5

การศึกษาเบื้องต้นของระบบการเก็บพลังงานรีดอกซ์

นางสมหญิง คุณานพรัฒน์

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
ภาควิชานิวเคลียร์เทคโนโลยี
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
พ.ศ. 2530

ISBN 974-567-893-7

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

012983

012983

I 17791145

PRELIMINARY STUDY OF REDOX ENERGY STORAGE SYSTEM

Mrs. Somying Kunanopparat

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Engineering

Department of Nuclear Technology

Graduate School

Chulalongkorn University

1987

ISBN 974-567-893-7

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การศึกษาเบื้องต้นของระบบการเก็บพลังงานรีดอกซ์
โดย	นางสมหญิง คุณานพรัฒน์
ภาควิชา	นิวเคลียร์เทคโนโลยี
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ชยากริต ศิริอุปถัมภ์

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญามหาบัณฑิต

.....คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย
(ศาสตราจารย์ ดร. ถาวร วัชราภัย)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร. ธัชชัย สุมิตร)

.....อาจารย์ที่ปรึกษา
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ชยากริต ศิริอุปถัมภ์)

.....กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์สุวิทย์ ปุณณชัยยะ)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

หัวข้อวิทยานิพนธ์ การศึกษาเบื้องต้นของระบบการเก็บพลังงานรีดอกซ์

ชื่อนิสิต นางสมหมิง คุณานพรัตน์

อาจารย์ที่ปรึกษา ผู้ช่วยศาสตราจารย์ชยากริต ศิริอุปถัมภ์

ภาควิชา นิวเคลียร์เทคโนโลยี

ปีการศึกษา 2529

สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อ

การวิจัยนี้เป็นการศึกษาถึงระบบการเก็บสะสมพลังงานรีดอกซ์ โดยทำการศึกษาวิจัยเกี่ยวกับการเตรียมเมมเบรน การเตรียมสารละลายสำหรับสะสมพลังงานและขนาดรูปร่างของอิเล็กโทรด พบว่า การเตรียมเมมเบรนโดยการนำหมู่อะมิโนเข้าในโมเลกุลของ พี.วี.ซี. ขนาดความหนาแผ่น พี.วี.ซี 1 ม.ม. ด้วยสารผสมระหว่างเฮกซาเมท-ธีลีนไดเอมีน กับ คลอโรเบนซีน ที่อุณหภูมิ 60°-70° ซ นานประมาณ 6-7 ชั่วโมง แล้วล้างด้วยเมธานอล และทำปฏิกริยากับกรดไฮโดรคลอริก 1 นอร์มอล และ 0.001 นอร์มอล ตามลำดับ จะให้เมมเบรนที่มีคุณภาพใช้งานได้ดีพอสมควร

สำหรับสารละลายสะสมพลังงาน พบว่า วิธีการเตรียม โครมัสคลอไรด์ ที่ดีคือ ใช้ผงโครเมียมทำปฏิกริยากับกรดไฮโดรคลอริก เจือจางในภาชนะปิด ส่วนสารละลายเฟอริกคลอไรด์ สามารถเตรียมได้โดยตรงจากเฟอริกคลอไรด์ ที่มีขายในท้องตลาด ความเข้มข้นของสารละลายทั้งสองชนิดที่เหมาะสม คือ ประมาณ 6 โมลาร์

สำหรับอิเล็กโทรด พบว่า อิเล็กโทรดที่ทำด้วยกราไฟต์ ชนิดที่ใช้ทำแบตเตอรี่ มีความบริสุทธิ์เพียงพอ และพื้นที่ผิวของอิเล็กโทรดที่สัมผัสกับสารละลายสำหรับสะสมพลังงานจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับกระแสและความต่างศักย์ที่ได้จากรีดอกซ์เซลล์

