรนไคโตซานโดยการปรับปรุง โครงสร้างด้วยสารละลายเชื่อมขวางผสมของกรดซัลโฟซักซินิกและกลูทารัลดีไฮด์ ได้ศึกษาผลของการ ใช้ปริมาณกรดซัลโฟซักซินิกที่แตกต่างกัน พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณหมู่ซัลโฟเนตเป็นร้อยละ 16 โดย น้ำหนัก ส่งผลให้เมมเบรนไคโตซานมีค่าการนำโปรตอนสูงขึ้นเป็น 0.0452 ซีเมนต์/เซนติเมตร และทำ ให้ค่าการแพร่ผ่านเมทานอลเพิ่มขึ้นเป็น 9.6×10⁻⁷ ตารางเซนติเมตร/วินาที ต่ำกว่าเมมเบรนแนฟิ ออน 117 สองถึงสามเท่า โดยเมมเบรนแนฟิออนให้ค่าการแพร่ผ่านเมทานอลเท่ากับ 2.0×10⁻⁶ ตารางเซนติเมตร/วินาที เมื่อนำไปทดสอบสมรรถนะในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมทานอลโดยตรง โดยใช้ ความเข้มข้นของเมทานอล 2 โมลาร์ พบว่าให้ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าที่ 30 และ 60 องศาเซลเซียส เท่ากับ 17 และ 41 มิลลิวัตต์/ตารางเซนติเมตร ตามลำดับ ดังนั้นจึงมีความเป็นไปได้ในการนำเมมเบร นดังกล่าว ซึ่งถือเป็นเมมเบรนทางเลือกที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมไปใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์ในเซลล์ เชื้อเพลิงชนิดเมทานอลโดยตรง

Xiang และคณะ (2009) [17] เตรียมไคโตซานซัลเฟตโดยทำการกราฟ (Grafting) ไคโตซาน กับหมู่ซัลโฟนิกด้วยการทำปฏิกิริยากับสารละลายผสมของกรดซัลฟิวริกร้อยละ 95 โดยน้ำหนัก กับ กรดคลอโรซัลโฟนิกร้อยละ 98 โดยน้ำหนัก จากนั้นเตรียมเมมเบรนผสมของไคโตซานกับไคโตซาน ซัลเฟตที่อัตราส่วนโดยน้ำหนัก ตั้งแต่ 1:5 ถึง 1:15 การผสมกันของไคโตซานกับไคโตซานซัลเฟตทำให้ เกิดการเชื่อมขวางของหมู่อะมิโนในไคโตซานกับหมู่ซัลโฟนิกในไคโตซานซัลเฟต จากการศึกษา ลักษณะสมบัติพบว่าเมมเบรนไคโตซานผสมมีการเปลี่ยนแปลงของพื้นที่ (ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง) จากการดูดซับน้ำลดลงเป็นร้อยละ 39.3 ขณะที่การเปลี่ยนแปลงพื้นที่ของเมมเบรนไคโตซานมีค่า เท่ากับร้อยละ 55.1 เมมเบรนไคโตซานผสมที่อัตราส่วน 1:10 มีค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของเมทานอล เท่ากับ 4.7×10⁻⁷ ตารางเซนติเมตร/วินาที ลดลงจากเมมเบรนไคโตซานซึ่งเท่ากับ 1.0×10⁻⁶ ตาราง เซนติเมตร/วินาที และเมมเบรนไคโตซานผสมที่อัตราส่วน 1:10 ให้ค่าการนำโปรตอนสูงสุด เท่ากับ 3.1×10⁻² ซีเมนต์/เซนติเมตร ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส

Cui และคณะ (2008) [18] ศึกษาอันตรกิริยาทางไอออนระหว่างกรดซัลฟิวริกและเมมเบรน ไคโตซาน โดยใช้เทคนิค FT-IR, XRD และการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบ (Elemental analysis) พบว่าในขั้นแรกหมู่แอมีน (NH₂) ในเมมเบรนไคโตซานถูกโปรโตเนตด้วยโปรตอน (H⁺) จากกรด ซัลฟิวริกเกิดเป็นแอมโมเนียมไอออน (NH₃⁺) จากนั้นจะเกิดอันตรกิริยาระหว่างซัลเฟตไอออน (SO₄²⁻) กับแอมโมเนียมไอออนของเมมเบรนไคโตซาน เกิดเป็นสะพานไอออนระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์

> จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย Chulalongkorn University

บทที่ 3

อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

3.1 วัสดุ สารเคมีหลักที่ใช้ในงานวิจัย

- เมมเบรนไคโตซาน (Chitosan membrane) (commercial grade) : บริษัท เอส เอส เมม เบรน จำกัด
 - ก. แบบไม่เชื่อมขวาง (Uncrosslinked chitosan membrane)
 - แบบเชื่อมขวาง (Crosslinked chitosan membrane)
- 2. ไคโตซาน (Chitosan) (commercial grade) : Eland Corporation Ltd.
- 3. กรดซัลฟิวริก (H₂SO₄) ความเข้มข้นร้อยละ 98 โดยน้ำหนัก (commercial grade)
- 4. กรดแอซิติก (CH₃COOH) ความเข้มข้นร้อยละ 99.5 โดยน้ำหนัก (commercial grade)
- 5. เมทานอล (CH₃OH) ความเข้มข้นร้อยละ 99.5 โดยน้ำหนัก (commercial grade)
- ไดโซเดียมเอทิลีนไดเอมีนเททระแอซีเทต (Na₂EDTA) ความเข้มข้นร้อยละ 99 โดยน้ำหนัก (AR grade)
- 7. แพลทินัม (II) คลอไรด์ (PtCl₂) (purum 60% Pt) ของ Fluka
- 8. สารละลายแอมโมเนีย (NH₃ solution) ความเข้มข้นร้อยละ 28 โดยน้ำหนัก (AR grade)
- 9. สารละลายไฮดราซีน ความเข้มข้นร้อยละ 99 โดยน้ำหนัก (N₂H₄) (AR grade)
- 10. แก๊สออกซิเจน (O₂) ความเข้มข้นร้อยละ 99.99 : Prax Air
- 11. กระดาษคาร์บอน : ElectroChem, Inc

3.2 เครื่องมือ อุปกรณ์หลักที่ใช้ในงานวิจัย

- 1. เครื่องชั่ง (analytical balance) : METTLER TOLEDO รุ่น PB 3002-S
- 2. เตาอบ (Hot air oven) : BINDER รุ่น ED 115
- 3. โถดูดความชื้น (Desiccator) : SANPLATEC รุ่น C-3W No.0031
- 4. ชุดทดสอบค่าการซึมผ่านเมมเบรนของแก๊สแบบความดันคงที่

- 5. ชุดทดสอบค่าการแพร่ผ่านเมมเบรนของเมทานอลด้วย Plate and frame module
- 6. ชุดทดสอบค่าการนำโปรตอนแบบ Two point probe
- 7. ชุดเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวขนาด 2.3×2.3 เซนติเมตร : ElectroChem, Inc
- 8. ไมโครมิเตอร์
- 9. ไฮโดรมิเตอร์

3.3 เครื่องวิเคราะห์หลักที่ใช้ในงานวิจัย

- เครื่อง Universal Testing : LLOYD Instrument LR 5K (ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะ วิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)
- เครื่อง Scanning Electron Microscopy : JEOL รุ่น JSM-6510LV (โครงการส่งเสริม ศักยภาพการใช้ชีวภาพและชีวมวลในการผลิตเชื้อเพลิงและเคมีภัณฑ์เพื่อพัฒนาขีด ความสามารถในการผลิตเชิงอุตสาหกรรมและเพื่อการส่งออกเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหา วิทยาลัย)
- เครื่อง Energy Dispersive X-ray spectrometer : รุ่น EDX-720 (ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)
- 4. เครื่อง Potentiostat/Galvanostat : AUTOLAB type III (วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตร เคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)
- 5. เครื่อง Compression Mold : Lab Tech LP20 (ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)

Chulalongkorn University

3.4 วิธีดำเนินงานวิจัย

3.4.1 ร้อยละการดูดซับและการเปลี่ยนแปลงความหนาในเมทานอลและน้ำ

- 1. ชั่งเมมเบรนแห้ง (w1) และวัดความหนาของเมมเบรนแห้งด้วยไมโครมิเตอร์ (t1)
- แช่ในเมทานอลจนกระทั่งอิ่มตัว ทดสอบความอิ่มตัวโดยนำเมมเบรนที่แช่มาชั่งน้ำหนักทุก 30 นาที จนกระทั่งน้ำหนักคงที่
- 3. ชั่งน้ำหนักเมมเบรนหลังอิ่มตัว (w₂) และวัดความหนาเมมเบรนหลังอิ่มตัว (t₂)
- คำนวณค่าร้อยละการดูดซับตามสมการที่ (3.1) และค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงความหนา ตามสมการที่ (3.2)
- 5. ทดลองตามข้อ 1 ถึง 3 ซ้ำโดยเปลี่ยนเมทานอลเป็นน้ำ

% uptake =
$$\frac{w_2 - w_1}{w_1} \times 100$$
 (3.1)

% thickness change =
$$\frac{t_2 - t_1}{t_1} \times 100$$
 (3.2)

| t1 | = | ความหนาเมมเบรนแห้ง (มิลลิเมตร) |
|----------------|---|--|
| t ₂ | = | ความหนาเมมเบรนหลังแช่จนอิ่มตัว (มิลลิเมตร) |

3.4.2 การทดสอบค่าการซึมผ่านเมมเบรนของแก๊ส

งานวิจัยนี้ทำการทดสอบค่าการซึมผ่านเมมเบรนของแก๊สออกซิเจน ด้วยชุดทดสอบดังรูปที่ 3.1 โดยผ่านแก๊สออกซิเจนเข้าไปทางด้านบนของเซลล์เมมเบรน ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3.8 ซม. ส่วนด้านขาออกเปิดสู่บรรยากาศ วัดอัตราการไหลของแก๊สออกซิเจนขาออก และอ่านค่าความดันต่าง เพื่อนำไปคำนวณค่าการซึมผ่านเมมเบรนของแก๊สออกซิเจนตามสมการที่ (3.3)

P
$$QL$$

 ΔPA (3.3)P=ค่าการซึมผ่านแก๊ส (cm³(STP)·cm)/(s·cm²·cmHg)Q=อัตราการไหลของแก๊สผ่านเมมเบรน (cm³/s)L=ความหนาของเมมเบรน (cm) ΔP =ความดันต่าง (cmHg)A=พื้นที่ของเมมเบรน (cm²)



รูปที่ 3. 1 ชุดทดสอบค่าการซึมผ่านเมมเบรนของแก๊ส

งานวิจัยนี้ทำการทดสอบค่าการซึมผ่านเมมเบรนของแก๊สออกซิเจนที่อุณหภูมิ 30, 60, และ 90 องศาเซลเซียส แสดงในหน่วยแบเรอร์ (Barrer) โดย 1 แบเรอร์ = 10⁻¹⁰ (cm³(STP)·cm)/(s·cm²·cmHg)

3.4.3 การวัดสมบัติการแพร่ผ่านเมมเบรนของเมทานอล

- 1. ตัดเมมเบรนเป็นรูปวงกลมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 4 ซม.
- ประกอบเมมเบรนเข้ากับชุดทดสอบค่าการแพร่ผ่านเมมเบรนของเมทานอลแบบ Plate and frame module ดังรูปที่ 3.2
- เปิดปั้มเพื่อทำการปั้มเมทานอลเข้าสู่ระบบ และปรับระดับแรงดันให้ได้ค่าตามที่ต้องการ
- รอจนกระทั่งได้เพอร์มิเอต (Permeate) แพร่ผ่านออกมาจากระบบ เก็บตัวอย่างของเพอร์มิ เอตไปวัดความเข้มข้นด้วยไฮโดรมิเตอร์
- ทำตามขั้นตอนข้างต้นซ้ำในทุกความเข้มข้นของเมทานอลที่กำหนดไว้คือ 2, 5, 10, 15, 20
 โมลาร์ และความเข้มข้นสูงสุดที่จำหน่าย (24.8 โมลาร์)



รูปที่ 3. 2 ชุดทดสอบค่าการแพร่ผ่านเมมเบรนของเมทานอลแบบ Plate and frame module

3.4.4 การวัดค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนในแนวภาคตัดขวางตามวิธี Two point probe

- เปิดชุดทดสอบค่าการนำโปรตอนดังรูปที่ 3.3 แล้วต่อสายไฟเข้ากับกล่องสัญญาณ กดปุ่ม Start เลือก Diagnostic
- กดปุ่ม All run test บนหน้าจอโปรแกรม Diagnostic รอจนกระทั่งการตรวจสอบเสร็จสิ้น จึงกดปุ่ม Exit
- 3. เปิดโปรแกรม FRA
- ตัดเมมเบรนเป็นรูปวงกลมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1 ซม. แช่เมมเบรนในน้ำกลั่น 10 นาที แล้วจึงนำมาวัดความหนา บันทึกค่าความหนาที่วัดได้ (L)
- 5. ทา Colloidal silver บนขั้วทองแดงทั้งสองขั้ว แล้วจึงวางเมมเบรนลงบนขั้วทองแดง เพื่อ เป็นการลดผลของค่าความต้านทานเนื่องจากผิวสัมผัส
- 6. ต่อขั้วทองแดงเข้ากับเครื่อง Potentiostat/Galvanostat
- กดปุ่ม Start ในโปรแกรม FRA รอจนกระทั่งเครื่องสแกนความถี่จนเสร็จ โดยตั้งช่วงความถี่
 ไว้ที่ 0.5 เมกะเฮิร์ซ ถึง 1 เฮิร์ซ
- 8. บันทึกค่าความต้านทานของเมมเบรน (R) จากจุดตัดแกน x ของเส้นโค้ง Nyquist เพื่อนำมา คำนวณค่าการนำโปรตอน (σ) ตามสมการที่ 3.4

$$\mathbf{\sigma} = \frac{1}{R} \left(\frac{L}{A} \right) \tag{3.4}$$



- R = ความต้านทาน (โอห์ม)
- L = ความหนาของเมมเบรนหลังจากแช่น้ำ (เซนติเมตร)



รูปที่ 3. 3 ชุดทดสอบค่าการนำโปรตอนแบบ Two point probe

3.4.5 การเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมโดยไม่ใช้ไฟฟ้า

- เตรียมสารละลายแพลทินัม (II) โดยมีองค์ประกอบตามตารางที่ 3.1 เพื่อเตรียมเป็นชั้นตัวเร่ง ปฏิกิริยาลงบนเมมเบรนโดยตรง เนื่องจากไฮดราซีนไม่เสถียรจึงต้องเตรียมไฮดราซีนใน ปริมาณที่ต้องการใช้แยกไว้ก่อน
- เมื่อต้องการจะเคลือบ จึงหยดสารละลายแพลทินัมและไฮดราซีนลงในหลุมของถาดเทฟลอน ขนาด 2.3 x 2.3 เซนติเมตร ดังแสดงในรูปที่ 3.4
- วางเมมเบรนขนาด 7×7 ตารางเซนติเมตร ลงบนถาดเทฟลอน โดยให้ผิวของเมมเบรนสัมผัส กับสารละลายพอดี แล้วจึงปิดทับด้วยแผ่นกระจกเพื่อให้เกิดการสัมผัสตลอดเวลา
- 4. นำถาดเทฟลอนวางในตู้อบเพื่อควบคุมอุณหภูมิและเวลาในการเคลือบตามที่กำหนด คือ 30,
 40, 50 และ 60 องศาเซลเซียส และ 30, 60, 90 และ 120 นาที ตามลำดับ
- หยดสารละลายแพลทินัมและไฮดราซีนลงในหลุมของถาดเทฟลอนใหม่ และทำเช่นเดียวกัน กับอีกด้านของเมมเบรนที่สภาวะเดียวกัน
- 6. นำเมมเบรนออกจากตู้อบ ล้างด้วยน้ำกลั่น และปล่อยให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง
- ก็บเมมเบรนที่เตรียมได้ไว้ในโถดูดความชื้น เพื่อรอนำไปวิเคราะห์การมีอยู่จริงของตัวเร่ง ปฏิกิริยาแพลทินัม และนำไปประกอบเป็นหน่วยเมมเบรนและอิเล็กโทรด (Membrane Electrode Assembly : MEA) ต่อไป

| สารเคมี | ปริมาณ |
|---|--|
| PtCl ₂ | 3, 4, 5 (g/L) |
| N ₂ H ₄ | (1.8, 3.6, 5.4), (2.4, 4.8, 7.2), (3, 6, 9) (mL/L) |
| PtCl ₂ : Hydrazine (molar ratio) | 2 : 0.5, 2 : 1, 2 : 1.5 |
| Na ₂ EDTA | 20.05, 40.1, 80.2 (g/L) |
| NH ₃ solution | 99, 198, 396 (mL/L) |
| рН | 9.81 |

