



## ทฤษฎีที่เกี่ยวข้องเบื้องต้น

### 2.1. เคมีไฟฟ้า (Electrochemistry)

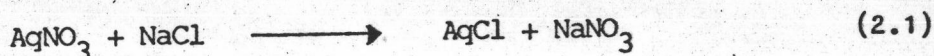
ในปฏิกิริยาเคมีทั้งหลาย พลังงานเคมีซึ่งเป็นพลังงานศักย์มีจะเปลี่ยนแปลงในลักษณะพลังงานความร้อน เช่น ให้ความร้อนออกมาหรือดูดกลืนความร้อนเข้าไป นอกจากนี้พลังงานเคมียังสามารถเปลี่ยนเป็นพลังงานไฟฟ้าได้เช่นเดียวกัน ซึ่งความสัมพันธ์ของพลังงานเคมีและพลังงานไฟฟ้าถูกเรียกรวมกันว่า เคมีไฟฟ้า (Electrochemistry)

เคมีไฟฟ้า เป็นการศึกษาเกี่ยวกับการใช้พลังงานไปทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมี เช่น อิเล็กโทรลิซิส (electrolysis) การชุบด้วยไฟฟ้า (electroplating) ฯลฯ และการเปลี่ยนแปลงทางเคมีที่ให้พลังงานไฟฟ้า เช่น เซลล์กัลวานิก (Voltaic cell) เซลล์แห้ง (Dry cell) แบตเตอรี่ (Battery) ฯลฯ ปฏิกิริยาเคมีที่เกี่ยวข้องกับเคมีไฟฟ้า คือ ปฏิกิริยาที่มีการถ่ายเทอิเล็กตรอน หรือที่เรียกว่า ปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน และปฏิกิริยานี้เกิดขึ้นในสารละลายของอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งเป็นสารละลายที่ให้ไฟฟ้าผ่านได้

### 2.2. ประเภทของปฏิกิริยา (1, 2)

ปฏิกิริยาแบ่งออกเป็น 2 ประเภทใหญ่ คือ ปฏิกิริยาที่ไม่มีการเปลี่ยนค่าออกซิเดชันนัมเบอร์ของสารที่เข้าร่วมในปฏิกิริยา และปฏิกิริยาที่มีการเปลี่ยนค่าออกซิเดชันนัมเบอร์ของสารที่เข้าร่วมในปฏิกิริยา

ก) ปฏิกิริยาที่ไม่มีการเปลี่ยนค่าออกซิเดชันนัมเบอร์ ได้แก่ ปฏิกิริยาระหว่างเกลือกับเกลือ เกลือกับกรด กรดกับเบส ไฮโดรลิซิสระหว่างเกลือกับน้ำ เป็นต้น เป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่าง แคตไอออนของสารที่ 1 กับ แอนไอออนของสารที่ 2 และแอนไอออนของสารที่ 1 กับแคตไอออนของสารที่ 2 เช่น



ปฏิกิริยาพวกนี้มักจะทำให้สารที่ละลายได้น้อย ที่เรียกกันว่าไม่ละลาย หรือสารที่ไอออนในน้ำได้น้อย

ข) ปฏิกิริยาที่มีการเปลี่ยนค่าออกซิเดชันนับเบอร์

ปฏิกิริยา ออกซิเดชัน-รีดักชัน (oxidation-reduction) หรือ ปฏิกิริยารีดอกซ์ (redox reaction) หมายถึงปฏิกิริยาที่มีการเปลี่ยนค่าออกซิเดชันนับเบอร์ หรือปฏิกิริยาที่มีการถ่ายเทอิเล็กตรอน ปฏิกิริยานี้จะแบ่งเป็น 2 ตอน ซึ่งเกิดขึ้นควบคู่พร้อมๆ กันเสมอ คือ ครึ่งปฏิกิริยา (half-reaction) ที่มีการให้อิเล็กตรอน หรือเพิ่มค่าออกซิเดชันนับเบอร์ เรียกว่าออกซิเดชัน (oxidation) และครึ่งปฏิกิริยาที่มีการรับอิเล็กตรอน หรือลดค่าออกซิเดชันนับเบอร์ เรียกว่า รีดักชัน (reduction) เพื่อที่จะทำให้ค่าออกซิเดชันนับเบอร์ที่เพิ่มขึ้นเท่ากับพอดีกับออกซิเดชันนับเบอร์ที่ลดลง

ปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันของสารที่เป็นโควาเลนต์โมเลกุล ไม่มีการถ่ายเทอิเล็กตรอนให้แกกัน ไม่ได้เกิดขึ้นในสารละลายและไม่มีไอออนเกี่ยวข้องด้วย เช่น



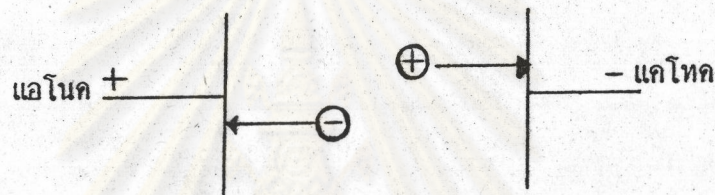
ปฏิกิริยาที่มีทั้งออกซิเดชัน และรีดักชันเกิดขึ้นกับสารสารเดียว เรียกว่า คิสปรอพอร์ชันเนชัน (Disproportionation) เช่น คลอรีนออกซิไคลด์ และรีคิวซีตัวเองในสารละลายต่าง ให้คลอไรต์ และ ไฮโปคลอไรต์

### 2.3. การนำไฟฟ้า (Electrolytic conduction) (1; 2)

พลังงานไฟฟ้า สามารถผ่านสารได้โดยการนำประจุไฟฟ้า จากจุดหนึ่งไปยังอีกจุดหนึ่งในรูปของกระแสไฟฟ้า ดังนั้นเมื่อมีการไหลของกระแสไฟฟ้าก็จะต้องมีตัวนำประจุ (charge carrier) ในสารนั้น และจะต้องมีแรงที่จะทำให้ตัวนำประจุเคลื่อนที่ไปด้วย ในกรณีของโลหะ ตัวนำประจุจะเป็นเวเลนซ์อิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่ไปมาได้อย่างอิสระ ส่วนในกรณีของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ หรือ เกลือหลอมเหลว ตัวนำประจุจะเป็นไอออนบวก และไอออนลบ การนำไฟฟ้าในกรณีหลังนี้เรียกว่า electrolytic conduction

เมื่อเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันขึ้นในสารละลาย ไอออนเป็นส่วนสำคัญที่เข้าร่วมด้วย ไอออนคืออนุภาคที่มีประจุไฟฟ้า เมื่ออิเล็กโทรไลต์ละลายน้ำจะให้ไอออนบวก (cation)

และไอออนลบ (anion) ไอออนเหล่านี้เคลื่อนที่ไปให้ตัวสารละลาย และถ้ามีอิเล็กโทรด (electrode) จุ่มลงในสารละลายของอิเล็กโทรไลต์นั้น แล้วปล่อยกระแสไฟฟ้าเข้าไป ไอออนเหล่านี้ต่างก็เคลื่อนเข้าหาอิเล็กโทรดที่มีประจุตรงข้ามกับไอออนนั้น ไฟฟ้าถูกนำไปโดยการเคลื่อนที่ของไอออน ซึ่งเป็นเหตุให้เรากล่าวได้ว่า สารละลายอิเล็กโทรไลต์นำไฟฟ้า หรือ ยอมให้ไฟฟ้าผ่านได้ ไอออนบวกจะเคลื่อนที่เข้าหาขั้วลบ (cathode) และรับอิเล็กตรอนจากแคโทด จึงเกิดรีดักชันขึ้นที่แคโทด ส่วนไอออนลบ (anion) เคลื่อนที่เข้าหาขั้วบวก (anode) และให้อิเล็กตรอนแก่แอโนด เกิดออกซิเดชันที่แอโนด ดังนั้นจึงเท่ากับว่าอิเล็กโทรดเป็นที่ย้ายเทออิเล็กตรอนนั่นเอง คือถ่ายอิเล็กตรอนจากแอโนด มาสู่อิเล็กโทรไลต์ และจากอิเล็กโทรไลต์ ไปสู่แอโนด กระแสไฟฟ้าจึงผ่านสารละลายของอิเล็กโทรไลต์ และทำให้ไฟฟ้าเดินครบวงจร



รูป 2.1

การเคลื่อนที่ของไอออนบวกและไอออนลบเมื่อผ่านกระแสไฟฟ้าลงในสารละลายของอิเล็กโทรไลต์

#### 2.4. อิเล็กโทรลิซิส (Electrolysis)

อิเล็กโทรลิซิส (electrolysis) คือ กระบวนการที่เกิดขึ้นโดยกระแสไฟฟ้าผ่านเข้าไปในสารละลายของอิเล็กโทรไลต์ แล้วทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมี การเปลี่ยนแปลงทางเคมีที่เกิดขึ้นเนื่องจากอิเล็กโทรลิซิสคือ ปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน ดังกล่าวแล้ว

#### 2.5. อิเล็กโทรไลต์ และ นอนอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte & nonelectrolyte)

สารซึ่งละลายน้ำแล้วให้สารละลายที่นำไฟฟ้าได้ เรียกว่า อิเล็กโทรไลต์ (electrolyte) เช่น กรด เบส เกลือต่างๆ รวมทั้งสารประกอบไอออนิก สารไอออนิกถึงแม้ประกอบด้วยไอออนอยู่แล้วในสภาพของแข็ง แต่ของแข็งนั้นนำไฟฟ้าไม่ได้ เพราะไอออนเหล่านี้อยู่ประจำที่ในโครงผลึก ถ้าสารไอออนิกนั้นลงไปอยู่ในน้ำ ไอออนหลุดจากโครงผลึกแล้วถูกไฮเดรตด้วยโมเลกุลน้ำ เคลื่อนที่ไปมาได้ในสารละลายทำให้สารละลายนั้นนำไฟฟ้าได้

สารละลายโคเวเลนซ์บางชนิดถูกจัดเป็นอิเล็กโทรไลต์ห่วยเพราะเมื่อละลายน้ำแล้วให้อิออน  
สารละลายจึงสามารถนำไฟฟ้าได้

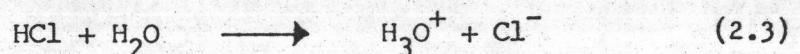
สารที่ละลายแล้วให้สารละลายที่ไม่นำไฟฟ้า เรียกว่า นอนอิเล็กโทรไลต์  
(nonelectrolyte) สารพวกนี้อาจเป็นโคเวเลนซ์ที่โพลาร์เล็กน้อย ละลายน้ำได้เพราะเกิด  
ไฮโดรเจนบอนด์กับน้ำ เป็นต้น เช่น น้ำตาล อัลกอฮอล์ ซึ่งละลายน้ำได้แต่การละลายน้ำ  
ไม่ทำให้เกิดอิออนขึ้นในสารละลาย สารละลายเหล่านี้จึงไม่นำไฟฟ้า

### 2.5.1. การเกิดอิออนในสารละลาย

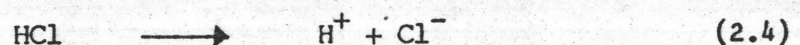
อิเล็กโทรไลต์ให้อิออนในสารละลาย โดยอิออนเหล่านั้นอาจเกิดจาก  
อิเล็กโทรไลต์แตกแยกออกไป หรือทำปฏิกิริยากับน้ำ ตามแต่ประเภทสารดังนี้

ก) สารไอออนิก หรือ อิเล็กโทรเวเลนซ์ สารประเภทนี้แม้จะอยู่ใน  
สภาพของแข็งก็ประกอบด้วยอิออนอยู่แล้ว แต่อิออนเหล่านั้นอยู่ประจำที่ในโครงผลึก เคลื่อนที่  
ไม่ได้เมื่อใส่สารไอออนิกลงไปน้ำ โมเลกุลน้ำซึ่งเป็นโคโพลจึงดึงดูดทั้งอิออนบวก และ  
อิออนลบหลุดจากโครงผลึก แล้วห้อมล้อมอิออนแต่ละอิออนไว้ อิออนที่ถูกไฮเดรตเคลื่อนที่  
ไปมาได้ภายในสารละลาย

ข) สารโคเวเลนซ์บางชนิดเป็นอิเล็กโทรไลต์ โดยปกติสารโคเวเลนซ์  
ไม่นำไฟฟ้า เพราะไม่มีอิออนภายในโครงสร้างเลย แต่สารโคเวเลนซ์บางชนิดที่โมเลกุล  
เป็นโพลาร์โมเลกุล เมื่อละลายน้ำจึงรวมกับน้ำเกิดอิออนขึ้นได้เหมือนกัน เนื่องจากน้ำเป็น  
สารที่โพลาร์มาก ดังนั้นโมเลกุลน้ำอาจเกาะกับโมเลกุลสารโพลาร์โคเวเลนซ์ด้วยวิธีใดวิธีหนึ่ง  
เช่นด้วยแรงดึงดูดโคโพล แล้วทำให้บอนด์ของสารโคเวเลนซ์แตกออกให้อิออน เช่น HCl  
เป็นสารโคเวเลนซ์ ซึ่งเมื่ออยู่ในภาวะของแข็ง ของเหลวและก๊าซจะไม่นำไฟฟ้า แต่เป็นสาร  
อิเล็กโทรไลต์ คือ ละลายน้ำแล้วให้สารละลายที่นำไฟฟ้า เพราะ HCl รวมกับน้ำให้  
ไฮโดรเนียมอิออน  $H_3O^+$  และคลอไรด์อิออน  $Cl^-$



แต่มักเขียนสั้นๆ โดยไม่เขียนน้ำร่วมด้วย คือ



### 2.5.2. อิเล็กโทรไลต์แก่ และอิเล็กโทรไลต์อ่อน

สารละลายอิเล็กโทรไลต์จะนำไฟฟ้าได้ดีหรือไม่ดี ขึ้นอยู่กับปริมาณของไอออน ถ้ามีไอออนจำนวนมากสารละลายนั้นจะนำไฟฟ้าได้ดี ถ้ามีไอออนจำนวนน้อย สารละลายนั้นจะนำไฟฟ้าได้ไม่ดี สารอิเล็กโทรไลต์แบ่งออกเป็น 2 พวก คือ

ก) อิเล็กโทรไลต์แก่ (strong electrolyte) หมายถึงสารที่ละลายน้ำแล้วให้สารละลายที่นำไฟฟ้าได้ดี โดยสารพวกนี้จะให้ไอออนจำนวนมากในสารละลาย เช่น HCl, NaOH, NaCl โดยปกติเกลือทั้งหลาย และโลหะไฮดรอกไซด์ที่ละลายน้ำได้จะเป็นอิเล็กโทรไลต์แก่ทั้งสิ้น และจัดว่าไอออนในซ้ทั้งหมด 100% ถึงแม้เกลือบางชนิดจะละลายน้ำได้เล็กน้อย แต่ส่วนที่ละลายได้ก็ไอออนในซ้ทั้งหมด

ข) อิเล็กโทรไลต์อ่อน (weak electrolyte) หมายถึง สารที่ละลายน้ำแล้วให้สารละลายที่นำไฟฟ้าไม่ดี โดยเป็นสารที่ให้ไอออนจำนวนน้อยในสารละลาย ส่วนใหญ่จะอยู่ในสภาพโมเลกุล เช่น กรด เบส และเกลือสองสามชนิด ได้แก่  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{HgCl}_2$  ซึ่งอิเล็กโทรไลต์อ่อนทั้งหลายจัดว่าไอออนในซ้เพียงบางส่วนเท่านั้น จะเหลือโมเลกุลที่ไม่ไอออนในซ้เป็นส่วนใหญ่อยู่ในสารละลาย

### 2.5.3. การนำไฟฟ้าสมมูลของสารละลายอิเล็กโทรไลต์

ความสามารถในการนำไฟฟ้าของสารละลายอิเล็กโทรไลต์จะเปลี่ยนแปลงเมื่อความเข้มข้นของสารละลายเปลี่ยนไป กล่าวคือ ถ้าสารละลายยิ่งเจือจาง (เข้มข้นน้อยลง) สารละลายนั้นจะมีค่าการนำไฟฟ้าสมมูล (equivalent conductance) ใ้ดีขึ้น ค่าของการนำไฟฟ้าสมมูลจะสูงขึ้น และจะสูงขึ้นไปจนถึงจุดสูงสุดเมื่อสารละลายเจือจางอย่างยิ่ง (infinite dilution)

### 2.5.4. ปัจจัยที่เกี่ยวข้องกับปริมาณไอออนในเซชัน

ปริมาณไอออนในเซชันของอิเล็กโทรไลต์ขึ้นอยู่กับชนิดของตัวถูกละลาย ชนิดของตัวทำละลาย อุณหภูมิและความเข้มข้นของสารละลาย

ก) ชนิดของตัวถูกละลาย

อิเล็กโทรไลต์ต่างชนิดกันไอออนในซ้ได้มากน้อยต่างกัน เช่น HCl, NaOH, NaCl ไอออนในซ้ได้มาก ส่วน  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{HgCl}_2$  ไอออนในซ้ได้น้อย

เกลือไอออนชนิดต่างๆ และไฮดรอกไซด์ของโลหะที่ละลายน้ำได้ล้วนแต่ไอออนไนซ์ได้ 100% ไอออนที่มาจากสารพวกนี้ถูกไฮเดรตให้อิออนขนาดใหญ่ รวมกันอย่างเคิมยาก เกลือบางชนิดละลายน้ำได้น้อย แม้ว่าส่วนที่ละลายจะแตกตัวเป็นไอออนหมด แต่ความเข้มข้นของไอออนในสารละลายน้อยมากจึงนำไฟฟ้าไม่ดี

#### ข) ชนิดของตัวทำละลาย

ตัวถูกละลายชนิดเดียวกันอาจไอออนไนซ์ได้มากน้อยต่างกันในตัวทำละลายต่างชนิด เช่น HCl ไอออนไนซ์ได้หมดในน้ำ จัดเป็นอิเล็กโทรไลต์แก่ แต่ในเบนซีน ไอออนไนซ์ได้น้อยกว่า 1% ตัวทำละลายที่มี dielectric constant สูง มักทำให้เกิดปริมาณไอออนจำนวนมากในสารละลาย สารโพลาไรซ์เช่นน้ำมีค่า dielectric constant สูง ส่วนสารนอนโพลาไรซ์ เช่น เบนซีน มีค่า dielectric constant ต่ำ

#### ค) อุณหภูมิ

ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิ กับ ปริมาณไอออนไนซ์เพิ่มขึ้นเป็นเรื่องซับซ้อน เพราะการเพิ่มอุณหภูมิอาจทำให้สารบางชนิดไอออนไนซ์ได้มากขึ้น บางชนิดไอออนไนซ์ได้น้อยลง และบางชนิดไอออนไนซ์ได้เท่าเดิม แต่โดยมากเปอร์เซ็นต์ไอออนไนซ์เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น

#### ง) ความเข้มข้นของสารละลาย

สารละลายยิ่งเจือจาง ยิ่งมีค่าการนำไฟฟ้าสมมูลสูงขึ้น และเมื่อสารละลายเจือจางอย่างยิ่ง ค่าของการนำไฟฟ้าสมมูลจะยิ่งสูงขึ้น