Thesis Title PRELIMINARY STUDY OF REDOX ENERGY STORAGE SYSTEM

Name Mrs. Somying Kunanopparat

Thesis Advisor Assistant Professor Chyagrit Siri-Upathum

Department Nuclear Technology

Academic Year 1986

ABSTRACT

Redox energy storage, $CrCl_2/FeCl_3$ system was studied. The study was concentrated on membrane fabrication, electrolyte solutions preparation, effects of shape and size of graphite electrode. It was found in the experiment that the fabrication of membrane by aminating polyvinyl chloride (PVC) with a mixture of hexamethylene diamine and chlorobenzene was effective, the optimum thickness of PVC sheet was 1.0 mm. Amination was done for 6-7 hours at 60°C-70°C then the product was washed with methanol and subsequently treated with 1 N HCl and 0.001 N HCl.

As for electrolyte solution, it was found that the freshly prepared $CrCl_2$ from dissolution of chromium powder with HCl in air tight container was the easiest mean. $FeCl_3$ solution can be prepared directly from purchased $FeCl_3$ gravel. The optimum concentration of both electrolytes were 6 M.

Graphite electrode battery grade was found to work well with the larger the surface area of the electrode exposed to the electrolyte the higher the electric current and the potential were obtained from the redox cell.

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. ธัชชัย สุมิตร หัวหน้าภาควิชานิวเคลียร์เทคโนโลยี ที่ท่านกรุณาให้การสนับสนุนในการวิจัยเรื่องนี้มาโดยตลอด และขอขอบพระคุณ ศาสตราจารย์สุวรรณ์ แสงเพ็ชร์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ศิริวัฒนา ไทรสมบูรณ์ ที่ริเริ่มและสนับสนุนให้มีการวิจัยเรื่องนี้ขึ้น

ขอขอบพระคุณอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ชยากริต ศิริอุปถัมภ์ ที่ได้กรุณาแนะแนวทาง สนับสนุน แก้ปัญหา ตลอดจนให้คำปรึกษาในด้านวิชาการต่าง ๆ จนการวิจัยครั้งนี้สามารถสำเร็จลุล่วงไปได้

ขอขอบพระคุณคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และคณาจารย์ในภาควิชา ฯ ทุก ๆ ท่าน ที่ได้กรุณาถ่ายทอดความรู้ต่าง ๆ ตลอดจนให้การอนุเคราะห์แก่ผู้วิจัยมาโดยตลอด

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย..... ง

บทคัดย่อภาษาอังกฤษ..... จ

กิตติกรรมประกาศ..... ฉ

สารบัญตาราง..... ฎ

สารบัญรูป..... ฐ

บทที่

1. บทนำ..... 1

2. ทฤษฎีที่เกี่ยวข้องเบื้องต้น..... 3

2.1 เคมีไฟฟ้า..... 3

2.2 ประเภทของปฏิกริยา..... 3

2.3 การนำไฟฟ้า..... 4

2.4 อิเล็กโทรลิซิส..... 5

2.5 อิเล็กโทรไลต์และนอนอิเล็กโทรไลต์..... 5

2.5.1 การเกิดไอออนในสารละลาย..... 6

2.5.2 อิเล็กโทรไลต์แก่ และอิเล็กโทรไลต์อ่อน 7

2.5.3 การนำไฟฟ้าของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 7

2.5.4 ปัจจัยที่เกี่ยวข้องกับปริมาณไอออนไนเซชัน 7

2.6 เซลล์ชนิดต่าง ๆ..... 8

2.6.1 วอลเตอิกเซลล์และแคเนียลเซลล์..... 9

2.6.2 ถ่านไฟฉาย..... 12

2.6.3 แบตเตอรี่รถยนต์หรือเซลล์สะสมไฟฟ้าแบบตะกั่ว..... 15

สารบัญ (ต่อ)

