

บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 บทนำ

วิธีดำเนินการวิจัยครั้งนี้เป็นการศึกษาวิธีการเตรียมแผ่นเยื่อแอลคาไลแลกเปลี่ยนไอออนลบ ทดสอบสมบัติของแผ่นเยื่อแอลคาไลที่เตรียมได้ การเตรียมและสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาไร้แพลตินัม สำหรับใช้เป็นขั้วไฟฟ้า และศึกษาประสิทธิภาพของ ขั้วแคโทดและแอโนด ที่เตรียม ซึ่งแสดงพลังงานโดยรวมของงานวิจัย ดังรูปที่ 3.1 โดยมีรายละเอียดวิธีดำเนินการวิจัย ดังต่อไปนี้

3.2 สารเคมีและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

สารเคมี

1) Polysulfone	Aldrich, สวิตเซอร์แลนด์
2) Chlorotrimethylsilane	Aldrich, สวิตเซอร์แลนด์
3) Paraformaldehyde	Aldrich, สวิตเซอร์แลนด์
4) Ethyl alcohol 95 %	Merck, เยอรมนี
5) Chloroform	Qrec, นิวซีแลนด์
6) Stannic chloride	Fluka, เยอรมนี
7) N-methylpyrrolidone (NMP)	Fluka, เยอรมนี
8) Trimethylamine solution 25 %	Aldrich, สวิตเซอร์แลนด์
9) Potassium hydroxide	VolChem, อิตาลี
10) Formaldehyde	Riedel –de-Haen, เยอรมนี
11) Melamine	Aldrich, สวิตเซอร์แลนด์
12) Sodium hydroxide	VolChem, อิตาลี
13) Nickel(II) acetate tetrahydrate	Aldrich, สวิตเซอร์แลนด์
14) Cobalt(II) acetate tetrahydrate	Aldrich, สวิตเซอร์แลนด์
15) Iron(II) acetylacetonate	Aldrich, สวิตเซอร์แลนด์
16) Carbon black (Vulcan XC-72R)	Cabot, สหรัฐอเมริกา
17) Concentrated hydrochloric	Aldrich, สวิตเซอร์แลนด์
18) แก๊สไนโตรเจน (Nitrogen Gas) ความบริสุทธิ์ 99.99%	Praxair, ประเทศไทย
19) แก๊สออกซิเจน (Oxygen Gas) ความบริสุทธิ์ 99.99%	Praxair, ประเทศไทย
20) กระดาษคาร์บอน (Toray carbon paper)	Fuel cell store, สหรัฐอเมริกา
21) แพลตินัม 40 % บนตัวรองรับคาร์บอน	Fuel cell store, สหรัฐอเมริกา
22) EPDM Rubber	Fuel cell store, สหรัฐอเมริกา

อุปกรณ์

- 1) กระจกนาฬิกา (Watch glass)
- 2) ปิเปตต์ (Pipette)
- 3) ขวดก้นกลม (Round – bottom flask)
- 4) ที่หนีบสำหรับยึด (Clamp)
- 5) แท่งแก้วคนสาร (Stirring rod)
- 6) บีกเกอร์ (Beaker)
- 7) โกร่งบดสาร (Mortar)
- 8) เทอร์มอมิเตอร์ (Thermometer)
- 9) เครื่องกรองสุญญากาศ (Vacuum filtration)
- 10) ตู้อบไฟฟ้า (Hot air oven)
- 11) โถดูดความชื้น (Dessicator)
- 12) กระดาษกรองเบอร์ 17 (Filter paper)
- 13) กระจกบอกตวง (Graduated cylinder)
- 14) ขวดวัดปริมาตร (Volumetric flask)
- 15) ถ้วยครุชีเบิลพร้อมฝาปิด (Crucible and cover)
- 16) เครื่องชั่งละเอียด (Analytical balance); Model 250A, Precisa, Switzerland
- 17) อ่างควบคุมอุณหภูมิ (Water bath)
- 18) เตาทลุมให้ความร้อน (Heating mantle); Model HMS-500, Switzerland
- 19) เครื่องกวนแม่เหล็ก (Magnetic stirrer); Model HMS2007-08-01, Switzerland
- 20) อ่างอัลตราโซนิก (Ultra sonic bath)