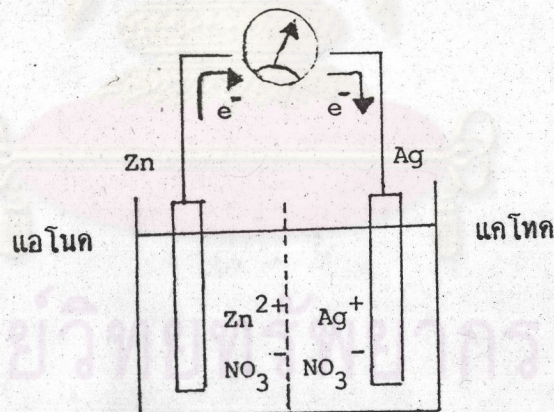
### 2.6 เซลล์เคมีไฟฟ้า

การเปลี่ยนแปลงทางเคมีที่ให้พลังงานไฟฟ้าจะเกี่ยวข้องกับเซลล์เคมีไฟฟ้า (electrochemical cell) เซลล์เคมีไฟฟ้ามีหลายชนิด แต่หลักการโดยทั่วไปจะเหมือนกัน คือมีการแยกออกซิไดส์ซิงค์เอเจนต์ และรีดิวซิงค์เอเจนต์ออกจากกัน และให้มีการถ่ายเทอิเล็กตรอนไปตามเส้นลวด วงจรไฟฟ้าจะสมบูรณ์ได้โดยการนำไฟฟ้าของไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์

### 2.6.1. วอลเทอิกเซลล์และแดเนียลเซลล์

เซลล์เคมีไฟฟ้าเบื้องต้นที่รู้จักกันโดยทั่วไป คือ วอลเทอิกเซลล์ (Voltaic cell) หรือ กัลวานิกเซลล์ (Galvanic cell) ซึ่งเรียกตามชื่อนักวิทยาศาสตร์สองท่าน คือ Luigi Galvani (ค.ศ. 1780) และ Alessandro Volta (ค.ศ. 1800) ซึ่งเป็นผู้ศึกษา และค้นพบเซลล์เคมีไฟฟ้านี้ Volta ได้สร้างเซลล์เคมีไฟฟ้าโดยใช้โลหะเงินและสังกะสีเป็นแผ่นกลมมา วางซ้อนกันเป็นคู่ๆ ระหว่างโลหะกันด้วยกระดาษชุบน้ำเกลือ เขาพบว่า มีกระแสไฟฟ้าเกิดขึ้น

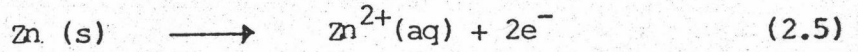
วอลเทอิกเซลล์อย่างง่าย อาจทำขึ้นโดยการใช้แผ่นโลหะเงินจุ่มลงในสารละลาย  $\text{AgNO}_3$  และแผ่นสังกะสีจุ่มลงในสารละลาย  $\text{Zn(NO}_3)_2$  สารละลายทั้งสองจะถูกแยกออกจากกันด้วยแผ่นกระดาษพรุน (porous paper) ที่ปลายแผ่นโลหะทั้งสองจะมีเส้นลวดต่อไปยังกัลวานอมิเตอร์



รูป 2.2 วอลเทอิกเซลล์

จากรูป 2.2 วอลเทอิกเซลล์จะแบ่งออกเป็น 2 ครึ่งเซลล์ (half-cell) แต่ละครึ่งเซลล์จะแยกออกจากกันด้วยแผ่นกระดาษพรุน แผ่นกระดาษพรุนนี้จะทำหน้าที่กั้นสารละลายไม่ให้ผสมกัน แต่จะยอมให้ไอออนเคลื่อนที่ผ่านไปมาได้

ในครึ่งเซลล์ทางซ้ายมือ โลหะสังกะสีจะถูกออกซิไดส์ให้  $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$  ในสารละลาย และอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ตามเส้นลวดไปยังแผ่นโลหะเงิน



โดยแผ่นสังกะสีจะเป็นแอโนด (anode) เพราะเป็นอิเล็กโทรดที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน

ส่วนครึ่งทางขวามือ  $\text{Ag}^+(\text{aq})$  ในสารละลายจะรับอิเล็กตรอนแล้วเกิดเป็น  $\text{Ag (s)}$  ไปเกาะที่แผ่นโลหะเงินดังนี้



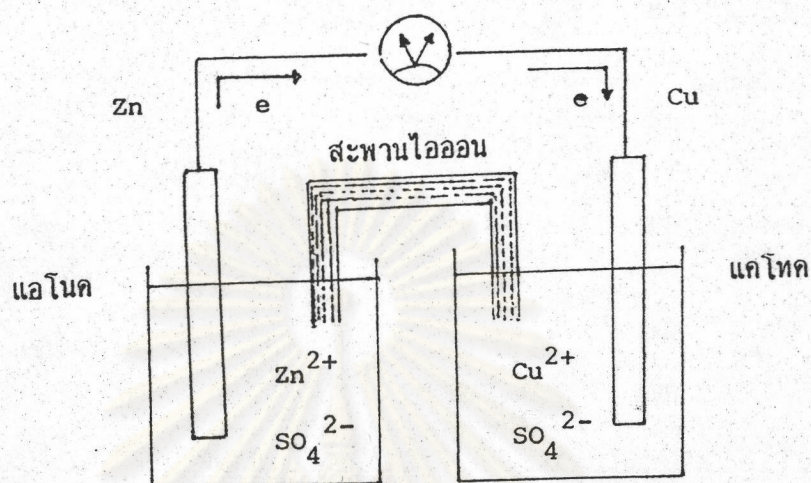
ที่อิเล็กโทรดโลหะเงิน  $\text{Ag}^+(\text{aq})$  จะถูกรีดิวซ์ โดยแผ่นโลหะเงินเป็นแคโทด (cathode) เพราะเป็นอิเล็กโทรดที่เกิดปฏิกิริยารีดักชัน



ในปฏิกิริยานี้จะมีการถ่ายเทอิเล็กตรอนให้เคลื่อนที่ไปตามเส้นลวด ซึ่งจะทำให้เกิดการเคลื่อนที่ของกระแสไฟฟ้าขึ้น โดยพิจารณาได้จากเข็มของกัลวานอมิเตอร์ที่เปลี่ยนไป เข็มของกัลวานอมิเตอร์จะบอกทิศทางการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนด้วย วงจรของวอลเตอิกเซลล์นี้จะสมบูรณ์ เมื่อมีการเคลื่อนที่ของไอออนในสารละลายซึ่งทำให้เกิดการนำไฟฟ้าขึ้นในสารละลายได้

วอลเตอิกเซลล์นี้จะใช้คู่โลหะใดๆ เป็นอิเล็กโทรดก็ได้ แต่สารละลายที่ใช้จะต้องมีไอออนของโลหะนั้นอยู่ ถ้าใช้ระบบ  $\text{Zn (s)} + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu (s)}$  วอลเตอิกเซลล์นี้มีชื่อเรียกเฉพาะว่า แดเนียลเซลล์ (Daniell cell) ดังรูป 2.3

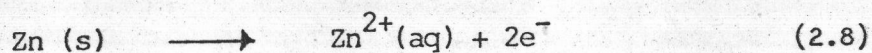




รูป 2.3 แคนีเยลเซลล์

แคเนียลเซลล์เป็นวอลเตจิกเซลล์ชนิดหนึ่ง แต่แยกครึ่งเซลล์ออกเป็น 2 ภาชนะ และภาชนะทั้งสองต่อเชื่อมกันด้วยสะพานไอออน (salt bridge) สะพานไอออนประกอบด้วยหลอดแก้วรูปตัว U ภายในบรรจุสารละลายเข้มข้น 1.0 M ของอิเล็กโทรไลต์ที่ไม่ทำปฏิกิริยากับสารละลายภายในเซลล์ เช่น KCl หรือ  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ปลายหลอดทั้งสองจะอุดด้วยสำลีหรือใยแก้ว สะพานไอออนจะทำหน้าที่เช่นเดียวกับแผ่นกระดาษพรุนคือ ยอมให้สารละลายเคลื่อนที่ผ่านได้แต่จะกันไม่ให้สารละลายปนกัน

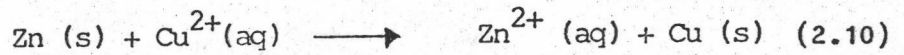
ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นภายในเซลล์คือ  $\text{Zn (s)}$  จะถูกออกซิไดส์ให้  $\text{Zn}^{2+} (\text{aq})$  และอิเล็กตรอน ดังนี้



ส่วน  $\text{Cu}^{2+} (\text{aq})$  จะถูกรีดิวซ์โดยรับอิเล็กตรอนเป็น  $\text{Cu (s)}$  ไปเกาะอยู่ที่แผ่นทองแดง



ดังนั้นแผ่นสังกะสีจะเป็นแอโนด และแผ่นทองแดงจะเป็นแคโทด จากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนไปตามเส้นลวดจะทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าขึ้น ถ้าเราใช้สารละลายที่มีความเข้มข้น 1.0 M กระแสไฟฟ้าที่วัดได้โดยใช้โวลต์มิเตอร์จะเท่ากับ 1.10 โวลต์ ซึ่งเป็นกระแสไฟฟ้าที่เกิดจากปฏิกิริยาของ



การนำวอลเทอิกเซลล์ไปใช้ประโยชน์ในชีวิตประจำวัน (1, 2)

วอลเทอิกเซลล์หลายแบบที่มีความสำคัญในทางอุตสาหกรรม และในชีวิตประจำวัน ตัวอย่างเช่น ถ่านไฟฉาย (dry cell) แบตเตอรี่รถยนต์ หรือเซลล์สะสมไฟฟ้า (storage cell) และ เซลล์เชื้อเพลิง (fuel cell)

### 2.6.2. ถ่านไฟฉาย (Dry cell)

ในปี ค.ศ. 1786 Luigi Galvani ศาสตราจารย์ทางด้านสรีรวิทยา ชาวอิตาลีค้นพบว่า กระแสไฟฟ้าสามารถเกิดขึ้นได้ จากปฏิกิริยาทางเคมี

ในปี ค.ศ. 1794 Alessandro Volta นักฟิสิกส์ชาวอิตาลีค้นพบว่า การทดลองเกี่ยวกับการเกิดกระแสไฟฟ้า โดยเขาได้นำแผ่นทองแดง และสังกะสีมาจุ่มลงในสารละลายของกรดกำมะถัน ซึ่งจะทำให้เกิดค่าความต่างศักย์ขึ้นระหว่างแผ่นโลหะทั้งสอง ซึ่งเขาวัดค่านี้ออกมาเป็นหน่วยเป็น Volt แต่จากปฏิกิริยานี้จะเกิดมีก๊าซไฮโดรเจนเกิดขึ้น ซึ่งเกาะอยู่รอบๆ แผ่นทองแดงทำให้ประจุไฟฟ้า (electron) ไม่สามารถไหลผ่านไปได้อีก แต่ถ้ากำจัดก๊าซไฮโดรเจนที่เกาะอยู่รอบๆ แผ่นทองแดงได้ ก็จะเกิดการถ่ายเทประจุไฟฟ้าขึ้นอีก

ในปี ค.ศ. 1866 George Leclanche วิศวกรชาวฝรั่งเศส ได้ทำการทดลองเกี่ยวกับเซลล์ไฟฟ้า โดยคิดวิธีการกำจัดก๊าซไฮโดรเจนที่เกิดขึ้น โดยเขาใช้ผงแร่แมงกานีสไดออกไซด์ออกไซด์มาโรยรอบๆ แท่งคาร์บอน ซึ่งออกซิเจน ( $\text{O}_2$ ) ในแร่แมงกานีส ( $\text{MnO}_2$ ) เราเรียกว่า Available oxygen จะรวมตัวกับก๊าซไฮโดรเจน (ก๊าซไฮโดรเจนเกิดขึ้นเนื่องจากปฏิกิริยาของสังกะสีกับน้ำยา (electrolyte)) ดังนั้นการเกิดก๊าซไฮโดรเจนจึงถูกกำจัดได้ อันมีผลทำให้การถ่ายเทประจุไฟฟ้า (electron) เป็นไปได้ต่อเนื่อง Leclanche พบว่าถ้าใช้สาร Sal ammoniac ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )

เป็นตัว electrolyte จะได้ผลดีกว่าใช้สารละลายของกรดกำมะถัน

ในปี ค.ศ. 1888 Dr. Gassner นักเคมีชาวเยอรมัน ได้ทำการทดลองเกี่ยวกับการกักเก็บของ Leclanche และได้ทดลองใช้สังกะสีมาทำเป็นรูปทรงกระบอกเพื่อใช้บรรจุน้ำยา electrolyte โดยมีแท่งถ่านคาร์บอนเป็นแกนกลางและล้อมรอบด้วยผงแมงกานีส ส่วน electrolyte จะอยู่ในรูปของวุ้นใส ซึ่งจะประกอบไปด้วยจิ้งค์คลอไรด์, แอมโมเนียมคลอไรด์, ปูนขาว, น้ำ

ในปี ค.ศ. 1896 Paul Schmitt นักวิทยาศาสตร์ชาวเยอรมันได้นำเอาสารพวกแป้ง Carbohydrate มาผสมรวมกับ electrolyte แล้วนำมาผ่านน้ำร้อนซึ่งจะทำให้แข็งแข็งตัว วิธีการนี้เรียกว่า Cooking ต่อมา Fuller ได้เริ่มนำเอา Wax มาเคลือบที่แท่งถ่านคาร์บอน เพื่อป้องกันไม่ให้น้ำยา electrolyte เคลื่อนตัวขึ้นมาถูกกับ metal cap (ฝาเหล็กปิดผนึก) ซึ่งจะทำให้เกิดการรั่วไหลของน้ำยาได้

ในสหรัฐอเมริกา ได้เริ่มผลิตแบตเตอรี่มาตั้งแต่ ค.ศ. 1888 และได้มีการวิวัฒนาการต่อมาเรื่อยๆ เนื่องจาก Leclanche cell มีจุดอ่อนเกิดขึ้น คือ

1. เมื่อใช้หมด ถ่านจะพองโตขึ้นเนื่องจากเกิดก๊าซจากภายใน
2. กระจกป้องกันสังกะสี จะเกิดการรั่วไหล
3. การเก็บถ่านไว้ได้ไม่นาน

จนกระทั่งในปี ค.ศ. 1939 ได้มีการปรับปรุงโครงสร้างของถ่านไฟฉายใหม่ โดย Herman R. Anthony ซึ่งเป็นวิศวกร ได้ใช้กระดาษมาทำเป็นปลอกสวมกระจกป้องกันสังกะสี ใช้แผ่นเหล็กมาหุ้มอีกชั้นหนึ่ง และมีแผ่นเหล็กรองกัน ซึ่งโครงสร้างดังกล่าวนี้จะช่วยลดปัญหาได้มาก โครงสร้างใหม่นี้เรียกว่า Leak proof construction ซึ่งให้นำไปใช้ในระหว่างสงครามโลกครั้งที่ 2 และได้มีการปรับปรุงเกี่ยวกับคุณภาพของถ่านไฟฉายให้ดีขึ้น โดยได้ทำการผลิตถ่านออกจำหน่ายในลักษณะของการใช้งาน ที่แตกต่างกันเช่น Alkaline battery ใช้กับ transistor ใช้กับ flash light จากการใช้งานที่แตกต่างกันดังกล่าว สูตรส่วนผสมและกรรมวิธีการผลิต จึงแตกต่างกันเพื่อให้เหมาะกับสภาพการใช้งานนั้น ๆ

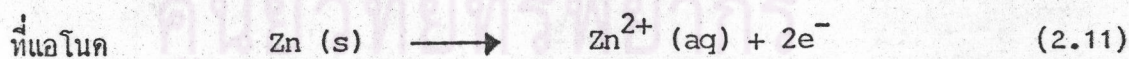
สำหรับในประเทศไทย ถ้าจะแบ่งถ่านออกตามลักษณะการใช้งาน จะทำ

ให้เกิดความลำบากในการเลือกซื้อผลิตภัณฑ์ได้ ดังนั้น จึงได้มีการนำข้อดีของถ่านที่ใช้ในลักษณะ  
ง่าย ๆ มารวมกัน เพื่อให้ได้สูตรสำเร็จที่เหมาะสมกับการใช้งานในทุกสภาพของงาน (General  
purpose) ซึ่งจะใช้ได้กับเครื่องใช้ที่ใช้พลังงานไฟจากถ่านไฟฉาย (Dry cell) ทุกชนิดและ  
ให้คุณภาพที่ดีด้วย

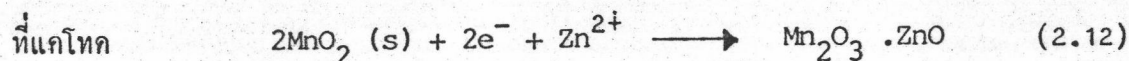
อย่างไรก็ตาม โครงสร้างถ่านไฟฉายดังที่กล่าวมาแล้ว ซึ่งมีวิวัฒนาการ  
มาตามลำดับนั้น ก็ยังมีปัญหาในเรื่องอายุการเก็บถ่าน และ การใช้งานไม่เพียงพอ ซึ่งโครงสร้าง  
ดังกล่าวเรียกว่า โครงสร้างแบบใช้แป้งเปียก (Pasted cell construction)

ต่อมาจึงได้มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างภายในของถ่านเป็นบางส่วน เพื่อ  
ให้ระดับคุณภาพของถ่านไฟฉายดีกว่าระบบโครงสร้างเก่า (Pasted cell) นั่นคือเปลี่ยน  
แป้งจากการใช้แป้งเปียก (electrolyte) มาเป็นการใช้กระดาษใยสังเคราะห์เคลือบสาร  
เคมี (Paper line) แทน ซึ่งเป็นส่วนประกอบส่วนหนึ่งที่เพิ่มอายุการใช้งานและอายุการ  
เก็บได้นานขึ้นกว่าแบบเก่า ถ่านระบบโครงสร้างใหม่นี้เรียกว่า ถ่านชนิด Paper line  
(Paper line cell) และผลิตขึ้นในปี ค.ศ. 1982

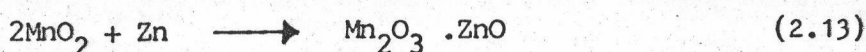
ปฏิกิริยาของถ่านไฟฉายขณะใช้งาน จากหลักของ Leclanche จะ  
ประกอบด้วยขั้วไฟฟ้า 2 ขั้ว จุ่มลงในสารละลาย  $\text{NH}_4\text{Cl}$  โดยขั้วบวกจะเป็นตัวรับประจุไฟฟ้า  
(electron) และจะยอมให้ประจุไฟฟ้าไหลไปยังวงจรภายนอกได้ ซึ่งได้แก่ bobbin  
(ส่วนผสมของมิกซ์) ส่วนอีกขั้วหนึ่งจะทำหน้าที่เป็นขั้วลบ จ่ายประจุไฟฟ้าให้กับวงจรภายนอก  
ซึ่งก็คือสังกะสี สังกะสีจะสัมผัสกับสารละลายแอมโมเนียมคลอไรด์ เกิดปฏิกิริยาดังนี้



ปฏิกิริยานี้ จะเกิดเมื่อวงจรปิด โดยจะเปิดไปทางขวามือตลอดต่อเนื่อง  
สำหรับแผงกานีสไดออกไซด์ จะเข้าทำปฏิกิริยาทั้งประจุไฟฟ้า (electron) และสังกะสี  
ไอออนหรือมา กัน ซึ่งอาจจะเขียนเป็นสมการได้คือ



เมื่อเรารวมปฏิกิริยาเคมีทั้งสองสมการ จะได้สมการรวมคือ





คำนวณค่าความต่างศักย์ที่ได้ โดยอาศัยสูตร

$$E = \frac{RT}{2F} \log_e \frac{P_1}{P_2}$$

$E$  = Voltage,  $R$  = gas constant

$T$  = Temperature,  $F$  = Faraday = 96,500 Coulomb

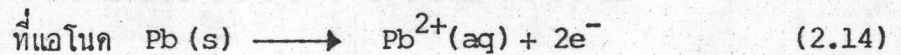
$2$  = Valency of Zinc

$P_1$  = Osmotic pressure

$P_2$  = Electrolytic Solution pressure

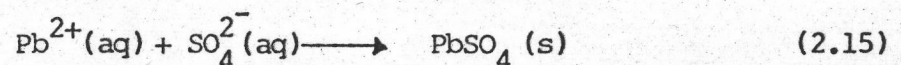
### 2.6.3. แบตเตอรี่รถยนต์หรือเซลล์สะสมไฟฟ้าแบบตะกั่ว (Lead storage battery)