		หน้า
	2.6.4 เซลล์สะสมไฟฟ้าแบบนิกเกิล-แคดเมียม..	17
	2.6.5 เซลล์เชื้อเพลิง.....	18
2.7	กฎของฟาราเดย์.....	20
2.8	พี.วี.ซี.....	22
	2.8.1 โครงสร้างของ พี.วี.ซี.....	22
	2.8.2 พี.วี.ซี.เรซินและ พี.วี.ซี.คอมเปานด์..	23
	2.8.3 คุณสมบัติที่สำคัญของ พี.วี.ซี. ที่มีผลกระทบต่อการใช้งาน.....	23
2.9	การแลกเปลี่ยนไอออน.....	27
	2.9.1 โครงสร้างของเรซินแลกเปลี่ยนไอออน..	27
	2.9.2 ประเภทของเรซินแลกเปลี่ยนไอออน....	35
2.10	เมมเบรน.....	40
2.11	แอนไอออนเมมเบรน.....	41
	2.11.1 เมมเบรนผสม.....	42
	2.11.2 เมมเบรนผสม ระบบ CM-VC.....	43
	2.11.3 เมมเบรนผสม ระบบ CM-MR.....	45
	2.11.4 เมมเบรนผสม ระบบ CM-MPV.....	51
	2.11.5 ผลของการเปลี่ยนแปลงขนาดของรูพรุนภายในเมมเบรน.....	52
2.12	สารละลายสำหรับสะสมพลังงานเคมี.....	56
2.13	ไอออนเชิงซ้อนในสารละลาย.....	57
2.14	อิเล็กโทรด.....	58
2.15	ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นที่อิเล็กโทรดขณะมีสารละลายอยู่ในเซลล์.....	58
2.16	การวิเคราะห์ธาตุด้วยวิธีเรืองรังสีเอ็กซ์.....	60

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3. แผนการวิจัยและวิธีดำเนินการวิจัย.....	61
3.1 แผนการวิจัย.....	61
3.1.1 เมมเบรน.....	61
3.1.2 สารละลายสำหรับสะสมพลังงาน.....	62
3.1.3 อิเล็กโทรด.....	62
3.2 วิธีดำเนินการวิจัย.....	62
3.2.1 อุปกรณ์และเคมีภัณฑ์ที่ใช้.....	63
3.2.2 วิธีการทดลอง.....	65
3.2.2.1 เมมเบรน	
ก. ทดลองสร้างเมมเบรนโดยใช้ anion exchange resin และแผ่น cellophane	65
ข. ทดลองสร้างเมมเบรนโดยใช้การทำ amination แผ่น PVC ด้วยสารผสมของ hexamethylene diamine กับ chlorobenzene	68
3.2.2.2 สารละลายสำหรับสะสมพลังงาน	
ก. การเตรียมสารละลาย.	73
ข. ความเข้มข้นของสารละลายที่เหมาะสม....	74

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.2.2.3 อิเล็กโทรด.....	76
ก. การเตรียมอิเล็กโทรดรูปร่างและขนาดแตกต่างกัน.....	76
ข. ทดลองหาความบริสุทธิ์ของอิเล็กโทรดด้วยวิธีเรืองรังสีเอ็กซ์.....	77
3.2.2.4 การอัดประจุไฟฟ้าเข้าในรีดอกซ์เซลล์.....	79
4. ผลการทดลอง.....	80
4.1 การเตรียมเมมเบรน.....	80
4.1.1 การเตรียมเมมเบรนโดยใช้ anion exchange resin และ cellophane	80
4.1.2 การเตรียมเมมเบรนโดยใช้ amination แผ่น PVC ด้วยสารผสมระหว่าง hexamethylene diamine กับ chlorobenzene.....	80
4.1.2.1 เมื่อใช้ความหนาของ PVC ต่าง ๆ กัน.....	80
4.1.2.2 เมื่อเปลี่ยนระยะเวลาที่ใช้ในการทำ amination.....	81
4.1.2.3 เมื่อเปลี่ยนอุณหภูมิที่ใช้ในการทำ amination.....	82
4.2 สารละลายสำหรับสะสมพลังงาน.....	103

