

คำนำ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนอุดหนุนจากมหาวิทยาลัยราชภัฏลำปาง (งบประมาณแผ่นดิน) ประจำปีงบประมาณ 2554 ผู้วิจัยขอขอบพระคุณมหาวิทยาลัยราชภัฏลำปางที่ได้ให้ทุนอุดหนุนการวิจัยและขอบคุณสาขาวิชาเคมี นักศึกษาระดับปริญญาโท สาขาวิชา วิทยาศาสตร์ศึกษา ภาคปกติ (เน้นเคมี) คือ นางสาวจุฑารัตน์ คนเก่ง และ นางสาวนิตยา พันธมาศ ที่ได้ทำการศึกษา ค้นคว้า ทดลอง ด้วยความขยันและมุ่งมั่น จนงานสำเร็จลุล่วงไปด้วยดี ขอขอบคุณ ศูนย์วิทยาศาสตร์และวิทยาศาสตร์ประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยราชภัฏลำปางที่ได้ให้ความอนุเคราะห์ด้านสิ่งอำนวยความสะดวกทั้งวัสดุ อุปกรณ์และสถานที่ปฏิบัติการวิจัย ขอขอบคุณ สถาบันวิจัยและพัฒนา มหาวิทยาลัยราชภัฏลำปางในด้านอำนวยความสะดวกและด้านประสานงานต่าง ๆ ขอขอบคุณ ศาสตราจารย์เกียรติคุณ ดร. ถิรพัฒน์ วิลัยทอง ดร.มิณซ์ เมธีสุวกุล ภาควิชาฟิสิกส์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ในการให้ความช่วยเหลือในการสร้างเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยว ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ฐปนีย์ สารศรี และนายศิวัช ตั้งประเสริฐนักศึกษาระดับปริญญาเอก สาขาเคมี ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ที่ได้ให้ความช่วยเหลือในเรื่องการใช้เครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบทรานสมิซชัน จากผลงานวิจัยในครั้งนี้ ผู้วิจัยหวังว่าคงจะสามารถนำไปใช้ประโยชน์ในด้านที่เกี่ยวข้องต่อไป

อภिरักษ์ ชัยเสนา

กุมภาพันธ์ 2556

บทคัดย่อ

เมื่อไม่นานมานี้เซลล์เชื้อเพลิงชนิดแอคคาไลได้รับความสนใจมากขึ้นเนื่องจากความเป็นไปได้ในการนำตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ไม่ใช่โลหะมีค่ามาใช้แทนซึ่งจะให้ค่าศักย์เกินที่ต่ำทางด้านขั้วแคโทด เยื่อแอคคาไลแลกเปลี่ยนไอออนลบสำหรับใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบแอคคาไลเป็นตัวแปรทางเทคโนโลยีตัวหนึ่งที่สำคัญในการเพิ่มประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง เยื่อแอคคาไลแลกเปลี่ยนไอออนลบซึ่งให้ค่าการนำไอออนสูงสามารถเตรียมได้จากพอลิซิลโฟนโดยการเติมหมู่คลอโรเมทิล ตามด้วยหมู่คลอโร เพื่อทำให้เกิดหมู่คลอเทอนารีแอมโมเนียมซึ่งทำหน้าที่เป็นแคโทดไอออนสำหรับไฮดรอกไซด์ไอออน โดยทั่วไปจะใช้คลอโรเมทิลเมทิลอีเทอร์ เอ็น -เอ็นไดเมทิลฟอร์มาไมด์ และเมทานอล ในการเตรียม แต่ในปัจจุบันนี้ถือว่าสารเคมีเหล่านี้เป็นสารก่อให้เกิดมะเร็ง เพื่อหลีกเลี่ยงการใช้สารเคมีเหล่านี้ จึงพิจารณาใช้สารที่มีความเป็นพิษน้อยในการนำมาทดแทน คือ พาราฟอร์มัลดีไฮด์ คลอโรไตรเมทิลไซเรน เอ็น -เมทิลไพโรลิโดนและเอทานอล เตรียมจากปฏิกิริยาคลอโรเมทิลของพอลิซิลโฟนโดยใช้คลอโรไตรเมทิลไซเรน จากนั้นเปลี่ยนคลอโรเมทิลเลตพอลิซิลโฟนให้อยู่ในรูปคลอเทอนารีไนด์โดยใช้ไตรเมทิลเอมีนและตกตะกอนในเอทานอล จากนั้นนำไปละลายใน เอ็น -เมทิลไพโรลิโดน ตามด้วย 25 เปอร์เซ็นต์ ไตรเมทิลเอไมด์ แล้วมาทำให้เป็นแผ่นบนกระจกแผ่นราบ ทำให้แห้งในตู้อบ แล้วนำแผ่นเยื่อไปแช่ในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อให้หมู่ไฮดรอกไซด์ไปแทนที่หมู่คลอไรด์ แผ่นเยื่อที่ได้มีค่าการดูดน้ำเท่ากับ 25 เปอร์เซ็นต์ ค่าการบวมน้ำกับ 7.5 เปอร์เซ็นต์ และค่าความจุในการแลกเปลี่ยนไอออน เท่ากับ 1.05 มิลลิโมลต่อกรัม สิ่งที่สำคัญอีกอย่างหนึ่งในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแอคคาไลแลกเปลี่ยนไอออนลบที่ป้อนด้วยเอทานอลโดยตรง ก็คือ การนำโลหะชนิดอื่นมาทดแทนโลหะแพลตินัม ซึ่งมีราคาสูงและมีความเป็นไปได้ในเชิงพาณิชย์ ดังนั้นจึงได้สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา NiCoFe (NCF) CoFe (CF) NiCo (NC) และ NiFe (NF) เพื่อมาทดแทนตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้สามารถเตรียมได้จากการผสมสารประกอบนิเกิล โคบอลต์ เหล็ก ลงไปในพอลิเมอร์ชนิดเมลามีน -ฟอร์มัลดีไฮด์ นำไปเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศเฉื่อย จากการทดสอบด้วยเทคนิค เอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน เทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เทคนิควิเคราะห์ธาตุ EDX เทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบทรานสมิซชัน และเทคนิคการเลี้ยวเบนจากบริเวณที่เลือกไว้ พบว่าตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้อยู่ในรูปของออกไซด์และอัลลอยด์ผสมกัน และในส่วนท้ายของงานวิจัยนี้ได้ทำการประกอบเซลล์เดี่ยว โดยใช้เยื่อแอคคาไลแลกเปลี่ยนไอออนลบและตัวเร่งที่สังเคราะห์ได้ มาทดสอบประสิทธิภาพของเซลล์ ด้วยการใช้เอทานอลความเข้มข้น 1 โมลาร์ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 1 โมลาร์ ที่อุณหภูมิของเซลล์ 50 องศาเซลเซียส พบว่าสภาวะที่ดีที่สุดคือเซลล์ที่ประกอบไปด้วยขั้วแคโทดที่ใช้ NiCoFe/C และขั้วแอโนดที่ใช้ Pt/C จะให้ค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าสูงสุด เท่ากับ 8.86 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ที่ความต่างศักย์ 0.44 โวลต์