เซลล์สะสมไฟฟ้าแบบที่คุ้นเคยกันมากที่สุดคือ แบบที่ใช้แผ่นตะกั่วที่ใช้กันโดยทั่วไปในรถยนต์เป็นแบบ 12 โวลต์ ซึ่งประกอบด้วย 6 เซลล์และแบบ 6 โวลต์ ประกอบด้วย 3 เซลล์ ในแต่ละเซลล์ของเซลล์ไฟฟ้าแบบตะกั่วประกอบด้วยแผ่นตะกั่ว ซึ่งอยู่ในรูปของแผ่น grids มีโลหะตะกั่ว กล้ายพองน้ำบรรจุในช่องว่างของแผ่น grids แผ่นนี้ทำหน้าที่เป็นแอโนด ส่วนแผ่น grids อีกชุดหนึ่งมีตะกั่ว (IV) ออกไซด์บรรจุอยู่ในช่องว่าง แผ่นนี้เป็นแคโทด แผ่น grids ทั้งสองนี้จุ่มอยู่ในสารละลายกรดกำมะถันที่เจือจาง ซึ่งทำหน้าที่เป็นอิเล็กโทรไลต์ เมื่อแผ่นอิเล็กโทรดทั้งสองถูกต่อเข้าด้วยกันโดยใช้ลวดตัวนำไฟฟ้า ปฏิกิริยาเคมีจะเกิดขึ้นแบบ spontaneous ที่อิเล็กโทรดทั้งสอง ที่แผ่นแอโนดซึ่งเป็นแผ่นตะกั่วเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ Pb ไปเป็น  $Pb^{2+}$  อิเล็กตรอนที่ได้จากปฏิกิริยานี้จะเคลื่อนที่ผ่านลวดตัวนำไฟฟ้าไปยังแผ่นแคโทด ซึ่งเป็น  $PbO_2$  จะเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่เปลี่ยนแปลง  $PbO_2$  ไปเป็น  $Pb^{2+}$

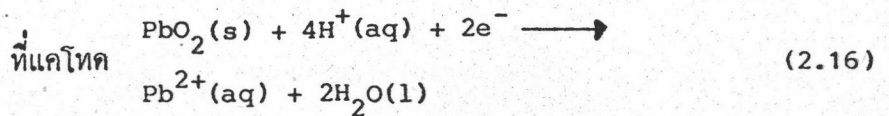
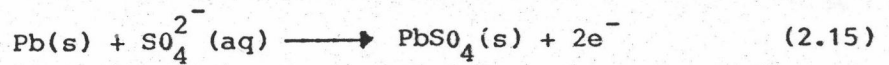


$Pb^{2+}$  ที่เกิดขึ้นจะรวมตัวกับ  $SO_4^{2-}$  จากอิเล็กโทรไลต์กลายเป็นตะกั่ว

-(II) ซัลเฟตจับที่แอโนด

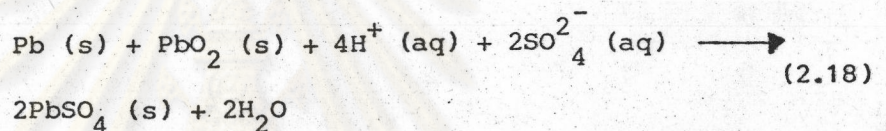


จึงอาจเขียนปฏิกิริยาทั้งสองนี้รวมเข้าด้วยกันดังนี้

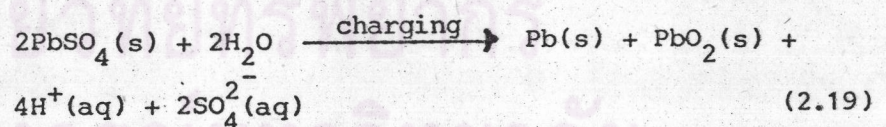


และในทำนองเดียวกัน  $\text{Pb}^{2+}$  ไปรวมกับ  $\text{SO}_4^{2-}$  เป็นตะกอน  $\text{PbSO}_4$  จับที่แผ่นแคโทด  
ปฏิกิริยารวมคือ  $\text{PbO}_2(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow$   
 $\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}$  (2.17)

เมื่อเขียนปฏิกิริยารวมระหว่างปฏิกิริยาออกซิเดชันที่แผ่นตะกั่วเข้ากับ  
ปฏิกิริยารีดักชันที่แผ่นตะกั่ว (IV) ออกไซด์ จะได้ปฏิกิริยาการใช้พลังงานไฟฟ้าที่เรียกว่า  
discharging ดังแสดงต่อไปนี้



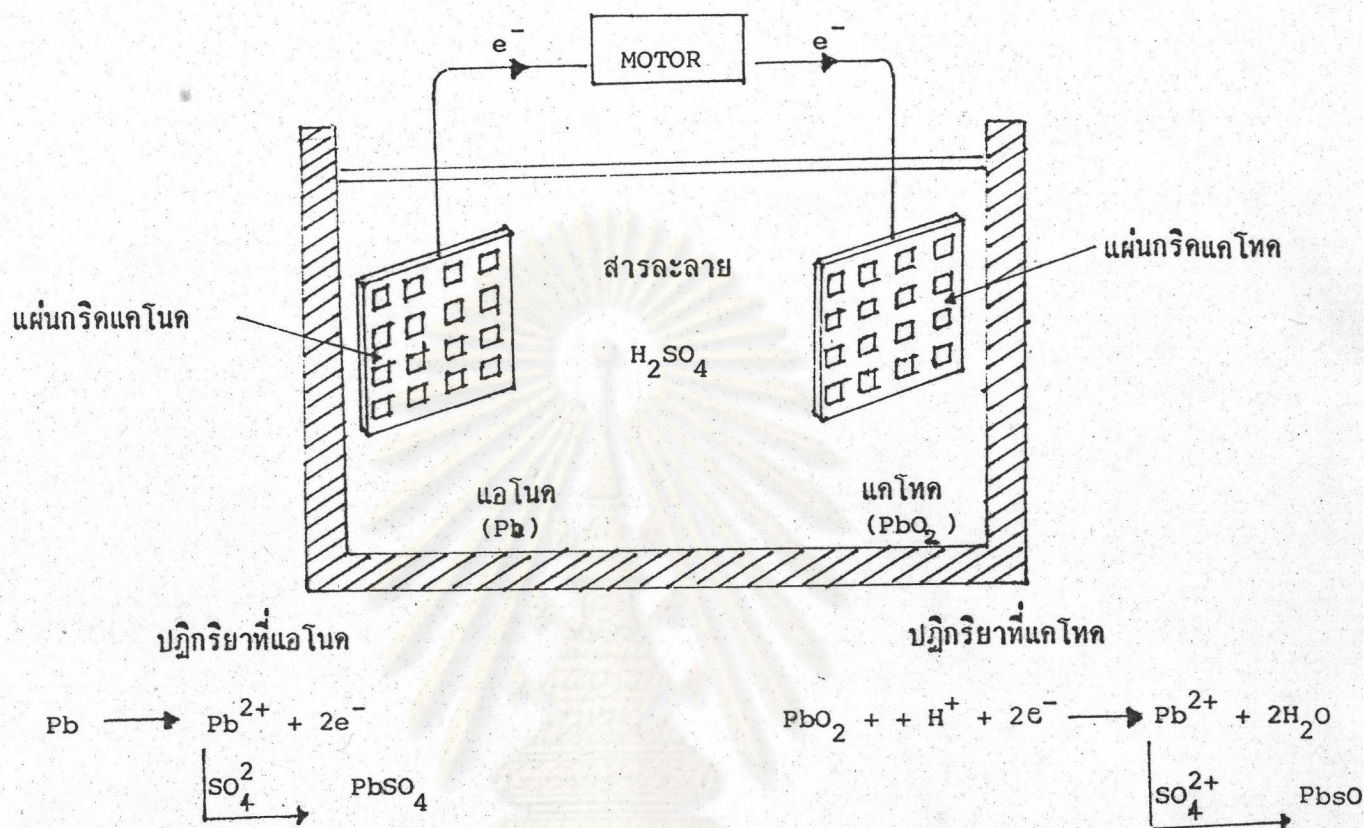
แต่ละเซลล์สะสมไฟฟ้าแบบตะกั่วนี้จะให้แรงเคลื่อนไฟฟ้าประมาณ 2 โวลต์ จากปฏิกิริยารวม  
ที่เขียนข้างบนนี้ จะเห็นได้ว่ามี  $\text{PbSO}_4$  ไปจับที่แผ่นอิเล็กโทรดทั้งสอง และปริมาณของกรด  
 $\text{H}_2\text{SO}_4$  ลดลงไปเมื่อเกิดปฏิกิริยา discharge ฉะนั้น จึงควรวัดความถ่วงจำเพาะของสาร  
ละลายกรด  $\text{H}_2\text{SO}_4$  โดยใช้เครื่องมือที่เรียกว่าไฮโดรมิเตอร์ (hydrometer) ถ้าค่าต่ำ  
กว่า 1.20 ก็ควรนำเซลล์สะสมไฟฟ้าหรือแบตเตอรี่นี้ไปชาร์จ (charging) เพื่อทำให้  
ปฏิกิริยาเปลี่ยนทิศทางจากขวาไปซ้าย ซึ่งเขียนได้ดังต่อไปนี้



เมื่อชาร์จไฟเต็มที่แล้ว ความถ่วงจำเพาะของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ควรอยู่ระหว่าง

1.25-1.30

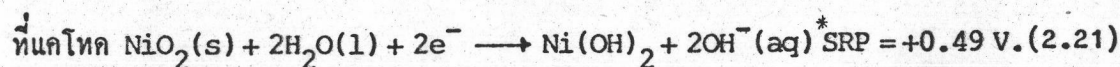
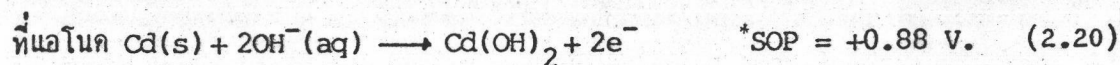
รูปเซลล์สะสมไฟฟ้าแบบแผ่นตะกั่ว แสดงอยู่ในรูปที่ 2.4



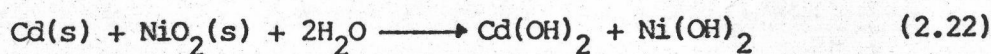
รูป 2.4 เซลล์สะสมไฟฟ้าแบบตะกั่ว แสดงปฏิกิริยา discharging

2.6.4. เซลล์สะสมไฟฟ้าแบบนิกเกิล-แคดเมียม (nickel-cadmium storage cell)

เป็นเซลล์สะสมไฟฟ้าแบบที่มีอายุการใช้งานนานกว่าเซลล์สะสมไฟฟ้าแบบตะกั่ว เซลล์แบบนิกเกิล-แคดเมียมมีโลหะแคดเมียมเป็นแอโนด และมีนิกเกิล (IV) ออกไซด์เป็นแคโทด มี KOH หรือ LiOH เป็นอิเล็กโทรไลต์

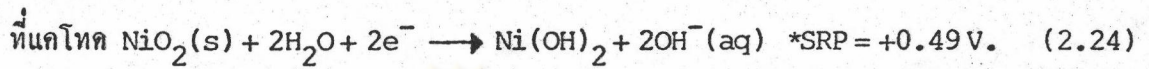
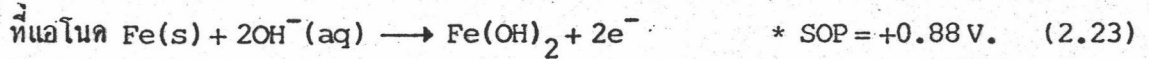


ปฏิกิริยา discharging คือ

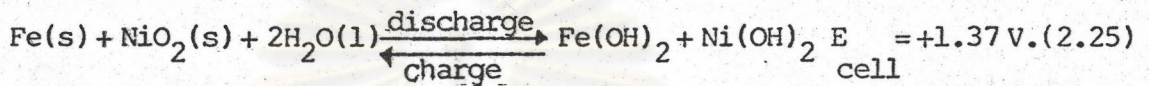


แต่ละเซลล์ของเซลล์สะสมไฟฟ้าแบบนิกเกิล-แคดเมียมมีศักย์ไฟฟ้าประมาณ 1.4 V. และสามารถนำไป recharge ได้

ในเซลล์ไฟฟ้าแบบนี้อาจใช้แอโนดเป็นแผ่นเหล็กกล้าที่เคลือบด้วยโลหะเม็ดเล็ก ๆ ส่วนแคโทดเป็นแผ่นเหล็กกล้าที่เคลือบด้วยนิกเกิล (IV) ออกไซด์



ปฏิกิริยารวมซึ่งเป็น discharging และ charging อาจเขียนรวมเข้าด้วยกัน



เซลล์สะสมไฟฟ้าแบบนี้เรียกว่า Edison storage cell

เซลล์สะสมไฟฟ้าแบบต่างๆ ที่กล่าวมาแล้วนี้คือ

lead storage cell

nickel-cadmium storage cell

Edison storage cell

จัดเป็นเซลล์ทุติยภูมิ (secondary cell) ซึ่งเป็นเซลล์แบบผันกลับ (reversible cell) สารเคมีที่เกี่ยวข้องเมื่อถูกใช้ไปในปฏิกิริยา discharging เพื่อผลิตกระแสไฟฟ้าแล้ว อาจนำกลับคืนมาใหม่ได้โดยปฏิกิริยา charging โดยการผ่านกระแสไฟฟ้าตรงเข้าไปในเซลล์นั้น

#### 2.6.5. เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cells)

เซลล์เชื้อเพลิงเป็นโวลตาอิกเซลล์ ที่มีสารซึ่งเป็นส่วนประกอบของครึ่งเซลล์อยู่ในรูปของแก๊สที่บรรจุเข้าไปในเซลล์แบบต่อเนื่องตลอดเวลา ขณะที่สารเหล่านี้ถูกใช้ไปก็จะมีแรงเคลื่อนไฟฟ้าเกิดขึ้น เชื้อเพลิงที่นำมาใช้ในเซลล์ชนิดนี้ ได้แก่ ไฮโดรเจนคาร์บอนมอนอกไซด์ และมีเทน

เซลล์เชื้อเพลิงแบบหนึ่งที่ใช้ในยานอวกาศแบบอะพอลโลที่ไปสำรวจดวงจันทร์ ใช้แก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจนให้แพร่ผ่านคาร์บอนอิเล็กโทรดที่มีรูพรุน เข้าไปในอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นสารละลายในน้ำของ NaOH หรือ KOH ในแท่งคาร์บอนอิเล็กโทรดบรรจุโลหะ Pt

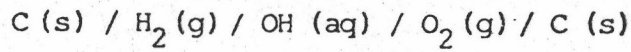
\* SOP = Standard oxidation potential

\* SRP = Standard reduction potential

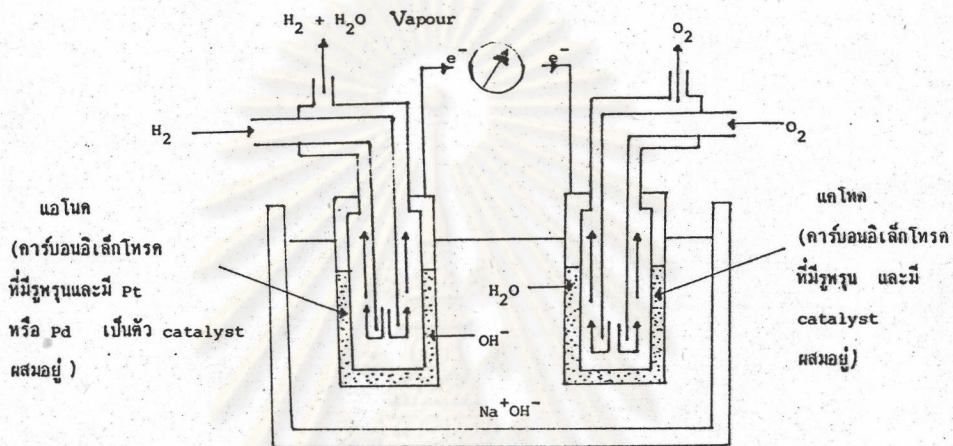


หรือ Pd ใช้ทำหน้าที่เป็นตัวคะตะไลส์

เซลล์เชื้อเพลิงแบบนี้อาจเขียนแสดงได้ด้วยแผนภาพต่อไปนี้

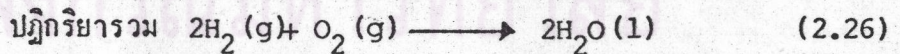
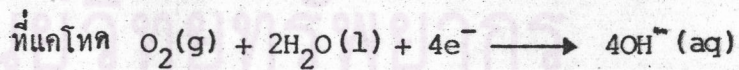
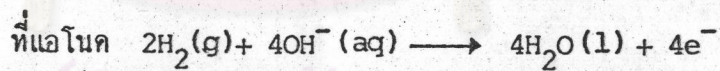


และรูปภาพแสดงส่วนประกอบภายใน แสดงอยู่ในรูปที่ 2.5



รูป 2.5 เซลล์เชื้อเพลิงแบบไฮโดรเจน-ออกซิเจน

ปฏิกิริยาเคมีซึ่งเกิดขึ้นที่อิเล็กโทรดทั้งสองเขียนได้ดังต่อไปนี้



แต่ละเซลล์จะให้แรงเคลื่อนไฟฟ้าประมาณ 0.8-1.0 โวลท์ จะเห็นได้ว่าผลผลิตที่เกิดขึ้นคือน้ำ ซึ่งหลังจากฆ่าเชื้อโรคแล้วอาจนำมาใช้ในการบริโภคได้ ในยานอวกาศมักใช้เซลล์ไฟฟ้าแบบนี้ ต่อกันแบบอนุกรมตั้งแต่ 30-40 เซลล์ โดยเก็บ H<sub>2</sub> และ O<sub>2</sub> ในรูปของเหลว เมื่อจะใช้ผ่านเข้าไปในเซลล์จึงจะเปลี่ยนเป็นแก๊ส

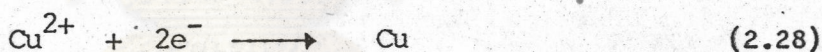
## 2.7. กฎของฟาราเดย์

ระหว่างเกิดอิเล็กโทรลิซิส ไฟฟ้าผ่านลงไปในอิเล็กโทรไลต์และทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับปฏิกิริยารีดักชันที่แอโนดและแคโทด เราสามารถวัดปริมาณไฟฟ้าที่ผ่านลงไปในอิเล็กโทรไลต์และปริมาณสารที่เปลี่ยนแปลงทางเคมีที่อิเล็กโทรดทั้งสองได้ และทั้งสองอย่างนี้มีความสัมพันธ์กัน เพราะปฏิกิริยารีดักชันที่แคโทดและปฏิกิริยาออกซิเดชันที่แอโนดเกี่ยวข้องกับอิเล็กตรอนจำนวนหนึ่งโดยเฉพาะในแต่ละปฏิกิริยา เช่น ในการอิเล็กโทรไลต์สารละลายซิลเวอร์ไนเตรต ซิลเวอร์ไอออน 1 ไอออน รับอิเล็กตรอน 1 อิเล็กตรอนแล้วให้อะตอมซิลเวอร์ 1 อะตอม



$\text{Ag}^+$  และอิเล็กตรอนสัมพันธ์กันทางปริมาณ เรากล่าวได้ว่าจำนวนโมลของ  $\text{Ag}^+$  สัมพันธ์กับจำนวนโมลของอิเล็กตรอน  $\text{Ag}^+$  1 โมล รับอิเล็กตรอน 1 โมล ไปเป็น  $\text{Ag}$  1 โมล หรือกล่าวอีกอย่างหนึ่งว่า อิเล็กตรอน 1 โมล รีดิวซ์  $\text{Ag}^+$  1 โมล ให้  $\text{Ag}$  1 โมล

