บทคัดย่อ

CS-g-PVA/PVA ถูกสังเคราะห์และใช้เป็นโพลิอิเล็กโทรไลต์เมมเบรนสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบใช้เมทานอลโดยตรง เนื่องจากมีคุณสมบัติที่ดีคือ มีค่าการดูดซึมน้ำสูงและการแพร่ของเมทานอลผ่านเมมเบรนต่ำ ในการเพิ่มประสิทธิภาพของเมมเบรน CS-g-PVA/PVA นั้น ทำได้โดยการเติมสารตัวเติมร่วมกับการเชื่อมขวาง สารตัวเติมที่จะใช้ในงานวิจัยนี้คือ เขม่าดำขนาดนาโนเมตร ชนิดกระจายตัว (SDCB) และกรดฟอสโฟทังสติก (PWA) และใช้กรดซัลฟูริกเป็นสารเชื่อมขวางที่ความเข้มข้นต่างๆ จะเรียกเมมเบรนดังกล่าวว่า CS-g-PVA/PVA, CS-g-PVA+SDCB (หรือ PWA) $+H_2SO_4$

การเติมเขม่าดำจะช่วยเพิ่มการนำโปรตอนให้แก่เมมเบรนเล็กน้อย ค่าการนำโปรตอนสูงที่สุดคือ 0.518 mS/cm เมื่อเติม SDCB เพียง 1% อย่างไรก็ตามเมื่อเติม SDCB ร่วมกับการเชื่อมขวางจะสังเกตเห็นภาวะการส่งเสริมซึ่งกันและกัน หรือ synergistic effects เมมเบรนที่มีค่าการนำโปรตอนสูงที่สุด คือ CS-g-PVA+SDCB 6%+ H_2SO_4 6% มีค่าการนำโปรตอน 9.640 mS/cm คิดเป็น 37 เท่าของเมมเบรน CS-g-PVA/PVA สำหรับการเติม PWA นั้น ต้องเติมเข้าไปในขั้นตอนการสังเคราะห์สาร ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้ คือ CS-g-PVA+PWA เมมเบรนที่เติม PWA นี้มีค่าการนำโปรตอนที่ต่ำลง โดยเฉพาะที่ปริมาณ PWA 40% มีค่าการนำโปรตอนต่ำที่สุดคือ 0.121 mS/cm อย่างไรก็ตามหากใช้การเชื่อมขวางร่วมด้วยกับการเติม PWA จะทำให้ค่าการนำโปรตอนสูงขึ้นมาก โดยเมมเบรน CS-g-PVA+PWA 5%+H_2SO_4 2% ให้ค่าการนำโปรตอน 15.022 mS/cm ซึ่งสูงกว่าเมมเบรน Nafion®117 ที่วัดได้จากการทดลองนี้คือ 14.917 mS/cm

เมื่อพิจารณาค่าการดูดซึมน้ำและเมทานอลพบว่า เมมเบรน CS-g-PVA สามารถดูดซึมน้ำได้ดีและดูดซึมเมทานอลได้ต่ำ ส่วน CS-g-PVA+SDCB ค่าการดูดซึมเมทานอลมีแนวโน้มลดลงตามปริมาณของเขม่าดำที่เพิ่มขึ้น แต่เมื่อทำการเชื่อมขวางเมมเบรนและพิจารณาที่ความเข้มข้นตัวเชื่อมขวางค่าหนึ่งค่าใด พบว่าการดูดซึมน้ำและเมทานอลมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ SDCB เพิ่มขึ้น ซึ่งมีลักษณะเช่นเดียวกันกับเมมเบรน CS-g-PVA+PWA+H_2SO_4