3.3 เครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัย

- 3.3.1 เอกซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (X – ray Fluorescence (XRF); Oxford ED2000)
- 3.3.2 เอกซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน (X – ray Diffraction (XRD); Bruker D5005)
- 3.3.3 ฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโตรเมตรี (Fourier Transform Infrared Spectrometer (FT-IR); Shimadzu model 8900)
- 3.3.4 เตเผา 1100 และ 1400 องศาเซลเซียส (furnace); Carbolite CWF 12/23, England และ Model 500 D 06061, Memmert, Germany)
- 3.3.5 หน่วยทดสอบเซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cell test station; FCED-P200)
- 3.3.6 นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy ($^1\text{H-NMR}$)); Varian NMR-Mercury400 MHz
- 3.3.7 จุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy (SEM)); JSM-5410V
- 3.3.8 จุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบทรานสมิชชัน (Transmission Electron Microscopy (TEM)); JEOL JEM-2010
- 3.3.9 เซลล์เดี่ยว (Single cell Model SCT-5, active area 5 cm², Asia Pacific Fuel Cell Technologys, LTD., Taiwan)

3.4 วิธีการทดลอง

3.4.1 การเตรียมแผ่นเยื่อแอลคาไลแลกเปลี่ยนไอออนลบ และศึกษาถึงสมบัติของแผ่นเยื่อที่เตรียมได้

การเตรียมแผ่นเยื่อ แอลคาไล แลกเปลี่ยนไอออนลบ เตรียมโดยผ่านปฏิกิริยา chloromethylation และปฏิกิริยา amination ของ polysulfone ตัดแปลงจากวิธีของ Lu shanfu และ คณะ (2008) Fang Jun และคณะ (2006) Wang Guigui และคณะ (2009) จากนั้นศึกษาสมบัติของแผ่นเยื่อแอลคาไลที่เตรียมได้ โดยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโตรเมตรี (Fourier Transform Infrared Spectrometer (FT-IR) และนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy ($^1\text{H-NMR}$) โดยมีขั้นตอน ดังนี้

1) เตรียมสารประกอบ chloromethylation ของ polysulfone โดยใช้ polysulfone จำนวน 5 กรัม ละลายใน chloroform จำนวน 250 มิลลิลิตร ในขวดก้นกลมที่มีสามคอ (ขวดปฏิกิริยา) ในเตาหลุมควบคุมอุณหภูมิที่มีเซนเซอร์ตรวจวัด ด้วยกระบวนการรีฟลัก จากนั้นเติม SnCl_4 0.27 มิลลิลิตร และ paraformaldehyde จำนวน 6.792 กรัม ลงไป

2) เติม chlorotrimethylsilane จำนวน 28.64 มิลลิลิตร ลงไปในสารละลายในข้อ 1) โดยค่อย ๆ หยดลงไปทีละน้อย

3) ให้ความร้อนสารละลาย ที่อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 48 ชั่วโมง ในขวดปฏิกิริยา และคนอย่างสม่ำเสมอ

4) จากนั้นนำมาตกตะกอนเพื่อให้ได้ chloromethylated polysulfone (CMPS) ด้วยเอทานอล ล้างตะกอนด้วยน้ำปราศจากไอออนหลาย ๆ ครั้ง และทำให้แห้งด้วยตู้อบไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง แสดงดังรูปที่ 3.2

5) จากนั้นนำ quaternization chloromethylated polysulfone (CMPS) มาทำปฏิกิริยา quaternization โดยการ นำผง chloromethylated polysulfone มา 1.88 กรัม ละลายใน N-methylpyrrolidone (NMP) 18.85 มิลลิลิตร และ trimethylamine solution 25 % จำนวน 3.15 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 ชั่วโมง ในขวดก้นกลมที่มีสามคอ (ขวดปฏิกิริยา) ในเตาหลุมควบคุมอุณหภูมิที่มีเซนเซอร์ตรวจวัด ด้วยกระบวนการรีฟลัก จะได้ QAPS-Cl

6) นำสารละลายที่ได้จากข้อ 5) มาทำให้เป็นแผ่น ด้วยการเกลี่ยไปบนแผ่นกระจกที่สะอาดตามความหนาที่ต้องการ จากนั้นนำไปทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง

7) นำแผ่นเยื่อที่ได้จากข้อ 6) มาแช่ในสารละลาย KOH เข้มข้น 1 M เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และทำการแช่ซ้ำโดยวิธีเดียวกันนี้จำนวน 4 รอบ เพื่อให้แน่ใจว่าหมู่ไฮดรอกซิล (OH) เข้าไปแทนที่หมู่คลอไรด์ (Cl) ได้มากที่สุด แสดงดังรูปที่ 3.3