ถ้าเป็นคอปเปอร์ไอออน ปฏิกิริยารีดักชันเกิดขึ้นดังนี้



อิเล็กตรอน 1 โมล รีดิวซ์  $\text{Cu}^{2+}$   $\frac{1}{2}$  โมล ให้  $\text{Cu}$   $\frac{1}{2}$  โมล ถ้าเราทราบประจุทั้งหมดที่อิเล็กตรอน 1 โมลมีอยู่ เราก็จะได้ปริมาณไฟฟ้าที่สัมพันธ์กับปริมาณมวลสาร

การวัดกระแสไฟฟ้านั้น เราวัดกันด้วยหน่วยแอมแปร์ (ampere) เมื่อผ่านกระแสไฟฟ้า 1 แอมแปร์ ลงไปในสารละลายซิลเวอร์ไนเตรต 1 วินาที ให้เงินแยกออกมาหนัก 0.001118 กรัม

ส่วนปริมาณไฟฟ้าวัดกันเป็นคูลอมบ์ (coulomb) 1 คูลอมบ์คือปริมาณไฟฟ้าที่กระแสไฟฟ้า 1 แอมแปร์ส่งผ่านวัตถุใดๆ เป็นเวลา 1 วินาที

$$Q = It$$

ปริมาณไฟฟ้าเป็นคูลอมบ์ = กระแสเป็นแอมแปร์ x เวลาเป็นวินาที

กระแสไฟฟ้าจะผ่านจากจุดหนึ่งไปยังอีกจุดหนึ่งได้ต้องมีความต่างศักย์ (potential difference) หรือแรงเคลื่อนไฟฟ้า (electromotive force) หน่วยของความต่างศักย์ไฟฟ้าหรือแรงเคลื่อนไฟฟ้าเรียกว่า โวลต์ (Volt) 1 โวลต์ คือความต่างศักย์ไฟฟ้าระหว่างจุด 2 จุดบนตัวนำที่มีกระแสขนาด 1 แอมแปร์ไหลผ่านทำให้เกิดมีพลังงาน 1 วัตต์ระหว่างสองจุดนั้น

ใน ค.ศ. 1834 Michael Faraday ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณไฟฟ้าที่ใช้กับปริมาณสารที่เกิดขึ้นในอิเล็กโทรลิซิส และได้กล่าวว่า

- 1) ปริมาณสารที่เกิดขึ้นที่อิเล็กโทรดเป็นปฏิภาคกับปริมาณไฟฟ้าที่ผ่านสารละลาย
- 2) ปริมาณสารแต่ละชนิดที่เกิดขึ้นที่อิเล็กโทรดโดยการผ่านไฟฟ้าปริมาณเท่ากันเป็นปฏิภาคกับน้ำหนักสมมูลของสาร

ข้อความข้างบนนี้ เป็นกฎของ Faraday (Faraday's Law of Electrolysis)

จากกฎของ Faraday ข้อแรก เราพบว่า น้ำหนักของสารที่ขึ้นที่สารใดที่เกิดขึ้นโดยอิเล็กโทรลิซิสขึ้นอยู่กับปริมาณไฟฟ้าที่ผ่านสารละลาย ถ้าปริมาณไฟฟ้า 1 คูลอมม์ แยกสารออกมาได้หนัก  $x$  กรัม ไฟฟ้า 5 คูลอมม์ ก็จะทำให้สาร  $5x$  กรัม

จากกฎของ Faraday ข้อสอง ซึ่งกล่าวว่าน้ำหนักของสารแต่ละชนิดที่เกิดขึ้นที่อิเล็กโทรดเมื่อผ่านไฟฟ้าปริมาณเท่ากัน จะเป็นปฏิภาคกับน้ำหนักสมมูลของสาร ดังนั้นธาตุต่างๆ อย่างละ 1 สมมูล เกิดจากไฟฟ้าจำนวนเท่ากัน

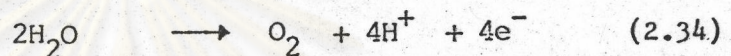
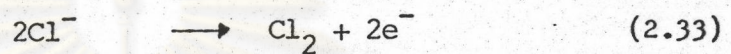
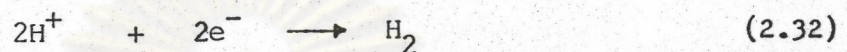
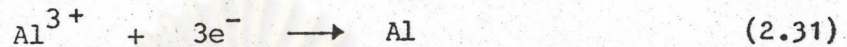
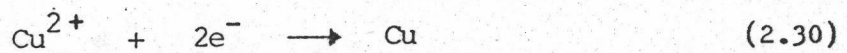
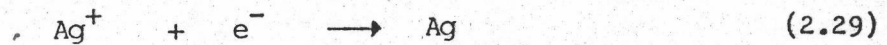
ตามที่กล่าวมาแล้วว่า ในการที่ซิลเวอร์ไอออน 1 โมล เปลี่ยนเป็นอะตอมซิลเวอร์ 1 โมล ที่แคโทดใต้นั้น ต้องการอิเล็กตรอน 1 โมลมารีดิวซ์ไอออนจำนวนนั้น เราคิดปริมาณไฟฟ้าจากอิเล็กตรอน 1 โมล ได้ดังนี้

อิเล็กตรอน 1 อะตอม มีประจุ  $1.602 \times 10^{-19}$  คูลอมม์

อิเล็กตรอน 1 โมล หรือ  $6.023 \times 10^{23}$  อะตอม มีประจุ 96489 คูลอมม์  
หรือประมาณ 96500 คูลอมม์

ปริมาณไฟฟ้า 96500 คูลอมบ์นี้เรียกว่า หนึ่งฟาราเดย์ ไฟฟ้า 1 ฟาราเดย์ทำให้เกิดสารแต่ละชนิดขึ้นที่อิเล็กโทรดจำนวน 1 สมมูลเท่ากัน

จากปฏิกิริยารีดักชัน และออกซิเดชัน ต่อไปนี้

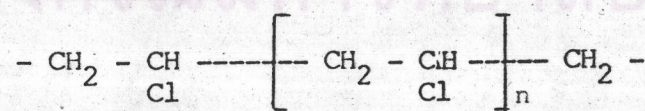


จะเห็นว่า ปริมาณไฟฟ้า 1 ฟาราเดย์ (หรือ 1 โมล อิเล็กตรอน) ทำให้เกิดสารที่อิเล็กโทรด คือ Ag 1 โมล หรือ 1 สมมูล , Cu  $\frac{1}{2}$  โมล หรือ 1 สมมูล , Al  $\frac{1}{3}$  โมล หรือ 1 สมมูล , H<sub>2</sub>  $\frac{1}{2}$  โมล หรือ 1 สมมูล , Cl<sub>2</sub>  $\frac{1}{2}$  โมล หรือ 1 สมมูล , และ O<sub>2</sub>  $\frac{1}{4}$  โมล หรือ 1 สมมูล น้ำหนักกรัมสมมูล ของสารในกรณีนี้มีค่าเท่ากับน้ำหนักกรัมโมลหารด้วยจำนวนอิเล็กตรอนที่รับมาหรือที่เสียไปต่อสาร 1 โมล ที่อิเล็กโทรด

## 2.8. พี.วี.ซี. (3, 4)

พี.วี.ซี. มีชื่อเต็มว่า โพลีไวนิลคลอไรด์ (Polyvinyl chloride) จัดเป็นพลาสติกประเภทหนึ่ง ซึ่งได้จากปฏิกิริยาโพลีเมอร์ไรเซชัน (Polymerization) ของ ไวนิลคลอไรด์โมโนเมอร์ (Vinyl chloride monomer)

### 2.8.1. โครงสร้างของ PVC Homopolymer คือ



คุณสมบัติทั่วไปของ PVC คือ

- เป็นผงสีขาว
- ไม่เป็นพิษ (non-toxic)
- ไม่มีกลิ่น

- ทนการกัดกร่อน และทนต่อสภาวะดินฟ้าอากาศได้ดี
- เป็นฉนวนไฟฟ้า
- ทด กรด และด่าง
- ตึกไหยาก
- ทนต่อสารละลาย (unsoluble) เกือบทุกชนิด เช่น Methanol, Ethanol, Acetic acid, Ether, Formic acid, water
- ละลาย (soluble) ในสารละลายบางชนิด เช่น Cyclohexanone, Nitrobenzene, Puridene, Di-oxane, Dichloroethane, Methyl oxide, Methyl isobutyl Ketone
- มีความถ่วงจำเพาะประมาณ 1.4

#### 2.8.2. พี.วี.ซี. เรซินและพี.วี.ซี.คอมเปาน์ด

พี.วี.ซี. เรซิน คือ ผลิตภัณฑ์ทางโพลีเมอร์ ที่ได้จากการนำวีซีเอ็ม หรือไวนิลคลอไรด์โมโนเมอร์ (Vinyl Chloride Monomer) มาทำปฏิกิริยาโพลีเมอร์ไรเซชัน (Polymerization) ให้พีวีซี หรือ โพลีไวนิลคลอไรด์ (Polyvinyl Chloride)

พีวีซีคอมเปาน์ด คือ ผลิตภัณฑ์ที่ถึงวัตถุประสงค์ที่ได้จากการนำ พีวีซีเรซิน ร่วมกับ สาร Ingredients ต่างๆ ตามสูตรที่กำหนดแล้วนำมาผสมแห้ง (Dry blend) แล้วจึงผ่านเครื่องเพื่อผลิต พีวีซีคอมเปาน์ด ต่อไป

#### 2.8.3. คุณสมบัติที่สำคัญของ PVC ที่มีผลกระทบท่อการใช้งาน มี 3 อย่างคือ

##### 1) Molecular weight

$$\text{MW of Polymer} = D_p \times \text{MW of monomer}$$

DP : Degree of polymerization

การวัดค่าของ parameter ตัวนี้ นิยมวัดเป็นค่าของ

K-value DIN 53726

Inh. Viscosity ASTM 1234

Polymerization Degree (PD) JIS K 6721

Viscosity number ISO/R 162B

โดยทั่วไปแล้ว เมื่อ molecular weight สูงขึ้น จะเป็นผลทำให้ mechanical property, electrical property ค้ขึ้น แต่มีผลเสียคือ การ processing จะยุ่งยากมากขึ้น จะต้อง process ที่ temperature สูงขึ้น และ range ของอุณหภูมิจะแคบลง นั้นหมายถึงต้องมีการควบคุมอย่างระมัดระวังมากขึ้น

## 2) Particle size มีผลกระทบต่อ

- Bulk density
- Out put ของการ processing
- การ handling
- ความสวยงามของผิวของผลิตภัณฑ์

ความนิยมโดยทั่วไปของ suspension-PVC นั้น size จะอยู่ประมาณ 120-150 micron ซึ่งจะอยู่ในระดับกลางที่ทำให้คุณสมบัติอื่น ๆ ก็อยู่ระดับกลางด้วยกัน แต่ก็ มีบาง application rigid pipe ซึ่งต้องการ bulk density และ particle size ค่อนข้างสูง อันจะส่งผลให้ productivity ก็ จึงมีผู้ผลิต PVC resin บาง ราย improve technology เพื่อให้ได้ขนาดเม็ดที่โตพอดีประมาณ 150-170 micron และ density สูงประมาณ 0.55-0.60 ขณะที่ค่า  $K = 65-66$  ในบางกรณีโดยเฉพาะ ใน calendering process มักจะใช้ PVC resin ที่มี size ขนาดเล็กกว่าปกติ เพราะจะทำให้ surface ของผลิตภัณฑ์ เช่น พวก transparent sheeth มีลักษณะเรียบ สวยงามกว่าไม่มีลักษณะที่เรียกว่า "fisheye" ซึ่งมักจะเกิดใน particle ขนาดใหญ่ มากกว่าขนาดเล็ก

อีก factor หนึ่งที่สำคัญในการ processing ก็คือ particle distortion ซึ่งมักจะวัดค่าออกมาเป็น distribution coefficient ในการปฏิบัติ นั้นในการผลิต PVC resin ไม่มีใครสามารถควบคุมกรรมวิธีให้ขนาดของเม็ดเท่ากันได้ทุกเม็ด ดังนั้นการกระจายของเม็ดจะมีผลกระทบต่อ bulk density, mean particle size, "Fisheye" property และ dry flow ability ด้วย PVC resin ซึ่ง มี distribution coefficient สูงจะทำให้ bulk density, dry flow ability ต่ำลงและจะกระทบต่อ processing เป็นลูกโซ่ต่อไป

3) Porosity ความสามารถในการดูดซึม plasticizer ของ "pore" ของ PVC resin คุณสมบัติอันนี้เกิดขึ้นใน PVC particle ตามกรรมวิธีและเทคนิคการผลิต เช่น

Mass-PVC จะให้ porosity ต่ำกว่า suspension-PVC

และอุณหภูมิที่ใช้ในการผลิต ก็มีผลทำให้ porosity ของ PVC resin ต่างกันได้ เช่น พวก High K-value จะมี porosity ต่ำกว่าพวก low K-value แม้ว่าจะเป็น S-PVC. ด้วยกัน

ค่า Porosity มีความสำคัญอย่างยิ่งสำหรับการทำพวก Soft PVC เพราะ resin ที่มี porosity สูง จะสามารถ absorb plasticizer ได้มากและรวดเร็ว ในการ mixing จะใช้ energy น้อยกว่าพวก porosity ต่ำ และ particle ที่ absorb plasticizer ไว้แล้ว เมื่อได้รับความร้อนจะเกิด gel ง่ายกว่า ยังผลให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่มีผิวเรียบสม่ำเสมอว่า resin ที่มี porosity ต่ำจะทำให้ผลตรงกันข้าม particle จะเกิด gel ซ้ำก่อนให้เกิด ungelled particle หรือเรียก "fisheye" ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีผิวขรุขระเป็นตุ่มเล็ก ๆ ไม่สวยงามเท่าที่ควร



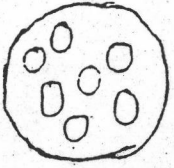
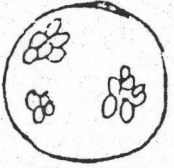
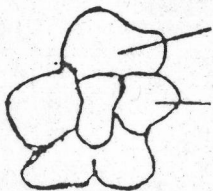
Porosity ของ PVC resin จะดีหรือไม่ดี ขึ้นอยู่กับ morphology ของ PVC particle เป็นสำคัญ

#### Morphology of S-PVC particle

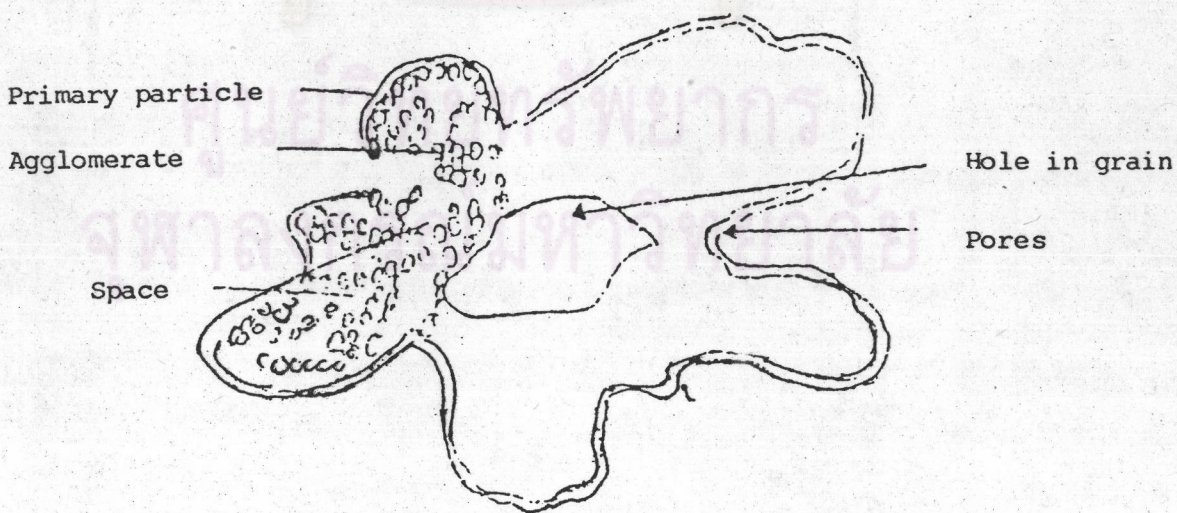
การศึกษา morphology ด้วย electron microscope สามารถศึกษาได้ทั้งผิวนอก และ cross-section ของ particle.



Morphology of PVC

		Size range $\mu m$	av. $\mu m$
	microdomain	0.01-0.02	.02
	domain	0.1 -0.2	0.2
	primary particle	0.6 -0.8	0.7
	Agglomerate	2-10	5
	Sub grain	10.150	30
	Grain	50.250	130

Cross Section of S-PVC particle



รูป 2.6 โครงสร้างของ พี.วี.ซี.



## 2.9. การแลกเปลี่ยนไอออน (5)

สารแลกเปลี่ยนไอออนอาจแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภท คือ ซีโอไลต์ (Zeolite) และเรซินแลกเปลี่ยนไอออน ในปัจจุบันสารประเภทหลังเป็นที่นิยมอย่างแพร่หลาย เนื่องจากมีประสิทธิภาพสูงกว่ามาก

ซีโอไลต์ (Zeolite) เป็นสารประกอบที่มีความสามารถแลกเปลี่ยน  $\text{Na}^+$  ที่อยู่ในตัวกับไอออนบวกที่อยู่ในน้ำหลายชนิด เช่น Alkaline Earth Ions,  $\text{NH}_4^+$  และ ไอออนที่มีประจุ  $2+$  บางตัว ซีโอไลต์มี 2 ชนิด คือ แบบธรรมชาติ และ แบบสังเคราะห์ ซีโอไลต์แบบธรรมชาติ ซึ่งได้แก่ Green Sand หรือ Glaucinite เป็นแร่ที่มีอยู่ตามธรรมชาติพบมากในรัฐนิวเจอร์ซีย์ สหรัฐอเมริกา แร่ชนิดนี้มีน้ำอยู่ประมาณ 10% ซีโอไลต์แบบสังเคราะห์ ได้มาจากสารประกอบหลายชนิดผสมกัน เช่น โซเดียมซิลิเกต และอลูมิเนียมซิลเฟต หรือ โซเดียมอลูมิเนต ความถ่วงจำเพาะของซีโอไลต์ทั้งสองชนิดเมื่อแห้งแล้ว จะมีค่าประมาณ 2.1 ถึง 2.4 ซึ่งนับว่าต่ำกว่าของทรายธรรมดา (ถพ. 2.65) ไม่มากนัก ซีโอไลต์แบบสังเคราะห์ มีน้ำอยู่ในตัวประมาณ 50% การที่มีน้ำอยู่ในตัวดังกล่าวทำให้ความหนาแน่นของซีโอไลต์แบบธรรมชาติและแบบสังเคราะห์ มีค่าประมาณ 100 และ 50 ถึง 70 ปอนด์ ต่อ ลบ. ฟุต ตามลำดับ