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.2.1 การเตรียม.....	103
4.2.1.1 เตรียม $CrCl_2$ โดยใช้ผงโครเมียมกับกรดไฮโดรคลอริก	103
4.2.1.2 เตรียม $CrCl_2$ โดยใช้ผลึก $CrCl_2 . 6 H_2O$.....	106
4.2.2 ความเข้มข้นที่เหมาะสม.....	110
4.3 อิเล็กโทรด.....	119
4.3.1 เมื่อใช้อิเล็กโทรดรูปร่างและขนาดแตกต่างกัน.....	119
4.3.2 ความบริสุทธิ์ของอิเล็กโทรด.....	128
4.4 การอัดประจุไฟฟ้าเข้าในรีดอกซ์เซลล์.....	133
5. สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	135
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	135
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	137
เอกสารอ้างอิง.....	140
ภาคผนวก.....	143
ประวัติผู้วิจัย.....	153

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
1	หมู่ไอออนของเรซินประเภทต่างๆ	32
2	คุณสมบัติของเรซินทั้ง 4 ประเภท.....	36
3	คุณสมบัติทั่วไปของเรซินโพลีสไตรันชนิดหนึ่ง.....	38
4	แมมเบรนผสมระบบ CM-VC	46
5	สรุป - เมมเบรนชนิดต่างๆ	47
6	เมมเบรนผสมระบบ CM-MR	48
7	เมมเบรนผสมที่เตรียมจากแอนไอออน แมคโครเร็ดติคูราร์ เมมเบรน.....	50
8	ความต้านทานของเมมเบรนใน 2MFeCL$_3$	53
9	คุณสมบัติของเมมเบรน.....	54

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญรูปภาพ

หน้า

รูปที่

2.1 การเคลื่อนที่ของไอออนบวกและไอออนลบ..... 5

2.2 วอลเตอิกเซลล์..... 9

2.3 แดเนียลเซลล์..... 11

2.4 เซลล์สะสมไฟฟ้าแบบตะกั่ว..... 17

2.5 เซลล์เชื้อเพลิงแบบไฮโดรเจน-ออกซิเจน..... 19

2.6 โครงสร้างของ พี.วี.ซี..... 26

2.7 ภาพขยาย 50 เท่าของเรซินแบบกรด..... 29

2.8 ก) ไฮโดรคาร์บอนที่เป็นต้นกำเนิด..... 30

ข) เมื่อต่อกันเป็นโพลิเมอร์..... 30

2.9 แสดงให้เห็นถึงการแลกเปลี่ยนไอออน..... 33

2.10 เรซินแลกเปลี่ยนไอออน เป็นโครงสร้างพลาสติกที่มีประจุลบหรือประจุบวกประจำตัวอยู่..... 34

2.11 แอนไอออน เมมเบรน..... 41

2.12 ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นที่อิเล็กโทรด..... 59

3.1 รีดอกซ์เซลล์ที่มีเมมเบรนทำขึ้นโดยใช้ anion exchange resin กับ cellophane..... 67

3.2 แผ่นอะครีลิกที่เจาะตรงกลาง..... 69

3.3 เซลล์ที่มีแผ่นอะครีลิกประกอบเข้าตรงกลางเซลล์..... 69

3.4 แผนภาพส่วนประกอบของรีดอกซ์เซลล์..... 76

3.5 อิเล็กโทรดรูปทรงกระบอก รูปสี่เหลี่ยมผืนผ้า และรีดอกซ์เซลล์ที่สร้างขึ้น..... 78

3.6 รีดอกซ์เซลล์อีกแบบหนึ่ง..... 78

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

หน้า

รูปที่

4.1 กราฟแสดงกระแสและความต่างศักย์เทียบกับเวลาเมื่อทำ amination ที่ 60°C-70°C เป็นเวลา 2 ช.ม.... 78

4.2 กราฟแสดงกระแสและความต่างศักย์เทียบกับเวลาเมื่อทำ amination ที่ 60°C-70°C เป็นเวลา 3 ช.ม.... 93

4.3 กราฟแสดงกระแสและความต่างศักย์เทียบกับเวลาเมื่อทำ amination ที่ 60°C-70°C เป็นเวลา 4 ช.ม.... 93