การเปรียบเทียบหาค่า selectivity หรืออัตราส่วนระหว่างการนำโปรตอนและการแพร่ของเมทานอลผ่านเมมเบรน จากการคำนวณพบว่า CS-g-PVA+PWA 5%+H_2SO_4 6% มีค่า selectivity สูงที่สุดคือ 9.687×10^7 mS/cm^3·s (ค่าการนำโปรตอน = 10.595 mS/cm, ค่าการแพร่ผ่านของเมทานอล = 1.094×10^{-7} cm^2/s) สำหรับเมมเบรน Nafion®117 แม้ว่ามีค่าการนำโปรตอนสูง แต่ก็มีค่าการแพร่ผ่านของเมทานอลสูงที่สุด คือ 4.473×10^{-6} cm^2/s ส่งผลให้ค่า selectivity ที่ได้คือ 3.335×10^6 mS/cm^3·s ซึ่งดีกว่าเมมเบรน CS-g-PVA ปกติ เพียง 2.5 เท่า แม้ว่าค่าการนำโปรตอนจะสูงกว่าถึง 57 เท่า ก็ตาม (เมมเบรน CS-g-PVA มีค่า selectivity 1.356×10^6 mS/cm^3·s)

Abstract

Chitosan-grafted-poly(vinyl alcohol)/poly(vinyl alcohol) (CS-g-PVA/PVA) membrane has been synthesized and studied for being used as a polyelectrolyte membrane for direct methanol fuel cell. CS-g-PVA/PVA membrane has high water absorbability and low methanol permeability. To enhance the efficiency of this membrane, adding fillers and crosslinking are needed. Self-dispersible carbon black (SDCB) nanoparticles and phosphotungstic acid were chosen as fillers together with crosslinking by H_2SO_4 of various concentrations. The filled and crosslinked membrane will be named CS-g-PVA+SDCB (or PWA)+H_2SO_4 membrane.

Filling with SDCB without crosslinking increased the ionic conductivity of the membrane slightly. The maximum was obtained for CS-g-PVA+SDCB 1% membrane, which was 0.518 mS/cm. However, filling with SDCB together with crosslinking showed the synergistic effects on the ionic conductivity, boosting the conductivity many times higher than either only adding the filler or only crosslinking. The best membrane is CS-g-PVA+SDCB 6%+H_2SO_4 6% membrane which had the ionic conductivity of 9.640 mS/cm, 37 times that of the plain CS-g-PVA/PVA membrane. When using PWA as filler, it was added during the synthesis of CS-g-PVA/PVA and the product was CS-g-PVA+PWA. PWA-filled membrane showed the lower ionic conductivity than that of plain CS-g-PVA/PVA membrane. CS-g-PVA+PWA 40% membrane gave the lowest conductivity of 0.121 mS/cm. Nevertheless, filling with PWA together with crosslinking showed the higher conductivity. The maximum was obtained for CS-g-PVA+PWA 5%+H_2SO_4 2% membrane, which was 15.022, higher than that of Nafion®117 membrane which was 14.917 mS/cm as measured in this experiment.

For water and methanol uptake, CS-g-PVA/PVA had very high water uptake and low methanol absorption. CS-g-PVA+SDCB membranes showed a decreasing trend of methanol uptake when increasing the amount of SDCB. On the other hand, the membranes crosslinked with H_2SO_4 of the same concentration, showed an increasing trend of methanol uptake when increasing the amount of SDCB. These trends were also observed for CS-g-PVA+PWA+H_2SO_4 membranes.

The selectivity defined as the ratio of the proton conductivity to methanol permeability, are calculated to compare the performance of each membrane. CS-g-PVA +PWA 5%+H_2SO_4 6% membrane had low methanol permeability, 1.094 x 10^{-7} cm^2/s, resulted in the highest selectivity as 9.687 x 10^7 $mS/cm^3 \cdot s$. This value was greater than that of Nafion®117 membrane, 3.335 x 10^6 $mS/cm^3 \cdot s$ due to its very poor methanol permeability which was 4.473 x 10^{-6} cm^2/s. Even though the proton conductivity of Nafion®117 membrane was found to be about 57 times that of the plain CS-g-PVA/PVA membrane, the selectivity of the former was only 2.5 times that of the latter.