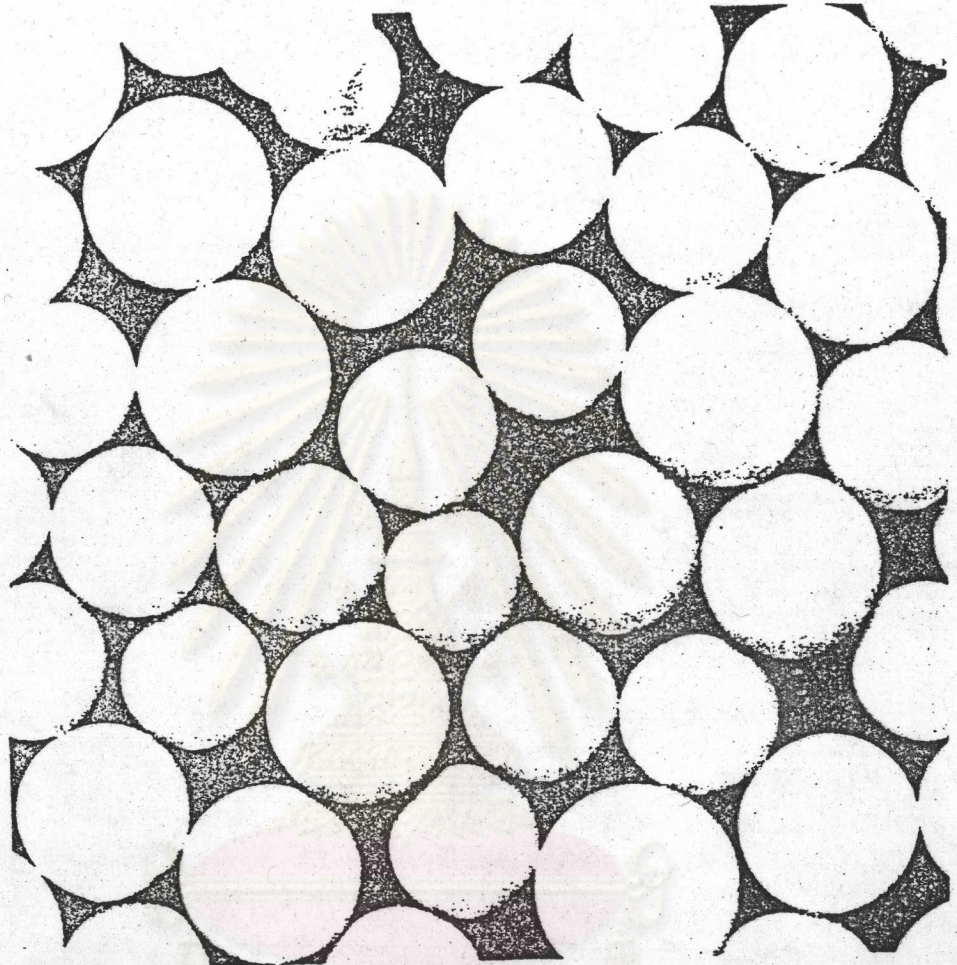
เนื่องจากซีโอไลต์มีอำนาจในการแลกเปลี่ยนไอออนต่ำจึงได้มีการพัฒนาสารอินทรีย์ โพลีเมอร์ จนกระทั่งสามารถใช้เป็นสารแลกเปลี่ยนไอออน ที่มีอำนาจสูงกว่าซีโอไลต์เป็นอันมาก สารแลกเปลี่ยนไอออนชนิดใหม่นี้ เรียกว่า Resinous Ion Exchanger หรือ สารเรซินแลกเปลี่ยนไอออน ซึ่งมีการใช้กันอย่างกว้างขวางมากกว่าซีโอไลต์ ในปัจจุบัน วิศวกรใช้กรีนแซนด์ในการกำจัดเหล็ก และแมงกานีสเท่านั้น

### 2.9.1. โครงสร้างของเรซินแลกเปลี่ยนไอออน

โครงสร้างของเรซินมีความสำคัญต่อการกำหนดสมรรถภาพในการแลกเปลี่ยนไอออน วิศวกรหรือผู้ใช้เรซินจึงควรต้องมีความเข้าใจถึงรายละเอียดบางประการเกี่ยวกับโครงสร้างของเรซิน คำว่า "เรซิน" ซึ่งจะกล่าวถึงในบทนี้และบทต่อไปจะหมายถึงเรซินแลกเปลี่ยนไอออน (Ion Exchange Resin) ที่สังเคราะห์ขึ้นมาใช้ในงานต่างๆ

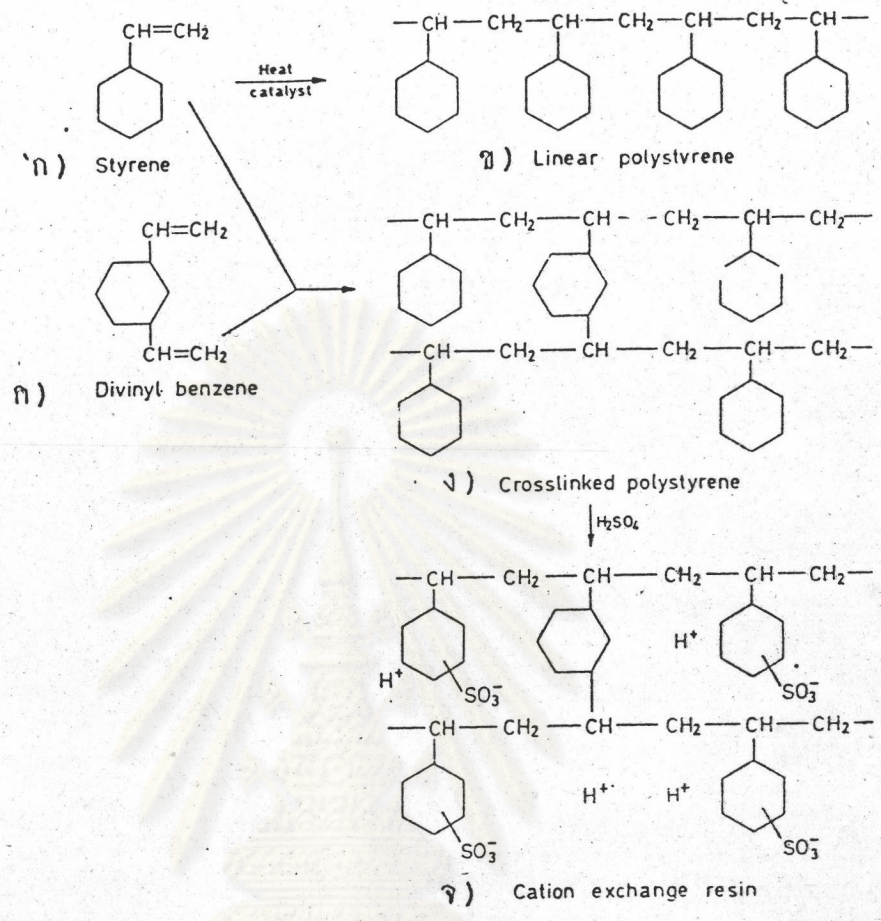
เรซินมีโครงสร้างที่ประกอบด้วยส่วนสำคัญ 2 ส่วนคือ โครงร่างที่ไม่มีประจุไฟฟ้า และหมู่ไอออนที่มีประจุไฟฟ้า (Functional Group) โครงร่างของเรซินเป็นส่วนที่ทำให้มันมีรูปร่างเป็นอย่างไรที่ปรากฏ ( รูปที่ 2.16 ) และคงรูปร่างอยู่ได้โดยไม่ละลายน้ำ และไม่แตกหักโดยง่าย โครงร่างนี้สร้างขึ้นจากสารประกอบไฮโดรคาร์บอนจำนวนมากที่เป็นชนิดเดียวกันซึ่งต่อกันเป็นเส้นยาว และมีไฮโดรคาร์บอนอีกชนิดหนึ่งมาทำหน้าที่ประสานเพื่อให้เกิดเป็นรูป 3 มิติ ( รูปที่ 2.17 ) ที่มีความโปร่งหรือความพรุน ความโปร่งของเรซินขึ้นอยู่กับความเหนียวแน่นของการประสาน (Degree of Crosslinkage) ซึ่งวัดได้จากปริมาณของตัวประสาน ขอให้ดูรูปที่ 2.17 เป็นตัวอย่างประกอบคำอธิบาย ในกรณีตัวประสานคือ DVB (Divinylbenzene) โพลีสไตรีนจะเกาะจับกันแน่นหนาเพียงใดนั้น ขึ้นอยู่กับปริมาณของ DVB ที่ใช้ กล่าวคือ ถ้าใช้ DVB มาก โครงร่างของเรซินจะแข็งและทึบ แต่ถ้าใช้ DVB น้อย โครงร่างของเรซินจะอ่อนและโปร่ง โดยปรกติมักให้เรซินมี Degree of Crosslinkage ประมาณ 8-12% DVB ซึ่งหมายความว่า มี DVB ประมาณ 8-12% ของไฮโดรคาร์บอนทั้งหมด (มีโพลีสไตรีนประมาณ 88-92%) ความโปร่งหรือความพรุนของเรซิน มีความสำคัญต่อการกำหนดความสามารถในการแลกเปลี่ยน (Exchange Capacity) และกำหนดลักษณะอื่นๆ ของเรซินด้วย เช่น ความชื้นในเรซิน เป็นต้น กล่าวคือ เรซินจะต้องมีความพรุนพอเพียงที่จะทำให้ไอออนต่างๆ เคลื่อนที่เข้าออกได้สะดวกจึงจะมีการแลกเปลี่ยนไอออนได้ เรซินที่มี Degree of Crosslinkage สูงเกินไป จะมีความพรุนต่ำทำให้มีน้ำ (ความชื้น) อยู่ในเรซินน้อย นอกจากนี้ยังแตกหักง่ายอีกด้วย เรซินที่มี Degree of Crosslinkage ต่ำเกินไปจะมีความพรุนมาก ทำให้อมน้ำได้มากแต่สลายตัวได้ง่ายเนื่องจากแรงยึดเหนี่ยวหรือแรงประสานต่ำ นอกจากนี้ยังมีข้อเสียคือ ทำให้ไอออนที่มีขนาดใหญ่ (เช่น โมเลกุลของสารอินทรีย์ที่มีประจุไฟฟ้า) สามารถเข้าถึงภายในโครงร่าง และทำให้เรซินเสียได้ในเวลาต่อมา

การบวมหรือพองน้ำของเรซินที่มี Degree of Crosslinkage ต่ำๆ ทำให้ปริมาตรของเรซินเพิ่มขึ้นได้มาก ดังนั้น ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนที่คิดต่อปริมาตร (เช่น meq/ml) จึงมีค่าลดหรือเพิ่มตามการลดหรือเพิ่มของ Degree of Crosslinkage เรซินที่มี % DVB สูง จึงมีขีดความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน (คิดต่อปริมาตร) สูงกว่าเรซินชนิดเดียวกันที่มี % DVB ต่ำ



รูป 2.7. ภาพขยาย 50 เท่าของเรซินแบบกรด

ศูนย์วิทยุโทรคมนาคม  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



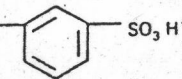
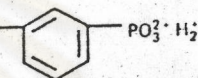
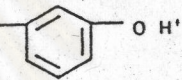
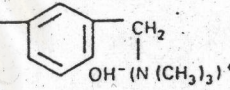
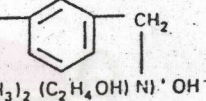
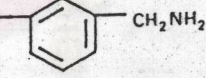
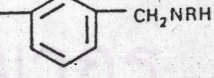
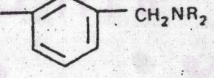
รูป 2.8 ไฮโดรคาร์บอนที่เป็นต้นกำเนิด คือ styrene (ภาพ ก) เมื่อหลายโมเลกุลมาต่อกัน จะเป็นโพลีเมอร์ (ภาพ ข) เป็นสายยาว การต่อกันเป็นสามมิติเกิดขึ้นได้เมื่อมีตัวประสานคือ Divinylbenzene (รูปภาพ ค) ทำให้ได้โครงร่างของเรซิน (รูปภาพ ง) ซึ่งยังไม่มีส่วนในการแลกเปลี่ยนไอออน การเติมหมู่ไอออน เช่น  $-SO_3H$  (ซัลโฟนิก) ทำให้ได้เรซินที่มีส่วนอย่างสมบูรณ์ (รูปภาพ จ)

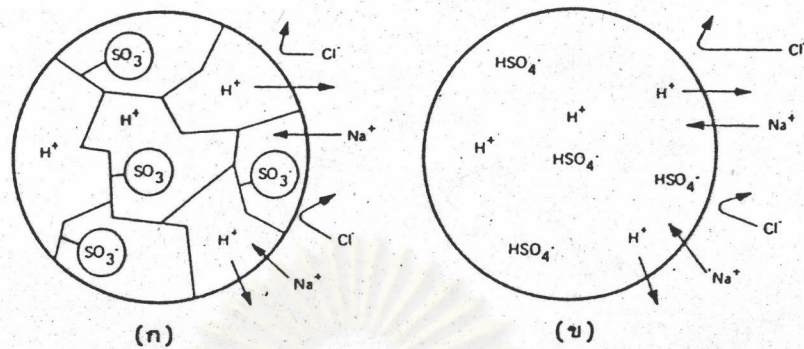
หมู่ไอออน (Functional Group) ของเรซิน เป็นตัวกำหนด พฤติกรรมต่างๆ ของเรซิน เช่น ความสามารถหรืออำนาจในการแลกเปลี่ยนไอออน เป็นชั้น หมู่ไอออนเกาะจับอยู่บนโครงร่างไฮโดรคาร์บอน (ดูรูปที่ 2.17) ทำให้เรซินมีประจุบวกหรือลบ การจำแนกประเภทของเรซินออกเป็น 4 ประเภทก็เป็นที่ไปตามชนิดของหมู่ไอออนนี้เอง (ดูตารางที่ 1) ยกตัวอย่าง เช่น หมู่ซัลโฟนิก ( $-SO_3^-$ ) หรือหมู่คาร์บอกซิลิก ( $-COO^-$ ) ทำให้เรซินมีประจุลบประจำตัว และเรียกว่า Cationic Resin ส่วนหมู่เอมีน (Amine) ชนิดต่างๆ เช่น  $RRNH_2^+$  ทำให้เรซินมีประจุบวกประจำตัวและเรียกว่า Anionic Resin

โครงร่างไฮโดรคาร์บอนและหมู่ไอออนที่มีประจุไฟฟ้า จับตัวกันเป็นส่วนประกอบถาวรของเรซิน และจำเป็นต้องมีไอออนอิสระที่มีประจุตรงกันข้าม มาทำให้เรซินเป็นกลาง เรซินใหม่จะมี  $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $Cl^-$ ,  $OH^-$  ตัวใดตัวหนึ่งเป็นไอออนอิสระ ทั้งขึ้นอยู่กับชนิดของเรซิน และไอออนอิสระนี้จับอยู่กับหมู่ไอออน (Functional Group) ของเรซิน (ดูรูปที่ 2.18 และ 2.19) อย่างชั่วคราว และพร้อมที่จะแลกเปลี่ยนกับไอออนอื่น การที่ไอออนอิสระสามารถอาศัยอยู่ในเรซินได้ ทำให้อาจเรียกเรซินว่า "Solid Solution" (ขอให้เปรียบเทียบกับ Liquid Solution หรือ Solution แบบธรรมดา) เนื่องจากความเข้มข้น 1N ใน Liquid Solution หมายถึง มวล 1 สมมูล ในสารละลาย 1 ลิตร (1 สมมูล / ลิตร) ความเข้มข้นของไอออนอิสระในเรซินจึงอาจใช้หน่วยเดียวกันได้ ในทางปฏิบัติอาจถือว่า Cationic Resin มีความเข้มข้นประมาณ 2N ส่วน Anionic Resin (Strong Base) มีความเข้มข้นประมาณ 1.3N ความเข้มข้นไอออนของเรซินดังกล่าวมีความสัมพันธ์โดยตรงกับขีดความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน ยกตัวอย่างเช่น เรซินมี  $Na^+$  เข้มข้น 2N หรือ 2 สมมูล/ลิตร (เท่ากับ 2 eq./l) ย่อมหมายความว่าเรซินมีอำนาจสูงสุดในการแลกเปลี่ยนไอออนได้เท่ากับ 2 สมมูล/ลิตร เพราะมี  $Na^+$  จำนวนดังกล่าวไว้แลกเปลี่ยนกับไอออนบวกอื่นๆ อย่างไรก็ตาม ในทางปฏิบัติการแลกเปลี่ยนไอออนจะเกิดขึ้นได้ไม่สมบูรณ์ ทำให้อำนาจแลกเปลี่ยนไอออนมีค่าไม่ถึงค่าความเข้มข้นของไอออนในเรซิน

สรุปได้ว่า เรซินมีไฮโดรคาร์บอนหลายๆ โมเลกุลประสานต่อกันเป็นโครงร่างซึ่งทำให้เรซินคงสภาพดังที่เห็นได้ แต่ส่วนที่ทำให้เรซินมีอำนาจแลกเปลี่ยนไอออน เป็นหมู่

ตารางที่ 1 หมู่ไอออนของเรซินประเภทต่าง ๆ

Classification	Active Groups	Dissociation Constant $pK_a$	Typical configuration
<u>Cation Exchange Resins</u>			
Strong acid:	Sulfonic	1	
	Methylene sulfonic	1	$\text{---CH}_2\text{SO}_3\text{H}^+$
Weak acid:	Carboxylic	4-6	$\text{---CH}_2\underset{\text{COO}^-\text{H}^+}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{---}$
	Phosphonic	2-3 7-8	
	Phenolic hydroxyl	9-10	
<u>Anion Exchange Resins</u>			
Strong base:	Quarternary ammonium (type I)	13	
	(type II)		
Weak base:	Primary amine	6-9	
	Secondary amine	7-9	
	Tertiary amine (aromatic matrix)	9-11	
	(aliphatic matrix)		$\text{---CHCH}_2\underset{\text{OH}}{\text{N}}\underset{\text{CH}_2}{\text{CH}_2\text{---}}$

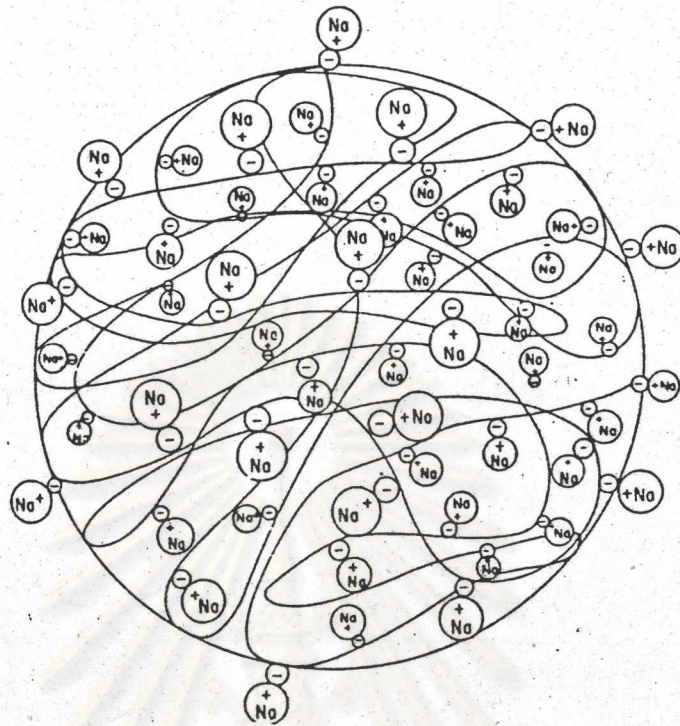


รูป 2.9 แสดงให้เห็นถึงการแลกเปลี่ยนระหว่าง  $H^+$  ของเรซินและ  $Na^+$  ในน้ำ หมูขี้ฉี่โฟนิคประกอบด้วย  $-SO_3^-$  ซึ่งไม่เคลื่อนที่ และ  $H^+$  ซึ่งใช้แลกเปลี่ยนไอออนบวก ภายในเรซินจะมีน้ำอยู่มากกว่า 50 % (แม้ว่าจะเห็นเป็นเรซินแห้ง ๆ ก็ตาม) หมูขี้ฉี่โฟนิคทำให้สารละลายในเรซินมีความเข้มข้นกรดสูงประมาณ 25 %  $H^+$  หรือไอออนบวกอื่น ๆ สามารถเคลื่อนที่เข้า หรือออกจากเรซินได้ จึงทำให้มีการแลกเปลี่ยนไอออนบวก

ก. แสดงภาพตัดภายในของเรซิน (เป็นจินตนาการ)

ข. เรซินแบบกรดแก่ อาจเปรียบเทียบได้เป็นหยดสารละลายกรดกำมะถันที่มีเยื่อเมมเบรนซึ่งยอมให้เฉพาะไอออนบวกผ่านเข้าออก