4.4 กราฟแสดงกระแสและความต่างศักย์เทียบกับเวลาเมื่อทำ amination ที่ 60°C-70°C เป็นเวลา 5 ช.ม.... 94

4.5 กราฟแสดงกระแสและความต่างศักย์เทียบกับเวลาเมื่อทำ amination ที่ 60°C-70°C เป็นเวลา 6 ช.ม.... 94

4.6 กราฟแสดงกระแสและความต่างศักย์เทียบกับเวลาเมื่อทำ amination ที่ 60°C-70°C เป็นเวลา 7 ช.ม.... 95

4.7 กราฟแสดงกระแสและความต่างศักย์เทียบกับเวลาเมื่อล้างเมมเบรนโดยใช้น้ำกลั่น..... 95

4.8 กราฟแสดงกระแสและความต่างศักย์เทียบกับเวลาเมื่อล้างเมมเบรนโดยใช้ CH_3OH..... 102

4.9 กราฟแสดงกระแสและความต่างศักย์เทียบกับเวลาเมื่อเตรียม $CrCl_2$ โดยใช้ผงโครเมียมในภาชนะปิด.... 102

4.10 กราฟแสดงกระแสและความต่างศักย์เทียบกับเวลาเมื่อเตรียม $CrCl_2$ โดยใช้ผลึก $CrCl_2 . 6 H_2O$ ละลายน้ำ..... 109

4.11 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสและความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้..... 109

116

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

หน้า

รูปที่

4.12 กราฟแสดงกระแสและความต่างศักย์เทียบกับเวลาเมื่อความเข้มข้นของสารละลายทั้งสองชนิด = 0.5 M.... 117

4.13 กราฟแสดงกระแสและความต่างศักย์เทียบกับเวลาเมื่อความเข้มข้นของสารละลายทั้งสองชนิด = 1.0 M.... 117

4.14 กราฟแสดงกระแสและความต่างศักย์เทียบกับเวลาเมื่อความเข้มข้นของสารละลายทั้งสองชนิด = 4.0 M.... 118

4.15 กราฟแสดงกระแสและความต่างศักย์เทียบกับเวลาเมื่อความเข้มข้นของสารละลายทั้งสองชนิด = 6.0 M.... 118

4.16 กราฟแสดงกระแสและความต่างศักย์เทียบกับเวลาเมื่อใช้อิเล็กโทรดรูปทรงกระบอก..... 126

4.17 กราฟแสดงกระแสและความต่างศักย์เทียบกับเวลาเมื่อใช้อิเล็กโทรดรูปสี่เหลี่ยมผืนผ้าขนาด 6.5 × 4 × 1 ซ.ม.^{3} 126

4.18 กราฟแสดงกระแสและความต่างศักย์เทียบกับเวลาเมื่อใช้อิเล็กโทรดรูปสี่เหลี่ยมผืนผ้าขนาด 5 × 4 × 1 ซ.ม.^{3} 127

4.19 กราฟแสดงกระแสและความต่างศักย์เทียบกับเวลาเมื่อใช้อิเล็กโทรดรูปสี่เหลี่ยมผืนผ้าขนาด 3.5 × 4 × 1 ซ.ม.^{3} 127

4.20 สเปคตรัมที่ได้จากการใช้กราไฟต์อิเล็กโทรดเป็นตัวอย่าง 129

4.21 กราฟแสดงกระแส และความต่างศักย์เทียบกับเวลาเมื่อใช้สภาวะต่าง ๆ ที่เหมาะสม (ยกเว้นความเข้มข้นของสารละลายและขนาดรูปร่างของอิเล็กโทรด)..... 132

4.22 รีดอกซ์เซลล์ในการทดลองครั้งสุดท้าย..... 132

4.23 กราฟแสดงการลดลงของกระแสเทียบกับเวลาเมื่อสารละลายถูกอัดประจุไฟฟ้า เป็นเวลานานต่างกัน..... 134