Abstract

Recently the alkaline systems for fuel cell enhance their presence because of possibility of no-precious-metal catalyst and low over potential at cathode reaction. The anion exchange membrane for alkaline membrane fuel cell should be a key technology in order to achieve the practical performance as fuel cells. Alkaline anion exchange membranes of high ionic conductivities are made from polysulfone by adding a chloromethyl pendant group to the polysulfone, follow by reacting the chloromethyl group with amine to form quaternary ammonium pendant groups which act as the counter ion for hydroxide anion. Chloromethyl methyl ether, N,N-dimethylformamide and methanol are commonly used as agent for providing excellent conversions, but they are now considered to be carcinogenic. To avoid the use of such hazardous materials, in our work we used paraformaldehyde, chlorotrimethylsilane, N-methylpyrrolidone and ethanol as agent for providing conversion. Polysulfone (PS) was chloromethylated using chlorotrimethylsilane as a chloromethylation reagent, resulting in the formation of Chloromethylated Polysulfone (CMPS). CMPS was converted to a quaternized form using trimethylamine and precipitated into ethanol. The powder was dissolved in N-methylpyrrolidone, followed by aminated with a 25 wt% trimethylamine. The resulting solution was cast onto a flat glass plate and dried in an oven. The membrane was immersed in KOH solution for 24 h to replace the Cl^- anion in the polymer with OH^- . The swelling behavior of polysulfone-based solid-state alkaline electrolyte membrane was closely related to the degree of water uptake (25 WU%, 7.5 SD%) and the ion-exchange capacity was 1.05 mmol g^{-1} . One of the most important cost items is platinum which is used as catalyst both in anode and cathode sides of exchange membrane fuel cells. Not only is the cost of the platinum, but also the limited reservoir of the platinum is handicap. Therefore, the utilization of the cheap replacements of platinum will accelerate the process of commercialization. NiCoFe (NCF), CoFe (CF), NiCo (NC), and NiFe (NF) are group of the non-noble metals electrode catalyst for alkaline fuel cell. The NCF, CF, NC, and NF were synthesized by mixing Ni, Co, and Fe complexes into polymer matrix (melamine-formaldehyde), followed by heating the mixture at 800°C for 1 h under inert atmosphere. XRD, SEM, EDX, TEM, and SAD experiments suggest that all prepared samples have both alloy and oxide form. In the final part of this work, a direct ethanol fuel cell (DEFC) was assembled using anion exchange membrane (AEM) and catalysts based on Ni, Co, and Fe system. Fuel blends consist of 1M ethanol and 1M potassium hydroxide. It was found that the

assembled DEFC-AEM is capable of producing highest maximum power density when used NiCoFe/C on cathode and Pt/C on anode. At 50 °C, a maximum power density of 8.86 mW/cm² was obtained at voltage of 0.44 V.