ศูนย์วิจัยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูป 2.10 เรซินแลกเปลี่ยนไอออน เป็นโครงสร้างพลาสติก ที่มีประจุลบหรือบวกติดประจำตัวอยู่ เรซินที่มีประจุลบประจำตัวสามารถจับ  $\text{Na}^+$  หรือ  $\text{H}^+$  ไว้แลกเปลี่ยนประจุบวกในน้ำ เรซินชนิดนี้เรียกว่า Cationic Resin ส่วนเรซินที่มีประจุบวกประจำตัว สามารถจับ  $\text{OH}^-$  และ  $\text{Cl}^-$  ไว้แลกเปลี่ยนประจุลบของสารอื่น จึงมีชื่อเรียกว่า Anionic Resin

ศูนย์วิจัยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ไอออนซึ่งมีส่วนหนึ่งเกาะติดอยู่กับโครงร่างและไม่เคลื่อนที่ อีกส่วนหนึ่งเป็นไอออนที่เคลื่อนที่ได้ และเป็นส่วนที่ใช้แลกเปลี่ยนกับไอออนอื่น

### 2.9.2. การจำแนกประเภทของเรซินแลกเปลี่ยนไอออน

หากจะเปรียบเทียบอย่างง่าย ๆ แต่ชัดเจน เรซินแต่ละชนิดสามารถเปรียบเทียบได้กับกรดหรือด่างซึ่งมีทั้งอ่อนและแก่ ความแตกต่างที่ต้องตระหนักไว้ คือกรดและด่างเป็นของเหลว แต่เรซินเป็นของแข็ง ดังนั้นจึงอาจกล่าวได้ว่า เรซินเป็นกรดหรือด่างชนิดแข็ง ความแตกต่างอีกประการหนึ่ง คือ ผลปฏิกิริยาที่ได้ สำหรับในกรณีของกรดหรือด่างธรรมดา ผลปฏิกิริยาจะยังคงอยู่ในน้ำ แต่ปฏิกิริยาของเรซินนั้น ผลปฏิกิริยาที่ได้ยังคงอยู่กับเรซิน นั่นคือ ผลปฏิกิริยาเป็นของแข็ง

จากการที่เรซินเปรียบได้กับกรดหรือด่าง ทำให้มีการแบ่งประเภทของเรซิน ตามความเป็นกรดหรือด่างได้ 4 ชนิด ดังนี้

- เรซินแบบกรดแก่ (Strong Acidic Cationic Resin)
- เรซินแบบกรดอ่อน (Weak Acidic Cationic Resin)
- เรซินแบบด่างแก่ (Strong Basic Anionic Resin)
- เรซินแบบด่างอ่อน (Weak Basic Anionic Resin)

ตารางที่ 2 เป็นคุณสมบัติที่สำคัญของเรซินทั้ง 4 ชนิด

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 2 คุณสมบัติสำคัญของเรซินทั้ง 4 ประเภท

Type Resin	Functional Group	Drained Density lb/ft <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>	Operating pH Range	Maximum Exchange Capacity			Trade Name Example
					me/g	me/ml	kg/ft <sup>3</sup>	
Strong Acid	-SO <sub>3</sub> H <sup>+</sup> Sulfonic acid	49-53	790-850	0-14	4.8	2.0	43.7	Duolite C-20 Amberlite 120 Dowex 50
Weak Acid	-COOH <sup>+</sup> Carboxylic acid	45	720	7-14	11	4.5	98.3	Duolite C-433 Amberlite IRC-50 Zeo Carb 226
Strong Base Type I	-CH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> + OH <sup>-</sup> Quaternary ammonium	45	720	0-14	4.3	1.3	28.4	Amberlite IRA-410 Duolite A-101 D
Strong Base Type II	-CH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH <sup>+</sup> OH <sup>-</sup> Modified quaternary ammonium	45	720	0-14	3.4	1.4	30.6	Amberlite IRA 140 Duolite A-102 D
Weak Base	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> H <sup>+</sup> OH <sup>-</sup> Tertiary amine	32	510	0-6	9	2.5	54.6	Duolite A-7 Amberlite IRA-93
Intermediate Base	Mix of above two	43	690	0-14	8.8	2.7	59.0	Duolite A-30B

1) เรซินแบบกรดแก่

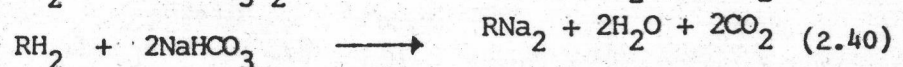
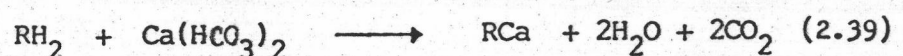
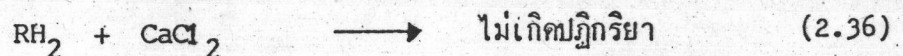
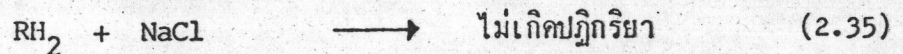
หน้าที่ของเรซินแบบกรด (ทั้งแก่และอ่อน) คือใช้ไอออนบวกของตัวเอง (มักเป็น  $H^+$  หรือ  $Na^+$ ) แลกกับไอออนที่ต้องการกำจัดออก เช่น  $Ca^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$  เป็นต้น  $H^+$  หรือ  $Na^+$  เป็นส่วนที่เคลื่อนที่ได้ของหมู่ไอออนของเรซิน ยกตัวอย่างเช่น เรซินแบบกรดแก่จะมีหมู่ซัลโฟนิก หรือ  $-SO_3^-$  เป็นหมู่ไอออน ซึ่งจับติดอยู่กับโครงไฮโดรคาร์บอน หมู่ซัลโฟนิกนี้อาจอยู่ในรูปของ  $H^+$  ดังเช่น  $-SO_3^-H^+$  หรืออยู่ในรูปของ  $Na^+$  เช่น  $-SO_3^-Na^+$  ก็ได้  $-SO_3^-$  จะเป็นส่วนที่ไม่ใช้ในการแลกเปลี่ยน มีแต่  $H^+$  หรือ  $Na^+$  เท่านั้น ที่ใช้แลกกับไอออนบวกอื่น

2) เรซินแบบกรดอ่อน

เรซินแบบนี้แตกต่างจากเรซินแบบกรดแก่ที่ตัวหมู่ไอออน กล่าวคือ ในขณะที่เรซินแบบกรดแก่มีหมู่ซัลโฟนิก เรซินแบบกรดอ่อนมีหมู่คาร์บอกซิลิก ( $-COOH$  หรือ  $-COONa$ ) หมู่ซัลโฟนิกอาจเทียบเท่ากับกรดกำมะถัน ( $H_2SO_4$ ) ซึ่งเป็นกรดแก่ ส่วนหมู่คาร์บอกซิลิกอาจเทียบเท่ากับกรดคาร์บอนิก ( $H_2CO_3$ ) ซึ่งเป็นกรดอ่อน

เรซินชนิดนี้แตกตัวเป็นไอออนได้น้อยมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่ออยู่ในสภาวะที่เป็นกรด ทำให้ไม่สามารถใช้แลกเปลี่ยนไอออน ให้กับเกลือที่ได้จากกรดแก่ เช่น  $NaCl$ ,  $CaSO_4$  อย่างไรก็ตาม ประสิทธิภาพในการรีเจนเนอเรชัน สูงถึง 90% โดยมีกรดแก่หรือกรดอ่อนหรือเกลือแอมโมเนียมเป็นตัวรีเจนเนอเรนต์ ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนสูงกว่าเรซินแบบกรดแก่ประมาณ 2 เท่า และทนต่อสารออกซิแดนท์ (เช่น คลอรีน) ได้ดีกว่าด้วย มีการรั่วของแคลเซียมต่ำ แต่ยอมให้โซเดียมรั่วหนีได้มาก ถ้าเปลี่ยนเรซินที่มี  $Na^+$  ให้เป็น  $H^+$  ปริมาตรจะเพิ่มขึ้นมาก (เนื่องจากพองน้ำ)

## ตัวอย่างของการแลกเปลี่ยนไอออน



ตารางที่ 3 คุณสมบัติทั่วไปของเรซินโพลีสไตรีนชนิดหนึ่ง

Appearance .....	White to reddish-brown	
Form .....	Spheres	
Cross linking, % DVB .....	8-12	
Specific gravity .....	1.3 ±	
Net weight as shipped, lb/cu ft .....	50-53	
Moisture content as shipped, % by wt .....	35-50	
Void volume, % .....	30-40	
Effective size, mm .....	0.45-0.55	
Uniformity coefficient .....	1.5-1.75	
Sieve analysis (wet): U.S. Standard Sieve No. retained on	Range, % by volume	Typical, % by volume
16 .....	2-5	3.7
20 .....	20-35	36.3
30 .....	35-55	42.1
40 .....	12-22	14.3
50 .....	0-4	3.1
-50 .....	0-1	0.5

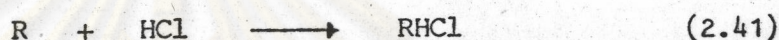
ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

### 3) เรซินแบบค่างแก่

เรซินแบบค่างแก่มีหน้าที่หลักคือ ไขไอออนลบของตน (มักเป็น  $\text{OH}^-$  หรือ  $\text{Cl}^-$  แลกกับไอออนลบอื่น เช่น  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  เป็นต้น หมู่ไอออนของเรซินแบบค่างแก่ มักเป็น Quaternary Amine

### 4) เรซินแบบค่างอ่อน

การกำจัดไอออนลบของเรซินแบบนี้ นับว่าแตกต่างจากเรซินอีก 3 ประเภท เนื่องจากไม่ให้มีการแลกเปลี่ยนไอออน เรซินชนิดนี้กำจัดได้เฉพาะกรดแก่ เช่น  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  ออกจากน้ำ และไม่สามารถกำจัดกรดอ่อน เช่น  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  เป็นต้น การกำจัดกรดแก่เกิดขึ้นโดยที่กรดแก่ทั้งโมเลกุลเข้ามาจับกับเรซิน



ดังนั้น เรซินชนิดนี้จึงไม่ต้องมีไอออนอิสระก็ได้ รีเจนเนอเรชั่นอาจเป็น  $\text{NaOH}$  หรือ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  หรือ  $\text{NH}_4\text{OH}$  ก็ได้ ทั้งนี้เพราะเรซินจับกับกรดไม่แน่นหนา



โดยปกติ เรซินแบบค่างอ่อนมักใช้ในการกำจัด  $\text{Cl}^-$  และ  $\text{SO}_4^{2-}$  ข้อดีมีหลายประการ เช่น ประสิทธิภาพในการทำรีเจนเนอเรชั่นสูงเกือบ 100% ทำให้เปลืองสารเคมีน้อย และยังสามารถใช้  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ได้ (ราคาถูกกว่า  $\text{NaOH}$ ) ประสิทธิภาพในการกำจัดไอออนสูง (แต่อัตราเร็วของปฏิกิริยาต่ำ) ทนต่อกรดชีวมิติได้

### 2.9.3. คุณสมบัติทั่วไปของเรซิน

เพื่อให้มีอำนาจในการแลกเปลี่ยนไอออน เรซินควรมีคุณสมบัติดังต่อไปนี้

- 1) ต้องมีไอออนอิสระ ที่สามารถใช้แลกเปลี่ยนไอออนอื่น
- 2) ต้องไม่ละลายน้ำ
- 3) ต้องมีช่องว่างภายในโครงไฮโดรคาร์บอนอย่างพอเพียง เพื่อให้

ไอออนต่างๆ เคลื่อนที่ผ่านเข้าและออกได้อย่างสะดวก

เรซินทั่วไปมีลักษณะกลม และขนาดใกล้เคียงทรายกรอง แต่ไม่แข็งเท่า และไม่หนักเท่า ตารางที่ 3 แสดงให้เห็นถึงลักษณะกายภาพของเรซินโพลีสไตรีนชนิดหนึ่ง

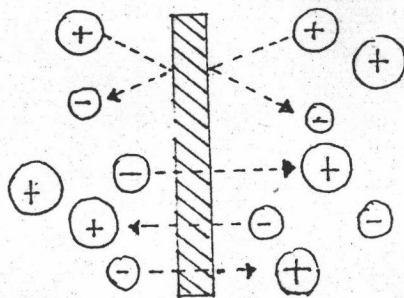
#### 2.9.4. ความชื้นของเรซิน

ความสามารถในการเก็บกักน้ำไว้ในตัว มีความสำคัญต่ออำนาจในการแลกเปลี่ยนไอออนของเรซิน เรซินที่มีความชื้นสูงถ้าเก็บกักน้ำไว้ในช่องว่างได้มาก และจะมีความชื้นต่ำถ้ามีช่องว่างน้อย ความสามารถในการเก็บกักน้ำ จะแสดงให้เห็นได้จากการบวมหรือพองน้ำของเรซินเมื่อวางแช่อยู่ในน้ำ การเคลื่อนที่ของน้ำผ่านเข้าและออกจากช่องว่างของเรซินเป็นสิ่งจำเป็น เนื่องจากทำให้ไอออนต่างๆ ที่อยู่ภายในน้ำสามารถซึมเข้าไปแลกเปลี่ยนกับไอออนอิสระของเรซิน ระดับการบวมขึ้นอยู่กับระดับหรือองศาแห่งแรงยึดเหนี่ยว (Degree of Crosslinkage) ของโครงไฮโดรคาร์บอน (ดูรูปที่ 2.17) ซึ่งทำให้เรซินมีลักษณะเป็นเม็ดแข็งดั่งเช่นที่เป็นอยู่ ถ้าไฮโดรคาร์บอนยึดเหนี่ยวกันไม่แน่น ช่องว่างภายในจะมีมาก จึงเก็บกักน้ำได้มาก เป็นผลให้เรซินมีความชื้นภายในสูง และมีโอกาสบวมน้ำได้มาก และที่สำคัญคือ ความสามารถ (คิดต่อปริมาตรของเรซิน) ในการแลกเปลี่ยนไอออนต่ำ ในทางตรงกันข้าม เรซินที่มีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างไฮโดรคาร์บอนสูง จะมีความสามารถ (คิดต่อปริมาตร) ในการแลกเปลี่ยนสูง มีความชื้นน้อยและพองตัวน้อย อย่างไรก็ตาม ถ้าแรงยึดกักล่าวสูงเกินไปจนทำให้ช่องว่างภายในเรซินเหลือน้อย การแลกเปลี่ยนไอออนอาจไม่สามารถเกิดขึ้นได้ก็ เนื่องจากไอออนไม่สามารถเคลื่อนที่เข้า-ออกได้สะดวก และยังอาจทำให้เรซินแตกได้ง่ายอีกด้วย

#### 2.10 เมมเบรน (Membrane) (6)

เมมเบรนเป็นอุปกรณ์สำหรับกั้นสารละลายสองชนิดไม่ให้ผสมกัน (cell separator) โดยต้องมีคุณสมบัติเป็น selective membrane หรือ permeable membrane ที่ยอมให้ไอออนชนิดใดชนิดหนึ่งผ่านได้ โดยแบ่งเป็น 2 ชนิด คือ cation permeable membrane ซึ่งเป็น membrane ที่ยอมให้แคตไอออนผ่าน และ anion permeable membrane ซึ่งเป็น membrane ที่ยอมให้แอนไอออนผ่านเท่านั้น

สำหรับในการทดลองนี้ เมมเบรนจะต้องเป็น anion permselective membrane ถือเป็น membrane ที่ยอมให้แอนไอออนเท่านั้นผ่านไปให้ ซึ่งเมมเบรนในการวิจัยนี้จะทำโดยใช้ PVC ซึ่งจะมี Chlorine เป็นส่วนประกอบอยู่ และเนื่องจาก Chlorine ในโพลีเมอร์นี้สามารถถูกแทนที่โดย group ที่มี basic nitrogen



รูป 2.11 Anion Permselective membrane

เป็นส่วนประกอบ โดยการทำ amination โพลีเมอร์ ด้วย aliphatic หรือ alicyclic amine หรือ polyamine เช่น monoethylamine, diethylamine, cyclohexylamine, ethylene diamine, หรือ hexamethylene diamine เพื่อที่จะสร้างตัวแลกเปลี่ยนแอนไอออน (anion exchanger) ที่มี group ที่เป็น basic group อย่างเด่นชัดที่ตำแหน่งที่มีการแลกเปลี่ยนแอนไอออน

Anion-exchange resin ที่จะใช้นี้ สามารถเตรียมได้จากการให้ความร้อนแก่ organic polymer ที่มี  $\text{Cl}^-$  อยู่และให้ความร้อนแก่สารประกอบที่มี nitrogen เป็นส่วนประกอบ โดยให้ความร้อนอยู่เป็นเวลาอย่างน้อย 3 ช.ม. แต่ต้องไม่มากกว่า 44 ช.ม. ที่อุณหภูมิระหว่าง  $85-110^\circ\text{C}$  สำหรับ anion-exchange resin ที่ใช้ในปัจจุบันส่วนใหญ่ได้จากการ heat PVC ด้วย aqueous solution ที่ประกอบด้วย 70 และ 90% ของ hexamethylene diamine ที่อุณหภูมิ  $90^\circ\text{C}$  และ  $100^\circ\text{C}$  เป็นเวลาอย่างน้อย 6 ช.ม.