ตารางที่ 3. 1 องค์ประกอบของสารละลายแพลทินัม (II) เพื่อใช้ในการเคลือบเมมเบรน



รูปที่ 3. 4 แม่แบบและการแตรียมชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยไม่ใช้ไฟฟ้าบนเมมเบรนโดยตรง

3.4.6 การวิเคราะห์สมบัติของเมมเบรนที่เคลือบตัวเร่งปฏิกิริยา

- ดูการกระจายตัวของอนุภาคแพลทินัมบนผิวเมมเบรนโดยเครื่อง Scanning Electron Microscopy : SEM
- วิเคราะห์ปริมาณแพลทินัมบนผิวของเมมเบรนโดยเครื่อง Energy Dispersive X-ray spectrometer : EDX

3.4.7 การเตรียมหน่วยเมมเบรนและอิเล็กโทรด

- นำเมมเบรนที่ผ่านการเคลือบแพลทินัมแล้ว มาประกบทั้งสองด้านด้วยขั้วไฟฟ้าที่ทำจาก กระดาษคาร์บอนขนาด 2.3 x 2.3 ตารางเซนติเมตร โดยทาสารละลายไคโตซานเข้มข้น ร้อย ละ 1 โดยน้ำหนัก บนขั้วไฟฟ้าให้ทั่วก่อนนำมาประกบกับเมมเบรน
- 2. ใช้แผ่นพลาสติกกันความร้อนรองด้านนอกของขั้วไฟฟ้า ประกบอีกครั้งด้วยแผ่นเหล็ก

- อัดด้วยเครื่องอัดดังรูปที่ 3.5 โดยใช้ความดันและอุณหภูมิที่กำหนด คือที่ความดัน 35, 40,
 45, 50 และ 55 กิโลกรัมต่อตารางเซนติเมตร และที่อุณหภูมิ 40, 50 และ 60 องศา เซลเซียส เป็นเวลา 2 นาที โดยที่แต่ละสภาวะต้องตามด้วยการอัด ณ อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 2 นาที ทุกครั้ง
- 4. เก็บหน่วยเมมเบรนและอิเล็กโทรดที่เตรียมได้ในโถดูดความชื้น เพื่อรอการทดสอบต่อไป



รูปที่ 3. 5 เครื่อง Compression Mold: Lab Tech LP20

Chulalongkorn University

3.4.8 การวัดสมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง

3.4.8.1 การประกอบเซลล์เชื้อเพลิง

- ประกอบหน่วยเมมเบรนและอิเล็กโทรด (MEA) ที่เตรียมได้เข้ากับแผ่นนำไฟฟ้า (Unipolar plate) และแผ่นนำความร้อน (Heater) ให้บริเวณขั้วไฟฟ้าอยู่ตรงกับช่องทางการไหลของ แก๊ส โดยมีแผ่นเทฟลอนช่วยป้องกันการรั่วไหลของแก๊ส
- 2. ใช้แรงในการประกอบเซลล์เท่ากับ 40 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว
- นำเซลล์เชื้อเพลิงที่ประกอบแล้วติดตั้งกับหน่วยทดสอบดังรูปที่ 3.6 โดยต่อท่อเมทานอล และแก๊สขาเข้าและขาออกกับเซลล์ทั้งทางด้านแคโทดและแอโนด

3.4.8.2 ขั้นตอนการทดลอง

- ตรวจสอบวาล์วขาเข้าของแก๊สแต่ละชนิดให้ปิด เปิดอยู่ในทิศทางตามต้องการ เพื่อป้องกัน การไหลปนกันของแก๊สชนิดต่าง ๆ และตั้งวาล์วขาออกให้อยู่ในตำแหน่งปิด
- 2. ตรวจระดับน้ำภายในส่วนระเหยน้ำของระบบให้ความชื้นให้อยู่ในระดับที่เหมาะสม
- 3. ตรวจสอบเครื่องควบคุมความดันที่ถังแก๊สทุกถังให้อยู่ในตำแหน่งปิด
- ตรวจสอบสายไฟที่ต่อจากขั้วไฟฟ้าที่เซลล์เชื้อเพลิงทั้ง 2 ขั้ว ที่ต่อมายังเครื่อง
 Potentiostat/Galvanostat ให้อยู่ในสภาพที่ต่อเรียบร้อย
- 5. ตรวจสอบเทอร์มอคัปเปิลสำหรับวัดอุณหภูมิของเซลล์เชื้อเพลิงให้อยู่ในช่องวัดอุณหภูมิ
- 6. เปิดสวิตซ์หลักของเครื่องวัดอัตราการไหลของแก๊สและเมทานอล โปรแกรม General purpose electrochemical systems หรือ GPES
- เปิดสวิตซ์ที่แผงสวิตซ์ควบคุมแหล่งกระแสไฟฟ้าที่สวิตซ์หลัก (Main Switch) แล้วจึงเปิด สวิตซ์ของเครื่องควบคุมอุณหภูมิของเซลล์เชื้อเพลิง แล้วจึงตั้งค่าอุณหภูมิของเซลล์ตาม ต้องการ (60 องศาเซลเซียส) เปิดสวิตซ์ของตัวให้ความร้อนทุกตัวภายในหน่วยทดสอบเซลล์ เชื้อเพลิง รอจนกระทั่งอุณหภูมิได้ตามค่าที่ตั้งไว้
- ตั้งค่าอัตราการไหลตามต้องการที่เครื่องวัดอัตราการไหลของแก๊ส (100 Sccm) ซึ่งช่อง 2 คือ แก๊สออกซิเจนหรืออากาศ ส่วนของแก๊สไนโตรเจนจะใช้ทั้งช่อง 2 และช่อง 3 โดยเปลี่ยน ทางเดินของแก๊สโดยใช้วาล์วขาเข้าเป็นตัวควบคุมทิศทางการไหลของแก๊ส
- เมื่อต้องการจะป้อนแก๊สให้กับเซลล์เชื้อเพลิง ให้เปิดแก๊สที่ต้องการใช้ที่วาล์วหัวถังของแก๊ส แล้วจึงเปิดเครื่องควบคุมความดันที่หัวถังให้ได้ความดันขาออกตามต้องการ ซึ่งโดยปกติ เท่ากับ 50 psi แล้วจึงเปิดสวิตซ์ที่เครื่องวัดอัตราการไหลแต่ละช่อง เพื่อให้แก๊สไหลเข้าสู่ หน่วยทดสอบ
- 10. ก่อนจะทำการทดลอง ควรใช้แก๊สไนโตรเจนกับหน่วยทดสอบประมาณ 20 นาที โดยตั้ง
 อัตราการไหลของแก๊สทั้ง 2 ช่อง ไว้ที่ 100 Sccm เพื่อเป็นการไล่สิ่งที่ตกค้างอยู่ภายใน
 หน่วยทดสอบ และตรวจสอบการรั่วของแก๊สโดยใช้น้ำยาในการตรวจสอบการรั่วภายใน
 หน่วยทดสอบ
- เมื่อมีการป้อนเมทานอลและแก๊สออกซิเจนเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิง ให้รอจนกระทั่งค่าความต่าง ศักย์ในขณะที่ยังไม่มีการจ่ายกระแสไฟของเซลล์เชื้อเพลิง (Open circuit voltage) ที่ได้มี ค่าคงที่
- 12. ศึกษาประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงในรูปแบบโพลาไรเซชัน จากโปรแกรม GPES โดยตั้งค่าทดสอบให้วัดค่ากระแสไฟฟ้าที่ค่าความต่างศักย์ในช่วง 0.01 โวลต์ ไปจนถึง

ค่าความต่างศักย์ขณะวงจรเปิด แล้วนำผลการทดลองไปสร้างความสัมพันธ์ระหว่างความ หนาแน่นกระแสไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้า



รูปที่ 3. 6 ชุดทดสอบสมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง

3.4.8.3 ขั้นตอนภายหลังการทดลอง

- 1. เมื่อเสร็จสิ้นการวัดค่ากระแสไฟฟ้าที่เครื่อง Potentiostat/Galvanostat ทำการบันทึกผล การทดลองที่ได้
- 2. ปิดสวิตซ์วาล์วที่เครื่องวัดอัตราการไหล แล้วจึงปิดวาล์วที่ถังแก๊สทุกถัง
- ปิดวาล์วขาเข้าทุกตัว และค่อย ๆ เปิดวาล์วขาออกทีละตัว เพื่อลดความดันจากแก๊สที่ค้างอยู่ ในท่อระหว่างถังแก๊สกับเครื่องวัดอัตราการไหล โดยที่วาล์วขาออกจะต่อท่อลงไปยังขวดที่มี น้ำอยู่เพื่อลดการแพร่กระจายของแก๊ส รอจนกระทั่งมาตรวัดความดันที่เครื่องควบคุมความ ดันที่ถังแก๊สลดลงจนถึง 0 ทั้งขาเข้าและขาออก แล้วจึงเปิดวาล์วขาออกของแก๊สอีกถังหนึ่ง ทำในลักษณะเดียวกัน
- 4. ปิดวาล์วขาออกของแก๊สทุกตัว
- 5. ปิดสวิตซ์ของตัวให้ความร้อนทุกตัวที่แผงสวิตซ์ควบคุมแหล่งกระแสไฟฟ้า
- ปิดสวิตซ์ของเครื่องควบคุมอุณหภูมิของเซลล์เชื้อเพลิงที่แผงสวิตซ์ควบคุมแหล่งไฟฟ้า แล้วจึง ปิดสวิตซ์หลัก
- 7. ปิดสวิตซ์ที่เครื่อง Potentiostat/Galvanostat
บทที่ 4

ผลการทดลอง และวิจารณ์ผลการทดลอง

4.1 ผลการทดสอบสมบัติของเมมเบรน

เมมเบรนไคโตซานที่ใช้ในงานวิจัยนี้เป็นแบบเนื้อแน่นไม่เชื่อมขวาง และแบบเชื่อมขวางด้วย กรดซัลฟิวริก มีโครงสร้างดังแสดงในรูปที่ 4.1 แล้วแช่เมมเบรนไคโตซานทั้ง 2 ชนิด ในสารละลายกรด ซัลฟิวริกร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก จนสมดุล เรียกว่า เมมเบรนแบบโดปของแบบไม่มีการเชื่อมขวาง และ เมมเบรนแบบโดปของแบบมีการเชื่อมขวาง



รูปที่ 4. 1 ปฏิกิริยาและโครงสร้างของเมมเบรนไคโตซานแบบเชื่อมขวางด้วยกรดซัลฟูริก [18]

4.1.1 ความสามารถทนต่อแรงดึงและร้อยละการยืด

ความหนาของเมมเบรนไคโตซานแบบไม่เชื่อมขวาง และแบบเชื่อมขวางที่ใช้ในงานวิจัยนี้ เท่ากับ 45.6±3.2 และ 55.0±5.3 ไมครอน ตามลำดับ ของเมมเบรนแนฟีออน 117 เท่ากับ 183 ไมครอน [19] ค่าความสามารถทนต่อแรงดึงตามมาตรฐาน ASTMD 882 ของเมมเบรนไคโตซาน 4 ชนิด คือ แบบไม่เชื่อมขวาง, แบบเชื่อมขวาง, แบบโดปของแบบไม่เชื่อมขวาง และแบบโดปของแบบ เชื่อมขวาง แสดงในรูปที่ 4.2 พบว่า ความสามารถทนต่อแรงดึงของเมมเบรนทั้ง 4 ชนิด มีค่าเท่ากับ 74.1±3.7, 83.6±0.2, 38.3±1.1 และ 42.7±1.3 เมกะปาสคัล ตามลำดับ และมีค่าร้อยละการยืด เท่ากับ 8.8±1.1, 10.3±0.5, 4.0±0.1 และ 5.3±0.2 ตามลำดับ ขณะที่เมมเบรนแนฟีออน 117 มีค่า ทั้งสองจากการทดลองเท่ากับ 29.5±0.6 เมกะปาสคัล และ 352.5±2.1 ตามลำดับ (ค่าทั้งสองจาก เอกสารแสดงลักษณะเฉพาะที่ความชื้นสัมพัทธ์ร้อยละ 50 ณ อุณหภูมิ 23 องศาเซลเซียส เท่ากับ 43 เมกะปาสคัล และร้อยละ 225 ตามลำดับ [19]) แสดงว่าเมมเบรนไคโตซานมีสมบัติเชิงกล (Mechanical strength) เพียงพอสำหรับใช้เป็นเมมเบรนอิเล็กโทรไลต์ในเซลล์เชื้อเพลิง โดยเมมเบร นแบบเชื่อมขวางทนต่อแรงดึงได้มากกว่าแบบไม่เชื่อมขวางทั้งในสภาพดั้งเดิม (Virgin) และถูกโดป ด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก ในทำนองเดียวกันเมมเบรนแนฟิออน 117 หลังแช่ ให้อิ่มตัวด้วยน้ำที่อุณหภูมิ 23 องศาเซลเซียส ค่าทั้งสองมีค่าลดลงเป็น 34 เมกะปาสคัล และร้อยละ 200 ตามลำดับ [19]



รูปที่ 4. 2 สมบัติเชิงกลของเมมเบรนไคโตซาน a) ความสามารถทนต่อแรงดึง b) ร้อยละการยืด

4.1.2 ร้อยละการดูดซับน้ำและเมทานอล

รูปที่ 4.3 แสดงผลการศึกษาการดูดซับน้ำและเมทานอลเข้มข้นของเมมเบรนไคโตซาน 4 ชนิด เทียบกับเมมเบรนแนฟิออน 117 พบว่าเมมเบรนไคโตซานทั้งหมดดูดซับน้ำได้สูงมากในช่วงร้อย ละ 54.3 - 74.6 โดยน้ำหนัก โดยเมมเบรนไคโตซานแบบเชื่อมขวางดูดซับน้ำได้มากกว่าแบบไม่เชื่อม ขวาง และการถูกโดปด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก ทำให้เมมเบรนไคโตซานทั้ง 2 แบบดูดซับน้ำได้มากขึ้น เมมเบรนแนฟิออน 117 ดูดซับน้ำได้เพียงร้อยละ 23.1±1.2 โดยน้ำหนัก แต่สามารถดูดซับเมทานอลเข้มข้นได้สูงมากร้อยละ 74.5±2.2 โดยน้ำหนัก สูงกว่าเมมเบรนไคโตซาน ทั้ง 4 แบบ ซึ่งมีค่าอยู่ในช่วงร้อยละ 2.6 - 27.1 โดยน้ำหนัก ทำให้เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมทานอล โดยตรงโดยทั่วไป ซึ่งใช้เมมเบรนแนฟิออนต้องดำเนินการที่ความเข้มข้นต่ำๆ (1 - 3 โมลาร์) เพื่อลด การสูญเสียของเชื้อเพลิงเมทานอลจากการแพร่ผ่านเมมเบรน (Crossover) จากขั้วแอโนดไปยังขั้ว แคโทด แต่ความเข้มข้นของเมทานอลมีความสัมพันธ์โดยตรงกับกำลังไฟฟ้า ดังนั้นในทางอุดมคติจึง ต้องการเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมทานอลโดยตรงที่สามารถใช้งานได้กับเมทานอลความเข้มข้นสูง ๆ ซึ่ง



รูปที่ 4. 3 ร้อยละการดูดซับน้ำและเมทานอล

4.1.3 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงความหนา

ค่าการเปลี่ยนแปลงความหนาของเมมเบรนไคโตซานและเมมเบรนแนฟิออน 117 หลังการ ดูดซับในน้ำและเมทานอล แสดงในรูปที่ 4.4 สอดคล้องกับสมบัติการดูดซับน้ำและเมทานอล โดยเมม เบรนไคโตซานมีการบวมน้ำมากกว่าเมมเบรนแนฟิออน 117 แต่บวมตัวในเมทานอลน้อยกว่า จากการ ทดลองพบว่าค่าการเปลี่ยนแปลงความหนาของเมมเบรนแนฟิออน 117 จากการบวมน้ำ ณ อุณหภูมิห้อง เท่ากับร้อยละ 6.7±0.3 เมื่อเทียบกับค่าจากเอกสารลักษณะเฉพาะของผู้ผลิต ซึ่งเท่ากับ 10 [19] แสดงความยอมรับได้ของผลการทดลองในหัวข้อนี้ ซึ่งมีความน่าเชื่อถือน้อยที่สุดจากข้อจำกัด ของเครื่องมือวัด