3.4.2 การเตรียม การศึกษาลักษณะขั้นตัวเร่งปฏิกิริยาข้าวแคโทดและทดสอบสมรรถนะของเซลล์เดี่ยว

1) เตรียมขั้นตัวเร่งปฏิกิริยาข้าวแคโทดระบบตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะสองธาตุ และระบบตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะสามธาตุ ของธาตุที่ไม่ใช่แพลตินัม คือ นิกเกิล (Ni) โคบอลต์ (Co) เหล็ก (Fe) เมื่อให้ชั้นข้าวของแอนโนดเป็นระบบตัวเร่งครั้งที่ (ใช้ Pt) ดังแสดงรายละเอียด ตามตารางนี้

ชั้นขั้วแคโทด	ชั้นขั้วแอโนด
Ni/Co/Fe	Pt
Ni/Co	
Ni/Fe	
Co/Fe	

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ระบบตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะสองธาตุ และระบบตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะสามธาตุ ของธาตุที่ไม่ใช่แพลตินัม (Ni/Co/Fe, Ni/Co, Ni/Fe และ Co/Fe) เตรียมได้ ดังนี้

- นำ formaldehyde 0.01 กรัม ละลายในน้ำจำนวน 50 มิลลิลิตร และเติม melamine จำนวน 12.61 กรัมลงไป นำไปให้ความร้อนในขวดก้นกลมที่มีสามคอ (ขวดปฏิกิริยา) ในเตาหลุมควบคุมอุณหภูมิที่มีเซนเซอร์ตรวจวัด ด้วยกระบวนการรีฟลักซ์ ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 นาที จากนั้นเติม Nickel(II) acetate tetrahydrate จำนวน 0.5 กรัม Cobalt(II) acetate tetrahydrate จำนวน 0.5 กรัม และ Iron(II) acetylacetonate จำนวน 0.5 กรัม (สำหรับการเตรียมระบบตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะสามธาตุ Ni/Co/Fe (NCF)) จากนั้นเติม carbon black 5.0 กรัม ตามด้วยกรด HCl เข้มข้นลงไปจำนวน 0.45 มิลลิลิตร และน้ำจำนวน 15 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 ชั่วโมง ในขวดก้นกลมที่มีสามคอ (ขวดปฏิกิริยา) ในเตาหลุมควบคุมอุณหภูมิที่มีเซนเซอร์ตรวจวัด ด้วยกระบวนการรีฟลักซ์ จะได้สารละลายคล้ายเจล จากนั้นนำสารที่ได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ภายใต้สภาวะบรรยากาศไนโตรเจน

สำหรับการเตรียมระบบตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะสองธาตุ Ni/Co (NC), Ni/Fe (NF) และ Co/Fe (CF) สามารถเตรียมได้ในลักษณะเดียวกับข้างต้น เพียงแต่ใช้ Nickel(II) acetate tetrahydrate จำนวน 0.5 กรัม กับ Cobalt(II) acetate tetrahydrate จำนวน 0.5 กรัม สำหรับการเตรียม Ni/Co (NC) ใช้ Nickel(II) acetate tetrahydrate จำนวน 0.5 กรัม กับ Iron(II) acetylacetonate จำนวน 0.5 กรัม สำหรับการเตรียม Ni/Fe (NF) ใช้ Cobalt(II) acetate tetrahydrate จำนวน 0.5 กรัม และ Iron(II) acetylacetonate จำนวน 0.5 กรัม สำหรับการเตรียม Co/Fe (CF) แสดงดังรูปที่ 3.4

2) ศึกษาลักษณะเฉพาะ (characterize) ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ โดยเทคนิค XRD, SEM และ TEM

3) เตรียม membrane electrode assembly (MEA) ทำการประกอบแผ่น MEA ที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาของธาตุที่ไม่ใช่แพลตินัมเป็นขั้วแคโทด ส่วนขั้วแอโนดเป็นโลหะ Pt และใช้พอลิเมอร์ ชนิด anion-exchange ที่เตรียมได้จากข้อ 3.4.1 ทำการยึดตรึงแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าที่ประกบกับแผ่น MEA ทั้งสองด้านเข้าด้วยกัน จากนั้นนำเซลล์เดี่ยวที่ได้ไปติดตั้งในหน่วยทดสอบเซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cell test station) แสดงดังรูปที่ 3.5