### 2.11 Anion Permselective Membrane (7)

NASA Lewis Research Center ได้มีการทดลองสร้างและปรับปรุง Ion selective membrane แบบต่างๆ ขึ้น เพื่อใช้เป็นตัวกั้นระหว่างเซลล์ในระบบการเก็บสะสมพลังงานรีดอกซ์ โดยมีหลักใหญ่ๆ คือ เมมเบรนเนื้อผสม (Composite membrane) จะประกอบด้วยชั้นบางๆ ของ anion permselective resin ซึ่งยึดกับ substrate ที่มีคุณสมบัติเป็นตัวนำ (conductive substrate) และมีรูพรุน ซึ่งสิ่งเหล่านี้จะทำให้ได้เมมเบรนที่มีคุณสมบัติยอมให้ไอออนเฉพาะบางชนิดผ่านได้อย่างดี (good selectivity) และมีความต้านทานต่อกระแสไฟฟ้าต่ำกว่าเมมเบรนเนื้อเดียว (homogeneous membrane)

ช่องว่างระหว่างเรซินแต่ละเม็ดถ้ามีระยะเหมาะสม จะทำให้ได้รีดอกซ์เซลล์ (redox cell) ที่ดี กล่าวคือ จะทำให้ได้เมมเบรนที่มีรูพรุนพอเหมาะที่จะสามารถให้ไอออนบางชนิด

ผ่านได้ดี และมีความต้านทานคงที่แม้ในระยะยาว

เมมเบรนที่ค้ำต้องมีลักษณะต่อไปนี้คือ

- 1) ยอมให้อิออนบางชนิดผ่านได้ดี และมีการแลกเปลี่ยนไอออนน้อย (High selectivity-minimum transfer)
- 2) มีความต้านทานต่อกระแสไฟฟ้าต่ำ (low electrical resistivities)
- 3) มีความทนทานต่อสภาพต่างๆ ภายในรีคอกซ์เซลล์ได้ดี
- 4) มีความต้านทานของเมมเบรน และมีความต้านทานคงที่แม้ในระยะยาว (membrane resistivity and its long term resistance stability)
- 5) ความหนาของ polymeric film ของ anion exchange resin ที่ฉาบอยู่บน substrate ต้องหนาจนไม่แตกง่าย

#### 2.11.1 Composite membrane

Composite "skin" membrane มีโครงสร้าง 2 ส่วน คือ

- 1) ส่วนฟิล์มบางที่จะฉาบบน substrate ซึ่งจะเป็น polymeric film ของ anion exchange resin

มีหน้าที่เป็นตัวเลือกให้อิออนบางชนิดเท่านั้นผ่านได้

(permselective) และเป็นตัวลดการถ่ายโอน และการผสมกันของแคตไอออน (transfer and mixing of the reactive cations)

สำหรับสารละลายที่ใช้เป็นฟิล์มบางเพื่อฉาบบน substrate นี้ จะประกอบด้วยโมโนเมอร์ และโพลิเมอร์ ของ Vinylbenzylchloride (VBC), 4-Vinylpyridene (4-VP), Dimethylaminoethylmethacrylate (DMAEMA) และ Tetramethylenepentamine (TEPA) ซึ่งทำโดยการพ่นหรือจุ่มใส่ substrate แบบต่างๆ ทั้งเดี่ยวและรวมกัน

- 2) ส่วนที่เป็น Substrate จะเป็นรูพรุนค้ำน้ำ (conductive porous) และมีความแข็งแรง แต่มีผลต่อความต้านทานกับ ion น้อยมาก หรือไม่มีเลย

มีหน้าที่เพิ่มความแข็งแรงให้แก่ เมมเบรน



ส่วนที่เป็น substrate นี้ จะเป็นแผ่นฟิล์มชนิด aminated polyvinyl chloride, macroreticular anion membrane และ microporous polyvinylchloride

สำหรับขนาดของรู (Porosity) ที่แตกต่างกันเกิดจากการแปรค่า ตัวทำละลายที่ไม่เป็นโพลิเมอร์ที่มีอยู่ในโพลิเมอร์ (non-polymer solvent content of the polymerizate) มีมากกว่า 25-50%

การเตรียมเมมเบรนชนิด ionic crosslink ซึ่งมี conductivity สูง, selectivity สูง และ resistivity สูง ทำให้โดยการปรับสภาวะต่างๆ เพื่อให้เกิดการหน่วงเหนี่ยวการเกิด monomer ที่มีความหนืดสูงให้ช้าลง ในระหว่างขบวนการเกิดโพลิเมอร์

สำหรับปัญหาการเพิ่มขึ้นอย่างสม่ำเสมอ และมากมายของความต้านทานของรีดอกซ์เซลล์ เมื่อเวลาผ่านไปคือ การเสื่อม หรือการเสีย (fouling) ของเมมเบรนในการแลกเปลี่ยนไอออน ซึ่งต้นเหตุของการเสีย ก็คือ การดูดซึมสารประกอบ  $FeCl_4^-$  และ  $FeCl_6^{3-}$  anion เข้าไป เมมเบรนที่มีค่าการซึมผ่าน (permeability) ต่ำ จะมีแนวโน้มที่ทำให้เมมเบรนเสียเร็วกว่าเมมเบรนที่มีค่าการซึมผ่านสูง

#### Composite membrane ชนิดต่างๆ ได้แก่

#### 2.11.2 Composite membrane system CM-VC ประกอบด้วย 2 ส่วน คือ

2.11.2.1. ส่วนที่จะฉาบบน substrate ซึ่งเป็นการผสมแบบต่างๆ ของโมโนเมอร์ และโพลิเมอร์ ซึ่งได้แก่ VBC, 4-VP, DMAEMA และ linear polymer ของมัน

2.11.2.2. ส่วน substrate จะถูกเตรียมโดยใช้การ amination PVC ชนิด commercial ขนาดประมาณ 2 ม.ม. กับ Tetraethylene pentanine (TEPA) ที่อุณหภูมิสูง จนเป็นแผ่นฟิล์มสีอำพัน มีรูพรุน แต่มีความแข็งแรง ซึ่งจะประกอบด้วย primary และ secondary ของ amino group และ group ซึ่งไม่มีปฏิกิริยาก็คือ chloro group

ฟิล์ม substrate จะมีคุณสมบัติดังต่อไปนี้

weak base IEC 3.5-4.5 meq/dgr

water content 35-45%

Fe<sup>3+</sup> transfer, P<sub>Fe</sub><sup>+</sup> 2-10 mg Fe/mF

Electrical resistivity R<sub>P</sub><sup>J</sup> (in 1N HCl) .010-.020 -Cm<sup>2</sup>

แต่ก่อนที่จะใช้ โพลีเมอร์ ฉาบบน substrate, substrate จะต้องนำมาทำวิธีใดวิธีหนึ่งก่อน คือ ทำให้อิ่มตัวใน propylene glycol หรือใน FeCl<sub>3</sub> ร้อนจนเป็นแผ่นแข็งแน่น

ซึ่งการทำเช่นนี้เพื่อป้องกัน การแห้งเกินไปของฟิล์มและป้องกันการหดตัวของแผ่นฟิล์ม ในระหว่างการให้ความร้อน และป้องกันมิให้เกิดการแพร่กระจายของโมโนเมอร์และ โพลีเมอร์ เข้าไปในส่วนต่างๆ ของเนื้อฟิล์ม

ส่วนมากการทำผิวของ composite membrane จะทำโดยการพ่นสารละลายไปบน substrate ซึ่งสารละลายที่จะใช้พ่นจะมีความเข้มข้นอยู่ในช่วงระหว่าง 1.5-5.5% แล้วผึ่งไว้ที่อุณหภูมิห้อง จะทำให้ฟิล์มบางๆ ของโมโนเมอร์และโพลีเมอร์ (reactive monomer and polymer) บนผิวหน้าของ substrate

กระบวนการเกิดโพลีเมอร์ (polymerization) จะเกิดขึ้นบนผิวหน้าของ substrate ในขณะที่ตัวทำละลาย (solvent) ระเหยไป โดยส่วนที่ฉาบอยู่คือพวกโมโนเมอร์จะทำปฏิกิริยากันเอง และทำปฏิกิริยากับ Chloro group และ amino group ที่มีอยู่ใน substrate ด้วย เพื่อที่จะสร้างเป็นผิวหน้าที่เป็นโพลีเมอร์อย่างสม่ำเสมอ และยึดติดกับ substrate ด้วย

สำหรับการผึ่งผิวหน้าให้แห้ง บริเวณที่ฉาบไว้จะถูกความร้อนซึ่งถ้าใช้ตะเกียงหรือหลอดไฟในระยะเวลาสั้นๆ จะช่วยให้เกิดโพลีเมอร์ได้อย่างสมบูรณ์ ทั้งของ vinyl group ที่ไม่มีปฏิกิริยา ของ amino และ chloro group ด้วย (unreacted vinyl, amino and chloro group)

โดยทั่วไป การฉาบและใช้ความร้อนช่วยจะมีประมาณ 2-3 แบบที่เกิดประสิทธิภาพ (ดังในตารางที่ 4)

การผสม โมโนเมอร์และโพลิเมอร์ รวมกันในการทำ composite membrane จะทำให้ได้ selectivity ดีขึ้น และมีความต้านทานต่อกระแสไฟฟ้าต่ำกว่า 1.0 โอห์ม-ซ.ม<sup>2</sup> (ดังตารางที่ 4) โดยผสมกันดังนี้

1. Poly VBC + DMAEMA monomer
2. Poly VBC + 4 VP monomer
3. DMAEMA + VBC monomer
4. 4 VP + VBC monomer

Composite membrane ตามตารางที่ 4 เตรียมได้จากการจุ่ม substrate ที่ลมน้ำหนึ่งลงใน aqueous solution ของ VBC-DMAEMA dimer และ DMAEMA monomer สารละลายที่จะเป็นตัวมาจุ่ม จะมีความหนืดสูง 300 cps โดยการจุ่มเพียงครั้งเดียว สามารถจะให้ selectivity ที่ดีได้ แต่ในสารละลายที่มีความหนืดต่ำ 6 cps อาจต้องจุ่มถึง 4 ครั้ง จึงจะทำให้มีการถ่ายโอน  $Fe^{3+}$  ในปริมาณที่ต่ำพอ

ส่วนใหญ่ ของ composite membrane ในระบบ CM-VC นี้จะทำให้มีการถ่ายโอน  $Fe^{3+}$  (transfer) ได้คงที่พอสมควร ซึ่งแสดงว่าการจุ่มแบบนี้ ส่วนที่จุ่มหรือที่จุ่มจะถูกล้างอย่างแข็งแรง และยึดได้ทนนานกับ substrate ของมัน

Composite membrane แบบนี้ ขนาดใหญ่ที่สุดที่เตรียมขึ้นมาประมาณ 100 ตารางเซนติเมตร (10 x 10 ซม.) และคาดว่าจะยังสามารถขยายได้อีก

### 2.11.3. Composite membrane system CM-MR

ประกอบด้วย 2 ส่วนคือ

2.10.3.1. ส่วนที่จะจุ่มบน substrate ซึ่งจะประกอบด้วย anion selective polymer

วิธีการเตรียมสารที่จะจุ่มเพื่อสร้าง composite membrane ที่มีประสิทธิภาพ โดยมีการถ่ายโอนของ  $Fe^{3+}$  ต่ำเพียงพอ จะมีอยู่เพียง 1 วิธี (ตารางที่ 6) นั่นคือ สารที่จุ่มทำโดยใช้สารละลายเจือจางของ poly VBC และ 4VP monomer ซึ่งจะให้ composite membrane ที่มีค่าการถ่ายโอนของ  $Fe^{3+}$

ตารางที่ 4

คุณสมบัติของสารเคลือบ CM-VC

Coating Composition	Substrate Pretreatment	Application	Composite Properties		Comment
			Fe <sup>+3</sup> Transfer P+Fe (mg Fe/m F)	Resistivity R <sub>p</sub> (Ω-cm <sup>2</sup> )	
None	Substrate Only	None	2.0 - 10.0	0.10-0.21	Porous film - High Fe <sup>+3</sup> transfer low resistivity.
1. Poly-VBC, DMAEMA	Saturated in Propylene	Spray with low solids solution IR Lamp cure	0.04 - 0.05	0.38-0.45	Good reproducibility - scaled up to 100 cm <sup>2</sup> area.
2. Poly-VBC, 4VP	Saturated in Propylene Glycol	Spray with low solids solution IR lamp cure	0.017 - 0.078	0.59-0.97	Fair Reproducibility - Scaled up to 100 cm <sup>2</sup> area.
* 3. DMAEMA, VBC	Hardened in Hot FeCl <sub>3</sub>	Dip coating in high solids solution oven cure	0.025 - 0.067	0.85-0.98	Low to high viscosity solutions effective. CDIL-A5 formulation.
4. 4VP, VBC	Saturated in Propylene Glycol	Spray coating with low solids solution IR lamp cure	0.054	0.45	Promising composite CP4L-A2 formulation.

\* See Table 3

## ตารางที่ 5

สรุป-เมมเบรนผสมระบบต่าง ๆ

Coating Systems	S u b s t r a t e s		Microporous PVC Sheet
	PVC Film	Macroreticular Anion Membrane	
a) Poly VBC	NE	B	B
b) Poly VBC, DMAEMA	A	NE	-
c) Poly VBC, VBC, DMAEMA	-	NE	-
d) Poly VBC, VBC, 4VP	-	NE	-
e) Poly VBC, Poly DMAEMA	NE	B	NE
f) Poly VBC, 4VP	A	B	B
g) Poly VBC, Poly 4VP	NE	NE	NE
h) Poly DMAEMA	-	NE	NE
i) Poly DMAEMA, VBC	-	NE	NE
j) Poly 4VP	NE	NE	NE
k) Poly 4VP VBC	NE	NE	NE
l) DMAEMA, VBC	A	B	-
m) 4VP, VBC	A	-	-

## Key:

A = Good Properties, Reproducible  
 B = Shows Promise, Fair Reproducibility  
 NE = Not Effective

ตารางที่ 6

แผนปฏิบัติการวิจัย CM-MR

Coating Composition	Application	Post-Treatment of Composite	Composite Properties		Comment
			Fe <sup>+3</sup> Transfer P <sup>+</sup> Fe (mg Fe/mP)	Resistivity R <sub>p</sub> <sup>J</sup> ( $\Omega$ -cm <sup>2</sup> )	
None	None	Substrate Only	2.0	0.97	High Porosity Resin
Poly-VBC	Dip coating with dilute solution	Soaked in TEPA	0.25 - 0.48	0.78 - 0.81	Reproducibility fair selectivity improvement by additional coating
	Spray coating with dilute solution	None	0.33	0.83	Same as above
Poly-VBC, 4VP	Spray coating with dilute solution	None	0.020-0.028	0.77	Good selectivity, poor reproducibility
DAMEMA, VBC	Spray coating with dilute solution	None	0.55 - 0.59	0.71 - 0.73	Promising, improvement in selectivity by additional coatings

ประมาณ 0.020-0.028 mg Fe/ m F และความต้านทาน  $R_p^J = 0.77$  โอห์ม - ซม.<sup>2</sup>

การเตรียมสารสำหรับฉาบ ที่คาดว่าจะมีประสิทธิภาพมี

อีก 2 วิธีคือ

1) จุ่มในสารละลายเจือจาง poly VBC แล้วแช่ composite membrane ใน TEPA เพื่อเพิ่มปริมาณ amine ในส่วนผิวของ component

2) พ่น DMAEMA และ VBC monomer



2.11.3.2 ส่วน substrate จะเป็น anion macroreticular membrane ซึ่งก็คือ macroreticular resin ที่มีลักษณะเกาะกันอยู่ต่างๆ แบบร่างแห

วิธีการเตรียม ทำโดยการทำให้เป็นโพลิเมอร์จาก

โมโนเมอร์ในตัวทำละลายที่มีการละลายต่ำ การแยกตัวระหว่างตัวโพลิเมอร์และตัวทำละลาย ในระหว่างการเกิดโพลิเมอร์ จะเกิดเป็นช่องว่าง (รู) โดยมีเส้นผ่าศูนย์กลางของช่องที่ต่างกันประมาณ 500-1000 Å

ส่วน Anion macroreticular membrane ใต้จากการทดลองใช้แผ่นมาตรฐานเป็น substrate (Modacrylic) และจากการศึกษาแผ่น macroreticular ซึ่งมี  $-CH_2Cl$  groups อยู่ด้วย แล้วนำไปทำปฏิกิริยากับ amine ต่างๆ เพื่อสังเกตผลของ amine ต่างชนิดกันที่มีต่อระบบนั้น Amine ที่ใช้ ได้แก่ Tetraethylenepentamine, Diethylenetriamine, Trimethylamine

Composite membrane กลุ่มนี้ (ดูตารางที่ 7)

เตรียมโดยการฉาบด้วยสารละลายที่เป็น CDIL-A 5 (VBC-DMAEMA) บนแผ่น macroreticular ที่ไม่มีปฏิกิริยาและแต่ละแผ่นมี  $-CH_2Cl$  group อยู่ด้วย สารละลายที่มีอายุ 5 วัน นี้จะมีความหนืดประมาณ 100 cps ขณะที่ฉาบบนแผ่นนั้น แต่หลังจากทำปฏิกิริยากับ 1 N HCl จะปรากฏว่าการซึมผ่าน (permeability) ลดลง พร้อมกับความต้านทานเพิ่มขึ้นอย่างมาก

ตารางที่ 7

เมมเบรนผสมที่เตรียมจากแอนไฮออน แมคโครเร็กติคูลาร์

<u>Amine Reactant</u>	<u>Standard Fabric</u>		<u>I.E.C. Capacity (meq/dgr)</u>
	<u>Thickness</u>	<u>Water Content</u>	
TEPA	0.050 cm	57.2 %	2.10
DETA	0.053 cm	57.2 %	2.70
TMA	0.050 cm	60.0 %	1.91
	<u>Thin Fabric</u>		
TEPA	0.037 cm	54.4 %	1.95
DETA	0.037 cm	56.7 %	2.38
TMA	0.034 cm	58.0 %	1.87

ศูนย์วิทยุทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



CDIL-A 5	1 N HCl	mg / m F
macroreticular	ความต้านทาน	การซึมผ่านของ $Fe^{3+}$
22 mil Modacrylic	0.85 โอห์ม - ซม. <sup>2</sup>	0.136-0.141
Thin Fabric	10.1 โอห์ม - ซม. <sup>2</sup>	0.002-0.010

จากการศึกษา macroreticular composite membrane พบว่ามีสิ่งที่สำคัญ  
2 เรื่องคือ

1) composite membrane ที่ใช้ในตอนต้น มักจะสูญเสีย selectivity เพราะพื้นผิวของฟิล์มสูญเสียแรงยึดเหนี่ยวกับ substrate และถูกขจัดออกไป

2) แผ่นฟิล์มที่หนามักจะอุกครุของเมมเบรน ทำให้เกิดความต้านทานมากเกินไป

การผลิต composite membrane ที่มีประสิทธิภาพ จะต้องมีการใช้ anion film ที่บางมากและมีแรงยึดเหนี่ยวกับ substrate ของมันสูงเป็นพิเศษ

#### 2.11.4 Composite membrane system CM-MPV

Composite membrane ชนิดนี้ สารที่จะใช้เป็น substrate จะเป็นแผ่นกรองที่ทำจาก PVC ที่มีรูพรุนเล็กมาก (microporous PVC filter sheet) ซึ่งมีความหนา 2.0 มม. และขนาดของรู 0.1  $\mu\text{m}$  แผ่นฟิล์มที่ยังไม่มีปฏิกิริยานี้ (unreacted) จะมีการถ่ายโอน  $Fe^{3+}$  สูงมาก (28 mg  $Fe^{3+}$ /mF) ที่ความต้านทาน 0.71 โอห์ม-ซ.ม.<sup>2</sup>

ส่วนสารที่จะมาจาดบน substrate จะมี 2 แบบที่อาจจะลดการสูญเสีย  $Fe^{3+}$  ลงไปได้มากเหลือเพียง 1 mg  $Fe$ /mF ได้แก่

- 1) ใช้ฟิล์มของ poly VBC ซึ่งมี triethylphosphate อยู่ด้วย
- 2) โดยการพัน poly VBC และ 4-VP monomer

ข้อเสียของระบบนี้ ที่สำคัญคือ ไม่สามารถทำให้ได้ selectivity

ที่ต่ำพอ

#### 2.11.5 ผลของการเปลี่ยนแปลงขนาดของรูพรุนภายในเมมเบรน

ปัญหาหลักใน ริดอกซ์เซลล์ที่พบอยู่เสมอ ก็คือ ความต้านทานภายในเซลล์ ไม่นิ่งที่ โดยจะมีการเพิ่มขึ้นอย่างมาก และ อย่างสม่ำเสมอ ความต้านทานที่เพิ่มขึ้นนี้ ส่วนใหญ่เกิดจากการอุดตันของบริเวณที่เกิดการแลกเปลี่ยนไอออน เนื่องจากมี complex anion  $FeCl_4^-$  และ  $FeCl_6^{3-}$  มาจับอยู่ ซึ่งได้มีการทดลองโดยให้เมมเบรนสัมผัสกับ  $FeCl_3/HCl$  จะเห็นการเพิ่มความต้านทานของเซลล์ ดังตารางที่ 9

เมมเบรนที่มี selectivity น้อย และมีรูพรุนมาก จะมีความต้านทานคงที่มากกว่า เมมเบรนที่มี selectivity มาก และมีรูพรุนน้อย ทั้งนี้เนื่องจากการแพร่ (diffusion) ของอิเล็กโทรไลต์ โดยการแพร่ของ  $H^+$  และ  $Cl^-$  เข้าไปในรูพรุนของเรซิน ซึ่งมีผลให้เกิดการนำไฟฟ้า (electrical conductance) และนั่นก็คือ การลดความต้านทานของเซลล์ ในกรณีนี้ความต้านทานของเซลล์จะคงที่ได้โดยการที่ต้องเสีย High cross-mixing ของ cation กับ เหล็ก และโครเมียมในเซลล์

ศูนย์วิทยพัชยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 8

ความต้านทานของเมมเบรนใน 2 M FeCl<sub>3</sub>

Membrane Resistivity, R<sub>p</sub><sup>C</sup> (Ω-cm<sup>2</sup>)

Membrane	Treatment	Normality of HCl in Test Solution							
		0.5N	1.0N	2.0N	3.0N	4.0N	5.0N	6.0N	
AZL-B7 (Anion)	I	5.8	3.0	2.6	2.1	2.0	2.2	2.9	
	II	25.3	43.1	57.8	65.2	43.1	67.7	70.1	
	III	62.7	68.0	73.8	73.2	80.0	65.2	59.7	
	IV	8.9	7.6	4.4	3.2	2.4	3.0	3.3	
CP4L-A2N (Anion)	I	2.9	2.5	2.1	1.4	1.3	1.6	1.7	
	II	17.3	57.6	67.7	62.1	54.7	57.4	52.9	
	III	43.7	66.4	73.8	83.6	59.0	27-74	26-74	
	IV	3.1	2.6	1.8	1.4	1.3	1.0	1.2	
CDIL-A5N (Anion)	I	3.8	2.2	1.4	1.1	1.1	1.1	1.0	
	II	10.6	20.1	44.3	94.7	54.8	38.1	59.0	
103QZL-s (Anion)	I	4.5	2.9	1.5	1.3	1.2	1.2	1.1	
	II	8.2	7.3	6.5	5.5	5.4	4.4	4.2	
61CZL (Cation)	I	1.0	1.0	0.9	0.9	0.8	0.8	0.8	
	II	7.4	4.3	2.8	2.3	1.8	1.5	1.4	
	III	6.6	4.0	2.4	2.2	2.0	1.5	2.0	

Resistance of membrane samples measured directly on removal from test solution by means of contact probes an A.C. resistance bridge at 1000HZ. Contact probe area = 0.123 cm<sup>2</sup>.