รูปที่ 4. 4 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงความหนา

4.1.4 ค่าการแพร่ผ่านของเมทานอล

งานวิจัยนี้วัดความสามารถในการแพร่ผ่านเมมเบรนของเมทานอลด้วยอุปกรณ์มอดูลแบบ แผ่นและกรอบ (Plate and frame) ที่ความเข้มข้นของเมทานอลขาเข้าเท่ากับ 2, 5, 10, 15, 20 โม ลาร์ และความเข้มข้นสูงสุดที่จำหน่าย (24.8 โมลาร์) ณ อุณหภูมิห้อง (30 องศาเซลเซียส) และความ ดัน 100 ปอนด์/ตารางนิ้ว พบว่า ที่ความเข้มข้น 2 และ 5 โมลาร์ เท่านั้น ที่เกิดการแพร่ผ่านเมมเบรน ไคโตซานออกมา และมีความเข้มข้นของเมทานอลขาออกลดลง ดังแสดงในรูปที่ 4.5 แสดงว่าเมม เบรนไคโตซานสามารถลดการเกิด Crossover ของเชื้อเพลิงเมทานอลข้ามเมมเบรนจากขั้วแอโนดไป ขั้วแคโทดได้ จนถึงสามารถหยุดการเกิด Crossover ได้เมื่อใช้ความเข้มข้นสูงขึ้น ผลการศึกษาในส่วน นี้แสดงว่า โมเลกุลน้ำในสารละลายเมทานอลเป็นองค์ประกอบที่เคลื่อนที่ผ่านหมู่ชอบน้ำของเมมเบรน ไคโตซานและดึง (Drag) เอาโมเลกุลเมทานอลตามออกมาด้วย เมื่อความเข้มข้นของเมทานอลในสาร ป้อนมากขึ้น เกรเดียนท์ความเข้มข้นของโมเลกุลน้ำคร่อมเมมเบรนไม่มากพอที่จะทำให้เกิดการแพร่ ผ่านเมมเบรนจึงไม่เกิดการ Crossover ของเมทานอล



รูปที่ 4. 5 ความสามารถในการแพร่ผ่านเมมเบรนของเมทานอล

4.1.5 ค่าการซึมผ่านของแก๊สออกซิเจน

รูปที่ 4.6 แสดงผลการซึมผ่านเมมเบรนชนิดต่าง ๆ ของแก๊สออกซิเจน ที่อุณหภูมิ 30, 60 90 องศาเซลเซียส ซึ่งพบว่าเมมเบรนทุกชนิดให้ค่าการซึมผ่านของแก๊สออกซิเจนสูงขึ้นเมื่อ และ อุณหภูมิสูงขึ้น ตามกฎของอาร์รีเนียส (Arrhenius law) เนื่องจากอุณหภูมิที่สูงขึ้นทำให้พอลิเมอร์มี พลังงานภายในสูงขึ้น สายโซ่พอลิเมอร์สามารถเคลื่อนไหวได้มากขึ้นทำให้เกิดช่องว่างระหว่างสายโซ่ พอลิเมอร์หรือปริมาตรอิสระเพิ่มมากขึ้น แก๊สออกซิเจนจึงซึมผ่านไปได้มากขึ้น โดยเมมเบรนไคโตซาน แบบเชื่อมขวางให้ค่าการซึมผ่านของแก๊สออกซิเจนต่ำกว่าแบบไม่เชื่อมขวาง เมื่อถูกโดปด้วย สารละลายกรดซัลฟิวริกทำให้ค่าการซึมผ่านของแก๊สออกซิเจนสูงขึ้นกว่าในสภาพดั้งเดิม อย่างไรก็ ตาม เมมเบรนไคโตซานทุกชนิดให้ค่าการซึมผ่านของแก๊สออกซิเจนต่ำกว่าเมมเบรนแนฟิออน 117 สองถึงสามเท่า ซึ่งคาดว่าน่ามาจากสาเหตุที่เมมเบรนแนฟออน 117 มีค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะแก้ว ้ค่าแรกของสายโซ่หลักในแมทริกซ์พอลิเมอร์เท่ากับ 125 องศาเซลเซียส และค่าที่สองของสายโซ่กิ่ง (Side chain) หมู่กรดซัลโฟนิก (Sulfonic acid functional group) เท่ากับ 195 องศาเซลเซียส [20] ต่ำกว่าของเมมเบรนไคโตซานซึ่งเท่ากับ 203 องศาเซลเซียส [21] การซึมผ่านของแก๊สออกซิเจน น่าจะมีผลทำให้ได้สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงต่ำลง หรืออาจทำให้ต้องสิ้นเปลือง ได้มากเกินไป ้ปริมาณแก๊สออกซิเจนเพื่อการเกิดปฏิกิริยารีดักชั้นรวมตัวกับโปรตอนและอิเล็กตรอนที่ขั้วแคโทด



4.1.6 ค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนแนวภาคตัดขวาง

ค่าการนำโปรตอนในแนวภาคตัดขวาง (Through plane conductivity) ของเมมเบรนไคโต ซานแบบไม่เชื่อมขวาง, แบบเชื่อมขวาง, แบบโดปของแบบไม่เชื่อมขวาง, แบบโดปของแบบเชื่อมขวาง และของเมมเบรนแนฟิออน 117 มีค่าเท่ากับ 1.04×10⁻⁴±1.6×10⁻⁶, 1.31×10⁻⁴±1.6×10⁻⁵, 3.81×10⁻⁴ ±6.0×10⁻⁶, 5.38×10⁻⁴±4.55×10⁻⁶ และ 1.06×10⁻³±1.6×10⁻⁵ ซีเมนส์/เซนติเมตร ตามลำดับ เมื่อ เทียบค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนแนฟิออน 117 ซึ่งวัดได้ในงานวิจัยนี้กับงานวิจัยของ Gardner และ Anantaraman [22] ที่รายงานไว้เท่ากับ 24 มิลลิซีเมนส์/เซนติเมตร มีค่าแตกต่างกันมาก เนื่องจากผลของเทคนิคการวัดและผลการบำบัดเมมเบรนขั้นต้น (Sample pretreatment) ที่ แตกต่างกัน อย่างไรก็ตามผลการศึกษาที่แสดงในรูปที่ 4.7 แสดงว่าค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนไค โตซาน แบบโดปของแบบเชื่อมขวาง > แบบโดปของแบบไม่เชื่อมขวาง > แบบเชื่อมขวาง > แบบไม่ เชื่อมขวาง โดยค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนแนฟิออน 117 มีค่ามากกว่าของเมมเบรนไคโตซาน สองถึงสิบเท่า



รูปที่ 4. 7 ค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนในแนวภาคตัดขวาง

4.2 ผลการศึกษาสภาวะการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่เหมาะสม

งานวิจัยนี้เตรียมชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมลงบนเมมเบรนโดยตรง ด้วยวิธีการเคลือบแบบ ไม่ใช้ไฟฟ้า ในหัวข้อนี้จะได้กล่าวถึงผลของตัวแปร ได้แก่ อุณหภูมิและเวลาในการเคลือบ และผลของ องค์ประกอบในสารละลายเคลือบต่อค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนไคโตซานทั้ง 4 ชนิด ดังนี้

4.2.1 ผลของอุณหภูมิและเวลาในการเคลือบ

จากองค์ประกอบสารละลายเคลือบในงานวิจัยก่อนหน้านี้ [4] ดังแสดงในตารางที่ 4.1 ได้ผล การศึกษาสภาวะการเคลือบดังแสดงในรูปที่ 4.8 ซึ่งแสดงค่าการนำโปรตอนที่แต่ละสภาวะการ เคลือบของเมมเบรนไคโตซานแต่ละชนิด และได้สรุปสภาวะการเคลือบที่ให้ค่าการนำโปรตอนสูงสุดใน ตารางที่ 4.2 พบว่า เมมเบรนแบบโดปของแบบเชื่อมขวางให้ค่าการนำโปรตอนสูงสุด และแบบไม่ เชื่อมขวางให้ค่าการนำโปรตอนต่ำสุดที่ทุกสภาวะการเคลือบ โดยการเคลือบเมมเบรนทุกชนิดที่ อุณหภูมิน้อยกว่า 60 องศาเซลเซียส ต้องใช้เวลานานไม่น้อยกว่า 120 นาที ให้ค่าการนำโปรตอนอยู่ ในช่วง 1.3x10⁻³ - 3.0x10⁻³ ซีเมนส์/เซนติเมตร แต่สามารถลดเวลาในการเคลือบเหลือ 90 นาที เมื่อ ใช้อุณหภูมิเท่ากับ 60 องศาเซลเซียส โดยให้ค่าการนำโปรตอนอยู่ในช่วง 1.5x10⁻³ - 3.3x10⁻³ ซี เมนส์/เซนติเมตร ซึ่งเป็นสภาวะอุณหภูมิและเวลาในการเคลือบที่ให้ค่าการนำโปรตอนสูงสุด

นอกจากนั้น ยังพบว่าการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมลงบนเมมเบรนทำให้ได้ค่าการนำ โปรตอนสูงขึ้นกว่าก่อนการเคลือบอย่างมาก ดังรูปที่ 4.9 แสดงว่างานวิจัยนี้ประสบความสำเร็จใน การตรียมชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมลงบนเมมเบรนโดยตรงด้วยวิธีการเคลือบแบบไม่ใช้ไฟฟ้า จาก การดูลักษณะสัณฐานพื้นผิวด้วย SEM ของเมมเบรนไคโตซานแบบเชื่อมขวางที่ทำการเคลือบตัวเร่ง ปฏิกิริยาแพลทินัม ณ อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส นาน 90 นาที ดังรูปที่ 4.10 พบอนุภาคอื่นบน พื้นผิวของเมมเบรน ซึ่งเมื่อตรวจสอบจากสเปกตรัม EDX ดังรูปที่ 4.11 พบว่ามีพีคของโลหะ แพลทินัมอยู่ด้วย จึงยืนยันได้ว่าพื้นผิวของเมมเบรนไคโตซานมีอนุภาคแพลทินัมเคลือบติดอยู่จริง สรุปสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการเคลือบแบบไม่ใช้ไฟฟ้าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมลงบนเมม เบรนไคโตซานโดยตรง คือ อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส นาน 90 นาที เช่นเดียวกับงานวิจัยก่อนหน้านี้
[4] ซึ่งจะใช้สภาวะการเคลือบนี้ศึกษาผลขององค์ประกอบสารละลายเคลือบต่อไป

| สาร | ปริมาณ |
|---|----------|
| PtCl ₂ | 5 g/L |
| N ₂ H ₄ (99.5 %w/w) | 6 mL/L |
| PtCl ₂ : Hydrazine (molar ratio) | 2:1 |
| Na ₂ EDTA | 40.1 g/L |
| NH ₃ solution (28 %w/w) | 198 mL/L |
| Total volume | 1 L |

ตารางที่ 4. 1 องค์ประกอบสารละลายเคลือบที่ใช้ในการศึกษาสภาวะการเคลือบที่เหมาะสม



รูปที่ 4. 8 ผลของอุณหภูมิและเวลาในการเคลือบต่อค่าค่าการนำโปรตอนของเมมเบรน

| ชนิดเมมเบรนไคโตซาน | อุณหภูมิ ([°] C) | เวลา (นาที) | ค่าการนำโปรตอน (S/cm) |
|--------------------------------------|----------------------------|-------------|---|
| | 30 | 120 | $1.46 \times 10^{-3} \pm 1.22 \times 10^{-4}$ |
| แบบไปเสื่อบดาวา | 40 | 120 | $1.30 \times 10^{-3} \pm 7.84 \times 10^{-5}$ |
| PP O O PY P. 0 PY 10 9 17 | 50 | 120 | $1.37 \times 10^{-3} \pm 2.11 \times 10^{-3}$ |
| | 60 | 90 | $1.51 \times 10^{-3} \pm 3.35 \times 10^{-5}$ |
| | 30 | 120 | 2.10×10 ⁻³ ±1.12×10 ⁻⁴ |
| แมนเพื่อมดอาจ | 40 | 120 | $1.92 \times 10^{-3} \pm 2.17 \times 10^{-4}$ |
| แกกเฉอหญาส | 50 | 120 | 2.11×10 ⁻³ ±3.22×10 ⁻⁴ |
| | 60 | 90 | 2.87×10 ⁻³ ±2.39×10 ⁻⁴ |
| | 30 | 120 | 2.78×10 ⁻³ ±9.60×10 ⁻⁵ |
| าเมษาโดงโตวงแรงไง่เสื่องตาวง | 40 | 120 | 2.00x10 ⁻³ ±2.90x10 ⁻⁵ |
| PED 0 PM 0.064 PED 0 PM 2.06 PL 0.14 | 50 | 120 | $2.16 \times 10^{-3} \pm 6.17 \times 10^{-5}$ |
| | 60 | 90 | 2.91×10 ⁻³ ±1.71×10 ⁻⁴ |
| แบบโดปของแบบเชื่อมขวาง | 30 | 120 | $3.01 \times 10^{-3} \pm 1.61 \times 10^{-4}$ |
| | 40 | 120 | 2.37×10 ⁻³ ±2.11×10 ⁻⁴ |
| | 50 | 120 | 2.73x10 ⁻³ ±1.34x10 ⁻⁴ |
| | 60 | 90 | 3.29×10 ⁻³ ±2.24×10 ⁻⁴ |

ตารางที่ 4.2 สภาวะการเคลือบที่เหมาะสมของเมมเบรนไคโตซานแต่ละชนิด



รูปที่ 4. 9 ค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนก่อนและหลังเคลือบ



รูปที่ 4. 10 ลักษณะพื้นผิวของเมมเบรนไคโตซานเคลือบแพลทินัม





จุหาลงกรณ์มหาวิทยาลั

4.2.2 ผลขององค์ประกอบในสารละลายเคลือบ

องค์ประกอบสารละลายเคลือบที่จะศึกษาในหัวข้อนี้เป็นดังแสดงในตารางที่ 3.1 ดังนี้ ตารางที่ 4. 3 องค์ประกอบของสารละลายแพลทินัม (II) เพื่อใช้ในการเคลือบเมมเบรน

| สาร | ปริมาณ |
|---|---|
| PtCl ₂ (g/L) | 3, 4, 5 |
| N ₂ H ₄ (mL/L) | (1.8, 3.6, 5.4), (2.4, 4.8, 7.2), (3, 6, 9) |
| PtCl ₂ : Hydrazine (molar ratio) | 2 : 0.5, 2 : 1, 2 : 1.5 |
| Na ₂ EDTA (g/L) | 20.05, 40.1, 80.2 |
| NH ₃ solution (mL/L) | 99, 198, 396 |
| рН | 9.81 |

4.2.2.1 ผลของอัตราส่วนโดยมวลแพลทินัมกับไฮดราซีน

ผลการศึกษาอัตราส่วนโดยมวลของแพลทินัมกับไฮดราชีนที่ปริมาณ PtCl₂, Na₂EDTA และ ปริมาณสารละลายแอมโมเนีย เท่ากับ 5 กรัม/ลิตร, 40.1 กรัม/ลิตร และ 198 มิลลิลิตร/ลิตร แสดงดังรูปที่ 4.12 พบว่าอัตราส่วนที่เหมาะสมต้องไม่น้อยกว่าตามอัตราส่วนสัมพันธ์ ตามลำดับ (Stoichiometric ratio) เมื่อคิดประสิทธิภาพการรีดักชั้นของไฮดราซีนเป็น 100% สมการที่ (2.4) ้ คือ 2 : 1 แต่ผลการศึกษาพบว่าประสิทธิภาพการรีดักชั้นของไฮดราซีนน้อยกว่า 100% ดังนั้น การ เพิ่มปริมาณไฮดราซีนทำให้เมมเบรนทุกขนิดมีค่าการนำโปรตอนสูงขึ้น ทำให้ที่อัตราส่วนโดยมวลของ แพลทินัมกับไฮดราซีนเท่ากับ 2 : 1.5 ให้ ค่าการนำโปรตอนสูงสุด แต่ยังเห็นว่าอัตราส่วนที่เหมาะสม คือ 2 : 1 เพราะค่าการนำโปรตอนสูงขึ้นเพียงเล็กน้อยเทียบกับการเพิ่มปริมาณสารไฮดราซีนซึ่งเป็น สารอันตราย (health hazard = 3, reactivity hazard = 2, fire hazard = 2) นอกจากนั้นยัง พบว่าการเคลือบแพลทินัมแบบไม่ใช้ไฟฟ้านี้ไม่เหมาะกับเมมเบรนแบบโดปทั้งแบบไม่เชื่อมขวาง และ แบบเชื่อมขวาง เพราะให้ค่าการนำโปรตอนสูงกว่าก่อนเคลือบเพียงเล็กน้อย โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมม เบรนแบบโดปของแบบเชื่อมขวางไม่มีความแตกต่างของค่าการนำโปรตอนที่ทุกอัตราส่วน โดยคาดว่า น่าจะเกิดจากการสะเทินของสารละลายกรดซัลฟิวริกในเมมเบรนกับสารละลายแอมโมเนียใน สารละลายเคลือบ แต่จะเหมาะกับเมมเบรนแบบเชื่อมขวางที่ไม่ได้โดปเพราะมีหมู่ว่องไวต่อปฏิกิริยา ้สำหรับการจับกับไอออนแพลทินัมมากขึ้นอีกหนึ่งหมู่ คือหมู่ซัลเฟต นอกเหนือจากหมู่เอมีนในเมมเบร นแบบไม่เชื่อมขวาง



รูปที่ 4. 12 ผลของอัตราส่วนโดยมวลแพลทินัมกับไฮดราซีนในสารละลายเคลือบ

4.2.2.2 ผลของปริมาณแพลทินัมคลอไรด์

ผลการศึกษาปริมาณแพลทินัมคลอไรด์ (PtCl₂) ที่อัตราส่วนโดยมวลของแพลทินัมกับไฮดรา ซีน, ปริมาณ Na₂EDTA และ ปริมาณสารละลายแอมโมเนีย เท่ากับ 2 : 1, 40.1 กรัม/ลิตร และ 198 มิลลิลิตร/ลิตร ตามลำดับ แสดงดังรูปที่ 4.13 พบว่าอัตราส่วนที่เหมาะสมต้องไม่น้อยกว่าตาม อัตราส่วนสัมพันธ์ (Stoichiometric ratio) คือจะต้องมีปริมาณแพลทินัมคลอไรด์ที่เพียงพอที่จะ เกิดปฏิกิริยาได้สมบูรณ์ ทำให้ที่ปริมาณ PtCl₂ เท่ากับ 5 กรัม/ลิตร แสดงค่าการนำโปรตอนสูงสุด



จุหาลงกรณมหาวัทยาลย

4.2.2.3 ผลของปริมาณไดโซเดียมเอทิลีนไดเอมีนเททระแอซีเทต

สารไดโซเดียมเอทิลีนไดเอมีนเททระแอซีเทต (Na2EDTA) ใช้เป็นสารเพิ่มความเสถียรในอ่าง สารละลายเคลือบแบบไม่ใช้ไฟฟ้าเพื่อไม่ให้เกิดการสลายตัวขึ้นเอง (Spontaneous decomposition) สามารถรวมตัวกับไอออนโลหะเกิดเป็นสารเชิงซ้อนคีเลตคงตัวที่ละลายน้ำได้ (Chelated soluble complex) จากผลการศึกษาปริมาณ Na2EDTA ที่ปริมาณ PtCl2, อัตราส่วน โดยมวลของแพลทินัมกับไฮดราชีน และปริมาณสารละลายแอมโมเนีย เท่ากับ 5 กรัม/ลิตร, 2 : 1 และ 198 มิลลิลิตร/ลิตร ตามลำดับ ดังรูปที่ 4.14 พบว่าค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนไคโตซาน เคลือบแพลทินัมมีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณของ Na2EDTA ที่เพิ่มขึ้น โดยมีค่าการนำโปรตอนสูงสุดที่ ปริมาณเท่ากับ 80.2±0.005 กรัม/ลิตร ซึ่งแสดงว่าสารละลายเคลือบต้องการอัตราส่วนโดยมวลของ สาร Na2EDTA ต่อปริมาณไอออนโลหะ มากกว่า 1 : 1 แต่การใช้ปริมาณมากเกินกว่า 80.2 กรัม/ลิตร ไม่น่าจะทำให้ได้ค่าการนำโปรตอนสูงขึ้นมากนัก โดยสังเกตจากค่าการนำโปรตอนที่ปริมาณการใช้ เท่ากับ 40.1 และ 80.2 กรัม/ลิตร



รูปที่ 4. 14 ผลของปริมาณสาร Na₂EDTA ในสารละลายเคลือบ

4.2.2.4 ผลของปริมาณสารละลายแอมโมเนีย

ถึงแม้ในสารละลายเคลือบที่ใช้ไฮดราซีนจำเป็นต้องมีสารละลายแอมโมเนียที่มากเกินพอ เพื่อ ทำให้สารละลายเคลือบมีเสถียรภาพ คงรักษาระดับพีเอชของสารละลาย และทำหน้าที่เป็นตัวทำ ละลายปฏิกิริยารัดักชัน-ออกซิเดชัน [23] แต่จากผลการศึกษาการเคลือบแพลทินัมแบบไม่ใช้ไฟฟ้าลง บนเมมเบรนไคโตซานที่ปริมาณ PtCl₂, อัตราส่วนโดยมวลของแพลทินัมกับไฮดราซีน และปริมาณ Na₂EDTA เท่ากับ 5 กรัม/ลิตร, 2 : 1 และ 40.1 กรัม/ลิตร ตามลำดับ ในรูปที่ 4.15 แสดงว่าปริมาณ สารละลายแอมโมเนียที่เหมาะสม เท่ากับ 198±0.5 มิลลิลิตร/ลิตร



รูปที่ 4. 15 ผลของปริมาณสารละลายแอมโมเนียในสารละลายเคลือบ

สรุปสภาวะขององค์ประกอบสารละลายเคลือบที่เหมาะสม คือ ปริมาณ PtCl₂ อัตราส่วนโดย มวลของแพลทินัมกับไฮดราซีน ปริมาณ Na₂EDTA และปริมาณสารละลายแอมโมเนีย เท่ากับ 5 กรัม/ลิตร, 2 : 1, 80.2 กรัม/ลิตร และ 198 มิลลิลิตร/ลิตร ตามลำดับ แต่ในการศึกษาส่วนต่อไปจะใช้ สภาวะการเคลือบที่อัตราส่วนโดยมวลของแพลทินัมกับไฮดราซีน เท่ากับ 2 : 1.5 ซึ่งให้ค่าการนำ โปรตอนสูงสุด รูปที่ 4.16 และตารางที่ 4.3 แสดงเปรียบเทียบค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนแต่ละ ชนิดก่อนและหลังเคลือบแพลทินัมแบบไม่ใช้ไฟฟ้าที่ทั้ง 2 อัตราส่วน



รูปที่ 4. 16 ค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนไคโตซานก่อนและหลังเคลือบแบบไม่ใช้ไฟฟ้า

| | | ค่าหลังเคลือบที่อัตราส่วนโดยมวล | | |
|-------------------------|---------------------------|---------------------------------|---------------------------|--|
| ชนิดเมมเบรน | ค่าก่อนเคลือบ | ของแพลทินัมกับไฮดราซีน | | |
| | | 2:1 | 2 : 1.5 | |
| Nafion117 | 1.06×10 ⁻³ | | | |
| | $\pm 1.64 \times 10^{-5}$ | | | |
| ไคโตซานแบบไม่เชื่อมขวาง | 1.04×10 ⁻⁴ | 2.01×10 ⁻³ | 2.19×10 ⁻³ | |
| | $\pm 1.61 \times 10^{-6}$ | $\pm 1.59 \times 10^{-4}$ | $\pm 6.34 \times 10^{-5}$ | |
| ไคโตซานแบบเชื่อมขวาง | 1.31×10 ⁻⁴ | 3.11×10 ⁻³ | 3.32×10 ⁻³ | |
| | ±1.63×10 ⁻⁵ | ±3.96×10 ⁻⁵ | ±1.24×10 ⁻⁴ | |
| ไคโตซานแบบโดปของแบบไม่ | 3.81×10 ⁻⁴ | 2.89×10 ⁻³ | 3.07×10 ⁻³ | |
| เชื่อมขวาง | $\pm 5.96 \times 10^{-6}$ | ±1.16×10 ⁻⁵ | ±8.62×10 ⁻⁴ | |
| ไคโตซานแบบโดปของแบบ | 5.38×10 ⁻⁴ | 3.71×10 ⁻³ | 3.97×10 ⁻³ | |
| เชื่อมขวาง | $\pm 4.55 \times 10^{-6}$ | ±2.84×10 ⁻⁴ | ±7.99×10 ⁻⁶ | |

ตารางที่ 4. 4 สรุปค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนไคโตซานก่อนและหลังการเคลือบ หน่วย : S/cm

หมายเหตุ : สภาวะการเคลือบที่ 60[°]C, 90 นาที, PtCl₂ = 5 g/L, Na₂EDTA = 80.2 g/L,

 NH_3 solution = 198 mL/L

4.3 ผลการศึกษาสมบัติของเมเบรนหลังเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม

4.3.1 ค่าการแพร่ผ่านของเมทานอล

รูปที่ 4.17 แสดงค่าการแพร่ผ่านเมมเบรนไคโตซานของเมทานอล ณ อุณหภูมิห้อง (30 องศา เซลเซียส) และความดัน 100 ปอนด์/ตารางนิ้ว ซึ่งพบว่าเกิดการแพร่ผ่านที่ความเข้มข้นเท่ากับ 2 และ 5 โมลาร์ เท่านั้น และการเคลือบแพลทินัมแบบไม่ใช้ไฟฟ้าที่สภาวะ 60 องศาเซลเซียส นาน 90 นาที ปริมาณ PtCl₂ เท่ากับ 5 กรัม/ลิตร อัตราส่วนโดยมวลของแพลทินัมกับไฮดราซีนเท่ากับ 2 : 1.5 ปริมาณ Na₂EDTA เท่ากับ 80.2 กรัม/ลิตร และปริมาณสารละลายแอมโมเนียเท่ากับ 198 มิลลิลิตร/ ลิตร ไม่ได้ทำให้สมบัติการแพร่ผ่านเมทานอลเปลี่ยนแปลงไปจากเดิม โดยมีค่าความเข้มข้นของเพอร์มิ เอตเมทานอลอยู่ ใน ช่วง 0.4 - 0.5 โมลาร์ ที่ทั้งสองความเข้มข้นทั้งก่อนและหลังเคลือบ



รูปที่ 4. 17 ค่าการแพร่ผ่านเมมเบรนของเมทานอลก่อนและหลังการเคลือบแบบไม่ใช้ไฟฟ้า

4.3.2 ค่าการซึมผ่านของแก๊สออกซิเจน

รูปที่ 4.18 แสดงค่าการซึมผ่านของแก๊สออกซิเจนที่อุณหภูมิ 30, 60 และ 90 องศา เซลเซียส เปรียบเทียบก่อนและหลังการเคลือบแบบไม่ใช้ไฟฟ้าที่สภาวะ 60 องศาเซลเซียส นาน 90 นาที ปริมาณ PtCl₂ เท่ากับ 5 กรัม/ลิตร อัตราส่วนโดยมวลของแพลทินัมกับไฮดราซีนเท่ากับ 2 : 1.5 ปริมาณ Na₂EDTA เท่ากับ 80.2 กรัม/ลิตร และปริมาณสารละลายแอมโมเนียเท่ากับ 198 มิลลิลิตร/ ลิตร พบว่าเมมเบรนทุกชนิดแสดงค่าการซึมผ่านของแก๊สออกซิเจนสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น แต่ต่ำกว่า ก่อนเคลือบที่สภาวะอุณหภูมิเดียวกัน เป็นผลดีต่อการนำไปใช้ในเซลล์เชื้อเพลิง โดยมีลำดับ ความสามารถในการซึมผ่านเมมเบรนของแก๊สออกซิเจนจากน้อยไปมาก คือ แบบเชื่อมขวาง < แบบ ไม่เชื่อมขวาง < แบบโดปของแบบเชื่อมขวาง < แบบโดปของแบบไม่เชื่อมขวาง



รูปที่ 4. 18 ค่าการซึมผ่านของแก๊สออกซิเจนก่อนและหลังการเคลือบแบบไม่ใช้ไฟฟ้า

4.4 ผลการศึกษาหาสภาวะในการเตรียม Membrane Electrode Assembly (MEA)

ในส่วนนี้เลือกใช้เมมเบรนไคโตชานแบบโดปของแบบเชื่อมขวางที่เคลือบแพลทินัมแบบไม่ใช้ ไฟฟ้าที่สภาวะ 60 องศาเซลเซียส นาน 90 นาที ปริมาณ PtCl₂ เท่ากับ 5 กรัม/ลิตร อัตราส่วนโดย มวลของแพลทินัมกับไฮดราซีน เท่ากับ 2 : 1.5 ปริมาณ Na₂EDTA เท่ากับ 80.2 กรัม/ลิตร และ ปริมาณสารละลายแอมโมเนีย เท่ากับ 198 มิลลิลิตร/ลิตร ซึ่งมีค่าการนำโปรตอนสูงสุดเท่ากับ 3.97×10⁻³±7.99×10⁻⁶ ซีเมนส์/เซนติเมตร มาเตรียมเป็นหน่วยเมมเบรนและอิเล็กโทรด (MEA) เพื่อ นำไปทดสอบในเซลล์เดี่ยวต่อไป โดยในการศึกษาหาสภาวะการเตรียม MEA ที่เหมาะสมนี้ สนใจตัว แปรในการอัดร้อน คือ อุณหภูมิและความดันต่อค่าการนำโปรตอน ได้ผลการศึกษาดังแสดงในรูปที่ 4.19 พบว่า ที่ความดันการอัดเท่ากับ 35 กิโลกรัม/ตารางเซนติเมตร ค่าการนำโปรตอนของ MEA มี แนวโน้มเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิจาก 40 ถึง 60 องศาเซลเซียส และเป็นระดับความดันการอัดที่เหมาะสม สำหรับเมมเบรนไคโตชานแบบโดปของแบบเชื่อมขวาง เพราะค่าการนำโปรตอนลดลงเมื่อเพิ่มความ ดันการอัดให้สูงขึ้นที่ทุกระดับอุณหภูมิการอัดที่เหมาะสมเท่ากับ 50 องศาเซลเซียส การที่ไม่สามารถใช้ สภาวะที่รุนแรงกับเมมเบรนไคโตชานได้นั้น น่าจะเนื่องจากความเป็นพอลิเมอร์ชีวภาพของไคโตชาน และเมมเบรนที่เลือกนำมาเตรียมเป็น MEA เป็นชนิดแบบโดปซึ่งอยู่ในสภาพเปียกมีความแข็งแรงน้อย กว่าในสภาพดั้งเดิมดังกล่าวแล้วในหัวข้อ 4.1.1

ดังนั้นสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียม MEA จากเมมเบรนไคโตซานแบบโดปของแบบเชื่อม ขวาง คือ การอัดที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ความดัน 35 กิโลกรัม/ตารางเซนติเมตร เป็น เวลา 2 นาที



รูปที่ 4. 19 ผลการหาสภาวะการเตรียม MEA จากเมมเบรนไคโตซานแบบโดปของแบบเชื่อมขวาง

4.5 ผลการทดสอบสมรรถนะเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยว

รูปที่ 4.20 และ 4.21 แสดงกราฟโพลาไรเซชันและกราฟความหนาแน่นกำลัง ตามลำดับ ของเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวชนิดเมทานอลโดยตรงที่เตรียมจากเมมเบรนไคโตซานแบบโดปของแบบมีการ เชื่อมขวาง ที่ความเข้มข้นเมทานอล 2, 5, 10, 15, 20 โมลาร์ และความเข้มข้นสูงสุดที่จำหน่าย พบว่า ค่าศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิดมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 0.437 เป็น 0.513 และ 0.532 โวลท์ เมื่อความเข้มข้น ของเมทานอลเพิ่มขึ้นจาก 2 เป็น 5 และ 10 โมลาร์ ตามลำดับ มีค่าความหนาแน่นกำลังสูงสุดที่ความ เข้มข้นดังกล่าวเท่ากับ 0.9±3.1×10⁻³, 1.0±9.5×10⁻³ และ 1.7±1.2×10⁻³ มิลลิวัตต์ต่อตาราง เซนติเมตร ตามลำดับ แสดงว่าเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวชนิดเมทานอลโดยตรงที่เตรียมจากเมมเบรนไคโต ชานสามารถใช้ได้กับความเข้มข้นเมทานอลสูง ๆ จนถึง 10 โมลาร์ ต่างจากเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวชนิด เมทานอลโดยตรงเชิงพาณิชย์ที่เตรียมจากเมมเบรนแนฟิออนที่ใช้กับความเข้มข้นต่ำ ๆ 1 ถึง 3 โมลาร์ อย่างไรก็ตาม สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวชนิดเมทานอลโดยตรงที่เตรียมจากเมมเบรนไคโตชาน แบบโดปของแบบมีการเชื่อมขวางนี้ยังต่ำกว่าสมรรถนะของเซลล์ที่เตรียมจากเมมเบรนแนฟิออน 117 ซึ่งให้ค่าความหนาแน่นกำลังสูงสุดเท่ากับ 3.9 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ที่ความเข้มข้นเมทานอล 2 โมลาร์ (เตรียม MEA จากเมมเบรนแนฟิออน 117 ด้วยการอัดร้อนที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ความดัน 30 กิโลกรัมต่อตารางเซนติเมตร โดยใช้ commercial electrode เป็นกระดาษคาร์บอนที่ม ปริมาณแพลทินัม 1.0 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร ซึ่งผลิตจาก Torav Industries. Inc.)



รูปที่ 4. 20 กราฟโพลาไรเซชันของเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวชนิดเมทานอลโดยตรงที่เตรียมจาก เมมเบรนไคโตซานแบบโดปของแบบมีการเชื่อมขวาง ที่ค่าความเข้มข้นเมทานอลต่าง ๆ



รูปที่ 4. 21 กราฟความหนาแน่นกำลังของเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวชนิดเมทานอลโดยตรงที่เตรียมจากเมม เบรนไคโตซานแบบโดปของแบบมีการเชื่อมขวาง ที่ค่าความเข้มข้นเมทานอลต่าง ๆ



จุฬาลงกรณีมหาวิทยาลัย Chulalongkorn University

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

1) ลักษณะสมบัติของเมมเบรนไคโตซานก่อนเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม

| | ชนิดเมมเบรน | | | | |
|--|----------------------|-------------------|-----------------------------------|--------------------------------|-------------|
| พารามิเตอร์ | แบบไม่เชื่อม ขวาง | แบบเชื่อม ขวาง | แบบโดปของ แบบไม่เชื่อม ขวาง | แบบโดปของ แบบเชื่อม ขวาง | แนฟิออน 117 |
| ความสามารถ ทนต่อแรงดึง (MPa) | 74.1±3.7 | 83.6±0.2 | 38.3±1.1 | 42.7±1.3 | 29.5±0.6 |
| ร้อยละการ ยืด | 8.8±1.1 | 10.3±0.5 | 4.0±0.1 | 5.3±0.2 | 352.5±2.1 |
| ร้อยละการ ดูดซับน้ำ | 54.32±0.8 | 71.15±1.4 | 64.68±0.9 | 74.59±2.0 | 23.1±1.2 |
| ร้อยละการ ดูดซับเมทา นอล | 15.4±0.7 | 5.07±0.4 | 27.14±0.7 | 2.55±0.6 | 74.5±2.2 |
| ร้อยละการ เปลี่ยนแปลง ความหนาใน น้ำ | 39.69±1.2 | 70.12±0.6 | 60.06±0.6 | 74.38±1.2 | 6.7±0.3 |

| | ชนิดเมมเบรน | | | | |
|--|---|---|--|--|---|
| พารามิเตอร์ | แบบไม่เชื่อม ขวาง | แบบเชื่อม ขวาง | แบบโดปของ แบบไม่เชื่อม ขวาง | แบบโดปของ แบบเชื่อม ขวาง | แนฟิออน 117 |
| ร้อยละการ เปลี่ยนแปลง ความหนาใน เมทานอล | 5.86±0.7 | 3.45±0.9 | 10.06±0.7 | 1.81±0.1 | - |
| ค่าการซึม ผ่านแก๊ส ออกซิเจนที่ 30 [°] C (Barrers) | 1162.75±1.4x10 ⁻⁹ | 942.10±3.4×10 ⁻⁹ | 1748.00±4.7×10 ⁻⁹ | 1447.68±5.2×10 ⁻⁸ | 4509.81±1.4×10 ⁻⁸ |
| ค่าการซึม ผ่านแก๊ส ออกซิเจนที่ 60 [°] C (Barrers) | 1554.14±3.0×10 ⁻⁹ | 1099.83±4.3×10 ⁻⁹ | 2063.15±6.3×10 ⁻⁹ | 1778.54±2.9x10 ⁻⁹ | 4980.64±4.2x10 ⁸ |
| ค่าการซึม ผ่านแก๊ส ออกซิเจนที่ 90 °C (Barrers) | 1668.59±2.9x10 ⁻⁹ | 1225.55±5.3x10 ⁻⁹ | 2214.48±5.0×10 ⁻⁹ | 1919.86±8.2×10 ⁻⁹ | 5109.19±1.6x10 ⁻⁸ |
| ค่าการนำ โปรตอนแนว ภาคตัดขวาง (S/cm) | 1.04×10 ⁻⁴ ±1.6×10 ⁻⁶ | 1.3 ×10 ⁻⁴ ±1.6×10 ⁻⁵ | 3.8x10 ⁴ ±5.9x10 ⁶ | 5.4x10 ⁻⁴ ±4.6x10 ⁻⁶ | 1.06x10 ⁻³ ±1.6x10 ⁻⁵ |

 สภาวะที่เหมาะสมสำหรับการเคลือบแบบไม่ใช้ไฟฟ้าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมลงบนเมม เบรนไคโตซานโดยตรง คือ 60 องศาเซลเซียส นาน 90 นาที ปริมาณ PtCl₂ เท่ากับ 5 กรัม/ลิตร อัตราส่วนโดยมวลของแพลทินัมกับไฮดราซีน เท่ากับ 2 : 1.5 ปริมาณ Na₂EDTA เท่ากับ 80.2 กรัม/ลิตร และปริมาณสารละลายแอมโมเนีย เท่ากับ 198 มิลลิลิตร/ลิตร มีค่าการนำโปรตอนในหน่วยซีเมนส์/เซนติเมตร ดังนี้

| ชนิดเมมเบรนไคโตซาน | ค่าก่อนเคลือบ | ค่าหลังเคลือบ |
|---------------------------|---|---|
| แบบไม่เชื่อมขวาง | $1.04 \times 10^{-4} \pm 1.61 \times 10^{-6}$ | $2.19 \times 10^{-3} \pm 6.34 \times 10^{-5}$ |
| แบบเชื่อมขวาง | $1.31 \times 10^{-4} \pm 1.63 \times 10^{-5}$ | $3.32 \times 10^{-3} \pm 1.24 \times 10^{-4}$ |
| แบบโดปของแบบไม่เชื่อมขวาง | $3.81 \times 10^{-4} \pm 5.96 \times 10^{-6}$ | $3.07 \times 10^{-3} \pm 8.62 \times 10^{-4}$ |
| แบบโดปของแบบเชื่อมขวาง | $5.38 \times 10^{-4} \pm 4.55 \times 10^{-6}$ | $3.97 \times 10^{-3} \pm 7.99 \times 10^{-6}$ |

 เมมเบรนไคโตซานทุกชนิดยอมให้เมทานอลที่มีความเข้มข้นไม่เกิน 5 โมลาร์ แพร่ผ่านได้ โดยมีค่าความเข้มข้นของเพอร์มิเอตเมทานอลอยู่ในช่วง 0.4 - 0.5 โมลาร์ ทั้งก่อนและ หลังเคลือบ

| สบิดเมนุมระปัดโตสวน | O ₂ permeability (Barrers) | | | |
|---------------------------|---------------------------------------|------------------------------|------------------------------|--|
| 0 10 10 10 10 10 10 10 10 | ที่ 30 [°] C | ที่ 60 [°] C | ที่ 90 [°] C | |
| แบบไม่เชื่อมขวาง | 753.43±1.0x10 ⁻⁸ | 954.45±1.3×10 ⁻⁸ | 1024.73±1.5x10 ⁻⁸ | |
| แบบเชื่อมขวาง | 605.07±1.5×10 ⁻⁹ | 771.18±2.7×10 ⁻⁹ | 834.33±3.1×10 ⁻⁹ | |
| แบบโดปของแบบไม่เชื่อมขวาง | 979.68±4.5x10 ⁻¹⁰ | 1207.53±2.4x10 ⁻⁹ | 1269.36±2.3x10 ⁻⁹ | |
| แบบโดปของแบบเชื่อมขวาง | 912.90±3.5x10 ⁻¹⁰ | 1074.07±1.6x10 ⁻⁹ | 1127.78±2.9x10 ⁻⁹ | |

4) ค่าการซึมผ่านแก๊สออกซิเจนของเมมเบรนหลังเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมเป็น ดังนี้

สภาวะที่เหมาะสมในการเตรียม MEA คือการอัดที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ความดัน
 35 กิโลกรัมต่อตารางเซนติเมตร เป็น เวลา 2 นาที

 เซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวชนิดเมทานอลโดยตรงที่เตรียมจากเมมเบรนไคโตซานแบบโดปของ แบบมีการเชื่อมขวาง ให้ค่าศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิดสูงสุดเท่ากับ 0.532 โวลท์ ที่ความเข้มข้น เมทานอล 10 โมลาร์ มีค่าความหนาแน่นกำลังสูงสุดเท่ากับ 1.7±1.2×10⁻³ มิลลิวัตต์ต่อ ตารางเซนติเมตร

5.2 ข้อเสนอแนะ

- 1) ศึกษาเมมเบรนไคโตซานชนิดที่น่าสนใจมากกว่าคือแบบเชื่อมขวาง
- ศึกษาอายุการใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวที่เตรียมจากเมมเบรนไคโตซาน เนื่องจาก ไคโตซานเป็นพอลิเมอร์ชีวภาพ สามารถเกิดการย่อยสลายได้ง่าย
- 3) ปรับปรุงเทคนิคการเคลือบแบบไม่ใช้ไฟฟ้า และเปรียบเทียบประสิทธิภาพกับเทคนิคอื่น
- วิเคราะห์ปริมาณแพลทินัมที่เคลือบติดบนพื้นผิวของเมมเบรน



รายการอ้างอิง

- กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน, ก. แผนพัฒนาพลังงานทดแทนและ พลังงานทางเลือก 25% ใน 10 ปี (พ.ศ.2555-2564) 2555 [cited 2555 2 กรกฎาคม]; Available from: : www.dede.go.th/dede/images/stories/aedp12_21.
- Keith Scott , L.X., *Direct Methanol Fuel Cells.* Advances in Chemical Engineering, 2012. 41: p. 145–196.
- เชยอุบล, ศ., เมมเบรนฐานไคโตซาน/ซีโอไลต์เคลือบแพลเลเดียมสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงพีอี เอ็ม, in ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์. 2551, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- ตรีสุวรรณ, จ., การเคลือบแพลทินัมแบบไม่ใช้ไฟฟ้าบนเมมเบรนไคโตซานสำหรับเซลล์ เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม, in ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์. 2551, จุฬาลงกรณ์ มหาวิทยาลัย.
- 5. อังคตรีรัตน์, อ., ผลของความชื้นสัมพัทธ์ต่อสมรรถนะของแพลทินัม/ซีโอไลต์-ไคโตซานเมม เบรนในเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม, in ภาควิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะ วิทยาศาสตร์. 2552, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- 6. Wieckowski, A., Interfacial Electrochemistry: Theory, Experiment, and Applications. 1999: Marcel Dekker, Inc.
- 7. O'hayre, R., Cha S., Colella, W. and Prinz B. F. , *Fuel cell fundamentals*. 2009, New York: John Wiley & Son.
- Hacquard, A., Improving and Understanding Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) Performance, in Department of Chemical Engineering, . 2005, Worcester Polytechnic Institute. p. 18.
- 9. Wikipedia. *Nafion*. 2557 [cited 2557 2 พฤศจิกายน]; Available from: <u>http://en.wikipedia.org/wiki/Nafion</u>.
- Barbir, F., PEM Fuel Cells Theory and Practice. Chapter 4 Main Cell Components, Material Properties, and Processes. 2013: Elsevier Inc. .
- Philip, A.S., P.E., *Paint and Coatings: Applications and Corrosion Resistance.* 2006: Taylor & Francis Group, LLC.
- 12. Mallory G.O. and Hajdu, J.B., *Electroless Plating: Fundamentals and Applications*. 1990: American Electroplaters and Surface Finishers Society.

- Wikipedia. Electroless nickel plating. 2557 [cited 2557 2 พฤศจิกายน]; Available from: <u>http://en.wikipedia.org/wiki/Electroless_nickel_plating</u>.
- Hasani-Sadrabadi, M.M.a.o., A high-performance chitosan-based double layer proton exchange membrane with reduced methanol crossover.
 International Journal of Hydrogen Energy, 2011. 36: p. 6105 6111.
- Osifo, P.O.a.M., A., Characterization of direct methanol fuel cell (DMFC) applications with H2SO4 modified chitosan membrane. Journal of Power Sources, 2010. 195: p. 4915 - 4922.
- Dashtimoghadam, E.H.-S., M. M. and Moaddel, H., Structural modification of chitosan biopolymer as a novel polyelectrolyte membrane for power generation. Polymers Advance Technologies, 2010. 21: p. 726 - 734.
- 17. Xiang, Y.Y., M., Guo, Z. and Cui, Z., Alternatively chitosan sulfate blending membrane as methanol-blocking polymer electrolyte membrane for direct methanol fuel. Journal of Membrane Science, 2009. **337**: p. 318 - 323.
- Cui, Z.X., Y., Si, J., Yang, M., Zhang, Q. and Zhang, T., *Ionic interactions between sulfuric acid and chitosan membranes*. Carbohydrate Polymers, 2008. **73**: p. 111 116.
- 19. DuPont. DuPont Fuel Cells. 2557 [cited 2551 2 พฤศจิกายน].
- Jung, H.-Y.a.K., J.W., Role of the glass transition temperature of Nafion117 membrane in the preparation of the membrane electrode assembly in a direct methanol fuel cell (DMFC). International Journal Oh Hydrogen Energy, 2012. 37: p. 12580 - 12585.
- Sakurai, K.a.o., Glass transition temperature of chitosan and miscibility of chitosan/poly(N-vinyl pyrrolidone) blends. Polymers, 2000. 41: p. 7051 -7056.
- 22. Corti, H.R.a.G., E.R., *Direct Alcohol Fuel Cells: Materials, Performance, Durability and Applications.* Membrane for Direct Alcohol Fuel Cells. 2014.
- Cheng, Y.S.a.Y., K.L., *Effects of electroless plating chemistry on the synthesis of palladium membranes.* Journal of Membrane Science, 2001. 182: p. 195 203.



ภาคผนวก ก

ข้อมูลการทดลอง

1. ค่าความสามารถทนต่อแรงดึงและร้อยละการยืด

ตารางที่ ก-1 ค่าความสามารถทนต่อแรงดึงและร้อยละการยืดของเมมเบรนไคโตซานเทียบกับเมม เบรนเชิงพาณิชย์แนฟิออน 117

| ชนิดของเมมเบรน | ความสามารถในการทนต่อแรงดึง (MPa) | ร้อยละการยืด |
|----------------------------|----------------------------------|--------------|
| Nafion 117 | 29.5±0.6 | 352.5±2.1 |
| Uncrosslink chitosan | 74.1±3.7 | 8.8±1.1 |
| Crosslink chitosan | 83.6±0.2 | 10.4±0.53 |
| Doped uncrosslink chitosan | 38.3±1.1 | 4.0±0.2 |
| Doped crosslink chitosan | 42.7±1.3 | 5.3±0.2 |

2. ค่าร้อยละการดูดซับน้ำและร้อยละการเปลี่ยนแปลงความหนา

ตารางที่ ก-2 ค่าร้อยละการดูดซับน้ำและร้อยละการเปลี่ยนแปลงความหนาของเมมเบรนไคโตซาน เทียบกับเมมเบรนเชิงพาณิชย์แนฟิออน 117

| ชนิดของเมมเบรน | ร้อยละการดูดซับน้ำ | ร้อยละการเปลี่ยนแปลงความหนา |
|----------------------------|--------------------|-----------------------------|
| Nafion 117 | 23.1±1.2 | 6.7±0.3 |
| Uncrosslink chitosan | 54.32±0.8 | 39.7±1.2 |
| Crosslink chitosan | 71.11±1.4 | 70.1±0.6 |
| Doped uncrosslink chitosan | 64.68±0.9 | 60.1±0.6 |
| Doped crosslink chitosan | 74.59±2.0 | 74.4±1.2 |

| ชนิดของเมมเบรน | ร้อยละการดูดซับเมทานอล | ร้อยละการเปลี่ยนแปลงความหนา |
|----------------------------|------------------------|-----------------------------|
| Nafion 117 | 74.50±2.2 | 48.9±0.8 |
| Uncrosslink chitosan | 15.4±0.7 | 5.9±0.7 |
| Crosslink chitosan | 5.07±0.3 | 3.4±0.9 |
| Doped uncrosslink chitosan | 27.14±0.7 | 10.1±0.7 |
| Doped crosslink chitosan | 2.55±0.6 | 1.8±0.0 |

ตารางที่ ก-3 ค่าร้อยละการดูดซับเมทานอลและร้อยละการเปลี่ยนแปลงความหนาของเมมเบรนไคโต ซานเทียบกับเมมเบรนเชิงพาณิชย์แนฟีออน 117

3. ค่าการซึมผ่านของแก๊สออกซิเจน

ตารางที่ ก-4 ค่าการซึมผ่านของแก๊สออกซิเจนของเมมเบรนไคโตซานเทียบกับเมมเบรนเชิงพาณิชย์ แนฟิออน 117 ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส

| ชนิดของเมมเบรน | ค่าการซึมผ่านของแก๊สออกซิเจน (แบเรอร์) |
|----------------------------|--|
| Nafion 117 | 4509.8±1.4×10 ⁻⁹ |
| Uncrosslink chitosan | 1162.8±1.4×10 ⁻⁹ |
| Crosslink chitosan | 942.0±2.4×10 ⁻⁹ |
| Doped uncrosslink chitosan | 1748.0±4.7×10 ⁻⁹ |
| Doped crosslink chitosan | 1447.7±5.2×10 ⁻⁹ |
| | |

Chulalongkorn University

ตารางที่ ก-5 ค่าการซึมผ่านของแก๊สออกซิเจนของเมมเบรนไคโตซานเทียบกับเมมเบรนเชิงพาณิชย์ แนฟิออน 117 ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส

| ชนิดของเมมเบรน | ค่าการซึมผ่านของแก๊สออกซิเจน (แบเรอร์) |
|----------------------------|--|
| Nafion 117 | 4980.6±4.2×10 ⁻⁹ |
| Uncrosslink chitosan | 1554.1±3.0×10 ⁻⁹ |
| Crosslink chitosan | 1099.8±4.3×10 ⁻⁹ |
| Doped uncrosslink chitosan | 2063.2±6.3×10 ⁻⁹ |
| Doped crosslink chitosan | 1778.5±2.9×10 ⁻⁹ |

ตารางที่ ก-6 ค่าการซึมผ่านของแก๊สออกซิเจนของเมมเบรนไคโตซานเทียบกับเมมเบรนเชิงพาณิชย์ แนฟิออน 117 ที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส

| ชนิดของเมมเบรน | ค่าการซึมผ่านของแก๊สออกซิเจน (แบเรอร์) |
|----------------------------|--|
| Nafion 117 | 5109.2±1.6×10 ⁻⁹ |
| Uncrosslink chitosan | 1668.6±2.9×10 ⁻⁹ |
| Crosslink chitosan | 1225.6±5.3×10 ⁻⁹ |
| Doped uncrosslink chitosan | 2214.5±5.0×10 ⁻⁹ |
| Doped crosslink chitosan | 1919.9±8.2×10 ⁻⁹ |

4. ค่าการแพร่ผ่านของเมทานอล

ตารางที่ ก-7 ค่าการแพร่ผ่านของเมทานอลของเมมเบรนไคโตซาน ที่ความเข้มข้นเมทานอลขาเข้า 2 โมลาร์

| ชนิดของเมมเบรน | ค่าการแพร่ผ่านของเมทานอล (โมลาร์) |
|----------------------------|-----------------------------------|
| Uncrosslink chitosan | 0.53±2.9×10 ⁻² |
| Crosslink chitosan | 0.37±0 |
| Doped uncrosslink chitosan | 0.47±2.5×10 ⁻² |
| Doped crosslink chitosan | 0.41±1.4×10 ⁻² |

หาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ ก-8 ค่าการแพร่ผ่านของเมทานอลของเมมเบรนไคโตซาน ที่ความเข้มข้นเมทานอลขาเข้า 5 โมลาร์

| ชนิดของเมมเบรน | ค่าการแพร่ผ่านของเมทานอล (โมลาร์) |
|----------------------------|-----------------------------------|
| Uncrosslink chitosan | $0.45 \pm 2.5 \times 10^{-2}$ |
| Crosslink chitosan | $0.36 \pm 1.4 \times 10^{-2}$ |
| Doped uncrosslink chitosan | 0.43±2.9×10 ⁻² |
| Doped crosslink chitosan | 0.39±2.9×10 ⁻² |

5. ค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนไคโตซาน

ตารางที่ ก-9 ค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนไคโตซานเทียบกับเมมเบรนเชิงพาณิชย์แนฟิออน 117 ที่ อุณหภูมิห้อง

| ชนิดของเมมเบรน | ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร) |
|----------------------------|---|
| Nafion 117 | $1.06 \times 10^{-3} \pm 1.6 \times 10^{-5}$ |
| Uncrosslink chitosan | $1.04 \times 10^{-4} \pm 1.6 \times 10^{-6}$ |
| Crosslink chitosan | $1.31 \times 10^{-4} \pm 1.6 \times 10^{-5}$ |
| Doped uncrosslink chitosan | $3.81 \times 10^{-4} \pm 6.0 \times 10^{-6}$ |
| Doped crosslink chitosan | $5.38 \times 10^{-4} \pm 4.55 \times 10^{-6}$ |

6. ค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนไคโตซานเคลือบแพลทินัม

ตารางที่ ก-10 ค่าการนำโปรตอนที่อุณหภูมิห้องของเมมเบรนไคโตซานเคลือบแพลทินัมที่ภาวะ อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส นาน 30 นาที เทียบกับเมมเบรนเชิงพาณิชย์แนฟิออน 117

| ชนิดของเมมเบรน ค่าการน้ | าโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร) |
|--------------------------------------|--|
| Nafion 117 | 1.06×10 ⁻³ ±1.6×10 ⁻⁵ |
| Pt-plated uncrosslink chitosan | 6.56×10 ⁻⁴ ±3.6×10 ⁻⁵ |
| Pt-plated crosslink chitosan | 1.30×10 ⁻³ ±9.7×10 ⁻⁵ |
| Pt-plated doped uncrosslink chitosan | $1.72 \times 10^{-4} \pm 2.6 \times 10^{-5}$ |
| Pt-plated doped crosslink chitosan | $1.76 \times 10^{-4} \pm 3.8 \times 10^{-5}$ |

ตารางที่ ก-11 ค่าการนำโปรตอนที่อุณหภูมิห้องของเมมเบรนไคโตซานเคลือบแพลทินัมที่ภาวะ อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส นาน 60 นาที เทียบกับเมมเบรนเชิงพาณิชย์แนฟิออน 117

| ชนิดของเมมเบรน | ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร) |
|--------------------------------------|--|
| Nafion 117 | $1.06 \times 10^{-3} \pm 1.6 \times 10^{-5}$ |
| Pt-plated uncrosslink chitosan | 7.60×10 ⁻⁴ ±2.3×10 ⁻⁸ |
| Pt-plated crosslink chitosan | $1.51 \times 10^{-3} \pm 1.4 \times 10^{-4}$ |
| Pt-plated doped uncrosslink chitosan | $1.78 \times 10^{-3} \pm 6.5 \times 10^{-5}$ |
| Pt-plated doped crosslink chitosan | 1.80×10 ⁻³ ±5.3×10 ⁻⁵ |

| ชนิดของเมมเบรน | ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร) |
|--------------------------------------|--|
| Nafion 117 | $1.06 \times 10^{-3} \pm 1.6 \times 10^{-5}$ |
| Pt-plated uncrosslink chitosan | $1.46 \times 10^{-4} \pm 1.2 \times 10^{-4}$ |
| Pt-plated crosslink chitosan | $2.10 \times 10^{-3} \pm 1.1 \times 10^{-4}$ |
| Pt-plated doped uncrosslink chitosan | $2.78 \times 10^{-3} \pm 9.6 \times 10^{-5}$ |
| Pt-plated doped crosslink chitosan | $3.01 \times 10^{-3} \pm 1.6 \times 10^{-4}$ |

ตารางที่ ก-12 ค่าการนำโปรตอนที่อุณหภูมิห้องของเมมเบรนไคโตซานเคลือบแพลทินัมที่ภาวะ อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส นาน 90 นาที เทียบกับเมมเบรนเชิงพาณิชย์แนฟิออน 117

ตารางที่ ก-13 ค่าการนำโปรตอนที่อุณหภูมิห้องของเมมเบรนไคโตซานเคลือบแพลทินัมที่ภาวะ อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส นาน 120 นาที เทียบกับเมมเบรนเชิงพาณิชย์แนฟิออน 117

| ชนิดของเมมเบรน | ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร) |
|--------------------------------------|--|
| Nafion 117 | $1.06 \times 10^{-3} \pm 1.6 \times 10^{-5}$ |
| Pt-plated uncrosslink chitosan | $9.53 \times 10^{-4} \pm 5.1 \times 10^{-5}$ |
| Pt-plated crosslink chitosan | $1.73 \times 10^{-3} \pm 1.0 \times 10^{-4}$ |
| Pt-plated doped uncrosslink chitosan | $1.80 \times 10^{-3} \pm 5.8 \times 10^{-5}$ |
| Pt-plated doped crosslink chitosan | 2.31×10 ⁻³ ±1.0×10 ⁻⁴ |

หาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ ก-14 ค่าการนำโปรตอนที่อุณหภูมิห้องของเมมเบรนไคโตซานเคลือบแพลทินัมที่ภาวะ อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส นาน 30 นาที เทียบกับเมมเบรนเชิงพาณิชย์แนฟิออน 117

| ชนิดของเมมเบรน | ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร) |
|--------------------------------------|--|
| Nafion 117 | $1.06 \times 10^{-3} \pm 1.6 \times 10^{-5}$ |
| Pt-plated uncrosslink chitosan | $6.95 \times 10^{-4} \pm 3.0 \times 10^{-5}$ |
| Pt-plated crosslink chitosan | $1.06 \times 10^{-3} \pm 1.2 \times 10^{-4}$ |
| Pt-plated doped uncrosslink chitosan | $1.31 \times 10^{-3} \pm 3.0 \times 10^{-5}$ |
| Pt-plated doped crosslink chitosan | $1.67 \times 10^{-3} \pm 4.2 \times 10^{-5}$ |

| ชนิดของเมมเบรน | ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร) |
|--------------------------------------|--|
| Nafion 117 | $1.06 \times 10^{-3} \pm 1.6 \times 10^{-5}$ |
| Pt-plated uncrosslink chitosan | 8.94×10 ⁻⁴ ±6.5×10 ⁻⁶ |
| Pt-plated crosslink chitosan | $1.21 \times 10^{-3} \pm 7.6 \times 10^{-6}$ |
| Pt-plated doped uncrosslink chitosan | $1.59 \times 10^{-3} \pm 6.7 \times 10^{-5}$ |
| Pt-plated doped crosslink chitosan | $1.73 \times 10^{-3} \pm 1.5 \times 10^{-4}$ |

ตารางที่ ก-15 ค่าการนำโปรตอนที่อุณหภูมิห้องของเมมเบรนไคโตซานเคลือบแพลทินัมที่ภาวะ อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส นาน 60 นาที เทียบกับเมมเบรนเชิงพาณิชย์แนฟิออน 117

ตารางที่ ก-16 ค่าการนำโปรตอนที่อุณหภูมิห้องของเมมเบรนไคโตซานเคลือบแพลทินัมที่ภาวะ อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส นาน 90 นาที เทียบกับเมมเบรนเชิงพาณิชย์แนฟิออน 117

| ชนิดของเมมเบรน | ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร) |
|--------------------------------------|--|
| Nafion 117 | $1.06 \times 10^{-3} \pm 1.6 \times 10^{-5}$ |
| Pt-plated uncrosslink chitosan | $1.30 \times 10^{-3} \pm 7.8 \times 10^{-5}$ |
| Pt-plated crosslink chitosan | $1.92 \times 10^{-3} \pm 2.2 \times 10^{-4}$ |
| Pt-plated doped uncrosslink chitosan | $2.00 \times 10^{-3} \pm 2.9 \times 10^{-5}$ |
| Pt-plated doped crosslink chitosan | 2.36×10 ⁻³ ±2.1×10 ⁻⁴ |

จุหาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ ก-17 ค่าการนำโปรตอนที่อุณหภูมิห้องของเมมเบรนไคโตซานเคลือบแพลทินัมที่ภาวะ อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส นาน 120 นาที เทียบกับเมมเบรนเชิงพาณิชย์แนฟิออน 117

| ชนิดของเมมเบรน | ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร) | | |
|--------------------------------------|--|--|--|
| Nafion 117 | $1.06 \times 10^{-3} \pm 1.6 \times 10^{-5}$ | | |
| Pt-plated uncrosslink chitosan | $1.09 \times 10^{-3} \pm 8.6 \times 10^{-5}$ | | |
| Pt-plated crosslink chitosan | $1.51 \times 10^{-3} \pm 1.9 \times 10^{-4}$ | | |
| Pt-plated doped uncrosslink chitosan | $1.71 \times 10^{-3} \pm 3.7 \times 10^{-5}$ | | |
| Pt-plated doped crosslink chitosan | 2.02x10 ⁻³ ±1.3x10 ⁻⁴ | | |

| ชนิดของเมมเบรน | ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร) |
|--------------------------------------|--|
| Nafion 117 | $1.06 \times 10^{-3} \pm 1.6 \times 10^{-5}$ |
| Pt-plated uncrosslink chitosan | $7.07 \times 10^{-4} \pm 1.6 \times 10^{-5}$ |
| Pt-plated crosslink chitosan | $9.62 \times 10^{-3} \pm 4.1 \times 10^{-5}$ |
| Pt-plated doped uncrosslink chitosan | $1.80 \times 10^{-3} \pm 6.7 \times 10^{-5}$ |
| Pt-plated doped crosslink chitosan | $1.75 \times 10^{-3} \pm 4.1 \times 10^{-5}$ |

ตารางที่ ก-18 ค่าการนำโปรตอนที่อุณหภูมิห้องของเมมเบรนไคโตซานเคลือบแพลทินัมที่ภาวะ อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส นาน 30 นาที เทียบกับเมมเบรนเชิงพาณิชย์แนฟิออน 117

ตารางที่ ก-19 ค่าการนำโปรตอนที่อุณหภูมิห้องของเมมเบรนไคโตซานเคลือบแพลทินัมที่ภาวะ อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส นาน 60 นาที เทียบกับเมมเบรนเชิงพาณิชย์แนฟิออน 117

| ชนิดของเมมเบรน | ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร) |
|--------------------------------------|--|
| Nafion 117 | $1.06 \times 10^{-3} \pm 1.6 \times 10^{-5}$ |
| Pt-plated uncrosslink chitosan | $9.07 \times 10^{-4} \pm 2.3 \times 10^{-5}$ |
| Pt-plated crosslink chitosan | $1.12 \times 10^{-3} \pm 9.4 \times 10^{-5}$ |
| Pt-plated doped uncrosslink chitosan | $1.85 \times 10^{-3} \pm 3.1 \times 10^{-5}$ |
| Pt-plated doped crosslink chitosan | 2.43×10 ⁻³ ±9.8×10 ⁻⁵ |

หาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ ก-20 ค่าการนำโปรตอนที่อุณหภูมิห้องของเมมเบรนไคโตซานเคลือบแพลทินัมที่ภาวะ อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส นาน 90 นาที เทียบกับเมมเบรนเชิงพาณิชย์แนฟิออน 117

| ชนิดของเมมเบรน | ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร) | |
|--------------------------------------|--|--|
| Nafion 117 | $1.06 \times 10^{-3} \pm 1.6 \times 10^{-5}$ | |
| Pt-plated uncrosslink chitosan | $1.37 \times 10^{-4} \pm 3.6 \times 10^{-5}$ | |
| Pt-plated crosslink chitosan | 2.49×10 ⁻³ ±3.8×10 ⁻⁴ | |
| Pt-plated doped uncrosslink chitosan | $2.16 \times 10^{-3} \pm 6.2 \times 10^{-5}$ | |
| Pt-plated doped crosslink chitosan | 2.73×10 ⁻³ ±1.3×10 ⁻⁴ | |

| ชนิดของเมมเบรน | ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร) |
|--------------------------------------|--|
| Nafion 117 | $1.06 \times 10^{-3} \pm 1.6 \times 10^{-5}$ |
| Pt-plated uncrosslink chitosan | $1.30 \times 10^{-3} \pm 4.2 \times 10^{-5}$ |
| Pt-plated crosslink chitosan | $1.74 \times 10^{-3} \pm 5.7 \times 10^{-5}$ |
| Pt-plated doped uncrosslink chitosan | $1.93 \times 10^{-3} \pm 4.4 \times 10^{-5}$ |
| Pt-plated doped crosslink chitosan | $2.60 \times 10^{-3} \pm 9.7 \times 10^{-5}$ |

ตารางที่ ก-21 ค่าการนำโปรตอนที่อุณหภูมิห้องของเมมเบรนไคโตซานเคลือบแพลทินัมที่ภาวะ อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส นาน 120 นาที เทียบกับเมมเบรนเชิงพาณิชย์แนฟิออน 117

ตารางที่ ก-22 ค่าการนำโปรตอนที่อุณหภูมิห้องของเมมเบรนไคโตซานเคลือบแพลทินัมที่ภาวะ อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส นาน 30 นาที เทียบกับเมมเบรนเชิงพาณิชย์แนฟิออน 117

| ชนิดของเมมเบรน | ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร) |
|--------------------------------------|--|
| Nafion 117 | $1.06 \times 10^{-3} \pm 1.6 \times 10^{-5}$ |
| Pt-plated uncrosslink chitosan | $6.40 \times 10^{-4} \pm 1.2 \times 10^{-5}$ |
| Pt-plated crosslink chitosan | $1.45 \times 10^{-3} \pm 1.3 \times 10^{-4}$ |
| Pt-plated doped uncrosslink chitosan | $1.67 \times 10^{-3} \pm 9.1 \times 10^{-5}$ |
| Pt-plated doped crosslink chitosan | 1.70x10 ⁻³ ±6.9x10 ⁻⁵ |

หาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ ก-23 ค่าการนำโปรตอนที่อุณหภูมิห้องของเมมเบรนไคโตซานเคลือบแพลทินัมที่ภาวะ อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส นาน 60 นาที เทียบกับเมมเบรนเชิงพาณิชย์แนฟิออน 117

| ชนิดของเมมเบรน | ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร) | |
|--------------------------------------|--|--|
| Nafion 117 | $1.06 \times 10^{-3} \pm 1.6 \times 10^{-5}$ | |
| Pt-plated uncrosslink chitosan | $1.06 \times 10^{-3} \pm 1.5 \times 10^{-5}$ | |
| Pt-plated crosslink chitosan | 2.60×10 ⁻³ ±3.4×10 ⁻⁴ | |
| Pt-plated doped uncrosslink chitosan | $2.09 \times 10^{-3} \pm 6.5 \times 10^{-5}$ | |
| Pt-plated doped crosslink chitosan | $2.52 \times 10^{-3} \pm 6.2 \times 10^{-5}$ | |

| ชนิดของเมมเบรน | ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร) | | |
|--------------------------------------|--|--|--|
| Nafion 117 | $1.06 \times 10^{-3} \pm 1.6 \times 10^{-5}$ | | |
| Pt-plated uncrosslink chitosan | $1.51 \times 10^{-3} \pm 3.4 \times 10^{-5}$ | | |
| Pt-plated crosslink chitosan | 2.88×10 ⁻³ ±2.4×10 ⁻⁴ | | |
| Pt-plated doped uncrosslink chitosan | 2.91×10 ⁻³ ±1.7×10 ⁻⁴ | | |
| Pt-plated doped crosslink chitosan | 3.29×10 ⁻³ ±2.2×10 ⁻⁴ | | |

ตารางที่ ก-24 ค่าการนำโปรตอนที่อุณหภูมิห้องของเมมเบรนไคโตซานเคลือบแพลทินัมที่ภาวะ อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส นาน 90 นาที เทียบกับเมมเบรนเชิงพาณิชย์แนฟิออน 117

ตารางที่ ก-25 ค่าการนำโปรตอนที่อุณหภูมิห้องของเมมเบรนไคโตซานเคลือบแพลทินัมที่สภาวะ 60 องศาเซลเซียส นาน 120 นาที เทียบกับเมมเบรนเชิงพาณิชย์แนฟิออน 117

| ชนิดของเมมเบรน | ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร) |
|--------------------------------------|--|
| Nafion 117 | $1.06 \times 10^{-3} \pm 1.6 \times 10^{-5}$ |
| Pt-plated uncrosslink chitosan | $1.41 \times 10^{-3} \pm 3.4 \times 10^{-5}$ |
| Pt-plated crosslink chitosan | $2.04 \times 10^{-3} \pm 2.4 \times 10^{-4}$ |
| Pt-plated doped uncrosslink chitosan | 2.19×10 ⁻³ ±1.7×10 ⁻⁴ |
| Pt-plated doped crosslink chitosan | 3.17×10 ⁻³ ±2.2×10 ⁻⁴ |

หาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ ก-26 ค่าการนำโปรตอนที่อุณหภูมิห้องของเมมเบรนไคโตซานเคลือบแพลทินัมที่สภาวะ 60 องศาเซลเซียส นาน 90 นาที โดยใช้สารละลายเคลือบที่มี PtCl₂ : N₂H₄ เท่ากับ 2:0.5

| ชนิดของเมมเบรน | ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร) | |
|--------------------------------------|--|--|
| Nafion 117 | $1.06 \times 10^{-3} \pm 1.6 \times 10^{-5}$ | |
| Pt-plated uncrosslink chitosan | $6.59 \times 10^{-3} \pm 7.5 \times 10^{-5}$ | |
| Pt-plated crosslink chitosan | $2.16 \times 10^{-3} \pm 3.4 \times 10^{-5}$ | |
| Pt-plated doped uncrosslink chitosan | $2.03 \times 10^{-3} \pm 3.9 \times 10^{-5}$ | |
| Pt-plated doped crosslink chitosan | 2.44×10 ⁻³ ±1.8×10 ⁻⁵ | |

 * PtCl_2 5 g/L , Na_2EDTA 40.1 g/L , NH_3 solution 198 mL/L

| ตารางที่ ก-27 | ค่าการนำโปรเ | <i>ทอนที่อุณหภูมิห</i> ่ | ้องของเมมเบรน่ | ใคโตซานเคลือบ | แพลทินัมที่สภาวะ | 60 |
|---------------|--------------|--------------------------|-------------------|---|------------------|----|
| องศาเซลเซียส | ีนาน 90 นาที | โดยใช้สารละล | ายเคลือบที่มี Pt(| Cl ₂ : N ₂ H ₄ เท่ากัง | 」2:1 | |

| ชนิดของเมมเบรน | ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร) | | |
|--------------------------------------|--|--|--|
| Nafion 117 | $1.06 \times 10^{-3} \pm 1.6 \times 10^{-5}$ | | |
| Pt-plated uncrosslink chitosan | $1.32 \times 10^{-3} \pm 2.8 \times 10^{-5}$ | | |
| Pt-plated crosslink chitosan | $2.97 \times 10^{-3} \pm 2.6 \times 10^{-5}$ | | |
| Pt-plated doped uncrosslink chitosan | 2.79×10 ⁻³ ±9.3×10 ⁻⁵ | | |
| Pt-plated doped crosslink chitosan | 3.29×10 ⁻³ ±8.0×10 ⁻⁵ | | |

 * PtCl_25 g/L , Na_2EDTA 40.1 g/L , NH_3 solution 198 mL/L

ตารางที่ ก-28 ค่าการนำโปรตอนที่อุณหภูมิห้องของเมมเบรนไคโตซานเคลือบแพลทินัมที่สภาวะ 60 องศาเซลเซียส นาน 90 นาที โดยใช้สารละลายเคลือบที่มี PtCl₂ : N₂H₄ เท่ากับ 2:1.5

| ชนิดของเมมเบรน | ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร) |
|--------------------------------------|--|
| Nafion 117 | $1.06 \times 10^{-3} \pm 1.6 \times 10^{-5}$ |
| Pt-plated uncrosslink chitosan | $1.52 \times 10^{-3} \pm 3.7 \times 10^{-5}$ |
| Pt-plated crosslink chitosan | 3.03x10 ⁻³ ±3.4x10 ⁻⁵ |
| Pt-plated doped uncrosslink chitosan | 2.92x10 ⁻³ ±5.4x10 ⁻⁶ |
| Pt-plated doped crosslink chitosan | $3.54 \times 10^{-3} \pm 3.9 \times 10^{-5}$ |

* PtCl₂ 5 g/L , Na₂EDTA 40.1 g/L , NH₃ solution 198 mL/L

ตารางที่ ก-29 ค่าการนำโปรตอนที่อุณหภูมิห้องของเมมเบรนไคโตซานเคลือบแพลทินัมที่สภาวะ 60 องศาเซลเซียส นาน 90 นาที โดยใช้สารละลายเคลือบที่มี PtCl₂ เท่ากับ 3 g/L

| ชนิดของเมมเบรน | ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร) |
|--------------------------------------|--|
| Nafion 117 | $1.06 \times 10^{-3} \pm 1.6 \times 10^{-5}$ |
| Pt-plated uncrosslink chitosan | $7.27 \times 10^{-4} \pm 1.7 \times 10^{-5}$ |
| Pt-plated crosslink chitosan | $8.67 \times 10^{-4} \pm 5.6 \times 10^{-5}$ |
| Pt-plated doped uncrosslink chitosan | $9.95 \times 10^{-4} \pm 1.5 \times 10^{-5}$ |
| Pt-plated doped crosslink chitosan | $1.07 \times 10^{-3} \pm 1.9 \times 10^{-5}$ |

* Na_EDTA 40.1 g/L , NH_3 solution 198 mL/L , $\text{PtCl}_2:\text{N}_2\text{H}_4$ = 2:1
ตารางที่ ก-30 ค่าการนำโปรตอนที่อุณหภูมิห้องของเมมเบรนไคโตซานเคลือบแพลทินัมที่สภาวะ 60 องศาเซลเซียส นาน 90 นาที โดยใช้สารละลายเคลือบที่มี PtCl₂ เท่ากับ 4 g/L

| ชนิดของเมมเบรน | ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร) |
|--------------------------------------|--|
| Nafion 117 | $1.06 \times 10^{-3} \pm 1.6 \times 10^{-5}$ |
| Pt-plated uncrosslink chitosan | $1.15 \times 10^{-3} \pm 2.5 \times 10^{-5}$ |
| Pt-plated crosslink chitosan | $1.36 \times 10^{-3} \pm 2.7 \times 10^{-5}$ |
| Pt-plated doped uncrosslink chitosan | $1.51 \times 10^{-3} \pm 4.4 \times 10^{-5}$ |
| Pt-plated doped crosslink chitosan | $1.93 \times 10^{-3} \pm 5.4 \times 10^{-5}$ |

* Na_EDTA 40.1 g/L , NH_3 solution 198 mL/L , PtCl_2 : N_2H_4 = 2:1

ตารางที่ ก-31 ค่าการนำโปรตอนที่อุณหภูมิห้องของเมมเบรนไคโตซานเคลือบแพลทินัมที่สภาวะ 60 องศาเซลเซียส นาน 90 นาที โดยใช้สารละลายเคลือบที่มี PtCl₂ เท่ากับ 5 g/L

| ชนิดของเมมเบรน | ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร) |
|--------------------------------------|--|
| Nafion 117 | $1.06 \times 10^{-3} \pm 1.6 \times 10^{-5}$ |
| Pt-plated uncrosslink chitosan | $1.32 \times 10^{-3} \pm 2.8 \times 10^{-5}$ |
| Pt-plated crosslink chitosan | $1.97 \times 10^{-3} \pm 2.6 \times 10^{-5}$ |
| Pt-plated doped uncrosslink chitosan | 2.79×10 ⁻³ ±9.3×10 ⁻⁵ |
| Pt-plated doped crosslink chitosan | 3.29×10 ⁻³ ±8.0×10 ⁻⁵ |
| | |

* Na_2EDTA 40.1 g/L , NH_3 solution 198 mL/L , $\text{PtCl}_2:\text{N}_2\text{H}_4$ = 2:1

ตารางที่ ก-32 ค่าการนำโปรตอนที่อุณหภูมิห้องของเมมเบรนไคโตซานเคลือบแพลทินัมที่สภาวะ 60 องศาเซลเซียส นาน 90 นาที โดยใช้สารละลายเคลือบที่มี Na2EDTA เท่ากับ 20.05 g/L

| ชนิดของเมมเบรน | ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร) |
|--------------------------------------|--|
| Nafion 117 | $1.06 \times 10^{-3} \pm 1.6 \times 10^{-5}$ |
| Pt-plated uncrosslink chitosan | 9.37×10 ⁻⁴ ±6.3×10 ⁻⁵ |
| Pt-plated crosslink chitosan | $1.04 \times 10^{-3} \pm 3.0 \times 10^{-5}$ |
| Pt-plated doped uncrosslink chitosan | $1.10 \times 10^{-3} \pm 1.8 \times 10^{-5}$ |
| Pt-plated doped crosslink chitosan | $1.22 \times 10^{-3} \pm 1.1 \times 10^{-4}$ |

* PtCl_25 g/L , NH_3 solution 198 mL/L , $\mathsf{PtCl}_2:\mathsf{N}_2\mathsf{H}_4$ = 2:1

ตารางที่ ก-33 ค่าการนำโปรตอนที่อุณหภูมิห้องของเมมเบรนไคโตซานเคลือบแพลทินัมที่สภาวะ 60 องศาเซลเซียส นาน 90 นาที โดยใช้สารละลายเคลือบที่มี Na2EDTA เท่ากับ 40.1 g/L

| ชนิดของเมมเบรน | ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร) |
|--------------------------------------|--|
| Nafion 117 | $1.06 \times 10^{-3} \pm 1.6 \times 10^{-5}$ |
| Pt-plated uncrosslink chitosan | $1.32 \times 10^{-3} \pm 2.8 \times 10^{-5}$ |
| Pt-plated crosslink chitosan | $2.97 \times 10^{-3} \pm 2.6 \times 10^{-4}$ |
| Pt-plated doped uncrosslink chitosan | 2.79×10 ⁻³ ±9.3×10 ⁻⁴ |
| Pt-plated doped crosslink chitosan | 3.29×10 ⁻³ ±8.0×10 ⁻⁴ |

* $\rm PtCl_25~g/L$, $\rm NH_3$ solution 198 mL/L , $\rm PtCl_2:N_2H_4$ = 2:1

ตารางที่ ก-34 ค่าการนำโปรตอนที่อุณหภูมิห้องของเมมเบรนไคโตซานเคลือบแพลทินัมที่สภาวะ 60 องศาเซลเซียส นาน 90 นาที โดยใช้สารละลายเคลือบที่มี Na2EDTA เท่ากับ 80.2 g/L

| ชนิดของเมมเบรน | ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร) |
|--------------------------------------|--|
| Nafion 117 | $1.06 \times 10^{-3} \pm 1.6 \times 10^{-5}$ |
| Pt-plated uncrosslink chitosan | $2.01 \times 10^{-3} \pm 1.6 \times 10^{-4}$ |
| Pt-plated crosslink chitosan | $3.11 \times 10^{-3} \pm 4.0 \times 10^{-5}$ |
| Pt-plated doped uncrosslink chitosan | 2.89×10 ⁻³ ±1.2×10 ⁻⁵ |
| Pt-plated doped crosslink chitosan | $3.71 \times 10^{-3} \pm 2.8 \times 10^{-4}$ |
| | |

* PtCl₂ 5 g/L , NH₃ solution 198 mL/L , PtCl₂ : N₂H₄ = 2:1

ตารางที่ ก-35 ค่าการนำโปรตอนที่อุณหภูมิห้องของเมมเบรนไคโตซานเคลือบแพลทินัมที่สภาวะ 60 องศาเซลเซียส นาน 90 นาที โดยใช้สารละลายเคลือบที่มี NH3 solution เท่ากับ 99 mL/L

| ชนิดของเมมเบรน | ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร) |
|--------------------------------------|--|
| Nafion 117 | $1.06 \times 10^{-3} \pm 1.6 \times 10^{-5}$ |
| Pt-plated uncrosslink chitosan | $1.41 \times 10^{-3} \pm 3.4 \times 10^{-5}$ |
| Pt-plated crosslink chitosan | $2.04 \times 10^{-3} \pm 2.4 \times 10^{-4}$ |
| Pt-plated doped uncrosslink chitosan | 2.19×10 ⁻³ ±1.7×10 ⁻⁴ |
| Pt-plated doped crosslink chitosan | $3.17 \times 10^{-3} \pm 2.2 \times 10^{-4}$ |

* PtCl_2 5 g/L , Na_EDTA 40.1 g/L , PtCl_2 : N_2H_4 = 2:1

| องศาเซลเซียส นาน 90 นาที โดยใช้สารละลาย | แคลือบที่มี NH₃ solution เท่ากับ 198 mL/L |
|---|--|
| ชนิดของเมมเบรน | ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร) |
| | 10.0×10^{-3} 1.0×10^{-5} |

ตารางที่ ก-36 ค่าการนำโปรตอนที่อุณหภูมิห้องของเมมเบรนไคโตซานเคลือบแพลทินัมที่สภาวะ 60

| Nafion 117 | $1.06 \times 10^{-3} \pm 1.6 \times 10^{-5}$ |
|--------------------------------------|--|
| Pt-plated uncrosslink chitosan | $1.32 \times 10^{-3} \pm 2.8 \times 10^{-5}$ |
| Pt-plated crosslink chitosan | $2.97 \times 10^{-3} \pm 2.6 \times 10^{-5}$ |
| Pt-plated doped uncrosslink chitosan | 2.79x10 ⁻³ ±9.3x10 ⁻⁵ |
| Pt-plated doped crosslink chitosan | 3.29×10 ⁻³ ±8.0×10 ⁻⁵ |

* $\mathsf{PtCl}_2\,5$ g/L , $\mathsf{Na}_2\mathsf{EDTA}$ 40.1 g/L , $\mathsf{PtCl}_2:\mathsf{N}_2\mathsf{H}_4$ = 2:1

ตารางที่ ก-37 ค่าการนำโปรตอนที่อุณหภูมิห้องของเมมเบรนไคโตซานเคลือบแพลทินัมที่สภาวะ 60 องศาเซลเซียส นาน 90 นาที โดยใช้สารละลายเคลือบที่มี NH3 solution เท่ากับ 396 mL/L

| ชนิดของเมมเบรน ค่าก | ารนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร) |
|--------------------------------------|--|
| Nafion 117 | $1.06 \times 10^{-3} \pm 1.6 \times 10^{-5}$ |
| Pt-plated uncrosslink chitosan | 7.49×10 ⁻⁴ ±7.3×10 ⁻⁵ |
| Pt-plated crosslink chitosan | 2.24×10 ⁻³ ±8.7×10 ⁻⁶ |
| Pt-plated doped uncrosslink chitosan | 2.21×10 ⁻³ ±2.3×10 ⁻⁴ |
| Pt-plated doped crosslink chitosan | $2.36 \times 10^{-3} \pm 4.5 \times 10^{-5}$ |

* PtCl₂ 5 g/L , Na₂EDTA 40.1 g/L , PtCl₂ : N₂H₄ = 2:1

7. ค่าการซึมผ่านของแก๊สออกซิเจนของเมมเบรนไคโตซานเคลือบแพลทินัม

ตารางที่ ก-38 ค่าการซึมผ่านของแก๊สออกซิเจนของเมมเบรนไคโตซานเคลือบแพลทินัมเทียบกับเมม เบรนเชิงพาณิชย์แนฟิออน 117 ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส

| ชนิดของเมมเบรน | ค่าการซึมผ่านของแก๊สออกซิเจน (แบเรอร์) |
|--------------------------------------|--|
| Nafion 117 | 4509.8±1.4×10 ⁻⁹ |
| Pt-plated uncrosslink chitosan | 753.4±1.0×10 ⁻⁸ |
| Pt-plated crosslink chitosan | 605.1±1.5×10 ⁻⁹ |
| Pt-plated doped uncrosslink chitosan | 979.7±4.5×10 ⁻¹⁰ |
| Pt-plated doped crosslink chitosan | 912.±3.5x10 ⁻¹⁰ |

ตารางที่ ก-39 ค่าการซึมผ่านของแก๊สออกซิเจนของเมมเบรนไคโตซานเคลือบแพลทินัมเทียบกับเมม เบรนเชิงพาณิชย์แนฟิออน 117 ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส

| ชนิดของเมมเบรน | ค่าการซึมผ่านของแก๊สออกซิเจน (แบเรอร์) |
|--------------------------------------|--|
| Nafion 117 | 4509.8±1.4×10 ⁻⁹ |
| Pt-plated uncrosslink chitosan | 954.5±2.7×10 ⁻⁹ |
| Pt-plated crosslink chitosan | 771.2±2.4×10 ⁻⁹ |
| Pt-plated doped uncrosslink chitosan | 1207.5±2.4×10 ⁻⁹ |
| Pt-plated doped crosslink chitosan | 1074.1±1.6×10 ⁻⁹ |

ตารางที่ ก-40 ค่าการซึมผ่านของแก๊สออกซิเจนของเมมเบรนไคโตซานเคลือบแพลทินัมเทียบกับเมม เบรนเชิงพาณิชย์แนฟิออน 117 ที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส

| ชนิดของเมมเบรน | ค่าการซึมผ่านของแก๊สออกซิเจน (แบเรอร์) |
|--------------------------------------|--|
| Nafion 117 | 4509.8±1.4×10 ⁻⁹ |
| Pt-plated uncrosslink chitosan | 1024.7±1.6×10 ⁻⁸ |
| Pt-plated crosslink chitosan | 834.3±3.1×10 ⁻⁹ |
| Pt-plated doped uncrosslink chitosan | 1269.4±2.3×10 ⁻⁹ |
| Pt-plated doped crosslink chitosan | 1127.8±2.9×10 ⁻⁹ |

หาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

8. ค่าการแพร่ผ่านของเมทานอลของเมมเบรนไคโตซานเคลือบแพลทินัม

ตารางที่ ก-41 ค่าการแพร่ผ่านของเมทานอลของเมมเบรนไคโตซานเคลือบแพลทินัม ที่ความเข้มข้นเม ทานอลขาเข้า 2 โมลาร์

| ชนิดของเมมเบรน | ค่าการแพร่ผ่านของเมทานอล (โมลาร์) |
|--------------------------------------|-----------------------------------|
| Pt-plated uncrosslink chitosan | 0.51±1.4×10 ⁻² |
| Pt-plated crosslink chitosan | 0.39±2.9×10 ⁻² |
| Pt-plated doped uncrosslink chitosan | $0.44 \pm 1.4 \times 10^{-2}$ |
| Pt-plated doped crosslink chitosan | $0.40 \pm 6.8 \times 10^{-17}$ |

ตารางที่ ก-42 ค่าการแพร่ผ่านของเมทานอลของเมมเบรนไคโตซานเคลือบแพลทินัม ที่ความเข้มข้นเม ทานอลขาเข้า 5 โมลาร์

| ชนิดของเมมเบรน | ค่าการแพร่ผ่านของเมทานอล (โมลาร์) |
|--------------------------------------|-----------------------------------|
| Pt-plated uncrosslink chitosan | $0.44 \pm 1.5 \times 10^{-2}$ |
| Pt-plated crosslink chitosan | $0.35 \pm 2.9 \times 10^{-2}$ |
| Pt-plated doped uncrosslink chitosan | $0.46 \pm 1.4 \times 10^{-2}$ |
| Pt-plated doped crosslink chitosan | 0.40±2.5×10 ⁻² |

9. ค่าการนำโปรตอนของ MEA ที่อุณหภูมิห้อง

ตารางที่ ก-43 ค่าการนำโปรตอนของ MEA ที่เตรียมจากของเมมเบรนไคโตซานแบบโดปของแบบมี การเชื่อมขวางเคลือบแพลทินัม โดยการอัดร้อนที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส

| ความดัน (กิโลกรัม/ต | ารางเซนติเมตร) | ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร) |
|---------------------|----------------|---|
| 35 | | $7.8 \times 10^{-4} \pm 3.1 \times 10^{-5}$ |
| 40 | | $7.1 \times 10^{-4} \pm 1.5 \times 10^{-5}$ |
| 45 | | $6.2 \times 10^{-4} \pm 1.0 \times 10^{-5}$ |
| 50 | | $4.4 \times 10^{-4} \pm 2.1 \times 10^{-5}$ |
| 55 | | $3.2 \times 10^{-4} \pm 3.0 \times 10^{-5}$ |

จุหาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ ก-44 ค่าการนำโปรตอนของ MEA ที่เตรียมจากของเมมเบรนไคโตซานแบบโดปของแบบมี การเชื่อมขวางเคลือบแพลทินัม โดยการอัดร้อนที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส

| ความดัน (กิโลกรัม/ตารางเซนติเมตร) | ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร) |
|-----------------------------------|---|
| 35 | 8.5×10 ⁻⁴ ±2.0×10 ⁻⁵ |
| 40 | $7.5 \times 10^{-4} \pm 3.2 \times 10^{-5}$ |
| 45 | $7.1 \times 10^{-4} \pm 2.1 \times 10^{-5}$ |
| 50 | $6.0 \times 10^{-4} \pm 2.6 \times 10^{-5}$ |
| 55 | $4.3 \times 10^{-4} \pm 3.5 \times 10^{-5}$ |

| ความดัน (กิโลกรัม/ตารางเซนติเมตร) | ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร) |
|-----------------------------------|---|
| 35 | $8.9 \times 10^{-4} \pm 1.5 \times 10^{-5}$ |
| 40 | $7.8 \times 10^{-4} \pm 1.5 \times 10^{-5}$ |
| 45 | $7.2 \times 10^{-4} \pm 1.2 \times 10^{-5}$ |
| 50 | $6.1 \times 10^{-4} \pm 2.6 \times 10^{-5}$ |
| 55 | $4.6 \times 10^{-4} \pm 1.5 \times 10^{-5}$ |

ตารางที่ ก-45 ค่าการนำโปรตอนของ MEA ที่เตรียมจากของเมมเบรนไคโตซานแบบโดปของแบบมี การเชื่อมขวางเคลือบแพลทินัม โดยการอัดร้อนที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส

10. ค่าความหนาแน่นของกำลังไฟฟ้า

ตารางที่ ก-46 ค่าความหนาแน่นของกำลังไฟฟ้าของเมมเบรนไคโตซานแบบโดปของแบบมีการเชื่อม ขวางเคลือบแพลทินัมที่ความเข้มข้นเมทานอลต่าง ๆ

| ความเข้มข้นเมทานอล (โมลาร์) | ความหนาแน่นของกำลังไฟฟ้า (มิลลิวัตต์/ตารางเซนติเมตร) |
|-----------------------------|---|
| 2 | 0.896±3.1×10 ⁻³ |
| 5 | 1.005±9.5×10 ⁻³ |
| 10 | $1.677 \pm 1.2 \times 10^{-3}$ |
| 15 คุณาลงกรณ์มห | 0.271±2.2×10 ⁻³ |
| 20 | University $0.359 \pm 4.4 \times 10^{-3}$ |
| ความเข้มข้นสูงสุดที่จำหน่าย | $0.175 \pm 1.5 \times 10^{-3}$ |

ภาคผนวก ข

ตัวอย่างการคำนวณ

1. ร้อยละการดูดซับน้ำและเมทานอล

| น้ำหนักเมมเบรนแห้ง | = | 0.0126 | กรัม |
|--------------------------------|---|--------|------|
| น้ำหนักเมมเบรนหลังแช่จนอิ่มตัว | = | 0.0221 | กรัม |

| % | ó upta | $dke = \frac{w_2 - w_1}{w_1} \times 100$ |
|-----------------------|--------|--|
| w_1 | - | น้ำหนักเมมเบรนแห้ง (กรัม) |
| <i>w</i> ₂ | Ŧ | น้ำหนักเมมเบรนหลังแช่จนอิ่มตัว (กรัม) |

% uptake = $\frac{0.0221 - 0.0126}{0.0126} \times 100 = 75.34$

2. การเปลี่ยนแปลงความหนาในน้ำและเมทานอล

| ความหนาเมมเบรนแห้ง | = | 0.018 | กรัม |
|--------------------------------|---|-------|------|
| ความหนาเมมเบรนหลังแช่จนอิ่มตัว | = | 0.043 | กรัม |

% thickness change = $\frac{t_2 - t_1}{t_1} \times 100$

| t ₁ | = | ความหนาเมมเบรนแห้ง (มิลลิเมตร) |
|----------------|---|--|
| t ₂ | = | ความหนาเมมเบรนหลังแช่จนอิ่มตัว (มิลลิเมตร) |

3. ค่าการซึมผ่านของแก๊สออกซิเจน

| อัตราการไหลของแก๊สออกซิเจนผ่านของเมมเบรน | = | 0.0153 | Sccs |
|--|---|--------|--------|
| ความดันต่าง | = | 50.25 | cmHg |
| เส้นผ่านศูนย์กลางของเมมเบรน | = | 2.5 | cm |
| ความหนาของเมมเบรน | = | 0.0043 | cm |
| พื้นที่ของเมมเบรน | = | 4.91 | cm^2 |

$$P = \frac{QL}{\Delta PA}$$

| Ρ | = | ค่าการซึมผ่านแก๊ส (cm³(STP)·cm)/(s·cm²·cmHg) |
|------------|---|--|
| Q | = | อัตราการไหลของแก๊สออกซิเจนผ่านเมมเบรน (Sccs) |
| L | = | ความหนาของเมมเบรน (cm) |
| Δ P | = | ความดันต่าง (cmHg) |
| А | = | พื้นที่ของเมมเบรน (cm²) |
| | | |

 $P = \frac{(0.0153 \text{ Sccs})(0.0043 \text{ cm})}{(50.25 \text{ cmHg})(4.91 \text{ cm}^2)}$ = 2.67 x 10⁻⁷ (cm³(STP)·cm)/(s·cm²·cmHg) = 2672.78 Barrer 1 barrer = 10⁻¹⁰ (cm³(STP)·cm)/(s·cm²·cmHg)

4. ค่าการนำโปรตอนในแนวภาคตัดขวางของเมมเบรน

| ความหนาของเมมเบรนหลังแช่น้ำ | = | 0.0020 | เซนติเมตร |
|-----------------------------|---|--------|----------------|
| พื้นที่ผิวขั้วทองแดง | = | 0.4418 | ตารางเซนติเมตร |
| ความต้านทาน | = | 30 | โอห์ม |

$$\sigma = \frac{1}{R} \left(\frac{L}{A} \right)$$

σ = ค่าการนำไอออนไฮโดรเนียม (ซีเมนส์/เซนติเมตร)

- R = ความต้านทาน (โอห์ม)
- L = ความหนาของเมมเบรนหลังจากแช่น้ำ (เซนติเมตร)

A = พื้นที่หน้าตัดขั้วทองแดง (ตารางเซนติเมตร)

 $\sigma = \frac{1}{30 \text{ Ohm}} \left(\frac{0.0020 \text{ cm}}{0.4418 \text{ cm}^2} \right)$

= 0.00015 ซีเมนส์/เซนติเมตร

จุหาลงกรณ์มหาวิทยาลัย Chulalongkorn University

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายสาวปรีติ วันแอเลาะ เกิดวันที่ 30 พฤศจิกายน 2528 สำเร็จการศึกษาระดับ ปริญญาตรี การศึกษาบัณฑิต สาขาวิทยาศาสตร์ - เคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินท รวิโรฒ ปีการศึกษา 2551 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาปิโตร เคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2553 จนสำเร็จ การศึกษาในปีการศึกษา 2557 และเข้าร่วมการประชุมวิชาการวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์ แห่งประเทศไทย ครั้งที่ 23 The 23rd International Thai Chemical Engineering and Applied Chemistry Conference (TIChe 2013) ณ โรงแรมพูลแมน ขอนแก่น ราชา ออคิด จ. ขอนแก่น



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย Chulalongkorn University