4) ทดสอบสมรรถนะการทำงานของเซลล์เดี่ยวที่ประกอบขึ้นมาโดยทำเป็นกราฟเส้นโค้งโพลาริเซชัน (polarization curve) หรือเส้นโค้ง i-E

3.4.3 การเตรียม ศึกษาลักษณะชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาขั้วแอโนดและทดสอบสมรรถนะของเซลล์

1) เตรียมชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาขั้วแอโนด ระบบตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะปฏิกิริยาโลหะสองธาตุ และระบบตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะสามธาตุ ของธาตุที่ไม่ใช่แพลตินัม คือ นิกเกิล (Ni) โคบอลต์ (Co) เหล็ก (Fe) เมื่อให้ชั้นขั้วของแอโนดเป็นระบบตัวเร่งคั้งที่ (ใช้ Pt) ดังแสดงรายละเอียด ตามตารางนี้

ชั้นขั้วแคโทด	ชั้นขั้วแอโนด
Pt	Ni/Co/Fe
	Ni/Co
	Ni/Fe
	Co/Fe

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ระบบตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะสองธาตุ และระบบตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะสามธาตุ ของธาตุที่ไม่ใช่แพลตินัม (Ni/Co/Fe, Ni/Co, Ni/Fe และ Co/Fe) เตรียมได้ดังนี้

- นำ formaldehyde 0.01 กรัม ละลายในน้ำจำนวน 50 มิลลิลิตร และเติม melamine จำนวน 12.61 กรัมลงไป นำไปให้ความร้อนในขวดก้นกลมที่มีสามคอ (ขวดปฏิกิริยา) ในเตาหลุมควบคุมอุณหภูมิที่มีเซนเซอร์ตรวจวัด ด้วยกระบวนการรีฟลักซ์ ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 นาที จากนั้นเติม Nickel(II) acetate tetrahydrate จำนวน 0.5 กรัม Cobalt(II) acetate tetrahydrate จำนวน 0.5 กรัม และ Iron(II) acetylacetonate จำนวน 0.5 กรัม (สำหรับการเตรียมระบบตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะสามธาตุ Ni/Co/Fe (NCF)) จากนั้นเติม carbon black 5.0 กรัม ตามด้วยกรด HCl เข้มข้นลงไปจำนวน 0.45 มิลลิลิตร และน้ำจำนวน 15 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 ชั่วโมง ในขวดก้นกลมที่มีสามคอ (ขวดปฏิกิริยา) ในเตาหลุมควบคุมอุณหภูมิที่มีเซนเซอร์ตรวจวัด ด้วยกระบวนการรีฟลักซ์ จะได้สารละลายคล้ายเจล จากนั้นนำสารที่ได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ภายใต้สภาวะบรรยากาศไนโตรเจน

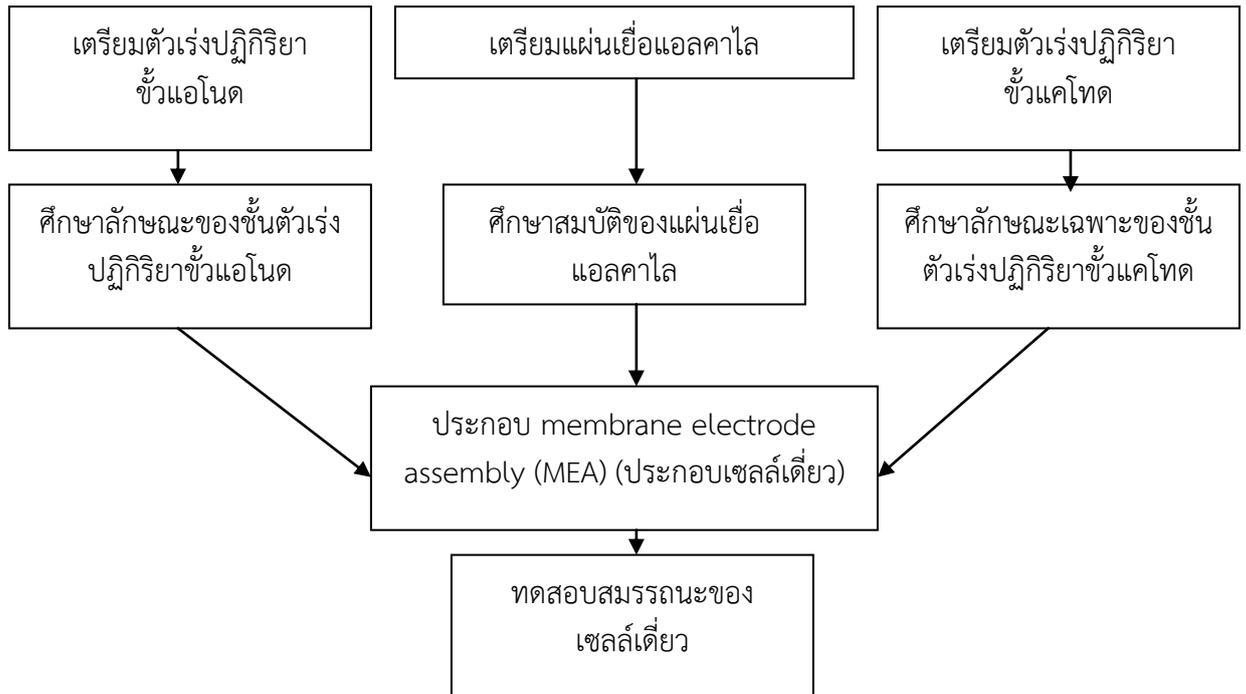
สำหรับการเตรียมระบบตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะสองธาตุ Ni/Co (NC), Ni/Fe (NF) และ Co/Fe (CF) สามารถเตรียมได้ในลักษณะเดียวกับข้างต้น เพียงแต่ใช้ Nickel(II) acetate tetrahydrate จำนวน 0.5 กรัม กับ Cobalt(II) acetate tetrahydrate จำนวน 0.5 กรัม สำหรับการเตรียม Ni/Co (NC) ใช้ Nickel(II) acetate tetrahydrate จำนวน 0.5 กรัม กับ Iron(II) acetylacetonate จำนวน 0.5 กรัม สำหรับการเตรียม Ni/Fe (NF) ใช้ Cobalt(II) acetate tetrahydrate จำนวน 0.5 กรัม และ Iron(II) acetylacetonate จำนวน 0.5 กรัม สำหรับการเตรียม Co/Fe (CF) แสดงดังรูปที่ 3.4

2) ศึกษาลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียม โดยเทคนิค XRD, SEM และ TEM

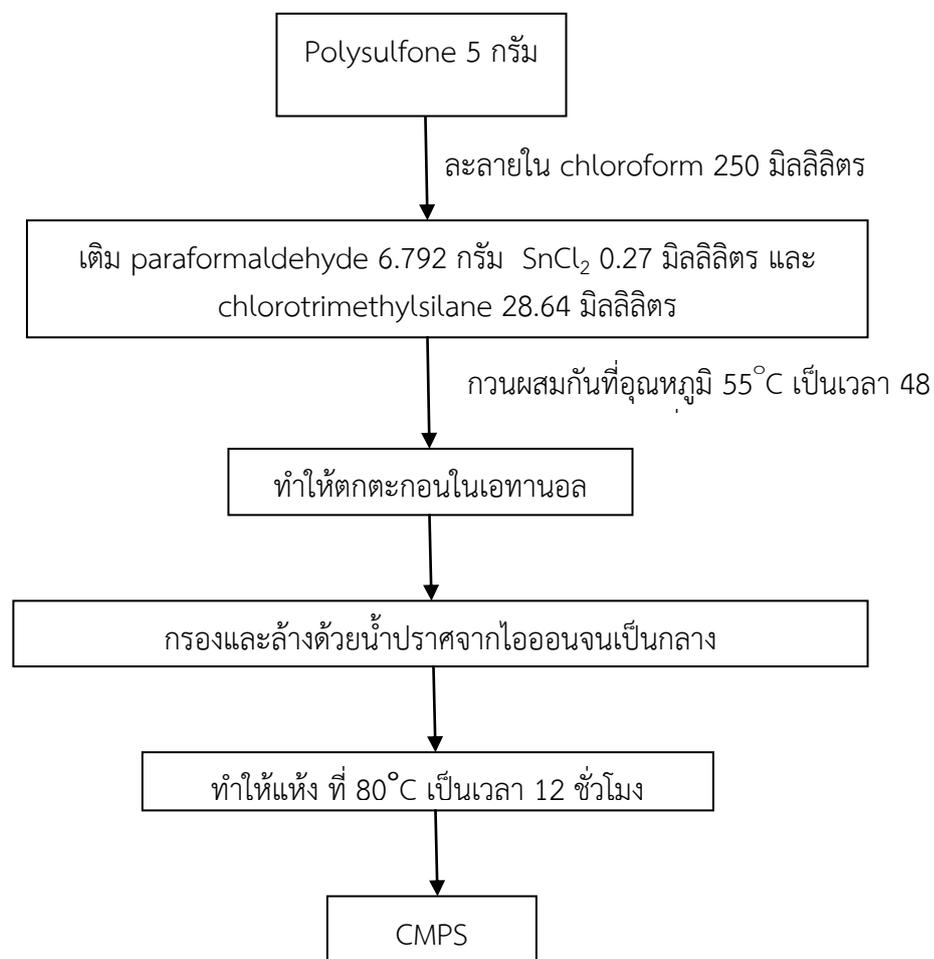
3) เตรียม membrane electrode assembly (MEA) ทำการประกอบแผ่น MEA ที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาของธาตุที่ไม่ใช่แพลตินัมเป็นขั้วแอโนด ส่วนขั้วแคโทดเป็นโลหะ Pt และใช้พอลิเมอร์ ชนิด anion-exchange ที่เตรียมได้จากข้อ 3.4.1 ทำการยึดตรึงแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าที่ประกบกับแผ่น MEA ทั้งสองด้านเข้าด้วยกัน จากนั้นนำเซลล์เดี่ยวที่ได้ไปติดตั้งในหน่วยทดสอบเซลล์เชื้อเพลิง (fuel cell test station) แสดงดังรูปที่ 3.5

4) ทดสอบสมรรถนะการทำงานของเซลล์เดี่ยวที่ประกอบขึ้นมาโดยทำเป็นกราฟเส้นโค้งโพลาริเซชัน (polarization curve) หรือเส้นโค้ง i-E

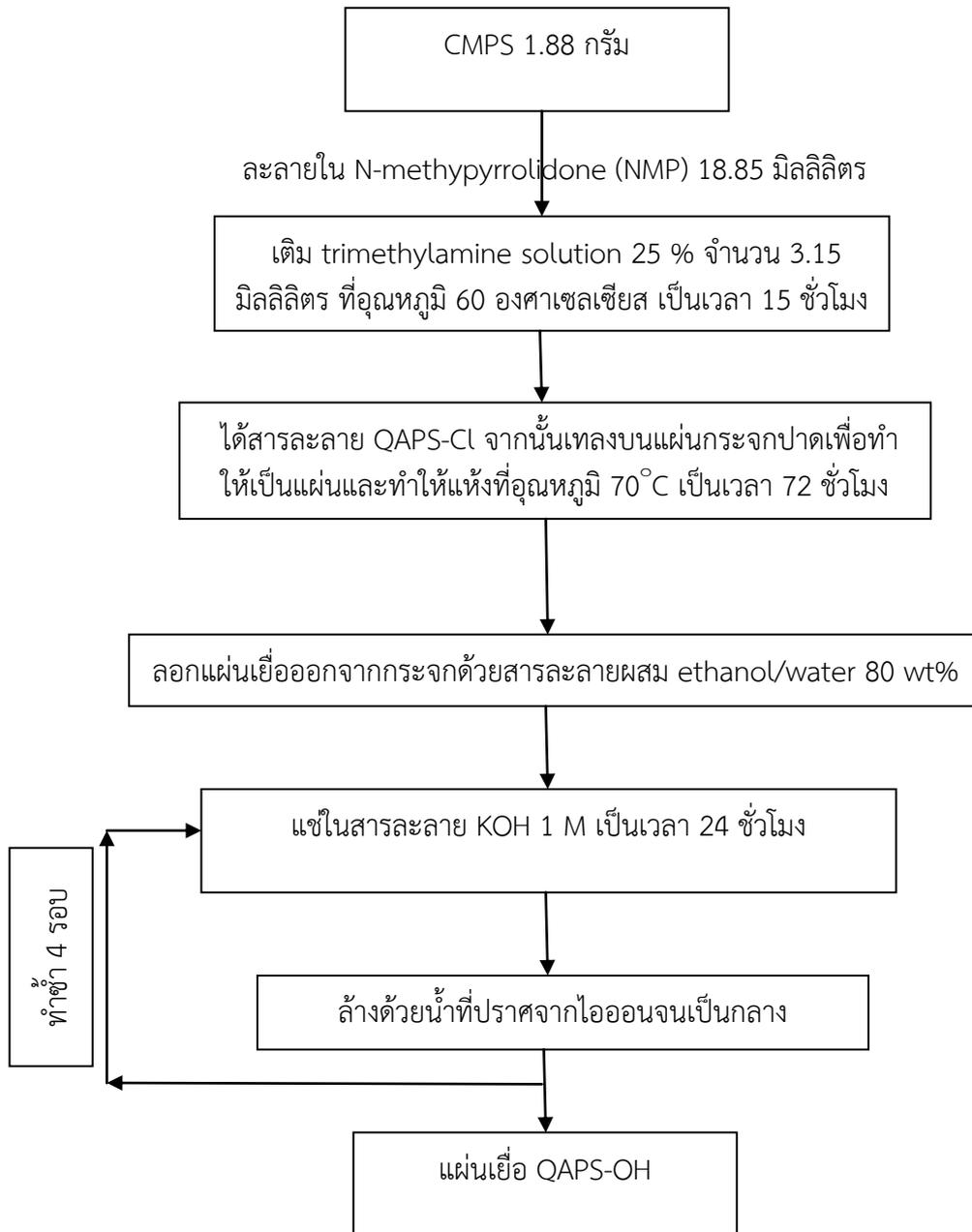
5) นำข้อมูลที่ได้จากข้อ 3.4.2 และ 3.4.3 มาวิเคราะห์หาชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมแต่ละขั้วมาประกอบเข้ากับเยื่อเมมเบรนไอออนลบ เพื่อทำเป็นเซลล์เดี่ยว จากนั้นนำทดสอบสมรรถนะการทำงาน โดยทำเป็นกราฟเส้นโค้งโพลาริเซชัน (polarization curve) หรือเส้นโค้ง i-E



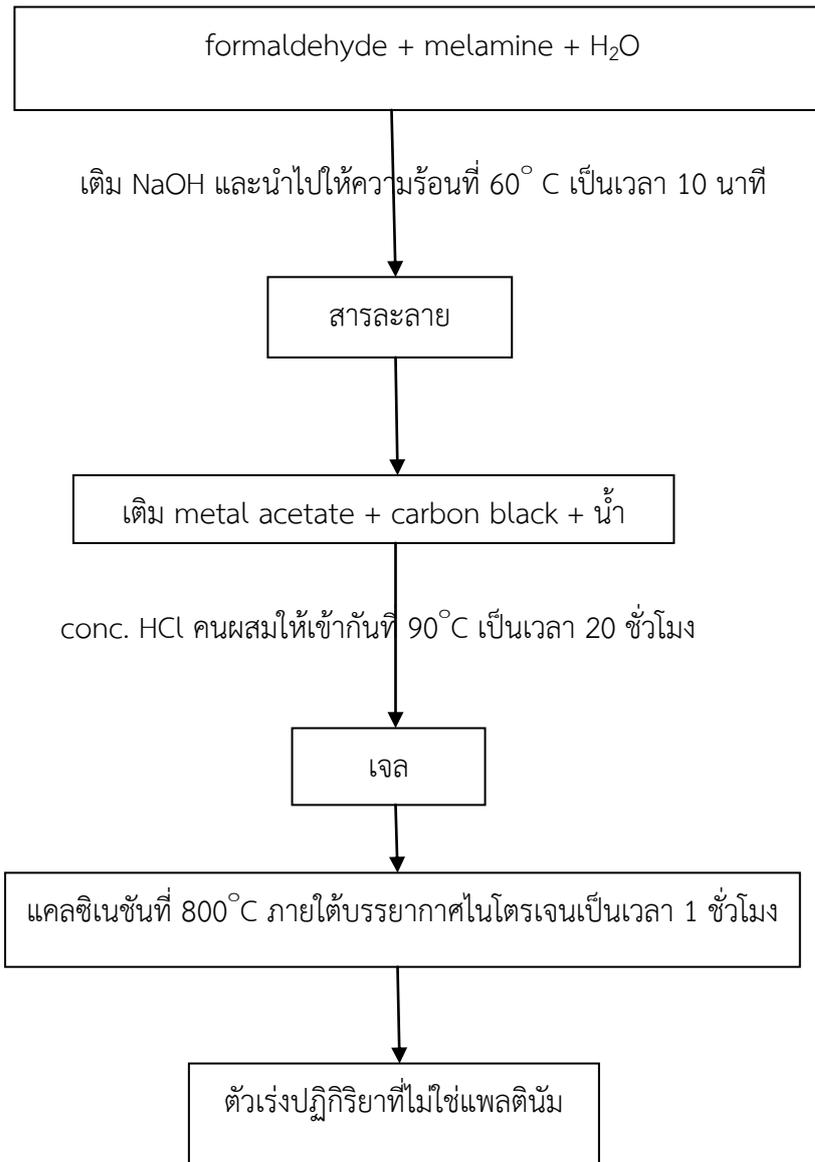
รูปที่ 3.1 แสดงผังงานโดยรวมของงานวิจัย



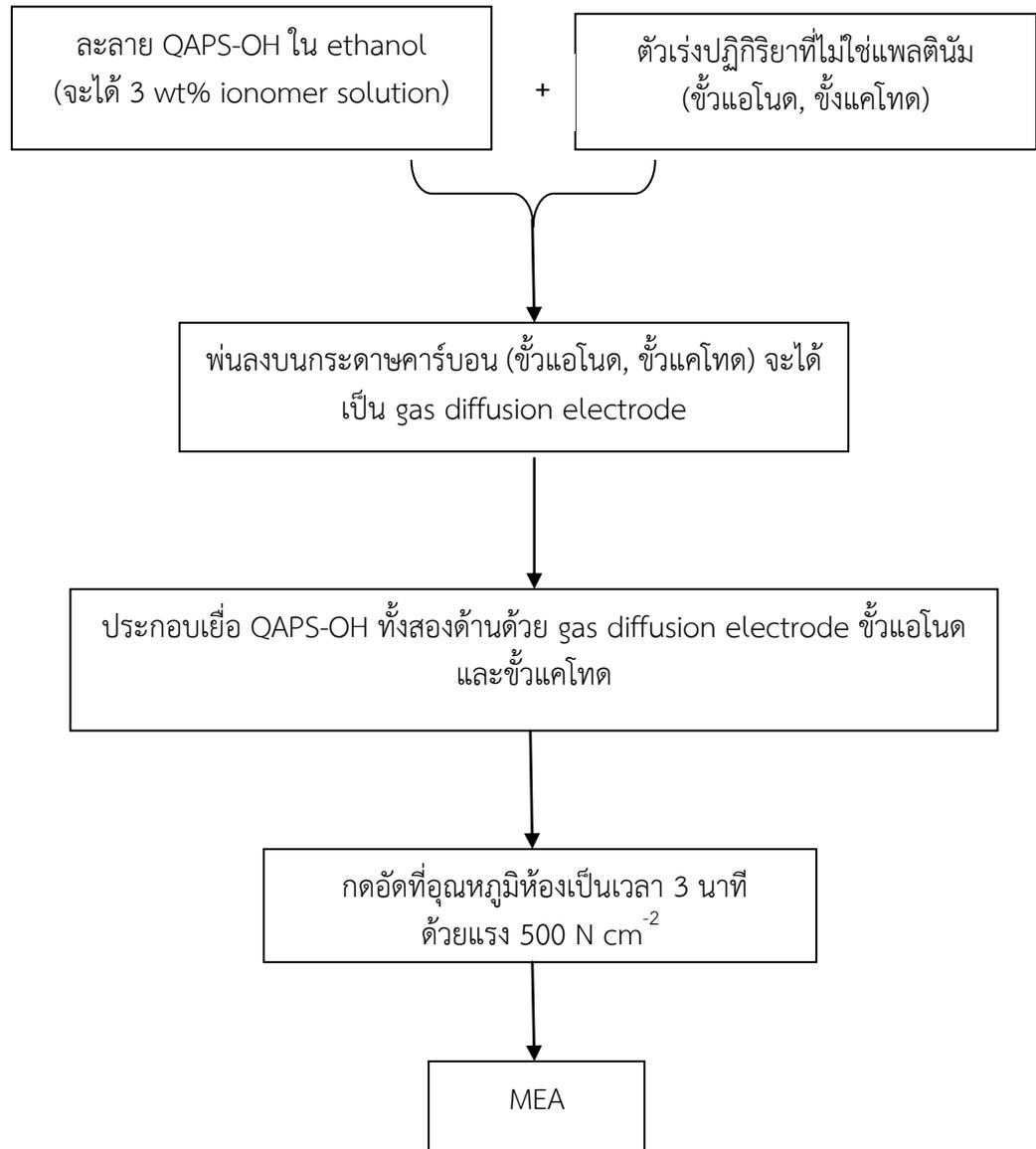
รูปที่ 3.2 การเตรียม CMPS



รูปที่ 3.3 การเตรียมแผ่นเยื่อแอลคาไลไอออนลบ



รูปที่ 3.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ใช่แพลตินัม



รูปที่ 3.5 การเตรียม MEA