## ตารางที่ 9

คุณสมบัติของเมมเบรนชนิดต่างๆ

Membrane	f <sub>NP</sub>	IEC (meq/dgr)		H <sub>2</sub> O Content %	Film Thickness (mm)		Resistivity R <sub>J</sub> <sup>P</sup> in 1.0 N HCl (-cm <sup>2</sup> )		Fe <sup>+3</sup> Transfer, PFe (mg Fe/mF x 10 <sup>-3</sup> )	
		Total	Strong Weak		A	B	A	B	A	B
A3L-B7	0.25	3.40	--	32.0	0.60	--	6.45	--	1-2	--
A3L-B7N	0.35	3.45	--	39.0	0.60	--	4.16	--	40-140	--
CDIL-A5	0.25	4.15	2.18	31.0	0.60	0.12	4.19	2.50	5-8	5-8
CDIL-A5N	0.35	4.38	2.03	41.6	0.60	0.12	2.95	1.77	5-7	110
CDIL-A5P	0.40	4.52	2.05	43.9	0.60	0.12	2.62	1.10	33-38	220
CDIL-A5Q	0.50	3.94	1.88	43.3	0.60	0.12	2.37	1.21	53-61	230
CP4L-A2	0.25	5.30	2.94	31.8	--	0.25	--	2.15	--	4-8
CP4L-A2N	0.35	5.89	--	32.9	0.60	0.18	3.34	2.67	4	30-34
CP4L-A2P	0.40	5.69	2.78	38.6	0.60	0.18	2.66	2.04	14-18	36-57
CP4L-A2Q	0.50	5.35	2.38	47.7	0.60	--	1.58	--	250	--

Key: f<sub>NP</sub> = fraction of non-polymer solvent in monomer solution.

A = 22 mil modacrylic fabric

B = Modacrylic fabric backing M100

A3L-B7 = Copolymer divinylbenzene and 2-vinylpyridine

CDIL-A5 = Copolymer vinylbenzyl chloride and dimethylaminoethyl methacrylate

CP4L-A2 = Copolymer vinylbenzyl chloride and 4-vinylpyridine

คำย่อที่ใช้



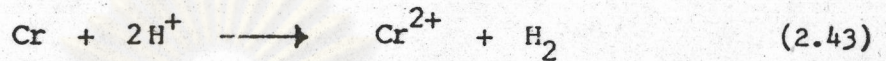
VBC	- Vinylbenzylchloride	
DMAEMA	- Dimethylaminoethylmethacrylate	
4-VP	- 4-Vinylpyridine	
2-VP	- 2-Vinylpyridine	
CDIL	- Candidate Membrane System - Copolymer of VBC and DMAEMA	
A3L	- Candidate Membrane System - Copolymer of 2-VP and DVB	
$R_1^J$	- Area resistance by liquid junction method	(ohm-cm <sup>2</sup> )
$R_1^C$	- Area resistance by contact probe method	(ohm-cm <sup>2</sup> )
$P_{Fe}^+$	- Permeation factor for Fe in the charging mode	(mg Fe/mF)
mF	- millifaraday	(96.5 x 10 <sup>3</sup> ma-sec)
IEC	- Ion exchange capacity	(meq/gram dry resin)

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

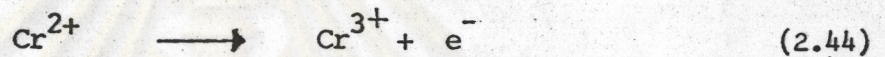
## 2.12 สารละลายสำหรับพลังงานเคมี (8)

สารละลายที่ใช้ในรีดอกซ์เซลล์มี 2 ชนิดคือ สารละลายแอนไอคและสารละลายแคโทด

2.12.1. สารละลายแอนไอคที่ใช้คือ สารละลายโครเมียม (II) คลอไรด์ ซึ่งมีไอออน  $\text{Cr}^{2+}$  ซึ่งสารละลายชนิดนี้เตรียมได้จากปฏิกิริยาระหว่างผงโครเมียมกับกรดเกลือเจือจาง<sup>(5)</sup>



จะให้สารละลายสีน้ำเงินของ  $\text{CrCl}_2$  แต่ภายหลังเกิดปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์ สารละลายที่ได้จริงๆ มักจะมี  $\text{Cr}^{3+}$  ( $\text{CrCl}_3$ ) ปนอยู่มากทั้งนี้เพราะ  $\text{Cr}^{2+}$  ที่เกิดขึ้นจะถูกออกซิไดส์ในสารละลายที่มีน้ำเป็นองค์ประกอบ ให้ออกซิเจนจากอากาศอย่างรวดเร็ว

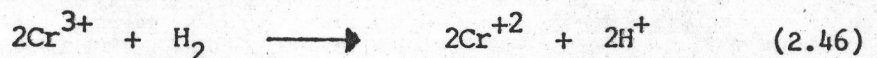


ซึ่งจะให้สารละลายสีเขียวของ  $\text{CrCl}_3$  นอกจากนี้โครมัสไอออน ( $\text{Cr}^{2+}$ ) ยังถูกออกซิไดส์ด้วยไฮโดรเจนไอออน ( $\text{H}^+$ ) ด้วย แต่ในกรณีหลังนี้เกิดได้ช้ากว่า ฉะนั้นในทางปฏิบัติจึงใช้วิธีรีดิวซ์สารละลายด้วยสังกะสี หรือรีดิวซ์สารละลายด้วยกระแสไฟฟ้า จนกระทั่งสารละลายสีเขียวของ  $\text{CrCl}_3$  กลายเป็นสารละลายสีน้ำเงินของ  $\text{CrCl}_2$  แล้วจึงเก็บสารละลายไว้ไม่ให้ถูกกับอากาศ แต่อย่างไรก็ตามสารละลายที่นำไปใช้ย่อมมี  $\text{CrCl}_3$  ปนอยู่ด้วยเสมอ

การเตรียม  $\text{CrCl}_2$  สามารถเตรียมได้อีกวิธีหนึ่ง โดยปฏิกิริยา



จะเห็นได้ว่าไดโครเมทไอออน ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) จากโซเดียมหรือโปแตสเซียมไดโครเมท จะเป็นตัวออกซิไดส์ที่แรงในสารละลายกรดเกลือเจือจาง ทำให้  $\text{H}_2\text{O}_2$  ถูกออกซิไดส์ได้  $\text{O}_2$  และจะเกิด  $\text{Cr}^{3+}$  และถ้าปฏิกิริยาสมบูรณ์แล้ว เติมขึ้นหรือผงสังกะสีลงในสารละลายซึ่งมีสภาพกรด  $\text{Cr}^{3+}$  จะถูกรีดิวซ์ด้วย  $\text{H}_2$  (เกิดจากปฏิกิริยาระหว่างสังกะสีกับกรด) ดังสมการ



ผลจะได้โครมิลคลอไรด์ ( $\text{CrCl}_2$ ) ซึ่งเสื่อมสภาพได้เร็วถ้าจะเตรียมสารประกอบโดยไม่ผ่านสารละลาย จึงต้องใช้ปฏิกิริยาระหว่างก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ กับผงโครเมียม ที่อุณหภูมิ  $700^\circ\text{C}$  และเก็บผลึกโดยไม่ให้ออกกับอากาศ

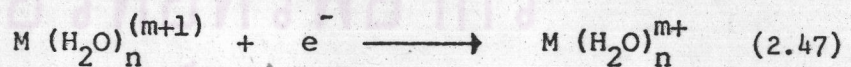
2.12.2. สารละลายแคโทดที่ใช้คือ สารละลายเหล็ก (III) คลอไรด์ ( $\text{FeCl}_3$ ) ซึ่งมี  $\text{Fe}^{3+}$  อยู่ในสารละลาย  $\text{FeCl}_3$  เป็นสารที่มีความเสถียรจึงเก็บไว้ได้นาน และมีชายทั่วไป ผลึกของสารชนิดนี้ละลายในน้ำได้ง่าย จึงไม่มีปัญหาในด้านการเตรียมสารละลาย

เนื่องจากความเข้มข้นของสารละลายมีผลต่อแรงเคลื่อนไฟฟ้าของเซลล์ด้วย ดังนั้นทั้งสารละลายแอโนด และแคโทดที่นำมาใช้ในรีดอกซ์เซลล์ต้องมีความเข้มข้นพอเหมาะ กับปริมาณกระแสไฟฟ้าที่ต้องการให้เซลล์ผลิตขึ้น

### 2.13 ไอออนเชิงซ้อนในสารละลาย (complex ions)

ไอออนของโลหะในกลุ่มโลหะทรานซิชัน (transition element) ส่วนมากเมื่ออยู่ในสารละลายที่มีน้ำเป็นองค์ประกอบ ไอออนจะถูกไฮเดรตด้วยโมเลกุลของน้ำ กลายเป็นไอออนเชิงซ้อนได้หลายแบบ

สำหรับการเขียนสมการ  $\text{Fe}^{3+} + e^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$  เขียนขึ้นเพื่อให้เข้าใจง่าย ๆ ถึงการเปลี่ยนแปลงสถานะออกซิเดชัน (oxidation state) เท่านั้น แต่ไอออนที่แท้จริงมีหลายแบบ ฉะนั้นถ้าจะเขียนในรูปของสมการที่ไอออนถูกไฮเดรตแล้วจะเขียนได้ดังนี้



ไฮเดรตไอออน (หรือ solvated species) จะประกอบด้วยโมเลกุลของน้ำจำนวนมาก หรือน้อยขึ้นอยู่กับธรรมชาติของไอออนนั้นๆ ซึ่งโมเลกุลของน้ำที่ล้อมรอบไอออนจะมีผลต่อ mobility ของไอออนในสารละลายและมีผลโดยตรงต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ที่อิเล็กโทรดของเซลล์ด้วย

## 2.14 อิเล็กโทรด (Electrode)

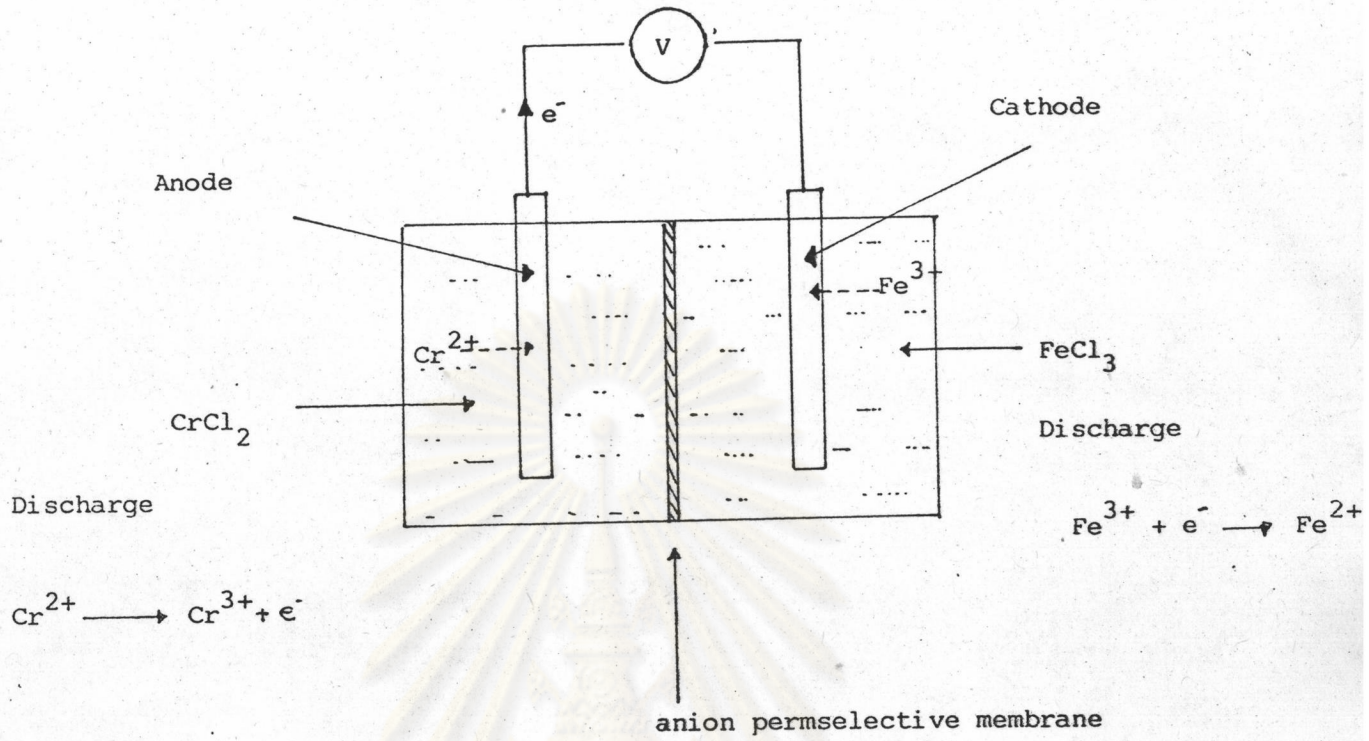
อิเล็กโทรดของเซลล์เป็นองค์ประกอบที่สำคัญอย่างหนึ่งสำหรับรีดอกซ์เซลล์ โดยแบ่งเป็น ขั้วบวก (anode) และขั้วลบ (cathode) ซึ่งมีหน้าที่หลักคือ ขั้วบวกจะเป็นขั้วสำหรับให้ ไอออนลบ (anion) เคลื่อนที่เข้ามาและให้อิเล็กตรอนแก่ขั้วบวกนั้น ส่วนขั้วลบจะเป็นขั้วสำหรับให้ไอออนบวก (cation) เคลื่อนที่เข้ามา และรับอิเล็กตรอนจากขั้วลบนั้น โดยทั่วไปอิเล็กโทรดที่ใช้ในทางอิเล็กโทรลิซิสต้องมีคุณสมบัติคงทนต่อการผุกร่อน ซึ่งโลหะที่มีคุณสมบัติเช่นนี้มีเพียงชนิดเดียวคือ แพลตตินัม หรือโลหะอื่นที่เคลือบด้วยแพลตตินัม นอกจากนี้ให้ แก่ กราไฟต์ ซึ่งนอกจากจะทนต่อการผุกร่อนแล้วยังมีราคาถูกด้วย

อิเล็กโทรดที่จุ่มอยู่ในสารละลายต้องให้ผิวสัมผัสกับสารละลายมากที่สุด เพื่อให้ไอออนมีโอกาสเกิดปฏิกิริยาได้มาก ซึ่งจะทำให้ได้กระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้น

## 2.15. ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่อิเล็กโทรดขณะมีสารละลายอยู่ในเซลล์

เมื่อมีสารละลายแวนาเดียม และสารละลายแคโทดอยู่ในรีดอกซ์ ซึ่งมี anion permselective membrane กันอยู่ จะเกิดความต่าง Oxidation potential ระหว่างสารละลายทั้งสองนั้น ซึ่งด้านนำลวดตัวนำมาต่อระหว่างอิเล็กโทรดที่จุ่มอยู่ในสารละลาย จะเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ กล่าวคือ  $\text{Cr}^{2+}$  จะเคลื่อนเข้ามาหาขั้วบวก (anode) และให้อิเล็กตรอนแก่ขั้วบวกนั้น ( $\text{Cr}^{2+}$  กลายเป็น  $\text{Cr}^{3+}$ ) อิเล็กตรอนนี้จะไหลผ่านลวดตัวนำไปยังขั้วลบ (cathode) ที่จุ่มอยู่ในสารละลาย  $\text{Fe}^{3+}$  ซึ่งจะรีดิวซ์  $\text{Fe}^{3+}$  ให้กลายเป็น  $\text{Fe}^{2+}$  ถ้าอัตราการไหลของสารละลายเข้ามาสู่เซลล์และออกจากเซลล์คงที่ กระแสไฟฟ้าที่ได้ย่อมคงที่ด้วย และในระหว่างที่เซลล์จ่ายไฟฟ้าผ่านวงจรภายนอก คลอไรด์ไอออน ( $\text{Cl}^-$ ) จะผ่านเมมเบรนจากสารละลาย  $\text{Fe}^{3+}$  ไปยังสารละลาย  $\text{Cr}^{2+}$  และจะมีทิศทางตรงกันข้ามเมื่อสารละลายถูกรีชาร์จ





รูป 2.12 ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่อิเล็กโทรด

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## 2.16 การวิเคราะห์ธาตุด้วยวิธีเรืองรังสีเอ็กซ์

ในปัจจุบันการวิเคราะห์ธาตุทั้งการวิเคราะห์คุณภาพ (qualitative analysis) และการวิเคราะห์ปริมาณ (quantitative analysis) มีหลายวิธีและส่วนใหญ่เป็นวิธีที่อาศัยเทคนิคทางเครื่องมือเข้ามาช่วย ซึ่งเรียกว่า "Instrumental Methods of Analysis" เป็นต้นว่าวิธีอะตอมมิก แอ็บซอร์ปชัน (atomic absorption) เทคนิคนิวตรอนแอคทีเวชัน (neutron activation technique) วิธีอีมิสชัน สเปกโตรสโกปี (emission spectroscopy) และวิธีวิเคราะห์ด้วยการเรืองรังสีเอ็กซ์ วิธีวิเคราะห์ต่าง ๆ เหล่านี้มีความไว (sensitivity) ในการวิเคราะห์สูง มีความสะดวก รวดเร็ว และมีความเที่ยง (precision) มาก การใช้เทคนิคการวิเคราะห์และการปรับเทียบ (calibration) ที่ถูกต้อง เหมาะสมจะทำให้ผลการวิเคราะห์มีความถูกต้อง (accuracy) มาก ในระยะหลังนี้ไมโครคอมพิวเตอร์ (microcomputer) ได้มีบทบาทเข้ามาช่วยเหลือในการเก็บข้อมูล การปรับเทียบ ตลอดจนการคำนวณ ทำให้การวิเคราะห์สะดวก รวดเร็วมากยิ่งขึ้น อย่างไรก็ตามวิธีวิเคราะห์แต่ละวิธีก็มีข้อจำกัด ข้อดี ข้อเสียต่าง ๆ กัน

การวิเคราะห์ธาตุด้วยวิธีเรืองรังสีเอ็กซ์ สามารถวิเคราะห์ธาตุได้ทุกธาตุ ตั้งแต่ธาตุที่มีเลขอะตอม (atomic number) เท่ากับ 9 คือ ฟลูออรีน (fluorine, F) ขึ้นไป เป็นวิธีที่ใช้กันแพร่หลายมานานในอุตสาหกรรมที่เกี่ยวข้องกับการผลิตโลหะ การหล่อโลหะ และการวิเคราะห์แร่

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย